



**HAL**  
open science

# Étude de la combustion de composés organiques grâce au couplage d'un réacteur parfaitement agité avec des méthodes analytiques spectroscopiques et spectrométriques : application à la détection des hydroperoxydes

Anne Rodriguez

► **To cite this version:**

Anne Rodriguez. Étude de la combustion de composés organiques grâce au couplage d'un réacteur parfaitement agité avec des méthodes analytiques spectroscopiques et spectrométriques : application à la détection des hydroperoxydes. Génie des procédés. Université de Lorraine, 2016. Français. NNT : 2016LORR0246 . tel-01720491

**HAL Id: tel-01720491**

**<https://theses.hal.science/tel-01720491>**

Submitted on 1 Mar 2018

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

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



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

**UNIVERSITE DE LORRAINE – LRGP - ENSIC - NANCY**

# **THESE**

Présentée à l'Université de Lorraine  
Ecole Doctorale R.P.2E. : Ressources, Procédés, Produits, Environnement  
Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (UMR 7274 CNRS)  
pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR de l'Université de Lorraine**  
**Spécialité : Génie des Procédés et des Produits**

Par

**Anne RODRIGUEZ**

**Etude de la combustion de composés organiques  
grâce au couplage d'un réacteur parfaitement  
agité avec des méthodes analytiques  
spectroscopiques et spectrométriques ;  
application à la détection des hydroperoxydes**

Soutenue publiquement le 14 Décembre 2016 devant la Commission d'Examen

Membres du jury

---

Président du Jury :	Dr. F. BILLAUD	LRGP, CNRS-Université de Lorraine
Rapporteurs :	Prof. R. GEORGES Dr. M. ROSSI	IPR, CNRS-Université de Rennes 1 Paul Scherrer Institute, Villigen (Suisse)
Examineurs :	Dr. Z. SERINYEL Dr. F. BATTIN-LECLERC Dr. O. HERBINET	ICARE, CNRS-Université d'Orléans LRGP, CNRS-Université de Lorraine LRGP, CNRS-Université de Lorraine



## Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du Groupe de Cinétique Radicalaire du Laboratoire Réaction et Génie des Procédés (UMR 7274 CNRS – Université de Lorraine).

Mes premiers remerciements vont à ma directrice de thèse Frédérique BATTIN-LECLERC qui m'a incité et m'a offert l'opportunité de me lancer dans la grande aventure qu'est la thèse, ainsi qu'à mon co-directeur Olivier HERBINET pour son inébranlable soutien et ses conseils avisés. Je les remercie tout deux pour leur grande disponibilité et leur encadrement de qualité, qui m'ont toujours poussée à me surpasser et à aller plus loin.

Je tiens également à remercier Christa FITTSCHEN qui m'a enseigné l'art de la CRDS, l'équipe GREENER et plus spécifiquement Anthony DUFOUR pour l'aide à l'installation et à l'utilisation du SPI-TOF.

Je remercie bien évidemment la Région Lorraine qui a financée cette thèse, ainsi que le CNRS et l'ENSIC pour l'aide matérielle apportée.

Je souhaite également remercier l'ensemble de l'équipe GCR pour leur aide et leur convivialité : Nathalie, Hervé, Juan-Carlos, Valérie V., Valérie B-V, René, Baptiste, Lucie. Merci également à tous les thésards, ex-thésards, post-docs et partenaires aux pauses café, pour leur sympathie et l'ambiance chaleureuse. Toute ma reconnaissance à Miléna, Nicolas, Tsilla, Sylvain, Céline, Philippe, Zeynep, Ludo, Aline, Aléna, Xiangzan, Luc, Amal, Patricia, Ophélie, Audrey, Aurélie, Albert... ainsi qu'à tous ceux que je n'ai pas cités et qui ont croisé ma route.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance aux membres du jury qui ont accepté cette tâche et qui se sont appliqués à lire avec grande attention ce volumineux mémoire.

Un merci général à tous les membres du personnel du laboratoire pour leur qualité de travail.

Je tiens à remercier mon partenaire de vie, Sébastien, qui m'a toujours soutenue et crue en moi. Je remercie ma petite boule de bonheur Luna, qui a su me donner le sourire au quotidien.

Pour terminer, je remercie également l'ensemble de mes proches, qui ont été d'un grand soutien et ont fait preuve d'une grande gentillesse à mon égard, même s'ils s'avéraient être totalement dépassés par mon sujet d'étude. Un grand merci à mes parents, ma sœur, mon frère et ma grand-mère, mais également ma belle famille, mes nombreux cousins, oncles et tantes, sans oublier mes deux filleules chéries. Merci également à mes amis et tous ceux que je n'ai pas cités mais qui sont présents dans mon cœur.



## Table des matières

NOMENCLATURE.....	9
INTRODUCTION.....	15
1) Contexte environnemental et problématique .....	17
a) Croissance de la demande en énergie primaire .....	17
b) Polluants ayant un impact environnemental .....	18
Le CO <sub>2</sub> .....	18
Les autres polluants .....	19
c) Polluants ayant un impact sur la santé.....	20
2) Les solutions alternatives.....	21
a) Énergies renouvelables.....	21
b) Transports innovants avec de nouveaux types de combustion .....	22
Surveillance gouvernementale.....	23
Nouveaux types de combustion pour les moteurs Diesel.....	24
3) Objectif de la thèse .....	26
CHAPITRE I : GENERALITES SUR L'OXYDATION DES COMPOSES ORGANIQUES ET ETAT DE L'ART SUR L'OXYDATION DES MOLECULES ETUDIEES.....	27
1) Généralités sur les carburants .....	29
a) Carburants classiques .....	29
Raffinage pétrolier .....	29
Familles de carburants .....	30
b) Biocarburants .....	32
Biocarburants actuels.....	33
Limites et verrous.....	33
Solutions pour demain .....	34
Molécules rencontrées.....	35
2) Mécanismes cinétiques d'oxydation .....	37
a) Réactions élémentaires considérées dans les mécanismes d'oxydation .....	37
Processus d'amorçage.....	37
Processus de propagation .....	38
Processus de terminaison .....	39
b) Mécanisme réactionnel .....	40
Zone de basse température .....	40
Zone intermédiaire.....	41

Zone de haute température .....	42
c) Formation et détection des hydroperoxydes (R-OOH) .....	42
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	42
alkyl-hydroperoxyde (alkyl-OOH) .....	43
céto-hydroperoxyde (céto-OOH) .....	44
alkenyl-hydroperoxyde (alkenyl-OOH) .....	44
3) Etat de l'art sur l'oxydation à basse température des molécules étudiées dans le cadre de la thèse .....	45
a) Les hydrocarbures .....	45
n-pentane .....	45
n-hexane .....	46
hexènes .....	47
n-heptane .....	47
iso-octane .....	49
n-décane .....	50
b) Les biocarburants .....	50
diméthyl-éther (DME) .....	50
1-hexanol .....	51
hexanal .....	52
méthyl-esters lourds (C > 10) .....	53
CHAPITRE II : DISPOSITIF EXPERIMENTAL .....	55
1) Pilote pour l'étude de réactions en phase gazeuse .....	57
a) Alimentation du réacteur .....	58
Réservoir de carburant .....	58
Régulateurs de débit massique (RDM) des liquides et des gaz .....	58
Chambre de mélange et d'évaporation (CEM) .....	59
b) Réacteur parfaitement agité .....	59
Conception .....	59
Contrôle de la température et de la pression .....	59
c) Analyse des produits .....	60
Moyens analytiques .....	60
Couplage .....	61
Bilan de carbone .....	63
2) Techniques d'analyse .....	64
a) Chromatographie en phase gazeuse (GC) .....	64
Principe de la séparation et chromatogramme .....	64
Instrumentation .....	65



b) Cavity ring-down spectroscopy (CRDS).....	71
Rappels spectroscopiques.....	72
Instrumentation : Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS).....	73
Mise en application.....	80
c) Spectrométrie de masse à photo-ionisation : SVUV/VUV-TOF .....	83
Instrumentation .....	83
Analyse des composés .....	84
CHAPITRE III : OXYDATION DES HYDROCARBURES .....	87
1) Analyse détaillée de l'oxydation du <i>n</i> -pentane.....	89
a) Etude de la réactivité du <i>n</i> -pentane et analyse des produits stables.....	90
Profils de fraction molaire des composés en fonction de la température.....	90
Analyse cinétique du modèle .....	91
b) Comparaison des résultats obtenus avec les différentes techniques analytiques.....	93
c) Détection du cétène, des diones et des hydroperoxydes (R-OOH).....	94
Détection du cétène (CH <sub>2</sub> CO).....	95
Détection des pentane-diones.....	95
Détection de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	96
Détection des alkyl-OOH .....	97
Détection des céto-OOH .....	98
Détection des alkenyl-OOH .....	99
Discussion autour des hydroperoxydes .....	101
2) Extension à l'étude de l'oxydation d'autres alcanes .....	102
a) Influence de l'augmentation de la taille de la chaîne.....	102
Profils de réactivité des carburants et de leurs principaux produits .....	103
Détection du cétène, des diones et des hydroperoxydes formés.....	106
b) Influence de la présence de ramifications.....	112
Profils de réactivité des carburants et de leurs principaux produits .....	112
Détection du cétène et des hydroperoxydes formés.....	114
3) Etude de l'oxydation des oléfines .....	116
a) Influence de la présence d'une insaturation dans la chaîne carbonée .....	116
Profils de fraction molaire du réactif et de ses principaux produits .....	117
Détection du cétène et des hydroperoxydes formés.....	121
b) Influence sur la position de l'insaturation dans la chaîne carbonée .....	124
Profils de fraction molaire des carburants et de leurs principaux produits.....	125
Discussion autour de la différence de sélectivité à basse température .....	127

CHAPITRE IV : OXYDATION DES COMPOSES OXYGENES .....	131
1) Oxydation du diméthyl-éther (DME).....	133
a) Résultats expérimentaux .....	134
b) Développement d'un nouveau modèle cinétique .....	136
c) Discussion autour des résultats .....	141
2) Oxydation du 1-hexanol .....	143
a) Profils de fraction molaire du 1-hexanol et de ses principaux produits d'oxydation .....	143
b) Oxydation de l'hexanal, principal produit formé lors de la combustion du 1-hexanol .....	146
Profils de fraction molaire de l'hexanal et de ses principaux produits .....	147
Analyse cinétique du modèle .....	149
c) Comparaison et discussion autour des profils de réactivité .....	151
3) Oxydation des méthyl-esters .....	152
a) Profils de réactivité des carburants et de leurs principaux produits .....	153
b) Analyse cinétique du modèle .....	155
c) Discussion autour des produits caractéristiques .....	158
Composés spécifiques formés à basse température .....	159
Composés spécifiques formés à haute température .....	160
CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....	163
1) Conclusion de l'étude et perspectives dans le domaine de la combustion .....	165
a) Contexte et problématique de l'étude .....	165
b) Performances du dispositif expérimental.....	165
c) Etude de l'oxydation de nombreuses espèces .....	167
Synthèse sur la réactivité des hydrocarbures étudiés.....	167
Synthèse sur la réactivité des espèces oxygénées étudiées .....	168
2) Synthèse des communications réalisées dans le cadre de cette thèse.....	169
a) Publication d'articles scientifiques .....	169
b) Participation à des conférences .....	170
BIBLIOGRAPHIE.....	171
ANNEXES .....	189

# NOMENCLATURE

---



## Abréviations

AECN	Nombre de carbone effectif (Attribution Effective Carbon Number)
ASTM	Autoignition Standard Test Method
ATEP	Approvisionnement Totaux en Energie Primaire
BTL	Biomass To Liquid, voie de synthèse de Biodiesel
CEM	Chambre d'Evaporation et de Mélange
CNT	Coefficient Négatif de Température
CRDS	Cavity Ring-Down Spectroscopy
DIPE	Di-IsoPropyle Ether
DME	Di-Méthyle Ether
EEHV	Ester Ethylique d'Huiles Végétales
EMHA	Ester Méthylique d'Huile Animale
EMHV	Ester Méthylique d'Huiles Végétales
ETBE	Ethyle TertioButyle Ether
FID	Détecteur à ionisation de flamme (Flame Ionization Detector)
GC	Chromatographie en phase Gazeuse (Gaz Chromatography)
GES	Gaz à Effet de Serre
GIEC	Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat
HAP	Hydrocarbures Polycycliques Aromatiques
HC	Hydrocarbures Imbrûlés
HCCI	Homogeneous Charge Compression Ignition
IE	Impact Electronique
IEA	Agence Internationale de l'Energie
IR	Infrarouge
ISL	Intervalle Spectral Libre
LTC	Low-Temperature Combustion
LTHR	Low-Temperature Heat Release
MAO	Modulateur Acousto-Optique
MBMS	Molecular Beam Mass Spectrometry
MCP	Micro-Channel Plate ou détecteur à Chaneltron
MCR	Machine à Compression Rapide
(D)MF	(Di-)Méthyle Furane
MON	Motor Octane Number
MTBE	Methyle TertioButyle Ether
PCI	Pouvoir Calorifique Inférieur
PIE	Efficacité d'ionisation (PhotonIonization Efficiency)

PZT	Transducteur piézo-électrique
RDM	Régulateur de Débit Massique
REMPI	Ionisation multiphotonique résonnante (Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization)
RON	Research Octane Number
RPA	Réacteur Parfaitement Agité
SM (MS)	Spectrométrie de Masse (Mass Spectrometry)
SPI	Ionisation monophotonique (Single Photon Ionization)
SVUV	Source de type Synchrotron Vacuum UltraViolet
TAP	Toxic Air Pollutants
TCD	Catharomètre (Thermal Conductivity Detector)
TEM	Modes transverses (Transverse Electromagnetic Mode)
(M)THF	(Méthyle) Tétrahydro-Furane
TOF	Analyseur à temps de vol (Time of Flight)
UV	Ultra-Violet
VUV	Source laser de type Vacuum UltraViolet

## Symboles et unités

[C]	Concentration
c	Célérité de la lumière ( $3 \cdot 10^8$ cm/s)
E	Energie
$E_a$	Energie d'activation
F	Finesse de la cavité optique
g	Paramètre géométrique de stabilité d'une cavité non-focale
h	Constante de Planck ( $4,13 \cdot 10^{-15}$ eV/s)
I	Intensité
K	Constante d'équilibre thermodynamique
L	Longueur
M et $M^{\bullet\bullet}$	Molécule et ion radicalaire
m/z	Masse sur charge de l'ion détecté sur un spectre de masse
$M_R$	Miroir hautement réfléchissant
$N_A$	Nombre d'Avogadro ( $6,022 \cdot 10^{23}$ mol <sup>-1</sup> )
P	Pression
ppmv	Parties par million en volume
R	Réfectivité des miroirs
r	Rayon de courbure des miroirs

R	Résistance
$R_m$	Constante universelle des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
T	Température
t	Temps
T	Transmission du faisceau lumineux
tep	Tonnes d'équivalent pétrole
$t_{m/r}$	Temps mort / temps de rétention au sein d'une colonne chromatographique
U	Tension continue
v	vitesse
$\nu$	Fréquence
$V.\cos(\Omega t)$	Tension alternative (V et $\Omega$ respectivement l'amplitude et la pulsation)
$V_{mol}$	Volume molaire
x	Fraction molaire
z	Epaisseur
$\alpha$	Coefficient d'absorption
$\epsilon$	Coefficient d'extinction molaire
$\lambda$	Longueur d'onde
$\sigma$	Section efficace d'ionisation
$\sigma_a$	Section efficace d'absorption
$\varphi$	Richesse (composition du milieu réactionnel)
$\Phi_{M/S}$	Phase Mobile/Stationnaire dans une colonne chromatographique
$\omega$	Nombre d'onde
$\square$	Temps de décroissance de l'intensité lumineuse (ou temps de déclin)





# INTRODUCTION

---



## 1) Contexte environnemental et problématique

De tout temps, l'énergie a joué un rôle majeur dans le développement humain et économique, ainsi que dans le bien-être de la société. La demande en énergie croissante, l'épuisement des ressources fossiles et l'impact des émissions dues à la combustion, poussent l'être humain à adopter une démarche plus écologique et responsable.

### a) Croissance de la demande en énergie primaire

L'expansion spectaculaire de la population mondiale a entraîné au cours du siècle dernier une forte augmentation de la demande en énergie primaire. Sans la chaleur et l'électricité issues de la combustion, l'activité économique serait limitée et entravée. Les sociétés modernes utilisent de plus en plus d'énergie pour l'industrie, les services, les habitations, l'agriculture et le transport. C'est particulièrement vrai pour le pétrole qui est aujourd'hui le produit le plus commercialisé. L'Agence Internationale de l'Énergie (IEA) prévoit une croissance de la demande énergétique moyenne de 2,3% / an (cf. [figure 1](#)), soit une augmentation totale d'environ 40% entre 2007 et 2030 <sup>1</sup>.

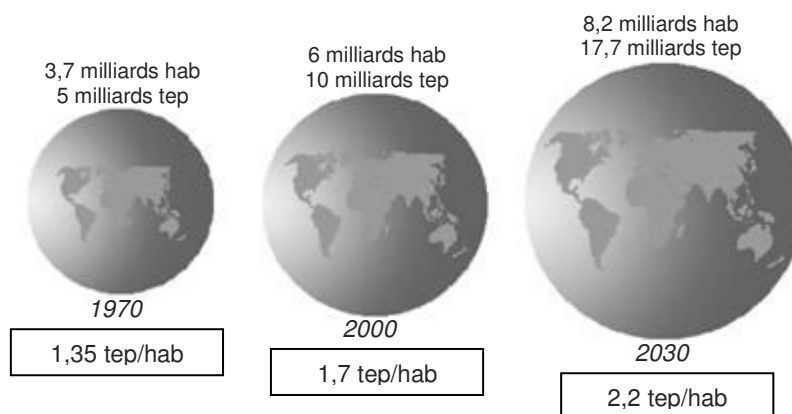


Figure 1. Croissance de la population (exprimée par habitants) et de la demande énergétique (exprimée en tonnes d'équivalent pétrole) depuis 1970 jusqu'à 2030 <sup>2</sup>

Malgré la part croissante du nucléaire et des énergies renouvelables, les énergies fossiles (pétrole, gaz et charbon) restent largement prédominantes et représentent 80% de la demande énergétique mondiale <sup>2</sup> (cf. [figure 2](#)). Néanmoins, ni le pétrole, ni les autres combustibles fossiles, tels que le charbon et le gaz naturel, ne sont inépuisables.

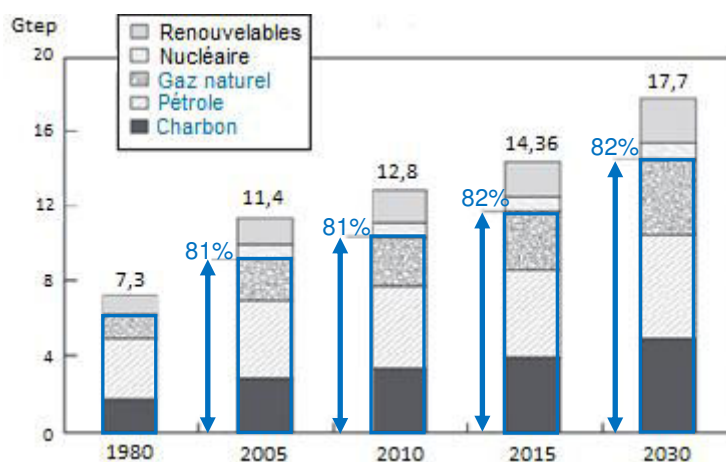


Figure 2. Evolution de la fourniture d'énergie primaire (exprimée en Giga tonnes d'équivalent pétrole) depuis 1980 jusqu'à 2030 <sup>2</sup>  
en bleu est représentée la part correspondant à celle des énergies fossiles

"L'Association for the Study of Peak Oil" aux USA, estime que nous avons consommé la moitié de nos réserves pétrolières (soit 1 000 milliards de barils de pétrole sur 2 000 milliards) <sup>3,4</sup>. Ces valeurs reposent sur des estimations difficiles à établir (entre les réserves existantes et celles à découvrir). L'effet combiné de la demande croissante et de l'épuisement des ressources impose une surveillance étroite de la situation énergétique et reflète la nécessité de recourir à d'autres sources, en particulier renouvelables.

### b) Polluants ayant un impact environnemental

A l'incapacité de satisfaire la demande future en énergie entraînant des risques croissants pour notre économie, s'ajoute un second problème et non des moindres : la dégradation majeure et irréversible de notre environnement. La production et la consommation d'énergie font subir une pression anthropique et conduisent à des risques supplémentaires pour l'ensemble de notre planète comme système vivant et habitable. Le dioxyde de carbone correspond au plus connu d'entre eux et sera traité en premier avant d'aborder les autres polluants émis lors de la combustion de carburant.

#### Le CO<sub>2</sub>

L'atmosphère joue un rôle primordial dans l'effet de serre naturel. Les rayons solaires fournissent de l'énergie à la Terre, qui se réchauffe et réémet la même quantité d'énergie sous forme de rayonnements. Sans gaz à effet de serre (GES), la température terrestre moyenne serait de -19°C. En présence de ces GES naturels, une partie du rayonnement est "réfléchi" vers le sol, permettant ainsi un accroissement de la température terrestre moyenne au sol d'environ +14°C <sup>5</sup>. Au cours du siècle dernier, la concentration de CO<sub>2</sub> (le GES le plus problématique) dans l'atmosphère a considérablement augmentée, comme le montre la [figure 3](#). Cette dernière est passée d'un niveau relativement stable à l'ère préindustrielle (280 parties par million en volume, ppmv) à un niveau 40% plus élevé en 2013 (396 ppmv), avec une croissance moyenne de 2 ppmv/an au cours de ces dix dernières années <sup>5</sup>. Le cinquième rapport d'évaluation du Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC 2013) démontre l'importance de l'influence humaine sur le système climatique <sup>6</sup>. Le réchauffement d'origine anthropique et l'élévation du niveau de la mer pourraient continuer pendant des siècles, entraînant des changements irréversibles dans le système climatique. Compte-tenu de la longue durée de vie du CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère ( $\approx 100$  ans <sup>7</sup>), la stabilisation des concentrations de GES à un niveau empêchant toute perturbation anthropique dangereuse du système climatique exige d'importantes réductions des émissions mondiales de CO<sub>2</sub> par rapport aux niveaux actuels.

