HAL
open science

# Etude expérimentale et numérique de la cinétique d'oxydation de biocarburants lignocellulosiques : cétones, éthers et lévulinates

Sébastien Thion

▶ **To cite this version:**

Sébastien Thion. Etude expérimentale et numérique de la cinétique d'oxydation de biocarburants lignocellulosiques : cétones, éthers et lévulinates. Alimentation et Nutrition. Université d'Orléans, 2016. Français. NNT : 2016ORLE2036 . tel-01494000

**HAL Id: tel-01494000**

**https://theses.hal.science/tel-01494000v1**

Submitted on 22 Mar 2017

**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***
***ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS***

INSTITUT de COMBUSTION, AEROTHERMIQUE, REACTIVITE et ENVIRONNEMENT(

**THÈSE** présentée par :

**Sébastien THION**

soutenue le : **12 décembre 2016**

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

Discipline/ Spécialité : Chimie - Physique

# Etude expérimentale et numérique de la cinétique d'oxydation de biocarburants lignocellulosiques : cétones, éthers et lévulinates

**THÈSE dirigée par :**

| | |
|---|---|
| **G. DAYMA** | Professeur, Université d'Orléans |
| **P. DAGAUT** | Directeur de Recherche, ICARE Orléans |

**RAPPORTEURS :**

| | |
|---|---|
| **V. DIAS** | HDR, Chercheur Qualifié, Université Catholique de Louvain |
| **P.-A. GLAUDE** | Directeur de Recherche, LRGP - Nancy |

---

**JURY:**

| | |
|---|---|
| **C. MORIN** | Professeur, Université de Valenciennes |
| **V. DIAS** | HDR, Chercheur Qualifié, Université Catholique de Louvain |
| **P.-A. GLAUDE** | Directeur de Recherche, LRGP - Nancy |
| **A. NICOLLE** | HDR, Docteur à l'IFPEN, Rueil-Malmaison |
| **Z. SERINYEL** | Co-encadrante, Maitre de Conférences, Université d'Orléans |
| **G. DAYMA** | Professeur, Université d'Orléans |
| **P. DAGAUT** | Directeur de Recherche, ICARE - Orléans |

# Avant-propos

Cette thèse a été réalisée à l'Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité et Environnement (ICARE) à Orléans et a été financée par le projet ERC 2G-CSAFE. J'aimerais en premier lieu remercier M. Philippe Dagaut pour m'avoir accepté au sein de son équipe, pour ses conseils souvent salutaires notamment sur le réacteur, et pour la confiance et l'autonomie qu'il a su m'accorder en sa qualité de co-directeur. Je suis également extrêmement reconnaissant envers le Professeur Guillaume Dayma, qui a dirigé cette thèse et qui a semé sur mon parcours universitaire de nombreuses opportunités. Ce travail a également été encadré par Zeynep Serinyel, maitre de conférences à l'Université d'Orléans et j'aimerais à ce titre la remercier pour sa gentillesse et sa disponibilité.

La lecture d'un manuscrit de thèse peut parfois être fastidieuse. Aussi aimerais-je remercier Pierre-Alexandre Glaude, Directeur de Recherche au LRGP et Véronique Dias, Chercheur qualifié à l'Université Catholique de Louvain pour avoir accepté de juger mon travail en qualité de rapporteurs. Merci également à Céline Morin et André Nicolle, respectivement Professeur à l'Université de Valenciennes et HDR à l'IFPEN pour avoir accepté de faire partie de ce jury de thèse.

Ce travail ne serait pas ce qu'il est sans l'aide des trois postdocs avec qui j'ai eu la chance de travailler. Je pense tout d'abord à M. Casimir Togbé, qui m'a appris tout ce que je sais sur le réacteur. J'ai pris énormément de plaisir à travailler avec toi Casimir, sache que j'ai été touché par ta simplicité et ta gentillesse. Je garde en tête ces fous rires en salle de manipe, ainsi que ton sourire omniprésent. Je pense également à mon colocataire du bureau C001, M. Aristotelis M. Zaras, avec qui j'ai passé deux années et demie extrêmement riches et qui m'a formé aux calculs de chimie théorique. Aris, je me souviendrai toujours de ces moments passés autour du tableau blanc à penser cinétique, à refaire le monde avec un accent British ou à discuter des petits plaisirs simples qu'offre la vie. Merci enfin à Pascal Diévart pour son aide précieuse, et pour tous les bons moments passés en dehors du labo en France comme en Corée : le repas de Thanksgiving, le concert des Lumineers, la baignade à Jeju après des heures de marche à bruler au soleil, la séance ciné la plus étrange que j'ai jamais vécu (The Lobster^^) et j'en passe ! Merci pour tout.

La thèse est une épreuve qui ne se traverse pas seul, et j'ai eu la chance de côtoyer des personnes exceptionnelles au cours de ces trois années. Je pense en premier lieu à Annalisa Di Stazio, qui a commencé sa thèse en même temps que moi. Chica, tu as été pendant ces trois années une collègue bien sûr, mais aussi et surtout une véritable amie et confidente. Nous avons vécu ensemble les bons comme les mauvais côtés de la thèse, mais je garderai en mémoire ces vacances extraordinaires en Grèce. Merci pour tout.

Je voudrais aussi remercier les membres du bureau B107, qui sont arrivés un peu plus tard mais qui m'ont beaucoup aidé à garder le cap pendant le sprint final. Merci à toi Joris, pour tous ces instants passés en dehors du labo à faire « flamber » le radar avec un accent du sud, pour nos sessions online, nos squashs, pour m'avoir fait découvrir Deluxe et j'en passe… La liste est probablement trop longue alors je me contenterai de te remercier d'être devenu un vrai pote en si peu de temps. Merci « également » (j'en sème partout par ta faute ^^) à toi Warda, pour ton sourire permanent, ta gentillesse, ton humour, pour avoir souvent été bon public à mes blagues parfois douteuses, pour tes encouragements et pour la sérénité que tu as su m'apporter sur la fin de thèse. Je n'oublie pas le dernier de la bande, Kevin, qui m'a fait souvent rire par son côté piquant mais chaleureux et son franc parler du Berry. Merci à toi, merci à vous trois pour ce week-end surf un peu hors du temps (mais trop court !) passé à rire, « chiller » et profiter des couchers de soleil devant un verre en toute insouciance. #teamlacanau !

Je voudrais aussi remercier Romain, que je connais maintenant depuis quelques années. Merci pour tous ces bons moments à la salle de sport à refaire le monde, pour les soirées vin au château, pour la Lightup run, les petites soirées en ville avec la fine équipe et pour les échanges de bons plans au Leclerc (les Granolas format familial !). Merci à toi. Je remercie également Fiona pour la bouffée de bonne humeur qu'elle a su insuffler au bureau C001 à chacun de ses passages, ainsi que pour toutes nos discussions à des lieues de la science. Merci également à Julien pour tous les bons moments passés en dehors du labo, pour les kinders, le match de foot mémorable de l'USO et pour son coté râleur légendaire ;) Un petit mot pour Romain (« Lapinou ») également, toujours très discret mais d'une grande gentillesse, accroche toi, la fin approche. Merci enfin à Sandra Javoy, pour m'avoir ouvert les portes du laboratoire alors que je n'étais qu'un étudiant en licence. J'aimerais saluer ici ses qualités d'enseignante ainsi que sa gentillesse et lui souhaiter le meilleur pour la suite.

Merci également aux « anciens » (Roya, Yann, Florent, Jules, Damien, et Nazim) qui m'ont bien accueilli lorsque je suis arrivé au laboratoire, ainsi qu'aux « nouveaux » (Maxence, Hajar, Alexandre, Kouamé) avec qui j'ai passé d'excellents moments, au labo ou ailleurs. Une petite pensée également pour les lycéens que j'ai encadrés dans le cadre du projet EDIFICE, et qui m'ont permis de changer d'air de temps à autre ainsi qu'à Pierre, que j'ai eu la chance d'encadrer pendant son stage de master.

Il est important de savoir parfois sortir de sa petite bulle scientifique, et je souhaiterais remercier à ce titre mes amis de longue date, et avec qui j'ai pu garder contact malgré la distance. Un énorme merci à toi, Davy, pour ta présence, pour toutes ces discussions qu'on a pu avoir sur des sujets plus ou moins sérieux et pour ta bonne humeur. Nous avons fait beaucoup de chemin tous les deux, et je suis très heureux de pouvoir te compter parmi mes amis. Merci également à toi Amélie, pour tous ces bons moments pendant et après le master, pour les milliers de mails échangés ces cinq dernières années et les instants BAQS. Merci enfin à toi Pierre, pour les séances de Squash-Sushis, le weekend à la Rochelle et tous les bons moments qu'on a pu passer ensemble ces trois dernières années et les neuf précédentes.

Quel que soit le chemin que l'on emprunte, il est important de se souvenir d'où l'on vient. J'aimerais donc par ces quelques lignes remercier ma famille qui a toujours été là pour moi. Merci Sœurette pour ton soutien, tes petites pâtisseries et tes messages au quotidien. Maman, Papa, j'aimerais que vous sachiez que vous êtes des parents exceptionnels. Je vous remercie pour tous les sacrifices que vous avez consentis pour que ma sœur et moi puissions avoir les moyens de réussir. C'est à vous que je dédie ce manuscrit.

*“Don't let the noise of others' opinions drown out your own inner voice […], have the courage to follow your heart and intuition. They somehow know what you truly want to become.”*

*A ma soeur, Amandine*
*A mes parents, Didier et Agnès*

**1. Contexte ..... 1**

1.1. L'énergie et le transport automobile ..... 1

*1.1.1. Evolution du marché ..... 1*

*1.1.2. Les normes Européennes ..... 2*

1.2. Les carburants issus de la biomasse ..... 4

*1.2.1. Généralités ..... 4*

*1.2.2. Méthodes de conversion de la biomasse lignocellulosique ..... 5*

*1.2.3. Les plateformes biochimiques ..... 5*

1.3. Cadre de la thèse ..... 7

*1.3.1. IDEAS, le septième programme de recherche et de développement technologique européen ..... 7*

*1.3.2. Le projet 2G-CSAFE ..... 8*

*1.3.3. Approche retenue pour le choix et l'étude des carburants ..... 10*

1.4. Conclusion ..... 11

**2. Etat de l'art ..... 13**

2.1. Mécanisme de combustion : généralités ..... 14

*2.1.1. Les réactions moléculaires ..... 14*

*2.1.2. Schéma d'oxydation ..... 14*

2.1.2.1. Le régime de hautes températures ..... 15

2.1.2.2. Le régime de basses températures ..... 15

2.2. La combustion des cétones ..... 18

*2.2.1. Composé de référence : l'acétone ($CH_3COCH_3$) ..... 18*

*2.2.2. La butanone ..... 21*

*2.2.3. La cyclopentanone ($C_5H_8O$) ..... 27*

*2.2.4. La cyclohexanone ($C_6H_{10}O$) ..... 28*

2.3. La combustion des éthers ..... 31

*2.3.1. Le diméthyl-éther ($CH_3OCH_3$) ..... 33*

*2.3.2. Le dibutyléther ($C_4H_9OC_4H_9$) ..... 34*

2.4. La combustion des formiates ..... 37

*2.4.1. Molécule « modèle » : le formiate de méthyle ($CH_3OCHO$) ..... 38*

*2.4.2. Le formiate de butyle ..... 39*

2.5. L'oxydation de carburants plus complexes : les lévulinates ..... 41
2.6. Conclusion ..... 42

**3. Approches de chimie théorique ..... 43**

3.1. Généralités ..... 44
*3.1.1. Description d'un système : l'utilisation des bases ..... 44*
3.1.1.1. Les bases de Slater ..... 46
3.1.1.2. Les bases à valence séparée ..... 46
3.1.1.3. Polarisation et interactions longue distance ..... 46
3.1.1.4. Les bases à corrélation consistante ..... 47
*3.1.2. Les méthodes de résolution ..... 48*
3.1.2.1. Méthodes ab initio ..... 48
3.1.2.2. Méthodes des fonctionnelles de densités électroniques (DFT) ..... 49
*3.1.3. Les méthodes composites ..... 50*
*3.1.4. Le choix d'un couple méthode/base: une histoire de compromis ..... 51*
3.2. Calcul de propriétés physico-chimiques ..... 51
*3.2.1. Données thermodynamiques ..... 51*
3.2.1.1. Réactions isodesmiques ..... 52
3.2.1.2. Schéma d'atomisation ..... 53
*3.2.2. Energies de liaison ..... 54*
3.3. Calculs de constantes de vitesse ..... 55
*3.3.1. La théorie de l'état de transition ..... 55*
*3.3.2. Particularités : l'effet tunnel et les complexes ..... 56*
3.3.2.1. L'effet tunnel ..... 56
3.3.2.2. Les complexes ..... 57
*3.3.3. Effet de pression : la théorie Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM) ..... 58*
3.3.3.1. Concept ..... 58
3.3.3.2. Equation maitresse de transfert d'énergie collisionnelle ..... 60
3.4. Conclusion ..... 61

**4. Dispositif expérimental ..... 63**

4.1. Le réacteur parfaitement agité ..... 64
*4.1.1. Principe ..... 64*

*4.1.2. Description du réacteur utilisé* ... *64*
*4.1.3. Calcul du débit des réactifs* ... *65*
*4.1.4. Introduction des réactifs* ... *66*
*4.1.5. Prélèvement* ... *67*
4.2. Analyse des échantillons ... 67
*4.2.1. La Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier* ... *68*
*4.2.2. La chromatographie en phase gazeuse* ... *70*
*4.2.3. Calibration des différents produits* ... *71*
*4.2.4. Comparaison des résultats obtenus avec différentes méthodes* ... *73*
4.3. Evaluation des incertitudes ... 74
4.4. Conclusion ... 75

**5. Modélisation ... 77**

5.1. Principe de fonctionnement du package Chemkin II ... 77
5.2. Formalisme ... 79
*5.2.1. Le fichier contenant le mécanisme « mech.inp »* ... *79*
*5.2.2. Gestion des réactions dépendantes de la pression* ... *79*
5.2.2.1. Le formalisme de Lindemann ... 81
5.2.2.2. Le formalisme de Troe ... 83
*5.2.3. Le fichier de données thermodynamiques « therm.dat »* ... *85*
*5.2.4. Le fichier de données de transport « tran.dat »* ... *86*
5.3. Les différents codes de calcul ... 87
*5.3.1. Le code de calcul PSR* ... *87*
5.3.1.1. Fichier d'entrée ... 87
5.3.1.2. Equations résolues par le code ... 87
*5.3.2. Le code de calcul SENKIN* ... *89*
5.3.2.1. Fichier d'entrée ... 90
5.3.2.2. Equations résolues ... 90
*5.3.3. Le code de calcul PREMIX* ... *91*
5.3.3.1. Fichier d'entrée ... 91
5.3.3.2. Résolution des équations ... 93
5.4. Principe de construction d'un mécanisme cinétique ... 94

**6. Les cétones ... 97**

6.1. Etude théorique ..... 98
*6.1.1. Géométrie des carburants et nomenclature ..... 98*
*6.1.2. Influence du groupement carbonyle sur l'énergie des liaisons C-H..... 99*
*6.1.3. Comparaison des données thermodynamiques calculées avec la littérature... 101*
*6.1.4. Evaluation des constantes de vitesse..... 102*
6.1.4.1. Les métathèses avec le radical OH ..... 102
6.1.4.2. Réactions de métathèse avec H et $CH_3$ ..... 105
6.1.4.3. La surface d'énergie potentielle des radicaux primaires..... 109
*6.1.5. Construction des mécanismes ..... 116*
6.1.5.1. La butanone..... 116
6.1.5.2. La cyclopentanone ..... 117
6.1.5.3. La cyclohexanone ..... 118
6.2. Etude expérimentale..... 119
*6.2.1. La butanone..... 119*
6.2.1.1. Etude en réacteur parfaitement agité..... 119
6.2.1.2. Validation : tube à choc ..... 126
6.2.1.3. Validation : flammes..... 128
6.2.1.4. Conclusions..... 130
*6.2.2. La cyclopentanone..... 130*
6.2.2.1. Observations ..... 130
6.2.2.2. Analyse des voies réactionnelles..... 135
6.2.2.3. Conclusions..... 138
*6.2.3. La cyclohexanone..... 138*
6.2.3.1. Observations ..... 138
6.2.3.2. Performances des modèles..... 142
6.2.3.3. Analyses de voies réactionnelles..... 143
6.2.3.4. Conclusions..... 145
6.3. Conclusions ..... 145

**7. Ethers et formiates ..... 149**

7.1. Etude théorique ..... 150
*7.1.1. Géométrie des carburants et nomenclature ..... 150*
*7.1.2. Impact de la fonction éther et du groupement ester..... 151*

*7.1.3. Evaluation des constantes de vitesses du dibutyl-éther (DBE) ..... 152*
7.1.3.1. Décomposition des radicaux ..... 152
7.1.3.2. Réaction unimoléculaire ..... 156
*7.1.4. Evaluation des constantes de vitesse du formiate de butyle ..... 157*
7.1.4.1. Métathèses par le radical OH ..... 157
7.1.4.2. Décomposition des radicaux ..... 159
7.1.4.3. Réaction moléculaire ..... 161
7.1.4.4. Acide formique ..... 163
*7.1.5. Construction des mécanismes ..... 167*
7.1.5.1. Le dibutyl-éther ..... 167
7.1.5.2. Le formiate de butyle ..... 168
7.2. Etude expérimentale ..... 169
*7.2.1. Le dibutyl-éther ..... 169*
7.2.1.1. Etude en réacteur parfaitement agité ..... 169
7.2.1.2. Analyse de voies réactionnelles à haute température ..... 177
7.2.1.3. Discussion : réactivité de basse température ..... 180
7.2.1.4. Données à pression atmosphérique ..... 182
7.2.1.5. Validation supplémentaire ..... 184
*7.2.2. Le formiate de butyle ..... 185*
7.2.2.1. Observations ..... 185
7.2.2.2. Analyse de voies réactionnelles ..... 189
7.2.2.3. Comparaison avec un mélange HCOOH/1-butène ..... 191
7.2.2.4. Réactivité de basse température ..... 191
7.3. Conclusions ..... 192

**8. Le lévulinate de méthyle ..... 195**

8.1. Etude théorique ..... 195
*8.1.1. Structure et énergies de liaisons ..... 195*
*8.1.2. Calcul des constantes de vitesse clés ..... 197*
8.1.2.1. Réactions moléculaires ..... 197
8.1.2.2. Décomposition de l'α-angelica lactone ..... 199
8.1.2.3. Métathèses par le radical OH ..... 199
8.1.2.4. Métathèses par le radical $CH_3$ ..... 201

8.1.2.5. Décomposition des radicaux primaires ..... 203
*8.1.3. Construction du mécanisme ..... 204*
8.2. Etude expérimentale ..... 205
*8.2.1. Etude en réacteur parfaitement agité ..... 205*
*8.2.2. Analyse des voies réactionnelles ..... 210*
*8.2.3. Discussion : les fonctions oxygénées ..... 211*
8.3. Conclusion ..... 211

**9. Conclusion ..... 213**

**Références bibliographiques ..... 217**

**Annexe 1 : Résultats supplémentaires ..... 235**

**Annexe 2 : Mécanisme cinétique développé au cours de cette thèse ..... 251**

**Annexe 3 : Liste des productions scientifiques issues de cette thèse ..... 303**

# 1. Contexte

1.1. L'énergie et le transport automobile ..... 1
*1.1.1. Evolution du marché ..... 1*
*1.1.2. Les normes Européennes ..... 2*
1.2. Les carburants issus de la biomasse ..... 4
*1.2.1. Généralités ..... 4*
*1.2.2. Méthodes de conversion de la biomasse lignocellulosique ..... 5*
*1.2.3. Les plateformes biochimiques ..... 5*
1.3. Cadre de la thèse ..... 7
*1.3.1. IDEAS, le septième programme de recherche et de développement technologique européen ..... 7*
*1.3.2. Le projet 2G-CSAFE ..... 8*
*1.3.3. Approche retenue pour le choix et l'étude des carburants ..... 10*
1.4. Conclusion ..... 11

Ce premier chapitre a pour objectif de présenter les enjeux et les problématiques liés à la production et à l'utilisation de l'énergie, notamment dans le secteur des transports. Les méthodes de production de biocarburants y sont exposées, ainsi que le concept de plateforme biochimique. Le projet 2G-CSAFE, dans lequel s'inscrit ce travail de thèse, est par ailleurs décrit et une dernière partie est consacrée à la description de l'approche retenue pour le choix des biocarburants et l'étude de leur oxydation.

## 1.1. L'énergie et le transport automobile

### 1.1.1. Evolution du marché

La croissance importante de la population mondiale est le moteur essentiel de l'augmentation de la demande en énergie. La population mondiale est ainsi passée d'environ trois milliards d'individus en 1960 à un peu plus de sept milliards en 2015 [1]. Cette croissance s'accompagne naturellement de besoins énergétiques grandissants, ce qui nécessite d'accroître les capacités de production.

La Figure 1.1 [2] montre l'importance du secteur des transports en termes de consommation énergétique : ce secteur représente à lui seul plus de la moitié de la demande en carburants liquides, avec une très importante augmentation liée notamment à l'expansion de la flotte de véhicules au niveau mondial. Cette augmentation peut être attribuée à

l'amélioration du niveau de vie dans les pays en voie de développement et dans lesquels l'achat de véhicules personnels prend son essor. Elle peut aussi être corrélée une nouvelle fois à l'augmentation de la population mondiale.

Le secteur des transports est en constante évolution et fait face à des problèmes environnementaux, car les émissions des moteurs à combustion interne, en plus d'être néfastes pour la santé, contribuent fortement au réchauffement climatique. Les dirigeants ont donc mis en place des normes, que chaque nouveau véhicule doit respecter pour pouvoir circuler.

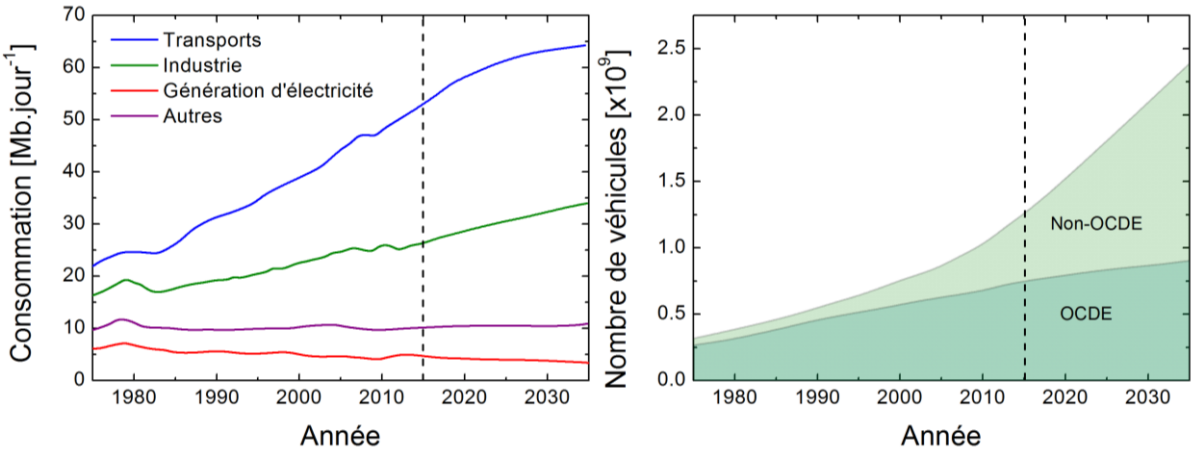



**Figure 1.1 : Evolution de la consommation en carburant liquide pour différents secteurs d'activité (gauche), et évolution du parc automobile mondial (droite) [2]**

### 1.1.2. Les normes Européennes

Les normes EURO sont des normes établies par la communauté européenne et qui ont pour objectif de limiter les émissions néfastes. Elles régulent les émissions de monoxyde de carbone (CO), d'oxydes d'azote (NOx), d'imbrûlés (HC) et de particules. Chaque véhicule qui sort de l'usine doit donc respecter ces normes afin d'être commercialisable.

La norme Euro I a été mise en application en 1992 et est régulièrement mise à jour depuis, comme le montrent les Tableau 1-1 et II-2. Les évolutions sont importantes et les limites imposées par la norme Euro 6 sont bien plus contraignantes que celles de la norme initiale. Ainsi, la tolérance relative au monoxyde de carbone a été divisée par six dans le cas du moteur diesel et par trois dans le cas du moteur à essence. La quantité d'oxydes d'azote et d'hydrocarbures imbrûlés autorisée a elle été divisée par cinq. L'évolution la plus spectaculaire concerne les émissions de particules: la limite initiale était de 0,140 g/km et elle

est actuellement de seulement 0,005 g/km depuis la norme EURO 5 soit un niveau vingt-huit fois plus faible. Cette norme relative aux suies est également applicable au moteur à essence depuis la norme EURO 5, et prend en compte la masse et le nombre de particules depuis la version b pour l'essence.

En marge de ces normes, les émissions de $CO_2$, qui ont un impact fort sur le réchauffement climatique, sont également régulées. Ainsi, le Parlement Européen, par un règlement publié le 23 avril 2009, a fixé pour objectif une limite de 95 grammes de $CO_2$ par kilomètre d'ici 2020 pour les véhicules particuliers [3]. Ce règlement a fait suite à une série de propositions fixant pour objectif 140 g/km en 2009, puis 120 g/km en 2012 [4-6]. Cette nouvelle limitation devrait être la clé de voute de la nouvelle norme EURO 7 attendue pour 2021 au plus tard.

**Tableau 1-1 : Evolution de la norme EURO pour les moteurs à essence.**

| Essence | Mise en application | CO (mg/km) | HC (mg/km) | NMHC (mg/km) | NOx (mg/km) | HC + NOx (mg/km) | Particules en masse (mg/km) | Particules en nombre (#/km) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Euro 1* | 01/1993 | 2720 | - | - | - | 970 | - | - |
| *Euro 2* | 01/1996 | 2200 | - | - | - | 500 | - | - |
| *Euro 3* | 01/2000 | 2300 | 200 | - | 150 | - | - | - |
| *Euro 4* | 01/2005 | 1000 | 100 | - | 80 | - | - | - |
| *Euro 5a* | 09/2009 | 1000 | 100 | 68 | 60 | - | 5 | - |
| *Euro 5b* | 09/2011 | 1000 | 100 | 68 | 60 | - | 4,5 | - |
| *Euro 6b* | 09/2014 | 1000 | 100 | 68 | 60 | - | 4,5 | $6.10^{12}$ |
| *Euro 6c* | 09/2017 | 1000 | 100 | 68 | 60 | - | 4,5 | $6.10^{11}$ |

**Tableau 1-2: Evolution de la norme EURO pour les moteurs diesel.**

| Diesel | Mise en application | CO (mg/km) | NOx (mg/km) | HC + NOx (mg/km) | Particules en masse (mg/km) | Particules en nombre (#/km) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *Euro 1* | 01/1993 | 2720 | - | 970 | 140 | - |
| *Euro 2* | 01/1996 | 1000 | - | 900 | 100 | - |
| *Euro 3* | 01/2000 | 640 | 500 | 560 | 50 | - |
| *Euro 4* | 01/2005 | 500 | 250 | 300 | 25 | - |
| *Euro 5a* | 09/2009 | 500 | 180 | 230 | 5 | - |
| *Euro 5b* | 09/2011 | 500 | 180 | 230 | 4.5 | $6.10^{11}$ |
| *Euro 6b et 6c* | 09/2014 | 500 | 80 | 170 | 4.5 | $6.10^{11}$ |

Les constructeurs automobiles font donc face à des défis technologiques importants et sont contraints de trouver constamment des solutions pour pouvoir continuer à commercialiser leurs véhicules. A court terme, l'utilisation de dispositifs de post-traitements comme le filtre à particules ou la recirculation des gaz brûlés permet de répondre aux contraintes imposées par ces normes. Les solutions à long terme envisagées passent par l'évolution des moteurs, avec l'émergence de nouveaux concepts comme le moteur HCCI (Homogeneous Charge Compression Ignition) ou encore par l'utilisation de carburants alternatifs renouvelables susceptibles de brûler en formant moins de polluants.

## 1.2. Les carburants issus de la biomasse

### 1.2.1. Généralités

Les biocarburants sont des carburants issus de la transformation de produits végétaux, ce qui leur confère l'avantage majeur d'être renouvelables. Ils peuvent également contribuer à réduire les émissions de dioxyde de carbone. Ces biocarburants sont à l'heure actuelle utilisés en Europe comme additifs, avec des objectifs d'incorporation fixés par la Commission Européenne, afin d'encourager la transition vers les carburants renouvelables [7].

Les biocarburants dits de première génération sont fabriqués à partir de cultures alimentaires, comme c'est le cas pour le bioéthanol. Celui-ci est en effet fabriqué majoritairement par fermentation de plantes sucrières ou amylacées comme la betterave ou le maïs et peut servir de carburant pour les moteurs à essence, bien que sa densité énergétique soit bien plus faible (26,4 $MJ.kg^{-1}$) qu'une essence traditionnelle (46 $MJ.kg^{-1}$). Le moteur diesel n'est pas en reste, car on peut fabriquer du biodiesel par transesterification d'huiles végétales (huile de palme, de colza etc…). Ces biocarburants de première génération ont pour inconvénient majeur d'induire une compétition entre les cultures à vocation énergétique et les cultures à vocation alimentaire.

Les biocarburants de seconde génération permettent de palier ce problème, et sont fabriqués à partir de biomasse lignocellulosique (déchets agricoles divers, bois…). L'avantage majeur de cette ressource est son importante disponibilité. La conversion des trois composants majeurs de ce type de biomasse (la cellulose, l'hémicellulose et la lignine) est complexe et les procédés actuels sont coûteux, mais la recherche dans ce domaine est cependant très dynamique. Certains de ces carburants peuvent potentiellement réduire la production de suies et d'imbrûlés, en modifiant peu la production de NOx [8].

### 1.2.2. Méthodes de conversion de la biomasse lignocellulosique

La conversion de la biomasse lignocellulosique peut être réalisée selon deux philosophies différentes. La première est la voie thermochimique et consiste à gazéifier la biomasse pour obtenir du gaz de synthèse (syngaz), qui peut ensuite être traité par la méthode de Fisher-Tropsch pour obtenir des paraffines à longues chaines. Ces produits sont ensuite transformés pour obtenir des carburants (isomérisations, cyclisations, aromatisation…). Cette voie est très énergivore, ce qui en réduit son intérêt. La deuxième voie, plus « douce », consiste à séparer dans un premier temps les trois éléments constitutifs majeurs de la biomasse (cellulose, hémicellulose et lignine). Cette première opération est appelée prétraitement et peut être réalisée via une grande variété de processus physico-chimiques ou biologiques [9]. Dans un deuxième temps, la cellulose, l'hémicellulose et la lignine sont converties par des processus physico-chimiques. La lignine peut ainsi être convertie par voie catalytique en une grande variété d'espèces cycliques [9]. Les sucres (xylose, glucose et fructose) obtenus par hydrolyse de l'hémicellulose et de la cellulose sont quant à eux convertis par deshydratation en furfural et en hydroxyméthyl furfural [10]. Ces deux espèces sont appelées « plateformes biochimiques » car elles peuvent servir de base à la synthèse d'une grande variété de composés d'intérêt. Ce processus de conversion est résumé par la Figure 1.2.

### 1.2.3. Les plateformes biochimiques

Le furfural et l'hydroxyméthyl furfural sont des composés extrêmement intéressants qui peuvent être utilisés pour la synthèse de nombreuses molécules d'intérêt dans les domaines de la pharmacologie, de la chimie fine, de l'agroalimentaire, mais également dans le domaine des carburants. La recherche liée à la transformation de ces molécules plateformes est très développée et il est possible d'obtenir une grande variété d'alcanes, d'alcènes, d'alcools, ou encore d'esters complexes. La Figure 1.3 donne des exemples de voies chimiques de transformation du furfural [11, 12].

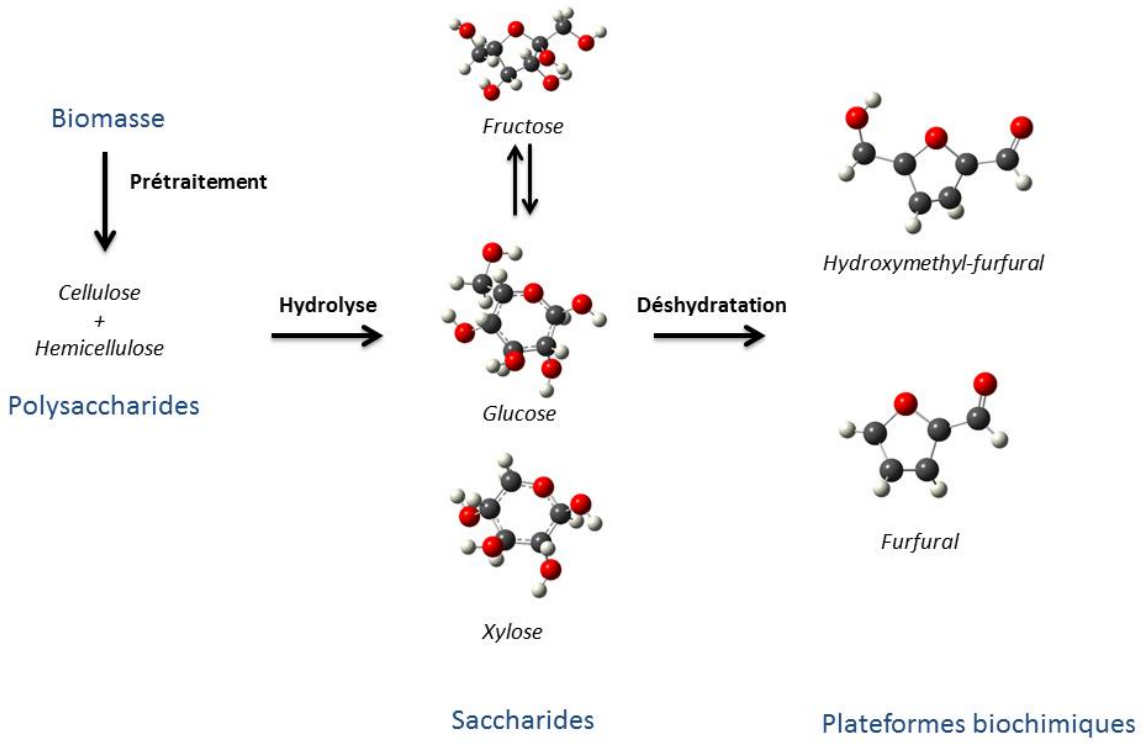



**Figure 1.2 : le processus de conversion de la biomasse [10]**

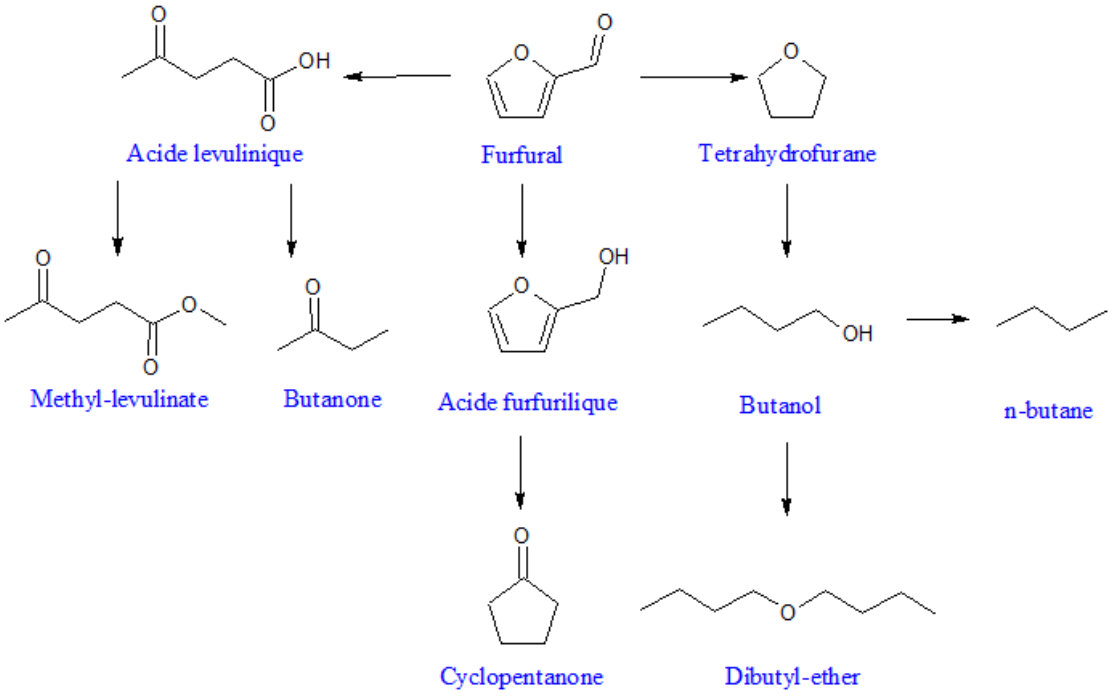



**Figure 1.3 : Exemples de molécules obtenues par transformation chimique du furfural [11, 12]**

L'acide lévulinique est également une plateforme biochimique obtenue par transformation du furfural et de l'hydroxymethylfurfural. Les procédés de synthèse de ce composé ont connu récemment des avancées importantes, qui laissent entrevoir des possibilités d'un point de vue de la rentabilité [13]. L'acide lévulinique peut notamment être transformé en lévulinate par réaction avec un alcool en milieu acide:

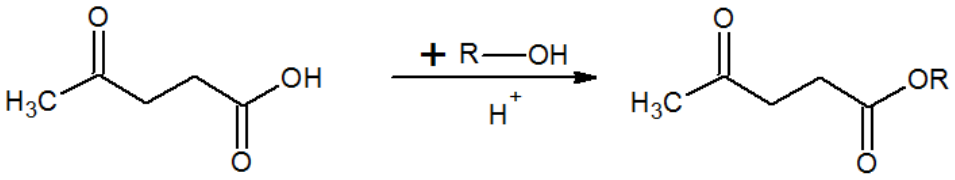



**Figure 1.4 : La conversion de l'acide lévulinique en ester lévulinique**

Les levulinates se caractérisent par la présence conjointe d'un groupement carbonyle et d'un groupement ester au sein de leur structure, séparés par deux atomes de carbone. Ce sont des biocarburants complexes très intéressants [14] dont la synthèse fait l'objet de nombreux brevets détenus par des entreprises pétrochimiques [15-22].

Les plateformes furfural, hydroxyméthylfurfural et acide levulinique sont des sources prometteuses de biocarburants de nature variée. Leur combustion représente un sujet d'étude intéressant. Une connaissance détaillée des mécanismes d'oxydation liés aux différentes fonctions oxygénées est en effet nécessaire pour rendre compte des phénomènes chimiques qui peuvent avoir lieu lors d'une combustion « réelle », c'est-à-dire dans des conditions moteur.

## 1.3. Cadre de la thèse

### 1.3.1. IDEAS, le septième programme de recherche et de développement technologique européen

Ce travail de thèse a été financé par une bourse accordée par l'European Research Council (ERC) dans le cadre du projet 2G-CSAFE (Combustion of Sustainable Alternative Fuels for Engines used in Aeronautics and Automotives). Ce financement s'inscrit dans le septième programme cadre de recherche et de développement technologique organisé par la commission européenne entre 2007 et 2013 (IDEAS). L'objectif de ce programme est de promouvoir la recherche, notamment dans les domaines clefs que sont l'efficacité

énergétique, l'environnement et l'amélioration de l'utilisation des ressources naturelles dans les activités industrielles ou pour les transports. Il est doté d'un budget d'environ 50 milliards d'euros, répartis dans différents « programmes spécifiques ».

La composante « Coopération » bénéficie de la majeure partie du budget, et vise à encourager les collaborations internationales ainsi que la formation de consortiums entre des industriels et des institutions universitaires. L'objectif est de favoriser des efforts de recherche dans dix domaines variés allant de la santé à la sécurité, en passant par exemple par les sciences socio-économiques et humaines, et l'environnement.

La composante « Idées » soutient des projets articulés autour d'un chercheur principal et d'une équipe individuelle. Elle finance des études à caractère exploratoire dans tous les domaines des sciences et des technologies et vise à dynamiser la recherche européenne et à attirer investissements et chercheurs au sein de l'Union Européenne. La diffusion des résultats et la communication représentent donc une part importante de ce programme spécifique.

La composante « Personnes » vise à favoriser la mobilité des chercheurs, ainsi que le développement de leur carrière. Elle doit leur permettre de se former, et de valoriser leurs compétences. L'objectif est également de donner envie aux chercheurs de rester en Europe, et de créer des vocations pour les métiers de la recherche.

La composante « Capacités » a pour objectif de soutenir la Science du point de vue des infrastructures, mais aussi de la rendre économiquement prospère par le biais de partenariats avec les PME. Elle doit également permettre à la Science de trouver une place au sein de la société, des milieux politiques et de l'éducation pour la rendre plus attractive.

La composante « Recherche Nucléaire » a pour mission de favoriser les recherches en lien avec la production d'énergie par fusion nucléaire (notamment le projet ITER), et la gestion des déchets radioactifs. Les questions de sécurité liées aux infrastructures utilisées dans ces domaines font également partie du champ d'application de cette composante.

### 1.3.2. Le projet 2G-CSAFE

Le projet 2G-CSAFE se propose d'étudier l'oxydation des biocarburants de deuxième génération par une approche pluridisciplinaire. Il a pour ambition d'apporter des informations nouvelles concernant la cinétique d'auto-allumage et d'oxydation de ces carburants oxygénés.

Ces carburants non conventionnels sont complexes de par leur diversité structurale et la connaissance détaillée de leur mécanisme d'oxydation est nécessaire pour des applications nouvelles telles que les moteurs HCCI (Homogeneous Charge Compression Engine) qui apportent la promesse d'une combustion plus propre.

Ce projet est découpé en plusieurs tâches interdépendantes dont l'organisation est décrite par la Figure 1.5. Il ambitionne de combiner des approches expérimentales et théoriques afin de comprendre et contrôler les phénomènes liés à l'oxydation de carburants potentiels obtenus à partir de la biomasse.

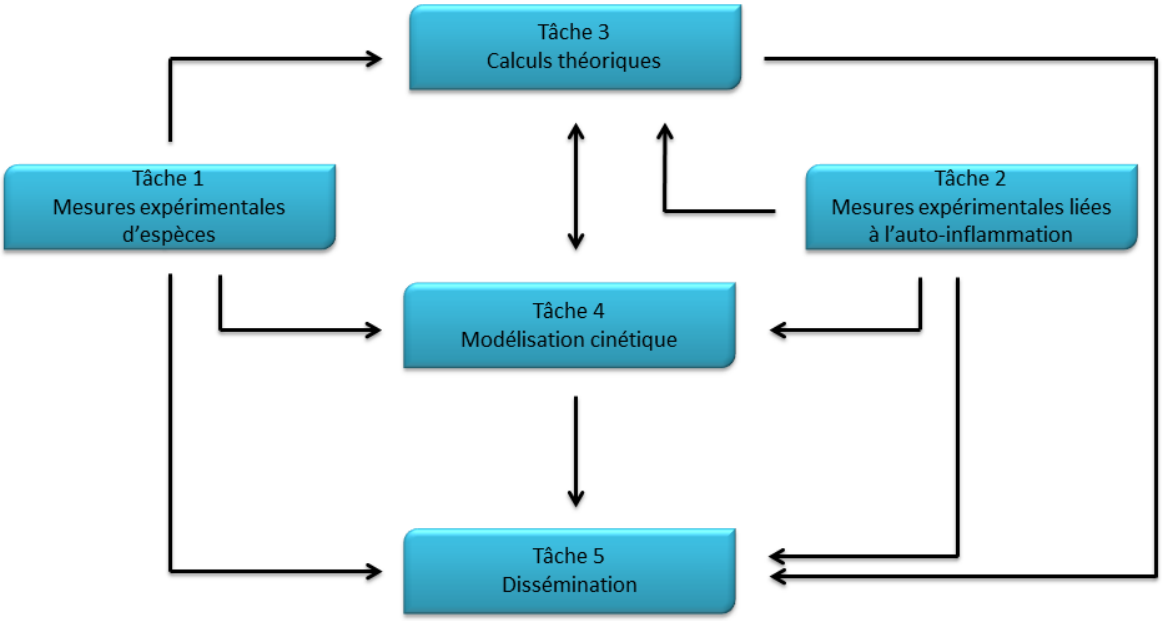



**Figure 1.5 : Organisation du projet ERC 2G-CSAFE**

Les tâches 1 et 2 permettent d'obtenir des données expérimentales en moteur ou en réacteur parfaitement agité. Ces données permettent d'orienter les calculs théoriques de la tâche 3 en permettant de valider des hypothèses liées aux résultats ou encore d'obtenir des données quantitatives relatives aux paramètres thermodynamiques et cinétiques impliqués dans l'oxydation des carburants étudiés. Ces trois premières tâches sont asservies à la quatrième, puisque les données obtenues sont utilisées pour construire et valider des mécanismes cinétiques détaillés. Finalement, la tâche 5 consiste à publier ou présenter les résultats obtenus.

Le travail présenté dans ce manuscrit porte sur l'oxydation de biocarburants de deuxième génération. Des calculs théoriques et des expériences en réacteur parfaitement agité sont menés, afin de produire des mécanismes cinétiques détaillés relatifs à l'oxydation de ces carburants. Il est donc situé à la frontière entre les tâches 1, 3 et 4. Outre l'étude de ces carburants, ce travail a également pour objectif d'obtenir des informations plus fondamentales concernant l'impact des fonctions oxygénées sur la cinétique de combustion. Le savoir ainsi obtenu doit enfin être diffusé par le biais de présentations ou de publications afin d'apporter des informations susceptibles de faciliter l'étude de molécules plus complexes. Le présent manuscrit, et des publications ou présentations qui ont suivi ce travail, inscrit également cette thèse dans la tâche 5 du projet 2G-CSAFE.

### 1.3.3. Approche retenue pour le choix et l'étude des carburants

Les systèmes choisis pour cette étude sont des molécules oxygénées qui sont soit des carburants automobile potentiels de par leurs propriétés, soit des molécules modèles, qui peuvent servir à comprendre les effets d'un groupement particulier afin d'étudier ultérieurement des systèmes similaires. Un effort a été fait pour choisir des systèmes aux structures variées et les composés étudiés lors de ce travail appartiennent aux familles des éthers, des cétones et des lévulinates.

Un représentant de chaque famille, dont les propriétés en font un biocarburant potentiel est choisi et étudié en réacteur parfaitement agité. Les résultats obtenus sont alors modélisés à l'aide du code de calcul Chemkin II. Ce travail de modélisation est supporté par un travail de chimie théorique, qui permet d'apporter des données thermodynamiques, des informations liées aux énergies de liaison ou encore des constantes de vitesse pour les réactions clefs. Des espèces intermédiaires ou ayant des structures analogues aux carburants choisis sont également étudiées :

- La cyclohexanone a été choisie comme représentant des cétones, car elle a un très fort pouvoir inhibiteur sur la formation des suies [23]. La cyclopentanone ainsi que la butanone ont également été étudiées afin d'estimer l'impact de la présence d'un cycle et de sa taille sur la cinétique chimique. Ces deux derniers composés peuvent être obtenus à partir de la plateforme furfural et sont également des biocarburants potentiels.
- Le dibutyl-éther (DBE) possède des propriétés intéressantes, une chimie très riche et a donc été choisi comme candidat. Le formiate de butyle, qui se forme pendant

l'oxydation à basse température du DBE et qui est également un potentiel biocarburant a aussi été étudié.

- Enfin, le lévulinate de méthyle a été étudié car c'est le lévulinate le plus simple. C'est aussi le seul biocarburant potentiel de ce travail possédant deux fonctions distinctes au sein de sa structure (ester et cétone).

### 1.4. Conclusion

Les récentes prises de conscience environnementales, la déplétion progressive des réserves de carburants fossiles et l'augmentation des besoins énergétiques ont considérablement amplifié l'intérêt porté aux énergies renouvelables. Parmi celles-ci, les biocarburants représentent une alternative crédible pour l'industrie des transports. Le projet 2G-CSAFE, et par extension ce travail de thèse, sont positionnés sur ce créneau. Son objectif est de comprendre l'impact des fonctions oxygénées dans l'oxydation de ces carburants nouveaux et dont la structure est radicalement différente des carburants conventionnels. La méthodologie retenue combine une approche expérimentale et numérique pour modéliser l'oxydation des molécules préalablement choisies pour leur structure ou de leurs propriétés physicochimiques. La suite de ce manuscrit décrit les outils numériques et expérimentaux qui ont été utilisés pour mener à bien ce travail.

# 2. Etat de l'art

2.1. Mécanisme de combustion : généralités ..... 14
*2.1.1. Les réactions moléculaires ..... 14*
*2.1.2. Schéma d'oxydation ..... 14*
2.1.2.1. Le régime de hautes températures ..... 15
2.1.2.2. Le régime de basses températures ..... 15
2.2. La combustion des cétones ..... 18
*2.2.1. Composé de référence : l'acétone ($CH_3COCH_3$) ..... 18*
*2.2.2. La butanone ..... 21*
*2.2.3. La cyclopentanone ($C_5H_8O$) ..... 27*
*2.2.4. La cyclohexanone ($C_6H_{10}O$) ..... 28*
2.3. La combustion des éthers ..... 31
*2.3.1. Le diméthyl-éther ($CH_3OCH_3$) ..... 33*
*2.3.2. Le dibutyléther ($C_4H_9OC_4H_9$) ..... 34*
2.4. La combustion des formiates ..... 37
*2.4.1. Molécule « modèle » : le formiate de méthyle ($CH_3OCHO$) ..... 38*
*2.4.2. Le formiate de butyle ..... 39*
2.5. L'oxydation de carburants plus complexes : les lévulinates ..... 41

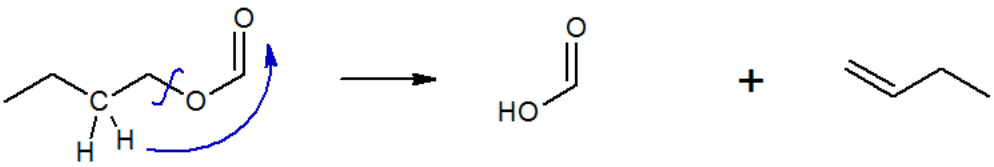
Les carburants oxygénés ont fait l'objet de nombreuses études au cours des dernières années. L'accent a été mis sur les alcools et les esters méthyliques, qui furent les premiers candidats pour substituer ou suppléer les carburants conventionnels. La base de données concernant l'oxydation de tels composés est donc très importante. Ces fonctions sont également typiques des biocarburants de première génération et c'est pourquoi elles ne seront pas évoqués dans la suite de ce travail. Ce chapitre traite des travaux consacrés à d'autres fonctions oxygénées (éther, formiate, cétone), qui peuvent être rencontrées dans le cas de biocarburants de deuxième génération, ainsi que des carburants possédant plusieurs de ces fonctions au sein de leur structure. Une première partie décrit les concepts généraux liés à l'oxydation des hydrocarbures. Un état de l'art non exhaustif est ensuite proposé pour les « molécules référence » de chacune des fonctions précédemment évoquées (acétone, diméthylether et formiate de méthyle). Les données de la littérature relatives à l'oxydation des carburants choisis pour ce travail sont enfin passées en revue.

## 2.1. Mécanisme de combustion : généralités

Les carburants produits à partir de la biomasse diffèrent des carburants conventionnels essentiellement par la présence au sein de leur structure de fonctions oxygénées, qui facilitent certaines voies réactionnelles par rapport à d'autres. Les règles établies à partir de composés paraffiniques pour estimer les constantes de vitesse des différentes classes de réactions chimiques [24] ne sont donc pas toujours directement applicables. Les réactions mises en jeu lors de la combustion de biocarburants sont cependant les mêmes que pour les carburants conventionnels. On peut distinguer les réactions moléculaires, qui dépendent de la structure du carburant, et les réactions qui font intervenir une chimie radicalaire.

### 2.1.1. Les réactions moléculaires

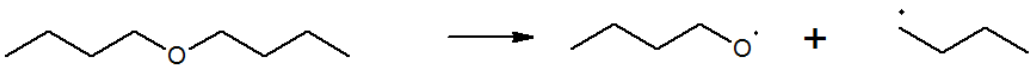
Ces réactions n'impliquent que le carburant, et permettent une réorganisation de sa structure ou la formation de plusieurs espèces stables. La réaction suivante en est un exemple :




Ces réactions dépendent fortement de la structure du carburant et leur constante de vitesse est difficile à estimer. Elles peuvent même avoir un rôle en réacteur parfaitement agité, où l'oxydation est pourtant largement prépondérante. De plus amples discussions leur seront consacrées dans la suite de ce manuscrit.

### 2.1.2. Schéma d'oxydation

Il est déclenché par les réactions d'amorçage. Ce sont des réactions qui font intervenir uniquement des espèces stables, et qui produisent des espèces labiles. Les ruptures homolytiques de liaisons en sont un bon exemple :



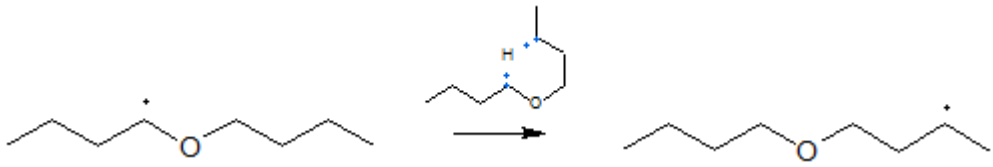

Les constantes de vitesse de ces réactions dépendent fortement de l'énergie de la liaison à rompre, et elles sont particulièrement importantes dans certaines conditions comme

celles qui peuvent être rencontrées en tube à choc. Leur contribution à la consommation du carburant est cependant minime en réacteur parfaitement agité.

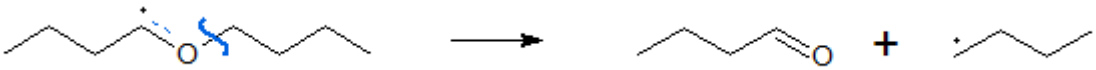
Une fois la réactivité amorcée, des radicaux de petite taille sont rapidement formés et attaquent le carburant. Ces arrachements d'atomes d'hydrogène génèrent ensuite des quantités importantes de radicaux R. Les réactions consécutives à cet arrachement dépendent grandement du régime de température du système. On distingue ainsi les réactions de « haute température », des réactions dites de « basse température ».

#### *2.1.2.1. Le régime de hautes températures*

Les réactions majeures que subissent les radicaux issus du carburant en régime de hautes températures sont les réactions d'isomérisation et de β-scission. Les premières permettent le transfert d'un atome d'hydrogène au sein de la structure via la formation d'un état de transition cyclique. Elles modifient la distribution des radicaux primaires (provenant directement du carburant) et donc la distribution des espèces intermédiaires :




Les réactions de β-scission permettent quant à elle de rompre la liaison en position β du site radicalaire et la formation d'une insaturation sur la liaison adjacente au site radicalaire. Ces réactions l'emportent sur les isomérisations à mesure que la température augmente :




#### *2.1.2.2. Le régime de basses températures*

La chimie de basse température est beaucoup plus variée et donc beaucoup plus complexe. Les nombreuses classes de réactions impliquées, ainsi que l'instabilité des espèces

formées dans ce régime la rendent difficile à étudier. Des progrès ont cependant été obtenus récemment grâce à l'utilisation de la spectrométrie de masse par photoionization générée par un synchrotron [25]. Cette méthode permet en effet de détecter et d'identifier des composés très instables et difficiles à observer dans le cadre d'un dispositif plus conventionnel.

Le schéma classique d'oxydation de basse température a été présenté par Benson et al. [26]. L'addition d'une molécule d'oxygène sur le site radicalaire pour produire un radical peroxyalkyle $RO_2$ en est la première étape. Il est ensuite possible pour ce radical de s'isomériser pour donner un radical hydroperoxyalkyle que l'on appelle en général QOOH ou d'éliminer $HO_2$ pour former une espèce conjuguée. Les peroxyalkyles peuvent aussi réagir entre eux pour libérer de l'oxygène et former des radicaux alkoxyles RO, mais ces réactions ont en général moins d'impact sur la réactivité que les autres voies.

Le radical QOOH formé à l'étape précédente peut quant à lui subir une réaction de cyclisation pour former un éther cyclique et libérer un radical hydroxyle, éliminer un radical $HO_2$ et former un insaturé, ou subir une deuxième addition sur $O_2$ pour donner OOQOOH. Un cétohydropéroxyde est enfin formé par transfert d'un atome d'hydrogène et rupture de la liaison O-OH. La dernière étape de ce schéma consiste en la décomposition du cétohydroperoxyde. L'étape cinétiquement déterminante pour cette décomposition est la rupture de la liaison O-OH. L'ensemble de ce mécanisme réactionnel de basse température est résumé par la Figure 2.1, sur laquelle les étapes en bleu sont les chemins réactionnels majeurs du régime de basse température.

La compétition entre le mécanisme menant à la formation des éthers cycliques et celui menant aux cétohydroperoxydes est très importante. Le premier est moins favorable à la réactivité, tandis que le deuxième l'accélère fortement en libérant deux radicaux hydroxyles à chaque fois que le schéma complet est réalisé. Lorsque la température augmente, l'équilibre des réactions d'addition sur $O_2$ est déplacé vers les réactifs, ce qui limite la formation des cétohydroperoxydes. Il existe ainsi une zone de température que l'on appelle « zone de coefficient négatif de température » ou NTC (Negative Temperature Coefficient) et dans laquelle la formation d'éthers cycliques est dominante. On observe alors une diminution de la réactivité comme illustré sur la Figure 2.2. La réactivité augmente entre 550 et 650 K avant de ralentir entre 650 et 750 K, lorsque la formation des éthers cycliques est compétitive. La réactivité redémarre ensuite en passant par le schéma d'oxydation de haute température.

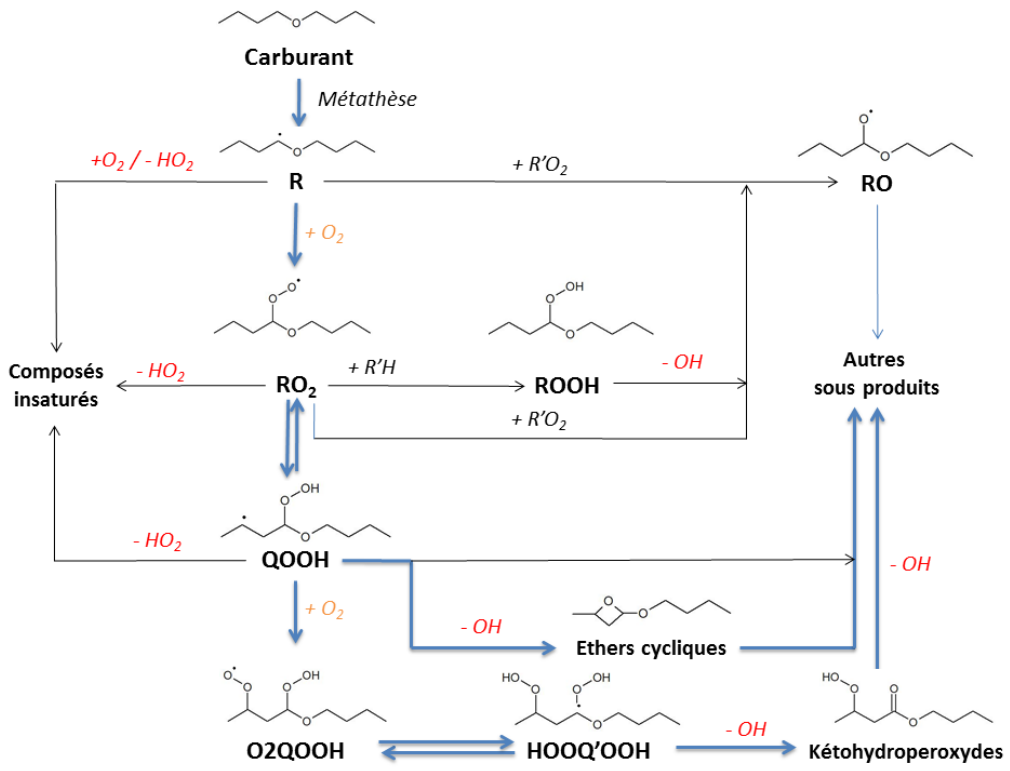



**Figure 2.1 : Mécanisme d'oxydation des hydrocarbures en régime de basse température, exemple lié au dibutyl-ether.**

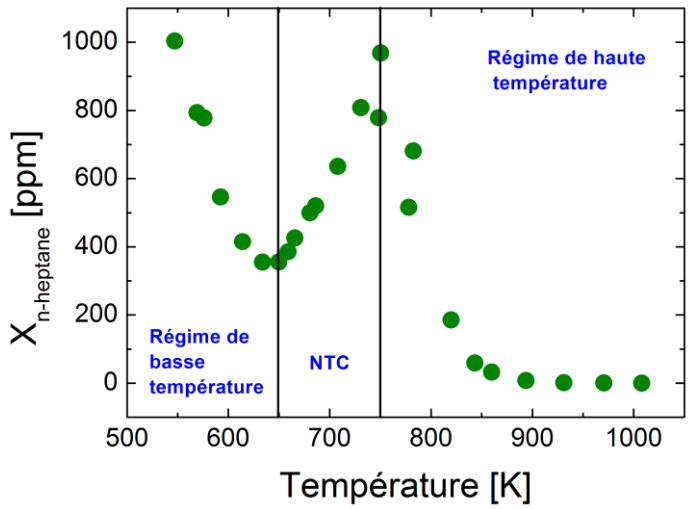



**Figure 2.2 : Illustration des différents régimes de combustion dans le cas de l'oxydation du n-heptane en réacteur auto-agité [27] (0,1% n-heptane/1,1% $O_2$/98,8% $N_2$, 10 atm, $\tau$ = 1)**

Des travaux récents sur l'oxydation du n-hexane et du n-pentane étendent le schéma classique de basse température avec une troisième addition sur une molécule d'$O_2$, suivie par la formation et la décomposition de dicetohydroperoxydes [28]. Dans cette étude, l'oxydation

des carburants a été étudiée en tube à choc et en machine à compression rapide. Des mécanismes cinétiques de la littérature (Zhang et al. [29] pour le n-hexane et Bugler et al. [30] pour le n-pentane) ont ensuite été utilisés pour modéliser les résultats. Les réactions liées à la troisième addition ont enfin été ajoutées et les auteurs rapportent de meilleures performances avec le mécanisme modifié dans le cas du n-hexane [28].

Reproduire les données expérimentales obtenues en réacteur parfaitement agité implique la prise en compte de la chimie de haute température mais aussi la chimie de basse température. Il en résulte des mécanismes de plusieurs centaines d'espèces impliquées dans des milliers de réactions. Si les hydrocarbures « classiques » ont été largement étudiés à haute comme à basse température, les études d'oxydation des composés oxygénés sont beaucoup plus rares, notamment en ce qui concerne le régime de NTC (Negative Temperature Coefficient). Dans le cadre de ce travail, le schéma « classique » impliquant deux additions successives a été considéré. En effet, les incertitudes relatives aux constantes de vitesse des réactions impliquées sont importantes et les données expérimentales pour les valider sont quasi-inexistantes. Le choix a donc été fait de ne pas introduire plus de complexité et d'utiliser un schéma classique un peu plus éprouvé. La suite de ce chapitre résume les données de la littérature disponibles concernant les différents carburants oxygénés dont ce travail fait l'objet.

## 2.2. La combustion des cétones

Les plateformes moléculaires issues de la biomasse comprennent de nombreux groupes carbonylés, ce qui implique que beaucoup d'espèces qui en dérivent possèdent une fonction cétone. Une connaissance de l'effet que peut avoir cette fonction sur une structure ou sur la réactivité d'un carburant est donc nécessaire pour comprendre les mécanismes d'oxydation des carburants non conventionnels issus de la biomasse.

### 2.2.1. Composé de référence : l'acétone ($CH_3COCH_3$)

L'acétone est un composé d'intérêt majeur pour la chimie atmosphérique et c'est aussi la cétone la plus simple. Son oxydation a donc été étudiée dès les années 60 par Barnard et al. [31, 32] et Hoare et al. [33-35] à basse pression, pour des températures basses et intermédiaires (moins de 800 K). Quelques études en pyrolyse ont ensuite été réalisées dans les années 70 par Capelin et al. [36] et par Ernst et al. [37]. L'intérêt pour ce composé a ensuite été relancé suite à son observation en tant qu'intermédiaire dans l'oxydation de nombreux hydrocarbures oxygénés ou non.

Au début des années 2000, Sato et al. [38] et Tsuboi et al. [39] ont étudié l'oxydation et la pyrolyse de l'acétone en tube à choc. Une étude en condition de pyrolyse a été publiée plus tard par Saxena et al. [40] et combine une approche expérimentale avec une approche de chimie théorique. Les résultats obtenus sont en bon accord avec l'étude de Sato et al. [38] et les auteurs concluent que les réactions moléculaires ne peuvent pas contribuer à plus de 30% de la consommation du carburant. La rupture homolytique de la liaison C-C est présentée comme la voie dominante. Le même type d'étude a également été réalisé par Lam et al. [41] en tube à choc à l'aide de diagnostics laser. Les auteurs ont mesuré l'évolution de la concentration en carburant derrière l'onde de choc. Une analyse de sensibilité menée avec le mécanisme de Serinyel et al. [42] leur a ensuite permis de conclure que seule la réaction de rupture homolytique de la liaison C-C joue un rôle dans la décomposition du carburant dans leurs conditions d'étude. La constante de vitesse pour cette réaction a donc été déduite des résultats expérimentaux et est en bon accord avec les données précédentes pour des températures supérieures à 1450 K, mais beaucoup plus rapide pour des températures plus faibles. La même constante de vitesse a enfin été mesurée par Wang et al. [43], en excellent accord avec les données de l'étude de Lam et al. [41].

En 2006, Chaos et al. [44] ont étudié l'oxydation de l'acétone dans un réacteur à écoulement. La fraction molaire des espèces stables a été mesurée et un mécanisme cinétique détaillé capable de reproduire ces données expérimentales a été proposé. Ces données de spéciation ont été complétées plus tard par une étude en flamme stabilisée sur brûleur [45]. Des prélèvements ont été réalisés au sein de cette flamme à basse pression et analysés par spectrométrie de masse avec photoionisation générée par un synchrotron. Plus d'une vingtaine d'intermédiaires ont ainsi été quantifiés pour une flamme riche et une flamme pauvre d'acétone et de grandes quantités de cétène ($CH_2CO$) ont été observées.

Ces données ont ensuite été utilisées par Pichon et al. [46] pour développer un mécanisme cinétique détaillé qui a également été validé sur des données supplémentaires obtenues en tube à choc et en bombe sphérique. Ce mécanisme est capable de reproduire avec fiabilité les profils d'espèces intermédiaires mesurés par Li et al. [45]. Chong et Hochgreb [47] ont également étudié une flamme de méthane dopée à l'acétone et développé leur propre mécanisme basé sur le GRI-mech 3.0. Les résultats de leur simulation montrent cependant que le mécanisme est incomplet, car il n'est pas capable de reproduire les résultats expérimentaux de la littérature sur l'acétone avec fiabilité.

Enfin, Dias et al. [48] ont étudié deux flammes plates basse pression stabilisées sur bruleur d'hydrogène dopée avec une faible concentration d'acétone (environ 2%). Des prélèvements ont été réalisés dans les deux flammes, et analysés par spectrométrie de masse (Molecular beam mass spectroscopy, MBMS). Seize espèces (dont quelques radicaux) ont été quantifiées dans les deux flammes étudiées ($\varphi$= 1,1 et $\varphi$ = 1,72) et un mécanisme cinétique détaillé a ainsi pu être développé. Les simulations obtenues avec ce mécanisme sont en bon accord avec les données expérimentales rapportées par les auteurs, et le mécanisme a donc été utilisé pour une analyse de voies réactionnelles. Celle-ci montre que dans les conditions de l'étude, la réaction de décomposition directe de l'acétone n'est pas la voie majoritaire pour la consommation du carburant.

La constante de vitesse de la réaction de métathèse de l'acétone avec OH a finalement été mesurée par Lam et al. [49] et par Vasuvedan et al. [50] avec un très bon accord entre les deux études. Cette constante de vitesse a été calculée récemment par Zhou et al. [51] et est 55% plus faible que celle mesurée. A l'inverse, la constante de vitesse utilisée par Pichon et al. [46] dans leur mécanisme cinétique est de 20 à 40% plus rapide que celle préconisée par Lam et al. [49].

Les nombreuses données calculées ou mesurées concernant les réactions de métathèse sur l'acétone permettent d'estimer l'effet d'un groupement carbonyle sur l'arrachement d'un hydrogène primaire adjacent. Il est cependant indispensable d'étendre ce type d'étude à un carbone secondaire, ce qui est possible en considérant la butanone. Celle-ci présente l'avantage de posséder deux types de carbone au voisinage de son groupement carbonyle. Ces carbones secondaires sont également typiques des cétones cycliques, qui seront étudiées par la suite.

Une autre information intéressante apportée par l'étude de la littérature est la relative fragilité de la liaison C-C lors de la pyrolyse de l'acétone, qui est transposable aux autres cétones. Cette fragilité s'avère particulièrement intéressante dans le cas des espèces cycliques, car la rupture de la liaison C-C s'accompagne alors d'une ouverture de cycle et donc d'une diminution de la tension au sein de la structure. La présence de ce cycle peut donc avoir un effet promoteur sur la décomposition unimoléculaire et la rendre compétitive face aux réactions d'oxydation. Cette hypothèse pourra être vérifiée par la suite, lors de l'étude de la cyclohexanone et de la cyclopentanone.

### 2.2.2. La butanone

La butanone, ou méthyl-éthyl cétone, peut être utilisée en tant que traceur pour les études en moteur grâce à ses propriétés de fluorescence [52, 53]. Elle a également été identifiée comme un carburant potentiel pour le moteur à essence [54] car elle peut-être synthétisée par décarbonylation catalytique de l'acide lévulinique [55, 56] ou par des voies biologiques [57]. Hoppe et al. [54] ont étudié son oxydation en moteur à allumage commandé et en machine à compression rapide. Il a ainsi été démontré que la butanone permet un meilleur démarrage à froid que l'éthanol et que la butanone est extrêmement résistante au phénomène de cliquetis (indice d'octane recherche de 117). Les auteurs ont également remarqué une meilleure stabilité de combustion avec la butanone qu'avec l'éthanol ou avec un carburant conventionnel. Enfin, les émissions de suies sont bien plus faibles dans le cas de la butanone que dans le cas d'un carburant conventionnel, mais les émissions de $NO_x$ sont plus importantes que dans le cas de l'éthanol.

Les premiers travaux sur la butanone ont été réalisés par Bardwell et Hinshelwood [58-61], les données expérimentales relatives à l'oxydation de la butanone concernent majoritairement le domaine de haute température. Gasnot et al. [62] ont étudié des mélanges méthane/air dopés par un ajout de butanone (jusqu'à 3%) en flamme stabilisée sur brûleur à basse pression. Des prélèvements ont été réalisés à l'aide d'une sonde et analysés par chromatographie en phase gazeuse. Les profils d'espèces intermédiaires ont ainsi été obtenus et des composés oxygénés comme la méthyl-vinyl-cétone ou l'acétaldéhyde ont pu être observés. Un article publié par les mêmes auteurs a par la suite permis de compléter cette approche expérimentale par une approche numérique : Decottignies et al. [63] ont proposé le premier mécanisme cinétique d'oxydation de la butanone et l'ont validé avec les données obtenues en flamme. Un accord raisonnable est observé et les auteurs pointent l'importance en condition de flamme des réactions de décomposition thermique du carburant.

En 2007, Lamoureux et al. [64] ont étudié l'influence du dopage d'une flamme de méthane/oxygène/azote par de faibles quantités de butanone sur la formation du monoxyde d'azote. Les auteurs ont observé que la présence de butanone permet d'inhiber la formation de NO, en contradiction avec les observations plus récentes de Burke et al. [54] en conditions moteur.

Plus récemment, Serinyel et al. [42] ont étudié l'oxydation de la butanone en tube à choc à pression atmosphérique et dans des conditions variées de richesse. Les délais d'auto-

inflammation de six mélanges différents ont été obtenus via les signaux de pression. Un mécanisme cinétique détaillé a également été produit et l'accord entre la simulation et les données expérimentales est globalement bon, même si le mécanisme prévoit des délais trop courts en conditions riches. Une analyse de flux montre une fois de plus l'importance des réactions de décomposition, qui représentent environ 25% de la consommation du carburant dans les conditions présentées (1400K, 1 atm). Les auteurs mettent également en avant l'importance du sous-mécanisme de l'éthylène dans leur simulation. Une comparaison avec des délais d'auto-inflammation de l'acétone montre une plus grande réactivité de la butanone. Des mesures de délais supplémentaires ont ensuite été réalisées pour évaluer l'influence d'un ajout de butanone sur les délais d'auto-inflammation du n-heptane. Les délais obtenus avec le n-heptane pur et avec un mélange contenant 15% de butanone sont quasiment identiques. Les données de Gasnot et al. [62] ont enfin été simulées avec le mécanisme proposé par les auteurs, avec bon accord global.

Des données supplémentaires ont été publiées un peu plus tard par la même équipe [65] : les vitesses de flamme laminaire d'un mélange butanone/air ont été mesurées à 1 atm en bombe sphérique. Les points expérimentaux ont ensuite été simulés à l'aide du mécanisme développé précédemment. Un bon accord entre modélisation et expérience est rapporté par les auteurs. Des vitesses de flamme avec une température initiale du mélange gazeux de 343 K ont également été mesurées par Veloo [66].

En 2011, Zhou et al. [51] ont calculé les constantes de vitesse pour les réactions de métathèse entre la butanone et le radical hydroxyle. L'optimisation de la géométrie des différentes espèces impliquées a été réalisée par la méthode MP2/6-311G(d,p) et un calcul d'énergie a ensuite été mené avec les méthodes composites G3 et G3MP2BH&H. La théorie variationelle de l'état de transition a enfin été appliquée pour obtenir la constante de vitesse à plusieurs températures. Celle-ci est plus rapide que l'estimation proposée par Serinyel et al. [42] et les auteurs indiquent que l'arrachement sur le carbone secondaire est la voie majoritaire.

La même constante de vitesse a aussi été mesurée par Lam et al. [49] dans un tube à choc couplé à un diagnostic d'absorption laser pour suivre la concentration du radical hydroxyle. Les mesures ont été réalisées entre 870 et 1360 K, pour des pressions comprises entre 1 et 2 atm et avec trois fractions molaires de carburant : 152, 161, et 206 ppm. Un excellent accord a été obtenu entre ces données expérimentales et les calculs théoriques de

Zhou et al. [51] et un écart d'environ 25% avec les estimations des règles d'additivité liées à la structure (Structure Additivity Rules) d'Atkinson [67] est également rapporté.

Une autre étude en tube à choc a été réalisée par le même groupe [41] en conditions de pyrolyse. Les auteurs ont mesuré l'évolution temporelle des concentrations en carburant, CO, $CH_3$, $CH_4$ et $C_2H_4$ par spectroscopie d'absorption pour des températures allant de 1100 à 1600K et à ~1,6 atm. Les auteurs en ont déduit la constante globale de décomposition du carburant, qui est environ 30% plus rapide que celle de Serinyel et al. à 1120K et deux fois plus rapide à 1420K. La décomposition de la butanone fait intervenir trois réactions de rupture homolytiques de liaison C-C, mais la technique utilisée par les auteurs ne permet pas d'obtenir la contribution de chacune d'entre elle. Les rapports de branchement du mécanisme de Serinyel et al. ont donc été conservés et une expression d'Arrhenius modifiée a été proposée pour chaque réaction. Ces nouvelles constantes ont ensuite été implémentées dans le mécanisme de Serinyel et al., et le mécanisme ainsi obtenu a été utilisé pour simuler les données expérimentales des auteurs. Ceux-ci soulignent l'importance du méthyl-cétène qui a tendance à s'accumuler. Pour résoudre ce problème, les auteurs ont ajouté une voie de consommation qui permet de convertir le méthyl-cétène en monoxyde de carbone et en éthylène. Le mécanisme cinétique ainsi modifié permet de reproduire les données expérimentales obtenues en tube à choc, à l'exception du méthane qui reste sous-estimé.

En 2014, Badra et al. [68] ont mesuré les délais d'auto-inflammation de la butanone en tube à choc et dans des conditions de pressions plus élevées (3 et 6,5 atm) que Serinyel et al. [42]. Le mécanisme modifié proposé par Lam et al. [41] a également été utilisé pour simuler leurs résultats expérimentaux. Les simulations sont ainsi cohérentes avec les délais d'auto-inflammation mesurés, mais les auteurs montrent que ce mécanisme ne permet pas de reproduire les résultats de Serinyel et al. [42]. La constante de vitesse globale de l'arrachement d'un hydrogène par le radical hydroxyle a également été mesurée lors de cette étude et se situe légèrement en dessous de celle de Lam et al. [49] et des calculs de Zhou et al. [51].

Récemment, Mendes et al. [69] ont calculé les constantes de vitesse des réactions de métathèse entre la butanone et le radical $HO_2$. La méthode MP2/6-311G(d,p) a été utilisée pour l'optimisation des géométries et un calcul d'énergie plus précis a ensuite été réalisé via la méthode CCSD(T)/cc-pVTZ. La constante de vitesse finale a été obtenue par application de la théorie de l'état de transition. La constante de vitesse globale obtenue a ensuite été

comparée à celle obtenue par Carstensen [70] dans le cas des alcanes, et les auteurs rapportent une réactivité plus faible pour le cas des cétones.

La même équipe a également réalisé l'étude de la réaction d'addition du radical $HO_2$ sur le groupement carbonyle de la butanone [71] en utilisant la méthode B3LYP/6-311G(d,P) pour l'optimisation des structures et la méthode modifiée G3(MP2,CC) pour les énergies. Les auteurs ont étudié la dépendance en pression et en température des différentes voies possibles et comparé la constante de vitesse globale avec la constante de vitesse calculée pour les réactions de métathèse. Ils en concluent que l'arrachement d'hydrogène est dominant sur tout le domaine de température, car au moins deux ordres de grandeur séparent les deux constantes de vitesse.

Enfin, Burke et al. [72] ont étudié l'oxydation de la butanone en tube à choc, en machine à compression rapide et en chambre de combustion sphérique. Ce travail constitue la première étude de la butanone à haute pression (20 et 40 bar) et les auteurs ont développé un modèle cinétique en se basant sur l'ensemble des données de la littérature. Ainsi les constantes de vitesse de Zhou et al. [51] et Mendes et al. [69] ont été utilisées, et implémentées dans le mécanisme initialement proposé par Serinyel et al. [42]. Les réactions de métathèse avec les autres radicaux ont cependant été adaptées d'un travail de Pelucchi et al. [73] sur le butanal. Divers facteurs correctifs ont ensuite été appliqués à ces constantes de vitesse pour améliorer l'accord avec les données expérimentales. Les auteurs soulignent également l'importance du sous mécanisme de la méthyl-vinyl-cétone et ont donc ajouté dans leur mécanisme le schéma cinétique proposé par Badra et al. [68]. Enfin, les auteurs sont les premiers à considérer les réactions de basse température de la butanone. Ils rapportent que ces réactions sont importantes pour reproduire les délais d'auto-inflammation à basse température. Les constantes proposées sont adaptées des travaux de Sebbar et al. [74] et de Bugler et al. [30], et divers facteurs correctifs ont été appliqués par les auteurs.

Le mécanisme ainsi proposé permet de simuler les résultats expérimentaux obtenus par les auteurs en tube à choc, en machine à compression rapide et en bombe sphérique. L'accord avec les données de la littérature évoquées précédemment est globalement satisfaisant, même si des écarts importants sont observés avec les données de pyrolyse de Lam et al. [41] et les données en tube à choc de Serinyel et al. [42] . Ce mécanisme cinétique permet encore une fois d'observer les disparités entre les délais d'auto-inflammation de Serinyel et al. [42] et ceux de Badra et al. [68]. En effet, le modèle présenté par les auteurs

permet de simuler parfaitement les données de Serinyel et al. [42], mais donne des délais un peu longs dans les conditions de Badra et al. [68]. Burke et al. [72] soulignent enfin la nécessité d'obtenir plus de données, et notamment des mesures de profils d'espèces pour améliorer leur mécanisme. Le Tableau 2-1 résume les informations présentées dans cette section.

**Tableau 2-1 : Données de la littérature relatives à la cinétique de pyrolyse et de combustion de la butanone.**

| Etude | Données présentées | Conditions | Dispositif | Remarques |
|---|---|---|---|---|
| 2000 – Gasnot et al. [62] | Structure de flamme | Dopage d'une flamme de méthane avec 0 – 3% de butanone / 0,052 atm / $\varphi = 1$ Dilution : 71% par $N_2$ | Brûleur à flamme plate | Etude de l'impact d'un ajout de butanone à une flamme de méthane |
| 2002 – Decottignies et al. [63] | Mécanisme cinétique | - | - | Mécanisme cinétique validé sur les données d'une étude précédente (Gasnot et al. [62]) |
| 2007 - Lamoureux et al. [64] | Structure de flamme | Conditions similaires à Gasnot et al. [62], avec mesure de NO. | Brûleur à flamme plate | Etude centrée sur la formation des $NO_x$, flammes dopées à l'acétate d'éthyle et à la butanone |
| 2010 – Serinyel et al. [42] | Délais d'auto-inflammation | 1250 – 1850 K / 1 atm $\varphi = 0,5 – 2,0$ $X_{butanone} = 1 – 2\%$ | Tube à choc | Mécanisme cinétique détaillé également présenté, bon accord avec les données expérimentales |
| 2010 – Serinyel et al. [65] | Vitesses de flamme | 305 K 1 atm | Bombe sphérique | Mesure de la vitesse laminaire de flamme de l'acétone, de la butanone et de la pentanone. |
| 2011 - Veloo [66] | Vitesses de flamme | 343 K 1 atm | Brûleur à jets opposés | Etude de plusieurs cétones et alcools. |
| 2011 - Zhou et al. [51] | Constantes de vitesse : métathèse avec OH | 500 – 2000 K | Calculs théoriques – méthodes G3 et G3MP2BH&H | Données également pour l'acétone et l'isopropyl-methyl-cétone. |

| Etude | Données présentées | Conditions | Dispositif | Remarques |
|---|---|---|---|---|
| 2012 – Lam et al. [41] | Profil d'espèces en condition de pyrolyse | 1100 – 1600 K<br>1,6 atm<br>$X_{butanone}$ = 0,25 – 1,5% | Tube à choc | Données présentées pour l'acétone également. Mécanisme de Serinyel et al. [42] modifié pour améliorer la simulation. |
| 2012 – Lam et al. [49] | Constantes de vitesse : métathèse avec OH | 870 – 1360K<br>1 – 2 atm | Tube à choc | Mesures en accord avec les calculs de Zhou et al. [51] |
| 2013 – Zhou et al. [71] | Constantes de vitesse : addition du radical $HO_2$ | 500 – 2000 K | Calculs de chimie théorique : méthode CCSD(T)/cc-pVTZ // MP2/6-311G(d,p) | Etude de la réaction de métathèse entre le radical hydroxyle et 5 cétones différentes. |
| 2013 – Mendes et al. [69] | Constantes de vitesse : métathèse par $HO_2$ | 600 – 1600 K | Calculs de chimie théorique : méthode G3(MP2,CC)// B3LYP/6-311G(d,p) | Les auteurs concluent que la réaction de métathèse est largement dominante sur tout le domaine de température. |
| 2014 – Badra et al. [68] | Délais d'auto-inflammation<br><br>Constantes de vitesse : métathèse par OH | 1100 – 1400 K<br>3 – 6,5 atm | Tube à choc | Mesures en accord avec les calculs de Zhou et al. [51]. Mesures sur la méthyl-vinyl-cétone également présentées. Mécanisme de Lam et al. [41] pour simuler les données expérimentales. |
| 2016 - Burke et al. [72] | Délais d'auto-inflammation<br><br>Vitesses de flamme | 850 – 1280 K<br>20 et 40 atm<br><br>373 K<br>1 et 5 bar | Tube à choc et machine à compression rapide<br>Bombe sphérique | Mécanisme cinétique détaillé incluant la chimie de basse température. Energies de liaison du carburant calculées par la méthode CBS-QB3 |

### 2.2.3. La cyclopentanone ($C_5H_8O$)

La cyclopentanone est une cétone cyclique pouvant être préparée à partir du furfural [75] ou par pyrolyse de la biomasse [76] et qui peut être utilisée comme carburant ou comme base pour la synthèse de carburants plus complexes et à haute densité énergétique [77]. Elle est également un produit de décomposition thermique du Nylon [78].

Très peu d'études concernant ce composé sont disponibles dans la littérature. La majeure partie des données concerne la décomposition unimoléculaire de la cyclopentanone. Les travaux pionniers ont été réalisés dans les années 50 et incluent des études de photolyse [79], de radiolyse [80, 81] ou de décomposition thermique [82]. Les produits de décomposition rapportés sont le monoxyde de carbone, l'éthylène, l'acétylene, l'hydrogène et le 1-butène.

L'étude expérimentale relative à la cyclopentanone la plus récente est celle de Delles et al. [83]. Les auteurs ont étudié sa pyrolyse dans un réacteur cylindrique à basse pression et chauffé entre 805 et 854 K. Les produits de décomposition ont été mesurés par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier et par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. Cette étude confirme les résultats des travaux antérieurs et propose un chemin réactionnel additionnel qui explique la formation du 4-pentenal observé. La constante globale de la réaction de décomposition de la cyclopentanone est également mesurée, et une expression d'Arrhenius est proposée : l'énergie d'activation est de l'ordre de 60 kcal.mol $^{-1}$.

Plus récemment, Zaras et al. [84] ont étudié la décomposition unimoléculaire de la cyclopentanone par des approches de chimie théorique. La méthode composite G3B3 a été utilisée pour calculer les énergies de dissociation des liaisons de la cyclopentanone. Les auteurs rapportent ainsi que la liaison C-H adjacente au groupement carbonyle est sensiblement plus faible (91 kcal.mol$^{-1}$) que les autres liaisons C-H (98 kcal.mol$^{-1}$). Cinq voies réactionelles sont également identifiées en utilisant la même méthode. Les voies réactionnelles proposées par Delles et al. sont ainsi confirmées : deux voies mènent vers des isomères de la cyclopentenone, une voie mène vers le 4-pentenal et les réactions qui impliquent les ouvertures du cycle mènent vers le 1-butène, le monoxyde de carbone et l'éthylène. Une voie additionnelle est également proposée : il s'agit de l'équilibre céto-énolique. Les constantes de vitesse pour chacune de ces voies sont enfin calculées à l'aide de la théorie RRKM entre 800 et 2000 K. Les constantes de vitesse les plus élevées sont obtenues pour l'équilibre céto-énolique et la réaction d'ouverture concertée du cycle. Enfin,

des voies de décomposition sont proposées pour les produits primaires de la cyclopentanone et mènent majoritairement vers la formation de 1,3 butadiene et d'acétylène. A la connaissance de l'auteur, aucune étude expérimentale concernant l'oxydation à haute température de la cyclopentanone n'est disponible.

La réactivité de basse température de la cyclohexanone et de la cyclopentanone ont fait l'objet d'une étude par Scheer et al. [85] en réacteur à écoulement couplé à un spectromètre de masse à photoionization par rayonnement synchrotron. Les auteurs ont travaillé à basse pression (8 Torr), et généré des atomes de chlore par photolyse de $Cl_2$. Ces atomes de chlore arrachent ensuite un atome d'hydrogène sur le réactif d'intérêt, initiant ainsi la réactivité. Les auteurs précisent que l'arrachement est non sélectif, ce qui permet d'obtenir les différents isomères des radicaux à étudier. Ceux-ci réagissent ensuite sur $O_2$, qui est introduit en excès. Les résultats relatifs à la cyclopentanone montrent la prédominance de la réaction d'élimination du radical $HO_2$ pour donner des cétones cycliques insaturées. Ces résultats sont également confirmés par l'étude de la surface d'énergie potentielle calculée à l'aide de la méthode composite CBS-QB3. D'après les calculs, les barrières d'activation des réactions d'ouverture du cycle à partir des radicaux primaires du carburant sont comprises entre 30 et 40 kcal.mol$^{-1}$. Les auteurs en concluent que celles-ci sont peu probables à basse température et que la cyclopentanone est relativement peu réactive dans ce domaine de température. Ces conclusions sont concordantes avec les observations de Yang et al. [86] qui ont étudié le comportement de la cyclopentanone en moteur HCCI et qui en ont conclu que ce carburant présente une forte résistance à l'auto-inflammation. Scheer et al. [85] ont identifié également la 2-cyclopentenone comme étant le produit majoritaire de la chimie de basse température de la cyclopentanone. Des conclusions similaires sont apportées vis-à-vis de la cyclohexanone. Les auteurs ont enfin calculé les énergies de dissociation des liaisons C-H de la cyclopentanone à l'aide de la méthode composite CBS-QB3. Les valeurs rapportées concordent avec celles précédemment calculées par Zaras et al. [84] avec la méthode G3B3.

### 2.2.4. La cyclohexanone ($C_6H_{10}O$)

La cyclohexanone peut être produite par la conversion catalytique de la lignine [5]. Elle a été étudiée en conditions moteur et il a été démontré que son utilisation en tant qu'additif dans un carburant synthétique produit par la méthode Fischer-Tropsh contribue à réduire fortement les émissions de suies [23, 87].

Très peu d'études de la cinétique de combustion de la cyclohexanone peuvent être recensées et la majeure partie des données disponibles concerne sa décomposition unimoléculaire. Dans les années 30, Saltmarsh et al. [88] ont proposé l'ouverture du cycle suivie d'une décarbonylation comme étant la voie principale de consommation de la cyclohexanone. Le diradical ainsi formé se referme ensuite pour former du cyclopentane. La même équipe a plus tard publié un autre article [89] dans lequel les conclusions précédentes sont revues. Le cyclopentane initialement postulé est remplacé par le 1-pentene qui se forme par un transfert d'hydrogène au sein du diradical formé par le départ de CO. Un peu plus tard, Benson et al. [79] ont réalisé de nouvelles mesures à basse pression entre 423 et 623 K et concluent que la cyclohexanone se décompose majoritairement par ouverture du cycle et libération de CO comme postulé précédemment, mais qu'un mélange de 75% cyclopentane et 25% pent-1-ène est obtenu comme co-produit.

Une trentaine d'années plus tard, De Mayo et al. [90] ont étudié la pyrolyse de la cyclohexanone à 1320 K dans un réacteur à écoulement. Les produits majeurs observés sont la méthyl-vinyl cétone, l'éthylène et le propène. La formation de la méthyl-vinyl cétone est expliquée par une chaîne de réactions qui démarre par l'énolisation de la cyclohexanone. L'énol ainsi formé peut ensuite subir une réaction rétro-Diels-Alders qui mène directement à la méthyl-vinyl cétone et à l'éthylène. Cette chaîne réactionnelle est selon les auteurs la voie majoritaire de décomposition de la cyclohexanone. Les autres sous-produits décrits dans les études précédentes sont également observés mais dans des proportions plus faibles.

Zaras et al. [91] ont étudié la décomposition unimoléculaire de la cyclohexanone à l'aide de calculs théoriques : la méthode composite G3B3 et la théorie RRKM ont été appliquées pour étudier les différentes voies réactionnelles qui interviennent lors de la pyrolyse de la cyclohexanone. Quatre chemins majeurs ont ainsi été identifiés : deux voies consistent en l'ouverture du cycle suite à un transfert d'hydrogène et mènent respectivement au 5-hexanal et à un mélange de 1-pentene et de monoxyde de carbone. L'élimination d'une molécule de dihydrogène pour former la cyclohexenone est également prise en compte et l'équilibre céto-énolique constitue la dernière voie envisagée par les auteurs. Cette voie réactionnelle est par ailleurs mise en avant par les auteurs car la réaction rétro-Diels-Alders que peut subir l'énol est une voie de formation de la méthyl-vinyl-cétone, un des intermédiaires observés lors des études antérieures présentées dans la littérature. Cette séquence réactionnelle est d'après les auteurs la plus favorable d'un point de vue énergétique et la barrière calculée pour la première étape (énolisation) est en bon accord avec les données

de la littérature pour d'autres systèmes. Les constantes de vitesse calculées par les auteurs sont également présentées sous la forme d'expression d'Arrhenius modifiées. Enfin, les énergies de dissociation de liaison sont calculées. La liaison C-H adjacente à la fonction carbonyle est comparable à celle obtenue par les mêmes auteurs pour la cyclopentanone [84] (environ 92 kcal.mol$^{-1}$) et les liaisons C-C les plus proches du groupe oxygéné sont également les plus faibles.

La décomposition thermique de la cyclohexanone a également été étudiée plus récemment par Porterfield et al. [92] dans un micro-réacteur chauffé. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et la spectrométrie de masse avec ionisation par synchrotron ont été utilisées pour identifier les produits de décomposition. Les auteurs ont détecté la présence de méthyl-vinyl-cétone et d'éthylène, les deux produits de la réaction rétro Diels-Alders que peut subir le cyclohexenol. Ces observations sont ainsi en accord avec les études antérieures. Les auteurs mesurent également du cétène, qui peut se former suite à une rupture homolytique d'une des liaisons C-C de la cyclohexanone. Cette ouverture de cycle n'a pas été considérée dans l'étude théorique de Zaras et al. [91] sur la cyclohexanone, mais elle l'a été pour une autre étude du même groupe sur la cyclopentanone [84] et la barrière d'activation est très similaire à celle de l'équilibre céto-énolique. Ces calculs font échos aux conclusions de Porterfield et al. [92] qui ont observé que la rupture homolytique et l'équilibre céto-énolique apparaissent dans la même gamme d'énergie. Ces deux voies sont donc les chemins réactionnels majoritaires de la décomposition unimoléculaire de la cyclohexanone. Enfin, les résultats de Porterfield et al. [92] confirment les résultats des études pionnières [79, 88, 89] et montrent la présence de 1-pentène et de cyclopentane comme produits de décomposition par rupture homolytique d'une liaison C-C suivie d'un réarrangement.

Enfin, Serinyel et al. [93] ont étudié l'oxydation de la cyclohexanone à 10 atm en réacteur parfaitement agité entre 530 et 1200K et ont proposé un modèle cinétique. Les intermédiaires majeurs observés sont l'éthylène et le formaldéhyde. Les autres composés oxygénés observés sont majoritairement des carbonylés (méthyl-vinyl-cétone, propanal, acroléine et acétaldéhyde). L'accord entre la simulation et les données expérimentales est raisonnable et une analyse de sensibilité est présentée par les auteurs pour deux richesses (0,5 et 4). Celle-ci met en avant les réactions de métathèse sur le carburant, ainsi que les réactions du radical vinyle avec $O_2$. Ces réactions sont cependant sensibles pour la plupart des systèmes en condition d'oxydation. L'analyse met également en avant des réactions du cyclopentène

qui ont tendance à diminuer la réactivité en milieu riche. Cette étude permet donc de souligner l'importance de la chimie des intermédiaires cycliques. La méthyl-vinyl-cétone qui d'après la littérature est un intermédiaire important lors de la pyrolyse de la cyclohexanone n'a été observé qu'en très faible quantité lors de cette étude, ce qui montre que les voies chimiques du régime de pyrolyse sont peu compétitives en réacteur parfaitement agité.

Ce panorama permet de se rendre compte que les données relatives à la pyrolyse de la cyclopentanone et de la cyclohexanone sont nombreuses et le mécanisme de décomposition unimoléculaire relativement bien établi, comme le montre le Tableau 2-2. Les études concernant l'oxydation de ces deux composés sont plus rares et il apparaît clairement ici que des données expérimentales supplémentaires sont nécessaires pour développer et valider des modèles cinétiques utilisables dans des conditions plus réalistes, dans lesquelles se côtoient pyrolyse et oxydation.

### 2.3. La combustion des éthers

Les éthers ne diffèrent structurellement des alcanes que par la présence d'un atome d'oxygène dans la chaine carbonée. Les éthers ramifiés (Ethyl-TerButyl- Ether et Methyl-TerButyl-Ether par exemple) ont été largement utilisés comme additifs dans les essences, notamment pour leur propriétés inhibitrices du phénomène de cliquetis [94]. Ils ont à ce titre fait l'objet d'un grand nombre d'études.

Les éthers linéaires symétriques peuvent être facilement synthétisés à partir de leur alcool parent. Ainsi la condensation de deux molécules de butanol en présence d'une source de chaleur et d'un acide fort permet de produire du dibutyl-éther. Les alcools étant facilement produits à partir de la biomasse, ce processus de synthèse rend les éthers très intéressants dans le domaine des biocarburants.

Le diméthyl-éther est l'éther linéaire le plus simple et donc celui qui a été le plus étudié, tandis que très peu d'études concernant l'oxydation des éthers à chaîne plus longue sont disponibles. Cette section résume brièvement et de façon non-exhaustive les travaux de la littérature sur le diméthyl-éther. La deuxième partie de cette section est enfin consacrée au dibutyl-éther, une molécule plus complexe qui présente des propriétés intéressantes pour une application en moteur Diesel.

**Tableau 2-2 : Données de la littérature relatives à la cinétique de pyrolyse et de combustion de la cyclopentanone et de la cyclohexanone**

| Etude | Données présentées | Conditions | Dispositif | Remarques |
|---|---|---|---|---|
| 1948 – Delles et al. [83] | Identification des produits de pyrolyse, constante de vitesse globale pour la décomposition de la cyclopentanone | 805 – 854 K<br>11 – 30 Torr | Réacteur chauffé en Pyrex | Etude également de l'influence d'un ajout d'oxyde d'azote. |
| 2015 - Zaras et al. [84] | Identification des voies de décomposition de la cyclopentanone, constantes de vitesse pour ces voies | 800 – 2000 K | Calculs de chimie théorique, méthode G3B3 et théorie RRKM. | Les auteurs discutent des différences de réactivité entre cyclopentanone et cyclohexanone. |
| 2015 - Scheer et al. [85] | Identification des produits de basse température formés lors de l'oxydation à basse température de la cyclohexanone et de la cyclopentanone | 550 – 700 K<br>4 and 8 Torr | Réacteur à écoulement couplé à spéctrométrie de masse avec ionisation synchrotron | Energies de liaison calculée avec la méthode CBS-QB3 pour la cyclopentanone. Barrière d'activation également rapportée par les auteurs pour les réactions unimoléculaires des radicaux de la cyclopentanone |
| 2014 – Zaras et al. [91] | Identification des voies de décomposition unimoléculaire de la cyclohexanone – calcul des constantes de vitesse correspondantes | 800 – 2000 K | Calculs de chimie théorique, méthode G3B3. Théorie de l'état de transition | Energies de liaison de la cyclohexanone également présentées |
| 2014 – Serinyel et al. [93] | Profil d'espèces en condition d'oxydation pour la cyclohexanone | 530 – 1220 K<br>10 atm<br>$\varphi$ = 0,5/1/2<br>$\tau$ = 0,7s | Réacteur parfaitement agité | Les auteurs présentent également un mécanisme cinétique détaillé. L'accord entre simulation et données expérimentales est raisonnable. |
| 2015 - Porterfield et al. [92] | Identification des produits de pyrolyse de la cyclohexanone | 1200 K<br>100 Torr | Micro-réacteur à écoulement couplé à IRTF et spectrométrie de masse avec ionisation synchrotron | Etude qui unifie et confirme les résultats précédemment présentés dans la littérature |

### 2.3.1. Le diméthyl-éther ($CH_3OCH_3$)

Le diméthyl-éther (DME) est probablement l'un des éthers les plus étudiés, car c'est une espèce simple qui est à l'état gazeux dans les conditions normales de pression et de température.

En 1996, Dagaut et al. [95] ont étudié la cinétique d'oxydation du DME en réacteur parfaitement agité (JSR) à des températures comprises entre 800 et 1300 K et à 1 et 10 atm. Cette étude a été complétée par la suite par d'autres mesures avec des temps de passage plus long (1,0 s au lieu de 0,1 s) pour faire apparaitre la chimie de basse température du DME [96].

Un mécanisme cinétique détaillé permettant de reproduire ces données a également été proposé. D'autres études plus récentes en réacteur parfaitement agité sont disponibles et se concentrent également sur la chimie de basse température. Le Tan et al. [97] ont quantifié $H_2O_2$ et $HO_2$ par CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy) pendant l'oxydation du DME. Moshammer et al. [25] ont couplé un réacteur à un spectromètre de masse à ionisation générée par rayonnement synchrotron et ont ainsi pu détecter l'unique cetohydroperoxyde qui intervient dans la chimie de basse température du DME. Une étude expérimentale similaire a été présentée par Rodriguez et al. [98] la même année. Les auteurs proposent un mécanisme cinétique détaillé capable de reproduire la majorité des données de la littérature.

Le DME a également été étudié en réacteur à écoulement par Fischer et al. [99], Curran et al. [100], et Zhao et al. [101]. La première étude est concentrée sur la réactivité à haute température du DME et la deuxième sur sa réactivité à basse température. La troisième étude, plus récente, est centrée sur la pyrolyse et inclut des calculs de chimie théorique menés avec la méthode composite G3B3. Ces trois études confirment les résultats obtenus en JSR et soulignent l'importance de la chimie du formaldéhyde dans la cinétique de combustion du DME.

Des profils d'espèce obtenus par prélèvement dans des flammes basse pression ont également été rapportés par Zhang et al. [102] ou par McIlroy et al. [103]. Ces derniers ont utilisé le mécanisme de Curran et al. [99, 100] pour simuler avec succès leurs résultats expérimentaux. Kaiser et al. [104] ont proposé le même type de données pour des flammes DME/air à pression atmosphérique. Des mesures de vitesse laminaire de flamme de mélange DME/air sont également disponibles à pression atmosphérique [101, 105] ou à haute pression [106].

De nombreuses études en tube à choc ou en machine à compression rapide viennent finalement compléter ce panorama et ont été compilées par Li et al. [107]. Les conditions expérimentales couvertes par ces études sont variées et concernent des pressions comprises entre 1 et 40 bar et des températures entre 600 et 1600K.

Il ressort de ce bref aperçu que la réaction prédominante en condition de pyrolyse est la coupure de la liaison C-O pour donner le radical méthyl et le radical méthoxy. Le radical méthyl est également produit par β-scission du radical du DME en condition d'oxydation, en même temps que le formaldéhyde. On peut donc s'attendre à observer des aldéhydes plus lourds dans le cas de l'oxydation d'éthers longs, ainsi qu'une importante chimie des radicaux primaires de type alkyle (méthyle, éthyle, propyle etc…). La capacité du DME à produire une flamme froide suggère également que les éthers plus longs produiront une chimie de basse température importante. Ces informations pourront être vérifiées lors de l'étude de l'oxydation du dibutyl-éther, qui a été traitée dans le cadre du travail présenté ici.

### 2.3.2. Le dibutyléther ($C_4H_9OC_4H_9$)

Le dibutyléther (DBE) est un éther linéaire symétrique pouvant être synthétisé à partir du butanol, lui-même obtenu à partir du furfural. Il peut également être obtenu à partir de l'éthanol [108] et il possède un très fort indice de cétane, ce qui en fait un carburant potentiel pour les moteurs Diesel [109]. Sa densité énergétique (42,8 $MJ.kg^{-1}$) est également très proche d'un carburant conventionnel, ce qui est un atout non négligeable. Beatrice et al. [8] ont étudié la formation des suies pendant la combustion de divers carburants oxygénés en condition moteur et en condition de pyrolyse en tube à choc. Dans cette étude, les auteurs ont comparé la combustion de ces carburants oxygénés à celle du n-tétradécane, qui a servi de référence. Les résultats montrent que le dibutyl-éther forme moins de suies que le tétradécane et les auteurs attribuent cette propriété à la structure oxygénée du DBE. Les autres émissions mesurées ($NO_x$, HC et CO) sont très similaires à celles du carburant de référence. Les auteurs ont également mesuré les émissions de composés carbonylés, et expliquent que le fort indice de cétane du DBE favorise des délais d'auto-inflammation très courts limitant la tendance naturelle des oxygénés à former des aldéhydes.

Kerschgens et al. [110] ont observé que le DBE montre des délais d'auto-inflammation plus courts que ceux d'un alcane comme le n-octane. Les auteurs ont étudié la combustion de l'octanol et du dibutyléther sur un banc d'essai moteur. Les émissions de CO, NOx et HC ont été mesurées, alors que les suies n'ont été observées qu'en quantité infime.

Les résultats montrent que le DBE produit moins de monoxyde de carbone et d'HC que l'octanol et l'octane, et un niveau de $NO_x$ quasiment identique.

Wallington et al. [111] ont étudié la réaction du radical hydroxyle avec une série d'éthers à basse pression (25 à 50 Torr) dans un domaine de température compris entre 240 et 440 K. Les radicaux hydroxyles ont été générés par photodissociation UV de l'eau et la fluorescence par lampe à décharge micro-onde a été utilisée pour mesurer leur concentration. La constante de vitesse relative au DBE à 296 K rapportée par les auteurs est de $2{,}78\times10^{-11}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$. Le même type d'étude a également été réalisé par d'autres équipes, par photolyse/fluorescence [112, 113] ou en chambre atmosphérique [114-116]. Ces mesures sont en excellent accord avec l'étude de Mellouki et al. [112].

La réaction du dibutyl-éther avec l'oxygène moléculaire a été étudiée par des méthodes de chimie théorique par El Marrouni et al. [117]. Les méthodes DFT B3LYP/6-311G(d,p) et BH&HLYP/6-311G(d,p) ont été utilisées pour construire la surface d'énergie potentielle et la théorie de l'état de transition a été appliquée aux résultats pour obtenir la constante de vitesse pour chaque atome d'hydrogène et à 1000K. Les auteurs présentent aussi une corrélation entre l'indice de cétane de différents éthers et la constante de vitesse de leur réaction avec $O_2$.

Une étude plus récente d'El Rashidi et al. [118] présente également des calculs théoriques menés avec les méthodes composites CBS-QB3 et G4, et traités par la théorie de l'état de transition. Les auteurs ont calculé les constantes de vitesse des réactions d'isomérisation et de décomposition des radicaux du dibutyl-éther, ainsi que de sa réaction unimoléculaire menant au 1-butène et au butanol. Ils en concluent que les estimations des constantes de vitesse pour les éthers par analogie aux alcools ne sont pas toujours valides et que des études expérimentales ou théoriques sont nécessaires pour mieux caractériser les éthers à chaîne longue. Les constantes de vitesse des réactions de métathèse avec le radical H sont également calculées et le site d'arrachement le plus favorable est le carbone adjacent à la fonction éther.

L'unique mécanisme réactionnel décrivant la cinétique de combustion du dibutyl-éther disponible dans la littérature est celui de Cai et al. [108]. Les auteurs ont calculé les énergies de dissociation de liaison du DBE et du butanol avec les méthodes CBS-QB3 et G4. Il en ressort de remarquables similitudes entre les deux structures, qui ont permis aux auteurs de justifier une analogie entre ces deux molécules. Les constantes de vitesse utilisées pour les

réactions de métathèse sont donc adaptées d'un mécanisme du butanol de la littérature [119]. Un facteur correctif de 1,5 est appliqué aux métathèses impliquant le radical hydroxyle pour améliorer l'accord avec les données expérimentales de Mellouki et al. [112] obtenues entre 230 et 372 K et à basse pression. Le mécanisme proposé par les auteurs inclut également la chimie de basse température. Les constantes de vitesse utilisées ont été tirées de la littérature et adaptées pour tenir compte de l'influence de la fonction éther sur l'énergie des liaisons. L'énergie d'activation de la décomposition des cétohydroperoxydes a ainsi été réduite de 8 $kcal.mol^{-1}$ pour améliorer les performances du mécanisme à basse température. Le modèle a été testé sur des délais d'auto-inflammation à basse température obtenus à l'aide d'un réacteur à écoulement et sur des vitesses de flamme laminaire mesurées en flamme stabilisée sur brûleur, avec un très bon accord. Une étude comparative purement numérique a ensuite été réalisée entre le DBE, le DME, le n-octane et le butanol. Les mécanismes de Zhao et al. [101] (DME), de Sarathy et al. (n-octane [120] et butanol [119]) ont été utilisés pour cette comparaison. Les délais d'auto-inflammation à 20 atm pour ces quatre carburants ont été comparés à la stœchiométrie et pour une large gamme de température (550 – 1670 K). Les auteurs ont alors discuté de l'impact de l'atome d'oxygène au milieu de la structure du DBE et montré que celui-ci possède le délai d'auto-inflammation le plus court. Les simulations présentées dans ce travail montrent également que le DBE présente une flamme froide marquée, comparable à celle du DME.

Guan et al. [121] ont mesuré les délais d'auto-inflammation de différents mélanges DBE/$O_2$/Ar en tube à choc, pour des températures comprises entre 1100 et 1570 K et des pressions allant de 1,2 à 4 bar. Le mécanisme développé par Cai et al. [108] a ensuite été utilisé pour simuler les résultats expérimentaux, et un très bon accord global a pu être observé. Une analyse de voies réactionnelles à 1100 et 1500K montre que l'arrachement d'un hydrogène en position $\alpha$ de la fonction éther est favorable par rapport aux autres positions

Une comparaison est enfin réalisée entre le DBE, le diméthyl-éther et le diéthyl-éther. De nouvelles mesures ont été réalisées à la stoechiométrie pour ces trois carburants entre 1220 et 1540 K et à 1 atm. Ces données sont simulées avec le mécanisme de Cai et al. (DBE), de Metcalfe et al. (DME) et de Yasunaga et al. (DEE). Cette comparaison montre que la taille de l'éther à une influence sur le délai d'auto-inflammation et confirme une fois de plus la facilité que possède le DBE à s'auto-enflammer.

Le Tableau 2-3 récapitule les informations disponibles sur la cinétique de combustion du dibutyl-éther. Celles-ci sont peu abondantes et consistent essentiellement en des mesures en condition atmosphérique ou en des données globales (délais d'auto-inflammation et vitesse de flamme). Des données détaillées sont donc nécessaires pour améliorer le modèle existant et pour mieux comprendre l'oxydation du DBE.

**Tableau 2-3 : littérature relative à la cinétique de combustion du dibutyl-éther**

| Etude | Données présentées | Conditions | Dispositif/Méthode | Remarques |
|---|---|---|---|---|
| 1995 - Mellouki et al. [112] | Constante de vitesse : DBE+OH | 230 – 372 K | Cellule en Pyrex - Fluorescence induite par laser (mesure de OH) | Bon accord avec les études plus anciennes du même type. |
| 2008 - El Marrouni et al. [117] | Constantes de vitesse : métathèse par $O_2$ | - | Calculs de chimie quantique, méthode DFT | Corrélation proposée entre indice de cétane et constante de vitesse. |
| 2013 - Cai et al. [108] | Délais d'auto-inflammation<br>Vitesse de flamme | 485 – 525 K 1 atm<br>373K, 1 atm | Réacteur à écoulement laminaire<br>Bombe sphérique | Présentation d'un modèle cinétique détaillé, bon accord avec les données expérimentales |
| 2014 - Guan et al. [121] | Délais d'auto-inflammation | 1100 – 1570 K 1,2 – 4,0 bar | Tube à choc | Modèle de Cai et al. pour simuler les données, bon accord |
| 2015 - Al Rashidi et al. [118] | Constantes de vitesse : décomposition et isomérisation des radicaux, métathèse par H | - | Calculs théoriques méthodes CBS-QB3 et G4. | - |

### 2.4. La combustion des formiates

Cette section présente dans un premier temps un panorama non-exhaustif des données de la littérature concernant l'étude de la cinétique de combustion des formiates. Une deuxième partie est ensuite consacrée au formiate de butyle, un biocarburant potentiel qui est également un intermédiaire de basse température lors de l'oxydation du dibutyl-éther.

### 2.4.1. Molécule « modèle » : le formiate de méthyle ($CH_3OCHO$)

La majeure partie des données de la littérature relative aux esters est concentrée sur les ester méthyliques, qui sont communément acceptés et connus en tant que biodiesel. Il y a donc eu peu d'études portant sur l'oxydation des autres types d'esters, comme les formiates. Le formiate de méthyle est considéré comme un modèle de biodiesel simple et il est donc le plus étudié. Les données expérimentales relatives à sa cinétique de combustion sont relativement récentes. La plupart de ces études ont été faites en tube à choc : Ren et al. [122, 123] ont étudié la pyrolyse du formiate de méthyle à l'aide de différents diagnostics optiques et Peukert et al. [124] ont mesuré la constante de vitesse de sa réaction avec les atomes d'hydrogène. Enfin, Lam et al. [125] ont mesuré la constante de vitesse de la réaction formiate de méthyle + OH.

Un réacteur à écoulement a également été utilisé par Alzueta et al. [126] pour étudier l'oxydation du formiate de méthyle ainsi que ses interactions chimiques avec NO. Dooley et al. [127, 128] ont publié une étude en flamme basse pression, des délais d'auto-inflammation et proposé un mécanisme cinétique détaillé pour en simuler l'oxydation. Enfin, d'autres études en flamme sont également disponibles [129-131]. L'ensemble de ces travaux s'accorde sur l'importance de la réaction moléculaire du formiate de méthyle qui produit du méthanol et du monoxyde de carbone. Ce chemin réactionnel est en effet la voie de consommation majeure du formiate de méthyle en flamme et elle est suffisamment importante pour entrer en compétition avec les réactions d'arrachement d'atomes d'hydrogène dans les conditions de température plus faibles rencontrées en réacteur.

Quelques travaux de chimie théorique peuvent également être trouvés dans la littérature et concernent la décomposition unimoléculaire du formiate de méthyle [132], sa réaction avec les radicaux OH [133, 134], H, $CH_3$ [134, 135] et $HO_2$ [134].

Les travaux sur ce carburant modèle mettent donc en avant la réaction moléculaire qui libère le monoxyde de carbone, en compétition avec les réactions d'oxydation. Ces informations doivent cependant être prises avec précaution dans le cas de formiates plus lourds, car une chaîne carbonée plus longue pourrait permettre de favoriser les réactions d'oxydation. Le formiate de butyle est un bon candidat pour tester cette hypothèse grâce à sa chaîne à quatre atomes de carbone. Cette même chaîne est également susceptible de déclencher d'autres réactions moléculaires typiques des esters, qui produisent des composés insaturés et des acides [136]. D'un point de vue fondamental, cette molécule offre donc une

bonne opportunité pour étudier une compétition entre les voies d'oxydation et les réactions moléculaires.

### 2.4.2. Le formiate de butyle

Le formiate de butyle a été identifié par le cluster d'Excellence de l'Université d'Aachen comme un biocarburant potentiel [137]. Il fait également partie des espèces de grande taille qui peuvent être produites par l'oxydation de basse température du dibutyl-éther.

L'étude pionnière relative à sa chimie en phase gazeuse est celle de Wallington et al. [138], qui en 1988 ont mesuré la constante de vitesse de l'arrachement d'un hydrogène par le radical hydroxyle sur une série d'esters. La mesure est réalisée dans une cellule en Pyrex et le radical hydroxyle est produit par photolyse flash de l'eau. La quantité de radicaux hydroxyle est suivie par fluorescence et les expériences ont été menées entre 240 et 440K, à des pressions allant de 25 à 50 Torr. La constante de vitesse totale pour la réaction avec le formiate de butyle mesurée à 296 K est de $(3,12 \pm 0,33) \times 10^{-12}$ $cm^3.molecule^{-1}.s^{-1}$.

Une technique similaire a été utilisée neuf ans plus tard par Le Calvé et al. [139], mais les auteurs ont également étudié la dépendance en température de la réaction entre 253 et 371K. Les mesures ainsi réalisées montrent une très faible dépendance en température dans le domaine considéré et constante de vitesse moyenne de $3,57 \times 10^{-12}$ $cm^3.molecule^{-1}.s^{-1}$, en bon accord avec les mesures de Wallington et al. [138].

En 2013, Kopp et al. [140] ont étudié les réactions d'arrachement d'hydrogène par les radicaux H et $HO_2$ sur le formiate de butyle par des méthodes de chimie théorique. Dix états de transition ont été optimisés par la méthode B3LYP couplée à une base triple zéta. Les calculs d'énergie ont ensuite été réalisés avec la méthode hybride B2KPLYP/aug-cc-pvtz. Les résultats ont été comparés à des calculs similaires pour le formiate de méthyle, le formiate d'éthyle, le n-butane et le butanol. L'arrachement de l'hydrogène aldéhydique du formiate de butyle par le radical H est beaucoup plus lent que pour le formiate d'éthyle, mais il est comparable au cas du formiate de méthyle. Dans le cas d'un arrachement par $HO_2$, ce même hydrogène aldéhydique présente une constante de vitesse plus élévée que les autres sites, sur tout le domaine de température. Cette constante est également plus élevée que pour les autres formiates présentés dans cette étude. Enfin, les auteurs montrent que toutes les constantes de vitesse calculées pour le formiate de butyle sont bien plus faibles que les constantes de vitesse pour le butane et conseillent la prudence en cas d'utilisation d'analogies.

La même année, Vranckx et al. [137] ont étudié l'oxydation du formiate de butyle en machine à compression rapide et en tube à choc. Les délais d'auto-inflammation d'un mélange stœchiométrique ont été mesurés à 20 et 90 bar, pour des températures comprises entre 646 et 1205 K. Une réactivité à basse température a pu être observée. Les vitesses de flamme laminaire du formiate de butyle ont aussi été mesurées en bombe sphérique et avec une température initiale de 373K. Enfin, un mécanisme cinétique détaillé a été produit et permet de reproduire de façon raisonnable les données expérimentales présentées par les auteurs. Les constantes de vitesse utilisées pour la chimie de haute température du formiate de butyle ont été estimées par analogie avec le formiate d'éthyle [131] et le n-butanol [119]. Les constantes de vitesse calculées par Kopp et al. [140] pour les métathèses avec $HO_2$ et H ont également été adoptées. La chimie de basse température est quant à elle basée sur les travaux de Sarathy et al. sur le n-butanol [119], et sur une étude de l'oxydation du formiate de méthyle publiée par Dooley et al. [128]. Les énergies de liaison du formiate de butyle sont également présentées par les auteurs et sont le fruit d'un calcul avec la méthode composite CBS-QB3. Ces calculs montrent que les liaisons C-H du formiate de butyle sont toutes comparables entre elles (aux alentours de 98 kcal.mol$^{-1}$), la liaison la plus faible étant située sur le site secondaire en $\alpha$ du groupement ester. Les atomes d'hydrogène liés au carbone primaire de la structure sont les plus difficiles à arracher. Le Tableau 2-4 résume l'ensemble de ces informations.

Très peu d'études sont disponibles sur la cinétique de combustion de formiates comme le formiate de butyle, qui est pourtant un biocarburant potentiel. Celui-ci a donc été étudié dans le cadre de ce travail de thèse et les résultats de cette étude sont détaillés dans la suite de ce manuscrit.

**Tableau 2-4 : Données de la littérature relative à l'oxydation du formiate de butyle**

| Etude | Données présentées | Conditions | Dispositif | Remarques |
|---|---|---|---|---|
| 1988 – Wallington et al. [138] | Constante de vitesse : métathèse par OH | 296K<br>25 à 50 Torr | Cellule en Pyrex couplée à un diagnostic optique | Données présentées pour 18 esters |
| 1997 – Le Calvé et al. [139] | Constante de vitesse : métathèse par OH | 253 - 371K<br>25 à 50 Torr | Cellule en Pyrex couplée à un diagnostic optique | Mesure également pour les formiates plus petits (methyle, ethyle et propyle) |
| 2013 – Vranckx et al. [137] | Délais d'auto-inflammation<br><br>Vitesse laminaire de flamme | 846 – 1205K<br>20 et 90 bar<br><br>373K – 10 bar | Tube à choc, machine à compression rapide et bombe sphérique | Un mécanisme cinétique détaillé incluant la chimie de basse température est présenté et utilisé pour simuler les données |
| 2013 – Kopp et al. [140] | Constantes de vitesse : métathèse par H par $HO_2$ | 600 – 2000K | Calculs de chimie théorique, méthode B3LYP/TZVP optimisation et calcul d'énergie avec B2KPLYP/aug-cc-pvtz | Comparaison avec d'autres formiates, le butane et le butanol. |

### 2.5. L'oxydation de carburants plus complexes : les lévulinates

Les lévulinates sont une famille de composés qui font intervenir une fonction ester et une fonction cétone au sein de la même structure. Ils peuvent être synthétisés à partir de la plateforme acide lévulinique via une réaction d'estérification. Cette famille de composés suscite un vif intérêt industriel, comme le montrent les nombreux brevets qui ont été déposés par les compagnies pétrolières [15-22]. Les propriétés ainsi rapportées et attribuées aux lévulinates sont une réduction de la formation de polluants tels que les suies ou les NOx, de meilleures capacités lubrifiantes ou encore une élévation de l'indice de cétane du carburant dans lequel le lévulinate est incorporé.

Outre les brevets, quelques études centrées sur l'optimisation des voies de synthèse des lévulinates ainsi que deux études relatives à leur oxydation en condition moteur sont disponibles [141, 142]. Elles rapportent les performances d'un mélange lévulinate/diesel en conditions moteur et les conclusions sont similaires à celles présentées dans les brevets. Les

auteurs soulignent également une augmentation des émissions d'hydrocarbures imbrûlés et de monoxyde de carbone.

En plus de leur intérêt pratique, ces carburants offrent une opportunité pour étudier l'influence de deux fonctions oxygénées dans une même structure. Le lévulinate de méthyle, qui est le représentant le plus léger de cette famille, et donc le plus simple, a été choisi pour conclure cette étude.

## 2.6. Conclusion

Cette étude bibliographique montre que peu d'informations sont disponibles concernant les carburants choisis pour ce travail. La butanone est le composé le plus étudié, mais les études disponibles se concentrent essentiellement sur des données globales comme les délais d'auto-inflammation ou les vitesses de flamme. Il est donc indispensable d'obtenir des informations relatives aux intermédiaires formés lors de son oxydation. Des expériences en réacteur auto-agité permettront de combler ce manque, et de réaliser des comparaisons avec les simulations obtenues avec les différents mécanismes de la littérature. Un mécanisme cinétique détaillé sera par la suite développé à l'aide de ces nouvelles données. Les études relatives à l'oxydation des cétones cycliques sont quasiment inexistantes dans la littérature. Ce travail représente donc la première étude expérimentale sur l'oxydation de la cyclohexanone et de la cyclopentanone. L'étude de ces molécules permettra d'observer l'effet du groupement cétone sur la cinétique des réactions chimiques impliquées dans leur oxydation.

Les études sur le dibutyl-éther disponibles dans la littérature se concentrent également sur des délais d'auto-inflammation. Ces études sont soutenues par des calculs de chimie quantique, mais il ressort de cette étude bibliographique que des profils d'espèces en réacteur parfaitement agité permettraient de mieux comprendre les phénomènes qui entrent en jeu lors de l'oxydation du DBE, notamment en régime de basse température. Des conclusions similaires peuvent être apportées vis-à-vis du formiate de butyle.

Enfin, la littérature relative aux lévulinates se concentre sur les procédés de synthèse, et aucune étude expérimentale liée à leur oxydation n'est pour l'instant disponible pour ces composés. Ce travail a donc pour objectif d'apporter de nouvelles informations pour la cinétique d'oxydation de ces carburants potentiels.

# 3. Approches de chimie théorique

3.1. Généralités ..... 44
*3.1.1. Description d'un système : l'utilisation des bases ..... 44*
3.1.1.1. Les bases de Slater ..... 46
3.1.1.2. Les bases à valence séparée ..... 46
3.1.1.3. Polarisation et interactions longue distance ..... 46
3.1.1.4. Les bases à corrélation consistante ..... 47
*3.1.2. Les méthodes de résolution ..... 48*
3.1.2.1. Méthodes ab initio ..... 48
3.1.2.2. Méthodes des fonctionnelles de densités électroniques (DFT) ..... 49
*3.1.3. Les méthodes composites ..... 50*
*3.1.4. Le choix d'un couple méthode/base: une histoire de compromis ..... 51*
3.2. Calcul de propriétés physico-chimiques ..... 51
*3.2.1. Données thermodynamiques ..... 51*
3.2.1.1. Réactions isodesmiques ..... 52
3.2.1.2. Schéma d'atomisation ..... 53
*3.2.2. Energies de liaison ..... 54*
3.3. Calculs de constantes de vitesse ..... 55
*3.3.1. La théorie de l'état de transition ..... 55*
*3.3.2. Particularités : l'effet tunnel et les complexes ..... 56*
3.3.2.1. L'effet tunnel ..... 56
3.3.2.2. Les complexes ..... 57
*3.3.3. Effet de pression : la théorie Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM) ..... 58*
3.3.3.1. Concept ..... 58
3.3.3.2. Equation maitresse de transfert d'énergie collisionnelle ..... 60

Les calculs *ab initio* représentent un outil puissant qui permet d'accéder à des paramètres difficilement mesurables comme des données thermodynamiques, des énergies de liaison ou encore des constantes de vitesse. Les méthodes *ab initio* (à partir des premiers principes) ont pour objectif la résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire non relativiste :

$$H\psi = E\psi$$

Où H est l'opérateur hamiltonien, ψ, la fonction d'onde et E, l'énergie. La résolution analytique de cette équation n'est possible que dans le cas de l'atome d'hydrogène et on a donc recours à des approximations pour simplifier les calculs. On travaille ainsi en régime stationnaire et dans le cadre de l'approximation de Born Oppenheimer. Les noyaux des atomes, beaucoup plus lourds, et donc plus lents que les électrons, sont considérés comme fixes. Cette approximation est fondamentale et permet de réduire grandement le coût des calculs. Les différentes techniques de résolution intégrées dans les codes commerciaux impliquent ensuite d'autres approximations qui dépendent de la méthode utilisée. Tous les calculs de ce travail ont été menés avec le code commercial Gaussian09 [143] développé par Gaussian Inc. Cette section a pour ambition d'expliquer les concepts liés à la chimie théorique de façon « pratique », sans se concentrer sur les aspects mathématiques mis en jeu.

## 3.1. Généralités

Pour résoudre un problème de chimie théorique, il est nécessaire de choisir une méthode de résolution et une base. La méthode de résolution mettra en jeu des approximations plus ou moins importantes permettant de résoudre l'équation de Schrödinger. La base est quant à elle un ensemble de fonctions mathématiques qui servent à décrire le système à étudier.

Une fois la stratégie de calcul (choix de la méthode et de la base) mise en place, la procédure de calcul suit en général trois étapes :

- Optimisation de la géométrie du système à étudier : le code de calcul va procéder par itérations pour trouver la structure de plus basse en énergie, donc la plus stable.
- Analyse vibrationnelle : les différentes fréquences de vibration de la structure sont calculées puis utilisées pour obtenir certaines données thermodynamiques.
- Calcul d'énergie : le code calcule la fonction d'onde et la densité de charge du système pour en obtenir l'énergie.

### 3.1.1. Description d'un système : l'utilisation des bases

Lors d'un calcul de chimie théorique, on utilise des combinaisons de fonction mathématiques pour décrire la probabilité de trouver un électron en un point de l'espace. Ces fonctions peuvent être de type Slater ou de type Gaussiennes. Les premières ont été initialement utilisées car elles sont très similaires à celles de l'atome d'hydrogène, qui elles

peuvent être dérivées de façon analytique à partir de l'équation de Schrödinger. Les fonctions Gaussiennes ont été proposées en 1950 par Boys [144] et sont majoritairement utilisées car elles permettent de fortement réduire le coût du calcul grâce à leurs propriétés mathématiques. Elles sont cependant moins « réalistes » que les fonctions de Slater et il est nécessaire de combiner plusieurs gaussiennes pour obtenir une représentation similaire.

Les fonctions de type Slater sont de la forme :

$$\emptyset^{STO}(x,y,z) = Nx^a y^b z^c \exp(-\zeta r)$$

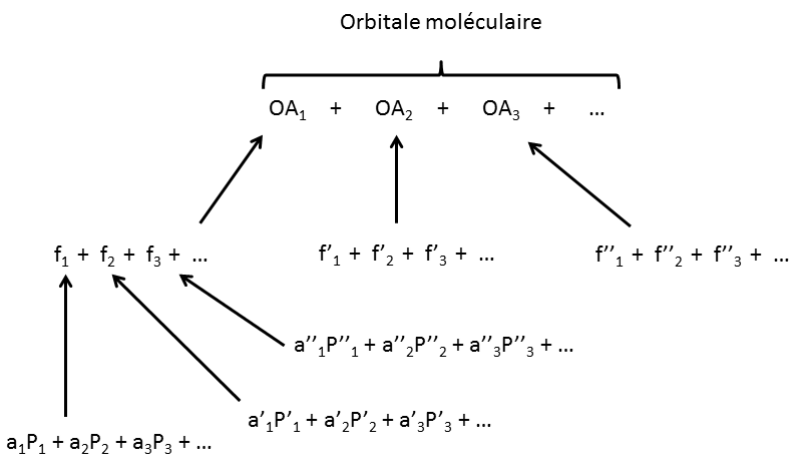
Tandis que les fonctions de type Gaussiennes sont de la forme :

$$\emptyset^{GTO}(x,y,z) = Nx^a y^b z^c \exp(-\zeta r^2)$$

Où :

- x, y, et z les coordonnées spatiales
- N une constante de normalisation
- a, b, c sont liés au moment angulaire
- $\zeta$ contrôle la largeur de l'orbitale
- $r$ la distance au noyau

Lors d'un calcul, l'orbitale moléculaire du système à étudier est définie comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques de chaque atome qui le compose. Il s'agit de la LCAO (Linear Combination of Atomic Orbital). Les orbitales atomiques (OA) sont quant à elles décrites par une combinaison linéaire de fonctions (f), elles même composées de gaussiennes que l'on appelle « primitives » (P). Cette organisation hiérarchique peut être schématisée de la façon suivante :



Une base décrit le nombre de fonctions et la façon dont doivent être combinées les différentes primitives de chaque fonction. Elle indique le paramètre $\zeta$ pour chaque primitive, et les facteurs $a_i$ à utiliser pour les combiner. Une base plus complète implique un nombre de fonctions plus important et donc un coût de calcul plus élevé.

#### *3.1.1.1. Les bases de Slater*

Les bases de type Slater STOnG sont appelées « bases minimales ». Elles attribuent une seule fonction composée de n primitive gaussiennes à chaque orbitale sans distinction entre les électrons de cœur et les électrons de valence. Elles ne permettent qu'une description assez grossière du système et peuvent être utilisées pour établir une géométrie préliminaire.

#### *3.1.1.2. Les bases à valence séparée*

Comme les phénomènes chimiques font intervenir des interactions entre les électrons externes du système étudié, il est possible d'obtenir une meilleure description du système en attribuant plusieurs fonctions aux orbitales de valence. On parle de base double zéta (ou double précision) lorsque deux fonctions sont attribuées par orbitale, triple zéta si trois fonctions sont attribuées et ainsi de suite. On a alors des bases dites à valence séparée (« split valence »).

Les premières bases à valence séparées ont été proposées par Pople et sont notées sous la forme d'une série de chiffres de type A-BCDg. Le premier terme (A) indique le nombre de fonctions utilisées pour décrire les orbitales de cœur. Les termes BCD indiquent ici une base triple précision, dans laquelle les orbitales de valence sont décrites par trois fonctions constituées de B, C et D gaussiennes primitives. Dans le cas d'une base 6-311g par exemple, une fonction composée de six primitives gaussiennes est utilisée pour décrire les orbitales de cœur et une combinaison de trois fonctions constituées respectivement de 3, 1 et 1 primitives gaussiennes pour les orbitales de valence.

#### *3.1.1.3. Polarisation et interactions longue distance*

Dans le cas de liaisons chimiques hétéroatomiques, comme une liaison O-H par exemple, des effets importants liés à la polarisation peuvent avoir lieu : l'atome d'oxygène tend à attirer vers lui l'électron de l'atome d'hydrogène. Une base simple n'est pas capable de rendre compte de ce phénomène car elle n'est pas assez flexible. Il faut alors ajouter des fonctions de polarisation : dans le cas de l'hydrogène par exemple, dont l'électron est situé dans une couche s, l'ajout de fonction polarisée va permettre de considérer une couche

supérieure d'un point de vue énergétique (une couche p). Cet ajout permet de prendre en compte la déformation des nuages électroniques induite par des différences d'électronégativité entre les deux atomes constituant une liaison chimique et donne ainsi plus de flexibilité pour décrire le système. Ces fonctions sont accessibles en ajoutant un astérisque lors de la déclaration de la base, dans le cas des bases de Pople, e. g. 6-31g*.

Il est également possible d'ajouter des fonctions de diffusion qui rendront compte des interactions longue distance comme les liaisons hydrogène. Ces fonctions sont accessibles via l'utilisation du « + » dans le cas des orbitales de Pople (e. g. 6-31+g). Les fonctions gaussiennes ont en effet pour défaut de sous-estimer la distribution lorsque la distance au noyau devient importante. Les fonctions de diffusion sont des gaussiennes dont le $\zeta$ est faible et qui sont donc plus « larges ». Leur ajout permet de mieux représenter le comportement des électrons qui sont éloignés du noyau atomique.

#### *3.1.1.4. Les bases à corrélation consistante*

Plus récemment, Dunning a proposé d'autres bases polarisées dites à corrélation consistante. Elles sont notées cc-pVXZ, où X représente le nombre de fonctions employées pour décrire les électrons de valence (zéta). Ces bases incluent de plus en plus de fonction de polarisation à mesure que le nombre de zéta augmente. Des fonctions de diffusion peuvent y être ajoutées via le préfixe « aug-». Ces bases ont été conçues pour converger vers une limite que l'on appelle limite de base complète (CBS pour Complete Basis Set) à mesure que leur taille augmente. Cette convergence est illustrée par la Figure 3.1 dans le cas du dihydrogène. Les calculs ont étés menés avec la méthode CCSD(T) couplées aux bases cc-pVXZ où X est compris entre 2 et 6. Le temps de calcul est cent fois plus élevé dans le cas du calcul 6Z que dans le cas du 2Z.

Des schémas d'extrapolation sont également disponibles dans la littérature et permettent d'obtenir l'énergie CBS à partir de l'énergie obtenue avec les bases DZ/TZ ou DZ/TZ/QZ par exemple. Ces schémas consistent en des expressions mathématiques supposées modéliser la décroissance observée sur la figure précédente et se basent sur la consistance en corrélation proposées par les bases de Dunning. Il suffit donc de calculer deux ou trois points et d'utiliser cette relation mathématique pour extrapoler les données qui pourraient être obtenues avec une base complète.

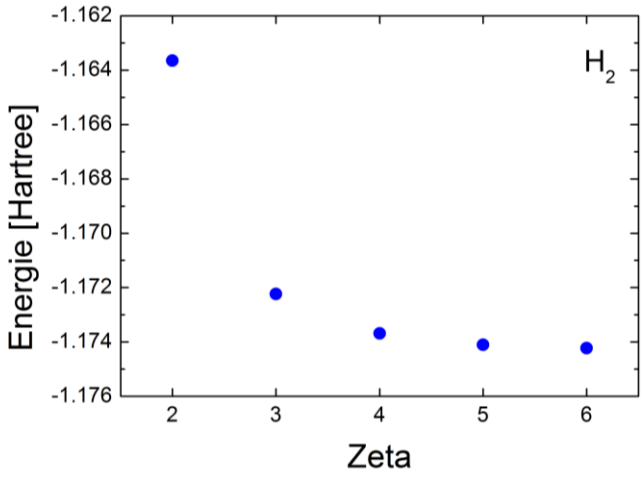



**Figure 3.1 : Evolution de l'énergie obtenue avec la méthode CCSD(T) et différentes bases à corrélation consistante polarisée dans le cas du dihydrogène.**

Un bon exemple de schéma d'extrapolation est celui de Truhlar [145]. Ce schéma suit une loi mathématique de la forme :

$$E_X = E_\infty + \frac{A}{(X+1)^n}$$

Avec $E_X$, l'énergie obtenue avec un calcul en X zéta, X le nombre de zéta et n un paramètre optimisé pour la méthode CCSD(T). L'approche de Truhlar considère que l'énergie Hartree Fock et l'énergie de corrélation électronique convergent différemment et elles sont donc traitées séparément. Le paramètre n proposé est ainsi légèrement différent pour les deux types d'énergie.

Ce type d'extrapolation permet de limiter les ressources mises en jeu, car le coût du calcul évolue de façon exponentielle lorsque le nombre de fonctions utilisées pour décrire les électrons de valence augmente, pour un gain en précision parfois faible.

### 3.1.2. Les méthodes de résolution

#### *3.1.2.1. Méthodes ab initio*

La méthode Hartree-Fock est une méthode de résolution approximative de l'équation de Schrödinger. Elle considère que chaque particule est indépendante et évolue dans un

champ moyen. La méthode Hartree-Fock représente la base de la chimie théorique moderne et de nombreuses méthodes plus sophistiquées s'appuient dessus.

Les méthodes post-Hartree-Fock sont plus rigoureuses car elles prennent en compte les répulsions entre les électrons, alors que celles-ci sont seulement moyennées dans le cas de la méthode Hartree Fock. Le traitement de ces interactions que l'on appelle corrélation électronique permet d'obtenir de meilleurs résultats mais entraine également un coût en ressources supplémentaire. L'énergie obtenue à la fin du calcul est la somme de l'énergie obtenue avec la méthode Hartree-Fock et de la correction en énergie liée au traitement de la corrélation électronique. Les méthodes post Hartree Fock classiques sont les méthodes de perturbation Møller Plesset (MPn), les méthodes du cluster couplé (CCSD, CCSD(T)…) et les méthodes d'interaction de configuration quadratique (QCISD, QCISD(T)…).

#### *3.1.2.2. Méthodes des fonctionnelles de densités électroniques (DFT)*

Les méthodes *ab initio* sont basées sur les fonctions d'ondes qui associent quatre variables à chaque électron (une variable de spin et trois variables qui décrivent les coordonnées spatiales). Il est donc question de 4n variables pour une molécule possédant n électrons. Les méthodes de DFT sont basées sur la densité électronique ou densité de charge. Il s'agit de la probabilité de trouver un électron dans un volume précis, centré sur les coordonnées d'espace x, y et z. Quelle que soit la taille du système, la densité électronique reste donc dépendante de trois variables uniquement, ce qui explique le cout réduit des méthodes DFT par rapport aux méthodes *ab initio* [146]. Les méthodes DFT prennent en compte la corrélation électronique, mais la précision de la correction dépend de la méthode utilisée. Les méthodes les plus anciennes sont basées sur la LDA (Local Density Approximation) et considèrent un gaz d'électron uniforme. Les résultats obtenus ne sont pas très précis car la densité électronique varie en fait énormément d'un endroit à l'autre. Les méthodes plus modernes considèrent des gradients de densité (generalized gradient approximation, GGA). Il existe enfin des méthodes plus sophistiquées dites « hybrides », dont la corrélation est un mélange entre l'approximation GGA et un terme calculé à partir de la théorie Hartree-Fock. La méthode hybride la plus populaire est la méthode B3LYP [147].

Les méthodes DFT peuvent donner dans certains domaines des résultats similaires à ceux obtenus avec des méthodes *ab initio*, notamment pour l'optimisation de géométries. Les interactions faibles de type Van Der Waals sont cependant mal prises en compte par certaines méthodes DFT [148, 149].

### 3.1.3. Les méthodes composites

Les méthodes composites combinent plusieurs méthodes et permettent en général d'obtenir des résultats proches de ceux obtenus avec des méthodes *ab initio* de haut niveau pour un coût réduit. Les deux familles de méthodes composites les plus utilisées en combustion sont les méthodes Gaussian n (Gn, n = 2 – 4) et les méthodes de bases complètes (CBS-QB3, CBS-APNO).

La démarche de ces méthodes consiste à réaliser un calcul d'énergie avec une méthode élevée (CCSD(T) ou QCISD(T) par exemple) avec une petite base et à réaliser ensuite des calculs avec des méthodes plus modestes mais combinées avec des bases très grandes. Ces calculs permettent d'obtenir des corrections à appliquer au calcul d'énergie initial. Les méthodes CBS-QB3 et G3B3 sont les méthodes les plus couramment rencontrées :

- La méthode G3B3 [150] est composée de six étapes :

L'optimisation de la géométrie et le calcul des fréquences de vibration sont réalisés avec la méthode B3LYP associée à la base 6-31g(d). Une série de calculs d'énergie est ensuite réalisée aux niveaux de théorie QCISD(T)/6-31g(d), MP4/6-31+g(d), MP4/6-31g(2df,p) et MP2/G3Large. Les trois dernières étapes permettent de calculer des corrections qui seront appliquées à l'énergie obtenue par la méthode MP4/6-31g(d) (implémentée dans la méthode QCISD(T)/6-31g(d)), pour prendre en compte les contributions des fonctions de diffusion, d'une polarisation plus importante et d'une base plus grande respectivement. Une dernière correction empirique est enfin ajoutée.

- La méthode CBS-QB3 [151, 152] est réalisée en cinq étapes :

L'optimisation de la géométrie et l'analyse vibrationnelle sont d'abord menées via la méthode B3LYP/6-311G(2d,d,p). Deux calculs d'énergie sont ensuite réalisés aux niveaux de théorie CCSD(T)/6-31+G* et MP4(SDQ)/6-31+G(d(f),p). Une dernière étape consiste en un calcul d'énergie avec la méthode MP2 couplée à la base 6-311+G(3d2f,2df,2p), suivi d'une extrapolation pour corriger les erreurs dues à l'utilisation d'une base finie.

Les méthodes composites ont été conçues de façon à pouvoir obtenir la « précision chimique », qui correspond à une erreur maximale de 1 $kcal.mol^{-1}$. Il existe cependant d'autres méthodes, extrêmement couteuses mais dont l'objectif est d'obtenir une précision supérieure à la précision chimique. On peut par exemple citer les méthodes Weizmann ($W_n$) qui permettent d'obtenir une précision inférieure à 1 $kJ.mol^{-1}$.

### 3.1.4. Le choix d'un couple méthode/base: une histoire de compromis

S'il est tentant d'avoir recours à ce qu'il se fait de mieux pour résoudre un problème, il faut également savoir prendre en compte le coût en ressources et garder en vue les objectifs à atteindre. Le choix d'un couple méthode/base doit donc se faire en fonction des spécificités du système à étudier, des grandeurs physiques que l'on cherche à calculer et surtout du temps disponible pour réaliser les calculs. L'étape d'optimisation de géométrie est en général relativement chronophage avec des méthodes *ab initio* post Hartree-Fock, ce qui explique le succès de méthodes composites basées sur de la DFT telles que la méthode CBS-QB3. Il peut cependant être nécessaire d'avoir recours à des méthodes plus sophistiquées comme par exemple lorsque la réaction étudiée implique la formation de complexes de Van der Waals. Enfin, le temps nécessaire aux calculs d'énergie peut être réduit en ayant recours à des bases corrélées et à des extrapolations ou via des schémas composites plus complexes tels que le schéma G3.

## 3.2. Calcul de propriétés physico-chimiques

### 3.2.1. Données thermodynamiques

Les calculs de chimie théorique permettent d'obtenir des quantités physiques utiles dans le cadre de l'étude d'une cinétique de combustion. On peut ainsi calculer une capacité calorifique à volume constant, l'entropie ou l'enthalpie de formation d'un réactif ou d'un produit. Les deux premiers paramètres sont automatiquement calculés à 298,15K par le code de calcul Gaussian à l'aide des équations [153]:

$$S = R\left(ln(q_t q_e q_r q_v e) + T\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V\right)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{N,V}$$

Avec :

- S, l'entropie
- R, la constante des gaz parfaits
- T, la température
- $C_v$, la capacité calorifique à volume constant

- $q_t$, la fonction de partition de translation
- $q_e$, la fonction de partition électronique
- $q_r$, la fonction de partition rotationnelle
- $q_v$, la fonction de partition vibrationnelle
- q, la fonction de partition totale
- E, l'énergie interne du système

L'énergie interne du système est également calculée via l'équation :

$$E = RT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V$$

Le calcul de l'enthalpie de formation d'une espèce est moins direct et peut être réalisé via deux approches différentes : soit par le biais de réactions isodesmiques, soit par un schéma d'atomisation.

#### *3.2.1.1. Réactions isodesmiques*

Le terme « isodesmique » est un mot d'origine grecque signifiant « liaisons égales ». Une telle réaction est donc une réaction dont les réactifs et les produits possèdent les mêmes types de liaisons et en même nombre. Une réaction isodesmique n'a pas nécessairement de réalité physique, il s'agit simplement d'un artifice de calcul [146]. La réaction suivante en est un bon exemple :

$$C_2H_6 + C_3H_6 \rightarrow C_2H_4 + C_3H_8$$

Dans le cas présent, on dénombre deux liaisons C-C simples, une liaison C-C double et douze liaisons C-H du côté des réactifs comme du côté des produits. L'enthalpie de cette réaction $\Delta_r H$ peut-être écrite comme :

$$\Delta_r H = \Delta_f H(C_2H_4) + \Delta_f H(C_3H_8) - \Delta_f H(C_2H_6) - \Delta_f H(C_3H_6)$$

Avec $\Delta_f H$ les enthalpies de formation des différentes espèces. Cette enthalpie de réaction peut également être exprimée par rapport aux enthalpies calculées par Gaussian ($H$) pour chaque espèce. On a donc :

$$\begin{aligned}\Delta_r H &= \Delta_f H(C_2H_4) + \Delta_f H(C_3H_8) - \Delta_f H(C_2H_6) - \Delta_f H(C_3H_6)\\ &= H(C_2H_4) + H(C_3H_8) - H(C_2H_6) - H(C_3H_6)\end{aligned}$$

**Tableau 3-1: Enthalpies de formation (base de donnée du NIST [154]) et enthalpies calculées avec la méthode G3B3 pour l'éthane, l'éthylène, le propane, le propène et leurs atomes constitutifs.**

| Espèce | $\Delta_f H$ (expérimental) kJ.mol$^{-1}$ | H (calculé, G3B3) Hartree |
|---|---|---|
| $C_2H_6$ | -84,0±0,4 | -79,720451 |
| $C_3H_6$ | 20,4 | -117,779801 |
| $C_3H_8$ | -104,7±0,5 | -118,990724 |
| $C_2H_4$ | 52,4±0,5 | -78,505312 |
| $C(^3P)$ | 716,68 | -37,826092 |
| H | 218,0 | -0,498727 |

En connaissant les valeurs expérimentales des enthalpies de formation de trois des quatre espèces, on peut remonter à celle de la dernière. Le Tableau 3-1 résume des données expérimentales et calculées dans le cas de la réaction donnée précédemment en exemple. Si on souhaite calculer l'enthalpie de formation de l'éthylène, on aura donc :

$\Delta_f H(C_2H_4) = 2625.5 \times \left(H(C_2H_4) + H(C_3H_8) - H(C_2H_6) - H(C_3H_6)\right) - \Delta_f H(C_3H_8) + \Delta_f H(C_2H_6) + \Delta_f H(C_3H_6) = 52{,}18$ kJ.mol$^{-1}$.

On obtient ainsi un résultat très proche de la valeur expérimentale (52,4 kJ.mol$^{-1}$)

Les réactions isodesmiques permettent de compenser les erreurs systématiques induites par la méthode de calcul utilisée, mais il est parfois difficile de trouver une réaction adaptée pour un système donné. Cette démarche nécessite également de disposer de données expérimentales fiables pour obtenir le résultat souhaité. La démarche classique consiste à utiliser plusieurs réactions et à moyenner les résultats pour minimiser les erreurs.

#### *3.2.1.2. Schéma d'atomisation*

Cette stratégie est basée sur la réaction qui transforme une espèce en ses atomes constitutifs. Dans le cas de l'éthylène, on aura donc :

$$C_2H_4 \rightarrow 2C + 4H$$

De la même façon que dans le cas d'une réaction isodesmique, on peut écrire :

$$\Delta_r H = 2\Delta_f H(C) + 4\Delta_f H(H) - \Delta_f H(C_2H_4) = 2H(C) + 4H(H) - H(C_2H_4)$$

D'où :

$\Delta_f H(C_2H_4) = 2\Delta_f H(C) + 4\Delta_f H(H) - 2625.5 \times \left(2H(C) + 4H(H) - H(C_2H_4)\right)$
$= 52{,}10$ kJ.mol$^{-1}$.

Ce schéma fonctionne bien dans le cas simple de l'éthylène, mais des écarts plus importants peuvent être observés avec des systèmes plus complexes. Il devient alors nécessaire d'ajouter des corrections empiriques propres à chaque type de liaison rompue. Ces corrections sont obtenues par comparaison avec des bases de données expérimentales et sont liées à chaque niveau de théorie.

Les données thermodynamiques calculées dans le cadre de cette thèse ont été obtenues via le code de calcul Cantherm [155], développé par le MIT. Ce code est basé sur le schéma d'atomisation et intègre des corrections pour tous les types de liaisons susceptibles d'être rencontrés dans ce travail. Le calcul est basé sur les fichiers « .out » de Gaussian, et l'entropie, l'enthalpie de formation et la capacité calorifique à pression constante sont calculées sur le domaine de température demandé par l'utilisateur. Ces données peuvent ensuite être utilisées pour générer un polynôme au format NASA qui pourra être implémenté dans une simulation avec les différents modules de Chemkin. Ces modules ainsi que le formalisme utilisé seront traités plus en détails dans la suite de ce manuscrit.

### 3.2.2. Energies de liaison

L'énergie d'une liaison est l'énergie à apporter afin de la rompre pour former deux fragments. En d'autres termes, il s'agit de l'enthalpie de la réaction de rupture homolytique de la liaison exprimée à 298K :

$$AB \xrightarrow{\Delta H_{298}} A + B$$

L'énergie de liaison peut donc être exprimée en fonction de l'enthalpie de formation des réactifs et des produits ($\Delta_f H_{298}$) par :

$$E = \Delta_r H_{298} = \Delta_f H_{298}(A) + \Delta_f H_{298}(B) - \Delta_f H_{298}(AB)$$

Cette donnée fournit des informations intéressantes dans la mesure où elle permet de réaliser des corrélations entre structure et réactivité : une liaison faible se brisera plus

facilement qu'une liaison forte. Ceci est illustré par la Figure 3.2 : il sera plus facile d'arracher un hydrogène secondaire qu'un hydrogène primaire dans le cas du propane. De même les métathèses seront favorisées sur le carbone qui supporte la fonction hydroxyle de l'éthanol.

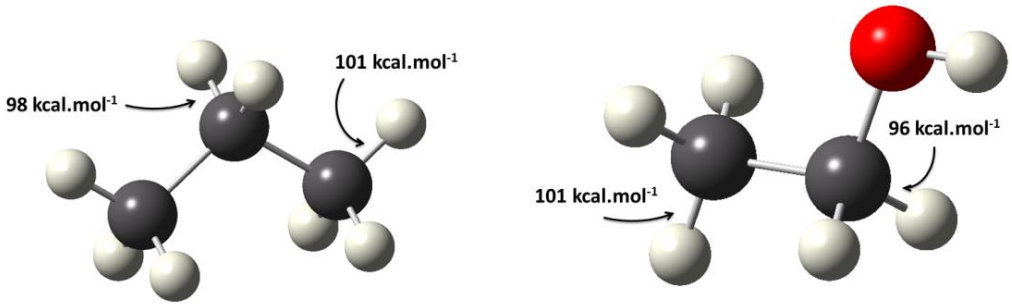



**Figure 3.2 : Energies de dissociation de liaisons pour le propane et l'éthanol [156].**

## 3.3. Calculs de constantes de vitesse

### 3.3.1. La théorie de l'état de transition

La théorie de l'état de transition postule que les réactifs et les produits d'une réaction chimique sont en équilibre avec un complexe activé que l'on appelle état de transition :

$$A + B \leftrightarrow [AB^*] \leftrightarrow C + D$$

Le complexe activé AB* est situé sur un point selle de la surface d'énergie potentielle et les réactifs doivent acquérir suffisamment d'énergie pour atteindre l'état de transition pour ensuite se convertir en produits. Cette énergie $E_0$ est appelée barrière d'activation. Ce concept est illlustré par la Figure 3.3.

D'un point de vue mathématique, la théorie de l'état de transition peut s'exprimer sous la forme :

$$k_{TST} = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\dagger}{\prod_i Q_i} \exp\left(\frac{-E_0}{k_B T}\right)$$

Avec :

- $k_{TST,}$ la constante de vitesse
- $k_{B,}$ la constante de Boltzman

- T, la température
- h, la constante de Planck
- $Q^{\dagger}$, la fonction de partition de l'état de transition
- $Q_{i,}$ la fonction de partition du réactif i
- $E_{0,}$ la barrière d'activation du processus

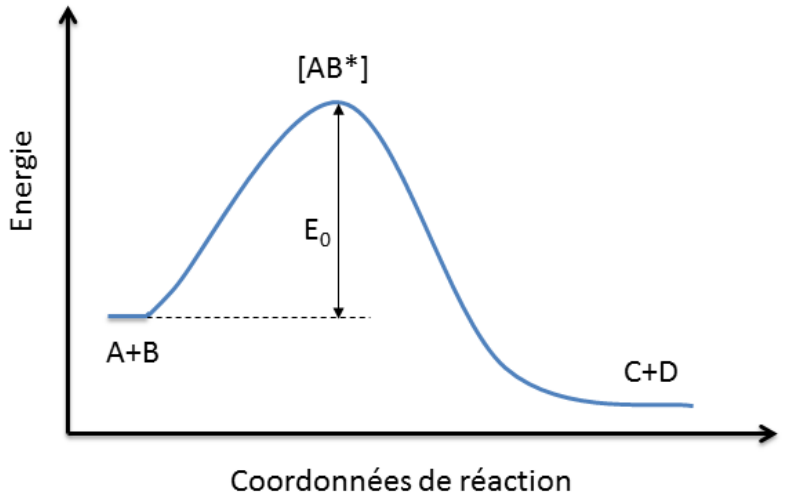



**Figure 3.3 : Un exemple de surface d'énergie potentielle**

Par transposition avec l'expression d'une loi d'Arrhenius modifiée ($k = A \times T^n \times \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$), on remarque que le facteur pré-exponentiel A est intimement lié aux fonctions de partition des réactifs et de l'état de transition. Dans le cadre de ce travail, le code de calcul KiSThelP [157] a été utilisés pour les calculs de constantes de vitesse bimoléculaires.

### 3.3.2. Particularités : l'effet tunnel et les complexes

#### *3.3.2.1. L'effet tunnel*

En mécanique classique, il est impossible de passer à travers une barrière : soit le système dispose de suffisamment d'énergie pour s'acheminer en haut de la barrière et ensuite descendre du côté des produits, soit il retourne vers les réactifs. En mécanique quantique, les choses sont différentes car les entités mises en jeu (et donc les électrons) sont à la fois des particules et des ondes. Il existe donc une probabilité non nulle pour que la particule puisse passer à travers une barrière, à l'image d'une onde sonore qui rencontre un mur : une partie de l'onde est transmise et atténuée. Cette propriété est très importante en chimie théorique car elle permet à la réaction d'avoir lieu même lorsque l'énergie est insuffisante pour passer la

barrière d'activation. L'effet tunnel a donc un effet promoteur sur la constante de vitesse et cet effet est plus important dans le domaine des basses températures où l'énergie est le facteur limitant. L'effet tunnel est d'autant plus fort que la barrière est étroite.

Il est possible d'obtenir un facteur correctif κ pour tenir compte de cet effet. Les deux approches classiques dans ce but sont les suivantes :

- Le modèle le plus simple est celui de Wigner [158] :

$$\kappa(T) = 1 + \frac{1}{24}\left(\frac{h|v_{TS}|}{k_B T}\right)^2$$

  Avec $v_{TS}$, la fréquence imaginaire de l'état de transition.
- La correction asymétrique proposée par Eckart, qui est plus complexe mais aussi plus réaliste. Elle prend en compte la forme de la barrière dans le calcul du facteur correctif. Il s'agit également de la méthode la plus utilisée dans le domaine de la combustion.

#### *3.3.2.2. Les complexes*

Des interactions faibles à longues distances peuvent avoir lieu dans le cas de réactions bimoléculaires. Ces interactions permettent de stabiliser les réactifs et il se forme un complexe réactif [AB] plus bas en énergie, comme illustré sur la Figure 3.4. La présence du complexe favorise également l'effet tunnel en induisant une barrière plus étroite et donc plus facile à traverser. Il est nécessaire de prendre en compte l'équilibre entre les réactifs et le complexe réactif si l'on veut décrire de façon rigoureuse les phénomènes mis en jeu [159]:

$$A + B \overset{Keq}{\longleftrightarrow} [AB] \overset{k2}{\leftrightarrow} C + D$$

L'étape qui fait passer le complexe réactif [AB] vers les produits peut être décrite via la théorie de l'état de transition :

$$k_2 = \frac{k_B T}{h}\frac{Q^{\dagger}}{Q_{AB}}\exp\left(\frac{-E_0}{k_B T}\right)$$

Avec :

$$E_0 = E_{TS} - E_{[AB]}$$

La constante d'équilibre entre les réactifs et le complexe réactif peut s'exprimer sous la forme :

$$K_{eq} = \frac{Q_{AB}}{Q_A Q_B} exp\left(\frac{-(E_{AB} - E_A - E_B)}{k_B T}\right)$$

La constante de vitesse du processus global s'écrit alors :

$$k = K_{eq} k_2$$

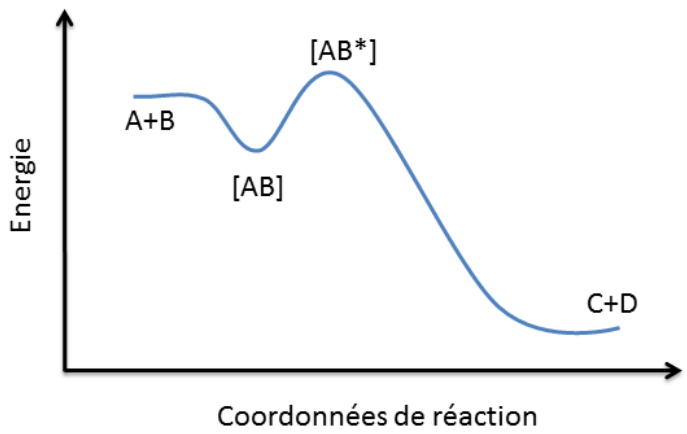



**Figure 3.4 : Surface d'énergie potentielle dans le cas d'une réaction présentant un complexe réactif.**

Ces complexes ont cependant peu d'impact en combustion car les températures élevées en limitent la formation.

### 3.3.3. Effet de pression : la théorie Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM)

#### *3.3.3.1. Concept*

La théorie de l'état de transition est très utile dans le cas de réactions bimoléculaires et peut également être appliquée dans le cas d'une réaction unimoléculaire. Elle est cependant incapable de rendre compte des effets de pression qui sont déterminants pour ce type de réaction et ne fournit que la constante de vitesse à sa limite haute pression.

Le mécanisme d'activation d'une réaction unimoléculaire a été proposé par Lindemann et al. en 1922 [160]. L'espèce de départ A doit dans un premier temps acquérir l'énergie nécessaire au processus chimique et cette étape d'activation peut se faire par collision avec les molécules M qui l'entourent. L'espèce activée A* est ensuite libre de subir la transformation chimique qui produira B, mais elle peut aussi redonner A. Cette séquence peut être schématisée comme suit :

$$A + M \leftrightarrow A^* + M$$

$$A^* \rightarrow B$$

La théorie Rice-Ramsperger-Kassel (RRK) est une extension de cette théorie. Elle postule que chaque système chimique dispose de différents modes de vibrations qui peuvent être représentés comme des oscillateurs harmoniques. L'énergie globale du système est donc échangée librement et de façon aléatoire au sein de ces différents modes internes. Pour que la réaction chimique ait lieu, il faut qu'une quantité d'énergie suffisante soit présente au niveau des liaisons impliquées (une liaison qui se rompt par exemple). Cette théorie apporte donc une notion statistique supplémentaire : le système peut disposer de suffisamment d'énergie pour réagir, sans pour autant le faire si sa distribution n'est pas favorable. Les échanges d'énergie ont lieu aussi bien au niveau intermoléculaire, qu'intramoléculaire [161].

La théorie RRK et la TST ont ensuite été combinées par Rice et Marcus pour donner la théorie RRKM [162]. Cette théorie considère que l'espèce A doit d'abord être activée par une collision pour donner A*. Lorsque la distribution interne de l'énergie est favorable, la structure de l'espèce excitée A* peut évoluer vers la structure d'un état de transition $A^\dagger$ pour ensuite donner les produits. Cette théorie peut être schématisée par les trois équations suivantes :

$$A + M \leftrightarrow A^* + M$$

$$A^* \rightarrow A^\dagger$$

$$A^\dagger \rightarrow B$$

La théorie RRKM est une formulation microcanonique de la TST : au lieu de considérer un système A avec une énergie donnée, on considère une distribution statistique sur les différents niveaux d'énergie du système A. On exprime ainsi une constante de vitesse microcanonique pour chaque état énergétique et on obtient une constante de vitesse globale par intégration sur la distribution d'énergie.

### *3.3.3.2. Equation maitresse de transfert d'énergie collisionnelle*

L'évolution de la concentration d'un réactif A excité est dépendante d'une compétition entre activation, désactivation et réaction. Cette évolution est décrite par l'équation maitresse de transfert d'énergie collisionnelle [163] :

$$\frac{d[A(E_i)]}{dt} = \underbrace{\sum_j k_{ij}[M]\left[A\left(E_j\right)\right]}_{\text{Activation}} - \underbrace{k_{ji}[M][A(E_i)]}_{\text{Désactivation}} - \underbrace{\sum_m k_m(E_i)[A(E_i)]}_{\text{Consommation par réaction}}$$

$[A(E_i)]$ est la concentration de l'espèce A au niveau d'énergie i et $[A(E_j)]$ la concentration de l'espèce A au niveau d'énergie j. $k_{ij}$ est la constante de vitesse pour le transfert d'énergie pour l'espèce A du niveau d'énergie $E_j$ vers le niveau d'énergie $E_i$, et $k_{ji}$ est la constante de vitesse pour le phénomène inverse. Ceci implique que le premier terme de la partie droite de l'équation sert à modéliser l'activation de $A(E_j)$ vers $A(E_i)$, tandis que le deuxième terme rend compte des phénomènes de désactivation par collision avec le partenaire de collision M. Le dernier terme représente la consommation de l'espèce A au niveau d'énergie $E_i$ par des réactions unimoléculaires (isomérisation ou décomposition) dont la constante de vitesse est $k_m$. Cette équation peut être réécrite pour introduire la probabilité de transition énergétique entre les niveaux j et i $P_{ji}$ définie comme le rapport de la constante de vitesse du transfert d'énergie et de la constante de vitesse de collision $k_{coll}$ :

$$\frac{d[A(E_i)]}{dt} = k_{coll}[M]\left\{\sum_j P_{ij}\left[A\left(E_j\right)\right] - [A(E_i)]\right\} - \sum_m k_m(E_i)[A(E_i)]$$

Il est donc nécessaire de modéliser les transferts d'énergie à chaque collision. Il existe pour ce faire deux approches différentes : les collisions fortes et les collisions faibles. La première approche considère que chaque collision retire tout l'excès d'énergie, et n'est donc pas réaliste. La deuxième permet de considérer un transfert de petites quantités d'énergie. Le modèle de collisions faibles le plus couramment utilisé est le modèle « exponential down » [164, 165] qui exprime la probabilité de transfert d'énergie telle que :

$$P_{ij} = C_j.\exp\left(-\frac{E_j - E_i}{\langle \Delta E \rangle_d}\right)$$

Avec $C_j$, une constante de normalisation.

Ce modèle est basé sur la théorie de la diffusion et illustre le fait que les collisions qui induisent un transfert d'énergie important sont moins probables que celles qui permettent le transfert d'une faible quantité d'énergie [165]. L'énergie moyenne retirée à une molécule de réactif par collision $<\Delta E>_d$ est une variable empirique basée sur des données expérimentales et qui dépend de la température et du gaz diluant. Elle est exprimée dans le cadre de ce travail par la relation : $<\Delta E>_d = 200\ (T/300)^{0,85}$ [166].

Enfin, la constante de vitesse de collision $k_{coll}$ est définie comme le rapport de la fréquence de collision et de la concentration en partenaire de collision M. Les paramètres de Lennard-Jones nécessaires au calcul de la fréquence de collision ($\sigma$ et $\varepsilon / k_B$) ont été obtenus via la corrélation proposée par Tee-Gotoh-Steward [167]:

$$\frac{\varepsilon}{k_B T_c} = 0{,}8063 + 0{,}6802\omega$$

$$\sigma \left(\frac{P_C}{T_C}\right)^{1/3} = 2{,}3551 + 0{,}1693\omega$$

Avec :

- $\frac{\varepsilon}{k_B}$ la profondeur du puit de potentiel de Lennard-Jones
- $\sigma$ le diamètre de collision
- $P_c$ et $T_c$, la température et la pression critique
- $\omega$ le facteur acentrique

Les données physico-chimiques des différents composés étudiés lors de ce travail (facteur acentrique, pression et température critiques) proviennent de la littérature [168]. Le code de calcul MESMER 2.0 [165] développé à l'Université de Leeds a été utilisé pour calculer les constantes de vitesse dépendantes de la pression qui seront évoquées dans la suite de ce manuscrit.

### 3.4. Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter les concepts liés à l'utilisation de la chimie théorique dans le cadre d'une étude en cinétique chimique. Les outils mis en avant permettent de

calculer des constantes de vitesse ou encore des données thermodynamiques qui sont parfois difficilement accessibles par des moyens expérimentaux. La chimie théorique est donc un outil puissant, qui peut compléter de façon efficace les techniques plus conventionnelles d'études appliquées à la cinétique de combustion.

Lors de ce travail, les outils de chimie théorique ont été utilisés à la fois pour des études préliminaires, et pour calculer les constantes de vitesse importantes au développement des différents mécanismes cinétiques.

# 4. Dispositif expérimental

4.1. Le réacteur parfaitement agité ..... 64
*4.1.1. Principe ..... 64*
*4.1.2. Description du réacteur utilisé ..... 64*
*4.1.3. Calcul du débit des réactifs ..... 65*
*4.1.4. Introduction des réactifs ..... 66*
*4.1.5. Prélèvement ..... 67*
4.2. Analyse des échantillons ..... 67
*4.2.1. La Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier ..... 68*
*4.2.2. La chromatographie en phase gazeuse ..... 70*
*4.2.3. Calibration des différents produits ..... 71*
*4.2.4. Comparaison des résultats obtenus avec différentes méthodes ..... 73*
4.3. Evaluation des incertitudes ..... 74
4.4. Conclusion ..... 75

La combustion met en jeu des phénomènes physico-chimiques complexes qui peuvent avoir lieu sur un large domaine de pressions (0,001–500 bar) et de températures (500–2500 K), ce qui rend leur étude compliquée et implique l'utilisation de nombreux dispositifs expérimentaux complémentaires. La mesure de délais d'auto-inflammation, par exemple, nécessite bien souvent l'utilisation de machines à compression rapide pour obtenir des délais à basse température (moins de 950 K) et de tubes à chocs pour mesurer les délais à hautes températures. Ces derniers permettent également de réaliser des études cinétiques à très haute pression (1000 bar), que peu d'autres dispositifs peuvent atteindre. La vitesse de flamme est une autre donnée globale qui peut être obtenue en bombe sphérique ou avec certains brûleurs. Ces deux paramètres fournissent cependant peu d'informations sur la cinétique détaillée de l'oxydation d'un carburant et caractérisent plutôt un comportement global. Afin d'élaborer un mécanisme cinétique détaillé, d'autres informations sont nécessaires. Il est ainsi intéressant de pouvoir identifier et quantifier les intermédiaires de réaction qui se forment lors de l'oxydation d'un carburant afin de comprendre les mécanismes chimiques mis en jeu. Le réacteur parfaitement agité est un des dispositifs qui permettent d'obtenir ce genre d'information, ce qui en fait un outil indispensable. C'est donc ce dispositif qui a été utilisé lors de ce travail et qui est présenté par la suite.

## 4.1. Le réacteur parfaitement agité

### 4.1.1. Principe

Le principe du réacteur parfaitement agité par jets gazeux a été décrit par Matras et Villermaux [169] dès 1973. Il s'agit d'un réacteur opérant en régime continu et qui présente la particularité d'être parfaitement homogène en température et en concentration. Il est donc uniquement régi par les processus chimiques. Pour ce faire, le temps mis par une molécule pour aller d'un point à l'autre du réacteur doit être infiniment petit devant le temps de passage. Trois critères doivent être respectés pour assurer un mélange parfait :

- Les jets qui assurent le mélange doivent avoir un nombre de Reynolds supérieur à 800.
- Le taux de recyclage des gaz doit être suffisamment élevé
- La vitesse des gaz en sortie des injecteurs doit être inférieure à la vitesse du son dans les conditions thermodynamiques de l'étude.

La géométrie du réacteur (diamètre du réacteur, position et diamètre interne des injecteurs notamment) doit donc être adaptée afin de satisfaire ces trois conditions.

Le réacteur parfaitement agité peut être utilisé à température constante, et temps de passage variable, ou inversement. Dans le cadre de cette étude, la deuxième configuration a été utilisée car il est plus aisé de suivre la réaction d'oxydation de son début à ses étapes finales en faisant varier la température que le temps de passage. En effet, faire varier ce dernier sur une large gamme nécessite de modifier les débits de façon importante, et donc de disposer d'une large gamme de débitmètres. Dans notre cas, toutes les expériences ont pu être réalisées avec les mêmes débitmètres.

### 4.1.2. Description du réacteur utilisé

Le réacteur parfaitement agité utilisé pour cette étude a été mis en place par Dagaut et al. [170] en 1986. Il consiste en une sphère d'environ 38 $cm^3$ en silice fondue dans laquelle se situent quatre injecteurs opposés deux à deux et disposés de façon pyramidale. Cette disposition permet l'insertion et le déplacement d'une sonde de prélèvement ainsi que d'un thermocouple dans le réacteur tout en assurant un mélange homogène dans toute l'enceinte réactionnelle. Deux éléments chauffants sont disposés autour du réacteur et permettent d'imposer au mélange réactif la température souhaitée lors de chaque expérience. Ces deux éléments sont pilotés par un contrôleur PID (Proportionnel Intégral et Dérivé) qui est connecté

à deux thermocouples situés entre l'élément chauffant et le réacteur. La température maximale pouvant être atteinte est d'environ 1300 K. Une couche de laine de céramique est appliquée sur l'ensemble pour limiter les pertes de chaleur et le tout est placé au sein d'une enceinte métallique permettant une pressurisation pouvant aller jusqu'à 10 atm. Pour éviter les dégagements de chaleur trop importants liés à la réaction chimique, on travaille toujours avec des mélanges fortement dilués. L'ensemble du dispositif est représenté sur la Figure 4.1.

### 4.1.3. Calcul du débit des réactifs

Le temps de passage étant lié au débit total, au volume du réacteur, à la pression et à la température, il est nécessaire de recalculer les débits à chaque changement de conditions. On suppose que la variation de quantité de matière est négligeable :

$$\tau = \frac{V_r}{Q_e} \times \frac{T_0}{T} \times \frac{P}{P_0}$$

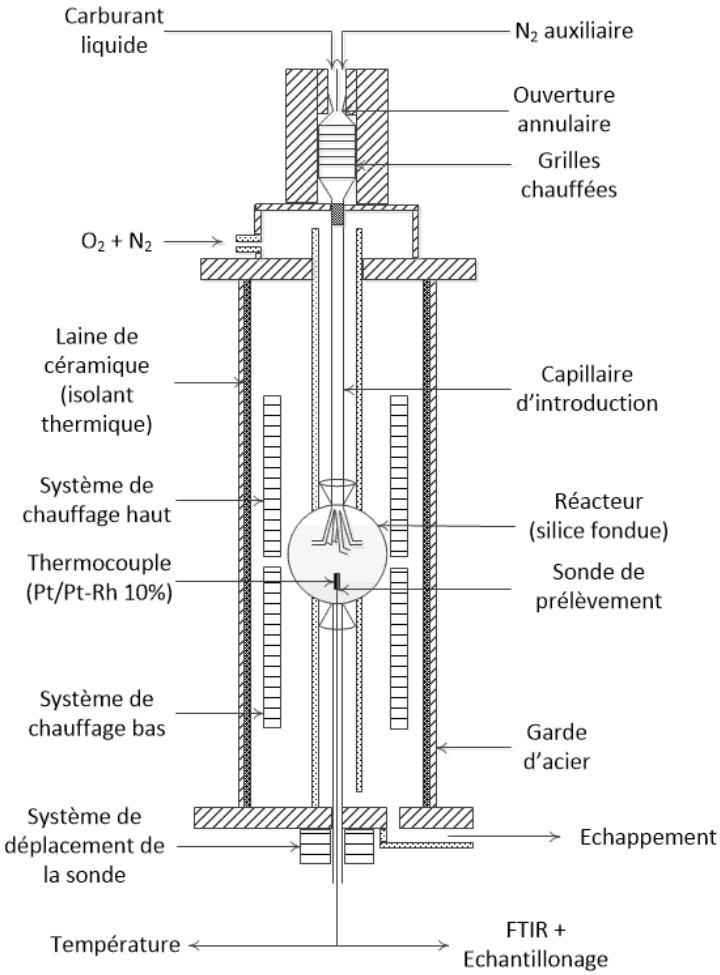


**Figure 4.1 : Réacteur parfaitement agité utilisé lors de cette étude. Dispositif complet (gauche), chambre réactionnelle (droite).**

Avec :

- $\tau$ le temps de passage en secondes
- $V_r$ le volume du réacteur en $m^3$
- $Q_e$ le débit total entrant dans le réacteur en $m^3.s^{-1}$
- $T_0$ la température ambiante en K
- $P_0$ la pression ambiante en atmosphères
- P la pression au sein du réacteur en atmosphères

On introduit dans un premier temps la fraction molaire d'un composé gazeux i, $X_i$ afin d'obtenir le débit de ce composé $Q_{i,e}$ :

$$Q_{i,e} = X_i \times Q_e = X_{i,e} \times \frac{V_r}{\tau} \times \frac{T_0}{T} \times \frac{P}{P_0}$$

Et dans le cas d'un composé liquide, en considérant qu'il se comporte comme un gaz parfait une fois sous forme gazeuse :

$$P_0 \times V = \frac{mRT_0}{M} \Leftrightarrow \frac{T_0}{P_0} = \frac{VM}{mR} = \frac{M}{\rho R}$$

Où :

- m est la masse de ce composé en g.
- M est la masse molaire du composé liquide en $g.mol^{-1}$
- R est la constante des gaz parfaits en $m^3.atm.K^{-1}.mol^{-1}$
- $\rho$ est la masse volumique du composé liquide en $g.m^{-3}$

On obtient finalement :

$$Q_{liquide} = X_{liquide} \times \frac{V_r}{\tau} \times \frac{P}{T} \times \frac{M}{\rho R}$$

#### 4.1.4. Introduction des réactifs

L'étude de carburants liquides implique le couplage d'un système permettant de contrôler précisément le débit d'injection ainsi que d'un système de vaporisation. Une pompe HPLC est ainsi utilisée pour acheminer le carburant à étudier en tête du vaporisateur au débit souhaité. Le carburant est ensuite poussé par un débit d'azote (qualifié d'auxiliaire) vers la chambre de vaporisation. Celle-ci consiste en un cône métallique doté d'un orifice annulaire

suivi par une série de grilles chauffées. L'ensemble est maintenu à une température supérieure à la température d'ébullition du carburant afin d'éviter tout phénomène de condensation. Le passage du carburant à travers l'orifice annulaire permet de créer un spray qui est ensuite vaporisé au contact des grilles chauffées. Le carburant désormais en phase gazeuse passe ensuite par un capillaire d'introduction jusqu'à l'entrée du réacteur. Un second circuit permet l'introduction du mélange oxydant (oxygène et azote principal). Tout contact entre les deux réactifs est ainsi évité avant la chambre réactionnelle, afin d'empêcher toute réaction prématurée avant le mélange. Les débits d'azote primaire et auxiliaire ainsi que de l'oxygène sont contrôlés par des débitmètres massiques qui sont calibrés régulièrement.

#### 4.1.5. Prélèvement

Afin de pouvoir quantifier précisément les fractions molaires des différents réactifs, intermédiaires et produits qui interagissent dans le réacteur, il est nécessaire de réaliser des prélèvements représentatifs du mélange. On utilise pour ce faire une sonde sonique basse pression qui est directement introduite dans le réacteur par la sortie. Cette sonde est couplée à un thermocouple Pt/Pt-Rh 10% inséré dans une gaine de quartz pour éviter toute réaction catalytique et peut être déplacée suivant l'axe vertical du réacteur afin de s'assurer de l'homogénéité du mélange en concentration et en température. Le passage rapide de l'échantillon à basse pression fige les réactions chimiques et permet de limiter les évolutions du mélange lors du passage du réacteur aux dispositifs d'analyse. L'acheminement des gaz est réalisé par le biais d'une ligne chauffée à au moins 150°C pour éviter toute condensation. Les échantillons sont ensuite analysés en ligne par Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) et stockés dans des ballons en Pyrex à basse pression pour une analyse ultérieure par chromatographie en phase gazeuse (CPG).

### 4.2. Analyse des échantillons

L'oxydation de molécules complexes comme les carburants issus de la biomasse entraine la formation d'une variété importante de composés qu'il est nécessaire d'identifier et de quantifier afin de comprendre les phénomènes cinétiques mis en jeu. La combinaison de plusieurs dispositifs permet d'observer un large panel d'espèces et de compenser les faiblesses de chaque technique. Cette complémentarité permet également une comparaison entre les différentes mesures lorsqu'une même espèce est quantifiée sur plusieurs dispositifs. Dans le cadre du travail présenté ici, la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

(IRTF) ainsi que la chromatographie en phase gazeuse (CPG) couplée à trois détecteurs différents (spectromètre de masse, à ionisation de flamme et à conductivité thermique) ont été utilisées.

### 4.2.1. La Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier

Les techniques de spectrométrie sont basées sur l'interaction entre la lumière et la matière. Les liaisons qui existent entre les atomes d'une espèce vibrent continuellement. Lorsqu'on est en présence d'une liaison hétéroatomique, les deux atomes forment un dipôle électrique oscillant qui peut interagir avec un rayonnement lumineux. Dans le cas de la spectrométrie infrarouge, cette interaction à lieu lorsque ce rayonnement lumineux a une fréquence identique à l'une des fréquences de vibration de l'analyte. L'énergie lumineuse est dans ce cas absorbée par la liaison. Les fréquences d'absorption sont donc entièrement liées à la structure de l'analyte qui présente ainsi une signature infrarouge spécifique. L'intensité de la variation du moment dipolaire de la liaison lors de sa vibration détermine la force de la raie d'absorption, ce qui implique que les molécules homoatomiques sont transparentes en infrarouge.

Dans le cas d'un mélange, on peut essayer d'identifier les composés en choisissant une longueur d'onde caractéristique pour chacun d'entre eux. La quantification est également possible car l'intensité lumineuse absorbée est dépendante de la concentration. Cette propriété peut être traduite par la loi de Beer-Lambert-Bouguer:

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \times l \times C$$

- $A_\lambda$ est l'absorbance à une longueur d'onde donnée
- $\varepsilon_\lambda$ est le coefficient d'absorption molaire à cette même longueur d'onde
- l est la longueur du trajet optique dans l'échantillon (ici 10 mètres).
- C est la concentration de l'espèce absorbant le signal lumineux

Avant toute quantification, il est nécessaire de réaliser une calibration pour chacun des composés d'intérêt. Pour ce faire on réalise l'acquisition de plusieurs spectres d'absorption à différentes concentrations et on obtient ensuite une courbe d'étalonnage qui lie la concentration à l'absorption lumineuse. Lors de la construction de la méthode de mesure, il est également important de signaler toute interférence qui pourrait fausser la mesure et de choisir une région de travail où la signature spectrale de la molécule cible est nette et peu perturbée. Lors de ce travail, un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Thermo

Nexus 670 a été utilisé. Le chemin optique au sein de la cellule de mesure est de 10 mètres et 32 scans sont réalisés par mesure avec une résolution de 0,5 $cm^{-1}$. Le spectre obtenu en fin de mesure correspond à une moyenne de ces scans. La quantification des différents carburants étudiés, ainsi que du formaldéhyde, du méthanol, de l'acide formique, des produits de fin de combustion (CO, $CO_2$ et $H_2O$) et des hydrocarbures non-oxygénés allant jusqu'au C3 a ainsi pu être réalisée. Chacun des groupements présents dans la structure des carburants étudiés possède une signature spécifique en infrarouge. Les bandes d'absorption observées autour de 1700 $cm^{-1}$ correspondent par exemple aux vibrations de la liaison des groupements carbonyles. Les liaisons C-O simples induisent une absorption comprise entre 1000 et 1200 $cm^{-1}$ et l'absorption aux nombres d'onde élevés (plus de 2700 $cm^{-1}$) est due aux vibrations des liaisons C-H. La Figure 4.2 montre les spectres infrarouge des différents carburants étudiés lors de ce travail.

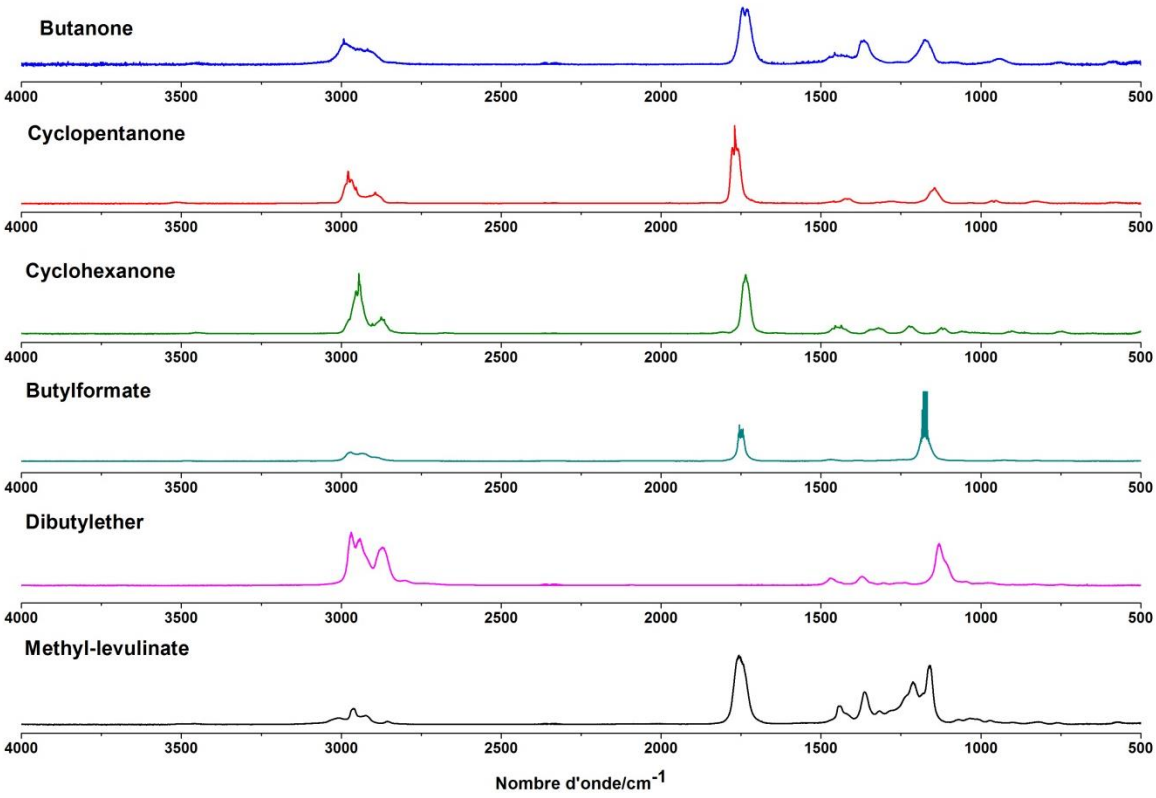



**Figure 4.2 : Spectres infrarouge des différents carburants étudiés lors de ce travail**

### 4.2.2. La chromatographie en phase gazeuse

Les échantillons prélevés et stockés dans les ballons en Pyrex contiennent des dizaines d'espèces, ce qui rend leur analyse directe impossible et impose une séparation préalable du mélange. La chromatographie est une méthode séparative très répandue basée sur l'interaction d'un composé avec une phase stationnaire (la colonne) et une phase mobile (le gaz vecteur).

Un chromatographe se compose de trois éléments: un injecteur, une colonne placée dans une enceinte thermostatée et un détecteur. Dans notre cas, on travaille en phase gazeuse et un piston précède l'injecteur pour comprimer l'échantillon à analyser à une pression de 750 Torrs dans le but d'améliorer la détection. Trois types de détecteurs sont utilisés:

- Le TCD (Thermal Conductivity Detector) qui est constitué d'un catharomètre : il est basé sur la différence de conductivité thermique entre l'analyte et le gaz vecteur. C'est un détecteur universel mais de sensibilité moyenne qui a été utilisé lors de ce travail pour quantifier $O_2$ et $H_2$.
- Le FID (Flame Ionization Detector) : le gaz qui sort de la colonne passe à travers une flamme d'hydrogène/air. Elle détruit l'échantillon et crée des particules chargées qui seront responsables de la formation d'une différence de potentiel entre les deux électrodes qui constitutent ce détecteur. Il permet de détecter une très grande variété de composés et l'intensité de la réponse du détecteur dépend de la nature et de la concentration de l'analyte qui passe au travers de la flamme.
- Le spectromètre de masse, qui permet d'obtenir principalement des informations structurales et ainsi d'identifier les composés. La méthode de fragmentation utilisée ici est l'impact électronique (70 eV).

Chaque composé interagit de façon différente avec les deux phases et est donc élué à un temps caractéristique. On peut jouer sur la nature de la colonne ou encore sur le gradient de température qui lui est appliqué pour optimiser la séparation. Lorsqu'un composé est élué, il génère un signal au niveau du détecteur, et un pic apparait sur le chromatogramme. La surface de ce pic est proportionnelle à la concentration du composé élué. L'analyse qualitative peut ensuite être réalisée par comparaison des temps de rétention avec des standards ou bien par un couplage avec une autre méthode analytique comme la spectrométrie de masse. L'analyse quantitative se fait par comparaison de l'aire sous les pics obtenus avec l'échantillon et avec un standard de concentration connue.

Pour mener à bien ce travail, quatre appareils différents ont été utilisés. Le Tableau 4-1 récapitule les conditions analytiques utilisées pour les analyses en chromatographie en phase gazeuse et la Figure 4.3 montre un exemple de chromatogramme obtenu avec un étalon commercial sur le CPG Shimadzu GC2010 Plus.

**Tableau 4-1 : Dispositif analytique utilisé lors de ce travail**

| Appareil | Colonne | Gaz vecteur | Programme | Espèces mesurées | Détecteur |
|---|---|---|---|---|---|
| Varian CP3800 | DB624<br>L = 60 mètres<br>$D_{int}$ = 0,32 mm<br>$D_f$ = 1,8 µm | He<br>0,7 mL.min$^{-1}$ | $T_0$ = 35°C<br>Isotherme : 10 min<br>ΔT = 7°/min<br>Tf = 150°C<br>Isotherme : 8 min | Hydrocarbures et espèces oxygénées | FID/MS |
| Shimadzu GC 2010 Plus | CP-SIL 5CB<br>L = 25 mètres<br>$D_{int}$ = 0,32 mm<br>$D_f$ = 1,2 µm<br>Couplée avec<br>DB1<br>L = 30 mètres<br>$D_{int}$ = 0,53 mm<br>$D_f$ = 3 µm | He<br>0,7 mL.min$^{-1}$ | $T_0$ = 35°C<br>Isotherme : 10 min<br>ΔT = 7°/min<br>Tf = 200°C<br>Isotherme : 1 min | Hydrocarbures et espèces oxygénées | FID/MS |
| Varian 3400 | CP-$Al_2O_3$/KCl<br>L = 50 mètres<br>$D_{int}$ = 0,32 mm<br>$D_f$ = 5 µm | He<br>1,5 mL.min$^{-1}$ | $T_0$ = 70°C<br>ΔT = 10°/min<br>Tf = 200°C<br>Isotherme : 10 min | Hydrocarbures non-oxygénés | FID |
| Varian 3300 | CP-Carboplot P7<br>L = 25 mètres<br>$D_{int}$ = 0,53 mm<br>$D_f$ = 50 µm | $N_2$<br>15 mL.min$^{-1}$ | $T_0$ = 50°C<br>Isotherme : 5 min | $H_2$, $O_2$ | TCD |

### 4.2.3. Calibration des différents produits

Il est nécessaire de réaliser une calibration de chaque composé que l'on souhaite quantifier. Cette calibration consiste en une corrélation entre l'aire d'un pic et la concentration de l'analyte. Divers standards commerciaux ont été utilisés :

- Un standard « Scotty II » fourni par Supelco et contenant les alcènes linéaires allant de l'éthylène au 1-hexène avec une concentration de 1000 ppm par analyte.
- Un standard « Scotty II » fourni par Supelco contenant les alcanes linéaires de l'éthane à l'hexane, avec une concentration de 1000 ppm.
- Un standard « Micro Mat 58 » fourni par Matheson Tri Gas contenant du benzène, du toluène, du styrène et du xylène de concentration 100 ppm.

- Un standard « Scotty II » de Supelco contenant les hydrocarbures allant du $C_1$ au $C_2$ (méthane, éthylène, acétylène, et éthane).
- Un standard « Scotty IV » d'hydrocarbures en $C_4$ (isomères du butène, vinylacétylène, butane et isobutane) avec une concentration de 15 ppm et également fourni par Supelco.

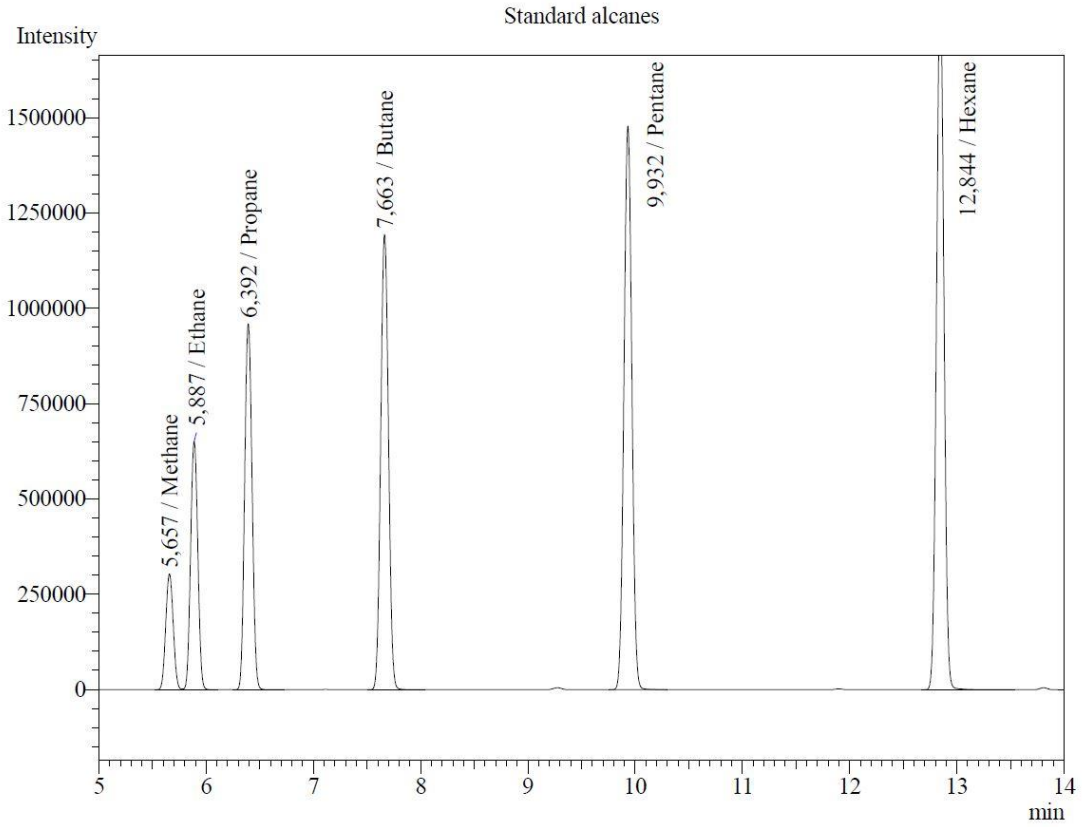



**Figure 4.3 : Exemple de chromatogramme obtenu avec un standard commercial sur le CPG Shimadzu GC2010 Plus.**

La Figure 4.4 présente un exemple de courbes de calibration obtenues dans le cadre de ce travail. Pour les composés liquides, des étalons peuvent être préparés à l'aide du composé pur. La première étape consiste à geler le composé à l'aide d'azote liquide et à pomper l'air présent au-dessus de l'échantillon. Cette méthode permet aussi d'éliminer l'air dissout dans la phase liquide. Plusieurs cycles de solidification/fusion sont ainsi réalisés afin de purifier l'échantillon. La vapeur présente au-dessus du liquide est ensuite aspirée à l'aide d'un ballon mis au vide et des dilutions à l'azote sont réalisées pour obtenir les concentrations nécessaires à l'établissement d'une courbe d'étalonnage.

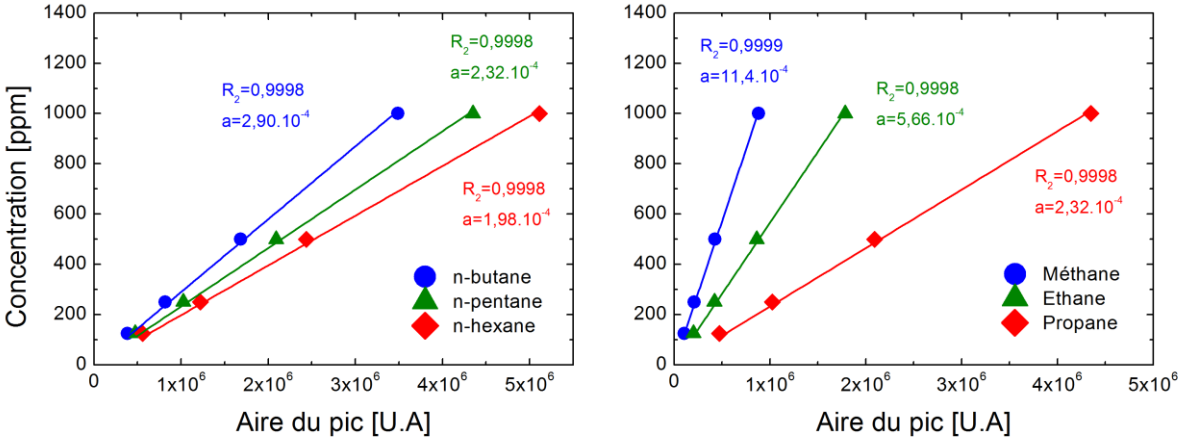



**Figure 4.4 : Courbes de calibrations obtenues avec le standard commercial Scotty II et le CPG Shimadzu GC2010 Plus.**

Lorsqu'il n'est pas possible de se procurer un standard analytique ou un produit pur, la méthode du carbone effectif définie par Scanlon et Willis [171] est utilisée. Avec cette approche, la structure de la molécule est découpée en différents groupes qui ont chacun une réponse spécifique : un carbone aliphatique donne une réponse de 1, tandis que les carbones d'une fonction nitrile ont une réponse de 0,3 par exemple. Cette méthode permet d'estimer le coefficient de réponse a d'un composé par comparaison avec le coefficient de réponse d'un composé standard, obtenu par une calibration.

### 4.2.4. Comparaison des résultats obtenus avec différentes méthodes

Les mesures d'espèces autres que CO, $H_2O$, $CO_2$ et $CH_2O$ sont parfois délicates en infrarouge, notamment à cause de l'absence de séparation. Il devient alors intéressant de réaliser des comparaisons entre les analyses en CPG et les analyses en infrarouge. De la même façon, une comparaison entre les différents CPG permet parfois également de détecter un problème lié à l'analyse comme une coélution, et de discriminer les points non pertinents. Les composés légers et non oxygénés peuvent être quantifiés avec l'ensemble des appareils analytiques (à l'exception du CPG/TCD) comme c'est le cas par exemple pour le méthane, l'éthylène ou encore le propène. Ces composés peuvent donc servir d'indicateur de fiabilité de l'analyse.

La Figure 4.5 donne un exemple de résultats obtenus lors de l'oxydation de la butanone à 10 atm en mélange stœchiométrique avec les différents éléments du dispositif analytique. On peut observer un excellent accord entre les différentes mesures sur tout le domaine de température, avec un écart type de moins de 10%.

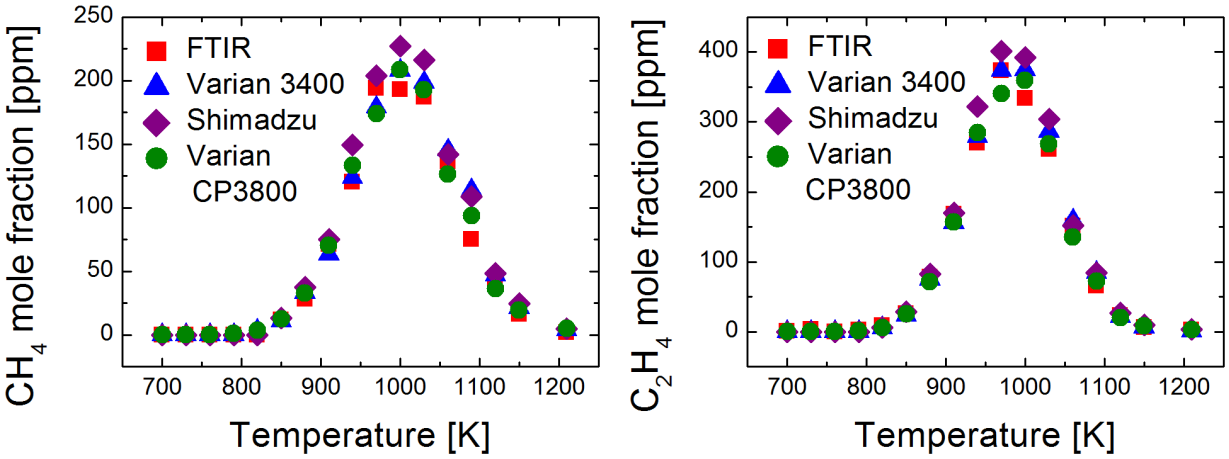


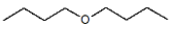
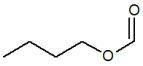
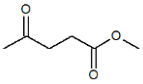

**Figure 4.5 : Comparaison des résultats obtenus pour le méthane et l'éthylène avec les différents dispositifs d'analyse, dans le cas de l'oxydation de la butanone (1000 ppm) à 10 atm, , τ = 0.7 s et φ = 1.**

### 4.3. Evaluation des incertitudes

Les données expérimentales étant utilisées dans le but d'aider à la validation de modèles cinétiques, il est important d'évaluer les incertitudes qui y sont liées afin de rendre compte de leur fiabilité. Les sources d'incertitudes sont nombreuses et présentes à chaque étape de l'expérience. L'incertitude liée à la mesure de température est de l'ordre de 5 K. Il existe également une incertitude liée aux débits appliqués (et dont dépend le temps de passage). Les débitmètres sont calibrés au préalable, mais la conversion du débit en tension de consigne peut-être source de déviations. Au niveau du dispositif analytique, la source principale d'erreur provient du piston d'injection : une mauvaise lecture ou une mesure imprécise de la pression peut induire de grandes disparités dans les résultats. Cette source d'erreur peut cependant être monitorée grâce à la mesure d'une même espèce sur plusieurs appareils comme évoqué précédemment. Il existe de plus une incertitude liée aux coefficients de réponse utilisés sur les différents CPG et qui dépendent de la qualité de l'étalonnage. Enfin, la qualité de la séparation obtenue en CPG peut avoir un impact non négligeable car la présence d'épaulements ou de co-élutions peut biaiser l'intégration des pics, et par conséquent la fraction molaire mesurée. L'incertitude totale est ainsi difficile à quantifier mais peut-être évaluée à environ 15%. Cette incertitude se reflète sur le bilan carbone qui est réalisé à la fin de chaque expérience. Il consiste à comparer la quantité de carbone contenue dans les espèces qui ont été quantifiées à celle contenue initialement dans le carburant. Cette vérification permet de contrôler la quantité de carburant injectée. Dans le cadre de ce travail, les bilans réalisés sont de 100±10% pour le carbone. Le même type de bilan a également été réalisé pour

l'hydrogène et l'oxygène, avec des écarts maximum de 10% et 15% respectivement. Le tableau 4-2 récapitule les conditions expérimentales étudiées lors de ce travail.

**Tableau 4-2 : Conditions expérimentales en réacteur auto-agité par jets gazeux de nos travaux.**

| Composé | Structure | P (atm) | Richesse | τ (s) | $X_{carburant}$ | T (K) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Butanone | | 1 | 0,5 / 1 / 2 | 0,07 | 1000 ppm | 890 – 1220 |
| | | 10 | 0,5 / 1 / 2 | 0,7 | 1000 ppm | 730 – 1240 |
| Cyclopentanone | | 1 | 0,5 / 1 / 2 | 0,07 | 1000 ppm | 740 – 1280 |
| | | 10 | 0,5 / 1 / 2 | 0,7 | 1000 ppm | 740 – 1280 |
| Cyclohexanone | | 1 | 1 / 2 | 0,07 | 1000 ppm | 740 – 1280 |
| | | 10 | 0,5 / 1 / 2 / 4 | 0,7 | 1000 ppm | 740 - 1220 |
| Dibutyl-éther |  | 1 | 0,5 / 1 / 2 | 0,07 | 1000 ppm | 470 - 1280 |
| | | 10 | 0,5 / 1 / 2 | 0,7 | 1000 ppm | 450 - 1160 |
| Formiate de butyle |  | 1 | 0,5 / 1 / 2 | 0,07 | 1000 ppm | 710 - 1220 |
| | | 10 | 0,5 / 1 / 2 | 0,7 | 1000 ppm | 590 - 1220 |
| Lévulinate de méthyle |  | 1 | 0,5 / 1 / 2 | 0,07 | 1000 ppm | 740 - 1250 |

### 4.4. Conclusion

Le réacteur parfaitement agité est un dispositif à la fois simple et puissant pour étudier la cinétique d'oxydation de carburants. Il peut en effet être modélisé en 0D si l'homogénéité en température et concentrations est atteinte. Le réacteur est ici couplé à un important

dispositif analytique qui permet la détection et la quantification d'une large gamme d'espèces. Les différents éléments de ce dispositif se complètent et sont validés par des mesures communes qui permettent de détecter une éventuelle erreur. Ce dispositif expérimental est donc parfaitement adapté à l'obtention des données pour valider des mécanismes cinétiques détaillés décrivant l'oxydation de carburants complexes, car il permet d'observer et de quantifier les intermédiaires stables formés lors de tels processus.

# 5. Modélisation

5.1. Principe de fonctionnement du package Chemkin II ..... 77
5.2. Formalisme ..... 79
*5.2.1. Le fichier contenant le mécanisme « mech.inp » ..... 79*
*5.2.2. Gestion des réactions dépendantes de la pression ..... 79*
5.2.2.1. Le formalisme de Lindemann ..... 81
5.2.2.2. Le formalisme de Troe ..... 83
*5.2.3. Le fichier de données thermodynamiques « therm.dat » ..... 85*
*5.2.4. Le fichier de données de transport « tran.dat » ..... 86*
5.3. Les différents codes de calcul ..... 87
*5.3.1. Le code de calcul PSR ..... 87*
5.3.1.1. Fichier d'entrée ..... 87
5.3.1.2. Equations résolues par le code ..... 87
*5.3.2. Le code de calcul SENKIN ..... 89*
5.3.2.1. Fichier d'entrée ..... 90
5.3.2.2. Equations résolues ..... 90
*5.3.3. Le code de calcul PREMIX ..... 91*
5.3.3.1. Fichier d'entrée ..... 91
5.3.3.2. Résolution des équations ..... 93

Le package Chemkin II [172] est un ensemble de codes de calcul qui permettent d'étudier et de simuler la cinétique d'oxydation de carburants dans diverses configurations allant de la simulation 0D à la simulation de flammes stabilisées sur brûleur. Ce chapitre a pour but de présenter le fonctionnement général du package Chemkin et d'en introduire le formalisme. Les différents modules utilisés pour simuler les données de la littérature et les données expérimentales de ce travail sont également décrits et l'organisation générale des mécanismes cinétiques est enfin détaillée.

## 5.1. Principe de fonctionnement du package Chemkin II

Le premier sous-programme sollicité du package est « ckinterp ». Il permet de convertir le mécanisme cinétique au format texte en un fichier binaire qui pourra par la suite être utilisé par les différents codes de calcul de Chemkin. Ce code nécessite plusieurs fichiers :

- Le mécanisme cinétique
- Le fichier de données thermodynamiques

Le code ckinterp crée également un fichier appelé « chem.out » qui résume les informations présentes dans les deux premiers fichiers. Ce fichier permet aussi de signaler à l'utilisateur la présence d'erreurs dans le mécanisme.

L'utilisateur doit ensuite créer un fichier d'entrée dans lequel doivent être indiquées les conditions de l'étude. Les informations contenues dans ce fichier sont spécifiques à chaque code de calcul. Dans le cas du code de calcul Premix, qui sert à simuler des flammes stabilisées sur brûleur, il est également nécessaire de fournir un troisième fichier nommé « tran.dat », qui contient les données de transport des espèces impliquées dans le mécanisme. Ce fichier est interprété par le code Tranfit, qui produit un second fichier de données binaires « tran.bin ».

Les différents sous-programmes de Chemkin utilisent alors le(s) fichier(s) binaire(s) produit par ckinterp et tranfit, et le fichier d'entrée pour réaliser la simulation. Il en résulte enfin un fichier « .out » qui contient l'ensemble des résultats de la simulation (profils d'espèces, température etc…). Le principe de fonctionnement de Chemkin II est décrit sur la Figure 5.1.

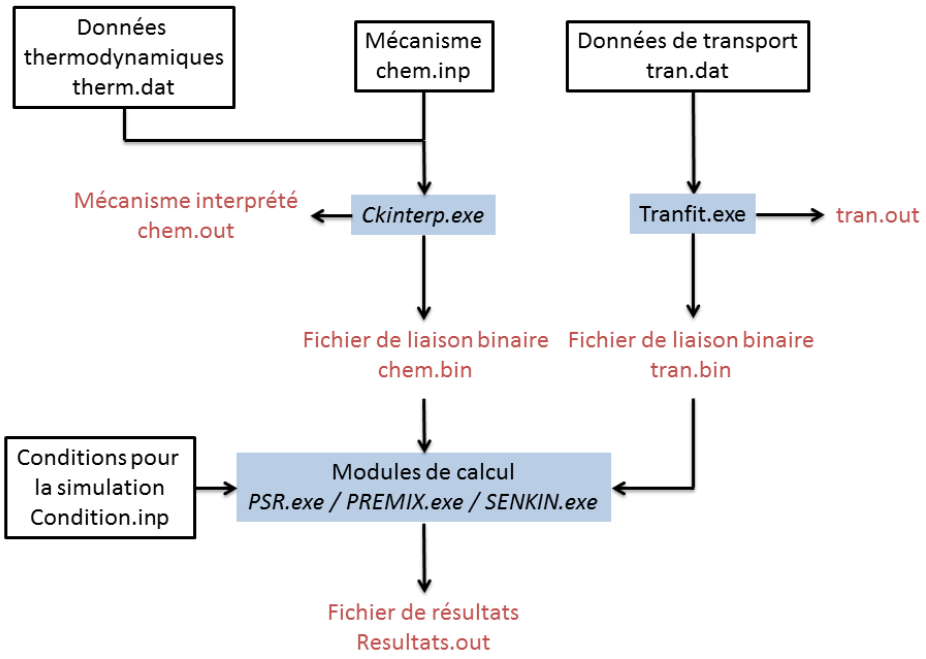



**Figure 5.1 : Structure de la bibliothèque de code Chemkin II. Les fichiers d'entrée sont représentés en noir, les fichiers de sortie créés par le programme en rouge et les différents codes sont représentés par les encadrés bleus.**

## 5.2. Formalisme

### 5.2.1. Le fichier contenant le mécanisme « mech.inp »

Le mécanisme est composé de trois parties qui démarrent toutes par un mot clef et se termine par le mot « END ». La première section est intitulée « ELEMENTS » ou « ELEM » et inclut les différents éléments chimiques que contiennent les espèces impliquées dans le mécanisme. La section « SPECIES » liste les espèces qui interviennent dans les réactions écrites dans le mécanisme. Enfin, une dernière partie « REACTIONS » répertorie les réactions chimiques ainsi que les constantes de vitesse associées nécessaires pour décrire le processus à simuler.

Les constantes de vitesse doivent être fournies sous forme d'une loi d'Arrhenius modifiée :

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

Avec :

- k la constante de vitesse
- A le facteur pré-exponentiel
- T la température en K
- $E_a$ l'énergie d'activation de la réaction
- R la constante des gaz parfaits
- n un facteur traduisant la déviation du formalisme d'Arrhenius original

Les mots clef « DUP » ou « DUPLICATE » peuvent également être utilisés pour sommer plusieurs constantes de vitesse. Cette option peut-être utile par exemple dans le cas de réaction d'arrachement d'hydrogène, lorsque plusieurs contantes de vitesse ont été calculées pour un même site. Certaines constantes de vitesse qui présentent une forte courbure dans l'espace d'Arrhenius nécessitent également l'utilisation de ce mot-clef (e.g. $HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$).

### 5.2.2. Gestion des réactions dépendantes de la pression

Les constantes de vitesse des réactions unimoléculaires, ainsi que celles des réactions de recombinaison sont dépendantes de la pression. On distingue dans ce cas trois régimes distincts : le régime basse pression, la zone de « fall-off » et le régime haute pression. En

régime basse pression, la constante de vitesse est proportionnelle à la pression et évolue de façon linéaire lorsque celle-ci augmente. A plus haute pression se trouve la zone de fall-off, dans laquelle la constante de vitesse évolue avec la pression mais de façon non linéaire. Le dernier régime est quant à lui indépendant de la pression et la constante de vitesse est alors à sa limite haute pression. Ces trois régimes sont illustrés sur la Figure 5.2.

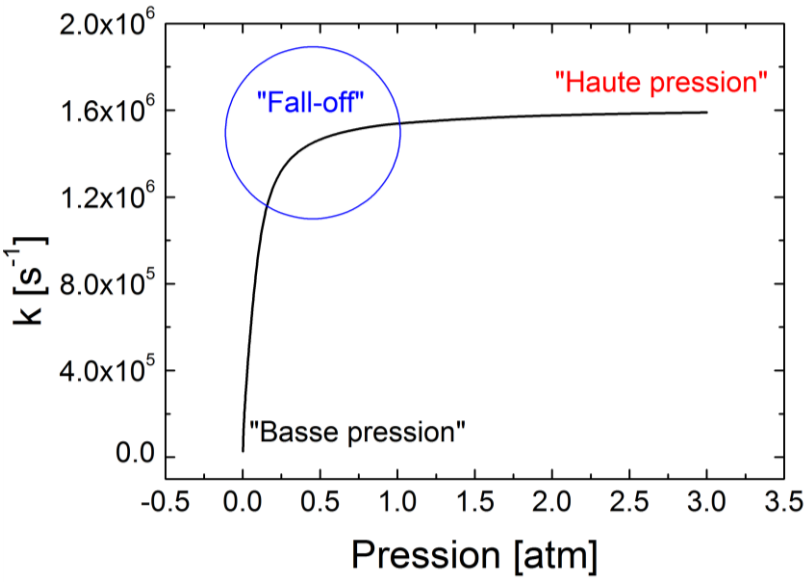



**Figure 5.2 : Les trois régimes liés à la pression pour une constante de vitesse.**

Ce type de réaction nécessite un partenaire de collision que l'on nomme M, et qui peut être n'importe quelle espèce présente dans le milieu. L'efficacité du partenaire de collision est variable ; elle est caractérisée par un coefficient d'efficacité qui peut être ajouté pour une espèce donnée à la suite de la réaction :

```
H2 + M = H + H + M        4.577e+19     -1.40     104400

H2/2.50/ H2O/12.00/ CO/1.90/ CO2/3.80/ HE/0.83/
```

Dans le cas présent, « M » n'est pas entre parenthèses, ce qui signifie que la constante est déclarée en régime de basse pression. Elle sera donc dépendante de la pression quelle que soit la pression. Lorsque « (M) » est utilisé au lieu de « M », il est nécessaire de fournir la constante de vitesse basse pression ($k_0$) ainsi que la constante de vitesse en limite haute pression ($k_\infty$). On considère dans ce cas les trois régimes discutés précédemment en utilisant soit le formalisme de Lindemann, soit le formalisme de Troe.

#### *5.2.2.1. Le formalisme de Lindemann*

Dans le cas d'une réaction unimoléculaire, ce formalisme considère deux étapes. La première étape est l'étape d'activation, au cours de laquelle une collision avec un partenaire va faire passer le réactif A dans un état excité A* (cette étape est en équilibre avec l'étape inverse). L'espèce ainsi activée peut ensuite réagir pour donner les produits :

$$A + M \overset{k_1}{\rightarrow} A^* + M$$

$$A^* + M \overset{k_{-1}}{\longrightarrow} A + M$$

$$A^* \overset{k_2}{\rightarrow} Produits$$

L'espèce A* ayant une durée de vie très faible, on peut lui appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires :

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A][M] - k_{-1}[A^*][M] - k_2[A^*] = 0$$

$$[A^*] = \frac{k_1[A][M]}{k_{-1}[M] + k_2}$$

D'où :

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[A^*]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2 \times \frac{k_1[A][M]}{k_{-1}[M] + k_2}$$

A haute pression, $k_{-1}[M]$ >> $k_2$ donc on peut écrire :

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2 \times \frac{k_1[A][M]}{k_{-1}[M]} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[A] = k_\infty[A]$$

A basse pression, $k_{-1}[M]$ << $k_2$, d'où :

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2 \times \frac{k_1 k_2[A][M]}{k_2} = k_1[M][A] = k_0[M][A]$$

Dans le cas d'une réaction d'association, la théorie de Lindemann passe par la formation d'un complexe activé qui peut se redissocier ou donner des produits par réaction avec un partenaire de collision :

$$A + B \xrightarrow{k_1} AB^*$$

$$AB^* \xrightarrow{k_{-1}} A + B$$

$$AB^* + M \xrightarrow{k_2} AB + M$$

On peut de la même manière que précédemment appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires au complexe excité AB*. On obtient alors :

$$[AB^*] = \frac{k_1[A][B]}{k_{-1} + k_2[M]}$$

Et :

$$\frac{d[AB]}{dt} = \frac{k_1 k_2[A][B][M]}{k_{-1} + k_2[M]}$$

Soit en régime de haute pression :

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_1[A][B] = k_0[A][B]$$

Et en régime basse pression :

$$\frac{d[AB]}{dt} = \frac{k_1 k_2[A][B][M]}{k_{-1}} = k_0[A][B][M]$$

D'un point de vue formel, les réactions traitées avec le formalisme de Lindemann sont déclarées telles que :

```
C2H4 (+M) = H + C2H3 (+M)     8.000e+12     0.44     86770
     LOW/ 2.630E+17     0.00     96560/
```

La constante de vitesse « LOW » est la limite basse pression, et l'autre constante est la limite haute pression.

#### *5.2.2.2. Le formalisme de Troe*

Le formalisme de Lindemann n'est pas toujours suffisant pour rendre compte efficacement de l'impact de la pression sur une constante de vitesse. Le formalisme de Troe est une extension de celle de Lindemann. Elle introduit un facteur correctif (appelé facteur d'élargissement F) qui permet de mieux rendre compte des observations expérimentales. La constante de vitesse $k_{Troe}$ est égale au produit du facteur F et de la constante de vitesse issue du formalisme de Lindemann $K_{Lindemann}$. Le facteur d'élargissement est défini par :

$$\log F = \frac{\log F_{cent}}{1 + \left(\frac{\log P_r + C}{N - 0{,}14(\log P_r + C}\right)^2}$$

Avec :

$$F_{cent} = (1 - a)\exp\left(-\frac{T}{b}\right) + a\exp\left(-\frac{T}{c}\right) + \exp\left(-\frac{d}{T}\right)$$

$$N = 0{,}75 - 1{,}27\log F_{cent}$$

$$C = -0{,}40 - 0{,}67\log F_{cent}$$

$$P_r = \frac{k_0[M]}{k_\infty}$$

a, b, c et d sont des paramètres dépendants de la réaction, et sont déclarés de la façon suivante :

```
A + B (+M) = AB (+M)          A     n     E
     LOW/A0    n0    E0/
     TROE/ a      b      c      d/
```

Les versions récentes de Chemkin ont introduit un nouveau format, qui permet de préciser la valeur d'une constante de vitesse à plusieurs pressions différentes. On utilise pour ce faire le mot-clé « PLOG » et la syntaxe à utiliser est la suivante :

```
A + B (+M) = AB (+M)          A     n     E
PLOG/ 0.1    A'    n'    E'/
```

```
PLOG/ 1      A     n     E
PLOG/ 10     A''   n''   E''/
```

Dans ce cas précis, trois paramètres d'Arrhenius sont donnés pour chaque pression (0,1, 1 et 10 atm). Si on réalise une simulation à 5 atm avec cette même syntaxe, Chemkin réalisera une interpolation linéaire avec les valeurs les plus proches dont il dispose (ici 1et 10 atm) pour obtenir la constante de vitesse à utiliser pour la simulation. La relation utilisée pour réaliser cette interpolation est la suivante :

$$\log k\,(T,P) = logk_i + (\log P - \log P_i)\frac{\log k_{i+1} - \log k_i}{\log P_{i+1} - \log P_i}$$

Dans cette équation, $k_i$ est la constante de vitesse à la pression i et $k_{i+1}$ la constante de vitesse à la pression i+1. Dans l'exemple précédent (P = 5 atm), i = 1 et i+1 vaut 10. La constante de vitesse s'exprime donc sous la forme :

$$\log k_{5atm} = logk_{1\,atm} + (\log\,(5) - \log(1))\frac{\log k_{10atm} - \log k_{1atm}}{\log(10) - \log(1)}$$

Cette interpolation est également illustrée par la Figure 5.3. Il est enfin important de préciser que l'utilisateur peut ajouter des constantes de vitesse pour autant de pressions qu'il le souhaite. Cette gestion de constantes en fonction de la pression a également été implémentée dans Chemkin II en 2011 par Gou et al. [173].

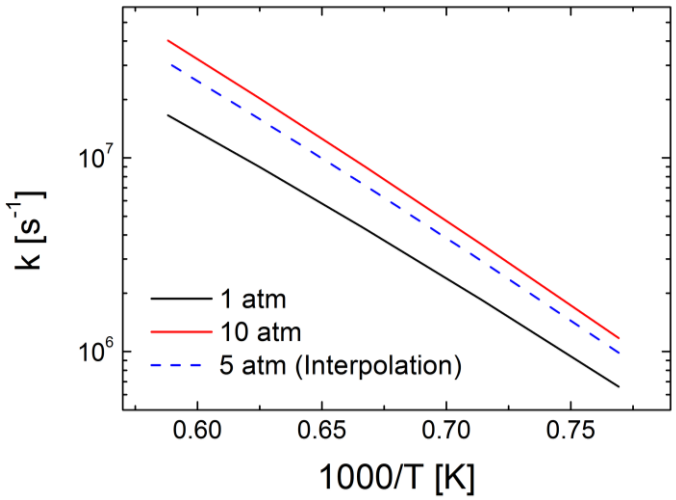



**Figure 5.3 : Illustration de l'interpolation réalisée par Chemkin lors de l'utilisation du mot clef « PLOG ». Cas de la réaction $CH_3CHCOCH_3 = CH_3 + CH_3CHCO$.**

### 5.2.3. Le fichier de données thermodynamiques « therm.dat »

Il contient les données thermodynamiques relatives à chaque espèce et qui sont utilisées par le code de calcul pour résoudre les différentes équations impliquées dans la simulation. Ce fichier se présente comme une liste d'espèces auxquelles sont associés deux jeux de sept coefficients :

```
c4h9oc4h9  6/29/12 thermc   8h  18o   1    0g   300.000  5000.000 1000.000    81
 2.20307937E+01 5.15765175E-02-2.05594340E-05 3.72892493E-09-2.53248089E-13    2
-5.18324108E+04-8.36580596E+01 8.74048624E-01 7.49215157E-02 3.02545350E-05    3
-8.91096560E-08 3.94678031E-11-4.40617849E+04 3.47022800E+01                   4
```

La première ligne permet l'identification de l'espèce. Elle peut intégrer un commentaire (e. g. date et méthode de calcul) et présente la composition élémentaire de l'espèce. Sont ensuite indiquées la charge de l'espèce (ici 0), et sa phase (g pour gazeuse). Les trois nombres qui suivent délimitent les domaines de température pour l'utilisation des coefficients. Le premier jeu de sept coefficients en rouge est ainsi utilisable entre 1000 et 5000 K tandis que le deuxième (en bleu) est utilisable entre 300 et 1000 K. Les polynômes suivants sont ensuite utilisés pour calculer la capacité calorifique à pression constante $C_p$, l'enthalpie standard de formation $\Delta_f H°$ et l'entropie standard S° de chaque espèce :

$$\frac{C_p}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4$$

$$\frac{\Delta_f H°}{RT} = a_1 + \frac{a_2}{2} T + \frac{a_3}{3} T^2 + \frac{a_4}{4} T^3 + \frac{a_5}{5} T^4 + \frac{a_6}{T}$$

$$\frac{S°}{R} = a_1 \ln(T) + a_2 T + \frac{a_3}{2} T^2 + \frac{a_4}{3} T^3 + \frac{a_5}{4} T^4 + a_7$$

Où $a_n$ sont les différents coefficients du polynôme utilisé.

Les autres paramètres thermodynamiques (enthalpie libre G et capacité calorifique à volume constant $C_v$) sont obtenus au besoin via les équations suivantes :

$$C_v = C_p - R$$

$$G = H - TS$$

Les données thermodynamiques des différents composés impliqués dans les mécanismes réactionnels peuvent être obtenues par des méthodes de chimie quantique,

comme discuté dans le chapitre 3, ou par le biais de codes de calculs tels que Thergas [174] ou Therm [175]. Dans ce cas, les données thermodynamiques sont estimées à différentes températures par la méthode d'additivité des groupes de Benson [176]. Cette méthode consiste à découper la structure à étudier en plusieurs groupes ayant chacun une contribution différente en termes d'entropie, d'enthalpie et de capacité calorifique. Les contributions de chaque groupe sont ensuite sommées pour calculer les paramètres thermodynamiques de l'espèce complète, moyennant quelques corrections dépendant de sa structure. Les jeux de coefficient sont enfin générés par une corrélation mathématique liant les valeurs obtenues et la température.

### 5.2.4. Le fichier de données de transport « tran.dat »

Ce fichier est utilisé pour les simulations uni-dimensionelles, pour lesquelles les équations de transport sont résolues. C'est le cas par exemple des simulations de flammes stabilisées sur brûleur réalisées avec le module PREMIX [177]. Il n'est par contre pas nécessaire pour les simulations en réacteur parfaitement agité (module PSR [178]) et pour les simulations en tube à choc (module SENKIN [179]).

Le fichier de données de transport se présente en sept colonnes :

```
CH4                   2   141.400     3.746     0.000     2.600    13.000
```

- La première colonne indique le nom de l'espèce
- La colonne suivante contient un chiffre qui indique la géométrie de l'espèce. Dans le cas d'un atome, il s'agit du chiffre 0. Dans le cas d'une molécule linéaire le chiffre 1 doit être renseigné et enfin si la molécule est non linéaire, ce nombre vaut 2.
- Le potentiel de Lennard-Jones $\frac{\varepsilon}{k}$ en Kelvin.
- Le diamètre de collision de Lennard-Jones σ en Angstrom
- Le moment dipolaire μ en Debye
- La colonne suivante contient la polarisabilité α en Angstrom cubique.
- Enfin le nombre de collisions entrainant une relaxation rotationnelle.

## 5.3. Les différents codes de calcul

### 5.3.1. Le code de calcul PSR

Le code de calcul PSR (Perfectly Stirred Reactor) permet de simuler les phénomènes chimiques qui ont lieu au sein d'un réacteur parfaitement agité. Le modèle utilisé considère que le réacteur est parfaitement uniforme en température et en concentration, et que les processus chimiques pilotent la conversion des réactifs en produits. Cette hypothèse se traduit par un modèle de calcul simple en 0D, peu demandeur en ressources informatiques, et qui permet donc d'utiliser des mécanismes cinétiques complexes.

#### *5.3.1.1. Fichier d'entrée*

Pour faire fonctionner PSR, l'utilisateur doit fournir dans un fichier d'entrée les paramètres physico-chimiques qui caractérisent le système à étudier. Il est donc nécessaire de préciser la composition du mélange, à l'aide du mot clef « REAC ». Les mots clefs « TEMP » et « PRES » permettent ensuite de fixer des conditions de pression et de température. Le mot clef « TAU » est utilisé pour préciser le temps de passage au sein du réacteur à simuler dont le volume est indiqué via le mot-clef « VOL ». Enfin « TGIV » permet de spécifier au code que l'on travaille à température fixe.

PSR fonctionne essentiellement par un système de « continuations ». Il s'agit de fournir dans un premier temps des paramètres physico-chimiques favorables à une résolution simple (une haute température par exemple) pour obtenir une première solution. Celle-ci peut ensuite être réutilisée comme première estimation pour un calcul supplémentaire après avoir fait varier un des paramètres. On commence donc en général par un calcul à 2000 K, puis on diminue progressivement la température à l'aide du mot clef « CNTN » jusqu'à atteindre les conditions rencontrées lors de l'expérience. Ces continuations doivent être précisées dans le fichier d'entrée, et représentent la « feuille de route » suivie par PSR.

Il est enfin possible d'ajuster les paramètres de convergence du solveur à l'aide de différents mots-clefs qui peuvent être ajoutés au fichier d'entrée.

#### *5.3.1.2. Equations résolues par le code*

Les équations résolues par le solveur traduisent la conservation de la masse, de l'énergie et des espèces. Les parois du réacteur sont considérées comme étant non catalytiques et le temps de passage est défini comme étant le temps de séjour moyen passé par chaque espèce au sein du réacteur avant d'en sortir :

$$\tau = \frac{\rho V}{\dot{m}} = \frac{P\overline{M}}{RT} \times \frac{V}{\dot{m}}$$

Avec :

- τ le temps de passage
- V le volume du réacteur
- ρ la masse volumique
- $\dot{m}$ le débit massique
- R la constante des gaz parfaits
- $\overline{M}$ la masse molaire moyenne
- P la pression
- T la température

La conservation de la masse est définie pour l'espèce k par :

$$\dot{m}\left(Y_{k,S} - Y_{k,E}\right) - \dot{\omega}_k M_k V = 0$$

La conservation de l'énergie est définie telle que :

$$\dot{m} \sum_{k=1}^{K} \left(Y_{k,S} h_{k,S} - Y_{k,E} h_{k,E}\right) + Q = 0$$

Où :

- $Y_{k,E}$ est la fraction massique de l'espèce k en entrée du réacteur
- $Y_{k,S}$ est la fraction massique de l'espèce k en sortie du réacteur
- $\dot{\omega}_k$ est la vitesse nette de production de l'espèce k
- $M_k$ est la masse molaire de l'espèce k
- Q représente les pertes thermiques du réacteur
- $h_{k,E}$ est l'enthalpie massique de l'espèce k en entrée du réacteur
- $h_{k,S}$ est l'enthalpie massique de l'espèce k en sortie du réacteur

On obtient alors un système de k+1 équations, dont la température et les fractions massiques des différentes espèces qui interviennent dans le mécanisme sont les variables.

La résolution de ce système d'équations algébriques se fait par une méthode itérative (Newton-Raphson) et nécessite donc une estimation de la solution pour initialiser le calcul. Si

cette estimation n'est pas précisée dans le fichier d'entrée, le code de calcul STANJAN est utilisé pour obtenir une première estimation à partir d'un calcul d'équilibre thermodynamique. Lorsque l'estimation n'est pas suffisamment proche de la solution et que le calcul ne converge pas, la méthode de résolution change. Le système passe alors en régime transitoire et les équations sont intégrées sur un temps donné. La solution ainsi obtenue est enfin utilisée pour recommencer le processus d'itérations de la méthode Newton-Raphson. Ces cycles de résolution sont répétés jusqu'à la convergence du calcul.

Le code de calcul PSR permet aussi de réaliser des analyses de voies réactionnelles. Celles-ci permettent de déterminer quelles sont les voies prépondérantes de consommation ou de formation des différents produits avec le mécanisme cinétique utilisé dans des conditions données.

Il est enfin possible de réaliser des analyses de sensibilité pour déterminer les réactions qui ont le plus d'influence sur la concentration d'un composé en particulier. Cette analyse peut être réalisée simplement (« brute force method ») : dans ce cas le code va perturber le facteur pré-exponentiel de chaque réaction et recalculer la solution. Si l'augmentation du facteur pré-exponentiel d'une réaction augmente la concentration d'un produit, alors le coefficient de sensibilité est positif, et inversement. Il existe également d'autres méthodes plus subtiles et moins consommatrices en ressources et qui permettent d'obtenir des résultats similaires [180].

L'analyse de sensibilité est particulièrement utile dans le cas de mécanismes cinétiques de grande taille, car elle permet de cibler les réactions qui ont un impact important sur la concentration d'une espèce précise. Elle alourdit cependant de façon considérable le coût du calcul.

### 5.3.2. Le code de calcul SENKIN

Le code de calcul SENKIN permet de modéliser l'évolution temporelle d'un mélange réactif homogène compris dans un réacteur clos. Plusieurs types de problèmes peuvent être étudiés :

- Un système fermé adiabatique à volume constant
- Un système fermé adiabatique à pression constante
- Un système fermé adiabatique à pression et volume constant
- Un système pour lequel la pression et la température sont constantes

- Un système pour lequel le volume et la pression sont constants
- Un système où pression et température sont définies par une fonction dépendante du temps.

Dans cette étude, SENKIN a été utilisé pour modéliser un système fermé adiabatique et à volume constant car ce modèle permet de simuler des résultats expérimentaux obtenus en tube à choc.

#### *5.3.2.1. Fichier d'entrée*

Le fichier d'entrée nécessaire au fonctionnement de SENKIN est plus simple que celui de PSR. Il permet de préciser la pression, et la température initiale au sein du système, ainsi que la composition du mélange initial. Le mot clef « TIME » permet ensuite d'indiquer la durée au bout de laquelle la simulation est terminée. Le mot clef « CONV » permet d'indiquer au code de calcul que le système à étudier est adiabatique et possède un volume constant. Il est enfin possible de préciser des critères de convergence.

#### *5.3.2.2. Equations résolues*

Ce type de problème (réacteur fermé) suppose que la masse totale du mélange reste constante pendant toute la durée du processus :

$$m = \sum_{k=1}^{K} m_k = cte$$

Et donc :

$$\frac{dm}{dt} = 0$$

Avec :

- m la masse totale du système
- $m_k$ la masse de l'espèce k

L'évolution de la masse de chaque espèce k est définie par :

$$\frac{dm_k}{dt} = V\dot{\omega}_k W_k$$

La masse du système étant constante, il est possible de réécrire cette relation en termes de fractions massiques :

$$\frac{dY_k}{dt} = v\dot{\omega}_k W_k$$

Avec v le volume massique (V/m).

A cette équation de conservation de la masse doit être ajoutée une équation qui décrit l'évolution de l'énergie dans le système. Cette équation prend la forme suivante :

$$c_v \frac{dT}{dt} + v \sum_{k=1}^{K} u_k \dot{\omega}_k W_k = 0$$

Le solveur DASAC est utilisé pour résoudre cette équation de l'énergie ainsi que les équations régissant la chimie au sein du réacteur fermé. Le code de calcul SENKIN dispose également des mêmes fonctions analytiques que PSR : il permet ainsi de réaliser des analyses de voies réactionnelles ou de sensibilité.

### 5.3.3. Le code de calcul PREMIX

Ce code de calcul est utilisé pour simuler des flammes prémélangées laminaires 1D. Il permet d'obtenir la structure d'une flamme (concentration des espèces, température) ou encore la vitesse laminaire de flamme non-étirée. Ce code fonctionne sur le même principe que les deux précédents, mais nécessite un fichier contenant les données de transport des différentes espèces impliquées en plus du mécanisme et du fichier de données thermodynamiques car il prend en compte les phénomènes de diffusion.

#### *5.3.3.1. Fichier d'entrée*

Le fichier d'entrée pour le code PREMIX est plus complexe que pour les deux codes précédents car il contient des informations liées au maillage, nécessaires à la simulation. Un premier mot clef « FREE » est utilisé pour indiquer au code que le type de problème à résoudre est une flamme adiabatique se propageant librement. La définition du domaine de calcul est ensuite réalisée via les mots clef suivants :

- « XEND » permet d'indiquer la distance à laquelle le domaine de calcul se termine.
- « XCEN » est une estimation de la distance à laquelle se situe le centre de la flamme.
- « WMIX » est une estimation de la largeur de la flamme.

- « NPTS » permet de paramétrer le nombre de points initial dans le domaine de calcul.
- « NADP » précise le nombre de points pouvant être ajouté au domaine de calcul à chaque itération.
- « NTOT » est le nombre de point maximal que peut contenir le domaine de calcul.

Un autre aspect important de ce fichier d'entrée est la définition d'un profil de température pour le domaine de calcul. Le mot clef « TEMP » est utilisé pour définir la température à une distance donnée. Il faut donc fournir au code de calcul une liste de températures qui seront utilisées comme solution initiale. Cette liste prend la forme suivante :

```
TEMP      0.00       298
TEMP      0.50       800
TEMP      0.60      1600
TEMP      2.00      2000
```

Le premier nombre indique la distance, et le second la température. Il est possible d'ajouter autant de températures que l'on souhaite. Cette section du fichier permet aussi de fixer la température des gaz frais. Elle correspond celle indiquée pour une distance nulle (ici 298 K). Il faut également indiquer une estimation des fractions molaires des composés susceptible d'être présents à la fin du domaine de calcul. Ces estimation sont ajoutées à l'aide du mot clef « PROD », suivi du nom de l'espèce et de sa fraction molaire. Si les estimations fournies pour le profil de température et pour les espèces présentes en fin de domaine de calcul sont éloignées de la vérité, le solveur aura plus de mal à converger. Elles sont donc extrêmement importantes.

Divers paramètres liés au solveur sont également disponibles, mais les mots clef « GRAD » et « CURV » sont les plus importants car ils fixent les paramètres de convergence. Plus ces paramètres sont faibles, plus le code ajoute des points au domaine de calcul, et plus la solution est précise.

Les réactifs et la pression sont enfin précisés de la même façon que pour les deux codes évoqués précédemment.

#### *5.3.3.2. Résolution des équations*

La résolution se fait également par itérations, et il est donc nécessaire de fournir une première estimation. Comme dans le cas de SENKIN, cette première estimation est précisée dans le fichier d'entrée. Les versions récentes de Chemkin permettent également d'estimer le profil de température à partir de la température adiabatique de flamme. PREMIX résout ensuite le problème à l'aide d'un maillage, en négligeant dans un premier temps l'équation de conservation de l'énergie et en ne considérant donc que les équations de conservation des espèces :

$$\dot{m}\frac{dY_k}{dx} + \frac{d}{dx}(\rho A Y_k V_k) - A\dot{\omega}_k W_k = 0$$

Où :

- $\dot{m}$ est le débit massique en g.s$^{-1}$ et qui vaut :

$$\dot{m} = \rho u A$$

  Avec u, la vitesse du flux en cm.s$^{-1}$
- $Y_k$ est la fraction molaire de l'espèce k.
- ρ la masse volumique en g.cm$^{-3}$ et qui vaut :

$$\rho = \frac{P\overline{M}}{RT}$$

  Où $\overline{M}$est la masse molaire moyenne du mélange.
- A est la surface de la section de la flamme en cm$^2$
- $V_k$ est la vitesse de diffusion de k (cm.s$^{-1}$)
- $\dot{\omega}_k$ est la vitesse molaire nette de réaction de l'espèce k, en mol.cm$^{-2}$.s$^{-1}$.
- x représente les coordonnées spatiales en cm.

Le code procède par itérations et affine le maillage jusqu'à converger vers une solution. Une fois ces premières équations résolues, la solution obtenue est utilisée comme première estimation pour résoudre le système combinant les équations de conservation de l'énergie et de la masse :

$$\dot{M}\frac{dT}{dx} - \frac{1}{C_p}\frac{d}{dx}\left(\lambda A\frac{dT}{dx}\right) + \frac{A}{C_p}\sum_{k=1}^{K}\rho Y_k V_k c_{p,k}\frac{dT}{dx} + \frac{A}{C_p}\sum_{k=1}^{K}\dot{\omega}_k h_k W_k = 0$$

Avec :

- T la température en K.
- $C_p$ la capacité calorifique massique à pression constante du mélange en $J.g^{-1}K^{-1}$
- $\lambda$ la conductivité thermique du mélange en $J.cm^{-1}.K^{-1}.s^{-1}$
- $C_{p,k}$ la capacité calorifique massique à pression constante de l'espèce k en $J.g^{-1}K^{-1}$
- $W_k$ la masse molaire de l'espèce k en $g.mol^{-1}$

PREMIX fonctionne comme précédemment et ajoute des points sur la grille jusqu'à résoudre le système. Le code contrôle ensuite le gradient et la courbure de la solution entre les points du maillage. Il compare ces paramètres aux critères de convergence GRAD et CURV précisés par l'utilisateur et ajoute des points sur la grille si ces critères ne sont pas atteints. Le code résout alors une nouvelle fois le système avec le nouveau maillage. Ce processus itératif continue jusqu'à atteindre les critères de convergence. Il est souvent intéressant de commencer un calcul avec des valeurs élevées pour les paramètres de convergence (1 par exemple), et d'utiliser la solution obtenue comme estimation initiale pour un calcul avec des paramètres de convergence plus stricts. On utilise pour cela le système de continuations qui a déjà été présenté dans le cas de PSR.

Dans le cadre de ce travail, les simulations sont réalisées sur un domaine de calcul de 2 cm, avec des paramètres de convergence fixés au plus à 0,01. Chaque flamme ainsi simulée est résolue sur une grille de plus de 1000 points. PREMIX permet également de faire des analyses de sensibilité, ainsi que des analyses de voies réactionnelles.

### 5.4. Principe de construction d'un mécanisme cinétique

Un mécanisme cinétique détaillé possède une structure hiérarchisée : il est constitué de plusieurs couches successives. Le cœur de ce mécanisme est appelé la partie C0. Il contient les réactions relatives à la combustion de l'hydrogène. La couche suivante concerne les C1 (monoxyde de carbone, méthane, formaldéhyde) et ainsi de suite, jusqu'aux C4. Ce sous-mécanisme constitue la base, à laquelle s'ajoute le sous-mécanisme de la molécule à étudier. Lorsque celle-ci se dégrade, des fragments de plus petite taille sont formés et vont à leur tour réagir. La base est alors nécessaire pour décrire la chimie de ces fragments. Une base, ainsi qu'un sous mécanisme de la molécule d'intérêt bien validés sont donc nécessaires pour une simulation réussie. Cette structure hiérarchique est illustrée sur la Figure 5.4.

La base utilisée pour ce travail a été développée au sein du laboratoire ICARE. Elle décrit la chimie de composés allant de l'hydrogène aux isomères du butène [181]. Elle inclut également des sous mécanismes pour les alcools linéaires jusqu'au butanol et les aldéhydes linéaires jusqu'au butanal. Un sous-mécanisme est enfin dédié à l'acétone et à l'acroléine. Les réactions de basse température du radical butyle, qui jouent un rôle dans le cas de carburants à longue chaîne sont également incluses. Cette base a été développée en ayant pour cible les profils d'espèces obtenus en réacteur parfaitement agité ou en tube à choc, les délais d'auto-inflammation, et les vitesses de flamme laminaire. Un résumé détaillé des différentes sources utilisées pour construire et valider cette base est disponible dans la thèse de Yann Fenard [182].

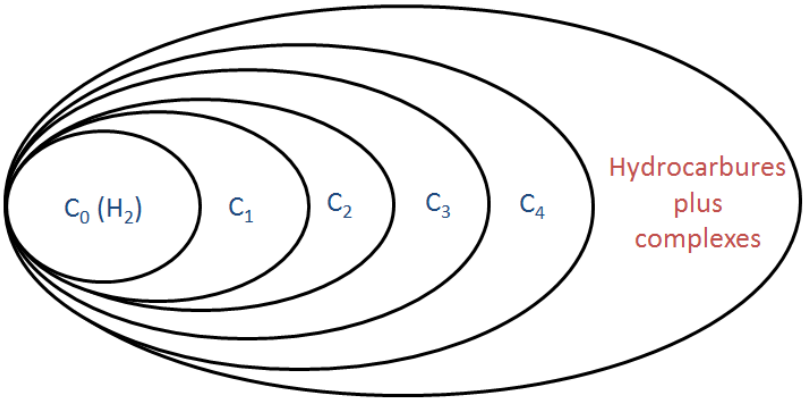



**Figure 5.4 : Structure d'un mécanisme cinétique détaillé.**

# 6. Les cétones

6.1. Etude théorique ..... 98
*6.1.1. Géométrie des carburants et nomenclature ..... 98*
*6.1.2. Influence du groupement carbonyle sur l'énergie des liaisons C-H..... 99*
*6.1.3. Comparaison des données thermodynamiques calculées avec la littérature... 101*
*6.1.4. Evaluation des constantes de vitesse..... 102*
6.1.4.1. Les métathèses avec le radical OH ..... 102
6.1.4.2. Réactions de métathèse avec H et $CH_3$ ..... 105
6.1.4.3. La surface d'énergie potentielle des radicaux primaires..... 109
*6.1.5. Construction des mécanismes ..... 116*
6.1.5.1. La butanone..... 116
6.1.5.2. La cyclopentanone ..... 117
6.1.5.3. La cyclohexanone ..... 118
6.2. Etude expérimentale..... 119
*6.2.1. La butanone..... 119*
6.2.1.1. Etude en réacteur parfaitement agité..... 119
6.2.1.2. Validation : tube à choc ..... 126
6.2.1.3. Validation : flammes..... 128
6.2.1.4. Conclusions..... 130
*6.2.2. La cyclopentanone..... 130*
6.2.2.1. Observations ..... 130
6.2.2.2. Analyse des voies réactionnelles ..... 135
6.2.2.3. Conclusions..... 138
*6.2.3. La cyclohexanone..... 138*
6.2.3.1. Observations ..... 138
6.2.3.2. Performances des modèles..... 142
6.2.3.3. Analyses de voies réactionnelles ..... 143
6.2.3.4. Conclusions..... 145
6.3. Conclusions ..... 145

Ce chapitre est dédié à l'oxydation des cétones. La butanone, la cyclopentanone et la cyclohexanone sont dans un premier temps étudiées par des méthodes de chimie théorique. Ces calculs permettent de discuter de l'influence d'un groupement carbonyle sur les énergies de liaison de la structure. Les données thermodynamiques, ainsi que certaines constantes de vitesse sont

ensuite calculées et utilisées pour développer des mécanismes cinétiques. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude expérimentale de ces trois carburants. Une dernière partie résume les informations importantes qui découlent de cette étude.

## 6.1. Etude théorique

### 6.1.1. Géométrie des carburants et nomenclature

La cyclohexanone, à l'image du cyclohexane, existe sous deux conformations différentes : la conformation bateau et la conformation chaise. C'est ce deuxième conformère qui est le plus stable et qui a donc été considéré dans cette étude théorique. Cette géométrie possède un plan de symétrie : les groupements de part et d'autre de la fonction carbonyle sont égaux. La cyclopentanone présente quant à elle un axe de symétrie centré sur la fonction cétone. Les atomes d'hydrogène sont donc équivalents deux-à-deux comme illustré sur la Figure 6.1.

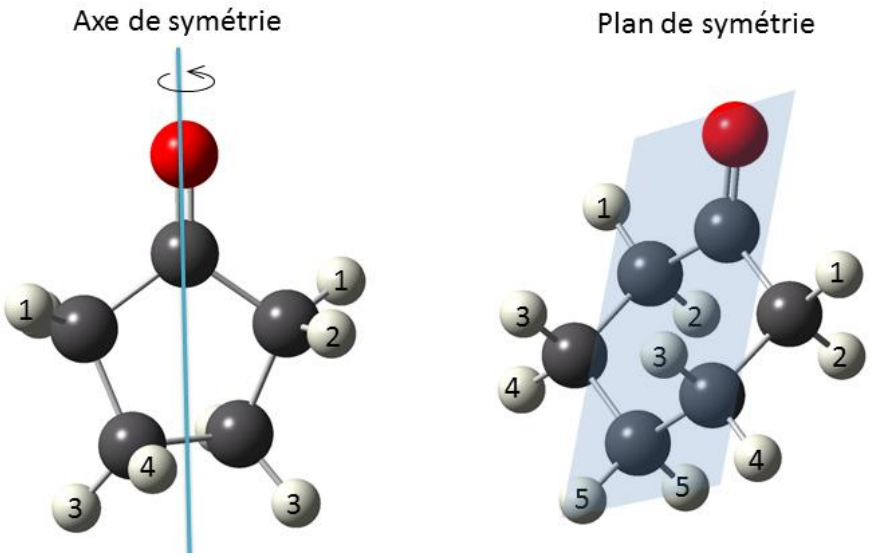
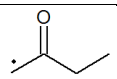
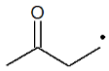



**Figure 6.1 : Géométries de la cyclopentanone et de la cyclohexanone.**

Enfin la structure de la butanone ne montre pas de particularité notable. Elle ne possède pas de symétrie et ses radicaux seront par la suite nommés par leur formule brute. Dans le cas des cétones cycliques, le carbone voisin immédiat du groupement carbonyle est appelé « a », le carbone suivant est appelé « b » et ainsi de suite. Le radical obtenu par arrachement d'un atome d'hydrogène lié au carbone « a » dans le cas de la cyclohexanone est donc appelé « a-cy$C_6H_9O$ ». La nomenclatude des différentes espèces évoquées dans ce chapitre est résumée dans le Tableau 6-1.

**Tableau 6-1 : Nomenclature des radicaux primaires des trois carburants dont ce chapitre fait l'objet.**

| Carburant | Radicaux | | |
|---|---|---|---|
| Butanone |  But-2-one-1-yle | But-2-one-3-yle |  But-2-one-4-yle |
| Cyclopentanone | a-cy$C_5H_7O$ | b-cy$C_5H_7O$ | |
| Cyclohexanone | a-cy$C_6H_9O$ | b-cy$C_6H_9O$ | c-cy$C_6H_9O$ |

6.1.2. Influence du groupement carbonyle sur l'énergie des liaisons C-H

La Figure 6.2 présente les énergies de liaison C-H de différentes structures obtenues avec les méthodes CBS-QB3 et G3B3 en appliquant la méthodologie détaillée dans le chapitre 3. Les données disponibles dans le Handbook of Bond Dissociation Energies [156] sont également présentées pour comparaison.

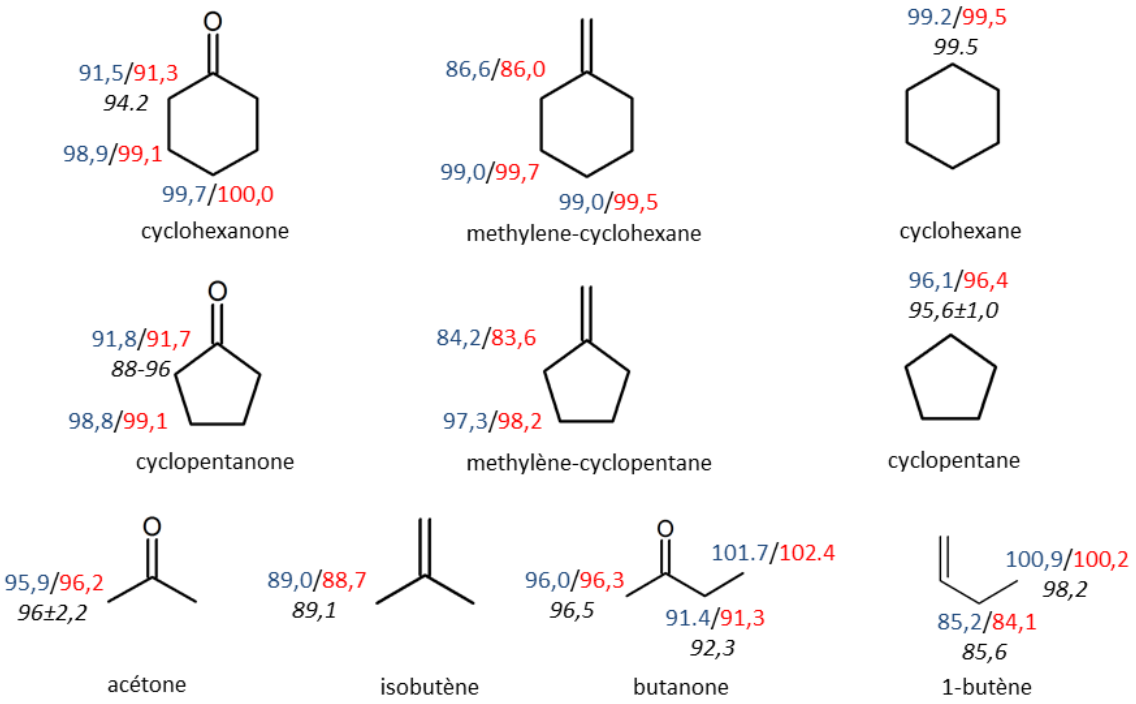



**Figure 6.2 : Energies des liaisons C-H (kcal.mol$^{-1}$) de différentes structures calculées avec les méthodes G3B3 (bleu) et CBS-QB3 (rouge). Les valeurs en noir sont les données compilées par Luo et al. [156].**

Les énergies obtenues par le calcul sont dans l'ensemble très proches des données expérimentales trouvées dans la littérature. Des écarts importants sont cependant observés pour les deux cétones cycliques de cette étude. Les valeurs calculées par les deux méthodes pour la cyclohexanone sont en effet environ 3 kcal.mol$^{-1}$ plus faibles que celles reportées dans la littérature pour la liaison C-H en position « a ». Les données expérimentales concernant cette même liaison dans le cas de la cyclopentanone sont très dispersées, avec des valeurs allant de 88 kcal.mol$^{-1}$ à 96 kcal.mol$^{-1}$. Les énergies obtenues ici sont cependant en bon accord avec les données expérimentales concernant le carbone secondaire de la butanone et dont les liaisons C-H ont une énergie d'environ 92 kcal.mol$^{-1}$.

Les structures analogues présentées ici permettent également d'observer l'effet d'une double liaison sur l'énergie des liaisons adjacentes. Les liaisons C-H du cyclohexane et du cyclopentane ont respectivement une énergie de 99 kcal.mol$^{-1}$ et 96 kcal.mol$^{-1}$ et servent de référence pour la comparaison présentée ici. Dans le cas du methylène-cyclohexane et du methylène-cyclopentane, les liaisons en $\alpha$ de la double liaison sont largement affaiblies et chutent à 86 et 84 kcal.mol$^{-1}$ respectivement. Lorsque l'espèce est linéaire, une baisse d'énergie similaire est observée. La liaison C-H sur le carbone secondaire en $\alpha$ de l'insaturation dans le cas de l'isobutène est 14 kcal.mol$^{-1}$ plus faible que celle d'un carbone secondaire du butane (98,3 kcal.mol$^{-1}$). Cette baisse d'énergie lorsqu'une insaturation est présente est due à la stabilisation par résonnance du radical qui se forme par arrachement de l'atome d'hydrogène. Si la double liaison implique un atome d'oxygène, la stabilisation du radical est moins importante car l'oxygène est plus électronégatif que le carbone. Cette différence est d'ailleurs visible sur les énergies de liaisons : elles sont en moyenne 7 kcal.mol$^{-1}$ plus élevées lorsque l'insaturation est un groupement carbonyle que lorsqu'il s'agit d'une double liaison C-C. Cet écart représente une stabilisation moins importante d'environ 50%. Cette observation est valable pour les espèces cycliques comme pour les espèces linéaires.

L'insaturation n'a pas d'effet notable sur les liaisons C-H plus éloignées dans le cas d'un cycle à six atomes de carbone. Leur énergie est en effet d'environ 99 kcal.mol$^{-1}$ pour le cyclohexane, le methylène-cyclohexane et la cyclohexanone. Cette observation n'est cependant pas valable pour les espèces cycliques à cinq atomes de carbone, comme le montrent les énergies de liaison en $\beta$ de l'insaturation de la cyclopentanone (99 kcal.mol$^{-1}$) et du methylène-cyclopentane (98 kcal.mol$^{-1}$), plus élevées que celles du cyclopentane (96 kcal.mol$^{-1}$). Ces énergies sont cependant très proches de celles rapportées par Luo [156] dans le cas d'un carbone secondaire pour le butane (98,3 kcal.mol$^{-1}$).

La présence d'une double liaison au sein de la structure crée donc des points faibles, qui peuvent favoriser des voies d'arrachement par rapport à d'autre. La stabilisation des radicaux formés par un arrachement en α de cette double liaison est plus importante dans le cas d'une double liaison C-C, car dans ce cas précis l'électron libre est parfaitement délocalisé. Lorsqu'un atome d'oxygène est impliqué dans la double liaison, il tend à attirer vers lui les électrons, ce qui diminue la stabilisation du radical. Les liaisons C-H plus éloignées de la double liaison sont quant à elles très proches d'un point de vue énergétique de ce qui peut être observé dans le cas des alcanes linéaires.

### 6.1.3. Comparaison des données thermodynamiques calculées avec la littérature

Le Tableau 6-2 permet de comparer les données thermodynamiques à 298 K de la butanone, la cyclopentanone, et la cyclohexanone obtenues par trois approches différentes. L'enthalpie de formation et la capacité calorifique à pression constante à 298 K de la butanone sont très proches quelle que soit la méthode employée. L'écart est un peu plus important pour l'entropie à 298 K, avec un écart entre les valeurs obtenues par la méthode CBS-QB3 et la méthode d'additivité des groupes de 1,4 cal.mol$^{-1}$.K$^{-1}$.

**Tableau 6-2 : Données thermodynamiques pour les trois cétones étudiées lors de ce travail.**

| | Cyclohexanone | Cyclopentanone | Butanone |
|---|---|---|---|
| $\Delta_f H^\circ_{298K}$ Expérimental (kcal.mol$^{-1}$) | -55,2 ± 0,2 [183] | 47,2 ± 0,3 [183] | -57,0 ± 0,2 [184] |
| $\Delta_f H^\circ_{298K}$ CBS-QB3 (kcal.mol$^{-1}$) (atomisation) | -55,3 | -46,6 | -56,9 |
| $\Delta_f H^\circ_{298K}$ Thergas (kcal.mol$^{-1}$) | -55,0 | -46,9 | -57,0 |
| $C_{p,\,298K}$ Expérimental (cal.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | 28,9 [183] | 22,8 [185] | 24,3 [186] |
| $C_{p,\,298K}$ CBS-QB3 (cal.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) (atomisation) | 28,2 | 24,9 | 24,8 |
| $C_{p,\,298K}$ Thergas (cal.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | 25,9 | 28,3 | 24,5 |
| $S°_{298K}$ Expérimental (cal.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | 80,2 [187] | - | - |
| $S°_{298K}$ CBS-QB3 (cal.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) (atomisation) | 78,9 | 76,6 | 82,0 |
| $S°_{298K}$ Thergas (cal.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | 76,8 | 76,2 | 80,6 |

Dans le cas des cétones cycliques, l'accord est très bon pour l'enthalpie de formation, mais des disparités plus importantes apparaissent pour les deux autres paramètres thermodynamiques. La différence entre la capacité calorifique à pression constante de la cyclopentanone calculée avec Thergas [174] et la valeur expérimentale est ainsi de 5,5 $cal.mol^{-1}.K^{-1}$. L'écart entre cette même valeur et celle obtenue par les calculs théoriques est moins important (2,1 $cal.mol^{-1}.K^{-1}$).

Ici Thergas ne permet pas d'estimer correctement l'entropie et la capacité calorifique de la cyclohexanone, comme le montrent les écarts de 3,0 $cal.mol^{-1}.K^{-1}$ et 3,4 $cal.mol^{-1}.K^{-1}$ respectivement avec les valeurs expérimentales. Les résultats obtenus par les calculs théoriques sont satisfaisants.

### 6.1.4. Evaluation des constantes de vitesse

Pour les calculs présentés ici, l'optimisation de la géométrie des réactifs, des produits et des états de transition ainsi que l'analyse vibrationnelle ont été réalisés avec la méthode MP2/aug-cc-pVDZ, avec des critères de convergence stricts (mot-clef « tight »). Les fréquences de vibration sont mises à l'échelle par un facteur 0,959, comme préconisé par la base de données CCCBDB [188] du NIST et les énergies sont ensuite obtenues à partir de la procédure G3. Les constantes de vitesse des réactions unimoléculaires sont ensuite calculées par la théorie ME-RRKM implémentée dans le code de calcul MESMER [165]. Les constantes de vitesse des réactions bimoléculaires sont quant à elles obtenues par la théorie de l'état de transition via le code KiSThelP [157]. La correction asymétrique d'Eckart est également appliquée pour corriger l'effet tunnel.

#### *6.1.4.1. Les métathèses avec le radical OH*

Les constantes de vitesse pour ces réactions dans le cas de la butanone ont déjà été calculées et mesurées dans la littérature [49, 51, 68]. Les résultats présentés ici ne concernent donc que les cétones cycliques. La Figure 6.3 illustre la surface d'énergie potentielle des systèmes cyclopentanone + OH et cyclohexanone + OH. On peut ainsi observer la présence d'un complexe dans le cas d'un arrachement en $\alpha$ du groupement carbonyle. Pour la cyclopentanone, le complexe est identique pour les deux atomes d'hydrogène impliqués (numérotés 10 et 11 sur la Figure 6.4) mais ce n'est pas le cas pour la cyclohexanone. Celle-ci ne présente en effet un complexe que pour un seul des deux atomes d'hydrogène (numéroté 14) présents sur un même carbone. Cette particularité s'explique par des différences structurale, et notamment l'angle dihédral entre les atomes d'hydrogène à arracher et le groupement carbonyle. La conformation chaise de la cyclohexanone permet la formation d'un plan O=C-C-H, qui favorise les interactions entre le radical hydroxyle et le carbonyle (Figure 6.4).

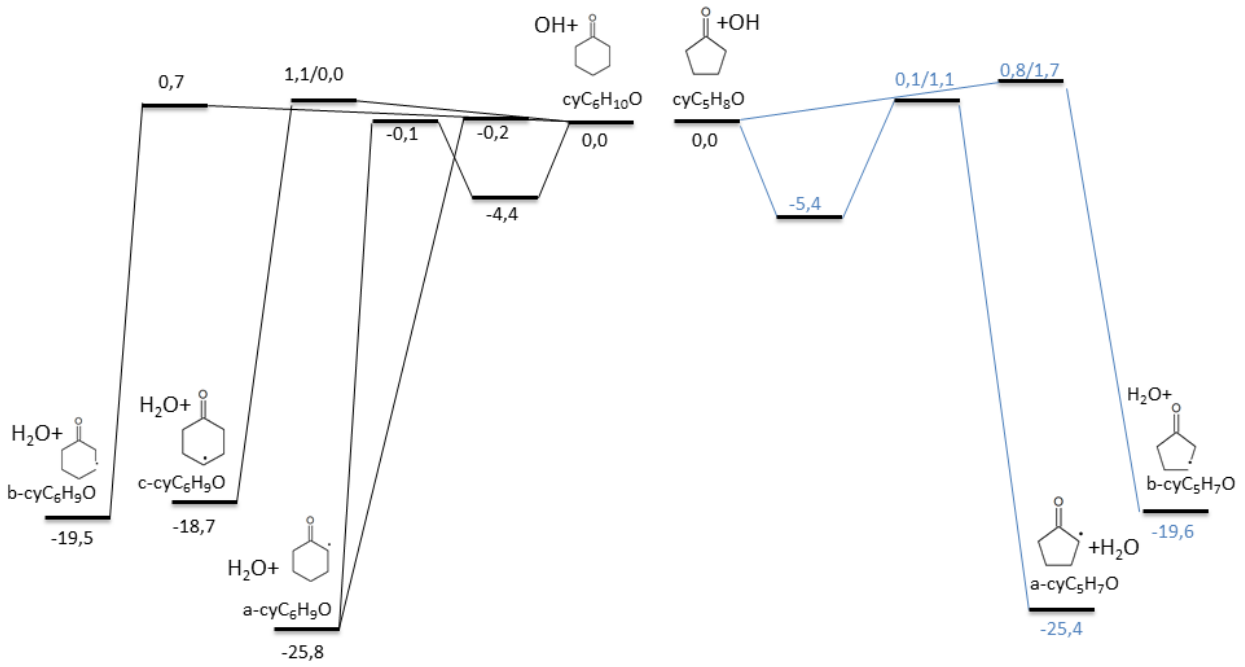



**Figure 6.3 : Surface d'énergie potentielle des systèmes cylohexanone + OH et cyclopentanone + OH avec la méthode G3//MP2/aug-cc-pvdz. ($E_0$ en kcal.mol$^{-1}$)**

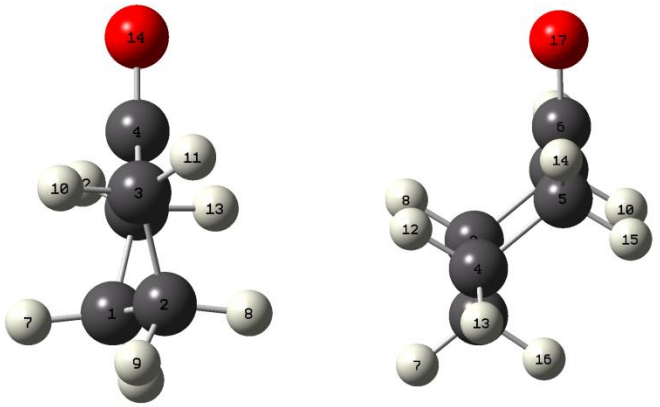


**Figure 6.4 : Géométrie de la cyclopentanone (gauche) et de la cyclohexanone (droite) obtenue par la méthode MP2/aug-cc-pvdz**

Le deuxième atome d'hydrogène est quant à lui bien plus éloigné du groupement oxygéné, ce qui empêche la formation du complexe. La structure de la cyclopentanone rend les deux atomes d'hydrogène d'un même site en position α quasiment égaux face aux interactions longue distance, comme illustré sur la Figure 6.4. La constante d'équilibre entre le complexe et les réactifs est prise en compte lors du calcul de la constante de vitesse globale de la réaction. La méthodologie appliquée pour traiter cet équilibre est résumée dans le Chapitre 3.

Les barrières pour ces réactions de métathèse sont globalement plus faibles pour un arrachement en α du carbonyle. Un écart de l'ordre de 1 kcal.mol$^{-1}$ est observable pour les barrières d'arrachement sur un même site, ce qui correspond à la limite de la méthode de calcul utilisées ici. Des méthodes plus coûteuses seraient nécessaires pour discuter plus en détails de l'équivalence des liaisons C-H sur un même carbone.

La Figure 6.5 présente les constantes de vitesse des métathèses avec le radical hydroxyle en fonction de la température pour chaque atome de carbone de la cyclopentanone et de la cyclohexanone. Les constantes calculées pour le site α sont plus faibles que les constantes mesurées par Sivaramakrishnan et al. [189] dans le cas d'un arrachement sur le cyclopentane et le cyclohexane. Les constantes pour les autres sites, qui sont pourtant plus éloignées du carbonyle sont plus élevées d'environ un facteur trois à 1000 K dans le cas de la cyclohexanone et de la cyclopentanone. Les réactions d'arrachement en position α du carbonyle sont donc plus favorables d'un point de vue énergétique (la liaison C-H est plus facile à rompre) mais beaucoup moins favorable d'un point de vue entropique. La variation d'entropie associée à la réaction $cyC_5H_8O$ + OH ↔ a-$cyC_5H_7O$ + $H_2O$ est en effet plus faible (1,1 cal.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) que celle associée à la réaction $cyC_5H_8O$ + OH ↔ b-$cyC_5H_7O$ + $H_2O$ (7,1 cal.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) à 1000 K. Cette contribution de l'entropie est également illustrée dans le Tableau 6-3, qui regroupe les paramètres d'Arrhenius pour l'ensemble des réactions discutées dans cette partie. On y observe par exemple que le facteur pré-exponentiel pour un arrachement en β sur la cyclohexanone est dix fois supérieur à celui qui est attribué à un arrachement en α. Dans le cas d'une expression d'Arrhenius simple (n = 0), ce facteur dépend en effet de la variation d'entropie qui est mise en jeu lors de la réaction. L'exemple discuté plus haut fait intervenir une expression d'Arrhenius modifiée, mais le facteur *n* est très proche pour les deux réactions (2,9 et 2,8), ce qui permet quand même une comparaison.

La constante de vitesse totale pour la réaction $cyC_5H_8O$ + OH ↔ $H_2O$ + $cyC_5H_7O$ est de $2{,}31\times10^{+12}$ cm$^3$.mol$^{-1}$.s$^{-1}$ à 298 K, en bon accord avec les mesures de Dagaut et al. [190], qui rapportent une constante égale à $1{,}77\pm0{,}11\times10^{+12}$ cm$^3$.mol$^{-1}$.s$^{-1}$ à cette même température. De la même façon, la constante de vitesse pour la réaction $cyC_6H_{10}O$ + OH ↔ $H_2O$ + $cyC_6H_9O$ à 298 K est de $3{,}32\times10^{+12}$ cm$^3$.mol$^{-1}$.s$^{-1}$, en bon accord avec la mesure expérimentale de Dagaut et al. [190] ($3{,}85\times10^{+12}$ cm$^3$.mol$^{-1}$.s$^{-1}$).

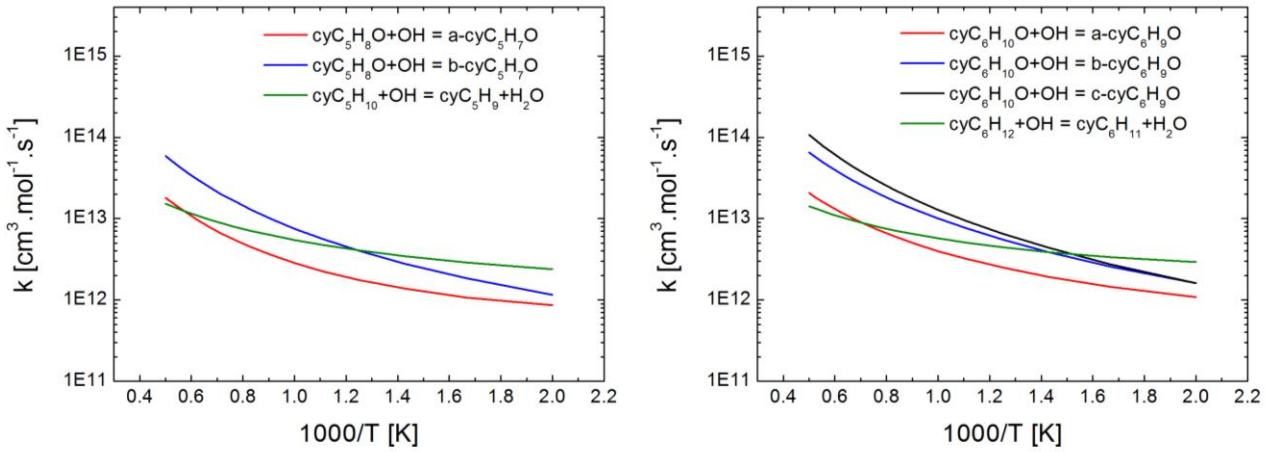



**Figure 6.5 : Comparaison entre les constantes de vitesse de métathèses par OH pour deux atomes hydrogène sur le même carbone dans le cas de la cyclopentanone (gauche) et de la cyclohexanone (droite). Données expérimentales (vert) pour le cyclopentane et le cyclohexane : Sivaramakrishnan et al. [189].**

**Tableau 6-3 : Paramètres d'Arrhenius pour les différentes constantes de vitesse des métathèses avec OH.**

| Réaction | A ($cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$) | n | Ea ($cal.mol^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| $cyC_5H_8O + OH \rightleftharpoons a\text{-}cyC_5H_7O + H_2O$ | $1{,}795\times10^{+01}$ | 3,641 | -2642 |
| $cyC_5H_8O + OH \rightleftharpoons b\text{-}cyC_5H_7O + H_2O$ | $1{,}629\times10^{+03}$ | 3,265 | -777 |
| $cyC_6H_{10}O + OH \rightleftharpoons a\text{-}cyC_6H_9O + H_2O$ | $9{,}064\times10^{+03}$ | 2,881 | -1378 |
| $cyC_6H_{10}O + OH \rightleftharpoons b\text{-}cyC_6H_9O + H_2O$ | $8{,}215\times10^{+04}$ | 2,781 | -198 |
| $cyC_6H_{10}O + OH \rightleftharpoons c\text{-}cyC_6H_9O + H_2O$ | $4{,}623\times10^{+03}$ | 3,134 | -184 |

#### *6.1.4.2. Réactions de métathèse avec H et $CH_3$*

Ces réactions sont en général plus rapides avec l'atome d'hydrogène qu'avec le radical méthyle, comme illustré par la Figure 6.6. Les barrières associées (11,5, 6,6, et 9,3 $kcal.mol^{-1}$) sont environ 3 $kcal.mol^{-1}$ plus faibles par exemple dans le cas de la butanone. Ce carburant permet également d'observer l'effet du groupement carbonyle sur les barrières des réactions de métathèse sur un carbone primaire. L'arrachement d'un hydrogène sur un carbone en position $\alpha$ du carbonyle est facilité d'environ 2 $kcal.mol^{-1}$ par rapport au carbone primaire situé en bout de chaine. Cette différence est observable dans le cas de l'atome d'hydrogène comme dans le cas du radical méthyle.

Dans le cas des cétones cycliques, les atomes d'hydrogène présents sur chaque site ne sont pas équivalents, car la structure n'est pas linéaire (voir Figure 6.4). Un état de transition a donc été obtenu pour chaque atome d'hydrogène. Les barrières pour un même site dans le cas de la réaction $cyC_5H_8O + CH_3 = a\text{-}cyC_5H_7O + CH_4$ sont proches, avec un écart de l'ordre de 2 kcal.mol$^{-1}$. L'écart est un peu plus important pour un arrachement en α du carbonyle sur la cyclohexanone (4 kcal.mol$^{-1}$), mais la barrière moyenne obtenue avec les cétones cycliques (10,9 kcal.mol$^{-1}$) est au final très proche de celle obtenue dans le cas de la réaction avec la butanone qui produit le radical but-2-one-3-yle (10,1 kcal.mol$^{-1}$).

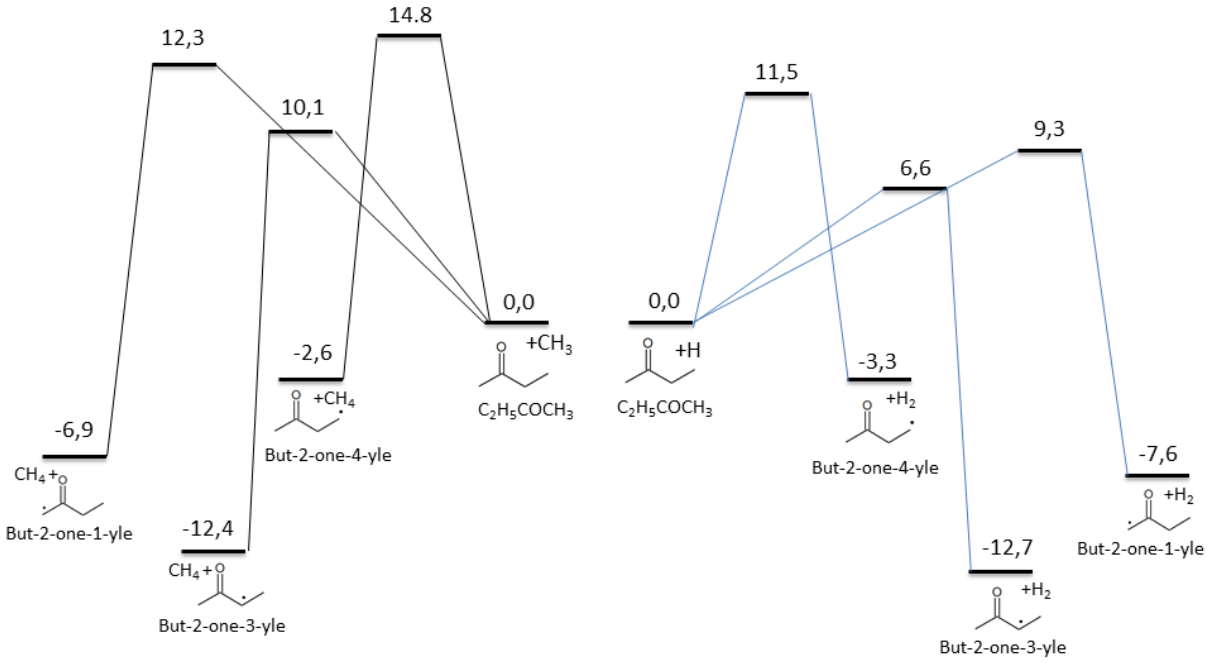



**Figure 6.6 : Réaction de métathèses avec $CH_3$ et H : cas de la butanone. ($E_0$ en kcal.mol$^{-1}$)**

Les réactions de métathèse avec l'atome d'hydrogène sur les sites éloignés du carbonyle sont très similaires pour les cétones cycliques et présentent une barrière moyenne d'environ 10 kcal.mol$^{-1}$. Des disparités plus grandes sont observées pour les arrachements en α du groupement oxygéné. L'écart entre les barrières pour les arrachements des deux atomes d'hydrogène dans le cas de la cyclopentanone est de 1,9 kcal.mol$^{-1}$, ce qui est cohérent avec la même réaction avec le radical méthyle. De la même façon, l'écart est d'environ 4 kcal.mol$^{-1}$ entre les deux barrières pour l'arrachement des atomes d'hydrogène en α du groupement carbonyle de la cyclohexanone.

Ces données montrent que l'orientation de l'hydrogène à arracher par rapport au groupement carbonyle est très importante dans le cas des espèces cycliques. Ceci est illustré par le cas de la cyclohexanone : la barrière pour l'arrachement de l'atome d'hydrogène dans le plan (et donc le plus

proche du carbonyle) est plus élevée que la barrière pour l'arrachement de l'atome d'hydrogène hors du plan de 4,6 kcal.mol$^{-1}$ dans le cas du radical méthyle, et de 4,5 kcal.mol$^{-1}$ dans le cas du radical H. Les distances entre chacun de ces atomes d'hydrogène et l'atome d'oxygène sont de respectivement 2,54 et 3,10 Å. Dans le cas de la cyclopentanone, la différence de distance est moins importante (2,74 et 2,86 Å) ce qui explique un écart plus faible entre les deux barrières (seulement 2 kcal.mol$^{-1}$). La proximité avec l'atome d'oxygène du groupement carbonyle semble donc rendre plus difficile l'arrachement de l'atome d'hydrogène. Des interactions entre l'hydrogène à éliminer et l'oxygène du groupement carbonyle ne sont donc pas à exclure.

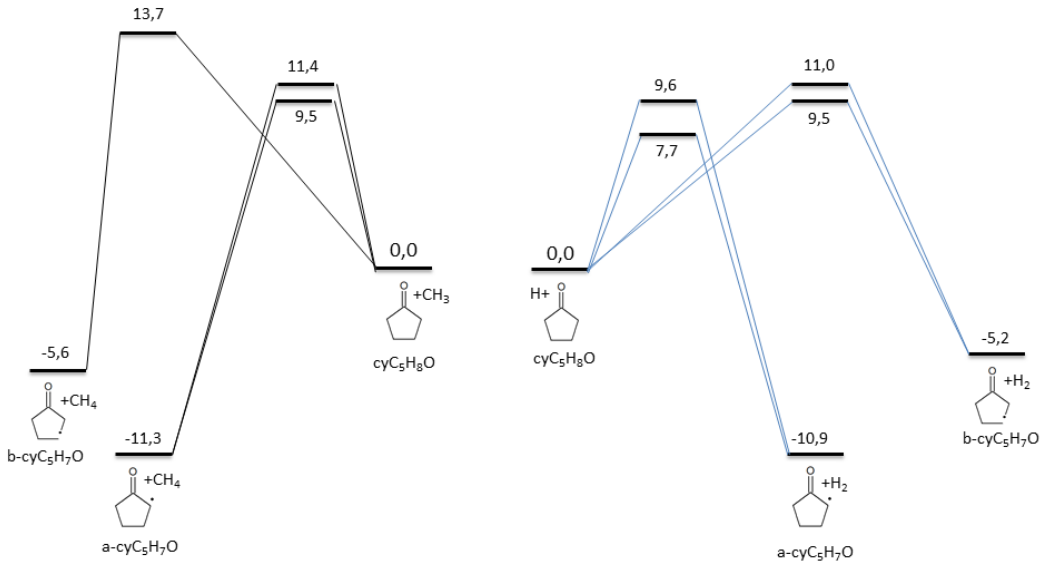



**Figure 6.7 : Réaction de métathèse avec $CH_3$ et H : cas de la cyclopentanone ($E_0$ en kcal.mol$^{-1}$)**

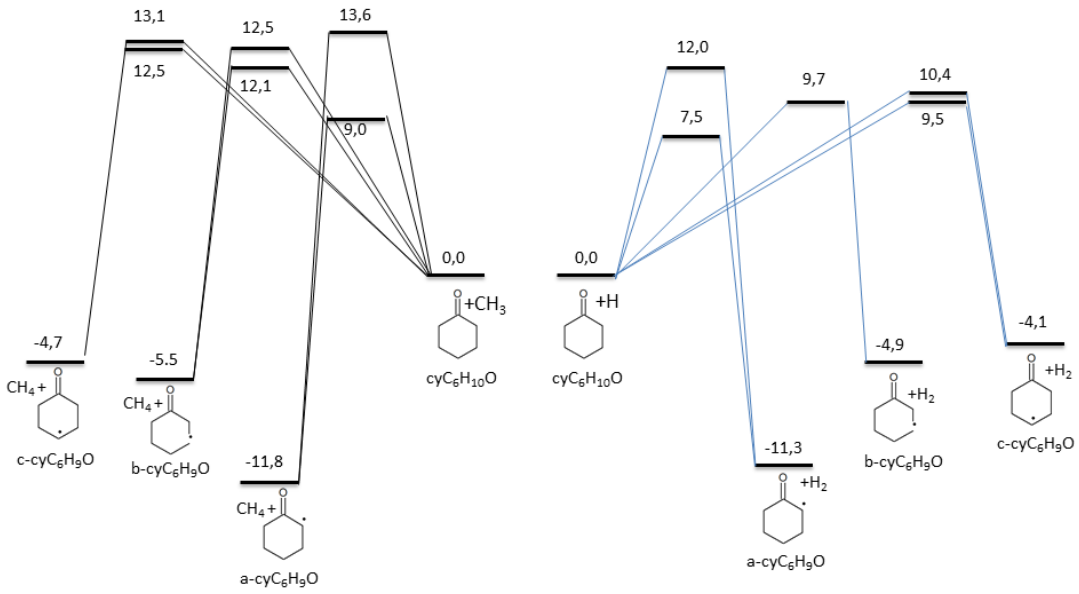



**Figure 6.8 : Réaction de métathèse avec $CH_3$ et H : cas de la cyclohexanone ($E_0$ en kcal.mol$^{-1}$)**

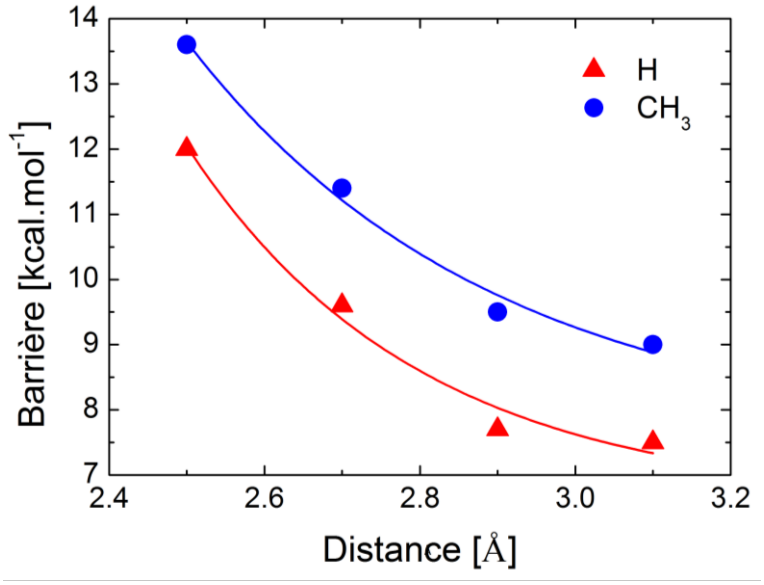



**Figure 6.9 : Barrière de la réaction en fonction de la distance entre l'hydrogène à arracher et l'oxygène du groupement carbonyle.**

La Figure 6.9 montre une corrélation entre la barrière de la réaction et la distance entre l'atome d'hydrogène à arracher et l'atome d'oxygène de la fonction carbonyle dans le cas des cétones cycliques.

On observe une décroissance qui tend vers une limite. Une loi asymptotique de la forme $y = a - b \times c^x$ a été utilisée pour corréler les données, et dans laquelle y est la barrière en kcal.mol$^{-1}$ et x la distance en Å entre les deux atomes. Les fonctions obtenues sont les suivantes :

$$y_H = 6{,}607 + 23503{,}663 \times 0{,}035^x$$

$$y_{CH_3} = 7{,}563 + 3536{,}485 \times 0{,}078^x$$

En appliquant ces lois aux cas de la butanone, on obtient une barrière de 7,4 kcal.mol$^{-1}$ dans le cas d'un arrachement par l'atome d'hydrogène et 8,9 kcal.mol$^{-1}$ pour le radical méthyle. La corrélation semble donc meilleure dans le premier cas, avec une déviation de moins de 1 kcal.mol$^{-1}$ avec la valeur calculée. L'écart est de 1,2 kcal.mol$^{-1}$ pour $CH_3$.

Les paramètres d'Arrhenius correspondants aux constantes calculées lors de ce travail sont consignés dans le Tableau 6-4.

**Tableau 6-4 : Paramètres d'Arrhenius pour les constantes de vitesse des réactions de métathèse avec H et $CH_3$ pour les cétones étudiées lors de ce travail. (A : $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$, Ea : $cal.mol^{-1}$)**

| Réaction | R = H | | | R = $CH_3$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | A | n | Ea | A | n | Ea |
| $C_2H_5COCH_3+R \rightleftharpoons CH_2CH_2COCH_3+RH$ | $7{,}347\times10^{+06}$ | 2,329 | 8781 | $3{,}602\times10^{+00}$ | 3,539 | 11228 |
| $C_2H_5COCH_3+R \rightleftharpoons CH_3CHCOCH_3+RH$ | $1{,}988\times10^{+06}$ | 2,256 | 4084 | $1{,}997\times10^{+00}$ | 3,420 | 6585 |
| $C_2H_5COCH_3+R \rightleftharpoons C_2H_5COCH_2+RH$ | $1{,}205\times10^{+07}$ | 2,225 | 6938 | $2{,}036\times10^{+01}$ | 3,441 | 9356 |
| $cyC_5H_8O+R \rightleftharpoons acyC_5H_7O+RH$ | $2{,}577\times10^{+02}$ | 3,493 | 3268 | $1{,}788\times10^{-04}$ | 4,902 | 4209 |
| $cyC_5H_8O+R \rightleftharpoons bcyC_5H_7O+RH$ | $2{,}780\times10^{+02}$ | 3,537 | 5840 | $2{,}674\times10^{-07}$ | 5,746 | 6508 |
| $cyC_6H_{10}O+R \rightleftharpoons acyC_6H_9O+RH$ | $8{,}649\times10^{+01}$ | 3,649 | 2818 | $8.468\times10^{-03}$ | 4.430 | 5173 |
| $cyC_6H_{10}O+R \rightleftharpoons bcyC_6H_9O+RH$ | $2{,}941\times10^{+03}$ | 3,248 | 5452 | $1{,}210\times10^{-02}$ | 4,326 | 7552 |
| $cyC_6H_{10}O+R \rightleftharpoons ccyC_6H_9O+RH$ | $1{,}472\times10^{+03}$ | 3,251 | 5642 | $1{,}178\times10^{-02}$ | 4,291 | 7595 |

#### *6.1.4.3. La surface d'énergie potentielle des radicaux primaires*

- La butanone

La Figure 6.10 présente la surface d'énergie potentielle des radicaux primaires de la butanone. Le radical but-2-one-3-yle est le radical le plus stable et les barrières pour les réactions de β-scission qui le décomposent sont de l'ordre de 44 $kcal.mol^{-1}$. La réaction d'isomérisation qui le transforme en but-2-one-4-yle est la plus favorable d'un point de vue énergétique, avec une barrière plus faible d'environ 4 $kcal.mol^{-1}$.

Deux réactions de consommation sont favorables pour le radical but-2-one-4-yle : la première mène vers la formation de l'éthylène et du radical $CH_3CO$, et la deuxième est une isomérisation qui mène au radical but-2-one-1-yle. La réaction de coupure de la liaison C-H est beaucoup plus demandeuse en énergie (avec une barrière d'environ 36 $kcal.mol^{-1}$) et n'est donc pas favorable.

Le radical but-2-one-1-yle peut quant à lui s'isomériser en but-2-one-4-yle ou se décomposer en cétène et en éthyle. Une isomérisation est également envisageable vers le radical but-2-one-3-yle, mais la barrière de 46,7 $kcal.mol^{-1}$ rend cette réaction beaucoup plus difficile.

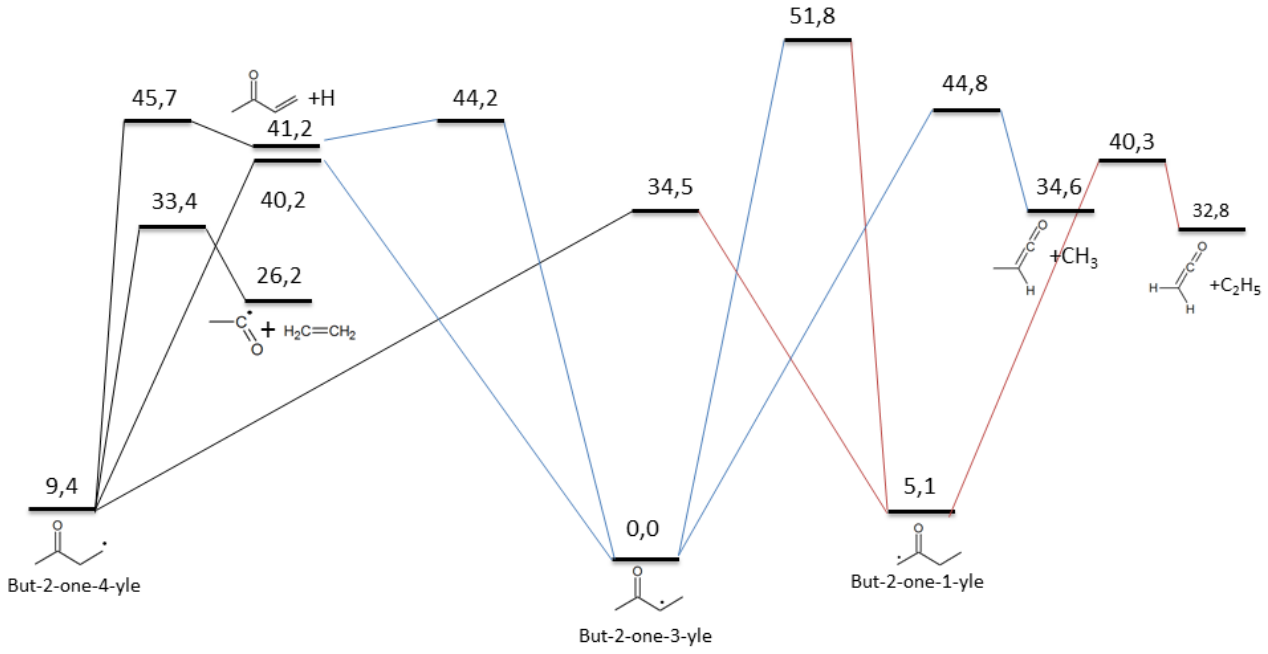



**Figure 6.10 : Surface d'énergie potentielle des radicaux de la butanone calculée avec la méthode G3//MP2/aug-cc-pVDZ ($E_0$ en kcal.mol$^{-1}$)**

Etant donné le rôle central du radical but-2-one-4-yle, on peut s'attendre à observer de grandes quantités d'éthylène durant l'oxydation de la butanone. La barrière de la β-scission correspondante est en effet très faible pour ce type de réaction (24 kcal.mol$^{-1}$).

- La cyclopentanone

La cyclopentanone peut produire deux radicaux distincts : l'arrachement d'un atome d'hydrogène en position α du groupement carbonyle produit le radical a-cy$C_5H_7O$ et l'arrachement en position β, le radical b-cy$C_5H_7O$. Le radical « a », qui est le plus stable grâce à sa structure résonnante peut subir trois réactions de β-scission différentes, avec des barrières très proches (environ 33 kcal.mol$^{-1}$), comme illustré sur la Figure 6.11. La composante entropique sera donc déterminante pour désigner la réaction la plus rapide. La barrière la plus faible est cependant celle de la réaction qui permet la coupure de la liaison C-C en position α du groupement carbonyle.

Six voies de consommation sont envisageables pour le radical « b », mais il est possible de négliger la réaction d'isomérisation dont la barrière est de 50,9 kcal.mol$^{-1}$. Une deuxième isomérisation est possible, elle passe par une barrière de 33,5 kcal.mol$^{-1}$. Les réactions de β-scission qui forment des isomères de la cyclopentenone sont compétitives, car elles ont des barrières très proches de celles observées pour les ruptures de liaison C-C (de l'ordre de 33 kcal.mol$^{-1}$). La dégénérescence de 2 pour ces réactions les rend d'autant plus importantes.

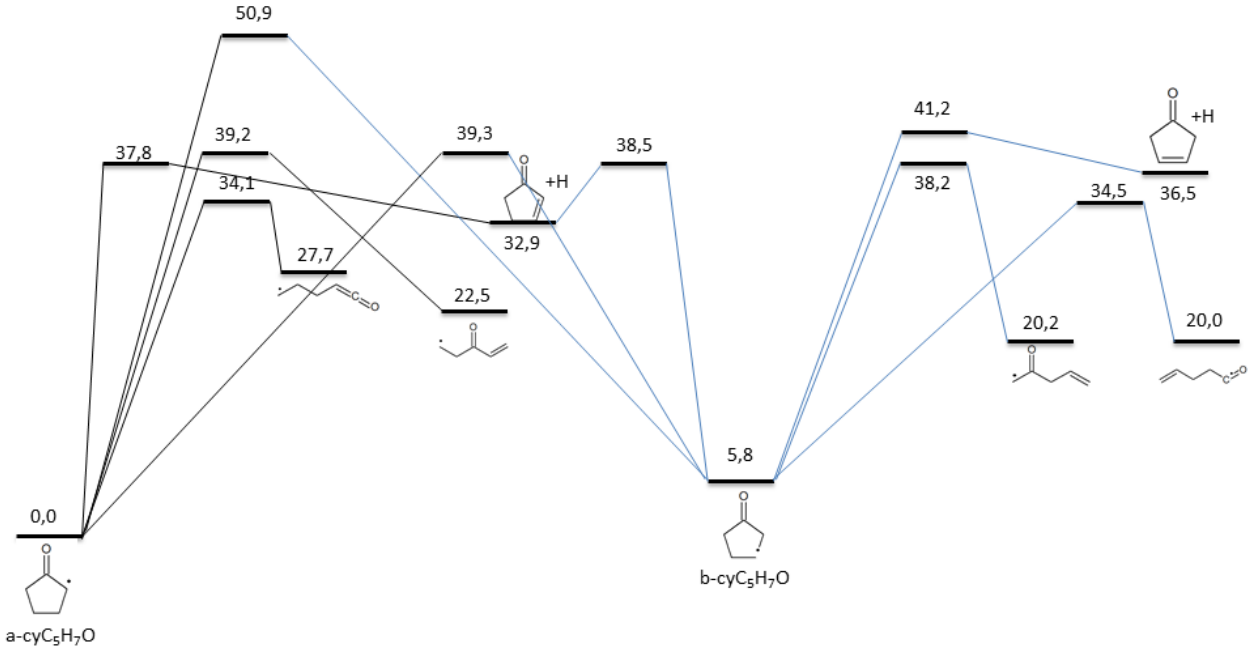



**Figure 6.11 : Surface d'énergie potentielle des radicaux de la cyclopentanone (G3//MP2/aug-cc-pVDZ) ($E_0$ en kcal.mol$^{-1}$)**

- La cyclohexanone

La cyclohexanone est plus complexe que les deux molécules précédentes, comme illustré par la Figure 6.12. Son radical le plus stable (le radical « a ») peut subir des réactions de décomposition qui vont ouvrir le cycle avec des barrières de 37,4 et 38,5 kcal.mol$^{-1}$, ou former une insaturation avec une barrière légèrement plus élevée (40,4 kcal.mol$^{-1}$).

La réaction de consommation du radical « b » la plus favorable d'un point de vue énergétique est la réaction de coupure de la liaison C-C en position α du groupement carbonyle. Les autres réactions (isomérisation vers le radical « a », ouverture du cycle par rupture d'une autre liaison C-C ou formation d'insaturés) présentent des barrières plus élevées d'au moins 6 kcal.mol$^{-1}$, et ne sont donc pas compétitives d'un point de vue purement énergétique.

L'ouverture du cycle est la réaction de décomposition majoritaire du radical c, avec une barrière de 25,3 kcal.mol$^{-1}$ et une dégénérescence de 2. Les autres chemins réactionnels présentent des barrières d'activation plus élevées d'au moins 10 kcal.mol$^{-1}$, ce qui rend probablement leur contribution à la consommation globale du radical minoritaire.

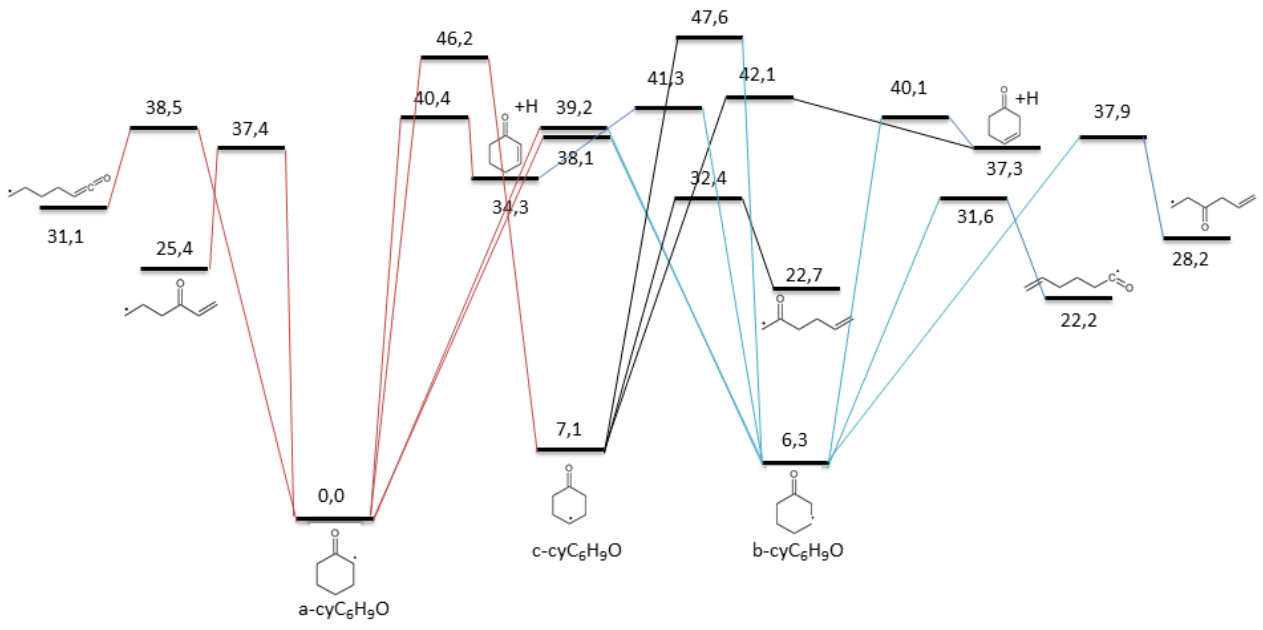



**Figure 6.12 : Surface d'énergie potentielle des radicaux de la cyclohexanone (G3//MP2/aug-cc-pVDZ) ($E_0$ en kcal.mol$^{-1}$)**

- Discussion

Pour ces trois systèmes, le radical le plus stable est celui obtenu suite à une réaction d'arrachement d'un atome d'hydrogène en α du groupe carbonyle. Le radical ainsi formé est en effet stabilisé par résonnance. La décomposition de ce radical par coupure de la liaison C-C en α du groupement carbonyle est ensuite bien plus favorable pour les molécules cycliques. La barrière pour cette réaction est ainsi de 44,8 kcal.mol$^{-1}$ pour la butanone et de seulement 34,1 et 38,5 kcal.mol$^{-1}$ pour la cyclopentanone et la cyclohexanone respectivement. Cette énergie plus faible est liée à l'ouverture du cycle, qui permet de relâcher de la tension au sein de la structure. L'énergie d'activation est donc plus faible pour la cyclopentanone, qui possède un cycle à 5 atomes de carbone, plus tendu que le cycle à 6 atomes de carbone de la cyclohexanone.

La formation d'un insaturé à partir de ce même radical est également favorisée dans le cas des espèces cycliques, car la coupure se fait sur un carbone secondaire, dont les liaisons C-H sont plus faibles. La barrière pour la coupure de la liaison C-H sur le site primaire de la butanone est ainsi de 44,2 kcal.mol$^{-1}$, pour seulement 37,8 et 40,4 kcal.mol$^{-1}$ pour les coupures sur les carbones secondaires de la cyclopentanone et de la cyclohexanone respectivement.

La réaction de β-scission qui coupe la liaison C-C en position α du groupement carbonyle à partir des radicaux « b » (ou $CH_3COCH_2CH_2$ dans le cas de la butanone) est beaucoup moins

demandeuse en énergie que celle qui a été discutée précédemment à partir du radical « a ». La barrière pour ce processus est par exemple plus faible de 5 kcal.mol$^{-1}$ dans le cas de la cyclopentanone. La formation d'espèces insaturées par rupture de liaison C-H est également favorisée à partir du radical « b », car les liaisons C-H impliquées sont affaiblies par la proximité du groupement carbonyle. Ce radical est donc favorable à la réactivité, car les réactions qui le décomposent impliquent la rupture des liaisons qui sont le plus fortement impactées par la présence du groupement carbonyle. Il est donc beaucoup plus réactif que le radical « a », qui lui est en plus stabilisé par résonnance.

Les réactions de consommation unimoléculaires du radical « c » de la cyclohexanone présentent quant à elles des barrières un peu plus faibles que ce qui est observé dans le cas des radicaux alkyles. La formation de la cyclohex-3-ène-1-one passe ainsi par une barrière d'environ 35 kcal.mol$^{-1}$ et l'ouverture de cycle par une barrière de 25 kcal.mol$^{-1}$.

- Dépendance en pression des constantes de vitesse

La Figure 6.13 donne des exemples de dépendance en pression de réactions de β-scission pour chacun des carburants traités dans ce chapitre. Les cas présentés ici correspondent à des ruptures de liaisons C–C ou C–H en position α du groupement carbonyle entre 600 et 1500 K. La dépendance en pression des coupures de liaisons C-H est globalement beaucoup plus importante que celle des liaisons C-C. La constante de vitesse d'ouverture du cycle de la cyclopentanone est ainsi 30 fois plus rapide à 100 atm qu'à 0,01 atm à 1000 K, alors qu'un facteur 730 est observé entre ces deux pressions et à la même température pour la coupure de la liaison C-H.

Les paramètres d'Arrhenius pour l'ensemble des réactions étudiées dans ce chapitre sont présentés en annexe pour la même gamme de pression que celle illustrée ici. Le Tableau 6-5 regroupe quant à lui les paramètres associés à la limite haute pression de chacune des constantes de vitesse correspondantes.

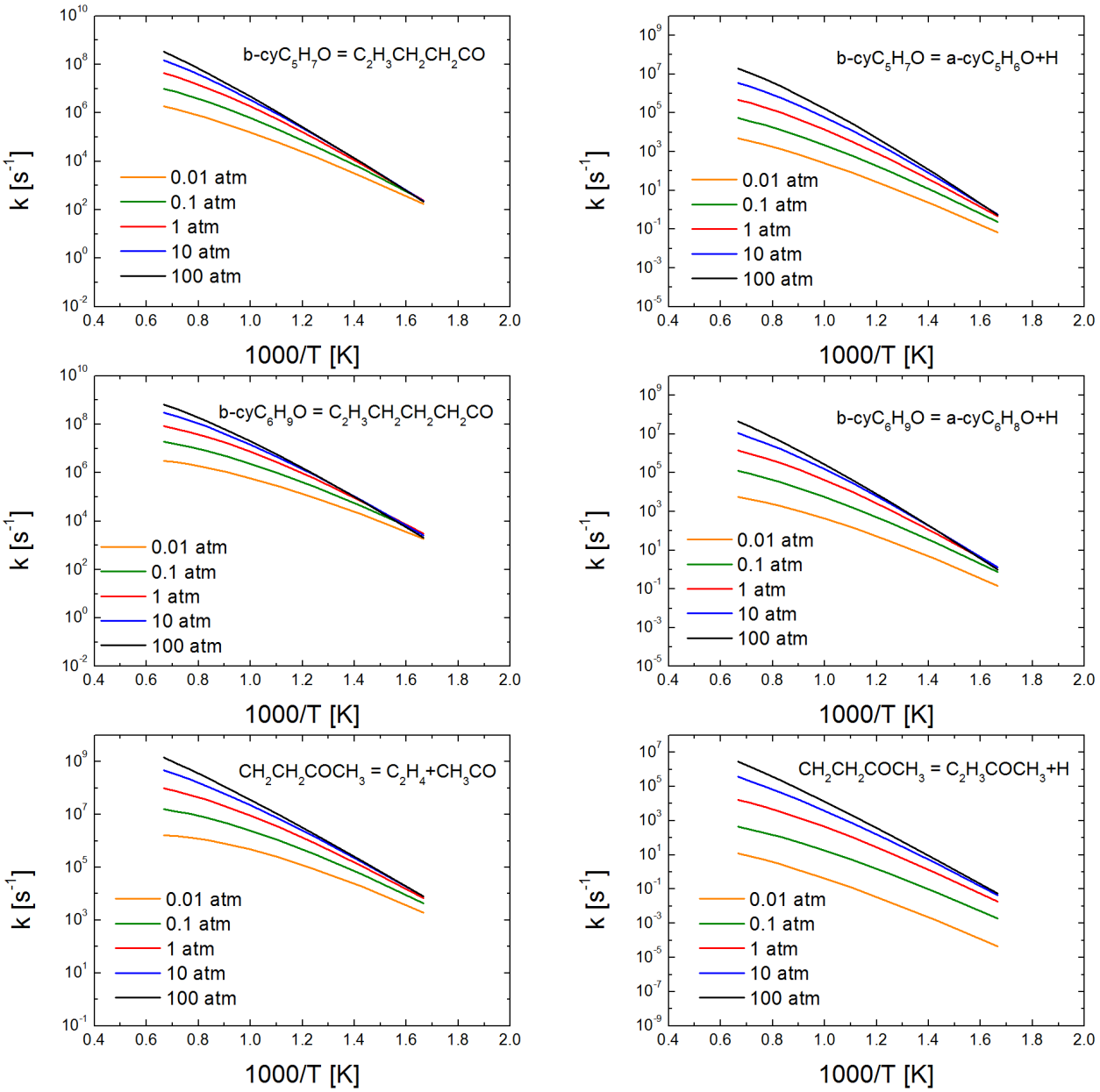



**Figure 6.13 : Exemples de dépendances en pression pour des réactions de β-scission des radicaux de la cyclohexanone, de la cyclopentanone et de la butanone.**

**Tableau 6-5 : Constantes de vitesse à la limite haute pression pour les réactions de décomposition unimoléculaires des radicaux de la butanone, la cyclopentanone et la cyclohexanone. (A : $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$, Ea : $cal.mol^{-1}$)**

| Réaction | A | n | Ea |
|---|---|---|---|
| | β-scissions | | |
| $CH_3COCH_2CH_2 \rightleftharpoons CH_3CO+C_2H_4$ | $3{,}662\times10^{+24}$ | -3,460 | 30346 |
| $CH_3COCH_2CH_2 \rightleftharpoons CH_3COC_2H_3+H$ | $1{,}988\times10^{+29}$ | -5,143 | 44676 |
| $CH_3COCHCH_3 \rightleftharpoons CH_3CHCO+CH_3$ | $1{,}556\times10^{+20}$ | -1,826 | 49167 |
| $CH_3COCHCH_3 \rightleftharpoons CH_3COC_2H_3+H$ | $5{,}854\times10^{+17}$ | -1,325 | 48325 |
| $CH_2COC_2H_5 \rightleftharpoons CH_2CO+C_2H_5$ | $4{,}190\times10^{+18}$ | -1,600 | 38409 |
| a-$cyC_5H_7O \rightleftharpoons CH_2CH_2CH_2CHCO$ | $3{,}136\times10^{+47}$ | -9,717 | 49941 |
| a-$cyC_5H_7O \rightleftharpoons CH_2CH_2COC_2H_3$ | $1{,}084\times10^{+49}$ | -10,781 | 55050 |
| a-$cyC_5H_7O \rightleftharpoons$ a-$cyC_5H_6O+H$ | $6{,}770\times10^{+47}$ | -10,315 | 53352 |
| b-$cyC_5H_7O \rightleftharpoons CH_2COCH_2C_2H_3$ | $3{,}435\times10^{+31}$ | -5,460 | 42011 |
| b-$cyC_5H_7O \rightleftharpoons C_2H_3CH_2CH_2CO$ | $1{,}039\times10^{+29}$ | -4,751 | 37023 |
| b-$cyC_5H_7O \rightleftharpoons$ a-$cyC_5H_6O+H$ | $2{,}430\times10^{+31}$ | -5,287 | 42368 |
| b-$cyC_5H_7O \rightleftharpoons$ b-$cyC_5H_6O+H$ | $5{,}620\times10^{+32}$ | -5,703 | 45857 |
| a-$cyC_6H_9O \rightleftharpoons CH_2CH_2CH_2CH_2CHCO$ | $3{,}904\times10^{+22}$ | -2,596 | 44039 |
| a-$cyC_6H_9O \rightleftharpoons CH_2CH_2CH_2COC_2H_3$ | $3{,}904\times10^{+32}$ | -5,388 | 48304 |
| a-$cyC_6H_9O \rightleftharpoons$ a-$cyC_6H_8O+H$ | $1{,}066\times10^{+34}$ | -5,990 | 52447 |
| b-$cyC_6H_9O \rightleftharpoons C_2H_3CH_2CH_2CH_2CO$ | $2{,}421\times10^{+37}$ | -7,235 | 38297 |
| b-$cyC_6H_9O \rightleftharpoons CH_2CH_2COCH_2C_2H_3$ | $2{,}210\times10^{+37}$ | -7,066 | 44437 |
| b-$cyC_6H_9O \rightleftharpoons$ a-$cyC_6H_8O+H$ | $2{,}710\times10^{+40}$ | -8,046 | 49643 |
| b-$cyC_6H_9O \rightleftharpoons$ b-$cyC_6H_8O+H$ | $2{,}779\times10^{+38}$ | -7,444 | 47418 |
| c-$cyC_6H_9O \rightleftharpoons CH_2COCH_2CH_2C_2H_3$ | $2{,}301\times10^{+30}$ | -5,109 | 34570 |
| c-$cyC_6H_9O \rightleftharpoons$ b-$cyC_6H_8O+H$ | $2{,}873\times10^{+37}$ | -7,105 | 47901 |
| | Isomérisations | | |
| $CH_3COCH_2CH_2 \rightleftharpoons CH_3COCHCH_3$ | $2{,}224\times10^{+27}$ | -4,737 | 38049 |
| $CH_3COCH_2CH_2 \rightleftharpoons CH_2COC_2H_5$ | $8{,}447\times10^{+21}$ | -3,434 | 30445 |
| $CH_3COCHCH_3 \rightleftharpoons CH_2COC_2H_5$ | $1{,}015\times10^{+34}$ | -6,395 | 63972 |
| a-$cyC_5H_7O \rightleftharpoons$ b-$cyC_5H_7O$ | $4{,}918\times10^{+48}$ | -10,848 | 54693 |
| a-$cyC_6H_9O \rightleftharpoons$ b-$cyC_6H_9O$ | $1{,}202\times10^{+50}$ | -10,926 | 57532 |
| a-$cyC_6H_9O \rightleftharpoons$ c-$cyC_6H_9O$ | $1{,}150\times10^{+45}$ | -9,595 | 62461 |
| b-$cyC_6H_9O \rightleftharpoons$ c-$cyC_6H_9O$ | $7{,}223\times10^{+53}$ | -12,162 | 61055 |

### 6.1.5. Construction des mécanismes

#### *6.1.5.1. La butanone*

Le mécanisme qui a été utilisé dans le cadre de ce travail est basé sur le sous mécanisme de Serinyel et al. [42] auquel ont été apportées des modifications. Les constantes de vitesse des réactions de métathèse par les radicaux hydrogène et méthyle proviennent des calculs présentés précédemment. Il en va de même pour les réactions d'isomérisation et de β-scission des radicaux de la butanone. Les constantes de vitesse des métathèses par les radicaux $HO_2$ et OH proviennent respectivement des calculs de Mendes et al. [69] et Zhou et al. [51]. Les réactions d'oxydation entre les radicaux et les molécules d'oxygène sont également considérées.

Comme la butanone est susceptible de produire des radicaux stabilisés par résonnance, les réactions d'addition de $HO_2$ et les décompositions des espèces ainsi formées ont également été considérées. Les constantes de vitesse associées à ces réactions ont également été calculées durant cette thèse. Aucune réactivité de basse température n'a pu être observée lors du travail expérimental, et c'est pourquoi les réactions typiques de la flamme froide n'ont pas été implémentées dans le mécanisme.

Un sous mécanisme relatif au méthyl-cétène a également été ajouté pour résoudre les problèmes d'accumulation de cette espèce pointés par Lam et al. [41]. Ce sous-mécanisme est constitué des réactions de métathèse avec les radicaux OH, H, $CH_3$ et $HO_2$, ainsi que des réactions d'addition-élimination avec les radicaux H et OH calculées avec la même méthodologie que précédemment. Une réaction unimoléculaire menant au monoxyde de carbone et à l'éthylène est enfin ajoutée. Les constantes de vitesse calculées pour les réactions de métathèse sont très proches de celle de l'arrachement de l'hydrogène allylique dans le cas du propène.

La méthyl-vinyle cétone (MVK) est également attendue comme intermédiaire important de l'oxydation de la butanone ; un sous mécanisme a donc été développé. Les réactions d'amorçage ont été estimées avec la même méthodologie que pour la butanone et les réactions d'addition-élimination sont également considérées. Les réactions de métathèse sur l'unique site primaire de la méthyle-vinyle cétone ont été considérées avec les radicaux OH, H, $CH_3$ et $HO_2$ par analogie avec la butanone. Le radical ainsi formé est consommé par le biais de réactions d'addition-élimination ou par décomposition pour donner le cétène et le radical vinyle.

#### *6.1.5.2. La cyclopentanone*

Aucun mécanisme décrivant la cinétique de combustion de la cyclopentanone n'étant disponible dans la littérature, le mécanisme présenté ici a donc entièrement été développé à partir des calculs présentés précédemment et d'analogies avec d'autres espèces.

La cyclopentanone est symétrique et dispose de deux types d'atomes de carbone distincts : le site situé au voisinage du groupement carbonyle et le site situé plus loin dans la chaîne qui est similaire d'un point de vue énergétique à un atome de carbone secondaire dans le cas d'un alcane. La constante de vitesse pour les ruptures homolytiques des liaisons C-H est donc estimée par analogie avec la butanone pour le premier site et la constante de vitesse proposée par Dean [191] pour le n-butane est utilisée pour le second site. Les ruptures des liaisons C-C, qui mènent à des biradicaux qui peuvent ensuite se décomposer sont considérées en une seule étape à travers la réaction moléculaire qui mène à deux molécules d'éthylène et une molécule de CO. La constante de vitesse proposée par Zaras et al. [84] est adoptée pour cette réaction.

Les constantes de vitesse pour les réactions de métathèse du carburant avec les radicaux H, OH et $CH_3$ sont le fruit de calculs de chimie théorique. Les réactions avec les radicaux $HO_2$, O, $C_2H_5$, $C_2H_3$ et $CH_3O_2$ sont estimées par analogies avec la butanone et le n-butane, de la même façon que pour les réactions d'amorçage avec $O_2$. Les réactions d'addition-élimination des radicaux OH et H sur le carbone de la fonction cétone sont également considérées et sont écrites par analogie avec la butanone. Le même type de réaction avec O est également considéré, et la constante de vitesse utilisée est celle proposée par Mahmud et al. [192] pour la réaction $C_3H_6$+O.

Les réactions de décomposition des radicaux primaires du carburant sont caractérisées à l'aide des résultats de l'étude de chimie théorique présentée dans la section précédente. La décomposition des radicaux secondaires est également estimée par analogie. Les réactions d'oxydation des radicaux primaires sont considérées et les paramètres cinétiques associés proviennent d'une analogie avec la butanone lorsque le site radicalaire est situé au voisinage de la fonction cétone. Une analogie avec le butane est utilisée dans le second cas de figure. La constante de vitesse utilisée est alors celle proposée par Goldsmith et al. [166] à laquelle est appliquée un facteur 2 si l'arrachement d'hydrogène a lieu sur le site proche de la fonction cétone. La constante de vitesse est utilisée telle qu'elle si l'arrachement a lieu sur l'autre site. Cette correction est ajoutée pour essayer de rendre compte des différences de force de liaison liées à la présence du groupement carbonyle.

Un sous-mécanisme réduit pour les espèces insaturées formées par ces réactions d'oxydation, ainsi que par β-scission est enfin inclus. Cet ensemble de réactions inclu les métathèses avec H, OH, $HO_2$ et $CH_3$, et la décomposition des radicaux ainsi formés. Les constantes de vitesse utilisées sont une fois encore basées sur des analogies avec la butanone, la cyclopentanone et le 1-butene.

#### *6.1.5.3. La cyclohexanone*

Le mécanisme développé lors de ce travail est basé sur les travaux de Serinyel et al. [93]. Comme vu précédemment, les énergies de liaison C-H des sites en β et γ du groupement carbonyle sont très similaires à celles observées dans le cas des alcanes. Les constantes de vitesse des réactions d'amorçage unimoléculaire sont donc estimées par analogie avec le butane, comme dans le cas de la cyclopentanone. Les réactions moléculaires proposées par Zaras et al. [91] qui étaient considérées dans le mécanisme original sont conservées et une réaction supplémentaire qui produit du cyclopentane et du monoxyde de carbone est ajoutée. La constante de vitesse pour cette réaction est estimée par analogie avec la réaction d'ouverture de cycle de la cyclohexanone.

Les constantes de vitesse pour les réactions d'amorçage par $O_2$ en α du carbonyle sont identiques à celles utilisées dans le cas de la cyclopentanone. Les autres sites sont analogues à ceux du butane.

Les constantes de vitesse pour les réactions de métathèse avec $HO_2$, HCO, $CH_3O$, $CH_3O_2$, $C_2H_3$ et $C_2H_5$ sont adaptées de celles de la cyclopentanone pour plus de cohérence. Les paramètres d'Arrhenius utilisés pour les réactions d'arrachement d'hydrogène par OH, H et $CH_3$ sont ceux obtenus par les calculs développés précédemment.

Les constantes de vitesse de consommation des radicaux primaires par isomérisation et par β-scission utilisées sont issues des calculs théoriques discutés dans la section 6.1.4.3 de ce manuscrit. Les constantes de vitesse pour la décomposition des radicaux secondaires sont celles initialement proposées par Serinyel et al.[93]. Il en va de même pour les réactions de consommation de la cyclohex-2-èn-1-one et de la cyclohex-3-èn-1-one.

La méthyle-vinyle-cétone est attendue comme un produit de décomposition moléculaire de la cyclohexanone. Le sous mécanisme pour ce composé a donc été mis à jour avec les constantes et les réactions considérées lors du développement du mécanisme de la butanone, pour laquelle la methyl vinyl cétone est un sous-produit important.

## 6.2. Etude expérimentale

### 6.2.1. La butanone

#### *6.2.1.1. Etude en réacteur parfaitement agité*

Les Figure 6.14, Figure 6.15 et Figure 6.16 montrent les résultats obtenus en réacteur parfaitement agité à 10 atm, pour un temps de passage de 700 ms, 1000 ppm de butanone et pour trois conditions de richesse différentes ($\varphi$ = 0,5, 1 et 2, pour 1000 ppm de carburant). Les données obtenues à pression atmosphérique et pour un temps de passage de 70 ms sont présentées en annexe. Très peu d'intermédiaires ont été observés : les espèces majoritaires sont le méthane, l'éthylène et l'hydrogène. Viennent ensuite des composés dont la concentration est inférieure à 100 ppm. Ce sont pour la plupart des composés oxygénés, comme la méthyl vinyl cétone, l'acétaldéhyde, ou encore le formaldéhyde.

L'accord entre les données expérimentales et le modèle développé lors du présent travail est satisfaisant : la forme des profils simulés est fidèle à celle observée en réacteur et la réactivité globale est bien reproduite, comme le montrent les profils du carburant, de l'oxydant et des produits de fin de combustion. La consommation des réactifs est également bien reproduite par le mécanisme de Burke et al. [72], mis à part en milieu pauvre où la réactivité démarre à une température environ 50 K trop faible. Cet excès de réactivité en milieu pauvre est attribué aux réactions de basse température que les auteurs ont considérées. Le mécanisme proposé initialement par Serinyel et al. [42] est quant à lui encore plus réactif et ce dans toutes les conditions présentées ici.

Les performances des trois modèles sont similaires pour la formation des produits de fin de combustion ($H_2O$ et $CO_2$), mis à part en milieu riche, où le profil simulé par les deux modèles de la littérature est décalé d'environ 75 K vers les basses températures. Le profil de monoxyde de carbone est bien reproduit d'un point de vue qualitatif (le maximum est situé à la bonne température) par le modèle détaillé ici, mais pas d'un point de vue quantitatif, car on observe une surestimation dans la zone de températures où les quantités de monoxyde de carbone augmentent. Les performances des deux mécanismes de la littérature sont meilleures pour cette espèce.

Les petites espèces ($CH_4$, $C_2H_4$ et $C_2H_6$) sont globalement bien simulées par le mécanisme développé dans le cadre de ce travail de thèse. La formation de l'hydrogène est cependant trop importante et le modèle surestime les concentrations sur tout le domaine de température où les concentrations augmentent. Le modèle retrouve les points expérimentaux lorsque la fraction molaire en hydrogène commence à diminuer. La simulation de Serinyel et al. [42] donne de bons résultats

sur ces espèces d'un point de vue quantitatif mais souffre de sa trop grande réactivité : tous les profils démarrent à une température trop faible. Le modèle développé par Burke et al. [72] donne des résultats similaires à ceux proposés ici pour les profils d'éthane et d'éthylène, mais surestime les profils de méthane et d'hydrogène, dans toutes les conditions expérimentales de cette étude. Ces différences peuvent s'expliquer par les analogies utilisées par Burke et al. : à 1000K, la constante totale qui a été utilisée pour les réactions de métathèse avec le radical H est 2,5 fois plus élevée que celle obtenue par les calculs lors de ce travail. De la même façon, la constante de vitesse totale proposée par Burke et al. [72] pour les réactions de métathèse avec le radical méthyle sont 5 fois supérieures à 1000K à la constante de vitesse calculée ici, ce qui peut expliquer les écarts observés sur le profil du méthane.

La production des aldéhydes (acétaldéhyde et formaldéhyde) démarre à la bonne température pour le mécanisme développé lors de ce travail. Les concentrations simulées pour l'acétaldéhyde en milieu riche et à la stœchiométrie sont en excellent accord avec les données expérimentales, tandis qu'une surestimation est observée en milieu pauvre. La tendance inverse est observée pour le formaldéhyde : la simulation est satisfaisante en milieu pauvre et à la stœchiométrie, mais la concentration maximale en milieu riche est sous-estimée d'environ 30%. Le problème de réactivité évoqué précédemment pour le mécanisme de Serinyel et al. [42] se répercute fortement sur le profil de formaldéhyde, dont l'accumulation démarre à des températures environ 75 K plus basse qu'expérimentalement. Le modèle de Burke et al. prédit quant à lui des concentrations supérieures à celle du modèle présenté ici et produit des simulations très satisfaisantes pour ces deux espèces en milieu riche et à la stœchiométrie. L'excès de réactivité dû aux réactions de basse température précédemment évoquées fait cependant démarrer la production des aldéhydes à des températures trop faibles en milieu pauvre.

Les trois modèles présentent des performances très différentes pour le profil de la méthyl-vinyle cétone. Le mécanisme développé à ICARE produit une simulation raisonnable, bien que sous-estimée en milieu riche. Le mécanisme de Burke et al. [72] sous-estime la formation de MVK dans toutes les conditions présentées ici, et le mécanisme de Serinyel et al. [42] montre un comportement inverse et surestime largement les concentrations mesurées. Ces différences peuvent s'expliquer par la façon dont est consommé le radical but-2-one-3-yle ou par l'utilisation de sous-mécanismes différents pour l'oxydation de MVK dans chaque étude. Le mécanisme de Burke et al. [72] est basé sur le travail de Badra et al. [68], qui considère des réactions de métathèse sur tous les sites, y compris ceux impliqués dans une double liaison, suivies par des décompositions. Une seule métathèse (celle sur le site primaire) est considérée dans le mécanisme présenté ici. Le radical

$C_2H_3COCH_2$ ainsi formé peut ensuite se décomposer ou réagir avec $HO_2$ et des réactions d'addition-élimination sur la méthyl-vinyle cétone sont également considérées. Dans le cas du mécanisme de Serinyel et al, seules les réactions d'addition-élimination sur MVK sont considérées, ainsi qu'une séquence initiée par l'addition de $HO_2$ sur la double liaison C-C.