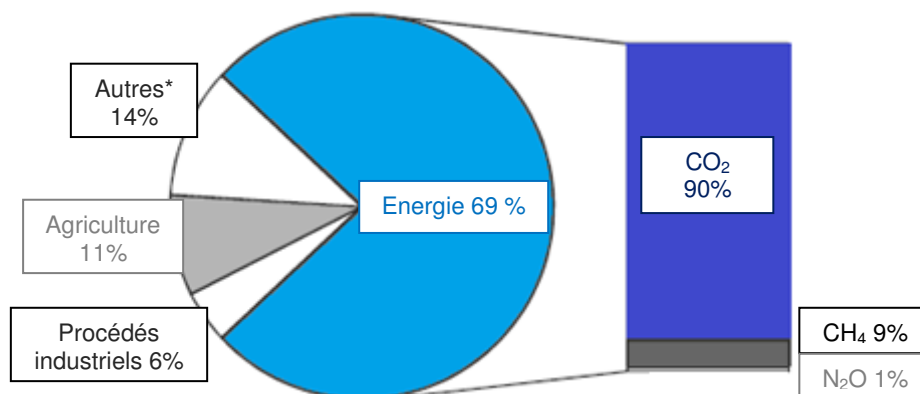


Figure 3. La contribution mondiale des GES anthropiques en 2010 <sup>8</sup>

(\*) Autres incluent la combustion à grande échelle de la biomasse, des émissions indirectes de N<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub> et NH<sub>3</sub>, ainsi que des déchets et utilisation de solvants.

Parmi les nombreuses activités humaines produisant des GES, la combustion de carburant dans un but énergétique, représente de loin la plus grande source d'émissions (cf. [figure 3](#))<sup>8</sup>. La formation de CO<sub>2</sub> résulte de l'oxydation du carbone des énergies fossiles durant la combustion de carburant et constitue le facteur dominant des émissions totales de GES. Ces émissions ne cessent de croître (cf. [figure 4](#)) et deviennent problématiques. L'augmentation de la concentration en CO<sub>2</sub> a pour effet d'augmenter l'effet de serre naturel, d'augmenter ainsi la température atmosphérique et d'entraîner des changements irréversibles sur notre environnement.

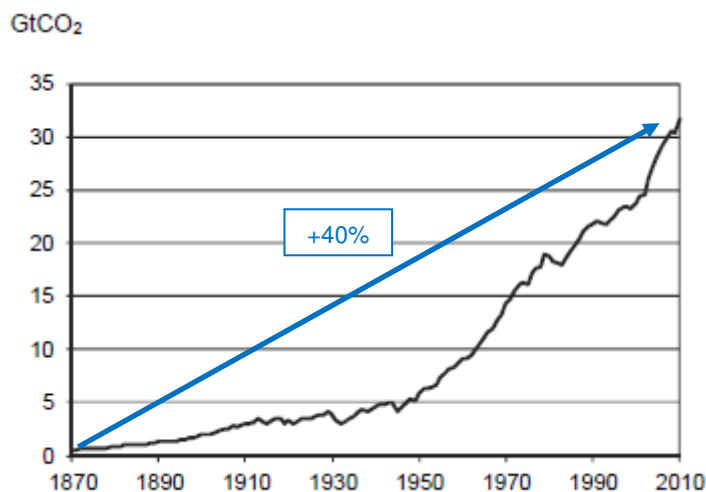


Figure 4. Émissions mondiales de CO<sub>2</sub> (exprimées en Giga tonnes) dues à la combustion d'énergies fossiles, entre 1870 et 2010<sup>8</sup>

### Les autres polluants

Autre que le CO<sub>2</sub>, nous retrouvons d'autres polluants dangereux pour l'environnement et émis à l'échappement de moteurs : le monoxyde de carbone (CO), les hydrocarbures imbrûlés (HC) et les oxydes d'azotes (NO<sub>x</sub>). Ils sont en général émis en grandes quantités par les véhicules et autres procédés de combustion.

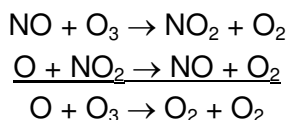
L'émission d'*hydrocarbures imbrûlés* résulte de la combustion incomplète du carburant au voisinage des parois de la chambre de combustion ou lors de l'ouverture de la soupape d'échappement alors que le front de flamme n'a pas totalement traversé la chambre de combustion. L'apparition de combustion incomplète dépend de trois facteurs : vitesse de rotation du moteur, taux de remplissage et richesse du mélange carburé. Les imbrûlés émis à l'échappement correspondent donc aux constituants primaires des carburants, aux produits organiques intermédiaires de combustion incomplète (aldéhydes...) et au monoxyde de carbone.

CO est un gaz incolore, inodore et toxique, il contribue à augmenter les risques des maladies cardio-vasculaires. Il peut également renforcer la vulnérabilité des enfants et des personnes âgées aux infections respiratoires. Sur le plan environnemental, les émissions de CO dans la troposphère appauvrissent l'approvisionnement de l'atmosphère en radicaux hydroxyle (OH) qui sont les véritables agents naturels détergeant l'atmosphère pendant le jour. CO et OH réagissent rapidement selon l'équation suivante<sup>9</sup> :  $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ .

Toute combustion utilisant l'air (composé de 78% de N<sub>2</sub> et 21% de O<sub>2</sub>) comme comburant émet des *oxydes d'azote de type NO<sub>x</sub>* dont NO est le principal constituant. Dans les moteurs, les émissions de NO ont principalement trois origines :

- l'oxydation "thermique" du diazote de l'air :  $N_2 + O_2 = 2 NO$  (mécanisme de Zeldovich). Cette réaction a lieu uniquement aux températures élevées (au delà de 1 400°C) en raison de la barrière énergétique pour rompre la triple liaison de  $N_2$ .
- l'oxydation "précoce" du diazote de l'air :  $CH + N_2 \rightarrow HCN + N \rightarrow \dots \rightarrow NO$   
Cette réaction a lieu en présence d'une concentration élevée de radicaux hydrocarbonés (mélange riche) et aux températures élevées (à partir de 600°C).
- l'oxydation de molécules azotées initialement présentes dans les carburants : cette source de NO est principalement observée pour les gazoles. Cette réaction peut avoir lieu à plus basse température (dès 300°C).

NO s'oxyde ensuite en  $NO_2$  pendant la phase d'échappement (par réaction rapide avec les radicaux peroxy  $RO_2$  et perhydroxyle  $HO_2$ ) et dans l'atmosphère (par oxydation avec  $O_2$ )<sup>10</sup>. Dans la troposphère, les émissions de  $NO_2$  concourent au développement de processus chimiques complexes de photo-oxydation. Dans des conditions favorables d'ensoleillement et de confinement des polluants émis par la circulation automobile, ces processus photochimiques peuvent contribuer à la formation locale de concentration anormalement élevée d'ozone et d'aérosols nocifs pour la santé humaine et l'environnement. Par ailleurs,  $NO_2$  se dissout également dans les particules d'eau en suspension dans la troposphère où il est oxydé en ions nitrate  $NO_3^-$ . L'acide nitrique ainsi formé renforce l'acidité des pluies et celles de dépôts secs. Au niveau de la stratosphère, NO contribue à la destruction partielle de la couche d'ozone via le cycle catalytique suivant<sup>9</sup> :



### c) Polluants ayant un impact sur la santé

Outre les polluants atmosphériques cités, on retrouve également des quantités plus faibles de substances potentiellement toxiques, susceptibles d'avoir directement des effets nocifs sur notre santé. Ils incluent notamment les particules, les hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP) et les aldéhydes ( $R-C=O$ ).

Les *matières particulaires* proviennent des effluents des moteurs diesel et essence à injection directe. Dans cet ensemble de particules se trouvent des "grains" de suie de diamètre inférieur à 30 nm. Ensemble, elles peuvent former des agrégats de 100 nm à quelques  $\mu m$ . La composition élémentaire moyenne en % massique de ces particules de suies est de : 90 % de carbone, 2 % d'hydrogène, 0,2 % d'azote et 0,2 % de soufre<sup>9</sup>. La dangerosité de ces fines particules provient du fait qu'elles restent en suspension dans l'air et peuvent transporter des substances toxiques (métaux lourds et produits chimiques). Elles peuvent être directement inhalées dans les poumons, s'y fixer et augmenter les risques d'inflammation des poumons, d'aggravation de troubles respiratoires comme l'asthme et de maladies chroniques pulmonaires<sup>11,12</sup>. Outre ces risques pour la santé, les matières particulaires absorbent et diffusent la lumière, réduisant ainsi la visibilité. De plus, leur état huileux et leur couleur noire contribuent à la salissure par déposition et à la formation d'aérosols acides.

Les *HAP* sont des composés aromatiques comportant plus de 2 noyaux benzéniques condensés, contenus à très faibles doses dans les gaz d'échappement des moteurs à essence et diesel. Les plus légers d'entre eux (2 et 3 noyaux) sont présents dans les effluents gazeux tandis que les plus lourds se retrouvent dans les matières particulaires. Les HAP sont extrêmement toxiques pour les organismes aquatiques et sont considérés comme

mutagènes voire cancérigènes pour l'humain. Même si les doses sont toujours extrêmement faibles, la toxicité de ces produits est incontestable <sup>13</sup>.

Parmi plusieurs types de produits organiques oxygénés susceptibles d'accompagner les HC dans les gaz d'échappement des moteurs, ce sont les aldéhydes les plus abondants et les plus gênants <sup>14</sup>. Ces derniers sont en effet soupçonnés d'être des composés cancérigènes, avec notamment le formaldéhyde (CH<sub>2</sub>O) qui pose le plus de risque.

## 2) Les solutions alternatives

Afin de faire face à la problématique de dépendance aux énergies fossiles et de son impact environnemental, des solutions alternatives doivent être mises en place. La combinaison de différentes démarches de développement durable pourront seules changer la donne. Ces dernières comprennent tant un changement dans le comportement humain que dans le développement d'énergies renouvelables et de technologies innovantes <sup>15</sup>.

### a) Énergies renouvelables

L'énergie renouvelable est l'énergie dérivée de processus naturels en perpétuel renouvellement, provenant directement ou indirectement du soleil ou de la chaleur produite au plus profond de la Terre. Nous retrouvons notamment l'énergie générée par le soleil, le vent, la biomasse, la chaleur terrestre, l'eau des fleuves, des lacs, des mers et des océans, le biogaz et les biocarburants liquides. Les déchets sont quant à eux des combustibles composés de matériaux divers : caoutchouc, plastique, déchets de combustibles fossiles... Les déchets peuvent être aussi bien solides que liquides, renouvelables et biodégradables ou non. En 2013, la demande totale en énergie primaire est montée à 13 555 millions de tonnes d'équivalent pétrole (Mtep) dont 13,5% (soit 1 829 Mtep) ont été produits à partir de sources d'énergie renouvelable (cf. figure 5) <sup>16</sup>.

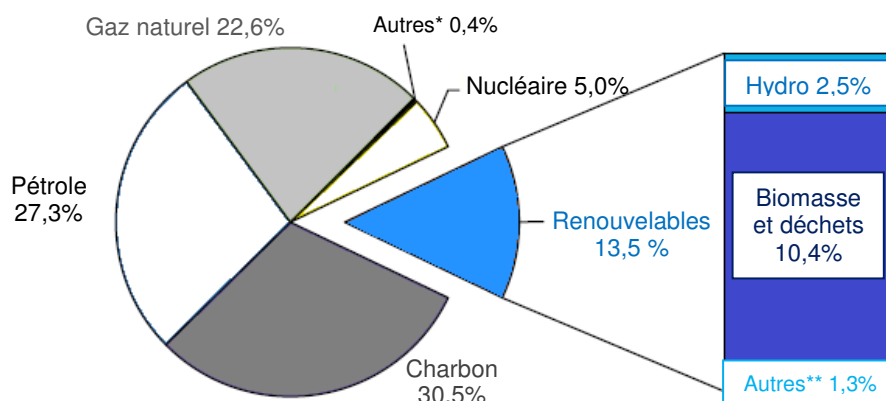


Figure 5. Contributions des carburants dans la demande totale d'énergie primaire en 2013 <sup>16</sup>  
 Autres\* inclut l'électricité produite à partir de sources non renouvelables  
 Autres\*\* comprend la géothermie, l'éolienne, le solaire et la marémotrice

La biomasse solide (essentiellement le bois de chauffage) est de loin la principale source d'énergie renouvelable. Elle représente plus de 10% des Approvisionnements Totaux en Energie Primaire (ATEP) de la planète (cf. figure 5) et trois quarts de l'offre mondiale en énergies renouvelables (cf. figure 6) <sup>16</sup>. La deuxième source est l'énergie hydroélectrique qui fournit 2,5% des ATEP mondiales et 17,8% des énergies renouvelables. Enfin, les énergies provenant de la géothermie, des biocarburants liquides, du biogaz, du solaire, de l'éolien, et de la marée contribuent de façon moins significative aux énergies renouvelables.

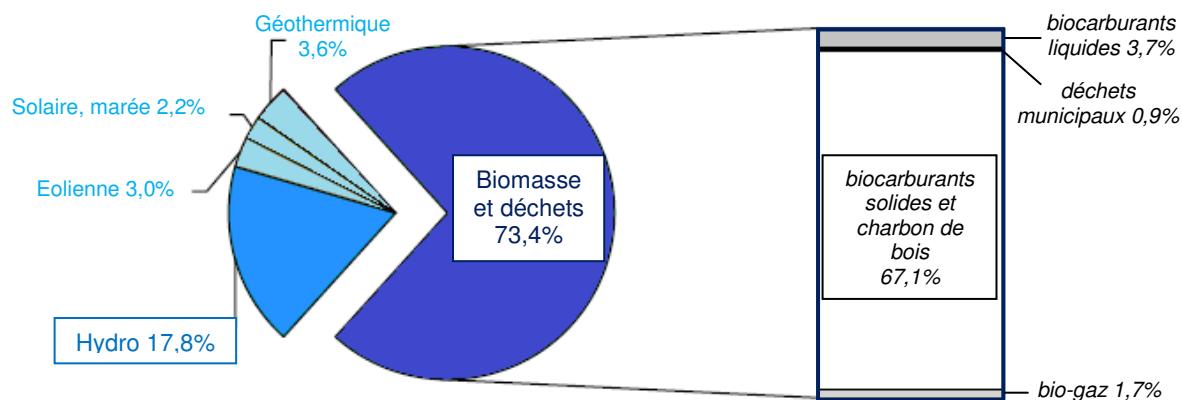


Figure 6. Contribution des carburants dans la demande totale en énergie renouvelable en 2013 <sup>16</sup>

Entre les années 1990 et 2013, l'utilisation des sources d'énergie renouvelable dans le monde a progressé à un rythme annuel moyen de 2,2% (cf. figure 7), soit légèrement plus que le rythme de croissance de la production totale d'énergie primaire (1,9%). Cette croissance a été particulièrement marquée pour les "nouvelles" énergies renouvelables (éolienne, solaire), lesquelles ont progressé de respectivement 47 et 25% <sup>16</sup>. Cette augmentation concerne essentiellement les pays développés où des programmes d'envergure en matière d'énergie éolienne ont été mis en œuvre (cas du Danemark ou de l'Allemagne). Les autres énergies renouvelables telles que le bio-gaz, l'énergie solaire thermique et les biocarburants liquides ont également subi une importante croissance.

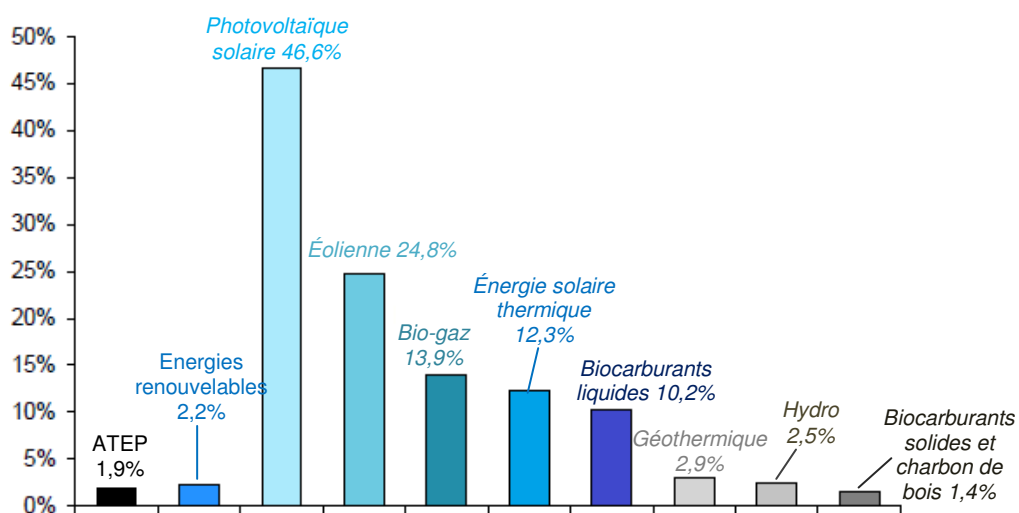


Figure 7. Taux de croissance annuelle des demandes mondiales en énergies renouvelables, entre les années 1990 et 2013 <sup>16</sup>

### b) Transports innovants avec de nouveaux types de combustion

Avec la croissance de la population mondiale et le développement économique des pays émergents, le secteur du transport devrait continuer à représenter une part importante de la demande énergétique mondiale au cours des prochaines décennies (cf. figure 8). En 2011, il totalise 27% de la consommation énergétique mondiale, dont près des trois-quarts sont dus au transport routier. Il représente à lui seul près des deux tiers de la consommation mondiale de pétrole, ce qui le rend donc totalement dépendant de ce marché. La situation du transport



est très sensible en terme de politique énergétique d'autant que ce secteur est responsable de 23% des émissions globales de CO<sub>2</sub> <sup>17</sup>.

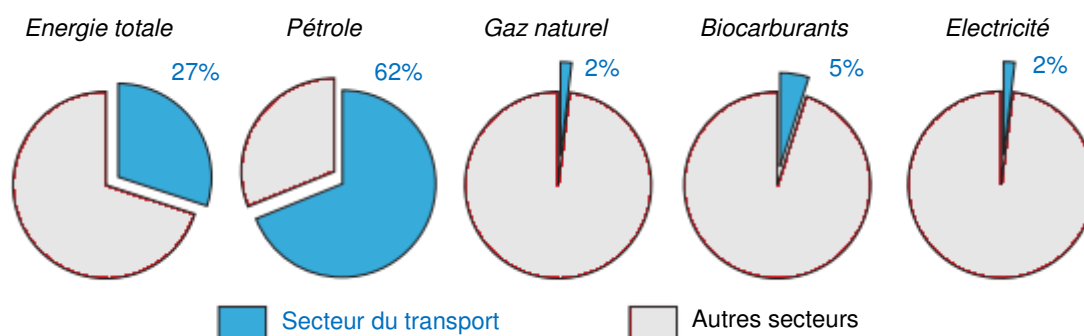


Figure 8. Contributions du transport dans la consommation énergétique mondiale en 2011 <sup>17</sup>

### Surveillance gouvernementale

Les réglementations environnementales se durcissent pour réduire les émissions de gaz à effet de serre et de polluants. Depuis la fin des années 1990, les véhicules automobiles sont soumis à des normes anti-pollution limitant les émissions de certains polluants "réglementés" : CO, HC, NO<sub>x</sub> et les particules. En deux décennies et sous l'impulsion des pouvoirs publics, les limites d'émissions ont été réduites d'un facteur allant de 10 à 100 en Europe (cf. [tableau 1](#)) mais également aux Etats-Unis, au Canada et au Japon <sup>18,19</sup>.

Normes DIESEL	Limites des émissions (g/km)			
	CO	HC + NO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	Particules
Euro 1 - 1992	2,72	0,97	-	0,14
Euro 2 - 1996	1	0,7-0,9	-	0,08-1
Euro 3 - 2000	0,64	0,56	0,5	0,05
Euro 4 - 2005	0,5	0,3	0,25	0,025
Euro 5 - 2009	0,5	0,23	0,18	0,005
Euro 6 - 2012	0,5	0,17	0,06	0,005

Normes ESSENCE	Limites des émissions (g/km)				
	CO	HC	HC + NO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	Particules
Euro 1 - 1992	2,72	-	0,97	-	-
Euro 2 - 1996	2,2	-	0,97	-	-
Euro 3 - 2000	2,3	0,2	-	0,15	-
Euro 4 - 2005	1	0,1	-	0,08	-
Euro 5 - 2009	1	0,1	-	0,07	0,005
Euro 6 - 2012	1	0,1	-	0,06	0,005

Tableau 1. Normes Européennes anti-pollution pour les véhicules à moteur Diesel et essence <sup>19</sup>

Au niveau de la santé, dès les années 1992 les Etats-Unis ont listé l'ensemble des polluants considérés comme nocifs sous l'appellation Toxic Air Pollutants (TAP). Une liste officielle des TAP est disponible sur le site gouvernemental américain <sup>20</sup>. Sur l'ensemble de ces composés, 5 polluants spécifiques requièrent une vigilance particulière :

- le benzène (présent initialement dans l'essence à une teneur de 1%)
- le 1,3-butadiène (HC)
- le formaldéhyde
- l'acétaldéhyde

- l'acroléine (ou propène)
- les matières particulaires

L'utilisation des biocarburants permet de réduire les émissions de certains polluants dus à l'automobile <sup>21</sup> :

- Les particules et NO<sub>x</sub> sont diminués de 3 à 5% par l'incorporation de 5% de biodiesel dans le gazole.
- HC et CO sont diminués de 5 à 10% par l'incorporation de 5% d'éthanol ou ETBE (éthyle tertio-butyle éther) dans l'essence.

L'ajout de biocarburants favoriserait cependant la formation et l'émission des aldéhydes <sup>22,23</sup>.

### *Nouveaux types de combustion pour les moteurs Diesel*

Les nouvelles normes antipollution qui entrent en vigueur régulièrement poussent le développement de nouveaux types de combustion dont l'objectif est de réduire toujours davantage les émissions de polluants à la source. De nombreux travaux de recherche sont menés sur les trois axes principaux suivants :

- développer l'électrification des véhicules
- optimiser l'utilisation des carburants et limiter les émissions
- développer des motorisations à haut rendement

Les motorisations thermiques resteront, dans les décennies qui viennent la technologie de propulsion dominante dans les transports. Le travail sur la combustion est un axe historique afin de réduire la consommation des motorisations automobiles.

En France, plus de 2/3 des véhicules sont équipés de moteur Diesel. Lors de ce mode de combustion <sup>21</sup>, l'injection de carburant dans la chambre de combustion a lieu dans un environnement à haute température et à haute pression. Le délai entre le début de l'injection et le début de la combustion, est la somme d'un délai physique, lié aux phénomènes d'évaporation du carburant et du mélange avec l'air, et d'un délai chimique, lié au temps mis par les réactions chimiques pour se mettre en place. La première phase de la combustion se déroule là où le carburant est évaporé et mélangé : il s'agit ainsi d'une combustion en pré-mélange. La seconde partie de la combustion est de type diffusif, c'est à dire où la flamme est non pré-mélangée. Ne bénéficiant d'aucun moyen d'auto-propagation, ces flammes de diffusion existent uniquement dans la zone où le combustible et le comburant coexistent. Ce type de combustion bien que plus facile à maîtriser, a l'inconvénient de créer un front de flamme où les températures élevées vont augmenter la formation de polluants <sup>24</sup>.

Il s'avère que la température et le contrôle de la richesse dans la chambre de combustion jouent un rôle primordial sur les émissions de polluants (cf. [figure 9](#)). Le fonctionnement en mode hétérogène de la combustion Diesel conventionnelle est responsable de la formation de NO<sub>x</sub> et de particules. La chambre de combustion contient en effet des zones où la composition se situe autour de la stœchiométrie à températures élevées conduisant à la formation des NO<sub>x</sub>, ainsi que des zones à forte richesse, responsables de la formation de particules <sup>25</sup>. Les émissions de HC et de CO sont quant à elles limitées car les températures rencontrées sont élevées, conduisant à une combustion quasi-complète.

La richesse " $\phi$ " correspond à la composition du milieu réactionnel :

$$(1) \quad \phi = \frac{\left(\frac{x_c}{x_{O_2}}\right)_{réel}}{\left(\frac{x_c}{x_{O_2}}\right)_{stoech}} \left\{ \begin{array}{l} x_c \text{ et } x_{O_2} \text{ les fractions molaires du carburant et de l'oxygène dans les} \\ \text{conditions réelles du procédé et dans les conditions stœchiométriques} \end{array} \right.$$

On appelle stœchiométrie la composition du mélange air-carburant requise pour obtenir une combustion complète ( $\phi_{stoech} = 1$ ). En pratique, dans les moteurs les conditions de combustion ne sont pas nécessairement celles correspondant à la stœchiométrie et se caractérisent alors soit par un excès ( $\phi > 1$ ), soit par un défaut ( $\phi < 1$ ) de carburant par rapport à l'oxygène. On parlera alors respectivement de milieu riche ou pauvre en carburant.

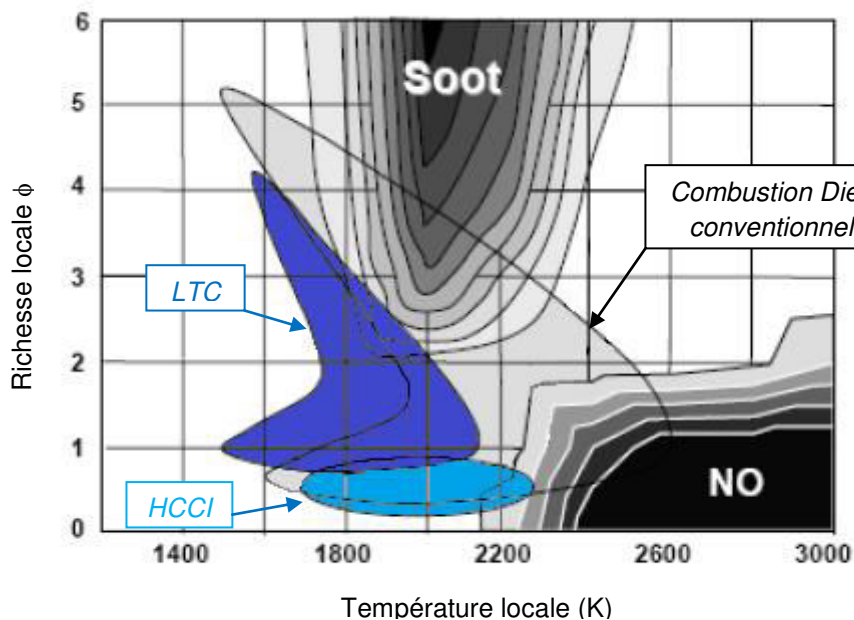


Figure 9. Variation des émissions de combustion diesel en fonction de la richesse et de la température locale (d'après le diagramme de Kitamura)<sup>26</sup>

Une première voie d'amélioration est la *combustion HCCI*<sup>27</sup> (Homogeneous Charge Compression Ignition). On réalise l'injection du gazole de manière très précoce comme dans le moteur à essence, afin d'obtenir un carburant parfaitement pré-mélangé avec l'air. La combustion ne se fait dans aucune zone riche. On obtient une combustion ressemblant à celle de l'essence, mais le gazole brûle "en masse", sans front de flamme. Cette stratégie est réservée aux fonctionnements à très faibles charges tant que la quantité de gazole reste faible et ce à cause du bruit généré par la combustion.

D'autres approches privilégient aussi les combustions pré-mélangées, sans s'interdire une part de diffusion. La *combustion LTC*<sup>28</sup> (Low-Temperature Combustion) vise uniquement la diminution de la température, réduction qui est obtenue prioritairement par une introduction massive de gaz brûlés re-circulés. L'auto-inflammation est retardée, laissant le temps au gazole de se mélanger. On obtient une combustion certes moins homogène qu'en combustion HCCI, mais à plus faible température. La plage de fonctionnement couverte est également plus étendue.

Ces combustions à plus basse température et faible richesse permettent d'éviter la zone de formation des  $\text{NO}_x$  et particules de suies, cependant elles comportent intrinsèquement un inconvénient : du fait des faibles températures obtenues dans la chambre de combustion, l'oxydation des HC et de CO n'est pas favorisée et les émissions de ces deux polluants sont plus élevées qu'en combustion conventionnelle. Ils peuvent cependant être traités par un catalyseur d'oxydation à basse température. Avant de pouvoir être commercialisés, les moteurs HCCI et LTC nécessitent de nombreuses avancées technologiques, et dans un cas comme dans l'autre une parfaite maîtrise de la combustion à basse température.

### 3) Objectif de la thèse

Pour favoriser le développement de nouveaux types de moteurs, la présente thèse a pour objectif d'étudier la combustion à basse température des carburants. La chimie d'oxydation à basse température et en phase gazeuse, est encore relativement méconnue pour les hydrocarbures, voire presque totalement pour les espèces oxygénées présentes dans les biocarburants. L'établissement d'une base de données expérimentales permettra d'identifier les produits et intermédiaires formés, permettant ainsi de mieux comprendre les réactions chimiques mises en jeu. L'objectif sera ensuite de développer et valider des modèles cinétiques détaillés capables de reproduire la combustion de ces espèces. Ces modèles mis à disposition des industriels et des académiques permettront de réaliser des études théoriques pour réduire la consommation de carburant et les émissions polluantes dans les moteurs.

Afin d'acquérir des résultats expérimentaux fiables, il est nécessaire d'une part de définir et maîtriser les conditions opératoires et d'autre part d'analyser de façon la plus complète et précise possible les composés obtenus lors de la réaction :

- La mise en œuvre de l'oxydation du carburant a été réalisée avec **un réacteur auto-agité par jets gazeux**. Ce type de réacteur considéré comme idéal, permet de s'affranchir de phénomènes physiques tels que la diffusion des espèces et les transferts de chaleur, permettant ainsi de modéliser les mécanismes le plus simplement possible.
- L'oxydation du carburant conduit à la formation d'une large gamme de produits de masses et de natures variées. Différentes méthodes ont été mises en place lors de cette thèse afin d'apporter des résultats complémentaires et d'analyser le plus grand nombre de composés. Nous pouvons citer ainsi la **chromatographie en phase gazeuse (GC)**, la **spectrométrie de masse (SM)** et la **spectroscopie d'absorption** via une méthode peu rencontrée en combustion : la **cw-CRDS** (continuous-wave Cavity Ring-Down Spectroscopy).

Le manuscrit a été divisé en quatre grandes parties distinctes :

- Le premier chapitre présente des généralités sur la chimie de la combustion et un état de l'art de l'oxydation des différentes molécules étudiées dans le cadre de cette thèse.
- Le second chapitre concerne la description du dispositif expérimental et des différentes techniques d'analyse utilisées.
- Le troisième chapitre traitera des résultats obtenus sur l'oxydation de molécules hydrocarbonées, à savoir : le *n*-pentane, le *n*-hexane, les 1-, 2- et 3-hexènes, le *n*-heptane, l'*iso*-octane et le *n*-décane.
- Enfin le quatrième chapitre présentera les résultats obtenus pour l'oxydation d'espèces oxygénées contenues dans les biocarburants : le diméthyl-éther, le 1-hexanol, l'hexanal et 3 esters méthyliques à longue chaîne (19 atomes de carbone).

CHAPITRE I : GENERALITES SUR L'OXYDATION  
DES COMPOSES ORGANIQUES ET ETAT DE  
L'ART SUR L'OXYDATION DES MOLECULES  
ETUDIEES

---



Dans ce chapitre seront abordées certaines connaissances théoriques en combustion nécessaires à la compréhension des travaux effectués dans le cadre de cette thèse. Une première partie traitera de généralités sur les carburants. La seconde partie sera dédiée aux mécanismes cinétiques d'oxydation, et pour finir un état de l'art sur l'étude de l'oxydation des carburants étudiés dans le cadre de cette thèse.

## 1) Généralités sur les carburants

### a) Carburants classiques

Les carburants usuels sont composés d'un mélange d'hydrocarbures (molécules constituées d'atomes de carbone et d'hydrogène) et peuvent renfermer plusieurs centaines de molécules différentes en proportion plus ou moins importante. Un rappel rapide sur les différentes familles d'hydrocarbures et leurs propriétés physico-chimiques se situent en [Annexe I.a](#).

#### Raffinage pétrolier

Le raffinage du pétrole est un procédé industriel qui permet de transformer le pétrole brut en différents produits finis. On en distingue en général deux catégories : les produits énergétiques (carburants) qui nous concerneront ici, et les produits non-énergétiques (tels que les lubrifiants ou le bitume). Le pétrole brut est un mélange hétérogène d'hydrocarbures divers, inutilisable en l'état. Ses composants doivent être séparés afin d'obtenir les produits finaux exploitables. La séparation physique du pétrole brut se réalise en 2 étapes <sup>24</sup> :

- *le craquage* : cette étape consiste à casser les chaînes carbonées des hydrocarbures du pétrole brut pour obtenir des produits plus légers.
- *la distillation fractionnée* : c'est un procédé de raffinage qui consiste à traiter le pétrole brut préalablement chauffé à 360°C afin d'en séparer les différentes fractions. Après vaporisation, il est envoyé dans une tour de distillation atmosphérique. Chaque niveau de température correspond à une étape du fractionnement et donne un produit spécifique.

Les carburants correspondent à des coupes pétrolières obtenues par distillation du pétrole et qui se caractérisent par des plages de températures de distillation (cf. [figure 10](#)), ce qui entraîne des teneurs différentes en hydrocarbures lourds et légers <sup>29</sup>. Deux produits pétroliers présentant les mêmes caractéristiques peuvent néanmoins avoir des compositions différentes selon la provenance du pétrole brut et les étapes de raffinage réalisées.

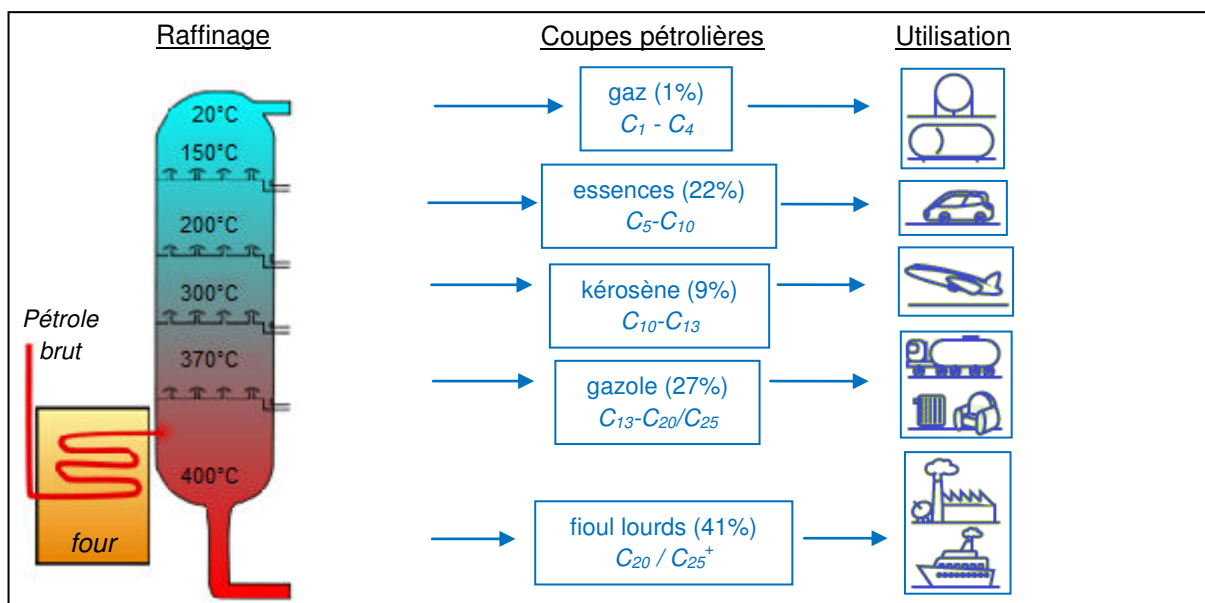


Figure 10. Schéma simplifié du procédé de raffinage du pétrole <sup>21</sup>

Le raffinage ne se limite plus aujourd'hui à la séparation des différents hydrocarbures. Des procédés chimiques complexes sont également mis en œuvre afin d'optimiser les produits finis. Les différentes coupes pétrolières peuvent ainsi subir des transformations, des améliorations et des mélanges (additifs et biocarburants) pour obtenir des produits commercialisables et répondant aux normes environnementales.

### *Familles de carburants*

Les carburants liquides destinés aux transports peuvent se classer en trois principales familles en fonction du moteur qu'ils alimentent : l'essence, le gazole et le kérosène. Une grandeur importante dans la combustion d'un carburant correspond *au pouvoir calorifique*, elle détermine en partie la puissance d'un moteur alimenté par un carburant donné. Le pouvoir calorifique inférieur (PCI) d'un carburant représente la quantité de chaleur libérée par la combustion complète de ce carburant à l'état liquide et à 25°C, l'eau libérée restant à l'état gazeux. Il s'exprime en général en kJ/kg de carburant. Le [tableau 2](#) présente les PCI des carburants commerciaux tandis que l'[Annexe I.b](#) comporte les PCI de divers composés organiques purs <sup>24</sup>.

Carburant	Densité à 15°C (kg/L)	Nbre d'atomes de carbone	Rapport atomique H/C	PCI (kJ/kg)	Composition (%)			
					Alcanes	Cyclanes	Alcènes	Aromatiques
Essence	0,72-0,77	4-10	1,7-1,9	43 325	40-65	0-5	0-20	15-45
Kérosène	0,77-0,83	9-16	1,9-2,1	42 850	50-65	20-30	0	10-20
Gazole	0,82-0,86	10-20	1,9-2,1	42 600	50-65	20-30	0	10-30

*Tableau 2. Composition générale des 3 grandes familles de carburants <sup>24</sup>*

L'*essence* est un mélange de plus de 200 hydrocarbures légers comprenant 4 à 10 atomes de carbones <sup>24</sup>. Elle est obtenue par distillation et par traitement des coupes légères et moyennes du pétrole (distillant à moins de 180°C). L'essence est utilisée comme carburant dans les moteurs à allumage commandé : moteurs où l'inflammation du mélange air/essence se produit par l'intermédiaire d'une étincelle émise par une bougie d'allumage. D'un point de vue physique, l'utilisation d'hydrocarbures légers va favoriser leur évaporation dans l'air, ce qui permettra d'obtenir un mélange gazeux homogène avant l'introduction dans la chambre de combustion. Chimiquement, ces hydrocarbures se caractérisent par une forte résistance à l'auto-inflammation, empêchant toute combustion anormale et non désirée pouvant endommager le moteur.

Le *gazole* est un mélange d'hydrocarbures plus lourds que ceux de l'essence, comprenant 10 à 20 atomes de carbones (distillant entre 260 et 370°C). Utilisé dans les moteurs de type Diesel, il s'auto-enflamme grâce à une compression due au piston après injection sous haute pression dans de l'air préalablement comprimé. A l'inverse de l'essence, le gazole doit donc présenter une forte tendance à l'auto-inflammation.

Le *kérosène* (ou carburéacteur) est un mélange d'hydrocarbures de masse moyenne, comprenant 9 à 16 atomes de carbones et distillant entre 180 et 260°C. Utilisé dans les moteurs d'avion, il est composé de différentes familles d'hydrocarbures proches de celles du gazole. Ses propriétés physiques et chimiques sont intermédiaires entre celles de l'essence et du gazole et lui permettent de s'adapter au fonctionnement et conditions spécifiques des avions (bonne tenue au froid, flamme sans dépôts...).



### Caractéristiques des essences

Afin d'assurer un fonctionnement optimal du moteur à allumage commandé, les deux principales qualités exigées pour les essences sont : la volatilité et l'indice d'octane.

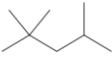
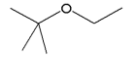
La *volatilité* est définie par l'aptitude d'un composé à se vaporiser. Plus l'hydrocarbure aura un point d'ébullition bas et plus il sera volatil. Une essence de bonne qualité doit s'évaporer régulièrement sur toute sa courbe d'ébullition, et ce tout en se maintenant à l'intérieur des limites de volatilité pour ne pas perturber les performances du moteur. Si la volatilité est trop faible, le moteur aura des difficultés à démarrer et mettra longtemps à chauffer. Si elle est trop élevée, le moteur risque de caler ou d'avoir des ratés par temps chaud <sup>9</sup>.

Plus le taux de compression d'un moteur est élevé, plus le moteur sera économe en carburant et meilleur sera son rendement énergétique. L'accroissement du taux de compression est cependant limité pour les moteurs à allumage commandé par l'apparition d'un phénomène de combustion anormale appelé "*cliquetis*". Si la compression du mélange air/essence dans la chambre de combustion est suffisamment forte pour porter ce mélange à sa température d'auto-inflammation pendant la phase de compression, alors une partie ou l'ensemble de ce mélange s'auto-enflamme et ceci indépendamment de l'inflammation amorcée par l'étincelle de la bougie. Ce phénomène s'accompagne d'une augmentation locale de pression suivie de vibrations de la masse gazeuse qui s'atténuent jusqu'à l'égalisation de la pression en tout point de la chambre de combustion et qui créent un bruit caractéristique de tintement métallique. Outre son bruit particulier, l'apparition persistante du cliquetis se manifeste par un accroissement de la température du liquide de refroidissement et peut aller jusqu'à la panne complète et immédiate <sup>9</sup>.

L'*indice d'octane* caractérise la résistance du carburant à l'auto-inflammation et donc au cliquetis. Il s'agit de mesures comparatives où le comportement du carburant s'exprime par un nombre sans dimension compris entre 0 et 100 (extrapolable). L'échelle de référence est établie à partir de deux hydrocarbures : le *n*-heptane et l'*iso*-octane, respectivement très propices et très résistants au cliquetis. Deux indices d'octane sont définis :

- *Indice recherche ou RON (Research Octane Number)* : déterminé sur moteur CFR (Cooperative Fuel Research) à 600 tours/min avec une avance à l'allumage de 13 degrés. Il est plutôt représentatif du cliquetis à bas régime.
- *Indice moteur ou MON (Motor Octane Number)* : déterminé sur moteur CFR à 900 tours/min avec une avance à l'allumage variable. Il est plutôt représentatif du cliquetis à haut régime (cliquetis destructif).