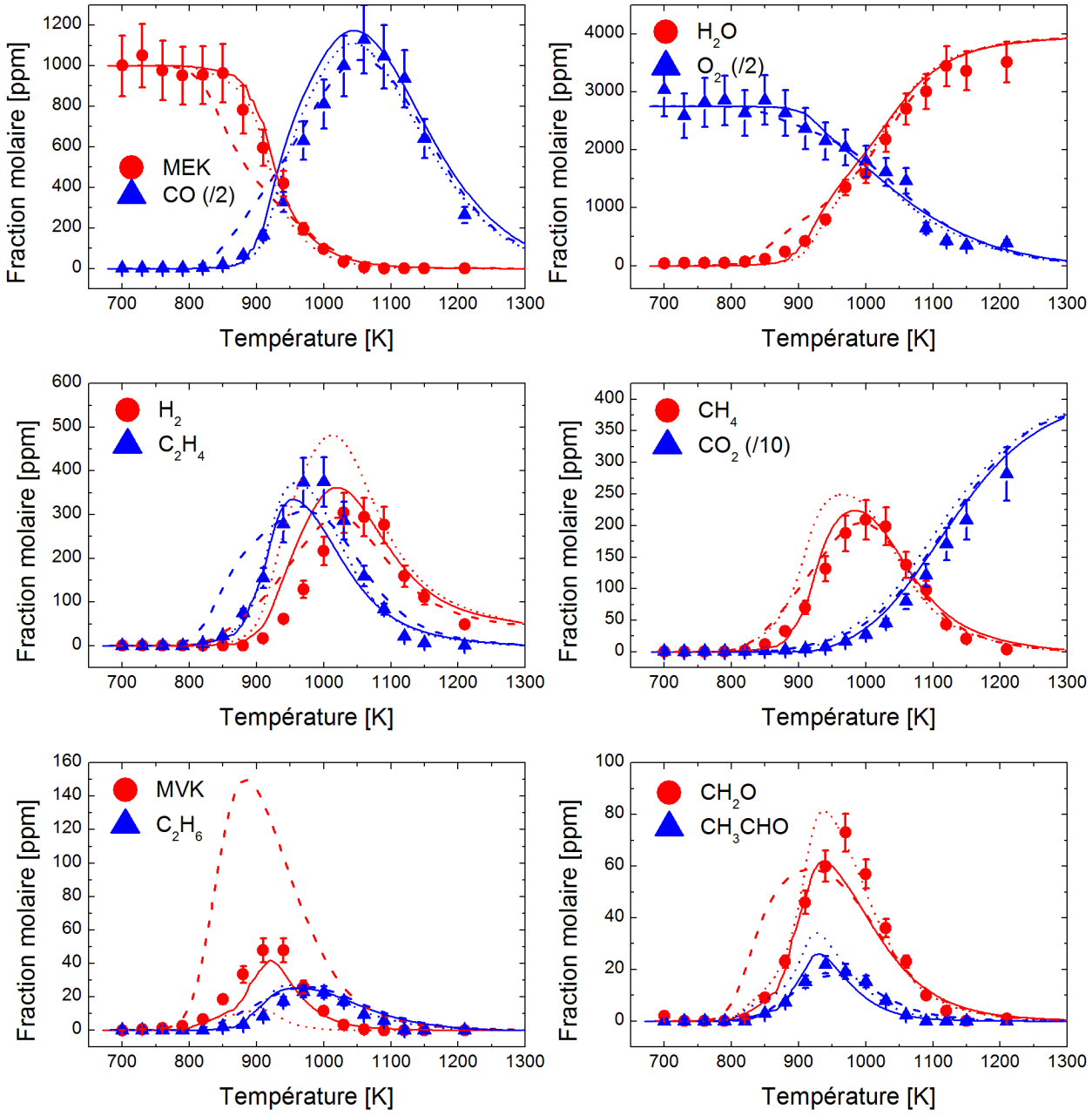



**Figure 6.14 : Résultats obtenus à la stœchiométrie en réacteur parfaitement agité à 10 atm, τ = 0,7s et pour 1000 ppm de butanone. Tirets : modèle de Serinyel et al.[42]. Pointillés : Burke et al. [72]. Trait plein : ce travail.**

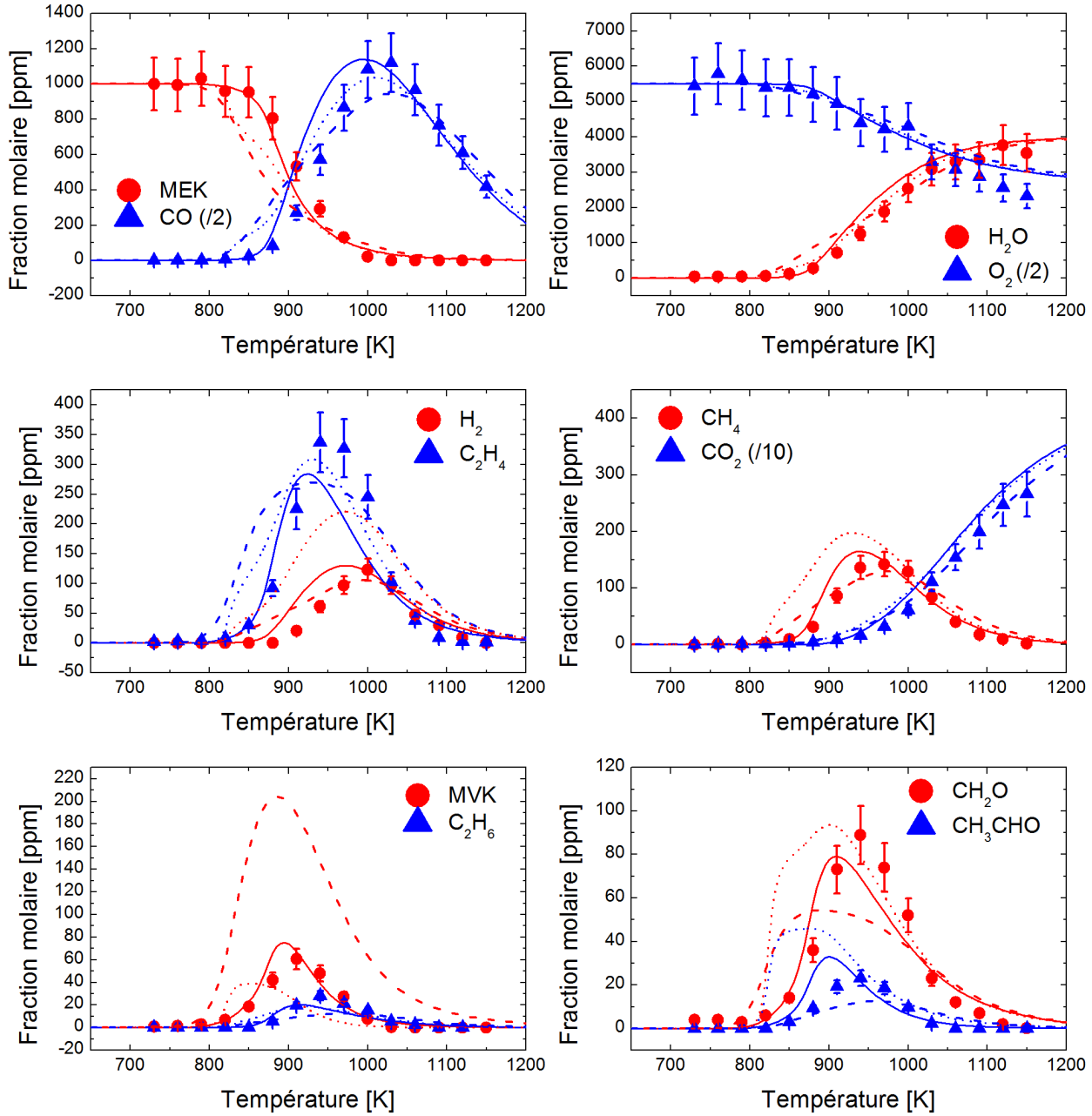



**Figure 6.15 : Résultats obtenus en milieu pauvre (φ = 0,5) en réacteur parfaitement agité à 10 atm, τ = 0,7s et pour 1000 ppm de butanone. Tirets : modèle de Serinyel et al. [42]. Pointillés : Burke et al. [72] Trait plein : ce travail.**

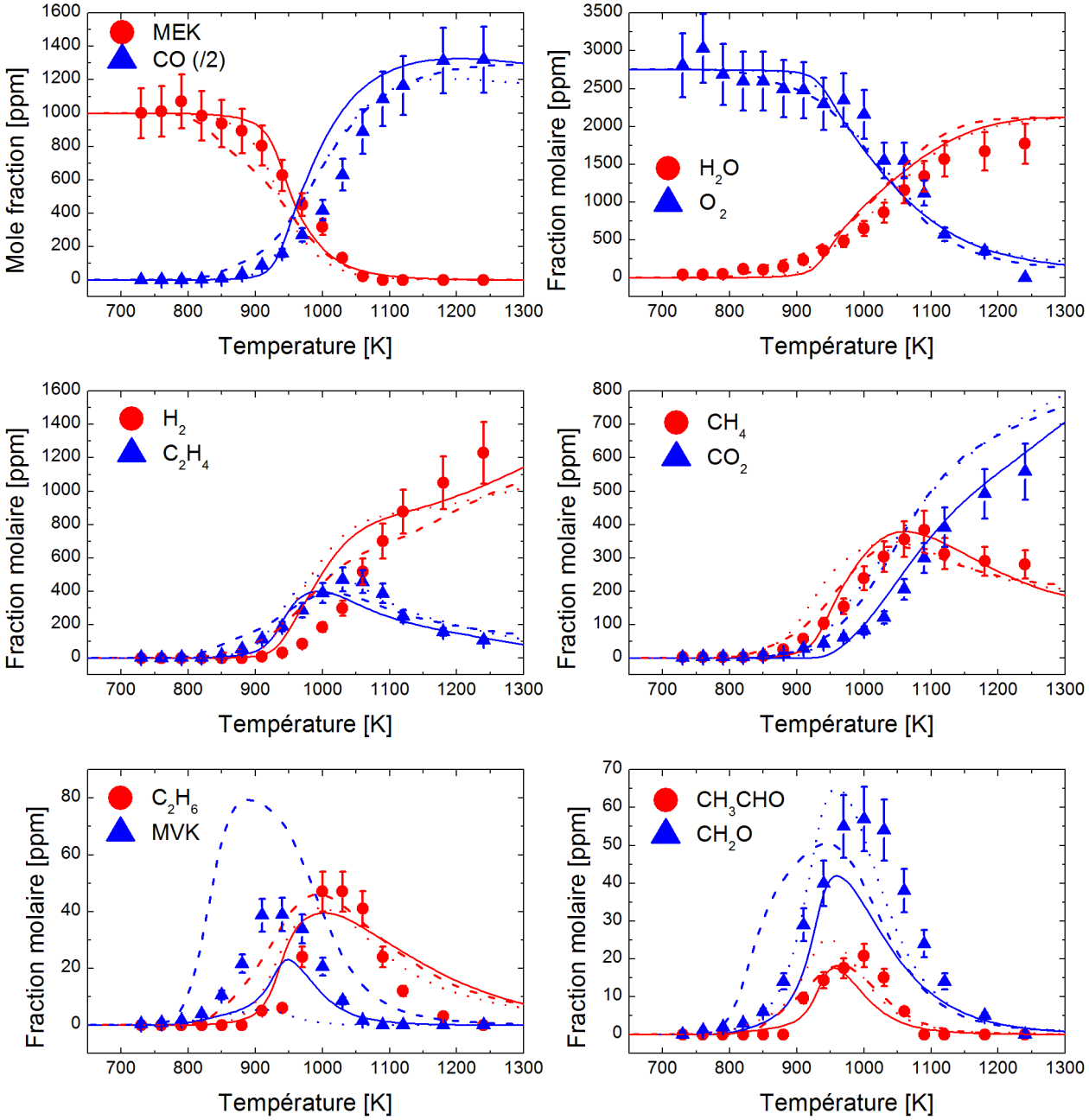



**Figure 6.16 : Résultats obtenus en milieu riche (φ = 2) en réacteur parfaitement agité à 10 atm, τ = 0,7s et pour 1000 ppm de butanone. Tirets : modèle de Serinyel et al. [42]. Pointillés : Burke et al. [72] Trait plein : ce travail.**

Les voies de formation de MVK sont également différentes d'un mécanisme à l'autre. Avec le schéma cinétique développé lors de ce travail de thèse, MVK peut se former par β-scission ou par oxydation du radical $CH_3CHCOCH_3$. Cette deuxième voie est écrite en une seule étape, mais également via l'addition de $O_2$ sur le site radicalaire suivie par la décomposition de l'espèce ainsi formée. Le même schéma est utilisé par Serinyel et al. [42], mais l'oxydation directe n'est pas considérée. Dans le cas de Burke et al. les voies de basse température considérées sont plus complexes et le radical formé par l'addition sur $O_2$ peut également s'isomériser puis se décomposer par coupure de la liaison O-OH. Ces voies vont donc rentrer en compétition avec la réaction d'oxydation et donc limiter la formation de MVK.

L'analyse des voies réactionnelles à 950 K, en mélange stœchiométrique présentée sur la Figure 6.17 montre que le radical majoritaire formé au cours de l'oxydation de la butanone est le radical but-2-one-3-yle ($CH_3CHCOCH_3$), avec une contribution d'environ 50% pour les trois mécanismes. Il se décompose ensuite majoritairement en méthyl-cétène (environ 70%) et en MVK (30%) dans le cas du mécanisme de Serinyel et al. [42]. Les voies de consommation sont différentes dans le cas du mécanisme de Burke et al. [72], qui produit très peu de MVK : le radical but-2-one-3-yle se décompose à 87% par coupure de la liaison C-C en position α du carbonyle et réagit à 13% avec $O_2$ ou $HO_2$. Ce mécanisme est ainsi celui qui produit le plus de méthyl-cétène (un maximum de 120 ppm à la stœchiométrie, pour 60 ppm avec le mécanisme de Serinyel et al. [42], et 30 ppm pour le mécanisme développé au cours de ce travail sur la Figure 6.14). Le mécanisme développé lors du travail présenté ici propose un plus grand nombre de voies de consommation. La voie de décomposition menant au méthyl-cétène reste majoritaire, mais seulement à 44%. Environ 20% du flux permet la formation de MVK et la réaction d'addition-élimination de $HO_2$ est également responsable de 20% de la consommation de $CH_3CHCOCH_3$. Il peut également s'isomériser à hauteur de 10% ou former de l'éthylène et le radical $CH_3CO$ pour 7% de contribution.

Les deux mécanismes de la littérature présentent une tendance opposée pour la formation des deux autres radicaux primaires $CH_3COCH_2CH_2$ et $CH_2COC_2H_5$ : la simulation basée sur les travaux de Serinyel et al. [42] forme majoritairement le radical but-2-one-4-yle (37% contre 11%), tandis que la simulation basée sur les résultats rapportés par Burke et al. [72] forme majoritairement le radical but-2-one-1-yle (29% contre 20%). Le mécanisme développé à ICARE simule une répartition identique pour les deux voies de consommation, mais le radical but-2-one-1-yle s'isomérise ensuite à 13% en but-2-one-4-yle. Celui-ci se décompose ensuite par β-scission à 100% pour les trois mécanismes. Le radical $CH_2COC_2H_5$ subit quant à lui des réactions de basse température (8%) ou une réaction de décomposition vers le cétène (92%) dans le cas du mécanisme

de Burke et al. [72]. Cette dernière réaction consomme 100% du radical dans le cas du mécanisme de Serinyel et al. [42] et 80% dans le cas du mécanisme développé lors du travail présenté ici.

Les réactions d'isomérisation, qui ne sont pas considérées dans les mécanismes de la littérature, favorisent la formation du radical but-2-one-4-yle et lui donnent un rôle central dans le cas du mécanisme développé à ICARE. Les réactions de basse température proposées par Burke et al. [72] jouent un rôle mineur dans les conditions de l'analyse de voies présentées ici, mais sont responsables de l'excès de réactivité observé en milieu pauvre. Enfin, l'oxydation de la butanone produit des composés qui n'ont pas pu être observé au cours des expériences (le cétène et le méthyl-cétène). La simulation avec le mécanisme développé ici prédit des concentrations maximales de l'ordre de 30 ppm pour ces deux composés en mélange stoechiométrique. Leur détection fourniraient des informations très précieuses pour améliorer les mécanismes.

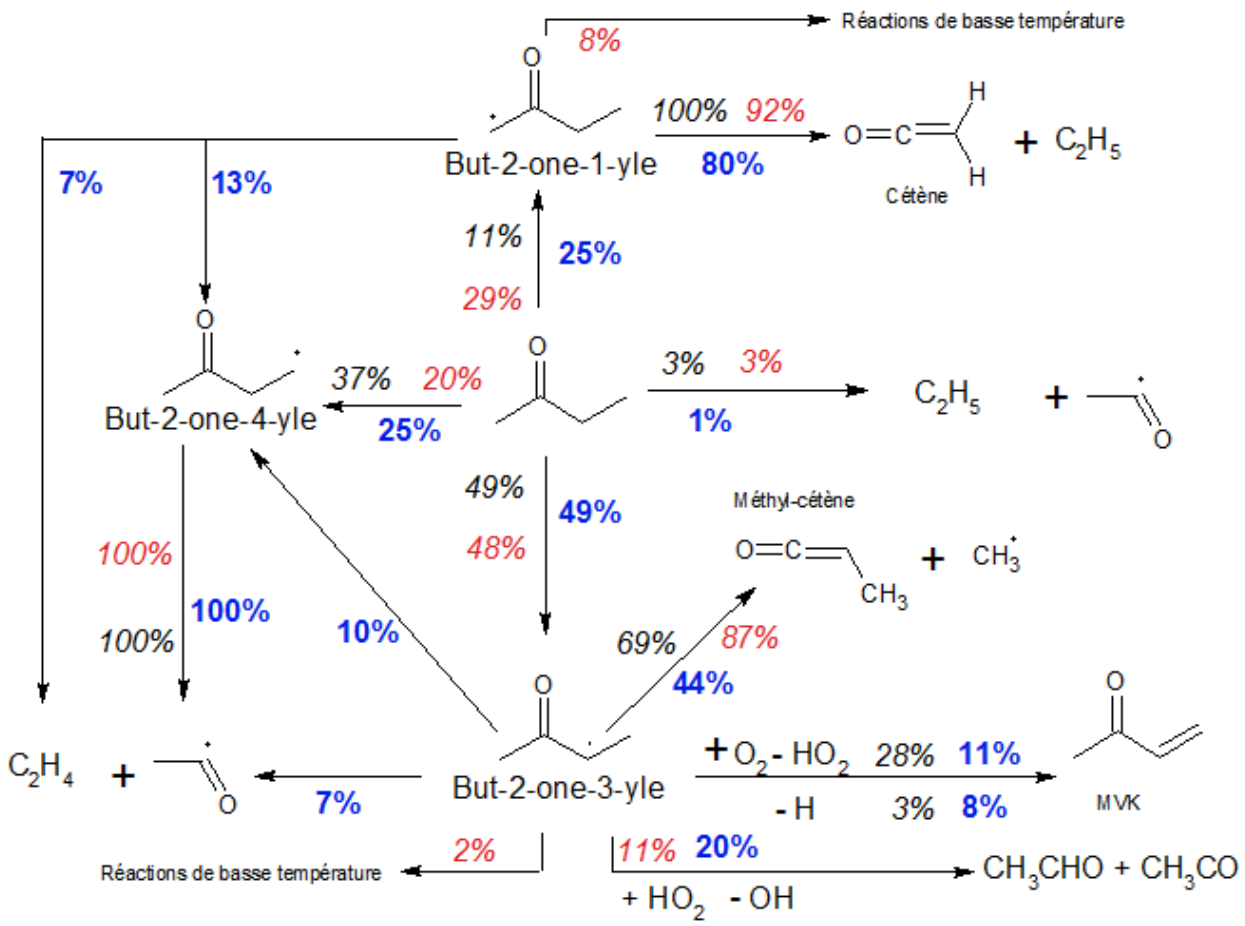



**Figure 6.17 Analyse de voies réactionnelles à 10 atm, τ = 0,7 s., φ = 1 et T = 950 K. Données en bleu : ce travail. Données en rouge : Burke et al. [72]. Données en noir : Serinyel et al. [42].**

### *6.2.1.2. Validation : tube à choc*

La Figure 6.18 présente les délais d'auto-inflammation mesurés par Serinyel et al. [42] à pression atmosphérique et par Badra et al. [68] à 3 et 6,5 atm. Le mécanisme développé lors de ce travail de thèse est en bon accord avec les mesures à pression atmosphérique dans le cas d'un mélange pauvre ou stœchiométrique. Un écart plus important est observé dans le cas de mélanges plus riches : le mécanisme sous-estime les délais d'un facteur 2 sur presque tout le domaine de température, mais l'énergie d'activation globale est cependant bien reproduite. Le modèle de Serinyel et al. [42] est lui en excellent accord dans les mêmes conditions et produit des délais dans l'ensemble plus long que le modèle présenté ici. Le modèle de Burke et al. [72], présente lui un comportement intermédiaire et sous-estime les délais en milieu riche, mais produit des résultats très proches de ceux obtenu avec le mécanisme de l'équipe de Galway en milieu pauvre et stœchiométrique.

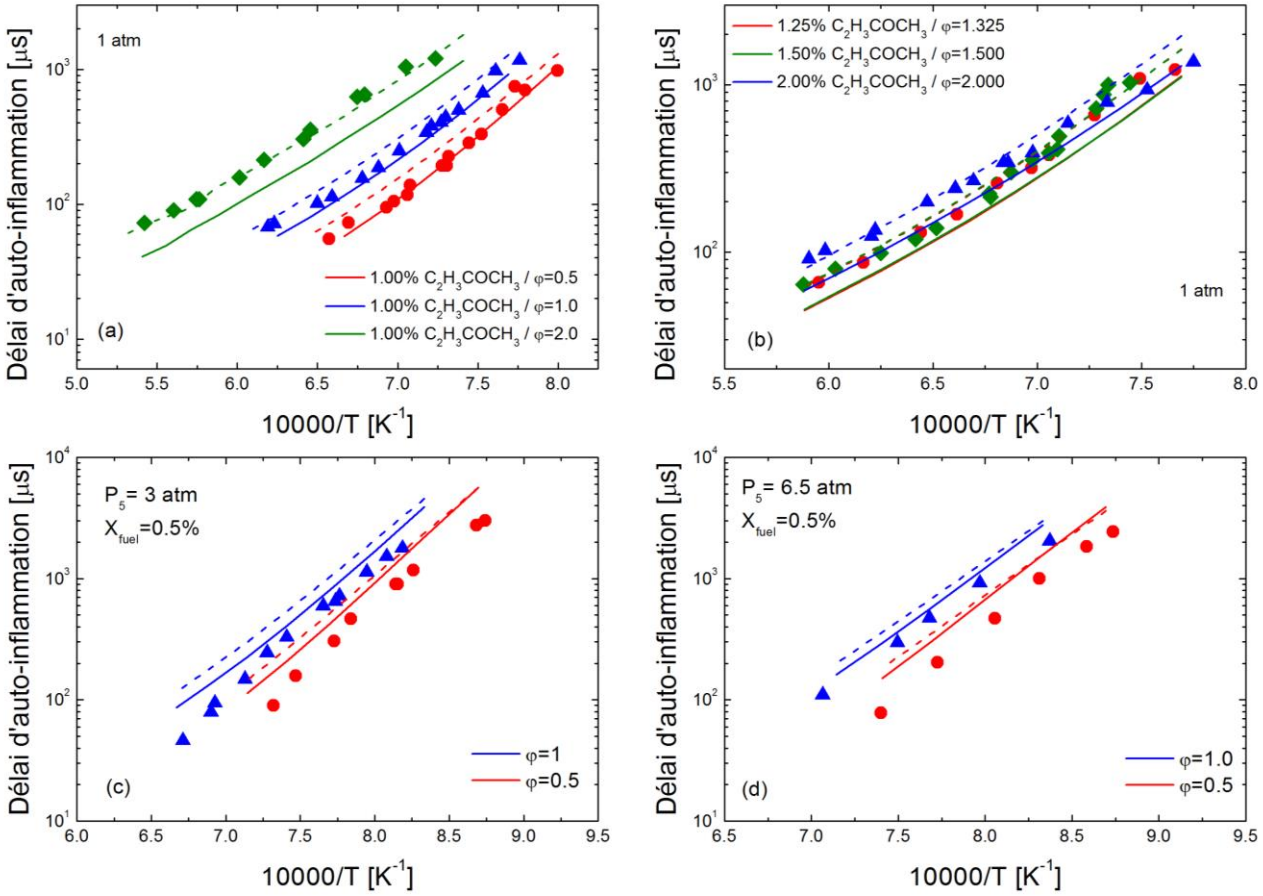



**Figure 6.18 : Délais d'auto-inflammation de mélanges butanone/$O_2$/Ar tirés de la littérature. Données à pression atmosphérique : (a) et (b) [42]. Données à 3 et 6,5 atm : (c) et (d) [68]. Tirets : modèle de Serinyel et al.[42]. Pointillés : Burke et al. [72]. Trait plein : ce travail.**

A haute pression, la tendance est inversée : les mécanismes d'ICARE et de Burke et al. [72] produisent des résultats très similaires et ont tendance à surestimer les délais d'auto-inflammation mesurés par Badra et al. [68]. La surestimation est encore plus importante avec le mécanisme de Serinyel et al. [42]. Badra et al. [68] avaient déjà observé cette tendance : ils avaient modifié le mécanisme de Serinyel et al. [42] en suivant les recommandations de Lam et al. [49] . Les délais obtenus par la simulation étaient en excellent accord avec leurs données expérimentales, mais le nouveau modèle ne permettait plus de reproduire les données de Serinyel et al. [42]. Ces simulations semblent mettre en avant des désaccords entre les deux jeux de données. D'autres mesures dans des conditions similaires permettraient de résoudre ces désaccords et ainsi d'améliorer les modèles existants.

La décomposition de la butanone dans les conditions de pyrolyse de Lam et al. [41] est très bien reproduite par le mécanisme, comme illustré par la Figure 6.19. L'accord est également bon pour les profils de monoxyde de carbone et d'éthylène, avec une déviation maximale de l'ordre de 20% entre modélisation et données expérimentales. Des écarts beaucoup plus importants sont observés avec le méthane et le radical méthyle. Dans un souci de clarté, les simulations avec les modèles de la littérature ne sont pas incluses sur la figure, mais peuvent être trouvées dans la publication de Lam et al. [49] et dans le supplément de l'article proposé par Burke et al. [72]. On y voit que le modèle de Serinyel et al. [42] sous-estime largement l'ensemble des profils expérimentaux. Les modifications apportées par Lam et al. [41] permettent cependant d'obtenir un accord comparable au modèle présenté ici pour les profils de carburant, de monoxyde de carbone et d'éthylène. L'accord obtenu par les auteurs pour le méthane est meilleur que celui présenté ici, probablement à cause des constantes de vitesse utilisées par les auteurs pour les réactions de métathèse avec $CH_3$, qui sont plus élevées que celles calculées lors de ce travail de thèse.

Dans le cas du mécanisme de Burke et al. [72], la consommation du carburant est trop rapide à basse température, en bon accord avec l'expérience en haute température. Le profil d'éthylène est également bien reproduit, tandis que l'ensemble des autres espèces est sous-estimé. Le maximum du pic de radical méthyle obtenu par la simulation est ainsi de 400 ppm au lieu d'environ 750 ppm à 1451 K, et les performances concernant le méthane sont similaires à celles du modèle présenté ici Enfin, la concentration en CO obtenue pour une simulation à 1493 K à 1 ms est d'environ 9600 ppm, alors que 8800 ppm sont observés expérimentalement.

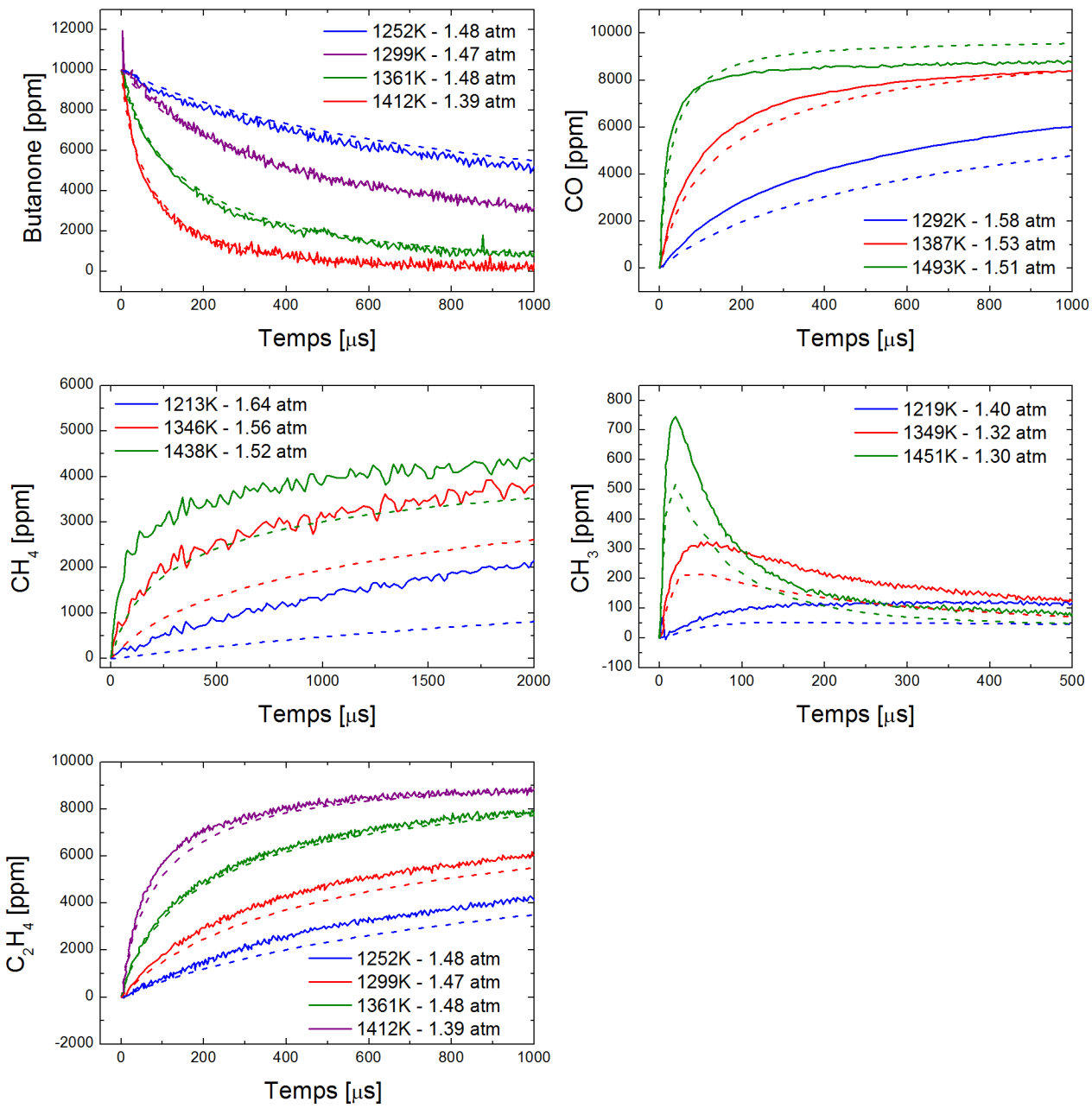



**Figure 6.19 : profils d'espèce obtenus lors de la pyrolyse de la butanone en tube à choc [41]. Données expérimentales : trait plein, modèle présenté ici : pointillés.**

### *6.2.1.3. Validation : flammes*

La Figure 6.20 montre une partie des données obtenues par Hemken et al. [193] en flamme stabilisée sur brûleur. Le système de détection utilisé (spectrométrie de masse par photoionisation synchrotron) a permis aux auteurs d'observer le cétène et le méthylcétène, deux espèces qui n'ont pas pu être observées au cours du présent travail. Le modèle reproduit parfaitement le profil de méthylcétène, mais surestime d'un facteur 2 le profil de cétène. Celui-ci est formé majoritairement par β-scission du radical but-2-one-1-yle, ce qui sous-entend que la formation de ce radical est trop

importante en condition de flamme, ou que les constantes de vitesse pour les voies de consommation en compétition sont trop faibles. Le cétène peut aussi se former à partir de la décomposition du radical $CH_2CHO$, formé par la réaction du radical vinyle avec $O_2$. Il est donc difficile de conclure quant à l'origine de cette surestimation. Le radical méthyle est sur-estimé par le modèle, alors qu'il était sous-estimé en tube à choc dans les conditions de pyrolyse. Enfin, les performances du modèle pour les profils des réactifs et produits de fin de combustion sont très satisfaisantes.

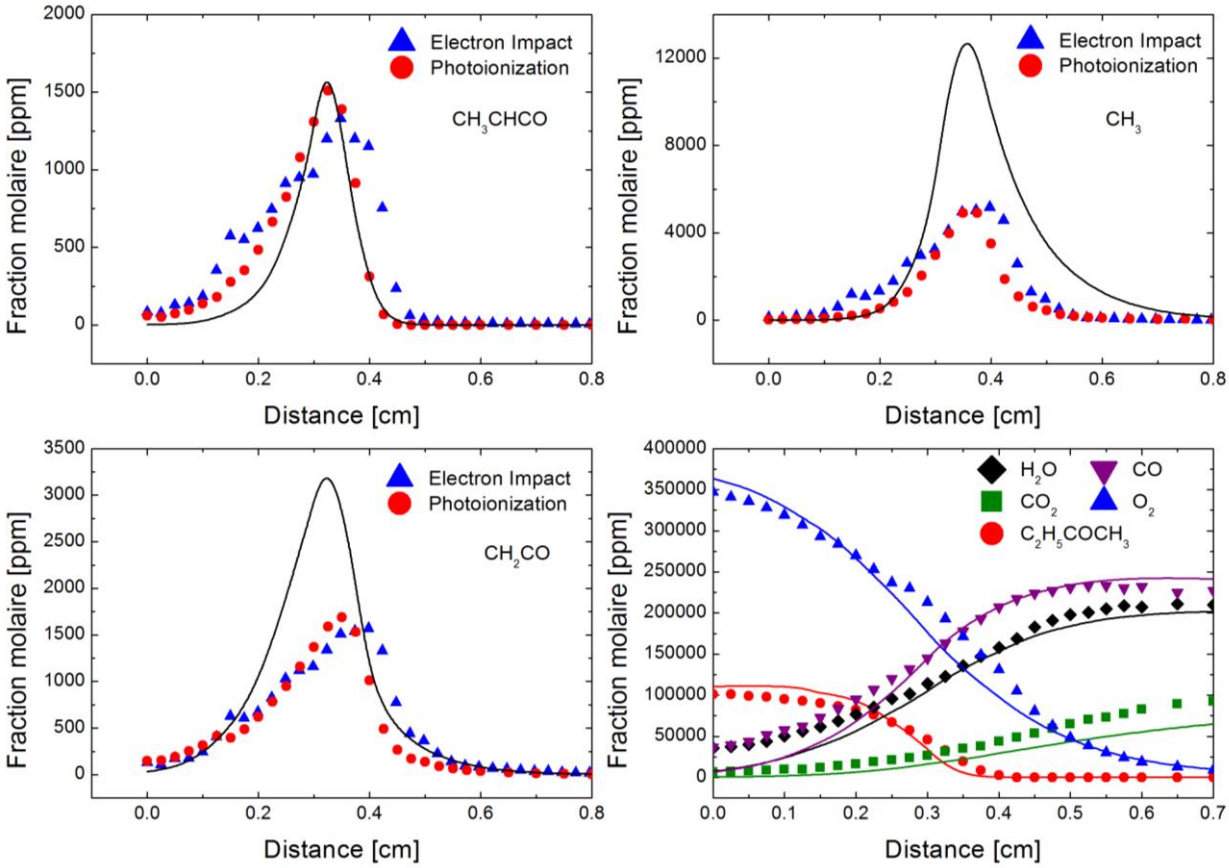



**Figure 6.20 : Profils d'espèces obtenus par prélèvements dans une flamme de butanone stabilisée sur brûleur par spectrométrie de masse [193]. Simulation (ligne) : mécanisme développé lors de ce travail.**

Enfin, la Figure 6.21 montre les vitesses de flamme publiées par Serinyel et al. [65] et Veloo [66]. Les simulations obtenues avec les deux modèles présentées ici sont en bon accord avec l'expérience. Une légère surestimation est cependant observable en milieu riche et pour les deux températures. A 343 K, les vitesses de flamme simulées sont également un peu trop faibles pour des richesses allant de 0,9 à 1,2. Le modèle proposé par Burke et al. présente les vitesses de flamme les plus élevées, notamment à cause des constantes de vitesse des réactions d'arrachement d'hydrogène par H et $CH_3$, qui sont beaucoup plus rapides que dans le cas des autres mécanismes.

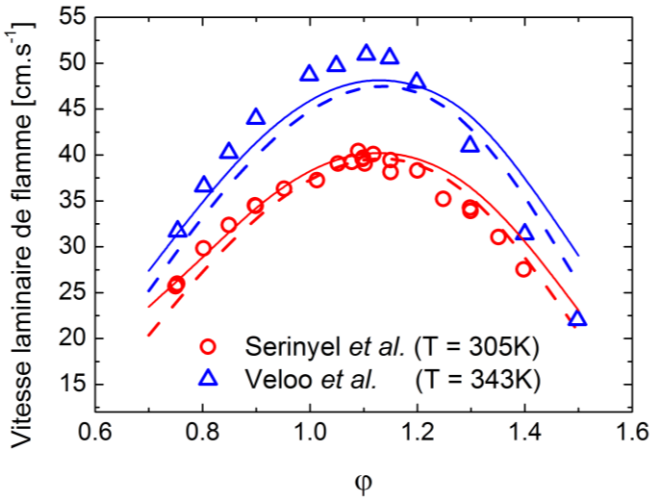



**Figure 6.21 : Vitesses laminaires de flamme de mélange butanone/air à 305K [65] et 343K [66]. Modèle en pointillés : Serinyel et al. [42]. Modèle en trait plein : ce travail.**

#### *6.2.1.4. Conclusions*

L'oxydation de la butanone a été étudiée en réacteur parfaitement agité et un mécanisme cinétique détaillé a ensuite été développé pour modéliser les résultats expérimentaux en s'appuyant sur des calculs de chimie théorique. Les simulations sont en bon accord avec les expériences dans toutes les conditions étudiées. Le mécanisme a également été validé sur les données de la littérature (délais d'auto-inflammation, vitesse de flamme et spéciation en tube à choc ou en flamme), avec des résultats globalement satisfaisants. La confrontation expérience/simulation met cependant en évidence quelques écarts, comme une surestimation du cétène en condition de flamme, qui provient probablement de la consommation du radical but-2-one-1-yle. Des écarts sont également observés pour les délais d'auto-inflammation, mais il semble y avoir un « conflit » entre les données de la littérature. Il est regrettable que Badra et al. [68] n'aient pas reproduit les conditions expérimentales de Serinyel et al. [42]. Le modèle présenté ici permet cependant de réaliser des simulations en bon accord avec l'ensemble des données de la littérature.

### 6.2.2. La cyclopentanone

#### *6.2.2.1. Observations*

Les Figure 6.22, Figure 6.23 et Figure 6.24 montrent les résultats obtenus en réacteur parfaitement agité à 10 atm, pour un temps de passage de 700 ms et avec 1000 ppm de carburant. La cyclopentanone est consommée brutalement en milieu pauvre ou stœchiométrique (sur une plage de température de 100 K environ), alors qu'on observe deux régimes de réactivité en milieu riche.

Le carburant est consommé très rapidement entre 800 et 850 K, tandis qu'entre 850 et 1050 K la consommation ralentit. Un changement de régime peut également être observé à partir de 1100 K a $\varphi = 1$ sur les profils de $CH_4$ et de $C_2H_4$ qui se stabilisent avant d'augmenter à nouveau légèrement. Les intermédiaires oxygénés observés sont essentiellement des aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde et acroléine) mais des quantités importantes (autour de 100 ppm) de cyclopentenone sont également mesurées. L'intermédiaire majoritaire est l'éthylène, dont la concentration culmine à environ 200, 300, et 700 ppm pour $\varphi = 0,5$ ;1 et 2 respectivement.

La simulation permet de reproduire de façon raisonnable les données expérimentales. La consommation du carburant est très bien reproduite, quelles que soient les conditions de richesse et les deux régimes observés en milieu riche sont également bien reproduits.

Des écarts peuvent cependant être observés sur le 1,3-butadiene qui est surestimé et dont la forme de profil est mal reproduite, mis à part en milieu riche. Le profil en milieu pauvre suggère cependant une compétition entre deux voies de formation.

En milieu pauvre et stœchiométrique, l'acétylène est sous-estimé à haute température, et surestimé entre 800 et 1100 K, tandis que la simulation reproduit très bien les données expérimentales en milieu riche. La simulation en condition stœchiométrique est également trop réactive, comme illustré par le profil d'hydrogène, qui plonge après 1000 K alors qu'il devrait rester relativement constant. Ce comportement se reflète sur le profil calculé de l'eau, qui surestime les résultats expérimentaux. Les mêmes observations peuvent-être faites en milieu riche, mais pas en milieu pauvre où l'oxydation a lieu sur un domaine de température plus restreint. Même s'il n'y a pas de points expérimentaux au-delà de 1100K dans ces conditions, on peut voir que la simulation suit une tendance assez constante, alors qu'une cassure est observée dans les autres conditions. Le profil du propène, dont le maximum est de respectivement 10, 30 et 45 ppm environ à $\varphi = 0,5$ ;1 et 2 est sous-estimé dans toutes les conditions, tandis que l'acétaldéhyde est surestimé, sauf en milieu riche.

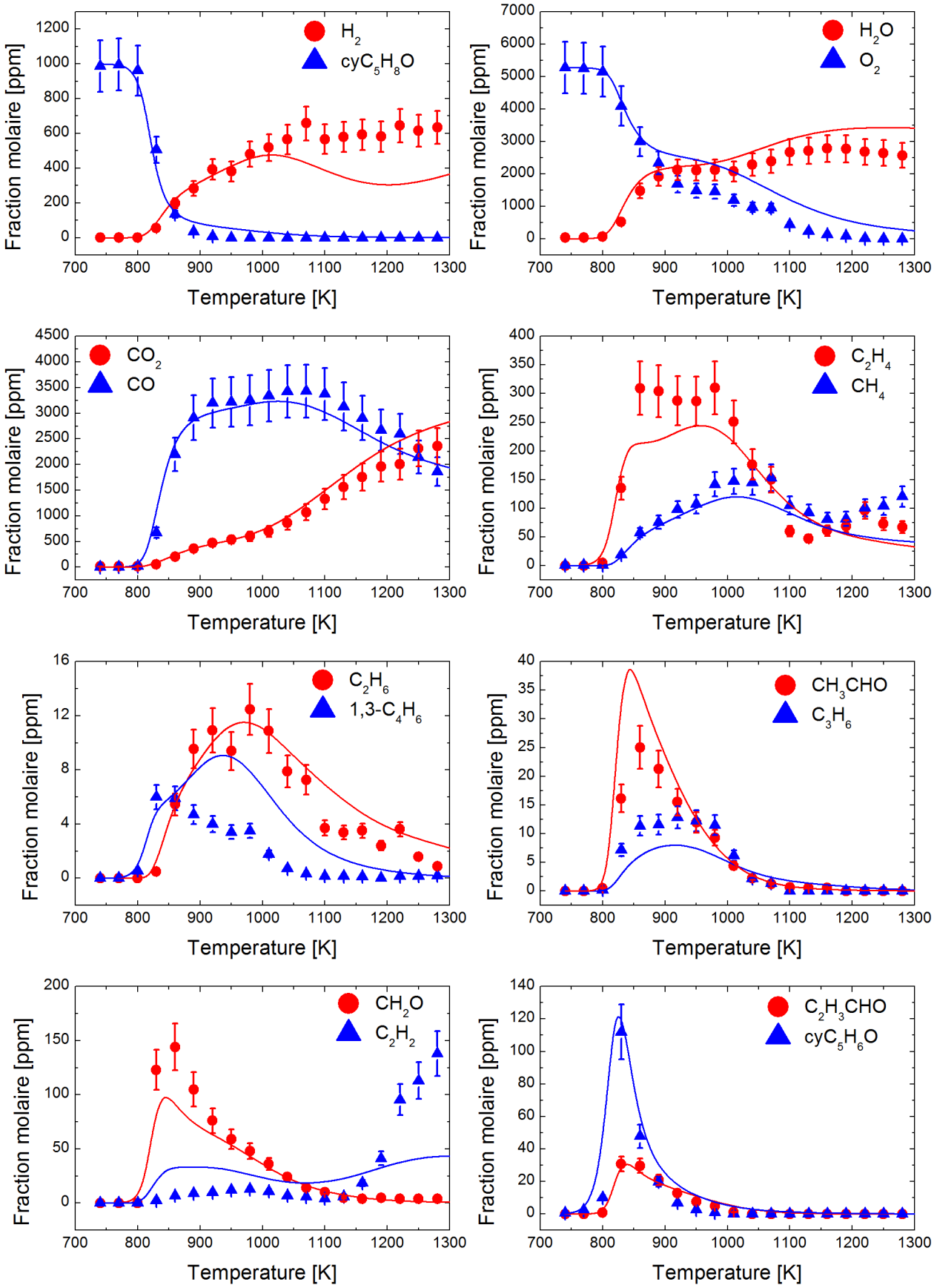



**Figure 6.22 : Résultats obtenus à la stœchiométrie en réacteur parfaitement agité à 10 atm, τ = 0,7s et pour 1000 ppm de cyclopentanone.**

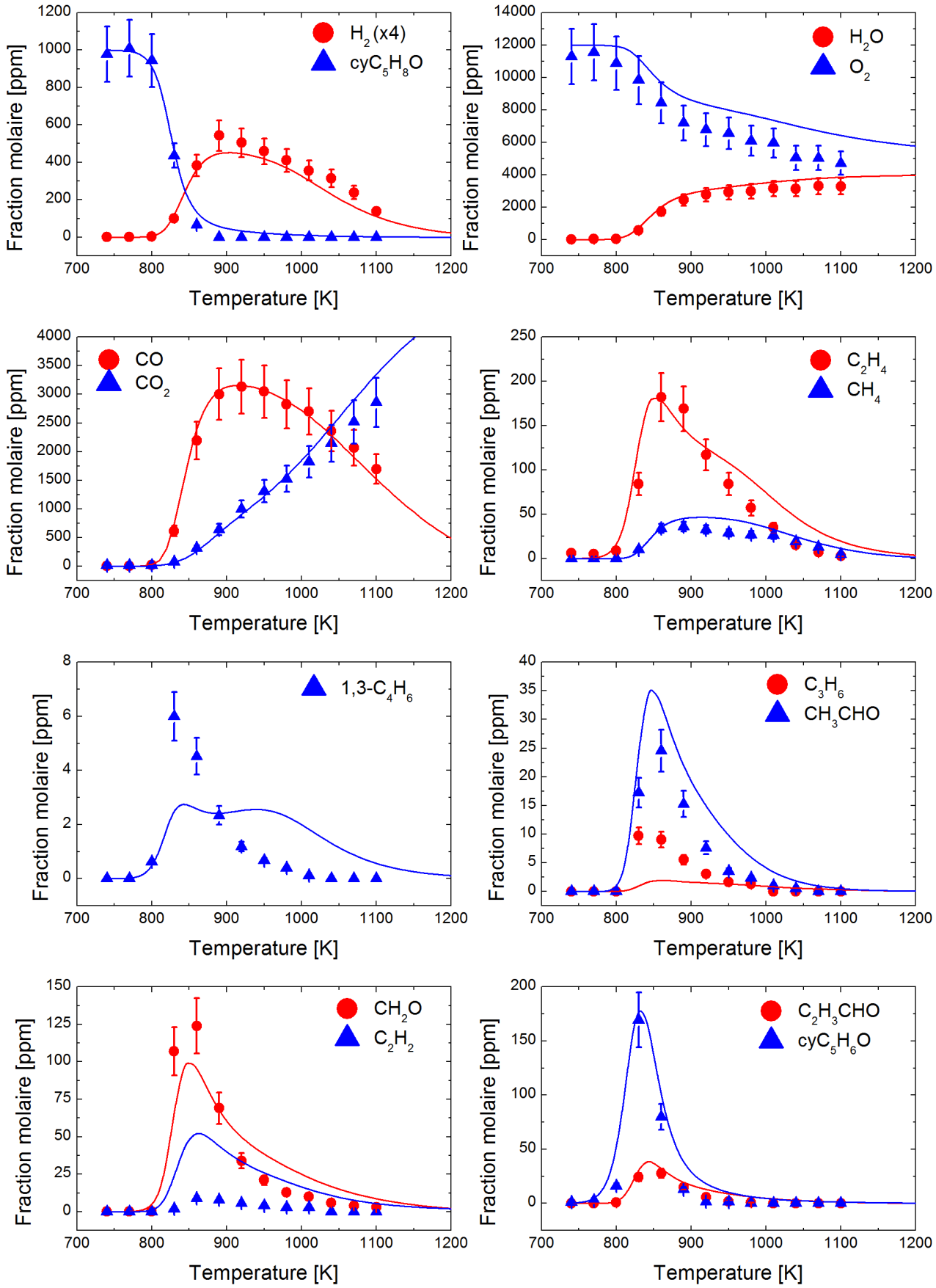



**Figure 6.23 : Résultats obtenus en milieu pauvre (φ = 0,5) en réacteur parfaitement agité à 10 atm, τ = 0,7s et pour 1000 ppm de cyclopentanone.**

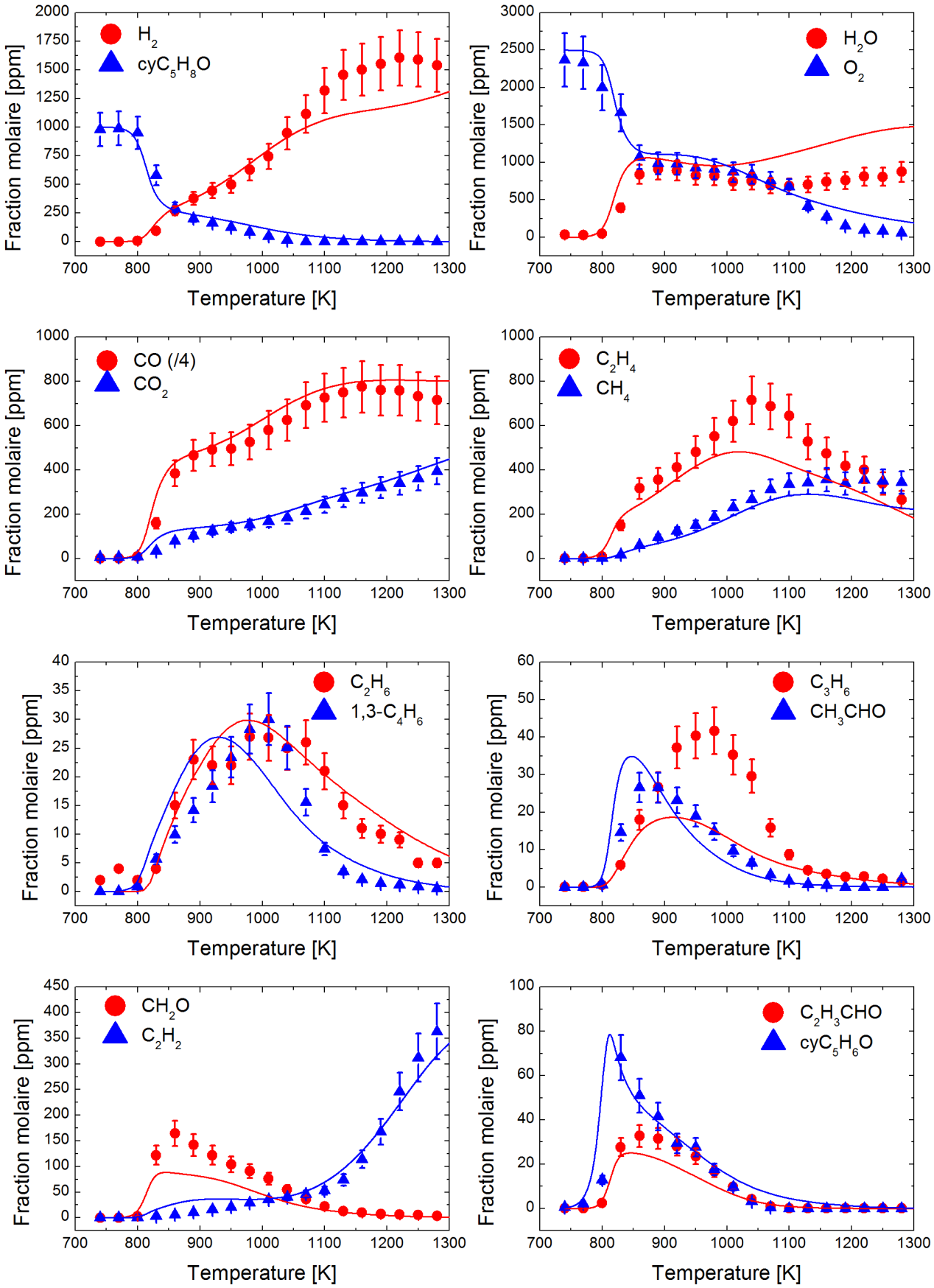



**Figure 6.24 : Résultats obtenus en milieu riche (φ = 2) en réacteur parfaitement agité à 10 atm, τ = 0,7s et pour 1000 ppm de cyclopentanone.**

### *6.2.2.2. Analyse des voies réactionnelles*

La Figure 6.25 montre la contribution des différentes voies de consommation du carburant en fonction de la température en milieu riche et à 10 atm. On voit ainsi que les métathèses faisant intervenir le radical hydroxyle sont prédominantes entre 800 et 1050 K. Les réactions avec les atomes d'hydrogène prennent ensuite le pas, ce qui explique les différents régimes de réactivité observés sur le profil du carburant. Ce changement de réactivité entraine également une distribution différente des radicaux primaires : les métathèses avec le radical OH produisent en majorité le radical « b » (arrachement privilégié loin du carbonyle), tandis que les métathèses avec H qui produisent le radical « a » (arrachement au voisinage du carbonyle) sont dominantes. Ces changements de voies réactionnelles sont donc responsables des différents régimes observés sur le profil de concentration du carburant.

On peut également noter que la réaction de décomposition unimoléculaire du carburant est compétitive aux alentours de 1100 K dans ces conditions précises et que cette réaction prend beaucoup d'importance à plus haute température. Elle représente ainsi environ 40% de la consommation du carburant à 1200 K. Enfin, la réaction d'addition-élimination de l'atome d'oxygène sur le carburant représente un peu moins de 10% de la consommation de la cyclopentanone pour les températures inférieures à 1150 K. Cette réaction est très similaire à la réaction unimoléculaire qui décompose le carburant, car elle provoque l'ouverture du cycle, mais elle est déclenchée par une addition.

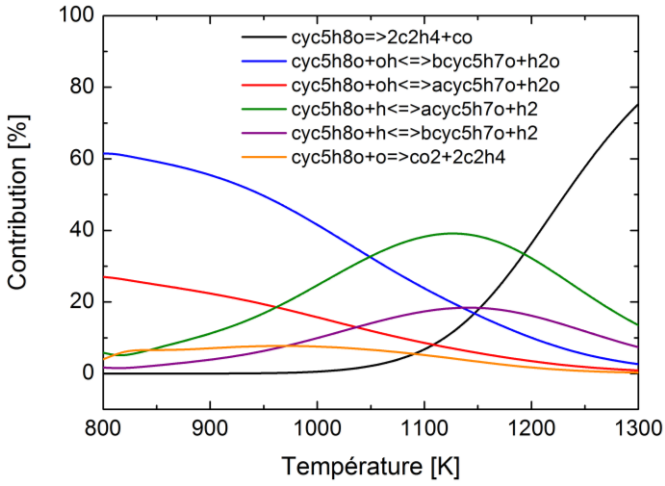



**Figure 6.25 : Contribution des différentes voies de consommation du carburant en fonction de la température à 10 atm en milieu riche (φ = 2).**

Une analyse des voies réactionnelles permet d'observer que le radical primaire majoritaire est le radical « b », qui représente 60% de la consommation du carburant à 850 K dans les conditions présentées sur la Figure 6.26. La distribution varie légèrement à 1100 K mais la formation de cette espèce reste largement dominante. La chimie du radical « b » est donc déterminante pour la réactivité globale. Sa réaction de consommation majeure à 850 K est la réaction de β-scission qui coupe la liaison en α du groupement carbonyle et provoque l'ouverture du cycle. Le radical ainsi formé peut ensuite facilement se décomposer via le départ du monoxyde de carbone, pour former le radical but-1-èn-4-yl. A 1100 K, les autres voies de consommations prennent un peu plus d'ampleur, mais ne représentent au total que 23% du flux, dont 15% mènent vers les espèces insaturées.

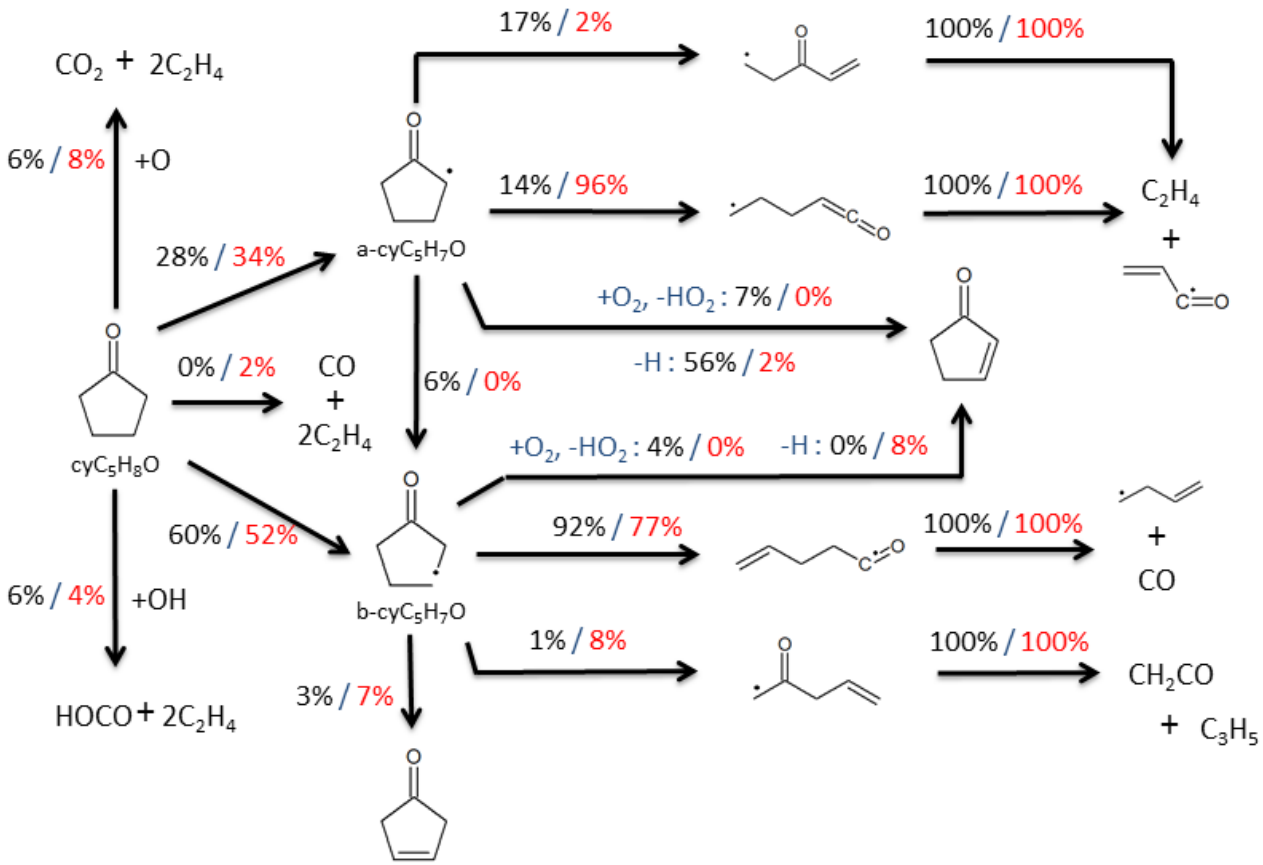



**Figure 6.26 : Analyse de voies réactionnelles en réacteur parfaitement agité en mélange stœchiométrique, τ = 0,7 s, pour T = 850K (valeurs en noir) et T = 1100K (valeurs en rouge).**

Le radical « a », qui se forme à hauteur de 28% à 850 K est consommé à environ 60% par les réactions qui forment la cyclopent-1-èn-2-one. Ces voies consistent en une réaction d'oxydation (7%) et en une β-scission de la liaison C-H adjacente, qui est largement majoritaire (56%). Les deux réactions d'ouverture de cycle ont une contribution similaire (14 et 17%) et une faible partie du flux

(6%) mène vers le radical primaire b par isomérisation. A haute température, l'ouverture du cycle par coupure de la liaison C-C voisine du groupement carbonyle est largement dominante (96%). Cette ouverture déclenche une chaîne de réactions qui mène à l'éthylène, au monoxyde de carbone et au radical vinyle.

La décomposition facile du radical « b » produit le radical but-1-èn-4-yl qui va piloter l'oxydation de la cyclopentanone. La production importante de cette espèce la rend disponible pour une addition sur $O_2$, suivi par un schéma de basse température. Cette chaîne de réactions, ainsi que les constantes de vitesse associées sont tirées de l'AramcoMech 2.0 proposé par l'Université de Galway [194]. Cette séquence produit notamment du cétène, qui n'a pas pu être quantifié avec le dispositif analytique utilisé dans le cadre de ce travail, mais dont le profil simulé culmine à environ 30 ppm à la stœchiométrie. Une oxydation par $O_2$ est également possible et mène directement au 1,3-butadiène. Dans des régimes de température plus élevés, le but-1-èn-4-yl peut subir deux réactions de décomposition qui mènent respectivement au 1,3-butadiène et à l'hydrogène, ou au radical vinyle et à l'éthylène. Les constantes de vitesse associées proviennent des travaux de Wang et Frenklach [195]. Les rapports de branchements de ces trois réactions influent grandement sur la réactivité globale du système, en modifiant la distribution des petites espèces. Les écarts observés entre les données expérimentales et la modélisation pour le profil de 1,3-butadiène montrent qu'une étude plus poussée sur ces rapports de branchement pourrait être nécessaire.

Les réactions d'oxydation des radicaux de la cyclopentanone qui forment des composés insaturés représentent moins de 15% de la consommation des radicaux primaires à 850K, qui est pourtant la température à laquelle la fraction molaire en cyclopentenone est maximale. La formation de ce produit via les réactions de β-scission des liaisons C-H est largement favorisée, surtout dans le cas du radical primaire « a » (56%). Ce chemin réactionnel, ainsi que les réactions d'oxydation deviennent beaucoup moins importants à plus haute température (moins de 10% au total à 1100K) et laissent place aux ouvertures de cycle.

L'apparition de la cyclopentenone est très brutale quelles que soient les conditions de richesse. Elle est rapidement consommée en milieux pauvre et stœchiométrique, mais il faut environ 100K de plus en milieu riche pour qu'elle ne soit plus détectable. Dans le mécanisme cinétique présenté ici, sa consommation passe par un arrachement d'atome d'hydrogène suivi par une ouverture de cycle qui mène notamment au radical $C_4H_5$ ($CHCHCHCH_2$). La réaction de ce radical avec l'oxygène est ensuite responsable de la formation d'acroléine, dont le profil est également bien reproduit par le modèle.

#### *6.2.2.3. Conclusions*

Le mécanisme développé dans ce travail permet de simuler convenablement les données expérimentales obtenues. Il reste cependant perfectible et les pistes d'amélioration concernent par exemple le problème de réactivité observé sur les profils d'hydrogène et d'eau à haute température.

L'interprétation des simulations permet de mettre en avant une compétition entre les réactions de coupure de liaisons C-H et les réactions d'ouverture de cycle à partir des radicaux primaires du carburants. Le radical « b » de la cyclopentanone est également un acteur central pour l'oxydation de la cyclopentanone car sa formation est une voie de consommation majeure du carburant. Il peut également se former par isomérisation. Sa décomposition forme le radical but-1-ène-4-yle, qui est un intermédiaire clef de l'oxydation de la cyclopentanone. Enfin, il a été montré que la réaction moléculaire de décomposition du carburant peut être compétitive, mais seulement àe température élevée (>1100K).

### 6.2.3. La cyclohexanone

#### *6.2.3.1. Observations*

Les Figure 6.27, VI.28 et VI.29 montrent les données expérimentales obtenues en réacteur parfaitement agité à 10 atm et pour un temps de passage de 700 ms [93]. Les espèces intermédiaires non-oxygénées majeures sont l'éthylène, le méthane et l'hydrogène. L'acétylène est également observé en quantité importante en milieux stœchiométrique et riche. Le milieu pauvre est la seule condition qui permet d'observer sa décroissance. Il n'est d'ailleurs plus observé à partir de 1100 K. Sa concentration maximale au dernier point de mesure (1220 K) est d'environ 70 ppm à la stœchiométrie et 200 ppm en milieu riche. Mis à part les produits de fin de combustion que sont l'eau et le dioxyde de carbone, les espèces oxygénées observées sont essentiellement des aldéhydes. Le formaldéhyde est le plus abondant (environ 125 ppm au maximum, toutes conditions confondues), suivi par l'acroléine et l'acétaldéhyde. La cyclohex-2-èn-1-one a également été observée dans toutes les conditions étudiées. Elle se forme cependant en plus grande quantité lorsque les concentrations en oxygène sont élevées (environ 35 ppm au maximum pour $\varphi = 0,5$ et seulement 15 ppm en milieu riche). Ceci laisse supposer que les réactions d'oxydation ($R. + O_2 = R + HO_2$) des radicaux primaires de la cyclohexanone ont une contribution majeure dans la formation de cette espèce intermédiaire.

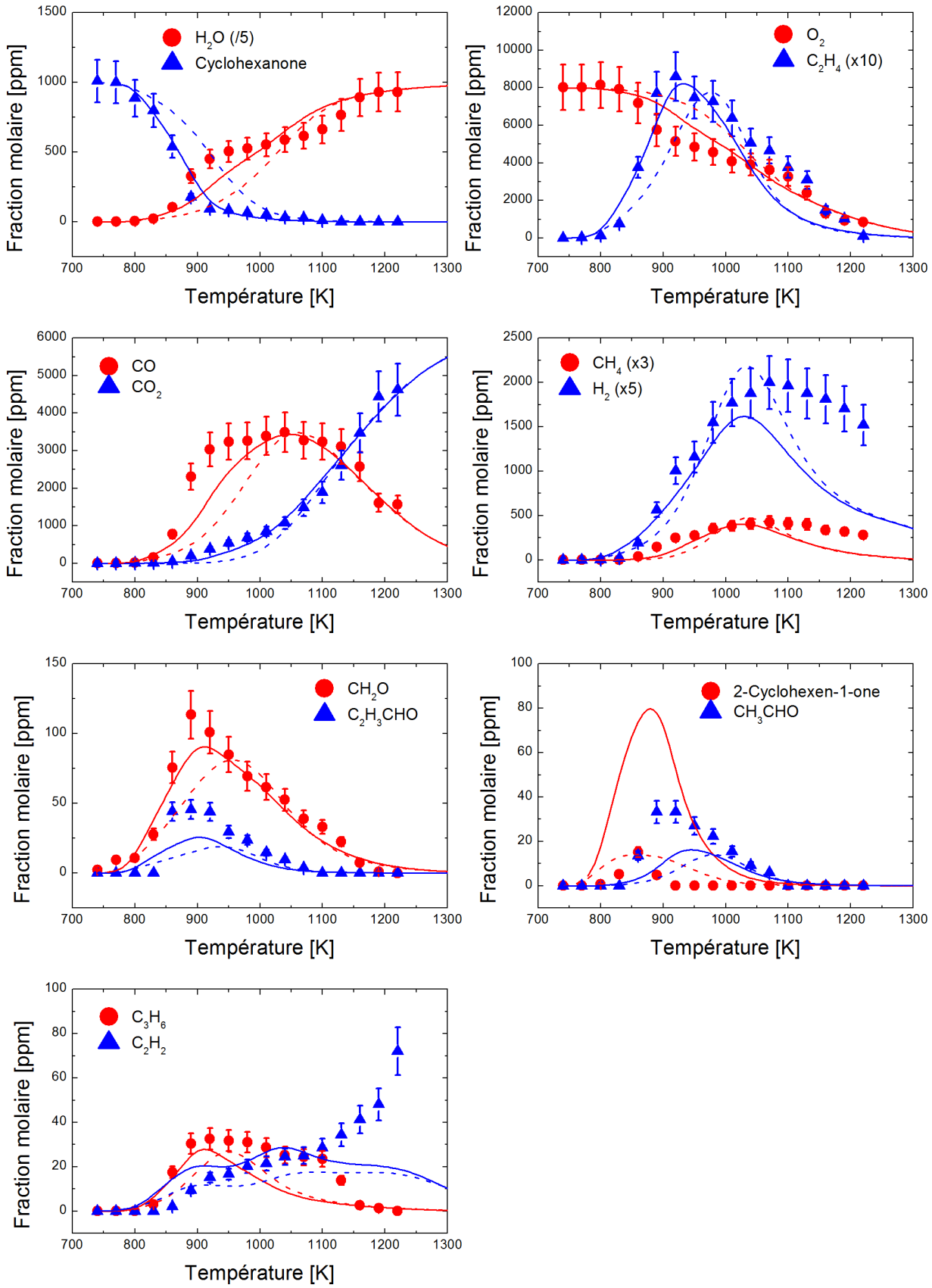



**Figure 6.27 : Résultats obtenus à la stœchiométrie en réacteur parfaitement agité à 10 atm, τ = 0,7s et pour 1000 ppm de cyclohexanone. Traits plein : ce travail. Tirets : Serinyel et al. [93]**

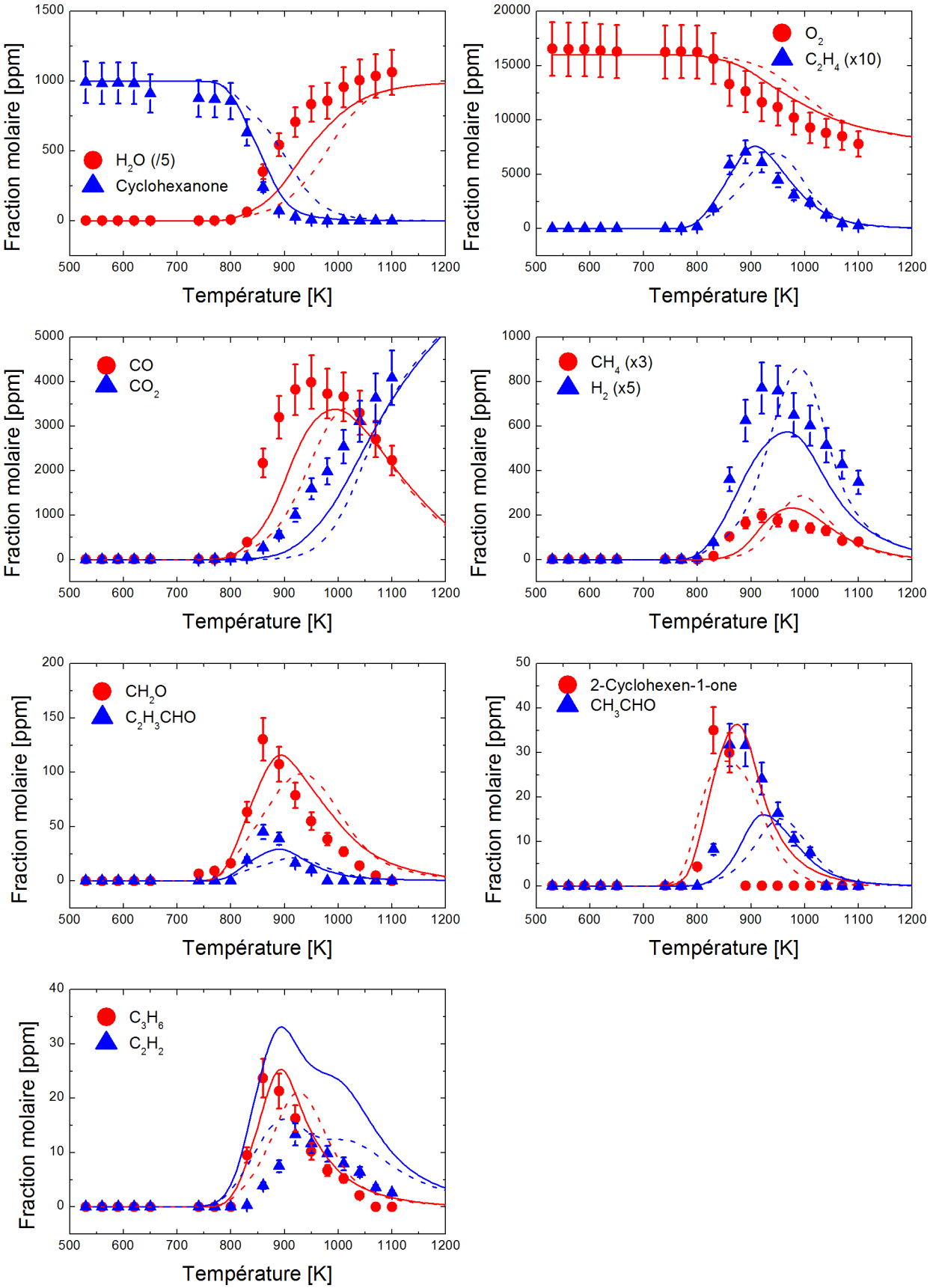



**Figure 6.28 : Résultats obtenus φ = 0,5 en réacteur parfaitement agité à 10 atm, τ = 0,7s et pour 1000 ppm de cyclohexanone. Traits plein : ce travail. Tirets : Serinyel et al. [93]**

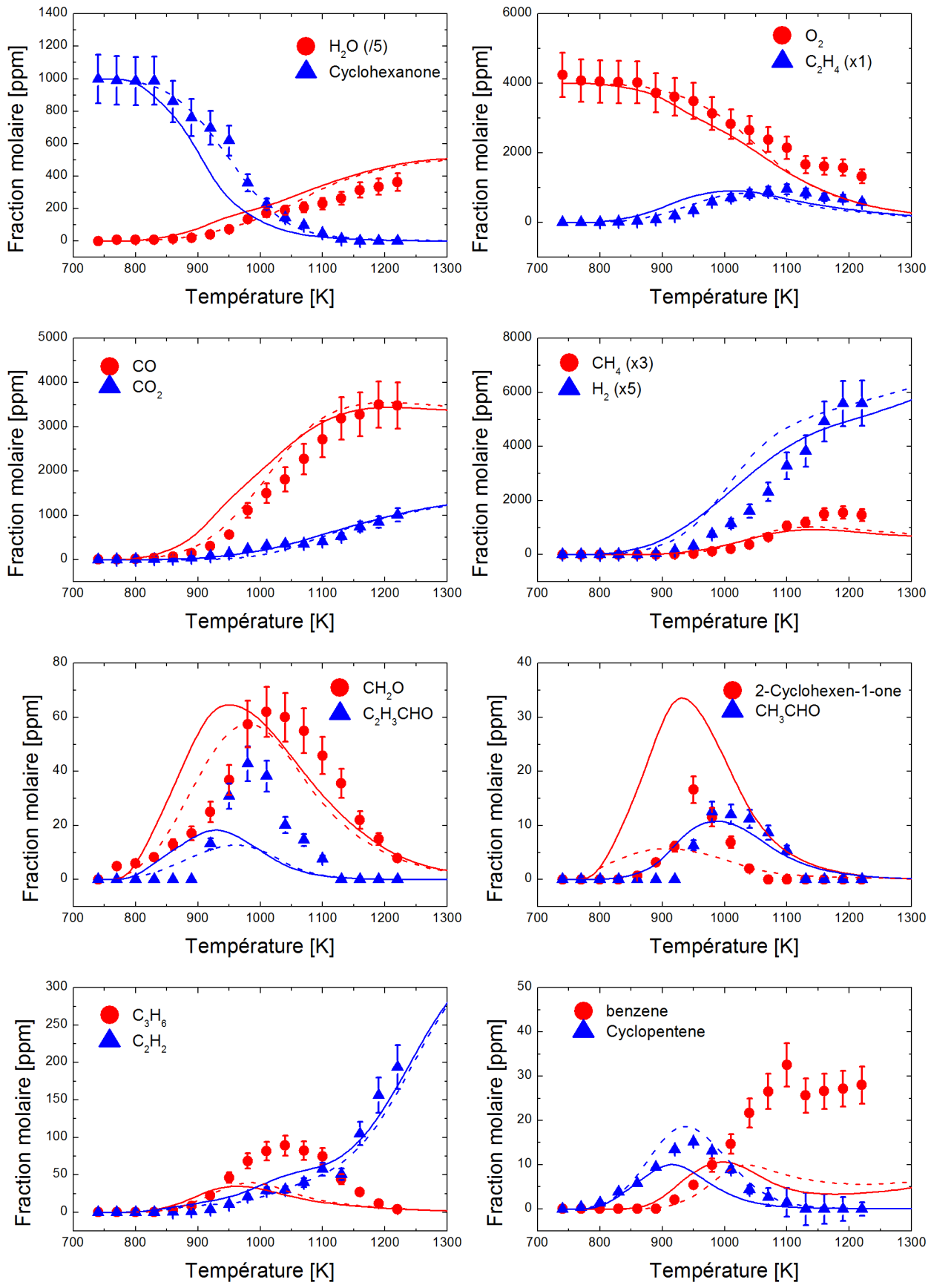



**Figure 6.29 : Résultats obtenus en milieu riche (φ = 2) en réacteur parfaitement agité à 10 atm, τ = 0,7s et pour 1000 ppm de cyclohexanone. Traits plein : ce travail. Tirets : Serinyel et al. [93]**

Plusieurs espèces cycliques ont également été observées dans des proportions plus faibles. C'est le cas par exemple du cyclopentène, qui est formé à hauteur d'environ 15 ppm, quelles que soient les conditions. Le cyclopentadiène est également formé dans des proportions comparables à φ = 0,5 et 1, mais sa concentration est supérieure en milieu riche (environ 25 ppm au maximum).

Enfin, les mesures en milieu riche ont permis de mettre en évidence le benzène, qui n'apparaît qu'à l'état de traces (moins de 5 ppm) dans les autres conditions. Sa formation démarre à peu près en même temps que la consommation du carburant et sa concentration augmente progressivement jusqu'à atteindre un plateau aux environs de 35 ppm.

#### *6.2.3.2. Performances des modèles*

Le modèle proposé par Serinyel et al. [93] (pointillés) n'est globalement pas assez réactif en conditions pauvres et stœchiométriques, comme le montre le profil du carburant. L'accord est cependant bien meilleur en milieu riche, pour lequel la consommation du carburant est parfaitement reproduite. La tendance est différente avec le modèle mis à jour avec les résultats présentés dans la partie 6.1.4 de ce manuscrit. La réactivité est globalement bien reproduite par le modèle à φ = 0,5 et 1 comme illustré par le profil du carburant et des produits de fin de combustion. En milieu riche, la consommation du carburant est trop rapide, ce qui se répercute sur l'ensemble des profils d'espèces présentés ici.

La production de monoxyde de carbone est trop faible pour φ = 1 et φ = 0,5 avec le modèle de Serinyel et al. [42]. Le modèle rejoint les données expérimentales à partir de 1050 K. La même tendance est observée avec le présent modèle, mais l'ajout des constantes de vitesses issues des calculs de chimie théorique permet d'améliorer l'accord avec les mesures. En milieu riche, le modèle de la littérature capture parfaitement la tendance et le modèle issu de ce travail donne des performances légèrement inférieures.

La consommation de l'hydrogène est trop importante avec le mécanisme présenté ici lorsque la concentration en oxygène est importante (φ = 1 et 0,5). Les concentrations simulées à la stœchiométrie sont en effet trop faibles à partir de 1000 K et sur l'ensemble du domaine à φ = 0,5. Elles sont cependant surestimées en milieu riche.

L'accord entre les concentrations mesurées en aldéhyde et les simulations obtenues avec le présent modèle est globalement meilleur qu'avec le mécanisme de la littérature. L'acroléine et l'acétaldéhyde sont cependant sous-estimés à φ = 1 et φ = 0,5. A φ = 2, l'acétaldéhyde est bien reproduit.

Si les performances du mécanisme sont dans l'ensemble raisonnables, il échoue à reproduire certains profils. C'est par exemple le cas de l'acétylène, qui est largement surestimé en milieu pauvre. Il est sous-estimé à la stœchiométrie à haute température, tandis que les simulations en milieu riche sont très satisfaisantes. Le profil de la 2-cyclohexen-1-one est bien reproduit en milieu pauvre, mais il est largement surestimé dans les autres conditions, alors que l'ancien modèle avait lui tendance à sous-estimer les concentrations de cet intermédiaire.

Ces résultats pointent la nécessité d'obtenir des données expérimentales relatives à l'oxydation de la cyclohex-2-èn-1-one pour améliorer le modèle. Une autre piste d'amélioration est l'amélioration des sous-couches C5 et C6 du mécanisme, puisque le profil du benzène en milieu riche est très mal reproduit.

#### *6.2.3.3. Analyses de voies réactionnelles*

Une analyse de voies réactionnelles a été menée pour comparer les deux mécanismes et mettre en avant les réactions clefs de l'oxydation de la cyclohexanone (Figure 6.30). Avec les deux mécanismes, la consommation du carburant passe essentiellement par la formation du radical « b », avec une contribution de 46% pour le mécanisme de Serinyel et al. [93] et 42% pour le présent mécanisme à 850 K. Ce radical est ensuite consommé entièrement par coupure de la liaison C-C adjacente au groupement carbonyle et ouverture du cycle. Le radical ainsi formé se décompose ensuite par décarbonylation pour former le radical 1,5-pentényle.

La distribution des radicaux « a » et « c » est très différente entre les deux mécanismes. Celui de Serinyel et al. [93] favorise la formation du radical « a », tandis que le mécanisme développé lors de ce travail favorise la formation du radical « c ». Cette distribution varie peu avec la température. A basse température (850 K), le radical « a » est majoritairement consommé par les deux réactions d'ouverture de cycle dans le cas du mécanisme de la littérature, alors qu'il est consommé en grande partie par isomérisation vers le radical « b » avec le mécanisme développé au cours de ce travail. Cette observation est en accord avec les deux études précédentes (cyclopentanone et butanone), pour lesquelles le radical placé au centre de la réactivité du système est le radical « b ». Le radical « c » est quant à lui consommé majoritairement par β-scission de la liaison C-H, pour former une insaturation. On peut également observer que les réactions d'oxydation ont très peu d'impact sur la consommation des radicaux primaires.

A plus haute température (1100 K), les réactions d'isomérisation deviennent minoritaires. Le radical « a » est alors majoritairement consommé par ouverture du cycle (36%). La distribution des flux pour ce radical varie très peu avec la température dans le cas du mécanisme de Serinyel et al.

[91]. Avec ce même mécanisme, la formation des isomères de la cyclohexenone à partir du radical « b » prend un peu plus d'importance à 1100 K (6%). La deuxième ouverture du cycle devient également compétitive et représente 16% du flux. Avec le mécanisme développé lors de ce travail, l'ouverture du cycle par coupure de la liaison C-C en α du carbonyle reste largement majoritaire (96%). Le flux de consommation du radical « c » s'inverse quant à lui. Le rapport formation d'insaturation/ouverture du cycle passe en effet de 75/19 à 24/74. Ceci n'est cependant pas vrai dans le cas du mécanisme de Serinyel, avec lequel la formation de l'insaturé reste largement majoritaire (84%).

L'oxydation de la cyclohexanone passe donc par deux régimes différents : la réactivité est dans un premier temps modérée par la formation des isomères de la cyclohexenone. A plus haute température, les réactions d'ouverture de cycle prennent le pas sur les coupures des liaisons C-H. Les radicaux formés se décomposent ensuite facilement, ce qui promeut la réactivité.

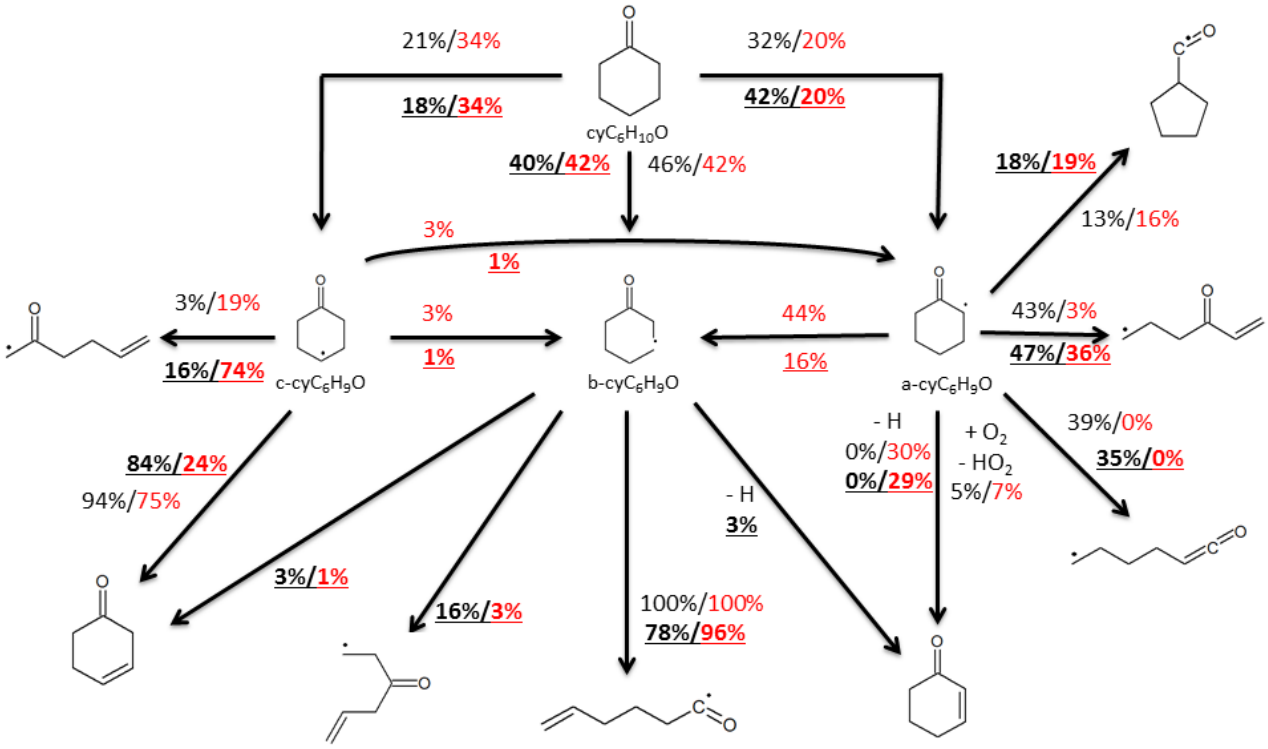



**Figure 6.30 : Analyse de voies réactionnelles pour un mélange stœchiométrique, à 10 atm et τ = 0,7 s. Données à 1100 K (souligné) et 850 K (normal) avec le modèle de Serinyel et al ; (noir) et le modèle présenté ici (rouge).**

#### *6.2.3.4. Conclusions*

Les modifications apportées au mécanisme de la littérature [93] ont permis d'améliorer les simulations, notamment en milieu pauvre et en milieu stoechiométrique. Ces améliorations concernent essentiellement la réactivité, qui est mieux reproduite avec le modèle développé lors de ce travail. Des progrès restent cependant nécessaires en milieu riche, pour lequel le nouveau mécanisme est trop réactif. Un travail sur les intermédiaires insaturés, et sur les parties C5 et C6 du mécanisme pourraient aider.

A l'image de la cyclopentanone, l'oxydation de la cyclohexanone est majoritairement pilotée par la chimie du radical « b ». La consommation des deux autres radicaux primaires est l'objet d'une compétition entre ouverture de cycle et formation d'une insaturation. Les premières tendent à augmenter la réactivité du système, et interviennent à haute température, tandis que les secondes inhibent le système en formant des intermédiaires stables.

## 6.3. Conclusions

Ce chapitre a permis de détailler les résultats obtenus lors de ce travail en rapport avec l'oxydation des cétones. Il a été montré lors de la première partie que la présence d'un groupement carbonyle au sein de la structure d'un carburant impacte l'énergie des liaisons C-H. Cette influence est notamment observable en position $\alpha$ du groupement CO. Il se traduit ici par une diminution d'environ 7 kcal.mol$^{-1}$ des énergies de liaison. L'échantillon étudié lors de ce travail est relativement modeste (trois cétones), mais ces observations sont probablement valables pour d'autres cétones, au moins d'un point de vue qualitatif. La faible énergie des liaisons C-H s'explique par la stabilisation par résonnance du radical qui est formé suite à l'arrachement d'un atome d'hydrogène sur la cétone. Les calculs montrent que la stabilisation est moins importante dans le cas d'une double liaison C=O que dans le cas d'une double liaison C=C. Ceci peut s'expliquer par la stabilisation parfaite d'un radical qui n'implique que du carbone : l'électron libre est alors parfaitement délocalisé. Lorsqu'un oxygène est présent dans le système, il tend à attirer vers lui cet électron, ce qui affaiblit la stabilisation. La présence d'un cycle ne semble pas affecter l'énergie de ces liaisons en $\alpha$ du groupement oxygéné, comme le montrent les énergies des liaisons C-H des cétones cycliques et du carbone secondaire de la butanone, très proches (environ 92 kcal.mol$^{-1}$).

Le calcul des données thermodynamiques permet également de mettre en avant des disparités avec les données obtenues par la méthode d'additivité de groupes (Thergas [174]). Une

comparaison avec les données de la littérature permet de confirmer la valeur des calculs. Les méthodes d'additivité de groupes, bien que pratiques car simples et rapides, doivent donc être utilisées avec précaution.

Les constantes de vitesse pour les réactions d'arrachement d'hydrogène par le radical hydroxyle, en excellent accord avec les données expérimentales à 298 K [190], ont permis de montrer que l'arrachement le plus rapide concerne le carbone en position β du carbonyle, bien que les liaison C-H soit plus fortes qu'en α. Les constantes de vitesse pour un arrachement en α du groupement carbonyle sont comparables à celle d'un arrachement sur un carbone secondaire du butane. Ces observations ne sont cependant pas valables pour les arrachements par les autres radicaux (H et $CH_3$), qui eux suivent la même tendance que les énergies de liaison. Ceci laisse entendre que les interactions à longue distance de type Van der Waals, qui ont lieu lors des réactions avec OH, ont un effet inhibiteur sur l'arrachement. Le radical « b » aura donc un impact fort sur la réactivité, d'autant plus que sa décomposition fait intervenir la coupure de liaisons C-C ou C-H qui sont affaiblies par le groupement oxygéné.

Le calcul des constantes de vitesse de métathèse par $CH_3$ et H sur les différentes cétones considérées dans ce travail montre l'importance de la géométrie du carburant vis-à-vis des barrières de réaction. Ceci est particulièrement vrai dans le cas des cétones cycliques, qui sont « figées » (pas de rotations possibles). Plus la distance entre l'atome d'hydrogène à arracher et l'oxygène du groupement carbonyle est faible, plus la barrière est élevée dans le cas d'une métathèse par les radicaux H et $CH_3$. Cette observation montre que l'oxygène a une influence sur la réaction d'arrachement et tend à retenir l'hydrogène. Une corrélation entre la distance H-O et la barrière de la réaction d'arrachement a ainsi pu être obtenue. La barrière diminue à mesure que la distance augmente, jusqu'à se stabiliser à une distance à laquelle l'oxygène n'interagit plus avec l'atome d'hydrogène.

Les constantes de vitesse pour les décompositions unimoléculaires des radicaux primaires des différents carburants ont également été calculées. Il ressort de ces calculs que la coupure de la liaison C-C en α du groupement carbonyle est particulièrement favorisée. Dans le cas des cétones cycliques, la coupure des liaisons C-H pour former une insaturation est également compétitive avec les ruptures C-C d'un point de vue des barrières de réaction. Les constantes de vitesse obtenues pour ces coupures de liaisons C-H sont cependant beaucoup plus faibles que les autres. Elles sont également plus sensibles à l'effet de la pression que les coupures de liaisons C-C.

Les données expérimentales obtenues au cours de ces travaux ont enfin permis de valider trois mécanismes cinétiques détaillés. Le mécanisme concernant la butanone a également pu être validé sur les données de la littérature. Les analyses de voies réactionnelles mettent en avant les radicaux « b » des différents carburants (i.e. b-cy$C_5H_7O$, b-cy$C_6H_9O$ et le radical but-2-one-4-yle), notamment dans le cas des cétones cycliques. Elles montrent également que la réaction unimoléculaire d'ouverture de cycle qui libère CO est favorable dans les conditions de réacteur parfaitement agité, mais seulement pour des températures supérieures à 1100 K.

Les résultats proposés ici pourront être mises à profit pour l'étude de carburants plus complexes faisant intervenir des fonctions cétones, comme c'est par exemple le cas pour les lévulinates.

# 7. Ethers et formiates

7.1. Etude théorique ..... 150
*7.1.1. Géométrie des carburants et nomenclature ..... 150*
*7.1.2. Impact de la fonction éther et du groupement ester ..... 151*
*7.1.3. Evaluation des constantes de vitesses du dibutyl-éther (DBE) ..... 152*
7.1.3.1. Décomposition des radicaux ..... 152
7.1.3.2. Réaction unimoléculaire ..... 156
*7.1.4. Evaluation des constantes de vitesse du formiate de butyle ..... 157*
7.1.4.1. Métathèses par le radical OH ..... 157
7.1.4.2. Décomposition des radicaux ..... 159
7.1.4.3. Réaction moléculaire ..... 161
7.1.4.4. Acide formique ..... 163
*7.1.5. Construction des mécanismes ..... 167*
7.1.5.1. Le dibutyl-éther ..... 167
7.1.5.2. Le formiate de butyle ..... 168
7.2. Etude expérimentale ..... 169
*7.2.1. Le dibutyl-éther ..... 169*
7.2.1.1. Etude en réacteur parfaitement agité ..... 169
7.2.1.2. Analyse de voies réactionnelles à haute température ..... 177
7.2.1.3. Discussion : réactivité de basse température ..... 180
7.2.1.4. Données à pression atmosphérique ..... 182
7.2.1.5. Validation supplémentaire ..... 184
*7.2.2. Le formiate de butyle ..... 185*
7.2.2.1. Observations ..... 185
7.2.2.2. Analyse de voies réactionnelles ..... 189
7.2.2.3. Comparaison avec un mélange HCOOH/1-butène ..... 191
7.2.2.4. Réactivité de basse température ..... 191
7.3. Conclusions ..... 192

Cette partie présente les résultats obtenus lors de l'étude de l'oxydation du dibutyl-éther et du formiate de butyle. Elle est structurée en deux parties, de la même façon que le chapitre sur les cétones. Les résultats des calculs théoriques sont d'abord présentés et la

deuxième partie se concentre sur les résultats expérimentaux et les performances des mécanismes cinétiques détaillés.

## 7.1. Etude théorique

### 7.1.1. Géométrie des carburants et nomenclature

Le DBE possède une structure non linéaire : les extrémités de ces deux chaînes carbonées ne sont pas alignées, et il possède un centre de symétrie. Par la suite, l'atome de carbone situé en position α de l'atome d'oxygène sera nommé « a ». Le radical formé par arrachement d'un atome d'hydrogène en position α du groupe éther est donc nommé $C_4H_9OC_4H_8$-a. Cette géométrie, ainsi que celle du formiate de butyle, sont illustrée sur la Figure 7.1.

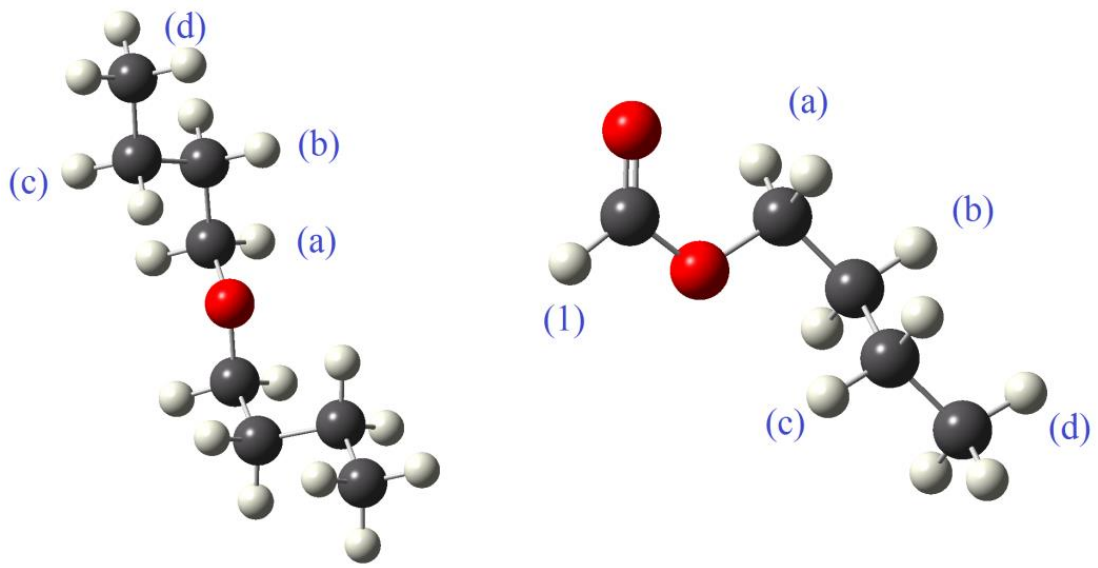



**Figure 7.1 : Géométries du dibutyl-éther (gauche) et du formiate de butyle (droite)**

Le formiate de butyle ne présente pas d'élément de symétrie. On peut le diviser en deux parties : une qui intègre le groupement formiate et le premier atome de carbone qui y est attachés, qui sont alignés sur un plan de symétrie, et une autre composée des trois atomes de carbone en bout de chaîne qui sont hors de ce plan. Ces deux plans ne sont cependant pas alignés, ce qui confère une géométrie particulière au formiate de butyle et illustre la présence d'interactions à longue distance qui rendent la conformation non linéaire plus stable. La

même nomenclature que pour le DBE a été adoptée. L'atome d'hydrogène situé sur la fonction formiate est noté « 1 ».

### 7.1.2. Impact de la fonction éther et du groupement ester

Les énergies des liaisons C-H de diverses structures ont été calculées avec la méthode G3B3. Les résultats ainsi que des données de la littérature sont présentées sur la Figure 7.2. La présence de la fonction éther au sein de la structure du DBE diminue fortement l'énergie de la liaison C-H adjacente. Celle-ci passe en effet de 99,1 kcal.mol$^{-1}$ dans le cas du pentane à 95,3 pour le DBE. De remarquables similarités entre le DBE et le butanol peuvent par ailleurs être observées. L'écart le plus important entre ces deux espèces concerne la liaison C-H en β de l'atome d'oxygène qui est légèrement plus forte dans le cas du DBE (0,8 kcal.mol$^{-1}$). Un écart plus faible (0,6 kcal.mol$^{-1}$) est observé avec la méthode CBS-QB3 [119].

Cet effet de la fonction ether est plus important dans le cas d'une espèce cyliques comme le montrent les données pour le tétrahydrofurane. La liaison C-H en α de l'atome d'oxygène est 1,6 kcal.mol$^{-1}$ plus faible que dans le cas d'une espèce linéaire. Cet effet promoteur du cycle n'a pas été observé dans le cas des cétones.

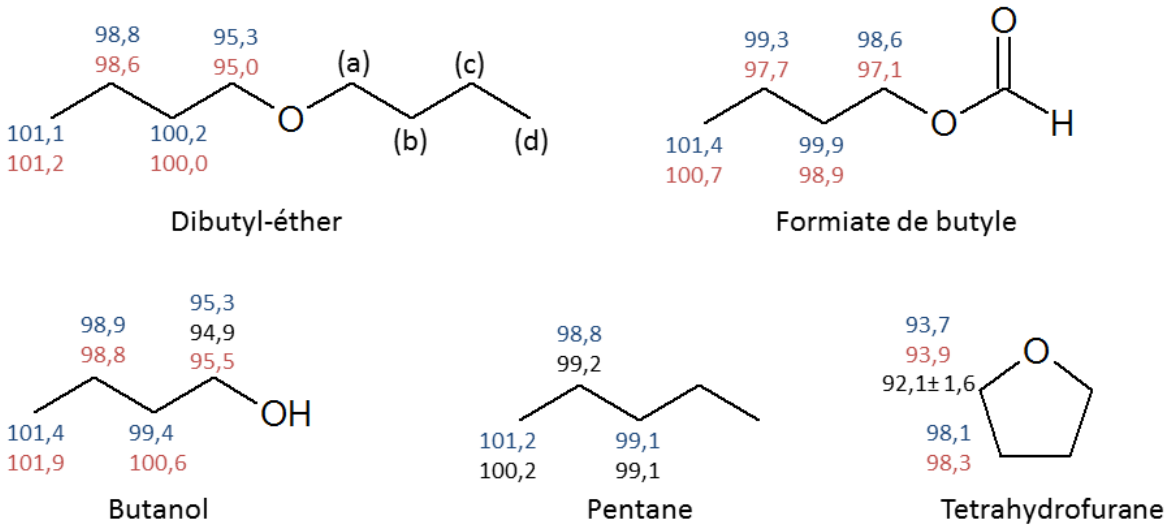



**Figure 7.2 : Energies de dissociation des liaisons de divers composés en kcal.mol$^{-1}$. Bleu : ce travail (G3B3). Noir : Luo et al. [156] (expérimental). Rouge : méthode CBS-QB3, Cai et al. [108] (DBE), Sarathy et al. [119] (butanol), Tran et al. [196] (tétrahydrofurane) et Vranckx et al. [137] (Formiate de butyle).**

Le groupement formiate OCHO a très peu d'impact sur les énergies de liaison de la structure du formiate de butyle. Les liaisons C-H des carbones secondaires ont une énergie moyenne de 99,3 kcal.mol$^{-1}$ dans le cas des calculs en G3B3, ce qui est très proche de celles du pentane (environ 99 kcal.mol$^{-1}$ d'après les données expérimentales). Les énergies des liaisons C-H du carbone terminal sont également très proches de celles observées dans le cas des alcanes longs.

Ces observations permettent d'envisager la possibilité de faire des analogies entre les alcools et les éthers, et entre les alcanes et les formiates. La prudence est cependant de rigueur, car la structure particulière des espèces oxygénées, qui est non linéaire, fait intervenir des interactions à longue distance pouvant compromettre la validité d'une telle approche.

### 7.1.3. Evaluation des constantes de vitesses du dibutyl-éther (DBE)

Les constantes de vitesse des métathèses sur le DBE par le radical H ont été calculées par Al Rashidi et al. [118] ainsi que celles des réactions de décomposition des radicaux primaires à la limite haute pression et les données thermodynamiques avec la méthode G4. Les calculs présentés dans cette partie concernent également la décomposition des radicaux, mais les calculs sont menés avec la méthode G3B3 pour comparaison. La dépendance en pression de ces réactions a également été étudiée par le biais de la théorie ME-RRKM. Les réactions de métathèse avec les autres radicaux importants (OH par exemple) n'ont pas été étudiées car les similarités structurales du DBE avec le butanol permettent d'envisager des analogies.

#### *7.1.3.1. Décomposition des radicaux*

La Figure 7.3 présente la surface d'énergie potentielle des radicaux du DBE. Le radical le plus stable est le radical « a ». C'est le radical central de ce système car il est connecté aux trois autres radicaux par des réactions d'isomérisation. La barrière la plus faible pour ces réactions est celle qui mène vers le radical « c » (19 kcal.mol$^{-1}$). Le radical « a » peut également se décomposer pour former le butanal et le radical butyle avec une barrière d'activation de 23,3 kcal.mol$^{-1}$. La barrière pour la deuxième réaction de rupture qui produit l'éthenyloxybutane et le radical éthyle est beaucoup moins favorable (environ 30 kcal.mol$^{-1}$).

La réaction d'isomérisation vers le radical « a » est de loin la réaction la plus favorable pour la consommation du radical « b ». La coupure la plus favorable pour sa consommation

forme le radical butoxy et le 1-butène. Les barrières pour les réactions de décomposition par β-scission des radicaux « c » et « d » sont très élevées (27,1 et 29,1 kcal.mol$^{-1}$ respectivement) ce qui rend les réactions d'isomérisation vers le radical « a » beaucoup plus favorables.

Une comparaison entre les barrières obtenues par Al Rashidi et al. [118] avec la méthode G4 et les résultats présentés ici avec la méthode G3B3 montrent un écart maximal de l'ordre de 1 kcal.mol$^{-1}$.

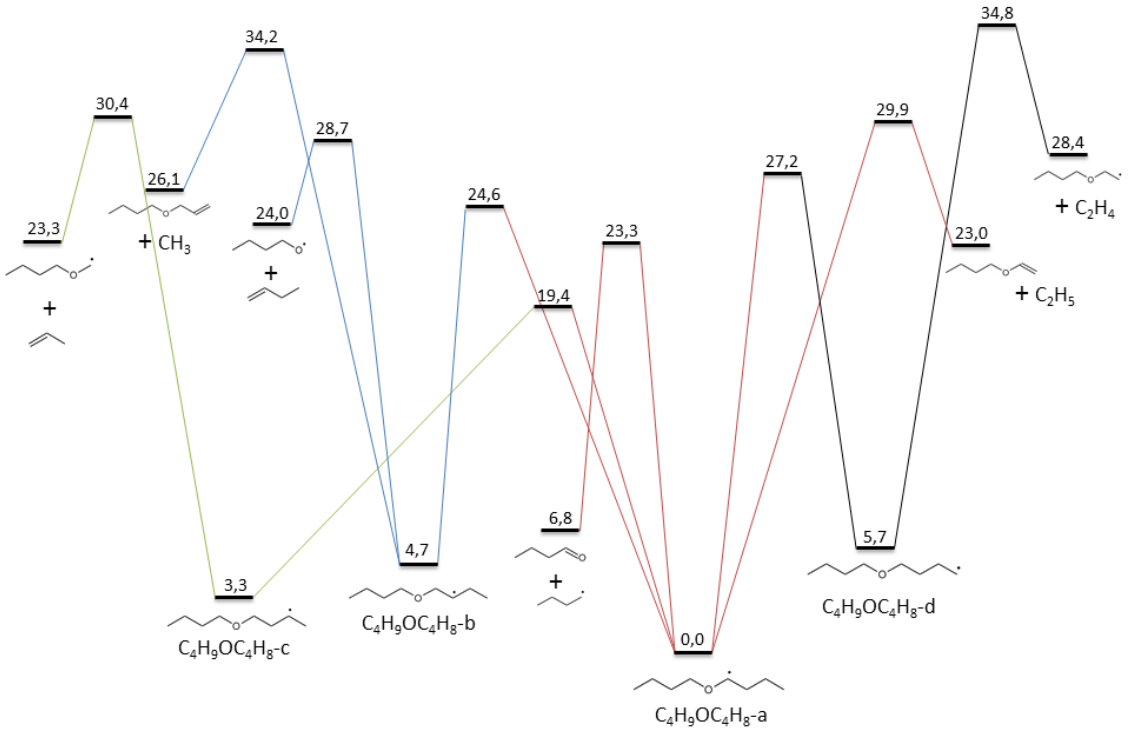



**Figure 7.3 : Surface d'énergie potentielle pour les différents radicaux du DBE obtenue avec la méthode G3B3. ($E_0$ en kcal.mol$^{-1}$)**

Les paramètres d'Arrhenius obtenus à l'issue des calculs sont donnés dans le Tableau 7-1 pour les constantes de vitesse à leur limite haute pression. Ces paramètres ont été utilisés pour faire des comparaisons (Figure 7.4) avec les constantes de vitesse proposées par Al Rashidi et al. [118] et celles utilisées par Cai et al. [108]. Ces dernières sont issues d'analogies ou d'estimations.

Les trois jeux de constantes de vitesse sont très différents. Les écarts les plus importants concernent la constante de vitesse de décomposition du radical « a » vers le butanal et le radical butyle. La constante calculée par Al Rashidi et al. [118] est très proche de ce qui a été obtenu lors de cette thèse, mais la constante utilisée par Cai et al. [108] est plus élevée de parfois plusieurs ordres de grandeur. Les constantes de vitesse pour les radicaux

« c » et « d » calculées ici sont en bon accord avec les estimations de Cai et al. [108], mais sont plus élevées que celles obtenues par Al Rashidi et al. [118]. Enfin, les constantes de vitesse pour les réactions du radical « b » calculées ici sont plus élevées que celles proposées dans la littérature.

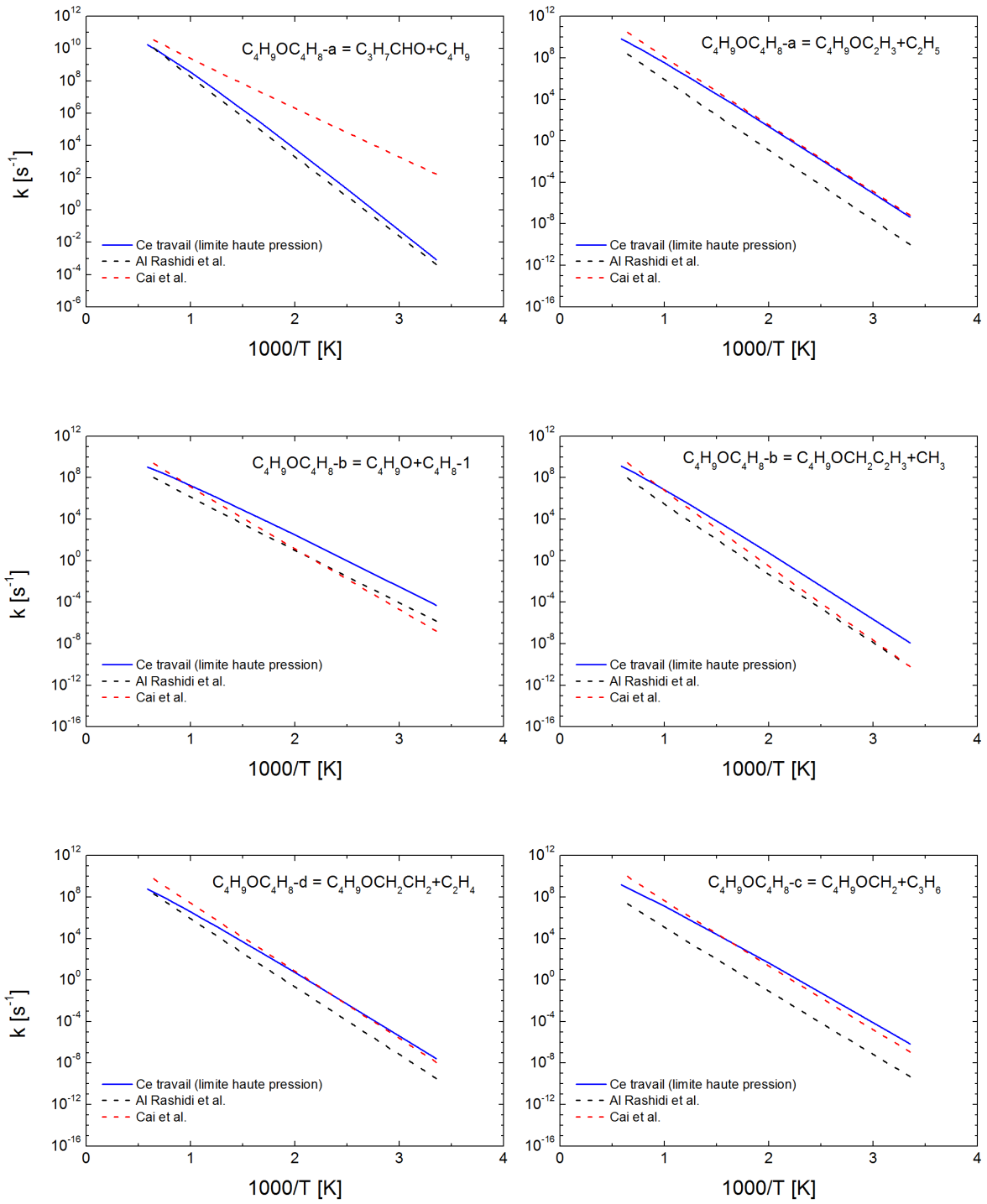



**Figure 7.4 : Constantes de vitesse à la limite haute pression pour les décompositions des radicaux primaires du DBE. Ligne bleue : ce travail, ligne rouge : Cai et al. [108] et ligne noire : Al Rashidi et al. [118]**

**Tableau 7-1 : Paramètres d'Arrhenius pour les constantes de vitesse de décomposition des radicaux du DBE à la limite haute pression (A : $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$, Ea : $cal.mol^{-1}$).**

| Réaction | A | n | Ea |
|---|---|---|---|
| | β-scissions | | |
| $C_4H_9OC_4H_8$-a ⇌ $C_3H_7CHO + C_4H_9$ | $9{,}241\times10^{20}$ | -2,328 | 24917 |
| $C_4H_9OC_4H_8$-a ⇌ $C_4H_9OC_2H_3 + C_2H_5$ | $9{,}401\times10^{20}$ | -2,213 | 31151 |
| $C_4H_9OC_4H_8$-b ⇌ $CH_3 + C_4H_9OC_3H_5$-3 | $1{,}150\times10^{20}$ | -2,157 | 30884 |
| $C_4H_9OC_4H_8$-b ⇌ $C_4H_8$-1 + $C_4H_9O$ | $4{,}209\times10^{17}$ | -1,697 | 24169 |
| $C_4H_9OC_4H_8$-c ⇌ $C_3H_6 + C_4H_9OCH_2$ | $6{,}390\times10^{18}$ | -1,886 | 27638 |
| $C_4H_9OC_4H_8$-d ⇌ $C_2H_4 + C_4H_9OC_2H_4$ | $6{,}437\times10^{18}$ | -1,935 | 29425 |
| | Isomérisations | | |
| $C_4H_9OC_4H_8$-a ⇌ $C_4H_9OC_4H_8$-b | $7{,}349\times10^{15}$ | -1,490 | 23846 |
| $C_4H_9OC_4H_8$-a ⇌ $C_4H_9OC_4H_8$-c | $1{,}510\times10^{14}$ | -1,012 | 18380 |
| $C_4H_9OC_4H_8$-a ⇌ $C_4H_9OC_4H_8$-d | $9{,}423\times10^{16}$ | -1,823 | 26684 |

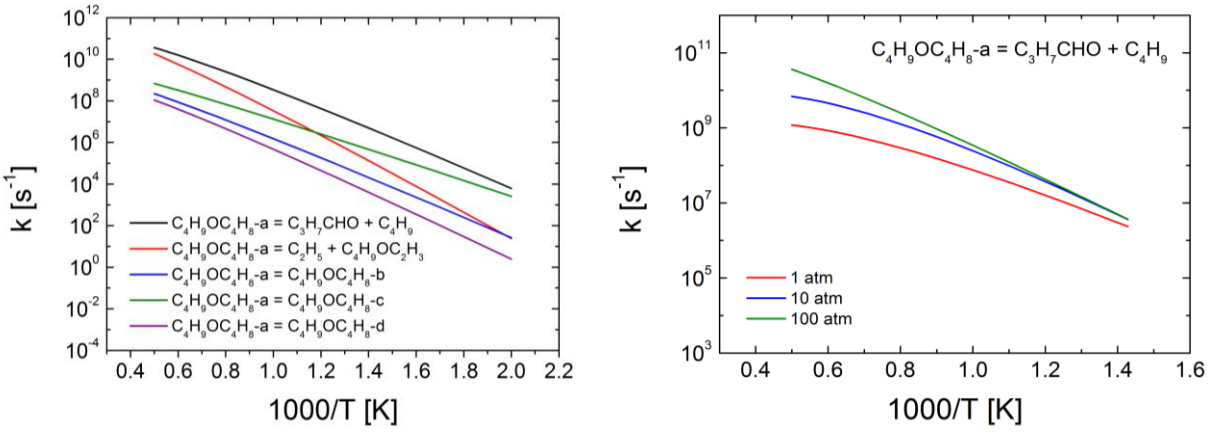



**Figure 7.5 : Comparaison des constantes de vitesse haute pression pour les cinq voies de décomposition du radical majoritaire du DBE (gauche). Dépendance en pression de la réaction de consommation majoritaire du radical « a » pour le DBE (droite).**

La Figure 7.5 compare les constantes de vitesse des cinq réactions de décomposition du radical « a ». Les réactions de décomposition par coupure des liaisons C-H ne sont pas représentées ici car elles sont beaucoup plus lentes et donc négligeables. La réaction de β-scission qui mène à la formation du butanal et du radical butyle est de loin la plus rapide. Le radical « a » est le plus favorable des quatre radicaux du DBE, ce qui signifie que cette réaction de β-scission est extrêmement importante. Cette réaction est également dépendante de la pression comme le montre la Figure 7.5 : à 1000 K, elle est quatre fois plus faible à 1 atm qu'à 100 atm. La constante de vitesse calculée ici à 1 bar est donc bien plus faible que celle employée par Cai et al. [108]. Cette différence pourra avoir des répercussions importantes pour la simulation des expériences en réacteur parfaitement agité à 1 atm. La dépendance en pression des autres réactions est moins marquée.

#### *7.1.3.2. Réaction unimoléculaire*

Le dibutyl-éther est susceptible de se consommer via une réaction moléculaire pour produire le 1-butène et le butanol. Cette réaction se produit par transfert d'hydrogène sur l'oxygène et rupture de la liaison C-O adjacent. Elle fait donc intervenir un état de transition cyclique à quatre centres. La structure non linéaire du DBE implique la présence de deux états de transition différents, qui sont représentés sur la Figure 7.3.

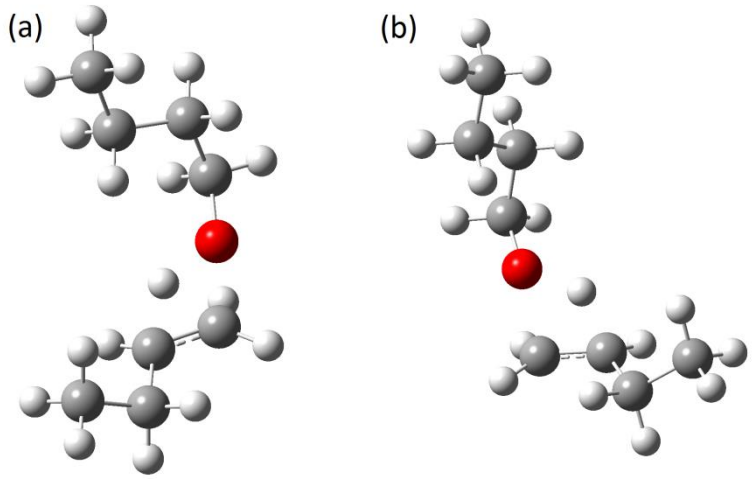



**Figure 7.6 : Géométrie des deux états de transition pour la réaction C4H9OC4H9 = C4H9OH + C4H8-1 obtenus via la méthode MP2/aug-cc-pVDZ.**

Les barrières pour atteindre ces deux états de transition sont de 66,9 et 67,4 kcal.mol$^{-1}$, en bon accord avec les barrières obtenues avec la méthode G4 par Al Rashidi et al. [118] (67,9 et 68,0 kcal.mol$^{-1}$). La constante de vitesse calculée avec l'état de transition (a) est deux fois plus élevée que celle obtenue avec l'état de transition (b). Ces deux constantes sont quasiment indépendantes de la pression. L'expression d'Arrhenius pour la constante totale relative à cette réaction est la suivante :

$$k = 2{,}300 \times 10^{41}(s^{-1}) \times T^{-8{,}555} \times exp\left(\frac{-77125(cal.mol^{-1})}{RT}\right)$$

### 7.1.4. Evaluation des constantes de vitesse du formiate de butyle

Les calculs présentés dans cette partie ont été menés avec la méthode MP2/aug-cc-pVDZ pour l'optimisation des structures et l'analyse vibrationelle. La procédure G3 a ensuite été appliquée pour obtenir les énergies de chaque structure. Les constantes de vitesse sont enfin obtenues via la théorie de l'état de transition.

#### *7.1.4.1. Métathèses par le radical OH*

Les réactions d'arrachement d'hydrogène par le radical OH sur le formiate de butyle passent par des complexes, comme dans le cas des cétones. Deux complexes différents ont pu être identifiés et sont représentés sur la Figure 7.7.

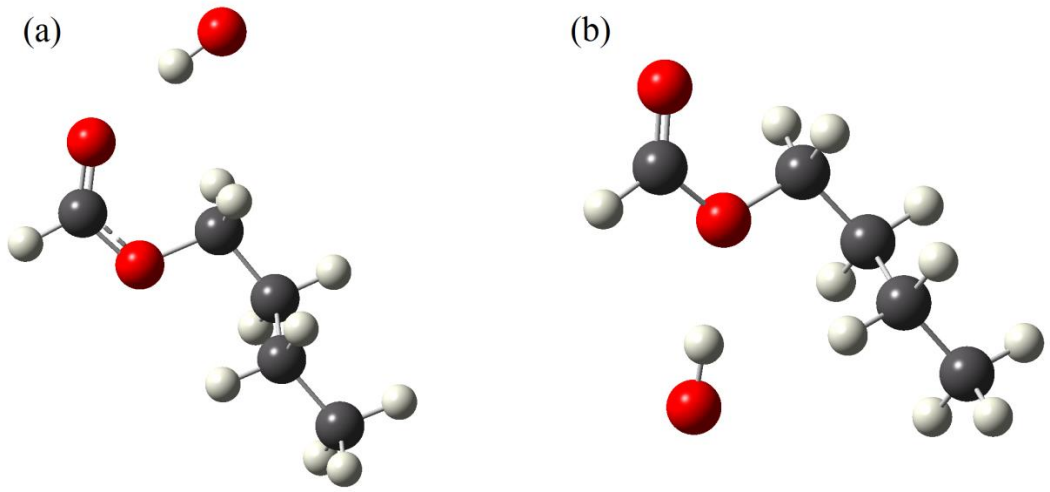



**Figure 7.7 : Géométrie des deux complexes observés lors de l'étude du système formiate de butyle + OH.**

Le premier complexe (a) correspond à un arrachement sur la position « a » du formiate de butyle. Le deuxième complexe (b) est intéressant car il est commun aux positions « 1 », « b » et « c ». Enfin, aucun complexe n'a été identifié pour la position « d ». La constante de vitesse totale obtenue avec la méthode G3//MP2/aug-cc-pVDZ et la Théorie de l'Etat de Transition peut être exprimée telle que :

$$k_{tot} = 7{,}61(cm^3.mol^{-1}.s^{-1}) \times T^{4{,}0} \times exp\left(\frac{2030\ (cal.mol^{-1})}{RT}\right)$$

Cette expression a été comparée aux mesures à basse température (253 – 371 K) de Le Calvé et al. [139] et aux estimations utilisées par Vranckx et al. [137]. Cette comparaison est illustrée sur la Figure 7.8 (a). Un très bon accord entre les calculs présentés ici et les données expérimentales est observé. Il en va de même pour les estimations de Vranckx et al. [137]. Les différences sont cependant plus importantes à haute température avec par exemple un facteur 2 entre les estimations et le calcul à 1000 K.

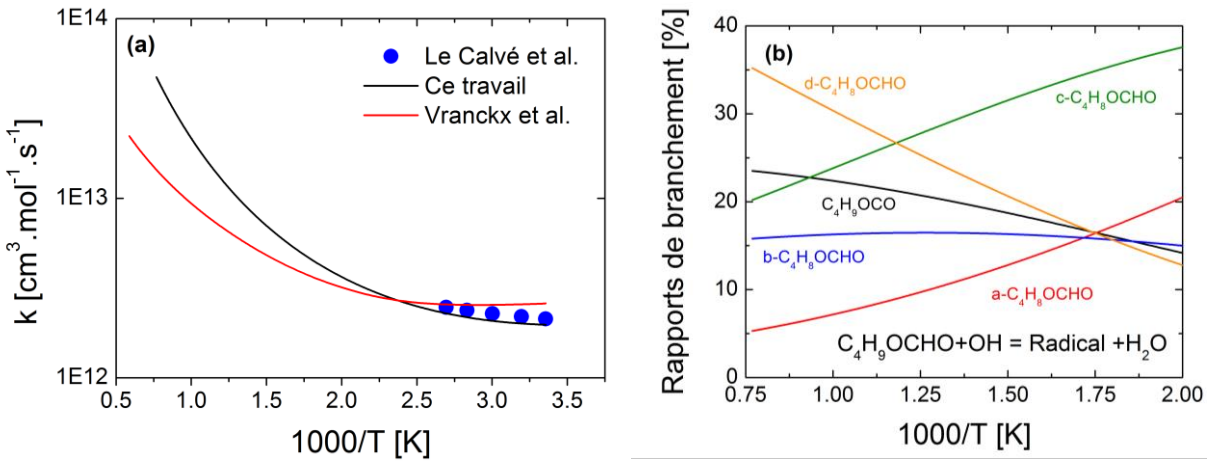



**Figure 7.8 : (a) Comparaison entre les données de la littérature et les calculs présentés ici pour la constante de vitesse totale pour les réactions de métathèse par OH sur le formiate de butyle. (b) Rapport de branchement calculés ici pour les arrachement sur les différents sites du formiate de butyle par OH.**

Une étude des rapports de branchement montre que la constante de vitesse la plus rapide est celle de l'arrachement sur le site « c » à basse température. A partir de 800 K, l'arrachement en position « d » devient majoritaire. A plus haute température, l'arrachement en « c » perd de son importance, au profit de l'arrachement en « 1 ». La contribution de la réaction avec OH sur le site « b » est relativement stable sur tout le domaine de température et l'arrachement en « a » présente la contribution la plus faible à partir de 600 K et représente moins de 15 % de la constante totale. Ces observations sont illustrées sur la Figure 7.8 (b).

### *7.1.4.2. Décomposition des radicaux*

La Figure 7.9 illustre la surface d'énergie potentielle des radicaux du formiate de butyle. Ceux-ci présentent une énergie comparable, mis à part le radical « d », dont l'énergie est plus élevée que celle du radical « a » de 2,6 kcal.mol$^{-1}$. Les énergies des autres radicaux sont comprises dans un intervalle de 1 kcal.mol$^{-1}$. Les radicaux du formiate de butyle peuvent être séparés en deux groupes : les radicaux « a » et « d » d'une part qui sont connectés par une réaction d'isomérisation. Les radicaux « 1 », « b » et « c » d'autre part car ils sont eux aussi liés par des réactions d'isomérisation dont le radical « 1 » est le centre.

Les produits formés par les réactions de β-scission sont très stables par rapport aux radicaux primaires. Leur énergie est plus de 50 kcal.mol$^{-1}$ inférieure, ce qui implique des réactions très exothermiques.

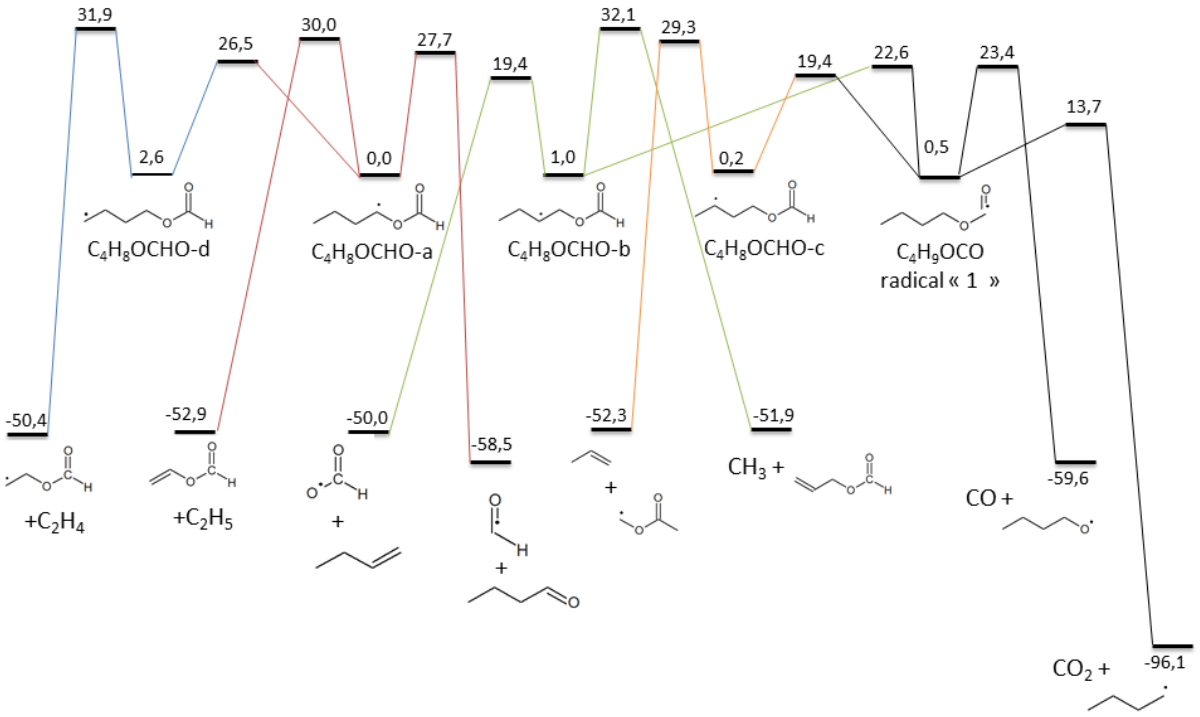



**Figure 7.9 : Surface d'énergie potentielle pour les différents radicaux du formiate de butyle obtenue avec la méthode G3//MP2/aug-cc-pVDZ. ($E_0$ en kcal.mol$^{-1}$)**

Les réactions de décomposition des radicaux « a » et « d » présentent des barrières comprises entre 23,9 et 30,0 kcal.mol$^{-1}$. L'isomérisation du radical « d » vers le radical « a » est la voie de consommation la plus favorable d'un point de vue énergétique pour consommer

le radical « d ». La barrière pour cette réaction est en effet de 23,9 kcal.mol$^{-1}$, alors que celle de la réaction de rupture est de 29,3 kcal.mol$^{-1}$. Les deux réactions de β-scission du radical « a » sont de leur côté très proches en termes de barrière.

La réaction de consommation du radical « b » pour former le 1-butène et $HCO_2$ est beaucoup plus favorable que la coupure qui mène au radical méthyle et à un formiate insaturé, car sa barrière est 12,7 kcal.mol$^{-1}$ plus faible. Cette barrière est comparable à celle de l'isomérisation qui mène au radical « 1 » (21,6 kcal.mol$^{-1}$). Le radical « b » se consommera donc soit par coupure de la liaison C-O, soit par isomérisation.

La décomposition du radical « c » en propène et en $CH_2OCHO$ est défavorable par rapport à son isomérisation en « 1 », car sa barrière est presque 10 kcal.mol$^{-1}$ plus élevée. Le radical « c » peut donc être considéré comme une source secondaire de radical « 1 ».

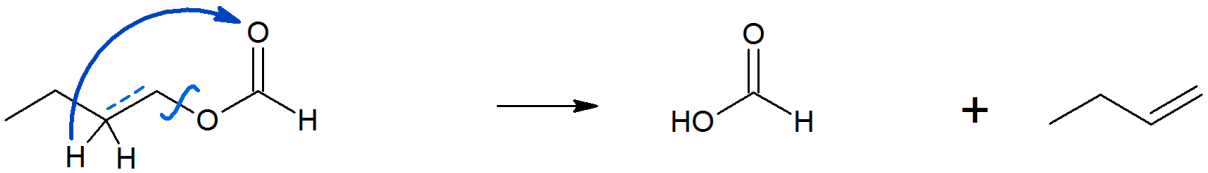
**Tableau 7-2 : Paramètres d'Arrhenius pour les constantes de vitesse de décomposition du Formiate de butyle à la limite haute pression avec la méthode G3/MP2/aug-cc-pVDZ (A : cm$^3$.mol$^{-1}$.s$^{-1}$, Ea : cal.mol$^{-1}$).**

| Réaction | A | n | Ea |
|---|---|---|---|
| β-scissions | | | |
| $C_4H_9OCO \rightleftharpoons CO + C_4H_9O$ | $2{,}080\times10^{13}$ | 0,320 | 24053 |
| $C_4H_9OCO \rightleftharpoons CO_2 + C_4H_9$ | $2{,}393\times10^{12}$ | 0,480 | 14044 |
| a-$C_4H_8OCHO \rightleftharpoons C_3H_7CHO + HCO$ | $6{,}458\times10^{12}$ | 0,140 | 28197 |
| a-$C_4H_8OCHO \rightleftharpoons C_2H_5 + C_2H_3OCHO$ | $2{,}277\times10^{12}$ | 0,540 | 30862 |
| b-$C_4H_8OCHO \rightleftharpoons C_4H_8$-1 + $HCO_2$ | $2{,}566\times10^{11}$ | 0,190 | 18558 |
| b-$C_4H_8OCHO \rightleftharpoons CH_3 + C_3H_5OCHO$ | $7{,}749\times10^{11}$ | 0,570 | 32021 |
| c-$C_4H_8OCHO \rightleftharpoons C_3H_6 + CH_2OCHO$ | $6{,}891\times10^{11}$ | 0,400 | 29693 |
| d-$C_4H_8OCHO \rightleftharpoons C_2H_4 + CH_2CH_2OCHO$ | $3{,}749\times10^{12}$ | 0,370 | 30104 |
| Isomérisations | | | |
| $C_4H_9OCO \rightleftharpoons$ b-$C_4H_8OCHO$ | $3.184\times10^{10}$ | 0,690 | 21998 |
| $C_4H_9OCO \rightleftharpoons$ c-$C_4H_8OCHO$ | $8{,}932\times10^{09}$ | 0,730 | 18666 |
| a-$C_4H_8OCHO \rightleftharpoons$ d-$C_4H_8OCHO$ | $1{,}961\times10^{10}$ | 0,570 | 25917 |

Le radical « 1 » peut se décomposer pour donner du CO et le radical butoxy ou pour donner du $CO_2$ et le radical butyle. Cette dernière réaction est particulièrement favorable car elle présente une barrière de seulement 13,2 kcal.mol$^{-1}$. Cette très faible barrière rend les autres réactions peu probables. Le radical « 1 » est attendu comme le radical le plus important pour l'oxydation du formiate de butyle, car il peut servir de puits pour deux autres radicaux et les barrières pour ses réactions de β-scission sont très faibles. Le Tableau 8-3 résume les paramètres d'Arrhenius pour chacune de ces réactions à la limite haute pression.

### *7.1.4.3. Réaction moléculaire*

Le formiate de butyle est suceptible de subir une réaction de décomposition moléculaire par transfert d'hydrogène sur la partie oxygénée de la structure, suivie par une rupture de la liaison C-O :




Cette réaction a déjà été observée dans le cas des esters pour lesquels elle peut être une voie de consommation majeure. Deux états de transition différents ont été identifiés pour cette réaction, comme illustré sur la Figure 7.10. La première réaction fait intervenir un état de transition cyclique à six centres (6c), tandis que la deuxième fait intervenir un état de transition à quatre centres (4c). Cette réaction est donc moins favorable car elle implique une tension plus importante dans le cycle de l'état de transition.

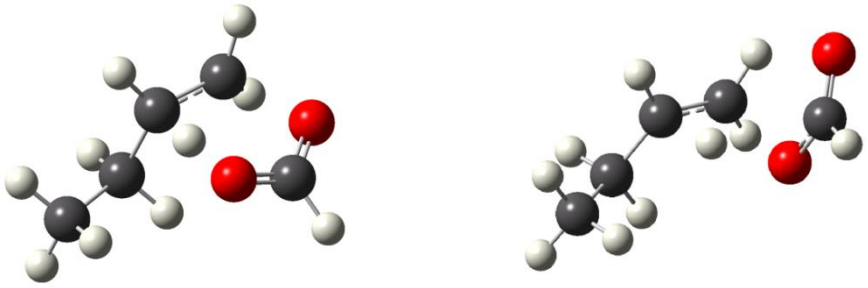


**Figure 7.10 : Géométrie des deux états de transition pour la réaction $C_4H_9OCHO$ = HCOOH + $C_4H_8$ obtenues par la méthode MP2/aug-cc-pvdz. Etat de transition à 6 centres (gauche) et à quatre centres (droite).**

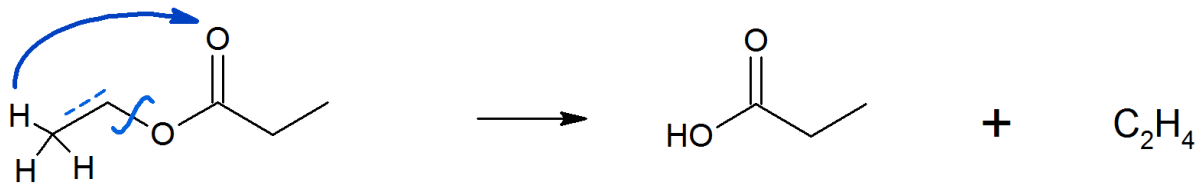
La barrière pour la réaction faisant intervenir le premier état de transition est de 50,2 kcal.mol$^{-1}$, tandis que la barrière pour la deuxième réaction est de 66,2 kcal.mol$^{-1}$. Ces valeurs sont en bon accord avec les barrières obtenues par El-Nahas et al. [197] dans le cas du propanoate d'éthyle avec la méthode CBS-QB3. Les expressions d'Arrhenius obtenues pour les deux réactions sont les suivantes :

$$k_{6C} = 2{,}43 \times 10^{10}(s^{-1}) \times T^{0{,}95} \times exp\left(\frac{-50060(cal.mol^{-1})}{RT}\right)$$

$$k_{4C} = 3{,}57 \times 10^{11}(s^{-1}) \times T^{0{,}95} \times exp\left(\frac{-64940(cal.mol^{-1})}{RT}\right)$$

La contribution de la constante $k_{4C}$ à la constante totale n'est cependant que d'environ 5% à 1300 K. Elle peut donc être négligée. La constante calculée ici est proche de celle utilisée par Vranckx et al. [137] qui provient d'une analogie avec le propanoate d'éthyle. Elle est cependant plus élevée, notamment à haute température. La constante calculée ici est en effet 67% plus élevée à 1000 K et plus de deux fois supérieure à 1300 K par rapport à celle de Vranckx et al. [137]. D'après nos calculs, la dépendance en pression de cette réaction est quasiment nulle.

La constante de vitesse calculée ici est similaire à celle de la réaction qui transforme le propanoate d'éthyle en acide propanoique et en éthylène :




Cette réaction est une voie de consommation majoritaire dans le cas des esters [198], ce qui implique qu'elle aura probablement un impact important dans le cas du formiate de butyle également. Des quantités importantes d'acide formique et de 1-butène sont donc attendues et il sera nécessaire de disposer d'un sous-mécanisme détaillé pour ces deux espèces. Le 1-butène a été largement étudié par le passé et un mécanisme validé pour cette espèce est déjà inclus dans la base utilisée lors de ce travail de thèse [181]. Ce n'est cependant pas le cas de l'acide formique, ce qui a motivé des calculs supplémentaires pour cet intermédiaire.

#### *7.1.4.4. Acide formique*

L'acide formique présente une structure constituée de seulement trois atomes lourds. Il a donc été possible d'utiliser des méthodes plus précises et plus coûteuses. La méthode MP2/aug-cc-pVTZ a été choisie pour optimiser les géométries des espèces impliquées. Un calcul d'énergie a ensuite été réalisé avec la méthode CCSD(T)/cc-pVXZ avec X = D, T, et Q. L'énergie a enfin été extrapolée à la limite de base complète avec le schéma proposé par Truhlar [145].

Les réactions de métathèse avec OH ont dans un premier temps été étudiées. Marshall et al. [199] ont récemment proposé un mécanisme pour décrire l'oxydation de l'acide formique, mais les constantes de vitesse pour ces réactions sont basées sur des calculs à plusieurs températures entre 298 et 460 K [159]. Ces calculs sont en bon accord avec les données de Wine et al. [200], Singleton et al. [201] et Dagaut et al. [202], mais il n'existe pas de données pour valider la constante de vitesse à haute température, ce qui induit des incertitudes quant à la validité de l'expression d'Arrhenius pour des températures élevées qui peuvent être rencontrées en combustion.

La surface d'énergie potentielle du système HCOOH + OH est présentée sur la Figure 7.11. Deux états de transition ont pu être identifiés par site, tout comme dans l'étude de Anglada et al. [159]. Les complexes qui y figurent ont été obtenus en optimisant le dernier point d'une IRC (Intrinsic Reaction Coordinate), qui permet de vérifier quels sont les produits et réactifs associés à un état de transition. Aucun complexe n'a été identifié pour l'état de transition 4, contrairement à ce qui a été proposé par Anglada et al. [159]. Les constantes de vitesse ont ensuite été calculées via la théorie de l'état de transition, en prenant en compte les complexes et en applicant la correction d'Eckart pour l'effet tunnel.

L'expression d'Arrhenius correspondant à la réaction HCOOH + OH = HOCO + $H_2O$ est la suivante :

$$k = 2{,}198(cm^3.mol^{-1}.s^{-1}) \times T^{3{,}96} \times exp\left(\frac{-1617\ (cal.mol^{-1})}{RT}\right)$$

Et celle pour la réaction HCOOH + OH = $HCO_2$ + $H_2O$ est :

$$k = 2{,}585 \times 10^{-0{,}5}(cm^3.mol^{-1}.s^{-1}) \times T^{4{,}91} \times exp\left(\frac{-2046\ (cal.mol^{-1})}{RT}\right)$$

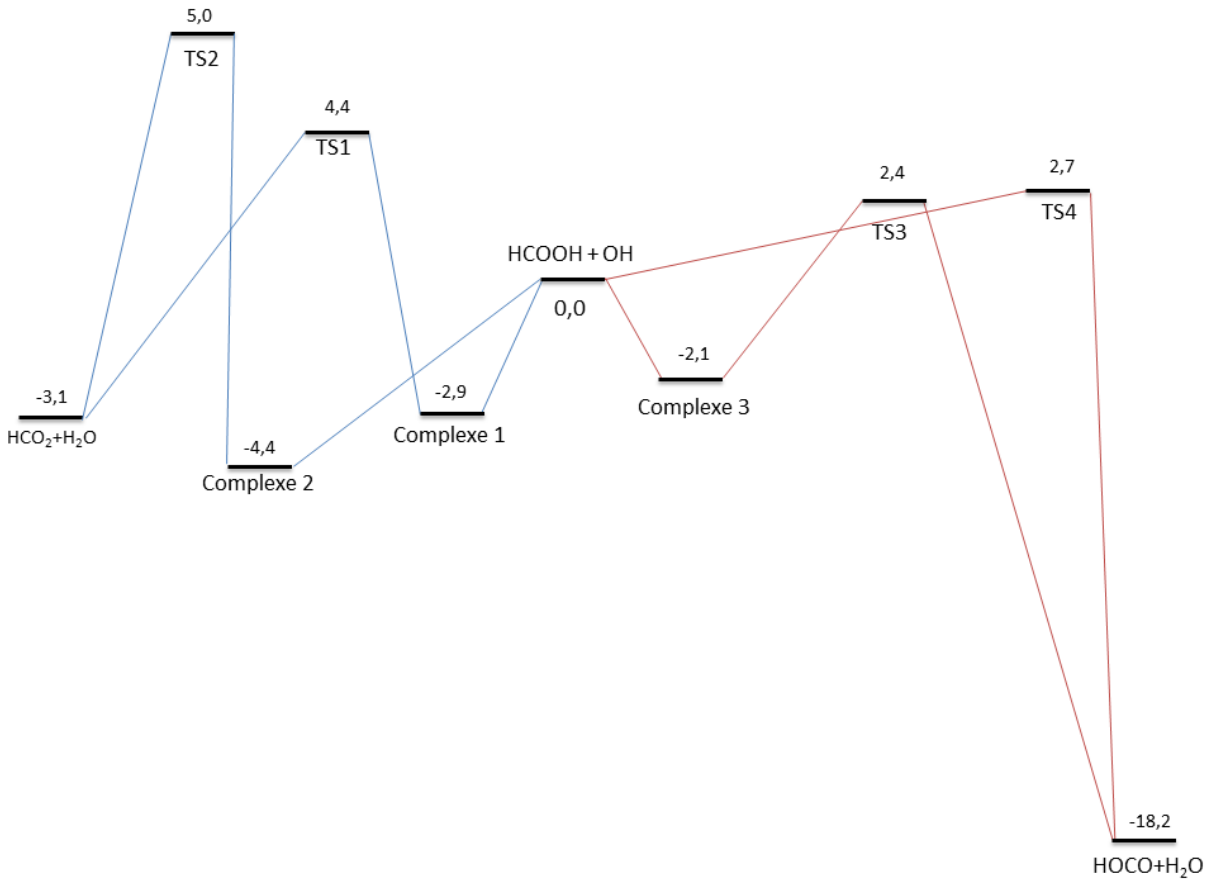



**Figure 7.11 : Surface d'énergie potentielle du système HCOOH + OH obtenue par la méthode CCSD(T)/CBS//MP2/aug-cc-pVTZ (critères d'optimisation « tight ») ($E_0$ en kcal.mol$^{-1}$).**

La somme de ces deux constantes est tracée sur la Figure 7.12, et comparée à l'expression proposée par Marshall et al. [199] et aux données expérimentales disponibles dans la littérature. La constante de vitesse calculée par Galano et al. [203] est globalement plus faible que les autres. Les calculs d'Anglada et al. [159] sont en bon accord avec les données expérimentales. C'est aussi le cas des calculs présentés ici. La dépendance négative en température observée par Anglada et al. [159] n'est pas reproduite par nos calculs. La constante de vitesse obtenue dans le cadre de cette thèse est également plus élevée que celle proposée par Marshall et al. [199] à haute température.

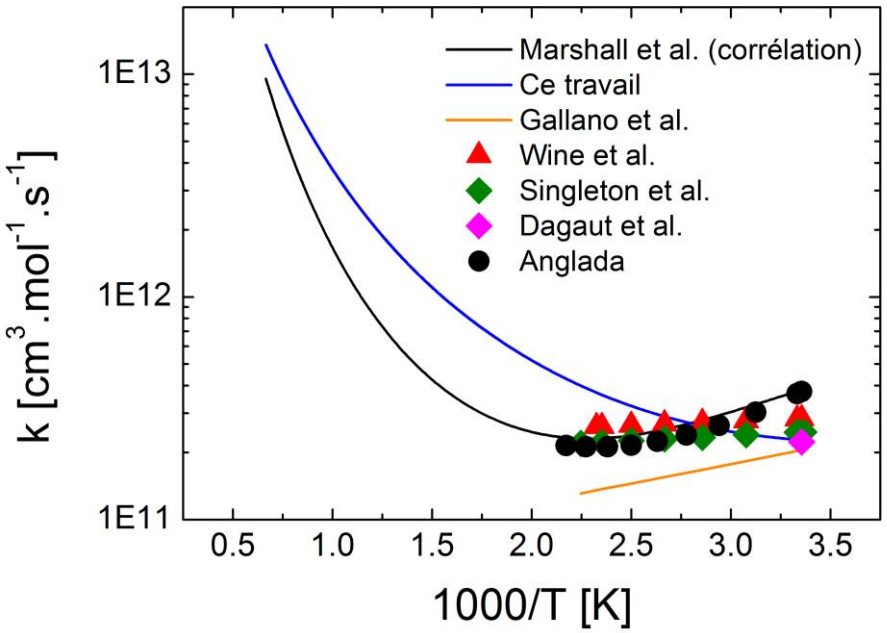



**Figure 7.12 : Comparaison des données de la littérature concernant les constantes de vitesse totales pour HCOOH+OH. Données : Gallano et al. (calculs), Marshall et al. [199] (fit et extrapolation des calculs de Anglada [159]) Wine et al. (mesures), Singleton et al. (mesures) et Dagaut et al. (mesures).**

Dans un second temps, les réactions moléculaires de l'acide formique ont été étudiées. Ces réactions peuvent être importantes dans le cas où la quantité de radicaux présents dans le milieu n'est pas très importante, comme cela peut être le cas si le carburant initial (le formiate de butyle) se décompose lui aussi par réaction moléculaire. Les constantes de vitesse pour ces réactions ont donc été calculées.

L'acide formique est susceptible de subir deux réactions moléculaires :

$$HCOOH = H_2O + CO \quad (VII.1)$$

$$HCOOH = H_2 + CO_2 \quad (VII.2)$$

Une barrière de 66 ,8 kcal.mol$^{-1}$ a été obtenue pour la réaction (VII.1) et de 70,1 kcal.mol$^{-1}$ pour la réaction (VII.2). Ces barrières sont en bon accord avec les calculs de Chang et al. [204] (67,4 et 69,8 kcal.mol$^{-1}$). Les constantes obtenues par le calcul sont comparées avec des données expérimentales provenant de la littérature sur la Figure 7.13.

A 1 atm, la constante de vitesse présentée ici pour la réaction (VII.1) est en bon accord avec les données récentes de Elwardany et al. [205], même si elle est légèrement trop faible à basse température. L'expression d'Arrhenius proposée par Saito et al. [206] à partir de

données expérimentales est en parfait accord avec les données de Elwardany [205] à basse température, mais pas à haute température. Enfin, l'expression proposée par Hsu et al. [207] est beaucoup plus faible. La constante de vitesse pour la réaction (VII.2) est quant à elle globalement plus élevée que les données de Elwardany et al. [205] mais en bon accord avec la constante de vitesse de Hsu et al. [207]. La constante de vitesse de Saito et al. [206] est dans ce cas plus faible que les autres. L'accord à plus haute pression entre les données de Elwardany et al. [205] et les calculs présentés ici est bon pour les deux réactions.

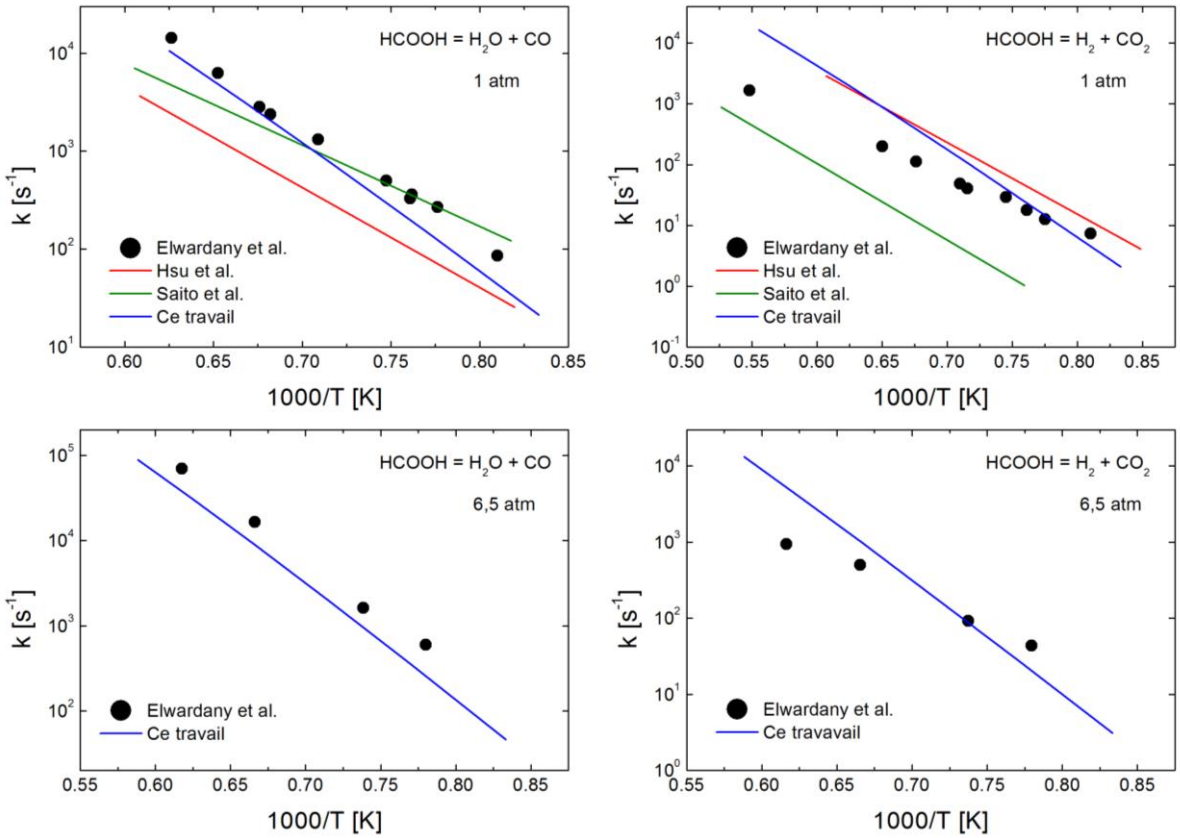



**Figure 7.13 : Comparaison des constantes de vitesse calculées pour les décompositions unimoléculaires de HCOOH dans le cadre de ce travail avec les données de la littérature.**

La Figure 7.14 illustre l'importance de la dépendance en pression de ces deux réactions : dans les conditions des études expérimentales disponibles dans la littérature (moins de 10 atm), les deux réactions sont dans le régime du fall-off. Les effets de pression peuvent donc être extrêmement importants. La théorie RRKM prend donc ici tout son sens, et d'un point de vue pratique, les réactions ont été écrites avec une dépendance en pression.

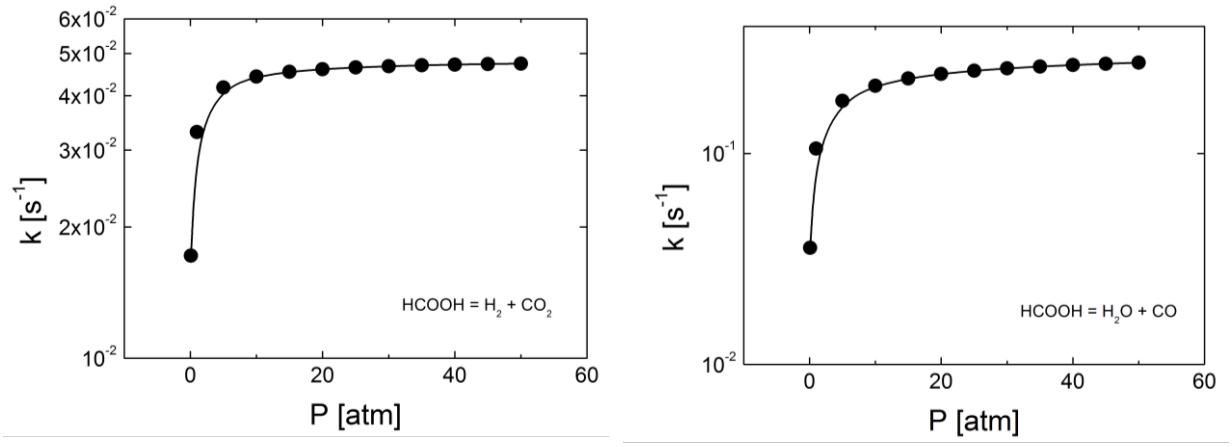



**Figure 7.14 : Dépendance en pression des deux réactions unimoléculaires de l'acide formique à 1000 K calculées lors de ce travail de thèse.**

### 7.1.5. Construction des mécanismes

#### *7.1.5.1. Le dibutyl-éther*

Le mécanisme publié par Cai et al. [108] a servi de base à ce travail, mais de nombreuses modifications y ont été apportées. Les constantes de vitesse pour les réactions de rupture homolytiques des liaisons C-C ou C-O ont été écrites par analogie avec le butanol. La constante de vitesse pour la réaction moléculaire du DBE qui produit le 1-butène et le butanol provient des calculs présentés dans les parties précédentes.

Les constantes de vitesse pour les réactions de métathèse par OH sur le DBE sont estimées par analogie avec le butanol, comme dans le mécanisme de Cai et al. [137]. Ceux-ci avaient cependant multiplié ces constantes par 1,5 pour améliorer l'accord avec la mesure réalisée par Mellouki et al. [112] en conditions atmosphériques. Aucun facteur correctif n'est appliqué à la constante dans notre cas. Le même type d'analogie est appliqué pour les métathèses par les radicaux O, $C_2H_5$, $CH_3O$, $CH_3O_2$, ainsi que pour les amorçages bimoléculaires avec $O_2$. Les constantes d'arrachement d'hydrogène par le radical H proviennent des calculs de Al Rashidi et al. [118] et celles pour les réactions d'arrachement par $HO_2$ des calculs de Mendes et al. [208].

Les constantes de vitesse pour les décompositions des radicaux primaires du DBE par isomérisation ou β-scission proviennent des calculs mentionnés dans la partie 7.1.3.2. de ce manuscrit. Un grand nombre de réactions ont également été ajoutées pour consommer correctement les espèces de grande taille pouvant être produites par la décomposition des

radicaux primaires (e.g. $C_4H_9OCH_2$, $C_4H_9OC_2H_3$…). Des réactions de métathèse, de β-scission et d'isomérisation ont donc été écrites pour ces espèces et des analogies avec le DBE ont été utilisées pour leur attribuer des constantes de vitesse.

Concernant le domaine de basse température, les constantes de vitesse utilisées pour les réactions d'isomérisation des $RO_2$, de formation des éthers cycliques, de formation des cétohydroperoxydes et de décomposition des $RO_2$ en alcènes et $HO_2$ sont adaptées des travaux de Villano et al. [209, 210]. Les paramètres pour les additions de radicaux sur $O_2$ sont issus des travaux de Goldsmith et al. [166].

La constante de vitesse utilisée par Cai et al. [108] pour la décomposition des cétohydroperoxydes est de $2{,}00 \times 10^{16}(s^{-1}) \times \exp\left(\frac{-35000\ (cal.mol^{-1})}{RT}\right)$. Cette constante est très élevée comparée à celle qui est couramment utilisée et qui provient des travaux de Sahetchian et al. [211] et qui est recommandée dans la compilation de Baulch et al. [212] ($4{,}00 \times 10^{15}(s^{-1}) \times \exp\left(\frac{-43000(cal.mol^{-1})}{RT}\right)$). La décomposition de ces espèces dépend essentiellement de l'énergie de la liaison O-OH qui se rompt et déclenche la réaction. L'impact du groupement éther sur cette énergie de liaison peut donc justifier l'emploi d'une constante de vitesse plus élevée. Le groupement éther a un impact sur cette liaison seulement si le groupement OOH est suffisamment proche. Dans le cas où ce groupement est situé en α du groupe éther, la constante employée lors de ce travail est de $1{,}00 \times 10^{16}(s^{-1}) \times \exp(\frac{-37000(cal.mol^{-1})}{RT})$. Dans tous les autres cas, la constante non modifiée est utilisée.

Les données thermodynamiques utilisées pour le carburant et ses radicaux primaires proviennent de calculs de chimie théorique, tandis que celles utilisées pour les espèces spécifiques à la chimie de basse température proviennent des travaux de Cai et al. [108] et sont issues de la méthode d'additivité de groupes.

#### *7.1.5.2. Le formiate de butyle*

Le mécanisme proposé ici est basé sur le modèle publié par Vranckx et al. [137]. Cette section présente les modifications qui y ont été apportées.

Les réactions de rupture homolytique pour les liaisons C-C sont estimées par analogie avec le butane. Les constantes de vitesse pour les ruptures des liaisons C-H sont écrites dans le sens indirect, avec une énergie d'activation et un facteur n nuls et un facteur pré-exponentiel de $10^{14}$ $s^{-1}$. La constante de vitesse pour la réaction moléculaire qui produit l'acide

formique et le 1-butène à partir du carburant est celle qui a été obtenue par le calcul, comme discuté dans la partie 7.1.4.3. de ce manuscrit. Les constantes de vitesse pour les réactions d'arrachement d'hydrogène sur le carburant par l'oxygène moléculaire sont estimées par analogies avec le butanol.

Les constantes de vitesse pour les réactions de métathèse avec le radical OH sont issues des calculs (partie 7.1.4.1. de ce manuscrit), tandis que les constantes pour le même type de réaction avec H et $HO_2$ proviennent des calculs théoriques de Kopp et al. [140]. Les paramètres d'Arrhenius pour les réactions avec $CH_3$, $CH_3O$, $CH_3O_2$ et O proviennent quant à eux du travail de Vranckx et al. [137].

Les constantes de vitesse pour les réactions de β-scission et d'isomérisation des radicaux primaires du formiate de butyle sont issues des calculs de chimie théoriques présentés précédemment. Enfin, les réactions de basse température proposées initialement par Vranckx et al. [137] ont été supprimées pour alléger le mécanisme.

Un sous mécanisme pour l'acide formique a également été développé car cette espèce est susceptible d'être formée en grande quantité par la réaction moléculaire du formiate de butyle. Les constantes de vitesse pour ce sous mécanisme sont issues des calculs présentés précédemment (section 7.1.4.4. de ce manuscrit) dans le cas des réactions de métathèses avec OH et $CH_3$, et dans le cas des deux réactions moléculaires que peut subir l'acide formique. Les constantes de vitesse pour les métathèses avec $HO_2$ et H sont issues des travaux de Marshall et al. [199]. Le mécanisme du 1-butène est déjà inclus dans la base, et est issu des travaux de thèse de Fenard [181].

## 7.2. Etude expérimentale

### 7.2.1. Le dibutyl-éther

#### *7.2.1.1. Etude en réacteur parfaitement agité*

Les figures VII.13 à VII.18 illustrent les résultats obtenus en réacteur parfaitement agité avec le DBE. Une vingtaine d'espèces ont pu être observées. L'intermédiaire non-oxygéné le plus abondant est l'éthylène dont la fraction molaire maximale est de l'ordre de 1200 ppm. Mis à part les réactifs et les produits de fin de combustion ($H_2O$ et $CO_2$), les espèces oxygénées observées sont majoritairement des aldéhydes et des alcools. 140 ppm de

méthanol ont été observées, ainsi que 40 ppm d'éthanol et de butanol pour le mélange stoechiométrique. L'aldéhyde majoritaire est le formaldéhyde (140 ppm au maximum à $\varphi = 1$) suivi par le butanal, le propanal, l'acétaldéhyde et enfin l'acroléine.

Le DBE est très réactif : sa consommation démarre à environ 460 K, ce qui n'est pas courant dans nos conditions d'étude. On observe ainsi une chimie de basse température particulièrement développée et complètement couplée avec la chimie de haute température : une fois que la réactivité a démarré, la fraction molaire en carburant ne remonte à aucun moment à sa valeur initiale. Le DBE présente également une réactivité particulière : plusieurs régimes sont observables, notamment sur le profil du carburant. Les mesures montrent une « double » NTC : la consommation du DBE augmente avec la température, avant de se stabiliser. La consommation augmente de nouveau par la suite avant de ralentir une deuxième fois pour enfin reprendre jusqu'à ce que le carburant soit totalement consommé. Cette réactivité particulière est beaucoup plus marquée en milieu riche où apparaissent clairement deux zones de coefficient négatif de température. La consommation est beaucoup plus régulière en milieu pauvre. Ces différents régimes seront détaillés par la suite.

Le modèle développé au cours de ce travail de thèse permet de reproduire de façon raisonnable la consommation du carburant. La première zone de coefficient négatif de température entre 530 et 570 K n'est cependant pas bien reproduite, car elle n'est pas assez marquée. Les différents régimes de réactivité ne sont pas reproduits convenablement avec la simulation obtenue par le modèle de Cai et al. [108] : le carburant est consommé graduellement lorsque la température augmente, sans réelle diminution de la réactivité. La consommation du carburant est également beaucoup trop importante, ce qui se répercute sur d'autres profils d'espèce. Cette réactivité trop importante est majoritairement dûe aux constantes de vitesse utilisées pour les réactions de décomposition des cétohydroperoxydes. L'énergie d'activation de 35 $kcal.mol^{-1}$ utilisée par Cai et al. [108] est en effet très faible comparée à la valeur de l'énergie de liaison pour O-OH quel que soit l'environnement, qui est de 43 $kcal.mol^{-1}$.