La composition des essences en hydrocarbures conduit à une essence caractérisée par un RON de l'ordre de 90-92. Jusqu'en 1992, l'augmentation de l'indice d'octane était obtenue en ajoutant du plomb. Ces essences plombées ont disparues par protection des catalyseurs et de l'environnement. De nos jours on utilise le benzène à faible teneur (1 %), à cause de sa toxicité, ainsi que des essences "reformulées" comportant de nouveaux additifs permettant de maintenir un indice d'octane élevé. Ces additifs sont généralement des composés oxygénés comme les alcools ou les éthers qui ont des valeurs de RON supérieures à 100. Le [tableau 3](#) présente les RON et MON de certains carburants représentatifs, tandis que l'[Annexe I.c](#) comporte une liste de carburants plus exhaustive <sup>24</sup>.

Carburant	Essence	<i>n</i> -heptane	<i>iso</i> -octane	éthanol	ETBE
Structure	C <sub>4</sub> -C <sub>10</sub>	<i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>		CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	
RON	97-99	0	100	125*	120*
MON	87-91	0	100	100*	101*

*Tableau 3. Indice d'octane recherche et moteur de quelques carburants représentatifs  
(\* ) comportement en mélange*

Caractéristiques des gazoles

Les performances d'un moteur diesel peuvent être améliorées par la qualité du carburant. Un bon gazole doit présenter une viscosité appropriée ainsi qu'un indice de cétane élevé <sup>24</sup>.

La *viscosité* d'un liquide traduit ses propriétés de fluidité. La viscosité d'un gazole doit satisfaire à des normes afin de respecter les conditions de fonctionnement de la pompe d'alimentation du moteur. Un carburant trop visqueux augmente les pertes de charge dans la pompe et les injecteurs, ce qui tend à réduire la pression d'injection, à détériorer la finesse de pulvérisation et finalement à affecter le processus de combustion (la formation de particules de suies en dépend). A l'inverse, une réduction de viscosité entraîne un accroissement du débit de fuite de la pompe d'injection, contribuant ainsi à réduire le débit volumique réel en sortie d'injecteur et donc provoquer un grippage de la pompe d'injection. En Europe, la viscosité du gazole à 40°C doit être comprise entre 2,0 et 4,5 mm<sup>2</sup>/s.

Le facteur qui a le plus d'incidence sur les performances du moteur diesel est le *délai d'auto-inflammation* du gazole, c'est à dire le temps écoulé entre le début de la pulvérisation et le début de sa combustion. Il est fonction de la conception du moteur, mais aussi de la qualité du carburant. Le délai d'auto-inflammation d'un gazole est caractérisé par son indice de cétane : plus le délai d'auto-inflammation est court, plus l'indice de cétane est élevé. Dans des conditions standards de fonctionnement, ce délai est de l'ordre de la milliseconde, la température en fin de compression avant l'allumage est de l'ordre de 800°C et la pression aux environs de 50 bars.

L'*indice de cétane* définit l'aptitude du gazole à s'auto-enflammer dans des conditions normalisées. Il s'agit de mesures comparatives réalisées sur un moteur Diesel CFR où le comportement du carburant s'exprime par un nombre sans dimension compris entre 0 et 100. Une échelle de référence est établie à partir de deux hydrocarbures : le cétane et l' $\alpha$ -méthyl-naphtalène, ayant respectivement un très court et très long délai d'auto-inflammation. La réglementation impose un indice de cétane égal ou supérieur à 50. Le [tableau 4](#) présente les indices de cétane de certains carburants représentatifs, tandis que l'[Annexe I.d](#) comporte une liste de carburants plus exhaustive <sup>24</sup>.

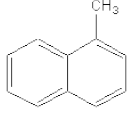
Carburant	gazole	<i>n</i> -cétane (ou <i>n</i> -hexadécane)	$\alpha$ -méthyl- naphtalène	éthanol	diméthyl-éther
Structure	C <sub>10</sub> -C <sub>20</sub>	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> -CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	CH <sub>3</sub> -O-CH <sub>3</sub>
Indices de cétane	~58	100	0	5-15	55-60

Tableau 4. Indices de cétane de quelques carburants représentatifs

**b) Biocarburants**

Les biocarburants sont des carburants produits à partir de la décomposition de matières végétales (biomasse), et utilisés dans les moteurs. Ce sont des énergies renouvelables qui, dans un contexte marqué par la volonté de diversifier les sources d'énergie, de réduire la consommation de pétrole et les rejets de gaz à effet de serre, devraient jouer un rôle majeur dans le bouquet énergétique de demain. La biomasse végétale constitue une importante réserve d'énergie. Elle se distingue en fonction de son origine :

- la biomasse riche en sucre et en amidon : betterave, canne à sucre, blé, maïs...
- la biomasse lignocellulosique : bois, paille, résidus verts...
- la biomasse oléagineuse : colza, soja, tournesol...

### Biocarburants actuels

Une première génération de biocarburants est actuellement disponible à la pompe, mélangée à l'essence et au diesel à des taux variables. Ils sont produits directement à partir de matières premières utilisables dans la chaîne alimentaire animale ou humaine. Cette génération de carburant regroupe deux grandes familles : le biodiesel pour les moteurs diesel et le bioéthanol pour les moteurs essence<sup>30</sup> (cf. figure 11).

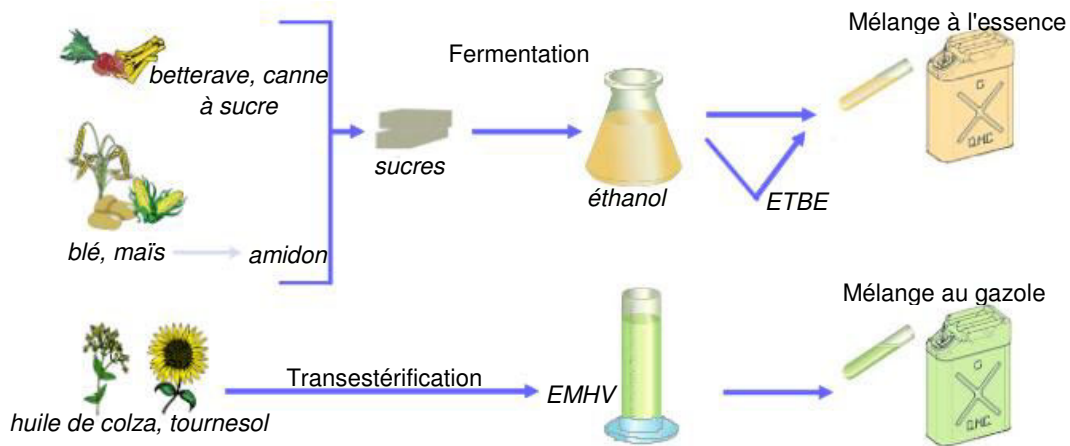


Figure 11. Filières de production des biocarburants de première génération<sup>21</sup>  
 ETBE pour Ethyl-Tertio-Butyl-Ether et EMHV pour Esters Méthyliques d'Huiles Végétales

Le *biodiesel* est issu de la transformation chimique des huiles végétales (colza, tournesol, soja, palme). On fait réagir l'huile sur un catalyseur avec du méthanol pour obtenir un Ester Méthylrique d'Huile Végétale (EMHV) : un composé aux propriétés voisines de celles des gazoles. Ce biodiesel est souvent appelé aujourd'hui Diester® (marque de commercialisation).

Le *bioéthanol* est un alcool produit par fermentation soit du sucre issu de plantes (betteraves, cannes à sucre) soit de l'amidon issu de céréales (blé, maïs). Il peut être mélangé directement à l'essence, ou comme en Europe incorporé après transformation en ETBE par réaction avec l'isobutène. Bien que l'ajout de l'éthanol dans l'essence soit plus favorable pour le bilan en CO<sub>2</sub>, son incorporation a pour effet d'accroître la volatilité du mélange et donc des émissions par évaporation. De plus les mélanges à base d'éthanol tolèrent mal la présence d'eau, ce qui peut engendrer des problèmes de stockage et de distribution<sup>21</sup>.

Les biocarburants ne sont jamais utilisés purs mais toujours mélangés aux carburants actuels dû à une incompatibilité avec les technologies moteurs. Les spécifications européennes limitent l'incorporation des biocarburants à hauteur de 5% pour l'éthanol et 15% pour l'ETBE dans les essences, et de 5% pour l'EMHV dans le gazole<sup>21</sup>. En dehors des raisons techniques, les biocarburants actuels ne pourraient se substituer entièrement au pétrole pour une raison de disponibilité. Rouler au tout biocarburant nécessiterait la mise à disposition de surfaces agricoles dédiées trop importantes.

### Limites et verrous

La biomasse est aujourd'hui la première ressource énergétique renouvelable sur la planète. Sa mobilisation reste néanmoins sujette à de nombreux enjeux en termes de compétition d'usages et de gestion des ressources naturelles environnantes, impliquant un besoin de structuration des filières pour permettre une valorisation réellement durable de la ressource.

La *première barrière* rencontrée concerne la rentabilité de la filière du biocarburant<sup>31</sup>. Son prix de revient n'est pas aujourd'hui compétitif par rapport aux prix, hors taxes, des carburants pétroliers. Le développement de la filière est toujours associé à la mise en place

de dispositifs d'aide (défiscalisation, obligation d'incorporation). On entend souvent dire que les biocarburants deviennent plus facilement rentables quand les prix du pétrole brut augmentent. En réalité l'équation n'est pas aussi simple car la production d'éthanol consomme de l'énergie et fait appel à une agriculture intensive, qui dépend elle-même du prix du pétrole via une forte mécanisation. Intervient également la parité euro/dollar : le pétrole est coté en dollars tandis que les biocarburants en euros. Un euro fort aura ainsi tendance à réduire la compétitivité des biocarburants. Enfin les biocarburants génèrent des coproduits auxquels il faut trouver des débouchés. Par exemple la glycérine (coproduit du biodiesel) a vu son cours fortement baisser ces dernières années. Il reste heureusement des marges de progrès, notamment avec le développement industriel de la filière et de nouveaux débouchés pour les coproduits. Ces évolutions devraient générer des innovations technologiques, et par conséquent des effets d'économie d'échelle <sup>21</sup>.

La *seconde barrière* rencontrée est bien plus éthique. La croissance brutale de la production d'éthanol (essentiellement aux Etats-Unis et au Brésil) a quasiment doublé en 2007-2008, mais elle a également eu un rôle dans l'envolée des prix alimentaires <sup>32</sup>. Dans un monde qui ne dispose plus de réserves de terres agricoles, toute utilisation de maïs à des fins énergétiques induit ailleurs le défrichage d'une surface équivalente consacrée à son usage alimentaire <sup>33</sup>. En Europe, où des objectifs élevés d'utilisation du biodiesel ont été fixés, mais où la production de graines oléagineuses ne pourra pas considérablement augmenter, les raffineurs se tournent vers l'huile de palme en provenance de Malaisie et d'Indonésie, contribuant à la destruction des forêts tropicales, remplacées par des palmeraies <sup>34</sup>. Des résultats indiqueraient également que les émissions d'oxyde d'azote (puissant gaz à effet de serre présent dans les engrais azotés utilisés pour des cultures telles que le maïs ou le colza) pouvaient annuler les baisses d'émission de CO<sub>2</sub> provenant du remplacement des combustibles fossiles par des biocarburants, faisant de ce fait de ces derniers une menace pour la stabilité du climat <sup>35</sup>. La production d'éthanol repose entièrement aujourd'hui sur l'utilisation de sucres et de féculents alimentaires, mais des recherches sont en cours pour développer des technologies efficaces de transformation de la cellulose en éthanol. Plusieurs études indiquent que des herbes de prairie et des peupliers hybrides pourraient produire de l'éthanol avec des rendements élevés sur de mauvaises terres non cultivées.

### *Solutions pour demain*

Pour conduire à un impact environnemental significatif, notamment sur les émissions de CO<sub>2</sub>, il faudrait augmenter les taux d'incorporation des biocarburants. Des discussions ont lieu entre le secteur pétrolier, les constructeurs automobiles et les pouvoirs publics pour augmenter les limites d'incorporation : soit de 10% au lieu de 5% pour l'éthanol et le biodiesel, et de 20% au lieu de 15% pour l'ETBE.

Pour permettre d'atteindre les objectifs d'incorporation, de nouvelles filières de production de biocarburants sont à l'étude afin d'optimiser les procédés et de diversifier les sources. Nous retrouvons ainsi les biocarburants de génération 1 bis :

- *Ester Ethylique d'Huile Végétale (EEHV)* : nouveau type de biodiesel produit lorsqu'on utilise de l'éthanol au lieu du méthanol lors de l'étape de transestérification. L'EEHV semble avoir un comportement sur moteur similaire à l'EMHV.
- *Ester Méthylique d'Huile Animale (EMHA)* : filière présentant l'avantage d'élargir le spectre des matières premières utilisables en valorisant une partie des graisses animales.
- *Diesel de synthèse* : production obtenue par hydrotraitement poussé d'huiles végétales voire animales (usuellement dénommée NexBTL ou biohydrocarbures). Les huiles utilisées sont plus variées et le gazole obtenu est de très bonne qualité.

Les biocarburants de seconde génération sont issus de matières cellulosiques (cf. figure 12). Ils présentent l'avantage d'une plus grande disponibilité et de non concurrence avec des produits alimentaires. Objet de nombreuses recherches, cette technologie n'est pas encore déployée au stade industriel mais des perspectives à moyen terme se dessinent.

- *Biodiesel de synthèse* par voie dite "Biomass To Liquid" (BTL) : la biomasse lignocellulosique est transformée par gazéification à haute température dans une première étape, afin d'obtenir un gaz de synthèse. Ce dernier sera ensuite transformé selon le procédé de "Fischer-Tropsch"<sup>36</sup> en un gazole de synthèse ayant des propriétés très intéressantes.
- *Ethanol-carburant* : production obtenue à partir de la biomasse cellullosique utilisant soit la totalité de la plante soit une matière première comme les résidus de bois. Cette solution séduisante est d'une part une des meilleures en terme de réduction de gaz à effet de serre, et d'autre part plus économique que les procédés classiques.

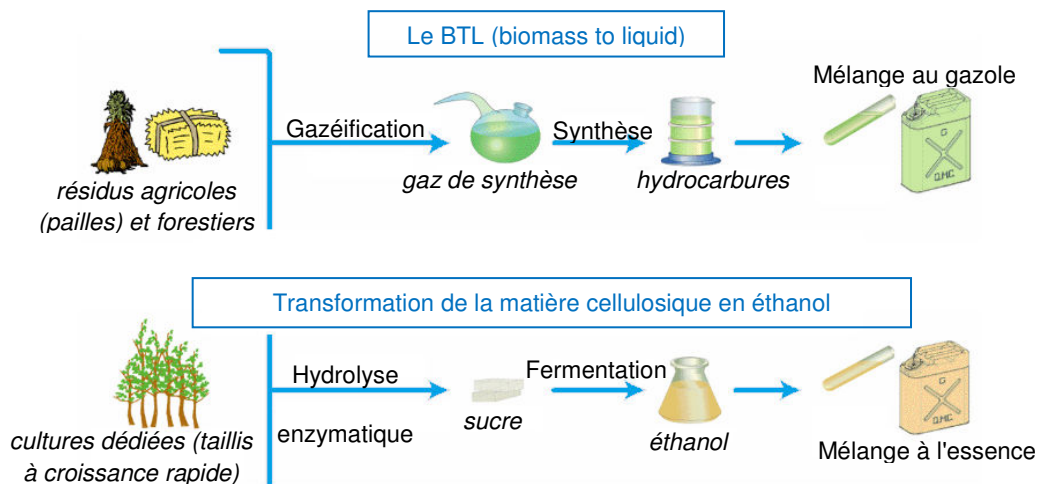


Figure 12. Filière de production des carburants de seconde génération<sup>21</sup>

Les biocarburants de troisième génération sont issus de la biomasse algale autotrophe, c'est-à-dire utilisant la photosynthèse par opposition à l'hétérotrophie qui demande un apport de carbone externe comme le sucre. Certaines espèces de microalgues peuvent en effet accumuler le CO<sub>2</sub> de la photosynthèse sous forme de lipides, dont la teneur peut atteindre jusqu'à 30% de matière sèche. Les procédés de production sont encore à l'étude mais de nombreux verrous limitent la viabilité économique et environnementale de cette filière.

### Molécules rencontrées

Dû à la diversité des sources et procédés de production, nous pouvons grâce à la biomasse former une grande variété de composés utilisables comme carburants dans les transports. La plupart peuvent être regroupés en 4 familles de composés :

- *les hydrocarbures* : Ce sont des espèces carbonées comprenant des alcanes, des cyclanes, des alcènes et des aromatiques (R).
- *les alcools* : Ce sont des composés linéaires constitués d'une chaîne carbonée et d'une fonction alcool (R-OH).
- *les éthers* : Ces derniers peuvent être cycliques ou linéaires et sont représentés par une chaîne carbonée avec un atome d'oxygène au milieu (R-O-R').
- *les esters carboxyliques* : Ils sont caractérisés par une chaîne carbonée avec un groupement caractéristique formé d'un atome de carbone lié simultanément à un atome d'oxygène par une double liaison et à un groupement alkoxy (R-CO-O-R').

Contrairement aux carburants fossiles, les biocarburants sont composés de nombreuses espèces oxygénées. Elles peuvent être utilisées comme additifs voir même substitués aux hydrocarbures provenant des sources fossiles<sup>14,37</sup>. Il a été démontré que l'ajout d'espèces oxygénées réduisait la formation de suies dans les moteurs diesel<sup>38</sup> mais pouvait également

augmenter la formation d'espèces mineures nocives pour l'homme telles que les aldéhydes<sup>22,23</sup> (R-CH=O). Afin de comprendre l'effet de ces nouvelles molécules, tant sur l'efficacité du moteur que sur la formation des polluants formés, il est nécessaire de cibler les molécules concernées et d'en étudier la cinétique de combustion<sup>39</sup>. Les sources de biomasse utilisées doivent, à l'aide de différents procédés, être transformées en molécules appropriées comme carburant pour les moteurs. Dans certains cas tels que la cellulose ou l'amidon, il est nécessaire de réduire les polymères constitués de plusieurs chaînes formées de milliers d'atomes de carbone, d'oxygène et d'hydrogène en petites molécules renfermant 5 à 20 atomes de carbone et très peu d'atomes d'oxygène. Des articles relatent différentes techniques mises en place afin d'obtenir des carburants utilisés dans le transport à partir de la biomasse<sup>14,21,40-44</sup>. La figure 13 présente une synthèse simplifiée des procédés et des composés obtenus.

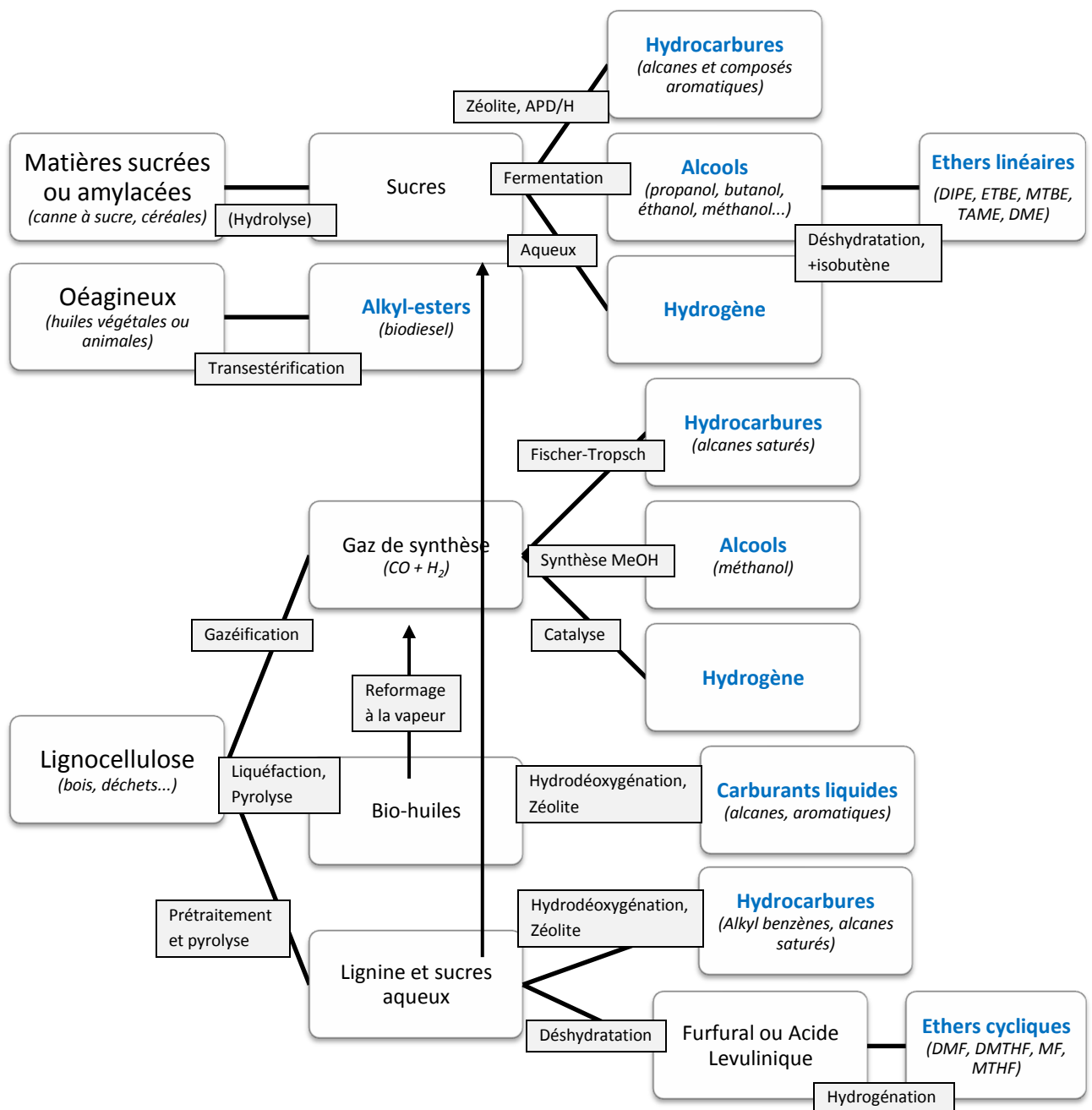
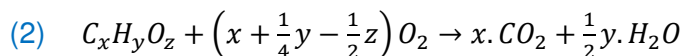


Figure 13. Schéma simplifié des procédés de production des biocarburants<sup>14,21,40-44</sup>  
 Ethers linéaires → DIPE = diisopropyl-éther, ETBE = éthyltertiobutyl-éther,  
 MTBE = méthyltertiobutyl-éther, DME = diméthyl-éther  
 Ethers cycliques → DMF = diméthyl-furane, DMTHF = diméthyl-tétrahydrofurane,  
 MF = méthyl-furane, MTHF = méthyl-tétrahydrofurane

## 2) Mécanismes cinétiques d'oxydation

Dans le bilan global d'oxydation, la structure chimique du carburant n'intervient pas directement, seule importe la *composition globale* (teneur massique en carbone, hydrogène et oxygène). On obtient ainsi une formule générale :



La réaction d'oxydation globale est non suffisante pour décrire les phénomènes complexes liés à l'oxydation des carburants. A partir des précédentes études menées en combustion, nous pouvons déduire un mécanisme d'oxydation général qui se déroule en réalité en une succession de processus élémentaires<sup>45</sup>. Dans cette partie nous détaillerons d'abord les réactions élémentaires rencontrées avant de présenter le mécanisme général, puis plus spécifiquement les voies de formation des hydroperoxydes.

### a) Réactions élémentaires considérées dans les mécanismes d'oxydation

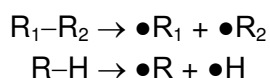
Une réaction est considérée comme élémentaire si elle se produit en un acte irréductible à l'échelle moléculaire. La plupart des réactions élémentaires font intervenir intermédiairement des atomes ou radicaux libres, c'est-à-dire des espèces possédant un électron célibataire. Un mécanisme cinétique d'oxydation fait intervenir 3 types de réactions élémentaires en chaîne : amorçage, propagation et terminaison.

#### Processus d'amorçage

Les processus d'amorçages sont des réactions permettant de créer des radicaux libres dans le milieu à partir du réactif. On distinguera deux types d'amorçage, les unimoléculaires et les bimoléculaires. Nous pouvons avoir par exemple :

#### Amorçage unimoléculaire

Les amorçages unimoléculaires sont possibles pour tous les types de composés organiques et consistent en la coupure homolytique d'une liaison (C-C), (C-H), (C-O), (O-O) ou (O-H) à partir d'une molécule. La coupure se fera préférentiellement sur la liaison ayant la plus faible énergie. On rappellera que l'énergie de liaison varie avec son environnement et pourra donc être différente en fonction des molécules. Le [tableau 5](#) présente un ordre de grandeur attendu pour ces différentes liaisons.

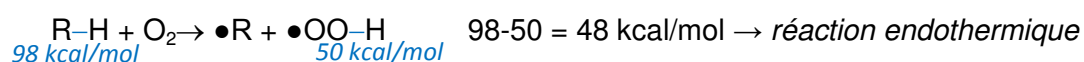


Liaison	Exemple de molécule	Longueur (pm)	Energie (kcal/mol)
C-C	CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	154	83,2
C-H	CH <sub>3</sub> -H	109	98,7
C-O	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	143	86,1
O-O	HO-OH	148	34,7
O-H	HOO-H	96	118

Tableau 5. Exemples de longueurs et énergies de liaisons covalentes<sup>46</sup>

#### Amorçage bimoléculaire

Les amorçages bimoléculaires d'une molécule organique avec l'oxygène sont possibles pour tous types de composés et consistent en le transfert d'un atome d'hydrogène de la molécule initiale vers l'oxygène moléculaire pour former le radical  $\bullet OOH$ . Ces réactions ont de plus faibles énergies d'activation (entre 38,3 et 57,4 kcal/mol) et sont donc prépondérantes à basse température (où l'apport énergétique est moins important).

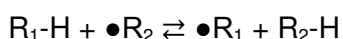


### Processus de propagation

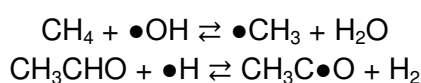
Les réactions de propagation permettent la transformation des radicaux libres obtenus en d'autres espèces radicalaires. Ce sont des processus plus ou moins complexes qui peuvent présenter plusieurs voies compétitives dont l'importance varie en fonction des paramètres opératoires : pression, température, concentrations.

### Métathèse

Les métathèses sont possibles pour tous types de carburant et consistent en l'arrachement d'un atome d'hydrogène par un radical. La vitesse de réaction dépend à la fois de la nature du radical qui arrache l'atome d'hydrogène, ainsi que de la nature du groupement carboné duquel provient l'atome d'hydrogène arraché. Par ailleurs il est important de souligner qu'à basse température la métathèse par le radical  $\bullet\text{OH}$  est prépondérante tandis qu'à haute température les métathèses par le radical  $\bullet\text{H}$  jouent également un rôle très important.

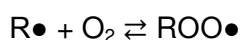


Exemples :



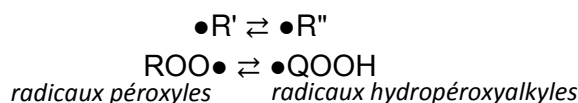
### Addition sur la molécule d'oxygène

Les réactions d'addition sur l'oxygène sont possibles pour tous les radicaux alkyles  $\text{R}\bullet$ . Elles consistent en l'insertion d'un radical sur la liaison double de la molécule d'oxygène pour former un nouveau radical  $\text{ROO}\bullet$  appelé "radical peroxy". Les réactions d'addition sur l'oxygène sont des réactions réversibles dont la vitesse globale varie rapidement avec la température. Dans la plupart des cas elles peuvent être négligées au-dessus de 1 000 K, face à l'importance des réactions de métathèse sur cette plage de température.

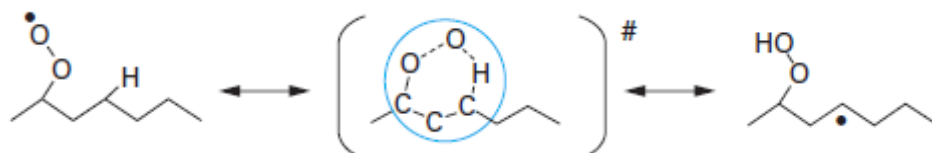


### Isomérisation

Les isomérisations intramoléculaires sont des processus réversibles qui concernent tous les radicaux libres où le centre actif peut se déplacer d'un atome de carbone ou d'oxygène, sur un autre de ces deux éléments. Le processus d'isomérisation passe par un état de transition cyclique. Plus l'état de transition est stable et plus la réaction d'isomérisation sera rapide. Les voies d'isomérisation procédant par l'intermédiaire d'un cycle à 6 atomes (voir également 7 atomes dans le cas des radicaux peroxy) seront donc prépondérantes.

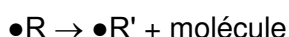


Exemple :



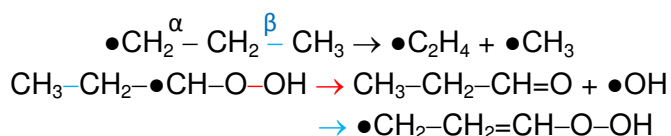
### Décomposition par $\beta$ -scission

Les décompositions par  $\beta$ -scission sont possibles pour la plupart des espèces radicalaires et consistent en la rupture de la liaison située en position  $\beta$  du point radicalaire. Les réactions considérées doivent prendre en compte la coupure entre deux atomes (C-C), (C-O), (O-O) ou (C-H). La liaison O-O est plus fragile et sa coupure sera prépondérante à basse température (cf. [tableau 5](#)). La coupure des liaisons C-C interviendra à plus haute température. La liaison C-H étant très difficile à rompre, la coupure de ce genre de scission ne peut avoir lieu qu'à très haute température.



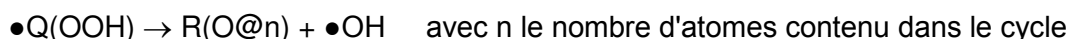


Exemples

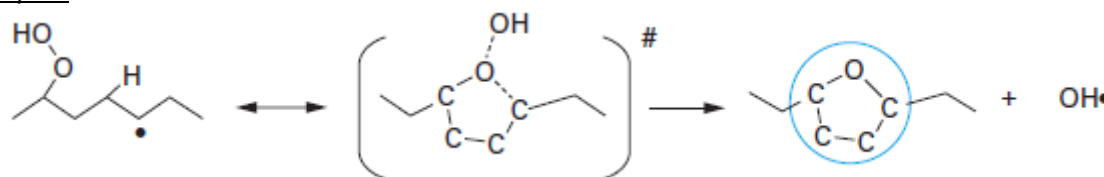


Décomposition en éther cyclique

Les radicaux hydroperoxyalkyles  $\bullet\text{QOOH}$  (formés par addition sur l'oxygène puis isomérisation) peuvent se décomposer en éthers cycliques et radicaux  $\bullet\text{OH}$ . Selon la position du centre actif, on forme un éther cyclique à 3, 4, 5 ou 6 atomes, dérivés respectivement des oxiranes, oxétanes, tétrahydrofuranes et tétrahydropyranes. Les faibles énergies d'activation mises en jeu ( $\approx 1800 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$  lors de la formation d'un éther cyclique à 6 centres) en font des réactions importantes à basse température.

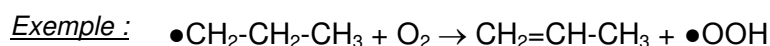


Exemple :



Oxydation

Ce type de processus consiste en une élimination concertée du radical  $\bullet\text{OOH}$  pour former l'alcène conjugué. Il ne s'applique qu'aux radicaux pour lesquels on peut arracher un atome d'hydrogène sur l'atome de carbone adjacent au centre radicalaire. Ces réactions sont très importantes à basse et moyenne températures où elles entrent en concurrence avec les réactions d'isomérisation et d'addition sur l'oxygène. Les réactions d'oxydation ralentissent la réactivité globale en consommant des radicaux alkyles pour former  $\text{HO}_2$  peu réactif dans ce domaine de températures.

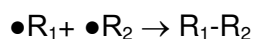


*Processus de terminaison*

Les processus de terminaison consomment les radicaux afin de former des espèces stables. Ils sont a priori possibles pour tous types de radicaux et impliquent deux types de réactions : les combinaisons et les dismutations.

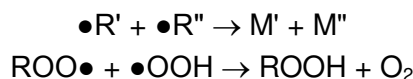
Combinaison

Les combinaisons consistent en la réaction de deux radicaux libres pour donner une molécule. Ce sont les processus inverses des amorçages unimoléculaires.

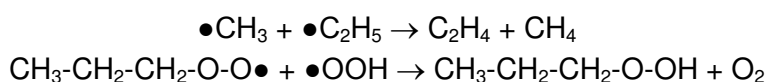


Dismutation

Les dismutations consistent en la réaction de deux radicaux pour donner deux molécules grâce au transfert d'un atome d'hydrogène. A basse température, les radicaux peroxy (ROO $\bullet$ ) sont relativement stables et les dismutations les mettant en jeu deviennent non négligeables, ce qui a pour effet de ralentir la cinétique de la réaction globale.



Exemples :



**b) Mécanisme réactionnel**

Une fois la réaction amorcée, les radicaux formés à partir du carburant (notés R●) peuvent réagir différemment en fonction des conditions opératoires. En travaillant à pression et concentration fixes, l'énergie apportée au système varie en fonction de la température. En oxydation, on distinguera trois zones de températures <sup>45,47</sup> :

- zone de basse température : couvrant la plage entre 500 et 650 K
- zone intermédiaire : couvrant la plage entre 650 et 800 K
- zone de haute température : au dessus de 800 K

La chimie relative à ces régimes diffère fortement, tant dans les produits et espèces intermédiaires formés que dans la réactivité globale du système (cf. figure 14). Les températures limites présentées sont approximatives, ces dernières varient en fonction de la nature du réactif et de sa concentration, de la pression et de la richesse du milieu.

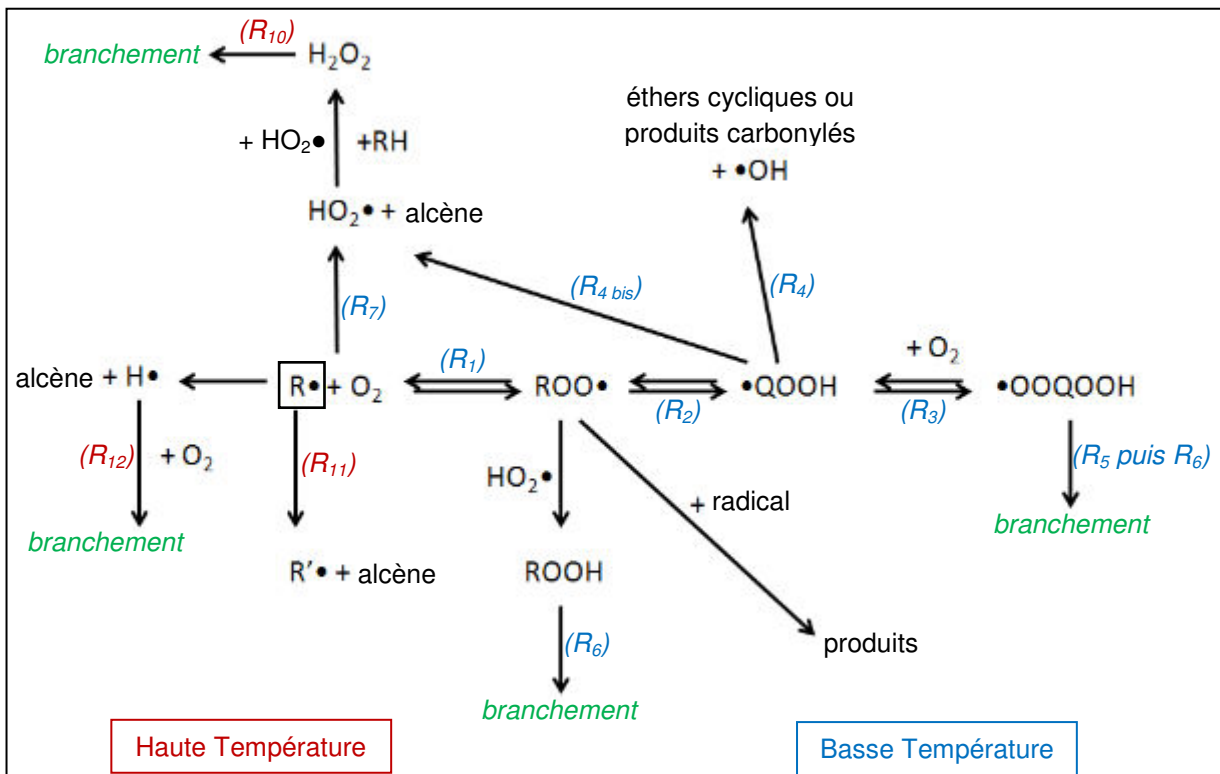


Figure 14. Schéma simplifié de l'oxydation des alcanes R-H <sup>45,47</sup>

**Zone de basse température**

Le schéma d'oxydation de basse température d'abord élaboré par Fish en 1968 <sup>48</sup> a depuis subi de nombreuses améliorations <sup>49-51</sup>. Il en ressort qu'à partir de la formation du radical R●, deux principaux processus sont en concurrence (cf. figure 14) : l'addition sur la molécule d'oxygène (R<sub>1</sub>) et l'oxydation (R<sub>7</sub>).

**Addition sur la molécule d'oxygène**

A basse température, le radical R● réagit principalement par addition sur une molécule d'oxygène (R<sub>1</sub>) pour former le radical peroxyalkyle (ROO●) qui peut s'isomériser (R<sub>2</sub>) en radical hydroperoxyalkyle (●QOOH). Ce radical peut ensuite subir une deuxième addition (R<sub>3</sub>) d'une molécule d'oxygène pour former le radical hydroperoperoxyalkyle (●OOQOOH) ou bien se décomposer (R<sub>4</sub>) pour donner des produits moléculaires et de nouveaux radicaux. On observe principalement la formation d'éthers cycliques, de cétones et d'aldéhydes.

Le radical ●OOQOOH peut s'isomériser en radical dihydroperoxyalkyle (●U(OOH)<sub>2</sub>) avant de se décomposer (R<sub>5</sub>) pour former des cétohydroperoxydes <sup>52</sup>. La décomposition des radicaux ●QOOH et ●U(OOH)<sub>2</sub> conduisent à la formation de radicaux ●OH qui vont rapidement réagir

par métathèse avec le réactif pour reformer de nouveaux radicaux alkyles  $R\bullet$ . On obtient ainsi une réaction en chaîne expliquant la grande réactivité des alcanes dès les basses températures. L'énergie de liaison O-OH étant très faible, les molécules porteuses de fonctions hydroperoxydes peuvent facilement se décomposer ( $R_6$ ) en deux radicaux. Cette multiplication de radicaux dans le milieu va pouvoir engendrer de nouvelles chaînes réactionnelles et considérablement augmenter la vitesse de la réaction. On parle de branchements dégénérés. La séquence de réactions ( $R_1$ ) + ( $R_2$ ) + ( $R_3$ ) + ( $R_5$ ) + ( $R_6$ ) forment donc une chaîne de propagation avec branchement dégénéré (en d'autres termes il s'agit d'une chaîne de propagation dans laquelle est formée une molécule peu stable formant de nouveaux radicaux de par sa décomposition).

La possibilité d'une troisième addition sur la molécule d'oxygène à partir du radical  $\bullet U(OOH)_2$  est depuis peu à l'étude. Nous pouvons notamment citer les travaux de Wang et coll.<sup>53</sup> qui ont démontré que l'ajout de cette voie réactionnelle au sein du mécanisme semble avoir peu d'effet sur les simulations du *n*-pentane, mais elle permettrait une meilleure prédiction des délais d'auto-inflammation du *n*-hexane en machine à compression rapide.

### Oxydation

Le radical  $R\bullet$  peut également s'oxyder ( $R_7$ ) pour former l'alcène conjugué et le radical  $\bullet OOH$ . Le radical  $\bullet OOH$  est peu réactif à basse température et conduit principalement à des terminaisons ou des dismutations avec le réactif pour former  $H_2O_2$ . La séquence de ces réactions forme une chaîne de propagation, qui peut cependant être presque considérée comme une terminaison de part la faible réactivité de  $HO_2\bullet$  et de  $H_2O_2$  dans cette zone de température. Ce type de réactions a donc un effet inhibiteur sur la réactivité.

### Zone intermédiaire

Pour des températures intermédiaires où les mécanismes de basse et haute température sont tous deux importants, il existe une région appelée zone de "coefficient négatif de température" (CNT) caractéristique des alcanes. Cette dernière est très particulière car la réactivité globale du système diminue quand la température augmente (cf. figure 15).

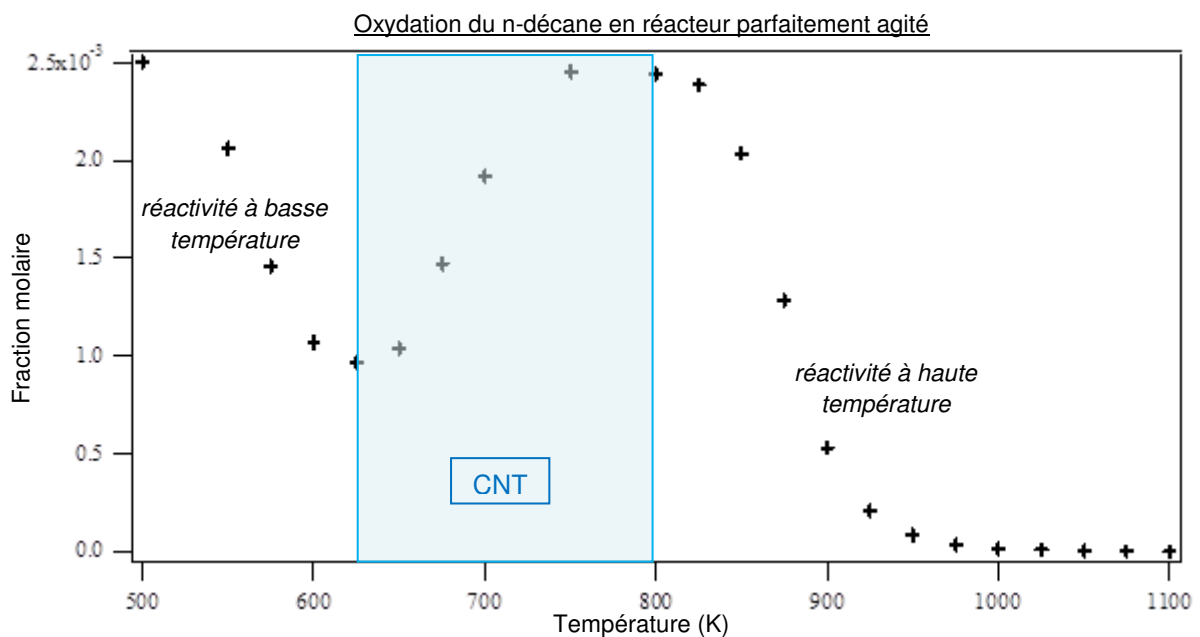


Figure 15. Fraction molaire du *n*-décane en fonction de la température lors de son oxydation en réacteur parfaitement agité (cf. chapitre III de ce mémoire)

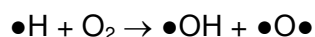
Deux phénomènes concomitants permettent d'expliquer l'observation de cette zone de CNT. Premièrement, l'augmentation de la température favorise la réaction inverse des réactions d'addition des radicaux alkyles ( $R_1$ ) et des radicaux  $\bullet QOOH$  sur l'oxygène ( $R_3$ ) (effet

thermodynamique) ce qui entrave la formation des agents de branchement dégénérés de type cétohydroperoxydes et favorise des réactions inhibitrices comme les réactions d'oxydation ( $R_7$ ) et les réactions de décomposition en éthers cycliques ( $R_4$ ). Deuxièmement, les réactions d'oxydation et de décomposition en éthers cycliques, dont les énergies d'activation sont de l'ordre de quelques kcal/mol, sont des processus qui deviennent plus rapides au fur et à mesure que la température augmente (effet cinétique). Pour résumer, dans la zone de CNT, la vitesse des réactions de branchement à l'origine de la multiplication des radicaux  $\bullet\text{OH}$  très réactifs va diminuer au bénéfice des réactions de propagation (oxydation, décomposition en éthers cycliques) qui elles conservent le nombre de radicaux et qui de plus peuvent transformer des radicaux réactifs comme  $\bullet\text{OH}$  en radicaux moins réactifs comme  $\bullet\text{OOH}$ .