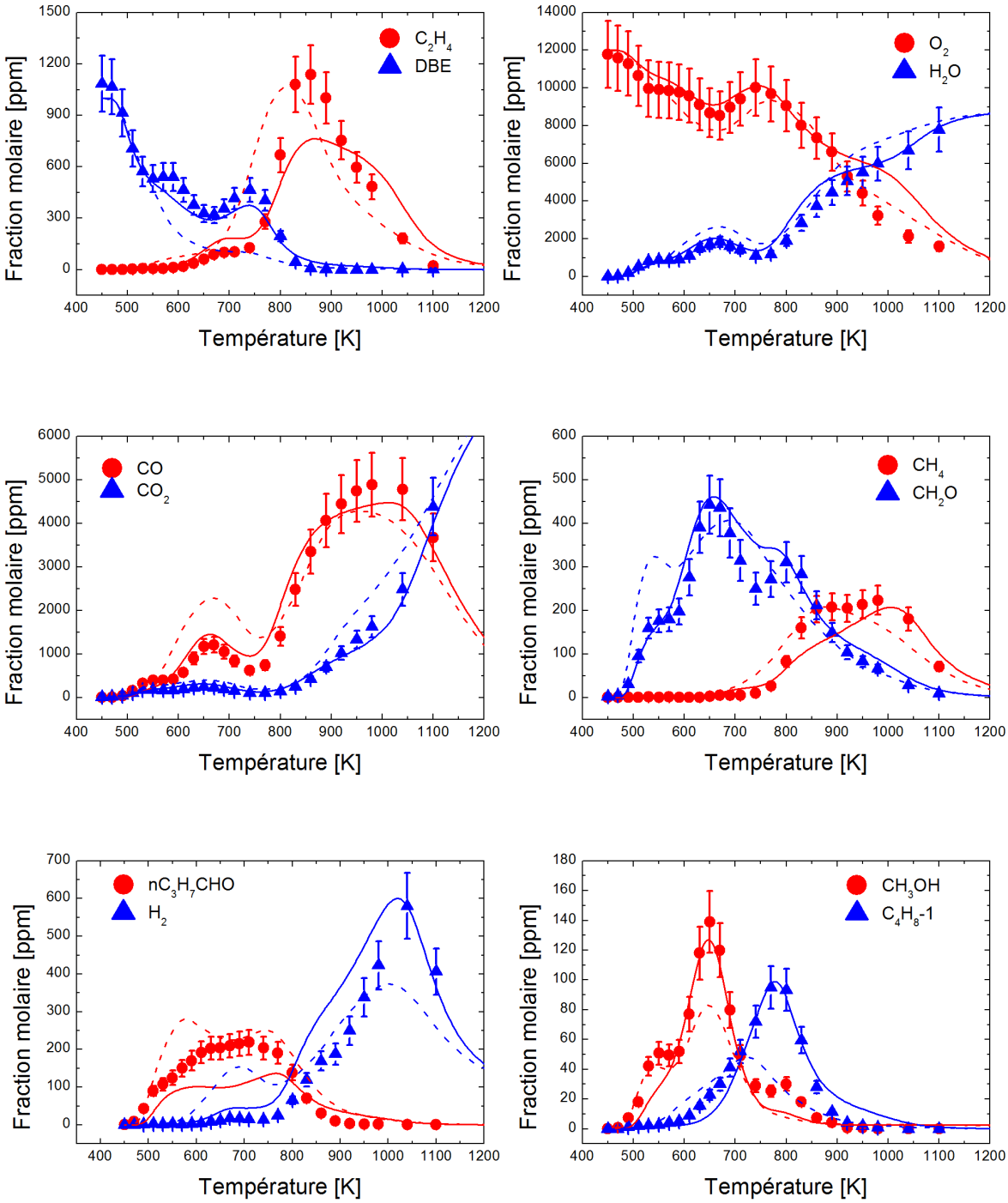



**Figure 7.15 : Résultats obtenus en réacteur parfaitement agité dans le cas de l'oxydation du DBE. φ = 1, τ = 0,7s, P = 10 atm et $X_{fuel}$ = 1000 ppm. (1/2). Pointillés : Cai et al. Ligne pleine : ce travail**

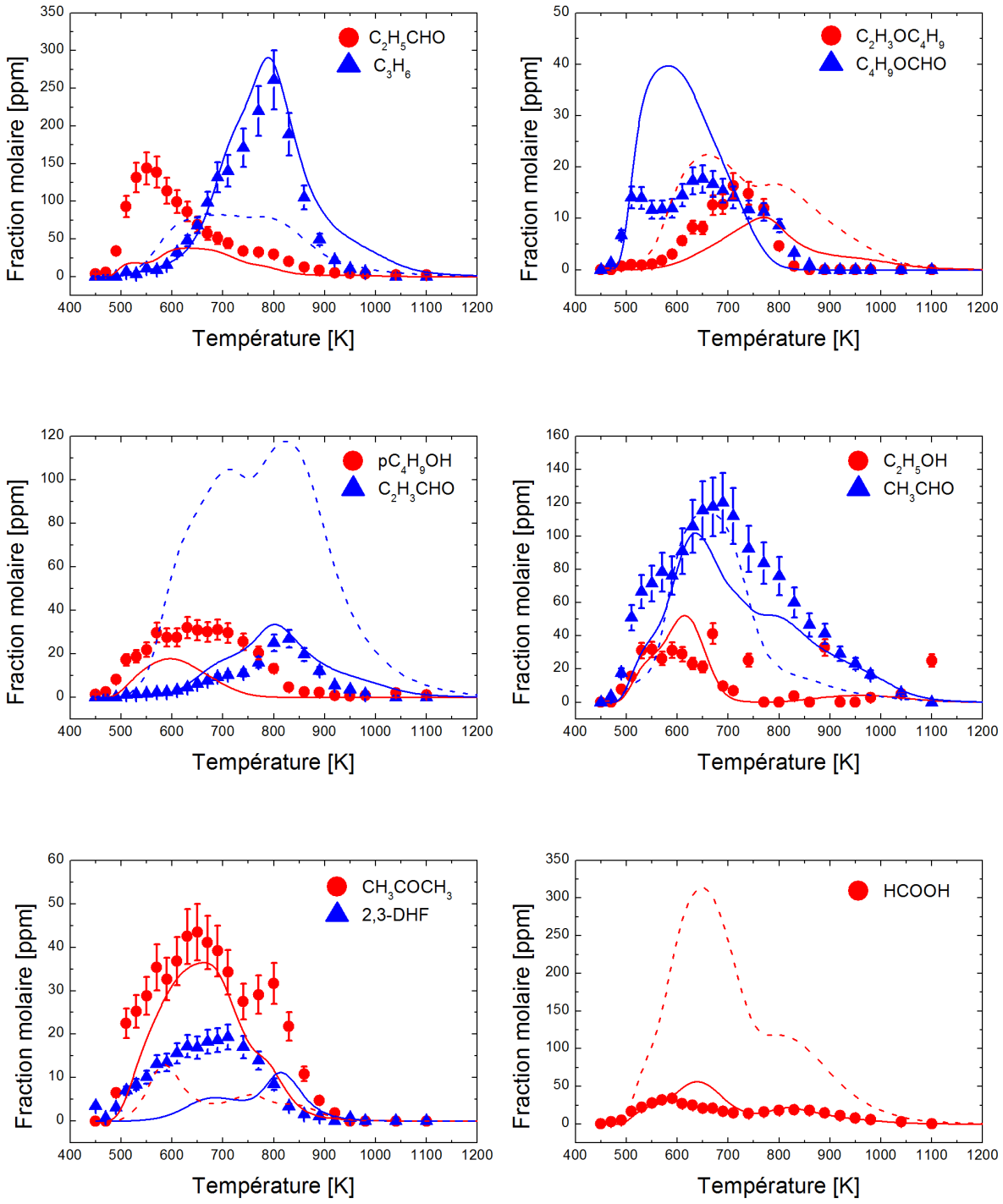



**Figure 7.16 : Résultats obtenus en réacteur parfaitement agité dans le cas de l'oxydation du DBE. φ = 1, τ = 0,7s, P = 10 atm et $X_{fuel}$ = 1000 ppm. (2/2) Pointillés : Cai et al. Ligne pleine : ce travail**

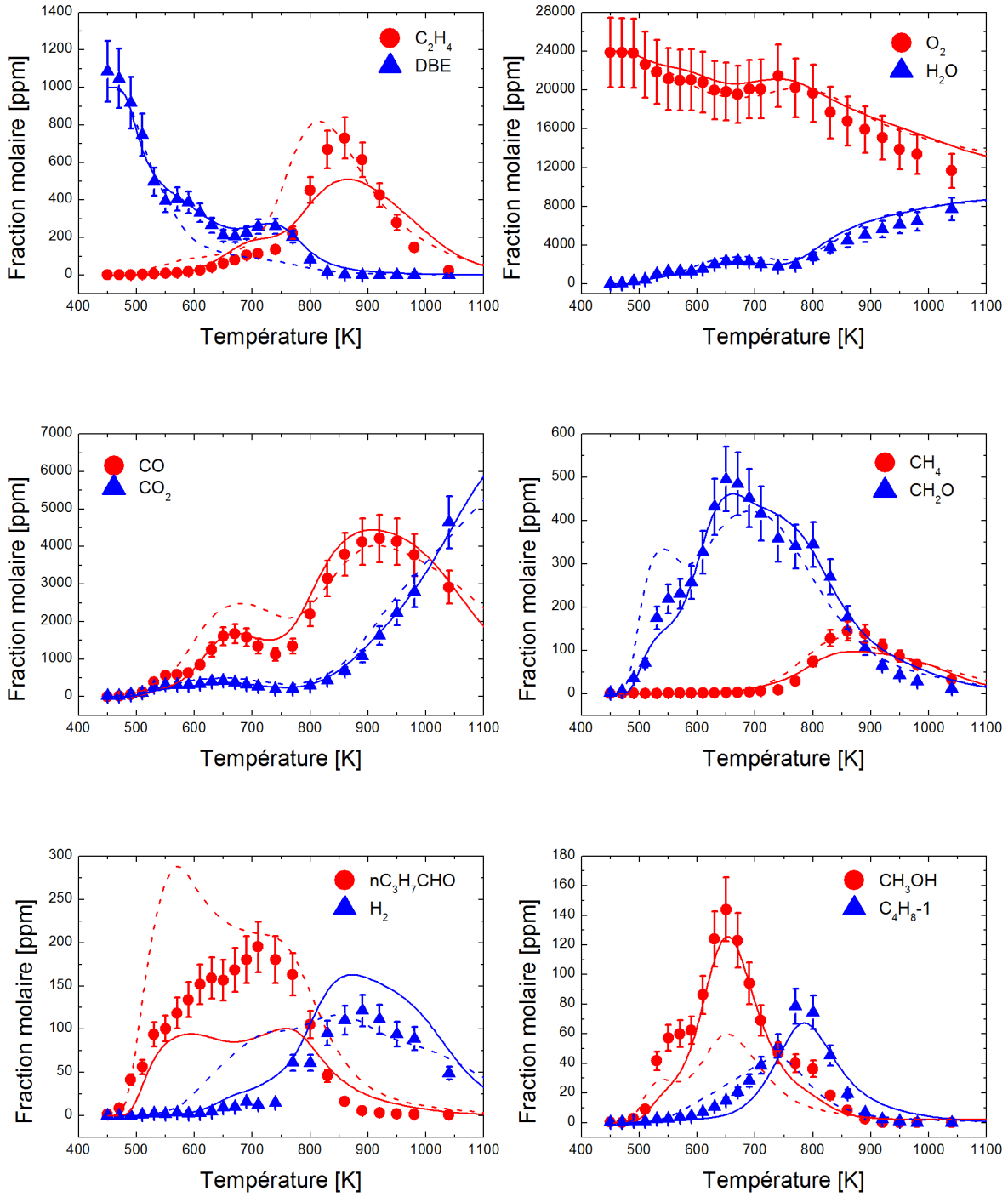



**Figure 7.17 : Résultats obtenus en réacteur parfaitement agité dans le cas de l'oxydation du DBE. φ = 0,5, τ = 0,7s, P = 10 atm et $X_{fuel}$ = 1000 ppm. (1/2) Pointillés : Cai et al. Ligne pleine : ce travail**

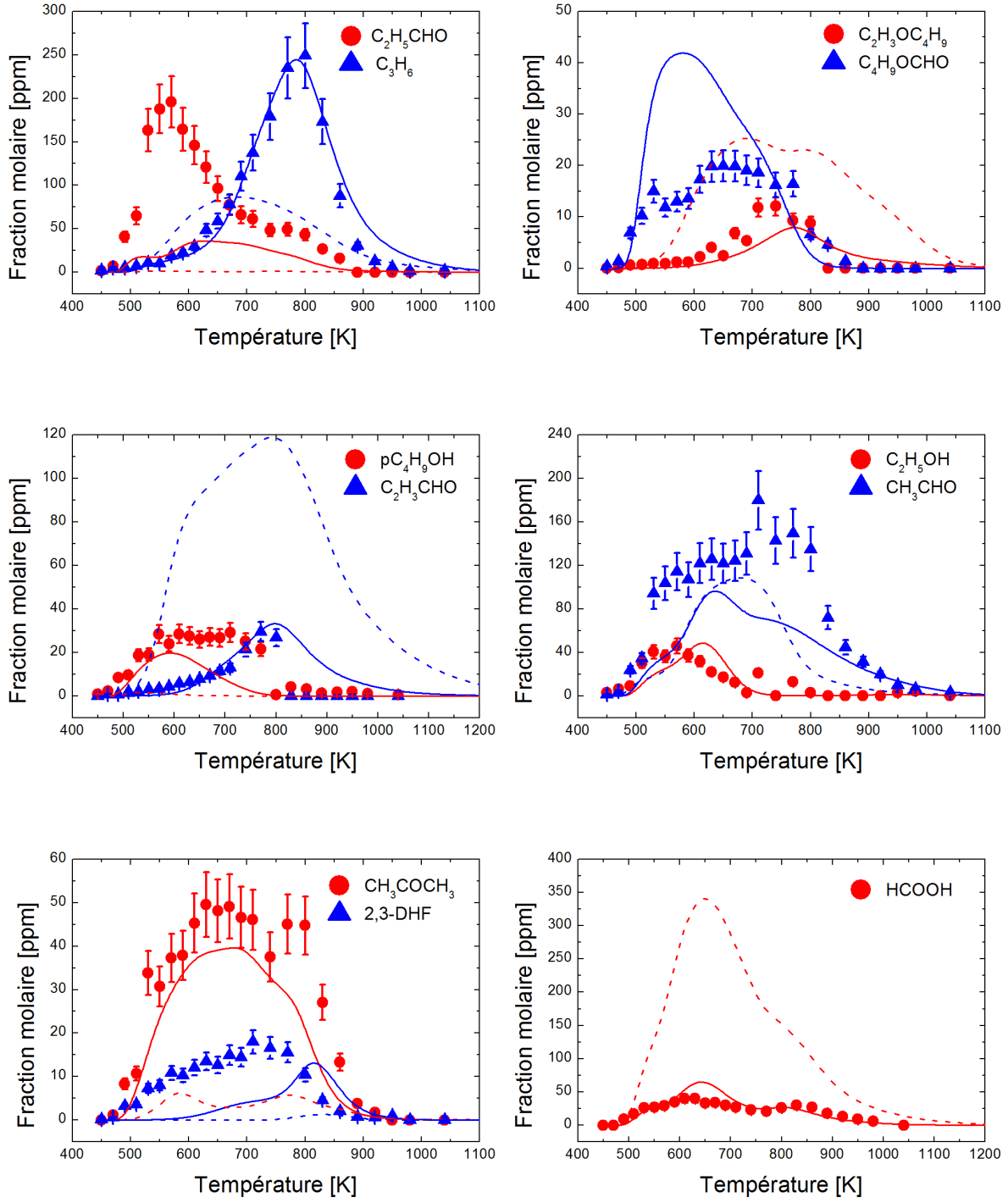



**Figure 7.18 : Résultats obtenus en réacteur parfaitement agité dans le cas de l'oxydation du DBE. φ = 0,5, τ = 0,7s, P = 10 atm et $X_{fuel}$ = 1000 ppm. (2/2) Pointillés : Cai et al. Ligne pleine : ce travail**

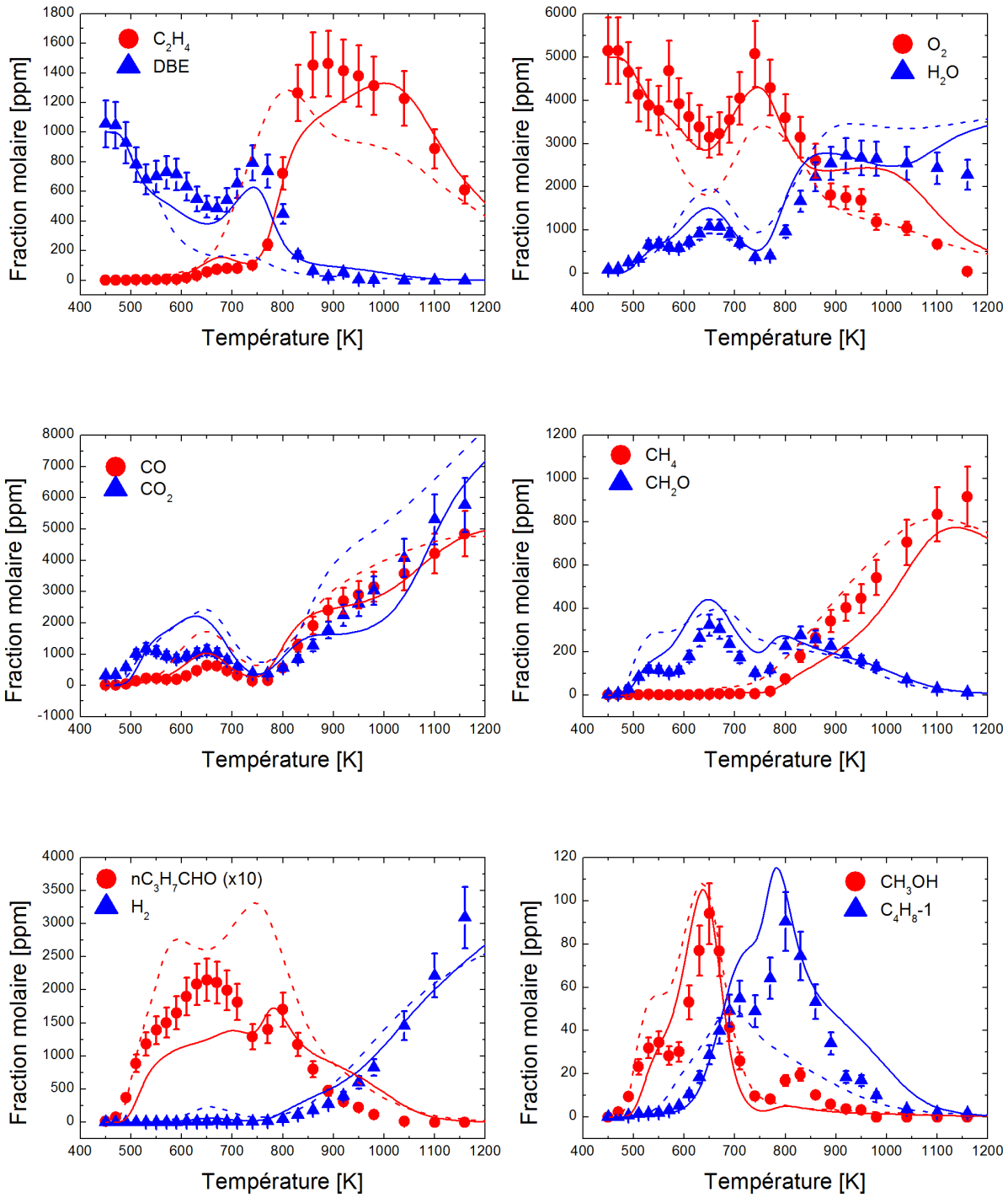



**Figure 7.19 : Résultats obtenus en réacteur parfaitement agité dans le cas de l'oxydation du DBE. φ = 2, τ = 0,7s, P = 10 atm et $X_{fuel}$ = 1000 ppm. (1/2) Pointillés : Cai et al. Ligne pleine : ce travail**

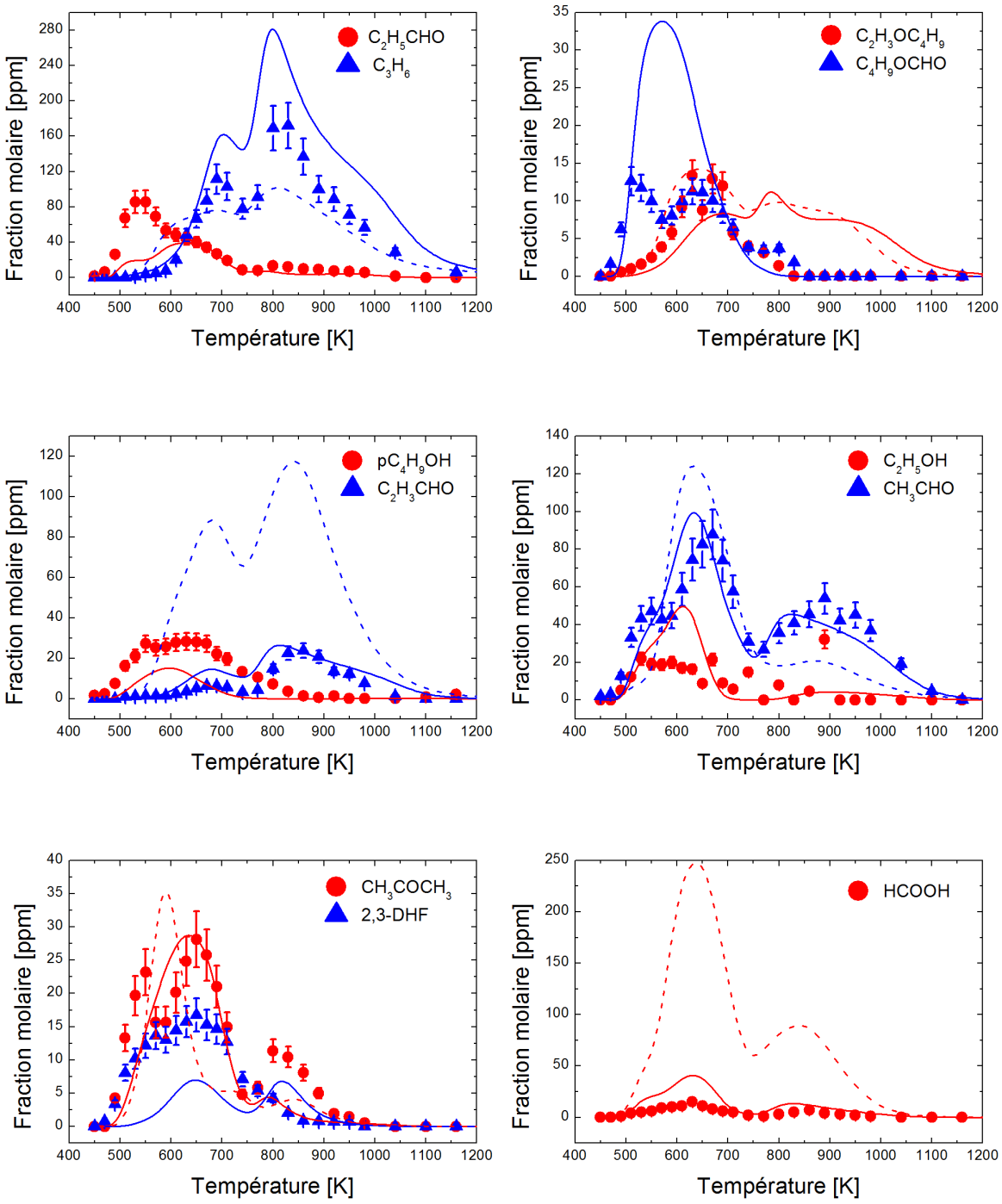



**Figure 7.20 : Résultats obtenus en réacteur parfaitement agité dans le cas de l'oxydation du DBE. φ = 2, τ = 0,7s, P = 10 atm et $X_{fuel}$ = 1000 ppm. (2/2) Pointillés : Cai et al. Ligne pleine : ce travail**

Des écarts majeurs entre la simulation obtenue avec le modèle de Cai et al. [108] et les données expérimentales sont également observés pour l'acide formique qui est très largement surestimé dans les trois conditions expérimentales présentées ici. L'accord est meilleur avec le modèle développé à ICARE mais la simulation surestime légèrement les fractions molaires en acide formique entre 600 et 700 K. Les écarts sont plus importants à $\varphi = 2$, où la surestimation est observable entre 500 et 700 K. L'acide formique est produit par addition du radical OH sur le formaldéhyde suivie par une élimination d'un atome d'hydrogène. Ces écarts pointent donc des problèmes de réactivité pour les deux modèles.

Le butanal est également surestimé lors de la simulation avec le mécanisme de Cai et al. [108], notamment pour des températures inférieures à 650 K. Le modèle développé ici sous-estime quant à lui le profil de butanal. Cette espèce est produite par la décomposition de différents cétohydroperoxydes pour des températures inférieures à 700 K. Il est formé par β-scission d'un des radicaux primaires du DBE en régime de haute température.

Parmi les écarts importants figurent aussi ceux observés dans le cas du formiate de butyle, qui est largement surestimé dans le cas du mécanisme développé ici, et qui n'est pas du tout reproduit par le modèle de Cai et al. [108]. Dans notre cas, le formiate de butyle est soit formé en trop grande quantité, soit mal consommé. Une étude complémentaire sur ce composé est disponible dans la partie 7.2.2. de ce manuscrit. Les concentrations en acroléine sont enfin surestimées de façon importante par le mécanisme de Cai et al. [108].

Bien que le présent modèle permette de reproduire de façon raisonnable les données expérimentales, des écarts sont présents, notamment dans le domaine de basse température. Ce domaine fait intervenir une chimie complexe et peu connue. Une gestion plus détaillée des réactions qui y prennent place, ainsi que des données thermodynamiques issues de calculs de chimie théoriques pour les espèces impliquées seraient sans doute nécessaires pour améliorer les modèles existants.

#### *7.2.1.2. Analyse de voies réactionnelles à haute température*

Une analyse de voies réactionnelles est présentée sur la Figure 7.21 à 1000 K et 10 atm, en conditions stœchiométriques. Les valeurs en bleu sont obtenues avec le mécanisme développé lors de ce travail et les valeurs en rouge avec le mécanisme de Cai et al. [108].

Cette analyse de voies réactionnelles se concentre sur le régime de haute température, qui est moins complexe.

Le radical formé en majorité est le radical « a » pour les deux mécanismes, avec une contribution de l'ordre de 40%. La distribution des autres radicaux est très équilibrée, et représente environ 20% par radical. Le radical « a » se décompose entièrement par β-scission produisant le butanal et le radical butyle ou l'éthenyloxybutane et le radical éthyle. Cette seconde réaction est cependant minoritaire et ne représente que 5% du flux dans le cas du mécanisme de Cai et al. [108] et 11% dans le cas du mécanisme développé lors de ce travail. Cette analyse montre donc que la chimie du radical butyle est particulièrement importante pour l'oxydation du DBE.

Les voies de consommation du radical « b » sont plus variées. Il peut de la même façon que le radical précédent se décomposer pour donner le 1-butène et le radical butoxy ou former un éther insaturé long et le radical méthyle. La première réaction est la source majoritaire de 1-butène lors de l'oxydation du DBE. Sa contribution à la consommation du radical « b » est la plus importante dans le cas du mécanisme présenté ici. Elle représente en effet 85% du flux. Lors de la simulation avec le modèle de Cai et al. [108], la consommation de ce radical peut également avoir lieu via des réactions d'isomérisation qui représentent au total 30% du flux (11% vers le radical « a » et 19% vers le radical « c »). Seules les isomérisations faisant intervenir un état de transition à cinq ou six centres ont été considérées lors du travail présenté ici : le passage du radical « b » au radical « c » n'est donc pas possible.

Le radical « c » ne se consomme que via deux réactions différentes : une réaction de β-scission qui mène vers le propène et le radical $CH_2OC_4H_9$ et une réaction d'isomérisation qui mène au radical « a ». La simulation avec le mécanisme de Cai et al. favorise la réaction de coupure de la liaison C-C (avec une contribution de l'ordre de 60%), tandis que la tendance inverse est observée avec le mécanisme présenté ici : la réaction d'isomérisation est largement majoritaire (environ 80%).

La consommation du radical « d » est enfin très similaire dans les deux mécanismes. Il s'isomérise majoritairement pour former le radical « a ». Une plus faible contribution est observée pour la coupure qui mène à la formation de l'éthylène et du radical $CH_2CH_2OC_4H_9$.

Cette analyse permet de montrer le rôle central du radical « a ». Il se forme plus facilement que les autres par métathèse, notamment à cause de la faible énergie de la liaison C-H en α de l'atome d'oxygène. Il est également produit par des réactions d'isomérisation qui impliquent tous les autres radicaux. Sa décomposition en butanal et en radical butyle est ensuite majoritaire et souligne l'importance de la chimie du radical butyle.

Les différences entre les mécanismes concernent essentiellement les radicaux « b » et « c ». La décomposition du premier est plus variée dans le cas du mécanisme de Cai et al. [108], pour lequel les réactions d'isomérisation sont importantes. Le deuxième se décompose essentiellement par isomérisation dans le cas du mécanisme détaillé ici, tandis qu'il est consommé majoritairement par β-scission dans le cas du mécanisme de la littérature [108].

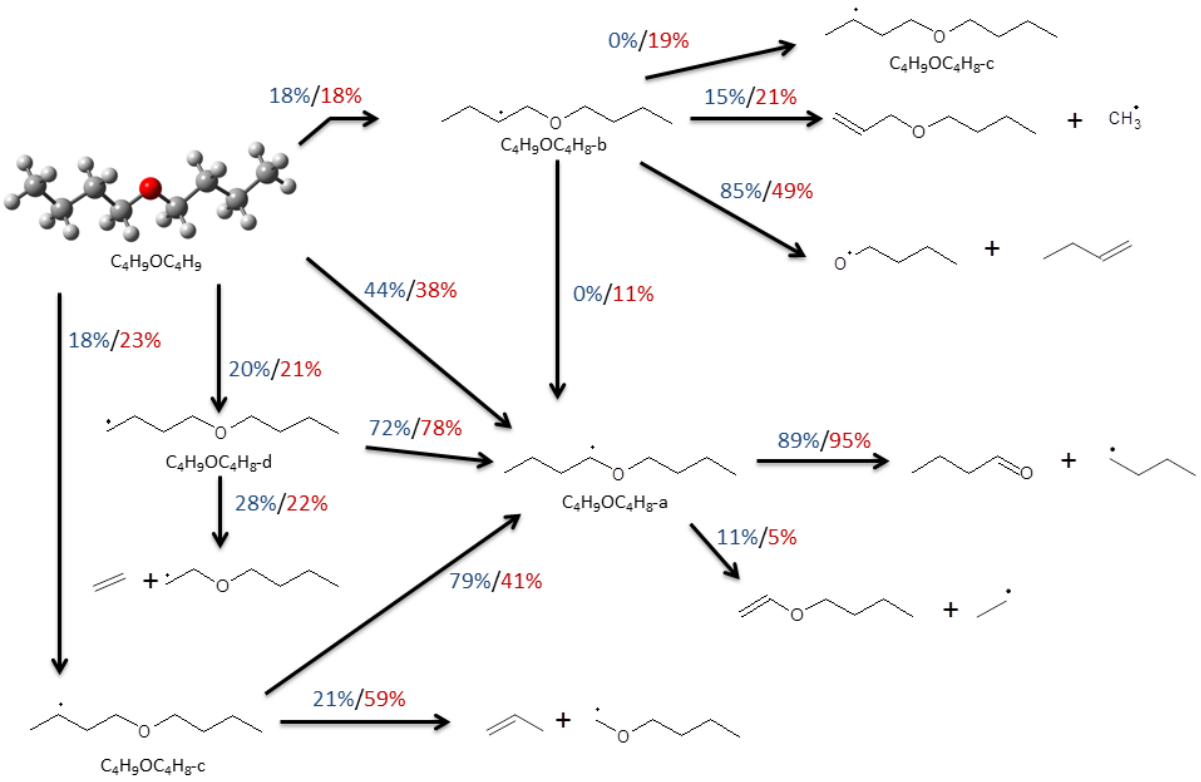



**Figure 7.21 : Analyse de voies réactionnelles pour le DBE à φ = 1, 10 atm et T = 1000 K. Ce travail : bleu, Cai et al : rouge.**

#### *7.2.1.3. Discussion : réactivité de basse température*

La Figure 7.22 montre les différents régimes de réactivité observés dans le cas du DBE en milieu riche. Les zones (1), (3) et (5) sont des zones pour lesquelles la réactivité augmente avec la température, tandis que les zones (2) et (4) présente des coefficients négatifs de température (diminution de la réactivité lorsque la température augmente).

Dans la zone (1), la réaction la plus importante est la réaction (a). Le radical « a » qui est majoritaire comme discuté précédemment, subit une série de réactions qui mènent à la formation d'un cétohydroperoxyde, dont la fraction molaire augmente avec la température.

Dans la deuxième zone, qui n'est pas bien reproduite par le mécanisme, les cétohydroperoxydes commencent à se décomposer pour former notamment le radical propyl. Ce radical subit une série de réactions (b) pour former l'hydroperoxyde $nC_3H_7OOH$, dont la concentration augmente avec la température :

$$nC_3H_7 + O_2 = nC_3H_7O_2$$

$$nC_3H_7O_2 + HO_2 = nC_3H_7OOH + O_2$$

Le régime suivant (3) permet une relance de la réactivité grâce à la décomposition de l'hydroperoxyde formé dans la zone (2), via la réaction (c) qui produit notamment le radical hydroxyle. C'est également dans cette zone que la réaction de décomposition (d) commence à avoir lieu, ce qui forme des radicaux butyles. Ce radical est ensuite consommé par une suite de réactions de basse température qui accélèrent encore la réactivité.

Dans la quatrième zone, la réaction d'addition (a) commence à devenir défavorable et la réaction de rupture du radical « a » (d) prend progressivement l'ascendant. Ce changement de rapport de branchement inhibe la chimie de basse température et diminue donc la réactivité.

Enfin, la réactivité est relancée dans la dernière zone qui démarre vers 750 K. La réaction (d) est alors majoritaire et la chimie de haute température du radical butyle pilote la réactivité.

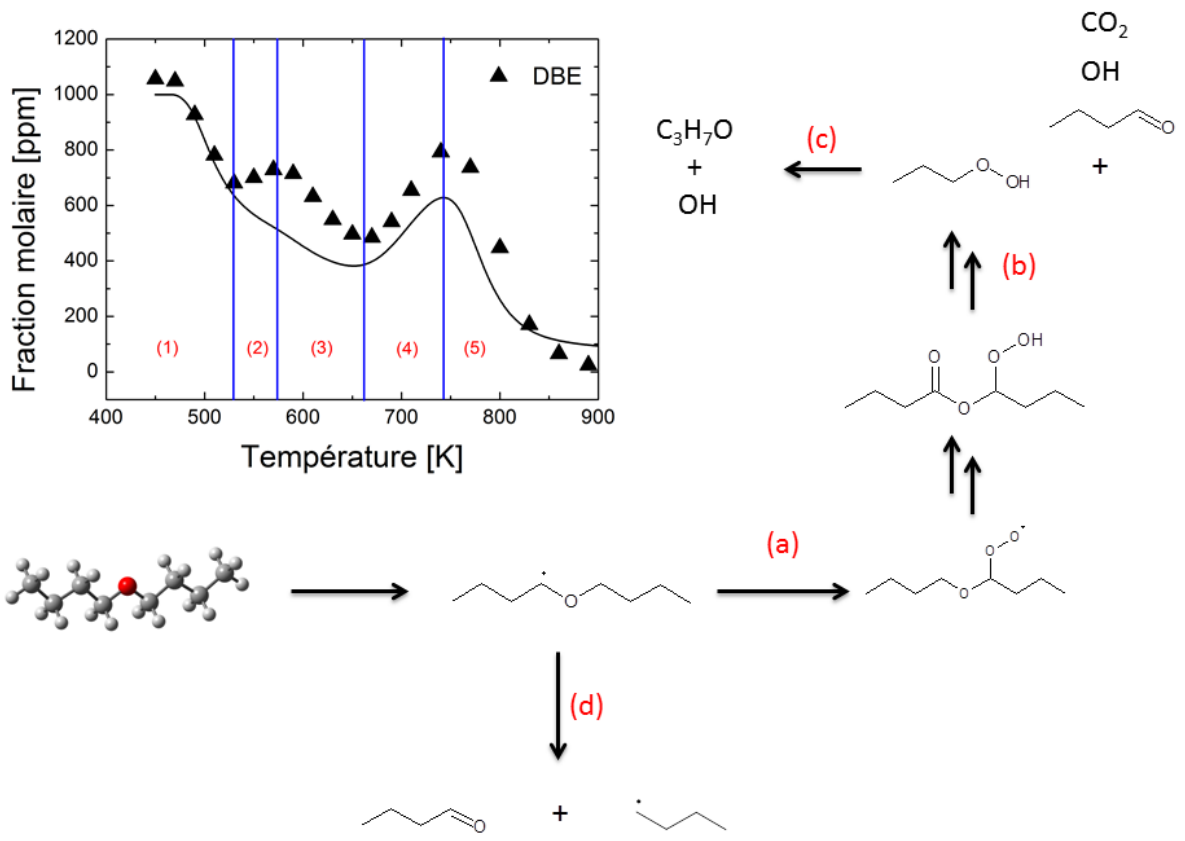



**Figure 7.22 : Illustration des différents régimes d'oxydation du DBE à 10 atm, τ = 0,7s et φ = 2.**

Cette figure illustre la complexité de la chimie d'oxydation du DBE. De nombreuses réactions sont en compétition et déclenchent des régimes très spécifiques. La chimie de basse température du radical butyle est couplée à celle du DBE et la formation et la décomposition successive des peroxydes produits différents paliers de réactivité. La perte de réactivité dans la deuxième zone, qui n'est pas bien reproduite par la simulation pourrait être due à la compétition entre la formation des éthers cycliques et des cetohydroperoxydes. La première voie est en effet moins favorable que la seconde pour la réactivité et a en général lieu dans la zone de coefficient négatif de température. Les constantes de vitesse utilisées dans le modèle présenté ici ne permettent peut-être pas de rendre compte de cette compétition.

#### *7.2.1.4. Données à pression atmosphérique*

Les résultats expérimentaux à pression atmosphérique et en mélange stœchiométrique présentés sur la Figure 7.23 permettent d'observer la chimie de basse température et de haute température séparément. A haute pression, la réactivité du DBE dans le domaine des basses températures est tellement importante qu'il faut atteindre des températures élevées pour que la chimie de haute température ait lieu. Une fois ces températures atteintes, la plupart des intermédiaires sont consommés, et ne permettent donc pas de valider le modèle. Les expériences menées à pression atmosphérique prennent donc tout leur sens ici. Les résultats en mélange pauvre et en mélange riche sont fournis en annexe.

Dans ces conditions, une réactivité de basse température a pu être observée en milieu pauvre et à la stœchiométrie. A $\varphi = 1$, environ 25% du carburant est consommé au maximum dans ce régime. La réactivité de basse température commence à une température très faible (460 K environ et se termine vers 650 K. La chimie de haute température démarre quant à elle à 950 K. Ces expériences permettent de valider la partie haute température du mécanisme développée lors de ce travail de thèse, comme en témoigne le bon accord observé sur les différents profils d'espèces présentés ici. Elles montrent également que la réactivité trop importante observée avec le mécanisme de Cai et al. [108] provient à la fois de la chimie de basse température, comme discuté précédemment, mais aussi de la chimie de haute température. La consommation du carburant démarre aux alentours de 800 K selon le mécanisme de la littérature, alors qu'elle ne démarre qu'à des températures au moins 150 K plus élevées dans nos expériences.

Ce problème de réactivité observé avec le mécanisme de Cai et al. [108] à haute température peut s'expliquer principalement par les constantes de vitesse utilisées pour les métathèses par $HO_2$ sur le DBE. La valeur adoptée par Cai et al. [108] est identique pour tous les sites et provient d'un travail sur le DME de Fischer et al. [99] . Cette constante de vitesse a été choisie car elle permet d'améliorer les performances du mécanisme lors de la simulation de délais d'auto-inflammation à basse température. Echanger ces constantes de vitesse par celles proposées par Mendes et al. [208] pour le méthyl-butyl-éther permet de retarder la consommation du carburant de presque 100 K et améliore ainsi significativement les simulations de leur modèle en réacteur parfaitement agité.

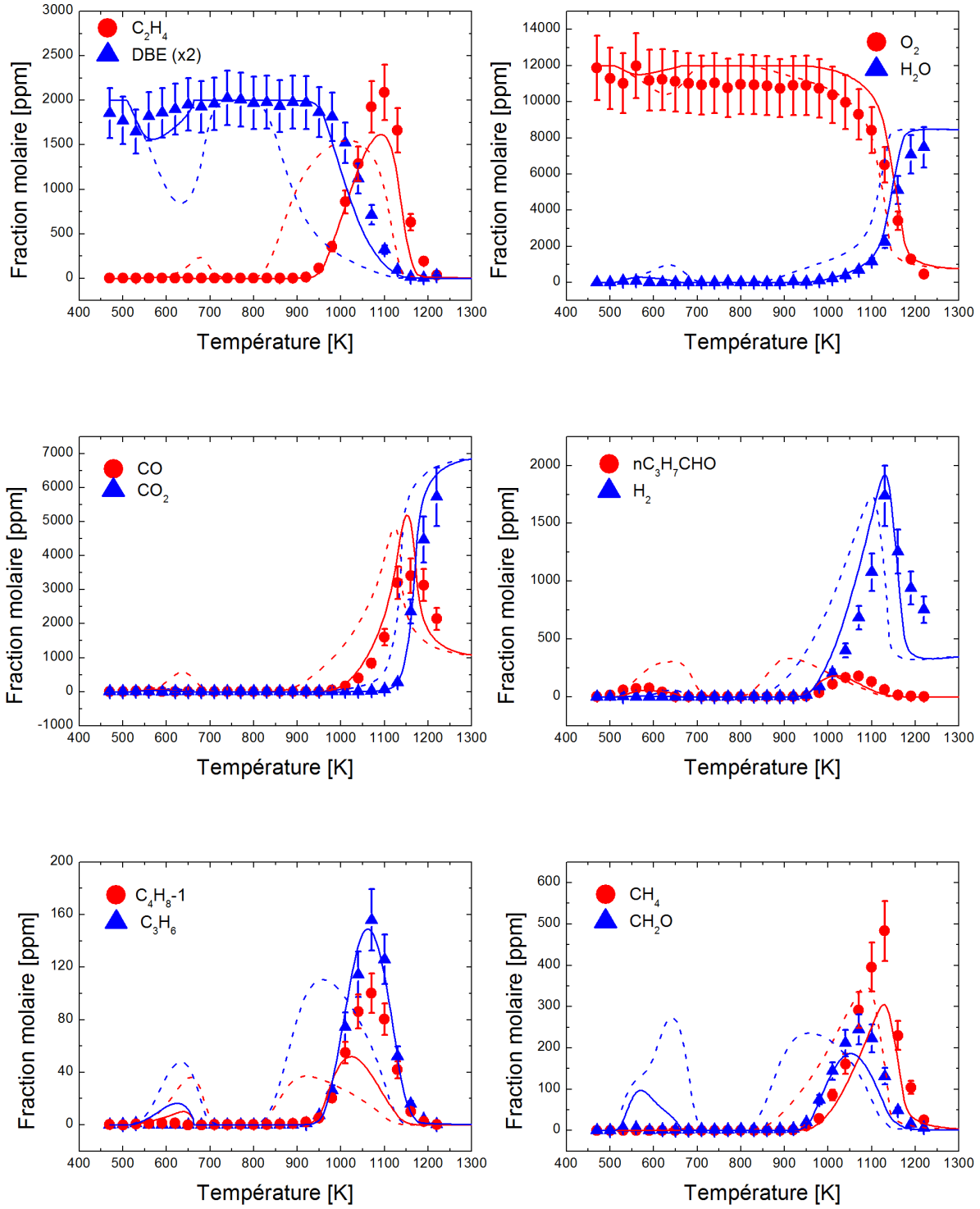



**Figure 7.23 : Résultats expérimentaux obtenus pour l'oxydation du DBE à 1 atm, φ = 1, τ = 0,07s et $X_{DBE}$ = 1000 ppm. Ligne continue : ce travail, pointillés : Cai et al.[108]**

### *7.2.1.5. Validation supplémentaire*

La Figure 7.24 présente une partie des délais d'auto-inflammation mesurés par Guan et al. [121] en tube à choc dans différentes conditions de pression et de mélange. La simulation avec le modèle proposé par Cai et al. [108] est en excellent accord avec les données expérimentales. Le modèle présenté ici prédit des délais plus longs, mais qui restent raisonnables. L'intervalle de pression qui a été étudié par Guan et al. [121] ne permet cependant pas de détecter un éventuel effet de ce paramètre sur l'auto-inflammation du DBE. Les données pour un même mélange à des pressions comprises entre 1 et 4 atm sont très similaires. Des données à plus hautes pressions seraient intéressantes pour valider le modèle.

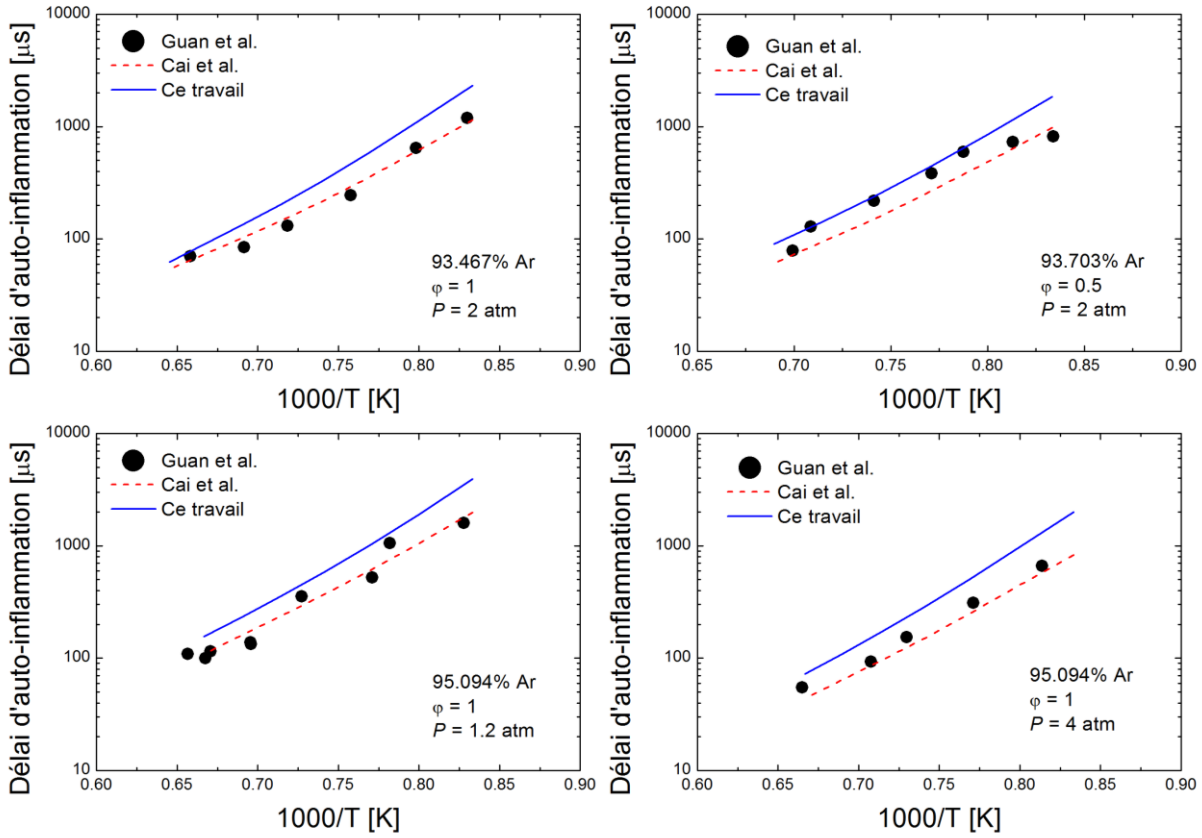



**Figure 7.24 : Délais d'auto-inflammation de mélanges DBE/$O_2$/Ar à différentes pressions [121]**

### 7.2.2. Le formiate de butyle

#### *7.2.2.1. Observations*

Les résultats obtenus en réacteur parfaitement agité pour le formiate de butyle sont illustrés sur les Figures VII.23 à 25. On observe une faible réactivité de basse température en milieu stoechiométrique et pauvre. Du butanol est présent dès le départ comme impureté, mais sa faible concentration (15 ppm) permet de négliger son impact sur la réactivité. Il a cependant été inclus dans la simulation. L'intermédiaire majeur oxygéné qui a été quantifié est l'acide formique, dont les concentrations atteignent 600 ppm en milieu riche. Les autres intermédiaires oxygénés observés sont uniquement des aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde, acroléine et butanal). Les autres espèces sont majoritairement des alcènes : l'éthylène, le 1-butène et le propène, par ordre d'importance.

Le mécanisme développé lors de ce travail (voir Section 7.1.5 de ce chapitre) et le mécanisme de la littérature [137] reproduisent convenablement la consommation du carburant pour la partie haute température. Le mécanisme de Vranckx et al. [137] surestime l'amplitude de la consommation du carburant à basse température. C'est aussi le cas du mécanisme développé lors de ce travail mais dans une moindre mesure.

Les deux mécanismes produisent ici des performances comparables et souffrent tous les deux d'une réactivité trop importante à basse température comme le montrent par exemple les profils d'acétaldéhyde ou de formaldéhyde. La partie haute température pour l'acétaldéhyde est cependant mieux reproduite par la simulation avec le modèle développé ici. Les écarts les plus importants sont observés en milieu riche, pour lequel le profil de CO est surestimé par le modèle de Vranckx et al. [137]. Il en va de même pour le profil de méthane. Enfin, la forme particulière du profil de concentration de l'éthylène, qui semble se former selon deux régimes différents en milieu riche est mieux marquée avec le modèle développé au cours de ce travail.

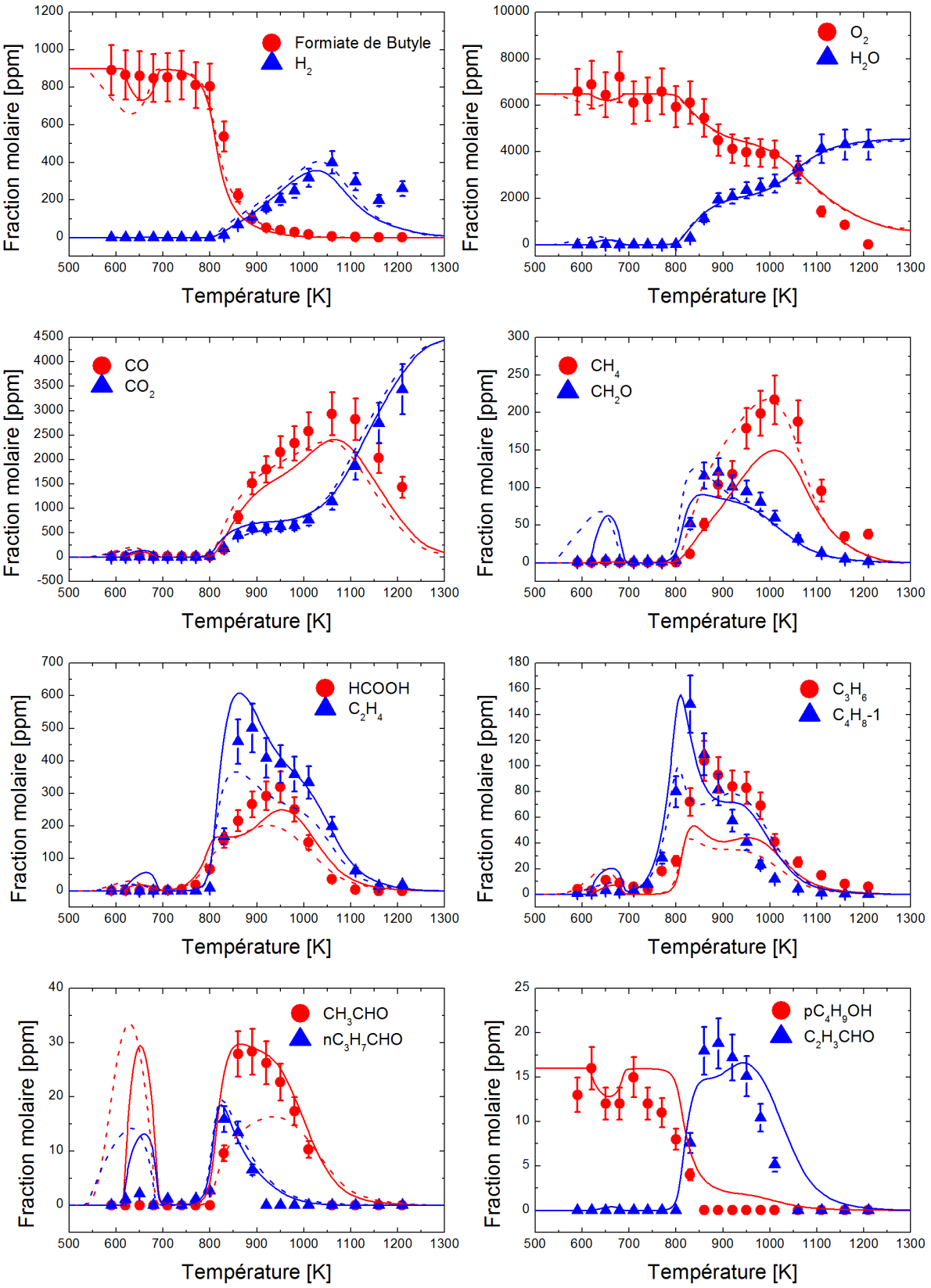



**Figure 7.25 : Résultats obtenus en réacteur parfaitement agité dans le cas de l'oxydation du formiate de butyle. φ = 1, τ = 0,7s, P = 10 atm et $X_{fuel}$ = 1000 ppm. Trait plein : modèle présenté ici, pointillés : Vranckx et al. [137].**

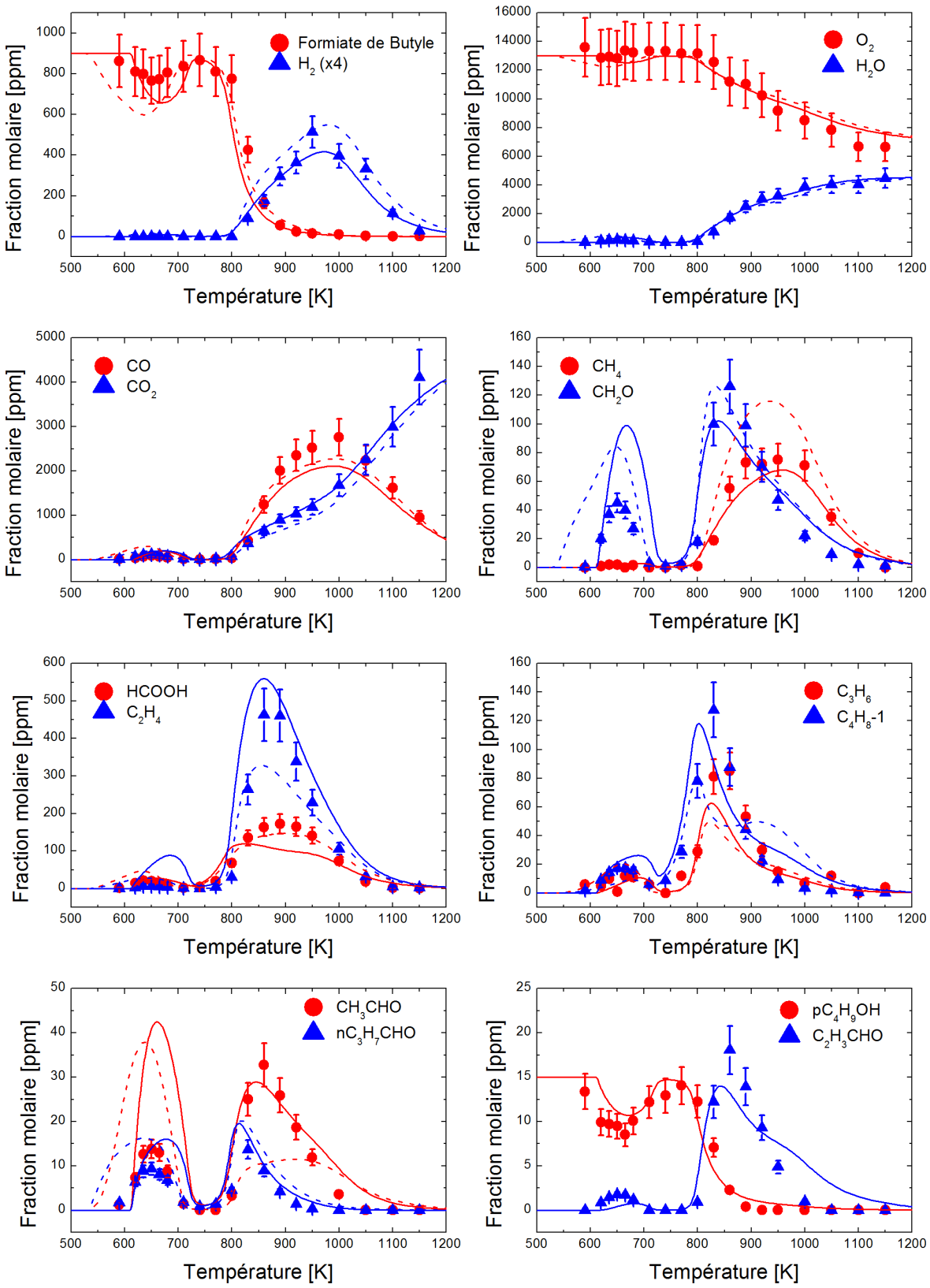



**Figure 7.26 : Résultats obtenus en réacteur parfaitement agité dans le cas de l'oxydation du formiate de butyle. φ = 0,5, τ = 0,7s, P = 10 atm et $X_{fuel}$ = 1000 ppm. Trait plein : modèle présenté ici, pointillés : Vranckx et al. [137].**

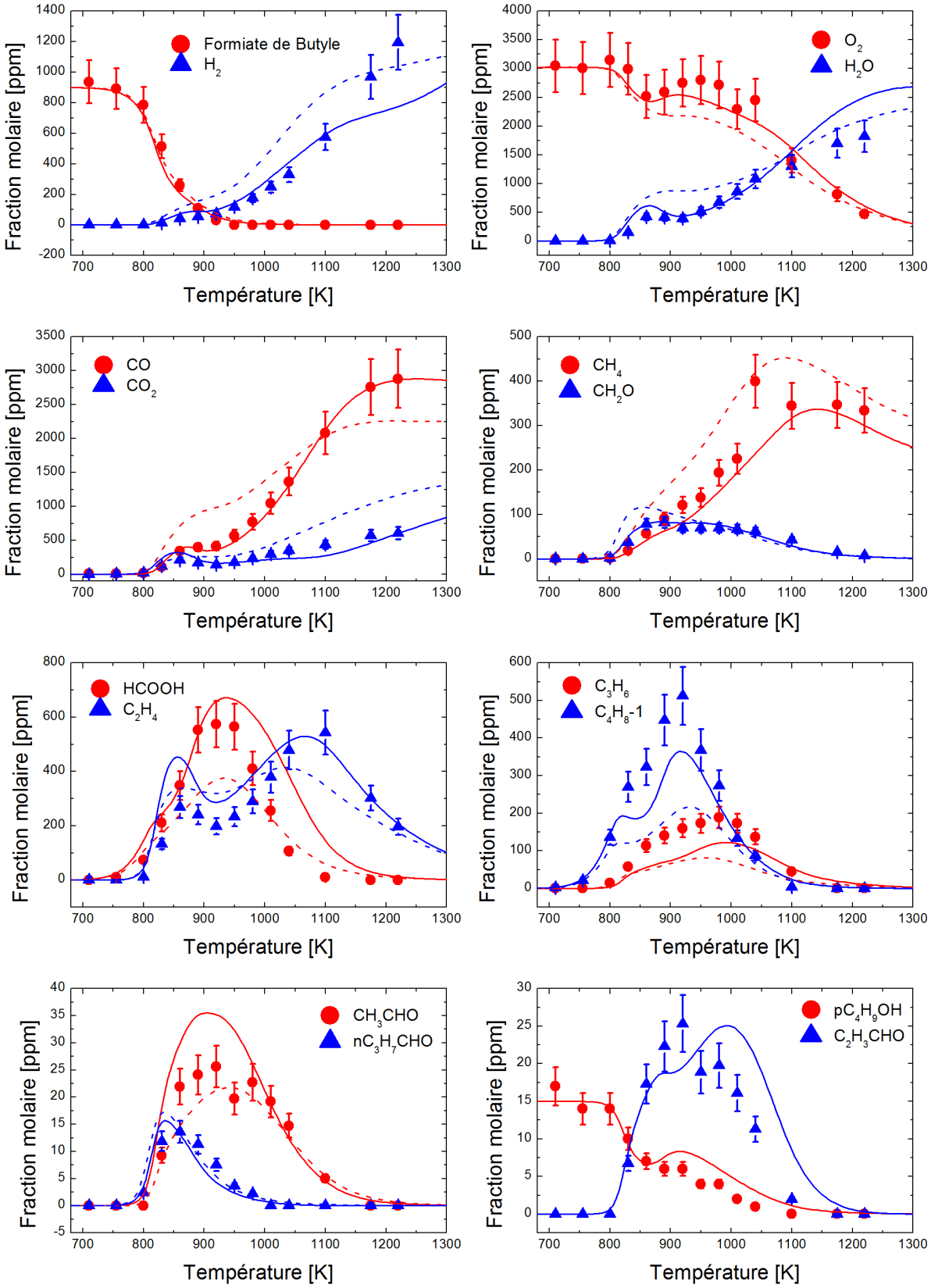



**Figure 7.27 : Résultats obtenus en réacteur parfaitement agité dans le cas de l'oxydation du formiate de butyle. φ = 2, τ = 0,7s, P = 10 atm et $X_{fuel}$ = 1000 ppm. Trait plein : modèle présenté ici, pointillés : Vranckx et al. [137].**

### *7.2.2.2. Analyse de voies réactionnelles*

La Figure 7.28 montre la contribution de la réaction unimoléculaire par rapport à celle des réactions de métathèse avec OH pour la consommation du carburant. A des températures inférieures à 700 K, elle n'intervient pas du tout et la réactivité observée sur les différents profils d'espèce est due aux réactions avec le radical hydroxyle. A 700 K, les métathèses n'ont plus lieu et la consommation du carburant se fait progressivement par décomposition du carburant en acide formique et en 1-butène. La réactivité s'accélère ensuite vers 800 K, lorsque la réaction $H_2O_2 \rightleftharpoons 2\ OH$ prend place. Passé la température de 900 K, le carburant est consommé quasiment à 100 % par la réaction moléculaire. Le carburant se comporte donc comme un mélange acide formique/1-butène, ce qui souligne l'importance des deux sous mécanismes liés à ces espèces.

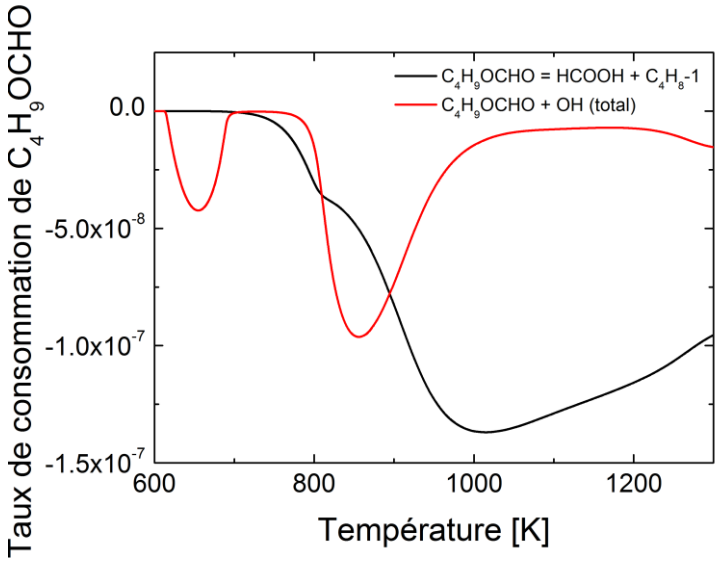



**Figure 7.28 : Illustration de la compétition entre les réactions de métathèse par le radical OH et la réaction de décomposition unimoléculaire du formiate de butyle à 10 atm.**

La Figure 7.29 présente une analyse de voies réactionnelles pour deux températures différentes. A 1000 K, le carburant est consommé à 90% par la réaction moléculaire, comme discuté précédemment. A 850 K, cette réaction ne représente que 33% de la consommation du formiate de butyle. Les deux radicaux majoritaires sont le radical « c » et le radical « d », avec une contribution de 18%. Le premier s'isomérise très majoritairement pour former le radical « 1 ». Le deuxième radical se décompose essentiellement par β-scission pour donner de l'éthylène et le radical $CH_2CH_2OCHO$ (98%).

Le troisième radical formé par métathèse sur le carburant est le radical « 1 » (14%). Celui-ci se décompose quasiment exclusivement en $CO_2$ et en radical butyle. Le radical $C_4H_9$ a donc encore une fois une grande importance pour la réactivité du système.

11% du carburant est consommé pour former le radical « b ». Celui-ci se décompose à 50% en 1-butène et en radical HOCO. Le reste du flux se dirige vers le radical «1 » par isomérisation. Enfin, le radical « a » est formé en faible proportion majoritairement à partir du carburant et se décompose uniquement par β-scission. Sa réaction de décomposition formant le butanal et HCO est majoritaire.

Ces observations pointent l'importance de la réaction moléculaire à haute température, et le rôle central du radical « 1 ». Celui-ci est en effet formé directement par métathèse, mais également via l'isomérisation des radicaux « b » et « c ».

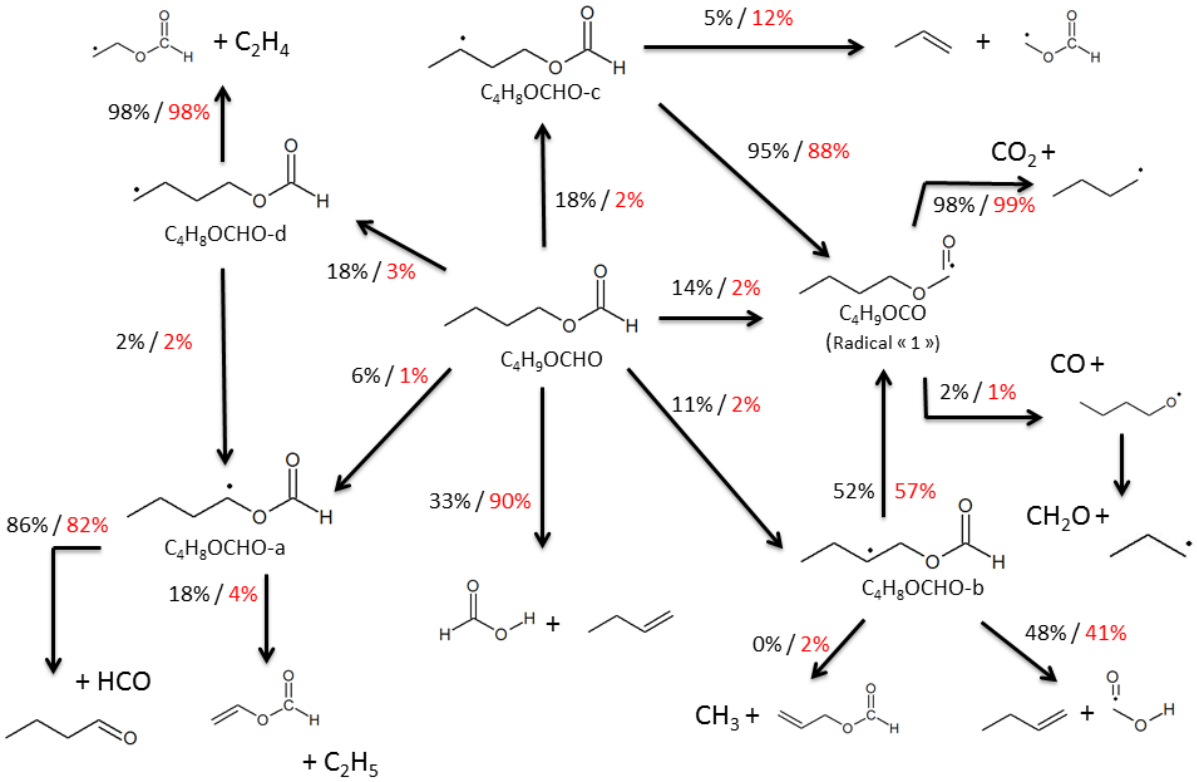



**Figure 7.29 : Analyse de voies réactionnelles obtenue avec le mécanisme développé ici à 850 K (noir) et à 1000 K (rouge) pour φ = 1, P = 10 atm et t = 0,7 s.**

### *7.2.2.3. Comparaison avec un mélange HCOOH/1-butène*

La Figure 7.30 présente une comparaison entre une simulation de l'oxydation du formiate de butyle pur (en bleu) et celle d'un mélange de 900 ppm d'acide formique et de 900 ppm de 1-butène, dans les conditions de cette étude. On peut voir que la simulation avec le mélange est en excellent accord avec les données expérimentales du formiate de butyle à partir de 900 K, ce qui prouve qu'à haute température, le formiate de butyle est consommé majoritairement par décomposition moléculaire et se comporte comme un mélange d'acide formique et de 1-butène.

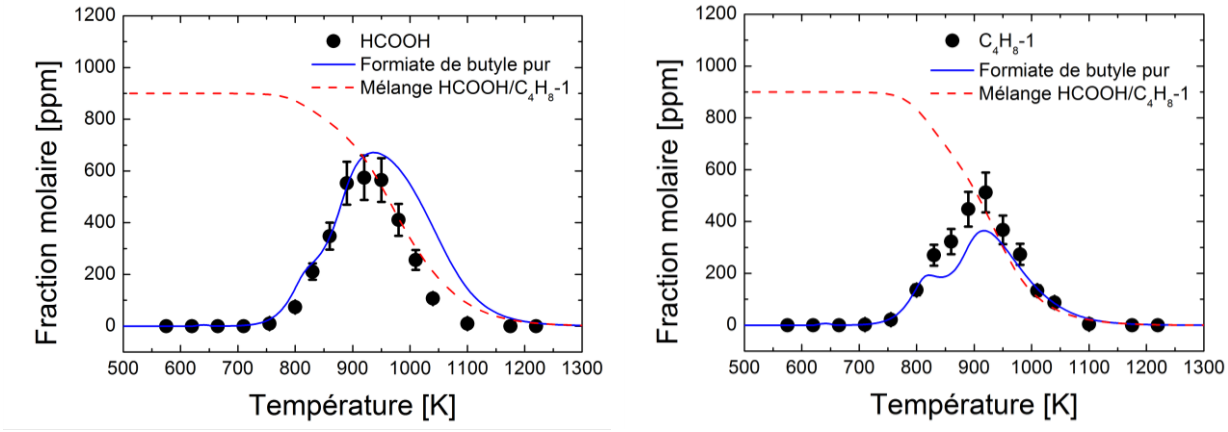
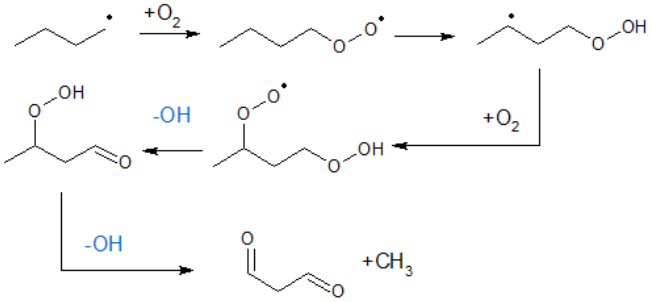



**Figure 7.30 : Comparaison entre une simulation réalisée pour un mélange d'acide formique (900 ppm) et de 1-butène (900 ppm) et une simulation réalisée avec le formiate de butyle pur (900 ppm).**

### *7.2.2.4. Réactivité de basse température*

Le modèle présenté ici permet de reproduire la réactivité de basse température qui a été observée lors des expériences, alors que toutes les réactions de basse température du formiate de butyle ont été supprimées. Une analyse de voies réactionnelles montre que la formation du radical hydroxyle est en fait soutenue par la chimie de basse température du radical butyle via la chaîne de réactions suivante :



Les réactions de basse température du formiate de butyle ne sont donc pas déterminantes pour simuler les données obtenues dans les conditions expérimentales étudiées lors de ce travail de thèse. La chimie de basse température du radical butyle est par contre très importante.

### 7.3. Conclusions

Nous avons présenté les résultats obtenus lors de l'étude de l'oxydation du dibutyl-éther et du formiate de butyle. Une première partie axée sur les calculs de chimie théorique a permis de montrer que la fonction éther impacte fortement l'énergie des liaisons C-H au voisinage de celle-ci. Le même effet est observé dans le cas du butanol, qui présente des similitudes structurales importantes avec le DBE. Par contre le groupement formiate n'a pas un impact fort sur la structure du formiate de butyle. Les énergies des liaisons C-H calculées par la méthode G3B3 sont en effet très proches des énergies observées dans le cas des alcanes, comme le montre l'exemple du pentane qui a été traité.

Les deux carburants dont ce chapitre fait l'objet peuvent tout deux subir une réaction de décomposition moléculaire. Celle-ci n'est pas très importante dans le cas du dibutyl-éther car sa constante de vitesse est faible, mais elle joue un rôle majeur dans le cas du formiate de butyle. Cette réaction consiste en un transfert d'hydrogène et une coupure de liaison C-O concertée. Elle a déjà été étudiée dans le cas des esters et sa contribution pour la consommation du carburant est plus importante que les voies d'oxydation sur une grande partie du domaine de températures étudié lors de ce travail.

Les simulations montrent ainsi que le formiate de butyle se comporte comme un mélange d'acide formique et de 1-butène lorsque la température est suffisamment élevée (vers 900 K). Il a donc été nécessaire de développer un mécanisme pour l'acide formique.

Une faible NTC a également été observée dans le cas du formiate de butyle. Elle peut être attribuée à la chimie de basse température du radical butyle, qui se forme par décomposition du formiate de butyle. La chimie de basse température du DBE est beaucoup plus importante. A haute pression, elle est constituée de différents régimes qui illustrent la complexité des phénomènes mis en jeu. Ces différents régimes ont été expliqués à l'aide d'analyses de voies réactionnelles menées à partir du modèle. Les données expérimentales à 10 atm n'ont pas permis de valider le mécanisme à haute température, car celle-ci n'est découplée de la chimie de basse température qu'aux températures extrêmes de cette étude pour lesquelles la plupart des intermédiaires sont déjà consommés. Les données à pression

atmosphériques ont cependant permis de découpler le régime de basse température du régime de haute température. Le mécanisme a ainsi pu être validé pour ce régime. Une analyse de flux a permis de montrer l'importance du radical « a » dans le schéma cinétique d'oxydation du DBE. Le mécanisme a enfin été validé sur des données de la littérature.

Ce chapitre a donc permis de mettre en évidence l'importance des réactions moléculaires dans le cas de structures présentant un groupement formiate (ou ester). Il a également permis de montrer la complexité de la chimie de basse température des éthers à chaîne longue. Ces informations seront utiles pour l'étude d'autres carburants issus de la biomasse présentant ces groupements fonctionnels.

# 8. Le lévulinate de méthyle

8.1. Etude théorique ..... 195
*8.1.1. Structure et énergies de liaisons ..... 195*
*8.1.2. Calcul des constantes de vitesse clés ..... 197*
8.1.2.1. Réactions moléculaires ..... 197
8.1.2.2. Décomposition de l'α-angelica lactone ..... 199
8.1.2.3. Métathèses par le radical OH ..... 199
8.1.2.4. Métathèses par le radical $CH_3$ ..... 201
8.1.2.5. Décomposition des radicaux primaires ..... 203
*8.1.3. Construction du mécanisme ..... 204*
8.2. Etude expérimentale ..... 205
*8.2.1. Etude en réacteur parfaitement agité ..... 205*
*8.2.2. Analyse des voies réactionnelles ..... 210*
*8.2.3. Discussion : les fonctions oxygénées ..... 211*
8.3. Conclusion ..... 211

L'oxydation du lévulinate de méthyle en réacteur parfaitement agité est présenté dans ce chapitre. Cette espèce est le carburant le plus complexe abordé lors de ce travail de thèse. La première moitié de ce chapitre détaille les résultats obtenus par des approches de chimie théorique (énergies de liaison et constantes de vitesse d'intérêt), tandis que la deuxième moitié traite de l'étude expérimentale en réacteur parfaitement agité et des performances du modèle qui a été développé. Ce chapitre permet aussi de discuter de l'influence de deux groupements oxygénés présents dans une molécule sur la réactivité du carburant.

## 8.1. Etude théorique

### 8.1.1. Structure et énergies de liaisons

La structure du lévulinate de méthyle est illustrée sur la Figure 8.1. On peut observer que les deux groupements oxygénés rendent la géométrie complexe en induisant une torsion sur la chaine. La nomenclature employée ici est calquée sur celle employée par Dayma et al. [213] pour l'octanoate de méthyle. Le carburant est appelé mpe4*o : mpe signifie methyl-pentanoate, et 4*o signifie qu'une double liaison avec un atome d'oxygène est présente sur l'atome de carbone numéro 4. Le carbone du groupement ester est noté « 1 » et le dernier atome de carbone de la chaîne est noté « 5 ». Le carbone primaire de l'autre côté de la fonction ester est noté « m ». La structure du lévulinate de méthyle est à mi-chemin entre celle de la butanone et du pentanoate de méthyle et une

comparaison entre les énergies des liaisons C-H de ces trois structures a été menée avec la méthode G3B3 et des données de la littérature. (Figure 8.2).

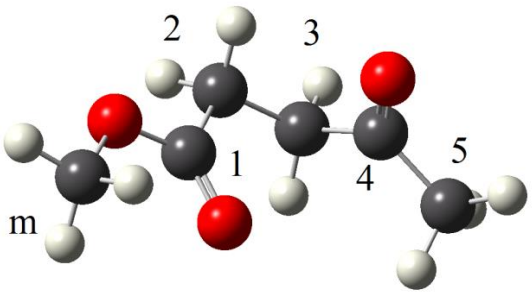



**Figure 8.1 : Structure du lévulinate de méthyle.**

Les liaisons C-H sur le carbone « m » sont très proches de ce qui peut être observé dans le cas de du pentanoate de méthyle. Les énergies dans le cas du carbone primaire au voisinage de la fonction cétone (carbone « 5 ») sont également très similaires à celles de la butanone (environ 96 kcal.mol$^{-1}$).

Dans le cas du pentanoate de méthyle, seul le site « 2 » est impacté par le groupement ester : ses énergies de liaison sont de l'ordre de 94 kcal.mol$^{-1}$, ce qui est 5 kcal.mol$^{-1}$ plus faible que dans le cas d'un carbone secondaire pour les alcanes. Les énergies de liaison C-H des autres sites ne sont pas impactées par la fonction oxygénée. Ces énergies de liaisons plus faibles sur le carbone « 2 » sont également observables dans le cas du lévulinate de méthyle mais dans des proportions moins importantes (96,5 kcal.mol$^{-1}$).

Le carbone secondaire de la butanone subit l'influence du groupement carbonyle : les liaisons C-H sont bien plus faibles que dans le cas d'une chaîne non oxygénée (91 kcal.mol$^{-1}$). Cette influence du groupement carbonyle, qui a été discutée précédemment, est également visible dans le cas du lévulinate de méthyle, mais avec un impact plus faible. Les énergies des liaisons C-H sur le carbone « 3 » sont ainsi de 94 kcal.mol$^{-1}$.

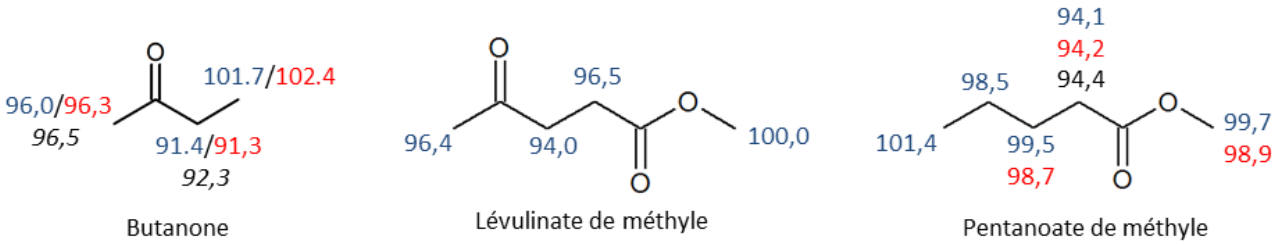



**Figure 8.2 : Energies des liaisons C-H pour la butanone, le lévulinate de méthyle et le pentanoate de méthyle (kcal.mol$^{-1}$). Valeurs en noir : Luo (expérimental), valeurs en bleu : G3B3 (ce travail) et valeurs en rouge : CBS-QB3 ce travail (butanone) et El Nahas et al. [197] (pentanoate de méthyle).**

La présence des deux fonctions oxygénées au sein de la structure réduit donc leur impact respectif sur les énergies de liaison. Il convient ainsi de prendre en compte cet effet lors de l'estimation de constantes de vitesse par analogie entre ces trois carburants.

### 8.1.2. Calcul des constantes de vitesse clés

#### *8.1.2.1. Réactions moléculaires*

La présence de groupements oxygénés, et notamment du groupement ester, favorise les réactions moléculaires. Les esters peuvent facilement se décomposer par transfert d'un atome d'hydrogène pour produire un acide et une espèce insaturée, comme évoqué dans le chapitre 7 sur le formiate de butyle. Ce type de réaction ne peut pas avoir lieu ici car une chaîne carbonée est nécessaire à côté du groupement ester, alors que le lévulinate de méthyle ne dispose que d'un unique carbone.

D'autres pistes pour la décomposition par réaction moléculaire du lévulinate de méthyle ont donc été explorées par des méthodes de chimie théorique et une réaction similaire à celle des esters a pu être identifiée. Elle fait intervenir un état de transition complexe illustré par la Figure 8.3.

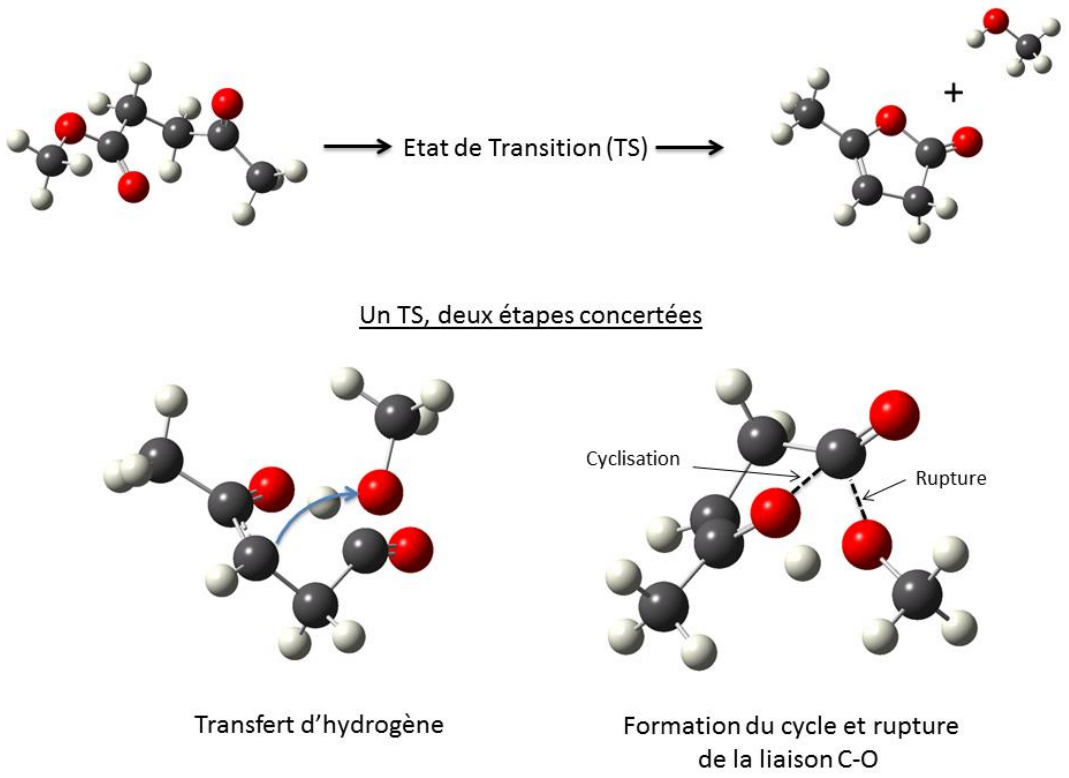
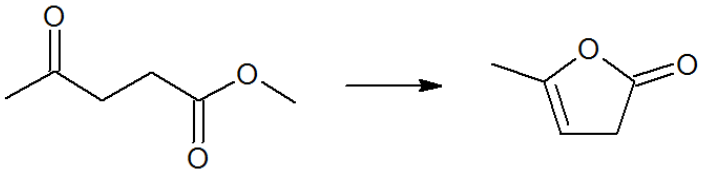



**Figure 8.3 : Structure de l'état de transition de la réaction moléculaire produisant le méthanol et la 5-méthyl-2(3H)-furanone à partir du lévulinate de méthyle.**

La géométrie du lévulinate de méthyle place les deux groupements carbonyles dans une position favorable aux interactions. L'oxygène du groupement cétone peut donc se lier au carbone du groupe ester, ce qui déclenche une rupture de la liaison C-O du groupement ester et libère $CH_3O$. Ce radical capte un hydrogène du carbone « 3 » pour former le méthanol et une insaturation sur le cycle. Ces deux étapes ont lieu simultanément, de façon concertée et permettent de convertir le lévulinate de méthyle en deux produits stables : le méthanol et l'α-angelica lactone, ou 5-méthyl-2(3H)-furanone :



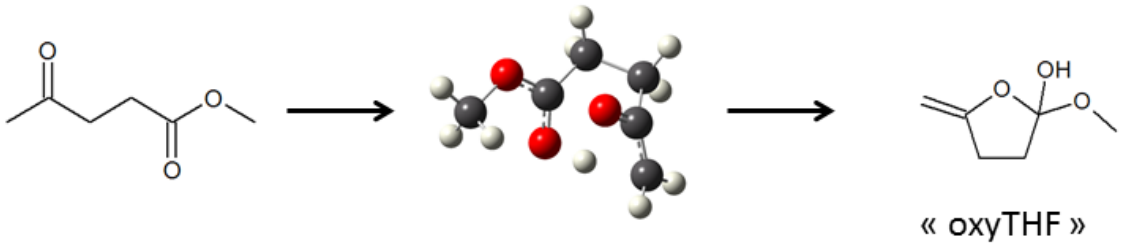

(VIII.1.)

La constante de vitesse haute pression pour cette réaction calculée avec la méthode G3//MP2/aug-cc-pVDZ peut s'exprimer sous la forme :

$$k_{8.1} = 2{,}860 \times 10^{09}(s^{-1}) \times T^{0{,}83} \times exp\left(\frac{-54430(cal.mol^{-1})}{RT}\right)$$

Cette réaction est beaucoup plus lente que celle observée dans le cas des esters (et du formiate de butyle également). Sa constante de vitesse est en effet 100 fois plus faible à 1500 K et presque 200 fois à 1000 K. Sa faible barrière d'activation peut cependant lui permettre de jouer un rôle important, ce que des expériences en réacteur parfaitement agité permettront de tester.

Une seconde réaction a également été identifiée et fait intervenir une autre interaction entre les deux groupements oxygénés de la structure. Elle consiste en un transfert d'hydrogène à partir du carbone « m » vers l'atome d'oxygène impliqué dans la double liaison C=O du groupement ester. Ce transfert s'accompagne d'une cyclisation et de la formation d'une double liaison C=C pour donner le 2-méthylène-5-méthoxy-5-hydroxy-tétrahydrofurane, qui sera surnommé « oxyTHF » par commodité :



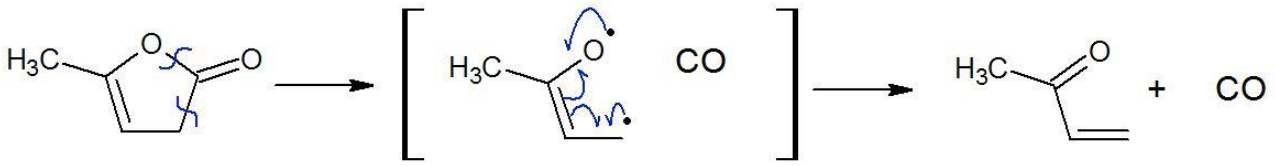

(VIII.2.)

La constante de vitesse pour cette réaction est comparable à la constante associée à la réaction moléculaire produisant l'α-angelica lactone pour des températures inférieures à 1000 K. Elle est cependant plus faible à haute température, d'un facteur 10 à 2000 K. L'expression d'Arrhenius pour la constante de vitesse haute pression pour cette réaction calculée avec la méthode G3B3 est la suivante :

$$k_{8.2} = 6{,}595 \times 10^{08}(s^{-1}) \times T^{0{,}55} \times exp\left(\frac{-49636(cal.mol^{-1})}{RT}\right)$$

*8.1.2.2. Décomposition de l'α-angelica lactone*

L'α-angelica lactone est susceptible de subir une réaction de décomposition moléculaire du même type que celle de la cyclopentanone. Il s'agit d'une ouverture de cycle qui libère CO :




La présence d'une double liaison à l'opposé du groupement CO qui est éliminé permet une réorganisation par transfert d'électrons dont résulte la formation de deux double liaisons. La constante de vitesse pour cette réaction a été calculée avec la méthode G3B3 et la théorie de l'état de transition. L'expression d'Arrhenius suivante a été obtenue :

$$k_{8.3} = 2{,}720 \times 10^{12}(s^{-1}) \times T^{0{,}71} \times exp\left(\frac{-50331(cal.mol^{-1})}{RT}\right)$$

Cette réaction est beaucoup plus rapide que dans le cas de la cyclopentanone : 5 ordres de grandeur séparent les deux constantes à 1000 K. L'écart se réduit à mesure que la température augmente et seulement un facteur 2 est observé à 2000 K. Dans le cas de la cyclopentanone, il est nécessaire de rompre trois liaisons (pour former deux molécules d'éthylène et CO), tandis que seulement deux ruptures sont nécessaires dans le cas de la lactone. Ces deux ruptures sont concertées avec une réorganisation de la structure, ce qui rend la réaction beaucoup plus favorable que dans le cas de la cétone.

*8.1.2.3. Métathèses par le radical OH*

La Figure 8.4 illustre la surface d'énergie potentielle pour les métathèses par OH sur le lévulinate de méthyle. Deux complexes différents ont pu être observés grâce à des IRC (Intrinsic Reaction Coordinates) : le premier est commun aux arrachements sur les atomes de carbone « 2 » et

« 3 », tandis que le second concerne l'arrachement en position « m ». Les barrières d'arrachement sur les différents sites sont très proches (1,0 à 1,3 kcal.mol$^{-1}$), à l'exception de l'arrachement en position « 5 » dont la barrière est presque trois fois plus élevée. Il est intéressant de remarquer que trois des quatre radicaux formés suite à un arrachement d'hydrogène sont stabilisés par résonnance, ce qui n'est pas favorable à la réactivité. Le radical le plus stable est le radical « 3 ». Le Tableau 8-1 récapitule les paramètres d'Arrhenius obtenus pour chacun des quatre chemins réactionnels.

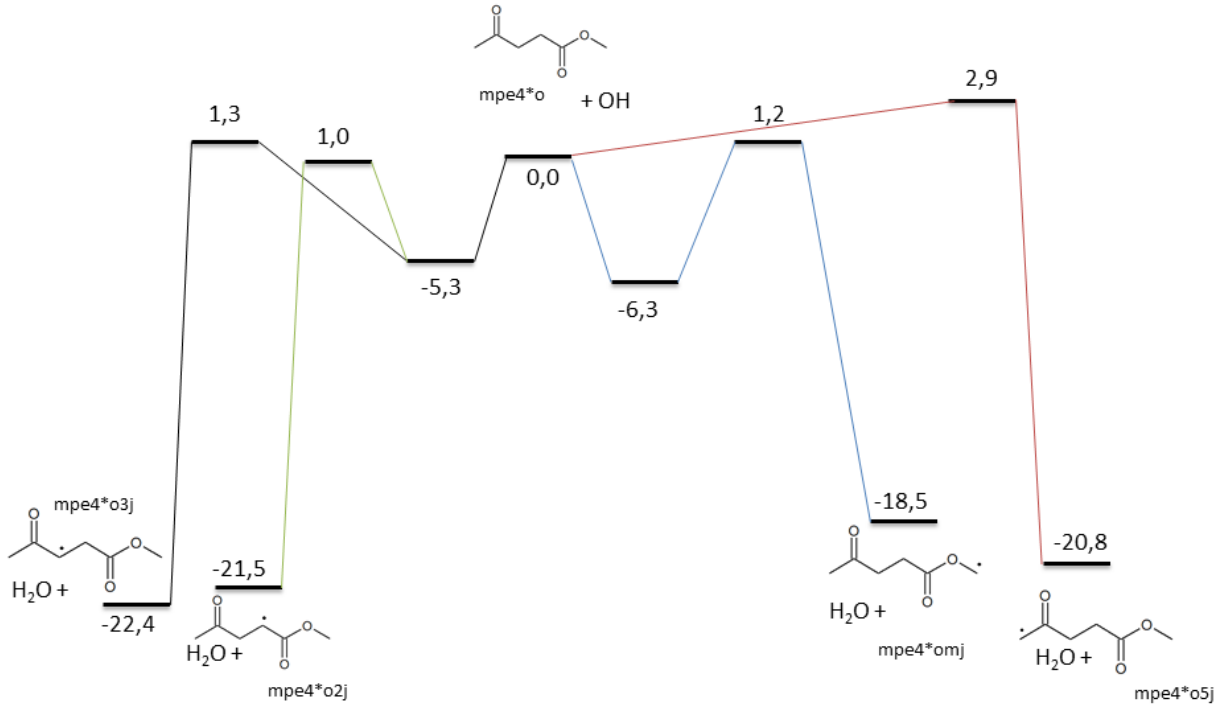



**Figure 8.4 : Surface d'énergie potentielle pour les réactions de métathèses par OH sur le lévulinate de méthyle avec la méthode G3//MP2/aug-cc-pVDZ. ($E_0$ en kcal.mol$^{-1}$)**

**Tableau 8-1 : Paramètres d'Arrhenius pour les réactions d'arrachement d'hydrogène par OH sur le lévulinate de méthyle (A : cm$^3$.mol$^{-1}$.s$^{-1}$, Ea : cal.mol$^{-1}$).**

| Réaction | A | n | Ea |
|---|---|---|---|
| mpe4*o + OH ⇌ mpe4*omj + $H_2O$ | $3{,}500\times10^{00}$ | 3,790 | -1770 |
| mpe4*o + OH ⇌ mpe4*o2j + $H_2O$ | $2{,}870\times10^{02}$ | 3,060 | -2320 |
| mpe4*o + OH ⇌ mpe4*o3j + $H_2O$ | $3{,}250\times10^{03}$ | 2,890 | -1500 |
| mpe4*o + OH ⇌ mpe4*o5j + $H_2O$ | $4{,}060\times10^{03}$ | 2,840 | 65 |

Une analyse des rapports de branchement montre que la réaction qui produit le radical « 3j » est la plus rapide (Figure 8.5). Sa contribution est supérieure à 35% sur l'ensemble du domaine de température étudié (500 – 1300 K). La contribution de la voie réactionnelle produisant le radical « 5j » est la plus faible, à cause de sa barrière plus élevée. Elle est comprise entre 9% à 500 K et 18% à 1300 K. L'importance relative des deux autres voies n'est pas monotone : la formation du radical « mj » représente un peu moins de 20% à 500 K, tandis que la formation du radical « 2j » est légèrement inférieure à 30% à la même température. La tendance s'inverse à partir de 800 K, où la formation du radical « mj » devient majoritaire, pour atteindre 29% du flux total à 1300K.

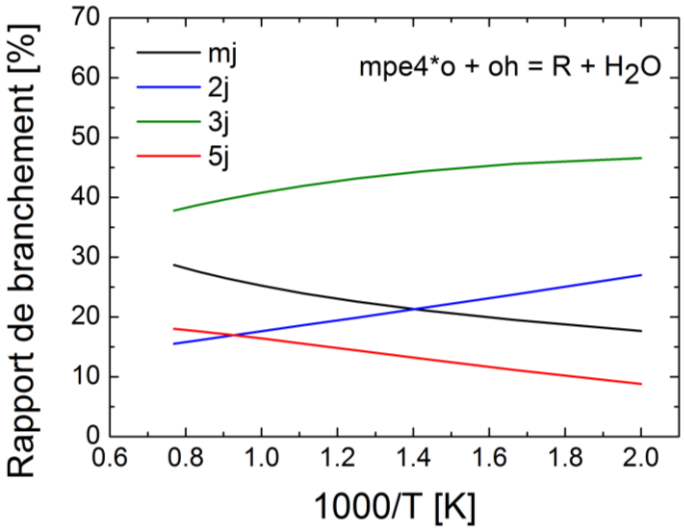



**Figure 8.5 : Rapports de branchement des réactions de métathèses par OH sur le lévulinate de méthyle.**

### *8.1.2.4. Métathèses par le radical $CH_3$*

Les constantes de vitesse pour les réactions de métathèse par le radical méthyle sur le lévulinate de méthyle ont été calculées de la même façon que dans le cas du radical hydroxyle. Les résultats sont illustrés sur la Figure 8.6 et les arrachements les plus favorables correspondent aux carbones secondaires. Les constantes de vitesse pour ces deux arrachements (« 2 » et « 3 ») sont très similaires. On peut également remarquer qu'elles sont très proches de la constante calculée avec la même méthodologie dans le cas du carbone secondaire de la butanone. Les analogies qui auraient pu être utilisées en première approche entre les deux structures sont donc valides dans le cas présent.

La Figure 8.6 présente les résultats obtenus pour des arrachements sur les deux atomes de carbone primaires du lévulinate de méthyle. La constante pour le carbone « m » (trait bleu) est

beaucoup plus faible que les estimations utilisées dans le cas du butanoate de méthyle (pointillés noirs) [213] pour des températures inférieures à 700 K. Un facteur 3 est observé entre les deux constantes à cette même température et l'écart diminue à mesure que la température augmente. La constante de vitesse calculée lors de ce travail pour un arrachement sur le carbone primaire au voisinage du carbonyle dans le cas de la butanone est très proche des mesures de Sato et Hidaka [38] pour l'acétone. Ces deux constantes sont cependant plus élevées que la constante obtenue dans le cas du carbone « 5 » du lévulinate de méthyle. Cette dernière constante est par exemple 1,8 fois plus faible que celle pour l'acétone à 1000 K et 3,2 fois plus faible que celle pour la butanone à la même température. Des interactions entre le radical méthyle et la double liaison C=O du groupement ester, qui est orientée vers le groupement cétone pourraient être responsables de cette constante de vitesse plus faible. Les paramètres d'Arrhenius pour les différentes constantes de vitesse évoquées dans cette partie sont résumés dans le Tableau 8-2.

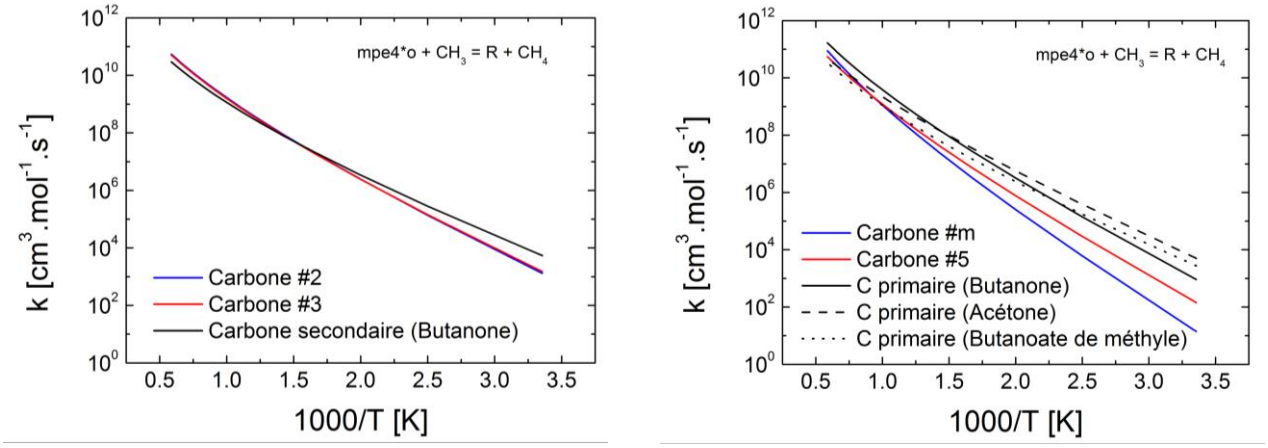



**Figure 8.6 : Constantes de vitesse pour les réactions d'arrachement d'hydrogène par le radical méthyle sur le lévulinate de méthyle. Comparaison avec la butanone pour les carbones secondaires (gauche) et avec la butanone, l'acétone [38] et le butanoate de méthyle [213] pour le cas des carbones primaires (droite).**

**Tableau 8-2 : Paramètres d'Arrhenius pour les constantes de vitesse totales d'arrachement d'hydrogène par le radical méthyle sur le lévulinate de méthyle (A : $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$, Ea : $cal.mol^{-1}$).**

| Réaction | A | n | Ea |
|---|---|---|---|
| mpe4*o + $CH_3$ ⇌ mpe4*omj + $CH_4$ | $2.390\times10^{00}$ | 3,730 | 11535 |
| mpe4*o + $CH_3$ ⇌ mpe4*o2j + $CH_4$ | $5,460\times10^{01}$ | 3,130 | 8680 |
| mpe4*o + $CH_3$ ⇌ mpe4*o3j + $CH_4$ | $1,410\times10^{01}$ | 3,290 | 8330 |
| mpe4*o + $CH_3$ ⇌ mpe4*o5j + $CH_4$ | $3,520\times10^{01}$ | 3,250 | 10100 |

### *8.1.2.5. Décomposition des radicaux primaires*

La Figure 8.7 illustre la surface d'énergie potentielle des radicaux du lévulinate de méthyle. Le radical « 3j » est le plus stable, et c'est aussi celui dont la constante de vitesse de formation par métathèse avec OH est la plus élevée. Sa décomposition la plus favorable d'un point de vue énergétique passe par la formation de la méthyl-vinyle-cétone et $CH_3OCO$, avec une barrière de 35,8 kcal.mol$^{-1}$. Il peut également être consommé par isomérisation pour donner le radical « mj », avec une barrière de 26 kcal.mol$^{-1}$.

Le radical « mj » peut également s'isomériser vers le radical « 2j » avec une barrière de 28,7 kcal.mol$^{-1}$ ou former du formaldéhyde et le radical $CH_3COCH_2CH_2CO$ avec une barrière plus élevée de 6,1 kcal.mol$^{-1}$. Le radical « 2j » possède la barrière la plus faible en ce qui concerne les β-scissions. Il peut en effet se décomposer en 2-propenoate de méthyle (« mp2d ») avec une barrière de seulement 23,9 kcal.mol$^{-1}$. La β-scission alternative est beaucoup moins favorable et nécessite l'apport de 50,4 kcal.mol$^{-1}$ pour pouvoir avoir lieu. Enfin, le radical « 5j » peut se décomposer en formant le cétène et un radical portant la fonction ester avec une barrière de 36,9 kcal.mol$^{-1}$.

Il ressort de cette surface d'énergie potentielle que la MVK et le 2-propenoate de méthyle seront probablement des intermédiaires majeurs observés lors de l'oxydation du lévulinate de méthyle. Les paramètres d'Arrhenius pour les constantes de vitesse de chaque processus évoqué ici sont résumés dans le Tableau 8-3.

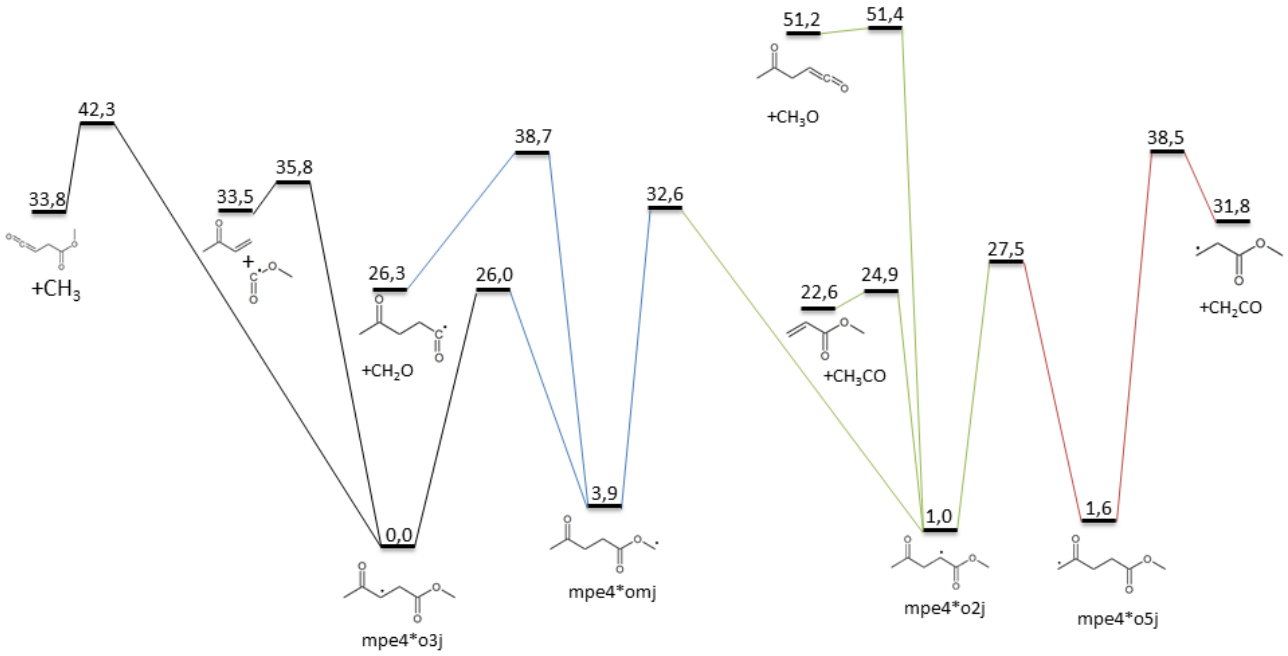



**Figure 8.7 : Surface d'énergie potentielle des radicaux du lévulinate de méthyle au niveau de théorie G3//MP2/aug-cc-pVDZ. ($E_0$ en kcal.mol$^{-1}$)**

**Tableau 8-3 : Paramètres d'Arrhenius pour les constantes de vitesse des réactions de décomposition des radicaux du lévulinate de méthyle (A : $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$, Ea : $cal.mol^{-1}$).**

| Réaction | A | n | Ea |
|---|---|---|---|
| β-scissions | | | |
| mpe4*omj ⇌ $CH_2O + CH_3COCH_2CH_2CO$ | $1{,}140\times10^{13}$ | -0,120 | 34942 |
| mpe4*o2j ⇌ $CH_3CO + CH_3OCOCHCH_2$ | $6{,}780\times10^{12}$ | 0,220 | 23773 |
| mpe4*o2j ⇌ $CH_3O + CH_3COCH_2CHCO$ | $8{,}450\times10^{11}$ | 0,510 | 48622 |
| mpe4*o3j ⇌ $C_2H_3COCH_3 + CH_3OCO$ | $4{,}290\times10^{12}$ | 0,300 | 35446 |
| mpe4*o3j ⇌ $CH_3 + CH_3OCOCH_2CHCO$ | $8{,}150\times10^{12}$ | 0,300 | 41507 |
| mpe4*o5j ⇌ $CH_2CO + CH_3OCOCH_2CH_2$ | $3{,}500\times10^{11}$ | 0,580 | 35205 |
| Isomérisations | | | |
| mpe4*omj ⇌ mpe4*o3j | $1{,}750\times10^{11}$ | 0,170 | 20043 |
| mpe4*omj ⇌ mpe4*o2j | $2{,}560\times10^{11}$ | 0,290 | 26130 |
| mpe4*o5j ⇌ mpe4*o2j | $4{,}390\times10^{10}$ | 0,580 | 22313 |

### 8.1.3. Construction du mécanisme

La base $C_0$-$C_4$ utilisée ici est la même que celle employée pour les autres carburants étudiés dans le cadre de cette thèse. La décomposition du lévulinate de méthyle produit des espèces radicalaires qui sont également rencontrées dans le cas des esters méthyliques. Les sous-mécanismes du butanoate de méthyle, du propanoate de méthyle, de l'éthanoate d'éthyle et du formiate de méthyle de Dayma et al. [213] ont donc été ajoutés à la base. Le mécanisme de la butanone détaillé dans le chapitre 6 a enfin été inclus pour prendre en charge la méthyl-vinyle-cétone, qui est attendue en grande quantité.

Pour les constantes de vitesse des réactions de ruptures homolytiques des liaisons C-C et C-O du carburant, une expression d'Arrhenius simple est utilisée : le facteur pré-exponentiel est fixé à $1\times10^{16}$ et l'énergie d'activation est égale à l'énergie de la liaison. Une approche similaire a été utilisée pour les liaisons C-H, avec un facteur pré-exponentiel de $5\times10^{15}$. Les réactions moléculaires évoquées dans la partie 8.1.2.1. de ce manuscrit ont également été prises en compte et la décomposition de l' « oxyTHF » est traitée par des analogies.

Les constantes de vitesse pour les réactions de métathèse par OH et $CH_3$ sur le carburant sont issues des calculs présentés dans les parties 8.1.2.3 et 8.1.2.4. de ce manuscrit. Les arrachements d'hydrogène par $O_2$, H, $HO_2$, O, $CH_3O$, $CH_3O_2$, $C_2H_3$ et $C_2H_5$ sont également considérés par analogies. Pour les atomes de carbone « 3 » et « 5 », les constantes de vitesse de la butanone sont utilisées. L'énergie d'activation des réactions d'arrachement pour le carbone « 3 » ont été augmentées de 2,5 $kcal.mol^{-1}$ pour tenir compte des différences entre les énergies de liaison

de la butanone et du lévulinate de méthyle. Les constantes de vitesse du butanoate de méthyle sont utilisées pour les atomes de carbone « m » et « 2 » avec une correction de 2 kcal.mol$^{-1}$ sur l'énergie d'activation, également pour tenir compte des différences entre les énergies de liaison.

Enfin, les constantes de vitesse des réactions de décomposition des radicaux primaires du carburant (isomérisations et β-scissions) sont celles qui ont été discutées dans la partie 8.1.2.4 de ce manuscrit.

## 8.2. Etude expérimentale

### 8.2.1. Etude en réacteur parfaitement agité

Les expériences ont été menées à pression atmosphérique et pour trois richesses différentes (0,5, 1 et 2), avec un temps de passage de 0,07s et une fraction molaire initiale en carburant constante (1000 ppm). Les résultats obtenus sont présentés sur les Figures VIII.7, VIII.8 et VIII.9. Quelle que soit la richesse, la consommation du carburant augmente de façon très progressive et s'étale sur plus de 200 K. La consommation de l'oxygène est très faible pour des températures inférieures à 1100 K, même en milieu riche, ce qui sous-entend une faible contribution des réactions d'oxydation.

Seize espèces ont pu être observées, pour la plupart des espèces oxygénées. Les carbonylés sont par exemple bien représentés, avec la présence de formaldéhyde, d'acétaldéhyde et de méthyle-vinyle cétone. D'importantes quantités de méthanol sont également mesurées et des traces d'α-angelica lactone ont pu être observées. Quelques pics de faible intensité sont restés non identifiés, et aucun n'a pu être attribué au 2-méthylène-5-méthoxy-5-hydroxy-tétrahydrofurane, car son spectre de masse n'est pas présent dans la base de données. La 5-méthylène-2(3H)-dihydrofuranone, un produit de décomposition de l' « oxyTHF » a cependant pu être observée à l'état de traces. Enfin, l'hydrogène et l'éthylène sont les intermédiaires non oxygénés les plus abondants, avec des fractions molaires maximales de respectivement 1100 et 800 ppm en milieu riche.

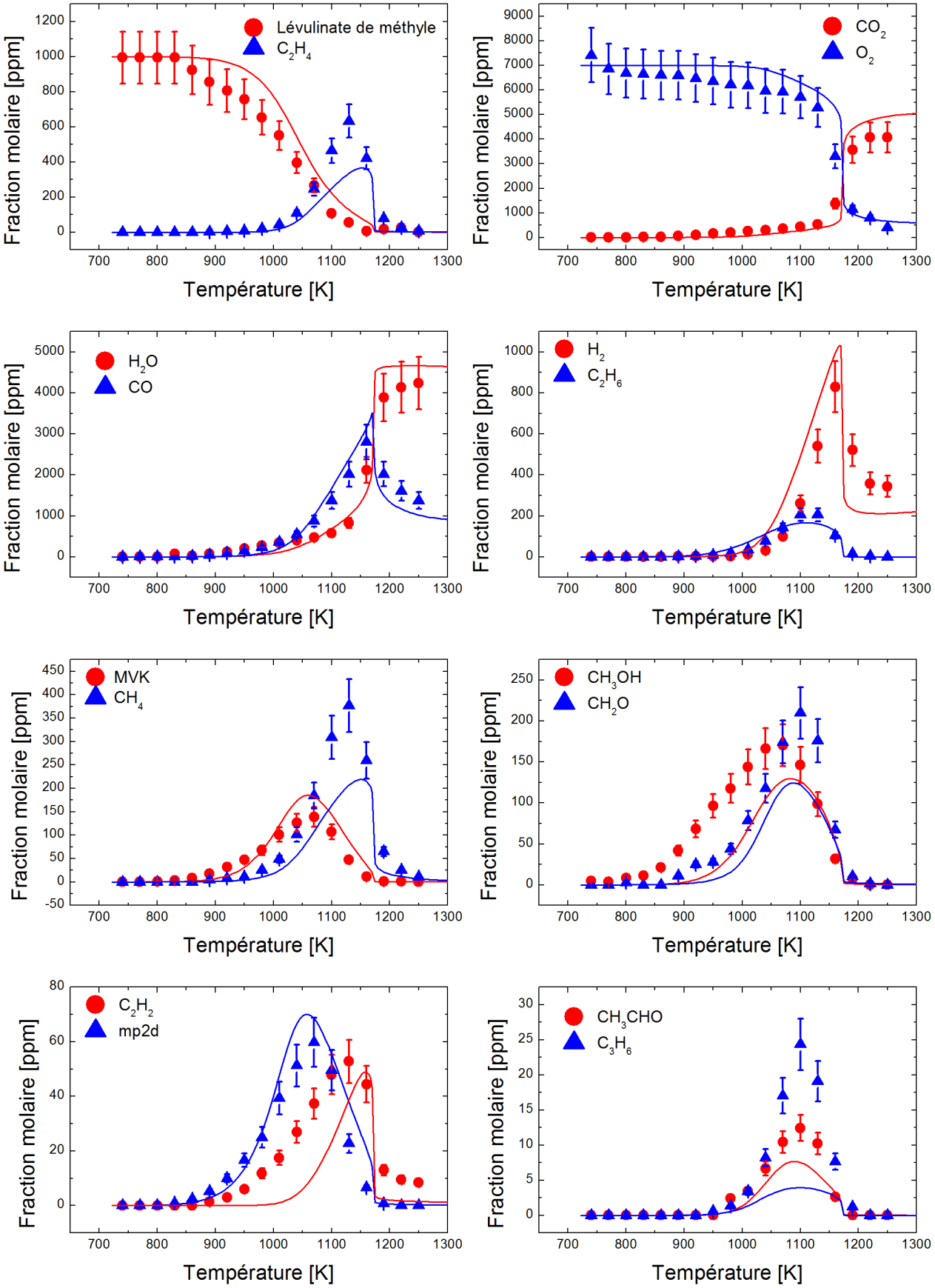



**Figure 8.8 : Résultats obtenus à la stoechiométrie (φ = 1) en réacteur parfaitement agité à 1 atm, τ = 0,07s et pour 1000 ppm de lévulinate de méthyle. Ligne : ce modèle.**

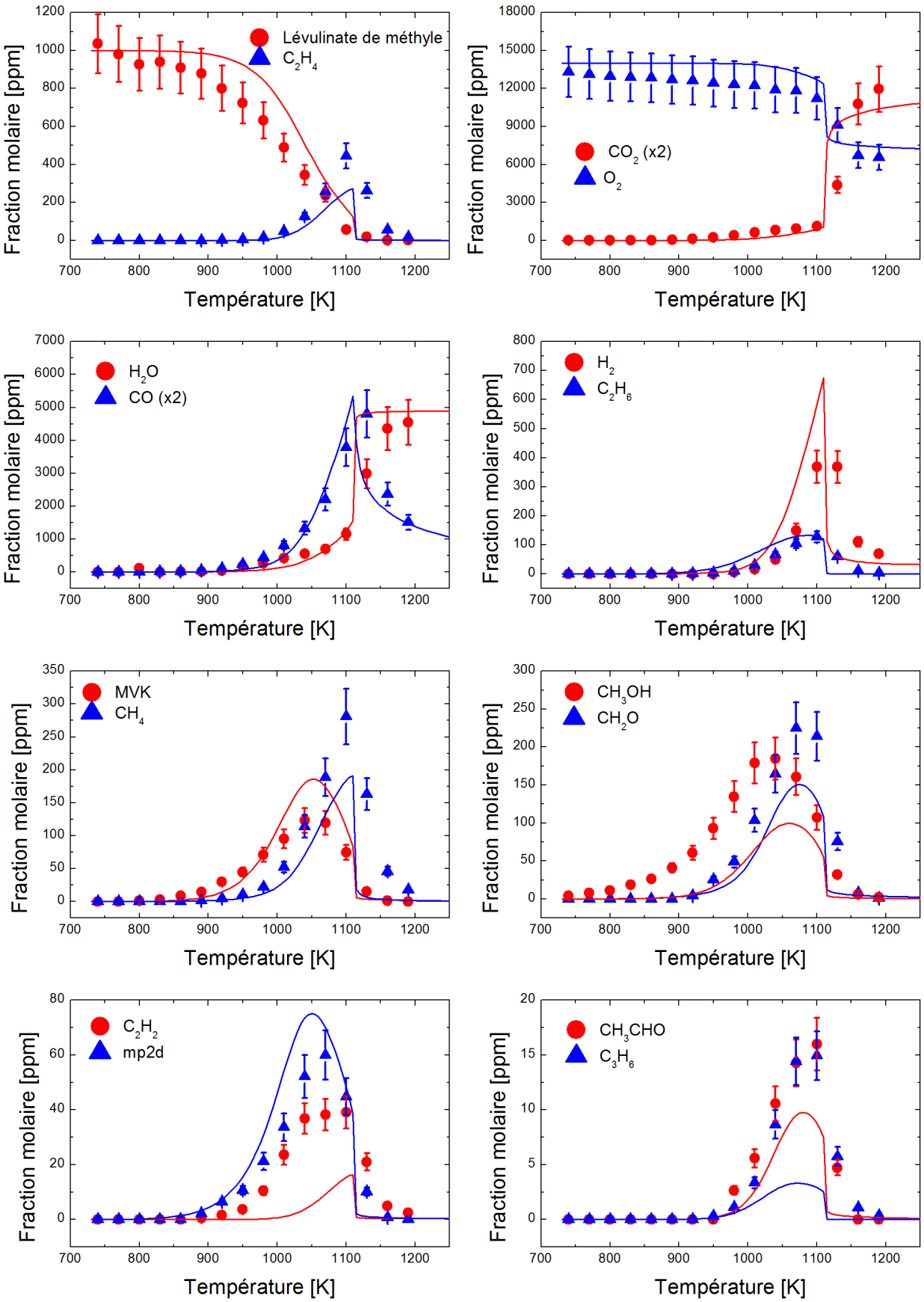



**Figure 8.9 : Résultats obtenus en milieu pauvre (φ = 0,5) en réacteur parfaitement agité à 1 atm, τ = 0,07s et pour 1000 ppm de lévulinate de méthyle. Ligne : ce modèle.**

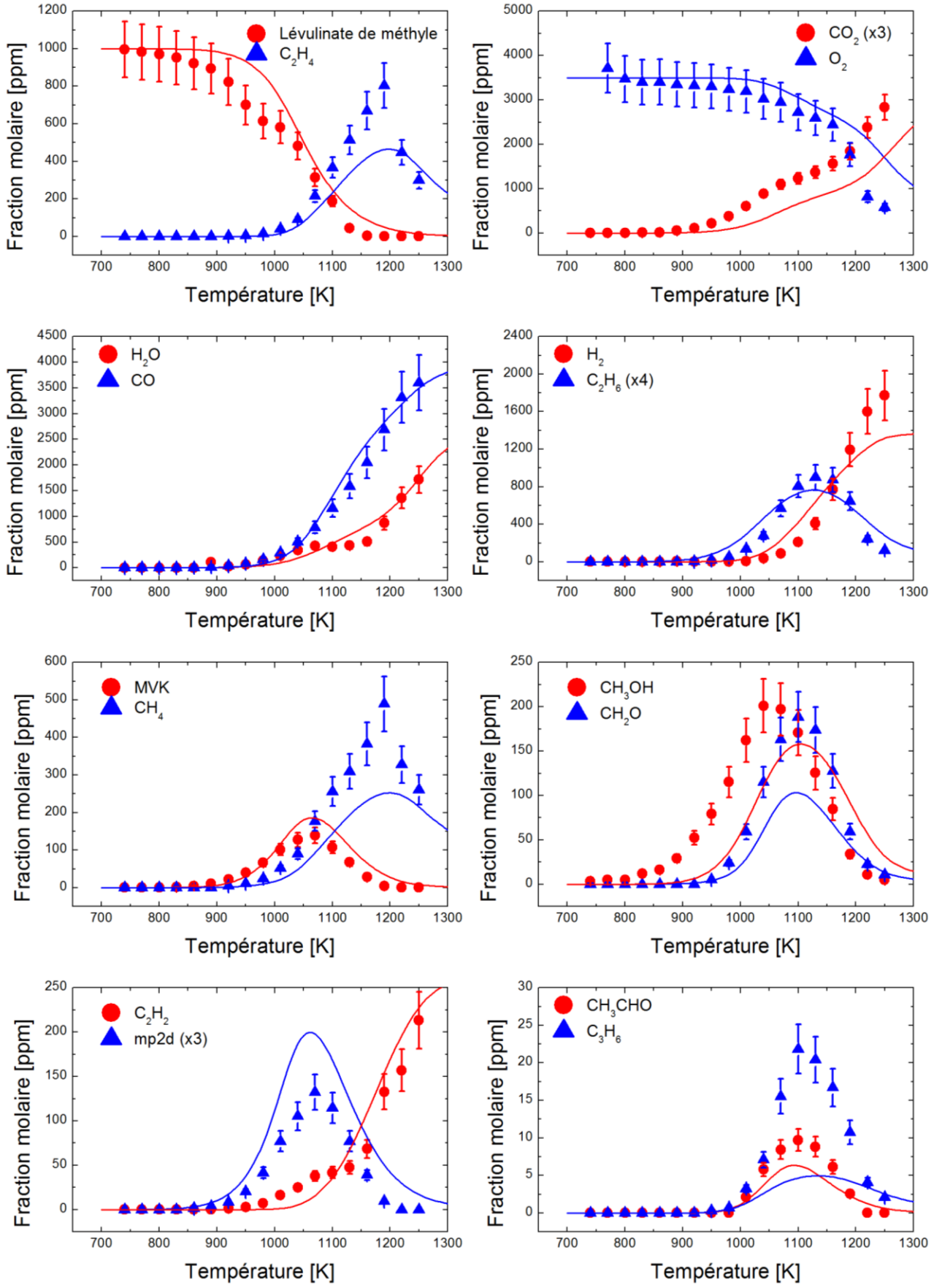
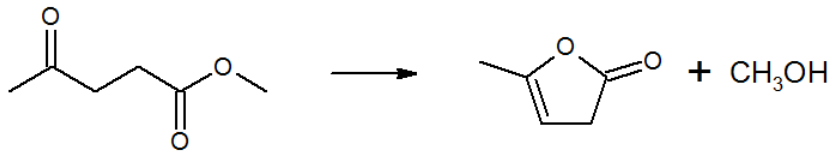



**Figure 8.10 : Résultats obtenus en milieu riche (φ = 2) en réacteur parfaitement agité à 1 atm, τ = 0,07s et pour 1000 ppm de lévulinate de méthyle. Ligne : ce modèle.**

Le carburant est consommé à la même vitesse quelle que soit la richesse, comme le montre la Figure 8.11. On peut aussi remarquer que la production de méthanol démarre en même temps que la consommation du carburant (vers 850 K) et dans les mêmes proportions pour les trois richesses étudiées lors de ce travail de thèse. Des différences sont ensuite observées vers 1000 K, lorsque la consommation du méthanol prend le pas sur sa formation. Ces observations indiquent que le carburant est principalement consommé par des réactions moléculaires et que certaines de ces réactions produisent du méthanol. C'est notamment le cas de la réaction discutée dans la partie 8.1.2.1 de ce manuscrit, qui produit également l'α-angelica lactone :



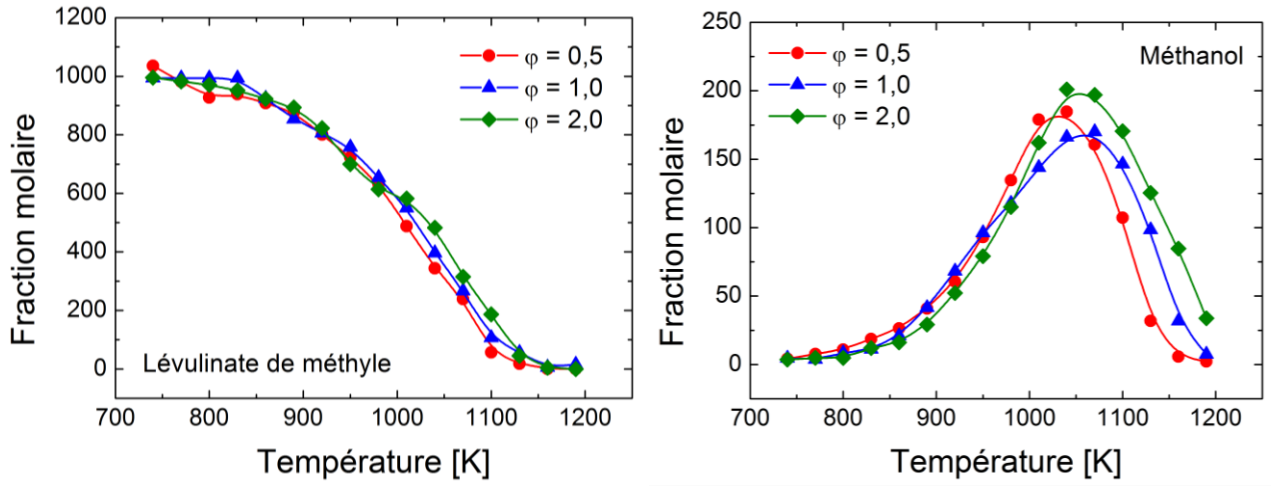




**Figure 8.11 : Profils du lévulinate de méthyle et du méthanol en fonction de la richesse lors de l'oxydation du lévulinate de méthyle en réacteur auto-agité par jets gazeux.**

Les performances du modèle sont globalement satisfaisantes. Les profils du carburant et de l'oxygène sont bien reproduits pour toutes les richesses, mais le modèle manque de réactivité, notamment en milieu riche entre 900 et 1000 K. Le monoxyde de carbone et l'eau sont également bien reproduits, mais des écarts peuvent être observés sur le dioxyde de carbone qui est notamment sous-estimé en milieu riche. Le méthanol est la seule espèce mesurée dont la production démarre avant 900 K. Le modèle n'est pas capable de reproduire cette production précoce. Le profil de concentration simulé de méthanol démarre en effet aux alentours de 900 K et sous-estime les données expérimentales. L'acétylène est bien reproduit en milieu riche, mais sous-estimé dans les autres conditions. Les profils des autres espèces sont globalement bien reproduits.

### 8.2.2. Analyse des voies réactionnelles

La Figure 8.12 illustre une analyse des voies réactionnelles pour l'oxydation du lévulinate de méthyle en réacteur parfaitement agité en milieu stœchiométrique et à 1000 K. Cette température correspond environ à une consommation en carburant de 50%. Cette figure permet de montrer l'importance des réactions moléculaires du carburant. Leur contribution s'élève en effet à 59% du flux total de consommation du lévulinate de méthyle. La contribution totale des réactions de métathèse sur les carbones au voisinage du groupement ester est de seulement 15%. Elle est plus importante dans le cas des carbones au voisinage du groupement cétone (26% au total).

Les réactions d'isomérisation des radicaux primaires sont essentielles ici : les deux radicaux « mj » et « 5j » sont entièrement consommés via ces processus et donnent de l'importance aux radicaux « 2j » et « 3j ». Le premier est consommé presque entièrement pour donner le propenoate de méthyle (mp2d), tandis que le second est majoritairement consommé par β-scission pour donner la méthyle-vinyle cétone et le radical $CH_3OCO$.

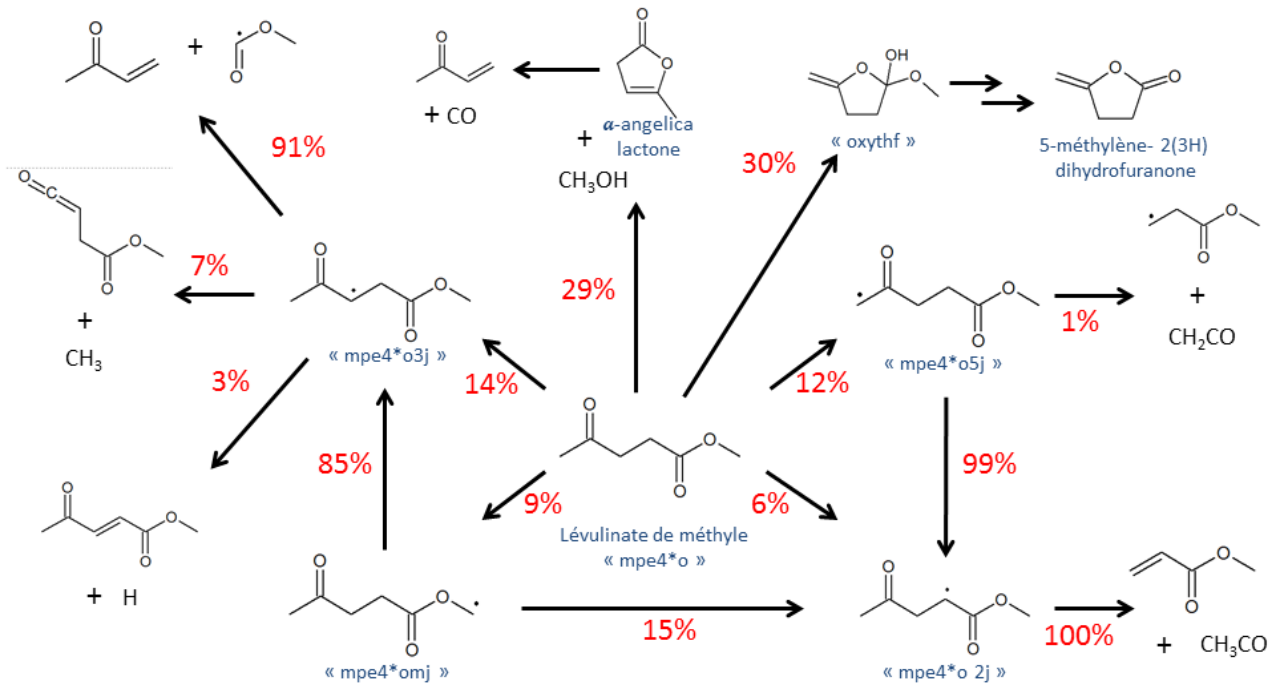



**Figure 8.12 : Analyse de voies réactionnelles dans le cas de l'oxydation du lévulinate de méthyle à 1 atm, 1000 K et φ = 1.**

Les profils de MVK et de mp2d sont globalement bien reproduits par le modèle, ce qui permet de supposer que les paramètres cinétiques employés pour les réactions de consommation du

lévulinate de méthyle par oxydation sont suffisants. Il est donc probable que les écarts observés entre la simulation et l'expérience proviennent de la chimie des espèces oxygénées formées par décomposition moléculaire du carburant. La constante de vitesse de décomposition de l'α-angelica lactone est élevée et il est donc probable qu'elle soit consommée ainsi de façon majoritaire. Les profils des deux espèces formées par cette réaction (CO et MVK) sont d'ailleurs très bien reproduits dans les trois conditions étudiées dans ce travail.

La consommation de l' « oxyTHF » est donc probablement responsable des écarts observés. Il s'agit d'un composé complexe, qui fait intervenir plusieurs insaturations et plusieurs fonctions oxygénées et rend donc les estimations par analogies hasardeuses. Le-sous mécanisme utilisé produit notamment des quantités importantes de 5-méthylène- 2(3H) dihydrofuranone, dont le sous-mécanisme a été écrit par des analogies avec la cyclopentanone et le 1-butène. Ce composé a été observé lors des expériences, mais dans des proportions inférieures à 10 ppm à $\varphi = 1$, tandis que le modèle en prédit environ 50 ppm. Compléter ces deux sous-modèles avec d'autres réactions ou calculer les constantes de vitesse des réactions impliquées par des méthodes de chimie théorique pourraient donc permettre d'améliorer les prédictions du modèle.

### 8.2.3. Discussion : les fonctions oxygénées

La structure du lévulinate de méthyle permet d'étudier l'effet de deux groupements oxygénés au sein d'une même structure. Les interactions entre la fonction ester et la fonction cétone permettent des réactions de réarrangement ou des éliminations moléculaires qui peuvent avoir lieu très facilement et qui inhibent la mise en place d'un « vrai » régime d'oxydation. Les constantes de vitesse calculées pour les deux réactions moléculaires évoquées dans ce chapitre pour le lévulinate de méthyle sont cependant plus faibles que celles observées dans le cas des esters et des formiates. On peut donc supposer que la réaction moléculaire spécifique au groupement ester (formation d'un acide et d'un insaturé) sera prédominante dans le cas d'un lévulinate à chaîne plus longue, comme le lévulinate d'éthyle.

## 8.3. Conclusion

Ce chapitre représente la première étude cinétique détaillée de l'oxydation du lévulinate de méthyle, le composé le plus simple de la famille des lévulinates. Ces composés qui peuvent être facilement obtenus à partir de la cellulose ont été identifiés comme des biocarburants potentiels [16-18, 22, 141]. La présence de deux groupements oxygénés au sein de leur structure a un impact plus

faible sur les liaisons C-H que dans le cas d'un carburant avec une seule fonction. Les liaisons les plus faibles sont celles qui sont situées au milieu de la structure moléculaire et qui subissent les effets électroattracteurs des groupements cétone et ester.

La présence de ces deux groupes oxygénés permet au lévulinate de méthyle de se réorganiser via une cyclisation pour donner un intermédiaire complexe (l' « oxyTHF »). L'étude de la décomposition de ce composé est d'ailleurs une piste de recherche intéressante. Une autre réaction analogue permet également la cyclisation du lévulinate de méthyle et l'élimination d'une molécule de méthanol. Ces deux réactions peuvent être envisagées dans le cas de lévulinates plus long mais seront probablement moins favorable que la réaction spécifique des esters, qui n'était pas envisageable dans le cas du lévulinate de méthyle.

Le mécanisme détaillé qui a été développé au cours de cette thèse permet de simuler les résultats expérimentaux de façon raisonnable. Une analyse de voies réactionnelles montre l'importance des réactions moléculaires et de la consommation des intermédiaires cycliques qui se forment via ces réactions.

Les radicaux primaires formés par l'arrachement d'atomes d'hydrogène au milieu de la structure du carburant sont les plus importants car ils servent de puits aux deux autres radicaux. Leurs produits de décomposition (la méthyle-vinyle cétone et le propenoate de méthyle) sont donc des intermédiaires caractéristiques que le modèle simule correctement.

Une étude à plus haute pression permettrait de mieux valider le mécanisme en favorisant les réactions d'oxydation au détriment des réactions moléculaires. Une étude plus détaillée des produits de ces réactions de décomposition permettrait probablement d'améliorer le modèle présenté lors de ce travail.

# 9. Conclusion

La réduction des émissions polluantes est un problème rencontré entre autres par les constructeurs d'automobiles. Une des solutions envisageables pour résoudre ce problème est l'utilisation de nouveaux carburants, plus « propres ». Les molécules issues de la biomasse ont pour avantage d'être renouvelables, mais peuvent-elles contribuer à réduire les émissions grâce à leur structure oxygénée ? Il est alors important de comprendre l'impact que peuvent avoir les groupements oxygénés sur la chimie d'oxydation d'un composé et de proposer des modèles permettant de simuler la combustion de ces carburants. Ce travail de thèse qui s'inscrit dans le cadre du projet européen 2G-CSAFE, avait ainsi pour objectif d'étudier des biocarburants issus des différentes plateformes biologiques existantes. Des composés de nature diverse ont donc été choisis : la butanone, la cyclopentanone, la cyclohexanone, le dibutyl-éther, le formiate de butyle et le lévulinate de méthyle. Ces carburants ont été choisis en fonction de leurs propriétés physico-chimiques ou pour étudier une fonction oxygénée précise.

Des méthodes de chimie théorique ont d'abord été utilisées pour l'étude de ces composés afin d'évaluer l'impact des fonctions oxygénées sur les énergies de liaison de leur structure. L'accord observé entre les calculs avec les méthodes composites G3B3 et CBS-QB3 et les données expérimentales qui sont disponibles pour certains composés évoqués dans cette thèse est bon.

D'un point de vue global, les fonctions oxygénées tendent à réduire les énergies des liaisons C – H voisines. C'est par exemple le cas de la fonction cétone qui a un impact très fort (mais moins important qu'une double liaison C = C) ou de la fonction éther. Ces calculs ont également permis de mettre en avant une importante analogie structurale entre le dibutyl-éther et le butanol du point de vue des énergies de liaison. Dans le cas des formiates, le groupement ester a très peu d'impact sur les liaisons C – H. Enfin, lorsque plusieurs fonctions sont présentes au sein d'une même structure, leur effet n'est pas additif. C'est par exemple le cas du lévulinate de méthyle, dont les liaisons C - H en milieu de structure subissent l'influence d'un groupement cétone et d'un groupement ester. Elles sont en effet moins affectées que celles du propanoate de méthyle ou de la butanone, qui ont pourtant des structures analogues.

Les calculs *ab initio* ont également été utilisés pour étudier les réactions moléculaires qui sont favorisées par la présence des groupements oxygénés. Les transferts d'hydrogène sur l'atome d'oxygène d'une fonction éther pour former un alcool peuvent avoir lieu, mais ne sont pas très favorables. Elles ne jouent d'ailleurs pas un rôle déterminant en réacteur parfaitement agité. Le même type d'observation peut être fait dans le cas des cétones : le groupement carbonyle n'entraine

pas de réactions moléculaires importantes dans le cas de la butanone. La présence d'un cycle peut cependant avoir un effet promoteur, comme c'est par exemple le cas pour la cyclopentanone, qui peut se décomposer par ouverture du cycle pour former de l'éthylène et du CO. Cette réaction n'a cependant pas d'importance pour des températures inférieures à 1100 K en réacteur parfaitement agité. La présence d'une double liaison dans un cycle possédant une fonction oxygénée peut également promouvoir les réactions moléculaires, comme c'est le cas pour l'α-angelica lactone, qui se décompose facilement en MVK et en CO par ouverture de cycle.

La fonction ester est la fonction qui génère les réactions moléculaires les plus importantes parmis les composés considérés dans ce travail. Ces réactions permettent la formation d'un acide et d'un composé insaturé par transfert d'hydrogène. Cette réaction consomme par exemple quasiment la totalité du formiate de butyle en réacteur. Enfin, des interactions entre groupes oxygénés sont possibles lorsqu'il y en a plusieurs au sein d'une même structure. Les états de transition associés à ces réactions sont difficiles à identifier et les constantes de vitesse associées à ces processus ne peuvent pas être estimées par analogie. Les méthodes de chimie théorique sont donc des outils précieux pour étudier les mécanismes d'oxydation des carburants issus de la biomasse, qui peuvent parfois être complexes comme avec les lévulinates.

Ces méthodes ont également été utilisées pour calculer des constantes de vitesse relatives à l'oxydation des différents carburants considérés dans ce travail. Les réactions de métathèse par H et $CH_3$ sur la butanone, la cyclopentanone et la cyclohexanone ont ainsi été étudiées avec la méthode G3//MP2/aug-cc-pvdz. La cinétique des métathèses par le radical OH a aussi été calculée dans le cas de la cyclopentanone et de la cyclohexanone et un bon accord avec les données expérimentales disponibles à température ambiante a été observé.

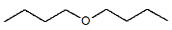
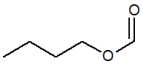
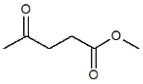
Les réactions de métathèse par OH sur le formiate de butyle ont également été étudiées, et une étude complémentaire sur l'acide formique (formé par réaction moléculaire du formiate de butyle) a été réalisée au niveau de théorie CCSD(T)/CBS//MP2/aug-cc-pVTZ. Les résultats obtenus pour cette étude (réactions moléculaires et métathèses par OH) sont en très bon accord avec les données de la littérature.

Les constantes de vitesse pour les arrachements d'atomes d'hydrogène par les radicaux $CH_3$ et OH sur le lévulinate de méthyle ont également été calculées avec la méthode G3//MP2/aug-cc-pVDZ. Les arrachements les plus favorables ont lieu sur le carbone 3 situés directement au voisinage de la fonction cétone.

Enfin, les constantes de vitesse pour les réactions de décomposition unimoléculaire des radicaux de chacun des carburants étudiés au cours de cette thèse ont aussi été calculées et utilisées lors du développement des différents mécanismes cinétiques présentés dans ce travail.

Une étude expérimentale en réacteur parfaitement agité a ensuite été menée avec chaque carburant dans une large gamme de température, pour des richesses de 0,5, 1 et 2 et pour des pressions de 1 et 10 atm. Des échantillons ont été prélevés au sein du réacteur et différents intermédiaires, réactifs et produits ont été identifiés et quantifiés à l'aide de plusieurs dispositifs analytiques. Les conditions expérimentales retenues pour l'étude des composés considérés dans cette thèse sont résumées dans le Tableau 9-1. Les données obtenues ont été utilisées pour développer et valider des mécanismes cinétiques détaillés. L'accord entre les simulations et les données expérimentales est globalement bon. Des analyses de voies réactionnelles ont été menées pour identifier les voies de consommation majoritaires des différents carburants en fonction des conditions.

.Tableau 9-1 : Conditions expérimentales en réacteur auto-agité par jets gazeux de nos travaux.

| Composé | Structure | P (atm) | Richesse | τ (s) | $X_{carburant}$ | T (K) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Butanone | | 1 | 0,5 / 1 / 2 | 0,07 | 1000 ppm | 890 – 1220 |
| | | 10 | 0,5 / 1 / 2 | 0,7 | 1000 ppm | 730 – 1240 |
| Cyclopentanone | | 1 | 0,5 / 1 / 2 | 0,07 | 1000 ppm | 740 – 1280 |
| | | 10 | 0,5 / 1 / 2 | 0,7 | 1000 ppm | 740 – 1280 |
| Cyclohexanone | | 1 | 1 / 2 | 0,07 | 1000 ppm | 740 – 1280 |
| | | 10 | 0,5 / 1 / 2 / 4 | 0,7 | 1000 ppm | 740 - 1220 |
| Dibutyl-éther |  | 1 | 0,5 / 1 / 2 | 0,07 | 1000 ppm | 470 - 1280 |
| | | 10 | 0,5 / 1 / 2 | 0,7 | 1000 ppm | 450 - 1160 |
| Formiate de butyle |  | 1 | 0,5 / 1 / 2 | 0,07 | 1000 ppm | 710 - 1220 |
| | | 10 | 0,5 / 1 / 2 | 0,7 | 1000 ppm | 590 - 1220 |
| Lévulinate de méthyle |  | 1 | 0,5 / 1 / 2 | 0,07 | 1000 ppm | 740 - 1250 |

Les intermédiaires majoritaires formés par l'oxydation de la butanone sont des espèces insaturées comme le cétène et le méthyl-cétène. Les cétones cycliques sont quant à elles majoritairement consommées par arrachement d'un atome d'hydrogène en position β du

groupement carbonyle, suivi par une β-scission qui ouvre le cycle. L'analyse de voies réactionnelles met aussi en évidence une compétition importante entre les réactions de β-scission du radical « a » qui mène à une ouverture du cycle et celle qui produisent une insaturation par rupture d'une liaison C – H.

Le formiate de butyle est consommé presque uniquement par une réaction moléculaire qui produit le 1-butène et l'acide formique. Les expériences ont également permis d'observer une légère réactivité à basse température. D'après le modèle développé lors de ce travail, celle-ci est due à l'oxydation du radical butyle.

Les expériences ont également permis de mettre en évidence l'importante réactivité du dibutyl-éther à basse température. Deux flammes froides successives ont ainsi pu être observées à 10 atm et une analyse de voies réactionnelles attribue ce comportement particulier à une compétition entre différentes voies de consommation du radical « a » du DBE et à la décomposition de certains intermédiaires qui apparaissent à basse température. Dans ces conditions expérimentales, les régimes de basse et de haute température sont couplés, mais des expériences à pression atmosphérique ont permis d'isoler la chimie de haute température du DBE. Le dibutyl-éther est alors majoritairement consommé par métathèse sur le carbone en α de la fonction éther. La β-scission majoritaire qui fait suite à cet arrachement forme le butanal et le radical butyle.

Enfin, le lévulinate de méthyle est majoritairement consommé par plusieurs réactions moléculaires qui forment des intermédiaires cycliques qui se décomposent facilement et qui ont pu être observés expérimentalement à l'état de traces. Les espèces intermédiaires directement liées aux réactions d'oxydation du lévulinate de méthyle qui ont pu être observées sont la méthyle vinyle cétone et le propenoate de méthyle.

L'étude de l'oxydation de certains intermédiaires mesurés ici pourrait être envisagée dans le but de rendre les simulations plus fidèles aux observations expérimentales. C'est par exemple le cas de la cyclopent-1-èn-2-one et de la cyclohex-1-ène-2-one pour les cétones cycliques, ou de la 5-méthylène- 2(3H) dihydrofuranone et du 2-méthylène-5-méthoxy-5-hydroxy-tétrahydrofurane pour le lévulinate de méthyle. Des données expérimentales complémentaires obtenues avec des dispositifs expérimentaux différents sont également souhaitables pour améliorer les modèles cinétiques. Les informations présentées dans ce travail de thèse pourront enfin être utilisées pour mieux appréhender l'oxydation des biocarburants complexes, mais prometteurs, qui proviennent par exemple des plateformes furfural et acide lévulinique.

# Références bibliographiques


1. *World Population Prospects: The 2015 Revision, Key findings and advance tables*, 2015, United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division.

2. *BP Energy Outlook*, 2016, BP.

3. *Règlement (CE) N° 443/2009 du Parlement Européen et du Conseil du 23 avril 2009*, 2009.

4. *Recommandation 1999/125/CE de la Commission du 5 février 1999*, 1999.

5. *Recommandation 2000/303/CE de la Commission du 13 avril 2000*.

6. *Recommandation 2000/304/CE de la Commission du 13 avril 2000*.

7. *Directive 2003/30/CE du Parlement européen et du COnseil du 8 mai 2003 visant à promouvoir l'utilisation de biocarburants ou autre carburants renouvelables dans les transports*, 2003.

8. Beatrice, C., C. Bertoli, J. D'Alessio, N. Del Giacomo, M. Lazzaro, and P. Massoli, *Experimental Characterization of Combustion Behaviour of New Diesel Fuels for Low Emission Engines.* Combustion Science and Technology, 1996. **120**(1-6): p. 335-355,

9. Menon, V. and M. Rao, *Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept.* Progress in Energy and Combustion Science, 2012. **38**(4): p. 522-550,

10. Resasco, D.E.S., S.; Faria, J.; Prasomsri, T. and Pilar Ruiz, M., *Furfurals as chemical platform for biofuel production*, in *Heterogeneous Catalysis in Biomass to Chemicals and Fuels*, D. Kubicka and I. Kubicková, Editors. 2011, Research Signpost.

11. Yan, K., G. Wu, T. Lafleur, and C. Jarvis, *Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. **38**(0): p. 663-676,

12. Sacia, E.R., M. Balakrishnan, M.H. Deaner, K.A. Goulas, F.D. Toste, and A.T. Bell, *Highly Selective Condensation of Biomass-Derived Methyl Ketones as a Source of Aviation Fuel.* ChemSusChem, 2015. **8**(10): p. 1726-1736,

13. Scott, A., *Opening the door to levulinic acid.* Chemical & Engineering News, 2016. **94**: p. 18,

14. Ulonska, K., A. Voll, and W. Marquardt, *Screening Pathways for the Production of Next Generation Biofuels.* Energy & Fuels, 2016. **30**(1): p. 445-456,

15. Clark, R.H., A.P. Groves, C. Morley, and J. Smith, *Fuel compositions*, 2004, Netherlands. Patent WO2004035713

16. Groves, A., C. Morley, and J. Smith, *Mixture of gasoline, ethyl levulinate and detergent*, 2005, Netherlands. Patent WO20050016058

17. Groves, A.P., C. Morley, J. Smith, and P.A. Stevenson, *Fuel Compositions Comprising a C4-8 Alkyl Levulinate*, 2005, Netherlands. Patent WO2005044960

18. Herskowitz, M., M. Landau, and Y. Reizner, *Diesel fuel from vegetable and animal oils blended with alkyl levulinates*, 2010, Israel. Patent WO2010106536

19. Hodgson, W. and A. Rae, *Gasoline and Diesel Fuels Containing Alcohols, Alcohol Derivatives, and Levulinic Acid Derivatives*, 2003, Great Britain. Patent WO2003002696

20. Jungbluth, H., K. Gottlieb, and R. Wessendorf, *Liquid fuels*, 1994, Germany. Patent WO9421753

21. Lake, M.A. and S.W. Burton, *Diesel fuel compositions containing levulinate ester*, 2010, US. Patent US20100313467

22. Raymond, M., A. Bryan Michael, and T. Stephen John Clifford, *Preparation of biodiesel compositions containing levulinate esters*, 2011, Great Britain. Patent GB2478137A

23. Boot, M., P. Frijters, C. Luijten, B. Somers, R. Baert, A. Donkerbroek, R.J.H. Klein-Douwel, and N. Dam, *Cyclic Oxygenates: A New Class of Second-Generation Biofuels for Diesel Engines?* Energy & Fuels, 2009. **23**(4): p. 1808-1817,

24. Cai, L., H. Pitsch, S.Y. Mohamed, V. Raman, J. Bugler, H. Curran, and S.M. Sarathy, *Optimized reaction mechanism rate rules for ignition of normal alkanes.* Combustion and Flame, http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.04.022.

25. Moshammer, K., A.W. Jasper, D.M. Popolan-Vaida, A. Lucassen, P. Diévart, H. Selim, A.J. Eskola, C.A. Taatjes, S.R. Leone, S.M. Sarathy, Y. Ju, P. Dagaut, K. Kohse-Höinghaus, and N. Hansen, *Detection and Identification of the Keto-Hydroperoxide (HOOCH2OCHO) and Other Intermediates during Low-Temperature Oxidation of Dimethyl Ether.* The Journal of Physical Chemistry A, 2015. **119**(28): p. 7361-7374,

26. Benson, S.W., *The kinetics and thermochemistry of chemical oxidation with application to combustion and flames.* Progress in Energy and Combustion Science, 1981. **7**(2): p. 125-134,

27. Ranzi, E., P. Gaffuri, T. Faravelli, and P. Dagaut, *A wide-range modeling study of n-heptane oxidation.* Combustion and Flame, 1995. **103**(1–2): p. 91-106,

28. Wang, Z. and S.M. Sarathy, *Third O2 addition reactions promote the low-temperature auto-ignition of n-alkanes.* Combustion and Flame, 2016. **165**: p. 364-372,

29. Zhang, K., C. Banyon, C. Togbé, P. Dagaut, J. Bugler, and H.J. Curran, *An experimental and kinetic modeling study of n-hexane oxidation.* Combustion and Flame, 2015. **162**(11): p. 4194-4207,

30. Bugler, J., K.P. Somers, E.J. Silke, and H.J. Curran, *Revisiting the Kinetics and Thermodynamics of the Low-Temperature Oxidation Pathways of Alkanes: A Case Study of the Three Pentane Isomers.* The Journal of Physical Chemistry A, 2015. **119**(28): p. 7510-7527,

31. Barnard, J.A. and T.W. Honeyman, *The Gaseous Oxidation of Acetone. I. The High-Temperature Reaction.* Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 1964. **279**(1377): p. 236-247,

32. Barnard, J.A. and T.W. Honeyman, *The Gaseous Oxidation of Acetone. II. The Low-Temperature Reaction.* Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 1964. **279**(1377): p. 248-259,

33. Hoare, D.E. and D.E. Lill, *Branching intermediates in the cool flames of acetaldehyde and simple ketones.* Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1973. **69**(0): p. 603-613,

34. Hoare, D.E. and T.-M. Li, *The combustion of simple ketones I— Mechanism at 'low' temperatures.* Combustion and Flame, 1968. **12**(2): p. 136-144,

35. Hoare, D.E. and T.-M. Li, *The combustion of simple ketones II—Mechanism at 'high' temperatures.* Combustion and Flame, 1968. **12**(2): p. 145-154,

36. Capelin, B.C., G. Ingram, and J. Kokolis, *The pyrolytic identification of organic molecules.* Microchemical Journal, 1974. **19**(3): p. 229-252,

37. Ernst, J., K. Spindler, and H.G. Wagner, *Untersuchungen zum thermischen Zerfall von Acetaldehyd und Aceton.* Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1976. **80**(7): p. 645-650,

38. Sato, K. and Y. Hidaka, *Shock-tube and modeling study of acetone pyrolysis and oxidation.* Combustion and Flame, 2000. **122**(3): p. 291-311,

39. Tsuboi, T., K. Ishii, and S. Tamura, *Homogeneous Thermal Oxidation of Acetone Behind Reflected Shock Wave.* Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers. B, 2001. **67**(663): p. 2797-2804,

40. Saxena, S., J.H. Kiefer, and S.J. Klippenstein, *A shock-tube and theory study of the dissociation of acetone and subsequent recombination of methyl radicals.* Proceedings of the Combustion Institute, 2009. **32**(1): p. 123-130,

41. Lam, K.-Y., W. Ren, S.H. Pyun, A. Farooq, D.F. Davidson, and R.K. Hanson, *Multi-species time-history measurements during high-temperature acetone and 2-butanone pyrolysis.* Proceedings of the Combustion Institute, 2013. **34**(1): p. 607-615,

42. Serinyel, Z., G. Black, H.J. Curran, and J.M. Simmie, *A Shock Tube and Chemical Kinetic Modeling Study of Methyl Ethyl Ketone Oxidation.* Combustion Science and Technology, 2010. **182**(4-6): p. 574-587,

43. Wang, S., K. Sun, D.F. Davidson, J.B. Jeffries, and R.K. Hanson, *Shock-Tube Measurement of Acetone Dissociation Using Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy of CO.* The Journal of Physical Chemistry A, 2015. **119**(28): p. 7257-7262,

44. Chaos, M., Z. Zhao, A. Kazakov, and F.L. Dryer, *An experimental and kinetic study of acetone oxidation in a flow reactor.* Work in Progress Poster, 31st International Symposium on Combustion, 2006,

45. Li, Y., L. Wei, Z. Tian, B. Yang, J. Wang, T. Zhang, and F. Qi, *A comprehensive experimental study of low-pressure premixed C3-oxygenated hydrocarbon flames with tunable synchrotron photoionization.* Combustion and Flame, 2008. **152**(3): p. 336-359,

46. Pichon, S., G. Black, N. Chaumeix, M. Yahyaoui, J.M. Simmie, H.J. Curran, and R. Donohue, *The combustion chemistry of a fuel tracer: Measured flame speeds and ignition delays and a detailed chemical kinetic model for the oxidation of acetone.* Combustion and Flame, 2009. **156**(2): p. 494-504,

47. Chong, C.T. and S. Hochgreb, *Measurements of laminar flame speeds of acetone/methane/air mixtures.* Combustion and Flame, 2011. **158**(3): p. 490-500,

48. Dias, V., J. Vandooren, and H. Jeanmart, *An experimental and modeling study of the addition of acetone to H2/O2/Ar flames at low pressure*. Proceedings of the Combustion Institute, 2015. **35**(1): p. 647-653,

49. Lam, K.-Y., D.F. Davidson, and R.K. Hanson, *High-Temperature Measurements of the Reactions of OH with a Series of Ketones: Acetone, 2-Butanone, 3-Pentanone, and 2-Pentanone.* The Journal of Physical Chemistry A, 2012. **116**(23): p. 5549-5559,

50. Vasudevan, V., D.F. Davidson, and R.K. Hanson, *High-Temperature Measurements of the Reactions of OH with Toluene and Acetone.* The Journal of Physical Chemistry A, 2005. **109**(15): p. 3352-3359,

51. Zhou, C.-W., J.M. Simmie, and H.J. Curran, *Ab initio and kinetic study of the reaction of ketones with OH for T = 500-2000 K. Part I: hydrogen-abstraction from H3CC(O)CH3-x(CH3)x, x = 0 -> 2.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2011. **13**(23): p. 11175-11192,

52. Berckmüller, M., N.P. Tait, r.D. Lockett, D.A. Greenhalgh, K. Ishii, Y. Urata, H. Umiyama, and K. Yoshida, *In-cylinder crank-angle-resolved imaging of fuel concentration in a firing spark-ignition engine using planar laser-induced fluorescence.* Symposium (International) on Combustion, 1994. **25**(1): p. 151-156,

53. Han, D. and R.R. Steeper, *An LIF equivalence ratio imaging technique for multicomponent fuels in an IC engine.* Proceedings of the Combustion Institute, 2002. **29**(1): p. 727-734,

54. Hoppe, F., U. Burke, M. Thewes, A. Heufer, F. Kremer, and S. Pischinger, *Tailor-Made Fuels from Biomass: Potentials of 2-butanone and 2-methylfuran in direct injection spark ignition engines.* Fuel, 2016. **167**: p. 106-117,

55. Gong, Y. and L. Lin, *Oxidative Decarboxylation of Levulinic Acid by Silver(I)/Persulfate.* Molecules, 2011. **16**(3): p. 2714,

56. Gong, Y., L. Lin, J. Shi, and S. Liu, *Oxidative Decarboxylation of Levulinic Acid by Cupric Oxides.* Molecules, 2010. **15**(11): p. 7946,

57. Yoneda, H., D.J. Tantillo, and S. Atsumi, *Biological Production of 2-Butanone in Escherichia coli.* ChemSusChem, 2014. **7**(1): p. 92-95,

58. Bardwell, J., *The Kinetics of the Oxidation of Gaseous Methyl Ethyl Ketone. II.* Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 1951. **207**(1091): p. 470-482,

59. Bardwell, J. and C. Hinshelwood, *The Slow Oxidation of Gaseous Methyl Ethyl Ketone.* Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 1950. **201**(1064): p. 26-39,

60. Bardwell, J. and C. Hinshelwood, *The Cool Flame of Methyl Ethyl Ketone.* Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 1951. **205**(1082): p. 375-390,

61. Bardwell, J. and C. Hinshelwood, *The Kinetics of the Oxidation of Gaseous Methyl Ethyl Ketone. I.* Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 1951. **207**(1091): p. 461-470,

62. Gasnot, L., V. Decottignies, A. Turbiez, and J.F. Pauwels, *Experimental and Kinetic Analysis of the Thermal Degradation of the Methylethylketone in Methane / Air Flames.* Combustion Science and Technology, 2000. **161**(1): p. 1-25,

63. Decottignies, V., L. Gasnot, and J.F. Pauwels, *A comprehensive chemical mechanism for the oxidation of methylethylketone in flame conditions.* Combustion and Flame, 2002. **130**(3): p. 225-240,

64. Lamoureux, N., A. El-Bakali, L. Gasnot, J.F. Pauwels, and P. Desgroux, *Prompt-NO formation in methane/oxygen/nitrogen flames seeded with oxygenated volatile organic compounds: Methyl ethyl ketone or ethyl acetate.* Combustion and Flame, 2008. **153**(1–2): p. 186-201,

65. Serinyel, Z., N. Chaumeix, G. Black, J.M. Simmie, and H.J. Curran, *Experimental and Chemical Kinetic Modeling Study of 3-Pentanone Oxidation.* The Journal of Physical Chemistry A, 2010. **114**(46): p. 12176-12186,

66. Veloo, P.S., *Studies of combustion characteristics of alcohols, aldehydes, and ketones*, PhD thesis. 2011, University of Southern California: Los Angeles, CA, United States.