### Zone de haute température

A la fin de la zone de CNT, la réactivité augmente à nouveau avec la température. Au-delà de 750 K,  $\text{H}_2\text{O}_2$  va pouvoir se décomposer ( $R_{10}$ ) en deux radicaux  $\bullet\text{OH}$ . La formation de ces radicaux très réactifs va induire un nouveau branchement dégénéré et par conséquent relancer la réactivité.

Au-delà de 800 K, les radicaux alkyles issus du réactif peuvent subir des réactions de  $\beta$ -scission ( $R_{11}$ ) qui vont entrer en compétition avec les réactions d'oxydation. Ces décompositions vont mener à la formation d'alcènes et de petits radicaux alkyles  $\text{R}\bullet$  tels que  $\bullet\text{H}$  ou  $\bullet\text{CH}_3$ <sup>54,55</sup>. La différence de réactivité entre  $\bullet\text{H}$  et  $\bullet\text{CH}_3$  fait que l'atome d'hydrogène très réactif, participe plutôt aux nombreuses étapes de propagation tandis que  $\bullet\text{CH}_3$  moins réactif, participe plutôt à des réactions de terminaison. L'atome d'hydrogène peut en effet réagir avec l'oxygène ( $R_{12}$ ) par la réaction de branchement vraie suivante:



La multiplication des radicaux, la forte exothermicité des réactions d'oxydation et l'augmentation exponentielle de la vitesse des réactions élémentaires avec la température, expliquent l'apparition de phénomènes transitoires violents tels que les auto-inflamations ou les explosions<sup>45</sup>.

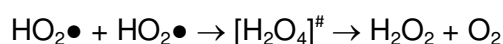
### c) Formation et détection des hydroperoxydes (R-OOH)

Comme nous avons pu le voir précédemment, les hydroperoxydes ont un rôle important dans l'oxydation des carburants à basse température. Ces composés ont la particularité d'avoir une faible liaison O-O, ce qui les rend fragiles et thermolabiles. Les voies d'analyse traditionnelles comme la GC sont inefficaces face à ce genre de composés. Cette sous-section aura pour but d'identifier les principales voies de formation et de décomposition des hydroperoxydes ainsi que les techniques analytiques rencontrées dans la littérature pour les doser. Nous distinguerons 4 types d'hydroperoxydes :

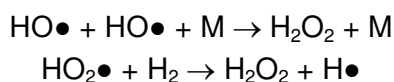
- le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$
- les *alkyl-hydroperoxydes*, constitués d'un alcane saturé avec un groupement hydroperoxyde sur la chaîne hydrocarbonnée
- les *alkenyl-hydroperoxydes*, constitués d'un alcène avec un groupement hydroperoxyde sur la chaîne
- les *céto-hydroperoxydes*, constitués d'un alcane avec à la fois une fonction carbonyle ( $-\text{C}=\text{O}$ ) et une fonction hydroperoxyde.

### $\text{H}_2\text{O}_2$

A basse température,  $\text{H}_2\text{O}_2$  est principalement formé par la terminaison de 2 radicaux  $\text{HO}_2\bullet$ <sup>56</sup> :



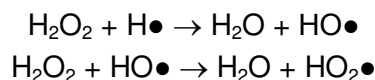
En augmentant la température, la formation du complexe  $\text{H}_2\text{O}_4$  n'est pas favorisée et  $\text{H}_2\text{O}_2$  peut également être produit par d'autres voies de formation minoritaires telles que <sup>57</sup> :



Les réactions de formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sont principalement des réactions de terminaison qui ont un effet inhibiteur. Après la zone de CNT, quand la température continue à augmenter,  $\text{H}_2\text{O}_2$  va se décomposer pour former deux radicaux  $\bullet\text{OH}$  et promouvoir ainsi la réactivité <sup>58</sup> :



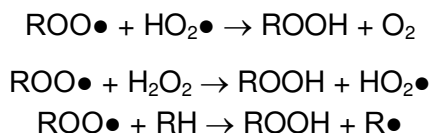
$\text{H}_2\text{O}_2$  peut également se décomposer pour former de l'eau :



$\text{H}_2\text{O}_2$  est donc un marqueur important de la réactivité à basse température et à température intermédiaire. Afin de le détecter, des techniques laser ou de spectrométrie de masse sont employées. *Aul et coll.*<sup>59</sup> (2011) ont réalisé des mesures directes de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans un tube à onde de choc, à l'aide de techniques d'absorption UV et IR (Ultra-violet et Infrarouge). *Hong et coll.*<sup>60</sup> (2013) ont suivi sa décomposition à l'aide d'un tube à onde de choc couplé à une analyse laser multi-espèces. La mesure de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en tant que produit de la réaction dans un système est plus complexe. *Bahrini et coll.*<sup>61</sup> (2012) et *Djehiche et coll.*<sup>62</sup> (2014) ont mesuré  $\text{H}_2\text{O}_2$  lors de l'oxydation du *n*-butane en réacteur parfaitement agité (RPA) couplé à une technique d'absorption IR de type *cw*-CRDS, utilisant une section efficace estimée expérimentalement <sup>63</sup>. *Li et coll.*<sup>64</sup> (2013) ont mesuré  $\text{H}_2\text{O}_2$  lors de l'oxydation du diméthyl-éther en moteur HCCI couplé à une technique basée sur la fluorescence induite par laser. *Guo et coll.*<sup>65</sup> (2012) l'ont mesuré également lors de l'oxydation du DME en réacteur à écoulement couplé à la MBMS (Molecular Beam Mass Spectrometry). *Moshhammer et coll.*<sup>66</sup> (2015) ont mesuré  $\text{H}_2\text{O}_2$  lors de l'oxydation de ce même réactif en RPA couplé à la SVUV-MBMS. Cette dernière technique est d'autant plus intéressante qu'une étude récente réalisée par *Dodson et coll.*<sup>67</sup> a permis de déterminer les sections efficaces d'ionisation de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### *alkyl-hydroperoxyde (alkyl-OOH)*

Pour une température entre 300 et 500 K, le radical  $\text{ROO}\bullet$  conduit à la formation d'alkyl-hydroperoxydes par réaction de terminaison ou par arrachement d'un atome d'hydrogène d'une molécule (métathèse) :



Avec l'augmentation de la température, la faible liaison O–O se rompt facilement pour former deux espèces radicalaires, conduisant à un branchement dégénéré :



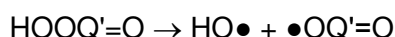
Bien que ces espèces fussent depuis longtemps reconnues comme des intermédiaires importants dans l'oxydation de basse température <sup>70</sup>, elles n'ont été détectées pour la première fois qu'en 2010 par *Battin-Leclerc et coll.*<sup>52</sup> dans des conditions similaires à celles qui précèdent l'auto-inflammation dans les moteurs. Ces composés ont été détectés en réacteur parfaitement agité couplé à la spectrométrie de masse SVUV–MBMS. D'autres techniques de dosage des hydroperoxydes existent comme l'iodométrie ou l'utilisation d'un agent de Brady <sup>68</sup> (DNPH : 2,4-dinitrophenylhydrazine), mais de part leur faible sensibilité et leur manque de sélectivité, elles ne sont plus actuellement utilisées en combustion.

### céto-hydroperoxyde (céto-OOH)

Pour une température supérieure à 550 K, le radical ROO● peut s'isomériser et subir une réaction d'addition sur l'oxygène afin de conduire au radical hydropero-peroxyalkyle (cf. figure 14). La voie de formation des céto-hydroperoxydes (symbolisé HOOQ'=O) à partir du radical ●OOQOOH est la suivante :



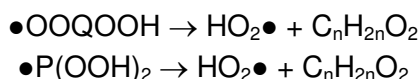
Comme précédemment pour les alkyl-OOH, la faible liaison O–O peut se rompre afin de former deux espèces radicalaires, conduisant à une voie de branchement dégénéré :



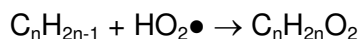
La formation de ces espèces a été suspectée dès les années 60 par *Cartlidge et coll.*<sup>69</sup> mais n'a été mise en évidence qu'en 1991 par *Sahetchian et coll.*<sup>70</sup> par chromatographie liquide couplée à un détecteur IR. Depuis, ces espèces sont usuellement analysées par spectrométrie de masse à photoionisation<sup>52</sup>. Nous pouvons essentiellement citer les études menées en réacteur par *Herbinet et coll.*<sup>71–73</sup>, *Eskola et coll.*<sup>74</sup> et *Wang et coll.*<sup>75</sup>.

### alkenyl-hydroperoxyde (alkenyl-OOH)

Le radical ●OOQOOH peut subir un second type d'isomérisation, avec cette fois-ci une migration d'un hydrogène non adjacent au groupement hydroperoxyde (C–OOH). On notera ce nouvel isomère ●P(OOH)<sub>2</sub>. Ces deux radicaux peuvent se décomposer en alkenyl-OOH (de formule C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O<sub>2</sub>) suite à une perte du radical HO<sub>2</sub>●<sup>75,76</sup> :



Les alkenyl-OOH peuvent également être formés par terminaison entre un radical HO<sub>2</sub>● et un radical alkenyl<sup>77</sup> :



Enfin comme ses semblables, il se décompose pour former deux espèces radicalaires :



Ces différentes réactions ont été très peu étudiées et les voies de formation sont encore très incertaines et font actuellement l'objet de nouvelles investigations<sup>75</sup>. Bien que leur formation soit suspectée, les alkenyl-OOH n'ont pas encore été clairement identifiés expérimentalement.

### Conclusion

Nous avons pu voir précédemment l'intérêt d'étudier la chimie de combustion de basse température et de mieux comprendre les voies de formation et de consommation des nombreux intermédiaires réactionnels impliqués dans cette chimie complexe. Cette meilleure compréhension des phénomènes a pour but de développer des modèles cinétiques détaillés beaucoup plus fiables. Il est néanmoins important de souligner que seul des résultats expérimentaux fiables permettent de valider les modèles développés et ainsi de pouvoir les considérer comme performants.

Notons également que d'autres types d'hydroperoxydes supplémentaires et issus de la troisième oxydation sur l'oxygène sont actuellement à l'étude. Nous pouvons citer les travaux de *Blin-Simiand et coll.*<sup>78</sup> (2001) et *Wang et coll.*<sup>75</sup> (2016) qui ont pu détecter grâce à la spectrométrie de masse des produits organiques ayant jusqu'à 4 et 5 atomes d'oxygène, respectivement lors de l'oxydation du *n*-dodecane et du 2,5-diméthylhexane.

### 3) Etat de l'art sur l'oxydation à basse température des molécules étudiées dans le cadre de la thèse

Après avoir vu les différents composés constituant un carburant (classique ou biocarburant), et les mécanismes réactionnels impliqués lors de leur oxydation ; nous allons aborder dans ce chapitre les études expérimentales d'oxydation menées sur nos molécules d'intérêt et plus spécifiquement dans la zone de basse température. Pour rappel, les molécules d'intérêts et étudiées dans le cadre de cette thèse sont :

- des hydrocarbures : le *n*-pentane, le *n*-hexane, les 1,2 et 3-hexènes, le *n*-heptane, l'*iso*-octane et le *n*-décane.
- des composés oxygénés : le diméthyl-éther, le 1-hexanol, l'hexanal et trois méthyl-esters à longue chaîne carbonée (C<sub>19</sub>).

#### a) Les hydrocarbures

##### *n*-pentane

Le *n*-pentane constitue le plus simple des hydrocarbures linéaires qui soit liquide à température ambiante. Il constitue donc, pour commencer, une molécule de choix afin de mieux comprendre le comportement général des carburants liquides ainsi que leur mécanisme d'oxydation. D'anciens travaux<sup>79-86</sup> ont étudié le phénomène de flamme froide en réacteur fermé. Les récentes études expérimentales d'oxydation, réalisées dans la zone de basse température, sont répertoriées dans le [tableau 6](#) ci-dessous.

Instrumentation	Conditions expérimentales	Référence
Réacteur à écoulement	T = 648-973 K ; $\phi$ = 0,5-1,5 ; P = 1 atm	Chung et coll. <sup>87</sup>
	T = 600-1100 K ; $\phi$ = 4 ; P = 1 atm	Hori et coll. <sup>88</sup>
Machine à compression rapide	T = 600-950 K ; $\phi$ = 1 ; P = 5,9-8,9 atm	Griffiths et coll. <sup>89</sup>
	T = 600-900 K ; $\phi$ = 1 ; P = 6,7-9,1 atm	Minetti et coll. <sup>90</sup>
	T = 640-900 K ; $\phi$ = 1 ; P = 0,39-0,53 atm	Ribaucour et coll. <sup>91</sup>
Moteur entraîné	$v$ = 500-900 tr/min ; T = 403 K ; P = 0,8 atm	Curran et coll. <sup>92</sup>

Tableau 6. Etudes expérimentales relevées pour la combustion du *n*-pentane à basse température (T < 700 K)

Deux études ont été réalisées en réacteur à écoulement. *Chung et coll.*<sup>87</sup> (1962) ont étudié l'oxydation de mélanges *n*-pentane/air à trois richesses différentes. La plage de températures étudiée permet de mettre en évidence les trois différentes zones de réactivité : une à basse température, une zone de CNT puis celle à haute température. Grâce au couplage avec la GC, un total de 13 produits a pu être dosé. *Hori et coll.*<sup>88</sup> (2002) ont étudié la formation de NO et NO<sub>2</sub> lors de l'oxydation du *n*-butane et du *n*-pentane. La concentration des espèces a pu être suivie par chimiluminescence à l'aide d'une sonde de prélèvement placée dans le réacteur. Un modèle cinétique détaillé a également été développé, faisant intervenir 158 espèces et 897 réactions. Les résultats démontrent que la formation de NO et NO<sub>2</sub> est favorisée lors de l'oxydation du *n*-pentane par rapport à celle du *n*-butane.

Trois études ont été réalisées en machine à compression rapide. *Griffiths et coll.*<sup>89</sup> (1993) ont étudié la chimie d'auto-inflammation des *n*-butane, *n*-pentane, *n*-hexane, *n*-heptane, *i*-butane, *i*-octane et toluène. Ils ont montré que le délai d'auto-inflammation dépend directement de la température de compression des gaz. *Minetti et coll.*<sup>90</sup> (1999) ont étudié la chimie d'auto-inflammation du *n*-pentane et du 1-pentène. Un total de 25 produits formés ont été analysés par GC/MS. Malgré de nombreuses similitudes entre les deux réactifs, cette étude montre que la présence de l'insaturation diminue globalement la réactivité. *Ribaucour et coll.*<sup>91</sup> (2000) ont étudié l'influence de la structure moléculaire des trois isomères du pentane face à l'auto-inflammation. Un mécanisme détaillé a été utilisé en combinant 3

mécanismes provenant de la littérature. Cette étude met en évidence une auto-inflammation en deux stades avec une discussion sur les problèmes pratiques d'allumage.

*Curran et coll.*<sup>92</sup> (1996) ont étudié l'auto-inflammation de différents hydrocarbures (dont le *n*-pentane) dans des conditions de moteur entraîné. Une modélisation a été réalisée afin de comprendre les facteurs cinétiques conduisant au phénomène de cliquetis.

La plupart des travaux récents et réalisés à basse température ont étudié le délai d'auto-inflammation du *n*-pentane. Seulement deux d'entre eux (*Chung et coll.*<sup>87</sup> et *Hori et coll.*<sup>88</sup>) ont étudié la formation de certains produits stables, ce qui témoigne d'un manque de données expérimentales dans cette zone de température.

### *n*-hexane

Le *n*-hexane est également un alcane linéaire saturé. Son étude permettra par comparaison à celle du *n*-pentane, de déterminer l'influence de la longueur de chaîne sur la réactivité. Le [tableau 7](#) présente les études expérimentales d'oxydation menées à basse température, en plus de celles déjà citées dans l'état de l'art du *n*-pentane<sup>89,93</sup>.

Instrumentation	Conditions expérimentales	Référence
Réacteur à écoulement	T = 553-623 K ; $\phi$ = 2,5-5,4 ; P = 1 atm	Bailey et coll. <sup>94</sup>
Réacteur parfaitement agité	T = 550-1000 K ; $\phi$ = 1 ; P = 1,05 atm	Wang et coll. <sup>95</sup>
Réacteur fermé	T = 550-825 K ; P = 1-6 atm	Kane et coll. <sup>96</sup>
	T = 300-550 K ; $\phi$ = 0,6-1,2 ; P = 0,25-1 atm	Boettcher et coll. <sup>97</sup>
Moteur entraîné	v = 600 tr/min ; T = 403 K ; P = 0,8 atm	Curran et coll. <sup>98</sup>
Moteur HCCI	v = 1500 tr/min ; T = 392 K ; P = 1 atm	Shibata et coll. <sup>99</sup>

Tableau 7. Etudes expérimentales relevées pour la combustion du *n*-hexane à basse température (T < 700 K)

*Bailey et coll.*<sup>94</sup> (1951) est un des premiers à avoir étudié la composition des produits formés lors de la flamme froide du *n*-hexane à l'aide d'un réacteur à écoulement. Plus de 18 produits ont pu ainsi être dosés, mettant en avant le mécanisme d'oxydation des hydrocarbures lourds via l'intermédiaire d'espèces telles que les aldéhydes et les radicaux hydroxyles.

*Wang et coll.*<sup>95</sup> (2014) ont étudié l'oxydation des 5 isomères de l'hexane en réacteur parfaitement agité. Cette étude est une collaboration entre l'équipe où j'ai effectué ma thèse et l'équipe NSRL de Hefei (Chine). La différence de réactivité entre les isomères est en accord avec les différences d'indice d'octane observées. Une attention particulière a été portée à la quantification de produits typiques de basse température tels que les éthers cycliques, les cétones, les diones et les céto-hydroperoxydes.

Deux études ont été réalisées en réacteur fermé. *Kane et coll.*<sup>96</sup> (1937) ont étudié l'auto-inflammation spontanée de différents carburants mélangés à l'air (dont le *n*-hexane à 2,7%). Pour les composés en C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, l'auto-inflammation de l'alcool est facilitée par rapport à son homologue hydrocarboné. Pour les composés à plus de 5 atomes de carbones, la tendance inverse est observée. *Boettcher et coll.*<sup>97</sup> (2011) ont étudié la température minimale nécessaire à l'auto-inflammation du carburant dans des conditions standard (Autoignition Standard Test Method - ASTM E659). Une modélisation des résultats a également été réalisée à partir du modèle théorique de Semenov et coll.<sup>100</sup>.

Enfin deux études ont été réalisées dans des conditions moteur. *Curran et coll.*<sup>98</sup> (1995) ont étudié l'auto-inflammation des différents isomères de l'hexane dans un moteur entraîné. L'indice d'octane augmentant avec le nombre de ramifications, ces 5 isomères ont un RON allant de 25 à 104. Cette famille de composés constitue un choix intéressant dans l'étude du phénomène de cliquetis. *Shibata et coll.*<sup>99</sup> (2005) ont étudié l'influence de l'ajout de *n*-hexane à un mélange de 10 hydrocarbures purs, sur le dégagement de chaleur à basse température



(Low-Temperature Heat Release LTHR) dans un moteur de type HCCI. Il est démontré que la LTHR varie en fonction des groupements du carburant : alcanes linéaires > alcanes branchés > aromatiques.

Encore une fois, cet état de l'art témoigne d'un manque de données expérimentales dans la région d'oxydation de basse température, et plus particulièrement en fonction des conditions expérimentales telles que la richesse.

### hexènes

Les alcènes sont présents dans les essences à une teneur de près de 20% (cf. [tableau 2 page 30](#)), et constituent un des principaux types de produits formés lors de l'oxydation des alcanes. Il est important de mieux comprendre leur mécanisme d'oxydation et plus précisément l'influence de la présence et de la position d'une insaturation. Seules trois études expérimentales d'oxydation ont été menées à basse température sur les isomères linéaires de l'hexène (cf. [tableau 8](#)).