67. Kwok, E.S.C. and R. Atkinson, *Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: An update.* Atmospheric Environment, 1995. **29**(14): p. 1685-1695,

68. Badra, J., A.E. Elwardany, F. Khaled, S.S. Vasu, and A. Farooq, *A shock tube and laser absorption study of ignition delay times and OH reaction rates of ketones: 2-Butanone and 3-buten-2-one.* Combustion and Flame, 2014. **161**(3): p. 725-734,

69. Mendes, J., C.-W. Zhou, and H.J. Curran, *Theoretical and Kinetic Study of the Reactions of Ketones with HȮ2 Radicals. Part I: Abstraction Reaction Channels.* The Journal of Physical Chemistry A, 2013. **117**(22): p. 4515-4525,

70. Carstensen, H.-H., A.M. Dean, and O. Deutschmann, *Rate constants for the H abstraction from alkanes (R–H) by radicals: A systematic study on the impact of R and R'.* Proceedings of the Combustion Institute, 2007. **31**(1): p. 149-157,

71. Zhou, C.-W., J. Mendes, and H.J. Curran, *Theoretical and Kinetic Study of the Reaction of Ethyl Methyl Ketone with HȮ2 for T = 600–1600 K. Part II: Addition Reaction Channels.* The Journal of Physical Chemistry A, 2013. **117**(22): p. 4526-4533,

72. Burke, U., J. Beeckmann, W.A. Kopp, Y. Uygun, H. Olivier, K. Leonhard, H. Pitsch, and K.A. Heufer, *A comprehensive experimental and kinetic modeling study of butanone.* Combustion and Flame, 2016. **168**: p. 296-309,

73. Pelucchi, M., K.P. Somers, K. Yasunaga, U. Burke, A. Frassoldati, E. Ranzi, H.J. Curran, and T. Faravelli, *An experimental and kinetic modeling study of the pyrolysis and oxidation of nC3-C5 aldehydes in shock tubes.* Combustion and Flame, 2015. **162**(2): p. 265-286,

74. Sebbar, N., J.W. Bozzelli, and H. Bockhorn, *Thermochemistry and Kinetics for 2-butanone-3yl radical reactions with O2.* Z. Phys. Chem., 2011. **225**: p. 993,

75. Hronec, M. and K. Fulajtarová, *Selective transformation of furfural to cyclopentanone.* Catalysis Communications, 2012. **24**(0): p. 100-104,

76. Demirbas, A., *The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis.* Fuel Processing Technology, 2007. **88**(6): p. 591-597,

77. Yang, J., N. Li, G. Li, W. Wang, A. Wang, X. Wang, Y. Cong, and T. Zhang, *Synthesis of renewable high-density fuels using cyclopentanone derived from lignocellulose.* Chemical Communications, 2014. **50**(20): p. 2572-2574,

78. Ballistreri, A., D. Garozzo, M. Giuffrida, and G. Montaudo, *Mechanism of thermal decomposition of nylon 66.* Macromolecules, 1987. **20**(12): p. 2991-2997,

79. Benson, S.W. and G.B. Kistiakowsky, *The Photochemical Decomposition of Cyclic Ketones.* Journal of the American Chemical Society, 1942. **64**(1): p. 80-86,

80. Dugle, D.L. and G.R. Freeman, *Gamma-radiolysis of cyclopentanone. Part 2.-Products from C-C bond cleavage.* Transactions of the Faraday Society, 1965. **61**(0): p. 1174-1181,

81. Dugle, D.L. and G.R. Freeman, *Gamma-radiolysis of cyclopentanone. Part 1.-Products from C-H bond cleavage.* Transactions of the Faraday Society, 1965. **61**(0): p. 1166-1173,

82. Johnson, E.R. and W.D. Walters, *The Thermal Decomposition of Cyclopentanone1,2.* Journal of the American Chemical Society, 1954. **76**(24): p. 6266-6271,

83. Delles, F.M., L.T. Dodd, L.F. Lowden, F.J. Romano, and L.G. Daignault, *The Pyrolysis of Cyclopentanone.* Journal of the American Chemical Society, 1969. **91**(27): p. 7645-7647,

84. Zaras, A.M., S. Thion, and P. Dagaut, *Computational Kinetic Study for the Unimolecular Decomposition of Cyclopentanone.* International Journal of Chemical Kinetics, 2015. **47**(7): p. 439-446,

85. Scheer, A.M., O. Welz, S.S. Vasu, D.L. Osborn, and C.A. Taatjes, *Low temperature (550-700 K) oxidation pathways of cyclic ketones: dominance of HO2-elimination channels yielding conjugated cyclic coproducts.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2015. **17**(18): p. 12124-12134,

86. Yang, Y. and J. Dec, *Bio-Ketones: Autoignition Characteristics and Their Potential as Fuels for HCCI Engines.* SAE International Journal of Fuels and Lubricants, 2013. **6**(3): p. 713-728,

87. Klein-Douwel, R.J.H., A.J. Donkerbroek, A.P. van Vliet, M.D. Boot, L.M.T. Somers, R.S.G. Baert, N.J. Dam, and J.J. ter Meulen, *Soot and chemiluminescence in diesel combustion of*

*bio-derived, oxygenated and reference fuels.* Proceedings of the Combustion Institute, 2009. **32**(2): p. 2817-2825,

88. Saltmarsh, O.D. and R.G.W. Norrish, *98. Primary photochemical reactions. Part VI. The photochemical decomposition of certain cyclic ketones.* Journal of the Chemical Society (Resumed), 1935(0): p. 455-459,

89. Bamford, C.H. and R.G.W. Norrish, *287. Primary photochemical reactions. Part X. The photolysis of cyclic ketones in the gas phase.* Journal of the Chemical Society (Resumed), 1938(0): p. 1521-1531,

90. De Mayo, P. and D.L. Verdun, *Flash thermolysis. IV. Thermal fragmentation of cyclohexanone.* Journal of the American Chemical Society, 1970. **92**(20): p. 6079-6080,

91. Zaras, A.M., P. Dagaut, and Z. Serinyel, *Computational Kinetic Study for the Unimolecular Decomposition Pathways of Cyclohexanone.* The Journal of Physical Chemistry A, 2015. **119**(28): p. 7138-7144,

92. Porterfield, J.P., T.L. Nguyen, J.H. Baraban, G.T. Buckingham, T.P. Troy, O. Kostko, M. Ahmed, J.F. Stanton, J.W. Daily, and G.B. Ellison, *Isomerization and Fragmentation of Cyclohexanone in a Heated Micro-Reactor.* The Journal of Physical Chemistry A, 2015. **119**(51): p. 12635-12647,

93. Serinyel, Z., C. Togbé, A. Zaras, G. Dayma, and P. Dagaut, *Kinetics of oxidation of cyclohexanone in a jet-stirred reactor: Experimental and modeling.* Proceedings of the Combustion Institute, 2015. **35**(1): p. 507-514,

94. Goldaniga, A., T. Faravelli, E. Ranzi, P. Dagaut, and M. Cathonnet, *Oxidation of oxygenated octane improvers: MTBE, ETBE, DIPE, and TAME.* Symposium (International) on Combustion, 1998. **27**(1): p. 353-360,

95. Dagaut, P., J.-C. Boettner, and M. Cathonnet, *Chemical kinetic study of dimethylether oxidation in a jet stirred reactor from 1 to 10 ATM: Experiments and kinetic modeling.* Symposium (International) on Combustion, 1996. **26**(1): p. 627-632,

96. Dagaut, P., C. Daly, J.M. Simmie, and M. Cathonnet, *The oxidation and ignition of dimethylether from low to high temperature (500–1600 K): Experiments and kinetic modeling.* Symposium (International) on Combustion, 1998. **27**(1): p. 361-369,

97. Le Tan, N.L., M. Djehiche, C.D. Jain, P. Dagaut, and G. Dayma, *Quantification of HO2 and other products of dimethyl ether oxidation (H2O2, H2O, and CH2O) in a jet-stirred reactor at elevated temperatures by low-pressure sampling and continuous-wave cavity ring-down spectroscopy.* Fuel, 2015. **158**: p. 248-252,

98. Rodriguez, A., O. Frottier, O. Herbinet, R. Fournet, R. Bounaceur, C. Fittschen, and F. Battin-Leclerc, *Experimental and Modeling Investigation of the Low-Temperature Oxidation of Dimethyl Ether*. The Journal of Physical Chemistry A, 2015. **119**(28): p. 7905-7923,

99. Fischer, S.L., F.L. Dryer, and H.J. Curran, *The reaction kinetics of dimethyl ether. I: High-temperature pyrolysis and oxidation in flow reactors.* International Journal of Chemical Kinetics, 2000. **32**(12): p. 713-740,

100. Curran, H.J., S.L. Fischer, and F.L. Dryer, *The reaction kinetics of dimethyl ether. II: Low-temperature oxidation in flow reactors.* International Journal of Chemical Kinetics, 2000. **32**(12): p. 741-759,

101. Zhao, Z., M. Chaos, A. Kazakov, and F.L. Dryer, *Thermal decomposition reaction and a comprehensive kinetic model of dimethyl ether.* International Journal of Chemical Kinetics, 2008. **40**(1): p. 1-18,

102. Zhang, K., K. Moshammer, P. Oβwald, and K. Kohse-Höinghaus, *Experimental investigation of partially premixed, highly-diluted dimethyl ether flames at low temperatures.* Proceedings of the Combustion Institute, 2013. **34**(1): p. 763-770,

103. McIlroy, A., T.D. Hain, H.A. Michelsen, and T.A. Cool, *A laser and molecular beam mass spectrometer study of low-pressure dimethyl ether flames.* Proceedings of the Combustion Institute, 2000. **28**(2): p. 1647-1653,

104. Kaiser, E.W., T.J. Wallington, M.D. Hurley, J. Platz, H.J. Curran, W.J. Pitz, and C.K. Westbrook, *Experimental and Modeling Study of Premixed Atmospheric-Pressure Dimethyl Ether−Air Flames.* The Journal of Physical Chemistry A, 2000. **104**(35): p. 8194-8206,

105. Daly, C.A., J.M. Simmie, J. Würmel, N. Djebaïli, and C. Paillard, *Burning velocities of dimethyl ether and air.* Combustion and Flame, 2001. **125**(4): p. 1329-1340,

106. Qin, X. and Y. Ju, *Measurements of burning velocities of dimethyl ether and air premixed flames at elevated pressures.* Proceedings of the Combustion Institute, 2005. **30**(1): p. 233-240,

107. Li, Z., W. Wang, Z. Huang, and M.A. Oehlschlaeger, *Dimethyl Ether Autoignition at Engine-Relevant Conditions.* Energy & Fuels, 2013. **27**(5): p. 2811-2817,

108. Cai, L., A. Sudholt, D.J. Lee, F.N. Egolfopoulos, H. Pitsch, C.K. Westbrook, and S.M. Sarathy, *Chemical kinetic study of a novel lignocellulosic biofuel: Di-n-butyl ether oxidation in a laminar flow reactor and flames.* Combustion and Flame, 2014. **161**(3): p. 798-809,

109. Arteconi, A., A. Mazzarini, and G. Nicola, *Emissions from Ethers and Organic Carbonate Fuel Additives: A Review.* Water, Air, & Soil Pollution, 2011. **221**(1-4): p. 405-423,

110. Kerschgens, B., L. Cai, H. Pitsch, B. Heuser, and S. Pischinger, *Di-n-buthylether, n-octanol, and n-octane as fuel candidates for diesel engine combustion.* Combustion and Flame, 2016. **163**: p. 66-78,

111. Wallington, T.J., J.M. Andino, L.M. Skewes, W.O. Siegl, and S.M. Japar, *Kinetics of the reaction of OH radicals with a series of ethers under simulated atmospheric conditions at 295 K.* International Journal of Chemical Kinetics, 1989. **21**(11): p. 993-1001,

112. Mellouki, A., S. Teton, and G. Le Bras, *Kinetics of OH radical reactions with a series of ethers.* International Journal of Chemical Kinetics, 1995. **27**(8): p. 791-805,

113. Nelson, L., O. Rattigan, R. Neavyn, H. Sidebottom, J. Treacy, and O.J. Nielsen, *Absolute and relative rate constants for the reactions of hydroxyl radicals and chlorine atoms with a series of aliphatic alcohols and ethers at 298 K.* International Journal of Chemical Kinetics, 1990. **22**(11): p. 1111-1126,

114. Bennett, P.J. and J.A. Kerr, *Kinetics of the reactions of hydroxyl radicals with aliphatic ethers studied under simulated atmospheric conditions.* Journal of Atmospheric Chemistry. **8**(1): p. 87-94,

115. Semadeni, M., D.W. Stocker, and J.A. Kerr, *Further studies of the temperature dependence of the rate coefficients for the reactions of OH with a series of ethers under simulated atmospheric conditions.* Journal of Atmospheric Chemistry. **16**(1): p. 79-93,

116. Harry, C., J. Arey, and R. Atkinson, *Rate constants for the reactions of OH radicals and Cl atoms with Di-n-Propyl ether and Di-n-Butyl ether and their deuterated analogs.* International Journal of Chemical Kinetics, 1999. **31**(6): p. 425-431,

117. Marrouni, K.E., H. Abou-Rachid, and S. Kaliaguine, *Theoretical study of ignition reactions of linear symmetrical monoethers as potential diesel fuel additives: DFT calculations.* International Journal of Quantum Chemistry, 2008. **108**(1): p. 40-50,

118. Al Rashidi, M.J., A.C. Davis, and S.M. Sarathy, *Kinetics of the high-temperature combustion reactions of dibutylether using composite computational methods.* Proceedings of the Combustion Institute, 2015. **35**(1): p. 385-392,

119. Sarathy, S.M., S. Vranckx, K. Yasunaga, M. Mehl, P. Oßwald, W.K. Metcalfe, C.K. Westbrook, W.J. Pitz, K. Kohse-Höinghaus, R.X. Fernandes, and H.J. Curran, *A comprehensive chemical kinetic combustion model for the four butanol isomers.* Combustion and Flame, 2012. **159**(6): p. 2028-2055,

120. Sarathy, S.M., C.K. Westbrook, M. Mehl, W.J. Pitz, C. Togbe, P. Dagaut, H. Wang, M.A. Oehlschlaeger, U. Niemann, K. Seshadri, P.S. Veloo, C. Ji, F.N. Egolfopoulos, and T. Lu, *Comprehensive chemical kinetic modeling of the oxidation of 2-methylalkanes from C7 to C20.* Combustion and Flame, 2011. **158**(12): p. 2338-2357,

121. Guan, L., C. Tang, K. Yang, J. Mo, and Z. Huang, *Experimental and Kinetic Study on Ignition Delay Times of Di-n-butyl Ether at High Temperatures.* Energy & Fuels, 2014. **28**(8): p. 5489-5496,

122. Ren, W., K.Y. Lam, S.H. Pyun, A. Farooq, D.F. Davidson, and R.K. Hanson, *Shock tube/laser absorption studies of the decomposition of methyl formate.* Proceedings of the Combustion Institute, 2013. **34**(1): p. 453-461,

123. Ren, W., E. Dames, D. Hyland, D.F. Davidson, and R.K. Hanson, *Shock tube study of methanol, methyl formate pyrolysis: CH3OH and CO time-history measurements.* Combustion and Flame, 2013. **160**(12): p. 2669-2679,

124. Peukert, S.L., R. Sivaramakrishnan, M.C. Su, and J.V. Michael, *High temperature rate constants for H/D + methyl formate and methyl acetate.* Proceedings of the Combustion Institute, 2013. **34**(1): p. 463-471,

125. Lam, K.-Y., D.F. Davidson, and R.K. Hanson, *High-Temperature Measurements of the Reactions of OH with Small Methyl Esters: Methyl Formate, Methyl Acetate, Methyl Propanoate, and Methyl Butanoate.* The Journal of Physical Chemistry A, 2012. **116**(50): p. 12229-12241,

126. Alzueta, M.U., V. Aranda, F. Monge, Á. Millera, and R. Bilbao, *Oxidation of methyl formate and its interaction with nitric oxide.* Combustion and Flame, 2013. **160**(5): p. 853-860,

127. Dooley, S., F.L. Dryer, B. Yang, J. Wang, T.A. Cool, T. Kasper, and N. Hansen, *An experimental and kinetic modeling study of methyl formate low-pressure flames.* Combustion and Flame, 2011. **158**(4): p. 732-741,

128. Dooley, S., M.P. Burke, M. Chaos, Y. Stein, F.L. Dryer, V.P. Zhukov, O. Finch, J.M. Simmie, and H.J. Curran, *Methyl formate oxidation: Speciation data, laminar burning velocities, ignition delay times, and a validated chemical kinetic model.* International Journal of Chemical Kinetics, 2010. **42**(9): p. 527-549,

129. Christensen, M., E.J.K. Nilsson, and A.A. Konnov, *The temperature dependence of the laminar burning velocities of methyl formate + air flames.* Fuel, 2015. **157**: p. 162-170,

130. Diévart, P., S.H. Won, J. Gong, S. Dooley, and Y. Ju, *A comparative study of the chemical kinetic characteristics of small methyl esters in diffusion flame extinction.* Proceedings of the Combustion Institute, 2013. **34**(1): p. 821-829,

131. Westbrook, C.K., W.J. Pitz, P.R. Westmoreland, F.L. Dryer, M. Chaos, P. Osswald, K. Kohse-Höinghaus, T.A. Cool, J. Wang, B. Yang, N. Hansen, and T. Kasper, *A detailed chemical kinetic reaction mechanism for oxidation of four small alkyl esters in laminar premixed flames.* Proceedings of the Combustion Institute, 2009. **32**(1): p. 221-228,

132. Metcalfe, W.K., J.M. Simmie, and H.J. Curran, *Ab Initio Chemical Kinetics of Methyl Formate Decomposition: The Simplest Model Biodiesel.* The Journal of Physical Chemistry A, 2010. **114**(17): p. 5478-5484,

133. Good, D.A., J. Hanson, J.S. Francisco, Z. Li, and G.-R. Jeong, *Kinetics and Reaction Mechanism of Hydroxyl Radical Reaction with Methyl Formate.* The Journal of Physical Chemistry A, 1999. **103**(50): p. 10893-10898,

134. Tan, T., M. Pavone, D.B. Krisiloff, and E.A. Carter, *Ab Initio Reaction Kinetics of Hydrogen Abstraction from Methyl Formate by Hydrogen, Methyl, Oxygen, Hydroxyl, and Hydroperoxy Radicals.* The Journal of Physical Chemistry A, 2012. **116**(33): p. 8431-8443,

135. Good, D.A. and J.S. Francisco, *A Computational Study of the Reaction of Methyl Formate with ·H and ·CH3 Radicals.* The Journal of Physical Chemistry A, 2002. **106**(9): p. 1733-1738,

136. Hermida-Ramón, J.M., J. Rodríguez-Otero, and E.M. Cabaleiro-Lago, *Ab Initio MP2 and DFT Study of the Thermal Syn Elimination Reaction in Ethyl Formate.* The Journal of Physical Chemistry A, 2003. **107**(10): p. 1651-1654,

137. Vranckx, S., J. Beeckmann, W.A. Kopp, C. Lee, L. Cai, H.K. Chakravarty, H. Olivier, K. Leonhard, H. Pitsch, and R.X. Fernandes, *An experimental and kinetic modelling study of n-butyl formate combustion.* Combustion and Flame, 2013. **160**(12): p. 2680-2692,

138. Wallington, T.J., P. Dagaut, R. Liu, and 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,

139. Le Calvé, S., G. Le Bras, and A. Mellouki, *Temperature Dependence for the Rate Coefficients of the Reactions of the OH Radical with a Series of Formates.* The Journal of Physical Chemistry A, 1997. **101**(30): p. 5489-5493,

140. Kopp, W.A., R.T. Langer, M. Döntgen, and K. Leonhard, *Hydrogen Abstraction from n-Butyl Formate by H• and HO2•.* The Journal of Physical Chemistry A, 2013. **117**(31): p. 6757-6770,

141. Christensen, E., A. Williams, S. Paul, S. Burton, and R.L. McCormick, *Properties and Performance of Levulinate Esters as Diesel Blend Components.* Energy & Fuels, 2011. **25**(11): p. 5422-5428,

142. Janssen, A., S. Pischinger, and M. Muether, *Potential of Cellulose-Derived Biofuels for Soot Free Diesel Combustion.* SAE Int. J. Fuels Lubr., 2010. **3**(1): p. 70-84,

143. Frisch, M.J., et al., *Gaussian 09*, 2009: Wallingford CT. p. Gaussian, Inc.

144. Boys, S.F., *Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System.* Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 1950. **200**(1063): p. 542-554,

145. Truhlar, D.G., *Basis-set extrapolation.* Chemical Physics Letters, 1998. **294**(1–3): p. 45-48,

146. Lewars, E., *Computational Chemistry: Introduction to the theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. 2003, New York, Boston, Dordrecht, London and Moscow: Kluwer Academic Publishers.

147. Becke, A.D., *A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories.* The Journal of Chemical Physics, 1993. **98**(2): p. 1372-1377,

148. Pérez-Jordá, J. and A.D. Becke, *A density-functional study of van der Waals forces: rare gas diatomics.* Chemical Physics Letters, 1995. **233**(1–2): p. 134-137,

149. Kristyán, S. and P. Pulay, *Can (semi)local density functional theory account for the London dispersion forces?* Chemical Physics Letters, 1994. **229**(3): p. 175-180,

150. Baboul, A.G., L.A. Curtiss, P.C. Redfern, and K. Raghavachari, *Gaussian-3 theory using density functional geometries and zero-point energies.* The Journal of Chemical Physics, 1999. **110**(16): p. 7650-7657,

151. Montgomery, J.A., M.J. Frisch, J.W. Ochterski, and G.A. Petersson, *A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies.* The Journal of Chemical Physics, 1999. **110**(6): p. 2822-2827,

152. Montgomery, J.A., M.J. Frisch, J.W. Ochterski, and G.A. Petersson, *A complete basis set model chemistry. VII. Use of the minimum population localization method.* The Journal of Chemical Physics, 2000. **112**(15): p. 6532-6542,

153. Ochterski, J.W. *Thermochemistry in Gaussian*. 2000; Available from: http://www.gaussian.com/g_whitepap/thermo/thermo.pdf.

154. *NIST Standard Reference Database Number 101 Release 17b*. August 2013:[Available from: http://cccbdb.nist.gov/.

155. Sharma, S., M.R. Harper, and W.H. Green, *CanTherm*, Massachusetts Institute of Technology.

156. Luo, Y.-R., *Bond dissociation energies in organic compounds*. 2003: CRC Press.

157. Canneaux, S., F. Bohr, and E. Henon, *KiSThelP: A program to predict thermodynamic properties and rate constants from quantum chemistry results†.* Journal of Computational Chemistry, 2014. **35**(1): p. 82-93,

158. Wigner, E., *On the Quantum Correction For Thermodynamic Equilibrium.* Physical Review, 1932. **40**(5): p. 749-759,

159. Anglada, J.M., *Complex Mechanism of the Gas Phase Reaction between Formic Acid and Hydroxyl Radical. Proton Coupled Electron Transfer versus Radical Hydrogen Abstraction Mechanisms.* Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(31): p. 9809-9820,

160. Lindemann, F.A., S. Arrhenius, I. Langmuir, N.R. Dhar, J. Perrin, and W.C. McC. Lewis, *Discussion on "the radiation theory of chemical action".* Transactions of the Faraday Society, 1922. **17**(0): p. 598-606,

161. Atkins, P. and J. De Paula, *Atkins Physical Chemistry 8th Edition*. 2006, New York, NY, USA: WH Freman and Compagny.

162. Di Giacomo, F., *A Short Account of RRKM Theory of Unimolecular Reactions and of Marcus Theory of Electron Transfer in a Historical Perspective.* Journal of Chemical Education, 2015. **92**(3): p. 476-481,

163. Wang, H., *Combustion Chemistry*. Princeton-CEFRC Summer School On Combustion, 2015,

164. Miller, J.A. and S.J. Klippenstein, *The H + C2H2 (+M) <-> C2H3 (+M) and H + C2H2 (+M) <-> C2H5 (+M) reactions: Electronic structure, variational transition-state theory, and solutions to a two-dimensional master equation.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2004. **6**(6): p. 1192-1202,

165. Glowacki, D.R., C.-H. Liang, C. Morley, M.J. Pilling, and S.H. Robertson, *MESMER: An Open-Source Master Equation Solver for Multi-Energy Well Reactions.* The Journal of Physical Chemistry A, 2012. **116**(38): p. 9545-9560,

166. Goldsmith, C.F., W.H. Green, and S.J. Klippenstein, *Role of O2 + QOOH in Low-Temperature Ignition of Propane. 1. Temperature and Pressure Dependent Rate Coefficients.* The Journal of Physical Chemistry A, 2012. **116**(13): p. 3325-3346,

167. Tee, L.S., S. Gotoh, and W.E. Stewart, *Molecular Parameters for Normal Fluids. Lennard-Jones 12-6 Potential.* Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1966. **5**(3): p. 356-363,

168. *Physical and Chemical data*, in *Perry's chemical engineers'handbook - seventh edition*, R.H. Perry, D.W. Green, and J.O. Maloney, Editors. 1999, McGraw-Hill.

169. Matras, D. and J. Villermaux, *Un réacteur continu parfaitement agité par jets gazeux pour l'étude cinétique de réactions chimiques rapides.* Chemical Engineering Science, 1973. **28**(1): p. 129-137,

170. Dagaut, P., 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 ten atmospheres (≈1 MPa).* Journal of Physics E: Scientific Instruments, 1986. **19**(3): p. 207,

171. Scanlon, J.T. and D.E. Willis, *Calculation of Flame Ionization Detector Relative Response Factors Using the Effective Carbon Number Concept.* Journal of Chromatographic Science, 1985. **23**(8): p. 333-340,

172. Kee, R.J., F.M. Rupley, and J.A.S. Miller, *Chemkin II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics.* Sandia National Laboratories Report, 1993. **SAND89–8009B**,

173. Gou, X., J.A. Miller, W. Sun, and Y. Ju, *Implementation of PLOG function in Chemkin II and III* http://engine.princeton.edu,, 2011,

174. Muller C., M.V., Scacchi G. and Côme G.M., *THERGAS: a computer program for the evaluation of thermochemical data of molecules and free radicals in the gas phase.* J. Chim. Phys., 1995. **92**: p. 1154-1178,

175. Ritter, E.R., *THERM: a computer code for estimating thermodynamic properties for species important to combustion and reaction modeling.* Journal of Chemical Information and Computer Sciences, 1991. **31**(3): p. 400-408,

176. Benson, S.W. and J.H. Buss, *Additivity Rules for the Estimation of Molecular Properties. Thermodynamic Properties.* Journal of Chemical Physics, 1958. **29**(3): p. 546-572,

177. Kee, R.J., *A FORTRAN program for modeling steady laminar one-dimensional premixed flames*, 1988, Sandia National Laboratories.

178. Glarborg, P., R.J. Kee, J.F. Grcar, and J.A. Miller, *PSR: A Fortran Program for Modeling Well-Stirred Reactors*, 1986, Sandia National Laboratories: Livermore, CA.

179. Lutz, A., R. Kee, and J. Miller, *SENKIN: A FORTRAN Program for Predicting Homogeneous Gas Phase Chemical Kinetics with Sensitivity Analysis*, 1996, Sandia National Laboratories: Report No. SAND87-8248, Sandia National Laboratories.

180. Turányi, T., *Applications of sensitivity analysis to combustion chemistry.* Reliability Engineering & System Safety, 1997. **57**(1): p. 41-48,

181. Fenard, Y., P. Dagaut, G. Dayma, F. Halter, and F. Foucher, *Experimental and kinetic modeling study of trans-2-butene oxidation in a jet-stirred reactor and a combustion bomb.* Proceedings of the Combustion Institute, 2015. **35**(1): p. 317-324,

182. Fenard, Y., *Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation de composés organiques à des fins de sécurité industrielle. Cinétique d'oxydation des butènes (1-, cis-2-, trans-2-, et iso-)*, Thèse de Doctorat. 2014, Université d'Orléans.

183. Wiberg, K.B., L.S. Crocker, and K.M. Morgan, *Thermochemical studies of carbonyl compounds. 5. Enthalpies of reduction of carbonyl groups.* Journal of the American Chemical Society, 1991. **113**: p. 3447-3450,

184. Chao, J. and B.J. Zwolinski, *Ideal gas thermodynamic properties of propanone and 2-butanone*. J. Phys. Chem. Ref. Data., 1976. **5**: p. 319-328,

185. Center, T.R., *Selected values of properties of chemical compounds.* Thermodynamic research center, Texas A&M University, College Station, Texas, 1997,

186. Chao, J., *Thermodynamic properties of key organic oxygen compounds in the carbon range C1 to C4. Part 2. Ideal gas properties.* J. Phys. Chem. Ref. Data., 1986. **15**: p. 1369-1436,

187. Kabo, G.J., *Thermodynamic properties of cyclohexanol and cyclohexanone.* J. Chem. Thermodyn., 1988. **20**: p. 429-437,

188. *NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark database*. Available from: http://cccbdb.nist.gov/.

189. Sivaramakrishnan, R. and J.V. Michael, *Shock tube measurements of high temperature rate constants for OH with cycloalkanes and methylcycloalkanes.* Combustion and Flame, 2009. **156**(5): p. 1126-1134,

190. Dagaut, P., T.J. Wallington, R. Liu, and M.J. Kurylo, *A kinetics investigation of the gas-phase reactions of OH radicals with cyclic ketones and diones: mechanistic insights.* J. Phys. Chem., 1988. **92**,

191. Dean, A.M., *Predictions of pressure and temperature effects upon radical addition and recombination reactions.* The Journal of Physical Chemistry, 1985. **89**(21): p. 4600-4608,

192. Mahmud, K. and A. Fontijn, *An HTP kinetics study of the reaction of O(3P) atoms with propylene over the 300 to 1215 K temperature range*. Symposium (International) on Combustion, 1989. **22**(1): p. 991-996,

193. Hemken, C., U. Burke, I. Graf, L. Ruwe, S. Park, S.M. Sarathy, K.A. Heufer, and K. Kohse-Höinghaus, *A laminar flame investigation of 2-butanone, and the combustion-related intermediates formed through its oxidation*. Proceedings of the Combustion Institute, http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2016.06.082.

194. Zhou, C.-W., Y. Li, E. O'Connor, K.P. Somers, S. Thion, C. Keesee, O. Mathieu, E.L. Petersen, T.A. DeVerter, M.A. Oehlschlaeger, G. Kukkadapu, C.-J. Sung, M. Alrefae, F.

Khaled, A. Farooq, P. Dirrenberger, P.-A. Glaude, F. Battin-Leclerc, J. Santner, Y. Ju, T. Held, F.M. Haas, F.L. Dryer, and H.J. Curran, *A comprehensive experimental and modeling study of isobutene oxidation.* Combustion and Flame, 2016. **167**: p. 353-379,

195. Wang, H. and M. Frenklach, *A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames.* Combustion and Flame, 1997. **110**(1): p. 173-221,

196. Tran, L.-S., M. Verdicchio, F. Monge, R.C. Martin, R. Bounaceeur, B. Sirjean, P.-A. Glaude, M.U. Alzueta, and F. Battin-Leclerc, *An experimental and modeling study of the combustion of tetrahydrofuran.* Combustion and Flame, 2015. **162**(5): p. 1899-1918,

197. El-Nahas, A.M., 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.* The Journal of Physical Chemistry A, 2007. **111**(19): p. 3727-3739,

198. Gaïl, S., M.J. Thomson, S.M. Sarathy, S.A. Syed, P. Dagaut, P. Diévart, 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,

199. Marshall, P. and P. Glarborg, *Ab initio and kinetic modeling studies of formic acid oxidation.* Proceedings of the Combustion Institute, 2015. **35**(1): p. 153-160,

200. Wine, P.H., R.J. Astalos, and R.L. Mauldin, *Kinetic and mechanistic study of the hydroxyl + formic acid reaction.* The Journal of Physical Chemistry, 1985. **89**(12): p. 2620-2624,

201. Singleton, D.L., G. Paraskevopoulos, R.S. Irwin, G.S. Jolly, and D.J. McKenney, *Rates of hydroxyl radical reactions. 17. Rate and mechanism of the reaction of hydroxyl radicals with formic and deuteriated formic acids.* Journal of the American Chemical Society, 1988. **110**(23): p. 7786-7790,

202. Dagaut, P., T.J. Wallington, R. Liu, and M.J. Kurylo, *The gas phase reactions of hydroxyl radicals with a series of carboxylic acids over the temperature range 240–440 K.* International Journal of Chemical Kinetics, 1988. **20**(4): p. 331-338,

203. Galano, A., J.R. Alvarez-Idaboy, M.E. Ruiz-Santoyo, and A. Vivier-Bunge, *Rate Coefficient and Mechanism of the Gas Phase OH Hydrogen Abstraction Reaction from Formic Acid: A Quantum Mechanical Approach.* The Journal of Physical Chemistry A, 2002. **106**(41): p. 9520-9528,

204. Chang, J.-G., H.-T. Chen, S. Xu, and M.C. Lin, *Computational Study on the Kinetics and Mechanisms for the Unimolecular Decomposition of Formic and Oxalic Acids.* The Journal of Physical Chemistry A, 2007. **111**(29): p. 6789-6797,

205. Elwardany, A., E.F. Nasir, E. Es-sebbar, and A. Farooq, *Unimolecular decomposition of formic and acetic acids: A shock tube/laser absorption study.* Proceedings of the Combustion Institute, 2015. **35**(1): p. 429-436,

206. Saito, K., T. Shiose, O. Takahashi, Y. Hidaka, F. Aiba, and K. Tabayashi, *Unimolecular Decomposition of Formic Acid in the Gas PhaseOn the Ratio of the Competing Reaction Channels.* The Journal of Physical Chemistry A, 2005. **109**(24): p. 5352-5357,

207. Hsu, D.S.Y., W.M. Shaub, M. Blackburn, and M.C. Lin, *Thermal decomposition of formic acid at high temperatures in shock waves.* Symposium (International) on Combustion, 1982. **19**(1): p. 89-96,

208. Mendes, J., C.-W. Zhou, and H.J. Curran, *Rate Constant Calculations of H-Atom Abstraction Reactions from Ethers by HȮ2 Radicals.* The Journal of Physical Chemistry A, 2014. **118**(8): p. 1300-1308,

209. Villano, S.M., L.K. Huynh, H.-H. Carstensen, and A.M. Dean, *High-Pressure Rate Rules for Alkyl + O2 Reactions. 1. The Dissociation, Concerted Elimination, and Isomerization Channels of the Alkyl Peroxy Radical.* Journal of Physical Chemistry A, 2011. **115**(46): p. 13425-13442,

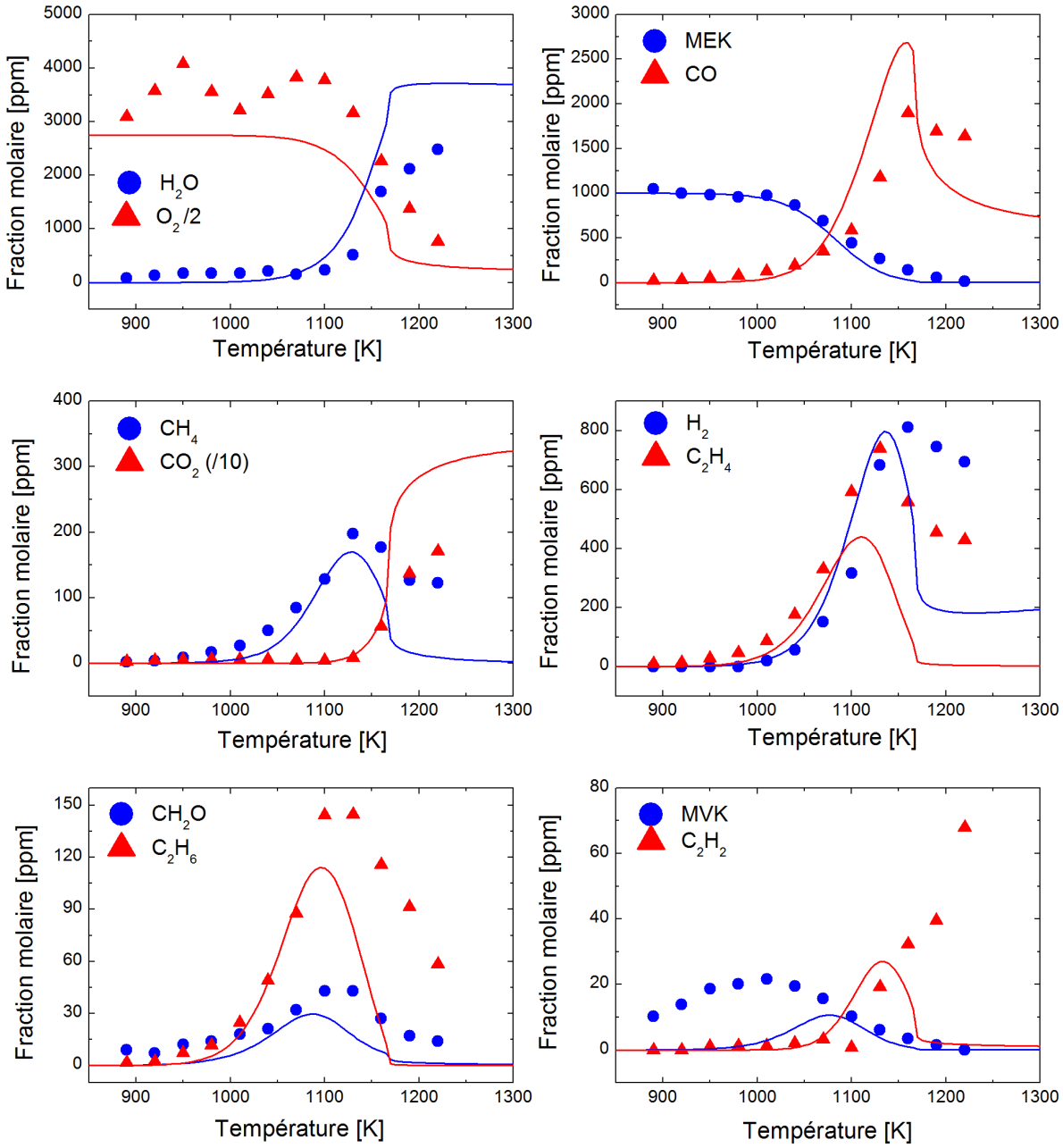
210. Villano, S.M., L.K. Huynh, H.-H. Carstensen, and A.M. Dean, *High-Pressure Rate Rules for Alkyl + O2 Reactions. 2. The Isomerization, Cyclic Ether Formation, and β-Scission Reactions of Hydroperoxy Alkyl Radicals.* Journal of Physical Chemistry A, 2012. **116**(21): p. 5068-5089,

211. Sahetchian, K.A., R. Rigny, J. Tardieu de Maleissye, L. Batt, M. Anwar Khan, and S. Mathews, *The pyrolysis of organic hydroperoxides (ROOH).* Proceedings of the Combustion Institute, 1992. **24**(1): p. 637-643,

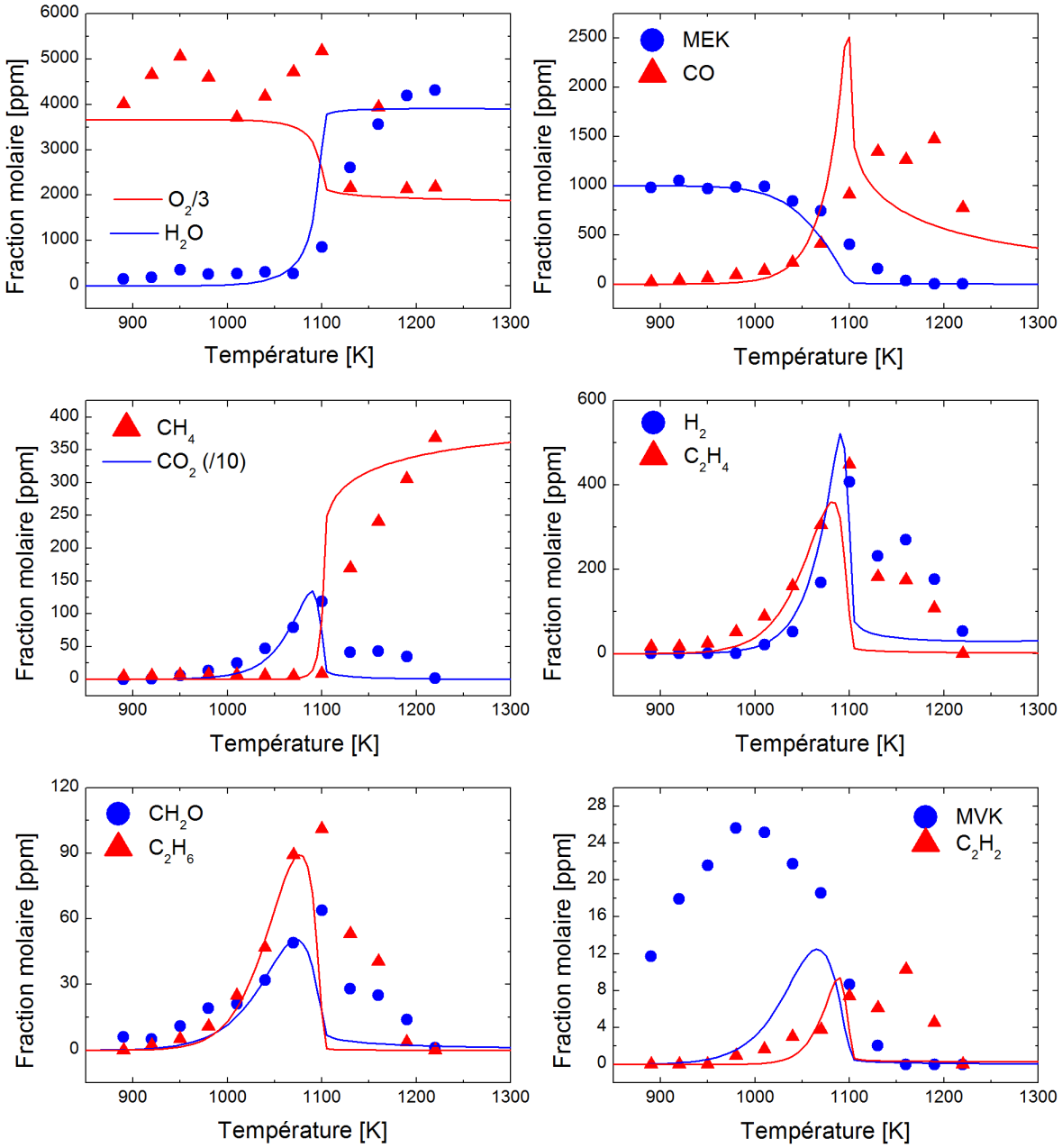
212. Baulch, D.L., C.J. Cobos, R.A. Cox, C. Esser, P. Frank, T. Just, J.A. Kerr, M.J. Pilling, J. Troe, R.W. Walker, and J. Warnatz, *Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling.* Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1992. **21**(3): p. 411-734,

213. Dayma, G., 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 a jet-stirred reactor.* Proceedings of the Combustion Institute, 2011. **33**(1): p. 1037-1043,

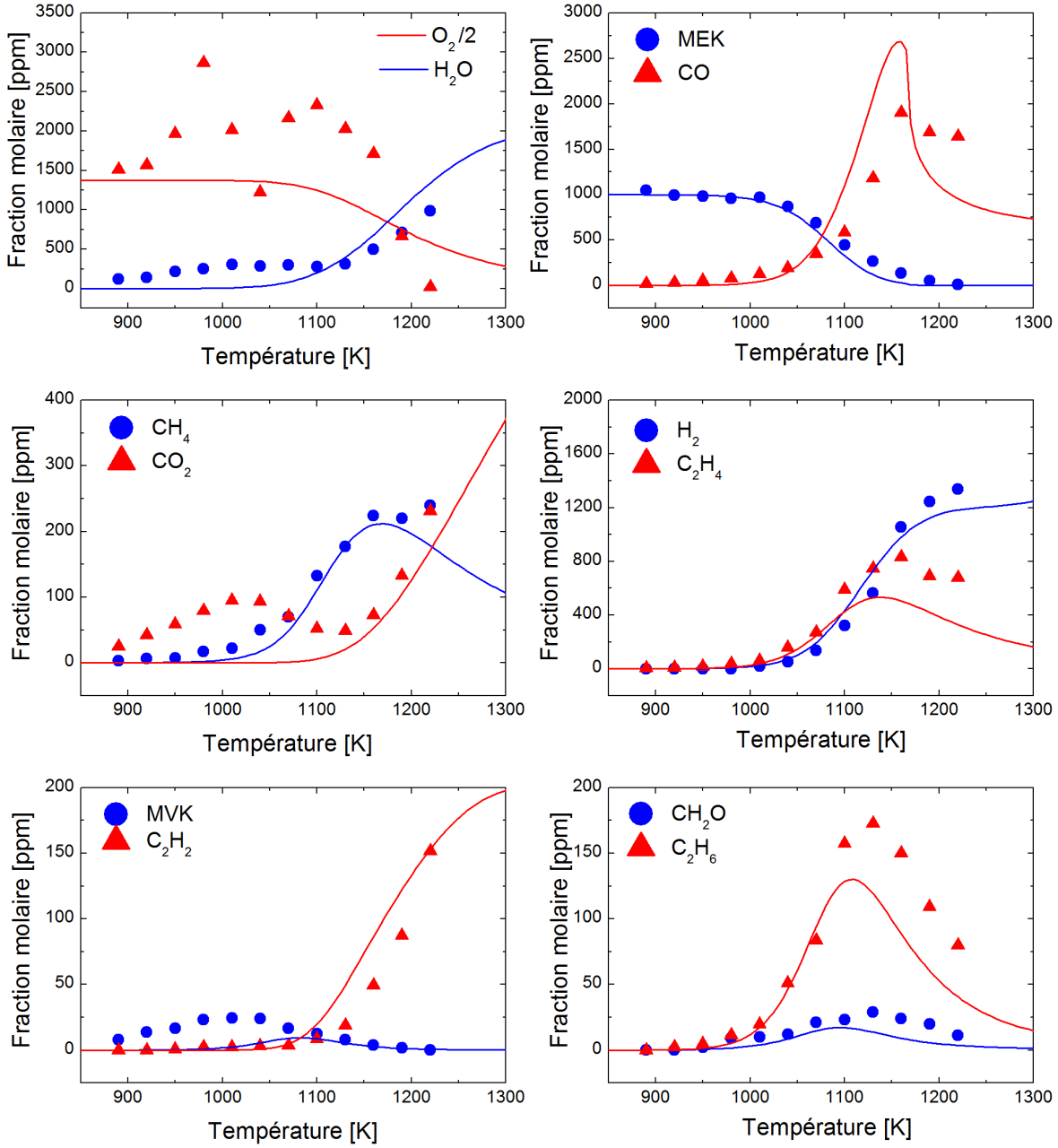
# Annexe 1 : Résultats supplémentaires



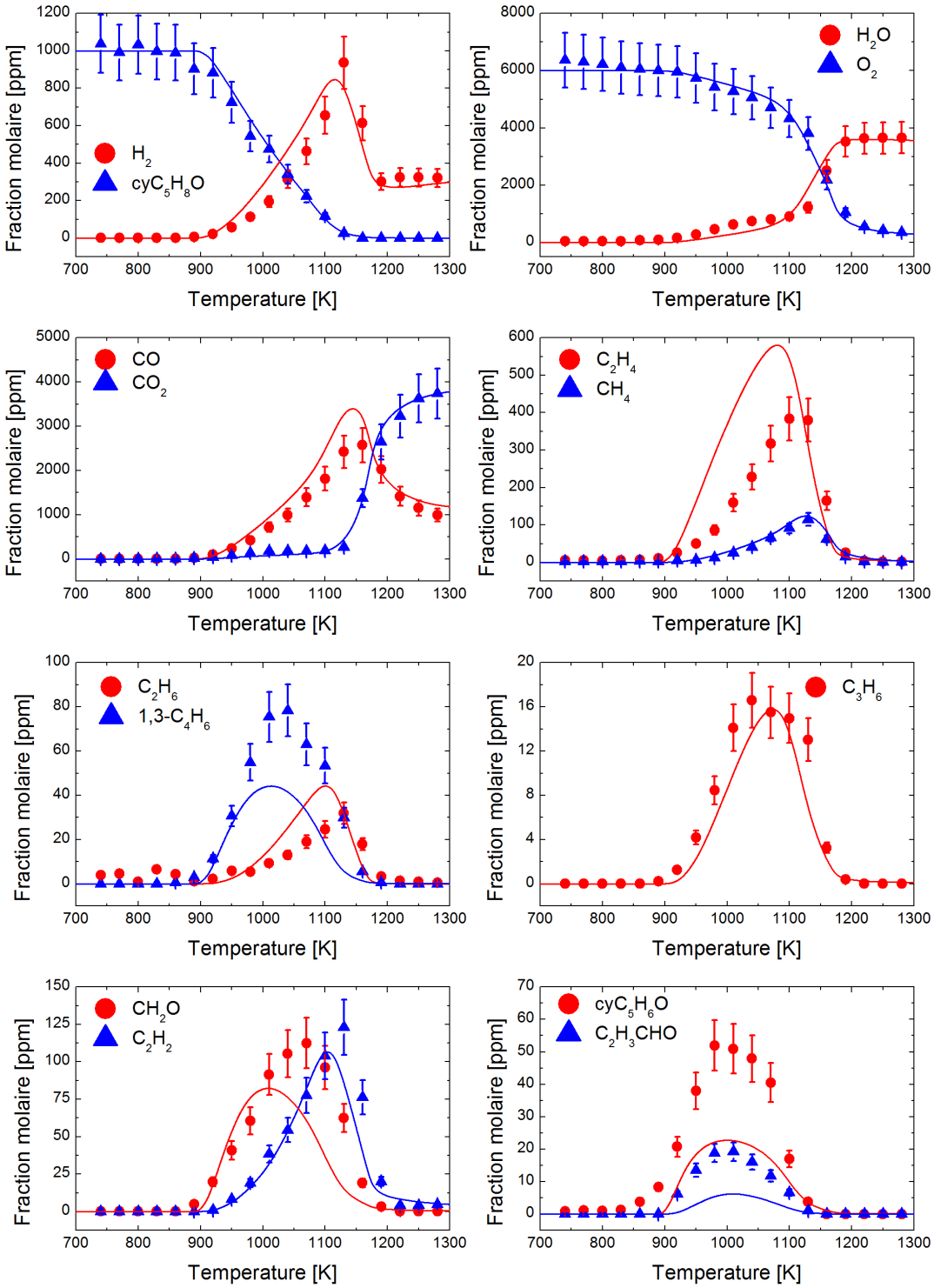

**Résultats obtenus à la stoechiométrie (φ = 1) en réacteur parfaitement agité à 1 atm, τ = 0,07s et pour 1000 ppm de butanone.**



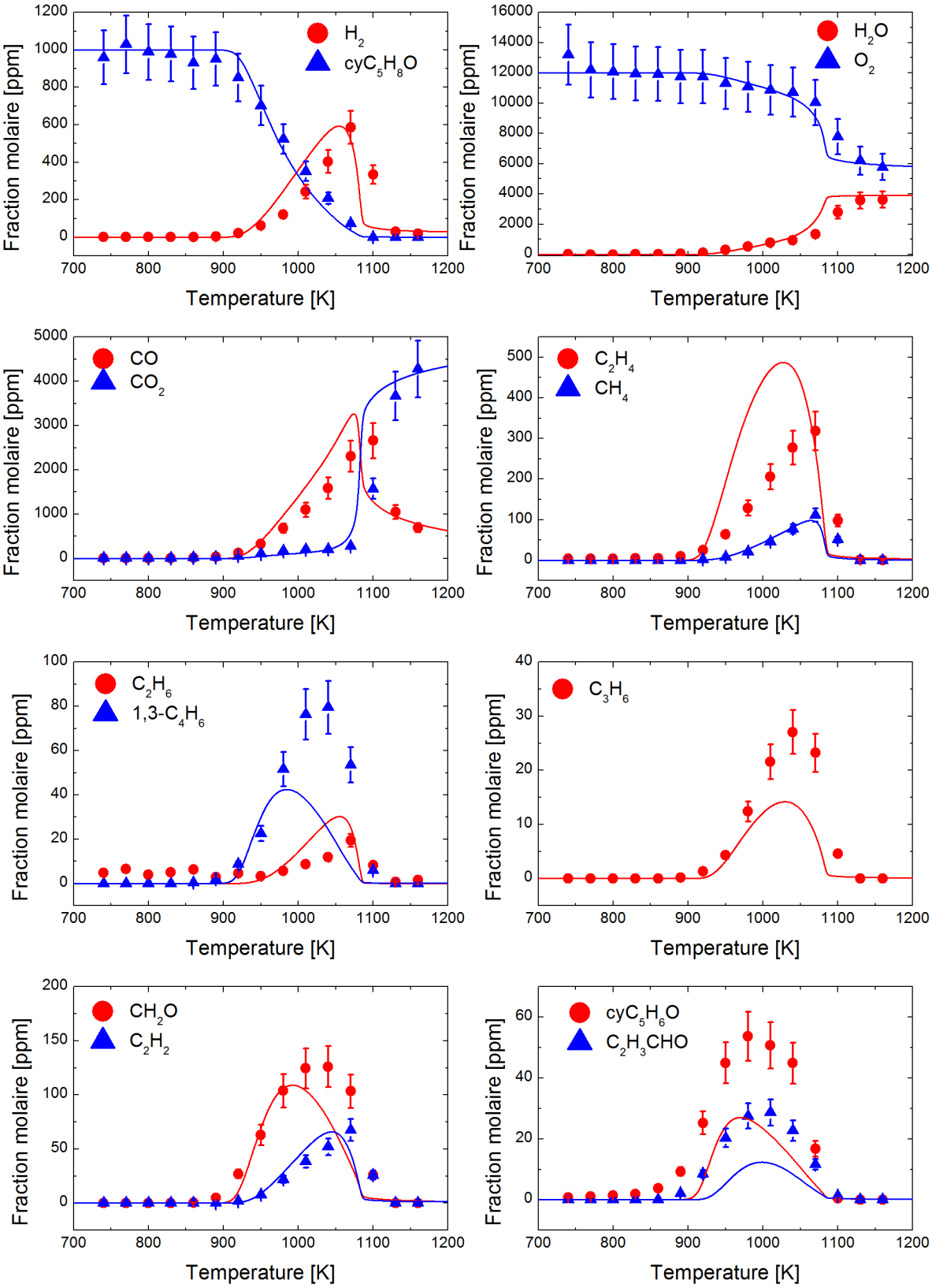

**Résultats obtenus en milieu pauvre (φ = 0,5) en réacteur parfaitement agité à 1 atm, τ = 0,07s et pour 1000 ppm de butanone.**



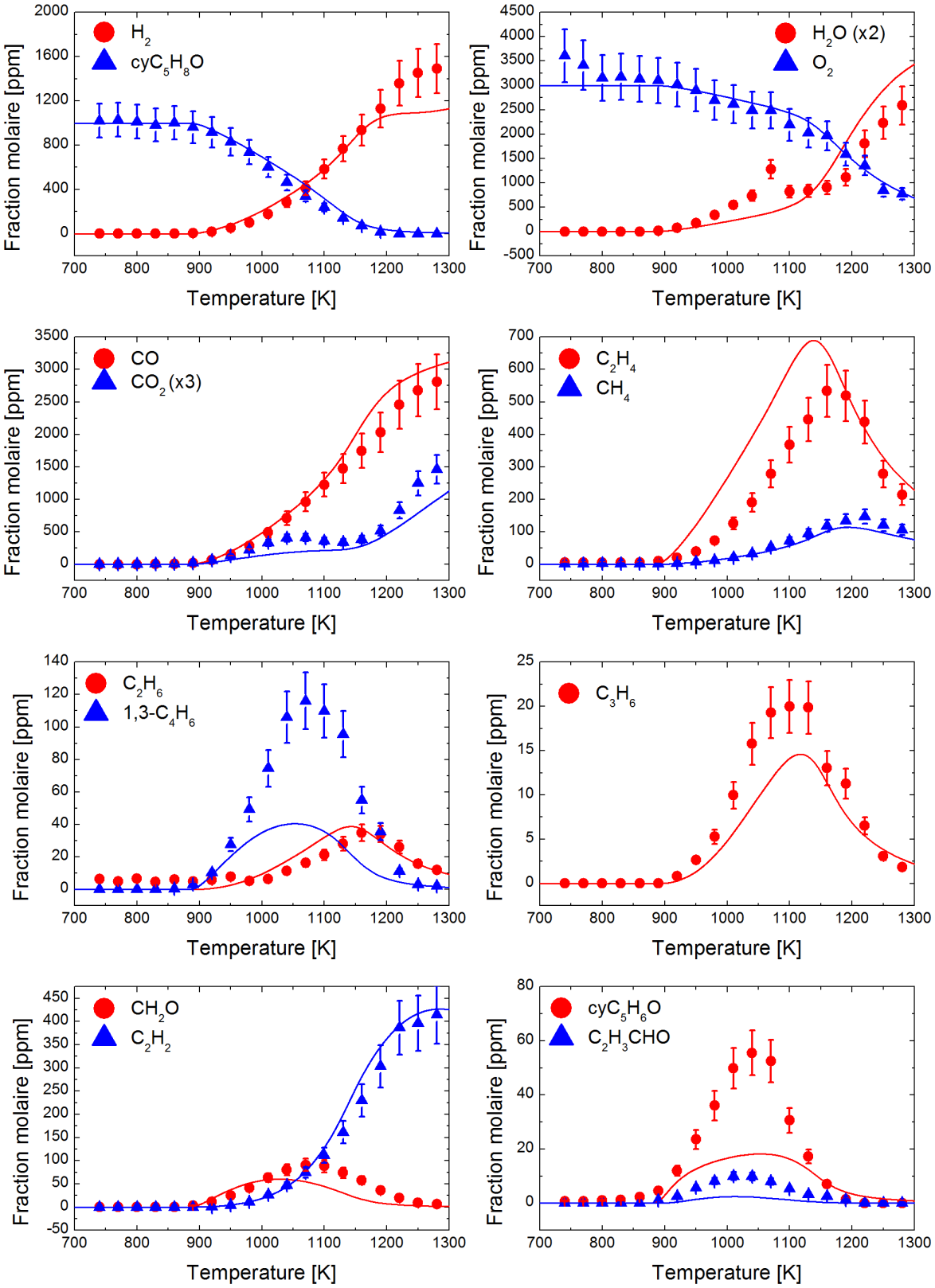

**Résultats obtenus en milieu riche (φ = 2) en réacteur parfaitement agité à 1 atm, τ = 0,07s et pour 1000 ppm de butanone.**



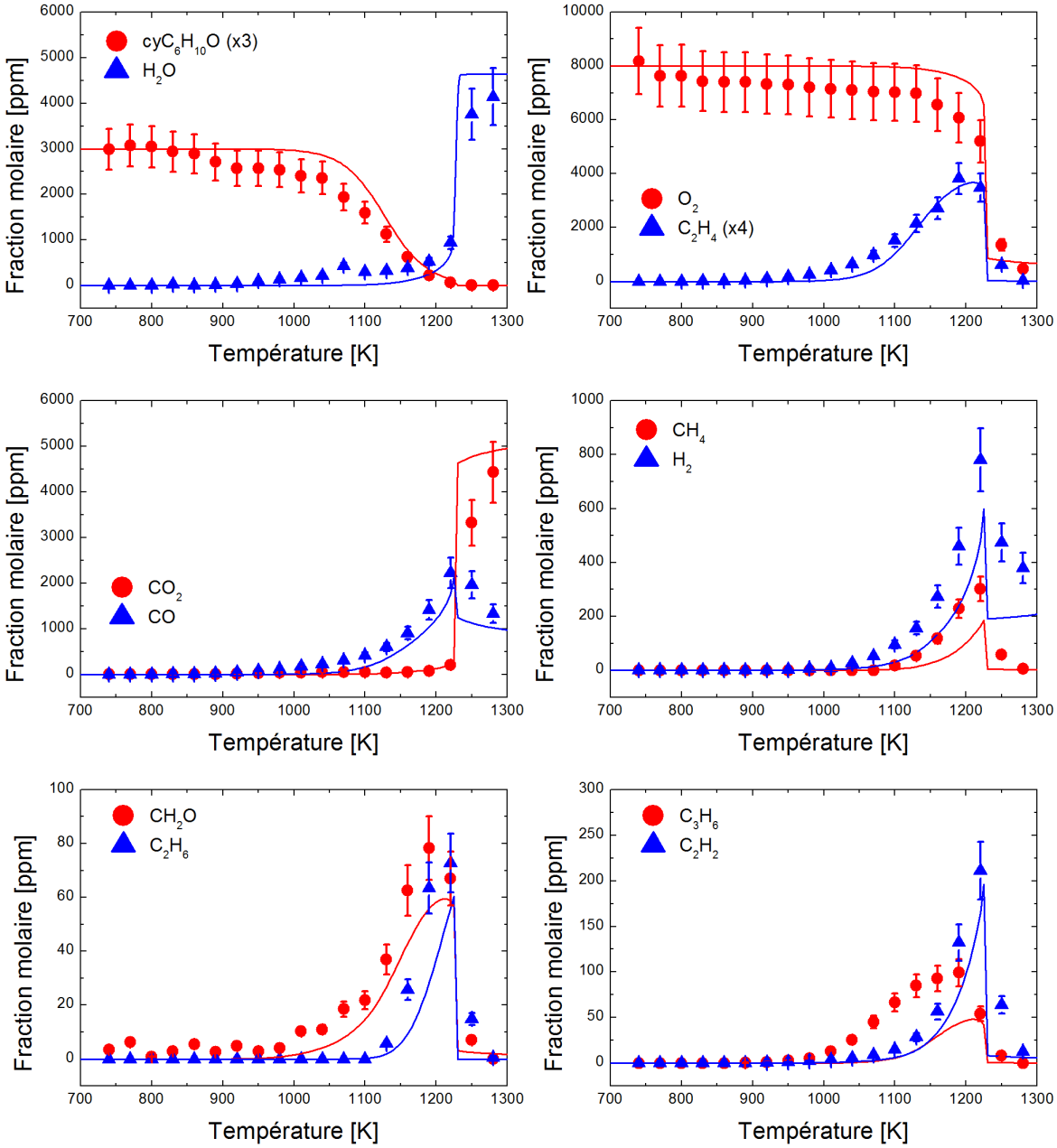

**Résultats obtenus à la stoechiométrie (φ = 1) en réacteur parfaitement agité à 1 atm, τ = 0,07s et pour 1000 ppm de cyclopentanone.**



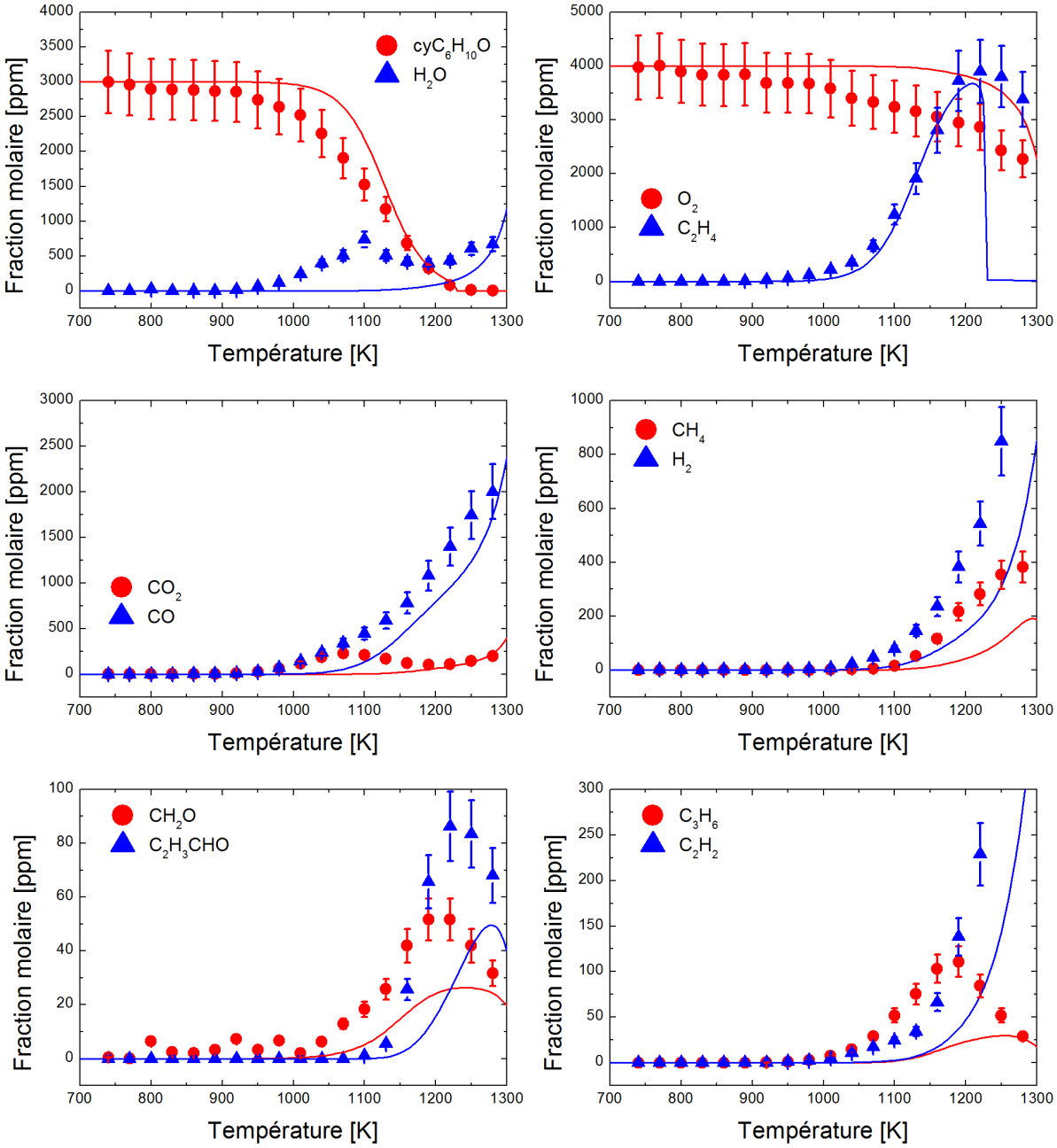

**Résultats obtenus en mélange pauvre (φ = 0,5) en réacteur parfaitement agité à 1 atm, τ = 0,07s et pour 1000 ppm de cyclopentanone.**



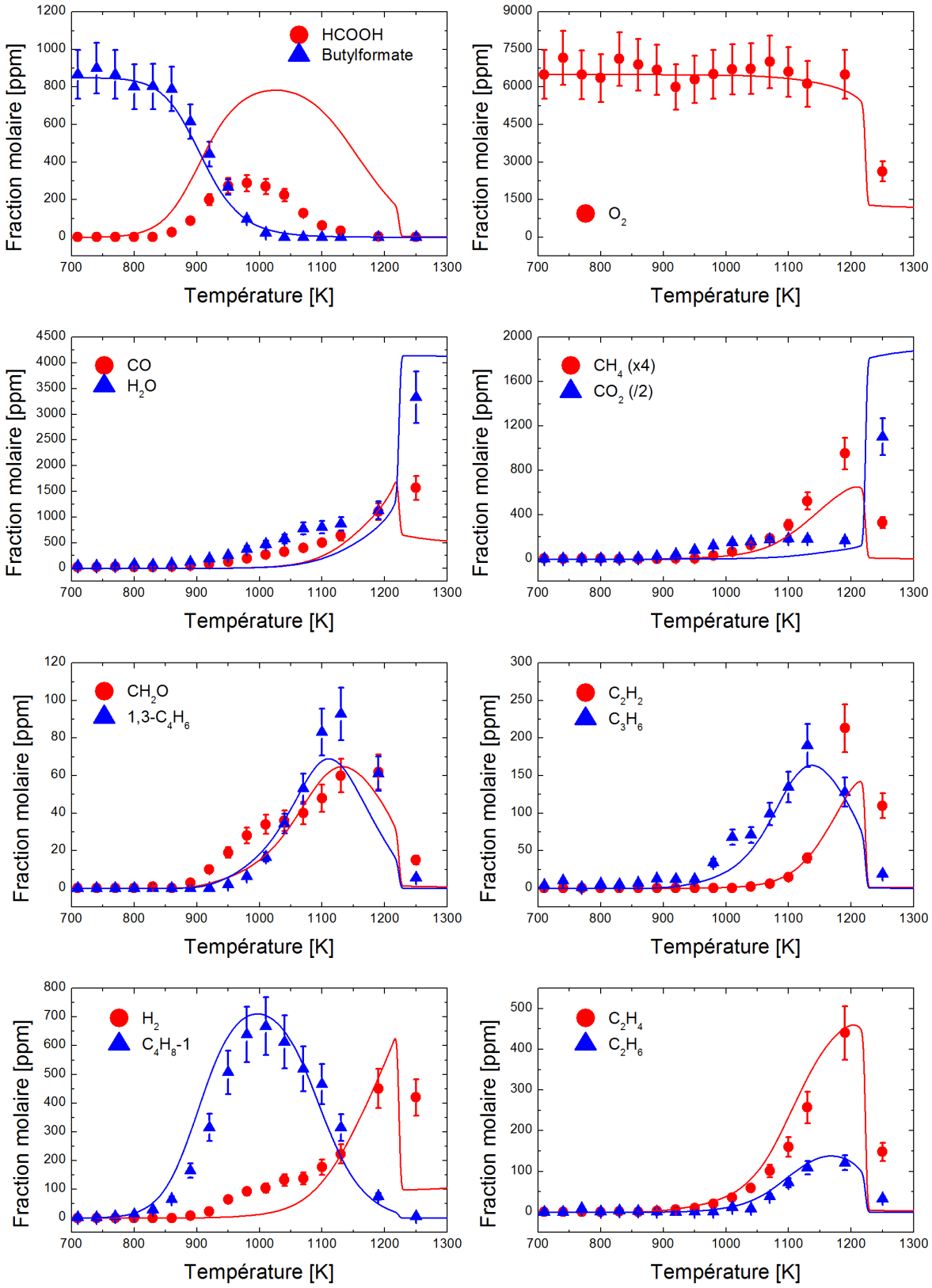

**Résultats obtenus en mélange riche (φ = 2) en réacteur parfaitement agité à 1 atm, τ = 0,07s et pour 1000 ppm de cyclopentanone.**



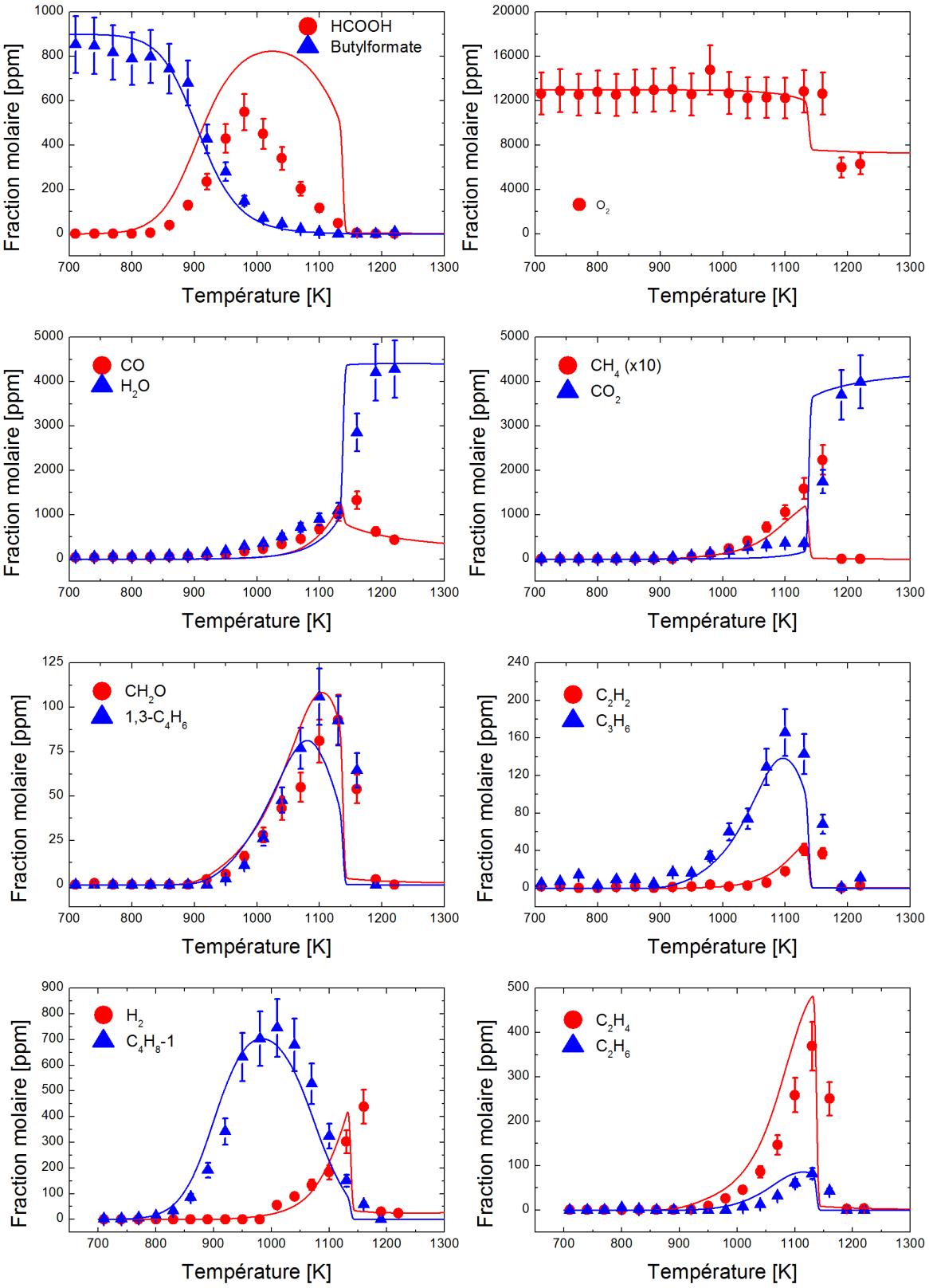

**Résultats obtenus à la stoechiométrie (φ = 1) en réacteur parfaitement agité à 1 atm, τ = 0,07s et pour 1000 ppm de cyclohexanone.**



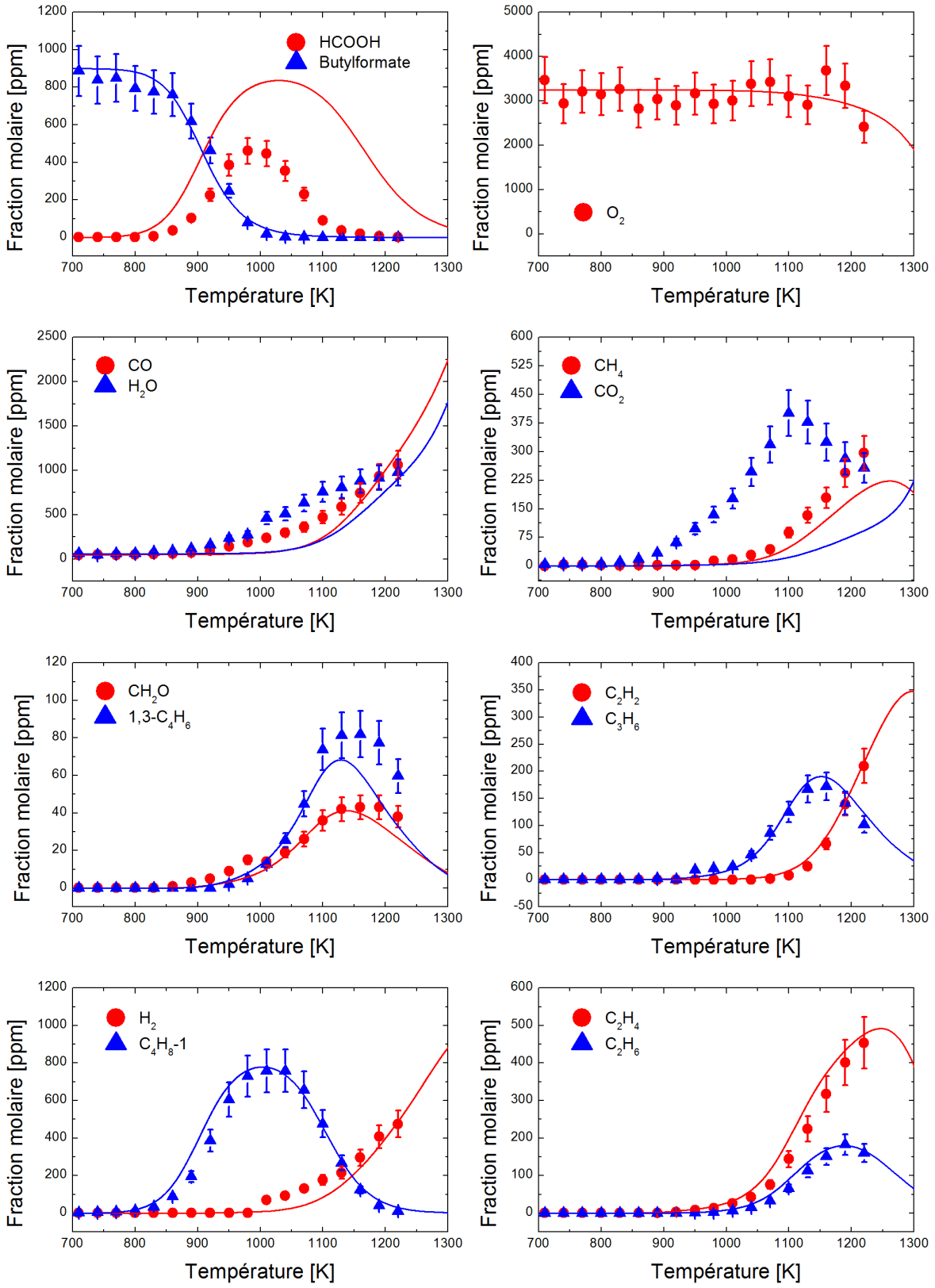

**Résultats obtenus en mélange riche (φ = 2) en réacteur parfaitement agité à 1 atm, τ = 0,07s et pour 1000 ppm de cyclohexanone.**



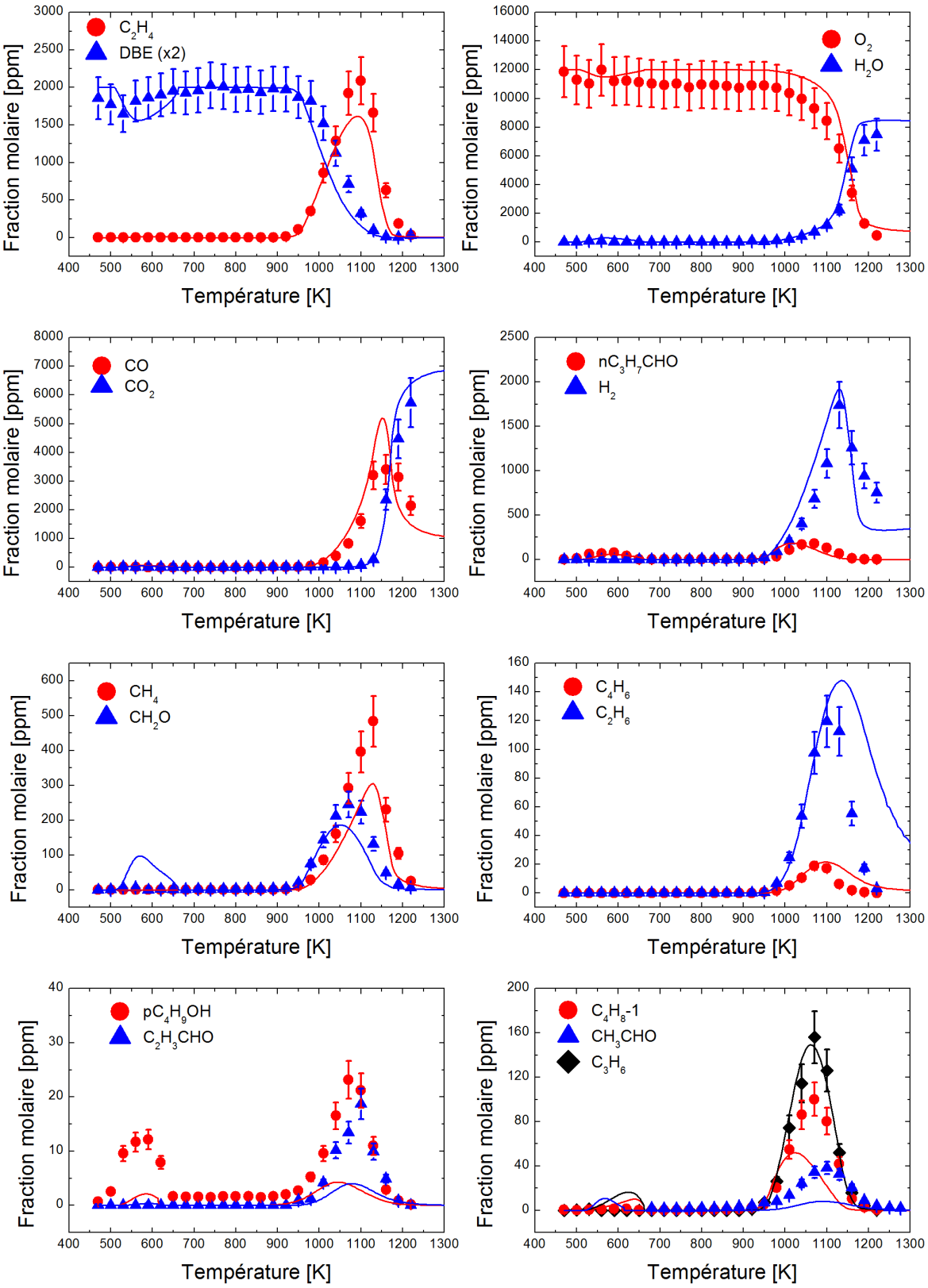

**Résultats obtenus en mélange stœchiométrique (φ = 1) en réacteur parfaitement agité à 1 atm, τ = 0,07s et pour 1000 ppm de formiate de butyle.**



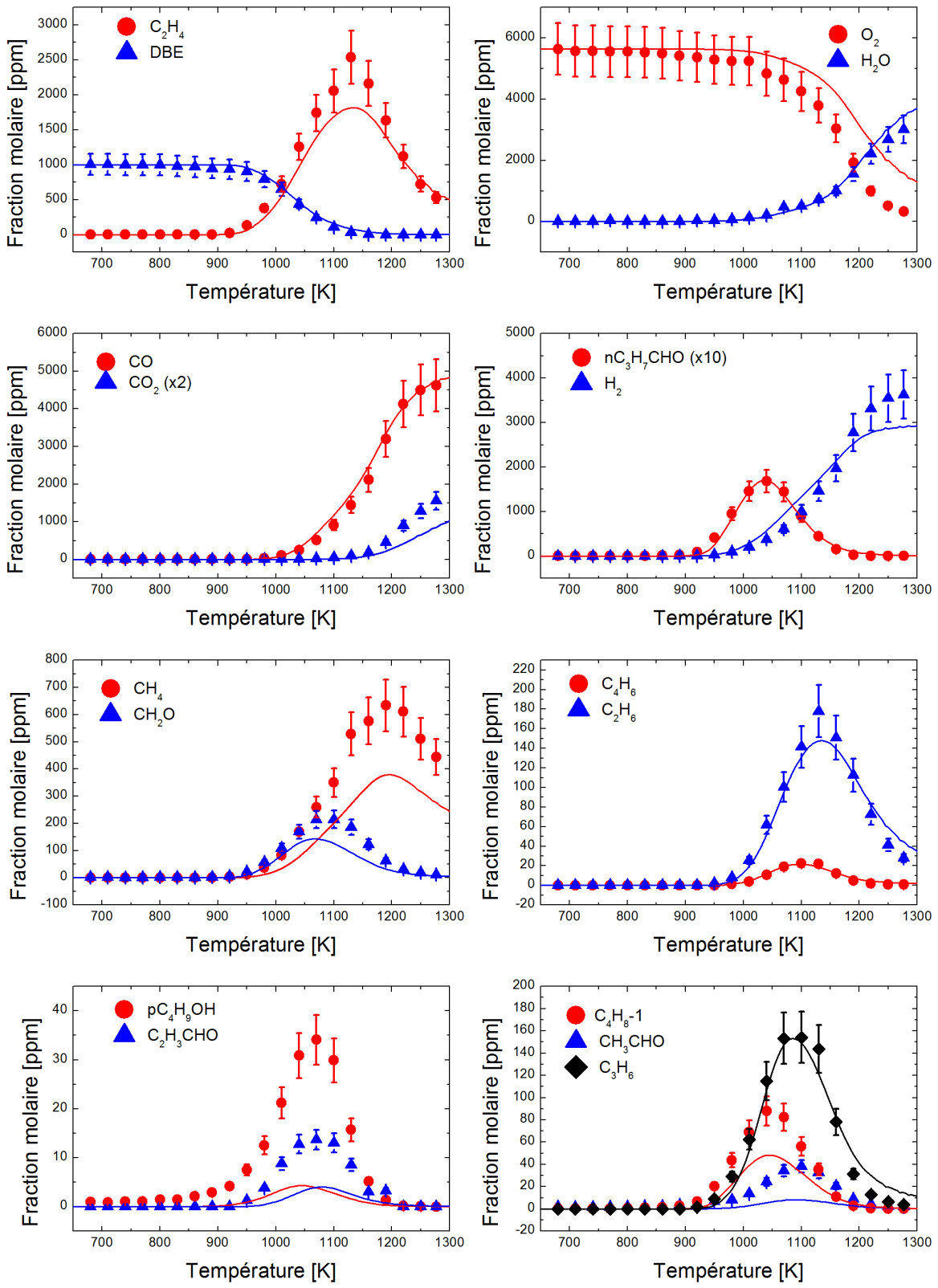

**Résultats obtenus en mélange pauvre (φ = 0,5) en réacteur parfaitement agité à 1 atm, τ = 0,07s et pour 1000 ppm de formiate de butyle.**




**Résultats obtenus en mélange riche (φ = 2) en réacteur parfaitement agité à 1 atm, τ = 0,07s et pour 1000 ppm de formiate de butyle.**




**Résultats obtenus en mélange stœchiométrique (φ = 1) en réacteur parfaitement agité à 1 atm, τ = 0,07s et pour 1000 ppm de DBE.**




**Résultats obtenus en mélange riche (φ = 2) en réacteur parfaitement agité à 1 atm, τ = 0,07s et pour 1000 ppm de DBE.**

# Annexe 2 : Mécanisme cinétique développé au cours de cette thèse

| ELEMENTS CONSIDERED | ATOMIC WEIGHT |
|---|---|
| 1. h | 1.00797 |
| 2. c | 12.0112 |
| 3. o | 15.9994 |
| 4. n | 14.0067 |
| 5. ar | 39.9480 |
| 6. he | 4.00260 |

| SPECIES CONSIDERED | PHASE | CHARGE | MOLECULAR WEIGHT | TEMPERATURE LOW | TEMPERATURE HIGH | ELEMENT COUNT h | c | o | n | ar | he |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. co | G | 0 | 2.8011E+01 | 200 | 6000 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 2. o2 | G | 0 | 3.1999E+01 | 300 | 5000 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 3. co2 | G | 0 | 4.4010E+01 | 200 | 6000 | 0 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 4. h2o | G | 0 | 1.8015E+01 | 200 | 6000 | 2 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 5. ch4 | G | 0 | 1.6043E+01 | 200 | 6000 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 6. h2 | G | 0 | 2.0159E+00 | 300 | 5000 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7. c2h2 | G | 0 | 2.6038E+01 | 200 | 6000 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 8. ch2o | G | 0 | 3.0026E+01 | 200 | 6000 | 2 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 9. ch3cho | G | 0 | 4.4054E+01 | 200 | 6000 | 4 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 10. c2h5cho | G | 0 | 5.8081E+01 | 200 | 6000 | 6 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 11. nc3h7cho | G | 0 | 7.2108E+01 | 300 | 5000 | 8 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 12. c2h3cho | G | 0 | 5.6065E+01 | 200 | 6000 | 4 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 13. c2h4 | G | 0 | 2.8054E+01 | 200 | 6000 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 14. c3h6 | G | 0 | 4.2081E+01 | 200 | 6000 | 6 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 15. c4h8-1 | G | 0 | 5.6108E+01 | 200 | 6000 | 8 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 16. ch3oh | G | 0 | 3.2042E+01 | 200 | 6000 | 4 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 17. c4h6 | G | 0 | 5.4092E+01 | 300 | 3000 | 6 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 18. c2h6 | G | 0 | 3.0070E+01 | 300 | 5000 | 6 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 19. c3h8 | G | 0 | 4.4097E+01 | 300 | 5000 | 8 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 20. nc4h10 | G | 0 | 5.8124E+01 | 200 | 6000 | 10 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 21. c3h4-a | G | 0 | 4.0065E+01 | 200 | 6000 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 22. c3h4-p | G | 0 | 4.0065E+01 | 200 | 6000 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 23. c2h5oh | G | 0 | 4.6070E+01 | 300 | 5000 | 6 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 24. h2o2 | G | 0 | 3.4015E+01 | 200 | 6000 | 2 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 25. ch3coch3 | G | 0 | 5.8081E+01 | 200 | 6000 | 6 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 26. ch2co | G | 0 | 4.2038E+01 | 200 | 6000 | 2 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 27. c2h4o1,2 | G | 0 | 4.4054E+01 | 300 | 5000 | 4 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 28. c4h4 | G | 0 | 5.2076E+01 | 300 | 4000 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 29. ic4h8 | G | 0 | 5.6108E+01 | 300 | 5000 | 8 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 30. ic3h7cho | G | 0 | 7.2108E+01 | 300 | 3000 | 8 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 31. ic3h5cho | G | 0 | 7.0092E+01 | 300 | 5000 | 6 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 32. c4h91o2 | G | 0 | 8.9115E+01 | 300 | 5000 | 9 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 33. t2c4h8 | G | 0 | 5.6108E+01 | 200 | 6000 | 8 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 34. c2c4h8 | G | 0 | 5.6108E+01 | 200 | 6000 | 8 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 35. ic4h10 | G | 0 | 5.8124E+01 | 300 | 5000 | 10 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 36. butyne | G | 0 | 5.4092E+01 | 300 | 5000 | 6 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 37. butyn2 | G | 0 | 5.4092E+01 | 300 | 5000 | 6 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 38. ch3ocho | G | 0 | 6.0053E+01 | 300 | 5000 | 4 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 39. c4h91o2h | G | 0 | 9.0123E+01 | 300 | 5000 | 10 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 40. c4h612 | G | 0 | 5.4092E+01 | 300 | 3000 | 6 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 41. c4h2 | G | 0 | 5.0061E+01 | 300 | 5000 | 2 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 42. pc4h9oh | G | 0 | 7.4124E+01 | 300 | 3000 | 10 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 43. c2o | G | 0 | 4.0022E+01 | 300 | 5000 | 0 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 44. pc4h9o | G | 0 | 7.3116E+01 | 200 | 6000 | 9 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 45. sc4h9o | G | 0 | 7.3116E+01 | 300 | 5000 | 9 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 46. c3h6cho-2 | G | 0 | 7.1100E+01 | 300 | 5000 | 7 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 47. c4h92o2 | G | 0 | 8.9115E+01 | 300 | 5000 | 9 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 48. c4h82ooh1j | G | 0 | 8.9115E+01 | 300 | 5000 | 9 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 49. c4h82ooh3j | G | 0 | 8.9115E+01 | 300 | 5000 | 9 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 50. c4h82ooh4j | G | 0 | 8.9115E+01 | 300 | 5000 | 9 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 51. c4h81ooh2j | G | 0 | 8.9115E+01 | 300 | 5000 | 9 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 52. c4h92o2h | G | 0 | 9.0123E+01 | 300 | 5000 | 10 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 53. c4h81ooh4j | G | 0 | 8.9115E+01 | 300 | 5000 | 9 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 54. c4h81ooh3j | G | 0 | 8.9115E+01 | 300 | 5000 | 9 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 55. ch3chcoch3 | G | 0 | 7.1100E+01 | 200 | 5000 | 7 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 56. ch3chco | G | 0 | 5.6065E+01 | 200 | 6000 | 4 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 57. h | G | 0 | 1.0080E+00 | 300 | 5000 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 58. o | G | 0 | 1.5999E+01 | 300 | 5000 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 59. oh | G | 0 | 1.7007E+01 | 200 | 6000 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 60. ho2 | G | 0 | 3.3007E+01 | 200 | 5000 | 1 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 61. hco | G | 0 | 2.9019E+01 | 200 | 6000 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 62. ch3 | G | 0 | 1.5035E+01 | 200 | 6000 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 63. ch3o | G | 0 | 3.1034E+01 | 200 | 6000 | 3 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 64. ch3o2 | G | 0 | 4.7034E+01 | 200 | 6000 | 3 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 65. c2h3 | G | 0 | 2.7046E+01 | 200 | 6000 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 66. c2h5 | G | 0 | 2.9062E+01 | 200 | 6000 | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 67. ch3co | G | 0 | 4.3046E+01 | 200 | 6000 | 3 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 68. pc4h9 | G | 0 | 5.7116E+01 | 200 | 6000 | 9 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 69. chocho | G | 0 | 5.8037E+01 | 300 | 5000 | 2 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 70. nc3h7co | G | 0 | 7.1100E+01 | 200 | 6000 | 7 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 71. ch2ocho | G | 0 | 5.9045E+01 | 300 | 5000 | 3 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 72. ch3oco | G | 0 | 5.9045E+01 | 300 | 5000 | 3 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 73. c3ket12 | G | 0 | 9.0079E+01 | 300 | 5000 | 6 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 74. c3ket13 | G | 0 | 9.0079E+01 | 300 | 5000 | 6 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 75. c3ket21 | G | 0 | 9.0079E+01 | 300 | 5000 | 6 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 76. c2h3coch3 | G | 0 | 7.0092E+01 | 200 | 5000 | 6 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 77. sc3h5cho | G | 0 | 7.0092E+01 | 300 | 5000 | 6 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 78. ac3h5cho | G | 0 | 7.0092E+01 | 300 | 5000 | 6 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 79. but1ooh2*o | G | 0 | 1.0411E+02 | 300 | 5000 | 8 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 80. but3ooh2*o | G | 0 | 1.0411E+02 | 300 | 5000 | 8 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 81. but4ooh2*o | G | 0 | 1.0411E+02 | 300 | 5000 | 8 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 82. but2ooh1*o | G | 0 | 1.0411E+02 | 300 | 5000 | 8 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 83. but3ooh1*o | G | 0 | 1.0411E+02 | 300 | 5000 | 8 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 84. but4ooh1*o | G | 0 | 1.0411E+02 | 300 | 5000 | 8 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 85. c4h8cy1o3 | G | 0 | 7.2108E+01 | 300 | 4000 | 8 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 86. c4h8cy1o4 | G | 0 | 7.2108E+01 | 300 | 4000 | 8 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 87. c4h8cy1o2 | G | 0 | 7.2108E+01 | 300 | 4000 | 8 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 88. c4h8cy2o3 | G | 0 | 7.2108E+01 | 300 | 4000 | 8 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 89. choch2cho | G | 0 | 7.2064E+01 | 300 | 5000 | 4 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 90. choc2h4cho | G | 0 | 8.6091E+01 | 300 | 5000 | 6 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 91. c4ald3oxo | G | 0 | 8.6091E+01 | 300 | 5000 | 6 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 92. c4ald2oxo | G | 0 | 8.6091E+01 | 200 | 6000 | 6 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 93. nc3h7coch3 | G | 0 | 8.6135E+01 | 300 | 5000 | 10 | 5 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 94. etcoc2h3 | G | 0 | 8.4119E+01 | 300 | 5000 | 8 | 5 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 95. c2h5coch3 | G | 0 | 7.2108E+01 | 200 | 5000 | 8 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 96. c2h5coco | G | 0 | 8.5083E+01 | 300 | 5000 | 5 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 97. hccco | G | 0 | 5.3041E+01 | 300 | 4000 | 1 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 98. ch2chchco | G | 0 | 6.8076E+01 | 300 | 5000 | 4 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 99. cjhchchco | G | 0 | 6.7068E+01 | 300 | 5000 | 3 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 100. c2h3oh | G | 0 | 4.4054E+01 | 300 | 5000 | 4 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 101. hcooh | G | 0 | 4.6026E+01 | 200 | 6000 | 2 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 102. hoch2o | G | 0 | 4.7034E+01 | 300 | 6000 | 3 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 |

| | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 103. | hoco | G | 0 | 4.5018E+01 | 200 | 6000 | 1 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 104. | ch2cooh | G | 0 | 5.9045E+01 | 300 | 4000 | 3 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 105. | ch3cohch | G | 0 | 5.7073E+01 | 300 | 5000 | 5 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 106. | ch3cchoh | G | 0 | 5.7073E+01 | 300 | 5000 | 5 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 107. | ch2cco | G | 0 | 5.4049E+01 | 300 | 5000 | 2 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 108. | c4h722 | G | 0 | 5.5100E+01 | 300 | 5000 | 7 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 109. | ch3cococh3 | G | 0 | 8.6091E+01 | 300 | 3000 | 6 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 110. | prcoch3-3 | G | 0 | 8.5127E+01 | 300 | 5000 | 9 | 5 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 111. | ic4h9 | G | 0 | 5.7116E+01 | 200 | 6000 | 9 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 112. | ic4h7 | G | 0 | 5.5100E+01 | 300 | 5000 | 7 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 113. | tc4h9 | G | 0 | 5.7116E+01 | 200 | 6000 | 9 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 114. | ic3h7co | G | 0 | 7.1100E+01 | 300 | 3000 | 7 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 115. | ic4h8io2h | G | 0 | 8.9115E+01 | 300 | 4000 | 9 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 116. | ho2ic4h7io | G | 0 | 1.0411E+02 | 300 | 4000 | 8 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 117. | ic4h9o2 | G | 0 | 8.9115E+01 | 300 | 5000 | 9 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 118. | tc3h6cho | G | 0 | 7.1100E+01 | 300 | 3000 | 7 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 119. | ic3h5co | G | 0 | 6.9084E+01 | 300 | 5000 | 5 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 120. | tc4h8io2h | G | 0 | 8.9115E+01 | 300 | 4000 | 9 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 121. | ho2tc4h7io | G | 0 | 1.0411E+02 | 300 | 4000 | 8 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 122. | ch2cch2oh | G | 0 | 5.7073E+01 | 300 | 5000 | 5 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 123. | ic4h8o | G | 0 | 7.2108E+01 | 300 | 5000 | 8 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 124. | ic4h8oh | G | 0 | 7.3116E+01 | 300 | 5000 | 9 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 125. | ic4h7o | G | 0 | 7.1100E+01 | 300 | 5000 | 7 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 126. | ic4h6oh | G | 0 | 7.1100E+01 | 300 | 5000 | 7 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 127. | ic4h7oh | G | 0 | 7.2108E+01 | 300 | 5000 | 8 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 128. | ic4h9o2h | G | 0 | 9.0123E+01 | 300 | 5000 | 10 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 129. | ic4h9o | G | 0 | 7.3116E+01 | 300 | 5000 | 9 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 130. | ic4h8to2h | G | 0 | 8.9115E+01 | 300 | 4000 | 9 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 131. | c3h6cho-3 | G | 0 | 7.1100E+01 | 300 | 5000 | 7 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 132. | sc4h8oh-1 | G | 0 | 7.3116E+01 | 300 | 3000 | 9 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 133. | acetoo2 | G | 0 | 8.9072E+01 | 300 | 5000 | 5 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 134. | acetoo | G | 0 | 7.3072E+01 | 300 | 5000 | 5 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 135. | c3h6cho-4o | G | 0 | 8.7099E+01 | 300 | 4000 | 7 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 136. | nc3h7 | G | 0 | 4.3089E+01 | 200 | 6000 | 7 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 137. | c2h | G | 0 | 2.5030E+01 | 200 | 6000 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 138. | ch3coch2 | G | 0 | 5.7073E+01 | 200 | 6000 | 5 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 139. | ch2oh | G | 0 | 3.1034E+01 | 200 | 6000 | 3 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 140. | hcco | G | 0 | 4.1030E+01 | 200 | 6000 | 1 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 141. | c4h711 | G | 0 | 5.5100E+01 | 300 | 5000 | 7 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 142. | pc2h4oh | G | 0 | 4.5062E+01 | 200 | 6000 | 5 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 143. | ch2cho | G | 0 | 4.3046E+01 | 300 | 5000 | 3 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 144. | ic3h7 | G | 0 | 4.3089E+01 | 200 | 6000 | 7 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 145. | c2h5co | G | 0 | 5.7073E+01 | 200 | 6000 | 5 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 146. | c2h5o2 | G | 0 | 6.1061E+01 | 200 | 6000 | 5 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 147. | ch3o2h | G | 0 | 4.8042E+01 | 300 | 5000 | 4 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 148. | c2h5o2h | G | 0 | 6.2069E+01 | 300 | 5000 | 6 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 149. | c2h3o1,2 | G | 0 | 4.3046E+01 | 300 | 5000 | 3 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 150. | ch3co2 | G | 0 | 5.9045E+01 | 300 | 5000 | 3 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 151. | c2h4o2h | G | 0 | 6.1061E+01 | 300 | 5000 | 5 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 152. | ch3co3 | G | 0 | 7.5044E+01 | 300 | 5000 | 3 | 2 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 153. | ch3co3h | G | 0 | 7.6052E+01 | 300 | 5000 | 4 | 2 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 154. | c2h3co | G | 0 | 5.5057E+01 | 200 | 6000 | 3 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 155. | choco | G | 0 | 5.7029E+01 | 300 | 5000 | 1 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 156. | c3h5o | G | 0 | 5.7073E+01 | 300 | 5000 | 5 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 157. | prooh1-2 | G | 0 | 7.5088E+01 | 300 | 5000 | 7 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 158. | prooh1-3 | G | 0 | 7.5088E+01 | 300 | 5000 | 7 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 159. | prooh2-1 | G | 0 | 7.5088E+01 | 300 | 5000 | 7 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 160. | prooh1-2o2 | G | 0 | 1.0709E+02 | 300 | 5000 | 7 | 3 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 161. | prooh1-3o2 | G | 0 | 1.0709E+02 | 300 | 5000 | 7 | 3 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 162. | prooh2-1o2 | G | 0 | 1.0709E+02 | 300 | 5000 | 7 | 3 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 163. | nc3h7o | G | 0 | 5.9089E+01 | 300 | 5000 | 7 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 164. | ic3h7o | G | 0 | 5.9089E+01 | 300 | 5000 | 7 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 165. | nc3h7o2h | G | 0 | 7.6096E+01 | 300 | 5000 | 8 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 166. | ic3h7o2h | G | 0 | 7.6096E+01 | 300 | 5000 | 8 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 167. | nc3h7o2 | G | 0 | 7.5088E+01 | 300 | 5000 | 7 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 168. | ic3h7o2 | G | 0 | 7.5088E+01 | 300 | 5000 | 7 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 169. | c3h6o1-3 | G | 0 | 5.8081E+01 | 300 | 5000 | 6 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 170. | sc4h9 | G | 0 | 5.7116E+01 | 300 | 5000 | 9 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 171. | c3h5-a | G | 0 | 4.1073E+01 | 200 | 6000 | 5 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 172. | c3h5-s | G | 0 | 4.1073E+01 | 300 | 5000 | 5 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 173. | c3h5-t | G | 0 | 4.1073E+01 | 300 | 5000 | 5 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 174. | hoc4h6 | G | 0 | 7.1100E+01 | 300 | 5000 | 7 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 175. | c3h3 | G | 0 | 3.9057E+01 | 200 | 6000 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 176. | c3h2 | G | 0 | 3.8049E+01 | 300 | 5000 | 2 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 177. | c4h712 | G | 0 | 5.5100E+01 | 300 | 5000 | 7 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 178. | c4h5o | G | 0 | 6.9084E+01 | 300 | 5000 | 5 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 179. | ch2(s) | G | 0 | 1.4027E+01 | 200 | 6000 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 180. | c4h6o2h | G | 0 | 8.7099E+01 | 300 | 5000 | 7 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 181. | c3h62oh | G | 0 | 5.9089E+01 | 300 | 3000 | 7 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 182. | c3h5oh | G | 0 | 5.8081E+01 | 300 | 5000 | 6 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 183. | hco2 | G | 0 | 4.5018E+01 | 300 | 5000 | 1 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 184. | acetoch2 | G | 0 | 7.1100E+01 | 200 | 5000 | 7 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 185. | c2h5coch2 | G | 0 | 7.1100E+01 | 200 | 5000 | 7 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 186. | c3h61oh | G | 0 | 5.9089E+01 | 300 | 3000 | 7 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 187. | c3h61oh2oo | G | 0 | 9.1087E+01 | 300 | 3000 | 7 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 188. | c3h62oh1oo | G | 0 | 9.1087E+01 | 300 | 3000 | 7 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 189. | pc4h8oh-1 | G | 0 | 7.3116E+01 | 300 | 3000 | 9 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 190. | o2c2h4oh | G | 0 | 7.7060E+01 | 300 | 5000 | 5 | 2 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 191. | pc4h8oh-2 | G | 0 | 7.3116E+01 | 300 | 3000 | 9 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 192. | pc4h8oh-3 | G | 0 | 7.3116E+01 | 300 | 3000 | 9 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 193. | pc4h8oh-4 | G | 0 | 7.3116E+01 | 300 | 3000 | 9 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 194. | nc3h6oh-3 | G | 0 | 5.9089E+01 | 300 | 3000 | 7 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 195. | ch | G | 0 | 1.3019E+01 | 300 | 5000 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 196. | c2h5chco | G | 0 | 7.0092E+01 | 300 | 5000 | 6 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 197. | ch3chocho | G | 0 | 7.3072E+01 | 300 | 5000 | 5 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 198. | ch3chcho | G | 0 | 5.7073E+01 | 300 | 5000 | 5 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 199. | sc3h5co | G | 0 | 6.9084E+01 | 300 | 5000 | 5 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 200. | ic3h6cho | G | 0 | 7.1100E+01 | 300 | 3000 | 7 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 201. | c3h6cho-4 | G | 0 | 7.1100E+01 | 300 | 5000 | 7 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 202. | sc4h8oh-3 | G | 0 | 7.3116E+01 | 300 | 3000 | 9 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 203. | ic4h5 | G | 0 | 5.3084E+01 | 300 | 5000 | 5 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 204. | nc4h5 | G | 0 | 5.3084E+01 | 200 | 6000 | 5 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 205. | ac3h5co | G | 0 | 6.9084E+01 | 300 | 5000 | 5 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 206. | c2h3chcho | G | 0 | 6.9084E+01 | 300 | 5000 | 5 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 207. | ic4h3 | G | 0 | 5.1069E+01 | 300 | 5000 | 3 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 208. | c2h3choch2 | G | 0 | 7.0092E+01 | 300 | 3000 | 6 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 209. | nc4h3 | G | 0 | 5.1069E+01 | 300 | 5000 | 3 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 210. | c4h | G | 0 | 4.9053E+01 | 300 | 5000 | 1 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 211. | h2c4o | G | 0 | 6.6060E+01 | 300 | 5000 | 2 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 212. | ch3choh | G | 0 | 4.5062E+01 | 300 | 5000 | 5 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 213. | h2cccch2 | G | 0 | 5.2076E+01 | 300 | 5000 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 214. | ch3ccch2 | G | 0 | 5.3084E+01 | 300 | 5000 | 5 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 215. | c4h713 | G | 0 | 5.5100E+01 | 200 | 6000 | 7 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 216. | ch3chcch | G | 0 | 5.3084E+01 | 300 | 5000 | 5 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 217. | c3h3o | G | 0 | 5.5057E+01 | 200 | 5000 | 3 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 218. | c4h714 | G | 0 | 5.5100E+01 | 200 | 6000 | 7 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 219. | c3h4oh | G | 0 | 5.7073E+01 | 300 | 5000 | 5 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 220. | c3h4o | G | 0 | 5.6065E+01 | 200 | 5000 | 4 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 221. | c3h4o2h | G | 0 | 7.3072E+01 | 300 | 5000 | 5 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 222. | c2h2oh | G | 0 | 4.3046E+01 | 300 | 5000 | 3 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 223. | hccoh | G | 0 | 4.2038E+01 | 300 | 4000 | 2 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 | 283. | c4h9oc4h8-a | G | 0 | 1.2922E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 224. | ch3ch2o | G | 0 | 4.5062E+01 | 300 | 5000 | 5 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 | 284. | c4h9oc3h5-3 | G | 0 | 1.1419E+02 | 300 | 5000 | 14 | 7 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 225. | c4h5-2 | G | 0 | 5.3084E+01 | 300 | 3000 | 5 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 285. | c4h9oc2h3 | G | 0 | 1.0016E+02 | 300 | 5000 | 12 | 6 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 226. | ch3coco | G | 0 | 7.1056E+01 | 300 | 5000 | 3 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 | 286. | c4h9och2 | G | 0 | 8.7143E+01 | 300 | 5000 | 11 | 5 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 227. | mecomeco | G | 0 | 8.5083E+01 | 300 | 5000 | 5 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 | 287. | c4h9oc2h4 | G | 0 | 1.0117E+02 | 300 | 5000 | 13 | 6 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 228. | c2 | G | 0 | 2.4022E+01 | 300 | 5000 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 288. | c4h9oc3h6 | G | 0 | 1.1520E+02 | 300 | 5000 | 15 | 7 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 229. | c4h6o25 | G | 0 | 7.0092E+01 | 200 | 5000 | 6 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 | 289. | c4h9oc4h7-2 | G | 0 | 1.2822E+02 | 300 | 5000 | 16 | 8 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 230. | c4h6o23 | G | 0 | 7.0092E+01 | 200 | 5000 | 6 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 | 290. | c4h9oc4h6 | G | 0 | 1.2721E+02 | 300 | 5000 | 15 | 8 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 231. | h2cc | G | 0 | 2.6038E+01 | 200 | 6000 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 291. | c4h9oc4h7-3 | G | 0 | 1.2822E+02 | 300 | 5000 | 16 | 8 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 232. | ic3h6co | G | 0 | 7.0092E+01 | 300 | 5000 | 6 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 | 292. | c4h9oc4h7-4 | G | 0 | 1.2822E+02 | 300 | 5000 | 16 | 8 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 233. | ch2 | G | 0 | 1.4027E+01 | 200 | 6000 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 293. | c4h7och3 | G | 0 | 8.6135E+01 | 300 | 5000 | 10 | 5 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 234. | c | G | 0 | 1.2011E+01 | 300 | 5000 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 294. | c4oc4h8oo-a | G | 0 | 1.6122E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 235. | nc3h7coch2 | G | 0 | 8.5127E+01 | 300 | 5000 | 9 | 5 | 1 | 0 | 0 | 0 | 295. | c4oc4h8oo-b | G | 0 | 1.6122E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 236. | etcoetp | G | 0 | 8.5127E+01 | 300 | 5000 | 9 | 5 | 1 | 0 | 0 | 0 | 296. | c4oc4h8oo-c | G | 0 | 1.6122E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 237. | prcoch3-2 | G | 0 | 8.5127E+01 | 300 | 5000 | 9 | 5 | 1 | 0 | 0 | 0 | 297. | c4oc4h8oo-d | G | 0 | 1.6122E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 238. | prcoet-1 | G | 0 | 9.9154E+01 | 300 | 5000 | 11 | 6 | 1 | 0 | 0 | 0 | 298. | c4h9oc4h8o-a | G | 0 | 1.4522E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 239. | nprcoetp | G | 0 | 9.9154E+01 | 300 | 5000 | 11 | 6 | 1 | 0 | 0 | 0 | 299. | c4h9oc4h8o-b | G | 0 | 1.4522E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 240. | prcoch3-1 | G | 0 | 8.5127E+01 | 300 | 5000 | 9 | 5 | 1 | 0 | 0 | 0 | 300. | c4h9oc4h8o-c | G | 0 | 1.4522E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 241. | sc4h9oh | G | 0 | 7.4124E+01 | 300 | 4000 | 10 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 | 301. | c4h9oc4h8o-d | G | 0 | 1.4522E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 242. | etcoet | G | 0 | 8.6135E+01 | 300 | 5000 | 10 | 5 | 1 | 0 | 0 | 0 | 302. | c4oc4-ao2h-b | G | 0 | 1.6122E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 243. | etcoets | G | 0 | 8.5127E+01 | 300 | 5000 | 9 | 5 | 1 | 0 | 0 | 0 | 303. | c4oc4-ao2h-c | G | 0 | 1.6122E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 244. | c4h4o | G | 0 | 6.8076E+01 | 200 | 6000 | 4 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 | 304. | c4oc4-ao2h-d | G | 0 | 1.6122E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 245. | c3h5-aoo | G | 0 | 7.3072E+01 | 300 | 3000 | 5 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 | 305. | c4oc4-ao2h-1 | G | 0 | 1.6122E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 246. | petcoc2h3 | G | 0 | 8.3111E+01 | 300 | 5000 | 7 | 5 | 1 | 0 | 0 | 0 | 306. | c4oc4-ao2h-2 | G | 0 | 1.6122E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 247. | setcoc2h3 | G | 0 | 8.3111E+01 | 300 | 5000 | 7 | 5 | 1 | 0 | 0 | 0 | 307. | c4oc4-ao2h-3 | G | 0 | 1.6122E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 248. | pc2h4cho | G | 0 | 5.7073E+01 | 300 | 4000 | 5 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 | 308. | c4oc4-bo2h-a | G | 0 | 1.6122E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 249. | c3h5-aooh | G | 0 | 7.4080E+01 | 300 | 3000 | 6 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 | 309. | c4oc4-bo2h-c | G | 0 | 1.6122E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 250. | nprcoet | G | 0 | 1.0016E+02 | 300 | 5000 | 12 | 6 | 1 | 0 | 0 | 0 | 310. | c4oc4-bo2h-d | G | 0 | 1.6122E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 251. | prcoet-2 | G | 0 | 9.9154E+01 | 300 | 5000 | 11 | 6 | 1 | 0 | 0 | 0 | 311. | c4oc4-bo2h-1 | G | 0 | 1.6122E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 252. | prcoet-3 | G | 0 | 9.9154E+01 | 300 | 5000 | 11 | 6 | 1 | 0 | 0 | 0 | 312. | c4oc4-bo2h-2 | G | 0 | 1.6122E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 253. | nprcoets | G | 0 | 9.9154E+01 | 300 | 5000 | 11 | 6 | 1 | 0 | 0 | 0 | 313. | c4oc4-co2h-a | G | 0 | 1.6122E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 254. | c4h73o2 | G | 0 | 8.7099E+01 | 300 | 4000 | 7 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 | 314. | c4oc4-co2h-b | G | 0 | 1.6122E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 255. | c4h71o2 | G | 0 | 8.7099E+01 | 300 | 4000 | 7 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 | 315. | c4oc4-co2h-d | G | 0 | 1.6122E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 256. | c4h63ooh4j | G | 0 | 8.7099E+01 | 300 | 4000 | 7 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 | 316. | c4oc4-co2h-1 | G | 0 | 1.6122E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 257. | pc4h8oh-2oo | G | 0 | 1.0511E+02 | 300 | 3000 | 9 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 | 317. | c4oc4-do2h-a | G | 0 | 1.6122E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 258. | sc4h8oh-1oo | G | 0 | 1.0511E+02 | 300 | 3000 | 9 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 | 318. | c4oc4-do2h-b | G | 0 | 1.6122E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 259. | sc4h8oh-3oo | G | 0 | 1.0511E+02 | 300 | 3000 | 9 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 | 319. | c4oc4-do2h-c | G | 0 | 1.6122E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 260. | o2ic4h8io2h | G | 0 | 1.2111E+02 | 300 | 4000 | 9 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 | 320. | c4oc4h8ooh-a | G | 0 | 1.6223E+02 | 300 | 5000 | 18 | 8 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 261. | o2tc4h8io2h | G | 0 | 1.2111E+02 | 300 | 4000 | 9 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 | 321. | c4oc4h8ooh-b | G | 0 | 1.6223E+02 | 300 | 5000 | 18 | 8 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 262. | ar | G | 0 | 3.9948E+01 | 300 | 5000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 322. | c4oc4h8ooh-c | G | 0 | 1.6223E+02 | 300 | 5000 | 18 | 8 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 263. | n2 | G | 0 | 2.8013E+01 | 300 | 5000 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 323. | c4oc4h8ooh-d | G | 0 | 1.6223E+02 | 300 | 5000 | 18 | 8 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 264. | he | G | 0 | 4.0026E+00 | 300 | 5000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 324. | c4oc4oa-b | G | 0 | 1.4422E+02 | 300 | 5000 | 16 | 8 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 265. | c4h61ooh4j | G | 0 | 8.7099E+01 | 300 | 4000 | 7 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 | 325. | c4oc4ob-c | G | 0 | 1.4422E+02 | 300 | 5000 | 16 | 8 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 266. | c3h6cho-2o | G | 0 | 8.7099E+01 | 300 | 4000 | 7 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 | 326. | c4oc4oc-d | G | 0 | 1.4422E+02 | 300 | 5000 | 16 | 8 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 267. | ch2cohch2 | G | 0 | 5.7073E+01 | 300 | 5000 | 5 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 | 327. | c4oc4oa-c | G | 0 | 1.4422E+02 | 300 | 5000 | 16 | 8 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 268. | c2h3coch2 | G | 0 | 6.9084E+01 | 200 | 5000 | 5 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 | 328. | c4oc4oa-1 | G | 0 | 1.4422E+02 | 300 | 5000 | 16 | 8 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 269. | o2pc2h4cho | G | 0 | 8.9072E+01 | 300 | 4000 | 5 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 | 329. | c4oc4ob-d | G | 0 | 1.4422E+02 | 300 | 5000 | 16 | 8 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 270. | opc2h4cho | G | 0 | 7.3072E+01 | 300 | 4000 | 5 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 | 330. | c4oc4oa-d | G | 0 | 1.4422E+02 | 300 | 5000 | 16 | 8 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 271. | c3h6cho-4o2 | G | 0 | 1.0310E+02 | 300 | 4000 | 7 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 | 331. | c4oc4oa-2 | G | 0 | 1.4422E+02 | 300 | 5000 | 16 | 8 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 272. | c3h6cho-3o | G | 0 | 8.7099E+01 | 300 | 4000 | 7 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 | 332. | c4oc4oa-3 | G | 0 | 1.4422E+02 | 300 | 5000 | 16 | 8 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 273. | c3h6cho-3o2 | G | 0 | 1.0310E+02 | 300 | 4000 | 7 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 | 333. | c4oc4ob-2 | G | 0 | 1.4422E+02 | 300 | 5000 | 16 | 8 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 274. | c3h6cho-2o2 | G | 0 | 1.0310E+02 | 300 | 4000 | 7 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 | 334. | c8o-ao2h-bo2 | G | 0 | 1.9322E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 275. | c4h63ooh4o2 | G | 0 | 1.1910E+02 | 300 | 4000 | 7 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 | 335. | c8o-ao2h-co2 | G | 0 | 1.9322E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 276. | c4h61ooh4o2 | G | 0 | 1.1910E+02 | 300 | 4000 | 7 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 | 336. | c8o-ao2h-do2 | G | 0 | 1.9322E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 277. | c4h54o2h3*o | G | 0 | 1.0209E+02 | 300 | 4000 | 6 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 | 337. | c8o-ao2h-1o2 | G | 0 | 1.9322E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 278. | c4h54o2h1*o | G | 0 | 1.0209E+02 | 300 | 4000 | 6 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 | 338. | c8o-ao2h-2o2 | G | 0 | 1.9322E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 279. | c4h9oc4h9 | G | 0 | 1.3023E+02 | 300 | 5000 | 18 | 8 | 1 | 0 | 0 | 0 | 339. | c8o-ao2h-3o2 | G | 0 | 1.9322E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 280. | c4h9oc4h8-d | G | 0 | 1.2922E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 1 | 0 | 0 | 0 | 340. | c8o-bo2h-ao2 | G | 0 | 1.9322E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 281. | c4h9oc4h8-b | G | 0 | 1.2922E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 1 | 0 | 0 | 0 | 341. | c8o-bo2h-co2 | G | 0 | 1.9322E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 282. | c4h9oc4h8-c | G | 0 | 1.2922E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 1 | 0 | 0 | 0 | 342. | c8o-bo2h-do2 | G | 0 | 1.9322E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 5 | 0 | 0 | 0 |

| | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 343. | c8o-bo2h-1o2 | G | 0 | 1.9322E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 344. | c8o-bo2h-2o2 | G | 0 | 1.9322E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 345. | c8o-co2h-ao2 | G | 0 | 1.9322E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 346. | c8o-co2h-bo2 | G | 0 | 1.9322E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 347. | c8o-co2h-do2 | G | 0 | 1.9322E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 348. | c8o-co2h-1o2 | G | 0 | 1.9322E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 349. | c8o-do2h-ao2 | G | 0 | 1.9322E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 350. | c8o-do2h-bo2 | G | 0 | 1.9322E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 351. | c8o-do2h-co2 | G | 0 | 1.9322E+02 | 300 | 5000 | 17 | 8 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 352. | c4oc4keta-b | G | 0 | 1.7621E+02 | 300 | 5000 | 16 | 8 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 353. | c4oc4keta-c | G | 0 | 1.7621E+02 | 300 | 5000 | 16 | 8 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 354. | c4oc4keta-d | G | 0 | 1.7621E+02 | 300 | 5000 | 16 | 8 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 355. | c4oc4keta-1 | G | 0 | 1.7621E+02 | 300 | 5000 | 16 | 8 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 356. | c4oc4keta-2 | G | 0 | 1.7621E+02 | 300 | 5000 | 16 | 8 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 357. | c4oc4keta-3 | G | 0 | 1.7621E+02 | 300 | 5000 | 16 | 8 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 358. | c4oc4ketb-a | G | 0 | 1.7621E+02 | 300 | 5000 | 16 | 8 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 359. | c4oc4ketb-c | G | 0 | 1.7621E+02 | 300 | 5000 | 16 | 8 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 360. | c4oc4ketb-d | G | 0 | 1.7621E+02 | 300 | 5000 | 16 | 8 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 361. | c4oc4ketb-1 | G | 0 | 1.7621E+02 | 300 | 5000 | 16 | 8 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 362. | c4oc4ketb-2 | G | 0 | 1.7621E+02 | 300 | 5000 | 16 | 8 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 363. | c4oc4ketc-a | G | 0 | 1.7621E+02 | 300 | 5000 | 16 | 8 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 364. | c4oc4ketc-b | G | 0 | 1.7621E+02 | 300 | 5000 | 16 | 8 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 365. | c4oc4ketc-d | G | 0 | 1.7621E+02 | 300 | 5000 | 16 | 8 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 366. | c4oc4ketc-1 | G | 0 | 1.7621E+02 | 300 | 5000 | 16 | 8 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 367. | c4oc4ketd-a | G | 0 | 1.7621E+02 | 300 | 5000 | 16 | 8 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 368. | c4oc4ketd-b | G | 0 | 1.7621E+02 | 300 | 5000 | 16 | 8 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 369. | c4oc4ketd-c | G | 0 | 1.7621E+02 | 300 | 5000 | 16 | 8 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 370. | c4h9oco | G | 0 | 1.0113E+02 | 300 | 1900 | 9 | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 371. | c4h9ocho | G | 0 | 1.0213E+02 | 300 | 1900 | 10 | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 372. | c2h3och2 | G | 0 | 5.7073E+01 | 300 | 5000 | 5 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 373. | ch3oc4h8-2 | G | 0 | 8.7143E+01 | 300 | 5000 | 11 | 5 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 374. | ch3oc4h8-3 | G | 0 | 8.7143E+01 | 300 | 5000 | 11 | 5 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 375. | c2h5oc4h8-1 | G | 0 | 1.0117E+02 | 300 | 5000 | 13 | 6 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 376. | c2h5oc4h8-2 | G | 0 | 1.0117E+02 | 300 | 5000 | 13 | 6 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 377. | ch3oc3h5 | G | 0 | 7.2108E+01 | 300 | 5000 | 8 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 378. | c2h5oc4h8-4 | G | 0 | 1.0117E+02 | 300 | 5000 | 13 | 6 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 379. | c2h5oc2h4 | G | 0 | 7.3116E+01 | 300 | 5000 | 9 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 380. | c2h4oc2h5 | G | 0 | 7.3116E+01 | 300 | 5000 | 9 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 381. | c2h5och2 | G | 0 | 5.9089E+01 | 300 | 5000 | 7 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 382. | c2h4och3 | G | 0 | 5.9089E+01 | 300 | 5000 | 7 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 383. | c2h5oc3h5 | G | 0 | 8.6135E+01 | 300 | 5000 | 10 | 5 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 384. | c2h5oc2h3 | G | 0 | 7.2108E+01 | 300 | 5000 | 8 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 385. | c4oc3h4-3-1 | G | 0 | 1.1318E+02 | 300 | 5000 | 13 | 7 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 386. | c4h8-1oc3h5 | G | 0 | 1.1318E+02 | 300 | 5000 | 13 | 7 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 387. | c4h8-2oc3h5 | G | 0 | 1.1318E+02 | 300 | 5000 | 13 | 7 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 388. | c4h8-3oc3h5 | G | 0 | 1.1318E+02 | 300 | 5000 | 13 | 7 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 389. | c4h8-4oc3h5 | G | 0 | 1.1318E+02 | 300 | 5000 | 13 | 7 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 390. | ch2oc3h5-3 | G | 0 | 7.1100E+01 | 300 | 5000 | 7 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 391. | c3h5oc3h5 | G | 0 | 9.8146E+01 | 300 | 5000 | 10 | 6 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 392. | c2h4-2oc3h5 | G | 0 | 8.5127E+01 | 300 | 5000 | 9 | 5 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 393. | c2h3oc3h5-3 | G | 0 | 8.4119E+01 | 300 | 5000 | 8 | 5 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 394. | c2h3oc4h8-1 | G | 0 | 9.9154E+01 | 300 | 5000 | 11 | 6 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 395. | c2h3oc4h8-2 | G | 0 | 9.9154E+01 | 300 | 5000 | 11 | 6 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 396. | c2h3oc4h8-3 | G | 0 | 9.9154E+01 | 300 | 5000 | 11 | 6 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 397. | c2h3oc4h8-4 | G | 0 | 9.9154E+01 | 300 | 5000 | 11 | 6 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 398. | c2h3oc2h3 | G | 0 | 7.0092E+01 | 300 | 5000 | 6 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 399. | c2h3oc2h4-2 | G | 0 | 7.1100E+01 | 300 | 5000 | 7 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 400. | hco3 | G | 0 | 6.1017E+01 | 300 | 5000 | 1 | 1 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 401. | ch3coch2coh | G | 0 | 8.6091E+01 | 300 | 5000 | 6 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 402. | c4h9och2cho | G | 0 | 1.1616E+02 | 300 | 5000 | 12 | 6 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 403. | c4h9oc2h4cho | G | 0 | 1.3019E+02 | 300 | 5000 | 14 | 7 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 404. | c3h7cooh | G | 0 | 8.8107E+01 | 300 | 4000 | 8 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 405. | c4h9ochco | G | 0 | 1.1415E+02 | 250 | 5000 | 10 | 6 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 406. | c4ococh2 | G | 0 | 1.1515E+02 | 300 | 5000 | 11 | 6 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 407. | a-c4h8ocho | G | 0 | 1.0113E+02 | 300 | 1900 | 9 | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 408. | b-c4h8ocho | G | 0 | 1.0113E+02 | 300 | 1900 | 9 | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 409. | c-c4h8ocho | G | 0 | 1.0113E+02 | 300 | 1900 | 9 | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 410. | d-c4h8ocho | G | 0 | 1.0113E+02 | 300 | 1900 | 9 | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 411. | c3h5ocho | G | 0 | 8.6091E+01 | 250 | 5000 | 6 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 412. | c3h5oco | G | 0 | 8.5083E+01 | 250 | 5000 | 5 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 413. | c2h3ocho | G | 0 | 7.2064E+01 | 250 | 5000 | 4 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 414. | ch2ch2ocho | G | 0 | 7.3072E+01 | 250 | 5000 | 5 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 415. | c2h3oco | G | 0 | 7.1056E+01 | 250 | 5000 | 3 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 416. | c4h7ocho1-1 | G | 0 | 1.0012E+02 | 250 | 3000 | 8 | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 417. | c4h7ocho1-2 | G | 0 | 1.0012E+02 | 250 | 3000 | 8 | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 418. | c4h7ocho1-3 | G | 0 | 1.0012E+02 | 250 | 3000 | 8 | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 419. | c4h6ocho1-21 | G | 0 | 9.9110E+01 | 250 | 3000 | 7 | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 420. | c4h6ocho1-32 | G | 0 | 9.9110E+01 | 250 | 3000 | 7 | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 421. | ch3och2 | G | 0 | 4.5062E+01 | 300 | 5000 | 5 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 422. | ch3cooh | G | 0 | 6.0053E+01 | 300 | 4000 | 4 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 423. | c3h6ocho | G | 0 | 8.7099E+01 | 300 | 3000 | 7 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 424. | ch3cocho | G | 0 | 7.2064E+01 | 300 | 5000 | 4 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 425. | c3h6o1-2 | G | 0 | 5.8081E+01 | 200 | 6000 | 6 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 426. | but1ooh2o2 | G | 0 | 1.2111E+02 | 300 | 5000 | 9 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 427. | but1ooh3o2 | G | 0 | 1.2111E+02 | 300 | 5000 | 9 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 428. | but1ooh4o2 | G | 0 | 1.2111E+02 | 300 | 5000 | 9 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 429. | but2ooh1o2 | G | 0 | 1.2111E+02 | 300 | 5000 | 9 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 430. | but2ooh3o2 | G | 0 | 1.2111E+02 | 300 | 5000 | 9 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 431. | but2ooh4o2 | G | 0 | 1.2111E+02 | 300 | 5000 | 9 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 432. | nc3h7co2 | G | 0 | 8.7099E+01 | 300 | 4000 | 7 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 433. | nc3h7co3 | G | 0 | 1.0310E+02 | 300 | 4000 | 7 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 434. | nc3h7co3h | G | 0 | 1.0411E+02 | 300 | 4000 | 8 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 435. | prco4o2h1j | G | 0 | 1.0310E+02 | 300 | 3000 | 7 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 436. | prcho4o2h2j | G | 0 | 1.0310E+02 | 300 | 4000 | 7 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 437. | prcho4o2h3j | G | 0 | 1.0310E+02 | 300 | 4000 | 7 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 438. | prco3o2h1j | G | 0 | 1.0310E+02 | 300 | 3000 | 7 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 439. | prcho3o2h2j | G | 0 | 1.0310E+02 | 300 | 4000 | 7 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 440. | prcho3o2h4j | G | 0 | 1.0310E+02 | 300 | 4000 | 7 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 441. | prco2o2h1j | G | 0 | 1.0310E+02 | 300 | 3000 | 7 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 442. | prcho2o2h3j | G | 0 | 1.0310E+02 | 300 | 4000 | 7 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 443. | prcho2o2h4j | G | 0 | 1.0310E+02 | 300 | 4000 | 7 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 444. | prco4*o1o2h | G | 0 | 1.1809E+02 | 300 | 3000 | 6 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 445. | prcho2o2h4*o | G | 0 | 1.1809E+02 | 300 | 4000 | 6 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 446. | prcho3o2h4*o | G | 0 | 1.1809E+02 | 300 | 4000 | 6 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 447. | prco3o2h1o2 | G | 0 | 1.3510E+02 | 300 | 3000 | 7 | 4 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 448. | prcho3o2h2o2 | G | 0 | 1.3510E+02 | 300 | 4000 | 7 | 4 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 449. | prcho3o2h4o2 | G | 0 | 1.3510E+02 | 300 | 4000 | 7 | 4 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 450. | prco3*o1o2h | G | 0 | 1.1809E+02 | 300 | 3000 | 6 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 451. | prcho4o2h3*o | G | 0 | 1.1809E+02 | 300 | 4000 | 6 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 452. | prcho2o2h3*o | G | 0 | 1.1809E+02 | 300 | 4000 | 6 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 453. | prco1o2h2*o | G | 0 | 1.1809E+02 | 300 | 3000 | 6 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 454. | prcho4o2h2*o | G | 0 | 1.1809E+02 | 300 | 4000 | 6 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 455. | prcho3o2h2*o | G | 0 | 1.1809E+02 | 300 | 4000 | 6 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 456. | prco4o2h1o2 | G | 0 | 1.3510E+02 | 300 | 3000 | 7 | 4 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 457. | prcho4o2h2o2 | G | 0 | 1.3510E+02 | 300 | 4000 | 7 | 4 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 458. | prcho4o2h3o2 | G | 0 | 1.3510E+02 | 300 | 4000 | 7 | 4 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 459. | prco2o2h1o2 | G | 0 | 1.3510E+02 | 300 | 3000 | 7 | 4 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 460. | prcho2o2h3o2 | G | 0 | 1.3510E+02 | 300 | 4000 | 7 | 4 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 461. | prcho2o2h4o2 | G | 0 | 1.3510E+02 | 300 | 4000 | 7 | 4 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 462. | c2h3coch2o2h | G | 0 | 1.0209E+02 | 200 | 5000 | 6 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 |

| | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 463. | c2h3coch2o | G | 0 | 8.5083E+01 | 200 | 5000 | 5 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 464. | ch3choococh3 | G | 0 | 1.0310E+02 | 300 | 5000 | 7 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 465. | c4h7o | G | 0 | 7.1100E+01 | 300 | 5000 | 7 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 466. | c4h7o2h | G | 0 | 8.8107E+01 | 200 | 6000 | 8 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 467. | c2h5oco | G | 0 | 7.3072E+01 | 300 | 4000 | 5 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 468. | choch2co | G | 0 | 7.1056E+01 | 300 | 5000 | 3 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 469. | cyc5h8o | G | 0 | 8.4119E+01 | 300 | 1900 | 8 | 5 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 470. | acyc5h7o | G | 0 | 8.3111E+01 | 300 | 1900 | 7 | 5 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 471. | bcyc5h7o | G | 0 | 8.3111E+01 | 300 | 1900 | 7 | 5 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 472. | ch2ch2coc2h3 | G | 0 | 8.3111E+01 | 300 | 1900 | 7 | 5 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 473. | ch2ch2ch2chco | G | 0 | 8.3111E+01 | 300 | 1900 | 7 | 5 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 474. | ch2coch2c2h3 | G | 0 | 8.3111E+01 | 300 | 1900 | 7 | 5 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 475. | c2h3ch2ch2co | G | 0 | 8.3111E+01 | 300 | 1900 | 7 | 5 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 476. | acyc5h6o | G | 0 | 8.2103E+01 | 300 | 1900 | 6 | 5 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 477. | bcyc5h6o | G | 0 | 8.2103E+01 | 300 | 1900 | 6 | 5 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 478. | a-acyc5h5o | G | 0 | 8.1095E+01 | 300 | 2000 | 5 | 5 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 479. | b-acyc5h5o | G | 0 | 8.1095E+01 | 300 | 2000 | 5 | 5 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 480. | mb4*o3dj | G | 0 | 1.1309E+02 | 300 | 5000 | 5 | 5 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 481. | mpe3j4t | G | 0 | 1.1112E+02 | 300 | 5000 | 7 | 6 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 482. | ch3coch2chcch | G | 0 | 9.5122E+01 | 300 | 5000 | 7 | 6 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 483. | chooco | G | 0 | 7.3028E+01 | 300 | 5000 | 1 | 2 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 484. | mpe4*o | G | 0 | 1.3014E+02 | 300 | 1900 | 10 | 6 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 485. | mpe4*oj | G | 0 | 1.2914E+02 | 300 | 1900 | 9 | 6 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 486. | mpe4*o2j | G | 0 | 1.2914E+02 | 300 | 1900 | 9 | 6 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 487. | mpe4*o3j | G | 0 | 1.2914E+02 | 300 | 1900 | 9 | 6 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 488. | mpe4*o5j | G | 0 | 1.2914E+02 | 300 | 1900 | 9 | 6 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 489. | ch3coch2chco | G | 0 | 9.8102E+01 | 300 | 1900 | 6 | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 490. | mb4*o3d | G | 0 | 1.1410E+02 | 300 | 1900 | 6 | 5 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 491. | mp2d | G | 0 | 8.6091E+01 | 300 | 5000 | 6 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 492. | mpe4*o2d | G | 0 | 1.2813E+02 | 300 | 5000 | 8 | 6 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 493. | ch3coch2ch2 | G | 0 | 7.1100E+01 | 300 | 5000 | 7 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 494. | mb4*o4j | G | 0 | 1.1511E+02 | 300 | 5000 | 7 | 5 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 495. | memj | G | 0 | 7.3072E+01 | 300 | 5000 | 5 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 496. | eaoj | G | 0 | 5.9045E+01 | 300 | 5000 | 3 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 497. | me2j | G | 0 | 7.3072E+01 | 300 | 5000 | 5 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 498. | me2*o | G | 0 | 8.8064E+01 | 300 | 5000 | 4 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 499. | me2j*o | G | 0 | 8.7056E+01 | 300 | 5000 | 3 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 500. | me2oo | G | 0 | 1.0507E+02 | 300 | 5000 | 5 | 3 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 501. | memoo | G | 0 | 1.0507E+02 | 300 | 5000 | 5 | 3 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 502. | me2oohmj | G | 0 | 1.0507E+02 | 300 | 5000 | 5 | 3 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 503. | memooh2j | G | 0 | 1.0507E+02 | 300 | 5000 | 5 | 3 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 504. | me2oohmoo | G | 0 | 1.3707E+02 | 300 | 5000 | 5 | 3 | 6 | 0 | 0 | 0 |
| 505. | memooh2oo | G | 0 | 1.3707E+02 | 300 | 5000 | 5 | 3 | 6 | 0 | 0 | 0 |
| 506. | memooh2*o | G | 0 | 1.2006E+02 | 300 | 5000 | 4 | 3 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 507. | me2oohm*o | G | 0 | 1.2006E+02 | 300 | 5000 | 4 | 3 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 508. | mecy2om | G | 0 | 8.8064E+01 | 300 | 5000 | 4 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 509. | eaoj2*o | G | 0 | 7.3028E+01 | 300 | 5000 | 1 | 2 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 510. | me2o | G | 0 | 8.9072E+01 | 300 | 5000 | 5 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 511. | memo | G | 0 | 8.9072E+01 | 300 | 5000 | 5 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 512. | me2ooh | G | 0 | 1.0608E+02 | 300 | 5000 | 6 | 3 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 513. | memooh | G | 0 | 1.0608E+02 | 300 | 5000 | 6 | 3 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 514. | mem*o | G | 0 | 8.8064E+01 | 300 | 5000 | 4 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 515. | memj*o | G | 0 | 8.7056E+01 | 300 | 5000 | 3 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 516. | me | G | 0 | 7.4080E+01 | 300 | 5000 | 6 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 517. | mp2j | G | 0 | 8.7099E+01 | 300 | 5000 | 7 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 518. | mp3j | G | 0 | 8.7099E+01 | 300 | 5000 | 7 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 519. | mp2d3j | G | 0 | 8.5083E+01 | 300 | 5000 | 5 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 520. | mp2d2j | G | 0 | 8.5083E+01 | 300 | 5000 | 5 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 521. | mp2dmj | G | 0 | 8.5083E+01 | 300 | 5000 | 5 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 522. | mpmj | G | 0 | 8.7099E+01 | 300 | 5000 | 7 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 523. | paoj | G | 0 | 7.3072E+01 | 300 | 5000 | 5 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 524. | mp3oo | G | 0 | 1.1910E+02 | 300 | 5000 | 7 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 525. | mp2oo | G | 0 | 1.1910E+02 | 300 | 5000 | 7 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 526. | mpmoo | G | 0 | 1.1910E+02 | 300 | 5000 | 7 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 527. | mp3o | G | 0 | 1.0310E+02 | 300 | 5000 | 7 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 528. | mp2o | G | 0 | 1.0310E+02 | 300 | 5000 | 7 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 529. | mpmo | G | 0 | 1.0310E+02 | 300 | 5000 | 7 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 530. | mp3ooh2j | G | 0 | 1.1910E+02 | 300 | 5000 | 7 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 531. | mp2ooh3j | G | 0 | 1.1910E+02 | 300 | 5000 | 7 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 532. | mp2oohmj | G | 0 | 1.1910E+02 | 300 | 5000 | 7 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 533. | mpmooh2j | G | 0 | 1.1910E+02 | 300 | 5000 | 7 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 534. | mp3ooh | G | 0 | 1.2011E+02 | 300 | 5000 | 8 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 535. | mp2ooh | G | 0 | 1.2011E+02 | 300 | 5000 | 8 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 536. | mpmooh | G | 0 | 1.2011E+02 | 300 | 5000 | 8 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 537. | mpcy2om | G | 0 | 1.0209E+02 | 300 | 5000 | 6 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 538. | mpm*o | G | 0 | 1.0209E+02 | 300 | 5000 | 6 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 539. | mp3*o | G | 0 | 1.0209E+02 | 300 | 5000 | 6 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 540. | mp3ooh2oo | G | 0 | 1.5110E+02 | 300 | 5000 | 7 | 4 | 6 | 0 | 0 | 0 |
| 541. | mp2ooh3oo | G | 0 | 1.5110E+02 | 300 | 5000 | 7 | 4 | 6 | 0 | 0 | 0 |
| 542. | mp2oohmoo | G | 0 | 1.5110E+02 | 300 | 5000 | 7 | 4 | 6 | 0 | 0 | 0 |
| 543. | mpmooh2oo | G | 0 | 1.5110E+02 | 300 | 5000 | 7 | 4 | 6 | 0 | 0 | 0 |
| 544. | mp2ooh3*o | G | 0 | 1.3409E+02 | 300 | 5000 | 6 | 4 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 545. | mp3ooh2*o | G | 0 | 1.3409E+02 | 300 | 5000 | 6 | 4 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 546. | mpmooh2*o | G | 0 | 1.3409E+02 | 300 | 5000 | 6 | 4 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 547. | mp2oohm*o | G | 0 | 1.3409E+02 | 300 | 5000 | 6 | 4 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 548. | paoj2*o | G | 0 | 8.7056E+01 | 300 | 5000 | 3 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 549. | mp3j*o | G | 0 | 1.0108E+02 | 300 | 5000 | 5 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 550. | mp3j2*o | G | 0 | 1.0108E+02 | 300 | 5000 | 5 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 551. | mp3oo2*o | G | 0 | 1.3308E+02 | 300 | 5000 | 5 | 4 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 552. | mp3o2*o | G | 0 | 1.1708E+02 | 300 | 5000 | 5 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 553. | mp3*o2*o | G | 0 | 1.1607E+02 | 300 | 5000 | 4 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 554. | mp3j*o2*o | G | 0 | 1.1507E+02 | 300 | 5000 | 3 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 555. | mp | G | 0 | 8.8107E+01 | 300 | 5000 | 8 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 556. | c2h3co2 | G | 0 | 7.1056E+01 | 300 | 5000 | 3 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 557. | mb2j | G | 0 | 1.0113E+02 | 300 | 5000 | 9 | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 558. | mb3j | G | 0 | 1.0113E+02 | 300 | 5000 | 9 | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 559. | mb4j | G | 0 | 1.0113E+02 | 300 | 5000 | 9 | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 560. | mbmj | G | 0 | 1.0113E+02 | 300 | 5000 | 9 | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 561. | baoj | G | 0 | 8.7099E+01 | 300 | 5000 | 7 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 562. | mib3j | G | 0 | 1.0113E+02 | 300 | 5000 | 9 | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 563. | mb3d2j | G | 0 | 9.9110E+01 | 300 | 5000 | 7 | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 564. | mb2dmj | G | 0 | 9.9110E+01 | 300 | 5000 | 7 | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 565. | baoj2d | G | 0 | 8.5083E+01 | 300 | 5000 | 5 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 566. | mb3dmj | G | 0 | 9.9110E+01 | 300 | 5000 | 7 | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 567. | mb2d3j | G | 0 | 9.9110E+01 | 300 | 5000 | 7 | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 568. | mb4oo | G | 0 | 1.3313E+02 | 300 | 5000 | 9 | 5 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 569. | mb3oo | G | 0 | 1.3313E+02 | 300 | 5000 | 9 | 5 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 570. | mb2oo | G | 0 | 1.3313E+02 | 300 | 5000 | 9 | 5 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 571. | mbmoo | G | 0 | 1.3313E+02 | 300 | 5000 | 9 | 5 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 572. | mb4ooh | G | 0 | 1.3413E+02 | 300 | 5000 | 10 | 5 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 573. | mb3ooh | G | 0 | 1.3413E+02 | 300 | 5000 | 10 | 5 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 574. | mb2ooh | G | 0 | 1.3413E+02 | 300 | 5000 | 10 | 5 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 575. | mbmooh | G | 0 | 1.3413E+02 | 300 | 5000 | 10 | 5 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 576. | mb4o | G | 0 | 1.1713E+02 | 300 | 5000 | 9 | 5 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 577. | mb3o | G | 0 | 1.1713E+02 | 300 | 5000 | 9 | 5 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 578. | mb2o | G | 0 | 1.1713E+02 | 300 | 5000 | 9 | 5 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 579. | mbmo | G | 0 | 1.1713E+02 | 300 | 5000 | 9 | 5 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 580. | mb4ooh3j | G | 0 | 1.3313E+02 | 300 | 5000 | 9 | 5 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 581. | mb4ooh2j | G | 0 | 1.3313E+02 | 300 | 5000 | 9 | 5 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 582. | mb3ooh4j | G | 0 | 1.3313E+02 | 300 | 5000 | 9 | 5 | 4 | 0 | 0 | 0 |

| | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 583. mb3ooh2j | G | 0 | 1.3313E+02 | 300 | 5000 | 9 | 5 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 584. mb2ooh4j | G | 0 | 1.3313E+02 | 300 | 5000 | 9 | 5 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 585. mb2ooh3j | G | 0 | 1.3313E+02 | 300 | 5000 | 9 | 5 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 586. mb2oohmj | G | 0 | 1.3313E+02 | 300 | 5000 | 9 | 5 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 587. mbmooh2j | G | 0 | 1.3313E+02 | 300 | 5000 | 9 | 5 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 588. mb4ooh3oo | G | 0 | 1.6512E+02 | 300 | 5000 | 9 | 5 | 6 | 0 | 0 | 0 |
| 589. mb4ooh2oo | G | 0 | 1.6512E+02 | 300 | 5000 | 9 | 5 | 6 | 0 | 0 | 0 |
| 590. mb3ooh4oo | G | 0 | 1.6512E+02 | 300 | 5000 | 9 | 5 | 6 | 0 | 0 | 0 |
| 591. mb3ooh2oo | G | 0 | 1.6512E+02 | 300 | 5000 | 9 | 5 | 6 | 0 | 0 | 0 |
| 592. mb2ooh4oo | G | 0 | 1.6512E+02 | 300 | 5000 | 9 | 5 | 6 | 0 | 0 | 0 |
| 593. mb2ooh3oo | G | 0 | 1.6512E+02 | 300 | 5000 | 9 | 5 | 6 | 0 | 0 | 0 |
| 594. mb2oohmoo | G | 0 | 1.6512E+02 | 300 | 5000 | 9 | 5 | 6 | 0 | 0 | 0 |
| 595. mbmooh2oo | G | 0 | 1.6512E+02 | 300 | 5000 | 9 | 5 | 6 | 0 | 0 | 0 |
| 596. mb3ooh4*o | G | 0 | 1.4812E+02 | 300 | 5000 | 8 | 5 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 597. mb2ooh4*o | G | 0 | 1.4812E+02 | 300 | 5000 | 8 | 5 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 598. mb4ooh3*o | G | 0 | 1.4812E+02 | 300 | 5000 | 8 | 5 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 599. mb2ooh3*o | G | 0 | 1.4812E+02 | 300 | 5000 | 8 | 5 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 600. mb4ooh2*o | G | 0 | 1.4812E+02 | 300 | 5000 | 8 | 5 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 601. mb3ooh2*o | G | 0 | 1.4812E+02 | 300 | 5000 | 8 | 5 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 602. mbmooh2*o | G | 0 | 1.4812E+02 | 300 | 5000 | 8 | 5 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 603. mb2oohm*o | G | 0 | 1.4812E+02 | 300 | 5000 | 8 | 5 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 604. mbcy4o2 | G | 0 | 1.1612E+02 | 300 | 5000 | 8 | 5 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 605. mbcy2om | G | 0 | 1.1612E+02 | 300 | 5000 | 8 | 5 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 606. baoj2*o | G | 0 | 1.0108E+02 | 300 | 5000 | 5 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 607. mb4o2*o | G | 0 | 1.3111E+02 | 300 | 5000 | 7 | 5 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 608. mb4o3*o | G | 0 | 1.3111E+02 | 300 | 5000 | 7 | 5 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 609. mb4*o | G | 0 | 1.1612E+02 | 300 | 5000 | 8 | 5 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 610. mbm*o | G | 0 | 1.1612E+02 | 300 | 5000 | 8 | 5 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 611. mb4j3*o | G | 0 | 1.1511E+02 | 300 | 5000 | 7 | 5 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 612. mb4j2*o | G | 0 | 1.1511E+02 | 300 | 5000 | 7 | 5 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 613. mb4j*o | G | 0 | 1.1511E+02 | 300 | 5000 | 7 | 5 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 614. mb3d2o | G | 0 | 1.1511E+02 | 300 | 4000 | 7 | 5 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 615. mb2d4o | G | 0 | 1.1511E+02 | 300 | 4000 | 7 | 5 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 616. mb4oo3*o | G | 0 | 1.4711E+02 | 300 | 5000 | 7 | 5 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 617. mb4oo2*o | G | 0 | 1.4711E+02 | 300 | 5000 | 7 | 5 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 618. mb | G | 0 | 1.0213E+02 | 300 | 5000 | 10 | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 619. mb3d | G | 0 | 1.0012E+02 | 300 | 5000 | 8 | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 620. mb2d | G | 0 | 1.0012E+02 | 300 | 5000 | 8 | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 621. mb2d-z | G | 0 | 1.0012E+02 | 300 | 5000 | 8 | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 622. ch2ch2coch3 | G | 0 | 7.1100E+01 | 300 | 5000 | 7 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 623. ch3chococh3 | G | 0 | 8.7099E+01 | 300 | 3000 | 7 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 624. c2h5coch2o | G | 0 | 8.7099E+01 | 300 | 4000 | 7 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 625. c2h5coch2o2h | G | 0 | 1.0411E+02 | 300 | 5000 | 8 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 626. c2h5cocho | G | 0 | 8.6091E+01 | 300 | 5000 | 6 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 627. ch3choohcoch3 | G | 0 | 1.0411E+02 | 200 | 5000 | 8 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 628. mecoetco | G | 0 | 9.9110E+01 | 300 | 5000 | 7 | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 629. cc51*o3ojome | G | 0 | 1.2914E+02 | 300 | 5000 | 9 | 6 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 630. ch3coch2cco | G | 0 | 9.7094E+01 | 300 | 5000 | 5 | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 631. ch3coch2chch3 | G | 0 | 8.5127E+01 | 300 | 5000 | 9 | 5 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 632. cyc5h6o2 | G | 0 | 9.8102E+01 | 300 | 1900 | 6 | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 633. pe | G | 0 | 1.1511E+02 | 300 | 5000 | 7 | 5 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 634. angelica | G | 0 | 9.8102E+01 | 300 | 1900 | 6 | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 635. oxythf | G | 0 | 1.3014E+02 | 300 | 1900 | 10 | 6 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 636. mefuranone | G | 0 | 9.8102E+01 | 300 | 1900 | 6 | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 637. oxythfj | G | 0 | 1.2914E+02 | 300 | 1900 | 9 | 6 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 638. oxythf2j | G | 0 | 1.1314E+02 | 300 | 1900 | 9 | 6 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 639. mefuranonej | G | 0 | 9.7094E+01 | 300 | 1900 | 5 | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 640. mefuranone2j | G | 0 | 9.7094E+01 | 300 | 1900 | 5 | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 |

---

```
                                                        (k = A T**b exp(-E/RT))
   REACTIONS CONSIDERED                                   A        b        E

 1. c2h5coch3+h<=>c2h5+ch3cho                           3.55E+12   -0.1     7920.7
 2. c2h5coch3+h<=>c2h5cho+ch3                           9.98E+10    0.3     9474.7
 3. c2h5coch3(+m)<=>c2h5+ch3co(+m)                      3.56E+27   -3.2    85748.1
    Low pressure limit:  0.25780E+80 -0.17020E+02  0.96875E+05
    TROE centering:      0.20000E-03  0.91070E+03  0.22707E+05  0.56355E+04
    h2              Enhanced by    2.000E+00
    h2o             Enhanced by    6.000E+00
    co              Enhanced by    1.500E+00
    co2             Enhanced by    2.000E+00
    ch4             Enhanced by    2.000E+00
    c2h6            Enhanced by    3.000E+00
 4. c2h5coch3(+m)<=>c2h5co+ch3(+m)                      3.36E+27   -3.4    88546.3
    Low pressure limit:  0.11750E+73 -0.15361E+02  0.90947E+05
    TROE centering:      0.76000E-01  0.70200E+03  0.74415E+05  0.50698E+04
    h2              Enhanced by    2.000E+00
    h2o             Enhanced by    6.000E+00
    co              Enhanced by    1.500E+00
    co2             Enhanced by    2.000E+00
    ch4             Enhanced by    2.000E+00
    c2h6            Enhanced by    3.000E+00
 5. c2h5coch3(+m)<=>ch3coch2+ch3(+m)                    2.24E+24   -2.5    87646.2
    Low pressure limit:  0.44170E+70 -0.14656E+02  0.94756E+05
    TROE centering:      0.12440E+00  0.10579E+04  0.10430E+07  0.61129E+04
    h2              Enhanced by    2.000E+00
    h2o             Enhanced by    6.000E+00
    co              Enhanced by    1.500E+00
    co2             Enhanced by    2.000E+00
    ch4             Enhanced by    2.000E+00
    c2h6            Enhanced by    3.000E+00
 6. c2h5coch3(+m)<=>h+c2h5coch2(+m)                     3.05E+16   -0.3    97579.1
    Low pressure limit:  0.46750E+32 -0.45850E+01  0.83405E+05
    TROE centering:      0.66330E+00  0.15028E+06  0.32000E+01  0.10054E+04
    h2              Enhanced by    2.000E+00
    h2o             Enhanced by    6.000E+00
    co              Enhanced by    1.500E+00
    co2             Enhanced by    2.000E+00
    ch4             Enhanced by    2.000E+00
    c2h6            Enhanced by    3.000E+00
 7. c2h5coch3(+m)<=>h+ch3chcoch3(+m)                    1.23E+14    0.4    91068.9
    Low pressure limit:  0.74800E+33 -0.51040E+01  0.70813E+05
    TROE centering:      0.50000E+00  0.12000E+01  0.12000E+01  0.14285E+04
    h2              Enhanced by    2.000E+00
    h2o             Enhanced by    6.000E+00
    co              Enhanced by    1.500E+00
    co2             Enhanced by    2.000E+00
    ch4             Enhanced by    2.000E+00
    c2h6            Enhanced by    3.000E+00
 8. c2h5coch3(+m)<=>h+ch2ch2coch3(+m)                   3.23E+13    0.7    99725.1
    Low pressure limit:  0.40220E+27 -0.30930E+01  0.85410E+05
    TROE centering:      0.20400E-01  0.22467E+04  0.17054E+04  0.10730E+04
    h2              Enhanced by    2.000E+00
    h2o             Enhanced by    6.000E+00
    co              Enhanced by    1.500E+00
    co2             Enhanced by    2.000E+00
    ch4             Enhanced by    2.000E+00
```

```
    c2h6            Enhanced by    3.000E+00
 9. c2h5coch3+oh<=>ch2ch2coch3+h2o                 1.35E+00    3.8    -2900.0
10. c2h5coch3+oh<=>ch3chcoch3+h2o                  2.36E+02    3.1    -3050.0
11. c2h5coch3+oh<=>c2h5coch2+h2o                   3.99E+02    3.1     -944.0
12. c2h5coch3+ho2<=>ch2ch2coch3+h2o2               6.18E-05    4.9    14100.0
13. c2h5coch3+ho2<=>ch3chcoch3+h2o2                8.42E-02    3.9    13400.0
14. c2h5coch3+ho2<=>c2h5coch2+h2o2                 5.58E-03    4.3    16400.0
15. c2h5coch3+h<=>ch2ch2coch3+h2                   7.35E+06    2.3     8780.9
16. c2h5coch3+h<=>ch3chcoch3+h2                    1.99E+06    2.3     4083.8
17. c2h5coch3+h<=>c2h5coch2+h2                     1.20E+07    2.2     6937.8
18. c2h5coch3+ch3<=>ch2ch2coch3+ch4                3.60E+00    3.5    11228.3
19. c2h5coch3+ch3<=>ch3chcoch3+ch4                 2.00E+00    3.4     6858.1
20. c2h5coch3+ch3<=>c2h5coch2+ch4                  2.04E+01    3.4     9356.1
21. c2h5coch3+o<=>ch2ch2coch3+oh                   9.81E+05    2.4     4750.0
22. c2h5coch3+o<=>ch3chcoch3+oh                    1.44E+11    0.2     2970.0
23. c2h5coch3+o<=>c2h5coch2+oh                     5.00E+12    0.0     5962.0
24. c2h5coch3+o2<=>ch2ch2coch3+ho2                 3.00E+13    0.0    52290.0
25. c2h5coch3+o2<=>ch3chcoch3+ho2                  2.02E+13    0.0    45850.0
26. c2h5coch3+o2<=>c2h5coch2+ho2                   2.05E+13    0.0    49150.0
27. c2h5coch3+ch3o<=>ch2ch2coch3+ch3oh             2.17E+11    0.0     6460.0
28. c2h5coch3+ch3o<=>ch3chcoch3+ch3oh              5.76E+11    0.0     4573.0
29. c2h5coch3+ch3o<=>c2h5coch2+ch3oh               2.17E+11    0.0     4660.0
30. c2h5coch3+ch3o2<=>ch2ch2coch3+ch3o2h           6.90E-01    4.0    18280.0
31. c2h5coch3+ch3o2<=>ch3chcoch3+ch3o2h            3.44E+12    0.1    17880.0
32. c2h5coch3+ch3o2<=>c2h5coch2+ch3o2h             3.01E+12    0.0    17580.0
33. c2h5coch3+c2h3<=>ch2ch2coch3+c2h4              5.00E+11    0.0    10400.0
34. c2h5coch3+c2h3<=>ch3chcoch3+c2h4               3.00E+11    0.0     5600.0
35. c2h5coch3+c2h3<=>c2h5coch2+c2h4                6.15E+10    0.0     4278.0
36. c2h5coch3+c2h5<=>ch2ch2coch3+c2h6              5.00E+10    0.0    13400.0
37. c2h5coch3+c2h5<=>ch3chcoch3+c2h6               3.00E+11    0.0     8600.0
38. c2h5coch3+c2h5<=>c2h5coch2+c2h6                5.00E+10    0.0    11600.0
39. ch2ch2coch3+o2<=>ho2+c2h3coch3                 2.63E+00    3.5     1481.2
40. ch2ch2coch3<=>c2h4+ch3co                       1.00E+39   -8.2    33926.9
    Rate coefficients at P=1.00E-03(atm)          2.46E+42  -10.3    30097.5
    Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          2.44E+42   -9.9    31503.8
    Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          1.01E+39   -8.6    31821.9
    Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          1.00E+39   -8.2    33926.9
    Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          3.83E+32   -6.0    32835.5
    Rate coefficients at P=2.50E+01(atm)          7.31E+29   -5.1    32164.4
    Rate coefficients at P=5.00E+01(atm)          2.18E+27   -4.3    31352.5
    Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          3.66E+24   -3.5    30346.1
41. ch2ch2coch3<=>h+c2h3coch3                      1.14E+41   -9.6    44637.5
    Rate coefficients at P=1.00E-03(atm)          3.04E+03    0.7    32051.3
    Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          2.07E+33   -8.3    40067.9
    Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          1.10E+37   -9.0    40834.9
    Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          1.14E+41   -9.6    44637.5
    Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          1.40E+35   -7.3    44868.4
    Rate coefficients at P=2.50E+01(atm)          2.62E+34   -6.9    45674.5
    Rate coefficients at P=5.00E+01(atm)          2.88E+32   -6.2    45523.2
    Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          1.99E+29   -5.1    44676.3
42. ch2ch2coch3<=>ch3chcoch3                       5.15E+47  -11.5    42840.1
    Rate coefficients at P=1.00E-03(atm)          5.22E+47  -13.1    37603.9
    Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          5.21E+47  -12.5    38319.1
    Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          5.19E+47  -12.0    40133.7
    Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          5.15E+47  -11.5    42840.1
    Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          1.01E+40   -8.8    42042.9
    Rate coefficients at P=2.50E+01(atm)          5.07E+35   -7.4    40963.7
    Rate coefficients at P=5.00E+01(atm)          2.67E+32   -6.3    40001.6
    Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          2.22E+27   -4.7    38049.2
43. ch2ch2coch3<=>c2h5coch2                        2.76E+40   -9.5    35557.7
    Rate coefficients at P=1.00E-03(atm)          5.51E+44  -11.9    31531.5
    Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          5.47E+44  -11.5    33153.8
    Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          5.42E+44  -11.1    35229.3
    Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          2.76E+40   -9.5    35557.7
    Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          3.35E+33   -7.1    34478.6
    Rate coefficients at P=2.50E+01(atm)          1.61E+29   -5.7    33136.9
    Rate coefficients at P=5.00E+01(atm)          3.81E+25   -4.6    31851.1
    Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          7.45E+21   -3.4    30444.6
44. ch2ch2coch3<=>ch3+ch3chco                      2.88E+12   -0.6    40272.5
    Rate coefficients at P=1.00E-03(atm)          1.58E+02    1.4    32436.8
    Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          7.44E+04    1.0    34002.6
    Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          3.46E+06    0.8    35613.5
    Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          2.88E+12   -0.6    40272.5
    Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          6.44E+11   -0.1    43433.5
    Rate coefficients at P=2.50E+01(atm)          2.18E+14   -0.7    46225.8
    Rate coefficients at P=5.00E+01(atm)          6.24E+14   -0.8    47692.3
    Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          7.10E+12   -0.1    47951.3
45. ch2ch2coch3<=>c2h5+ch2co                       1.84E+33   -6.9    44551.8
    Rate coefficients at P=1.00E-03(atm)          1.54E+35   -8.5    37487.7
    Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          1.52E+35   -8.2    39573.9
    Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          1.46E+35   -7.8    42139.9
    Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          1.84E+33   -6.9    44551.8
    Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          1.21E+29   -5.4    46577.5
    Rate coefficients at P=2.50E+01(atm)          1.62E+26   -4.4    46834.5
    Rate coefficients at P=5.00E+01(atm)          2.15E+25   -4.1    47951.4
    Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          8.69E+20   -2.7    46915.9
46. h+ch2ch2coch3<=>c2h5+ch3co                     6.71E+27   -3.9    11710.5
    Rate coefficients at P=1.00E-03(atm)          1.80E+17   -1.0     1471.0
    Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          1.17E+18   -1.2     2176.1
    Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)          3.07E+20   -1.9     4450.4
    Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          6.71E+27   -3.9    11710.5
    Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          1.47E+35   -5.8    20746.4
    Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          2.31E+62  -13.0    51107.3
47. h+ch2ch2coch3<=>c2h5co+ch3                     1.61E+26   -3.4    11553.2
    Rate coefficients at P=1.00E-03(atm)          1.08E+16   -0.7     1715.7
    Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          1.50E+17   -1.0     2654.1
    Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)          1.26E+19   -1.5     4548.3
    Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          1.61E+26   -3.4    11553.2
    Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          9.35E+33   -5.5    20860.3
    Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          3.99E+55  -11.2    45995.8
48. h+ch2ch2coch3<=>ch3coch2+ch3                   8.16E+24   -3.1    11452.0
    Rate coefficients at P=1.00E-03(atm)          8.75E+14   -0.4     1849.3
    Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          4.91E+15   -0.6     2500.9
    Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)          8.70E+17   -1.2     4606.1
    Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          8.16E+24   -3.1    11452.0
    Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          8.13E+32   -5.2    20915.9
    Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          5.19E+37   -6.3    30754.2
49. ch3chcoch3+o2<=>c2h3coch3+ho2                  3.86E-07    4.2     4221.5
    Declared duplicate reaction...
50. ch3chcoch3+o2<=>c2h3coch3+ho2                  1.50E-02    4.0    13140.8
    Declared duplicate reaction...
51. ch3chcoch3+o2<=>c2h3coch3+ho2                  1.83E+12   -0.6     6912.8
    Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)          6.27E+08    0.4     4338.9
    Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          1.25E+11   -0.3     5452.6
    Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          1.67E+15   -1.4     8322.4
    Rate coefficients at P=5.00E+01(atm)          1.02E+20   -2.8    11849.7
    Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          2.96E+21   -3.2    13292.1
    Declared duplicate reaction...
52. ch3chcoch3+ho2<=>ch3chococh3+oh                6.28E+24   -3.6     6948.5
    Rate coefficients at P=1.00E-03(atm)          6.09E+17   -1.7     1573.5
```

| | | | |
|---|---|---|---|
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 7.26E+17 | -1.7 | 1626.8 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 2.84E+19 | -2.1 | 2758.7 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 6.28E+24 | -3.6 | 6948.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 4.41E+28 | -4.6 | 11770.5 |
| Rate coefficients at P=5.00E+01(atm) | 2.28E+25 | -3.6 | 12436.0 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 5.81E+21 | -2.5 | 11457.5 |
| 53. ch3chcoch3+ho2<=>ch3cococh3+h2o | 1.59E+15 | -1.2 | 4512.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E-03(atm) | 4.64E+08 | 0.6 | -571.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 2.49E+08 | 0.7 | -704.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 8.68E+09 | 0.3 | 399.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 1.59E+15 | -1.2 | 4512.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.53E+19 | -2.2 | 9357.9 |
| Rate coefficients at P=5.00E+01(atm) | 1.20E+16 | -1.3 | 10127.9 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 1.30E+12 | -0.1 | 8934.5 |
| 54. ch3chcoch3+o2<=>ch3choococh3 | 1.54E+64 | -17.2 | 14641.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 1.54E+64 | -17.7 | 12491.4 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 1.54E+64 | -17.2 | 14641.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.53E+64 | -16.8 | 16797.9 |
| Rate coefficients at P=5.00E+01(atm) | 1.53E+64 | -16.5 | 18321.0 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 5.82E+60 | -15.3 | 17596.6 |
| Declared duplicate reaction... | | | |
| 55. ch3chcoch3+o2<=>ch3choococh3 | 6.09E+68 | -15.0 | 68660.6 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 1.72+106 | -26.9 | 73566.4 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 1.72+106 | -27.1 | 69049.0 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.72+106 | -27.1 | 69119.2 |
| Rate coefficients at P=5.00E+01(atm) | 1.72+106 | -27.0 | 68991.7 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 1.16+107 | -27.2 | 70238.6 |
| Declared duplicate reaction... | | | |
| 56. ch3choococh3<=>c2h3coch3+ho2 | 1.44E+17 | -3.2 | 20412.6 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 7.55E+45 | -12.0 | 30490.4 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 7.54E+45 | -11.5 | 31772.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 7.19E+54 | -13.8 | 37419.2 |
| Rate coefficients at P=5.00E+01(atm) | 7.18E+54 | -13.4 | 39634.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 7.19E+54 | -13.2 | 40479.4 |
| 57. ch3chcoch3<=>ch3+ch3chco | 2.22E+36 | -6.8 | 55442.8 |
| Rate coefficients at P=1.00E-03(atm) | 9.25E+62 | -15.6 | 62063.0 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 1.10E+58 | -13.8 | 62068.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 6.79E+47 | -10.4 | 59300.8 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 2.22E+36 | -6.8 | 55442.8 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.52E+31 | -5.2 | 53980.4 |
| Rate coefficients at P=2.50E+01(atm) | 1.69E+26 | -3.6 | 51832.5 |
| Rate coefficients at P=5.00E+01(atm) | 1.09E+23 | -2.7 | 50439.7 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 1.56E+20 | -1.8 | 49167.1 |
| 58. ch3chcoch3<=>h+c2h3coch3 | 3.79E+37 | -7.4 | 56579.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E-03(atm) | 2.11E+56 | -13.8 | 59248.6 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 2.07E+56 | -13.5 | 61476.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 2.87E+41 | -8.8 | 56458.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 3.79E+37 | -7.4 | 56579.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.67E+29 | -4.8 | 53356.2 |
| Rate coefficients at P=2.50E+01(atm) | 1.18E+24 | -3.2 | 51115.1 |
| Rate coefficients at P=5.00E+01(atm) | 5.14E+20 | -2.2 | 49640.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 5.85E+17 | -1.3 | 48325.2 |
| 59. ch3chcoch3<=>c2h5coch2 | 1.27E+48 | -11.4 | 61205.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E-03(atm) | 5.27E+50 | -13.5 | 51996.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 2.61E+55 | -14.5 | 56557.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 5.99E+42 | -10.3 | 54099.8 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 1.27E+48 | -11.4 | 61205.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.22E+48 | -10.9 | 67143.5 |
| Rate coefficients at P=2.50E+01(atm) | 3.53E+43 | -9.4 | 66790.8 |
| Rate coefficients at P=5.00E+01(atm) | 8.00E+40 | -8.5 | 66914.6 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 1.01E+34 | -6.4 | 63971.6 |
| 60. ch3chcoch3<=>c2h4+ch3co | 5.88E+42 | -9.0 | 57190.8 |
| Rate coefficients at P=1.00E-03(atm) | 2.37E+55 | -13.6 | 55927.7 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 2.31E+49 | -11.5 | 55141.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 6.72E+43 | -9.6 | 54738.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 5.88E+42 | -9.0 | 57190.8 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 8.42E+39 | -7.9 | 59709.2 |
| Rate coefficients at P=2.50E+01(atm) | 5.99E+37 | -7.2 | 60586.2 |
| Rate coefficients at P=5.00E+01(atm) | 4.26E+33 | -5.9 | 59699.6 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 4.75E+31 | -5.3 | 60263.5 |
| 61. ch3chcoch3<=>c2h5+ch2co | 2.69E+50 | -11.5 | 71486.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E-03(atm) | 1.02E+61 | -15.9 | 62094.0 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 1.01E+61 | -15.5 | 65940.6 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 1.06E+54 | -13.0 | 67489.6 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 2.69E+50 | -11.5 | 71486.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 7.13E+50 | -11.1 | 79262.1 |
| Rate coefficients at P=2.50E+01(atm) | 1.18E+47 | -9.9 | 80428.9 |
| Rate coefficients at P=5.00E+01(atm) | 6.22E+32 | -5.7 | 73662.9 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 7.74E+17 | -1.3 | 66341.6 |
| 62. h+ch3chcoch3<=>c2h5+ch3co | 5.28E+31 | -4.9 | 16950.9 |
| Rate coefficients at P=1.00E-03(atm) | 8.59E+18 | -1.5 | 3032.9 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 2.45E+23 | -2.7 | 6991.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 2.66E+28 | -4.1 | 12107.8 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 5.28E+31 | -4.9 | 16950.9 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 3.32E+36 | -6.1 | 24776.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 2.05E+33 | -5.1 | 28491.5 |
| 63. h+ch3chcoch3<=>ch3coch2+ch3 | 4.35E+28 | -4.1 | 16742.6 |
| Rate coefficients at P=1.00E-03(atm) | 1.59E+16 | -0.7 | 3621.6 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 1.56E+20 | -1.8 | 7109.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 1.21E+25 | -3.1 | 11951.6 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 4.35E+28 | -4.1 | 16742.6 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 3.08E+38 | -6.7 | 28683.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 3.32E+36 | -6.0 | 33125.9 |
| 64. h+ch3chcoch3<=>c2h5co+ch3 | 1.25E+30 | -4.5 | 16900.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E-03(atm) | 2.76E+17 | -1.1 | 3381.8 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 3.97E+21 | -2.2 | 7048.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 3.52E+26 | -3.5 | 11995.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 1.25E+30 | -4.5 | 16900.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 4.41E+39 | -7.0 | 28667.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 1.23E+40 | -6.9 | 35491.8 |
| 65. c2h5coch2<=>c2h5+ch2co | 1.44E+40 | -8.2 | 46882.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E-03(atm) | 4.61E+49 | -12.1 | 45098.6 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 1.71E+48 | -11.2 | 46554.0 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 5.88E+46 | -10.5 | 48080.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 1.44E+40 | -8.2 | 46882.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.70E+29 | -4.8 | 42920.1 |
| Rate coefficients at P=2.50E+01(atm) | 3.86E+24 | -3.4 | 40988.5 |
| Rate coefficients at P=5.00E+01(atm) | 2.60E+21 | -2.4 | 39631.9 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 4.19E+18 | -1.6 | 38408.5 |
| 66. c2h5coch2<=>ch3+ch3chco | 3.45E+47 | -10.7 | 66018.7 |
| Rate coefficients at P=1.00E-03(atm) | 1.57E+55 | -14.5 | 55725.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 1.55E+55 | -14.0 | 59203.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 1.50E+55 | -13.5 | 63819.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 3.45E+47 | -10.7 | 66018.7 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 6.92E+48 | -10.6 | 74370.0 |
| Rate coefficients at P=2.50E+01(atm) | 4.22E+39 | -7.8 | 72166.1 |
| Rate coefficients at P=5.00E+01(atm) | 1.61E+30 | -4.9 | 68826.4 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 1.08E+15 | -0.5 | 61517.2 |
| 67. c2h5coch2<=>c2h4+ch3co | 6.79E+45 | -10.2 | 49368.4 |
| Rate coefficients at P=1.00E-03(atm) | 3.98E+52 | -13.2 | 43336.9 |

```
    Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          3.72E+52  -12.8    45779.4
    Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          1.02E+50  -11.8    47636.3
    Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          6.79E+45  -10.2    49368.4
    Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          6.32E+42   -9.0    52442.6
    Rate coefficients at P=2.50E+01(atm)          1.13E+38   -7.5    51768.4
    Rate coefficients at P=5.00E+01(atm)          2.91E+33   -6.1    50659.9
    Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          5.43E+27   -4.4    48814.2
68. c2h5coch2<=>h+c2h3coch3                        3.31E+39   -8.8    54744.1
    Rate coefficients at P=1.00E-03(atm)          3.79E+46  -12.2    50044.4
    Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          3.76E+46  -11.8    51909.1
    Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          3.71E+46  -11.4    54595.6
    Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          3.31E+39   -8.8    54744.1
    Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          1.35E+35   -7.1    57179.5
    Rate coefficients at P=2.50E+01(atm)          5.50E+29   -5.4    56308.8
    Rate coefficients at P=5.00E+01(atm)          7.54E+24   -3.9    55187.6
    Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          1.27E+19   -2.2    53469.0
69. h+c2h5coch2<=>c2h5+ch3co                       7.43E+32   -5.2    16341.8
    Rate coefficients at P=1.00E-03(atm)          3.55E+18   -1.3     2336.8
    Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          5.97E+20   -1.9     4245.9
    Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)          2.13E+24   -2.9     7705.0
    Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          7.43E+32   -5.2    16341.8
    Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          2.24E+39   -6.9    25024.3
    Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          1.21E+53  -10.4    43861.4
70. h+c2h5coch2<=>c2h5co+ch3                       1.10E+26   -3.4    10371.7
    Rate coefficients at P=1.00E-03(atm)          1.70E+17   -1.0     2617.2
    Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          1.84E+19   -1.5     4363.5
    Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)          1.10E+26   -3.4    10371.7
    Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          2.50E+31   -4.8    16335.5
    Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          3.24E+44   -8.3    30920.4
    Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          1.21E+53  -10.4    44763.9
71. h+c2h5coch2<=>ch3coch2+ch3                     8.84E+29   -4.4    16144.8
    Rate coefficients at P=1.00E-03(atm)          1.24E+16   -0.6     2795.5
    Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          9.95E+17   -1.2     4426.9
    Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)          1.48E+21   -2.0     7505.6
    Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          8.84E+29   -4.4    16144.8
    Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          1.76E+35   -5.7    23742.0
    Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          4.40E+38   -6.5    32464.3
72. c2h5coch2+ho2<=>c2h5coch2o+oh                  3.36E+25   -3.7     7858.8
    Rate coefficients at P=1.00E-03(atm)          1.80E+17   -1.4      987.3
    Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          9.65E+17   -1.6     1480.1
    Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)          3.42E+20   -2.3     3456.6
    Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          3.36E+25   -3.7     7858.8
    Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          1.66E+29   -4.6    12875.0
    Rate coefficients at P=5.00E+01(atm)          1.03E+28   -4.2    14801.6
    Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          8.17E+25   -3.6    14669.2
73. ch3chco+h<=>c2h3co+h2                          2.21E+06    2.4     4412.7
74. ch3chco+ch3<=>c2h3co+ch4                       6.61E+00    3.4     8212.8
75. ch3chco+oh<=>c2h3co+h2o                        1.07E+05    2.6     -212.5
76. ch3chco+ho2<=>c2h3co+h2o2                      9.01E-03    4.3    11006.2
77. ch3chco+o<=>c2h3co+oh                          1.75E+11    0.7     5884.0
78. ch3chco+o2<=>c2h3co+ho2                        5.96E+19   -1.7    46192.1
79. ch3chco+oh=>c2h5+co2                           4.09E+13   -0.6    11646.6
    Rate coefficients at P=1.00E-03(atm)          6.98E+07    1.0     1794.6
    Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          1.90E+10    0.3     4313.2
    Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)          2.11E+13   -0.6     8308.2
    Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          4.09E+13   -0.6    11646.6
    Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          2.62E+08    0.9    11817.9
    Rate coefficients at P=5.00E+01(atm)          4.97E-01    3.2     7607.3
    Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          5.41E-02    3.5     7782.4
80. ch3chco+oh=>ch3choh+co                         6.25E+04    2.1    -3207.4
81. ch3chco+o=>ch3cho+co                           3.20E+12    0.0     -437.0
82. ch3chco(+m)<=>c2h4+co(+m)                      1.81E+10    0.9    78030.6
    Low pressure limit:  0.10020E+55 -0.99890E+01  0.87553E+05
    TROE centering:      0.50000E+00  0.13586E+04  0.13586E+04  0.77374E+04
83. ch3chco+h<=>c2h3cho+h                          1.21E+22   -2.2    19607.3
    Rate coefficients at P=1.00E-03(atm)          9.06E+13   -0.1     8028.1
    Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          8.31E+17   -1.2    11811.3
    Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          2.94E+21   -2.1    16152.3
    Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          1.21E+22   -2.2    19607.3
    Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          5.45E+17   -0.9    20684.2
    Rate coefficients at P=5.00E+01(atm)          1.01E+10    1.3    18357.6
    Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          3.56E+05    2.6    16481.8
84. ch3chco+h<=>c2h5+co                            3.09E+08    1.3     1834.7
85. c2h3coch3(+m)<=>ch3co+c2h3(+m)                 2.58E+22   -1.7    92775.2
    Low pressure limit:  0.43080E+64 -0.12945E+02  0.10164E+06
    TROE centering:      0.24820E+00  0.57015E+04  0.36000E+02  0.10539E+05
    h2              Enhanced by    2.000E+00
    h2o             Enhanced by    6.000E+00
    co              Enhanced by    1.500E+00
    co2             Enhanced by    2.000E+00
    ch4             Enhanced by    2.000E+00
    c2h6            Enhanced by    3.000E+00
86. c2h3coch3(+m)<=>c2h3co+ch3(+m)                 9.77E+20   -1.2    84070.1
    Low pressure limit:  0.23380E+74 -0.15321E+02  0.93700E+05
    TROE centering:      0.31730E+00  0.92670E+03  0.39500E+02  0.66310E+04
    h2              Enhanced by    2.000E+00
    h2o             Enhanced by    6.000E+00
    co              Enhanced by    1.500E+00
    co2             Enhanced by    2.000E+00
    ch4             Enhanced by    2.000E+00
    c2h6            Enhanced by    3.000E+00
87. c2h3coch3(+m)<=>c2h3coch2+h(+m)                3.52E+18   -0.9    99383.8
    Low pressure limit:  0.31600E+40 -0.66860E+01  0.93378E+05
    TROE centering:      0.34720E+00  0.70000E+00  0.20800E+02  0.13920E+03
    h2              Enhanced by    2.000E+00
    h2o             Enhanced by    6.000E+00
    co              Enhanced by    1.500E+00
    co2             Enhanced by    2.000E+00
    ch4             Enhanced by    2.000E+00
    c2h6            Enhanced by    3.000E+00
88. c2h3coch3+ho2<=>c2h3coch2+h2o2                 1.67E-02    4.3    16400.0
89. c2h3coch3+o<=>c2h3coch2+oh                     5.00E+12    0.0     5962.0
90. c2h3coch3+h<=>c2h3coch2+h2                     1.20E+07    2.2     6937.8
91. c2h3coch3+ch3<=>c2h3coch2+ch4                  2.04E+01    3.4     9356.1
92. c2h3coch3+c2h3=c2h3coch2+c2h4                  6.15E+10    0.0     4278.0
93. c2h3coch3+oh<=>c2h3coch2+h2o                   3.99E+02    3.1     -944.0
94. c2h3coch3+oh<=>ch3cho+ch3co                    7.65E+11    0.2     1574.0
    Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          4.74E+08    1.1     -738.0
    Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)          1.89E+09    0.9     -331.0
    Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          7.65E+11    0.2     1574.0
    Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          6.68E+17   -1.4     6375.0
    Rate coefficients at P=5.00E+01(atm)          7.35E+22   -2.8    11081.0
    Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          4.12E+24   -3.3    13062.0
95. h+c2h3coch3<=>c2h4+ch3co                       2.67E+15   -0.5     7481.0
    Rate coefficients at P=1.00E-03(atm)          6.54E+10    0.8     4226.5
    Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          6.54E+10    0.8     4228.3
    Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          2.90E+11    0.6     4660.0
    Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          2.67E+15   -0.5     7481.0
    Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          1.26E+21   -2.0    12593.5
    Rate coefficients at P=2.50E+01(atm)          3.33E+21   -2.1    14051.3
```

```
     Rate coefficients at P=5.00E+01(atm)          2.81E+20   -1.8    14498.4
     Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          1.03E+18   -1.0    14229.1
 96. h+c2h3coch3<=>ch3+ch3chco                      4.06E+33   -5.3    25632.4
     Rate coefficients at P=1.00E-03(atm)          4.69E+23   -2.8    11544.0
     Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          6.21E+29   -4.5    16728.2
     Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          5.65E+33   -5.5    21733.8
     Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          4.06E+33   -5.3    25632.4
     Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          4.94E+22   -2.0    23813.6
     Rate coefficients at P=2.50E+01(atm)          3.06E+13    0.7    19878.3
     Rate coefficients at P=5.00E+01(atm)          3.73E+06    2.6    16760.0
     Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          1.15E+00    4.5    13699.2
 97. c2h3coch3+ch3<=>c3h6+ch3co                     8.45E+12   -0.4    13232.0
     Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          1.58E+08    0.9     9626.0
     Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)          1.36E+09    0.7    10317.0
     Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          8.45E+12   -0.4    13232.0
     Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          4.69E+20   -2.5    19711.0
     Rate coefficients at P=5.00E+01(atm)          1.46E+25   -3.7    24625.0
     Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          2.50E+25   -3.8    25904.0
 98. h+c2h3coch2<=>c2h3co+ch3                       3.19E+26   -3.3    11122.1
     Rate coefficients at P=1.00E-03(atm)          2.87E+15   -0.3      669.4
     Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          1.55E+17   -0.8     2077.5
     Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)          3.38E+21   -2.0     5867.6
     Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          3.19E+26   -3.3    11122.1
     Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          2.69E+28   -3.8    15586.8
     Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          4.49E+29   -4.0    21521.7
 99. h+c2h3coch2<=>c2h3+ch3co                       3.19E+26   -3.3    11122.1
     Rate coefficients at P=1.00E-03(atm)          2.15E+12    0.4     3320.0
     Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          2.35E+12    0.3     3406.1
     Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)          2.29E+14   -0.2     5189.5
     Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          5.90E+20   -1.9    11196.0
     Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          3.14E+26   -3.4    18155.7
     Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          5.33E+28   -3.9    24706.4
100. c2h3coch2(+m)<=>ch2co+c2h3(+m)                 4.87E+14   -0.1    48621.5
     Low pressure limit:  0.59560E+33 -0.46130E+01  0.37873E+05
     TROE centering:      0.50500E-01  0.80870E+03  0.40299E+04  0.61983E+04
     h2              Enhanced by    2.000E+00
     h2o             Enhanced by    6.000E+00
     co              Enhanced by    1.500E+00
     co2             Enhanced by    2.000E+00
     ch4             Enhanced by    2.000E+00
     c2h6            Enhanced by    3.000E+00
101. c2h3coch2+o<=>c2h3co+ch2o                      6.02E+13    0.0        0.0
102. c2h3coch2+ho2<=>c2h3coch2o2h                   1.66E+37   -8.6     3228.0
     Rate coefficients at P=1.00E-03(atm)          3.33E+27   -5.7    15241.1
     Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          2.21E+31   -6.4    20054.4
     Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)          1.13E+33   -8.0     1029.9
     Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          1.66E+37   -8.6     3228.0
     Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          2.13E+50  -12.0    11723.1
     Rate coefficients at P=5.00E+01(atm)          3.20E+44   -9.9    11270.6
     Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          7.57E+38   -8.1     9408.5
103. c2h3coch2+ho2<=>c2h3coch2o+oh                  7.77E+17   -1.5     2379.2
     Rate coefficients at P=1.00E-03(atm)          3.11E+16   -1.2      980.9
     Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          3.11E+16   -1.2      981.0
     Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)          3.54E+16   -1.2     1024.9
     Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          6.67E+17   -1.5     2049.4
     Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          1.58E+22   -2.7     5972.3
     Rate coefficients at P=5.00E+01(atm)          3.64E+26   -3.9    10528.3
     Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          3.18E+27   -4.1    12175.5
104. c2h3coch2o2h<=>c2h3coch2o+oh                   3.36E+46   -9.8    52468.5
     Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          1.49E+58  -13.9    54266.9
     Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)          1.80E+54  -12.4    54193.8
     Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          3.36E+46   -9.8    52468.5
     Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          2.39E+36   -6.5    49429.0
     Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          1.28E+27   -3.6    46333.1
105. c2h5coch2o2h<=>c2h5coch2+ho2                   9.24E+71  -17.6    81796.0
     Rate coefficients at P=1.00E-03(atm)          5.22E+45  -11.8    64746.5
     Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          1.67E+39   -9.3    60857.8
     Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)          7.61E+67  -17.1    76458.3
     Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          9.24E+71  -17.6    81796.0
     Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          1.19E+66  -15.4    82345.0
     Rate coefficients at P=5.00E+01(atm)          7.12E+61  -13.8    82721.6
     Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          3.20E+54  -11.6    79556.9
106. c2h5coch2o2h<=>c2h5coch2o+oh                   2.54E+60  -13.8    61949.9
     Rate coefficients at P=1.00E-03(atm)          9.91E+66  -16.8    58671.8
     Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          8.96E+63  -15.5    59334.1
     Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)          8.97E+63  -15.2    61513.8
     Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          2.54E+60  -13.8    61949.9
     Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          4.56E+53  -11.6    60513.3
     Rate coefficients at P=5.00E+01(atm)          2.70E+44   -8.8    56615.4
     Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          1.80E+41   -7.8    55289.5
107. c2h5coch2o2h<=>c2h5cocho+h2o                   2.56E+45  -10.2    53421.2
     Rate coefficients at P=1.00E-03(atm)          1.98E+58  -15.1    52393.4
     Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          4.09E+48  -11.9    49672.0
     Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)          2.39E+48  -11.5    52129.7
     Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          2.56E+45  -10.2    53421.2
     Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          4.28E+41   -8.8    54652.9
     Rate coefficients at P=5.00E+01(atm)          2.63E+31   -5.7    50510.0
     Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          4.40E+26   -4.2    48355.1
108. ch3choohcoch3<=>ch3chcoch3+ho2                 4.44E+74  -18.5    80664.7
     Rate coefficients at P=1.00E-03(atm)          3.28E+20   -4.6    51153.3
     Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          3.37E+55  -14.3    67293.3
     Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)          1.23E+69  -17.6    74936.3
     Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          2.22E+74  -18.5    80664.7
     Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          2.61E+68  -16.2    81401.6
     Rate coefficients at P=5.00E+01(atm)          1.77E+59  -13.2    79051.8
     Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          9.28E+55  -12.1    78417.7
109. ch3choohcoch3<=>ch3chococh3+oh                 1.23E+60  -13.8    59633.2
     Rate coefficients at P=1.00E-03(atm)          2.17E+48  -11.5    46215.9
     Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          9.77E+53  -12.7    51253.4
     Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)          1.03E+59  -13.8    56400.4
     Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          1.23E+60  -13.8    59633.2
     Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          6.19E+55  -12.3    59787.4
     Rate coefficients at P=5.00E+01(atm)          8.58E+48  -10.1    57357.4
     Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          3.46E+45   -9.1    55923.8
110. ch3choohcoch3<=>ch3cococh3+h2o                 1.13E+54  -12.6    57493.0
     Rate coefficients at P=1.00E-03(atm)          3.46E+45  -11.3    45103.6
     Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          1.07E+50  -12.2    49715.1
     Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)          8.14E+53  -13.0    54462.1
     Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          1.13E+54  -12.6    57493.0
     Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          5.47E+47  -10.4    56943.0
     Rate coefficients at P=5.00E+01(atm)          3.94E+39   -7.9    54154.1
     Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          1.33E+35   -6.5    52244.8
111. c2h5coch2o<=>c2h5co+ch2o                       1.14E+13    0.1     1125.8
112. ch3chococh3<=>ch3cho+ch3co                     8.68E+10    0.6     1017.2
113. c2h3coch2o(+m)<=>c2h3co+ch2o(+m)               2.06E+01    3.6     -487.4
     Low pressure limit:  0.37950E+20 -0.13040E+01  0.52154E+04
     TROE centering:      0.31000E-02  0.15370E+03  0.16000E+01  0.96880E+03
     h2              Enhanced by    2.000E+00
     h2o             Enhanced by    6.000E+00
     co              Enhanced by    1.500E+00
```

```
     co2             Enhanced by    2.000E+00
     ch4             Enhanced by    2.000E+00
     c2h6            Enhanced by    3.000E+00
114. c2h5cocho+h=>c2h5co+co+h2                    1.20E+14    0.0     7000.0
115. c2h5cocho+o=>c2h5co+co+oh                    5.85E+12    0.0     1808.0
116. c2h5cocho+oh=>c2h5co+co+h2o                  2.35E+10    0.7    -1113.0
117. c2h5cocho+ho2=>c2h5co+co+h2o2                3.10E+12    0.0    11920.0
118. c2h5cocho+ch3=>c2h5co+co+ch4                 1.70E+12    0.0     8440.0
119. c2h5cocho+c2h5=>c2h5co+co+c2h6               1.70E+12    0.0     8440.0
120. c2h5cocho+c2h3=>c2h5co+co+c2h4               1.70E+12    0.0     8440.0
121. ch3cococh3+oh=>ch3co+ch2co+h2o               7.98E+02    3.1     -944.0
122. ch3cococh3+ho2=>ch3co+ch2co+h2o2             1.12E-02    4.3    13400.0
123. ch3cococh3+h=>ch3co+ch2co+h2                 2.41E+07    2.2     6937.8
124. ch3cococh3+ch3=>ch3co+ch2co+ch4              4.07E+01    3.4     9356.1
125. ch3cococh3+o=>ch3co+ch2co+oh                 1.00E+13    0.0     5962.0
126. ch3cococh3+o2=>ch3co+ch2co+ho2               4.10E+13    0.0    49150.0
127. ch3cococh3+ch3o=>ch3co+ch2co+ch3oh           4.34E+11    0.0     4660.0
128. ch3cococh3+ch3o2=>ch3co+ch2co+ch3o2h         6.02E+12    0.0    17580.0
129. ch3cococh3+c2h3=>ch3co+ch2co+c2h4            1.23E+11    0.0     4278.0
130. ch3cococh3+c2h5=>ch3co+ch2co+c2h6            1.00E+11    0.0    11600.0
131. cyc5h8o<=>acyc5h7o+h                         1.23E+14    0.4    91069.0
132. cyc5h8o<=>bcyc5h7o+h                         1.00E+16    0.0    94990.0
133. cyc5h8o=>c2h4+c2h4+co                        4.89E+10    1.8    78966.0
134. cyc5h8o+oh<=>bcyc5h7o+h2o                    2.60E+03    3.1     -894.0
     Declared duplicate reaction...
135. cyc5h8o+oh<=>bcyc5h7o+h2o                    6.12E+02    3.3     -425.0
     Declared duplicate reaction...
136. cyc5h8o+oh<=>acyc5h7o+h2o                    6.14E-02    4.3    -3988.0
     Declared duplicate reaction...
137. cyc5h8o+oh<=>acyc5h7o+h2o                    1.70E+03    3.0    -1219.0
     Declared duplicate reaction...
138. cyc5h8o+h<=>acyc5h7o+h2                      7.36E+02    3.3     4914.0
     Declared duplicate reaction...
139. cyc5h8o+h<=>acyc5h7o+h2                      2.29E+03    3.1     3339.0
     Declared duplicate reaction...
140. cyc5h8o+h<=>bcyc5h7o+h2                      2.29E+03    3.2     6941.0
     Declared duplicate reaction...
141. cyc5h8o+h<=>bcyc5h7o+h2                      3.08E+02    3.4     5514.0
     Declared duplicate reaction...
142. cyc5h8o+ch3<=>acyc5h7o+ch4                   1.04E-04    4.9     5743.0
     Declared duplicate reaction...
143. cyc5h8o+ch3<=>acyc5h7o+ch4                   8.13E-04    4.7     4276.0
     Declared duplicate reaction...
144. cyc5h8o+ch3<=>bcyc5h7o+ch4                   1.48E-07    5.7     6553.0
     Declared duplicate reaction...
145. cyc5h8o+ch3<=>bcyc5h7o+ch4                   1.14E-07    5.8     6453.0
     Declared duplicate reaction...
146. cyc5h8o+o2<=>acyc5h7o+ho2                    8.04E+13    0.0    45850.0
147. cyc5h8o+o2<=>bcyc5h7o+ho2                    7.94E+13    0.0    47690.0
148. cyc5h8o+ho2<=>acyc5h7o+h2o2                  5.05E-01    3.9    13400.0
149. cyc5h8o+ho2<=>bcyc5h7o+h2o2                  1.12E+13    0.0    17700.0
150. cyc5h8o+o<=>acyc5h7o+oh                      2.89E+11    0.2     2970.0
151. cyc5h8o+o<=>bcyc5h7o+oh                      9.54E+04    2.7     2106.0
152. cyc5h8o+ch3o<=>acyc5h7o+ch3oh                1.15E+12    0.0     4573.0
153. cyc5h8o+ch3o<=>bcyc5h7o+ch3oh                2.90E+11    0.0     4570.0
154. cyc5h8o+ch3o2<=>acyc5h7o+ch3o2h              6.88E+12    0.1    17880.0
155. cyc5h8o+ch3o2<=>bcyc5h7o+ch3o2h              4.07E+01    3.6    14810.0
156. cyc5h8o+c2h3<=>acyc5h7o+c2h4                 6.00E+11    0.0     5600.0
157. cyc5h8o+c2h3<=>bcyc5h7o+c2h4                 8.00E+11    0.0    16800.0
158. cyc5h8o+c2h5<=>acyc5h7o+c2h6                 6.00E+11    0.0     8600.0
159. cyc5h8o+c2h5<=>bcyc5h7o+c2h6                 1.00E+11    0.0    10400.0
160. cyc5h8o+h=>c2h4+c2h4+hco                     3.55E+12   -0.1     7920.0
161. cyc5h8o+oh=>c2h4+c2h4+hoco                   6.68E+17   -1.4     6375.0
162. cyc5h8o+o=>co2+c2h4+c2h4                     1.56E+08    1.6     -628.0
163. acyc5h7o<=>ch2ch2coc2h3                      1.49E+45  -10.5    47250.2
     Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)        1.11E+31   -7.2    36154.9
     Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)        4.15E+38   -9.0    41577.6
     Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)        1.49E+45  -10.5    47250.2
     Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)        7.26E+49  -11.4    52541.9
     Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)        1.08E+49  -10.8    55049.8
164. acyc5h7o<=>ch2ch2ch2chco                     9.53E+46  -10.2    44572.7
     Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)        2.59E+34   -7.3    33910.2
     Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)        5.82E+41   -9.1    39589.8
     Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)        9.53E+46  -10.2    44572.7
     Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)        7.29E+49  -10.7    48664.0
     Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)        3.14E+47   -9.7    49941.1
165. acyc5h7o<=>acyc5h6o+h                        9.70E+44  -10.3    46360.8
     Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)        4.66E+32   -7.5    35829.0
     Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)        9.09E+38   -8.9    40734.3
     Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)        1.94E+45  -10.3    46360.8
     Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)        1.75E+49  -11.1    51232.1
     Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)        6.77E+47  -10.3    53352.2
166. bcyc5h7o<=>ch2coch2c2h3                      5.11E+40   -8.7    42432.0
     Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)        2.18E+31   -6.7    32718.3
     Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)        5.71E+36   -7.9    37713.6
     Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)        5.11E+40   -8.7    42432.0
     Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)        1.53E+40   -8.2    44786.4
     Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)        3.43E+31   -5.5    42011.3
167. bcyc5h7o<=>c2h3ch2ch2co                      5.06E+40   -8.6    39666.6
     Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)        2.18E+31   -6.5    30238.5
     Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)        5.71E+36   -7.8    35187.7
     Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)        5.06E+40   -8.6    39666.6
     Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)        1.14E+37   -7.3    39822.3
     Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)        1.04E+29   -4.8    37023.2
168. bcyc5h7o<=>acyc5h6o+h                        6.59E+41   -9.0    43452.8
     Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)        3.52E+33   -7.3    34063.7
     Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)        2.38E+37   -8.0    38191.4
     Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)        1.32E+42   -9.0    43452.8
     Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)        1.04E+40   -8.0    44998.4
     Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)        2.43E+31   -5.3    42368.0
169. bcyc5h7o<=>bcyc5h6o+h                        1.69E+48  -10.9    48802.8
     Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)        2.47E+28   -6.0    33234.9
     Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)        1.15E+37   -8.1    39995.8
     Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)        1.69E+48  -10.9    48802.8
     Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)        2.85E+42   -8.8    48810.0
     Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)        5.62E+32   -5.7    45856.5
170. acyc5h7o=>bcyc5h7o                           3.15E+42   -9.9    45227.8
     Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)        8.47E+27   -6.6    33422.9
     Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)        9.41E+35   -8.5    39353.0
     Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)        3.15E+42   -9.9    45227.8
     Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)        8.33E+48  -11.3    51678.1
     Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)        4.92E+48  -10.8    54693.1
171. bcyc5h7o=>acyc5h7o                           6.63E+52  -13.1    44578.0
     Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)        8.41E+23   -5.8    23567.9
     Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)        1.69E+29   -6.8    28179.6
     Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)        6.63E+52  -13.1    44578.0
     Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)        8.31E+48  -11.5    45665.2
     Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)        3.95E+48  -11.0    48618.1
172. ch2ch2coc2h3<=>c2h4+c2h3co                   3.83E+32   -6.0    32836.0
173. ch2ch2ch2chco<=>c2h4+c2h3co                  3.58E+12    0.5    29480.0
```

```
174. ch2coch2c2h3<=>ch2co+c3h5-a                    1.70E+29   -4.8    42920.0
175. c2h3ch2ch2co<=>co+c4h714                       2.08E+13    0.3    24053.0
176. c2h3ch2ch2co<=>ch2co+c3h5-a                    2.74E+09    1.4    32830.0
177. acyc5h7o+o2<=>ho2+acyc5h6o                     1.83E+12   -0.6     6912.8
     Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          5.16E+05    1.4     3480.4
     Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)          4.15E+11   -0.4     6025.7
     Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          1.83E+12   -0.6     6912.8
     Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          2.27E+11   -0.2     7653.1
     Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          1.77E+20   -2.7    13579.4
178. bcyc5h7o+o2<=>ho2+acyc5h6o                     5.26E+00    3.5     1481.2
179. bcyc5h7o+o2<=>ho2+bcyc5h6o                     2.63E+00    3.5     1481.2
180. acyc5h6o+oh<=>a-acyc5h5o+h2o                   1.14E+03    3.1    -1585.0
181. acyc5h6o+oh<=>b-acyc5h5o+h2o                   3.00E+06    2.0    -1520.0
182. acyc5h6o+h<=>a-acyc5h5o+h2                     3.09E+08    1.7     8810.0
183. acyc5h6o+h<=>b-acyc5h5o+h2                     2.70E+04    2.5    -1900.0
184. acyc5h6o+o<=>a-acyc5h5o+oh                     1.44E+11    0.2     2970.0
185. acyc5h6o+o<=>b-acyc5h5o+oh                     8.80E+10    0.7     3250.0
186. acyc5h6o+ho2<=>a-acyc5h5o+h2o2                 2.53E-01    3.9    13400.0
187. acyc5h6o+ho2<=>b-acyc5h5o+h2o2                 6.40E+03    2.6    12400.0
188. acyc5h6o+ch3<=>a-acyc5h5o+ch4                  7.65E-03    4.2     5151.0
189. acyc5h6o+ch3<=>b-acyc5h5o+ch4                  1.00E+11    0.0     7300.0
190. bcyc5h6o+oh<=>a-acyc5h5o+h2o                   3.00E+06    2.0    -1520.0
191. bcyc5h6o+h<=>a-acyc5h5o+h2                     1.08E+05    2.5    -1900.0
192. bcyc5h6o+ho2<=>a-acyc5h5o+h2o2                 1.28E+04    2.6    12400.0
193. bcyc5h6o+ch3<=>a-acyc5h5o+ch4                  2.00E+11    0.0     7300.0
194. a-acyc5h5o<=>c2h2+c2h3co                       3.61E+12    0.4    42183.0
195. b-acyc5h5o<=>co+nc4h5                          1.56E+12    0.3    31091.0
196. c4h9oc4h8-a+h<=>c4h9oc4h9                      1.00E+14    0.0        0.0
197. c4h9oc4h8-b+h<=>c4h9oc4h9                      1.00E+14    0.0        0.0
198. c4h9oc4h8-c+h<=>c4h9oc4h9                      1.00E+14    0.0        0.0
199. c4h9oc4h8-d+h<=>c4h9oc4h9                      1.00E+14    0.0        0.0
200. c4h9oc4h9(+m)<=>ch3+c4h9oc3h6(+m)              3.79E+24   -2.2    88070.0
     Low pressure limit:  0.17820E+61 -0.12280E+02  0.83980E+05
     TROE centering:      0.23520E+00  0.72400E+03  0.50000E+10  0.50000E+10
201. c4h9oc4h9(+m)<=>c2h5+c4h9oc2h4(+m)             5.53E+24   -2.2    89010.0
     Low pressure limit:  0.66320E+60 -0.12130E+02  0.84720E+05
     TROE centering:      0.24380E+00  0.74406E+03  0.50000E+10  0.50000E+10
202. c4h9oc4h9(+m)=c4h9och2+nc3h7(+m)               3.02E+23   -1.9    85710.0
     Low pressure limit:  0.14160E+60 -0.11930E+02  0.83980E+05
     TROE centering:      0.76460E+00  0.83440E+10  0.72480E+03  0.82140E+10
203. c4h9oc4h9(+m)=pc4h9+pc4h9o(+m)                 6.33E+20   -1.4    89930.0
     Low pressure limit:  0.69020E+52 -0.10210E+02  0.84200E+05
     TROE centering:      0.70300E+00  0.98820E+10  0.63468E+03  0.17860E+10
204. c4h9oc4h9<=>pc4h9oh+c4h8-1                     2.30E+41   -8.6    77125.0
205. c4h9oc4h9+h<=>c4h9oc4h8-a+h2                   6.00E+07    1.8     3107.0
     Declared duplicate reaction...
206. c4h9oc4h9+h<=>c4h9oc4h8-a+h2                   7.80E+07    1.8     3203.0
     Declared duplicate reaction...
207. c4h9oc4h9+h<=>c4h9oc4h8-b+h2                   3.20E+08    1.6     6596.0
     Declared duplicate reaction...
208. c4h9oc4h9+h<=>c4h9oc4h8-b+h2                   6.10E+07    1.8     6095.0
     Declared duplicate reaction...
209. c4h9oc4h9+h<=>c4h9oc4h8-c+h2                   8.30E+07    1.8     4995.0
     Declared duplicate reaction...
210. c4h9oc4h9+h<=>c4h9oc4h8-c+h2                   7.00E+07    1.8     5091.0
     Declared duplicate reaction...
211. c4h9oc4h9+h<=>c4h9oc4h8-d+h2                   3.30E+07    1.9     7600.0
     Declared duplicate reaction...
212. c4h9oc4h9+h<=>c4h9oc4h8-d+h2                   9.20E+07    1.8     7791.0
     Declared duplicate reaction...
213. c4h9oc4h9+h<=>c4h9oc4h8-d+h2                   9.40E+07    1.9     8102.0
     Declared duplicate reaction...
214. c4h9oc4h9+oh<=>c4h9oc4h8-a+h2o                 2.61E+05    2.4    -1457.0
215. c4h9oc4h9+oh<=>c4h9oc4h8-b+h2o                 9.36E+07    1.6      -35.0
216. c4h9oc4h9+oh<=>c4h9oc4h8-c+h2o                 9.36E+07    1.6      -35.0
217. c4h9oc4h9+oh<=>c4h9oc4h8-d+h2o                 2.10E+10    1.0     1590.0
218. c4h9oc4h9+o<=>c4h9oc4h8-a+oh                   2.90E+05    2.4      876.0
219. c4h9oc4h9+o<=>c4h9oc4h8-b+oh                   9.54E+04    2.7     2106.0
220. c4h9oc4h9+o<=>c4h9oc4h8-c+oh                   9.54E+04    2.7     2106.0
221. c4h9oc4h9+o<=>c4h9oc4h8-d+oh                   3.86E+05    2.7     3716.0
222. c4h9oc4h9+ho2<=>c4h9oc4h8-a+h2o2               7.85E-01    3.7     9168.0
223. c4h9oc4h9+ho2<=>c4h9oc4h8-b+h2o2               8.05E-03    4.2    12942.0
224. c4h9oc4h9+ho2<=>c4h9oc4h8-c+h2o2               3.05E-01    3.7    13627.0
225. c4h9oc4h9+ho2<=>c4h9oc4h8-d+h2o2               5.88E+01    3.2    17198.0
226. c4h9oc4h9+ch3<=>c4h9oc4h8-a+ch4                3.99E+01    3.4     7634.0
227. c4h9oc4h9+ch3<=>c4h9oc4h8-b+ch4                1.60E+00    3.2     6461.0
228. c4h9oc4h9+ch3<=>c4h9oc4h8-c+ch4                3.02E+00    3.5     5481.0
229. c4h9oc4h9+ch3<=>c4h9oc4h8-d+ch4                9.06E-01    3.6     7154.0
230. c4h9oc4h9+o2<=>c4h9oc4h8-a+ho2                 4.00E+13    0.0    46800.0
231. c4h9oc4h9+o2<=>c4h9oc4h8-b+ho2                 4.00E+13    0.0    49800.0
232. c4h9oc4h9+o2<=>c4h9oc4h8-c+ho2                 4.00E+13    0.0    49800.0
233. c4h9oc4h9+o2<=>c4h9oc4h8-d+ho2                 6.00E+13    0.0    52340.0
234. c4h9oc4h9+c2h5<=>c4h9oc4h8-a+c2h6              4.02E+11    0.0     7900.0
235. c4h9oc4h9+c2h5<=>c4h9oc4h8-b+c2h6              1.00E+11    0.0    10400.0
236. c4h9oc4h9+c2h5<=>c4h9oc4h8-c+c2h6              1.00E+11    0.0    10400.0
237. c4h9oc4h9+c2h5<=>c4h9oc4h8-d+c2h6              1.00E+11    0.0    13400.0
238. c4h9oc4h9+ch3o<=>c4h9oc4h8-a+ch3oh             3.00E+11    0.0     4500.0
239. c4h9oc4h9+ch3o<=>c4h9oc4h8-b+ch3oh             6.04E+10    0.2     4703.0
240. c4h9oc4h9+ch3o<=>c4h9oc4h8-c+ch3oh             2.90E+11    0.0     4571.0
241. c4h9oc4h9+ch3o<=>c4h9oc4h8-d+ch3oh             4.34E+11    0.0     6458.0
242. c4h9oc4h9+ch3o2<=>c4h9oc4h8-a+ch3o2h           6.00E+12    0.0    17500.0
243. c4h9oc4h9+ch3o2<=>c4h9oc4h8-b+ch3o2h           3.16E+03    2.8    14050.0
244. c4h9oc4h9+ch3o2<=>c4h9oc4h8-c+ch3o2h           1.93E+04    2.6    13910.0
245. c4h9oc4h9+ch3o2<=>c4h9oc4h8-d+ch3o2h           4.76E+04    2.5    16490.0
246. c4h9oc2h3+h<=>c2h3oc4h8-1+h2                   1.79E+05    2.5     3420.0
247. c4h9oc2h3+h<=>c2h3oc4h8-2+h2                   1.30E+06    2.4     4471.0
248. c4h9oc2h3+h<=>c2h3oc4h8-3+h2                   1.30E+06    2.4     4471.0
249. c4h9oc2h3+h<=>c2h3oc4h8-4+h2                   1.88E+05    2.8     6280.0
250. c4h9oc2h3+oh<=>c2h3oc4h8-1+h2o                 1.31E+05    2.4    -1457.0
251. c4h9oc2h3+oh<=>c2h3oc4h8-2+h2o                 4.68E+07    1.6      -35.0
252. c4h9oc2h3+oh<=>c2h3oc4h8-3+h2o                 4.68E+07    1.6      -35.0
253. c4h9oc2h3+oh<=>c2h3oc4h8-4+h2o                 1.05E+10    1.0     1590.0
254. c4h9oc2h3+o<=>c2h3oc4h8-1+oh                   1.45E+05    2.4      876.0
255. c4h9oc2h3+o<=>c2h3oc4h8-2+oh                   4.77E+04    2.7     2106.0
256. c4h9oc2h3+o<=>c2h3oc4h8-3+oh                   4.77E+04    2.7     2106.0
257. c4h9oc2h3+o<=>c2h3oc4h8-4+oh                   1.93E+05    2.7     3716.0
258. c4h9oc2h3+ho2<=>c2h3oc4h8-1+h2o2               8.20E+03    2.5    10750.0
259. c4h9oc2h3+ho2<=>c2h3oc4h8-2+h2o2               5.60E+12    0.0    17690.0
260. c4h9oc2h3+ho2<=>c2h3oc4h8-3+h2o2               5.60E+12    0.0    17690.0
261. c4h9oc2h3+ho2<=>c2h3oc4h8-4+h2o2               1.68E+13    0.0    20440.0
262. c4h9oc2h3+ch3<=>c2h3oc4h8-1+ch4                1.99E+01    3.4     7634.0
263. c4h9oc2h3+ch3<=>c2h3oc4h8-2+ch4                8.02E-01    3.2     6461.0
264. c4h9oc2h3+ch3<=>c2h3oc4h8-3+ch4                1.51E+00    3.5     5481.0
265. c4h9oc2h3+ch3<=>c2h3oc4h8-4+ch4                4.53E-01    3.6     7154.0
266. c4h9oc2h3+o2<=>c2h3oc4h8-1+ho2                 2.00E+13    0.0    46800.0
267. c4h9oc2h3+o2<=>c2h3oc4h8-2+ho2                 2.00E+13    0.0    49800.0
268. c4h9oc2h3+o2<=>c2h3oc4h8-3+ho2                 2.00E+13    0.0    49800.0
269. c4h9oc2h3+o2<=>c2h3oc4h8-4+ho2                 3.00E+13    0.0    52340.0
270. c4h9oc2h3+c2h5<=>c2h3oc4h8-1+c2h6              2.01E+11    0.0     7900.0
271. c4h9oc2h3+c2h5<=>c2h3oc4h8-2+c2h6              5.00E+10    0.0    10400.0
```

| | | | |
|---|---|---|---|
| 272. c4h9oc2h3+c2h5<=>c2h3oc4h8-3+c2h6 | 5.00E+10 | 0.0 | 10400.0 |
| 273. c4h9oc2h3+c2h5<=>c2h3oc4h8-4+c2h6 | 5.00E+10 | 0.0 | 13400.0 |
| 274. c4h9oc2h3+ch3o<=>c2h3oc4h8-1+ch3oh | 1.50E+11 | 0.0 | 4500.0 |
| 275. c4h9oc2h3+ch3o<=>c2h3oc4h8-2+ch3oh | 3.02E+10 | 0.2 | 4703.0 |
| 276. c4h9oc2h3+ch3o<=>c2h3oc4h8-3+ch3oh | 1.45E+11 | 0.0 | 4571.0 |
| 277. c4h9oc2h3+ch3o<=>c2h3oc4h8-4+ch3oh | 2.17E+11 | 0.0 | 6458.0 |
| 278. c4h9oc2h3+ch3o2<=>c2h3oc4h8-1+ch3o2h | 3.00E+12 | 0.0 | 17500.0 |
| 279. c4h9oc2h3+ch3o2<=>c2h3oc4h8-2+ch3o2h | 1.58E+03 | 2.8 | 14050.0 |
| 280. c4h9oc2h3+ch3o2<=>c2h3oc4h8-3+ch3o2h | 9.64E+03 | 2.6 | 13910.0 |
| 281. c4h9oc2h3+ch3o2<=>c2h3oc4h8-4+ch3o2h | 2.38E+04 | 2.5 | 16490.0 |
| 282. c4h9oc2h3+c2h3<=>c2h3oc4h8-1+c2h4 | 4.00E+11 | 0.0 | 16800.0 |
| 283. c4h9oc2h3+c2h3<=>c2h3oc4h8-2+c2h4 | 4.00E+11 | 0.0 | 16800.0 |
| 284. c4h9oc2h3+c2h3<=>c2h3oc4h8-3+c2h4 | 4.00E+11 | 0.0 | 16800.0 |
| 285. c4h9oc2h3+c2h3<=>c2h3oc4h8-4+c2h4 | 5.00E+11 | 0.0 | 18000.0 |
| 286. c4h9oc2h3+hco<=>c2h3oc4h8-1+ch2o | 5.60E+12 | 0.0 | 17690.0 |
| 287. c4h9oc2h3+hco<=>c2h3oc4h8-2+ch2o | 5.60E+12 | 0.0 | 17690.0 |
| 288. c4h9oc2h3+hco<=>c2h3oc4h8-3+ch2o | 5.60E+12 | 0.0 | 17690.0 |
| 289. c4h9oc2h3+hco<=>c2h3oc4h8-4+ch2o | 8.40E+12 | 0.0 | 20440.0 |
| 290. c4h9oc3h5-3+h<=>c4oc3h4-3-1+h2 | 8.80E+04 | 2.7 | 2915.0 |
| 291. c4h9oc3h5-3+h<=>c4h8-1oc3h5+h2 | 8.80E+04 | 2.7 | 2915.0 |
| 292. c4h9oc3h5-3+h<=>c4h8-2oc3h5+h2 | 1.08E+05 | 2.7 | 4440.0 |
| 293. c4h9oc3h5-3+h<=>c4h8-3oc3h5+h2 | 1.30E+06 | 2.4 | 4471.0 |
| 294. c4h9oc3h5-3+h<=>c4h8-4oc3h5+h2 | 6.65E+05 | 2.5 | 6756.0 |
| 295. c4h9oc3h5-3+oh<=>c4oc3h4-3-1+h2o | 6.32E+03 | 2.9 | -2291.0 |
| 296. c4h9oc3h5-3+oh<=>c4h8-1oc3h5+h2o | 6.32E+03 | 2.9 | -2291.0 |
| 297. c4h9oc3h5-3+oh<=>c4h8-2oc3h5+h2o | 3.08E+00 | 3.7 | -3736.0 |
| 298. c4h9oc3h5-3+oh<=>c4h8-3oc3h5+h2o | 2.28E+03 | 2.9 | -2926.0 |
| 299. c4h9oc3h5-3+oh<=>c4h8-4oc3h5+h2o | 1.06E+10 | 1.0 | 1586.0 |
| 300. c4h9oc3h5-3+o<=>c4oc3h4-3-1+oh | 1.45E+05 | 2.5 | 876.0 |
| 301. c4h9oc3h5-3+o<=>c4h8-1oc3h5+oh | 1.45E+05 | 2.5 | 876.0 |
| 302. c4h9oc3h5-3+o<=>c4h8-2oc3h5+oh | 1.44E+05 | 2.6 | 3029.0 |
| 303. c4h9oc3h5-3+o<=>c4h8-3oc3h5+oh | 5.50E+05 | 2.5 | 2830.0 |
| 304. c4h9oc3h5-3+o<=>c4h8-4oc3h5+oh | 9.80E+05 | 2.4 | 4750.0 |
| 305. c4h9oc3h5-3+ho2<=>c4oc3h4-3-1+h2o2 | 3.50E-05 | 5.3 | 8268.0 |
| 306. c4h9oc3h5-3+ho2<=>c4h8-1oc3h5+h2o2 | 3.50E-05 | 5.3 | 8268.0 |
| 307. c4h9oc3h5-3+ho2<=>c4h8-2oc3h5+h2o2 | 7.51E-03 | 4.5 | 14710.0 |
| 308. c4h9oc3h5-3+ho2<=>c4h8-3oc3h5+h2o2 | 2.76E-04 | 4.8 | 11850.0 |
| 309. c4h9oc3h5-3+ho2<=>c4h8-4oc3h5+h2o2 | 8.80E-03 | 4.3 | 17270.0 |
| 310. c4h9oc3h5-3+ch3<=>c4oc3h4-3-1+ch4 | 1.99E+01 | 3.4 | 7634.0 |
| 311. c4h9oc3h5-3+ch3<=>c4h8-1oc3h5+ch4 | 1.99E+01 | 3.4 | 7634.0 |
| 312. c4h9oc3h5-3+ch3<=>c4h8-2oc3h5+ch4 | 8.02E-01 | 3.2 | 6461.0 |
| 313. c4h9oc3h5-3+ch3<=>c4h8-3oc3h5+ch4 | 1.51E+00 | 3.5 | 5481.0 |
| 314. c4h9oc3h5-3+ch3<=>c4h8-4oc3h5+ch4 | 4.53E-01 | 3.6 | 7154.0 |
| 315. c4h9oc3h5-3+o2<=>c4oc3h4-3-1+ho2 | 2.00E+13 | 0.0 | 46800.0 |
| 316. c4h9oc3h5-3+o2<=>c4h8-1oc3h5+ho2 | 2.00E+13 | 0.0 | 46800.0 |
| 317. c4h9oc3h5-3+o2<=>c4h8-2oc3h5+ho2 | 2.00E+13 | 0.0 | 49800.0 |
| 318. c4h9oc3h5-3+o2<=>c4h8-3oc3h5+ho2 | 2.00E+13 | 0.0 | 49800.0 |
| 319. c4h9oc3h5-3+o2<=>c4h8-4oc3h5+ho2 | 3.00E+13 | 0.0 | 52340.0 |
| 320. c4h9oc3h5-3+c2h5<=>c4oc3h4-3-1+c2h6 | 2.01E+11 | 0.0 | 7900.0 |
| 321. c4h9oc3h5-3+c2h5<=>c4h8-1oc3h5+c2h6 | 2.01E+11 | 0.0 | 7900.0 |
| 322. c4h9oc3h5-3+c2h5<=>c4h8-2oc3h5+c2h6 | 5.00E+10 | 0.0 | 10400.0 |
| 323. c4h9oc3h5-3+c2h5<=>c4h8-3oc3h5+c2h6 | 5.00E+10 | 0.0 | 10400.0 |
| 324. c4h9oc3h5-3+c2h5<=>c4h8-4oc3h5+c2h6 | 5.00E+10 | 0.0 | 13400.0 |
| 325. c4h9oc3h5-3+ch3o<=>c4oc3h4-3-1+ch3oh | 1.50E+11 | 0.0 | 4500.0 |
| 326. c4h9oc3h5-3+ch3o<=>c4h8-1oc3h5+ch3oh | 1.50E+11 | 0.0 | 4500.0 |
| 327. c4h9oc3h5-3+ch3o<=>c4h8-2oc3h5+ch3oh | 3.02E+10 | 0.2 | 4703.0 |
| 328. c4h9oc3h5-3+ch3o<=>c4h8-3oc3h5+ch3oh | 1.45E+11 | 0.0 | 4571.0 |
| 329. c4h9oc3h5-3+ch3o<=>c4h8-4oc3h5+ch3oh | 2.17E+11 | 0.0 | 6458.0 |
| 330. c4h9oc3h5-3+ch3o2<=>c4oc3h4-3-1+ch3o2h | 3.00E+12 | 0.0 | 17500.0 |
| 331. c4h9oc3h5-3+ch3o2<=>c4h8-1oc3h5+ch3o2h | 3.00E+12 | 0.0 | 17500.0 |
| 332. c4h9oc3h5-3+ch3o2<=>c4h8-2oc3h5+ch3o2h | 1.58E+03 | 2.8 | 14050.0 |
| 333. c4h9oc3h5-3+ch3o2<=>c4h8-3oc3h5+ch3o2h | 9.64E+03 | 2.6 | 13910.0 |
| 334. c4h9oc3h5-3+ch3o2<=>c4h8-4oc3h5+ch3o2h | 2.38E+04 | 2.5 | 16490.0 |
| 335. c4h9oc3h5-3+c2h3<=>c4oc3h4-3-1+c2h4 | 4.00E+11 | 0.0 | 16800.0 |
| 336. c4h9oc3h5-3+c2h3<=>c4h8-1oc3h5+c2h4 | 4.00E+11 | 0.0 | 16800.0 |
| 337. c4h9oc3h5-3+c2h3<=>c4h8-2oc3h5+c2h4 | 4.00E+11 | 0.0 | 16800.0 |
| 338. c4h9oc3h5-3+c2h3<=>c4h8-3oc3h5+c2h4 | 4.00E+11 | 0.0 | 16800.0 |
| 339. c4h9oc3h5-3+c2h3<=>c4h8-4oc3h5+c2h4 | 5.00E+11 | 0.0 | 18000.0 |
| 340. c4h9oc3h6<=>c4h9och2+c2h4 | 1.18E+37 | -7.4 | 38499.0 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 2.00E+33 | -6.9 | 30946.9 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 3.05E+40 | -8.7 | 37600.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 1.18E+37 | -7.4 | 38499.0 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 5.27E+21 | -2.8 | 30991.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 6.44E+18 | -1.9 | 29425.1 |
| 341. c4h9och2<=>pc4h9+ch2o | 1.14E+32 | -5.8 | 29120.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 1.33E+13 | -1.3 | 13143.4 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 4.42E+19 | -2.8 | 17831.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 1.42E+27 | -4.7 | 23859.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.14E+32 | -5.8 | 29120.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 9.24E+20 | -2.3 | 24916.9 |
| 342. c4h9oc2h4<=>pc4h9o+c2h4 | 6.99E+31 | -6.0 | 30600.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 1.26E+20 | -3.3 | 19321.4 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 1.93E+29 | -5.6 | 26556.8 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 6.99E+31 | -6.0 | 30600.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.27E+20 | -2.4 | 25468.7 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 4.21E+17 | -1.7 | 24168.7 |
| 343. c4h9oc4h8-a<=>pc4h9+nc3h7cho | 1.42E+27 | -4.7 | 23859.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 1.33E+13 | -1.3 | 13143.4 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 4.42E+19 | -2.8 | 17831.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 1.42E+27 | -4.7 | 23859.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.14E+32 | -5.8 | 29120.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 9.24E+20 | -2.3 | 24916.9 |
| 344. c4h9oc4h8-a<=>c2h5+c4h9oc2h3 | 1.85E+44 | -9.4 | 40040.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 4.15E+27 | -5.3 | 25895.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 1.18E+37 | -7.7 | 33330.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 1.85E+44 | -9.4 | 40040.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.15E+32 | -5.6 | 35793.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 9.40E+20 | -2.2 | 31151.3 |
| 345. c4h9oc4h8-b<=>ch3+c4h9oc3h5-3 | 1.87E+40 | -8.2 | 40010.9 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 6.30E+32 | -6.8 | 30409.6 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 4.13E+41 | -9.0 | 37902.7 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 1.87E+40 | -8.2 | 40010.9 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.30E+20 | -2.2 | 30468.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 1.15E+20 | -2.2 | 30883.9 |
| 346. c4h9oc4h8-b<=>pc4h9o+c4h8-1 | 6.99E+31 | -6.0 | 30600.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 1.26E+20 | -3.3 | 19321.4 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 1.93E+29 | -5.6 | 26556.8 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 6.99E+31 | -6.0 | 30600.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.27E+20 | -2.4 | 25468.7 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 4.21E+17 | -1.7 | 24168.7 |
| 347. c4h9oc4h8-c<=>c3h6+c4h9och2 | 1.26E+37 | -7.4 | 35796.6 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 1.83E+26 | -5.0 | 24647.8 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 1.20E+35 | -7.2 | 31900.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 1.26E+37 | -7.4 | 35796.6 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 5.26E+21 | -2.8 | 28991.6 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 6.39E+18 | -1.9 | 27638.2 |
| 348. c4h9oc4h8-d<=>c2h4+c4h9oc2h4 | 1.18E+37 | -7.4 | 38499.0 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 2.00E+33 | -6.9 | 30946.9 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 3.05E+40 | -8.7 | 37600.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 1.18E+37 | -7.4 | 38499.0 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 5.27E+21 | -2.8 | 30991.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 6.44E+18 | -1.9 | 29425.1 |
| 349. c4h9oc4h8-a<=>h+c4h9oc4h7-2 | 2.85E+11 | 0.3 | 32520.0 |
| 350. c4h9oc4h8-b<=>h+c4h9oc4h7-2 | 2.85E+11 | 0.3 | 35520.0 |
| 351. c4h9oc4h8-b<=>h+c4h9oc4h7-3 | 2.85E+11 | 0.3 | 35520.0 |
| 352. c4h9oc4h8-c<=>h+c4h9oc4h7-3 | 2.85E+11 | 0.3 | 35520.0 |
| 353. c4h9oc4h8-c<=>h+c4h9oc4h7-4 | 2.85E+11 | 0.3 | 35520.0 |
| 354. c4h9oc4h8-d<=>h+c4h9oc4h7-4 | 2.85E+11 | 0.3 | 35520.0 |
| 355. c4h9oc3h6<=>h+c4h9oc3h5-3 | 2.85E+11 | 0.3 | 35520.0 |
| 356. c4h9oc2h4<=>h+c4h9oc2h3 | 2.85E+11 | 0.3 | 35520.0 |
| 357. ch3oc4h8-2<=>ch3o+c4h8-1 | 6.99E+31 | -6.0 | 30600.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 1.26E+20 | -3.3 | 19321.4 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 1.93E+29 | -5.6 | 26556.8 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 6.99E+31 | -6.0 | 30600.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.27E+20 | -2.4 | 25468.7 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 4.21E+17 | -1.7 | 24168.7 |
| 358. ch3oc4h8-2<=>ch3oc3h5+ch3 | 1.87E+40 | -8.2 | 40010.9 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 6.30E+32 | -6.8 | 30409.6 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 4.13E+41 | -9.0 | 37902.7 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 1.87E+40 | -8.2 | 40010.9 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.30E+20 | -2.2 | 30468.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 1.15E+20 | -2.2 | 30883.9 |
| 359. ch3oc4h8-3<=>c3h6+ch3och2 | 1.26E+37 | -7.4 | 35796.6 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 1.83E+26 | -5.0 | 24647.8 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 1.20E+35 | -7.2 | 31900.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 1.26E+37 | -7.4 | 35796.6 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 5.26E+21 | -2.8 | 28991.6 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 6.39E+18 | -1.9 | 27638.2 |
| 360. c2h5oc4h8-1<=>c2h5+nc3h7cho | 1.42E+27 | -4.7 | 23859.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 1.33E+13 | -1.3 | 13143.4 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 4.42E+19 | -2.8 | 17831.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 1.42E+27 | -4.7 | 23859.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.14E+32 | -5.8 | 29120.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 9.24E+20 | -2.3 | 24916.9 |
| 361. c2h5oc4h8-1<=>c2h5oc2h3+c2h5 | 1.85E+44 | -9.4 | 40040.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 4.15E+27 | -5.3 | 25895.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 1.18E+37 | -7.7 | 33330.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 1.85E+44 | -9.4 | 40040.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.15E+32 | -5.6 | 35793.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 9.40E+20 | -2.2 | 31151.3 |
| 362. c2h5oc4h8-2<=>c2h5oc3h5+ch3 | 1.87E+40 | -8.2 | 40010.9 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 6.30E+32 | -6.8 | 30409.6 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 4.13E+41 | -9.0 | 37902.7 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 1.87E+40 | -8.2 | 40010.9 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.30E+20 | -2.2 | 30468.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 1.15E+20 | -2.2 | 30883.9 |
| 363. c2h5oc4h8-2<=>c4h8-1+ch3ch2o | 6.99E+31 | -6.0 | 30600.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 1.26E+20 | -3.3 | 19321.4 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 1.93E+29 | -5.6 | 26556.8 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 6.99E+31 | -6.0 | 30600.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.27E+20 | -2.4 | 25468.7 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 4.21E+17 | -1.7 | 24168.7 |
| 364. c2h5oc4h8-4<=>c2h5oc2h4+c2h4 | 1.18E+37 | -7.4 | 38499.0 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 2.00E+33 | -6.9 | 30946.9 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 3.05E+40 | -8.7 | 37600.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 1.18E+37 | -7.4 | 38499.0 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 5.27E+21 | -2.8 | 30991.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 6.44E+18 | -1.9 | 29425.1 |
| 365. c2h5och2<=>c2h5+ch2o | 1.42E+27 | -4.7 | 23859.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 1.33E+13 | -1.3 | 13143.4 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 4.42E+19 | -2.8 | 17831.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 1.42E+27 | -4.7 | 23859.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.14E+32 | -5.8 | 29120.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 9.24E+20 | -2.3 | 24916.9 |
| 366. c2h4och3<=>c2h4+ch3o | 1.42E+27 | -4.7 | 23859.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 1.33E+13 | -1.3 | 13143.4 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 4.42E+19 | -2.8 | 17831.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 1.42E+27 | -4.7 | 23859.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.14E+32 | -5.8 | 29120.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 9.24E+20 | -2.3 | 24916.9 |
| 367. c2h5oc2h4<=>ch3ch2o+c2h4 | 1.42E+27 | -4.7 | 23859.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 1.33E+13 | -1.3 | 13143.4 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 4.42E+19 | -2.8 | 17831.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 1.42E+27 | -4.7 | 23859.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.14E+32 | -5.8 | 29120.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 9.24E+20 | -2.3 | 24916.9 |
| 368. c2h4oc2h5<=>ch3cho+c2h5 | 1.42E+27 | -4.7 | 23859.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 1.33E+13 | -1.3 | 13143.4 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 4.42E+19 | -2.8 | 17831.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 1.42E+27 | -4.7 | 23859.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.14E+32 | -5.8 | 29120.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 9.24E+20 | -2.3 | 24916.9 |
| 369. c2h3oc4h8-1<=>c2h3+nc3h7cho | 1.42E+27 | -4.7 | 23859.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 1.33E+13 | -1.3 | 13143.4 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 4.42E+19 | -2.8 | 17831.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 1.42E+27 | -4.7 | 23859.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.14E+32 | -5.8 | 29120.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 9.24E+20 | -2.3 | 24916.9 |
| 370. c2h3oc4h8-1<=>c2h3oc2h3+c2h5 | 1.85E+44 | -9.4 | 40040.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 4.15E+27 | -5.3 | 25895.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 1.18E+37 | -7.7 | 33330.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 1.85E+44 | -9.4 | 40040.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.15E+32 | -5.6 | 35793.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 9.40E+20 | -2.2 | 31151.3 |
| 371. c2h3oc4h8-4<=>c2h3oc2h4-2+c2h4 | 1.18E+37 | -7.4 | 38499.0 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 2.00E+33 | -6.9 | 30946.9 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 3.05E+40 | -8.7 | 37600.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 1.18E+37 | -7.4 | 38499.0 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 5.27E+21 | -2.8 | 30991.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 6.44E+18 | -1.9 | 29425.1 |
| 372. c2h3oc4h8-3<=>c2h3och2+c3h6 | 1.26E+37 | -7.4 | 35796.6 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 1.83E+26 | -5.0 | 24647.8 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 1.20E+35 | -7.2 | 31900.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 1.26E+37 | -7.4 | 35796.6 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 5.26E+21 | -2.8 | 28991.6 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 6.39E+18 | -1.9 | 27638.2 |
| 373. c2h3oc4h8-2<=>ch2cho+c4h8-1 | 6.99E+31 | -6.0 | 30600.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 1.26E+20 | -3.3 | 19321.4 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 1.93E+29 | -5.6 | 26556.8 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 6.99E+31 | -6.0 | 30600.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.27E+20 | -2.4 | 25468.7 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 4.21E+17 | -1.7 | 24168.7 |
| 374. c2h3oc4h8-2<=>ch3+c2h3oc3h5-3 | 1.87E+40 | -8.2 | 40010.9 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 6.30E+32 | -6.8 | 30409.6 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 4.13E+41 | -9.0 | 37902.7 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 1.87E+40 | -8.2 | 40010.9 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.30E+20 | -2.2 | 30468.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 1.15E+20 | -2.2 | 30883.9 |
| 375. c2h3och2<=>ch2o+c2h3 | 1.42E+27 | -4.7 | 23859.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 1.33E+13 | -1.3 | 13143.4 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 4.42E+19 | -2.8 | 17831.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 1.42E+27 | -4.7 | 23859.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.14E+32 | -5.8 | 29120.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 9.24E+20 | -2.3 | 24916.9 |
| 376. c2h3oc2h4-2<=>ch2cho+c2h4 | 6.99E+31 | -6.0 | 30600.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 1.26E+20 | -3.3 | 19321.4 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 1.93E+29 | -5.6 | 26556.8 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 6.99E+31 | -6.0 | 30600.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.27E+20 | -2.4 | 25468.7 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 4.21E+17 | -1.7 | 24168.7 |
| 377. c4oc3h4-3-1<=>c2h3cho+pc4h9 | 1.42E+27 | -4.7 | 23859.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 1.33E+13 | -1.3 | 13143.4 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 4.42E+19 | -2.8 | 17831.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 1.42E+27 | -4.7 | 23859.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.14E+32 | -5.8 | 29120.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 9.24E+20 | -2.3 | 24916.9 |
| 378. c4h8-3oc3h5<=>ch2oc3h5-3+c3h6 | 1.26E+37 | -7.4 | 35796.6 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 1.83E+26 | -5.0 | 24647.8 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 1.20E+35 | -7.2 | 31900.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 1.26E+37 | -7.4 | 35796.6 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 5.26E+21 | -2.8 | 28991.6 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 6.39E+18 | -1.9 | 27638.2 |
| 379. ch2oc3h5-3<=>c3h5-a+ch2o | 1.42E+27 | -4.7 | 23859.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 1.33E+13 | -1.3 | 13143.4 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 4.42E+19 | -2.8 | 17831.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 1.42E+27 | -4.7 | 23859.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.14E+32 | -5.8 | 29120.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 9.24E+20 | -2.3 | 24916.9 |
| 380. c4h8-2oc3h5<=>c3h5o+c4h8-1 | 1.42E+27 | -4.7 | 23859.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 1.33E+13 | -1.3 | 13143.4 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 4.42E+19 | -2.8 | 17831.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 1.42E+27 | -4.7 | 23859.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.14E+32 | -5.8 | 29120.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 9.24E+20 | -2.3 | 24916.9 |
| 381. c4h8-2oc3h5<=>c3h5oc3h5+ch3 | 1.87E+40 | -8.2 | 40010.9 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 6.30E+32 | -6.8 | 30409.6 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 4.13E+41 | -9.0 | 37902.7 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 1.87E+40 | -8.2 | 40010.9 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.30E+20 | -2.2 | 30468.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 1.15E+20 | -2.2 | 30883.9 |
| 382. c4h8-4oc3h5<=>c2h4-2oc3h5+c2h4 | 1.18E+37 | -7.4 | 38499.0 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 2.00E+33 | -6.9 | 30946.9 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 3.05E+40 | -8.7 | 37600.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 1.18E+37 | -7.4 | 38499.0 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 5.27E+21 | -2.8 | 30991.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 6.44E+18 | -1.9 | 29425.1 |
| 383. c2h4-2oc3h5<=>c2h4+c3h5o | 1.42E+27 | -4.7 | 23859.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 1.33E+13 | -1.3 | 13143.4 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 4.42E+19 | -2.8 | 17831.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 1.42E+27 | -4.7 | 23859.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.14E+32 | -5.8 | 29120.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 9.24E+20 | -2.3 | 24916.9 |
| 384. c4h8-1oc3h5<=>c3h5-a+nc3h7cho | 1.42E+27 | -4.7 | 23859.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 1.33E+13 | -1.3 | 13143.4 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 4.42E+19 | -2.8 | 17831.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 1.42E+27 | -4.7 | 23859.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.14E+32 | -5.8 | 29120.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 9.24E+20 | -2.3 | 24916.9 |
| 385. c4h8-1oc3h5<=>c2h3oc3h5-3+c2h5 | 1.85E+44 | -9.4 | 40040.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 4.15E+27 | -5.3 | 25895.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 1.18E+37 | -7.7 | 33330.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 1.85E+44 | -9.4 | 40040.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.15E+32 | -5.6 | 35793.1 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 9.40E+20 | -2.2 | 31151.3 |
| 386. c4h9oc4h8-a<=>c4h9oc4h8-b | 3.88E+29 | -5.5 | 31564.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 2.01E+33 | -7.4 | 26895.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 3.10E+40 | -9.0 | 34340.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 3.88E+29 | -5.5 | 31564.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 9.73E+17 | -2.1 | 25068.8 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 7.35E+15 | -1.5 | 23846.1 |
| 387. c4h9oc4h8-a<=>c4h9oc4h8-c | 9.21E+26 | -4.8 | 24449.9 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 1.82E+19 | -3.5 | 14189.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 3.56E+30 | -6.3 | 22959.4 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 9.21E+26 | -4.8 | 24449.9 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.25E+15 | -1.3 | 18882.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 1.51E+14 | -1.0 | 18380.2 |
| 388. c4h9oc4h8-a<=>c4h9oc4h8-d | 9.47E+26 | -4.8 | 31820.7 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 6.19E+34 | -7.9 | 29588.7 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 1.54E+42 | -9.5 | 37112.4 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 9.47E+26 | -4.8 | 31820.7 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 9.33E+16 | -1.8 | 26657.4 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 9.42E+16 | -1.8 | 26684.1 |
| 389. c4h9och2<=>ch3oc4h8-2 | 3.88E+29 | -5.5 | 31564.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 2.01E+33 | -7.4 | 26895.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 3.10E+40 | -9.0 | 34340.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 3.88E+29 | -5.5 | 31564.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 9.73E+17 | -2.1 | 25068.8 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 7.35E+15 | -1.5 | 23846.1 |
| 390. c4h9och2<=>ch3oc4h8-3 | 9.21E+26 | -4.8 | 24449.9 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 1.82E+19 | -3.5 | 14189.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 3.56E+30 | -6.3 | 22959.4 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 9.21E+26 | -4.8 | 24449.9 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.25E+15 | -1.3 | 18882.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 1.51E+14 | -1.0 | 18380.2 |
| 391. c2h5oc4h8-1<=>c4h9oc2h4 | 3.88E+29 | -5.5 | 31564.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 2.01E+33 | -7.4 | 26895.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 3.10E+40 | -9.0 | 34340.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 3.88E+29 | -5.5 | 31564.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 9.73E+17 | -2.1 | 25068.8 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 7.35E+15 | -1.5 | 23846.1 |
| 392. c4h9oc2h4<=>c2h5oc4h8-2 | 9.21E+26 | -4.8 | 24449.9 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 1.82E+19 | -3.5 | 14189.3 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 3.56E+30 | -6.3 | 22959.4 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 9.21E+26 | -4.8 | 24449.9 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 1.25E+15 | -1.3 | 18882.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 1.51E+14 | -1.0 | 18380.2 |
| 393. c2h5oc4h8-1<=>c2h5oc4h8-2 | 3.88E+29 | -5.5 | 31564.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 2.01E+33 | -7.4 | 26895.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 3.10E+40 | -9.0 | 34340.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 3.88E+29 | -5.5 | 31564.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 9.73E+17 | -2.1 | 25068.8 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 7.35E+15 | -1.5 | 23846.1 |
| 394. c2h5oc4h8-1<=>c2h5oc4h8-4 | 3.88E+29 | -5.5 | 31564.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 2.01E+33 | -7.4 | 26895.5 |
| Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 3.10E+40 | -9.0 | 34340.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 3.88E+29 | -5.5 | 31564.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 9.73E+17 | -2.1 | 25068.8 |
| Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 7.35E+15 | -1.5 | 23846.1 |
| 395. c2h5och2<=>c2h4och3 | 3.88E+29 | -5.5 | 31564.2 |
| Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 2.01E+33 | -7.4 | 26895.5 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 3.10E+40 | -9.0 | 34340.2 |
| | Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 3.88E+29 | -5.5 | 31564.2 |
| | Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 9.73E+17 | -2.1 | 25068.8 |
| | Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 7.35E+15 | -1.5 | 23846.1 |
| 396. | c2h5oc2h4<=>c2h4oc2h5 | 3.88E+29 | -5.5 | 31564.2 |
| | Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 2.01E+33 | -7.4 | 26895.5 |
| | Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 3.10E+40 | -9.0 | 34340.2 |
| | Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 3.88E+29 | -5.5 | 31564.2 |
| | Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 9.73E+17 | -2.1 | 25068.8 |
| | Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 7.35E+15 | -1.5 | 23846.1 |
| 397. | c2h3oc4h8-1<=>c2h3oc4h8-4 | 9.47E+26 | -4.8 | 31820.7 |
| | Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 6.19E+34 | -7.9 | 29588.7 |
| | Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 1.54E+42 | -9.5 | 37112.4 |
| | Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 9.47E+26 | -4.8 | 31820.7 |
| | Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 9.33E+16 | -1.8 | 26657.4 |
| | Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 9.42E+16 | -1.8 | 26684.1 |
| 398. | c4oc3h4-3-1<=>c4h8-2oc3h5 | 9.47E+26 | -4.8 | 31820.7 |
| | Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 6.19E+34 | -7.9 | 29588.7 |
| | Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 1.54E+42 | -9.5 | 37112.4 |
| | Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 9.47E+26 | -4.8 | 31820.7 |
| | Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 9.33E+16 | -1.8 | 26657.4 |
| | Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 9.42E+16 | -1.8 | 26684.1 |
| 399. | c4oc3h4-3-1<=>c4h8-3oc3h5 | 9.47E+26 | -4.8 | 31820.7 |
| | Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 6.19E+34 | -7.9 | 29588.7 |
| | Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 1.54E+42 | -9.5 | 37112.4 |
| | Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 9.47E+26 | -4.8 | 31820.7 |
| | Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 9.33E+16 | -1.8 | 26657.4 |
| | Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 9.42E+16 | -1.8 | 26684.1 |
| 400. | c4h8-1oc3h5<=>c4h8-4oc3h5 | 9.47E+26 | -4.8 | 31820.7 |
| | Rate coefficients at P=1.00E-02(atm) | 6.19E+34 | -7.9 | 29588.7 |
| | Rate coefficients at P=1.00E-01(atm) | 1.54E+42 | -9.5 | 37112.4 |
| | Rate coefficients at P=1.00E+00(atm) | 9.47E+26 | -4.8 | 31820.7 |
| | Rate coefficients at P=1.00E+01(atm) | 9.33E+16 | -1.8 | 26657.4 |
| | Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 9.42E+16 | -1.8 | 26684.1 |
| 401. | c4h9oc4h7-2+ho2<=>c4h9oc4h6+h2o2 | 5.06E+02 | 3.4 | 13719.9 |
| 402. | c4h9oc4h7-3+ho2<=>c4h9oc4h6+h2o2 | 5.06E+02 | 3.4 | 13719.9 |
| 403. | c4h9oc4h7-4+ho2<=>c4h9oc4h6+h2o2 | 5.06E+02 | 3.4 | 13719.9 |
| 404. | c4h9oc4h7-2+oh<=>c4h9oc4h6+h2o | 3.74E+08 | 1.6 | -34.9 |
| 405. | c4h9oc4h7-3+oh<=>c4h9oc4h6+h2o | 3.74E+08 | 1.6 | -34.9 |
| 406. | c4h9oc4h7-4+oh<=>c4h9oc4h6+h2o | 3.74E+08 | 1.6 | -34.9 |
| 407. | c4h9oc4h7-2+h<=>c4h9oc4h6+h2 | 1.04E+07 | 2.4 | 4471.1 |
| 408. | c4h9oc4h7-3+h<=>c4h9oc4h6+h2 | 1.04E+07 | 2.4 | 4471.1 |
| 409. | c4h9oc4h7-4+h<=>c4h9oc4h6+h2 | 1.04E+07 | 2.4 | 4471.1 |
| 410. | c4h9oc4h7-2+ch3<=>c4h9oc4h6+ch4 | 1.21E+01 | 3.5 | 5481.1 |
| 411. | c4h9oc4h7-3+ch3<=>c4h9oc4h6+ch4 | 1.21E+01 | 3.5 | 5481.1 |
| 412. | c4h9oc4h7-4+ch3<=>c4h9oc4h6+ch4 | 1.21E+01 | 3.5 | 5481.1 |
| 413. | c4h9oc4h7-2+o<=>c4h9oc4h6+oh | 4.42E+06 | 2.5 | 2830.1 |
| 414. | c4h9oc4h7-3+o<=>c4h9oc4h6+oh | 4.42E+06 | 2.5 | 2830.1 |
| 415. | c4h9oc4h7-4+o<=>c4h9oc4h6+oh | 4.42E+06 | 2.5 | 2830.1 |
| 416. | c4h9oc4h7-2+oh<=>nc3h7cho+pc4h9o | 1.00E+11 | 0.0 | -4000.0 |
| 417. | c4h9oc4h7-2+oh<=>c2h5cho+c4h9och2 | 1.00E+11 | 0.0 | -4000.0 |
| 418. | c4h9oc4h7-3+oh<=>ch3cho+c4h9oc2h4 | 1.00E+11 | 0.0 | -4000.0 |
| 419. | c4h9oc4h7-4+oh<=>ch2o+c4h9oc3h6 | 1.00E+11 | 0.0 | -4000.0 |
| 420. | c4h9oc4h7-4+oh<=>ch3cho+c4h9oc2h4 | 1.00E+11 | 0.0 | -4000.0 |
| 421. | c4h9oc4h7-2+o<=>nc3h7cho+c4h8cy1o4 | 1.00E+11 | 0.0 | -4000.0 |
| 422. | c4h9oc4h7-2+o<=>c2h5cho+c4h7och3 | 1.00E+11 | 0.0 | -4000.0 |
| 423. | c4h9oc4h7-3+o<=>ch3cho+c4h9oc2h3 | 1.00E+11 | 0.0 | -4000.0 |
| 424. | c4h9oc4h7-4+o<=>ch2o+c4h9oc3h5-3 | 1.00E+11 | 0.0 | -4000.0 |
| 425. | c4h9oc4h7-4+o<=>ch3cho+c4h9oc2h3 | 1.00E+11 | 0.0 | -4000.0 |
| 426. | c4h9oc4h6+ho2<=>sc3h5cho+pc4h9o+oh | 9.64E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 427. | c4h9oc4h6+ch3o2<=>sc3h5cho+pc4h9o+ch3o | 9.64E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 428. | c4h9oc4h6+c2h5o2<=>sc3h5cho+pc4h9o+ch3ch2o | 9.64E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 429. | c4h9oc4h6<=>c4h712+c4h8cy1o4 | 2.50E+13 | 0.0 | 30000.0 |
| | Reverse Arrhenius coefficients: | 1.00E+11 | 0.0 | 9600.0 |
| 430. | c4h9oc4h6<=>c3h5-s+c4h7och3 | 2.50E+13 | 0.0 | 30000.0 |
| | Reverse Arrhenius coefficients: | 1.00E+11 | 0.0 | 9600.0 |
| 431. | c4h9oc4h6<=>c3h5-a+c4h7och3 | 2.50E+13 | 0.0 | 30000.0 |
| | Reverse Arrhenius coefficients: | 1.00E+11 | 0.0 | 9600.0 |
| 432. | c4h9oc4h7-2<=>c4h712+pc4h9o | 2.50E+16 | 0.0 | 71000.0 |
| | Reverse Arrhenius coefficients: | 1.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 433. | c4h9oc4h7-3<=>c3h5-s+c4h9och2 | 2.50E+16 | 0.0 | 71000.0 |
| | Reverse Arrhenius coefficients: | 1.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 434. | c4h9oc4h7-4<=>c3h5-a+c4h9och2 | 2.50E+16 | 0.0 | 71000.0 |
| | Reverse Arrhenius coefficients: | 1.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 435. | c4h9oc3h5-3<=>c3h5-a+pc4h9o | 2.50E+16 | 0.0 | 71000.0 |
| | Reverse Arrhenius coefficients: | 1.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 436. | c4h7och3<=>ch3+ch2o+c3h5-a | 2.50E+16 | 0.0 | 71000.0 |
| | Reverse Arrhenius coefficients: | 1.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 437. | c4h9oc4h7-2<=>c4h9oc2h3+c2h4 | 3.98E+12 | 0.0 | 57629.1 |
| 438. | c4h9oc4h7-4<=>c4h7och3+c3h6 | 3.98E+12 | 0.0 | 57629.1 |
| 439. | c4h9oc3h5-3<=>c4h8cy1o4+c3h6 | 3.98E+12 | 0.0 | 57629.1 |
| 440. | ch3oc3h5<=>c2h3+ch3och2 | 3.98E+12 | 0.0 | 57629.1 |
| 441. | c2h5oc3h5<=>c2h3+c2h5och2 | 3.98E+12 | 0.0 | 57629.1 |
| 442. | c2h5oc2h3<=>c2h3+ch3ch2o | 3.98E+12 | 0.0 | 57629.1 |
| 443. | c2h3oc2h3<=>c2h3+ch2cho | 3.98E+12 | 0.0 | 57629.1 |
| 444. | c2h3oc2h3+oh=>ch2o+ch2o+c2h3 | 1.37E+12 | 0.0 | -1040.0 |
| 445. | c2h3oc3h5-3<=>c2h3+c3h5o | 3.98E+12 | 0.0 | 57629.1 |
| 446. | c2h3oc3h5-3<=>ch2cho+c3h5-a | 3.98E+12 | 0.0 | 57629.1 |
| 447. | c3h5oc3h5<=>c3h5-a+c3h5o | 3.98E+12 | 0.0 | 57629.1 |
| 448. | c4h9oc4h8-a+o2<=>c4oc4h8oo-a | 6.74E+27 | -4.8 | 4779.8 |
| 449. | c4h9oc4h8-b+o2<=>c4oc4h8oo-b | 6.74E+27 | -4.8 | 3779.8 |
| 450. | c4h9oc4h8-c+o2<=>c4oc4h8oo-c | 6.74E+27 | -4.8 | 3779.8 |
| 451. | c4h9oc4h8-d+o2<=>c4oc4h8oo-d | 1.15E+20 | -2.4 | 2451.3 |
| 452. | c4h9oc4h8-a+o2<=>ho2+c4h9oc4h7-2 | 3.70E+16 | -1.6 | 3418.0 |
| 453. | c4h9oc4h8-b+o2<=>ho2+c4h9oc4h7-2 | 3.70E+16 | -1.6 | 3418.0 |
| 454. | c4h9oc4h8-b+o2<=>ho2+c4h9oc4h7-3 | 3.70E+16 | -1.6 | 3418.0 |
| 455. | c4h9oc4h8-c+o2<=>ho2+c4h9oc4h7-3 | 3.70E+16 | -1.6 | 3418.0 |
| 456. | c4h9oc4h8-c+o2<=>ho2+c4h9oc4h7-4 | 3.35E+20 | -3.0 | 2504.0 |
| 457. | c4h9oc4h8-d+o2<=>ho2+c4h9oc4h7-4 | 3.70E+16 | -1.6 | 3418.0 |
| 458. | c4h9oc4h8-a+c4oc4h8oo-a<=>2c4h9oc4h8o-a | 4.50E+12 | 0.0 | -500.0 |
| 459. | c4h9oc4h8-a+c4oc4h8oo-b<=>c4h9oc4h8o-a+c4h9oc4h8o-b | 4.50E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 460. | c4h9oc4h8-a+c4oc4h8oo-c<=>c4h9oc4h8o-a+c4h9oc4h8o-c | 4.50E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 461. | c4h9oc4h8-a+c4oc4h8oo-d<=>c4h9oc4h8o-a+c4h9oc4h8o-d | 4.50E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 462. | c4h9oc4h8-b+c4oc4h8oo-a<=>c4h9oc4h8o-b+c4h9oc4h8o-a | 4.50E+12 | 0.0 | -500.0 |
| 463. | c4h9oc4h8-b+c4oc4h8oo-b<=>2c4h9oc4h8o-b | 4.50E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 464. | c4h9oc4h8-b+c4oc4h8oo-c<=>c4h9oc4h8o-b+c4h9oc4h8o-c | 4.50E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 465. | c4h9oc4h8-b+c4oc4h8oo-d<=>c4h9oc4h8o-b+c4h9oc4h8o-d | 4.50E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 466. | c4h9oc4h8-c+c4oc4h8oo-a<=>c4h9oc4h8o-c+c4h9oc4h8o-a | 4.50E+12 | 0.0 | -500.0 |
| 467. | c4h9oc4h8-c+c4oc4h8oo-b<=>c4h9oc4h8o-c+c4h9oc4h8o-b | 4.50E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 468. | c4h9oc4h8-c+c4oc4h8oo-c<=>2c4h9oc4h8o-c | 4.50E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 469. | c4h9oc4h8-c+c4oc4h8oo-d<=>c4h9oc4h8o-c+c4h9oc4h8o-d | 4.50E+12 | 0.0 | 0.0 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 470. | c4h9oc4h8-d+c4oc4h8oo-a<=>c4h9oc4h8o-c+c4h9oc4h8o-a | 4.50E+12 | 0.0 | -500.0 |
| 471. | c4h9oc4h8-d+c4oc4h8oo-b<=>c4h9oc4h8o-c+c4h9oc4h8o-b | 4.50E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 472. | c4h9oc4h8-d+c4oc4h8oo-c<=>2c4h9oc4h8o-c | 4.50E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 473. | c4h9oc4h8-d+c4oc4h8oo-d<=>c4h9oc4h8o-c+c4h9oc4h8o-d | 4.50E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 474. | pc4h9+c4oc4h8oo-a<=>pc4h9o+c4h9oc4h8o-a | 4.50E+12 | 0.0 | -500.0 |
| 475. | pc4h9+c4oc4h8oo-b<=>pc4h9o+c4h9oc4h8o-b | 4.50E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 476. | pc4h9+c4oc4h8oo-c<=>pc4h9o+c4h9oc4h8o-c | 4.50E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 477. | pc4h9+c4oc4h8oo-d<=>pc4h9o+c4h9oc4h8o-d | 4.50E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 478. | nc3h7+c4oc4h8oo-a<=>nc3h7o+c4h9oc4h8o-a | 4.50E+12 | 0.0 | -500.0 |
| 479. | nc3h7+c4oc4h8oo-b<=>nc3h7o+c4h9oc4h8o-b | 4.50E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 480. | nc3h7+c4oc4h8oo-c<=>nc3h7o+c4h9oc4h8o-c | 4.50E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 481. | nc3h7+c4oc4h8oo-d<=>nc3h7o+c4h9oc4h8o-d | 4.50E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 482. | hco+c4oc4h8oo-a<=>hco2+c4h9oc4h8o-a | 4.50E+12 | 0.0 | -500.0 |
| 483. | hco+c4oc4h8oo-b<=>hco2+c4h9oc4h8o-b | 4.50E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 484. | hco+c4oc4h8oo-c<=>hco2+c4h9oc4h8o-c | 4.50E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 485. | hco+c4oc4h8oo-d<=>hco2+c4h9oc4h8o-d | 4.50E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 486. | c4h9oc4h8-a+ho2<=>c4h9oc4h8o-a+oh | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 487. | c4h9oc4h8-b+ho2<=>c4h9oc4h8o-b+oh | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 488. | c4h9oc4h8-c+ho2<=>c4h9oc4h8o-c+oh | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 489. | c4h9oc4h8-d+ho2<=>c4h9oc4h8o-d+oh | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 490. | c4h9oc4h8-a+ch3o2<=>c4h9oc4h8o-a+ch3o | 4.50E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 491. | c4h9oc4h8-b+ch3o2<=>c4h9oc4h8o-b+ch3o | 4.50E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 492. | c4h9oc4h8-c+ch3o2<=>c4h9oc4h8o-c+ch3o | 4.50E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 493. | c4h9oc4h8-d+ch3o2<=>c4h9oc4h8o-d+ch3o | 4.50E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 494. | c4oc4h8oo-a<=>c4oc4-ao2h-b | 4.32E+08 | 1.3 | 28600.0 |
| 495. | c4oc4h8oo-a<=>c4oc4-ao2h-c | 6.18E+08 | 0.9 | 18400.0 |
| 496. | c4oc4h8oo-a<=>c4oc4-ao2h-d | 7.83E+06 | 1.3 | 20800.0 |
| 497. | c4oc4h8oo-a<=>c4oc4-ao2h-1 | 6.18E+08 | 0.9 | 17400.0 |
| 498. | c4oc4h8oo-a<=>c4oc4-ao2h-2 | 2.86E+06 | 1.3 | 21000.0 |
| 499. | c4oc4h8oo-a<=>c4oc4-ao2h-3 | 5.34E+05 | 1.1 | 15700.0 |
| 500. | c4oc4h8oo-b<=>c4oc4-bo2h-a | 6.15E+08 | 1.1 | 27600.0 |
| 501. | c4oc4h8oo-b<=>c4oc4-bo2h-c | 6.15E+08 | 1.1 | 28600.0 |
| 502. | c4oc4h8oo-b<=>c4oc4-bo2h-d | 1.49E+08 | 1.1 | 21500.0 |
| 503. | c4oc4h8oo-b<=>c4oc4-bo2h-1 | 2.86E+06 | 1.3 | 20000.0 |
| 504. | c4oc4h8oo-b<=>c4oc4-bo2h-2 | 5.34E+05 | 1.1 | 15700.0 |
| 505. | c4oc4h8oo-c<=>c4oc4-co2h-a | 6.18E+08 | 0.9 | 17400.0 |
| 506. | c4oc4h8oo-c<=>c4oc4-co2h-b | 4.32E+08 | 1.3 | 28600.0 |
| 507. | c4oc4h8oo-c<=>c4oc4-co2h-d | 1.24E+07 | 1.6 | 32200.0 |
| 508. | c4oc4h8oo-c<=>c4oc4-co2h-1 | 5.34E+05 | 1.1 | 14700.0 |
| 509. | c4oc4h8oo-d<=>c4oc4-do2h-a | 2.86E+06 | 1.3 | 20000.0 |
| 510. | c4oc4h8oo-d<=>c4oc4-do2h-b | 8.52E+06 | 1.4 | 17900.0 |
| 511. | c4oc4h8oo-d<=>c4oc4-do2h-c | 4.32E+08 | 1.3 | 28600.0 |
| 512. | c4oc4h8oo-a<=>c4h9oc4h7-2+ho2 | 4.48E+09 | 0.9 | 29200.0 |
| 513. | c4oc4h8oo-b<=>c4h9oc4h7-2+ho2 | 4.48E+09 | 0.9 | 29200.0 |
| 514. | c4oc4h8oo-b<=>c4h9oc4h7-3+ho2 | 4.48E+09 | 0.9 | 29200.0 |
| 515. | c4oc4h8oo-c<=>c4h9oc4h7-3+ho2 | 4.48E+09 | 0.9 | 29200.0 |
| 516. | c4oc4h8oo-c<=>c4h9oc4h7-4+ho2 | 2.40E+09 | 1.1 | 30100.0 |
| 517. | c4oc4h8oo-d<=>c4h9oc4h7-4+ho2 | 2.58E+07 | 1.6 | 28500.0 |
| 518. | c4oc4h8oo-a+ho2<=>c4oc4h8ooh-a+o2 | 2.00E+11 | 0.0 | 650.0 |
| 519. | c4oc4h8oo-b+ho2<=>c4oc4h8ooh-b+o2 | 2.00E+11 | 0.0 | 650.0 |
| 520. | c4oc4h8oo-c+ho2<=>c4oc4h8ooh-c+o2 | 2.00E+11 | 0.0 | 650.0 |
| 521. | c4oc4h8oo-d+ho2<=>c4oc4h8ooh-d+o2 | 2.00E+11 | 0.0 | 650.0 |
| 522. | c4oc4h8oo-a+h2o2<=>c4oc4h8ooh-a+ho2 | 2.40E+12 | 0.0 | 5000.0 |
| 523. | c4oc4h8oo-b+h2o2<=>c4oc4h8ooh-b+ho2 | 2.40E+12 | 0.0 | 5000.0 |
| 524. | c4oc4h8oo-c+h2o2<=>c4oc4h8ooh-c+ho2 | 2.40E+12 | 0.0 | 5000.0 |
| 525. | c4oc4h8oo-d+h2o2<=>c4oc4h8ooh-d+ho2 | 2.40E+12 | 0.0 | 5000.0 |
| 526. | c4oc4h8oo-a+ch3o2=>c4h9oc4h8o-a+ch3o+o2 | 3.40E+16 | -1.6 | 1500.0 |
| 527. | c4oc4h8oo-b+ch3o2=>c4h9oc4h8o-b+ch3o+o2 | 3.40E+16 | -1.6 | 2000.0 |
| 528. | c4oc4h8oo-c+ch3o2=>c4h9oc4h8o-c+ch3o+o2 | 3.40E+16 | -1.6 | 2000.0 |
| 529. | c4oc4h8oo-d+ch3o2=>c4h9oc4h8o-d+ch3o+o2 | 3.40E+16 | -1.6 | 2000.0 |
| 530. | 2c4oc4h8oo-a=>2c4h9oc4h8o-a+o2 | 6.80E+16 | -1.6 | 2000.0 |
| 531. | c4oc4h8oo-a+c4oc4h8oo-b=>c4h9oc4h8o-a+c4h9oc4h8o-b+o2 | 6.80E+16 | -1.6 | 2500.0 |
| 532. | c4oc4h8oo-a+c4oc4h8oo-c=>c4h9oc4h8o-a+c4h9oc4h8o-c+o2 | 6.80E+16 | -1.6 | 2500.0 |
| 533. | c4oc4h8oo-a+c4oc4h8oo-d=>c4h9oc4h8o-a+c4h9oc4h8o-d+o2 | 6.80E+16 | -1.6 | 2500.0 |
| 534. | 2c4oc4h8oo-b=>2c4h9oc4h8o-b+o2 | 6.80E+16 | -1.6 | 3000.0 |
| 535. | c4oc4h8oo-b+c4oc4h8oo-c=>c4h9oc4h8o-b+c4h9oc4h8o-c+o2 | 6.80E+16 | -1.6 | 3000.0 |
| 536. | c4oc4h8oo-b+c4oc4h8oo-d=>c4h9oc4h8o-b+c4h9oc4h8o-d+o2 | 6.80E+16 | -1.6 | 3000.0 |
| 537. | 2c4oc4h8oo-c=>2c4h9oc4h8o-c+o2 | 6.80E+16 | -1.6 | 3000.0 |
| 538. | c4oc4h8oo-c+c4oc4h8oo-d=>c4h9oc4h8o-c+c4h9oc4h8o-d+o2 | 6.80E+16 | -1.6 | 3000.0 |
| 539. | 2c4oc4h8oo-d=>2c4h9oc4h8o-d+o2 | 6.80E+16 | -1.6 | 3000.0 |
| 540. | c4oc4h8oo-a+c4h91o2=>c4h9oc4h8o-a+o2+pc4h9o | 6.80E+16 | -1.6 | 2500.0 |
| 541. | c4oc4h8oo-b+c4h91o2=>c4h9oc4h8o-b+o2+pc4h9o | 6.80E+16 | -1.6 | 3000.0 |
| 542. | c4oc4h8oo-c+c4h91o2=>c4h9oc4h8o-c+o2+pc4h9o | 6.80E+16 | -1.6 | 3000.0 |
| 543. | c4oc4h8oo-d+c4h91o2=>c4h9oc4h8o-d+o2+pc4h9o | 6.80E+16 | -1.6 | 3000.0 |
| 544. | c4oc4h8oo-a+nc3h7o2=>nc3h7o+c4h9oc4h8o-a+o2 | 6.80E+16 | -1.6 | 2500.0 |
| 545. | c4oc4h8oo-b+nc3h7o2=>nc3h7o+c4h9oc4h8o-b+o2 | 6.80E+16 | -1.6 | 3000.0 |
| 546. | c4oc4h8oo-c+nc3h7o2=>nc3h7o+c4h9oc4h8o-c+o2 | 6.80E+16 | -1.6 | 3000.0 |
| 547. | c4oc4h8oo-d+nc3h7o2=>nc3h7o+c4h9oc4h8o-d+o2 | 6.80E+16 | -1.6 | 3000.0 |
| 548. | c4oc4h8oo-a+hco3=>c4h9oc4h8o-a+o2+hco2 | 6.80E+16 | -1.6 | 2500.0 |
| 549. | c4oc4h8oo-b+hco3=>c4h9oc4h8o-b+o2+hco2 | 6.80E+16 | -1.6 | 3000.0 |
| 550. | c4oc4h8oo-c+hco3=>c4h9oc4h8o-c+o2+hco2 | 6.80E+16 | -1.6 | 3000.0 |
| 551. | c4oc4h8oo-d+hco3=>c4h9oc4h8o-d+o2+hco2 | 6.80E+16 | -1.6 | 3000.0 |
| 552. | c4oc4h8ooh-a<=>c4h9oc4h8o-a+oh | 1.00E+16 | 0.0 | 37000.0 |
| 553. | c4oc4h8ooh-b<=>c4h9oc4h8o-b+oh | 4.00E+15 | 0.0 | 43000.0 |
| 554. | c4oc4h8ooh-c<=>c4h9oc4h8o-c+oh | 4.00E+15 | 0.0 | 43000.0 |
| 555. | c4oc4h8ooh-d<=>c4h9oc4h8o-d+oh | 4.00E+15 | 0.0 | 43000.0 |
| 556. | c4h9oc4h8o-a=>pc4h9o+nc3h7cho | 3.15E+43 | -9.4 | 30900.0 |
| 557. | c4h9oc4h8o-b=>c4h9och2+c2h5cho | 3.53E+36 | -7.2 | 35800.0 |
| 558. | c4h9oc4h8o-c=>c4h9oc2h4+ch3cho | 4.38E+40 | -8.4 | 39900.0 |
| 559. | c4h9oc4h8o-d=>c4h9oc3h6+ch2o | 4.27E+39 | -8.1 | 38700.0 |
| 560. | c4oc4-ao2h-b<=>c4oc4oa-b+oh | 4.78E+09 | 0.8 | 9600.0 |
| 561. | c4oc4-bo2h-a<=>c4oc4oa-b+oh | 4.78E+09 | 0.8 | 9600.0 |
| 562. | c4oc4-bo2h-c<=>c4oc4ob-c+oh | 4.78E+09 | 0.8 | 9600.0 |
| 563. | c4oc4-co2h-b<=>c4oc4ob-c+oh | 4.78E+09 | 0.8 | 9600.0 |
| 564. | c4oc4-co2h-d<=>c4oc4oc-d+oh | 1.16E+11 | 0.4 | 10700.0 |
| 565. | c4oc4-do2h-c<=>c4oc4oc-d+oh | 1.71E+09 | 1.1 | 10900.0 |
| 566. | c4oc4-ao2h-c<=>c4oc4oa-c+oh | 2.68E+09 | 0.6 | 15900.0 |
| 567. | c4oc4-ao2h-1<=>c4oc4oa-1+oh | 2.68E+09 | 0.6 | 15900.0 |
| 568. | c4oc4-bo2h-d<=>c4oc4ob-d+oh | 2.03E+10 | 0.5 | 17700.0 |
| 569. | c4oc4-co2h-a<=>c4oc4oa-c+oh | 2.68E+09 | 0.6 | 15900.0 |
| 570. | c4oc4-do2h-b<=>c4oc4ob-d+oh | 8.45E+08 | 0.9 | 15300.0 |
| 571. | c4oc4-ao2h-d<=>c4oc4oa-d+oh | 2.48E+09 | 0.3 | 11200.0 |
| 572. | c4oc4-ao2h-2<=>c4oc4oa-2+oh | 2.42E+07 | 1.0 | 10300.0 |
| 573. | c4oc4-bo2h-1<=>c4oc4oa-2+oh | 2.42E+07 | 1.0 | 10300.0 |
| 574. | c4oc4-do2h-a<=>c4oc4oa-d+oh | 2.42E+07 | 1.0 | 8300.0 |
| 575. | c4oc4-ao2h-3<=>c4oc4oa-3+oh | 3.05E+07 | 0.8 | 8800.0 |
| 576. | c4oc4-bo2h-2<=>c4oc4ob-2+oh | 3.05E+07 | 0.8 | 8800.0 |
| 577. | c4oc4-co2h-1<=>c4oc4oa-3+oh | 3.05E+07 | 0.8 | 8800.0 |
| 578. | c4oc4-ao2h-b<=>c4h9oc4h7-2+ho2 | 3.01E+11 | 0.3 | 15200.0 |
| 579. | c4oc4-bo2h-a<=>c4h9oc4h7-2+ho2 | 7.82E+09 | 0.9 | 14900.0 |
| 580. | c4oc4-bo2h-c<=>c4h9oc4h7-3+ho2 | 3.50E+11 | 0.4 | 14900.0 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 581. | c4oc4-co2h-b<=>c4h9oc4h7-3+ho2 | 3.50E+11 | 0.4 | 14900.0 |
| 582. | c4oc4-co2h-d<=>c4h9oc4h7-4+ho2 | 2.21E+12 | 0.2 | 15600.0 |
| 583. | c4oc4-do2h-c<=>c4h9oc4h7-4+ho2 | 1.04E+10 | 0.9 | 15100.0 |
| 584. | c4oc4-ao2h-1=>nc3h7cho+nc3h7cho+oh | 3.15E+43 | -9.4 | 39900.0 |
| 585. | c4oc4-co2h-a=>c4h9oc2h3+ch3cho+oh | 5.32E+44 | -9.5 | 47397.0 |
| 586. | c4oc4-do2h-b=>c4h9oc3h5-3+ch2o+oh | 4.27E+39 | -8.1 | 31180.0 |
| 587. | c4oc4-do2h-b=>oh+ch2o+c3h5-a+pc4h9o | 4.27E+39 | -8.1 | 31180.0 |
| 588. | c4oc4-ao2h-c=>c3h6+oh+c4h9ocho | 3.53E+36 | -7.2 | 42824.0 |
| 589. | c4oc4-ao2h-b+o2<=>c8o-ao2h-bo2 | 6.74E+27 | -4.8 | 3779.8 |
| 590. | c4oc4-ao2h-c+o2<=>c8o-ao2h-co2 | 6.74E+27 | -4.8 | 3779.8 |
| 591. | c4oc4-ao2h-d+o2<=>c8o-ao2h-do2 | 1.15E+20 | -2.4 | 2451.3 |
| 592. | c4oc4-ao2h-1+o2<=>c8o-ao2h-1o2 | 6.74E+27 | -4.8 | 3779.8 |
| 593. | c4oc4-ao2h-2+o2<=>c8o-ao2h-2o2 | 6.74E+27 | -4.8 | 3779.8 |
| 594. | c4oc4-ao2h-3+o2<=>c8o-ao2h-3o2 | 6.74E+27 | -4.8 | 3779.8 |
| 595. | c4oc4-bo2h-a+o2<=>c8o-bo2h-ao2 | 6.74E+27 | -4.8 | 3779.8 |
| 596. | c4oc4-bo2h-c+o2<=>c8o-bo2h-co2 | 6.74E+27 | -4.8 | 3779.8 |
| 597. | c4oc4-bo2h-d+o2<=>c8o-bo2h-do2 | 1.15E+20 | -2.4 | 2451.3 |
| 598. | c4oc4-bo2h-1+o2<=>c8o-bo2h-1o2 | 6.74E+27 | -4.8 | 3779.8 |
| 599. | c4oc4-bo2h-2+o2<=>c8o-bo2h-2o2 | 6.74E+27 | -4.8 | 3779.8 |
| 600. | c4oc4-co2h-a+o2<=>c8o-co2h-ao2 | 6.74E+27 | -4.8 | 3779.8 |
| 601. | c4oc4-co2h-b+o2<=>c8o-co2h-bo2 | 6.74E+27 | -4.8 | 3779.8 |
| 602. | c4oc4-co2h-d+o2<=>c8o-co2h-do2 | 1.15E+20 | -2.4 | 2451.3 |
| 603. | c4oc4-co2h-1+o2<=>c8o-co2h-1o2 | 6.74E+27 | -4.8 | 3779.8 |
| 604. | c4oc4-do2h-a+o2<=>c8o-do2h-ao2 | 6.74E+27 | -4.8 | 3779.8 |
| 605. | c4oc4-do2h-b+o2<=>c8o-do2h-bo2 | 6.74E+27 | -4.8 | 3779.8 |
| 606. | c4oc4-do2h-c+o2<=>c8o-do2h-co2 | 6.74E+27 | -4.8 | 3779.8 |
| 607. | c8o-ao2h-bo2<=>c4oc4keta-b+oh | 2.86E+07 | 1.4 | 19600.0 |
| 608. | c8o-ao2h-co2<=>c4oc4keta-c+oh | 2.79E+07 | 1.1 | 9400.0 |
| 609. | c8o-ao2h-do2<=>c4oc4keta-d+oh | 1.63E+07 | 0.9 | 8700.0 |
| 610. | c8o-ao2h-1o2<=>c4oc4keta-1+oh | 2.79E+07 | 1.1 | 9400.0 |
| 611. | c8o-ao2h-2o2<=>c4oc4keta-2+oh | 1.49E+08 | 0.7 | 9000.0 |
| 612. | c8o-ao2h-3o2<=>c4oc4keta-3+oh | 1.13E+06 | 0.8 | 7800.0 |
| 613. | c8o-bo2h-ao2<=>c4oc4ketb-a+oh | 2.86E+07 | 1.4 | 25600.0 |
| 614. | c8o-bo2h-co2<=>c4oc4ketb-c+oh | 2.86E+07 | 1.4 | 25600.0 |
| 615. | c8o-bo2h-do2<=>c4oc4ketb-d+oh | 2.79E+07 | 1.1 | 15400.0 |
| 616. | c8o-bo2h-1o2<=>c4oc4ketb-1+oh | 1.49E+08 | 0.7 | 15000.0 |
| 617. | c8o-bo2h-2o2<=>c4oc4ketb-2+oh | 1.13E+06 | 0.8 | 13800.0 |
| 618. | c8o-co2h-ao2<=>c4oc4ketc-a+oh | 2.79E+07 | 1.1 | 15400.0 |
| 619. | c8o-co2h-bo2<=>c4oc4ketc-b+oh | 2.86E+07 | 1.4 | 25600.0 |
| 620. | c8o-co2h-do2<=>c4oc4ketc-d+oh | 2.86E+07 | 1.4 | 25600.0 |
| 621. | c8o-co2h-1o2<=>c4oc4ketc-1+oh | 1.13E+06 | 0.8 | 13800.0 |
| 622. | c8o-do2h-ao2<=>c4oc4ketd-a+oh | 1.63E+07 | 0.9 | 14700.0 |
| 623. | c8o-do2h-bo2<=>c4oc4ketd-b+oh | 2.79E+07 | 1.1 | 15400.0 |
| 624. | c8o-do2h-co2<=>c4oc4ketd-c+oh | 2.86E+07 | 1.4 | 25600.0 |
| 625. | c4oc4keta-b=>c4h9oco+c2h5cho+oh | 4.00E+15 | 0.0 | 43000.0 |
| 626. | c4oc4keta-c=>ch3cho+c4ococh2+oh | 4.00E+15 | 0.0 | 43000.0 |
| 627. | c4oc4keta-d=>c4h9oco+c2h4+ch2o+oh | 4.00E+15 | 0.0 | 43000.0 |
| 628. | c4oc4keta-1=>nc3h7+co2+nc3h7cho+oh | 1.00E+16 | 0.0 | 37000.0 |
| 629. | c4oc4keta-2=>nc3h7co+ch2o+c2h5cho+oh | 4.00E+15 | 0.0 | 41000.0 |
| 630. | c4oc4keta-3=>nc3h7+co2+c2h4+ch3cho+oh | 4.00E+15 | 0.0 | 43000.0 |
| 631. | c4oc4ketb-a=>c4h9ocho+c2h5co+oh | 1.00E+16 | 0.0 | 37000.0 |
| 632. | c4oc4ketb-c=>pc4h9o+ch2co+ch3cho+oh | 4.00E+15 | 0.0 | 43000.0 |
| 633. | c4oc4ketb-1=>nc3h7cho+c2h5co+ch2o+oh | 1.00E+16 | 0.0 | 37000.0 |
| 634. | c4oc4ketb-2=>c2h5cho+c2h5+ch2co+ch2o+oh | 4.00E+15 | 0.0 | 41000.0 |
| 635. | c4oc4ketc-a=>ch3coch2+c4h9ocho+oh | 1.00E+16 | 0.0 | 37000.0 |
| 636. | c4oc4ketc-a=>pc4h9o+ch3coch2coh+oh | 1.00E+16 | 0.0 | 37000.0 |
| 637. | c4oc4ketc-b=>ch3co+c4h9och2cho+oh | 4.00E+15 | 0.0 | 43000.0 |
| 638. | c4oc4ketc-d=>2ch2o+pc4h9+ch2co+oh | 4.00E+15 | 0.0 | 43000.0 |
| 639. | c4oc4ketc-1=>nc3h7cho+ch3coch2+ch2o+oh | 1.00E+16 | 0.0 | 37000.0 |
| 640. | c4oc4ketd-a=>pc2h4cho+c4h9ocho+oh | 1.00E+16 | 0.0 | 37000.0 |
| 641. | c4oc4ketd-b=>ch2cho+c4h9och2cho+oh | 4.00E+15 | 0.0 | 43000.0 |
| 642. | c4oc4ketd-c=>hco+c4h9oc2h4cho+oh | 4.00E+15 | 0.0 | 43000.0 |
| 643. | c4oc4ketb-d=>ch2o+ch2co+c4h9och2+oh | 4.00E+15 | 0.0 | 43000.0 |
| 644. | c4oc4keta-c=>co2+ch3coch3+pc4h9oh | 2.10E+08 | 0.0 | 20000.0 |
| 645. | c4oc4keta-1=>c3h7cooh+c3h8+co2 | 2.10E+08 | 0.0 | 20000.0 |
| 646. | c4oc4oa-d+oh=>pc4h9o+ch2co+c2h4+h2o | 2.40E+06 | 2.0 | -3000.0 |
| 647. | c4oc4oa-d+oh=>c4h9oc2h3+ch2cho+h2o | 4.80E+06 | 2.0 | -3000.0 |
| 648. | c4oc4oa-d+oh=>pc4h9o+c4h6o23+h2o | 4.80E+06 | 2.0 | -3000.0 |
| 649. | c4oc4oa-3+oh=>nc3h7cho+acetoch2+h2o | 9.60E+06 | 2.0 | -3000.0 |
| 650. | c4oc4oa-3+oh=>c3h6+nc3h7co+ch2o+h2o | 2.40E+06 | 2.0 | -3000.0 |
| 651. | c4oc4ob-2+oh=>c4h8-1+c2h5co+ch2o+h2o | 2.40E+06 | 2.0 | -3000.0 |
| 652. | c4oc4ob-2+oh=>c2h5cho+ch2o+c4h711+h2o | 1.92E+07 | 2.0 | -3000.0 |
| 653. | c4oc4oa-b+oh=>pc4h9o+c2h5chco+h2o | 2.40E+06 | 2.0 | -3000.0 |
| 654. | c4oc4oa-b+oh=>c4h9ochco+c2h5+h2o | 2.40E+06 | 2.0 | -3000.0 |
| 655. | c4oc4oa-c+oh=>c4h9oco+c3h6+h2o | 2.40E+06 | 2.0 | -3000.0 |
| 656. | c4oc4oa-c+oh=>c4h9oc2h3+ch3co+h2o | 2.40E+06 | 2.0 | -3000.0 |
| 657. | c4oc4oa-1+oh=>nc3h7cho+nc3h7co+h2o | 4.80E+06 | 2.0 | -3000.0 |
| 658. | c4oc4oa-2+oh=>c4h8-1+nc3h7+co2+h2o | 4.80E+06 | 2.0 | -3000.0 |
| 659. | c4oc4oa-2+oh=>nc3h7cho+c2h5coch2+h2o | 2.40E+06 | 2.0 | -3000.0 |
| 660. | c4oc4oa-2+oh=>nc3h7cho+ch2co+c2h5+h2o | 2.40E+06 | 2.0 | -3000.0 |
| 661. | c4oc4ob-c+oh=>c4h9och2+ch3chco+h2o | 2.40E+06 | 2.0 | -3000.0 |
| 662. | c4oc4ob-c+oh=>pc4h9o+c2h3coch3+h2o | 2.40E+06 | 2.0 | -3000.0 |
| 663. | c4oc4ob-d+oh=>c2h4+pc4h9o+ch2co+h2o | 2.40E+06 | 2.0 | -3000.0 |
| 664. | c4oc4ob-d+oh=>hco+c4h9oc3h5-3+h2o | 4.80E+06 | 2.0 | -3000.0 |
| 665. | c4oc4oc-d+oh=>ch2co+c4h9oc2h4+h2o | 2.40E+06 | 2.0 | -3000.0 |
| 666. | c4oc4oc-d+oh=>c2h3cho+c4h9och2+h2o | 4.80E+06 | 2.0 | -3000.0 |
| 667. | c4oc4oa-d+ho2=>pc4h9o+ch2co+c2h4+h2o2 | 4.00E+12 | 0.0 | 11260.0 |
| 668. | c4oc4oa-d+ho2=>c4h9oc2h3+ch2cho+h2o2 | 8.00E+12 | 0.0 | 11260.0 |
| 669. | c4oc4oa-d+ho2=>pc4h9o+c4h6o23+h2o2 | 8.00E+12 | 0.0 | 11260.0 |
| 670. | c4oc4oa-3+ho2=>nc3h7cho+acetoch2+h2o2 | 1.60E+13 | 0.0 | 11260.0 |
| 671. | c4oc4oa-3+ho2=>c3h6+nc3h7co+ch2o+h2o2 | 4.00E+12 | 0.0 | 11260.0 |
| 672. | c4oc4ob-2+ho2=>c4h8-1+c2h5co+ch2o+h2o2 | 4.00E+12 | 0.0 | 11260.0 |
| 673. | c4oc4ob-2+ho2=>c2h5cho+ch2o+c4h711+h2o2 | 3.20E+13 | 0.0 | 11260.0 |
| 674. | c4oc4oa-b+ho2=>pc4h9o+c2h5chco+h2o2 | 4.00E+12 | 0.0 | 11260.0 |
| 675. | c4oc4oa-b+ho2=>c4h9ochco+c2h5+h2o2 | 4.00E+12 | 0.0 | 11260.0 |
| 676. | c4oc4oa-c+ho2=>c4h9oco+c3h6+h2o2 | 4.00E+12 | 0.0 | 11260.0 |
| 677. | c4oc4oa-c+ho2=>c4h9oc2h3+ch3co+h2o2 | 4.00E+12 | 0.0 | 11260.0 |
| 678. | c4oc4oa-1+ho2=>nc3h7cho+nc3h7co+h2o2 | 8.00E+12 | 0.0 | 11260.0 |
| 679. | c4oc4oa-2+ho2=>c4h8-1+nc3h7+co2+h2o2 | 8.00E+12 | 0.0 | 11260.0 |
| 680. | c4oc4oa-2+ho2=>nc3h7cho+c2h5coch2+h2o2 | 4.00E+12 | 0.0 | 11260.0 |
| 681. | c4oc4oa-2+ho2=>nc3h7cho+ch2co+c2h5+h2o2 | 4.00E+12 | 0.0 | 11260.0 |
| 682. | c4oc4ob-c+ho2=>c4h9och2+ch3chco+h2o2 | 4.00E+12 | 0.0 | 11260.0 |
| 683. | c4oc4ob-c+ho2=>pc4h9o+c2h3coch3+h2o2 | 4.00E+12 | 0.0 | 11260.0 |
| 684. | c4oc4ob-d+ho2=>c2h4+pc4h9o+ch2co+h2o2 | 4.00E+12 | 0.0 | 11260.0 |
| 685. | c4oc4ob-d+ho2=>hco+c4h9oc3h5-3+h2o2 | 8.00E+12 | 0.0 | 11260.0 |
| 686. | c4oc4oc-d+ho2=>ch2co+c4h9oc2h4+h2o2 | 4.00E+12 | 0.0 | 11260.0 |
| 687. | c4oc4oc-d+ho2=>c2h3cho+c4h9och2+h2o2 | 8.00E+12 | 0.0 | 11260.0 |
| 688. | c4oc4oa-d+h=>pc4h9o+ch2co+c2h4+h2 | 4.80E+08 | 1.5 | 2005.0 |
| 689. | c4oc4oa-d+h=>c4h9oc2h3+ch2cho+h2 | 9.60E+08 | 1.5 | 2005.0 |
| 690. | c4oc4oa-d+h=>pc4h9o+c4h6o23+h2 | 9.60E+08 | 1.5 | 2005.0 |
| 691. | c4oc4oa-3+h=>nc3h7cho+acetoch2+h2 | 1.92E+09 | 1.5 | 2005.0 |
| 692. | c4oc4oa-3+h=>c3h6+nc3h7co+ch2o+h2 | 4.80E+08 | 1.5 | 2005.0 |
| 693. | c4oc4ob-2+h=>c4h8-1+c2h5co+ch2o+h2 | 4.80E+08 | 1.5 | 2005.0 |
| 694. | c4oc4ob-2+h=>c2h5cho+ch2o+c4h711+h2 | 3.84E+19 | 1.5 | 2005.0 |
| 695. | c4oc4oa-b+h=>pc4h9o+c2h5chco+h2 | 4.80E+08 | 1.5 | 2005.0 |
| 696. | c4oc4oa-b+h=>c4h9ochco+c2h5+h2 | 4.80E+08 | 1.5 | 2005.0 |
| 697. | c4oc4oa-c+h=>c4h9oco+c3h6+h2 | 4.80E+08 | 1.5 | 2005.0 |
| 698. | c4oc4oa-c+h=>c4h9oc2h3+ch3co+h2 | 4.80E+08 | 1.5 | 2005.0 |
| 699. | c4oc4oa-1+h=>nc3h7cho+nc3h7co+h2 | 9.60E+08 | 1.5 | 2005.0 |
| 700. | c4oc4oa-2+h=>c4h8-1+nc3h7+co2+h2 | 9.60E+08 | 1.5 | 2005.0 |

```
701. c4oc4oa-2+h=>nc3h7cho+c2h5coch2+h2          4.80E+08   1.5    2005.0
702. c4oc4oa-2+h=>nc3h7cho+ch2co+c2h5+h2         4.80E+08   1.5    2005.0
703. c4oc4ob-c+h=>c4h9och2+ch3chco+h2            4.80E+08   1.5    2005.0
704. c4oc4ob-c+h=>pc4h9o+c2h3coch3+h2            4.80E+08   1.5    2005.0
705. c4oc4ob-d+h=>c2h4+pc4h9o+ch2co+h2           4.80E+08   1.5    2005.0
706. c4oc4ob-d+h=>hco+c4h9oc3h5-3+h2             9.60E+08   1.5    2005.0
707. c4oc4oc-d+h=>ch2co+c4h9oc2h4+h2             4.80E+08   1.5    2005.0
708. c4oc4oc-d+h=>c2h3cho+c4h9och2+h2            9.60E+08   1.5    2005.0
709. c4ococh2=ch2co+pc4h9o                       9.24E+20  -2.3   24916.9
710. c4h9ocho+oh=c4h9oco+h2o                     1.40E+03   3.0      98.0
     Declared duplicate reaction...
711. c4h9ocho+oh=c4h9oco+h2o                     1.94E+03   3.1     289.0
     Declared duplicate reaction...
712. c4h9ocho+oh=a-c4h8ocho+h2o                  1.60E+02   3.0   -2844.0
     Declared duplicate reaction...
713. c4h9ocho+oh=a-c4h8ocho+h2o                  1.84E+02   3.0   -2574.0
     Declared duplicate reaction...
714. c4h9ocho+oh=b-c4h8ocho+h2o                  3.55E+02   3.0   -1381.0
     Declared duplicate reaction...
715. c4h9ocho+oh=b-c4h8ocho+h2o                  1.81E+03   3.0    -167.0
     Declared duplicate reaction...
716. c4h9ocho+oh=c-c4h8ocho+h2o                  2.98E+02   3.0   -2144.0
     Declared duplicate reaction...
717. c4h9ocho+oh=c-c4h8ocho+h2o                  2.12E+03   3.0   -1355.0
     Declared duplicate reaction...
718. c4h9ocho+oh=d-c4h8ocho+h2o                  2.20E+03   3.0     535.0
     Declared duplicate reaction...
719. c4h9ocho+oh=d-c4h8ocho+h2o                  5.96E+03   3.0    1408.0
     Declared duplicate reaction...
720. c4h9ocho+ho2=c4h9oco+h2o2                   1.39E-01   4.2   12973.3
721. c4h9ocho+ho2=a-c4h8ocho+h2o2                1.74E-03   4.5   11886.9
722. c4h9ocho+ho2=b-c4h8ocho+h2o2                4.68E-02   4.4   13478.0
723. c4h9ocho+ho2=c-c4h8ocho+h2o2                2.65E-04   4.5   10257.3
724. c4h9ocho+ho2=d-c4h8ocho+h2o2                7.05E-02   4.3   15029.8
725. c4h9ocho+h=c4h9oco+h2                       7.53E+05   2.4    6748.8
726. c4h9ocho+h=a-c4h8ocho+h2                    1.06E+06   2.4    6250.7
727. c4h9ocho+h=b-c4h8ocho+h2                    9.04E+06   2.1    7288.8
728. c4h9ocho+h=c-c4h8ocho+h2                    6.14E+05   2.5    5738.8
729. c4h9ocho+h=d-c4h8ocho+h2                    1.15E+06   2.4    8089.7
730. c4h9ocho+ch3=c4h9oco+ch4                    1.51E+00   3.5    5480.0
731. c4h9ocho+ch3=a-c4h8ocho+ch4                 3.98E+11   0.0    9500.0
732. c4h9ocho+ch3=b-c4h8ocho+ch4                 8.60E+11   0.0   11600.0
733. c4h9ocho+ch3=c-c4h8ocho+ch4                 1.51E+00   3.5    5480.0
734. c4h9ocho+ch3=d-c4h8ocho+ch4                 4.53E-01   3.6    7150.0
735. c4h9ocho+ch3o2=c4h9oco+ch3o2h               1.57E+05   2.2   16544.0
736. c4h9ocho+ch3o2=a-c4h8ocho+ch3o2h            8.49E+03   2.4   16594.0
737. c4h9ocho+ch3o2=b-c4h8ocho+ch3o2h            2.26E+04   2.4   16594.0
738. c4h9ocho+ch3o2=c-c4h8ocho+ch3o2h            8.49E+03   2.4   16594.0
739. c4h9ocho+ch3o2=d-c4h8ocho+ch3o2h            1.70E+04   2.4   16594.0
740. c4h9ocho+ch3o=c4h9oco+ch3oh                 5.27E+09   0.8    2912.0
741. c4h9ocho+ch3o=a-c4h8ocho+ch3oh              1.50E+11   0.0    4500.0
742. c4h9ocho+ch3o=b-c4h8ocho+ch3oh              3.02E+10   0.2    4703.0
743. c4h9ocho+ch3o=c-c4h8ocho+ch3oh              1.45E+11   0.0    4571.0
744. c4h9ocho+ch3o=d-c4h8ocho+ch3oh              2.17E+11   0.0    6458.0
745. c4h9ocho+o=c4h9oco+oh                       5.51E+05   2.5    2830.0
746. c4h9ocho+o=a-c4h8ocho+oh                    2.81E+13   0.0    5200.0
747. c4h9ocho+o=b-c4h8ocho+oh                    6.87E+13   0.0    7850.0
748. c4h9ocho+o=c-c4h8ocho+oh                    5.52E+05   2.5    2830.0
749. c4h9ocho+o=d-c4h8ocho+oh                    9.81E+05   2.4    4750.0
750. c4h9ocho+o2=c4h9oco+ho2                     2.00E+13   0.0   49700.0
751. c4h9ocho+o2=a-c4h8ocho+ho2                  4.00E+13   0.0   46800.0
752. c4h9ocho+o2=b-c4h8ocho+ho2                  4.00E+13   0.0   49800.0
753. c4h9ocho+o2=c-c4h8ocho+ho2                  4.00E+13   0.0   49800.0
754. c4h9ocho+o2=d-c4h8ocho+ho2                  6.00E+13   0.0   52300.0
755. c4h9ocho+hco=c4h9oco+ch2o                   5.40E+06   1.9   17010.0
756. c4h9ocho+hco=a-c4h8ocho+ch2o                1.53E+04   2.5   18430.0
757. c4h9ocho+hco=b-c4h8ocho+ch2o                4.08E+04   2.5   18430.0
758. c4h9ocho+hco=c-c4h8ocho+ch2o                1.53E+04   2.5   18430.0
759. c4h9ocho+hco=d-c4h8ocho+ch2o                3.06E+04   2.5   18430.0
760. c4h9ocho+c2h5=c4h9oco+c2h6                  1.00E+11   0.0   10400.0
761. c4h9ocho+c2h5=a-c4h8ocho+c2h6               1.50E+10   0.0   10400.0
762. c4h9ocho+c2h5=b-c4h8ocho+c2h6               4.00E+10   0.0   10400.0
763. c4h9ocho+c2h5=c-c4h8ocho+c2h6               1.50E+10   0.0   10400.0
764. c4h9ocho+c2h5=d-c4h8ocho+c2h6               3.00E+10   0.0   10400.0
765. c4h9ocho+c2h3=c4h9oco+c2h4                  1.00E+11   0.0   10400.0
766. c4h9ocho+c2h3=a-c4h8ocho+c2h4               1.50E+10   0.0   10400.0
767. c4h9ocho+c2h3=b-c4h8ocho+c2h4               4.00E+10   0.0   10400.0
768. c4h9ocho+c2h3=c-c4h8ocho+c2h4               1.50E+10   0.0   10400.0
769. c4h9ocho+c2h3=d-c4h8ocho+c2h4               3.00E+10   0.0   10400.0
770. c4h9ocho(+m)=nc4h10+co2(+m)                 1.50E+12   0.0   59700.0
     Low pressure limit:  0.56300E+62 -0.12790E+02  0.71100E+05
     TROE centering:      0.17940E+00  0.35754E+03  0.99187E+10  0.32899E+10
     h2              Enhanced by    3.000E+00
     h2o             Enhanced by    6.000E+00
     o2              Enhanced by    1.100E+00
     co              Enhanced by    2.700E+00
     co2             Enhanced by    5.400E+00
     he              Enhanced by    1.200E+00
771. c4h9ocho(+m)=nc3h7cho+ch2o(+m)              1.00E+12   0.0   60500.0
     Low pressure limit:  0.15500E+58 -0.11570E+02  0.71700E+05
     TROE centering:      0.78075E+00  0.64901E+10  0.61880E+03  0.67101E+10
     h2              Enhanced by    3.000E+00
     h2o             Enhanced by    6.000E+00
     o2              Enhanced by    1.100E+00
     co              Enhanced by    2.700E+00
     co2             Enhanced by    5.400E+00
     he              Enhanced by    1.200E+00
772. c4h9ocho(+m)=pc4h9+hco2(+m)                 2.17E+24  -2.4   92600.0
     Low pressure limit:  0.57100E+48 -0.84300E+01  0.98490E+05
     TROE centering:      0.68932E-14  0.47341E+04  0.93302E+10  0.17860E+10
     h2              Enhanced by    3.000E+00
     h2o             Enhanced by    6.000E+00
     o2              Enhanced by    1.100E+00
     co              Enhanced by    2.700E+00
     co2             Enhanced by    5.400E+00
     he              Enhanced by    1.200E+00
773. c4h9ocho(+m)=pc4h9o+hco(+m)                 4.18E+16   0.0   97000.0
     Low pressure limit:  0.52700E+64 -0.12320E+02  0.10918E+06
     TROE centering:      0.89375E+00  0.74991E+10  0.64704E+03  0.66980E+09
     h2              Enhanced by    3.000E+00
     h2o             Enhanced by    6.000E+00
     o2              Enhanced by    1.100E+00
     co              Enhanced by    2.700E+00
     co2             Enhanced by    5.400E+00
     he              Enhanced by    1.200E+00
774. c4h9ocho=>c4h8-1+hcooh                      2.43E+10   0.9   50061.0
775. c4h9ocho=pc4h9oh+co                         4.92E+11   0.8   63906.0
776. c4h9ocho=nc3h7+ch2ocho                      1.00E+17   0.0   84650.0
777. c4h9ocho=c2h5+ch2ch2ocho                    7.94E+16   0.0   80280.0
778. c4h9ocho=ch3+c3h6ocho                       1.00E+17   0.0   84650.0
```

```
779. c4h9ocho=hco2+pc4h9                          1.00E+17    0.0    90000.0
780. c4h9oco+h=c4h9ocho                           1.00E+14    0.0        0.0
781. a-c4h8ocho+h=c4h9ocho                        1.00E+14    0.0        0.0
782. b-c4h8ocho+h=c4h9ocho                        1.00E+14    0.0        0.0
783. c-c4h8ocho+h=c4h9ocho                        1.00E+14    0.0        0.0
784. d-c4h8ocho+h=c4h9ocho                        1.00E+14    0.0        0.0
785. c3h6ocho=c2h4+ch2ocho                        3.75E+12    0.4    30104.0
786. a-c4h8ocho=nc3h7cho+hco                      6.46E+12    0.1    28197.0
787. a-c4h8ocho=c2h3ocho+c2h5                     2.28E+12    0.5    30862.0
788. b-c4h8ocho=c4h8-1+hco2                       2.57E+11    0.2    18558.0
789. b-c4h8ocho=c3h5ocho+ch3                      7.75E+11    0.6    32021.0
790. c-c4h8ocho=c3h6+ch2ocho                      6.89E+11    0.4    29693.0
791. d-c4h8ocho=c2h4+ch2ch2ocho                   3.75E+12    0.4    30104.0
792. c4h9oco=co+pc4h9o                            2.08E+13    0.3    24053.0
793. c4h9oco=co2+pc4h9                            2.39E+12    0.5    14044.0
794. b-c4h8ocho=c4h7ocho1-2+h                     2.84E+11    0.3    35500.0
795. b-c4h8ocho=c4h7ocho1-1+h                     3.03E+11    0.6    36800.0
796. b-c4h8ocho=hcooh+c4h713                      3.54E+09    0.9    28100.0
797. a-c4h8ocho=c4h7ocho1-1+h                     2.62E+12    0.3    35700.0
798. c-c4h8ocho=c4h7ocho1-2+h                     2.84E+11    0.3    35500.0
799. c-c4h8ocho=c4h7ocho1-3+h                     2.84E+11    0.3    35500.0
800. d-c4h8ocho=c4h7ocho1-3+h                     2.84E+11    0.3    35500.0
801. ch2ch2ocho=c2h4+hco2                         6.46E+12    0.1    28197.0
802. ch2ch2ocho=c2h5oco                           3.18E+10    0.7    21998.0
803. c2h5oco=co+ch3ch2o                           2.08E+13    0.3    24053.0
804. c2h5oco=co2+c2h5                             2.39E+12    0.5    14044.0
805. c4h9oco<=>b-c4h8ocho                         3.18E+10    0.7    21998.0
806. a-c4h8ocho<=>d-c4h8ocho                      1.96E+10    0.6    25917.0
807. c4h9oco<=>c-c4h8ocho                         8.93E+09    0.7    18666.0
808. c4h7ocho1-1+h<=>c4h6ocho1-21+h2              3.38E+05    2.4      207.0
809. c4h7ocho1-1+o<=>c4h6ocho1-21+oh              9.59E+12    0.0     1967.0
810. c4h7ocho1-1+oh<=>c4h6ocho1-21+h2o            2.76E+04    2.6    -1919.0
811. c4h7ocho1-1+ch3<=>c4h6ocho1-21+ch4           3.69E+00    3.3     4002.0
812. c4h7ocho1-1+ho2<=>c4h6ocho1-21+h2o2          4.82E+03    2.5    10530.0
813. c4h7ocho1-1+ch3o2<=>c4h6ocho1-21+ch3o2h      4.82E+03    2.5    10530.0
814. c4h7ocho1-1+ch3o<=>c4h6ocho1-21+ch3oh        4.00E+01    2.9     8609.0
815. c4h7ocho1-2+h<=>c4h6ocho1-21+h2              3.38E+05    2.4      207.0
816. c4h7ocho1-2+o<=>c4h6ocho1-21+oh              9.59E+12    0.0     1967.0
817. c4h7ocho1-2+oh<=>c4h6ocho1-21+h2o            2.76E+04    2.6    -1919.0
818. c4h7ocho1-2+ch3<=>c4h6ocho1-21+ch4           3.69E+00    3.3     4002.0
819. c4h7ocho1-2+ho2<=>c4h6ocho1-21+h2o2          4.82E+03    2.5    10530.0
820. c4h7ocho1-2+ch3o2<=>c4h6ocho1-21+ch3o2h      4.82E+03    2.5    10530.0
821. c4h7ocho1-2+ch3o<=>c4h6ocho1-21+ch3oh        4.00E+01    2.9     8609.0
822. c4h7ocho1-2+h<=>c4h6ocho1-32+h2              3.38E+05    2.4      207.0
823. c4h7ocho1-2+o<=>c4h6ocho1-32+oh              9.59E+12    0.0     1967.0
824. c4h7ocho1-2+oh<=>c4h6ocho1-32+h2o            2.76E+04    2.6    -1919.0
825. c4h7ocho1-2+ch3<=>c4h6ocho1-32+ch4           3.69E+00    3.3     4002.0
826. c4h7ocho1-2+ho2<=>c4h6ocho1-32+h2o2          4.82E+03    2.5    10530.0
827. c4h7ocho1-2+ch3o2<=>c4h6ocho1-32+ch3o2h      4.82E+03    2.5    10530.0
828. c4h7ocho1-2+ch3o<=>c4h6ocho1-32+ch3oh        4.00E+01    2.9     8609.0
829. c4h7ocho1-3+h<=>c4h6ocho1-32+h2              3.38E+05    2.4      207.0
830. c4h7ocho1-3+o<=>c4h6ocho1-32+oh              9.59E+12    0.0     1967.0
831. c4h7ocho1-3+oh<=>c4h6ocho1-32+h2o            2.76E+04    2.6    -1919.0
832. c4h7ocho1-3+ch3<=>c4h6ocho1-32+ch4           3.69E+00    3.3     4002.0
833. c4h7ocho1-3+ho2<=>c4h6ocho1-32+h2o2          4.82E+03    2.5    10530.0
834. c4h7ocho1-3+ch3o2<=>c4h6ocho1-32+ch3o2h      4.82E+03    2.5    10530.0
835. c4h7ocho1-3+ch3o<=>c4h6ocho1-32+ch3oh        4.00E+01    2.9     8609.0
836. c4h6ocho1-21=sc3h5cho+hco                    4.17E+15   -0.9    14040.0
837. c4h6ocho1-32=c4h6+hco2                       1.34E+13   -0.4    24610.0
838. c4h7ocho1-1(+m)=c4h8-1+co2(+m)               1.50E+12    0.0    59700.0
     Low pressure limit:  0.56300E+62 -0.12790E+02  0.71100E+05
     TROE centering:      0.17940E+00  0.35754E+03  0.99187E+10  0.32899E+10
     h2              Enhanced by    3.000E+00
     h2o             Enhanced by    6.000E+00
     o2              Enhanced by    1.100E+00
     co              Enhanced by    2.700E+00
     co2             Enhanced by    5.400E+00
     he              Enhanced by    1.200E+00
839. c4h7ocho1-1(+m)=sc3h5cho+ch2o(+m)                1.00E+12    0.0    60500.0
     Low pressure limit:  0.15500E+58 -0.11570E+02  0.71700E+05
     TROE centering:      0.78075E+00  0.64901E+10  0.61880E+03  0.67101E+10
     h2              Enhanced by    3.000E+00
     h2o             Enhanced by    6.000E+00
     o2              Enhanced by    1.100E+00
     co              Enhanced by    2.700E+00
     co2             Enhanced by    5.400E+00
     he              Enhanced by    1.200E+00
840. c4h7ocho1-1(+m)=c4h711+hco2(+m)                  2.17E+24   -2.4    92600.0
     Low pressure limit:  0.57100E+48 -0.84300E+01  0.98490E+05
     TROE centering:      0.68932E-14  0.47341E+04  0.93302E+10  0.17860E+10
     h2              Enhanced by    3.000E+00
     h2o             Enhanced by    6.000E+00
     o2              Enhanced by    1.100E+00
     co              Enhanced by    2.700E+00
     co2             Enhanced by    5.400E+00
     he              Enhanced by    1.200E+00
841. c4h7ocho1-1(+m)=c3h6cho-3+hco(+m)                4.18E+16    0.0    97000.0
     Low pressure limit:  0.52700E+64 -0.12320E+02  0.10918E+06
     TROE centering:      0.89375E+00  0.74991E+10  0.64704E+03  0.66980E+09
     h2              Enhanced by    3.000E+00
     h2o             Enhanced by    6.000E+00
     o2              Enhanced by    1.100E+00
     co              Enhanced by    2.700E+00
     co2             Enhanced by    5.400E+00
     he              Enhanced by    1.200E+00
842. c4h7ocho1-2(+m)=t2c4h8+co2(+m)                   1.50E+12    0.0    59700.0
     Low pressure limit:  0.56300E+62 -0.12790E+02  0.71100E+05
     TROE centering:      0.17940E+00  0.35754E+03  0.99187E+10  0.32899E+10
     h2              Enhanced by    3.000E+00
     h2o             Enhanced by    6.000E+00
     o2              Enhanced by    1.100E+00
     co              Enhanced by    2.700E+00
     co2             Enhanced by    5.400E+00
     he              Enhanced by    1.200E+00
843. c4h7ocho1-2(+m)=sc3h5cho+ch2o(+m)                1.00E+12    0.0    60500.0
     Low pressure limit:  0.15500E+58 -0.11570E+02  0.71700E+05
     TROE centering:      0.78075E+00  0.64901E+10  0.61880E+03  0.67101E+10
     h2              Enhanced by    3.000E+00
     h2o             Enhanced by    6.000E+00
     o2              Enhanced by    1.100E+00
     co              Enhanced by    2.700E+00
     co2             Enhanced by    5.400E+00
     he              Enhanced by    1.200E+00
844. c4h7ocho1-2(+m)=c4h713+hco2(+m)                  2.17E+24   -2.4    92600.0
     Low pressure limit:  0.57100E+48 -0.84300E+01  0.98490E+05
     TROE centering:      0.68932E-14  0.47341E+04  0.93302E+10  0.17860E+10
     h2              Enhanced by    3.000E+00
     h2o             Enhanced by    6.000E+00
     o2              Enhanced by    1.100E+00
     co              Enhanced by    2.700E+00
```

```
     co2             Enhanced by    5.400E+00
     he              Enhanced by    1.200E+00
845. c4h7ocho1-2(+m)=c3h5-a+ch2o+hco(+m)            4.18E+16    0.0    97000.0
     Low pressure limit:  0.52700E+64 -0.12320E+02  0.10918E+06
     TROE centering:      0.89375E+00  0.74991E+10  0.64704E+03  0.66980E+09
     h2              Enhanced by    3.000E+00
     h2o             Enhanced by    6.000E+00
     o2              Enhanced by    1.100E+00
     co              Enhanced by    2.700E+00
     co2             Enhanced by    5.400E+00
     he              Enhanced by    1.200E+00
846. c4h7ocho1-3(+m)=c4h8-1+co2(+m)                 1.50E+12    0.0    59700.0
     Low pressure limit:  0.56300E+62 -0.12790E+02  0.71100E+05
     TROE centering:      0.17940E+00  0.35754E+03  0.99187E+10  0.32899E+10
     h2              Enhanced by    3.000E+00
     h2o             Enhanced by    6.000E+00
     o2              Enhanced by    1.100E+00
     co              Enhanced by    2.700E+00
     co2             Enhanced by    5.400E+00
     he              Enhanced by    1.200E+00
847. c4h7ocho1-3(+m)=sc3h5cho+ch2o(+m)              1.00E+12    0.0    60500.0
     Low pressure limit:  0.15500E+58 -0.11570E+02  0.71700E+05
     TROE centering:      0.78075E+00  0.64901E+10  0.61880E+03  0.67101E+10
     h2              Enhanced by    3.000E+00
     h2o             Enhanced by    6.000E+00
     o2              Enhanced by    1.100E+00
     co              Enhanced by    2.700E+00
     co2             Enhanced by    5.400E+00
     he              Enhanced by    1.200E+00
848. c4h7ocho1-3(+m)=c4h714+hco2(+m)                2.17E+24   -2.4    92600.0
     Low pressure limit:  0.57100E+48 -0.84300E+01  0.98490E+05
     TROE centering:      0.68932E-14  0.47341E+04  0.93302E+10  0.17860E+10
     h2              Enhanced by    3.000E+00
     h2o             Enhanced by    6.000E+00
     o2              Enhanced by    1.100E+00
     co              Enhanced by    2.700E+00
     co2             Enhanced by    5.400E+00
     he              Enhanced by    1.200E+00
849. c4h7ocho1-3(+m)=c3h5-a+ch2o+hco(+m)            4.18E+16    0.0    97000.0
     Low pressure limit:  0.52700E+64 -0.12320E+02  0.10918E+06
     TROE centering:      0.89375E+00  0.74991E+10  0.64704E+03  0.66980E+09
     h2              Enhanced by    3.000E+00
     h2o             Enhanced by    6.000E+00
     o2              Enhanced by    1.100E+00
     co              Enhanced by    2.700E+00
     co2             Enhanced by    5.400E+00
     he              Enhanced by    1.200E+00
850. c4h7ocho1-1=>c2h5+c2h3+co2                     2.21E+22   -1.6    97520.0
851. c4h7ocho1-2=>c3h5-s+ch2o+hco                   2.21E+22   -1.6    97520.0
852. c4h7ocho1-3=>c2h3+c2h4+hco2                    6.64E+19   -1.1    74590.0
853. c4h7ocho1-1+h<=>nc3h7cho+hco                   6.26E+13    0.0     4500.0
854. c4h7ocho1-1+h<=>c4h8-1+hco2                    6.26E+13    0.0     4500.0
855. c4h7ocho1-2+h<=>c4h8-1+hco2                    6.26E+13    0.0     4500.0
856. c4h7ocho1-2+h<=>c3h6+ch2ocho                   6.26E+13    0.0     4500.0
857. c4h7ocho1-3+h<=>c2h4+ch2ch2ocho                6.26E+13    0.0     4500.0
858. c4h7ocho1-3+h<=>c3h6+ch2ocho                   6.26E+13    0.0     4500.0
859. c4h7ocho1-1+o2=c4h6ocho1-21+ho2                4.00E+12    0.0    39900.0
860. c4h7ocho1-2+o2=c4h6ocho1-21+ho2                4.00E+12    0.0    39900.0
861. c4h7ocho1-3+o2=c4h6ocho1-32+ho2                4.00E+12    0.0    39900.0
862. c2h3ocho(+m)=c2h4+co2(+m)                      1.50E+12    0.0    59700.0
     Low pressure limit:  0.56300E+62 -0.12790E+02  0.71100E+05
     TROE centering:      0.17940E+00  0.35754E+03  0.99187E+10  0.32899E+10
     h2              Enhanced by    3.000E+00
     h2o             Enhanced by    6.000E+00
     o2              Enhanced by    1.100E+00
     co              Enhanced by    2.700E+00
     co2             Enhanced by    5.400E+00
     he              Enhanced by    1.200E+00
863. c2h3ocho(+m)=ch2co+ch2o(+m)                    1.00E+12    0.0    60500.0
     Low pressure limit:  0.15500E+58 -0.11570E+02  0.71700E+05
     TROE centering:      0.78075E+00  0.64901E+10  0.61880E+03  0.67101E+10
     h2              Enhanced by    3.000E+00
     h2o             Enhanced by    6.000E+00
     o2              Enhanced by    1.100E+00
     co              Enhanced by    2.700E+00
     co2             Enhanced by    5.400E+00
     he              Enhanced by    1.200E+00
864. c2h3ocho(+m)=c2h3+hco2(+m)                     2.17E+24   -2.4    92600.0
     Low pressure limit:  0.57100E+48 -0.84300E+01  0.98490E+05
     TROE centering:      0.68932E-14  0.47341E+04  0.93302E+10  0.17860E+10
     h2              Enhanced by    3.000E+00
     h2o             Enhanced by    6.000E+00
     o2              Enhanced by    1.100E+00
     co              Enhanced by    2.700E+00
     co2             Enhanced by    5.400E+00
     he              Enhanced by    1.200E+00
865. c2h3ocho(+m)=ch2cho+hco(+m)                    4.18E+16    0.0    97000.0
     Low pressure limit:  0.52700E+64 -0.12320E+02  0.10918E+06
     TROE centering:      0.89375E+00  0.74991E+10  0.64704E+03  0.66980E+09
     h2              Enhanced by    3.000E+00
     h2o             Enhanced by    6.000E+00
     o2              Enhanced by    1.100E+00
     co              Enhanced by    2.700E+00
     co2             Enhanced by    5.400E+00
     he              Enhanced by    1.200E+00
866. c2h3ocho=c2h2+hcooh                            1.00E+13    0.0    58000.0
867. c2h3ocho+h=c2h3oco+h2                          6.50E+05    2.4     4471.0
868. c2h3ocho+o=c2h3oco+oh                          5.51E+05    2.5     2830.0
869. c2h3ocho+oh=c2h3oco+h2o                        2.33E+07    1.6      -35.0
870. c2h3ocho+ch3=c2h3oco+ch4                       1.51E+00    3.5     5481.0
871. c2h3ocho+ho2=c2h3oco+h2o2                      9.64E+03    2.6    13910.0
872. c2h3ocho+o2=c2h3oco+ho2                        2.00E+13    0.0    49700.0
873. c2h3ocho+ch3o=c2h3oco+ch3oh                    5.48E+11    0.0     5000.0
874. c2h3ocho+ch3o2=c2h3oco+ch3o2h                  4.82E+03    2.6    13910.0
875. ch2cho+co=c2h3oco                              1.55E+06    2.0     5734.0
876. c2h3+co2=c2h3oco                               4.76E+07    1.5    37410.0
877. c3h5ocho(+m)=c3h6+co2(+m)                      1.50E+12    0.0    59700.0
     Low pressure limit:  0.56300E+62 -0.12790E+02  0.71100E+05
     TROE centering:      0.17940E+00  0.35754E+03  0.99187E+10  0.32899E+10
     h2              Enhanced by    3.000E+00
     h2o             Enhanced by    6.000E+00
     o2              Enhanced by    1.100E+00
     co              Enhanced by    2.700E+00
     co2             Enhanced by    5.400E+00
     he              Enhanced by    1.200E+00
878. c3h5ocho(+m)=c2h3cho+ch2o(+m)                  1.00E+12    0.0    60500.0
     Low pressure limit:  0.15500E+58 -0.11570E+02  0.71700E+05
     TROE centering:      0.78075E+00  0.64901E+10  0.61880E+03  0.67101E+10
     h2              Enhanced by    3.000E+00
     h2o             Enhanced by    6.000E+00
```

```
     o2              Enhanced by    1.100E+00
     co              Enhanced by    2.700E+00
     co2             Enhanced by    5.400E+00
     he              Enhanced by    1.200E+00
879. c3h5ocho(+m)=c3h5-a+hco2(+m)                    2.17E+24   -2.4    92600.0
     Low pressure limit:  0.57100E+48 -0.84300E+01  0.98490E+05
     TROE centering:      0.68932E-14  0.47341E+04  0.93302E+10  0.17860E+10
     h2              Enhanced by    3.000E+00
     h2o             Enhanced by    6.000E+00
     o2              Enhanced by    1.100E+00
     co              Enhanced by    2.700E+00
     co2             Enhanced by    5.400E+00
     he              Enhanced by    1.200E+00
880. c3h5ocho(+m)=c3h5o+hco(+m)                      4.18E+16    0.0    97000.0
     Low pressure limit:  0.52700E+64 -0.12320E+02  0.10918E+06
     TROE centering:      0.89375E+00  0.74991E+10  0.64704E+03  0.66980E+09
     h2              Enhanced by    3.000E+00
     h2o             Enhanced by    6.000E+00
     o2              Enhanced by    1.100E+00
     co              Enhanced by    2.700E+00
     co2             Enhanced by    5.400E+00
     he              Enhanced by    1.200E+00
881. c3h5ocho=c3h4-p+hcooh                           1.00E+13    0.0    70000.0
882. c3h5ocho+h=c3h5oco+h2                           6.50E+05    2.4     4471.0
883. c3h5ocho+o=c3h5oco+oh                           5.51E+05    2.5     2830.0
884. c3h5ocho+oh=c3h5oco+h2o                         2.33E+07    1.6      -35.0
885. c3h5ocho+ch3=c3h5oco+ch4                        1.51E+00    3.5     5481.0
886. c3h5ocho+ho2=c3h5oco+h2o2                       9.64E+03    2.6    13910.0
887. c3h5ocho+o2=c3h5oco+ho2                         2.00E+13    0.0    49700.0
888. c3h5ocho+ch3o=c3h5oco+ch3oh                     5.48E+11    0.0     5000.0
889. c3h5ocho+ch3o2=c3h5oco+ch3o2h                   4.82E+03    2.6    13910.0
890. c3h5o+co=c3h5oco                                1.55E+06    2.0     5734.0
891. c3h5-a+co2=c3h5oco                              4.76E+07    1.5    37410.0
892. ch3ocho=>ch2ocho+h                              8.24E+19   -1.1   103000.0
893. ch2ocho+h=>ch3ocho                              1.00E+14    0.0        0.0
894. ch3och2<=>ch2o+ch3                              1.60E+13    0.0    25500.0
895. mpe4*o<=>mpe4*o2j+h                             5.00E+15    0.0    96000.0
896. mpe4*o<=>mpe4*o3j+h                             5.00E+15    0.0    93000.0
897. mpe4*o<=>mpe4*o5j+h                             5.00E+15    0.0    96000.0
898. mpe4*o<=>mpe4*oj+h                              5.00E+15    0.0    99000.0
899. mpe4*o<=>ch3coch2+me2j                          1.00E+17    0.0    83000.0
900. mpe4*o<=>acetoch2+ch3oco                        1.00E+17    0.0    97000.0
901. mpe4*o<=>ch3co+mp3j                             1.00E+17    0.0    86000.0
902. mpe4*o<=>mecoetco+ch3o                          1.00E+17    0.0   102000.0
903. mpe4*o<=>mb4*o4j+ch3                            1.00E+17    0.0    84000.0
904. mpe4*o<=>pe+ch3                                 1.00E+17    0.0    87000.0
905. pe<=>co2+acetoch2                               1.00E+17    0.0    86000.0
906. mpe4*o=>angelica+ch3oh                          2.86E+09    0.8    54430.0
907. angelica=>co+c2h3coch3                          2.72E+12    0.7    50331.0
908. mpe4*o=>oxythf                                  6.60E+08    0.6    47636.0
909. oxythf<=>ch3oh+mefuranone                       2.86E+09    0.8    54430.0
910. oxythf=>oh+oxythf2j                             4.00E+15    0.0    43000.0
911. oxythf2j<=>mefuranone+ch3                       1.42E+27   -4.7    23860.0
912. oxythf+oh<=>h2o+oxythfj                         4.68E+07    1.6      -35.0
913. oxythf+h<=>h2+oxythfj                           1.30E+06    2.4     4471.0
914. oxythf+ch3<=>ch4+oxythfj                        8.00E-01    3.2     6461.0
915. oxythfj<=>ch3o+mefuranone                       7.00E+31   -6.0    30600.0
916. mefuranone+oh<=>mefuranonej+h2o                 3.12E+06    2.0     -298.0
917. mefuranone+h<=>mefuranonej+h2                   5.40E+04    2.5    -1900.0
918. mefuranone+ch3<=>mefuranonej+ch4                1.00E+11    0.0     7300.0
919. mefuranone+ho2<=>mefuranonej+h2o2               6.40E+03    2.6    12400.0
920. mefuranone=>co+c2h4+ch2co                       4.89E+10    1.8    78966.0
921. mefuranonej<=>ic4h5+co2                         5.07E+40   -8.6    39667.0
922. mefuranonej<=>co+c2h3coch2                      5.07E+40   -8.6    39667.0
923. mefuranone+oh<=>mefuranone2j+h2o                1.46E+03    3.2     -623.0
924. mefuranone+h<=>mefuranone2j+h2                  6.60E+00    3.9     2469.0
925. mefuranone+ch3<=>mefuranone2j+ch4               9.50E-02    4.0     6121.0
926. mefuranone+ho2<=>mefuranone2j+h2o2              2.50E-01    3.9    13400.0
927. mefuranone2j<=>ch2co+c2h3co                     1.49E+45  -10.5    47250.0
928. mpe4*o+oh<=>mpe4*oj+h2o                         3.50E+00    3.8    -1770.0
929. mpe4*o+oh<=>mpe4*o2j+h2o                        2.87E+02    3.1    -2320.0
930. mpe4*o+oh<=>mpe4*o3j+h2o                        3.25E+03    2.9    -1500.0
931. mpe4*o+oh<=>mpe4*o5j+h2o                        4.06E+03    2.8       65.0
932. mpe4*o+o2<=>mpe4*oj+ho2                         2.05E+13    0.0    44910.0
933. mpe4*o+o2<=>mpe4*o2j+ho2                        4.00E+13    0.0    47200.0
934. mpe4*o+o2<=>mpe4*o3j+ho2                        2.02E+13    0.0    45850.0
935. mpe4*o+o2<=>mpe4*o5j+ho2                        2.05E+13    0.0    49150.0
936. mpe4*o+h<=>mpe4*oj+h2                           1.44E+13    0.0     6095.0
937. mpe4*o+h<=>mpe4*o2j+h2                          5.40E+04    2.5     1900.0
938. mpe4*o+h<=>mpe4*o3j+h2                          1.99E+06    2.3     6584.0
939. mpe4*o+h<=>mpe4*o5j+h2                          1.21E+07    2.2     6938.0
940. mpe4*o+ho2<=>mpe4*oj+h2o2                       9.64E+10    0.0    12580.0
941. mpe4*o+ho2<=>mpe4*o2j+h2o2                      6.40E+03    2.6    14400.0
942. mpe4*o+ho2<=>mpe4*o3j+h2o2                      8.42E-02    3.9    15900.0
943. mpe4*o+ho2<=>mpe4*o5j+h2o2                      5.58E-03    4.3    16400.0
944. mpe4*o+o<=>mpe4*oj+oh                           9.65E+04    2.7     3716.0
945. mpe4*o+o<=>mpe4*o2j+oh                          8.80E+10    0.7     5250.0
946. mpe4*o+o<=>mpe4*o3j+oh                          1.44E+11    0.2     5470.0
947. mpe4*o+o<=>mpe4*o5j+oh                          5.00E+12    0.0     5962.0
948. mpe4*o+ch3<=>mpe4*oj+ch4                        2.39E+00    3.7    11535.0
949. mpe4*o+ch3<=>mpe4*o2j+ch4                       5.46E+01    3.1     8680.0
950. mpe4*o+ch3<=>mpe4*o3j+ch4                       1.41E+01    3.3     8330.0
951. mpe4*o+ch3<=>mpe4*o5j+ch4                       3.52E+01    3.2    10100.0
952. mpe4*o+ch3o<=>mpe4*oj+ch3oh                     3.01E+11    0.0     4070.0
953. mpe4*o+ch3o<=>mpe4*o2j+ch3oh                    1.78E+12    0.0     3200.0
954. mpe4*o+ch3o<=>mpe4*o3j+ch3oh                    5.76E+11    0.0     7073.0
955. mpe4*o+ch3o<=>mpe4*o5j+ch3oh                    2.17E+11    0.0     4660.0
956. mpe4*o+ch3o2<=>mpe4*oj+ch3o2h                   8.40E+12    0.0    20440.0
957. mpe4*o+ch3o2<=>mpe4*o2j+ch3o2h                  6.40E+03    2.6    14400.0
958. mpe4*o+ch3o2<=>mpe4*o3j+ch3o2h                  3.44E+12    0.1    20380.0
959. mpe4*o+ch3o2<=>mpe4*o5j+ch3o2h                  3.01E+12    0.0    17580.0
960. mpe4*o+c2h3<=>mpe4*oj+c2h4                      5.01E+11    0.0    18000.0
961. mpe4*o+c2h3<=>mpe4*o2j+c2h4                     4.00E+11    0.0    16300.0
962. mpe4*o+c2h3<=>mpe4*o3j+c2h4                     3.00E+11    0.0     8100.0
963. mpe4*o+c2h3<=>mpe4*o5j+c2h4                     6.15E+10    0.0     4278.0
964. mpe4*o+c2h5<=>mpe4*oj+c2h6                      5.01E+10    0.0    13400.0
965. mpe4*o+c2h5<=>mpe4*o2j+c2h6                     2.20E+00    3.5     6140.0
966. mpe4*o+c2h5<=>mpe4*o3j+c2h6                     3.00E+11    0.0    11100.0
967. mpe4*o+c2h5<=>mpe4*o5j+c2h6                     5.00E+10    0.0    11600.0
968. mpe4*oj<=>mecoetco+ch2o                         1.14E+13   -0.1    34942.0
969. mpe4*o2j<=>mp2d+ch3co                           6.78E+12    0.2    23773.0
970. mpe4*o2j<=>ch3coch2chco+ch3o                    8.45E+11    0.5    48622.0
971. mpe4*o3j<=>c2h3coch3+ch3oco                     4.29E+12    0.3    35446.0
972. mpe4*o3j<=>ch3+mb4*o3d                          8.15E+12    0.3    41507.0
973. mpe4*o5j<=>mp3j+ch2co                           3.50E+11    0.6    35205.0
974. mpe4*o2j<=>mpe4*o2d+h                           1.27E+10    1.0    39630.0
975. mpe4*o3j<=>mpe4*o2d+h                           6.42E+08    1.4    35131.0
976. cc51*o3ojome<=>ch3o+cyc5h6o2                    3.06E+12    0.3    17863.0
977. mpe4*oj<=>mpe4*o3j                              1.75E+11    0.2    20043.0
978. mpe4*oj<=>mpe4*o2j                              2.56E+11    0.3    26130.0
```