Instrumentation	Conditions expérimentales	Référence
Réacteur fermé	T = 536 K ; P(O <sub>2</sub> ) = 0,05-0,14 atm ; P(1-hexène) = 0,03-0,2 atm	Skirrow et coll. <sup>101</sup>
Réacteur à écoulement	T = 613-643 ; φ = 0,61-0,74 ; P = 1 atm	Jones et coll. <sup>102</sup>
Machine à compression rapide	T = 630-850 K ; φ = 1 ; P = 6,7-8,4 atm	Vanhove et coll. <sup>103</sup>

Tableau 8. Etudes expérimentales relevées pour la combustion des isomères linéaires de l'hexène à basse température (T < 700 K)

Skirrow et coll.<sup>101</sup> (1958) ont étudié l'oxydation du 1-hexène en réacteur fermé. Bien qu'aucun produit n'ait été analysé, cette étude met en avant certaines réactions d'oxydation spécifiques des alcènes : addition d'un radical sur la double liaison suivie par une peroxydation et décomposition menant à la formation d'aldéhydes, ou suivie par une réaction de métathèse.

Jones et coll.<sup>102</sup> (1971) ont étudié les différences entre l'oxydation du 1-hexène et du *n*-hexane en phase gazeuse. La présence de l'insaturation conduit à une différence importante au niveau de la nature des produits formés. Tandis que le *n*-hexane réagit préférentiellement par métathèse sur le carbone situé en seconde position, la métathèse du 1-hexène peut avoir lieu tout le long de la chaîne carbonée.

Vanhove et coll.<sup>103</sup> (2005) ont étudié la chimie d'oxydation et d'auto-inflammation des trois isomères linéaires de l'hexène à l'aide d'une machine à compression rapide. Les produits intermédiaires analysés sont constitués principalement : d'hexadiènes, d'éthers cycliques et d'aldéhydes. Une différence de réactivité selon la position de la double liaison a également été observée. L'oxydation du 1-hexène est régie par la chaîne alkényle et possède donc une réactivité plus proche de celle d'un alcane, tandis que l'oxydation du 3-hexène est dominée par les propriétés liées à l'insaturation.

Le mécanisme d'oxydation de basse température des alcènes est bien moins connu que celui des alcanes. Le manque d'études dans ce domaine en est la preuve flagrante.

### *n*-heptane

Le *n*-heptane est un des deux carburants de référence utilisé dans l'échelle des indices d'octane (indice 0) et constitue une molécule modèle possible des *n*-alcanes présents dans le diesel. Ces propriétés en font un composé largement étudié dans le domaine de la combustion. Le [tableau 9](#) regroupe les études d'oxydation menées à basse température, en plus de celles déjà citées<sup>89,93</sup>.

*Burgess et coll.*<sup>104</sup> (1972) ont étudié la formation de flammes froides de *n*-heptane sous différentes conditions opératoires afin d'en tester les limites d'inflammabilité. Les expériences ont été menées à l'aide d'un réacteur fermé.

Instrumentation	Conditions expérimentales	Référence
Réacteur fermé	T = 483-673 K ; $\phi = 1$ ; P = 0,01-0,23 atm	Burgess et coll. <sup>104</sup>
Réacteur à écoulement	T = 513-583 K ; $\phi = 0,5-2$ ; P = 1 atm	Cartlidge et coll. <sup>69</sup>
	T = 560-670 K ; $\phi = 1$ ; P = 2 atm	Cavaliere et coll. <sup>105</sup>
	T = 550-1250 K ; $\phi = 1$ ; P = 12,5 atm	Callahan et coll. <sup>106</sup>
	T = 600-800 K ; $\phi = 0,5$ ; P = 8 atm	Lenhert et coll. <sup>107</sup>
Réacteur parfaitement agité	T = 573-840 K ; $\phi = 1$ ; P = 2-12 atm	Lignola et coll. <sup>108</sup>
	T = 550-1150 K ; $\phi = 0,3-1,5$ ; P = 10 atm	Dagaut et coll. <sup>109</sup>
	T = 550-1150 K ; $\phi = 1$ ; P = 1-40 atm ;	Dagaut et coll. <sup>110</sup>
	T = 550-750 K ; $\phi = 1$ ; P = 2-7 atm	Ciajolo et coll. <sup>111</sup>
Machine à compression rapide	T = 500-1100 K ; $\phi = 1$ ; P = 1,05 atm	Herbinet et coll. <sup>71</sup>
	T = 600-900 K ; $\phi = 1$ ; P = 0,17-0,53 atm	Minetti et coll. <sup>112,113</sup>
	T = 600-900 K ; $\phi = 1$ ; P = 1-20 atm	Callahan et coll. <sup>106</sup>
Tube à onde de choc	T = 640-960 K ; $\phi = 1$ ; P = 10-20 atm	Silke et coll. <sup>114</sup>
	T = 660-1350 K ; $\phi = 0,5-3$ ; P = 3-41,5 atm	Ciezki et coll. <sup>115</sup>
	T = 318-1200 K ; $\phi = 0,2-0,5$ ; P = 1-138 atm	Tanaka et coll. <sup>116</sup>
Moteur entraîné	v = 900 tr/min ; T = 373 K ; P = 1,63 atm	Filipe et coll. <sup>117</sup>
	v = 500-900 tr/min ; T = 359-478 K ; P = 0,6-1,2 atm ;	Leppard et coll. <sup>118</sup>
	v = 600 tr/min ; T = 322-500 K ; P = 1,1 atm	Li et coll. <sup>119</sup>
	v = 900 tr/min ; T = 450-2000 K ; P = 1-1,2 atm	Szybist et coll. <sup>120</sup>
Moteur HCCI	v = 1800 tr/min ; T = 700-2000 K ; $\phi = 0,2-0,4$	Lü et coll. <sup>121</sup>
	v = 1200 tr/min ; T = 300 K ; $\phi = 0,3$	Kim et coll. <sup>122</sup>
	v = 1500 tr/min ; T = 300-400 K ; $\phi = 0,3$	Foucher et coll. <sup>123</sup>

Tableau 9. Etudes expérimentales relevées pour la combustion du *n*-heptane à basse température ( $T < 700$  K)

Quatre études ont été menées en réacteur à écoulement. *Cartlidge et coll.*<sup>69</sup> (1961) ont étudié la formation de peroxydes durant l'oxydation de 5 hydrocarbures : propane, butane, cyclohexane, heptane et triméthylbutane. Cette étude est la première à avoir isolé les dihydroperoxydes. *Cavaliere et coll.*<sup>105</sup> (1993) ont étudié l'oxydation et l'auto-inflammation du *n*-heptane et tétradécane dans des conditions proches des conditions moteur. Différents produits d'oxydation de basse température comme les aldéhydes et les cétones ont été dosés. *Callahan et coll.*<sup>106</sup> (1996) ont étudié un mélange de carburants de référence : *n*-heptane et *iso*-octane. Un réacteur à écoulement a été utilisé afin de déterminer le dégagement de chaleur et la composition des gaz formés, tandis qu'une machine à compression rapide a permis de déterminer les délais d'auto-inflammation. *Lenhert et coll.*<sup>107</sup> (2009) ont étudié l'oxydation du 1-pentène, du toluène, du *n*-heptane et de l'*iso*-octane, seuls puis en mélange. La réactivité et les principaux produits ont été suivis dans chacun des cas. Des différences de comportement ont pu être observées en mélange, notamment au niveau des intermédiaires réactionnels.

Cinq études ont été menées à l'aide d'un réacteur parfaitement agité. *Lignola et coll.*<sup>108</sup> (1989) ont étudié la combustion du *n*-heptane et de l'*iso*-octane. Les 3 différentes zones d'oxydation ont bien été observées : basse température, zone de CNT puis haute température. *Dagaut et coll.*<sup>109,110</sup> (1993-1995) ont étudié l'oxydation du *n*-heptane et de l'*iso*-octane à haute pression. Un total de 45 produits a pu être identifié. L'étude montre un effet important de la pression sur la réactivité et notamment dans la zone de CNT. *Ciajolo et coll.*<sup>111</sup> (1998) ont étudié l'oxydation du *n*-heptane et de l'*iso*-octane dans certaines

conditions opératoires de sorte à avoir des taux de conversion similaires. A basse température, le *n*-heptane forme une grande quantité d'aldéhydes tandis que pour l'*iso*-octane, ce sont les éthers cycliques et alcènes qui sont préférentiellement formés. *Herbinet et coll.*<sup>71</sup> (2012) ont étudié l'oxydation du *n*-heptane en collaboration avec l'équipe NSRL de Hefei (Chine). De nombreux intermédiaires de basse température tels que les éthers cycliques, les cétones, les diones et les céto-hydroperoxydes ont pu être dosés.

Deux études ont été réalisées en machine à compression rapide. *Minetti et coll.*<sup>112,113</sup> (1995) ont étudié les délais d'auto-inflammation lors de l'oxydation du *n*-heptane. Un total de 30 composés a été analysé et l'origine de leurs formations déterminée. *Silke et coll.*<sup>114</sup> (2005) ont comparé la réactivité et les délais d'auto-inflammation du *n*-heptane et de ses 8 isomères ramifiés. Les isomères ramifiés possèdent une plus faible réactivité à basse température, ce qui est en accord avec leur RON plus élevé.

Deux études ont été menées en tube à onde de choc. *Cieski et coll.*<sup>115</sup> (1993) ont étudié la chimie d'auto-inflammation du *n*-heptane et mettent en relation le délai d'auto-inflammation avec la température initiale, la pression et la richesse du milieu. *Tanaka et coll.*<sup>116</sup> (2003) ont étudié l'influence de la structure de divers carburants dont le *n*-heptane, sur les délais d'auto-inflammation et taux de combustion. Ces deux paramètres peuvent être contrôlés en combustion HCCI à l'aide d'un mélange de divers carburants et additifs, dont les réactivités intrinsèques sont différentes.

Enfin, sept études ont été réalisées dans des conditions moteur : les 4 premières avec un moteur entraîné et les suivantes avec un moteur HCCI. *Filipe et coll.*<sup>117</sup> (1992) ont étudié la réactivité générale du *n*-heptane et de l'*iso*-octane. *Leppard et coll.*<sup>118</sup> (1992) ont étudié l'auto-inflammation et le RON de divers mélanges de *n*-heptane / *iso*-octane. L'indice d'octane d'un composé pur découle de la réactivité de ses intermédiaires réactionnels, tandis que celui d'un mélange semble lié à la réactivité des carburants initiaux. *Li et coll.*<sup>119</sup> (1994) ont étudié la chimie d'auto-inflammation du *n*-heptane et de l'*iso*-octane, seul puis en mélange. Un suivi particulier des produits d'oxydation a été effectué afin d'évaluer les interactions croisées des deux carburants en mélange. *Szybist et coll.*<sup>120</sup> (2007) ont étudié l'auto-inflammation de différents carburants : diesel conventionnel, diesel GTL (gaz to liquid), biodiesel et *n*-heptane. Chaque carburant démontre bien la présence de deux chimies d'oxydations différentes, une à basse et l'autre à haute température. *Lü et coll.*<sup>121</sup> (2005) ont étudié la combustion d'un mélange *n*-heptane / *iso*-octane à différents RON. Dans la zone de basse température, l'augmentation du RON implique une augmentation du délai d'auto-inflammation et une diminution du taux maximal de dégagement de chaleur. *Kim et coll.*<sup>122</sup> (2006) ont testé différents prémélanges de carburants : essence, diesel et *n*-heptane, avec un suivi particulier des NO<sub>x</sub> et particules de suie. *Foucher et coll.*<sup>123</sup> (2013) ont étudié l'influence de l'ozone sur la combustion du *n*-heptane. De faibles concentrations d'ozone (<50 ppm) ont un impact important sur la formation de flamme froide.

Comme nous avons pu le voir, de nombreuses publications traitent de l'oxydation à basse température du *n*-heptane. La présente étude s'inscrit dans la suite directe de celle menée par *Herbinet et coll.*<sup>71</sup> en couvrant cette fois-ci un spectre plus large de conditions expérimentales (variation de la richesse).

### *iso*-octane

L'*iso*-octane ou 2,2,4-triméthyl-pentane est le second carburant de référence utilisé dans l'échelle des indices d'octane (indice 100). Les études d'oxydation menées à basse température ont déjà été répertoriées précédemment avec le *n*-heptane<sup>89,106,108,109,111-113,117-119</sup> et ne seront pas répétées ici. L'étude d'un hydrocarbure branché va servir ici de point de comparaison avec nos précédents résultats.

***n*-décane**

Le *n*-décane est parmi un des principaux alcanes linéaires rencontrés dans le gazole et le kérosène et peut également servir de molécule modèle<sup>124,125</sup>. Le **tableau 10** regroupe les études d'oxydation menées à basse température.

Instrumentation	Conditions expérimentales	Référence
Réacteur fermé	T = 450-675 K ; $\phi$ = 0,07-0,2 ; P = 0,13-0,69 atm	Cullis et coll. <sup>126</sup>
Réacteur à écoulement	T = 520-830 K ; $\phi$ = 1 ; P = 8-12,5 atm	Jahangirian et coll. <sup>127</sup>
Réacteur parfaitement agité	T = 550-1200 K ; $\phi$ = 0,3-1,5 ; P = 10 atm	Dagaut et coll. <sup>128,129</sup>
	T = 500-1100 K ; $\phi$ = 1 ; P = 1,05 atm	Biet et coll. <sup>130</sup> Herbinet et coll. <sup>131</sup>
Tube à onde de choc	T = 650-1300 K ; $\phi$ = 0,5-2 ; P = 13-140 atm	Pfahl et coll. <sup>132</sup>
Machine à compression rapide	T = 635-770 K ; $\phi$ = 0,5-2,2 ; P = 6,9-29,6 atm	Kumar et coll. <sup>133</sup>

Tableau 10. Etudes expérimentales relevées pour la combustion du *n*-décane à basse température ( $T < 700$  K)

Cullis et coll.<sup>126</sup> (1982) ont étudié la composition d'une flamme froide de *n*-décane à l'aide d'un réacteur fermé. L'analyse des produits suggère que les radicaux hydroxyles sont les principaux intermédiaires porteurs de la réactivité à basse température.

Jahangirian et coll.<sup>127</sup> (2011) ont étudié l'oxydation du *n*-décane à l'aide d'un réacteur à écoulement. Les trois différentes zones d'oxydation ont bien été observées et différents modèles de la littérature ont été testés afin de reproduire les résultats.

Trois études ont été menées en réacteur parfaitement agité. Dagaut et coll.<sup>128,129</sup> (1994,1995) ont concerné l'oxydation du *n*-décane et du kérosène TR0 (retrouvé dans le JET-A1, carburant utilisé pour les avions) et montrent qu'à haute pression les deux carburants ont des réactivités semblables. Les travaux de Biet et coll.<sup>130</sup> (2008) et Herbinet et coll.<sup>131</sup> (2013) ont porté l'oxydation du *n*-décane seul et en mélange avec du *n*-hexadécane ou en mélange avec du benzène et du toluène. Un modèle cinétique détaillé a été développé impliquant 663 espèces et 4 201 réactions.

Pfahl et coll.<sup>132</sup> (1996) ont étudié l'auto-inflammation du diméthyl-éther, du *n*-décane et du méthyl-naphtalène en tube à onde de choc. Le phénomène de CNT est observé dans le cas du DME et du *n*-décane.

Kumar et coll.<sup>133</sup> (2009) ont étudié l'auto-inflammation du *n*-décane à différentes richesses, à l'aide d'une machine à compression rapide. Deux modèles de la littérature ont été testés.

Au final, relativement peu d'études portent sur les intermédiaires formés lors de l'oxydation du *n*-décane à basse température. La présente étude s'inscrit à la suite de celles menées par Biet et coll.<sup>130</sup> et Herbinet et coll.<sup>131</sup> et permettra également de tester les limites d'analyse de nos nouvelles techniques de spectroscopie et spectrométrie.

**b) Les biocarburants*****diméthyl-éther (DME)***

Le DME peut être utilisé comme additif de carburant diesel, il possède un indice de cétane élevé (55-60), une faible toxicité et son utilisation permet de diminuer la formation de NO<sub>x</sub> et particules de suies<sup>37</sup>. Correspondant également au plus simple éther linéaire possible, il constitue donc une molécule de choix. Le **tableau 11** regroupe les études d'oxydation menées à basse température, qui n'ont pas déjà été citées précédemment<sup>132</sup>.

Huit études ont été menées en réacteur à écoulement. Alzueta et coll.<sup>134</sup> (1999) ont étudié l'oxydation du DME seul et en mélange avec du NO. Dans leurs conditions expérimentales,

aucune oxydation à basse température n'a été observée. *Curran et coll.*<sup>135</sup> (2000) ont étudié l'oxydation du DME pour différentes conditions opératoires afin de tester et améliorer leur mécanisme précédemment développé<sup>136</sup>. *Guo et coll.*<sup>65</sup> (2012) ont étudié la formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lors de l'oxydation du DME. Cet intermédiaire réactionnel est formé en grande quantité dans la zone de basse température. *Brumfield et coll.*<sup>137</sup> (2013) sont les premiers à avoir mesuré la formation du radical HOO• lors de l'oxydation du DME à l'aide de la spectroscopie de rotation de Faraday. *Herrmann et coll.*<sup>138,139</sup> (2013, 2014) ont étudié l'oxydation du DME sur une gamme étendue de conditions expérimentales. Le mécanisme de Curran<sup>135</sup> a été amélioré afin de mieux prendre en compte ces nouveaux résultats. *Kurimoto et coll.*<sup>140</sup> (2014) ont étudié la formation de HO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lors de l'oxydation du DME. Les modèles de la littérature ont été testés et apparaissent significativement différents des résultats obtenus, en particulier dans la zone de basse température. *Wang et coll.*<sup>141</sup> (2014) ont étudié l'oxydation du DME avec une analyse par spectrométrie de masse avec une source d'ionisation de type synchrotron (SVUV-PIMS). Les résultats obtenus confirment la défaillance des modèles qui sur-estiment la réactivité du DME dans la zone de basse température.

Instrumentation	Conditions expérimentales	Référence
Réacteur à écoulement	T = 600-1500 K ; $\phi$ = 0,5-78 ; P = 1 atm	Alzqueta et coll. <sup>134</sup>
	T = 550-855 K ; $\phi$ = 0,7-4,2 ; P = 12-18 atm	Curran et coll. <sup>135</sup>
	T = 490-750 K ; $\phi$ = 0,6 ; P = 1 atm	Guo et coll. <sup>65</sup>
	T = 398-673 K ; $\phi$ = 0,3 ; P = 1 atm	Brumfield et coll. <sup>137</sup>
	T = 400-1200 K ; $\phi$ = 0,8-1,2 ; P = 1 atm	Herrmann et coll. <sup>138,139</sup>
	T = 400-1150 K ; $\phi$ = 0,2-1,1 ; P = 1 atm	Kurimoto et coll. <sup>140</sup>
	T = 400-1160 K ; $\phi$ = 1 ; P = 1 atm	Wang et coll. <sup>141(p)</sup>
Réacteur parfaitement agité	T = 550-1100 K ; $\phi$ = 0,2-1 ; P = 10 atm	Dagaut et coll. <sup>142</sup>
	T = 540 K ; $\phi$ = 0,35 ; P = 9,6 atm	Moshhammer et coll. <sup>66</sup>
Machine à compression rapide et tube à onde de choc	T = 615-735 K ; $\phi$ = 0,43-1,5 ; P = 9,9-19,7 atm	Mittal et coll. <sup>143</sup>
	T = 600-1600 K ; ; $\phi$ = 0,3-2 ; P = 7-41 atm	Burke et coll. <sup>144</sup>

Tableau 11. Etudes expérimentales relevées pour la combustion du diméthyl-éther à basse température (T < 700 K)

Deux études ont été réalisées en réacteur parfaitement agité. *Dagaut et coll.*<sup>142</sup> (1998) ont étudié l'oxydation du DME. Un total de 10 espèces a été analysé et un modèle cinétique détaillé contenant 55 espèces et 331 réactions a été développé. *Moshhammer et coll.*<sup>66</sup> (2015) ont étudié la formation d'intermédiaires lors de l'oxydation à basse température du DME. A l'aide du synchrotron couplé à la spectrométrie de masse, ils ont été capables d'analyser des espèces telles que l'hydroperoxymethyl-formate (ou céto-hydroperoxyde).

Deux articles portent sur l'auto-inflammation du DME. *Mittal et coll.*<sup>143</sup> (2008) ont étudié l'auto-inflammation du DME à l'aide d'une machine à compression rapide. Les trois différentes zones de température ont bien été observées. *Burke et coll.*<sup>144</sup> (2014) ont étudié les délais d'auto-inflammation du méthane, du DME et de leur mélange, à l'aide de trois tubes à onde de choc et d'une machine à compression rapide. Un modèle cinétique détaillé a été développé afin de tenir compte de l'effet de la pression.

Le DME est un biocarburant prometteur et bien que de nombreuses études aient porté sur son oxydation, de fortes lacunes persistent sur la modélisation de sa réactivité à basse température.

### 1-hexanol

L'éthanol est le biocarburant le plus répandu. Bien qu'il permette de réduire la pollution, il présente les inconvénients suivants : une faible densité énergétique, une hygroscopie élevée et une forte volatilité. De manière générale, tous les alcools légers présentent des problèmes

de stockage, tandis que les alcools plus lourds sont davantage miscibles avec les hydrocarbures rencontrés dans le pétrole (dû à leur longue chaîne carbonée)<sup>145,146</sup>. Le 1-hexanol est un bio-alcool lourd particulièrement prometteur, pouvant être utilisé comme substitut ou additif de carburant diesel<sup>147</sup>. Le [tableau 12](#) regroupe les études d'oxydation menées à basse température.