| | | | |
|---|---|---|---|
| 979. mpe4*o5j<=>mpe4*o2j | 4.39E+10 | 0.6 | 22313.0 |
| 980. mpe4*o5j<=>cc51*o3ojome | 5.61E+10 | 0.1 | 22961.0 |
| 981. mb4*o4j<=>co+mp3j | 1.58E+17 | 0.0 | 86000.0 |
| 982. ch3coch2chco+o<=>oh+ch3coch2cco | 1.00E+13 | 0.0 | 8000.0 |
| 983. ch3coch2chco+oh<=>h2o+ch3coch2cco | 1.00E+13 | 0.0 | 2000.0 |
| 984. ch3coch2chco+h<=>h2+ch3coch2cco | 1.40E+15 | -0.2 | 8783.0 |
| 985. ch3coch2chco+h<=>co+ch3coch2ch2 | 7.70E+13 | -0.2 | 4183.0 |
| 986. ch3coch2chco+ch3<=>ch4+ch3coch2cco | 7.50E+12 | 0.0 | 13000.0 |
| 987. ch3coch2chco+ch3<=>co+ch3coch2chch3 | 9.00E+10 | 0.0 | 0.0 |
| 988. ch3coch2cco+o<=>co+co+ch3coch2 | 1.93E+14 | 0.0 | 590.0 |
| 989. ch3coch2cco+o2<=>co2+co+ch3coch2 | 1.40E+09 | 1.0 | 0.0 |
| 990. ch3coch2cco+c2h2<=>ch3coch2chcch+co | 1.00E+11 | 0.0 | 3000.0 |
| 991. ch3coch2chcch<=>ch3co+c4h4 | 6.08E+12 | 0.3 | 35496.0 |
| 992. ch3coch2chch3<=>c3h6+ch3co | 5.25E+11 | 0.5 | 23591.0 |
| 993. mb4*o3d+o<=>oh+mb4*o3dj | 1.00E+13 | 0.0 | 8000.0 |
| 994. mb4*o3d+oh<=>h2o+mb4*o3dj | 1.00E+13 | 0.0 | 2000.0 |
| 995. mb4*o3d+h<=>h2+mb4*o3dj | 1.40E+15 | -0.2 | 8783.0 |
| 996. mb4*o3d+h<=>mp3j+co | 7.70E+13 | -0.2 | 4183.0 |
| 997. mb4*o3d+ch3<=>ch4+mb4*o3dj | 7.50E+12 | 0.0 | 13000.0 |
| 998. mb4*o3d+ch3<=>mb3j+co | 9.00E+10 | 0.0 | 0.0 |
| 999. mb4*o3dj+o<=>co+co+me2j | 1.93E+14 | 0.0 | 590.0 |
| 1000. mb4*o3dj+o2<=>co2+co+me2j | 1.40E+09 | 1.0 | 0.0 |
| 1001. mb4*o3dj+c2h2<=>co+mpe3j4t | 1.00E+11 | 0.0 | 3000.0 |
| 1002. mpe3j4t<=>ch3oco+c4h4 | 6.08E+12 | 0.3 | 35496.0 |
| 1003. mpe4*o2d<=>ch3co+mp2d3j | 1.58E+17 | 0.0 | 85000.0 |
| 1004. mb=mb4j+h | 7.90E+15 | 0.0 | 97970.0 |
| 1005. mb=mb3j+h | 5.00E+15 | 0.0 | 94990.0 |
| 1006. mb2j+h=mb | 1.00E+14 | 0.0 | 0.0 |
| 1007. mb=mbmj+h | 7.90E+15 | 0.0 | 97970.0 |
| 1008. mb=mp3j+ch3 | 7.90E+22 | -1.8 | 88630.0 |
| 1009. mb=me2j+c2h5 | 1.58E+17 | 0.0 | 87040.0 |
| 1010. mb=ch3oco+nc3h7 | 1.13E+16 | 0.0 | 81700.0 |
| 1011. nc3h7co+ch3o=mb | 1.50E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 1012. mb=baoj+ch3 | 3.16E+16 | 0.0 | 83070.0 |
| 1013. mb+o2=mb4j+ho2 | 2.00E+13 | 0.0 | 50870.0 |
| 1014. mb+o2=mb3j+ho2 | 4.00E+13 | 0.0 | 47690.0 |
| 1015. mb+o2=mb2j+ho2 | 4.00E+13 | 0.0 | 45200.0 |
| 1016. mb+o2=mbmj+ho2 | 2.05E+13 | 0.0 | 44910.0 |
| 1017. co2+nc3h7=baoj | 1.00E+11 | 0.0 | 39360.0 |
| 1018. mb+h=mb4j+h2 | 9.40E+04 | 2.8 | 6280.0 |
| 1019. mb+h=mb3j+h2 | 1.30E+06 | 2.4 | 4471.0 |
| 1020. mb+h=mb2j+h2 | 1.30E+06 | 2.4 | 4471.0 |
| 1021. mb+h=mbmj+h2 | 1.44E+13 | 0.0 | 6095.0 |
| 1022. mb+o=mb4j+oh | 9.65E+04 | 2.7 | 3716.0 |
| 1023. mb+o=mb3j+oh | 4.77E+04 | 2.7 | 2106.0 |
| 1024. mb+o=mb2j+oh | 4.77E+04 | 2.7 | 2106.0 |
| 1025. mb+o=mbmj+oh | 9.65E+04 | 2.7 | 3716.0 |
| 1026. mb+oh=mb4j+h2o | 5.25E+09 | 1.0 | 1590.0 |
| 1027. mb+oh=mb3j+h2o | 4.68E+07 | 1.6 | -35.0 |
| 1028. mb+oh=mb2j+h2o | 4.68E+07 | 1.6 | -35.0 |
| 1029. mb+oh=mbmj+h2o | 7.10E+06 | 1.8 | -596.0 |
| 1030. mb+ho2=mb4j+h2o2 | 8.40E+12 | 0.0 | 20440.0 |
| 1031. mb+ho2=mb3j+h2o2 | 5.60E+12 | 0.0 | 17690.0 |
| 1032. mb+ho2=mb2j+h2o2 | 5.60E+12 | 0.0 | 17690.0 |
| 1033. mb+ho2=mbmj+h2o2 | 9.64E+10 | 0.0 | 12580.0 |
| 1034. mb+hco=mb4j+ch2o | 1.02E+05 | 2.5 | 18500.0 |
| 1035. mb+hco=mb3j+ch2o | 1.08E+07 | 1.9 | 17000.0 |
| 1036. mb+hco=mb2j+ch2o | 1.14E+09 | 1.3 | 15500.0 |
| 1037. mb+hco=mbmj+ch2o | 1.02E+05 | 2.5 | 18500.0 |
| 1038. mb+ch3=mb4j+ch4 | 4.52E-01 | 3.6 | 7154.0 |
| 1039. mb+ch3=mb3j+ch4 | 2.70E+04 | 2.3 | 7287.0 |
| 1040. mb+ch3=mb2j+ch4 | 2.70E+04 | 2.3 | 7287.0 |
| 1041. mb+ch3=mbmj+ch4 | 3.57E+11 | 0.0 | 8663.0 |
| 1042. mb+ch3o=mb4j+ch3oh | 1.58E+11 | 0.0 | 7000.0 |
| 1043. mb+ch3o=mb3j+ch3oh | 1.10E+11 | 0.0 | 5000.0 |
| 1044. mb+ch3o=mb2j+ch3oh | 1.10E+11 | 0.0 | 5000.0 |
| 1045. mb+ch3o=mbmj+ch3oh | 3.01E+11 | 0.0 | 4070.0 |
| 1046. mb+ch2oh=mb4j+ch3oh | 1.58E+11 | 0.0 | 7000.0 |
| 1047. mb+ch2oh=mb3j+ch3oh | 1.10E+11 | 0.0 | 5000.0 |
| 1048. mb+ch2oh=mb2j+ch3oh | 3.60E+01 | 3.0 | 10000.0 |
| 1049. mb+ch2oh=mbmj+ch3oh | 1.58E+11 | 0.0 | 7000.0 |
| 1050. mb+ch3o2=mb4j+ch3o2h | 8.40E+12 | 0.0 | 20440.0 |
| 1051. mb+ch3o2=mb3j+ch3o2h | 5.60E+12 | 0.0 | 17690.0 |
| 1052. mb+ch3o2=mb2j+ch3o2h | 6.40E+03 | 2.6 | 12400.0 |
| 1053. mb+ch3o2=mbmj+ch3o2h | 8.40E+12 | 0.0 | 20440.0 |
| 1054. mb+c2h3=mb4j+c2h4 | 5.01E+11 | 0.0 | 18000.0 |
| 1055. mb+c2h3=mb3j+c2h4 | 4.00E+11 | 0.0 | 16800.0 |
| 1056. mb+c2h3=mb2j+c2h4 | 4.00E+11 | 0.0 | 14300.0 |
| 1057. mb+c2h3=mbmj+c2h4 | 5.01E+11 | 0.0 | 18000.0 |
| 1058. mb+c2h5=mb4j+c2h6 | 5.01E+10 | 0.0 | 13400.0 |
| 1059. mb+c2h5=mb3j+c2h6 | 5.00E+10 | 0.0 | 10400.0 |
| 1060. mb+c2h5=mb2j+c2h6 | 2.20E+00 | 3.5 | 4140.0 |
| 1061. mb+c2h5=mbmj+c2h6 | 5.01E+10 | 0.0 | 13400.0 |
| 1062. mb+c3h5-a=mb4j+c3h6 | 1.20E+02 | 3.3 | 19840.0 |
| 1063. mb+c3h5-a=mb3j+c3h6 | 8.00E+01 | 3.3 | 18170.0 |
| 1064. mb+c3h5-a=mb2j+c3h6 | 8.00E+01 | 3.3 | 17170.0 |
| 1065. mb+c3h5-a=mbmj+c3h6 | 1.20E+02 | 3.3 | 19840.0 |
| 1066. mb+mb4oo=mb4ooh+mb4j | 2.80E+12 | 0.0 | 20440.0 |
| 1067. mb+mb4oo=mb4ooh+mb3j | 1.87E+12 | 0.0 | 17690.0 |
| 1068. mb+mb4oo=mb4ooh+mb2j | 2.16E+12 | 0.0 | 14400.0 |
| 1069. mb+mb4oo=mb4ooh+mbmj | 2.80E+12 | 0.0 | 20440.0 |
| 1070. mb+mb3oo=mb3ooh+mb4j | 2.80E+12 | 0.0 | 20440.0 |
| 1071. mb+mb3oo=mb3ooh+mb3j | 1.87E+12 | 0.0 | 17690.0 |
| 1072. mb+mb3oo=mb3ooh+mb2j | 2.16E+12 | 0.0 | 14400.0 |
| 1073. mb+mb3oo=mb3ooh+mbmj | 2.80E+12 | 0.0 | 20440.0 |
| 1074. mb+mb2oo=mb2ooh+mb4j | 2.80E+12 | 0.0 | 20440.0 |
| 1075. mb+mb2oo=mb2ooh+mb3j | 1.87E+12 | 0.0 | 17690.0 |
| 1076. mb+mb2oo=mb2ooh+mb2j | 2.16E+12 | 0.0 | 14400.0 |
| 1077. mb+mb2oo=mb2ooh+mbmj | 2.80E+12 | 0.0 | 20440.0 |
| 1078. mb+mbmoo=mbmooh+mb4j | 2.80E+12 | 0.0 | 20440.0 |
| 1079. mb+mbmoo=mbmooh+mb3j | 1.87E+12 | 0.0 | 17690.0 |
| 1080. mb+mbmoo=mbmooh+mb2j | 2.16E+12 | 0.0 | 14400.0 |
| 1081. mb+mbmoo=mbmooh+mbmj | 2.80E+12 | 0.0 | 20440.0 |
| 1082. mb4j=c2h4+me2j | 5.25E+11 | 0.5 | 26591.0 |
| Reverse Arrhenius coefficients: | 2.41E+02 | 2.9 | 7533.0 |
| 1083. mb3j=c3h6+ch3oco | 4.53E+12 | 0.3 | 34269.0 |
| Reverse Arrhenius coefficients: | 9.55E+01 | 3.0 | 4665.0 |
| 1084. mb2j=mp2d+ch3 | 1.33E+11 | 1.0 | 34882.0 |
| Reverse Arrhenius coefficients: | 7.09E+02 | 2.8 | 5845.0 |
| 1085. mb2j=c2h5chco+ch3o | 1.46E+12 | 0.6 | 53276.0 |
| Reverse Arrhenius coefficients: | 5.58E+01 | 2.8 | 5973.0 |
| 1086. mbmj=ch2o+nc3h7co | 1.23E+13 | 0.4 | 36714.0 |
| Reverse Arrhenius coefficients: | 1.11E+01 | 3.1 | 11198.0 |
| 1087. mb4j=h+mb3d | 3.00E+13 | 0.0 | 38000.0 |
| 1088. mb3j=h+mb3d | 3.00E+13 | 0.0 | 39000.0 |
| 1089. mb3j=h+mb2d | 1.50E+13 | 0.0 | 38000.0 |
| 1090. mb3j=h+mb2d-z | 1.50E+13 | 0.0 | 38000.0 |
| 1091. mb2j=h+mb2d | 1.50E+13 | 0.0 | 45500.0 |
| 1092. mb2j=h+mb2d-z | 1.50E+13 | 0.0 | 45500.0 |
| 1093. mb4j+o2=>mb3d+ho2 | 1.58E+12 | 0.0 | 5000.0 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1094. mb3j+o2=>mb3d+ho2 | 6.90E+11 | 0.0 | 5000.0 |
| 1095. mb4j+ho2=mb3d+h2o2 | 1.20E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 1096. mb3j+ho2=mb3d+h2o2 | 2.41E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 1097. mb3j+ho2=mb2d+h2o2 | 1.20E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 1098. mb3j+ho2=mb2d-z+h2o2 | 1.20E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 1099. mb2j+ho2=mb2d+h2o2 | 1.20E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 1100. mb2j+ho2=mb2d-z+h2o2 | 1.20E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 1101. mb4j=mbmj | 4.35E+06 | 1.0 | 19900.0 |
| 1102. mb3j=mbmj | 2.50E+07 | 1.0 | 14500.0 |
| Reverse Arrhenius coefficients: | 1.70E+07 | 1.0 | 14000.0 |
| 1103. mb2j=mb4j | 8.73E+08 | 1.0 | 39500.0 |
| 1104. mb2j=mbmj | 1.50E+08 | 1.0 | 19800.0 |
| Reverse Arrhenius coefficients: | 1.50E+08 | 1.0 | 20300.0 |
| 1105. mb4oo=mb4ooh3j | 9.90E+07 | 1.0 | 30500.0 |
| 1106. mb4oo=mb4ooh2j | 1.70E+07 | 1.0 | 18000.0 |
| 1107. mb3oo=mb3ooh4j | 1.50E+08 | 1.0 | 33500.0 |
| 1108. mb3oo=mb3ooh2j | 9.90E+07 | 1.0 | 27500.0 |
| 1109. mb2oo=mb2ooh4j | 2.50E+07 | 1.0 | 26000.0 |
| 1110. mb2oo=mb2ooh3j | 9.90E+07 | 1.0 | 30500.0 |
| 1111. mb2oo=mb2oohmj | 4.35E+06 | 1.0 | 26500.0 |
| 1112. mbmoo=mbmooh2j | 2.90E+06 | 1.0 | 19700.0 |
| 1113. mb2ooh3oo=mb3ooh2oo | 7.28E+09 | 0.0 | 12700.0 |
| Reverse Arrhenius coefficients: | 7.28E+09 | 0.0 | 12700.0 |
| 1114. mb3ooh4oo=mb4ooh3oo | 7.28E+09 | 0.0 | 12700.0 |
| Reverse Arrhenius coefficients: | 7.28E+09 | 0.0 | 12700.0 |
| 1115. mb4j+o2=mb4oo | 9.00E+18 | -2.5 | 0.0 |
| 1116. mb3j+o2=mb3oo | 9.50E+18 | -2.5 | 0.0 |
| 1117. mb4ooh3j+o2=mb4ooh3oo | 1.05E+19 | -2.5 | 0.0 |
| 1118. mb4ooh2j+o2=mb4ooh2oo | 1.20E+10 | 0.0 | -2300.0 |
| 1119. mb3ooh4j+o2=mb3ooh4oo | 1.50E+18 | -2.5 | 0.0 |
| 1120. mb3ooh2j+o2=mb3ooh2oo | 1.20E+10 | 0.0 | -2300.0 |
| 1121. mb2ooh4j+o2=mb2ooh4oo | 9.00E+18 | -2.5 | 0.0 |
| 1122. mb2ooh3j+o2=mb2ooh3oo | 9.00E+18 | -2.5 | 0.0 |
| 1123. mb2oohmj+o2=mb2oohmoo | 3.50E+11 | 0.0 | -1700.0 |
| 1124. mbmooh2j+o2=mbmooh2oo | 1.20E+10 | 0.0 | -2300.0 |
| 1125. ho2+mb2j=oh+mb2o | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1126. ho2+mb3j=oh+mb3o | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1127. ho2+mb4j=oh+mb4o | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1128. ho2+mbmj=oh+mbmo | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1129. ch3o2+mb2j=ch3o+mb2o | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1130. ch3o2+mb3j=ch3o+mb3o | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1131. ch3o2+mb4j=ch3o+mb4o | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1132. ch3o2+mbmj=ch3o+mbmo | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1133. mb4oo+mb4j=mb4o+mb4o | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1134. mb3oo+mb4j=mb3o+mb4o | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1135. mb2oo+mb4j=mb2o+mb4o | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1136. mbmoo+mb4j=mbmo+mb4o | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1137. mb4oo+mb3j=mb4o+mb3o | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1138. mb3oo+mb3j=mb3o+mb3o | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1139. mb2oo+mb3j=mb2o+mb3o | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1140. mbmoo+mb3j=mbmo+mb3o | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1141. mb4oo+mb2j=mb4o+mb2o | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1142. mb3oo+mb2j=mb3o+mb2o | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1143. mb2oo+mb2j=mb2o+mb2o | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1144. mbmoo+mb2j=mbmo+mb2o | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1145. mb4oo+mbmj=mb4o+mbmo | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1146. mb3oo+mbmj=mb3o+mbmo | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1147. mb2oo+mbmj=mb2o+mbmo | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1148. mbmoo+mbmj=mbmo+mbmo | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1149. mb4oo+ch3=ch3o+mb4o | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1150. mb3oo+ch3=ch3o+mb3o | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1151. mb2oo+ch3=ch3o+mb2o | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1152. mbmoo+ch3=ch3o+mbmo | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1153. mb4oo+c2h5=ch3ch2o+mb4o | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1154. mb3oo+c2h5=ch3ch2o+mb3o | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1155. mb2oo+c2h5=ch3ch2o+mb2o | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1156. mbmoo+c2h5=ch3ch2o+mbmo | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1157. mb4oo+ho2=mb4ooh+o2 | 1.75E+10 | 0.0 | -3275.0 |
| 1158. mb3oo+ho2=mb3ooh+o2 | 1.75E+10 | 0.0 | -3275.0 |
| 1159. mb2oo+ho2=mb2ooh+o2 | 1.75E+10 | 0.0 | -3275.0 |
| 1160. mbmoo+ho2=mbmooh+o2 | 1.75E+10 | 0.0 | -3275.0 |
| 1161. mb4oo+h2o2=mb4ooh+ho2 | 2.40E+12 | 0.0 | 10000.0 |
| Reverse Arrhenius coefficients: | 2.40E+12 | 0.0 | 10000.0 |
| 1162. mb3oo+h2o2=mb3ooh+ho2 | 2.40E+12 | 0.0 | 10000.0 |
| Reverse Arrhenius coefficients: | 2.40E+12 | 0.0 | 10000.0 |
| 1163. mb2oo+h2o2=mb2ooh+ho2 | 2.40E+12 | 0.0 | 10000.0 |
| Reverse Arrhenius coefficients: | 2.40E+12 | 0.0 | 10000.0 |
| 1164. mbmoo+h2o2=mbmooh+ho2 | 2.40E+12 | 0.0 | 10000.0 |
| Reverse Arrhenius coefficients: | 2.40E+12 | 0.0 | 10000.0 |
| 1165. mb4oo+ch3o2=>mb4o+ch3o+o2 | 1.40E+16 | -1.6 | 1860.0 |
| 1166. mb3oo+ch3o2=>mb3o+ch3o+o2 | 1.40E+16 | -1.6 | 1860.0 |
| 1167. mb2oo+ch3o2=>mb2o+ch3o+o2 | 1.40E+16 | -1.6 | 1860.0 |
| 1168. mbmoo+ch3o2=>mbmo+ch3o+o2 | 1.40E+16 | -1.6 | 1860.0 |
| 1169. mb2oo+mb2oo=>o2+mb2o+mb2o | 1.40E+16 | -1.6 | 1860.0 |
| 1170. mb2oo+mb3oo=>mb2o+mb3o+o2 | 1.40E+16 | -1.6 | 1860.0 |
| 1171. mb2oo+mb4oo=>mb2o+mb4o+o2 | 1.40E+16 | -1.6 | 1860.0 |
| 1172. mb2oo+mbmoo=>mb2o+mbmo+o2 | 1.40E+16 | -1.6 | 1860.0 |
| 1173. mb3oo+mb3oo=>o2+mb3o+mb3o | 1.40E+16 | -1.6 | 1860.0 |
| 1174. mb3oo+mb4oo=>mb3o+mb4o+o2 | 1.40E+16 | -1.6 | 1860.0 |
| 1175. mb3oo+mbmoo=>mb3o+mbmo+o2 | 1.40E+16 | -1.6 | 1860.0 |
| 1176. mb4oo+mb4oo=>o2+mb4o+mb4o | 1.40E+16 | -1.6 | 1860.0 |
| 1177. mb4oo+mbmoo=>mb4o+mbmo+o2 | 1.40E+16 | -1.6 | 1860.0 |
| 1178. mbmoo+mbmoo=>o2+mbmo+mbmo | 1.40E+16 | -1.6 | 1860.0 |
| 1179. mb4ooh=mb4o+oh | 1.50E+16 | 0.0 | 42500.0 |
| 1180. mb3ooh=mb3o+oh | 9.45E+15 | 0.0 | 41600.0 |
| 1181. mb2ooh=mb2o+oh | 5.95E+15 | 0.0 | 42540.0 |
| 1182. mbmooh=mbmo+oh | 1.50E+16 | 0.0 | 42500.0 |
| 1183. ch2o+mp3j=mb4o | 1.50E+11 | 0.0 | 11900.0 |
| 1184. ch3cho+me2j=mb3o | 1.50E+11 | 0.0 | 11900.0 |
| 1185. ch3+mp3*o=mb3o | 1.50E+11 | 0.0 | 11900.0 |
| 1186. c2h5cho+ch3oco=mb2o | 1.50E+11 | 0.0 | 11900.0 |
| 1187. c2h5+me2*o=mb2o | 1.50E+11 | 0.0 | 11900.0 |
| 1188. ch2o+baoj=mbmo | 1.50E+11 | 0.0 | 11900.0 |
| 1189. mbm*o+h=mbmo | 6.63E+09 | 1.1 | 4226.0 |
| 1190. mb4*o+h=mb4o | 6.63E+09 | 1.1 | 4226.0 |
| 1191. mb3d+ho2=mb4ooh3j | 1.50E+11 | 0.0 | 7800.0 |
| 1192. mb2d+ho2=mb3ooh2j | 1.50E+11 | 0.0 | 7800.0 |
| 1193. mb3d+ho2=mb3ooh4j | 1.50E+11 | 0.0 | 7800.0 |
| 1194. mb2d+ho2=mb2ooh3j | 1.50E+11 | 0.0 | 7800.0 |
| 1195. mb2ooh4j=>me2*o+c2h4+oh | 5.92E+19 | -1.9 | 30290.0 |
| 1196. mb4ooh2j=>mp2d+ch2o+oh | 1.02E+20 | -1.6 | 33380.0 |
| 1197. mb4ooh2j=>mbcy4o2+oh | 2.04E+11 | 0.0 | 19500.0 |
| 1198. mb2ooh4j=>mbcy4o2+oh | 4.47E+11 | 0.0 | 21900.0 |
| 1199. mb2oohmj=>mbcy2om+oh | 5.13E+10 | 0.0 | 14800.0 |
| 1200. mbmooh2j=>mbcy2om+oh | 2.57E+10 | 0.0 | 11500.0 |
| 1201. mbcy4o2+h=>mp2d+hco+h2 | 4.80E+08 | 1.5 | 2785.0 |
| 1202. mbcy2om+h=>c2h5chco+hco2+h2 | 4.80E+08 | 1.5 | 2785.0 |
| 1203. mbcy4o2+oh=>mp2d+hco+h2o | 2.40E+06 | 2.0 | -1192.2 |
| 1204. mbcy2om+oh=>c2h5chco+hco2+h2o | 2.40E+06 | 2.0 | -1192.2 |
| 1205. mbcy4o2+ho2=>mp2d+hco+h2o2 | 4.00E+12 | 0.0 | 14398.0 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1206. mbcy2om+ho2=>c2h5chco+hco2+h2o2 | 4.00E+12 | 0.0 | 14398.0 |
| 1207. mb4ooh3oo=>mb3ooh4*o+oh | 9.90E+07 | 1.0 | 35500.0 |
| 1208. mb4ooh2oo=>mb2ooh4*o+oh | 1.70E+07 | 1.0 | 28000.0 |
| 1209. mb3ooh4oo=>mb4ooh3*o+oh | 5.00E+07 | 1.0 | 32500.0 |
| 1210. mb3ooh2oo=>mb2ooh3*o+oh | 5.00E+07 | 1.0 | 32500.0 |
| 1211. mb2ooh4oo=>mb4ooh2*o+oh | 8.60E+06 | 1.0 | 20000.0 |
| 1212. mb2ooh3oo=>mb3ooh2*o+oh | 5.00E+07 | 1.0 | 27500.0 |
| 1213. mb2oohmoo=>mbmooh2*o+oh | 1.50E+06 | 1.0 | 21700.0 |
| 1214. mbmooh2oo=>mb2oohm*o+oh | 2.90E+06 | 1.0 | 28500.0 |
| 1215. mb3ooh4*o=>me2j+chocho+oh | 1.00E+16 | 0.0 | 43000.0 |
| 1216. mb2ooh4*o=>me2*o+ch2cho+oh | 1.00E+16 | 0.0 | 43000.0 |
| 1217. mb4ooh3*o=>ch2o+mp3j*o+oh | 1.00E+16 | 0.0 | 43000.0 |
| 1218. mb2ooh3*o=>ch3co+me2*o+oh | 1.00E+16 | 0.0 | 43000.0 |
| 1219. mb2ooh3*o=>ch3cocho+ch3oco+oh | 1.00E+16 | 0.0 | 43000.0 |
| 1220. mb4ooh2*o=>ch2o+mp3j2*o+oh | 1.00E+16 | 0.0 | 43000.0 |
| 1221. mb3ooh2*o=>mp3*o2*o+ch3+oh | 1.00E+16 | 0.0 | 43000.0 |
| 1222. mbmooh2*o=>ch2o+baoj2*o+oh | 1.00E+16 | 0.0 | 43000.0 |
| 1223. mb2oohm*o=>chooco+c2h5cho+oh | 1.00E+16 | 0.0 | 43000.0 |
| 1224. mb2d=mb3d2j+h | 2.50E+15 | 0.0 | 86640.0 |
| 1225. mb2d=mb2dmj+h | 7.90E+15 | 0.0 | 97970.0 |
| 1226. mb2d-z=>mb3d2j+h | 2.50E+15 | 0.0 | 86640.0 |
| 1227. mb2d-z=>mb2dmj+h | 7.90E+15 | 0.0 | 97970.0 |
| 1228. mb2d=mp2d3j+ch3 | 1.10E+21 | -1.2 | 97720.0 |
| 1229. sc3h5co+ch3o=mb2d | 1.50E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 1230. c3h5-s+ch3oco=mb2d | 8.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 1231. mb2d=baoj2d+ch3 | 3.16E+16 | 0.0 | 83070.0 |
| 1232. sc3h5co+ch3o=mb2d-z | 1.50E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 1233. c3h5-s+ch3oco=mb2d-z | 8.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 1234. mb2d+o2=mb3d2j+ho2 | 4.00E+12 | 0.0 | 40000.0 |
| 1235. mb2d+o2=mb2dmj+ho2 | 2.05E+13 | 0.0 | 44910.0 |
| 1236. mb2d-z+o2=mb3d2j+ho2 | 4.00E+12 | 0.0 | 40000.0 |
| 1237. mb2d-z+o2=mb2dmj+ho2 | 2.05E+13 | 0.0 | 44910.0 |
| 1238. mb3d2j+h=mb3d | 1.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 1239. c2h3+me2j=mb3d | 2.05E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 1240. mb3d=ch3oco+c3h5-a | 7.94E+15 | 0.0 | 70740.0 |
| 1241. mb3d+o2=mb3d2j+ho2 | 4.00E+12 | 0.0 | 37000.0 |
| 1242. mb3d+o2=mb3dmj+ho2 | 2.05E+13 | 0.0 | 44910.0 |
| 1243. mb2d-z=mb2d | 3.62E+12 | 0.0 | 59330.0 |
| 1244. mb2d=ch3oh+c3h4-p+co | 2.00E+06 | 0.0 | 29000.0 |
| 1245. mb2d-z=ch3oh+c3h4-p+co | 2.00E+06 | 0.0 | 29000.0 |
| 1246. mb3d+o=mb3d2j+oh | 6.80E+10 | 0.7 | 1330.0 |
| 1247. mb3d+o=mb3dmj+oh | 9.65E+04 | 2.7 | 3716.0 |
| 1248. mb3d+h=mb3d2j+h2 | 5.00E+04 | 2.5 | -2790.0 |
| 1249. mb3d+h=mb3dmj+h2 | 1.44E+13 | 0.0 | 6095.0 |
| 1250. mb3d+oh=mb3d2j+h2o | 2.60E+06 | 2.0 | -2620.0 |
| 1251. mb3d+oh=mb3dmj+h2o | 7.10E+06 | 1.8 | -596.0 |
| 1252. mb3d+ho2=mb3d2j+h2o2 | 3.20E+04 | 2.6 | 10900.0 |
| 1253. mb3d+ho2=mb3dmj+h2o2 | 9.64E+10 | 0.0 | 12580.0 |
| 1254. mb3d+ch3=mb3dmj+ch4 | 4.52E-01 | 3.6 | 7154.0 |
| 1255. mb3d+ch3o=mb3d2j+ch3oh | 5.60E+11 | 0.0 | -400.0 |
| 1256. mb3d+ch3o=mb3dmj+ch3oh | 1.58E+11 | 0.0 | 7000.0 |
| 1257. mb2d+o=mb3d2j+oh | 8.80E+10 | 0.7 | 3250.0 |
| 1258. mb2d+o=mb2dmj+oh | 9.65E+04 | 2.7 | 3716.0 |
| 1259. mb2d+h=mb3d2j+h2 | 5.40E+04 | 2.5 | -1900.0 |
| 1260. mb2d+h=mb2dmj+h2 | 1.44E+13 | 0.0 | 6095.0 |
| 1261. mb2d+oh=mb3d2j+h2o | 3.00E+06 | 2.0 | -1520.0 |
| 1262. mb2d+oh=mb2dmj+h2o | 7.10E+06 | 1.8 | -596.0 |
| 1263. mb2d+ho2=mb3d2j+h2o2 | 6.40E+03 | 2.6 | 12400.0 |
| 1264. mb2d+ho2=mb2dmj+h2o2 | 9.64E+10 | 0.0 | 12580.0 |
| 1265. mb2d+ch3=mb2dmj+ch4 | 4.52E-01 | 3.6 | 7154.0 |
| 1266. mb2d+ch3o=mb3d2j+ch3oh | 1.88E+12 | 0.0 | 1200.0 |
| 1267. mb2d+ch3o=mb2dmj+ch3oh | 1.58E+11 | 0.0 | 7000.0 |
| 1268. mb2d-z+o=mb3d2j+oh | 1.74E+11 | 0.7 | 5900.0 |
| 1269. mb2d-z+o=mb2dmj+oh | 9.65E+04 | 2.7 | 3716.0 |
| 1270. mb2d-z+h=mb3d2j+h2 | 1.74E+05 | 2.5 | 2510.0 |
| 1271. mb2d-z+h=mb2dmj+h2 | 1.44E+13 | 0.0 | 6095.0 |
| 1272. mb2d-z+oh=mb3d2j+h2o | 3.00E+06 | 2.0 | -298.0 |
| 1273. mb2d-z+oh=mb2dmj+h2o | 7.10E+06 | 1.8 | -596.0 |
| 1274. mb2d-z+ho2=mb3d2j+h2o2 | 9.60E+03 | 2.6 | 13900.0 |
| 1275. mb2d-z+ho2=mb2dmj+h2o2 | 9.64E+10 | 0.0 | 12580.0 |
| 1276. mb2d-z+ch3=mb3d2j+ch4 | 2.22E+00 | 3.5 | 5670.0 |
| 1277. mb2d-z+ch3=mb2dmj+ch4 | 4.52E-01 | 3.6 | 7154.0 |
| 1278. mb2d-z+ch3o=mb3d2j+ch3oh | 1.98E+12 | 0.0 | 4000.0 |
| 1279. mb2d-z+ch3o=mb2dmj+ch3oh | 1.58E+11 | 0.0 | 7000.0 |
| 1280. mb2d+h=mb2d3j+h2 | 8.20E+05 | 2.5 | 12280.0 |
| 1281. mb2d+oh=mb2d3j+h2o | 2.20E+06 | 2.0 | 2780.0 |
| 1282. mb2d+ch3=mb2d3j+ch4 | 1.36E+00 | 3.5 | 12900.0 |
| 1283. mb2d+o=mb2d3j+oh | 1.20E+11 | 0.7 | 8960.0 |
| 1284. mb2d-z+h=mb2d3j+h2 | 8.20E+05 | 2.5 | 12280.0 |
| 1285. mb2d-z+oh=mb2d3j+h2o | 2.20E+06 | 2.0 | 2780.0 |
| 1286. mb2d-z+ch3=mb2d3j+ch4 | 1.36E+00 | 3.5 | 12900.0 |
| 1287. mb2d-z+o=mb2d3j+oh | 1.20E+11 | 0.7 | 8960.0 |
| 1288. mb3d+o=mp3j+hco | 1.00E+11 | 0.0 | -1050.0 |
| 1289. mb2d+o=me2j+ch3co | 1.00E+11 | 0.0 | -1050.0 |
| 1290. mb3d2j=mb3dmj | 1.50E+08 | 1.0 | 27800.0 |
| 1291. mb2d3j=mb2dmj | 1.50E+08 | 1.0 | 14900.0 |
| Reverse Arrhenius coefficients: | 5.00E+07 | 1.0 | 14200.0 |
| 1292. mb3d2j=ch2chchco+ch3o | 2.00E+13 | 0.0 | 40000.0 |
| 1293. mb2dmj=sc3h5co+ch2o | 2.83E+11 | 0.5 | 29999.0 |
| Reverse Arrhenius coefficients: | 3.19E+00 | 2.9 | 7152.0 |
| 1294. mb3dmj=ch2o+ac3h5co | 1.23E+13 | 0.4 | 36714.0 |
| Reverse Arrhenius coefficients: | 1.11E+01 | 3.1 | 11198.0 |
| 1295. mb2d3j=>c3h4-p+ch3oco | 2.00E+13 | 0.0 | 30000.0 |
| 1296. mb2d3j+o2=>ch3co+me2*o | 4.60E+16 | -1.4 | 1010.0 |
| 1297. mb3d2j+ho2=>mb3d2o+oh | 2.25E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 1298. mb3d2j+ho2=>mb2d4o+oh | 2.25E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 1299. mb3d2o=>ch3oco+c2h3cho | 1.70E+14 | 0.0 | 22658.0 |
| 1300. mb3d2o=>me2*o+c2h3 | 1.70E+14 | 0.0 | 22658.0 |
| 1301. mb2d4o=>ch2o+mp2d3j | 3.39E+14 | 0.0 | 22658.0 |
| 1302. co2+c3h5-s=baoj2d | 1.00E+11 | 0.0 | 39360.0 |
| 1303. co2+c2h5co=baoj2*o | 1.00E+11 | 0.0 | 30850.0 |
| 1304. hco+mp3j=mb4*o | 1.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 1305. mb4*o+h=mb4j*o+h2 | 4.00E+13 | 0.0 | 4200.0 |
| 1306. mb4*o+oh=mb4j*o+h2o | 2.69E+10 | 0.8 | -340.0 |
| 1307. mb4*o+o=mb4j*o+oh | 5.00E+12 | 0.0 | 1790.0 |
| 1308. mb4*o+ch3=mb4j*o+ch4 | 1.70E+12 | 0.0 | 8440.0 |
| 1309. mb4*o+ho2=mb4j*o+h2o2 | 2.80E+12 | 0.0 | 13600.0 |
| 1310. mp3j+co=mb4j*o | 1.50E+11 | 0.0 | 3000.0 |
| 1311. mb4j3*o+o2=mb4oo3*o | 9.00E+18 | -2.5 | 0.0 |
| 1312. mb4oo3*o+ho2=mb4ooh3*o+o2 | 2.29E+11 | 0.0 | -1790.0 |
| 1313. mb4ooh3*o=mb4o3*o+oh | 1.50E+16 | 0.0 | 42500.0 |
| 1314. mb4oo3*o+ch3o2=>mb4o2*o+ch3o+o2 | 1.40E+16 | -1.6 | 1860.0 |
| 1315. ch2o+mp3j*o=mb4o3*o | 1.50E+11 | 0.0 | 11900.0 |
| 1316. mb4j2*o+o2=>mb4oo2*o | 9.00E+18 | -2.5 | 0.0 |
| 1317. mb4oo2*o+ho2=>mb4ooh2*o+o2 | 2.29E+11 | 0.0 | -1790.0 |
| 1318. mb4ooh2*o=>mb4o2*o+oh | 1.50E+16 | 0.0 | 42500.0 |
| 1319. mb4oo2*o+ch3o2=>mb4o2*o+ch3o+o2 | 1.40E+16 | -1.6 | 1860.0 |
| 1320. ch2o+mp3j2*o=mb4o2*o | 1.50E+11 | 0.0 | 11900.0 |
| 1321. mp=mp3j+h | 7.90E+15 | 0.0 | 97970.0 |
| 1322. mp2j+h=mp | 1.00E+14 | 0.0 | 0.0 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1323. mp=mpmj+h | 7.90E+15 | 0.0 | 97970.0 |
| 1324. mp=me2j+ch3 | 7.90E+22 | -1.8 | 88630.0 |
| 1325. mp=ch3oco+c2h5 | 1.13E+16 | 0.0 | 81700.0 |
| 1326. c2h5co+ch3o=mp | 1.50E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 1327. mp=paoj+ch3 | 3.16E+16 | 0.0 | 83070.0 |
| 1328. mp+o2=mp3j+ho2 | 2.00E+13 | 0.0 | 50870.0 |
| 1329. mp+o2=mp2j+ho2 | 4.00E+13 | 0.0 | 45200.0 |
| 1330. mp+o2=mpmj+ho2 | 2.05E+13 | 0.0 | 44910.0 |
| 1331. co2+c2h5=paoj | 1.00E+11 | 0.0 | 39360.0 |
| 1332. mp+h=mp3j+h2 | 9.40E+04 | 2.8 | 6280.0 |
| 1333. mp+h=mp2j+h2 | 5.40E+04 | 2.5 | -1900.0 |
| 1334. mp+h=mpmj+h2 | 1.44E+13 | 0.0 | 6095.0 |
| 1335. mp+o=mp3j+oh | 9.65E+04 | 2.7 | 3716.0 |
| 1336. mp+o=mp2j+oh | 8.80E+10 | 0.7 | 3250.0 |
| 1337. mp+o=mpmj+oh | 9.65E+04 | 2.7 | 3716.0 |
| 1338. mp+oh=mp3j+h2o | 5.25E+09 | 1.0 | 1590.0 |
| 1339. mp+oh=mp2j+h2o | 3.00E+06 | 2.0 | -1520.0 |
| 1340. mp+oh=mpmj+h2o | 7.10E+06 | 1.8 | -596.0 |
| 1341. mp+ho2=mp3j+h2o2 | 8.40E+12 | 0.0 | 20440.0 |
| 1342. mp+ho2=mp2j+h2o2 | 6.40E+03 | 2.6 | 12400.0 |
| 1343. mp+ho2=mpmj+h2o2 | 9.64E+10 | 0.0 | 12580.0 |
| 1344. mp+hco=mp3j+ch2o | 1.02E+05 | 2.5 | 18500.0 |
| 1345. mp+hco=mp2j+ch2o | 1.14E+09 | 1.3 | 15500.0 |
| 1346. mp+hco=mpmj+ch2o | 1.02E+05 | 2.5 | 18500.0 |
| 1347. mp+ch3=mp3j+ch4 | 4.52E-01 | 3.6 | 7154.0 |
| 1348. mp+ch3=mp2j+ch4 | 1.00E+11 | 0.0 | 7300.0 |
| 1349. mp+ch3=mpmj+ch4 | 4.52E-01 | 3.6 | 7154.0 |
| 1350. mp+ch3o=mp3j+ch3oh | 1.58E+11 | 0.0 | 7000.0 |
| 1351. mp+ch3o=mp2j+ch3oh | 1.78E+12 | 0.0 | 1200.0 |
| 1352. mp+ch3o=mpmj+ch3oh | 3.01E+11 | 0.0 | 4070.0 |
| 1353. mp+ch2oh=mp3j+ch3oh | 1.58E+11 | 0.0 | 7000.0 |
| 1354. mp+ch2oh=mp2j+ch3oh | 3.60E+01 | 3.0 | 10000.0 |
| 1355. mp+ch2oh=mpmj+ch3oh | 1.58E+11 | 0.0 | 7000.0 |
| 1356. mp+ch3o2=mp3j+ch3o2h | 8.40E+12 | 0.0 | 20440.0 |
| 1357. mp+ch3o2=mp2j+ch3o2h | 6.40E+03 | 2.6 | 12400.0 |
| 1358. mp+ch3o2=mpmj+ch3o2h | 8.40E+12 | 0.0 | 20440.0 |
| 1359. mp+c2h3=mp3j+c2h4 | 5.01E+11 | 0.0 | 18000.0 |
| 1360. mp+c2h3=mp2j+c2h4 | 4.00E+11 | 0.0 | 14300.0 |
| 1361. mp+c2h3=mpmj+c2h4 | 5.01E+11 | 0.0 | 18000.0 |
| 1362. mp+c2h5=mp3j+c2h6 | 5.01E+10 | 0.0 | 13400.0 |
| 1363. mp+c2h5=mp2j+c2h6 | 2.20E+00 | 3.5 | 4140.0 |
| 1364. mp+c2h5=mpmj+c2h6 | 5.01E+10 | 0.0 | 13400.0 |
| 1365. mp+mp3oo=mp3ooh+mp3j | 2.80E+12 | 0.0 | 20440.0 |
| 1366. mp+mp3oo=mp3ooh+mp2j | 2.16E+12 | 0.0 | 14400.0 |
| 1367. mp+mp3oo=mp3ooh+mpmj | 2.80E+12 | 0.0 | 20440.0 |
| 1368. mp+mp2oo=mp2ooh+mp3j | 2.80E+12 | 0.0 | 20440.0 |
| 1369. mp+mp2oo=mp2ooh+mp2j | 2.16E+12 | 0.0 | 14400.0 |
| 1370. mp+mp2oo=mp2ooh+mpmj | 2.80E+12 | 0.0 | 20440.0 |
| 1371. mp+mpmoo=mpmooh+mp3j | 2.80E+12 | 0.0 | 20440.0 |
| 1372. mp+mpmoo=mpmooh+mp2j | 2.16E+12 | 0.0 | 14400.0 |
| 1373. mp+mpmoo=mpmooh+mpmj | 2.80E+12 | 0.0 | 20440.0 |
| 1374. mp3j=c2h4+ch3oco | 3.03E+13 | 0.3 | 34667.0 |
| Reverse Arrhenius coefficients: | 1.66E+02 | 3.1 | 4838.0 |
| 1375. mp2j=ch3chco+ch3o | 1.46E+12 | 0.6 | 53276.0 |
| Reverse Arrhenius coefficients: | 5.58E+01 | 2.8 | 5973.0 |
| 1376. mpmj=ch2o+c2h5co | 1.23E+13 | 0.4 | 36714.0 |
| Reverse Arrhenius coefficients: | 1.11E+01 | 3.1 | 11198.0 |
| 1377. mp2d+h=mp3j | 4.18E+08 | 1.6 | 1697.0 |
| Reverse Arrhenius coefficients: | 1.53E+08 | 1.6 | 38376.0 |
| 1378. mp2j=mp2d+h | 3.00E+13 | 0.0 | 45500.0 |
| 1379. mp3j+o2=>mp2d+ho2 | 2.60E+11 | 0.0 | 2500.0 |
| 1380. mp2j+o2=>mp2d+ho2 | 1.58E+12 | 0.0 | 15200.0 |
| 1381. mp3j+ho2=mp2d+h2o2 | 2.41E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 1382. mp2j+ho2=mp2d+h2o2 | 2.41E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 1383. mp3j=mpmj | 2.50E+07 | 1.0 | 14500.0 |
| Reverse Arrhenius coefficients: | 2.50E+07 | 1.0 | 15500.0 |
| 1384. mp2j=mpmj | 1.50E+08 | 1.0 | 19800.0 |
| Reverse Arrhenius coefficients: | 1.50E+08 | 1.0 | 18300.0 |
| 1385. mp3oo=mp3ooh2j | 9.90E+07 | 1.0 | 27500.0 |
| 1386. mp2oo=mp2ooh3j | 1.50E+08 | 1.0 | 33500.0 |
| 1387. mp2oo=mp2oohmj | 4.35E+06 | 1.0 | 26500.0 |
| 1388. mpmoo=mpmooh2j | 2.90E+06 | 1.0 | 19700.0 |
| 1389. mp3ooh2oo=mp2ooh3oo | 7.28E+09 | 0.0 | 12700.0 |
| Reverse Arrhenius coefficients: | 7.28E+09 | 0.0 | 12700.0 |
| 1390. mp3j+o2=mp3oo | 9.00E+18 | -2.5 | 0.0 |
| 1391. mp2j+o2=mp2oo | 1.20E+10 | 0.0 | -2300.0 |
| 1392. mpmj+o2=mpmoo | 3.50E+11 | 0.0 | -1700.0 |
| 1393. mp3ooh2j+o2=mp3ooh2oo | 1.20E+10 | 0.0 | -2300.0 |
| 1394. mp2ooh3j+o2=mp2ooh3oo | 1.00E+19 | -2.5 | 0.0 |
| 1395. mp2oohmj+o2=mp2oohmoo | 3.50E+11 | 0.0 | -1700.0 |
| 1396. mpmooh2j+o2=mpmooh2oo | 1.20E+10 | 0.0 | -2300.0 |
| 1397. ho2+mp3j=oh+mp3o | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1398. ho2+mp2j=oh+mp2o | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1399. ho2+mpmj=oh+mpmo | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1400. ch3o2+mp3j=ch3o+mp3o | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1401. ch3o2+mp2j=ch3o+mp2o | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1402. ch3o2+mpmj=ch3o+mpmo | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1403. mp3oo+mp3j=mp3o+mp3o | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1404. mp3oo+mp2j=mp3o+mp2o | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1405. mp3oo+mpmj=mp3o+mpmo | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1406. mp2oo+mp2j=mp2o+mp2o | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1407. mp2oo+mpmj=mp2o+mpmo | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1408. mp3oo+ch3=mp3o+ch3o | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1409. mp2oo+ch3=mp2o+ch3o | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1410. mpmoo+ch3=mpmo+ch3o | 7.00E+12 | 0.0 | -1000.0 |
| 1411. mp3oo+ho2=mp3ooh+o2 | 2.29E+11 | 0.0 | -1790.0 |
| 1412. mp2oo+ho2=mp2ooh+o2 | 2.29E+11 | 0.0 | -1790.0 |
| 1413. mpmoo+ho2=mpmooh+o2 | 2.29E+11 | 0.0 | -1790.0 |
| 1414. mp3oo+h2o2=mp3ooh+ho2 | 2.40E+12 | 0.0 | 10000.0 |
| Reverse Arrhenius coefficients: | 2.40E+12 | 0.0 | 10000.0 |
| 1415. mp2oo+h2o2=mp2ooh+ho2 | 2.40E+12 | 0.0 | 10000.0 |
| Reverse Arrhenius coefficients: | 2.40E+12 | 0.0 | 10000.0 |
| 1416. mpmoo+h2o2=mpmooh+ho2 | 2.40E+12 | 0.0 | 10000.0 |
| Reverse Arrhenius coefficients: | 2.40E+12 | 0.0 | 10000.0 |
| 1417. mp3oo+mp3oo=>mp3o+mp3o+o2 | 1.40E+16 | -1.6 | 1860.0 |
| 1418. mp3oo+mp2oo=>mp3o+mp2o+o2 | 1.40E+16 | -1.6 | 1860.0 |
| 1419. mp3oo+mpmoo=>mp3o+mpmo+o2 | 1.40E+16 | -1.6 | 1860.0 |
| 1420. mp2oo+mp2oo=>mp2o+mp2o+o2 | 1.40E+16 | -1.6 | 1860.0 |
| 1421. mp2oo+mpmoo=>mp2o+mpmo+o2 | 1.40E+16 | -1.6 | 1860.0 |
| 1422. mpmoo+mpmoo=>mpmo+mpmo+o2 | 1.40E+16 | -1.6 | 1860.0 |
| 1423. mp3oo+ch3o2=>mp3o+ch3o+o2 | 1.40E+16 | -1.6 | 1860.0 |
| 1424. mp2oo+ch3o2=>mp2o+ch3o+o2 | 1.40E+16 | -1.6 | 1860.0 |
| 1425. mpmoo+ch3o2=>mpmo+ch3o+o2 | 1.40E+16 | -1.6 | 1860.0 |
| 1426. mp3ooh=mp3o+oh | 1.50E+16 | 0.0 | 42500.0 |
| 1427. mp2ooh=mp2o+oh | 5.95E+15 | 0.0 | 42540.0 |
| 1428. mpmooh=mpmo+oh | 1.50E+16 | 0.0 | 42500.0 |
| 1429. ch2o+me2j=mp3o | 1.50E+11 | 0.0 | 11900.0 |
| 1430. ch3cho+ch3oco=mp2o | 1.50E+11 | 0.0 | 11900.0 |
| 1431. ch3+me2*o=mp2o | 1.50E+11 | 0.0 | 11900.0 |
| 1432. ch2o+paoj=mpmo | 1.50E+11 | 0.0 | 11900.0 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1433. mp3*o+h=mp3o | 6.63E+09 | 1.1 | 4226.0 |
| 1434. mpm*o+h=mpmo | 6.63E+09 | 1.1 | 4226.0 |
| 1435. mp2d+ho2=mp3ooh2j | 1.50E+11 | 0.0 | 7800.0 |
| 1436. mp2d+ho2=mp2ooh3j | 1.50E+11 | 0.0 | 7800.0 |
| 1437. mp2oohmj=>mpcy2om+oh | 5.13E+10 | 0.0 | 14800.0 |
| 1438. mpmooh2j=>mpcy2om+oh | 2.57E+10 | 0.0 | 11500.0 |
| 1439. mpcy2om+h=>ch3chco+hco2+h2 | 4.80E+08 | 1.5 | 2785.0 |
| 1440. mpcy2om+oh=>ch3chco+hco2+h2o | 2.40E+06 | 2.0 | -1192.0 |
| 1441. mpcy2om+ho2=>ch3chco+hco2+h2o2 | 4.00E+12 | 0.0 | 14400.0 |
| 1442. mp3ooh2oo=>mp2ooh3*o+oh | 9.90E+07 | 1.0 | 30500.0 |
| 1443. mp2ooh3oo=>mp3ooh2*o+oh | 5.00E+07 | 1.0 | 25500.0 |
| 1444. mp2oohmoo=>mpmooh2*o+oh | 1.50E+06 | 1.0 | 21700.0 |
| 1445. mpmooh2oo=>mp2oohm*o+oh | 2.90E+06 | 1.0 | 28500.0 |
| 1446. mp2ooh3*o=>me2*o+hco+oh | 1.00E+16 | 0.0 | 43000.0 |
| 1447. mp2ooh3*o=>ch3oco+chocho+oh | 1.00E+16 | 0.0 | 43000.0 |
| 1448. mp3ooh2*o=>me2j*o+ch2o+oh | 1.00E+16 | 0.0 | 43000.0 |
| 1449. mpmooh2*o=>paoj2*o+ch2o+oh | 1.00E+16 | 0.0 | 43000.0 |
| 1450. mp2oohm*o=>chooco+ch3cho+oh | 1.00E+16 | 0.0 | 43000.0 |
| 1451. mp2d=mp2dmj+h | 7.90E+15 | 0.0 | 97970.0 |
| 1452. mp2d=mp2d3j+h | 7.59E+14 | 0.0 | 101000.0 |
| 1453. mp2d=c2h3co+ch3o | 2.98E+22 | -1.9 | 90170.0 |
| 1454. mp2d=c2h3co2+ch3 | 3.16E+16 | 0.0 | 83070.0 |
| 1455. c2h3+ch3oco=mp2d | 1.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 1456. mp2d+o2=mp2d3j+ho2 | 1.40E+13 | 0.0 | 60200.0 |
| 1457. mp2d+o2=mp2d2j+ho2 | 7.00E+12 | 0.0 | 60200.0 |
| 1458. mp2d+o2=mp2dmj+ho2 | 2.05E+13 | 0.0 | 44910.0 |
| 1459. mp2d+h=mp2dmj+h2 | 1.44E+13 | 0.0 | 6095.0 |
| 1460. mp2d+o=mp2dmj+oh | 9.65E+04 | 2.7 | 3716.0 |
| 1461. mp2d+oh=mp2dmj+h2o | 7.10E+06 | 1.8 | -596.0 |
| 1462. mp2d+ho2=mp2dmj+h2o2 | 9.64E+10 | 0.0 | 12580.0 |
| 1463. mp2d+ch3=mp2dmj+ch4 | 4.52E-01 | 3.6 | 7154.0 |
| 1464. mp2d+ch3o=mp2dmj+ch3oh | 1.58E+11 | 0.0 | 7000.0 |
| 1465. mp2d+ch3o2=mp2dmj+ch3o2h | 8.40E+12 | 0.0 | 20440.0 |
| 1466. mp2d+c2h3=mp2dmj+c2h4 | 5.01E+11 | 0.0 | 18000.0 |
| 1467. mp2d+c2h5=mp2dmj+c2h6 | 5.01E+10 | 0.0 | 13400.0 |
| 1468. mp2d+h=mp2d3j+h2 | 8.20E+05 | 2.5 | 12280.0 |
| 1469. mp2d+oh=mp2d3j+h2o | 2.20E+06 | 2.0 | 2780.0 |
| 1470. mp2d+ch3=mp2d3j+ch4 | 1.36E+00 | 3.5 | 12900.0 |
| 1471. mp2d+o=mp2d3j+oh | 1.20E+11 | 0.7 | 8960.0 |
| 1472. mp2d+h=mp2d2j+h2 | 4.10E+05 | 2.5 | 9790.0 |
| 1473. mp2d+oh=mp2d2j+h2o | 1.10E+06 | 2.0 | 1450.0 |
| 1474. mp2d+ch3=mp2d2j+ch4 | 9.80E-01 | 3.5 | 11700.0 |
| 1475. mp2d+o=mp2d2j+oh | 6.00E+10 | 0.7 | 7630.0 |
| 1476. mp2d3j=c2h2+ch3oco | 2.00E+13 | 0.0 | 45000.0 |
| 1477. mp2d2j=ch2cco+ch3o | 5.03E+12 | 0.5 | 48254.0 |
| Reverse Arrhenius coefficients: | 1.85E+02 | 2.8 | 3330.0 |
| 1478. mp2dmj=c2h3co+ch2o | 2.83E+11 | 0.5 | 29999.0 |
| Reverse Arrhenius coefficients: | 3.19E+00 | 2.9 | 7152.0 |
| 1479. mib3j=c3h6+ch3oco | 2.00E+13 | 0.0 | 24000.0 |
| 1480. mp2d3j=mp2dmj | 2.50E+07 | 1.0 | 14900.0 |
| 1481. mp2d2j=mp2dmj | 1.50E+08 | 1.0 | 19800.0 |
| 1482. mp2d2j=mp2d3j | 3.12E+13 | 0.2 | 42140.0 |
| 1483. mp2d+ch3=mib3j | 1.58E+11 | 0.0 | 4970.0 |
| 1484. c2h3co2=>c2h3+co2 | 2.20E+11 | 0.3 | 4580.0 |
| 1485. mp2d3j+o2=hco+me2*o | 4.60E+16 | -1.4 | 1010.0 |
| 1486. mp2d+o=me2j+hco | 1.58E+07 | 1.8 | -1216.0 |
| 1487. mp2d+o=ch3oco+ch2cho | 5.01E+07 | 1.8 | 76.0 |
| 1488. ch2cho+ch3oco=mp3*o | 1.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 1489. mp3*o+h=mp3j*o+h2 | 4.00E+13 | 0.0 | 4200.0 |
| 1490. mp3*o+oh=mp3j*o+h2o | 2.69E+10 | 0.8 | -340.0 |
| 1491. mp3*o+o=mp3j*o+oh | 5.00E+12 | 0.0 | 1790.0 |
| 1492. mp3*o+ch3=mp3j*o+ch4 | 1.70E+12 | 0.0 | 8440.0 |
| 1493. mp3*o+ho2=mp3j*o+h2o2 | 2.80E+12 | 0.0 | 13600.0 |
| 1494. mp3j*o=>me2j+co | 1.83E+15 | -0.7 | 12910.0 |
| 1495. ch2co+ch3oco=mp3j*o | 1.00E+11 | 0.0 | 7600.0 |
| 1496. ch2co+ch3oco=mp3j2*o | 1.00E+11 | 0.0 | 9200.0 |
| 1497. mp3j2*o+o2=>mp3oo2*o | 9.00E+18 | -2.5 | 0.0 |
| 1498. mp3oo2*o+ho2=>mp3ooh2*o+o2 | 2.29E+11 | 0.0 | -1790.0 |
| 1499. mp3ooh2*o=>mp3o2*o+oh | 1.50E+16 | 0.0 | 42500.0 |
| 1500. mp3oo2*o+ch3o2=>mp3o2*o+ch3o+o2 | 1.40E+16 | -1.6 | 1860.0 |
| 1501. ch2o+me2j*o=mp3o2*o | 1.50E+11 | 0.0 | 11900.0 |
| 1502. co2+ch3co=paoj2*o | 1.00E+11 | 0.0 | 30850.0 |
| 1503. mp3*o2*o+o2=mp3j*o2*o+ho2 | 2.00E+13 | 0.5 | 42200.0 |
| 1504. mp3*o2*o+oh=mp3j*o2*o+h2o | 2.69E+10 | 0.8 | -340.0 |
| 1505. mp3*o2*o+h=mp3j*o2*o+h2 | 4.00E+13 | 0.0 | 4200.0 |
| 1506. mp3*o2*o+o=mp3j*o2*o+oh | 5.00E+12 | 0.0 | 1790.0 |
| 1507. mp3*o2*o+ho2=mp3j*o2*o+h2o2 | 2.80E+12 | 0.0 | 13600.0 |
| 1508. mp3*o2*o+ch3o=mp3j*o2*o+ch3oh | 1.15E+11 | 0.0 | 1280.0 |
| 1509. mp3*o2*o+ch3o2=mp3j*o2*o+ch3o2h | 1.00E+12 | 0.0 | 9500.0 |
| 1510. mp3j*o2*o=>me2j*o+co | 1.83E+15 | -0.7 | 12910.0 |
| 1511. me2j+h=me | 1.00E+14 | 0.0 | 0.0 |
| 1512. me=memj+h | 7.90E+15 | 0.0 | 97970.0 |
| 1513. me=ch3oco+ch3 | 1.13E+16 | 0.0 | 77700.0 |
| 1514. ch3co+ch3o=me | 1.50E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 1515. me=eaoj+ch3 | 4.50E+16 | 0.0 | 88600.0 |
| 1516. me=ch2co+ch3oh | 3.80E+10 | 0.0 | 55030.0 |
| 1517. me+o2=me2j+ho2 | 2.00E+12 | 0.0 | 50500.0 |
| 1518. me+o2=memj+ho2 | 2.05E+13 | 0.0 | 44910.0 |
| 1519. eaoj=>co2+ch3 | 5.00E+14 | 0.0 | 0.0 |
| 1520. me+h=me2j+h2 | 2.85E+07 | 2.0 | 7700.0 |
| 1521. me+h=memj+h2 | 1.44E+13 | 0.0 | 6095.0 |
| 1522. me+o=me2j+oh | 5.10E+13 | 0.0 | 7850.0 |
| 1523. me+o=memj+oh | 9.65E+04 | 2.7 | 3716.0 |
| 1524. me+oh=me2j+h2o | 2.67E+06 | 2.0 | 450.0 |
| 1525. me+oh=memj+h2o | 7.10E+06 | 1.8 | -596.0 |
| 1526. me+ho2=me2j+h2o2 | 6.00E+11 | 0.0 | 17000.0 |
| 1527. me+ho2=memj+h2o2 | 9.64E+10 | 0.0 | 12580.0 |
| 1528. me+ch3=me2j+ch4 | 3.00E-01 | 4.0 | 8200.0 |
| 1529. me+ch3=memj+ch4 | 4.52E-01 | 3.6 | 7154.0 |
| 1530. me+ch3o=me2j+ch3oh | 1.62E+11 | 0.0 | 7300.0 |
| 1531. me+ch3o=memj+ch3oh | 3.01E+11 | 0.0 | 4070.0 |
| 1532. me+hco=me2j+ch2o | 1.02E+05 | 2.5 | 18500.0 |
| 1533. me+hco=memj+ch2o | 1.02E+05 | 2.5 | 18500.0 |
| 1534. me+ch2oh=me2j+ch3oh | 9.90E+01 | 3.0 | 14000.0 |
| 1535. me+ch2oh=memj+ch3oh | 1.58E+11 | 0.0 | 7000.0 |
| 1536. me+c2h3=me2j+c2h4 | 1.20E+02 | 3.3 | 19840.0 |
| 1537. me+c2h3=memj+c2h4 | 5.01E+11 | 0.0 | 18000.0 |
| 1538. me+c2h5=me2j+c2h6 | 3.00E+11 | 0.0 | 13500.0 |
| 1539. me+c2h5=memj+c2h6 | 5.01E+10 | 0.0 | 13400.0 |
| 1540. me2j=ch2co+ch3o | 1.28E+12 | 0.7 | 49255.0 |
| Reverse Arrhenius coefficients: | 1.06E+02 | 2.8 | 7922.0 |
| 1541. memj=ch2o+ch3co | 1.23E+13 | 0.4 | 36714.0 |
| Reverse Arrhenius coefficients: | 1.11E+01 | 3.1 | 11198.0 |
| 1542. me2j=memj | 8.62E+08 | 1.0 | 22500.0 |
| Reverse Arrhenius coefficients: | 8.62E+08 | 1.0 | 15500.0 |
| 1543. me2oo=me2oohmj | 4.35E+06 | 1.0 | 26500.0 |
| 1544. memoo=memooh2j | 2.90E+06 | 1.0 | 19700.0 |
| 1545. me2j+o2=me2oo | 1.20E+10 | 0.0 | -2300.0 |
| 1546. memj+o2=memoo | 3.50E+11 | 0.0 | -1700.0 |
| 1547. me2oohmj+o2=me2oohmoo | 3.50E+11 | 0.0 | -1700.0 |

```
1548. memooh2j+o2=memooh2oo                          1.20E+10    0.0    -2300.0
1549. ho2+me2j=oh+me2o                               7.00E+12    0.0    -1000.0
1550. ho2+memj=oh+memo                               7.00E+12    0.0    -1000.0
1551. ch3o2+me2j=ch3o+me2o                           7.00E+12    0.0    -1000.0
1552. ch3o2+memj=ch3o+memo                           7.00E+12    0.0    -1000.0
1553. me2oo+me2j=me2o+me2o                           7.00E+12    0.0    -1000.0
1554. me2oo+memj=me2o+memo                           7.00E+12    0.0    -1000.0
1555. memoo+memj=memo+memo                           7.00E+12    0.0    -1000.0
1556. me2oo+ch3=me2o+ch3o                            7.00E+12    0.0    -1000.0
1557. memoo+ch3=memo+ch3o                            7.00E+12    0.0    -1000.0
1558. me2oo+ho2=me2ooh+o2                            2.29E+11    0.0    -1790.0
1559. memoo+ho2=memooh+o2                            2.29E+11    0.0    -1790.0
1560. me2oo+h2o2=me2ooh+ho2                          2.40E+12    0.0    10000.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               2.40E+12    0.0    10000.0
1561. memoo+h2o2=memooh+ho2                          2.40E+12    0.0    10000.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               2.40E+12    0.0    10000.0
1562. me2oo+me2oo=>me2o+me2o+o2                      1.40E+16   -1.6     1860.0
1563. me2oo+memoo=>me2o+memo+o2                      1.40E+16   -1.6     1860.0
1564. memoo+memoo=>memo+memo+o2                      1.40E+16   -1.6     1860.0
1565. me2oo+ch3o2=>me2o+ch3o+o2                      1.40E+16   -1.6     1860.0
1566. memoo+ch3o2=>memo+ch3o+o2                      1.40E+16   -1.6     1860.0
1567. me2ooh=me2o+oh                                 1.50E+16    0.0    42500.0
1568. memooh=memo+oh                                 1.50E+16    0.0    42500.0
1569. ch2o+ch3oco=me2o                               1.50E+11    0.0    11900.0
1570. ch2o+eaoj=memo                                 1.50E+11    0.0    11900.0
1571. me2*o+h=me2o                                   6.63E+09    1.1     4226.0
1572. mem*o+h=memo                                   6.63E+09    1.1     4226.0
1573. me2oohmj=>mecy2om+oh                           5.13E+10    0.0    14800.0
1574. memooh2j=>mecy2om+oh                           5.13E+10    0.0    14800.0
1575. mecy2om+h=>ch2co+hco2+h2                       4.80E+08    1.5     2785.0
1576. mecy2om+oh=>ch2co+hco2+h2o                     2.40E+06    2.0    -1192.0
1577. mecy2om+ho2=>ch2co+hco2+h2o2                   4.00E+12    0.0    14400.0
1578. me2oohmoo=>memooh2*o+oh                        1.50E+06    1.0    21700.0
1579. memooh2oo=>me2oohm*o+oh                        2.90E+06    1.0    28500.0
1580. memooh2*o=>eaoj2*o+ch2o+oh                     1.00E+16    0.0    43000.0
1581. me2oohm*o=>chooco+ch2o+oh                      1.00E+16    0.0    43000.0
1582. me2*o=ch3oh+co+co                              1.00E+09    0.0    40000.0
1583. hco+ch3oco=me2*o                               1.00E+13    0.0        0.0
1584. me2*o+o2=me2j*o+ho2                            3.00E+13    0.0    39100.0
1585. me2*o+h=me2j*o+h2                              4.00E+13    0.0     4200.0
1586. me2*o+oh=me2j*o+h2o                            2.69E+10    0.8     -340.0
1587. me2*o+o=me2j*o+oh                              5.00E+12    0.0     1790.0
1588. me2*o+ho2=me2j*o+h2o2                          2.80E+12    0.0    13600.0
1589. me2*o+ch3=me2j*o+ch4                           1.70E+12    0.0     8440.0
1590. me2j*o=ch3oco+co                               1.83E+15   -0.7    25910.0
1591. mem*o+o2=memj*o+ho2                            2.00E+13    0.5    42200.0
1592. mem*o+h=memj*o+h2                              4.00E+13    0.0     4200.0
1593. mem*o+oh=memj*o+h2o                            2.69E+10    0.8     -340.0
1594. mem*o+o=memj*o+oh                              5.00E+12    0.0     1790.0
1595. mem*o+ho2=memj*o+h2o2                          2.80E+12    0.0    13600.0
1596. mem*o+ch3=memj*o+ch4                           1.70E+12    0.0     8440.0
1597. memj*o=eaoj+co                                 1.83E+15   -0.7    12910.0
1598. co2+hco=eaoj2*o                                1.00E+11    0.0    30850.0
1599. ch3ocho(+m)=ch2ocho+h(+m)                      2.69E+16   -0.1    98940.0
      Low pressure limit:  0.23400E+41 -0.63300E+01  0.10310E+06
      TROE centering:      0.77300E+00  0.69300E+03  0.53330E+04  0.10000E-09
1600. ch3oco+h=ch3ocho                               1.00E+14    0.0        0.0
1601. ch3ocho=hco2+ch3                               3.21E+17   -0.5    79970.0
1602. hco+ch3o+m=ch3ocho+m                           1.50E+13    0.0        0.0
1603. ch3ocho+o2=ch2ocho+ho2                         3.00E+13    0.0    52000.0
1604. ch3ocho+o2=ch3oco+ho2                          2.00E+13    0.0    49700.0
1605. ch3ocho(+m)=ch3oh+co(+m)                       7.49E+14    0.0    68710.0
      Low pressure limit:  0.40500E+16  0.00000E+00  0.52980E+05
1606. ch3ocho(+m)=ch4+co2(+m)                        4.46E+13    0.0    68240.0
      Low pressure limit:  0.16900E+16  0.00000E+00  0.51110E+05
1607. ch3ocho+o=ch2ocho+oh                           9.80E+05    2.4     4750.0
1608. ch3ocho+o=ch3oco+oh                            5.51E+05    2.5     2830.0
1609. ch3ocho+h=ch2ocho+h2                           1.42E+07    2.0     8880.0
1610. ch3ocho+h=ch3oco+h2                            2.72E+07    1.9     7880.0
1611. ch3ocho+oh=ch2ocho+h2o                         2.13E+06    2.0     1460.0
1612. ch3ocho+oh=ch3oco+h2o                          1.61E+06    1.9       30.0
1613. ch3ocho+ho2=ch2ocho+h2o2                       9.64E+10    0.0    12580.0
1614. ch3ocho+ho2=ch3oco+h2o2                        9.64E+03    2.6    13910.0
1615. ch3ocho+ch3=ch2ocho+ch4                        1.39E+01    3.4    11520.0
1616. ch3ocho+ch3=ch3oco+ch4                         6.56E+01    3.3    10010.0
1617. ch3ocho+ch3o=ch2ocho+ch3oh                     3.01E+11    0.0     4070.0
1618. ch3ocho+ch3o=ch3oco+ch3oh                      1.62E+12    0.0     8190.0
1619. ch3ocho+hco=ch2ocho+ch2o                       1.02E+05    2.5    18430.0
1620. ch3ocho+hco=ch3oco+ch2o                        5.40E+06    1.9    17010.0
1621. ch3ocho+ch3o2=ch2ocho+ch3o2h                   2.38E+04    2.5    16490.0
1622. ch3ocho+ch3o2=ch3oco+ch3o2h                    4.82E+03    2.6    13910.0
1623. ch2ocho=ch3oco                                 2.62E+11    0.0    38180.0
1624. ch3oco=ch3+co2                                 4.84E+10    1.1    15887.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               3.57E+04    2.5    37247.0
1625. ch3oco=ch3o+co                                 8.02E+11    0.7    21123.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               1.35E+04    2.3     7883.0
1626. ch2ocho=ch2o+hco                               1.64E+22   -2.3    31950.0
1627. ch3+oh=ch2oh+h                                 1.99E+19   -1.7    11157.0
1628. ch3+oh=ch3o+h                                  9.95E+14   -0.8    16872.0
1629. ch3+oh=ch2(s)+h2o                              6.37E+18   -1.7    11141.0
1630. ch3+oh=ch2o+h2                                 7.39E+14   -1.1    14551.0
1631. c2h3+o2=>h+co+ch2o                             2.22E+16   -1.4      784.7
      Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          2.22E+16   -1.4      784.7
      Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          2.22E+16   -1.4      784.7
      Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          5.06E+16   -1.5     1068.1
      Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          1.11E+16   -1.2     1941.9
1632. c2h3+o2<=>hco+ch2o                             4.05E+17   -1.9     1166.5
      Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          4.05E+17   -1.9     1166.5
      Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          4.05E+17   -1.9     1166.5
      Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          9.94E+17   -2.0     1438.5
      Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          2.00E+17   -1.7     2287.9
1633. c2h3+o2<=>ch2cho+o                             3.80E+11    0.2       48.5
      Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          3.80E+11    0.2       48.5
      Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          3.80E+11    0.2       48.5
      Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          1.11E+12    0.1      523.4
      Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          4.90E+11    0.2     1550.8
1634. c2h3+o2<=>c2h2+ho2                             1.34E+06    1.6     -384.8
1635. ch2cho+o2<=>ch2co+ho2                          7.05E+07    1.6    25290.0
1636. ch2cho+o2=>ch2o+co+oh                          8.95E+13   -0.6    10120.0
1637. c3h4-p+h=c2h2+ch3                              1.72E+14    0.0     7134.0
1638. c3h4-a+h=c2h2+ch3                              1.68E+16   -0.6    14754.0
      Declared duplicate reaction...
1639. c3h4-a+h=c2h2+ch3                              3.31E+08    1.1     8886.0
      Declared duplicate reaction...
1640. c2h2+ch3=c3h5-s                                6.02E+43   -9.7    20561.0
      Declared duplicate reaction...
1641. c2h2+ch3=c3h5-s                                3.03E+32   -7.0    12357.0
      Declared duplicate reaction...
1642. c3h4-a=c3h4-p                                  4.79E+48  -10.0    88685.0
1643. c3h4-a+h=c3h5-t                                7.95E+51  -11.8    18286.0
```

```
      Declared duplicate reaction...
1644. c3h4-a+h=c3h5-t                          2.59E+35  -7.6    7147.0
      Declared duplicate reaction...
1645. c3h4-a+h=c3h5-a                          3.75E+48 -10.3   22511.0
      Declared duplicate reaction...
1646. c3h4-a+h=c3h5-a                          2.29E+26  -4.3    6163.0
      Declared duplicate reaction...
1647. c3h4-a+h=c3h4-p+h                        2.35E+25  -3.2   13165.0
      Declared duplicate reaction...
1648. c3h4-a+h=c3h4-p+h                        1.74E+07   2.0    4521.0
      Declared duplicate reaction...
1649. c3h4-p+h=c3h5-t                          9.51E+51 -11.7   18331.0
      Declared duplicate reaction...
1650. c3h4-p+h=c3h5-t                          6.81E+34  -7.3    6722.0
      Declared duplicate reaction...
1651. c3h4-p+h=c3h5-s                          3.88E+50 -11.9   16915.0
      Declared duplicate reaction...
1652. c3h4-p+h=c3h5-s                          4.33E+40  -9.6    9401.0
      Declared duplicate reaction...
1653. c3h5-a+c3h5-a=c3h4-a+c3h6                4.07E+28  -5.5    7410.0
1654. c3h5-a+o2=c3h5-aoo                       2.43E+39  -9.0    8620.0
1655. c3h5-a+o2=c2h3cho+oh                     3.36E+05   1.8   19190.0
1656. c3h5-a+o2=c3h4-a+ho2                     2.06E+04   2.2   17590.0
1657. c3h5-a+o2=ch2cho+ch2o                    3.08E+09   0.4   16910.0
1658. c3h5-a+o2=>c2h2+ch2o+oh                  9.71E+20  -2.7   24980.0
1659. c3h6+h=c2h4+ch3                          3.30E+24  -3.0   15610.0
1660. c3h6+oh=c3h61oh                          5.03E+53 -12.2   22976.0
      Declared duplicate reaction...
1661. c3h6+oh=c3h61oh                          4.28E+41  -9.3    8921.0
      Declared duplicate reaction...
1662. c3h6+oh=c3h62oh                          5.03E+53 -12.2   22976.0
      Declared duplicate reaction...
1663. c3h6+oh=c3h62oh                          4.28E+41  -9.3    8921.0
      Declared duplicate reaction...
1664. c3h6+oh=c3h5oh+h                         1.25E+23  -2.7   20993.0
      Declared duplicate reaction...
1665. c3h6+oh=c3h5oh+h                         3.66E+05   2.1   10410.0
      Declared duplicate reaction...
1666. c3h6+oh=c2h3oh+ch3                       2.27E-02   4.0    1952.0
      Declared duplicate reaction...
1667. c3h6+oh=c2h3oh+ch3                       2.42E+19  -1.7   13107.0
      Declared duplicate reaction...
1668. c3h6+oh=c2h5cho+h                        4.51E+19  -1.9   15763.0
      Declared duplicate reaction...
1669. c3h6+oh=c2h5cho+h                        3.40E-02   3.9    4390.0
      Declared duplicate reaction...
1670. c3h6+oh=ch3coch3+h                       1.47E-05   4.8    2168.0
      Declared duplicate reaction...
1671. c3h6+oh=ch3coch3+h                       2.64E+15  -0.8   12728.0
      Declared duplicate reaction...
1672. c3h6+oh=ch3cho+ch3                       5.13E+18  -2.1   12359.0
      Declared duplicate reaction...
1673. c3h6+oh=ch3cho+ch3                       7.59E-06   4.5    -680.0
      Declared duplicate reaction...
1674. c2h3+c2h2=c4h4+h                         4.90E+16  -1.1   11800.0
1675. nc4h5=c2h3+c2h2                          1.00E+14   0.0   43920.0
1676. c2h3+c2h2=ic4h5                          5.10E+53 -12.6   28800.0
1677. c2h3+c2h3=ic4h5+h                        1.20E+22  -2.4   13654.0
1678. c2h3+c2h3=nc4h5+h                        2.40E+20  -2.0   15361.0
1679. c4h6=ic4h5+h                             5.70E+36  -6.3  112353.0
1680. c4h6=nc4h5+h                             5.30E+44  -8.6  123608.0
1681. c4h4+h=nc4h5                             6.20E+45 -10.1   15800.0
1682. c4h4+h=ic4h5                             1.50E+48 -10.6   18800.0
1683. nc4h3+h=c2h2+h2cc                        6.30E+25  -3.3   10014.0
1684. ic4h3+h=c2h2+h2cc                        2.80E+23  -2.5   10780.0
1685. ic4h3+h=c4h4                             3.40E+43  -9.0   12120.0
1686. nc4h3+h=c4h4                             2.00E+47 -10.3   13070.0
1687. nc4h3=ic4h3                              4.10E+43  -9.5   53000.0
1688. nc4h3+h=ic4h3+h                          2.50E+20  -1.7   10800.0
1689. c2h4+c2h3<=>c4h714                       7.93E+38  -8.5   14220.0
      Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)    1.23E+35  -7.8    9930.0
      Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)    7.93E+38  -8.5   14220.0
      Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)    2.99E+36  -7.4   15480.0
      Rate coefficients at P=1.00E+03(atm)    1.21E+05   2.3    3680.0
1690. c4h714<=>c4h6+h                          2.48E+53 -12.3   52000.0
      Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)    2.48E+53 -12.3   52000.0
      Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)    1.85E+48 -10.5   51770.0
1691. h+o2<=>o+oh                              1.04E+14   0.0   15286.0
1692. o+h2<=>h+oh                              5.08E+04   2.7    6292.0
1693. oh+h2<=>h+h2o                            4.38E+13   0.0    6990.0
1694. o+h2o<=>oh+oh                            2.97E+06   2.0   13400.0
1695. h2+M<=>h+h+M                             4.58E+19  -1.4  104400.0
      h2            Enhanced by    2.500E+00
      h2o           Enhanced by    1.200E+01
      co            Enhanced by    1.900E+00
      co2           Enhanced by    3.800E+00
      he            Enhanced by    8.300E-01
1696. o+o+M<=>o2+M                             6.16E+15  -0.5       0.0
      h2            Enhanced by    2.500E+00
      h2o           Enhanced by    1.200E+01
      ar            Enhanced by    8.300E-01
      co            Enhanced by    1.900E+00
      co2           Enhanced by    3.800E+00
      he            Enhanced by    8.300E-01
1697. o+h+M<=>oh+M                             4.71E+18  -1.0       0.0
      h2            Enhanced by    2.500E+00
      h2o           Enhanced by    1.200E+01
      ar            Enhanced by    7.500E-01
      co            Enhanced by    1.500E+00
      co2           Enhanced by    2.000E+00
      he            Enhanced by    7.500E-01
1698. h+oh+M<=>h2o+M                           3.50E+22  -2.0       0.0
      h2            Enhanced by    7.300E-01
      h2o           Enhanced by    3.650E+00
      ar            Enhanced by    3.800E-01
1699. h+o2(+M)<=>ho2(+M)                       4.65E+12   0.4       0.0
      Low pressure limit:  0.17370E+20 -0.12300E+01  0.00000E+00
      TROE centering:      0.67000E+00  0.10000E-29  0.10000E+31  0.10000E+31
      h2            Enhanced by    1.300E+00
      co            Enhanced by    1.900E+00
      co2           Enhanced by    3.800E+00
      h2o           Enhanced by    1.000E+01
      ar            Enhanced by    0.000E+00
      he            Enhanced by    0.000E+00
1700. h+o2(+ar)<=>ho2(+ar)                     4.65E+12   0.4       0.0
      Low pressure limit:  0.68100E+19 -0.12000E+01  0.00000E+00
      TROE centering:      0.70000E+00  0.10000E-29  0.10000E+31  0.10000E+31
1701. h+o2(+he)<=>ho2(+he)                     4.65E+12   0.4       0.0
      Low pressure limit:  0.91920E+19 -0.12000E+01  0.00000E+00
      TROE centering:      0.59000E+00  0.10000E-29  0.10000E+31  0.10000E+31
```

```
1702. ho2+h<=>oh+oh                                   7.08E+13    0.0      295.0
1703. h2+o2<=>h+ho2                                   5.18E+05    2.4    53502.0
1704. ho2+o<=>oh+o2                                   3.25E+13    0.0        0.0
1705. ho2+oh<=>h2o+o2                                 1.93E+20   -2.5      584.0
      Declared duplicate reaction...
1706. ho2+oh<=>h2o+o2                                 1.21E+09    1.2    -1307.0
      Declared duplicate reaction...
1707. ho2+ho2<=>h2o2+o2                               1.30E+11    0.0    -1630.0
      Declared duplicate reaction...
1708. ho2+ho2<=>h2o2+o2                               3.66E+14    0.0    12000.0
      Declared duplicate reaction...
1709. h2o2(+h2o)<=>oh+oh(+h2o)                        2.00E+12    0.9    48749.0
      Low pressure limit:  0.18660E+26 -0.23000E+01  0.48749E+05
      TROE centering:      0.51000E+00  0.10000E-29  0.10000E+31
1710. h2o2(+he)<=>oh+oh(+he)                          2.00E+12    0.9    48749.0
      Low pressure limit:  0.16090E+25 -0.23000E+01  0.48749E+05
      TROE centering:      0.37000E+00  0.10000E-29  0.10000E+31
1711. h2o2(+M)<=>oh+oh(+M)                            2.00E+12    0.9    48749.0
      Low pressure limit:  0.36580E+25 -0.23000E+01  0.48749E+05
      TROE centering:      0.43000E+00  0.10000E-29  0.10000E+31
      h2o             Enhanced by    0.000E+00
      co2             Enhanced by    1.060E+00
      n2              Enhanced by    1.000E+00
      o2              Enhanced by    7.900E-01
      h2o2            Enhanced by    7.700E+00
      he              Enhanced by    0.000E+00
      ar              Enhanced by    6.800E-01
      h2              Enhanced by    3.700E+00
      co              Enhanced by    2.800E+00
1712. h2o2+h<=>h2o+oh                                 2.41E+13    0.0     3970.0
1713. h2o2+h<=>h2+ho2                                 2.15E+10    1.0     6000.0
1714. h2o2+o<=>oh+ho2                                 9.55E+06    2.0     3970.0
1715. h2o2+oh<=>h2o+ho2                               1.74E+12    0.0      318.0
      Declared duplicate reaction...
1716. h2o2+oh<=>h2o+ho2                               7.59E+13    0.0     7269.0
      Declared duplicate reaction...
1717. co+ho2=co2+oh                                   1.15E+05    2.3    17550.0
1718. co+o+m=co2+m                                    2.83E+13    0.0    -4540.0
      h2o             Enhanced by    1.625E+01
      h2              Enhanced by    2.500E+00
      co              Enhanced by    1.875E+00
      co2             Enhanced by    3.750E+00
      ch4             Enhanced by    1.625E+01
      c2h6            Enhanced by    1.625E+01
      ar              Enhanced by    7.500E-01
1719. co+o2=co2+o                                     2.53E+12    0.0    47700.0
1720. co+oh=co2+h                                     7.05E+04    2.1     -276.2
      Declared duplicate reaction...
1721. co+oh=co2+h                                     5.76E+12   -0.7      331.8
      Declared duplicate reaction...
1722. hco+m=h+co+m                                    1.85E+17   -1.0    17090.0
      h2o             Enhanced by    1.625E+01
      h2              Enhanced by    1.900E+00
      co              Enhanced by    1.875E+00
      co2             Enhanced by    3.750E+00
      ch4             Enhanced by    1.625E+01
      c2h6            Enhanced by    1.625E+01
      ar              Enhanced by    1.000E+00
      he              Enhanced by    1.250E+00
1723. hco+oh=co+h2o                                   1.00E+14    0.0        0.0
1724. hco+o=co+oh                                     3.00E+13    0.0        0.0
1725. hco+o=co2+h                                     3.00E+13    0.0        0.0
1726. hco+h=co+h2                                     7.22E+13    0.0        0.0
1727. hco+o2=co+ho2                                   7.58E+12    0.0      410.0
1728. hco+ho2=co2+oh+h                                3.00E+13    0.0        0.0
1729. hco+hco=ch2o+co                                 1.81E+13    0.0        0.0
1730. hco+hco=h2+co+co                                3.00E+12    0.0        0.0
1731. ch2o+M=hco+h+M                                  3.30E+39   -6.3   100000.0
      co              Enhanced by    1.500E+00
      ch2o            Enhanced by    3.000E+00
      h2              Enhanced by    2.000E+00
      h2o             Enhanced by    1.200E+01
1732. ch2o+M=co+h2+M                                  3.10E+45   -8.0    97600.0
      co              Enhanced by    1.500E+00
      ch2o            Enhanced by    3.000E+00
      h2              Enhanced by    2.000E+00
      h2o             Enhanced by    1.200E+01
1733. ch2o+oh=hco+h2o                                 1.39E+13    0.0      604.0
1734. ch2o+ho2<=>hco+h2o2                             4.10E+04    2.5    10214.0
1735. ch2o+o=hco+oh                                   1.81E+13    0.0     3088.0
1736. ch2o+h=hco+h2                                   2.19E+08    1.8     3000.0
1737. ch2o+o2=hco+ho2                                 1.23E+06    3.0    52000.0
1738. hoch2o=hcooh+h                                  1.00E+13    0.0    15900.0
1739. hoch2o=ch2o+oh                                  8.54E+13   -0.1    17530.0
1740. hcooh=hco+oh                                    4.59E+18   -0.5   103300.0
1741. hcooh=hoco+h                                    1.00E+17    0.0    97000.0
1742. hcooh=co+h2o                                    5.82E+35   -6.6    77193.0
      Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          3.95E+37   -7.7    75482.0
      Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)          3.95E+37   -7.4    76651.0
      Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          5.82E+35   -6.6    77193.0
      Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          1.51E+31   -5.1    76324.0
      Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          2.02E+24   -2.9    73877.0
1743. hcooh=co2+h2                                    1.25E+32   -5.6    80026.0
      Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          1.98E+35   -7.0    78337.0
      Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)          1.73E+35   -6.7    79994.0
      Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          1.25E+32   -5.6    80026.0
      Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          1.88E+28   -4.3    79410.0
      Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          2.52E+20   -2.0    75636.0
1744. hcooh+o2=ho2+hoco                               2.00E+13    0.0    49700.0
1745. hcooh+o2=ho2+hco2                               2.00E+13    0.0    56000.0
1746. hcooh+ho2=hco2+h2o2                             3.90E+01    3.1    25206.0
1747. hcooh+ho2=h2o2+hoco                             4.70E-01    4.0    16787.0
1748. hcooh+oh=h2o+hoco                               2.20E+00    4.0    -1617.0
1749. hcooh+oh=h2o+hco2                               2.59E-05    4.9    -2046.0
1750. hcooh+h=h2+hco2                                 4.24E+05    2.3    14091.0
1751. hcooh+h=h2+hoco                                 2.30E+02    3.3     4858.0
1752. hcooh+ch3=ch4+hoco                              5.81E+01    3.4    11379.0
1753. hcooh+ch3=ch4+hco2                              2.11E+01    3.2    12084.0
1754. hoco(+M)<=>oh+co(+M)                            1.19E+14    0.1    36463.0
      Low pressure limit:  0.13710E+26 -0.23960E+01  0.37483E+05
      TROE centering:      0.50000E+00  0.11204E+04  0.11204E+04  0.17203E+04
      ar              Enhanced by    7.000E-01
      h2              Enhanced by    2.000E+00
      h2o             Enhanced by    6.000E+00
      ch4             Enhanced by    2.000E+00
      co              Enhanced by    2.000E+00
      co2             Enhanced by    3.000E+00
      c2h6            Enhanced by    3.000E+00
      ch3oh           Enhanced by    3.000E+00
1755. hoco(+M)<=>h+co2(+M)                            8.22E+11    0.4    35338.0
```

```
      Low pressure limit:  0.59570E+27 -0.31480E+01  0.37020E+05
      TROE centering:      0.44500E+00  0.81980E+03  0.82280E+03  0.52904E+04
      ar              Enhanced by    7.000E-01
      h2              Enhanced by    2.000E+00
      h2o             Enhanced by    6.000E+00
      ch4             Enhanced by    2.000E+00
      co              Enhanced by    2.000E+00
      co2             Enhanced by    3.000E+00
      c2h6            Enhanced by    3.000E+00
      ch3oh           Enhanced by    3.000E+00
1756. hoco+o2=co2+ho2                                 1.10E+10    0.9      127.8
1757. hco2+m=>h+co2+m                                 2.44E+15   -0.5    27500.0
1758. ch3oh(+m)=ch2oh+h(+m)                           7.90E-03    5.0    84467.4
      Low pressure limit:  0.33900E+43 -0.72440E+01  0.10523E+06
      TROE centering:     -0.73910E+02  0.37050E+05  0.41500E+05  0.52200E+04
1759. ch3oh(+m)=ch3+oh(+m)                            2.08E+18   -0.6    92540.6
      Low pressure limit:  0.15000E+44 -0.69950E+01  0.97992E+05
      TROE centering:     -0.47480E+00  0.35580E+05  0.11160E+04  0.90230E+04
1760. ch3oh(+m)=ch2(s)+h2o(+m)                        3.12E+18   -1.0    91712.0
      Low pressure limit:  0.14300E+48 -0.82270E+01  0.99417E+05
      TROE centering:      0.25450E+01  0.32900E+04  0.47320E+05  0.47110E+05
1761. ch3oh+o2=ch2oh+ho2                              2.05E+13    0.0    44910.0
1762. ch3oh+o2=ch3o+ho2                               2.50E+12    0.0    55000.0
1763. ch3oh+ho2=ch2oh+h2o2                            1.13E+13    0.0    19360.0
1764. ch3oh+oh=ch2oh+h2o                              7.10E+06    1.8     -596.0
1765. ch3oh+oh=ch3o+h2o                               1.00E+06    2.1      496.7
1766. ch3oh+o=ch2oh+oh                                1.63E+13    0.0     5030.0
1767. ch3oh+h=ch2oh+h2                                1.44E+13    0.0     6095.0
1768. ch3oh+h=ch3o+h2                                 3.60E+12    0.0     6095.0
1769. ch3oh+h=ch3+h2o                                 1.70E+13    0.0     5311.0
1770. ch3oh+ch2o=ch3o+ch3o                            1.55E+12    0.0    79570.0
1771. ch3oh+ch3=ch2oh+ch4                             3.57E+11    0.0     8663.0
1772. ch3oh+ch3=ch3o+ch4                              4.68E+05    2.3    12764.0
1773. ch2oh+m=ch2o+h+m                                1.00E+14    0.0    25100.0
      h2o             Enhanced by    1.000E+00
      co              Enhanced by    1.875E+00
      co2             Enhanced by    3.750E+00
      h2              Enhanced by    2.500E+00
      ch4             Enhanced by    1.625E+01
      c2h6            Enhanced by    1.625E+01
      ar              Enhanced by    7.500E-01
1774. ch2oh+h=ch2o+h2                                 3.00E+13    0.0        0.0
1775. ch2oh+o2=ch2o+ho2                               2.41E+14    0.0     5017.0
      Declared duplicate reaction...
1776. ch2oh+o2=ch2o+ho2                               1.51E+15   -1.0        0.0
      Declared duplicate reaction...
1777. ch2oh+o=ch2o+oh                                 4.22E+13    0.0        0.0
1778. ch2oh+oh=ch2o+h2o                               2.41E+13    0.0        0.0
1779. ch2oh+ho2=ch2o+h2o2                             1.20E+13    0.0        0.0
1780. ch2oh+hco=ch3oh+co                              1.50E+13    0.0        0.0
1781. ch2oh+ch2o=ch3oh+hco                            1.29E-01    4.6     6596.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                9.63E+03    2.9    13110.0
1782. ch2oh+ch3o=ch3oh+ch2o                           4.00E+12    0.0        0.0
1783. ch2oh+ch2oh=ch2o+ch3oh                          4.00E+12    0.0        0.0
1784. ch3o+m=ch2o+h+m                                 4.88E+15    0.0    22773.0
1785. ch3o+ho2=ch2o+h2o2                              3.00E+11    0.0        0.0
1786. ch3o+oh=ch2o+h2o                                1.00E+13    0.0        0.0
1787. ch3o+o=ch2o+oh                                  1.30E+13    0.0        0.0
1788. ch3o+h=ch2o+h2                                  2.00E+13    0.0        0.0
1789. ch3o+o2=ch2o+ho2                                2.35E+10    0.0     1788.0
1790. ch3o+ch2o=ch3oh+hco                             3.42E+05    2.0       31.2
1791. ch3o+h2o2=ch3oh+ho2                             3.42E+04    2.0    -2593.8
1792. ch3o+co=ch3+co2                                 1.57E+13    0.0    11804.0
1793. ch3o+hco=ch3oh+co                               9.00E+13    0.0        0.0
1794. ch3o+c2h5=ch2o+c2h6                             2.41E+13    0.0        0.0
1795. ch3o+c2h4=ch2o+c2h5                             1.20E+11    0.0     7000.0
1796. ch3oh+ch3o=ch3oh+ch2oh                          3.01E+11    0.0     4070.0
1797. ch3+ho2=ch4+o2                                  1.19E+05    2.2    -3022.0
1798. ch4(+m)=ch3+h(+m)                               2.40E+16    0.0   104913.0
      Low pressure limit:  0.45000E+18  0.00000E+00  0.90800E+05
      TROE centering:      0.64000E+00  0.10000E-14  0.31950E+04  0.12126E+05
      h2              Enhanced by    2.000E+00
      h2o             Enhanced by    6.000E+00
      ch4             Enhanced by    2.000E+00
      co              Enhanced by    1.500E+00
      co2             Enhanced by    2.000E+00
      c2h6            Enhanced by    3.000E+00
1799. ch4+h=ch3+h2                                    4.08E+03    3.2     8760.0
1800. ch4+o=ch3+oh                                    1.62E+06    2.3     7094.0
1801. ch4+oh=ch3+h2o                                  1.60E+06    2.1     2462.0
1802. ch4+ch2=ch3+ch3                                 4.30E+12    0.0    10038.0
1803. ch4+ch2(s)=ch3+ch3                              4.00E+12    0.0        0.0
1804. ch4+ho2=ch3+h2o2                                1.81E+11    0.0    18580.0
1805. h+ch2(+M)<=>ch3(+M)                             6.00E+14    0.0        0.0
      Low pressure limit:  0.10400E+27 -0.27600E+01  0.16000E+04
      TROE centering:      0.56200E+00  0.91000E+02  0.58360E+04  0.85520E+04
      h2              Enhanced by    2.000E+00
      h2o             Enhanced by    6.000E+00
      ch4             Enhanced by    2.000E+00
      co              Enhanced by    1.500E+00
      co2             Enhanced by    2.000E+00
      c2h6            Enhanced by    3.000E+00
      ar              Enhanced by    7.000E-01
1806. ch+h2(+M)<=>ch3(+M)                             1.97E+12    0.4     -370.0
      Low pressure limit:  0.48200E+26 -0.28000E+01  0.59000E+03
      TROE centering:      0.57800E+00  0.12200E+03  0.25350E+04  0.93650E+04
      h2              Enhanced by    2.000E+00
      h2o             Enhanced by    6.000E+00
      ch4             Enhanced by    2.000E+00
      co              Enhanced by    1.500E+00
      co2             Enhanced by    2.000E+00
      c2h6            Enhanced by    3.000E+00
      ar              Enhanced by    7.000E-01
1807. ch3+ho2=ch3o+oh                                 1.00E+12    0.3     -687.5
1808. ch3+o=ch2o+h                                    4.54E+13    0.1     -136.0
1809. ch3+o=hco+h2                                    1.00E+13    0.1     -136.0
1810. ch3+o2<=>ch2o+oh                                6.38E+11    0.0    13594.0
1811. ch3+o2=ch3o+o                                   7.55E+12    0.0    28297.0
1812. ch3+ch3=c2h5+h                                  3.01E+13    0.0    13513.0
1813. ch3+ch3(+M)<=>c2h6(+M)                          8.88E+16   -1.2      774.5
      Low pressure limit:  0.53120E+51 -0.99300E+01  0.73890E+04
      TROE centering:      0.75480E+00  0.15800E+03  0.32828E+05  0.46564E+05
      ar              Enhanced by    7.000E-01
      h2              Enhanced by    2.000E+00
      h2o             Enhanced by    6.000E+00
      ch4             Enhanced by    2.000E+00
      co              Enhanced by    1.500E+00
      co2             Enhanced by    2.000E+00
      c2h6            Enhanced by    3.000E+00
      ch3oh           Enhanced by    3.000E+00
```

```
1814. ch3+ch3o=ch4+ch2o                                2.41E+13    0.0        0.0
1815. ch3+ch2oh=ch4+ch2o                               2.41E+12    0.0        0.0
1816. ch3+o2(+m)=ch3o2(+m)                             7.83E+08    1.2        0.0
      Low pressure limit:  0.58000E+26 -0.33000E+01  0.00000E+00
      TROE centering:      0.66400E+00  0.10000E+06  0.10000E+02
1817. ch3+h=ch2+h2                                     6.03E+13    0.0    15100.0
1818. ch3+hco=co+ch4                                   8.48E+12    0.0        0.0
1819. ch2+oh=ch+h2o                                    1.13E+07    2.0     3000.0
1820. ch2+oh=ch2o+h                                    2.50E+13    0.0        0.0
1821. ch2+o=co+h+h                                     5.00E+13    0.0        0.0
1822. ch2+o=co+h2                                      4.00E+13    0.0        0.0
1823. ch2+h=ch+h2                                      1.00E+18   -1.6        0.0
1824. ch2+o2=co2+h2                                    2.63E+21   -3.3     2860.0
1825. ch2+o2=co2+h+h                                   3.29E+21   -3.3     2860.0
1826. ch2+o2=co+h2o                                    2.24E+22   -3.3     2860.0
1827. ch2+o2=ch2o+o                                    3.29E+21   -3.3     2860.0
1828. ch2+co2=ch2o+co                                  1.10E+11    0.0     1000.0
1829. ch2+ch2=c2h2+h2                                  3.20E+13    0.0        0.0
1830. ch2+ch2=c2h2+h+h                                 4.00E+13    0.0        0.0
1831. ch2+ch3=c2h4+h                                   4.00E+13    0.0        0.0
1832. ch2+ch=c2h2+h                                    4.00E+13    0.0        0.0
1833. ch2+c2h2=h+c3h3                                  1.20E+13    0.0     6620.0
1834. ch2+c2h4=c3h6                                    4.30E+12    0.0    10038.0
1835. ch2+c2h6=ch3+c2h5                                6.50E+12    0.0     7911.0
1836. ch2(s)+m=ch2+m                                   1.00E+13    0.0        0.0
      h              Enhanced by    0.000E+00
      h2o            Enhanced by    0.000E+00
      co             Enhanced by    1.875E+00
      co2            Enhanced by    3.750E+00
      ch4            Enhanced by    1.625E+01
      c2h6           Enhanced by    1.625E+01
      h2             Enhanced by    2.500E+00
      ar             Enhanced by    7.500E-01
1837. ch2(s)+h=ch2+h                                   2.00E+14    0.0        0.0
1838. ch2(s)+h2o=ch2+h2o                               3.00E+13    0.0        0.0
1839. ch2(s)+o2=co+oh+h                                3.00E+13    0.0        0.0
1840. ch2(s)+h2=ch3+h                                  7.00E+13    0.0        0.0
1841. ch2(s)+h=ch+h2                                   3.00E+13    0.0        0.0
1842. ch2(s)+o=co+h+h                                  1.50E+13    0.0        0.0
1843. ch2(s)+o=co+h2                                   1.50E+13    0.0        0.0
1844. ch2(s)+oh=ch2o+h                                 3.00E+13    0.0        0.0
1845. ch2(s)+ho2=ch2o+oh                               3.00E+13    0.0        0.0
1846. ch2(s)+h2o2=ch3o+oh                              3.00E+13    0.0        0.0
1847. ch2(s)+ch2o=ch3+hco                              1.20E+12    0.0        0.0
1848. ch2(s)+hco=ch3+co                                1.80E+13    0.0        0.0
1849. ch2(s)+ch3=c2h4+h                                1.80E+13    0.0        0.0
1850. ch2(s)+c2h6=ch3+c2h5                             1.20E+14    0.0        0.0
1851. ch2(s)+c2h4=c3h5-a+h                             1.30E+14    0.0        0.0
1852. ch2(s)+c2h2=c3h3+h                               1.80E+14    0.0        0.0
1853. ch2(s)+co2=ch2o+co                               3.00E+12    0.0        0.0
1854. ch2(s)+ch2co=c2h4+co                             1.60E+14    0.0        0.0
1855. ch+oh=hco+h                                      3.00E+13    0.0        0.0
1856. ch+o=co+h                                        5.70E+13    0.0        0.0
1857. ch+h=c+h2                                        1.10E+14    0.0        0.0
1858. ch+o2=hco+o                                      1.00E+13    0.0        0.0
1859. ch+o2=co+oh                                      1.00E+13    0.0        0.0
1860. ch+co2=hco+co                                    3.40E+12    0.0      690.0
1861. ch+h2o=ch2o+h                                    1.71E+13    0.0     -755.0
1862. ch+ch4=c2h4+h                                    6.00E+13    0.0        0.0
1863. ch+ch3=c2h3+h                                    3.00E+13    0.0        0.0
1864. ch+ch2o=ch2co+h                                  9.46E+13    0.0     -515.0
1865. c+oh=co+h                                        5.00E+13    0.0        0.0
1866. c+o2=co+o                                        1.20E+14    0.0     3990.0
1867. ch3o2+ho2=ch3o2h+o2                              2.90E+11    0.0     1552.0
1868. ch3o2+ch2o=hco+ch3o2h                            1.99E+12    0.0    11660.0
1869. ch3o2+ch4=ch3+ch3o2h                             1.81E+11    0.0    18480.0
1870. ch3o2+ho2=ch2o+h2o+o2                            1.80E+10    0.0    -1431.0
1871. ch3o2+ho2=ch3oh+o+o2                             1.34E+11    0.0        0.0
1872. ch3o2+ch3o2=>ch3oh+ch2o+o2                       1.34E+11    0.0        0.0
1873. ch3o2+ch3o2=>ch3o+ch3o+o2                        4.46E+11    0.0     1030.0
1874. ch3o2+ch3=ch3o+ch3o                              5.06E+12    0.0    -1411.0
1875. ch3o2+oh=ch3oh+o2                                6.03E+13    0.0        0.0
1876. ch3o2+h=ch3o+oh                                  9.60E+13    0.0        0.0
1877. ch3o2+h=ch4+o2                                   2.11E+10    1.0    16600.0
1878. ch3o2+h2o2=ch3o2h+ho2                            2.41E+12    0.0     9936.0
1879. ch3o2+o=ch3o+o2                                  3.61E+13    0.0        0.0
1880. ch3o2+ch3o=ch3o2h+ch2o                           3.01E+11    0.0        0.0
1881. ch3o2+ch2oh=ch2o+ch3o2h                          1.21E+13    0.0        0.0
1882. ch3o2+h2=ch3o2h+h                                3.01E+13    0.0    26030.0
1883. ch3o2h(+m)=ch3o+oh(+m)                           4.05E+19   -1.2    44250.0
      Low pressure limit:  0.38910E+43 -0.75020E+01  0.46756E+05
      TROE centering:      0.83750E+00  0.36562E+05  0.49880E+03  0.99900E+04
1884. ch3o2h+oh=ch3o2+h2o                              1.14E+12    0.0     -380.0
1885. ch3o2h+o=oh+ch3o2                                2.00E+13    0.0     4750.0
1886. ch3o2h+h=ch3o+h2o                                7.30E+10    0.0     1860.0
1887. c2h6+ho2=c2h5+h2o2                               2.61E+02    3.4    15900.0
1888. c2h6+ch3o2=c2h5+ch3o2h                           1.94E+01    3.6    17100.0
1889. c2h6+c2h5o2=c2h5+c2h5o2h                         8.60E+00    3.8    17200.0
1890. c2h6+oh=c2h5+h2o                                 5.11E+06    2.1      854.0
1891. c2h6+o=c2h5+oh                                   9.99E+08    1.5     5803.0
1892. c2h6+h=c2h5+h2                                   1.44E+09    1.5     7410.0
1893. c2h6+o2=c2h5+ho2                                 6.03E+13    0.0    51870.0
1894. c2h6+ch3o=c2h5+ch3oh                             3.02E+11    0.0     7000.0
1895. c2h6+ch3=c2h5+ch4                                7.54E+00    3.7     9883.0
1896. c2h6+hco=ch2o+c2h5                               4.70E+04    2.7    18235.0
1897. c2h6+ch=c2h5+ch2                                 1.10E+14    0.0     -260.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                 3.83E+10    0.6      440.0
1898. c2h5+o2=ch3ch2o+o                                1.10E+13   -0.2    27937.0
1899. c2h5+ho2=ch3ch2o+oh                              1.90E+12    0.0    -1200.0
1900. c2h5+ho2=c2h4+h2o2                               1.79E+12    0.0        0.0
1901. c2h5+oh=c2h4+h2o                                 2.41E+13    0.0        0.0
1902. c2h5+oh=>ch3+ch2o+h                              2.41E+13    0.0        0.0
1903. c2h5+o=ch2o+ch3                                  1.61E+13    0.0        0.0
1904. c2h5+o=ch3cho+h                                  8.02E+13    0.0        0.0
1905. c2h5+o=c2h4+oh                                   3.17E+12    0.0     -390.0
1906. c2h5+h=c2h4+h2                                   1.82E+12    0.0        0.0
1907. c2h5+ch3=c2h4+ch4                                1.14E+12    0.0        0.0
1908. c2h5+c2h5=c2h4+c2h6                              1.40E+12    0.0        0.0
1909. h+c2h5(+m)=c2h6(+m)                              5.21E+17   -1.0     1580.0
      Low pressure limit:  0.19900E+42 -0.70800E+01  0.66850E+04
      TROE centering:      0.84220E+00  0.12500E+03  0.22190E+04  0.68820E+04
      h2             Enhanced by    2.000E+00
      h2o            Enhanced by    6.000E+00
      co             Enhanced by    1.500E+00
      co2            Enhanced by    2.000E+00
      ch4            Enhanced by    2.000E+00
      c2h6           Enhanced by    3.000E+00
1910. c2h5+hco=c2h6+co                                 1.21E+14    0.0        0.0
1911. c2h5+o2=c2h5o2                                   9.42E+36   -8.0     6098.0
1912. c2h5+o2=ch3cho+oh                                1.94E+12   -0.5     7765.0
```

```
1913. c2h5+o2=c2h4+ho2                              2.43E+17   -1.9     4430.0
      Declared duplicate reaction...
1914. c2h5+o2=c2h4o2h                               8.84E+37   -9.3    10159.0
1915. c2h5+o2=c2h4+ho2                              1.02E+20   -3.0     8639.0
      Declared duplicate reaction...
1916. c2h5+o2=c2h4o1,2+oh                           1.93E+20   -3.1     8636.0
1917. c2h5o2=ch3cho+oh                              2.13E+41   -9.8    45919.0
1918. c2h5o2=c2h4+ho2                               6.46E+30   -6.1    35147.0
      Declared duplicate reaction...
1919. c2h5o2=c2h4o2h                                4.55E+51  -13.3    44125.0
1920. c2h5o2=c2h4+ho2                               4.47E+42  -10.1    44734.0
      Declared duplicate reaction...
1921. c2h5o2=c2h4o1,2+oh                            3.01E+42  -10.0    44609.0
1922. c2h4o2h=ch3cho+oh                             3.10E+37  -10.1    28588.0
1923. c2h4o2h=c2h4+ho2                              5.65E+41  -10.9    26490.0
      Declared duplicate reaction...
1924. c2h4o2h=c2h4+ho2                              6.58E+41   -9.7    23023.0
      Declared duplicate reaction...
1925. c2h4o2h=c2h4o1,2+oh                           1.49E+41   -9.5    22589.0
1926. c2h4+h(+m)<=>c2h5(+m)                         5.27E+09    1.2     1272.7
      Low pressure limit:  0.20270E+41 -0.66420E+01  0.57690E+04
      TROE centering:      0.97600E+00  0.99900E+10  0.38400E+03  0.32900E+10
      h2              Enhanced by    2.000E+00
      h2o             Enhanced by    6.000E+00
      ch4             Enhanced by    2.000E+00
      co              Enhanced by    1.500E+00
      co2             Enhanced by    2.000E+00
      c2h6            Enhanced by    3.000E+00
      ar              Enhanced by    7.000E-01
1927. c2h4+ho2=c2h4o1,2+oh                          2.23E+12    0.0    17190.0
      Reverse Arrhenius coefficients:              3.52E+17   -1.2    39670.0
1928. c2h3+ch2o<=>c2h4+hco                          4.20E+01    3.3    -1980.0
1929. h+c2h3(+m)<=>c2h4(+m)                         6.08E+12    0.3      280.0
      Low pressure limit:  0.14000E+31 -0.38600E+01  0.33200E+04
      TROE centering:      0.78200E+00  0.20750E+03  0.26630E+04  0.60950E+04
      h2              Enhanced by    2.000E+00
      h2o             Enhanced by    6.000E+00
      ch4             Enhanced by    2.000E+00
      co              Enhanced by    1.500E+00
      co2             Enhanced by    2.000E+00
      c2h6            Enhanced by    3.000E+00
      ar              Enhanced by    7.000E-01
1930. c2h4(+M)<=>h2+c2h2(+M)                        8.00E+12    0.4    86770.0
      Low pressure limit:  0.15800E+52 -0.93000E+01  0.97800E+05
      TROE centering:      0.73450E+00  0.18000E+03  0.10350E+04  0.54170E+04
      h2              Enhanced by    2.000E+00
      h2o             Enhanced by    6.000E+00
      ch4             Enhanced by    2.000E+00
      co              Enhanced by    1.500E+00
      co2             Enhanced by    2.000E+00
      c2h6            Enhanced by    3.000E+00
      ar              Enhanced by    7.000E-01
1931. c2h4+oh=c2h3+h2o                              1.31E-01    4.2     -860.0
1932. c2h4+oh=c2h3oh+h                              1.94E+08    1.4     7829.0
1933. c2h4+oh=ch3cho+h                              8.25E+08    1.0    10507.0
1934. c2h4+o=ch3+hco                                1.20E+08    1.4      530.0
1935. c2h4+o=ch2cho+h                               2.00E+08    1.4      530.0
1936. c2h4+h=c2h3+h2                                1.27E+05    2.8    11650.0
1937. c2h4+o2=c2h3+ho2                              4.00E+13    0.0    61500.0
1938. c2h4+c2h4=c2h5+c2h3                           5.00E+14    0.0    64700.0
1939. c2h4+ch3<=>c2h3+ch4                           9.76E+02    2.9    15148.0
      Declared duplicate reaction...
1940. c2h4+ch3<=>c2h3+ch4                           8.13E-05    4.4     8835.8
      Declared duplicate reaction...
1941. c2h4+ch3o=c2h3+ch3oh                          1.20E+11    0.0     6750.0
      Reverse Arrhenius coefficients:              1.00E+10    0.0     9000.0
1942. c2h4+ho2=c2h3+h2o2                            4.80E+04    2.5    27622.0
1943. c2h4+oh=pc2h4oh                               6.02E+37   -8.1     8043.0
      Declared duplicate reaction...
1944. c2h4+oh=pc2h4oh                               7.29E+31   -6.9     2855.0
      Declared duplicate reaction...
1945. pc2h4oh=ch3cho+h                              1.00E+13    0.0    30000.0
1946. pc2h4oh+o2=ch3cho+ho2                         1.00E+12    0.0     2500.0
1947. pc2h4oh+o2=o2c2h4oh                           1.00E+12    0.0    -1100.0
1948. o2c2h4oh=ch2o+ch2o+oh                         6.00E+10    0.0    24500.0
1949. c2h3+ho2=>ch3+co+oh                           3.00E+13    0.0        0.0
1950. c2h3+oh=c2h2+h2o                              3.00E+13    0.0        0.0
1951. c2h3+h=c2h2+h2                                1.21E+13    0.0        0.0
1952. c2h3+o=ch3+co                                 1.50E+13    0.0        0.0
1953. c2h3+o=ch2co+h                                1.50E+13    0.0        0.0
1954. c2h3+ch=ch2+c2h2                              5.00E+13    0.0        0.0
1955. c2h3+ch3=c2h2+ch4                             3.91E+11    0.0        0.0
1956. c2h3+c2h6=c2h4+c2h5                           1.50E+13    0.0    10000.0
1957. c2h3+c2h=c2h2+c2h2                            9.64E+11    0.0        0.0
1958. c2h3+hco=c2h4+co                              9.03E+13    0.0        0.0
1959. c2h3+c2h3=c2h2+c2h4                           1.08E+13    0.0        0.0
1960. c2h3+ch2=c3h4-a+h                             3.00E+13    0.0        0.0
1961. c2h3+c2h3=c4h6                                5.00E+13    0.0        0.0
1962. c2h3+c2h4=c4h6+h                              5.00E+11    0.0     7310.0
1963. c2h3+ch2oh=c2h4+ch2o                          3.01E+13    0.0        0.0
1964. c2h3+ch3o=c2h4+ch2o                           2.41E+13    0.0        0.0
1965. c2h2+oh(+m)=c2h2oh(+m)                        2.29E+13    0.0     1808.0
      Low pressure limit:  0.74400E+27 -0.31000E+01  0.18080E+04
      TROE centering:      0.17000E+00  0.18000E+03  0.50000E+05  0.12772E+05
1966. c2h2+o2=hcco+oh                               7.00E+07    1.5    30100.0
1967. c2h2+o2=c2h+ho2                               1.21E+13    0.0    74520.0
1968. c2h2+ho2=ch2co+oh                             6.09E+09    0.0     7948.0
1969. c2h2+oh=c2h+h2o                               3.40E+07    2.0    14000.0
1970. c2h2+oh=ch3+co                                4.84E-04    4.0    -2000.0
1971. c2h2+oh=ch2co+h                               2.19E-04    4.5    -1000.0
1972. c2h2+oh=hccoh+h                               5.06E+05    2.3    13500.0
1973. c2h2+o=ch2+co                                 4.08E+06    2.0     1900.0
1974. c2h2+o=hcco+h                                 1.63E+07    2.0     1900.0
1975. c2h2+o=c2h+oh                                 4.60E+19   -1.4    28950.0
1976. c2h2+ch3=c2h+ch4                              1.80E+11    0.0    17290.0
1977. c2h3(+m)=c2h2+h(+m)                           3.86E+08    1.6    37048.2
      Low pressure limit:  0.25650E+28 -0.34000E+01  0.35799E+05
      TROE centering:      0.19816E+01  0.53837E+04  0.42932E+01 -0.79500E-01
      h2              Enhanced by    2.000E+00
      h2o             Enhanced by    6.000E+00
      ch4             Enhanced by    2.000E+00
      co              Enhanced by    1.500E+00
      co2             Enhanced by    2.000E+00
      c2h6            Enhanced by    3.000E+00
      ar              Enhanced by    7.000E-01
      c2h2            Enhanced by    3.000E+00
1978. c2h2(+M)=h2cc(+m)                             8.00E+14   -0.5    50750.0
      Low pressure limit:  0.24500E+16 -0.64000E+00  0.49700E+05
      h2              Enhanced by    2.000E+00
      h2o             Enhanced by    6.000E+00
```

```
      ch4             Enhanced by    2.000E+00
      co              Enhanced by    1.500E+00
      co2             Enhanced by    2.000E+00
      c2h6            Enhanced by    3.000E+00
      c2h2            Enhanced by    2.500E+00
      c2h4            Enhanced by    2.500E+00
1979. h2cc+h=c2h2+h                                 1.00E+14    0.0        0.0
1980. h2cc+oh=ch2co+h                               2.00E+13    0.0        0.0
1981. h2cc+o2=hco+hco                               1.00E+13    0.0        0.0
1982. h2cc+o2=ch2+co2                               3.30E+12    0.0        0.0
1983. h2cc+c2h2(+M)=c4h4(+M)                        3.50E+05    2.1    -2400.0
      Low pressure limit:  0.14000E+61 -0.12599E+02  0.74170E+04
      TROE centering:      0.98000E+00  0.56000E+02  0.58000E+03  0.41640E+04
      h2              Enhanced by    2.000E+00
      h2o             Enhanced by    6.000E+00
      ch4             Enhanced by    2.000E+00
      co              Enhanced by    1.500E+00
      co2             Enhanced by    2.000E+00
      c2h6            Enhanced by    3.000E+00
      c2h2            Enhanced by    3.000E+00
      c2h4            Enhanced by    3.000E+00
1984. c2h4+ch2(s)=h2cc+ch4                          5.00E+13    0.0        0.0
1985. c2h+h2=c2h2+h                                 1.51E+13    0.0     3100.0
1986. c2h+oh=hcco+h                                 2.00E+13    0.0        0.0
1987. c2h+o=co+ch                                   1.00E+13    0.0        0.0
1988. c2h+o2=co+co+h                                1.80E+13    0.0        0.0
1989. h+c2h(+m)=c2h2(+m)                            1.00E+17   -1.0        0.0
      Low pressure limit:  0.37500E+34 -0.48000E+01  0.19000E+04
      TROE centering:      0.64640E+00  0.13200E+03  0.13150E+04  0.55660E+04
      h2              Enhanced by    2.000E+00
      h2o             Enhanced by    6.000E+00
      ch4             Enhanced by    2.000E+00
      co              Enhanced by    1.500E+00
      co2             Enhanced by    2.000E+00
      c2h6            Enhanced by    3.000E+00
      ar              Enhanced by    7.000E-01
1990. c2h4o1,2=ch4+co                               1.21E+13    0.0    57200.0
1991. c2h4o1,2+o2=c2h3o1,2+ho2                      4.00E+13    0.0    61500.0
1992. c2h4o1,2+h=c2h3+h2o                           5.00E+09    0.0     5000.0
1993. c2h4o1,2+h=c2h4+oh                            9.51E+10    0.0     5000.0
1994. c2h4o1,2+o=c2h3o1,2+oh                        1.91E+12    0.0     5250.0
1995. c2h4o1,2+ch3=ch4+c2h3o1,2                     1.07E+12    0.0    11830.0
1996. c2h4o1,2<=>ch3+hco                            3.63E+13    0.0    57200.0
      Reverse Arrhenius coefficients:              1.01E+04    1.5    -2750.0
1997. c2h4o1,2<=>ch3cho                             7.41E+12    0.0    53800.0
      Reverse Arrhenius coefficients:              9.01E+10    0.2    80800.0
1998. c2h4o1,2+oh<=>c2h3o1,2+h2o                    1.78E+13    0.0     3610.0
      Reverse Arrhenius coefficients:              1.35E+10    0.7    24740.0
1999. c2h4o1,2+h<=>c2h3o1,2+h2                      8.00E+13    0.0     9680.0
      Reverse Arrhenius coefficients:              5.71E+09    0.8    15920.0
2000. c2h4o1,2+ho2<=>c2h3o1,2+h2o2                  1.13E+13    0.0    30430.0
      Reverse Arrhenius coefficients:              4.67E+11    0.1    20670.0
2001. c2h4o1,2+ch3o=c2h3o1,2+ch3oh                  1.20E+11    0.0     6750.0
      Reverse Arrhenius coefficients:              3.61E+09   -0.9    25480.0
2002. c2h4o1,2+ch3o2<=>c2h3o1,2+ch3o2h              1.13E+13    0.0    30430.0
      Reverse Arrhenius coefficients:              9.08E+12   -0.3    19070.0
2003. c2h4o1,2+c2h5o2<=>c2h3o1,2+c2h5o2h            1.13E+13    0.0    30430.0
      Reverse Arrhenius coefficients:              9.09E+12   -0.3    19080.0
2004. c2h5o2+h2o2=c2h5o2h+ho2                       2.41E+12    0.0     9936.0
2005. c2h5o2+ch3=ch3ch2o+ch3o                       8.17E+12    0.0     -906.0
2006. c2h5o2+ho2=c2h5o2h+o2                         1.75E+10    0.0    -3275.0
2007. c2h5o2+ch2o=c2h5o2h+hco                       1.99E+12    0.0    11660.0
2008. c2h4+c2h5o2=c2h3+c2h5o2h                      2.23E+12    0.0    17190.0
2009. ch4+c2h5o2=ch3+c2h5o2h                        1.81E+11    0.0    18480.0
2010. ch3o2+c2h5o2=o2+ch3o+ch3ch2o                  7.74E+10    0.0      -61.0
2011. c2h5o2+c2h5o2=ch3ch2o+ch3ch2o+o2              7.74E+10    0.0      -61.0
2012. c2h5o2+c2h5o2=c2h5oh+ch3cho+o2                1.34E+11    0.0        0.0
2013. c3h6+c2h5o2=c3h5-a+c2h5o2h                    3.24E+11    0.0    14900.0
2014. c2h5o2+c3h8=c2h5o2h+nc3h7                     1.70E+13    0.0    20460.0
2015. c2h5o2+c3h8=c2h5o2h+ic3h7                     2.00E+12    0.0    17000.0
2016. c4h8-1+c2h5o2=c4h713+c2h5o2h                  1.40E+12    0.0    14900.0
2017. c2h5o2h+o=oh+c2h5o2                           2.00E+13    0.0     4750.0
2018. c2h5o2h+oh=c2h5o2+h2o                         2.00E+12    0.0     -370.0
2019. c2h5o2h+h=ch3cho+oh+h2                        3.20E+13    0.0     7700.0
2020. c2h5o2h+ch3=ch3cho+oh+ch4                     5.70E+11    0.0     8700.0
2021. c2h5o2h+c2h5=ch3cho+oh+c2h6                   3.40E+11    0.0    11400.0
2022. c2h5o2h+oh=ch3cho+oh+h2o                      5.90E+12    0.0      900.0
2023. c2h5o2h+hco=ch3cho+oh+ch2o                    1.80E+12    0.0    16700.0
2024. c2h5o2h+ch3o=ch3cho+oh+ch3oh                  6.30E+11    0.0     5500.0
2025. c2h5o2h+ho2=ch3cho+oh+h2o2                    8.00E+11    0.0    16200.0
2026. c2h5o2h=ch3ch2o+oh                            6.31E+14    0.0    42300.0
2027. ch3cho=ch3+hco                                6.00E+14    0.0    79100.0
2028. ch3cho=ch3co+h                                5.00E+14    0.0    87900.0
2029. ch3cho=ch4+co                                 1.00E+15    0.0    85000.0
2030. ch3cho=ch2co+h2                               3.00E+14    0.0    84000.0
2031. ch3cho+h=ch3co+h2                             1.20E+14    0.0     7000.0
2032. ch3cho+h=ch2cho+h2                            4.40E+14    0.0    10000.0
2033. ch3cho+ch3=ch3co+ch4                          1.70E+12    0.0     8440.0
2034. ch3cho+ch3=ch2cho+ch4                         6.00E+12    0.0    11000.0
2035. ch3cho+o2=ch3co+ho2                           3.00E+13    0.0    39150.0
2036. ch3cho+o=ch3co+oh                             5.85E+12    0.0     1808.0
2037. ch3cho+o=ch2cho+oh                            1.50E+13    0.0     5000.0
2038. ch3cho+oh=ch3co+h2o                           2.35E+10    0.7    -1113.0
2039. ch3cho+oh=ch2cho+h2o                          1.55E+06    2.2     1000.0
2040. ch3cho+ho2=ch3co+h2o2                         3.10E+12    0.0    11920.0
2041. ch3cho+ho2=ch2cho+h2o2                        1.00E+12    0.0    14000.0
2042. ch3cho+c2h5=ch3co+c2h6                        1.70E+12    0.0     8440.0
2043. ch3co+o=ch3+co2                               1.00E+13    0.0        0.0
2044. ch3co+oh=ch3+co+oh                            3.16E+13    0.0        0.0
2045. ch3co+ho2=ch3+co2+oh                          3.16E+13    0.0        0.0
2046. ch3cho+oh=ch3cooh+h                           1.00E+08    1.2     -447.0
2047. ch2co+h=ch3co                                 2.30E+08    1.6     2627.0
2048. ch3co+m=ch3+co+m                              8.64E+15    0.0    14400.0
      h2o             Enhanced by    1.625E+01
      co              Enhanced by    1.875E+00
      co2             Enhanced by    3.750E+00
      ch4             Enhanced by    1.625E+01
      c2h6            Enhanced by    1.625E+01
      h2              Enhanced by    2.500E+00
      ar              Enhanced by    7.500E-01
2049. ch3co+o2=ch3co3                               1.20E+11    0.0    -1100.0
2050. ch3co3+ho2=ch3co3h+o2                         1.75E+10    0.0    -3275.0
2051. ch3co3h=ch3co2+oh                             5.01E+14    0.0    40150.0
2052. ch3co2+m=ch3+co2+m                            4.40E+15    0.0    10500.0
2053. ch3co2+ho2=ch3cooh+o2                         1.75E+10    0.0    -3275.0
2054. ch3co3=>ch2co+ho2                             3.34E+09    1.0    32500.0
2055. ch3co3h=>ch3+co2+oh                           1.00E+15    0.0    37400.0
2056. ch3co3+ho2=>ch3+co2+o2+oh                     1.00E+12    0.0        0.0
2057. ch3co3+ch3o2=>o2+ch3+co2+ch3o                 9.00E+11    0.0        0.0
2058. ch3co3+ch3o2=>o2+ch3cooh+ch2o                 5.00E+11    0.0        0.0
```

```
2059. ch3co3+ch3co3=>2co2+2ch3+o2                    2.50E+12    0.0        0.0
2060. ch3co+h=ch2co+h2                               2.00E+13    0.0        0.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               7.27E+09    0.0    83040.0
2061. ch3co+o=ch2co+oh                               2.00E+13    0.0        0.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               7.27E+09    0.0    83040.0
2062. ch3co+ch3=ch2co+ch4                            5.00E+13    0.0        0.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               7.27E+09    0.0    83040.0
2063. ch3cooh=ch2co+h2o                              4.47E+14    0.0    79890.0
2064. ch3cooh=ch4+co2                                7.08E+13    0.0    74520.0
2065. ch3cooh=>ch3co+oh                              1.40E+17    0.0   105815.7
2066. ch3cooh=>ch3co2+h                              2.30E+14    0.0   106345.3
2067. ch3cooh=>ch3+hoco                              8.20E+16    0.0    88817.0
2068. ch3cooh+h=ch2cooh+h2                           9.40E+04    2.8     6280.0
2069. ch3cooh+h=ch3co2+h2                            5.55E-23   10.6    -4459.0
2070. ch3cooh+o=ch2cooh+oh                           9.65E+04    2.7     3716.0
2071. ch3cooh+o=ch3co2+oh                            1.46E-03    4.7     1727.0
2072. ch3cooh+oh=ch2cooh+h2o                         5.25E+09    1.0     1590.0
2073. ch3cooh+oh=ch3co2+h2o                          2.81E+02    3.0     -580.0
2074. ch3cooh+ch3=ch2cooh+ch4                        4.52E-01    3.6     7154.0
2075. ch3cooh+ch3=ch3co2+ch4                         2.04E+00    3.6     7722.0
2076. ch3cooh+ho2=>ch2cooh+h2o2                      8.40E+12    0.0    20440.0
2077. ch3cooh+ho2=ch3co2+h2o2                        2.50E+12    0.0    24000.0
2078. ch3cooh+ch3o2=ch2cooh+ch3o2h                   8.40E+12    0.0    20440.0
2079. ch3cooh+ch3o=ch2cooh+ch3oh                     1.58E+11    0.0     7000.0
2080. ch2cooh=ch2co+oh                               4.00E+13    0.0    58210.0
2081. ch2cooh=>co2+ch3                               1.70E+09    1.0    38640.0
2082. ch2cho+o=ch2o+hco                              2.00E+13    0.0     4000.0
2083. ch2cho+ho2=>ch2o+hco+oh                        1.00E+13    0.0        0.0
2084. ch2cho+oh=ch2co+h2o                            1.00E+13    0.0     2000.0
2085. ch2cho+h=ch2co+h2                              2.00E+13    0.0     4000.0
2086. ch2cho+h=ch3co+h                               5.00E+12    0.0        0.0
2087. ch2cho+h=ch3+hco                               9.00E+13    0.0        0.0
2088. ch2cho+ch3=>c2h5+co+h                          4.90E+14   -0.5        0.0
2089. ch2cho=ch3co                                   1.00E+13    0.0    47100.0
2090. ch2cho<=>h+ch2co                               1.32E+34   -6.6    49460.0
      Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          2.39E+25   -4.8    43429.0
      Rate coefficients at P=2.50E-02(atm)          2.48E+27   -5.2    44309.0
      Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)          2.37E+30   -5.9    46120.0
      Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          1.32E+34   -6.6    49460.0
      Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          3.46E+36   -6.9    52986.0
      Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          1.18E+36   -6.5    55178.0
2091. ch2cho<=>ch3+co                                6.51E+34   -6.9    47197.0
      Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)          1.16E+30   -6.1    41337.0
      Rate coefficients at P=2.50E-02(atm)          1.54E+31   -6.3    42483.0
      Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)          6.37E+32   -6.6    44288.0
      Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)          6.51E+34   -6.9    47197.0
      Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)          2.15E+35   -6.8    49554.0
      Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)          2.23E+33   -6.0    50454.0
2092. ch2+co(+M)<=>ch2co(+M)                         8.10E+11    0.5     4510.0
      Low pressure limit:  0.26900E+34 -0.51100E+01  0.70950E+04
      TROE centering:      0.59070E+00  0.27500E+03  0.12260E+04  0.51850E+04
      h2              Enhanced by    2.000E+00
      h2o             Enhanced by    6.000E+00
      ch4             Enhanced by    2.000E+00
      co              Enhanced by    1.500E+00
      co2             Enhanced by    2.000E+00
      c2h6            Enhanced by    3.000E+00
      ar              Enhanced by    7.000E-01
2093. ch2co+o2=ch2o+co2                              2.00E+13    0.0    61500.0
2094. ch2co+ho2=>ch2o+co+oh                          6.00E+11    0.0    12738.0
2095. ch2co+o=ch2+co2                                1.76E+12    0.0     1349.0
2096. ch2co+o=hcco+oh                                1.00E+13    0.0     8000.0
2097. ch2co+oh<=>ch2oh+co                            2.00E+12    0.0    -1010.0
2098. ch2co+oh<=>hcco+h2o                            1.00E+13    0.0     2000.0
2099. ch2co+h<=>hcco+h2                              1.40E+15   -0.2     8783.2
2100. ch2co+h<=>ch3+co                               7.70E+13   -0.2     4183.2
2101. ch2co+ch3=c2h5+co                              9.00E+10    0.0        0.0
2102. ch2co+ch3=hcco+ch4                             7.50E+12    0.0    13000.0
2103. ch2co+ch2=c2h4+co                              1.00E+12    0.0        0.0
2104. ch2co+ch2=hcco+ch3                             3.60E+13    0.0    11000.0
2105. chocho(+m)=ch2o+co(+m)                         4.27E+12    0.0    50600.0
      Low pressure limit:  0.89100E+17  0.00000E+00  0.49200E+05
2106. chocho(+m)=co+co+h2(+m)                        1.07E+14    0.0    55100.0
      Low pressure limit:  0.25700E+17  0.00000E+00  0.38400E+05
2107. chocho+oh=choco+h2o                            1.00E+13    0.0        0.0
2108. chocho+o=choco+oh                              7.24E+12    0.0     1970.0
2109. chocho+h=ch2o+hco                              1.00E+12    0.0        0.0
2110. chocho+ho2=choco+h2o2                          1.70E+12    0.0    10700.0
2111. chocho+ch3=choco+ch4                           1.74E+12    0.0     8440.0
2112. chocho+o2=hco+co+ho2                           6.30E+13    0.0    30000.0
2113. hco+hco=chocho                                 1.00E+13    0.0        0.0
2114. choco=hco+co                                   2.00E+07    0.0        0.0
2115. choco+o2=co+co+ho2                             3.98E+12    0.0    30000.0
2116. c2h3o1,2=ch2co+h                               4.96E+13    0.0    14860.0
2117. c2h3o1,2=ch3+co                                7.31E+12    0.0    14280.0
2118. c2h3o1,2=ch3co                                 8.51E+14    0.0    14000.0
2119. c2h3o1,2=ch2cho                                8.74E+31   -6.9    14990.0
2120. c2h2oh=ch2co+h                                 5.00E+15    0.0    28000.0
2121. c2h2oh+h=ch2co+h2                              2.00E+13    0.0     4000.0
2122. c2h2oh+o=ch2co+oh                              2.00E+13    0.0     4000.0
2123. c2h2oh+oh=ch2co+h2o                            1.00E+13    0.0     2000.0
2124. c2h2oh+o2=>hco+co2+h2                          4.00E+12    0.0     -250.0
2125. hccoh+h=ch2co+h                                1.00E+13    0.0        0.0
2126. ch+co(+M)<=>hcco(+M)                           5.00E+13    0.0        0.0
      Low pressure limit:  0.26900E+29 -0.37400E+01  0.19360E+04
      TROE centering:      0.57570E+00  0.23700E+03  0.16520E+04  0.50690E+04
      h2              Enhanced by    2.000E+00
      h2o             Enhanced by    6.000E+00
      ch4             Enhanced by    2.000E+00
      co              Enhanced by    1.500E+00
      co2             Enhanced by    2.000E+00
      c2h6            Enhanced by    3.000E+00
      ar              Enhanced by    7.000E-01
2127. hcco+oh=c2o+h2o                                3.00E+13    0.0        0.0
2128. hcco+oh=hco+co+h                               1.00E+13    0.0        0.0
2129. hcco+o=co+co+h                                 1.93E+14    0.0      590.0
2130. hcco+h=ch2(s)+co                               1.50E+14    0.0        0.0
2131. hcco+o2=co+co+oh                               1.60E+12    0.0      854.0
2132. hcco+ch2=c2h+ch2o                              1.00E+13    0.0     2000.0
2133. hcco+ch2=c2h3+co                               3.00E+13    0.0        0.0
2134. hcco+ch=c2h2+co                                5.00E+13    0.0        0.0
2135. hcco+hcco=c2h2+co+co                           1.00E+13    0.0        0.0
2136. hcco+o=ch+co2                                  2.95E+13    0.0     1113.0
2137. hcco+c2h2=c3h3+co                              1.00E+11    0.0     3000.0
2138. hcco+ch3=c2h4+co                               5.00E+13    0.0        0.0
2139. c2o+o2=co+co+o                                 2.00E+13    0.0        0.0
2140. c2o+oh=co+co+h                                 2.00E+13    0.0        0.0
2141. c2o+o=co+co                                    5.00E+13    0.0        0.0
2142. c2o+h=ch+co                                    5.00E+13    0.0        0.0
2143. c2+o2=co+co                                    5.00E+13    0.0        0.0
```

```
2144. c2+oh=c2o+h                                    5.00E+13    0.0        0.0
2145. c2+h2=c2h+h                                    4.00E+05    2.4     1000.0
2146. c2h5oh(+M)=ch3+ch2oh(+M)                       5.94E+23   -1.7    91163.0
      Low pressure limit:  0.28800E+86 -0.18900E+02  0.10991E+06
      TROE centering:      0.50000E+00  0.20000E+03  0.89000E+03  0.46000E+04
      h2o             Enhanced by    5.000E+00
      h2              Enhanced by    2.000E+00
      co2             Enhanced by    3.000E+00
      co              Enhanced by    2.000E+00
2147. c2h5oh(+M)=c2h5+oh(+M)                         1.25E+23   -1.5    96005.0
      Low pressure limit:  0.32520E+86 -0.18810E+02  0.11493E+06
      TROE centering:      0.50000E+00  0.30000E+03  0.90000E+03  0.50000E+04
      h2o             Enhanced by    5.000E+00
      h2              Enhanced by    2.000E+00
      co2             Enhanced by    3.000E+00
      co              Enhanced by    2.000E+00
2148. c2h5oh(+M)=c2h4+h2o(+M)                        2.79E+13    0.1    66136.0
      Low pressure limit:  0.25700E+84 -0.18850E+02  0.86452E+05
      TROE centering:      0.70000E+00  0.35000E+03  0.80000E+03  0.38000E+04
      h2o             Enhanced by    5.000E+00
2149. c2h5oh(+M)=ch3cho+h2(+M)                       7.24E+11    0.1    91007.0
      Low pressure limit:  0.44600E+88 -0.19420E+02  0.11559E+06
      TROE centering:      0.90000E+00  0.90000E+03  0.11000E+04  0.35000E+04
      h2o             Enhanced by    5.000E+00
2150. c2h5oh+o2=pc2h4oh+ho2                          2.00E+13    0.0    52800.0
2151. c2h5oh+o2=ch3choh+ho2                          1.50E+13    0.0    50150.0
2152. c2h5oh+c2h5=pc2h4oh+c2h6                       5.00E+10    0.0    13400.0
2153. c2h5oh+c2h5=ch3choh+c2h6                       5.00E+10    0.0    10400.0
2154. c2h5oh+oh=pc2h4oh+h2o                          6.20E+03    2.7     -576.0
2155. c2h5oh+oh=ch3choh+h2o                          1.31E+05    2.4    -1457.0
2156. c2h5oh+oh=ch3ch2o+h2o                          2.81E+02    3.0     -580.0
2157. c2h5oh+h=pc2h4oh+h2                            1.88E+03    3.2     7150.0
2158. c2h5oh+h=ch3choh+h2                            1.79E+05    2.5     3420.0
2159. c2h5oh+h=ch3ch2o+h2                            5.55E-23   10.6    -4459.0
2160. c2h5oh+o=pc2h4oh+oh                            9.69E+02    3.2     4658.0
2161. c2h5oh+o=ch3choh+oh                            1.45E+05    2.4      876.0
2162. c2h5oh+o=ch3ch2o+oh                            1.46E-03    4.7     1727.0
2163. c2h5oh+ch3=pc2h4oh+ch4                         3.30E+02    3.3    12291.0
2164. c2h5oh+ch3=ch3choh+ch4                         1.99E+01    3.4     7635.0
2165. c2h5oh+ch3=ch3ch2o+ch4                         2.04E+00    3.6     7722.0
2166. c2h5oh+ho2=ch3choh+h2o2                        8.20E+03    2.5    10750.0
2167. c2h5oh+ho2=pc2h4oh+h2o2                        1.23E+04    2.5    15750.0
2168. c2h5oh+ho2=ch3ch2o+h2o2                        2.50E+12    0.0    24000.0
2169. ch3ch2o+M=ch3cho+h+M                           2.32E+35   -5.9    25274.0
2170. ch3ch2o+M=ch3+ch2o+M                           1.35E+38   -7.0    23800.0
2171. ch3ch2o+o2=ch3cho+ho2                          4.00E+10    0.0     1100.0
2172. ch3ch2o+h=ch3cho+h2                            1.00E+13    0.0        0.0
2173. ch3ch2o+oh=ch3cho+h2o                          1.00E+13    0.0        0.0
2174. ch3ch2o+ho2=ch3cho+h2o2                        3.00E+11    0.0        0.0
2175. ch3ch2o+co=c2h5+co2                            4.68E+02    3.2     5380.0
2176. ch3choh+o2=ch3cho+ho2                          1.00E+13    0.0     5564.0
2177. ch3choh+ch3=c3h6+h2o                           1.00E+13    0.0        0.0
2178. ch3choh+o=ch3cho+oh                            1.00E+14    0.0        0.0
2179. ch3choh+h=c2h4+h2o                             3.00E+13    0.0        0.0
2180. ch3choh+h=ch3+ch2oh                            3.00E+13    0.0        0.0
2181. ch3choh+ho2=ch3cho+oh+oh                       4.00E+13    0.0        0.0
2182. ch3choh+oh=ch3cho+h2o                          5.00E+12    0.0        0.0
2183. ch3choh+M=ch3cho+h+M                           1.00E+14    0.0    25000.0
2184. ch2+c3h8=ch3+ic3h7                             2.19E+12    0.0     6405.0
2185. ch2+c3h8=ch3+nc3h7                             1.79E+12    0.0     6405.0
2186. c3h8=c2h5+ch3                                  1.00E+17    0.0    84650.0
2187. c3h8=nc3h7+h                                   1.58E+16    0.0    97970.0
2188. c3h8=ic3h7+h                                   5.00E+15    0.0    94990.0
2189. c3h8+o2=nc3h7+ho2                              4.00E+13    0.0    50872.0
2190. c3h8+o2=ic3h7+ho2                              4.00E+13    0.0    47500.0
2191. c3h8+ho2=nc3h7+h2o2                            4.76E+04    2.5    16494.0
2192. c3h8+ho2=ic3h7+h2o2                            9.64E+03    2.6    13910.0
2193. c3h8+oh=nc3h7+h2o                              3.16E+07    1.8      934.0
2194. c3h8+oh=ic3h7+h2o                              7.08E+06    1.9     -159.0
2195. c3h8+o=nc3h7+oh                                3.72E+06    2.4     5505.0
2196. c3h8+o=ic3h7+oh                                5.50E+05    2.5     3140.0
2197. c3h8+h=nc3h7+h2                                1.34E+06    2.5     6756.0
2198. c3h8+h=ic3h7+h2                                1.01E+04    2.9     2931.0
2199. c3h8+ch3=nc3h7+ch4                             3.00E+12    0.0    11710.0
2200. c3h8+ch3=ic3h7+ch4                             8.07E+11    0.0    10110.0
2201. c3h8+c2h5=nc3h7+c2h6                           3.16E+11    0.0    12300.0
2202. c3h8+c2h5=ic3h7+c2h6                           5.01E+10    0.0    10400.0
2203. c3h8+c2h3=nc3h7+c2h4                           6.00E+02    3.3    10502.0
2204. c3h8+c2h3=ic3h7+c2h4                           1.00E+03    3.1     8829.0
2205. c3h8+ic3h7=nc3h7+c3h8                          1.00E+11    0.0    12900.0
2206. c3h8+c3h5-a=nc3h7+c3h6                         7.94E+11    0.0    20500.0
2207. c3h8+c3h5-a=ic3h7+c3h6                         7.94E+11    0.0    16200.0
2208. c3h8+ch3o=nc3h7+ch3oh                          3.18E+11    0.0     7050.0
2209. c3h8+ch3o=ic3h7+ch3oh                          7.20E+10    0.0     4470.0
2210. nc3h7(+M)=c2h4+ch3(+M)                         1.23E+13   -0.1    30202.0
      Low pressure limit:  0.55450E+50 -0.10000E+02  0.35766E+05
      TROE centering:      0.21700E+01  0.10000E-14  0.25100E+03  0.11850E+04
      h2o             Enhanced by    5.000E+00
      h2              Enhanced by    2.000E+00
      co2             Enhanced by    3.000E+00
      co              Enhanced by    2.000E+00
2211. c3h6+h(+m)=nc3h7(+m)                           1.33E+13    0.0     3260.7
      Low pressure limit:  0.62600E+39 -0.66600E+01  0.70000E+04
      TROE centering:      0.10000E+01  0.10000E+04  0.13100E+04  0.48097E+05
      h2o             Enhanced by    6.000E+00
      co              Enhanced by    1.875E+00
      co2             Enhanced by    3.750E+00
      ch4             Enhanced by    1.625E+01
      c2h6            Enhanced by    1.625E+01
2212. c3h6+h(+m)=ic3h7(+m)                           5.70E+09    1.2      874.0
      Low pressure limit:  0.16400E+55 -0.11100E+02  0.93640E+04
      TROE centering:      0.10000E+01  0.10000E-14  0.26000E+03  0.30000E+04
      h2o             Enhanced by    1.625E+01
      co              Enhanced by    1.875E+00
      co2             Enhanced by    3.850E+00
2213. nc3h7=ic3h7                                    3.56E+10    0.9    37300.0
2214. nc3h7+o2=c3h6+ho2                              3.70E+16   -1.6     3417.6
2215. ic3h7+o2=c3h6+ho2                              6.70E+20   -3.0     2503.6
2216. ho2+ic3h7=ic3h7o2h                             4.80E+12    0.0        0.0
2217. ho2+nc3h7=nc3h7o2h                             4.80E+12    0.0        0.0
2218. nc3h7+o2=nc3h7o2                               1.15E+20   -2.4     2451.3
2219. ic3h7+o2=ic3h7o2                               6.74E+27   -4.8     3779.8
2220. nc3h7+o2=c3h6o1-2+oh                           3.35E+02    2.6     4697.4
2221. ic3h7+o2=c3h6o1-2+oh                           2.81E+18   -2.3    10119.3
2222. nc3h7+h=c2h5+ch3                               1.00E+14    0.0        0.0
2223. ic3h7+h=c2h5+ch3                               5.00E+13    0.0        0.0
2224. ic3h7+h=c3h6+h2                                3.61E+12    0.0        0.0
2225. ic3h7+o=ch3coch3+h                             4.82E+13    0.0        0.0
2226. ic3h7+o=ch3cho+ch3                             4.82E+13    0.0        0.0
2227. nc3h7+o=ch2o+c2h5                              4.82E+13    0.0        0.0
```

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 2228. | nc3h7+o=c2h5cho+h | 4.82E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 2229. | ch3o2+nc3h7=ch3o+nc3h7o | 1.90E+12 | 0.0 | -1200.0 |
| 2230. | ic3h7o2+nc3h7=ic3h7o+nc3h7o | 1.90E+12 | 0.0 | -1200.0 |
| 2231. | nc3h7o2+nc3h7=nc3h7o+nc3h7o | 1.90E+12 | 0.0 | -1200.0 |
| 2232. | nc3h7+ho2=nc3h7o+oh | 1.90E+12 | 0.0 | -1200.0 |
| 2233. | ch3o2+ic3h7=ch3o+ic3h7o | 1.90E+12 | 0.0 | -1200.0 |
| 2234. | ic3h7o2+ic3h7=ic3h7o+ic3h7o | 1.90E+12 | 0.0 | -1200.0 |
| 2235. | nc3h7o2+ic3h7=nc3h7o+ic3h7o | 1.90E+12 | 0.0 | -1200.0 |
| 2236. | ic3h7+ho2=ic3h7o+oh | 1.90E+12 | 0.0 | -1200.0 |
| 2237. | nc3h7o=c2h5cho+h | 1.70E+13 | 0.0 | 20510.0 |
| 2238. | nc3h7o=c2h5+ch2o | 5.89E+13 | 0.0 | 13890.0 |
| 2239. | nc3h7o+o2=c2h5cho+ho2 | 8.43E+09 | 0.0 | 220.0 |
| 2240. | ic3h7o=ch3coch3+h | 1.58E+13 | 0.0 | 18310.0 |
| 2241. | ic3h7o=ch3+ch3cho | 9.12E+13 | 0.0 | 14360.0 |
| 2242. | ic3h7o+o2=ch3coch3+ho2 | 8.43E+09 | 0.0 | 420.0 |
| 2243. | ic3h7o2+c2h3cho=c2h3co+ic3h7o2h | 2.80E+12 | 0.0 | 13600.0 |
| 2244. | ic3h7o2+c2h4=c2h3+ic3h7o2h | 1.13E+13 | 0.0 | 30430.0 |
| 2245. | ic3h7o2+c2h5cho=ic3h7o2h+c2h5co | 2.00E+11 | 0.0 | 9500.0 |
| 2246. | ic3h7o2+c2h6=ic3h7o2h+c2h5 | 1.70E+13 | 0.0 | 20460.0 |
| 2247. | ic3h7o2+ch2o=ic3h7o2h+hco | 5.60E+12 | 0.0 | 13600.0 |
| 2248. | ic3h7o2+ch3cho=ic3h7o2h+ch3co | 2.80E+12 | 0.0 | 13600.0 |
| 2249. | ic3h7o2+ch4=ch3+ic3h7o2h | 1.12E+13 | 0.0 | 24640.0 |
| 2250. | ic3h7o2+h2=h+ic3h7o2h | 3.01E+13 | 0.0 | 26030.0 |
| 2251. | ic3h7o2+ch3oh=ch2oh+ic3h7o2h | 6.30E+12 | 0.0 | 19360.0 |
| 2252. | ic3h7o2+ho2=ic3h7o2h+o2 | 2.29E+11 | 0.0 | -1790.0 |
| 2253. | ic3h7o2+c2h5o2=ic3h7o+ch3ch2o+o2 | 5.00E+10 | 0.0 | 0.0 |
| 2254. | ic3h7o2+ic3h7o2=o2+ic3h7o+ic3h7o | 5.00E+10 | 0.0 | 0.0 |
| 2255. | ic3h7o2+nc3h7o2=ic3h7o+nc3h7o+o2 | 5.00E+10 | 0.0 | 0.0 |
| 2256. | ic3h7o2+ch3co3=ic3h7o+ch3co2+o2 | 5.00E+10 | 0.0 | 0.0 |
| 2257. | ic3h7o2+ch3o2=ic3h7o+ch3o+o2 | 1.00E+11 | 0.0 | 0.0 |
| 2258. | ic3h7o2+ho2=ic3h7o+oh+o2 | 1.00E+11 | 0.0 | 0.0 |
| 2259. | ic3h7o2+c2h5=ic3h7o+ch3ch2o | 1.90E+12 | 0.0 | -1200.0 |
| 2260. | ic3h7o2+c3h5-a=ic3h7o+c3h5o | 1.90E+12 | 0.0 | -1200.0 |
| 2261. | ic3h7o2+ch3=ic3h7o+ch3o | 1.90E+12 | 0.0 | -1200.0 |
| 2262. | ic3h7o2+h2o2=ic3h7o2h+ho2 | 2.41E+12 | 0.0 | 9936.0 |
| 2263. | nc3h7o2+h2o2=nc3h7o2h+ho2 | 2.41E+12 | 0.0 | 9936.0 |
| 2264. | nc3h7o2+c2h3cho=c2h3co+nc3h7o2h | 2.80E+12 | 0.0 | 13600.0 |
| 2265. | nc3h7o2+c2h4=c2h3+nc3h7o2h | 1.13E+13 | 0.0 | 30430.0 |
| 2266. | nc3h7o2+c2h5cho=nc3h7o2h+c2h5co | 2.00E+11 | 0.0 | 9500.0 |
| 2267. | nc3h7o2+c2h6=nc3h7o2h+c2h5 | 1.70E+13 | 0.0 | 20460.0 |
| 2268. | nc3h7o2+ch3cho=nc3h7o2h+ch3co | 2.80E+12 | 0.0 | 13600.0 |
| 2269. | nc3h7o2+ch4=ch3+nc3h7o2h | 1.12E+13 | 0.0 | 24640.0 |
| 2270. | nc3h7o2+h2=h+nc3h7o2h | 3.01E+13 | 0.0 | 26030.0 |
| 2271. | nc3h7o2+ch3oh=ch2oh+nc3h7o2h | 6.30E+12 | 0.0 | 19360.0 |
| 2272. | nc3h7o2+ho2=nc3h7o2h+o2 | 2.29E+11 | 0.0 | -1790.0 |
| 2273. | nc3h7o2+c2h5o2=nc3h7o+ch3ch2o+o2 | 5.00E+10 | 0.0 | 0.0 |
| 2274. | nc3h7o2+nc3h7o2=o2+nc3h7o+nc3h7o | 5.00E+10 | 0.0 | 0.0 |
| 2275. | nc3h7o2+ch3o2=nc3h7o+ch3o+o2 | 1.00E+11 | 0.0 | 0.0 |
| 2276. | nc3h7o2+ho2=nc3h7o+oh+o2 | 1.00E+11 | 0.0 | 0.0 |
| 2277. | nc3h7o2+c2h5=nc3h7o+ch3ch2o | 1.90E+12 | 0.0 | -1200.0 |
| 2278. | nc3h7o2+c3h5-a=nc3h7o+c3h5o | 1.90E+12 | 0.0 | -1200.0 |
| 2279. | nc3h7o2+ch3=nc3h7o+ch3o | 1.90E+12 | 0.0 | -1200.0 |
| 2280. | nc3h7o2=c3h6+ho2 | 4.16E+08 | 1.2 | 29600.0 |
| 2281. | ic3h7o2=c3h6+ho2 | 8.16E+08 | 1.3 | 30000.0 |
| 2282. | nc3h7o2=c2h5cho+oh | 3.36E+05 | 2.3 | 36900.0 |
| 2283. | ic3h7o2=ch3coch3+oh | 5.22E+04 | 2.5 | 35700.0 |
| 2284. | nc3h7o2=prooh1-2 | 2.54E-01 | 3.7 | 24800.0 |
| 2285. | nc3h7o2=prooh1-3 | 1.41E+04 | 2.2 | 19800.0 |
| 2286. | ic3h7o2=prooh2-1 | 1.83E-03 | 4.6 | 26900.0 |
| 2287. | nc3h7o2=c3h6o1-2+oh | 3.28E+21 | -2.9 | 37342.8 |
| 2288. | ic3h7o2=c3h6o1-2+oh | 1.94E+53 | -13.0 | 49382.4 |
| 2289. | prooh1-2=prooh1-3 | 5.36E-85 | 31.0 | 535.8 |
| 2290. | nc3h7o2h=nc3h7o+oh | 4.00E+15 | 0.0 | 42000.0 |
| 2291. | ic3h7o2h=ic3h7o+oh | 2.50E+15 | 0.0 | 43000.0 |
| 2292. | prooh1-2=c3h6o1-2+oh | 3.30E+10 | 0.5 | 12600.0 |
| 2293. | prooh2-1=c3h6o1-2+oh | 1.24E+11 | 0.5 | 14500.0 |
| 2294. | prooh1-3=c3h6o1-3+oh | 3.05E+10 | 0.3 | 20200.0 |
| 2295. | c3h6+ho2=c3h6o1-2+oh | 1.92E+12 | 0.1 | 17384.8 |
| 2296. | c3h6+ho2=prooh1-2 | 2.47E+04 | 2.1 | 12160.0 |
| 2297. | c3h6+ho2=prooh2-1 | 7.74E+03 | 2.3 | 11080.0 |
| 2298. | prooh1-3=>oh+ch2o+c2h4 | 2.89E+09 | 1.3 | 26700.0 |
| 2299. | prooh1-2+o2=prooh1-2o2 | 8.50E+18 | -2.5 | 0.0 |
| 2300. | prooh1-3+o2=prooh1-3o2 | 4.50E+18 | -2.5 | 0.0 |
| 2301. | prooh2-1+o2=prooh2-1o2 | 7.50E+17 | -2.5 | 0.0 |
| 2302. | prooh1-2o2=c3ket12+oh | 2.54E-01 | 3.7 | 22800.0 |
| 2303. | prooh1-3o2=c3ket13+oh | 6.36E+04 | 1.8 | 17200.0 |
| 2304. | prooh2-1o2=c3ket21+oh | 1.20E+01 | 3.1 | 22500.0 |
| 2305. | c3ket12=ch3cho+hco+oh | 2.50E+15 | 0.0 | 43000.0 |
| 2306. | c3ket13=ch2o+ch2cho+oh | 2.50E+15 | 0.0 | 43000.0 |
| 2307. | c3ket21=ch2o+ch3co+oh | 2.50E+15 | 0.0 | 43000.0 |
| 2308. | c3h6o1-2+h=>h2+ch3chcho | 9.60E+08 | 1.5 | 2785.0 |
| 2309. | c3h6o1-2+h=>h2+ch3coch2 | 4.80E+08 | 1.5 | 2005.0 |
| 2310. | c3h6o1-2+oh=>h2o+ch3chcho | 4.80E+06 | 2.0 | -1192.0 |
| 2311. | c3h6o1-2+oh=>h2o+ch3coch2 | 2.40E+06 | 2.0 | -1192.0 |
| 2312. | c3h6o1-2+ho2=>h2o2+ch3chcho | 8.00E+12 | 0.0 | 14400.0 |
| 2313. | c3h6o1-2+ho2=>h2o2+ch3coch2 | 4.00E+12 | 0.0 | 13260.0 |
| 2314. | c3h6o1-3+h=>h2+pc2h4cho | 1.92E+09 | 1.5 | 2785.0 |
| 2315. | c3h6o1-3+oh=>h2o+pc2h4cho | 9.60E+06 | 2.0 | -1192.0 |
| 2316. | c3h6o1-3+ho2=>h2o2+pc2h4cho | 1.60E+13 | 0.0 | 14400.0 |
| 2317. | c3h6o1-2=c2h5+hco | 2.45E+13 | 0.0 | 58500.0 |
| 2318. | c3h6o1-2=c2h5cho | 1.82E+14 | 0.0 | 58500.0 |
| 2319. | c3h6o1-2=ch3+ch3co | 4.54E+13 | 0.0 | 59900.0 |
| 2320. | c3h6o1-2=ch3+ch2cho | 2.45E+13 | 0.0 | 58820.0 |
| 2321. | c3h6o1-2=ch3+c2h3o1,2 | 8.00E+15 | 0.0 | 92010.0 |
| 2322. | c3h5-a+h(+m)=c3h6(+m) | 2.00E+14 | 0.0 | 0.0 |
| | Low pressure limit: 0.13300E+61 -0.12000E+02 0.59678E+04 | | | |
| | TROE centering: 0.20000E-01 0.10966E+04 0.10966E+04 0.68595E+04 | | | |
| | h2o Enhanced by 6.000E+00 | | | |
| | co Enhanced by 1.500E+00 | | | |
| | co2 Enhanced by 2.000E+00 | | | |
| | ch4 Enhanced by 2.000E+00 | | | |
| | c2h6 Enhanced by 3.000E+00 | | | |
| | h2 Enhanced by 2.000E+00 | | | |
| | ar Enhanced by 7.000E-01 | | | |
| 2323. | c2h3+ch3(+m)=c3h6(+m) | 2.50E+13 | 0.0 | 0.0 |
| | Low pressure limit: 0.42700E+59 -0.11940E+02 0.97698E+04 | | | |
| | TROE centering: 0.17500E+00 0.13406E+04 0.60000E+05 0.10140E+05 | | | |
| | h2o Enhanced by 6.000E+00 | | | |
| | co Enhanced by 1.500E+00 | | | |
| | co2 Enhanced by 2.000E+00 | | | |
| | ch4 Enhanced by 2.000E+00 | | | |
| | c2h6 Enhanced by 3.000E+00 | | | |
| | h2 Enhanced by 2.000E+00 | | | |
| | c2h2 Enhanced by 3.000E+00 | | | |
| | c2h4 Enhanced by 3.000E+00 | | | |
| | ar Enhanced by 7.000E-01 | | | |
| 2324. | c3h6+o2<=>c3h5-a+ho2 | 5.96E+19 | -1.7 | 46192.1 |
| 2325. | c3h6+o2=c3h5-s+ho2 | 1.40E+13 | 0.0 | 60200.0 |
| 2326. | c3h6+o2=c3h5-t+ho2 | 7.00E+12 | 0.0 | 60200.0 |
| 2327. | c3h6+ho2=c3h5-a+h2o2 | 2.70E+04 | 2.5 | 12340.0 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 2328. | c3h6+ho2=c3h5-s+h2o2 | 1.80E+04 | 2.5 | 27620.0 |
| 2329. | c3h6+ho2=c3h5-t+h2o2 | 9.00E+03 | 2.5 | 23590.0 |
| 2330. | c3h6+oh=c3h5-a+h2o | 1.15E+05 | 2.6 | 564.0 |
| 2331. | c3h6+oh=c3h5-s+h2o | 7.59E+03 | 2.8 | 2193.0 |
| | Declared duplicate reaction... | | | |
| 2332. | c3h6+oh=c3h5-s+h2o | 1.01E+00 | 3.5 | -101.0 |
| | Declared duplicate reaction... | | | |
| 2333. | c3h6+oh=c3h5-t+h2o | 4.67E+04 | 2.5 | 1748.0 |
| | Declared duplicate reaction... | | | |
| 2334. | c3h6+oh=c3h5-t+h2o | 5.72E-07 | 2.6 | -3086.0 |
| | Declared duplicate reaction... | | | |
| 2335. | c3h6+o=c2h5+hco | 4.69E+07 | 1.6 | -628.0 |
| 2336. | c3h6+o=ch3+ch2cho | 3.90E+07 | 1.6 | -628.0 |
| 2337. | c3h6+o=c2h4+ch2o | 7.02E+07 | 1.6 | -628.0 |
| 2338. | c3h6+o=c3h5-a+oh | 1.75E+11 | 0.7 | 5884.0 |
| 2339. | c3h6+o=c3h5-s+oh | 1.20E+11 | 0.7 | 8960.0 |
| 2340. | c3h6+o=c3h5-t+oh | 6.02E+10 | 0.7 | 7633.0 |
| 2341. | c3h6+h=c3h5-a+h2 | 1.73E+05 | 2.5 | 2492.0 |
| 2342. | c3h6+h=c3h5-s+h2 | 8.04E+05 | 2.5 | 12280.0 |
| 2343. | c3h6+h=c3h5-t+h2 | 4.05E+05 | 2.5 | 9794.0 |
| 2344. | c3h6+ch3=c3h5-a+ch4 | 2.21E+00 | 3.5 | 5675.0 |
| 2345. | c3h6+ch3=c3h5-s+ch4 | 1.35E+00 | 3.5 | 12850.0 |
| 2346. | c3h6+ch3=c3h5-t+ch4 | 8.40E-01 | 3.5 | 11660.0 |
| 2347. | c3h6+c3h6=c3h5-a+nc3h7 | 1.32E+13 | 0.0 | 48400.0 |
| 2348. | c3h6+c2h5=c3h5-a+c2h6 | 1.00E+11 | 0.0 | 9800.0 |
| 2349. | c3h6+c2h3=c4h6+ch3 | 7.20E+11 | 0.0 | 5008.0 |
| 2350. | c3h6+hco=c3h5-a+ch2o | 1.08E+07 | 1.9 | 17010.0 |
| 2351. | c3h5-s+ch2o=c3h6+hco | 5.42E+03 | 2.8 | 5862.0 |
| 2352. | c3h6+c2h3=c3h5-a+c2h4 | 1.00E+12 | 0.0 | 8000.0 |
| 2353. | c3h6+c2h3=c3h5-t+c2h4 | 2.21E+00 | 3.5 | 4682.0 |
| 2354. | c3h6+c2h3=c3h5-s+c2h4 | 2.21E+00 | 3.5 | 4682.0 |
| 2355. | c3h61oh2oo=ch3cho+ch2o+oh | 1.00E+12 | 0.0 | 30.0 |
| 2356. | c3h62oh1oo=ch3cho+ch2o+oh | 1.00E+12 | 0.0 | 30.0 |
| 2357. | c3h61oh+o2=c2h5cho+ho2 | 1.50E+12 | 0.0 | 5000.0 |
| 2358. | c3h62oh+o2=ch3coch3+ho2 | 1.50E+12 | 0.0 | 5000.0 |
| 2359. | c3h5-a+ho2=c3h5-aooh | 2.79E+37 | -7.9 | 6497.9 |
| 2360. | c3h5-a+ho2=c2h3cho+h2o | 3.10E+05 | 1.6 | 2677.6 |
| 2361. | c3h5-a+ho2=c3h5o+oh | 2.93E+15 | -0.7 | 3615.3 |
| 2362. | c3h5-aooh=c2h3cho+h2o | 2.54E+28 | -5.0 | 49919.4 |
| 2363. | c3h5-aooh=c3h5o+oh | 2.39E+36 | -6.5 | 49429.0 |
| 2364. | c3h5o=c2h4+hco | 1.07E+24 | -4.2 | 18985.0 |
| 2365. | c3h5-a+h<=>c3h4-a+h2 | 1.23E+03 | 3.0 | 2582.0 |
| 2366. | c3h5-a+oh=c3h4-a+h2o | 6.00E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 2367. | c2h3+ch3=c3h5-a+h | 1.50E+24 | -2.8 | 18618.0 |
| 2368. | c3h5-a+ch3=c3h4-a+ch4 | 1.00E+11 | 0.0 | 0.0 |
| 2369. | c3h5-a+ch2=c4h6+h | 3.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 2370. | c3h5-a+c2h5=c3h4-a+c2h6 | 4.00E+11 | 0.0 | 0.0 |
| 2371. | c3h5-a+c2h3=c3h4-a+c2h4 | 1.00E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 2372. | c3h5-a+o=c2h3cho+h | 6.03E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 2373. | c3h5-a+hco=c3h6+co | 6.03E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 2374. | c3h5-a+c2h3=c3h6+c2h2 | 4.82E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 2375. | c3h5-a+c2h5=c2h4+c3h6 | 4.00E+11 | 0.0 | 0.0 |
| | Reverse Arrhenius coefficients: | 6.94E+16 | -1.3 | 52800.0 |
| 2376. | c3h5-aoo+ho2=c3h5-aooh+o2 | 3.37E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 2377. | c3h5-s+o2=ch3cho+hco | 4.34E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 2378. | c3h5-s+ho2=>ch2co+ch3+oh | 4.50E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 2379. | c3h5-s+h=c3h4-p+h2 | 3.33E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 2380. | c3h5-s+o=>ch2co+ch3 | 1.81E+14 | 0.0 | 0.0 |
| 2381. | c3h5-s+ch3=c3h4-p+ch4 | 1.00E+11 | 0.0 | 0.0 |
| 2382. | c3h5-s+c2h5=c3h4-p+c2h6 | 1.00E+11 | 0.0 | 0.0 |
| 2383. | c3h5-s+c2h3=c3h4-p+c2h4 | 1.00E+11 | 0.0 | 0.0 |
| 2384. | c3h5-t+o2=>ch3co+ch2o | 1.00E+11 | 0.0 | 0.0 |
| 2385. | c3h5-t+ho2=>ch2co+ch3+oh | 2.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 2386. | c3h5-t+o=>ch2co+ch3 | 1.81E+14 | 0.0 | 0.0 |
| 2387. | c3h5-t+hco=>co+c3h6 | 9.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 2388. | c3h5-t+oh=>ch2co+ch3+h | 5.00E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 2389. | c3h5-t+h=c3h4-p+h2 | 1.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 2390. | c3h5-t+ch3=c3h4-a+ch4 | 1.00E+11 | 0.0 | 0.0 |
| 2391. | c3h5-t+ch3=c3h4-p+ch4 | 1.00E+11 | 0.0 | 0.0 |
| 2392. | c3h5-t+c2h5=c3h4-a+c2h6 | 1.00E+11 | 0.0 | 0.0 |
| 2393. | c3h5-t+c2h3=c3h4-a+c2h4 | 1.00E+11 | 0.0 | 0.0 |
| 2394. | c3h5-t+o2=c3h4-a+ho2 | 1.89E+30 | -5.6 | 15540.0 |
| 2395. | c3h3+h(+m)=>c3h4-a(+m) | 2.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| | Low pressure limit: 0.22900E+57 -0.12550E+02 | 0.79340E+04 | | |
| | TROE centering: 0.23400E+00 0.33000E+03 | 0.48080E+04 | 0.72620E+04 | |
| 2396. | c3h4-a+o2=c3h3+ho2 | 4.00E+13 | 0.0 | 39160.0 |
| | Reverse Arrhenius coefficients: | 3.17E+11 | -0.1 | 311.0 |
| 2397. | c3h4-a+o2=>ch2co+ch2o | 1.00E+07 | 1.5 | 25000.0 |
| 2398. | c3h4-a+ho2=>c3h4o2h | 3.00E+11 | 0.0 | 8000.0 |
| 2399. | c3h4-a+ho2=c3h3+h2o2 | 1.80E+13 | 0.0 | 19000.0 |
| 2400. | c3h4-a+ho2=>ch2co+ch2+oh | 4.00E+12 | 0.0 | 19000.0 |
| 2401. | c3h4-a+ho2=>c2h3cho+oh | 5.00E+11 | 0.0 | 19000.0 |
| 2402. | c3h4-a+ho2=>c2h2+ch2o+oh | 5.00E+11 | 0.0 | 19000.0 |
| 2403. | c3h4-a+oh=ch2co+ch3 | 4.07E+25 | -3.4 | 18370.0 |
| | Declared duplicate reaction... | | | |
| 2404. | c3h4-a+oh=ch2co+ch3 | 1.51E+04 | 2.2 | 1759.0 |
| | Declared duplicate reaction... | | | |
| 2405. | c3h4-a+oh=c3h3+h2o | 5.05E+05 | 2.4 | 2879.0 |
| | Declared duplicate reaction... | | | |
| 2406. | c3h4-a+oh=c3h3+h2o | 5.95E+04 | 2.5 | 661.1 |
| | Declared duplicate reaction... | | | |
| 2407. | c3h4-a+o=c2h2+ch2o | 2.50E-03 | 4.6 | -4243.0 |
| 2408. | c3h4-a+o=c2h4+co | 7.80E+12 | 0.0 | 1600.0 |
| 2409. | c3h4-a+h=c3h3+h2 | 6.62E+03 | 3.1 | 5522.0 |
| 2410. | c3h4-a+ch3=c3h3+ch4 | 6.61E-04 | 5.0 | 8300.0 |
| 2411. | c3h4-a+c3h5-a=c3h3+c3h6 | 2.00E+11 | 0.0 | 7700.0 |
| | Reverse Arrhenius coefficients: | 2.64E+19 | -2.7 | 42140.0 |
| 2412. | c3h4-a+ho2=>c2h4+co+oh | 1.00E+12 | 0.0 | 14000.0 |
| 2413. | c3h4-a+c2h=c3h3+c2h2 | 1.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 2414. | c3h4-a+c3h4-a=c2h4+c4h4 | 1.09E+15 | 0.0 | 48090.0 |
| 2415. | c3h4o2h=c2h3cho+oh | 3.10E+37 | -10.1 | 28588.0 |
| 2416. | c3h4o2h=c3h4o+oh | 1.49E+41 | -9.5 | 22589.0 |
| 2417. | c3h4o=>c2h3cho | 2.45E+14 | 0.0 | 58485.0 |
| 2418. | c3h4o+o2=>c3h3o+ho2 | 4.00E+13 | 0.0 | 61500.0 |
| 2419. | c3h4o+ho2=>ch2co+ch2o+oh | 1.00E+12 | 0.0 | 14340.0 |
| 2420. | c3h4o+ho2=>c3h3o+h2o2 | 4.00E+12 | 0.0 | 17000.0 |
| 2421. | c3h4o+oh=>c3h3o+h2o | 4.79E+13 | 0.0 | 5955.0 |
| 2422. | c3h4o+h=>c3h3o+h2 | 2.00E+13 | 0.0 | 8300.0 |
| 2423. | c3h3o=>c2h3co | 8.51E+14 | 0.0 | 14000.0 |
| 2424. | c3h3o+o2=>hcco+hco+oh | 5.01E+12 | 0.0 | 19192.0 |
| 2425. | c3h3+h(+m)=>c3h4-p(+m) | 3.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| | Low pressure limit: 0.16000E+58 -0.12590E+02 | 0.83760E+04 | | |
| | TROE centering: 0.24500E+00 0.33000E+03 | 0.37060E+04 | 0.67770E+04 | |
| 2426. | c3h4-p+o2=c3h3+ho2 | 2.00E+13 | 0.0 | 41600.0 |
| | Reverse Arrhenius coefficients: | 6.37E+11 | -0.2 | 1021.0 |
| 2427. | c3h4-p+o2=>ch3co+hco | 1.00E+07 | 1.5 | 25000.0 |
| 2428. | c3h4-p+o2=>hcco+oh+ch2 | 1.00E+07 | 1.5 | 30100.0 |
| 2429. | c3h4-p+ho2=>c2h4+co+oh | 3.00E+12 | 0.0 | 19000.0 |
| 2430. | c3h4-p+ho2=ch3co+ch2o | 3.00E+12 | 0.0 | 16000.0 |
| 2431. | c3h4-p+ho2=ch3cho+hco | 4.50E+12 | 0.0 | 16000.0 |

```
2432. c3h4-p+ho2=c3h3+h2o2                          5.00E+11    0.0    19000.0
2433. c3h4-p+oh=c3h3+h2o                            3.87E+05    2.3     2173.0
      Declared duplicate reaction...
2434. c3h4-p+oh=c3h3+h2o                            4.93E+04    2.5      -62.0
      Declared duplicate reaction...
2435. c3h4-p+oh=ch2co+ch3                           4.07E+26   -4.3    12560.0
      Declared duplicate reaction...
2436. c3h4-p+oh=ch2co+ch3                           4.68E+06    1.6     3216.0
      Declared duplicate reaction...
2437. c3h4-p+o=ch2co+ch2                            6.40E+12    0.0     2100.0
2438. c3h4-p+o=c2h3+hco                             3.20E+12    0.0     2100.0
2439. c3h4-p+o=hcco+ch3                             9.18E+12    0.0     2100.0
2440. c3h4-p+o=ch2o+c2h2                            3.20E+11    0.0     2100.0
2441. c3h4-p+h=c3h3+h2                              3.57E+04    2.8     4821.0
2442. c3h4-p+ch3=c3h3+ch4                           2.19E-04    5.0     8300.0
2443. c3h4-p+c2h3=c3h3+c2h4                         1.00E+12    0.0     7700.0
2444. c3h4-p+c2h=c3h3+c2h2                          1.00E+13    0.0        0.0
2445. c3h4-p+o=c3h3+oh                              3.44E+04    2.2     4830.0
2446. c2h2+ch2=c3h4-p                               4.20E+12    0.0     6620.0
2447. c3h4-p+oh=ch3cohch                            5.38E+45  -10.4    14810.0
      Declared duplicate reaction...
2448. c3h4-p+oh=ch3cohch                            3.81E+29   -6.0     4629.0
      Declared duplicate reaction...
2449. c3h4-p+oh=ch3cchoh                            5.36E+47  -10.9    14280.0
      Declared duplicate reaction...
2450. c3h4-p+oh=ch3cchoh                            3.15E+33   -7.1     5101.0
      Declared duplicate reaction...
2451. ch3cohch=ch3coch2                             4.59E+67  -17.8    47730.0
      Declared duplicate reaction...
2452. ch3cohch=ch3coch2                             1.70E+37  -16.1     -964.0
      Declared duplicate reaction...
2453. ch3cohch=ch3+ch2co                            3.88E+45  -10.2    43340.0
      Declared duplicate reaction...
2454. ch3cohch=ch3+ch2co                            3.67E+21   -3.6    29870.0
      Declared duplicate reaction...
2455. c3h4-a+oh=ch2cch2oh                           2.59E+44   -9.9    12970.0
      Declared duplicate reaction...
2456. c3h4-a+oh=ch2cch2oh                           4.77E+29   -5.9     3477.0
      Declared duplicate reaction...
2457. c3h4-a+oh=ch2cohch2                           8.67E+22   -3.1     5518.0
      Declared duplicate reaction...
2458. c3h4-a+oh=ch2cohch2                           5.79E-28   10.4   -22290.0
      Declared duplicate reaction...
2459. ch2cohch2=ch2co+ch3                           4.36E+31   -5.5    60870.0
      Declared duplicate reaction...
2460. ch2cohch2=ch2co+ch3                           2.66E+10    0.1    46020.0
      Declared duplicate reaction...
2461. ch2cohch2+ho2=ch2o+ch2cho+oh                  1.00E+12    0.0        0.0
2462. c3h3+o2=ch2co+hco                             1.70E+05    1.7     1500.0
2463. c3h3+ho2=oh+co+c2h3                           8.00E+11    0.0        0.0
2464. c3h3+oh=c3h2+h2o                              2.00E+13    0.0        0.0
2465. c3h3+oh=hco+c2h3                              1.33E+13    0.0        0.0
2466. c3h3+o=>c2h2+hco                              1.38E+14    0.0        0.0
2467. c3h3+o=c2h3+co                                4.62E+13    0.0        0.0
2468. c3h3+o=c2h+ch2o                               4.62E+13    0.0        0.0
2469. c3h3+o=>c2h2+co+h                             4.62E+13    0.0        0.0
2470. c3h3+h=c3h2+h2                                5.00E+13    0.0     3000.0
2471. c3h3+ch=ic4h3+h                               7.00E+13    0.0        0.0
2472. c3h3+ch=nc4h3+h                               7.00E+13    0.0        0.0
2473. c3h3+ch2=c4h4+h                               4.00E+13    0.0        0.0
2474. c3h3+ch3=c4h6                                 5.00E+12    0.0        0.0
2475. c3h3+ch3(+M)=c4h612(+M)                       1.50E+12    0.0        0.0
      Low pressure limit:  0.26000E+58 -0.11940E+02  0.97700E+04
      TROE centering:      0.17500E+00  0.13406E+04  0.60000E+05  0.97698E+04
      h2              Enhanced by    2.000E+00
      h2o             Enhanced by    6.000E+00
      ch4             Enhanced by    2.000E+00
      co              Enhanced by    1.500E+00
      co2             Enhanced by    2.000E+00
      c2h6            Enhanced by    3.000E+00
      ar              Enhanced by    7.000E-01
2476. c3h3+hco=c3h4-a+co                            2.50E+13    0.0        0.0
2477. c3h3+hco=c3h4-p+co                            2.50E+13    0.0        0.0
2478. c3h3+hcco=c4h4+co                             2.50E+13    0.0        0.0
2479. c3h3+ch3=c2h5+c2h                             4.56E+17   -1.1    48730.0
      Reverse Arrhenius coefficients:              1.81E+13    0.0        0.0
2480. ch3+c2h=c3h3+h                                2.41E+13    0.0        0.0
2481. c2h2+ch=c3h3                                  3.00E+13    0.0        0.0
2482. ch+c2h2=c3h2+h                                1.00E+14    0.0        0.0
2483. c3h2+o2=hcco+h+co                             2.00E+12    0.0     1000.0
2484. c3h2+o=c2h2+co                                6.80E+13    0.0        0.0
2485. c3h2+oh=c2h2+hco                              5.00E+13    0.0        0.0
2486. c3h2+ch=c4h2+h                                5.00E+13    0.0        0.0
2487. c3h2+ch2=nc4h3+h                              5.00E+13    0.0        0.0
2488. c3h2+ch3=c4h4+h                               5.00E+12    0.0        0.0
2489. c3h2+hcco=nc4h3+co                            1.00E+13    0.0        0.0
2490. c3h5o+o2=c2h3cho+ho2                          1.00E+12    0.0     6000.0
2491. c3h5o=c2h3+ch2o                               6.50E+29   -5.4    26645.0
2492. c3h5o=c2h3cho+h                               1.76E+28   -4.9    22765.2
2493. c3h5o=c2h3och2                                2.42E+28   -5.2    19691.2
2494. c3h5o=pc2h4cho                                3.48E+42   -9.9    25297.9
2495. c2h5cho=c2h5co+h                              5.00E+15    0.0    85000.0
2496. c2h5cho=ch3chcho+h                            5.00E+15    0.0    94990.0
2497. c2h5cho=pc2h4cho+h                            8.00E+15    0.0    98000.0
2498. c2h5cho=c2h5+hco                              6.00E+14    0.0    79100.0
2499. c2h5cho=ch2cho+ch3                            1.00E+17    0.0    84650.0
2500. c2h5cho+o2=c2h5co+ho2                         3.01E+13    0.0    39150.0
2501. c2h5cho+o2=ch3chcho+ho2                       3.97E+13    0.0    47690.0
2502. c2h5cho+o2=pc2h4cho+ho2                       1.98E+13    0.0    50870.0
2503. c2h5cho+h=c2h5co+h2                           1.20E+14    0.0     7000.0
2504. c2h5cho+h=ch3chcho+h2                         1.30E+06    2.4     4471.0
2505. c2h5cho+h=pc2h4cho+h2                         9.50E+04    2.8     6280.0
2506. c2h5cho+o=c2h5co+oh                           5.85E+12    0.0     1808.0
2507. c2h5cho+o=ch3chcho+oh                         4.77E+04    2.7     2106.0
2508. c2h5cho+o=pc2h4cho+oh                         9.50E+04    2.7     3716.0
2509. c2h5cho+oh=c2h5co+h2o                         2.35E+10    0.7    -1113.0
2510. c2h5cho+oh=ch3chcho+h2o                       4.68E+07    1.6      -35.0
2511. c2h5cho+oh=pc2h4cho+h2o                       5.25E+09    1.0     1590.0
2512. c2h5cho+ho2=c2h5co+h2o2                       3.10E+12    0.0    11920.0
2513. c2h5cho+ho2=ch3chcho+h2o2                     5.60E+12    0.0    17690.0
2514. c2h5cho+ho2=pc2h4cho+h2o2                     8.50E+12    0.0    20440.0
2515. c2h5cho+ch3=c2h5co+ch4                        1.70E+12    0.0     8440.0
2516. c2h5cho+ch3=ch3chcho+ch4                      2.70E+04    2.3     7287.0
2517. c2h5cho+ch3=pc2h4cho+ch4                      4.50E-02    3.6     7154.0
2518. c2h5cho+hco=c2h5co+ch2o                       1.70E+12    0.0     8440.0
2519. c2h5cho+ch3o=c2h5co+ch3oh                     1.15E+11    0.0     1280.0
2520. c2h5cho+ch3o2=c2h5co+ch3o2h                   1.00E+12    0.0     9500.0
2521. c2h5cho+c2h5=c2h5co+c2h6                      1.70E+12    0.0     8440.0
2522. c2h5cho+c2h3=c2h5co+c2h4                      1.70E+12    0.0     8440.0
2523. c2h5co+m=c2h5+co+m                            8.64E+15    0.0    14400.0
```

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 2524. | pc2h4cho=c2h4+hco | 8.25E+12 | -0.2 | 21900.0 |
| 2525. | pc2h4cho+o2=o2pc2h4cho | 9.00E+18 | -2.5 | 0.0 |
| 2526. | o2pc2h4cho+ho2=c3ket13+o2 | 2.29E+11 | 0.0 | -1790.0 |
| 2527. | o2pc2h4cho+h2o2=c3ket13+ho2 | 2.41E+12 | 0.0 | 9936.0 |
| 2528. | o2pc2h4cho+ho2=>opc2h4cho+oh+o2 | 1.40E+16 | -1.6 | 1860.0 |
| 2529. | o2pc2h4cho+ch3o2=>opc2h4cho+ch3o+o2 | 1.40E+16 | -1.6 | 1860.0 |
| 2530. | opc2h4cho=ch2o+ch2cho | 2.00E+13 | 0.0 | 20000.0 |
| 2531. | opc2h4cho+o2=choch2cho+ho2 | 8.43E+09 | 0.0 | 220.0 |
| 2532. | c2h3+hco=c2h3cho | 1.80E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 2533. | c2h3cho=c2h4+co | 3.90E+14 | 0.0 | 69000.0 |
| 2534. | c2h3cho+o=oh+c2h3co | 5.01E+12 | 0.0 | 1790.0 |
| 2535. | c2h3cho+h=c2h3co+h2 | 1.20E+14 | 0.0 | 7000.0 |
| 2536. | c2h3cho+oh=c2h3co+h2o | 2.35E+10 | 0.7 | -1113.0 |
| 2537. | c2h3cho+ho2=c2h3co+h2o2 | 3.10E+12 | 0.0 | 11920.0 |
| 2538. | c2h3cho+ch3=c2h3co+ch4 | 1.70E+12 | 0.0 | 8440.0 |
| 2539. | c2h3cho+c2h5=c2h3co+c2h6 | 5.01E+10 | 0.0 | 6280.0 |
| 2540. | c2h3cho+c2h3=c2h4+c2h3co | 1.74E+12 | 0.0 | 8440.0 |
| 2541. | c2h3co+m=>c2h3+co+m | 8.60E+15 | 0.0 | 23000.0 |
| | h2o Enhanced by 1.625E+01 | | | |
| | co Enhanced by 1.875E+00 | | | |
| | co2 Enhanced by 3.750E+00 | | | |
| | ch4 Enhanced by 1.625E+01 | | | |
| | c2h6 Enhanced by 1.625E+01 | | | |
| 2542. | c2h3+ch3co=ch3+c2h3co | 1.81E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 2543. | ch3coch3(+M)=ch3co+ch3(+M) | 7.02E+21 | -1.6 | 84680.0 |
| | Low pressure limit: 0.70130E+90 -0.20380E+02 | 0.10722E+06 | | |
| | TROE centering: 0.86000E+00 0.10000E+11 | 0.41600E+03 | 0.32900E+10 | |
| 2544. | ch3coch3+o2=ch3coch2+ho2 | 6.03E+13 | 0.0 | 48500.0 |
| 2545. | ch3coch3+o2=>ch3co+ch3o2 | 3.00E+13 | 0.5 | 42200.0 |
| 2546. | ch3coch3+o=ch3coch2+oh | 5.13E+11 | 0.2 | 4890.0 |
| 2547. | ch3coch3+o=ch3co+ch3o | 5.01E+12 | 0.0 | 1800.0 |
| 2548. | ch3coch3+h=ch3coch2+h2 | 9.80E+05 | 2.4 | 5160.0 |
| 2549. | ch3coch3+oh=ch3coch2+h2o | 3.44E+05 | 2.4 | 815.0 |
| 2550. | ch3coch3+oh=ch3co+ch3oh | 1.50E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 2551. | ch3coch3+ho2=ch3coch2+h2o2 | 1.70E+13 | 0.0 | 20460.0 |
| 2552. | ch3coch3+ch3=ch3coch2+ch4 | 3.96E+11 | 0.0 | 9784.0 |
| 2553. | ch3coch3+ch3=ch3co+c2h6 | 7.94E+10 | 0.0 | 6000.0 |
| 2554. | ch3cho+ch3=h+ch3coch3 | 1.66E+10 | 0.0 | 12420.0 |
| 2555. | ch3coch2=ch2co+ch3 | 1.74E+46 | -9.5 | 58370.0 |
| | Declared duplicate reaction... | | | |
| 2556. | ch3coch2=ch2co+ch3 | 3.96E+24 | -3.6 | 43740.0 |
| | Declared duplicate reaction... | | | |
| 2557. | ch3coch2+o2=acetoo2 | 1.20E+11 | 0.0 | -1100.0 |
| 2558. | acetoo2+ho2=c3ket21+o2 | 2.29E+11 | 0.0 | -1790.0 |
| 2559. | acetoo2+h2o2=c3ket21+ho2 | 2.41E+12 | 0.0 | 9936.0 |
| 2560. | acetoo2+ho2=>acetoo+oh+o2 | 1.40E+16 | -1.6 | 1860.0 |
| 2561. | acetoo2+ch3o2=>acetoo+ch3o+o2 | 1.40E+16 | -1.6 | 1860.0 |
| 2562. | acetoo=ch2o+ch3co | 3.73E+20 | -2.2 | 17260.0 |
| 2563. | acetoo+o2=ch3cocho+ho2 | 8.43E+09 | 0.0 | 220.0 |
| 2564. | ch3coco+o2=co2+co2+ch3 | 3.00E+10 | 0.0 | 2870.0 |
| 2565. | ch3coco+ho2=oh+co2+ch3co | 2.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 2566. | ch3co+hco=ch3cocho | 1.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 2567. | ch3cocho+h=ch3coco+h2 | 4.00E+13 | 0.0 | 4200.0 |
| 2568. | ch3cocho+oh=ch3coco+h2o | 2.69E+10 | 0.8 | -340.0 |
| 2569. | ch3cocho+o=ch3coco+oh | 5.00E+12 | 0.0 | 1790.0 |
| 2570. | ch3cocho+ch3=ch3coco+ch4 | 1.70E+12 | 0.0 | 8440.0 |
| 2571. | ch3cocho+ho2=ch3coco+h2o2 | 2.80E+12 | 0.0 | 13600.0 |
| 2572. | ch3co+co=ch3coco | 1.50E+11 | 0.0 | 3000.0 |
| 2573. | ch2cco+h=c2h3co | 8.00E+11 | 0.0 | 2000.0 |
| 2574. | ch2cco+oh=>hccco+h2o | 2.20E+06 | 2.0 | 2780.0 |
| 2575. | ch2cco+h=>hccco+h2 | 8.20E+05 | 2.5 | 12280.0 |
| 2576. | hccco+o2=>hco+co+co | 4.60E+16 | -1.4 | 1010.0 |
| 2577. | choch2cho+o2=choch2co+ho2 | 4.00E+13 | 0.5 | 42200.0 |
| 2578. | choch2cho+oh=choch2co+h2o | 5.40E+10 | 0.8 | -340.0 |
| 2579. | choch2cho+h=choch2co+h2 | 8.00E+13 | 0.0 | 4200.0 |
| 2580. | choch2cho+o=choch2co+oh | 1.00E+13 | 0.0 | 1790.0 |
| 2581. | choch2cho+ho2=choch2co+h2o2 | 5.60E+12 | 0.0 | 13600.0 |
| 2582. | choch2cho+ch3o=choch2co+ch3oh | 2.30E+11 | 0.0 | 1280.0 |
| 2583. | choch2cho+ch3o2=choch2co+ch3o2h | 2.00E+12 | 0.0 | 9500.0 |
| 2584. | choch2co=>ch2cho+co | 1.83E+15 | -0.7 | 12910.0 |
| 2585. | ch2chchco+h=cjhchchco+h2 | 4.21E-03 | 4.6 | 2583.0 |
| 2586. | ch2chchco+oh=cjhchchco+h2o | 1.01E+13 | 0.0 | 5955.0 |
| 2587. | ch2chchco+ch3=cjhchchco+ch4 | 3.31E+00 | 3.7 | 9500.0 |
| 2588. | ch2chchco+o=cjhchchco+oh | 1.20E+11 | 0.7 | 8959.0 |
| 2589. | ch2chchco+ho2=cjhchchco+h2o2 | 8.50E+13 | 0.0 | 30430.0 |
| 2590. | ch2chchco+h=co+c3h5-a | 1.10E+13 | 0.0 | 3400.0 |
| 2591. | ch2chchco+h=c2h4+hcco | 1.10E+13 | 0.0 | 3400.0 |
| 2592. | c2h2+hcco=cjhchchco | 1.61E+40 | -8.6 | 20331.0 |
| 2593. | c2h3+hcco=ch2chchco | 8.00E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 2594. | ch3+c2h3co=c2h5chco | 1.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 2595. | c4ald3oxo+o2=mecomeco+ho2 | 2.00E+13 | 0.5 | 42200.0 |
| 2596. | c4ald3oxo+oh=mecomeco+h2o | 2.69E+10 | 0.8 | -340.0 |
| 2597. | c4ald3oxo+h=mecomeco+h2 | 4.00E+13 | 0.0 | 4200.0 |
| 2598. | c4ald3oxo+o=mecomeco+oh | 5.00E+12 | 0.0 | 1790.0 |
| 2599. | c4ald3oxo+ho2=mecomeco+h2o2 | 2.80E+12 | 0.0 | 13600.0 |
| 2600. | c4ald3oxo+ch3o=mecomeco+ch3oh | 1.15E+11 | 0.0 | 1280.0 |
| 2601. | c4ald3oxo+ch3o2=mecomeco+ch3o2h | 1.00E+12 | 0.0 | 9500.0 |
| 2602. | mecomeco=>ch3coch2+co | 1.83E+15 | -0.7 | 12910.0 |
| 2603. | c4ald2oxo+o2=c2h5coco+ho2 | 2.00E+13 | 0.5 | 42200.0 |
| 2604. | c4ald2oxo+oh=c2h5coco+h2o | 2.69E+10 | 0.8 | -340.0 |
| 2605. | c4ald2oxo+h=c2h5coco+h2 | 4.00E+13 | 0.0 | 4200.0 |
| 2606. | c4ald2oxo+o=c2h5coco+oh | 5.00E+12 | 0.0 | 1790.0 |
| 2607. | c4ald2oxo+ho2=c2h5coco+h2o2 | 2.80E+12 | 0.0 | 13600.0 |
| 2608. | c4ald2oxo+ch3o=c2h5coco+ch3oh | 1.15E+11 | 0.0 | 1280.0 |
| 2609. | c4ald2oxo+ch3o2=c2h5coco+ch3o2h | 1.00E+12 | 0.0 | 9500.0 |
| 2610. | c2h5coco=>c2h5co+co | 1.83E+15 | -0.7 | 12910.0 |
| 2611. | nc4h10=pc4h9+h | 1.58E+16 | 0.0 | 97970.0 |
| 2612. | nc4h10=sc4h9+h | 1.00E+16 | 0.0 | 94990.0 |
| 2613. | nc4h10=nc3h7+ch3 | 1.00E+17 | 0.0 | 84650.0 |
| 2614. | nc4h10=c2h5+c2h5 | 7.94E+16 | 0.0 | 80280.0 |
| 2615. | nc4h10+o2=pc4h9+ho2 | 3.97E+13 | 0.0 | 50870.0 |
| 2616. | nc4h10+o2=sc4h9+ho2 | 7.94E+13 | 0.0 | 47690.0 |
| 2617. | nc4h10+h=pc4h9+h2 | 1.88E+05 | 2.8 | 6280.0 |
| 2618. | nc4h10+h=sc4h9+h2 | 2.60E+06 | 2.4 | 4471.0 |
| 2619. | nc4h10+o=pc4h9+oh | 1.93E+05 | 2.7 | 3716.0 |
| 2620. | nc4h10+o=sc4h9+oh | 9.54E+04 | 2.7 | 2106.0 |
| 2621. | nc4h10+oh=pc4h9+h2o | 1.05E+10 | 1.0 | 1590.0 |
| 2622. | nc4h10+oh=sc4h9+h2o | 9.36E+07 | 1.6 | -35.0 |
| 2623. | nc4h10+ho2=pc4h9+h2o2 | 1.68E+13 | 0.0 | 20440.0 |
| 2624. | nc4h10+ho2=sc4h9+h2o2 | 1.12E+13 | 0.0 | 17690.0 |
| 2625. | nc4h10+ch3=pc4h9+ch4 | 6.00E-01 | 4.0 | 8200.0 |
| 2626. | nc4h10+ch3=sc4h9+ch4 | 4.00E+11 | 0.0 | 9600.0 |
| 2627. | nc4h10+ch3o=pc4h9+ch3oh | 4.34E+11 | 0.0 | 6460.0 |
| 2628. | nc4h10+ch3o=sc4h9+ch3oh | 2.90E+11 | 0.0 | 4570.0 |
| 2629. | nc4h10+ch2oh=pc4h9+ch3oh | 1.98E+02 | 3.0 | 13970.0 |
| 2630. | nc4h10+ch2oh=sc4h9+ch3oh | 1.21E+02 | 3.0 | 11980.0 |
| 2631. | nc4h10+ch3o2=pc4h9+ch3o2h | 1.39E+00 | 4.0 | 18280.0 |
| 2632. | nc4h10+ch3o2=sc4h9+ch3o2h | 2.04E+01 | 3.6 | 14810.0 |
| 2633. | nc4h10+c2h3=pc4h9+c2h4 | 1.02E+12 | 0.0 | 18000.0 |
| 2634. | nc4h10+c2h3=sc4h9+c2h4 | 8.00E+11 | 0.0 | 16800.0 |

```
2635. nc4h10+c2h5=pc4h9+c2h6                        1.02E+11    0.0    13400.0
2636. nc4h10+c2h5=sc4h9+c2h6                        1.00E+11    0.0    10400.0
2637. nc4h10+c3h5-a=pc4h9+c3h6                      2.40E+02    3.3    19840.0
2638. nc4h10+c3h5-a=sc4h9+c3h6                      1.60E+02    3.3    18170.0
2639. nc4h10+c4h713=pc4h9+c4h8-1                    8.00E+01    3.3    19840.0
2640. nc4h10+c4h713=sc4h9+c4h8-1                    5.33E+01    3.3    18170.0
2641. nc4h10+c4h713=pc4h9+c2c4h8                    8.00E+01    3.3    19840.0
2642. nc4h10+c4h713=sc4h9+c2c4h8                    5.33E+01    3.3    18170.0
2643. nc4h10+c4h713=pc4h9+t2c4h8                    8.00E+01    3.3    19840.0
2644. nc4h10+c4h713=sc4h9+t2c4h8                    5.33E+01    3.3    18170.0
2645. nc4h10+pc4h9o=pc4h9+pc4h9oh                   3.16E+11    0.0     7000.0
2646. nc4h10+pc4h9o=sc4h9+pc4h9oh                   2.19E+11    0.0     5000.0
2647. nc4h10+sc4h9o=pc4h9+sc4h9oh                   3.16E+11    0.0     7000.0
2648. nc4h10+sc4h9o=sc4h9+sc4h9oh                   2.19E+11    0.0     5000.0
2649. pc4h9=sc4h9                                   3.80E+10    0.7    36600.0
2650. pc4h9=c2h5+c2h4                               3.58E+12    0.5    29480.0
2651. c4h8-1+h=pc4h9                                2.50E+11    0.5     2620.0
2652. pc4h9+o2=c4h8-1+ho2                           3.70E+16   -1.6     3417.6
2653. pc4h9+ho2=c4h8-1+h2o2                         2.41E+13    0.0        0.0
2654. pc4h9+oh=c4h8-1+h2o                           2.40E+13    0.0        0.0
2655. pc4h9+h=c4h8-1+h2                             1.25E+13    0.0        0.0
2656. pc4h9+ch3=c4h8-1+ch4                          2.00E+12    0.0        0.0
2657. pc4h9+c2h5=c4h8-1+c2h6                        1.60E+12    0.0        0.0
2658. pc4h9+c3h5-a=c4h8-1+c3h6                      1.00E+12    0.0        0.0
2659. pc4h9+c4h713=c4h8-1+c4h8-1                    1.00E+12    0.0        0.0
2660. sc4h9+o=c2h5coch3+h                           4.82E+13    0.0        0.0
2661. sc4h9+o=ch3cho+c2h5                           4.82E+13    0.0        0.0
2662. pc4h9+o=ch2o+nc3h7                            4.82E+13    0.0        0.0
2663. pc4h9+o=nc3h7cho+h                            4.82E+13    0.0        0.0
2664. sc4h9=c3h6+ch3                                4.79E+10    1.0    30360.0
2665. sc4h9=c4h8-1+h                                2.99E+11    0.6    36820.0
2666. sc4h9=t2c4h8+h                                2.85E+11    0.3    35520.0
2667. sc4h9=c2c4h8+h                                2.85E+11    0.3    35520.0
2668. sc4h9+o2=c4h8-1+ho2                           3.35E+20   -3.0     2503.6
2669. sc4h9+o2=t2c4h8+ho2                           2.47E+16   -1.6     3417.6
2670. sc4h9+o2=c2c4h8+ho2                           1.23E+16   -1.6     3417.6
2671. sc4h9+ho2=c4h8-1+h2o2                         2.40E+13    0.0        0.0
2672. sc4h9+ho2=t2c4h8+h2o2                         2.40E+13    0.0        0.0
2673. sc4h9+ho2=c2c4h8+h2o2                         2.40E+13    0.0        0.0
2674. sc4h9+oh=c4h8-1+h2o                           2.40E+13    0.0        0.0
2675. sc4h9+oh=t2c4h8+h2o                           2.40E+13    0.0        0.0
2676. sc4h9+oh=c2c4h8+h2o                           2.40E+13    0.0        0.0
2677. sc4h9+h=c4h8-1+h2                             5.00E+13    0.0        0.0
2678. sc4h9+h=t2c4h8+h2                             5.00E+13    0.0        0.0
2679. sc4h9+h=c2c4h8+h2                             5.00E+13    0.0        0.0
2680. sc4h9+ch3=c4h8-1+ch4                          1.00E+12    0.0        0.0
2681. sc4h9+ch3=t2c4h8+ch4                          1.00E+12    0.0        0.0
2682. sc4h9+ch3=c2c4h8+ch4                          1.00E+12    0.0        0.0
2683. c2c4h8=t2c4h8                                 3.62E+13    0.0    61330.0
2684. c2c4h8=c4h6+h2                                1.00E+13    0.0    65500.0
2685. c2c4h8=c4h713+h                               1.06E+85  -20.0   132787.0
2686. c2c4h8=c3h5-a+ch3                             2.00E+66  -15.6    97300.0
2687. c3h5-s+ch3(+m)=c2c4h8(+m)                     2.50E+13    0.0        0.0
      Low pressure limit:  0.42700E+59 -0.11940E+02  0.97698E+04
      TROE centering:      0.17500E+00  0.13406E+04  0.60000E+05  0.10140E+05
      h2o             Enhanced by    6.000E+00
      co              Enhanced by    1.500E+00
      co2             Enhanced by    2.000E+00
      ch4             Enhanced by    2.000E+00
      c2h6            Enhanced by    3.000E+00
      h2              Enhanced by    2.000E+00
      c2h2            Enhanced by    3.000E+00
      c2h4            Enhanced by    3.000E+00
      ar              Enhanced by    7.000E-01
2688. c2c4h8+o2=c4h713+ho2                          4.20E+12    0.0    34400.0
2689. c2c4h8+h=c4h713+h2                            1.00E+13    0.0     3500.0
2690. c2c4h8+o=c4h713+oh                            3.48E+11    0.7     5900.0
2691. c2c4h8+oh=c4h713+h2o                          9.00E+06    2.0      -60.0
2692. c2c4h8+ho2=c4h713+h2o2                        1.92E+04    2.6    13900.0
2693. c2c4h8+ch3=c4h713+ch4                         1.00E+11    0.0     8200.0
2694. c2c4h8+o=ch3co+c2h5                           2.17E+05    2.3    -1050.0
2695. c2c4h8+o=ch3chcho+ch3                         1.81E+05    2.3    -1050.0
2696. c2c4h8+o=ch3cho+c2h4                          3.25E+05    2.3    -1050.0
2697. c2c4h8+h=c3h6+ch3                             3.46E+17   -1.1     6461.0
2698. c2c4h8+h=c4h722+h2                            8.20E+05    2.5     9790.0
2699. c2c4h8+o=c4h722+oh                            1.20E+11    0.7     7630.0
2700. c2c4h8+oh=c4h722+h2o                          2.20E+06    2.0     1450.0
2701. c2c4h8+ch3=c4h722+ch4                         1.96E+00    3.5    11700.0
2702. c2c4h8+ho2=c4h8cy2o3+oh                       4.07E+11    0.0    11940.0
2703. t2c4h8=c4h713+h                               1.06E+85  -20.0   132787.0
2704. t2c4h8=c3h5-a+ch3                             2.00E+66  -15.6    97300.0
2705. c3h5-s+ch3(+m)=t2c4h8(+m)                     2.50E+13    0.0        0.0
      Low pressure limit:  0.42700E+59 -0.11940E+02  0.97698E+04
      TROE centering:      0.17500E+00  0.13406E+04  0.60000E+05  0.10140E+05
      h2o             Enhanced by    6.000E+00
      co              Enhanced by    1.500E+00
      co2             Enhanced by    2.000E+00
      ch4             Enhanced by    2.000E+00
      c2h6            Enhanced by    3.000E+00
      h2              Enhanced by    2.000E+00
      c2h2            Enhanced by    3.000E+00
      c2h4            Enhanced by    3.000E+00
      ar              Enhanced by    7.000E-01
2706. t2c4h8+o2=c4h713+ho2                          4.20E+12    0.0    34400.0
2707. sc4h9+c4h713=t2c4h8+t2c4h8                    4.33E+14   -0.8     -130.0
2708. sc4h9+c4h713=c2c4h8+t2c4h8                    4.33E+14   -0.8     -130.0
2709. sc4h9+c4h713=c2c4h8+c2c4h8                    4.33E+14   -0.8     -130.0
2710. t2c4h8+h=c4h713+h2                            5.00E+12    0.0     3500.0
2711. t2c4h8+o=c4h713+oh                            3.48E+11    0.7     5900.0
2712. t2c4h8+oh=c4h713+h2o                          9.00E+06    2.0      -60.0
2713. t2c4h8+ho2=c4h713+h2o2                        1.92E+04    2.6    13900.0
2714. t2c4h8+ch3=c4h713+ch4                         1.00E+11    0.0     8200.0
2715. t2c4h8+o=ch3co+c2h5                           2.17E+05    2.3    -1050.0
2716. t2c4h8+o=ch3chcho+ch3                         1.81E+05    2.3    -1050.0
2717. t2c4h8+o=ch3cho+c2h4                          3.25E+05    2.3    -1050.0
2718. t2c4h8+h=c3h6+ch3                             3.46E+17   -1.1     6461.0
2719. t2c4h8+h=c4h722+h2                            8.20E+05    2.5     9790.0
2720. t2c4h8+o=c4h722+oh                            1.20E+11    0.7     7630.0
2721. t2c4h8+oh=c4h722+h2o                          2.20E+06    2.0     1450.0
2722. t2c4h8+ch3=c4h722+ch4                         1.96E+00    3.5    11700.0
2723. t2c4h8+ho2=c4h8cy2o3+oh                       4.07E+11    0.0    11940.0
2724. c4h8-1=c3h5-a+ch3                             1.50E+19   -1.0    73400.0
2725. c2h3+c2h5(+M)=c4h8-1(+M)                      1.50E+13    0.0        0.0
      Low pressure limit:  0.15500E+57 -0.11790E+02  0.89845E+04
      TROE centering:      0.19800E+00  0.22780E+04  0.60000E+05  0.57232E+04
      h2              Enhanced by    2.000E+00
      h2o             Enhanced by    6.000E+00
      ch4             Enhanced by    2.000E+00
      co              Enhanced by    1.500E+00
      co2             Enhanced by    2.000E+00
```

```
      c2h6            Enhanced by    3.000E+00
      ar              Enhanced by    7.000E-01
2726. h+c4h714<=>c4h8-1                          5.44E+13    0.2        0.0
2727. c4h8-1+o2=c4h713+ho2                       4.00E+13    0.0    36300.0
2728. c4h8-1+o2=c4h714+ho2                       2.10E+13    0.0    52300.0
2729. c4h8-1+ho2=c4h713+h2o2                     6.40E+03    2.6    12400.0
2730. c4h8-1+ho2=c4h714+h2o2                     6.00E+11    0.0    17000.0
2731. c4h8-1+ho2=c4h8cy1o2+oh                    4.07E+11    0.0    11940.0
2732. c4h8-1+oh=c4h713+h2o                       3.12E+06    2.0     -298.0
2733. c4h8-1+oh=c4h714+h2o                       5.27E+09    1.0     1586.0
2734. c4h8-1+oh=c4h712+h2o                       2.22E+06    2.0     1451.0
2735. c4h8-1+oh=c4h711+h2o                       9.00E+05    2.0     2500.0
2736. c4h8-1+o=c3h6+ch2o                         2.50E+12    0.0        0.0
2737. c4h8-1+o=ch3cho+c2h4                       1.25E+13    0.0      850.0
2738. c4h8-1+o=c2h5+ch3+co                       1.62E+13    0.0      850.0
2739. c4h8-1+o=c4h713+oh                         8.80E+10    0.7     3250.0
2740. c4h8-1+o=c4h714+oh                         5.10E+13    0.0     7850.0
2741. c4h8-1+o=c4h712+oh                         6.00E+10    0.7     7630.0
2742. c4h8-1+o=c4h711+oh                         1.20E+11    0.7     8960.0
2743. c4h8-1+h=c4h713+h2                         5.40E+04    2.5    -1900.0
2744. c4h8-1+h=c4h714+h2                         2.85E+07    2.0     7700.0
2745. c4h8-1+h=c4h712+h2                         4.10E+05    2.5     9790.0
2746. c4h8-1+h=c4h711+h2                         8.20E+05    2.5    12280.0
2747. c4h8-1+ch3=c4h714+ch4                      1.00E+11    0.0     7300.0
2748. c4h8-1+ch3=c4h713+ch4                      1.00E+11    0.0     7300.0
2749. c4h8-1+ch3=c4h712+ch4                      9.80E-01    3.5    11700.0
2750. c4h8-1+ch3=c4h711+ch4                      1.38E+00    3.5    12900.0
2751. c4h8-1+c2h3=c4h713+c2h4                    7.20E+11    0.0     5008.0
2752. c4h8-1+c2h5=c4h713+c2h6                    1.00E+11    0.0     8300.0
2753. c4h8-1+c3h5-a=c4h713+c3h6                  8.00E+10    0.0    12400.0
2754. c4h8-1+c3h5-s=c4h713+c3h6                  8.00E+10    0.0    12400.0
2755. c4h8-1+c3h5-t=c4h713+c3h6                  8.00E+10    0.0    12400.0
2756. c4h8-1+h<=>c2h4+c2h5                       2.67E+12    0.5     5431.1
      Rate coefficients at P=1.30E-03(atm)      1.54E+09    1.4     2542.0
      Rate coefficients at P=3.95E-02(atm)      7.88E+10    0.9     3599.6
      Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)      2.67E+12    0.5     5431.1
      Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)      1.52E+17   -0.8     9773.9
      Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)      9.44E+18   -1.2    13590.7
2757. c4h8-1+h<=>c3h6+ch3                        2.67E+12    0.5     5431.1
      Rate coefficients at P=1.30E-03(atm)      1.54E+09    1.4     2542.0
      Rate coefficients at P=3.95E-02(atm)      7.88E+10    0.9     3599.6
      Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)      2.67E+12    0.5     5431.1
      Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)      1.52E+17   -0.8     9773.9
      Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)      9.44E+18   -1.2    13590.7
2758. c4h714+ho2=c4h6+h2o2                       1.80E+12    0.0        0.0
2759. c4h714+ho2=>c3h5-a+ch2o+oh                 1.00E+12    0.0        0.0
2760. c4h714+oh=c4h6+h2o                         4.00E+13    0.0        0.0
2761. c4h714+o=c4h6+oh                           4.00E+13    0.0        0.0
2762. c4h714+c2h3=c4h6+c2h4                      4.00E+12    0.0        0.0
2763. c4h714+c2h5=c4h6+c2h6                      4.00E+12    0.0        0.0
2764. c4h714+c2h5=c4h8-1+c2h4                    5.00E+11    0.0        0.0
2765. c4h714+c3h3=c4h6+c3h4-p                    4.00E+12    0.0        0.0
2766. c4h714+c3h3=c4h6+c3h4-a                    4.00E+12    0.0        0.0
2767. c4h714+c3h5-a=c4h6+c3h6                    6.30E+12    0.0        0.0
2768. c4h714+c4h714=c4h6+c4h8-1                  3.16E+12    0.0        0.0
2769. c4h714+c2h6=c4h8-1+c2h5                    3.00E+13    0.0    12300.0
2770. c4h714+c2h4=c4h8-1+c2h3                    1.00E+11    0.0    15000.0
2771. c4h714+c3h6=c4h8-1+c3h5-a                  1.00E+11    0.0     9800.0
2772. c4h714+c4h8-1=c4h8-1+c4h713                1.00E+11    0.0     8300.0
2773. c4h714+h(+M)=c4h8-1(+M)                    3.60E+13    0.0        0.0
      Low pressure limit:  0.30100E+49 -0.93200E+01  0.58336E+04
      TROE centering:      0.49800E+00  0.13140E+04  0.13140E+04  0.50000E+05
      h2              Enhanced by    2.000E+00
      h2o             Enhanced by    6.000E+00
      ch4             Enhanced by    2.000E+00
      co              Enhanced by    1.500E+00
      co2             Enhanced by    2.000E+00
      c2h6            Enhanced by    3.000E+00
      ar              Enhanced by    7.000E-01
2774. c4h714+h=ch3+c3h5-a                        2.00E+21   -2.0    11000.0
2775. c4h714+h=c4h6+h2                           1.80E+12    0.0        0.0
2776. c4h714+o2=c4h6+ho2                         2.63E+00    3.5     1481.2
2777. c4h714+hco=c4h8-1+co                       6.00E+13    0.0        0.0
2778. c4h714+ch3=c4h6+ch4                        1.10E+13    0.0        0.0
2779. c4h6+c4h714=nc4h5+c4h8-1                   6.32E+02    3.1    20010.0
2780. c4h6+c4h714=ic4h5+c4h8-1                   6.32E+02    3.1    18010.0
2781. c4h713=c4h6+h                              1.20E+14    0.0    49300.0
2782. c4h713+o2=c4h6+ho2                         1.02E+12    0.0    22654.0
2783. c4h713+ho2=c4h6+h2o2                       1.00E+12    0.0        0.0
2784. c4h7o2h<=>c4h713+ho2                       7.51E+54  -12.5    68019.7
      Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)      3.42E+43  -10.3    57368.3
      Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)      2.70E+52  -12.4    64047.7
      Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)      7.55E+54  -12.6    68213.1
      Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)      7.16E+49  -10.7    68473.4
      Rate coefficients at P=5.00E+01(atm)      4.59E+42   -8.5    66154.6
      Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)      8.03E+39   -7.6    65324.2
2785. c4h7o2h<=>c4h7o+oh                         2.70E+48  -10.4    54654.6
      Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)      7.29E+48  -11.2    50883.2
      Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)      1.78E+50  -11.3    53584.4
      Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)      2.70E+48  -10.4    54654.6
      Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)      1.26E+43   -8.7    53611.8
      Rate coefficients at P=5.00E+01(atm)      8.43E+37   -7.0    51756.4
      Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)      4.90E+35   -6.4    50852.3
2786. c4h7o2h<=>c2h3coch3+h2o                    2.09E+44   -9.8    56427.6
      Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)      1.53E+44  -10.6    51271.2
      Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)      1.49E+46  -10.8    54733.8
      Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)      2.09E+44   -9.8    56427.6
      Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)      2.06E+37   -7.5    55249.0
      Rate coefficients at P=5.00E+01(atm)      1.99E+30   -5.3    52911.0
      Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)      1.72E+26   -4.0    51112.5
2787. c4h713+ho2<=>c4h7o+oh                      2.89E+27   -4.2    10546.6
      Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)      6.32E+19   -2.1     3040.2
      Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)      2.84E+23   -3.1     6070.3
      Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)      2.89E+27   -4.2    10546.6
      Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)      4.69E+28   -4.4    14596.1
      Rate coefficients at P=5.00E+01(atm)      8.50E+24   -3.3    14981.4
      Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)      3.80E+21   -2.3    13913.7
2788. c4h713+ho2<=>c2h3coch3+h2o                 3.23E+14   -0.8     7909.3
      Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)      1.12E+06    1.5      138.4
      Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)      2.57E+09    0.6     2948.7
      Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)      3.23E+14   -0.8     7909.3
      Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)      1.49E+16   -1.2    12116.4
      Rate coefficients at P=5.00E+01(atm)      1.42E+12    0.0    12335.1
      Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)      4.25E+08    1.0    11192.6
2789. c4h7o+oh<=>c2h3coch3+h2o                   1.68E+23   -3.1    15756.0
      Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)      2.55E+13   -0.4     5563.6
      Rate coefficients at P=1.00E-01(atm)      7.71E+18   -1.9    10554.2
      Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)      1.68E+23   -3.1    15756.0
      Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)      1.67E+23   -3.0    19359.8
      Rate coefficients at P=5.00E+01(atm)      3.81E+18   -1.6    19245.3
```

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Rate coefficients at P=1.00E+02(atm) | 8.12E+14 | -0.5 | 17977.9 |
| 2790. | c4h7o<=>ch3cho+c2h3 | 7.94E+14 | 0.0 | 19000.0 |
| 2791. | c4h7o<=>c2h3cho+ch3 | 7.94E+14 | 0.0 | 19000.0 |
| 2792. | c4h713+oh=c4h6+h2o | 6.00E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 2793. | c4h713+oh=c4h612+h2o | 6.00E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 2794. | c4h713+o=c4h6+oh | 4.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 2795. | c4h713+o=c2h3cho+ch3 | 6.03E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 2796. | c4h713+h=c4h6+h2 | 1.80E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 2797. | c4h713+h=c4h612+h2 | 1.80E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 2798. | c4h714+h=c4h713+h | 1.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 2799. | c4h713+ch3=c4h6+ch4 | 1.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 2800. | c4h713+c2h3=c4h6+c2h4 | 1.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 2801. | c4h713+c2h3=c4h612+c2h4 | 1.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 2802. | c4h713+c2h5=c4h6+c2h6 | 4.00E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 2803. | c4h713+c2h5=c4h8-1+c2h4 | 5.00E+11 | 0.0 | 0.0 |
| 2804. | c4h713+c3h3=c4h6+c3h4-p | 4.00E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 2805. | c4h713+c3h3=c4h6+c3h4-a | 4.00E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 2806. | c4h713+c3h5-a=c4h6+c3h6 | 6.30E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 2807. | c4h713+c3h5-a=c4h8-1+c3h4-a | 1.00E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 2808. | c4h713+c4h713=c4h6+c4h8-1 | 3.00E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 2809. | c4h712=c3h4-a+ch3 | 2.00E+13 | 0.0 | 32500.0 |
| 2810. | c4h712=butyne+h | 4.00E+12 | 0.0 | 38000.0 |
| 2811. | c4h712+o2=>c2h5co+ch2o | 4.60E+16 | -1.4 | 1010.0 |
| 2812. | c4h722=c3h4-p+ch3 | 2.00E+13 | 0.0 | 31500.0 |
| 2813. | c4h711=c2h2+c2h5 | 2.00E+13 | 0.0 | 33000.0 |
| 2814. | c4h711+o2=>hco+c2h5cho | 4.60E+16 | -1.4 | 1010.0 |
| 2815. | c4h711+ch2o=c4h8-1+hco | 5.42E+03 | 2.8 | 5862.0 |
| 2816. | c3h3+ch3=butyne | 5.00E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 2817. | butyne+ho2=nc4h5+h2o2 | 5.00E+11 | 0.0 | 17000.0 |
| 2818. | butyne+ho2=ic4h5+h2o2 | 5.00E+11 | 0.0 | 17000.0 |
| 2819. | butyne+oh=nc4h5+h2o | 2.60E+02 | 3.0 | 200.0 |
| 2820. | butyne+oh=ic4h5+h2o | 2.60E+02 | 3.0 | 200.0 |
| 2821. | butyne+oh=ch2co+c2h5 | 4.00E-04 | 4.5 | -1000.0 |
| 2822. | butyne+o=c3h6+co | 2.00E+13 | 0.0 | 1660.0 |
| 2823. | butyne+h=c3h4-a+ch3 | 1.30E+05 | 2.5 | 1000.0 |
| 2824. | butyne+h=c2h5+c2h2 | 6.50E+04 | 2.5 | 1000.0 |
| 2825. | butyne+h=ic4h5+h2 | 6.50E+13 | 0.0 | 9400.0 |
| 2826. | butyne+h=nc4h5+h2 | 6.50E+13 | 0.0 | 9400.0 |
| 2827. | butyne+ch3=ic4h5+ch4 | 1.00E+14 | 0.0 | 19500.0 |
| 2828. | butyne+ch3=nc4h5+ch4 | 1.00E+14 | 0.0 | 19500.0 |
| 2829. | butyne=c4h612 | 2.50E+13 | 0.0 | 65000.0 |
| 2830. | butyn2=c4h6 | 3.00E+13 | 0.0 | 65000.0 |
| 2831. | butyn2=c4h612 | 3.00E+13 | 0.0 | 67000.0 |
| 2832. | butyn2+h=c4h612+h | 2.00E+13 | 0.0 | 4000.0 |
| 2833. | butyn2+h=c4h5-2+h2 | 3.40E+05 | 2.5 | 2490.0 |
| 2834. | butyn2+h=c3h4-p+ch3 | 2.60E+05 | 2.5 | 1000.0 |
| 2835. | butyn2=c4h5-2+h | 5.00E+15 | 0.0 | 87300.0 |
| 2836. | butyn2+ch3=c4h5-2+ch4 | 1.40E+14 | 0.0 | 18500.0 |
| 2837. | ic4h5+h=c4h5-2+h | 3.10E+26 | -3.4 | 17423.0 |
| 2838. | c4h5-2+ho2=oh+c2h2+ch3co | 8.00E+11 | 0.0 | 0.0 |
| 2839. | c4h612+h=c3h4-a+ch3 | 6.00E+12 | 0.0 | 2100.0 |
| 2840. | c4h612+h=c3h4-p+ch3 | 6.00E+12 | 0.0 | 2100.0 |
| 2841. | c4h612=ic4h5+h | 4.20E+15 | 0.0 | 92600.0 |
| 2842. | c4h612+h=c4h6+h | 2.00E+13 | 0.0 | 4000.0 |
| 2843. | c4h612+h=ic4h5+h2 | 1.70E+05 | 2.5 | 2490.0 |
| 2844. | c4h612+ch3=ic4h5+ch4 | 7.00E+13 | 0.0 | 18500.0 |
| 2845. | c4h612+o=ch2co+c2h4 | 1.20E+08 | 1.6 | 327.0 |
| 2846. | c4h612+o=ic4h5+oh | 1.80E+11 | 0.7 | 5880.0 |
| 2847. | c4h612+oh=ic4h5+h2o | 3.10E+06 | 2.0 | -298.0 |
| 2848. | c4h6+h=nc4h5+h2 | 1.33E+06 | 2.5 | 12240.0 |
| 2849. | c4h6+h=ic4h5+h2 | 6.65E+05 | 2.5 | 9240.0 |
| 2850. | c4h6+o=nc4h5+oh | 7.50E+06 | 1.9 | 3740.0 |
| 2851. | c4h6+o=ic4h5+oh | 7.50E+06 | 1.9 | 3740.0 |
| 2852. | c4h6+o=c3h5-a+hco | 4.69E+07 | 1.6 | -628.0 |
| 2853. | c4h6+o=c2h3+ch2cho | 3.90E+07 | 1.6 | -628.0 |
| 2854. | c4h6+oh=nc4h5+h2o | 6.20E+06 | 2.0 | 3430.0 |
| 2855. | c4h6+oh=ic4h5+h2o | 3.10E+06 | 2.0 | 430.0 |
| 2856. | c4h6+ch3=nc4h5+ch4 | 2.00E+14 | 0.0 | 22800.0 |
| 2857. | c4h6+ch3=ic4h5+ch4 | 1.00E+14 | 0.0 | 19800.0 |
| 2858. | c4h6+c2h3=nc4h5+c2h4 | 5.00E+13 | 0.0 | 22800.0 |
| 2859. | c4h6+c2h3=ic4h5+c2h4 | 2.50E+13 | 0.0 | 19800.0 |
| 2860. | c4h6+c3h3=nc4h5+c3h4-a | 1.00E+13 | 0.0 | 22500.0 |
| 2861. | c4h6+c3h3=ic4h5+c3h4-a | 5.00E+12 | 0.0 | 19500.0 |
| 2862. | c4h6+c3h5-a=nc4h5+c3h6 | 1.00E+13 | 0.0 | 22500.0 |
| 2863. | c4h6+c3h5-a=ic4h5+c3h6 | 5.00E+12 | 0.0 | 19500.0 |
| 2864. | ic3h7+c2h2=c4h6+ch3 | 2.77E+10 | 0.0 | 6504.0 |
| 2865. | c4h6=c2h4+c2h2 | 7.00E+12 | 0.0 | 67097.0 |
| 2866. | c2h3cho+c2h3=c4h6+hco | 2.80E+21 | -2.4 | 14720.0 |
| 2867. | c4h6=c4h4+h2 | 2.50E+15 | 0.0 | 94700.0 |
| 2868. | c4h6+ho2=c4h6o25+oh | 1.20E+12 | 0.0 | 14000.0 |
| 2869. | c4h6+ho2=c2h3choch2+oh | 4.80E+12 | 0.0 | 14000.0 |
| 2870. | c4h6o23=sc3h5cho | 1.95E+13 | 0.0 | 49400.0 |
| 2871. | c4h6o23=c2h4+ch2co | 5.75E+15 | 0.0 | 69300.0 |
| 2872. | c4h6o23=c2h2+c2h4o1,2 | 1.00E+16 | 0.0 | 75800.0 |
| 2873. | c4h6o25=c4h4o+h2 | 5.30E+12 | 0.0 | 48500.0 |
| 2874. | c4h4o=co+c3h4-p | 1.78E+15 | 0.0 | 77500.0 |
| 2875. | c4h4o=c2h2+ch2co | 5.01E+14 | 0.0 | 77500.0 |
| 2876. | c4h6+oh=hoc4h6 | 1.84E+12 | 0.0 | -1170.0 |
| | Declared duplicate reaction... | | | |
| 2877. | c4h6+oh=hoc4h6 | 5.70E+12 | 0.0 | -570.0 |
| | Declared duplicate reaction... | | | |
| 2878. | hoc4h6=>c2h3choch2+h | 5.00E+14 | 0.0 | 28000.0 |
| 2879. | hoc4h6=>c2h3coch3+h | 1.50E+14 | 0.0 | 28000.0 |
| 2880. | hoc4h6=>ac3h5cho+h | 1.50E+14 | 0.0 | 28000.0 |
| 2881. | c4h6+o=>c2h3choch2 | 1.70E+13 | 0.0 | 80.0 |
| 2882. | c4h6+o=>c2h3coch3 | 5.00E+12 | 0.0 | 80.0 |
| 2883. | c4h6+o=>ac3h5cho | 5.00E+12 | 0.0 | 80.0 |
| 2884. | c2h3choch2=>c2h4+ch2co | 5.00E+16 | 0.0 | 73000.0 |
| 2885. | c2h3choch2=c4h6o23 | 2.00E+14 | 0.0 | 50674.0 |
| 2886. | c4h6+o=c2h3chcho+h | 4.65E+08 | 1.4 | -858.0 |
| 2887. | c4h6+o=sc3h5co+h | 1.55E+08 | 1.4 | -858.0 |
| 2888. | c4h6+ho2=>c4h6o2h | 2.00E+11 | 0.0 | 8000.0 |
| 2889. | c4h6o2h=>c2h3cho+oh+ch2 | 1.00E+10 | 0.0 | 19500.0 |
| 2890. | c4h6o2h=>c2h3choch2+oh | 2.00E+11 | 0.0 | 19500.0 |
| 2891. | c4h6o2h=>c2h3coch3+oh | 7.00E+10 | 0.0 | 19500.0 |
| 2892. | c4h6o2h=>ac3h5cho+oh | 7.00E+10 | 0.0 | 19500.0 |
| 2893. | c4h5o+o2=>c2h3cho+co+oh | 1.00E+12 | 0.0 | 25000.0 |
| 2894. | c4h5o=>ch2co+c2h3 | 1.00E+15 | 0.0 | 65000.0 |
| 2895. | c4h5o=>co+c3h5-a | 5.00E+14 | 0.0 | 60000.0 |
| 2896. | ic4h5+h=c4h4+h2 | 3.00E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 2897. | ic4h5+h=c3h3+ch3 | 2.00E+13 | 0.0 | 2000.0 |
| 2898. | ic4h5+oh=c4h4+h2o | 4.00E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 2899. | ic4h5+hco=c4h6+co | 5.00E+12 | 0.0 | 0.0 |
| 2900. | ic4h5+ho2=c4h6+o2 | 6.00E+11 | 0.0 | 0.0 |
| 2901. | ic4h5+h2o2=c4h6+ho2 | 1.21E+10 | 0.0 | -596.0 |
| 2902. | ic4h5+o=>ch2co+c2h3 | 1.00E+13 | 0.0 | 2000.0 |
| 2903. | ic4h5+ch2o=c4h6+hco | 4.00E+12 | 0.0 | 8840.0 |
| 2904. | nc4h5+o=>c3h5-a+co | 1.00E+13 | 0.0 | 2000.0 |
| 2905. | nc4h5+ch2o=c4h6+hco | 4.00E+12 | 0.0 | 8840.0 |
| 2906. | nc4h5+h=c4h4+h2 | 1.50E+13 | 0.0 | 0.0 |

```
2907. nc4h5+oh=c4h4+h2o                          2.00E+12    0.0        0.0
2908. nc4h5+hco=c4h6+co                          5.00E+12    0.0        0.0
2909. nc4h5+ho2=c2h3+ch2co+oh                    6.60E+12    0.0        0.0
2910. nc4h5+h2o2=c4h6+ho2                        1.21E+10    0.0     -596.0
2911. nc4h5+ho2=c4h6+o2                          6.00E+11    0.0        0.0
2912. nc4h5+o2=c2h3cho+hco                       4.60E+16   -1.4     1010.0
2913. c2h6+nc4h5=c2h5+c4h6                       6.00E+12    0.0        0.0
2914. c2h+c2h3=c4h4                              1.00E+14    0.0        0.0
2915. c4h4+M=c2h2+c2h2+M                         5.60E+19    0.0    84500.0
2916. c4h4+M=c4h2+h2+M                           2.40E+19    0.0    84500.0
2917. c4h4+o2=nc4h3+ho2                          1.00E+13    0.0    63200.0
2918. c4h4+o2=ic4h3+ho2                          1.00E+13    0.0    44640.0
2919. c4h4+ho2=nc4h3+h2o2                        2.00E+11    0.0    12600.0
2920. c4h4+ho2=ic4h3+h2o2                        1.00E+11    0.0     9920.0
2921. c4h4+ho2=c3h3+hco+oh                       4.00E+11    0.0     8000.0
2922. c4h4+o=c3h4-a+co                           3.00E+13    0.0     1810.0
2923. c4h4+h=nc4h3+h2                            6.65E+05    2.5    12240.0
2924. c4h4+h=ic4h3+h2                            3.33E+05    2.5     9240.0
2925. c4h4+oh=nc4h3+h2o                          3.10E+07    2.0     3430.0
2926. c4h4+oh=ic4h3+h2o                          1.55E+07    2.0      430.0
2927. c4h4+o=c3h3+hco                            6.00E+08    1.4     -860.0
2928. c2h4+c2h=c4h4+h                            1.20E+13    0.0        0.0
2929. c2h2+c2h2=ic4h3+h                          1.13E+14    0.0    56000.0
2930. ic4h3+o2=ch2co+hcco                        1.00E+12    0.0        0.0
2931. ic4h3+oh=c4h2+h2o                          3.00E+13    0.0        0.0
2932. ic4h3+o=h2c4o+h                            2.00E+13    0.0        0.0
2933. ic4h3+h=c4h2+h2                            5.00E+13    0.0        0.0
2934. ic4h3(+M)=c4h2+h(+M)                       1.00E+14    0.0    55000.0
      Low pressure limit:  0.25000E+16  0.00000E+00  0.48000E+05
2935. nc4h3(+M)=c4h2+h(+M)                       1.00E+14    0.0    36000.0
      Low pressure limit:  0.10000E+15  0.00000E+00  0.30000E+05
2936. nc4h3+oh=c4h2+h2o                          3.00E+13    0.0        0.0
2937. nc4h3+h=c4h2+h2                            5.00E+13    0.0        0.0
2938. c2h2+c2h(+M)=nc4h3(+M)                     8.30E+10    0.9     -363.0
      Low pressure limit:  0.12400E+32 -0.47180E+01  0.18710E+04
      TROE centering:      0.10000E+01  0.10000E+03  0.56130E+04  0.13387E+05
      h2              Enhanced by    2.000E+00
      h2o             Enhanced by    6.000E+00
      ch4             Enhanced by    2.000E+00
      co              Enhanced by    1.500E+00
      co2             Enhanced by    2.000E+00
      c2h6            Enhanced by    3.000E+00
      c2h2            Enhanced by    2.500E+00
      c2h4            Enhanced by    2.500E+00
2939. c2h2+c2h(+M)=ic4h3(+M)                     8.30E+10    0.9     -363.0
      Low pressure limit:  0.12400E+32 -0.47180E+01  0.18710E+04
      TROE centering:      0.10000E+01  0.10000E+03  0.56130E+04  0.13387E+05
      h2              Enhanced by    2.000E+00
      h2o             Enhanced by    6.000E+00
      ch4             Enhanced by    2.000E+00
      co              Enhanced by    1.500E+00
      co2             Enhanced by    2.000E+00
      c2h6            Enhanced by    3.000E+00
      c2h2            Enhanced by    2.500E+00
      c2h4            Enhanced by    2.500E+00
2940. h2c4o+oh=ch2co+hcco                        1.00E+07    2.0     2000.0
2941. h2c4o+h=c2h2+hcco                          5.00E+13    0.0     3000.0
2942. c2h2+c2h=c4h2+h                            9.03E+13    0.0        0.0
2943. c4h2+M=c4h+h+M                             3.50E+17    0.0    80065.0
2944. c4h2+oh=h2c4o+h                            6.66E+12    0.0     -410.0
2945. c4h2+o=c3h2+co                             1.20E+12    0.0        0.0
2946. pc4h9oh(+M)=h2o+c4h8-1(+M)                 3.52E+13    0.0    67230.0
      Low pressure limit:  0.16900E+76 -0.17040E+02  0.64750E+05
      TROE centering:      0.80000E-01  0.10000E+01  0.99240E+10  0.99240E+10
2947. h+pc4h8oh-1=pc4h9oh                        4.00E+13    0.0        0.0
2948. h+pc4h8oh-2=pc4h9oh                        4.00E+13    0.0        0.0
2949. h+pc4h8oh-3=pc4h9oh                        4.00E+13    0.0        0.0
2950. h+pc4h8oh-4=pc4h9oh                        4.00E+13    0.0        0.0
2951. pc4h9oh(+M)=pc4h9o+h(+M)                   6.04E+14    0.1   103800.0
      Low pressure limit:  0.24080E+40 -0.70300E+01  0.95960E+05
      TROE centering:      0.38650E+00  0.56491E+03  0.44380E+10  0.67100E+10
2952. pc4h9oh(+m)<=>ch3+nc3h6oh-3(+m)            3.79E+24   -2.2    88070.0
      Low pressure limit:  0.17820E+61 -0.12280E+02  0.83980E+05
      TROE centering:      0.23520E+00  0.72400E+03  0.50000E+10  0.50000E+10
2953. pc4h9oh(+m)<=>c2h5+pc2h4oh(+m)             5.53E+24   -2.2    89010.0
      Low pressure limit:  0.66320E+60 -0.12130E+02  0.84720E+05
      TROE centering:      0.24380E+00  0.74406E+03  0.50000E+10  0.50000E+10
2954. pc4h9oh(+M)=ch2oh+nc3h7(+M)                3.02E+23   -1.9    85710.0
      Low pressure limit:  0.14160E+60 -0.11930E+02  0.83980E+05
      TROE centering:      0.76460E+00  0.83440E+10  0.72480E+03  0.82140E+10
2955. pc4h9oh(+M)=pc4h9+oh(+M)                   6.33E+20   -1.4    94930.0
      Low pressure limit:  0.69020E+52 -0.10210E+02  0.89200E+05
      TROE centering:      0.70300E+00  0.98820E+10  0.63468E+03  0.17860E+10
2956. pc4h9oh+o2=ho2+pc4h8oh-4                   3.00E+13    0.0    52340.0
2957. pc4h9oh+o2=ho2+pc4h8oh-3                   2.00E+13    0.0    49800.0
2958. pc4h9oh+o2=ho2+pc4h8oh-2                   2.00E+13    0.0    49800.0
2959. pc4h9oh+o2=ho2+pc4h8oh-1                   2.00E+13    0.0    46800.0
2960. pc4h9oh+o2=ho2+pc4h9o                      1.00E+13    0.0    56340.0
2961. pc4h9oh+h<=>pc4h9o+h2                      5.55E-23   10.6    -4459.0
2962. pc4h9oh+oh<=>pc4h9o+h2o                    2.81E+02    3.0     -580.0
2963. pc4h9oh+o<=>pc4h9o+oh                      1.46E-03    4.7     1727.0
2964. pc4h9oh+ho2<=>pc4h9o+h2o2                  2.50E+12    0.0    24000.0
2965. pc4h9oh+ch3<=>pc4h9o+ch4                   2.04E+00    3.6     7722.0
2966. pc4h9oh+ch3o<=>pc4h9o+ch3oh                2.30E+10    0.0     2900.0
2967. pc4h9oh+ch3o2<=>pc4h9o+ch3o2h              1.50E+12    0.0    15000.0
2968. pc4h9oh+c2h5<=>pc4h9o+c2h6                 1.00E+11    0.0     9200.0
2969. pc4h9oh+o=pc4h8oh-1+oh                     1.45E+05    2.4      876.0
2970. pc4h9oh+o=pc4h8oh-2+oh                     4.77E+04    2.7     2106.0
2971. pc4h9oh+o=pc4h8oh-3+oh                     4.77E+04    2.7     2106.0
2972. pc4h9oh+o=pc4h8oh-4+oh                     1.93E+05    2.7     3716.0
2973. pc4h9oh+h=pc4h8oh-1+h2                     1.79E+05    2.5     3420.0
2974. pc4h9oh+h=pc4h8oh-2+h2                     1.30E+06    2.4     4471.0
2975. pc4h9oh+h=pc4h8oh-3+h2                     1.30E+06    2.4     4471.0
2976. pc4h9oh+h=pc4h8oh-4+h2                     1.88E+05    2.8     6280.0
2977. pc4h9oh+oh=pc4h8oh-1+h2o                   1.31E+05    2.4    -1457.0
2978. pc4h9oh+oh=pc4h8oh-2+h2o                   4.68E+07    1.6      -35.0
2979. pc4h9oh+oh=pc4h8oh-3+h2o                   4.68E+07    1.6      -35.0
2980. pc4h9oh+oh=pc4h8oh-4+h2o                   1.05E+10    1.0     1590.0
2981. pc4h9oh+ho2=pc4h8oh-1+h2o2                 8.20E+03    2.5    10750.0
2982. pc4h9oh+ho2=pc4h8oh-2+h2o2                 5.60E+12    0.0    17690.0
2983. pc4h9oh+ho2=pc4h8oh-3+h2o2                 5.60E+12    0.0    17690.0
2984. pc4h9oh+ho2=pc4h8oh-4+h2o2                 1.68E+13    0.0    20440.0
2985. pc4h9oh+ch3=pc4h8oh-1+ch4                  1.99E+01    3.4     7635.0
2986. pc4h9oh+ch3=pc4h8oh-2+ch4                  2.70E+04    2.3     7287.0
2987. pc4h9oh+ch3=pc4h8oh-3+ch4                  2.70E+04    2.3     7287.0
2988. pc4h9oh+ch3=pc4h8oh-4+ch4                  9.04E-01    3.6     7154.0
2989. pc4h8oh-1=ch3cho+c2h5                      1.52E+12    0.6    29120.0
2990. pc4h8oh-2=c2h5cho+ch3                      2.00E+13    0.0    31000.0
2991. pc4h8oh-3=c3h6+ch2oh                       4.23E+10    1.0    28170.0
2992. pc4h8oh-4=pc2h4oh+c2h4                     2.00E+13    0.0    28700.0
```

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 2993. | nc3h7cho+h<=>pc4h8oh-1 | 8.00E+12 | 0.0 | 9500.0 |
| 2994. | pc4h9o<=>pc4h8oh-4 | 1.32E-01 | 3.6 | 2689.0 |
| 2995. | pc4h9o<=>pc4h8oh-3 | 5.32E-10 | 6.2 | 6710.0 |
| 2996. | pc4h8oh-4<=>pc4h8oh-1 | 3.30E-19 | 8.6 | 5268.0 |
| 2997. | c2h3oh<=>c2h3+oh | 6.90E+21 | -1.6 | 110700.0 |
| | Reverse Arrhenius coefficients: | 2.41E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 2998. | c2h3oh<=>ch2cho+h | 3.64E+15 | -0.4 | 95390.0 |
| | Reverse Arrhenius coefficients: | 2.40E+13 | 0.0 | 12510.0 |
| 2999. | c2h3oh+o2<=>ch2cho+ho2 | 5.31E+11 | 0.2 | 39830.0 |
| | Reverse Arrhenius coefficients: | 7.33E+09 | 0.5 | 5816.0 |
| 3000. | c2h3oh+h<=>ch2cho+h2 | 9.81E+02 | 3.4 | 3537.0 |
| | Reverse Arrhenius coefficients: | 2.58E+00 | 4.0 | 24210.0 |
| 3001. | c2h3oh+o<=>ch2cho+oh | 1.88E+06 | 1.9 | -860.0 |
| | Reverse Arrhenius coefficients: | 2.56E+03 | 2.6 | 18410.0 |
| 3002. | c2h3oh+oh<=>ch2cho+h2o | 3.33E+09 | 1.1 | 540.5 |
| | Reverse Arrhenius coefficients: | 9.29E+07 | 1.7 | 36110.0 |
| 3003. | c2h3oh+ch3<=>ch2cho+ch4 | 2.03E-08 | 5.9 | 1052.0 |
| | Reverse Arrhenius coefficients: | 4.87E-08 | 6.1 | 23270.0 |
| 3004. | c2h3oh+ho2<=>ch2cho+h2o2 | 3.40E+03 | 2.5 | 8922.0 |
| | Reverse Arrhenius coefficients: | 5.18E+03 | 2.5 | 13600.0 |
| 3005. | c2h3oh+ch3o2<=>ch2cho+ch3o2h | 3.40E+03 | 2.5 | 8922.0 |
| | Reverse Arrhenius coefficients: | 1.01E+05 | 2.0 | 12000.0 |
| 3006. | sc4h9oh+h<=>sc4h9o+h2 | 5.55E-23 | 10.6 | -4459.0 |
| 3007. | sc4h9oh+oh<=>sc4h9o+h2o | 2.81E+02 | 3.0 | -580.0 |
| 3008. | sc4h9oh+o<=>sc4h9o+oh | 1.46E-03 | 4.7 | 1727.0 |
| 3009. | sc4h9oh+ho2<=>sc4h9o+h2o2 | 2.50E+12 | 0.0 | 24000.0 |
| 3010. | sc4h9oh+ch3<=>sc4h9o+ch4 | 2.04E+00 | 3.6 | 7722.0 |
| 3011. | sc4h9oh+hco<=>sc4h9o+ch2o | 3.40E+04 | 2.5 | 13500.0 |
| 3012. | sc4h9oh+ch3o<=>sc4h9o+ch3oh | 2.30E+10 | 0.0 | 2900.0 |
| 3013. | sc4h9oh+ch3o2<=>sc4h9o+ch3o2h | 1.50E+12 | 0.0 | 15000.0 |
| 3014. | sc4h9oh+c2h5<=>sc4h9o+c2h6 | 1.00E+11 | 0.0 | 9200.0 |
| 3015. | sc4h9oh+o=sc4h8oh-1+oh | 1.93E+05 | 2.7 | 3716.0 |
| 3016. | sc4h9oh+o=sc4h8oh-3+oh | 4.77E+04 | 2.7 | 2106.0 |
| 3017. | sc4h9oh+h=sc4h8oh-1+h2 | 1.88E+05 | 2.8 | 6280.0 |
| 3018. | sc4h9oh+h=sc4h8oh-3+h2 | 1.30E+06 | 2.4 | 4471.0 |
| 3019. | sc4h9oh+oh=sc4h8oh-1+h2o | 1.05E+10 | 1.0 | 1590.0 |
| 3020. | sc4h9oh+oh=sc4h8oh-3+h2o | 4.68E+07 | 1.6 | -35.0 |
| 3021. | sc4h9oh+ho2=sc4h8oh-1+h2o2 | 1.68E+13 | 0.0 | 20440.0 |
| 3022. | sc4h9oh+ho2=sc4h8oh-3+h2o2 | 5.60E+12 | 0.0 | 17690.0 |
| 3023. | sc4h9oh+ch3=sc4h8oh-1+ch4 | 9.04E-01 | 3.6 | 7154.0 |
| 3024. | sc4h9oh+ch3=sc4h8oh-3+ch4 | 2.70E+04 | 2.3 | 7287.0 |
| 3025. | nc3h7cho=nc3h7co+h | 5.00E+15 | 0.0 | 85000.0 |
| 3026. | nc3h7cho=c3h6cho-2+h | 5.00E+15 | 0.0 | 94990.0 |
| 3027. | nc3h7cho=c3h6cho-3+h | 5.00E+15 | 0.0 | 94990.0 |
| 3028. | nc3h7cho=c3h6cho-4+h | 8.00E+15 | 0.0 | 98000.0 |
| 3029. | nc3h7cho=>nc3h7+hco | 6.00E+14 | 0.0 | 79100.0 |
| 3030. | nc3h7cho=pc2h4cho+ch3 | 1.00E+17 | 0.0 | 84650.0 |
| 3031. | nc3h7cho=c2h5+ch2cho | 1.58E+17 | 0.0 | 80280.0 |
| 3032. | nc3h7cho+o2=nc3h7co+ho2 | 3.00E+13 | 0.0 | 39150.0 |
| 3033. | nc3h7cho+o2=c3h6cho-2+ho2 | 4.00E+13 | 0.0 | 47690.0 |
| 3034. | nc3h7cho+o2=c3h6cho-3+ho2 | 4.00E+13 | 0.0 | 47690.0 |
| 3035. | nc3h7cho+o2=c3h6cho-4+ho2 | 4.00E+13 | 0.0 | 50870.0 |
| 3036. | nc3h7cho+h=nc3h7co+h2 | 4.10E+09 | 1.2 | 2405.0 |
| 3037. | nc3h7cho+h=c3h6cho-2+h2 | 1.30E+06 | 2.4 | 4471.0 |
| 3038. | nc3h7cho+h=c3h6cho-3+h2 | 1.30E+06 | 2.4 | 4471.0 |
| 3039. | nc3h7cho+h=c3h6cho-4+h2 | 9.50E+04 | 2.8 | 6280.0 |
| 3040. | nc3h7cho+o=nc3h7co+oh | 5.85E+12 | 0.0 | 1808.0 |
| 3041. | nc3h7cho+o=c3h6cho-2+oh | 4.77E+04 | 2.7 | 2106.0 |
| 3042. | nc3h7cho+o=c3h6cho-3+oh | 4.77E+04 | 2.7 | 2106.0 |
| 3043. | nc3h7cho+o=c3h6cho-4+oh | 9.50E+04 | 2.7 | 3716.0 |
| 3044. | nc3h7cho+oh=nc3h7co+h2o | 2.35E+10 | 0.7 | -1113.0 |
| 3045. | nc3h7cho+oh=c3h6cho-2+h2o | 4.68E+07 | 1.6 | -35.0 |
| 3046. | nc3h7cho+oh=c3h6cho-3+h2o | 4.68E+07 | 1.6 | -35.0 |
| 3047. | nc3h7cho+oh=c3h6cho-4+h2o | 5.25E+09 | 1.0 | 1590.0 |
| 3048. | nc3h7cho+ho2=nc3h7co+h2o2 | 3.10E+12 | 0.0 | 11920.0 |
| 3049. | nc3h7cho+ho2=c3h6cho-2+h2o2 | 5.60E+12 | 0.0 | 17690.0 |
| 3050. | nc3h7cho+ho2=c3h6cho-3+h2o2 | 5.60E+12 | 0.0 | 17690.0 |
| 3051. | nc3h7cho+ho2=c3h6cho-4+h2o2 | 8.50E+12 | 0.0 | 20440.0 |
| 3052. | nc3h7cho+ch3=nc3h7co+ch4 | 1.70E+12 | 0.0 | 8440.0 |
| 3053. | nc3h7cho+ch3=c3h6cho-2+ch4 | 2.70E+04 | 2.3 | 7287.0 |
| 3054. | nc3h7cho+ch3=c3h6cho-3+ch4 | 2.70E+04 | 2.3 | 7287.0 |
| 3055. | nc3h7cho+ch3=c3h6cho-4+ch4 | 4.50E-03 | 3.6 | 7154.0 |
| 3056. | nc3h7cho+hco=nc3h7co+ch2o | 1.70E+12 | 0.0 | 8440.0 |
| 3057. | nc3h7cho+ch3o=nc3h7co+ch3oh | 1.15E+11 | 0.0 | 1280.0 |
| 3058. | nc3h7cho+ch3o=c3h6cho-2+ch3oh | 1.10E+11 | 0.0 | 5000.0 |
| 3059. | nc3h7cho+ch3o=c3h6cho-3+ch3oh | 1.10E+11 | 0.0 | 5000.0 |
| 3060. | nc3h7cho+ch3o=c3h6cho-4+ch3oh | 1.58E+11 | 0.0 | 7000.0 |
| 3061. | nc3h7cho+ch3o2=nc3h7co+ch3o2h | 1.00E+12 | 0.0 | 9500.0 |
| 3062. | nc3h7cho+c2h5=nc3h7co+c2h6 | 1.70E+12 | 0.0 | 8440.0 |
| 3063. | nc3h7cho+c2h3=nc3h7co+c2h4 | 1.70E+12 | 0.0 | 8440.0 |
| 3064. | nc3h7co=c2h5chco+h | 4.66E+10 | 0.8 | 42550.0 |
| 3065. | nc3h7co=ch2co+c2h5 | 2.74E+09 | 1.4 | 35830.0 |
| 3066. | nc3h7co+m=nc3h7+co+m | 8.64E+15 | 0.0 | 14400.0 |
| 3067. | c3h6cho-4+o2=c3h6cho-4o2 | 9.00E+18 | -2.5 | 0.0 |
| 3068. | c3h6cho-4o2+ho2=but4ooh1*o+o2 | 2.29E+11 | 0.0 | -1790.0 |
| 3069. | c3h6cho-4o2+h2o2=but4ooh1*o+ho2 | 2.41E+12 | 0.0 | 9936.0 |
| 3070. | c3h6cho-4o2+ho2=>c3h6cho-4o+oh+o2 | 1.40E+16 | -1.6 | 1860.0 |
| 3071. | c3h6cho-4o2+ch3o2=>c3h6cho-4o+ch3o+o2 | 1.40E+16 | -1.6 | 1860.0 |
| 3072. | c3h6cho-4o=ch2o+pc2h4cho | 2.00E+13 | 0.0 | 20000.0 |
| 3073. | c3h6cho-4o+o2=choc2h4cho+ho2 | 8.43E+09 | 0.0 | 220.0 |
| 3074. | c3h6cho-3+o2=c3h6cho-3o2 | 9.00E+18 | -2.5 | 0.0 |
| 3075. | c3h6cho-3o2+ho2=but3ooh1*o+o2 | 2.29E+11 | 0.0 | -1790.0 |
| 3076. | c3h6cho-3o2+h2o2=but3ooh1*o+ho2 | 2.41E+12 | 0.0 | 9936.0 |
| 3077. | c3h6cho-3o2+ho2=>c3h6cho-3o+oh+o2 | 1.40E+16 | -1.6 | 1860.0 |
| 3078. | c3h6cho-3o2+ch3o2=>c3h6cho-3o+ch3o+o2 | 1.40E+16 | -1.6 | 1860.0 |
| 3079. | c3h6cho-3o=ch3cho+ch2cho | 2.00E+13 | 0.0 | 20000.0 |
| 3080. | c3h6cho-3o+o2=c4ald2oxo+ho2 | 8.43E+09 | 0.0 | 220.0 |
| 3081. | c3h6cho-2+o2=c3h6cho-2o2 | 9.00E+18 | -2.5 | 0.0 |
| 3082. | c3h6cho-2o2+ho2=but2ooh1*o+o2 | 2.29E+11 | 0.0 | -1790.0 |
| 3083. | c3h6cho-2o2+h2o2=but2ooh1*o+ho2 | 2.41E+12 | 0.0 | 9936.0 |
| 3084. | c3h6cho-2o2+ho2=>c3h6cho-2o+oh+o2 | 1.40E+16 | -1.6 | 1860.0 |
| 3085. | c3h6cho-2o2+ch3o2=>c3h6cho-2o+ch3o+o2 | 1.40E+16 | -1.6 | 1860.0 |
| 3086. | c3h6cho-2o=chocho+c2h5 | 2.00E+13 | 0.0 | 20000.0 |
| 3087. | c3h6cho-2o+o2=c4ald3oxo+ho2 | 8.43E+09 | 0.0 | 220.0 |
| 3088. | c4h8-1+oh=pc4h8oh-2 | 5.00E+53 | -12.2 | 22976.0 |
| | Declared duplicate reaction... | | | |
| 3089. | c4h8-1+oh=pc4h8oh-2 | 4.28E+41 | -9.3 | 8921.0 |
| | Declared duplicate reaction... | | | |
| 3090. | c4h8-1+oh=sc4h8oh-1 | 5.00E+53 | -12.2 | 22976.0 |
| | Declared duplicate reaction... | | | |
| 3091. | c4h8-1+oh=sc4h8oh-1 | 4.28E+41 | -9.3 | 8921.0 |
| | Declared duplicate reaction... | | | |
| 3092. | c2c4h8+oh=sc4h8oh-3 | 5.00E+53 | -12.2 | 22976.0 |
| | Declared duplicate reaction... | | | |
| 3093. | c2c4h8+oh=sc4h8oh-3 | 4.28E+41 | -9.3 | 8921.0 |
| | Declared duplicate reaction... | | | |
| 3094. | t2c4h8+oh=sc4h8oh-3 | 5.00E+53 | -12.2 | 22976.0 |
| | Declared duplicate reaction... | | | |
| 3095. | t2c4h8+oh=sc4h8oh-3 | 4.28E+41 | -9.3 | 8921.0 |
| | Declared duplicate reaction... | | | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 3096. pc4h8oh-2+o2=pc4h8oh-2oo | 1.80E+19 | -2.5 | 0.0 |
| 3097. sc4h8oh-1+o2=sc4h8oh-1oo | 1.50E+18 | -2.5 | 0.0 |
| 3098. sc4h8oh-3+o2=sc4h8oh-3oo | 9.50E+18 | -2.5 | 0.0 |
| 3099. pc4h8oh-2oo=c2h5cho+ch2o+oh | 1.00E+09 | 0.0 | 30.0 |
| 3100. sc4h8oh-1oo=c2h5cho+ch2o+oh | 1.00E+09 | 0.0 | 30.0 |
| 3101. sc4h8oh-3oo=ch3cho+ch3cho+oh | 1.00E+09 | 0.0 | 30.0 |
| 3102. pc4h8oh-1+o2=nc3h7cho+ho2 | 1.00E+13 | 0.0 | 5564.0 |
| 3103. pc4h8oh-2+o2=nc3h7cho+ho2 | 1.00E+13 | 0.0 | 2500.0 |
| 3104. sc4h8oh-1=ch3cho+c2h5 | 1.52E+12 | 0.6 | 31120.0 |
| 3105. sc4h8oh-1+o2=c2h5coch3+ho2 | 2.25E+11 | 0.0 | 2500.0 |
| 3106. sc4h8oh-3=ch3+c2h5cho | 1.52E+12 | 0.6 | 31120.0 |
| 3107. sc4h8oh-3+o2=c2h5coch3+ho2 | 2.25E+11 | 0.0 | 2500.0 |
| 3108. nc4h10+c4h91o2=pc4h9+c4h91o2h | 1.68E+13 | 0.0 | 20440.0 |
| 3109. nc4h10+c4h91o2=sc4h9+c4h91o2h | 1.12E+13 | 0.0 | 17690.0 |
| 3110. nc4h10+c4h92o2=pc4h9+c4h92o2h | 1.68E+13 | 0.0 | 20440.0 |
| 3111. nc4h10+c4h92o2=sc4h9+c4h92o2h | 1.12E+13 | 0.0 | 17690.0 |
| 3112. pc4h9+o2=c4h91o2 | 1.15E+20 | -2.4 | 2451.3 |
| 3113. sc4h9+o2=c4h92o2 | 6.74E+27 | -4.8 | 3779.8 |
| 3114. c2h5o2+ch3o2=>c2h5oh+ch2o+o2 | 1.34E+11 | 0.0 | 0.0 |
| 3115. c2h5o2+ch3o2=>ch3cho+ch3oh+o2 | 1.34E+11 | 0.0 | 0.0 |
| 3116. c4h91o2+ch3o2=>pc4h9oh+ch2o+o2 | 1.34E+11 | 0.0 | 0.0 |
| 3117. c4h91o2+ch3o2=>nc3h7cho+ch3oh+o2 | 1.34E+11 | 0.0 | 0.0 |
| 3118. c4h92o2+ch3o2=>sc4h9oh+ch2o+o2 | 1.34E+11 | 0.0 | 0.0 |
| 3119. c4h92o2+ch3o2=>c2h5coch3+ch3oh+o2 | 1.34E+11 | 0.0 | 0.0 |
| 3120. c4h91o2+c4h91o2=>pc4h9oh+nc3h7cho+o2 | 5.00E+10 | 0.0 | 0.0 |
| 3121. c4h91o2+c4h92o2=>pc4h9oh+c2h5coch3+o2 | 5.00E+10 | 0.0 | 0.0 |
| 3122. c4h91o2+c4h92o2=>nc3h7cho+sc4h9oh+o2 | 5.00E+10 | 0.0 | 0.0 |
| 3123. c4h92o2+c4h92o2=>sc4h9oh+c2h5coch3+o2 | 5.00E+10 | 0.0 | 0.0 |
| 3124. but1ooh2o2+ch3o2=>but2ooh1*o+ch3oh+o2 | 1.34E+11 | 0.0 | 0.0 |
| 3125. but1ooh3o2+ch3o2=>but3ooh1*o+ch3oh+o2 | 1.34E+11 | 0.0 | 0.0 |
| 3126. but1ooh4o2+ch3o2=>but4ooh1*o+ch3oh+o2 | 1.34E+11 | 0.0 | 0.0 |
| 3127. but2ooh1o2+ch3o2=>but1ooh2*o+ch3oh+o2 | 1.34E+11 | 0.0 | 0.0 |
| 3128. but2ooh3o2+ch3o2=>but3ooh2*o+ch3oh+o2 | 1.34E+11 | 0.0 | 0.0 |
| 3129. but2ooh4o2+ch3o2=>but4ooh2*o+ch3oh+o2 | 1.34E+11 | 0.0 | 0.0 |
| 3130. c4h91o2=c4h81ooh2j | 2.54E-01 | 3.7 | 24800.0 |
| 3131. c4h91o2=c4h81ooh3j | 6.36E+04 | 1.8 | 17200.0 |
| 3132. c4h91o2=c4h81ooh4j | 2.62E+03 | 2.2 | 19100.0 |
| 3133. c4h92o2=c4h82ooh1j | 9.13E-04 | 4.6 | 26900.0 |
| 3134. c4h92o2=c4h82ooh3j | 2.54E-01 | 3.7 | 24800.0 |
| 3135. c4h92o2=c4h82ooh4j | 1.41E+04 | 2.2 | 19800.0 |
| 3136. c4h81ooh2j+o2=but1ooh2o2 | 9.00E+18 | -2.5 | 0.0 |
| 3137. c4h81ooh3j+o2=but1ooh3o2 | 8.50E+18 | -2.5 | 0.0 |
| 3138. c4h81ooh4j+o2=but1ooh4o2 | 4.50E+18 | -2.5 | 0.0 |
| 3139. c4h82ooh1j+o2=but2ooh1o2 | 7.50E+17 | -2.5 | 0.0 |
| 3140. c4h82ooh3j+o2=but2ooh3o2 | 4.75E+18 | -2.5 | 0.0 |
| 3141. c4h82ooh4j+o2=but2ooh4o2 | 4.50E+18 | -2.5 | 0.0 |
| 3142. but1ooh2o2=>but2ooh1*o+oh | 2.54E-01 | 3.7 | 22800.0 |
| 3143. but1ooh3o2=>but3ooh1*o+oh | 6.36E+04 | 1.8 | 17200.0 |
| 3144. but1ooh4o2=>but4ooh1*o+oh | 2.00E+04 | 1.7 | 16100.0 |
| 3145. but2ooh1o2=>but1ooh2*o+oh | 1.20E+01 | 3.1 | 22500.0 |
| 3146. but2ooh3o2=>but3ooh2*o+oh | 1.20E+01 | 3.1 | 22500.0 |
| 3147. but2ooh4o2=>but4ooh2*o+oh | 1.29E+05 | 1.7 | 14600.0 |
| 3148. but2ooh1*o=>c2h5cho+hco+oh | 2.50E+15 | 0.0 | 43000.0 |
| 3149. but3ooh1*o=>ch3cho+ch2cho+oh | 2.50E+15 | 0.0 | 43000.0 |
| 3150. but4ooh1*o=>ch2o+pc2h4cho+oh | 2.50E+15 | 0.0 | 43000.0 |
| 3151. but1ooh2*o=>c2h5co+ch2o+oh | 2.50E+15 | 0.0 | 43000.0 |
| 3152. but3ooh2*o=>ch3co+ch3cho+oh | 2.50E+15 | 0.0 | 43000.0 |
| 3153. but4ooh2*o=>ch2o+ch3cooh2+oh | 2.50E+15 | 0.0 | 43000.0 |
| 3154. but3ooh1*o=>choch2cho+oh+ch3 | 2.50E+15 | 0.0 | 43000.0 |
| 3155. but4ooh2*o=>ch3cooh+ch3cho | 2.10E+08 | 0.0 | 24500.0 |
| 3156. but3ooh1*o=>ch3coch3+hcooh | 2.10E+08 | 0.0 | 24500.0 |
| 3157. but3ooh1*o=>ch3cooh+ch3cho | 2.10E+08 | 0.0 | 24500.0 |
| 3158. c4h81ooh2j=c4h8cy1o2+oh | 3.30E+10 | 0.5 | 12600.0 |
| 3159. c4h81ooh3j=c4h8cy1o3+oh | 1.20E+10 | 0.3 | 17700.0 |
| 3160. c4h81ooh4j=c4h8cy1o4+oh | 2.26E+09 | 0.3 | 12800.0 |
| 3161. c4h82ooh1j=c4h8cy1o2+oh | 1.24E+11 | 0.5 | 14500.0 |
| 3162. c4h82ooh3j=c4h8cy2o3+oh | 3.30E+10 | 0.5 | 12600.0 |
| 3163. c4h82ooh4j=c4h8cy1o3+oh | 3.05E+10 | 0.3 | 20200.0 |
| 3164. c4h8cy1o2+h=>h2+c3h6cho-2 | 9.60E+08 | 1.5 | 2785.0 |
| 3165. c4h8cy1o2+h=>h2+c2h5+ch2co | 9.60E+08 | 1.5 | 2785.0 |
| 3166. c4h8cy1o2+h=>h2+c2h5coch2 | 4.80E+08 | 1.5 | 2005.0 |
| 3167. c4h8cy1o3+h=>h2+c3h6cho-3 | 9.60E+08 | 1.5 | 2785.0 |
| 3168. c4h8cy1o3+h=>h2+acetoch2 | 4.80E+08 | 1.5 | 2005.0 |
| 3169. c4h8cy1o4+h=>h2+c3h6cho-4 | 1.92E+09 | 1.5 | 2005.0 |
| 3170. c4h8cy2o3+h=>h2+ch3chcoch3 | 4.80E+08 | 1.5 | 2005.0 |
| 3171. c4h8cy1o2+oh=>h2o+c3h6cho-2 | 4.80E+06 | 2.0 | -1192.0 |
| 3172. c4h8cy1o2+oh=>h2o+c2h5+ch2co | 4.80E+06 | 2.0 | -1192.0 |
| 3173. c4h8cy1o2+oh=>h2o+c2h5coch2 | 2.40E+06 | 2.0 | -1192.0 |
| 3174. c4h8cy1o3+oh=>h2o+c3h6cho-3 | 4.80E+06 | 2.0 | -1192.0 |
| 3175. c4h8cy1o3+oh=>h2o+acetoch2 | 2.40E+06 | 2.0 | -1192.0 |
| 3176. c4h8cy1o4+oh=>h2o+c3h6cho-4 | 9.60E+06 | 2.0 | -1192.0 |
| 3177. c4h8cy2o3+oh=>h2o+ch3chcoch3 | 2.40E+06 | 2.0 | -1192.0 |
| 3178. c4h8cy1o2+ho2=>h2o2+c3h6cho-2 | 8.00E+12 | 0.0 | 14400.0 |
| 3179. c4h8cy1o2+ho2=>h2o2+c2h5+ch2co | 8.00E+12 | 0.0 | 14400.0 |
| 3180. c4h8cy1o2+ho2=>h2o2+c2h5coch2 | 4.00E+12 | 0.0 | 13260.0 |
| 3181. c4h8cy1o3+ho2=>h2o2+c3h6cho-3 | 8.00E+12 | 0.0 | 14400.0 |
| 3182. c4h8cy1o3+ho2=>h2o2+acetoch2 | 4.00E+12 | 0.0 | 13260.0 |
| 3183. c4h8cy1o4+ho2=>h2o2+c3h6cho-4 | 1.60E+13 | 0.0 | 14400.0 |
| 3184. c4h8cy2o3+ho2=>h2o2+ch3chcoch3 | 4.00E+12 | 0.0 | 13260.0 |
| 3185. c4h8cy1o2=nc3h7cho | 1.59E+12 | -0.8 | 46420.0 |
| 3186. c4h8cy1o2=c2h5coch3 | 1.59E+12 | -0.8 | 46420.0 |
| 3187. c4h8cy2o3=c2h5coch3 | 3.18E+12 | -0.8 | 46420.0 |
| 3188. c4h91o2=c4h8-1+ho2 | 1.26E+08 | 1.4 | 28900.0 |
| 3189. c4h92o2=c4h8-1+ho2 | 1.03E+10 | 1.0 | 30400.0 |
| 3190. c4h92o2=c2c4h8+ho2 | 3.40E+10 | 0.7 | 30700.0 |
| 3191. c4h92o2=t2c4h8+ho2 | 1.45E+10 | 0.8 | 29900.0 |
| 3192. but3ooh2*o=>ch3cococh3+h2o | 1.28E+07 | 2.2 | 44950.0 |
| 3193. but2ooh1*o=>c4ald2oxo+h+oh | 2.50E+14 | 0.0 | 43000.0 |
| 3194. but3ooh1*o=>c4ald3oxo+h+oh | 2.50E+14 | 0.0 | 43000.0 |
| 3195. but4ooh1*o=>choc2h4cho+h+oh | 2.50E+14 | 0.0 | 43000.0 |
| 3196. but1ooh2*o=>c4ald2oxo+h+oh | 2.50E+14 | 0.0 | 43000.0 |
| 3197. but3ooh2*o=>ch3cococh3+h+oh | 2.50E+14 | 0.0 | 43000.0 |
| 3198. but4ooh2*o=>c4ald3oxo+h+oh | 2.50E+14 | 0.0 | 43000.0 |
| 3199. but2ooh1*o+oh=>c4ald2oxo+oh+h2o | 3.62E+12 | 0.0 | -380.0 |
| 3200. but3ooh1*o+oh=>c4ald3oxo+oh+h2o | 3.62E+12 | 0.0 | -380.0 |
| 3201. but4ooh1*o+oh=>choc2h4cho+oh+h2o | 3.62E+12 | 0.0 | -380.0 |
| 3202. but1ooh2*o+oh=>c4ald2oxo+oh+h2o | 3.62E+12 | 0.0 | -380.0 |
| 3203. but3ooh2*o+oh=>ch3cococh3+oh+h2o | 3.62E+12 | 0.0 | -380.0 |
| 3204. but4ooh2*o+oh=>c4ald3oxo+oh+h2o | 3.62E+12 | 0.0 | -380.0 |
| 3205. c4h91o2+ho2=c4h91o2h+o2 | 2.29E+11 | 0.0 | -1790.0 |
| 3206. c4h91o2+h2o2=c4h91o2h+ho2 | 2.41E+12 | 0.0 | 9936.0 |
| 3207. c4h91o2+ch2o=c4h91o2h+hco | 1.99E+12 | 0.0 | 11660.0 |
| 3208. c4h91o2+ch3cho=c4h91o2h+ch3co | 1.00E+12 | 0.0 | 11660.0 |
| 3209. c4h91o2+ho2=>pc4h9o+oh+o2 | 1.40E+16 | -1.6 | 1860.0 |
| 3210. c4h91o2+ch3o2=>pc4h9o+ch3o+o2 | 1.40E+16 | -1.6 | 1860.0 |
| 3211. c4h91o2+c4h91o2=>pc4h9o+pc4h9o+o2 | 2.41E+10 | 0.0 | 0.0 |
| 3212. c4h91o2h=pc4h9o+oh | 2.50E+15 | 0.0 | 43000.0 |
| 3213. pc4h9o=nc3h7cho+h | 1.70E+13 | 0.0 | 20510.0 |
| 3214. pc4h9o=ch2o+nc3h7 | 9.12E+13 | 0.0 | 14360.0 |
| 3215. pc4h9o+o2=nc3h7cho+ho2 | 3.61E+10 | 0.0 | 1090.0 |

```
3216. c4h92o2+ho2=c4h92o2h+o2                    2.29E+11    0.0    -1790.0
3217. c4h92o2+h2o2=c4h92o2h+ho2                  2.41E+12    0.0     9936.0
3218. c4h92o2+ch2o=c4h92o2h+hco                  1.99E+12    0.0    11660.0
3219. c4h92o2+ch3cho=c4h92o2h+ch3co              1.00E+12    0.0    11660.0
3220. c4h92o2+ho2=>sc4h9o+oh+o2                  1.40E+16   -1.6     1860.0
3221. c4h92o2+ch3o2=>sc4h9o+ch3o+o2              1.40E+16   -1.6     1860.0
3222. c4h92o2+c4h91o2=>sc4h9o+pc4h9o+o2          2.41E+10    0.0        0.0
3223. c4h92o2+c4h92o2=>sc4h9o+sc4h9o+o2          2.41E+10    0.0        0.0
3224. c4h92o2h=sc4h9o+oh                         2.50E+15    0.0    43000.0
3225. sc4h9o=c2h5coch3+h                         1.51E+13    0.0    18070.0
3226. sc4h9o=ch3cho+c2h5                         5.25E+13    0.0    11690.0
3227. sc4h9o=ch3+c2h5cho                         1.78E+13    0.0    14890.0
3228. sc4h9o+o2=c2h5coch3+ho2                    8.43E+09    0.0      420.0
3229. c4h8-1+ho2=c4h81ooh2j                      2.47E+04    2.1    12160.0
3230. c4h8-1+ho2=c4h82ooh1j                      7.74E+03    2.3    11080.0
3231. c2c4h8+ho2=c4h82ooh3j                      1.55E+04    2.3    11080.0
3232. t2c4h8+ho2=c4h82ooh3j                      1.55E+04    2.3    11080.0
3233. c4h81ooh3j=>c3h6+ch2o+oh                   1.23E+09    1.3    24900.0
3234. c4h81ooh4j=>c2h4+c2h4o2h                   2.33E+12    0.6    29000.0
3235. c4h82ooh4j=>c2h4+ch3cho+oh                 3.08E+08    1.5    23500.0
3236. c4h82ooh4j=>c3h6+ch2o+oh                   3.08E+08    1.5    23500.0
3237. c4h82ooh1j=>ch2cho+c2h5+oh                 4.87E+12    0.3    29600.0
3238. c4h81ooh2j=>c3h5o+ch3+oh                   1.09E+09    1.4    29500.0
3239. c4h82ooh3j=>ch3chcho+ch3+oh                2.78E+11    0.7    32500.0
3240. c4h91o2+pc4h9=pc4h9o+pc4h9o                7.00E+12    0.0    -1000.0
3241. c4h91o2+sc4h9=pc4h9o+sc4h9o                7.00E+12    0.0    -1000.0
3242. c4h92o2+pc4h9=sc4h9o+pc4h9o                7.00E+12    0.0    -1000.0
3243. c4h92o2+sc4h9=sc4h9o+sc4h9o                7.00E+12    0.0    -1000.0
3244. pc4h9+ho2=pc4h9o+oh                        7.00E+12    0.0    -1000.0
3245. sc4h9+ho2=sc4h9o+oh                        7.00E+12    0.0    -1000.0
3246. c4h91o2+ch3=pc4h9o+ch3o                    7.00E+12    0.0    -1000.0
3247. c4h92o2+ch3=sc4h9o+ch3o                    7.00E+12    0.0    -1000.0
3248. pc4h9+ch3o2=pc4h9o+ch3o                    7.00E+12    0.0    -1000.0
3249. sc4h9+ch3o2=sc4h9o+ch3o                    7.00E+12    0.0    -1000.0
3250. c4h713+o2=c4h73o2                          6.00E+09    0.0    -2300.0
3251. c4h713+o2=c4h71o2                          6.00E+09    0.0    -2300.0
3252. c4h73o2=c4h6+ho2                           5.13E+09    1.0    28400.0
3253. c4h73o2=c4h63ooh4j                         8.62E+08    1.0    35500.0
3254. c4h71o2=c4h61ooh4j                         1.48E+08    1.0    21000.0
3255. c4h63ooh4j+o2=c4h63ooh4o2                  1.50E+18   -2.5        0.0
3256. c4h61ooh4j+o2=c4h61ooh4o2                  1.20E+10    0.0    -2300.0
3257. c4h63ooh4o2=>c4h54o2h3*o+oh                2.87E+08    1.0    25500.0
3258. c4h61ooh4o2=>c4h54o2h1*o+oh                9.87E+07    1.0    26500.0
3259. c4h54o2h3*o=>ch2o+c2h3co+oh                2.50E+15    0.0    43000.0
3260. c4h54o2h1*o=>ch2o+c2h2+hco+oh              2.50E+15    0.0    43000.0
3261. c4h73o2=ch3cho+ch2cho                      1.70E+09    1.0    26400.0
3262. c4h71o2=ch3chcho+ch2o                      1.70E+09    1.0    26400.0
3263. ch3coch3+ch3o=ch3coch2+ch3oh               1.00E+11    0.0     7000.0
      Reverse Arrhenius coefficients:           1.00E+10    0.0     9000.0
3264. c3h6o1-2=c2h4+ch2o                         6.00E+14    0.0    60000.0
      Reverse Arrhenius coefficients:           2.97E+11    0.0    50000.0
3265. c3h6o1-3=c2h4+ch2o                         6.00E+14    0.0    60000.0
      Reverse Arrhenius coefficients:           2.97E+11    0.0    31080.0
3266. tc3h6cho=ic3h5cho+h                        2.88E+16   -0.6    41280.0
      Reverse Arrhenius coefficients:           1.30E+13    0.0     1200.0
3267. tc3h6cho=ic3h6co+h                         8.88E+16   -0.7    44350.0
      Reverse Arrhenius coefficients:           1.30E+13    0.0     4800.0
3268. tc3h6cho+h2=ic3h7cho+h                     2.16E+05    2.4    18990.0
      Reverse Arrhenius coefficients:           1.32E+05    2.5     3550.0
3269. ic3h7cho=tc3h6cho+h                        2.30E+18   -0.9    92000.0
      Reverse Arrhenius coefficients:           2.00E+14    0.0        0.0
3270. tc3h6cho+ch2o=ic3h7cho+hco                 2.52E+08    1.9    18190.0
      Reverse Arrhenius coefficients:           1.23E+07    2.0    17420.0
3271. ic3h6co+oh=ic3h7+co2                       1.73E+12    0.0    -1010.0
      Reverse Arrhenius coefficients:           2.58E+14   -0.4    55480.0
3272. ic3h7cho+ho2=ic3h7co+h2o2                  3.00E+12    0.0    11920.0
      Reverse Arrhenius coefficients:           7.71E+12   -0.3    11990.0
3273. ic3h7cho+ho2=tc3h6cho+h2o2                 8.00E+10    0.0    11920.0
      Reverse Arrhenius coefficients:           3.37E+12   -0.4    11050.0
3274. ic3h7cho+ch3=ic3h7co+ch4                   3.98E+12    0.0     8700.0
      Reverse Arrhenius coefficients:           2.32E+13   -0.1    25630.0
3275. ic3h7cho+o=ic3h7co+oh                      7.18E+12    0.0     1389.0
      Reverse Arrhenius coefficients:           7.05E+11   -0.1    15740.0
3276. ic3h7cho+o2=ic3h7co+ho2                    4.00E+13    0.0    37600.0
      Reverse Arrhenius coefficients:           1.62E+11    0.3    -3432.0
3277. ic3h7cho+oh=ic3h7co+h2o                    2.41E+12    0.0     -781.0
      Reverse Arrhenius coefficients:           2.33E+12   -0.1    30820.0
3278. ic3h7cho+oh=tc3h6cho+h2o                   1.68E+12    0.0     -781.0
      Reverse Arrhenius coefficients:           1.19E+13   -0.1    29810.0
3279. ic3h7cho+h=ic3h7co+h2                      2.60E+12    0.0     2600.0
      Reverse Arrhenius coefficients:           1.00E+00    0.0        0.0
3280. ic3h7cho=ic3h7+hco                         1.13E+17    0.0    79760.0
      Reverse Arrhenius coefficients:           1.81E+13    0.0        0.0
3281. ic3h7co=ic3h7+co                           1.43E+13    0.0    10950.0
      Reverse Arrhenius coefficients:           1.50E+11    0.0     4810.0
3282. ic3h7cho+oh=ic3h6cho+h2o                   3.12E+06    2.0     -298.0
      Reverse Arrhenius coefficients:           6.39E+05    2.0    19130.0
3283. ic3h7cho+ho2=ic3h6cho+h2o2                 2.74E+04    2.5    15500.0
      Reverse Arrhenius coefficients:           3.33E+04    2.2     3468.0
3284. tc3h6cho+o2=ic3h5cho+ho2                   2.72E-19    0.0     7240.0
      Reverse Arrhenius coefficients:           1.39E+11   -0.2    17310.0
3285. tc3h6cho+o2=ch3coch3+co+oh                 3.62E-20    0.0        0.0
      Warning...all REV parameters are zero... 0.000E+00 0.00 0.000E+00
                this reaction will be treated as irreversible
3286. tc3h6cho+ho2=ic3h7cho+o2                   3.68E+12    0.0     1310.0
      Reverse Arrhenius coefficients:           1.24E+14   -0.2    43350.0
3287. tc3h6cho+ch3=ic3h5cho+ch4                  3.01E+12   -0.3     -131.0
      Reverse Arrhenius coefficients:           2.21E+15   -0.8    67900.0
3288. ic3h5cho+oh=ic3h5co+h2o                    1.07E+13    0.0     -348.0
      Warning...all REV parameters are zero... 0.000E+00 0.00 0.000E+00
                this reaction will be treated as irreversible
3289. ic3h5cho+ho2=ic3h5co+h2o2                  1.00E+12    0.0    11920.0
      Reverse Arrhenius coefficients:           3.76E+12   -0.3    12000.0
3290. ic3h5cho+ch3=ic3h5co+ch4                   3.98E+12    0.0     8700.0
      Reverse Arrhenius coefficients:           1.52E+13    0.0    25570.0
3291. ic3h5cho+o=ic3h5co+oh                      7.18E+12    0.0     1389.0
      Reverse Arrhenius coefficients:           4.61E+11    0.0    15680.0
3292. ic3h5cho+o2=ic3h5co+ho2                    2.00E+13    0.0    40700.0
      Reverse Arrhenius coefficients:           5.31E+10    0.3     -394.0
3293. ic3h5cho+h=ic3h5co+h2                      2.60E+12    0.0     2600.0
      Reverse Arrhenius coefficients:           3.80E+11    0.0    18990.0
3294. ic3h5co=c3h5-t+co                          4.78E+12    0.0    27470.0
      Reverse Arrhenius coefficients:           1.51E+11    0.0     4809.0
3295. ic3h7+oh=c3h6+h2o                          2.41E+13    0.0        0.0
      Reverse Arrhenius coefficients:           2.98E+12    0.6    83820.0
3296. ic3h6co+h=ic3h7+co                         4.40E+12    0.0     1459.0
      Warning...all REV parameters are zero... 0.000E+00 0.00 0.000E+00
                this reaction will be treated as irreversible
3297. ic3h6co+o=ch3coch3+co                      3.20E+12    0.0     -437.0
      Warning...all REV parameters are zero... 0.000E+00 0.00 0.000E+00
```

```
                this reaction will be treated as irreversible
3298. c2h5chco+oh=nc3h7+co2                          3.73E+12    0.0    -1010.0
      Warning...all REV parameters are zero... 0.000E+00 0.00 0.000E+00
                this reaction will be treated as irreversible
3299. c2h5chco+h=nc3h7+co                            4.40E+12    0.0     1459.0
      Warning...all REV parameters are zero... 0.000E+00 0.00 0.000E+00
                this reaction will be treated as irreversible
3300. c2h5chco+o=c3h6+co2                            3.20E+12    0.0     -437.0
      Warning...all REV parameters are zero... 0.000E+00 0.00 0.000E+00
                this reaction will be treated as irreversible
3301. ch3chcho+ho2=ch3chocho+oh                      9.64E+12    0.0        0.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               1.31E+19   -1.5    28580.0
3302. ch3chocho=ch3cho+hco                           3.98E+13    0.0     9700.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               4.34E+05    1.7     8282.0
3303. ch3chcho=ch3chco+h                             1.34E+13   -0.2    33460.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               5.00E+12    0.0     1200.0
3304. ch3chcho+o2=ch3chco+ho2                        1.81E+11    0.0     1840.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               2.31E+13   -0.5    19540.0
3305. ch3chcho+o2=c2h3cho+ho2                        2.72E+11    0.0     7240.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               1.46E+14   -0.7    25880.0
3306. ch3chcho+o2=ch3cho+co+oh                       3.62E+10    0.0        0.0
      Warning...all REV parameters are zero... 0.000E+00 0.00 0.000E+00
                this reaction will be treated as irreversible
3307. sc3h5cho+ho2=sc3h5co+h2o2                      1.00E+12    0.0    11920.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               1.07E+13   -0.3    17890.0
3308. sc3h5cho+o=sc3h5co+oh                          7.18E+12    0.0     1389.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               1.31E+12    0.0    21570.0
3309. sc3h5cho+o2=sc3h5co+ho2                        4.00E+13    0.0    37600.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               3.01E+11    0.3     2394.0
3310. sc3h5cho+oh=sc3h5co+h2o                        1.07E+13    0.0     -348.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               1.92E+13    0.0    37080.0
3311. sc3h5co=c3h5-s+co                              8.60E+15    0.0    23000.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               1.00E+11    0.0     6000.0
3312. sc3h5co+h=sc3h5cho                             1.00E+14    0.0        0.0
3313. sc3h5cho=c3h6+co                               3.90E+14    0.0    69000.0
3314. sc3h5cho+h=sc3h5co+h2                          1.00E+05    2.5     2490.0
3315. sc3h5cho+ch3=sc3h5co+ch4                       1.10E+00    3.5     5675.0
3316. sc3h5cho+c2h3=sc3h5co+c2h4                     1.11E+00    3.5     4682.0
3317. c3h6cho-2=c2h5chco+h                           8.43E+15   -0.6    40400.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               5.00E+12    0.0     1200.0
3318. c3h6cho-2=c2h3cho+ch3                          1.30E+12    0.0    39200.0
3319. c3h6cho-3=sc3h5cho+h                           4.95E+12   -0.1    31300.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               5.00E+12    0.0     2900.0
3320. c3h6cho-3=c3h6+hco                             8.25E+12   -0.2    21900.0
3321. c3h6cho-4=c2h4+ch2cho                          2.00E+13    0.0    28700.0
3322. etcoet+oh=etcoetp+h2o                          1.05E+10    1.0     1586.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               1.19E+09    0.9    21030.0
3323. etcoet+oh=etcoets+h2o                          1.69E+12    0.0     -228.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               3.30E+13   -0.3    28740.0
3324. etcoet+ho2=etcoetp+h2o2                        4.76E+04    2.5    16490.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               3.20E+04    2.2     4472.0
3325. etcoet+ho2=etcoets+h2o2                        4.00E+11    0.0     8698.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               4.63E+13   -0.7     6200.0
3326. etcoet+o2=etcoetp+ho2                          4.10E+13    0.0    51310.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               1.95E+10    0.3    -1882.0
3327. etcoet+o2=etcoets+ho2                          3.10E+13    0.0    41970.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               2.54E+12    0.0    -1702.0
3328. etcoet+h=etcoetp+h2                            1.83E+07    2.0     7700.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               4.79E+05    2.0    11990.0
3329. etcoet+h=etcoets+h2                            8.96E+06    2.0     3200.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               4.04E+07    1.7    17010.0
3330. etcoet+c2h3=etcoetp+c2h4                       1.00E+12    0.0    10400.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               3.85E+08    0.8    14040.0
3331. etcoet+c2h3=etcoets+c2h4                       6.00E+11    0.0     5600.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               3.98E+10    0.5    18760.0
3332. etcoet+c2h5=etcoetp+c2h6                       1.00E+11    0.0    13400.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               1.07E+13   -0.6    14000.0
3333. etcoet+c2h5=etcoets+c2h6                       6.00E+10    0.0     8600.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               1.10E+15   -0.9    18720.0
3334. etcoet+ch3o=etcoetp+ch3oh                      4.34E+11    0.0     6460.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               5.48E+09    0.0     9020.0
3335. etcoet+ch3o=etcoets+ch3oh                      2.90E+11    0.0     2771.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               6.30E+11   -0.3    14850.0
3336. etcoet+ch3o2=etcoetp+ch3o2h                    6.02E+12    0.0    19380.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               1.66E+13   -0.5     6642.0
3337. etcoet+ch3o2=etcoets+ch3o2h                    4.00E+12    0.0    15250.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               1.90E+15   -0.8    12030.0
3338. etcoets=etcoc2h3+h                             8.70E+16   -0.8    42130.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               1.30E+13    0.0     1560.0
3339. etcoetp=c2h5co+c2h4                            1.55E+17   -1.5    27840.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               7.00E+10    0.0     9600.0
3340. etcoc2h3+oh=c2h5coch2+ch2o                     1.00E+10    0.0        0.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               1.67E+11   -0.4    18220.0
3341. etcoc2h3+oh=petcoc2h3+h2o                      7.55E+09    1.0     1586.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               1.28E+08    2.5    20210.0
3342. etcoc2h3+oh=setcoc2h3+h2o                      8.45E+11    0.0     -228.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               1.35E+13   -0.2    28600.0
3343. etcoc2h3+ho2=c2h5co+ch2cho+oh                  6.03E+09    0.0     7949.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               1.00E+00    0.0        0.0
3344. etcoc2h3+ho2=petcoc2h3+h2o2                    2.38E+04    2.5    16490.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               2.40E+03    3.8     3652.0
3345. etcoc2h3+ho2=setcoc2h3+h2o2                    2.00E+11    0.0     8698.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               1.90E+13   -0.5     6065.0
3346. etcoc2h3+ch3o2=c2h5co+ch2cho+ch3o              3.97E+11    0.0    17050.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               1.00E+00    0.0        0.0
3347. etcoc2h3+ch3o2=petcoc2h3+ch3o2h                3.01E+12    0.0    19380.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               1.25E+12    1.1     5822.0
3348. etcoc2h3+ch3o2=setcoc2h3+ch3o2h                2.00E+12    0.0    15250.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               7.79E+14   -0.7    11900.0
3349. petcoc2h3=c2h3co+c2h4                          2.02E+15    0.3    26400.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               8.00E+10    0.0    11300.0
3350. setcoc2h3=ch3chco+c2h3                         1.64E+16   -0.7    54590.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               8.00E+10    0.0    12600.0
3351. nc3h7coch3+oh=prcoch3-1+h2o                    2.06E+07    1.7      753.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               3.60E+06    1.8    20170.0
3352. nc3h7coch3+oh=prcoch3-2+h2o                    3.62E+07    1.6     -247.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               3.67E+05    2.0    21660.0
3353. nc3h7coch3+oh=prcoch3-3+h2o                    8.45E+11    0.0     -228.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               2.37E+13   -0.3    28700.0
3354. nc3h7coch3+oh=nc3h7coch2+h2o                   5.10E+11    0.0     1192.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               9.29E+13   -0.7    27730.0
3355. nc3h7coch3+ho2=prcoch3-1+h2o2                  2.38E+04    2.5    16490.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               2.46E+04    2.2     4442.0
3356. nc3h7coch3+ho2=prcoch3-2+h2o2                  5.60E+12    0.0    17700.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               3.37E+11    0.1     8142.0
3357. nc3h7coch3+ho2=prcoch3-3+h2o2                  2.00E+11    0.0     8698.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               3.33E+13   -0.6     6160.0
3358. nc3h7coch3+ho2=nc3h7coch2+h2o2                 2.38E+04    2.5    14690.0
      Reverse Arrhenius coefficients:               2.57E+07    1.5     9762.0
3359. nc3h7coch3+ch3o2=prcoch3-1+ch3o2h              3.01E+12    0.0    19380.0
```

```
      Reverse Arrhenius coefficients:                1.28E+13   -0.5     6607.0
3360. nc3h7coch3+ch3o2=prcoch3-2+ch3o2h               1.99E+12    0.0    17050.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                4.93E+11   -0.1     6774.0
3361. nc3h7coch3+ch3o2=prcoch3-3+ch3o2h               2.00E+12    0.0    15250.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                1.37E+15   -0.8    11990.0
3362. nc3h7coch3+ch3o2=nc3h7coch2+ch3o2h              3.01E+12    0.0    17580.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                1.34E+16   -1.2    11930.0
3363. prcoch3-2=c3h6+ch3co                            2.72E+16   -1.1    25590.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                1.00E+11    0.0     7800.0
3364. prcoch3-3=c2h3coch3+ch3                         9.62E+15   -0.8    32390.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                1.00E+11    0.0     7800.0
3365. nc3h7coch2=nc3h7+ch2co                          1.23E+18   -1.4    43450.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                1.00E+11    0.0    11600.0
3366. nprcoet+oh=prcoet-1+h2o                         2.06E+07    1.7      753.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                5.17E+06    1.7    20220.0
3367. nprcoet+oh=prcoet-2+h2o                         3.62E+07    1.6     -247.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                7.23E+05    1.9    21760.0
3368. nprcoet+oh=prcoet-3+h2o                         8.45E+11    0.0     -228.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                3.31E+13   -0.3    28740.0
3369. nprcoet+oh=nprcoetp+h2o                         5.10E+11    0.0     1192.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                1.28E+11    0.0    20660.0
3370. nprcoet+oh=nprcoets+h2o                         8.45E+11    0.0     -228.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                3.31E+13   -0.3    28740.0
3371. nprcoet+ho2=prcoet-1+h2o2                       2.38E+04    2.5    16490.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                3.54E+04    2.2     4492.0
3372. nprcoet+ho2=prcoet-2+h2o2                       5.60E+12    0.0    17700.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                6.65E+11   -0.1     8242.0
3373. nprcoet+ho2=prcoet-3+h2o2                       2.00E+11    0.0     8698.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                4.65E+13   -0.7     6200.0
3374. nprcoet+ho2=nprcoetp+h2o2                       2.38E+04    2.5    14690.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                3.54E+04    2.2     2692.0
3375. nprcoet+ho2=nprcoets+h2o2                       2.00E+11    0.0     8698.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                4.65E+13   -0.7     6200.0
3376. nprcoet+ch3o2=prcoet-1+ch3o2h                   3.01E+12    0.0    19380.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                1.84E+13   -0.5     6657.0
3377. nprcoet+ch3o2=prcoet-2+ch3o2h                   1.99E+12    0.0    17050.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                9.71E+11   -0.2     6874.0
3378. nprcoet+ch3o2=prcoet-3+ch3o2h                   2.00E+12    0.0    15250.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                1.91E+15   -0.8    12030.0
3379. nprcoet+ch3o2=nprcoetp+ch3o2h                   3.01E+12    0.0    17580.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                1.84E+13   -0.5     4862.0
3380. nprcoet+ch3o2=nprcoets+ch3o2h                   2.00E+12    0.0    15250.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                1.91E+15   -0.8    12030.0
3381. prcoet-1=c2h4+c2h5coch2                         2.22E+15   -0.8    23590.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                2.50E+11    0.0     7800.0
3382. prcoet-2=c3h6+c2h5co                            4.05E+16   -1.1    26150.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                1.00E+11    0.0     8300.0
3383. prcoet-3=etcoc2h3+ch3                           2.92E+15   -0.7    32300.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                1.00E+11    0.0     7800.0
3384. nprcoetp=nc3h7co+c2h4                           5.40E+17   -1.4    26040.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                2.50E+11    0.0     7800.0
3385. ac3h5cho=c3h5-a+hco                             1.81E+19   -1.1    68480.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                1.00E+13    0.0        0.0
3386. ac3h5cho+oh=ac3h5co+h2o                         3.37E+12    0.0      616.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                2.18E+12    0.0    32150.0
3387. ac3h5cho+oh=c2h3chcho+h2o                       3.12E+06    2.0     -298.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                1.25E+08    1.8    34930.0
3388. ac3h5cho+ho2=ac3h5co+h2o2                       3.00E+12    0.0    11920.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                1.15E+13   -0.3    11990.0
3389. ac3h5cho+ho2=c2h3chcho+h2o2                     9.63E+03    2.6    13910.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                2.28E+06    2.1    17670.0
3390. ac3h5cho+ch3o2=ac3h5co+ch3o2h                   1.00E+12    0.0    11920.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                1.58E+13   -0.5    11270.0
3391. ac3h5cho+ch3o2=c2h3chcho+ch3o2h                 1.99E+12    0.0    17050.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                1.94E+15   -0.7    20090.0
3392. ac3h5co=c3h5-a+co                               6.20E+15   -1.1     -330.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                1.50E+11    0.0     4810.0
3393. c2h3chcho+ho2=c2h3cho+hco+oh                    8.91E+12    0.0        0.0
      Warning...all REV parameters are zero... 0.000E+00 0.00 0.000E+00
                this reaction will be treated as irreversible
3394. c2h3chcho=c3h5-a+co                             1.00E+14    0.0    25000.0
3395. c2h3chcho+h=ac3h5cho                            1.00E+14    0.0        0.0
3396. butyne+oh=ch3chcch+h2o                          1.00E+07    2.0     2000.0
3397. c4h612+oh=ch3ccch2+h2o                          1.00E+07    2.0     2000.0
3398. c4h612+oh=ch3chcch+h2o                          2.00E+07    2.0     2500.0
3399. c4h612+h=ch3ccch2+h2                            1.50E+07    2.0     6000.0
3400. c4h612+h=ch3chcch+h2                            3.00E+07    2.0     6500.0
3401. ch3chcch+h=ch3+c3h3                             1.00E+14    0.0        0.0
3402. ch3chcch+oh=c4h4+h2o                            3.00E+13    0.0        0.0
3403. ic4h5+h=ch3ccch2+h                              3.00E+13    0.0        0.0
3404. ch3ccch2+h=ch3+c3h3                             1.00E+14    0.0        0.0
3405. ch3ccch2+o2=ch3co+ch2co                         4.16E+10    0.0     2510.0
3406. ch3ccch2+h=h2cccch2+h2                          1.00E+14    0.0     8000.0
3407. ch3ccch2+oh=h2cccch2+h2o                        1.00E+13    0.0        0.0
3408. ch3chcch(+M)=c4h4+h(+M)                         1.00E+13    0.0    49000.0
      Low pressure limit:  0.20000E+15  0.00000E+00  0.41000E+05
3409. ch3ccch2(+M)=h2cccch2+h(+M)                     1.00E+13    0.0    56000.0
      Low pressure limit:  0.20000E+15  0.00000E+00  0.48000E+05
3410. h2cccch2+oh=ic4h3+h2o                           2.00E+07    2.0     2000.0
3411. h2cccch2+h=ic4h3+h2                             3.00E+07    2.0     6000.0
3412. ic4h9+h=ic4h10                                  1.00E+14    0.0        0.0
3413. tc4h9+h=ic4h10                                  1.00E+14    0.0        0.0
3414. ic4h7+h=ic4h8                                   1.00E+14    0.0        0.0
3415. ic4h9+h=ic4h8+h2                                9.04E+11    0.0        0.0
3416. ic4h9=tc4h9                                     3.56E+10    0.9    34600.0
3417. ic4h9=c3h6+ch3                                  9.59E+11    0.8    30710.0
3418. ic4h9o2+c3h6=ic4h9o2h+c3h5-a                    3.24E+11    0.0    14900.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                2.00E+10    0.0    15000.0
3419. ic4h9o2+ic4h8=ic4h9o2h+ic4h7                    1.40E+12    0.0    14900.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                3.16E+11    0.0    13000.0
3420. ic4h9o2+c4h8-1=ic4h9o2h+c4h713                  1.40E+12    0.0    14900.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                3.16E+11    0.0    13000.0
3421. ic4h9o=ch2o+ic3h7                               2.00E+14    0.0    17500.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                2.16E+11    0.1    11510.0
3422. ic4h9o+o2=ic3h7cho+ho2                          1.93E+11    0.0     1660.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                1.88E+09    0.4    32620.0
3423. ic4h9o2h=ic4h9o+oh                              1.50E+16    0.0    42500.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                1.66E+08    1.7    -3245.0
3424. ic4h9o2+ho2=ic4h9o2h+o2                         1.75E+10    0.0    -3275.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                5.11E+13   -0.8    34480.0
3425. ic4h9o2+h2o2=ic4h9o2h+ho2                       2.40E+12    0.0    10000.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                2.40E+12    0.0    10000.0
3426. ic4h9o2+ch2o=ic4h9o2h+hco                       1.30E+11    0.0     9000.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                2.50E+10    0.0    10100.0
3427. ic4h9o2+ch3o2=>ic4h9o+ch3o+o2                   1.40E+16   -1.6     1860.0
3428. ic4h9o2+ic4h9o2=>o2+ic4h9o+ic4h9o               1.40E+16   -1.6     1860.0
3429. ic4h9o2+ho2=>ic4h9o+oh+o2                       1.40E-14   -1.6     1860.0
3430. ic4h9o2+ch3=ic4h9o+ch3o                         7.00E+12    0.0    -1000.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                1.77E+12    0.2    26240.0
3431. ic4h9o2+c2h5=ic4h9o+ch3ch2o                     7.00E+12    0.0    -1000.0
```

```
      Reverse Arrhenius coefficients:                3.90E+12    0.2    29180.0
3432. ic4h9o2+ic4h9=ic4h9o+ic4h9o                     7.00E+12    0.0    -1000.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                7.33E+13   -0.2    29370.0
3433. ic4h9o2+c3h5-a=ic4h9o+c3h5o                     7.00E+12    0.0    -1000.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                1.18E+11    0.4    14950.0
3434. ic4h9o2+ic4h7=ic4h9o+ic4h7o                     7.00E+12    0.0    -1000.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                1.27E+11    0.4    14740.0
3435. ic4h9+ho2=ic4h9o+oh                             7.00E+12    0.0    -1000.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                1.26E+16   -0.7    26680.0
3436. ch3o2+ic4h9=ch3o+ic4h9o                         7.00E+12    0.0    -1000.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                1.23E+18   -1.3    31440.0
3437. ic4h9o=ic3h7cho+h                               4.00E+14    0.0    21500.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                1.14E+10    1.1     2500.0
3438. ic4h9o+ho2=ic3h7cho+h2o2                        1.00E+12    0.0        0.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                1.38E+13   -0.2    72130.0
3439. ic4h9o+oh=ic3h7cho+h2o                          1.81E+13    0.0        0.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                4.21E+13    0.1   103600.0
3440. ic4h9o+ch3=ic3h7cho+ch4                         2.40E+13    0.0        0.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                3.37E+14    0.1    88920.0
3441. ic4h9o+o=ic3h7cho+oh                            6.00E+12    0.0        0.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                1.42E+12    0.1    86350.0
3442. ic4h9o+h=ic3h7cho+h2                            1.99E+13    0.0        0.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                1.07E+13    0.1    88440.0
3443. ic4h8+h=ic4h9                                   6.25E+11    0.5     2620.0
3444. ic4h8+h=tc4h9                                   1.06E+12    0.5     1230.0
3445. ic4h8+o=oh+ic4h7                                2.64E+11    0.7     3250.0
3446. ic4h8+h=h2+ic4h7                                1.72E+14    0.0     7990.0
3447. ic4h8+oh=h2o+ic4h7                              6.00E+06    2.0     -298.0
3448. ic4h8+ho2=h2o2+ic4h7                            1.92E+04    2.6    13900.0
3449. ic4h8+ch3=ch4+ic4h7                             3.00E+11    0.0     7300.0
3450. ic4h8+o2=ic4h7+ho2                              6.00E+12    0.0    39900.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                2.21E+12   -0.3       30.0
3451. c3h5-t+ch3(+m)=ic4h8(+m)                        2.50E+13    0.0        0.0
      Low pressure limit:  0.42700E+59 -0.11940E+02  0.97698E+04
      TROE centering:      0.17500E+00  0.13406E+04  0.60000E+05  0.10140E+05
      h2o             Enhanced by    6.000E+00
      co              Enhanced by    1.500E+00
      co2             Enhanced by    2.000E+00
      ch4             Enhanced by    2.000E+00
      c2h6            Enhanced by    3.000E+00
      h2              Enhanced by    2.000E+00
      c2h2            Enhanced by    3.000E+00
      c2h4            Enhanced by    3.000E+00
      ar              Enhanced by    7.000E-01
3452. ic4h8+o=ch2co+ch3+ch3                           3.33E+07    1.8       76.0
      Warning...all REV parameters are zero...  0.000E+00  0.00  0.000E+00
                this reaction will be treated as irreversible
3453. ic4h8+o=ic3h7+hco                               1.58E+07    1.8    -1216.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                1.75E+09    0.5    27580.0
3454. ic4h8+ch3o2=ic4h7+ch3o2h                        1.93E+04    2.6    13910.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                2.09E+07    1.5    12190.0
3455. ic4h8+c3h5-t=ic4h7+c3h6                         7.94E+11    0.0    20500.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                5.59E+20   -1.3    80170.0
3456. ic4h8+c3h5-s=ic4h7+c3h6                         7.94E+11    0.0    20500.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                5.59E+20   -1.3    82170.0
3457. ic4h8+c3h5-a=ic4h7+c3h6                         7.94E+11    0.0    20500.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                4.40E+20   -1.3    60610.0
3458. tc4h9+o2=ic4h8+ho2                              2.07E+12    0.0     5000.0
3459. ic4h9+o2=ic4h8+ho2                              4.50E+11    0.0     5000.0
3460. ic4h8+h=ch3+c3h6                                1.72E+13    0.0     3600.0
3461. ic4h8o+oh=>ic3h6cho+h2o                         1.25E+12    0.0        0.0
3462. ic4h8o+h=>ic3h6cho+h2                           1.25E+12    0.0        0.0
3463. ic4h8o+ho2=>ic3h6cho+h2o2                       2.50E+12    0.0    15000.0
3464. ic4h8o+ch3o2=>ic3h6cho+ch3o2h                   2.50E+12    0.0    19000.0
3465. ic4h8o+ch3=>ic3h6cho+ch4                        5.00E+10    0.0    10000.0
3466. ic4h8o+o=>ic3h6cho+oh                           1.25E+12    0.0        0.0
3467. ic4h7=c3h4-a+ch3                                7.10E+10    1.4    56360.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                3.02E+41   -8.7    26620.0
3468. ic4h7+o=ic3h5cho+h                              6.03E+13    0.0        0.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                5.01E+15   -0.3    66490.0
3469. ic4h8+ho2=ic4h8o+oh                             1.29E+12    0.0    13340.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                1.00E+12    0.0     7500.0
3470. ic4h8oh=ic4h8+oh                                9.65E+13   -0.4    28500.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                9.93E+11    0.0     -960.0
3471. ic4h9+o2=ic4h9o2                                1.50E+18   -2.5        0.0
3472. ic4h9o2=tc4h8io2h                               1.67E+09    1.0    29500.0
3473. ic4h9o2=ic4h8io2h                               1.53E+08    1.0    28000.0
3474. tc4h8io2h+o2=o2tc4h8io2h                        2.50E+19   -2.5        0.0
3475. ic4h8io2h+o2=o2ic4h8io2h                        1.50E+18   -2.5        0.0
3476. o2tc4h8io2h=ho2tc4h7io+oh                       3.34E+09    1.0    30500.0
3477. o2ic4h8io2h=ho2ic4h7io+oh                       5.75E+08    1.0    20000.0
3478. ho2tc4h7io=>hco+ch3coch3+oh                     1.00E+16    0.0    42000.0
3479. ho2ic4h7io=>ch2o+ch3chcho+oh                    1.00E+16    0.0    42000.0
3480. ic4h8to2h=ic4h8+ho2                             7.16E+19   -2.1    20660.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                3.97E+11    0.0    12620.0
3481. tc4h8io2h=ic4h8+ho2                             1.02E+16   -1.1    18820.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                3.97E+11    0.0    12620.0
3482. tc4h8io2h=>ic4h8o+oh                            4.00E+11    0.0    22000.0
3483. ic4h8io2h=>oh+ch2o+c3h6                         8.45E+15   -0.7    29170.0
3484. ic4h7oh=ic4h7o+h                                5.97E+16   -0.6   105900.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                4.00E+13    0.0        0.0
3485. ic4h8oh=ic4h7oh+h                               3.71E+14   -0.4    40790.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                1.00E+13    0.0     1200.0
3486. ic4h7o+h2=ic4h7oh+h                             9.05E+06    2.0    17830.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                7.16E+05    2.4    16310.0
3487. ic4h7oh=ic4h7+oh                                7.31E+16   -0.4    79700.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                3.00E+13    0.0        0.0
3488. ic4h8+o=>ic3h6co+h+h                            1.66E+07    1.8       76.0
3489. ic4h8o=ic3h7cho                                 4.18E+13    0.0    52720.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                1.39E+10    0.6    72050.0
3490. ic4h7o=ic3h5cho+h                               5.00E+13    0.0    29100.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                3.07E+11    0.5    16470.0
3491. ic3h6cho=c3h6+hco                               1.03E+15   -0.6    23170.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                1.00E+11    0.0     7800.0
3492. ic3h6cho=c2h3cho+ch3                            2.42E+13   -0.3    22470.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                1.00E+11    0.0     7800.0
3493. ic4h7+o2=ic3h5cho+oh                            2.47E+13   -0.5    23020.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                1.62E+14   -0.8    73390.0
3494. ic4h7+o2=ch3coch2+ch2o                          7.14E+15   -1.2    21050.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                1.23E+15   -1.2    90190.0
3495. ic4h7+o2=>c3h4-a+ch2o+oh                        7.29E+29   -5.7    21450.0
3496. ic4h7o+o2=ic3h5cho+ho2                          3.00E+10    0.0     1649.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                6.31E+10   -0.1    38980.0
3497. ic4h7o+ho2=ic3h5cho+h2o2                        3.00E+11    0.0        0.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                8.93E+14   -0.8    78500.0
3498. ic4h7o+ch3=ic3h5cho+ch4                         2.40E+13    0.0        0.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                7.26E+16   -0.5    95290.0
3499. ic4h7o+o=ic3h5cho+oh                            6.00E+12    0.0        0.0
      Reverse Arrhenius coefficients:                3.05E+14   -0.5    92720.0
3500. ic4h7o+oh=ic3h5cho+h2o                          1.81E+13    0.0        0.0
```

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Reverse Arrhenius coefficients: | 9.08E+15 | -0.5 | 110000.0 |
| 3501. | ic4h7o+h=ic3h5cho+h2 | 1.99E+13 | 0.0 | 0.0 |
| | Reverse Arrhenius coefficients: | 2.30E+15 | -0.5 | 94810.0 |
| 3502. | ic4h7o=ic4h6oh | 1.39E+11 | 0.0 | 15600.0 |
| | Reverse Arrhenius coefficients: | 4.23E+11 | -0.2 | 31670.0 |
| 3503. | ic4h6oh+h2=ic4h7oh+h | 2.16E+04 | 2.4 | 18990.0 |
| | Reverse Arrhenius coefficients: | 5.61E+02 | 3.0 | 1399.0 |
| 3504. | ic4h6oh+ho2=ic4h7oh+o2 | 4.19E+13 | -0.3 | 9.0 |
| | Reverse Arrhenius coefficients: | 6.00E+13 | 0.0 | 39900.0 |
| 3505. | ic4h6oh+ch2o=ic4h7oh+hco | 6.30E+08 | 1.9 | 18190.0 |
| | Reverse Arrhenius coefficients: | 1.31E+06 | 2.5 | 15270.0 |
| 3506. | ic4h6oh+ic4h8=ic4h7oh+ic4h7 | 4.70E+02 | 3.3 | 19840.0 |
| | Reverse Arrhenius coefficients: | 2.81E-01 | 3.9 | 6521.0 |
| 3507. | ic4h6oh+h2o=ic4h7oh+oh | 5.20E+08 | 1.4 | 32450.0 |
| | Reverse Arrhenius coefficients: | 3.12E+06 | 2.0 | -298.0 |
| 3508. | ic4h6oh+ch4=ic4h7oh+ch3 | 2.22E+03 | 2.9 | 23750.0 |
| | Reverse Arrhenius coefficients: | 2.21E+00 | 3.5 | 5675.0 |
| 3509. | ic4h6oh+c3h6=ic4h7oh+c3h5-a | 4.82E+04 | 2.5 | 19230.0 |
| | Reverse Arrhenius coefficients: | 5.75E+02 | 3.1 | 18670.0 |
| 3510. | ic4h6oh+ch3cho=ic4h7oh+ch3co | 1.30E+09 | 1.4 | 17440.0 |
| | Reverse Arrhenius coefficients: | 5.30E+06 | 2.0 | 16240.0 |
| 3511. | ic4h7oh=ic4h6oh+h | 4.90E+16 | -0.4 | 89850.0 |
| | Reverse Arrhenius coefficients: | 1.00E+14 | 0.0 | 0.0 |
| 3512. | ic4h7oh+ho2=ic4h6oh+h2o2 | 7.92E+02 | 3.0 | 12300.0 |
| | Reverse Arrhenius coefficients: | 7.83E+05 | 2.0 | 13580.0 |
| 3513. | ic4h6oh=c3h4-a+ch2oh | 1.72E+22 | -2.7 | 54980.0 |
| | Reverse Arrhenius coefficients: | 1.00E+11 | 0.0 | 9200.0 |
| 3514. | ic4h6oh+ho2=>c3h4oh+ch2o+oh | 1.45E+13 | 0.0 | 0.0 |
| 3515. | nc3h7co+o2=nc3h7co3 | 1.20E+11 | 0.0 | -1100.0 |
| 3516. | nc3h7co3+ho2=nc3h7co3h+o2 | 1.75E+10 | 0.0 | -3275.0 |
| 3517. | nc3h7co3h=nc3h7co2+oh | 5.01E+14 | 0.0 | 40150.0 |
| 3518. | nc3h7co2+m=nc3h7+co2+m | 4.40E+15 | 0.0 | 10500.0 |
| 3519. | nc3h7co3=>c2h5chco+ho2 | 3.34E+09 | 1.0 | 32500.0 |
| 3520. | nc3h7co3=>c3h6+co2+oh | 5.75E+08 | 1.0 | 25000.0 |
| 3521. | nc3h7co3=>c3h6+co+ho2 | 5.75E+08 | 1.0 | 25000.0 |
| 3522. | nc3h7co3=>c2h4+ch2co+ho2 | 1.48E+08 | 1.0 | 25000.0 |
| 3523. | c3h6cho-4o2=prco4o2h1j | 8.48E+06 | 1.0 | 16500.0 |
| 3524. | c3h6cho-4o2=prcho4o2h2j | 9.87E+07 | 1.0 | 25000.0 |
| 3525. | c3h6cho-4o2=prcho4o2h3j | 5.75E+08 | 1.0 | 32500.0 |
| 3526. | c3h6cho-3o2=prco3o2h1j | 4.94E+07 | 1.0 | 19500.0 |
| 3527. | c3h6cho-3o2=prcho3o2h2j | 5.75E+08 | 1.0 | 32500.0 |
| 3528. | c3h6cho-3o2=prcho3o2h4j | 8.62E+08 | 1.0 | 35500.0 |
| 3529. | c3h6cho-2o2=prco2o2h1j | 2.87E+08 | 1.0 | 27000.0 |
| 3530. | c3h6cho-2o2=prcho2o2h3j | 5.75E+08 | 1.0 | 32500.0 |
| 3531. | c3h6cho-2o2=prcho2o2h4j | 1.48E+08 | 1.0 | 28000.0 |
| 3532. | prco4o2h1j+o2=prco4o2h1o2 | 9.00E+18 | -2.5 | 0.0 |
| 3533. | prcho4o2h2j+o2=prcho4o2h2o2 | 1.05E+19 | -2.5 | 0.0 |
| 3534. | prcho4o2h3j+o2=prcho4o2h3o2 | 1.80E+19 | -2.5 | 0.0 |
| 3535. | prco3o2h1j+o2=prco3o2h1o2 | 9.00E+18 | -2.5 | 0.0 |
| 3536. | prcho3o2h2j+o2=prcho3o2h2o2 | 1.05E+19 | -2.5 | 0.0 |
| 3537. | prcho3o2h4j+o2=prcho3o2h4o2 | 9.00E+18 | -2.5 | 0.0 |
| 3538. | prco2o2h1j+o2=prco2o2h1o2 | 1.50E+18 | -2.5 | 0.0 |
| 3539. | prcho2o2h3j+o2=prcho2o2h3o2 | 9.50E+18 | -2.5 | 0.0 |
| 3540. | prcho2o2h4j+o2=prcho2o2h4o2 | 9.00E+18 | -2.5 | 0.0 |
| 3541. | prco4o2h1o2=>oh+prco4*o1o2h | 1.77E+07 | 1.0 | 20000.0 |
| 3542. | prcho4o2h2o2=>prcho2o2h4*o+oh | 9.87E+07 | 1.0 | 23000.0 |
| 3543. | prcho4o2h3o2=>prcho3o2h4*o+oh | 5.75E+08 | 1.0 | 30500.0 |
| 3544. | prco3o2h1o2=>oh+prco3*o1o2h | 4.94E+07 | 1.0 | 20000.0 |
| 3545. | prcho3o2h2o2=prcho2o2h3*o+oh | 2.87E+08 | 1.0 | 27500.0 |
| 3546. | prcho3o2h4o2=prcho4o2h3*o+oh | 2.87E+08 | 1.0 | 27500.0 |
| 3547. | prco2o2h1o2=>oh+prco1o2h2*o | 2.87E+08 | 1.0 | 27500.0 |
| 3548. | prcho2o2h3o2=prcho3o2h2*o+oh | 2.87E+08 | 1.0 | 27500.0 |
| 3549. | prcho2o2h4o2=prcho4o2h2*o+oh | 4.94E+07 | 1.0 | 20000.0 |
| 3550. | prco4*o1o2h=>oh+co2+c2h4+hco | 1.00E+16 | 0.0 | 43000.0 |
| 3551. | prcho2o2h4*o=>chocho+ch2cho+oh | 1.00E+16 | 0.0 | 43000.0 |
| 3552. | prcho3o2h4*o=>choch2cho+hco+oh | 5.00E+15 | 0.0 | 43000.0 |
| 3553. | prcho3o2h4*o=>chocho+ch2cho+oh | 5.00E+15 | 0.0 | 43000.0 |
| 3554. | prco3*o1o2h=>oh+ch3coch2+co2 | 1.00E+16 | 0.0 | 43000.0 |
| 3555. | prcho2o2h3*o=>chocho+ch3co+oh | 5.00E+15 | 0.0 | 43000.0 |
| 3556. | prcho2o2h3*o=>hco+ch3cocho+oh | 5.00E+15 | 0.0 | 43000.0 |
| 3557. | prcho4o2h3*o=>ch2o+ch2cho+co+oh | 1.00E+16 | 0.0 | 43000.0 |
| 3558. | prco1o2h2*o=>oh+co2+c2h5co | 1.00E+16 | 0.0 | 43000.0 |
| 3559. | prcho3o2h2*o=>choco+ch3cho+oh | 1.00E+16 | 0.0 | 43000.0 |
| 3560. | prcho4o2h2*o=>ch2o+ch2co+hco+oh | 1.00E+16 | 0.0 | 43000.0 |
| 3561. | ch3+choch2cho=c3h6cho-3o | 1.50E+11 | 0.0 | 11900.0 |
| 3562. | c2h5cho+hco=c3h6cho-2o | 1.50E+11 | 0.0 | 11900.0 |

UNITS for the preceding reactions (unless otherwise noted):
A units mole-cm-sec-K, E units cal/mole

# Annexe 3 : Liste des productions scientifiques issues de cette thèse

**Articles dans des journaux à comité de revue :**

Thion, S., C. Togbé, G. Dayma, Z. Serinyel and P. Dagaut (2016). "Experimental and detailed kinetic modeling study of cyclopentanone oxidation in a jet-stirred reactor at 1 and 10 atm." Energy & Fuels : Submitted.

Thion, S., P. Diévart, P. Van Cauwenberghe, G. Dayma, Z. Serinyel and P. Dagaut (2016) "An experimental study in a jet-stirred reactor and a comprehensive kinetic mechanism for the oxidation of methyl ethyl ketone." Proceedings of the Combustion Institute. DOI:10.1016/j.proci.2016.05.022.

Shahla, R., C. Togbé, S. Thion, R. Timothée, M. Lailliau, F. Halter, C. Chauveau, G. Dayma and P. Dagaut (2016) "Burning velocities and jet-stirred reactor oxidation of diethyl carbonate." Proceedings of the Combustion Institute. DOI:10.1016/j.proci.2016.06.041.

Al Rashidi, M. J., S. Thion, C. Togbé, G. Dayma, M. Mehl, P. Dagaut, W. J. Pitz, J. Zádor and S. M. Sarathy (2016) "Elucidating reactivity regimes in cyclopentane oxidation: Jet stirred reactor experiments, computational chemistry, and kinetic modeling." Proceedings of the Combustion Institute. DOI:10.1016/j.proci.2016.05.036.

Thion, S., A. M. Zaras, M. Szori and P. Dagaut (2015). "Theoretical kinetic study for methyl levulinate: oxidation by OH and CH3 radicals and further unimolecular decomposition pathways." Physical Chemistry Chemical Physics 17(36): 23384-23391.

Zaras, A. M., S. Thion and P. Dagaut (2015). "Computational Kinetic Study for the Unimolecular Decomposition of Cyclopentanone." International Journal of Chemical Kinetics **47**(7): 439-446.

**Articles de conférence**

Thion, S., A. M. Zaras, C. Togbé, G. Dayma, Z. Serinyel and P. Dagaut (2015). "The oxidation of dibutyl-ether at atmospheric pressure: experiments in a jet-stirred reactor, numerical investigations and modeling" 9$^{th}$ Proceedings of the Mediterranean Symposium on Combustion, Rhodes, Grèce, 2015.

**Présentations orales**

Thion, S., P. Diévart, P. Van Cauwenberghe, G. Dayma, Z. Serinyel and P. Dagaut (2016) "An experimental study in a jet-stirred reactor and a comprehensive kinetic mechanism for the

oxidation of methyl ethyl ketone." 36th Symposium International on Combustion, Séoul, Corée du Sud.

Thion, S., A. M. Zaras, C. Togbé, G. Dayma, Z. Serinyel and P. Dagaut (2015). "The oxidation of dibutyl-ether at atmospheric pressure: experiments in a jet-stirred reactor, numerical investigations and modeling" 9th Mediterranean Symposium on Combustion, Rhodes, Grèce, 2015.

Thion, S., A. M. Zaras, G. Dayma, Z. Serinyel and P. Dagaut (2015) « Etude cinétique de la décomposition unimoléculaire de cétones cycliques par des approches de chimie quantique », Colloque annuel du groupe français de cinétique et photochimie, Nancy, France.

Thion, S., A. M. Zaras, C. Togbé, G. Dayma, Z. Serinyel and P. Dagaut (2014) "Etude expérimentale et numérique de l'oxydation du dibutylether à pression atmosphérique", Journée François Lacas, Nancy, France.

**Posters**

Thion, S., A. M. Zaras, C. Togbé, G. Dayma, Z. Serinyel and P. Dagaut (2014) « The oxidation of dibutyl-ether in a jet-stirred reactor : experiment and modeling », Journées d'étude de la Section Belge du Combustion Institute

Thion, S., A. M. Zaras, G. Dayma, and P. Dagaut (2014) "Computational Kinetic study for the unimolecular decomposition pathways of cyclopentanone", International Symposium on Gas Kinetics and Related Phenomena.

**Sébastien THION**

# Etude expérimentale et numérique de l'oxydation de biocarburants lignocellulosiques : cétones, éthers et lévulinates

Résumé :

Les carburants synthétisés à partir de la biomasse représentent une alternative crédible aux carburants conventionnels. La biomasse lignocellulosique présente en effet une importante disponibilité et son traitement physico-chimique permet d'obtenir une grande variété de composés aux propriétés intéressantes. La structure de ces biocarburants fait cependant intervenir des fonctions oxygénées, qui rendent la compréhension des phénomènes d'oxydation complexes. Le projet 2G-CSAFE, dans lequel s'inscrit le travail présenté ici, a pour objectif d'explorer la cinétique d'oxydation de certains de ces carburants. Les fonctions chimiques étudiées lors de ce travail sont les fonctions cétone, éther et ester. La combinaison de deux de ces fonctions (comme dans le cas des lévulinates) est également étudiée. Après une étude bibliographique qui vise à identifier les informations apportées par les études passées sur les composés les plus simples de chaque famille (acétone, diméthyl-éther et formiate de méthyle), l'accent est mis sur les rares travaux disponibles liés à la butanone, la cyclopentanone, la cyclohexanone, le dibutyl-éther, le formiate de butyle et le lévulinate de méthyle. La cinétique d'oxydation de ces composés est ensuite étudiée par des approches numériques et expérimentales. Des calculs de chimie théorique sont menés dans un premier temps pour étudier l'impact des fonctions oxygénées sur la structure du carburant et pour obtenir les constantes de vitesse relatives aux principales réactions mises en jeu. Des expériences en réacteur auto-agité par jets gazeux sont ensuite réalisées sur une gamme de température pouvant aller de 450 à 1250 K, à des pressions de 1 ou 10 atm et pour des richesses allant de 0,5 à 2. Les données ainsi collectées sont enfin utilisées pour développer des mécanismes cinétiques. L'accord entre les simulations et les données expérimentales est globalement satisfaisant pour des composés aussi complexes et les résultats présentés ici pourront être source d'analogies pour la modélisation d'autres carburants oxygénés.

Mots clés : cinétique, biocarburant, oxydation, chimie théorique, réacteur parfaitement agité, modélisation, cétones, éthers, lévulinates

# Experimental and numerical study of the oxidation of lignocellulosic biofuels: ketones, ethers and levulinates

Abstract :

Fuels produced from biomass are an interesting alternative to conventional fuels. Lignocellulosic biomass is indeed highly available and a wide variety of compounds can be obtained through its physico-chemical conversion. However, the structure of the fuels obtained from such processes involves oxygenated groups that make complicated the understanding of the oxidation chemistry. The work presented here is part of the 2G-CSAFE project, which aims at exploring the oxidation kinetics of these fuels. Chemical functions studied in this work include ketones, ethers and esters. The combination of two functions (as for levulinates) is also investigated. After a literature review aiming at collecting the information reported on the simplest compound of each group (acetone, dimethylether and methylformate), available studies on butanone, cyclopentanone, cyclohexanone, dibutyl-ether, butyl-formate and methyl levulinate are considered. The oxidation of these compounds is thereafter studied by numerical and experimental approaches. *Ab initio* calculations are performed to study the impact of the oxygenated groups on the structure and to derive rate constants for the major chemical pathways. Experiments are then carried out in a jet-stirred reactor for temperatures ranging from 450 to 1250 K, pressures of 1 or 10 atm and equivalence ratios from 0.5 to 2. The data obtained through these two approaches are finally used to develop and validate kinetic mechanisms. The overall agreement between experiments and simulations is satisfactory and results presented here can be used as a source of analogy for the future modeling of other similar oxygenated fuels.

Keywords : kinetics, biofuels, oxidation, theoretical chemistry, jet-stirred reactor, modeling, ketones, ethers, levulinates

**Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité et Environnement**
**1C, avenue de la Recherche Scientifique**
**45071 Orléans, Cedex 2**