Instrumentation	Conditions expérimentales	Référence
Réacteur parfaitement agité	T = 560-1220 K ; $\phi$ = 0,5-3,5 ; P = 10 atm	Togbé et coll. <sup>148</sup>
	T = 560-1030 K ; $\phi$ = 0,5-2 ; P = 10 atm	Mzé-Ahmed et coll. <sup>149</sup>
MCR et tube à onde de choc	T = 640-1200 K ; $\phi$ = 1 ; P = 8,9-29,6 atm	Heufer et coll. <sup>150</sup>
Moteur diesel	v = 1500 tr/min ; diesel+10% hexanol ; P = 213 atm	Sathiyagnanam et coll. <sup>151</sup>
	v = 1500 tr/min ; diesel+10-50% hexanol ; P = 213 atm	Sundar et coll. <sup>152</sup>

Tableau 12. Etudes expérimentales relevées pour la combustion du 1-hexanol à basse température ( $T < 700$  K)

Deux études ont été réalisées en réacteur parfaitement agité. *Togbé et coll.*<sup>148</sup> (2010) ont étudié l'oxydation du 1-hexanol en réacteur agité et ses vitesses de flamme en bombe sphérique. Les résultats expérimentaux ont été modélisés à partir d'un nouveau mécanisme cinétique détaillé comprenant 600 espèces et 2 977 réactions. *Mzé-Ahmed et coll.*<sup>149</sup> (2012) ont étudié l'oxydation d'un carburant reformulé : jet-A1/hexanol en proportion 90/10 (v/v). Un mécanisme cinétique détaillé a été développé, contenant 7 011 espèces et 2 176 réactions.

*Heufer et coll.*<sup>150</sup> (2013) ont étudié l'auto-inflammation du *n*-pentanol et *n*-hexanol à l'aide d'un tube à onde de choc et d'une machine à compression rapide. Comparé aux alcanes, la présence du groupement -OH de l'alcool a tendance à diminuer la réactivité à basse température et à l'augmenter à haute température.

Enfin deux études ont été réalisées en moteur diesel. *Sathiyagnanam et coll.*<sup>151</sup> (2010) ont étudié l'influence de l'ajout d'hexanol à une teneur de 10% dans un mélange éthanol/diesel. En présence d'hexanol, l'éthanol peut être incorporé à une teneur de 45% en volume dans le mélange sans avoir de problème de séparation de phase. Les émissions de suies et NO<sub>x</sub> diminuent avec la teneur en oxygène présent dans le carburant. L'ajout d'éthanol-hexanol a également pour effet d'augmenter le taux de dégagement de chaleur et de façon générale la performance du moteur diesel. *Sundar et coll.*<sup>152</sup> (2011) ont également étudié l'influence de l'ajout d'hexanol dans du carburant diesel et en ont tiré les mêmes conclusions : une augmentation de la performance du moteur, et une diminution des émissions de suies et des NO<sub>x</sub>.

L'intérêt pour le 1-hexanol est très récent en combustion et il est nécessaire de compléter le jeu de données expérimentales afin d'améliorer et valider les modèles cinétiques à venir.

### hexanal

Les aldéhydes sont des intermédiaires souvent rencontrés lors de l'oxydation des carburants, et en particulier lors de l'oxydation des alcools, et sont pourtant très peu étudiés en combustion. Puisqu'à notre connaissance aucune étude n'a encore été menée sur l'hexanal ou pentanal dans les conditions qui nous intéressent, le [tableau 13](#) présente la seule étude menée sur l'oxydation du butanal à basse température.

Instrumentation	Conditions expérimentales	Référence
Réacteur parfaitement agité	T = 500-1200 K ; $\phi$ = 0,3-2 ; P = 10 atm	Veloo et coll. <sup>153</sup>

Tableau 13. Etude expérimentale relevée pour la combustion du butanal à basse température ( $T < 700$  K)

Veloo et coll.<sup>153</sup> (2013) ont étudié l'oxydation du *n*- et *iso*-butanal à l'aide d'un réacteur parfaitement agité. Un modèle cinétique détaillé a été développé contenant 244 espèces et 1 198 réactions. Un écart entre le modèle et les résultats expérimentaux pour le *n*-butanal est observé dans la zone du CNT et plus particulièrement en conditions riches.

Il existe un manque cruel de données expérimentales sur l'oxydation à basse température des aldéhydes lourds, tant sur leur réactivité que sur les espèces formées.

### méthyl-esters lourds (C > 10)

Le biodiesel est un mélange d'esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV). Sa composition dépend de la plante dont il est issu<sup>154</sup> (cf. [tableau 14](#)). Dans la présente étude, nous nous intéresserons au méthyl-stéarate, -oléate et -linoléate : trois EMHV avec 19 atomes de carbone et respectivement 0, 1 et 2 insaturations. Le [tableau 15](#) regroupe les études d'oxydation sur les EMHV menées à basse température.

EMHV	Structure	Indice de cétane	Composition de masse moyenne d'une huile de :		
			colza	soja	palme
Méthyl-palmitate C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>		82	4 %	12 %	43 %
Méthyl-stéarate C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>		101	2 %	4 %	4 %
Méthyl-oléate C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>		59	62 %	23 %	41 %
Méthyl-linoléate C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>		38	22 %	54 %	10 %
Méthyl-linolénate C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>		23	10 %	6 %	0 %

Tableau 14. Liste et propriétés des esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV)

Instrumentation	Conditions expérimentales	Référence
Réacteur parfaitement agité	T = 500-1100 K ; φ = 1 ; P = 1 atm	Hakka et coll. <sup>155</sup>
	T = 500-1100 K ; φ = 1 ; P = 1 atm	Bax et coll. <sup>156</sup>

Tableau 15. Etudes expérimentales relevées pour la combustion des esters méthyliques lourds (C > 10) à basse température (T < 700 K)

Deux études ont été menées en réacteur parfaitement agité. Hakka et coll.<sup>155</sup> ont étudié l'oxydation du méthyl-palmitate et de l'hexadécane mélangé à du *n*-décane. Les intermédiaires formés à basse température ont été identifiés et l'influence de la présence du groupement ester mise en avant. Bien que la réactivité semble similaire entre les deux réactifs, certains produits spécifiques ont pu être observés (présence d'esters insaturés lors de l'oxydation du méthyl-palmitate). Bax et coll.<sup>156</sup> ont étudié l'oxydation du méthyl-oléate mélangé à du *n*-décane. En raison de la présence d'une insaturation dans le méthyl-oléate, certains produits spécifiques ont été observés (diènes et esters à deux insaturations).

Les études mentionnées montrent un manque de données expérimentales. Cette étude s'inscrit à la suite de celles citées<sup>155,156</sup>, mais en diluant cette fois-ci les EMHV dans le benzène qui est très peu réactif à basse température et n'interférera quasiment pas sur la réactivité des méthyl-esters dans cette plage de températures contrairement au *n*-décane<sup>131</sup>.

### *Conclusion*

Parmi les travaux de combustion réalisés, relativement peu d'entre eux portent sur l'oxydation de basse température avec un suivi particulier des espèces et intermédiaires réactionnels formés. Bien que certaines données existent pour les hydrocarbures linéaires, elles sont quasiment inexistantes dans le cas des alcènes ou des composés oxygénés. Cette thèse va permettre de compléter la base de données expérimentales sur l'oxydation à basse température. L'utilisation de techniques analytiques modernes va permettre une analyse plus particulière des agents de branchements dégénérés et notamment des hydroperoxydes (R-OOH). Ces derniers constituent des espèces déterminantes dans la chimie d'oxydation de basse température des composés organiques.

Le chapitre suivant a pour but de décrire le dispositif expérimental mis en place pour l'acquisition de telles données. Le reste du manuscrit traitera essentiellement de l'exploitation de ces données expérimentales et des résultats apportés par ces nouvelles données.



## CHAPITRE II : DISPOSITIF EXPERIMENTAL

---



Ce chapitre a pour but de présenter le dispositif utilisé dans l'acquisition de données expérimentales pour l'oxydation de carburants. Une première partie présentera le pilote avec l'utilisation du réacteur parfaitement agité, ainsi que la stratégie d'analyse des composés formés. Une seconde partie abordera plus en détail les trois techniques analytiques utilisées dans le cadre de la thèse, à savoir : la chromatographie en phase gazeuse, la spectroscopie de type CRDS et la spectrométrie de masse à photoionisation.

### 1) Pilote pour l'étude de réactions en phase gazeuse

Pour l'étude des réactions en phase gazeuse de composés organiques, le pilote expérimental utilisé peut se décomposer en quatre zones (cf. figure 16) :

- une *première zone* d'alimentation du carburant liquide,
- une *seconde zone* de mélange et d'évaporation de l'aérosol carburant-gaz diluant et du dioxygène,
- une *troisième zone* de préchauffage et d'oxydation au sein du réacteur auto-agité par jets-gazeux,
- une *quatrième zone* de prélèvement des produits et de régulation de la pression.

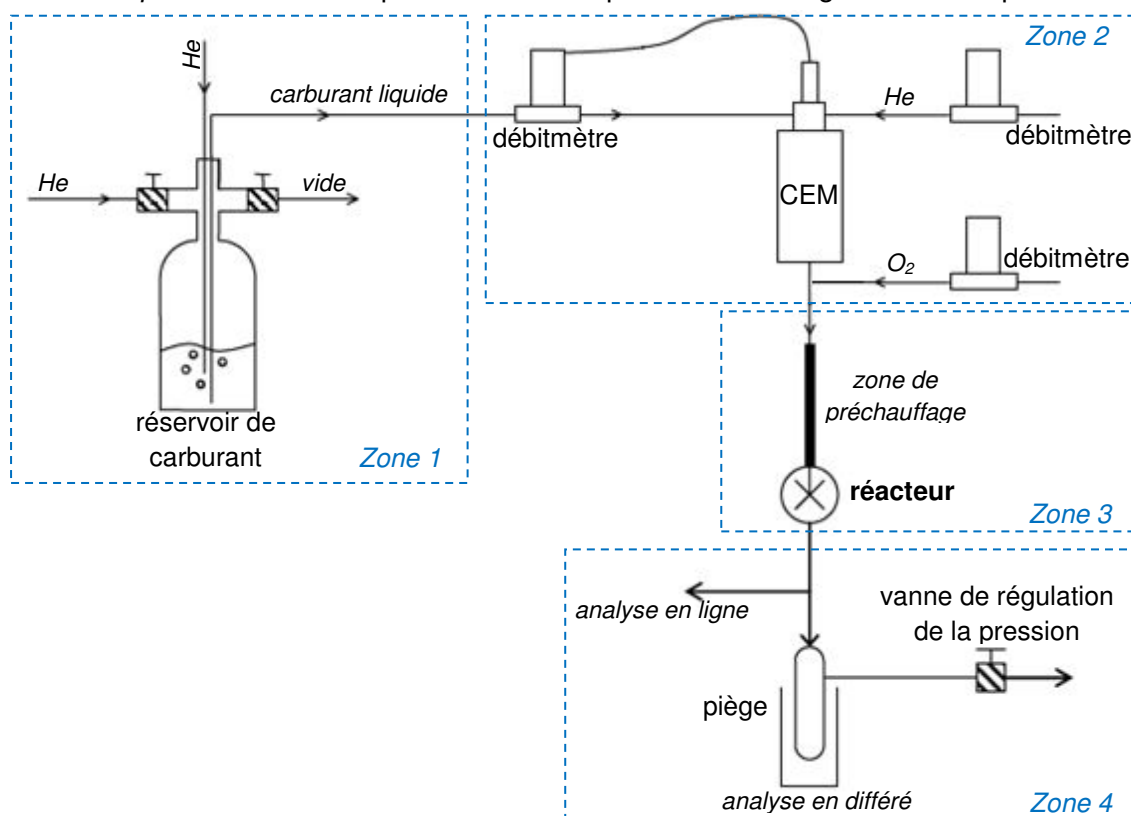


Figure 16. Dispositif expérimental pour les études d'oxydation en réacteur parfaitement agité (CEM pour Chambre d'Evaporation et de Mélange)

L'hélium (He) est utilisé comme diluant et gaz vecteur tout le long du dispositif expérimental : d'une part il est inerte et d'autre part c'est également le gaz éluant utilisé pour l'analyse en chromatographie en phase gazeuse. Il a l'avantage d'offrir une bonne résolution chromatographique sans pour autant être explosif comme  $H_2$ .

Le temps de passage des gaz au sein du réacteur a été fixé à 2 s pour l'ensemble des expériences réalisées durant cette thèse. Par définition, cette valeur est représentée comme étant la division du volume du réacteur ( $85 \text{ cm}^3$ ) par le débit volumique ( $4,25 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ ).

### a) Alimentation du réacteur

Les carburant, comburant et gaz vecteur doivent être stockés, régulés et véhiculés sous forme gazeuse jusqu'au réacteur où a lieu la combustion. La précision et la rigueur de leurs régulations sont déterminantes pour la justesse des résultats.

#### Réservoir de carburant

Lorsque le réactif est liquide, il est stocké dans un réservoir en acier d'une capacité d'environ 1 L. Dans le cas de carburant gazeux à pression atmosphérique (comme le diméthyl-éther), le réservoir est remplacé par une bouteille de gaz directement connecté à un débitmètre massique gazeux. Le réservoir est surmonté d'un couvercle constitué d'un ensemble de vannes et de tubes permettant à la fois :

- *le dégazage de l'hydrocarbure* : on balaye le réactif avec de l'hélium via un tube plongeant dans le liquide afin de se débarrasser de l'oxygène dissout,
- *la pressurisation du réservoir* : réalisé encore une fois avec de l'hélium, on pressurise le réservoir à une pression comprise entre 1 et 2 bars, permettant l'alimentation du débitmètre massique liquide.

#### Régulateurs de débit massique (RDM) des liquides et des gaz

Le régulateur de débit des liquides est relié au réservoir de carburant (à une pression entre 1 et 2 bars) et permet de contrôler le débit de carburant liquide vers la Chambre d'Evaporation et de Mélange (CEM). Ce RDM-liquide de type Coriolis "mini CORI-FLOW" de Bronkhorst®, permet de réguler des débits sur une gamme de 0 à 20 g/h. Conçu pour une régulation massique très précise débits des liquides, il permet de travailler indépendamment de la nature du fluide mesuré (masse volumique et conductivité thermique), des variations de pression ou de température<sup>157</sup>. Les RDM Coriolis utilisent comme capteur un tube en U sans obstacle. Un dispositif met le tube de mesure en vibration à une fréquence donnée. Lorsque le fluide circule dans le tube vibrant, celui-ci lui communique sa quantité de mouvement vertical (effet Coriolis) et le degré de torsion observé est directement proportionnel au débit massique (cf. figure 17.a).

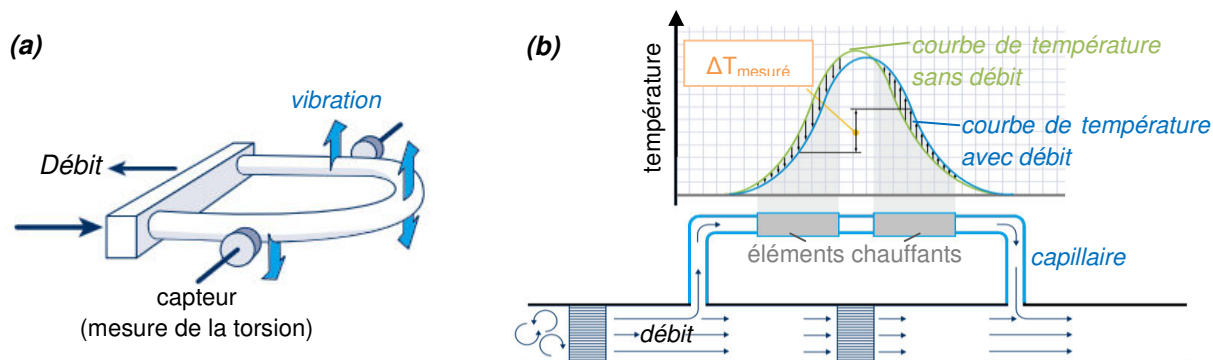


Figure 17. Fonctionnement d'un régulateur de débit de type (a) Coriolis et (b) thermique<sup>157</sup>

Que ce soit pour le diluant (He) ou le comburant (O<sub>2</sub>), le débit est régulé à l'aide d'un RDM-gaz de type thermique "EI-Flow" de Bronkhorst®. Ces RDM offrent l'avantage d'une grande précision, répétabilité et rapidité de réponse, ceci indépendamment des variations de pression ou de température<sup>157</sup>. Les RDM thermiques utilisent comme capteur un tube capillaire en acier pourvu de capteurs de température et d'éléments chauffants. Une partie du flux gazeux traverse le capteur où il est chauffé. Il en résulte un écart de mesures de température, directement proportionnel au débit massique (cf. figure 17.b).

### Chambre de mélange et d'évaporation (CEM)

Cet élément est constitué de deux étages. Dans un premier temps, le carburant pénètre dans la chambre de mélange où il est nébulisé par le jet turbulent du gaz diluant (He) qu'il rencontre tangentiellement. L'aérosol obtenu est ensuite évaporé lors de son passage dans un échangeur de chaleur. Afin d'assurer l'évaporation de la totalité du spray, l'échangeur de chaleur est maintenu à une température systématiquement supérieure à la température d'ébullition du carburant liquide.

### b) Réacteur parfaitement agité

La conception bien particulière du réacteur auto-agité par jets gazeux en fait un réacteur idéal. L'oxydation qui s'y déroule dépend de trois facteurs qui doivent parfaitement être contrôlés : la température, la pression et le temps de passage des gaz au sein du réacteur.

#### Conception

Le réacteur utilisé est un réacteur auto-agité par jets gazeux. Il a été conçu par Matras et Villermaux<sup>158</sup> et depuis, a été utilisé lors de nombreuses études cinétiques au sein du laboratoire<sup>155,159-162</sup>. Le réacteur en quartz est de forme sphérique et a une capacité d'environ 85 cm<sup>3</sup> (cf. figure 18). Les gaz sont introduits au centre de la zone réactionnelle via un injecteur en forme de croix constitué de quatre tuyères. Les jets turbulents provenant du faible diamètre des tuyères (0,3 mm), assurent une bonne agitation du mélange réactionnel. Ce réacteur est considéré comme idéal car sa géométrie a été conçue pour que la température et les concentrations soient homogènes en tout point du réacteur<sup>163</sup>.

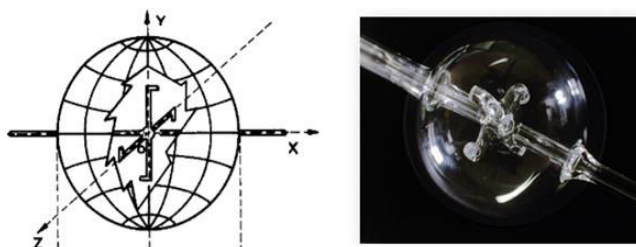


Figure 18. Réacteur auto-agité par jets gazeux utilisé au laboratoire à Nancy<sup>158</sup>

#### Contrôle de la température et de la pression

La température ayant une influence très importante sur la cinétique des réactions de combustion, le réacteur doit rester isotherme. Pour cela, le milieu réactionnel est fortement dilué et les gaz sont chauffés progressivement de sorte que le mélange réactionnel soit à la température de réaction avant de pénétrer dans le réacteur<sup>164,165</sup>. Le système de chauffage se constitue en trois parties (cf. figure 19) :

- une première zone de chauffage annulaire à une température de 100 K en dessous de la température de réaction,
- une seconde zone de chauffage annulaire à la température de réaction,
- le chauffage du réacteur à la température de réaction.

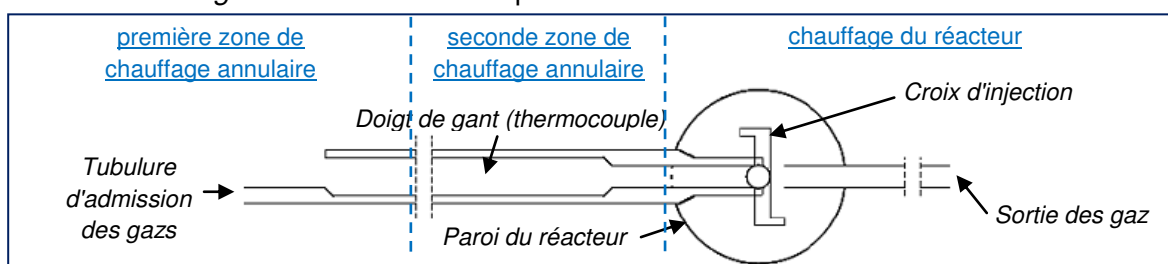


Figure 19. Système de chauffage du réacteur<sup>166</sup>

La zone de préchauffage est constituée de deux tubes concentriques en quartz et espacés d'environ 0,5 mm. Le temps de passage des gaz dans cette zone est très court par rapport au temps de passage dans le réacteur : si bien que les réactions qui ont lieu dans la zone de préchauffage deviennent négligeables<sup>167</sup>. L'apport de chaleur s'effectue par l'intermédiaire de résistances Thermocoax directement enroulées autour des trois zones de chauffage. L'ensemble est calorifugé avec de la laine de quartz et de l'aluminium. La température est contrôlée à l'aide de trois thermocouples placés entre le réacteur et les résistances, plus un thermocouple supplémentaire glissé au centre de la zone annulaire (doigt de gant) jusqu'au centre du réacteur. Les expériences sont réalisées à une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique (800 Torr). Cette dernière est régulée via une vanne placée juste avant l'évacuation des gaz, et est mesurée à l'aide un capteur de pression placé en sortie du réacteur. Cette légère surpression permet un bon balayage des gaz dans le système.

### c) Analyse des produits

Cette sous-partie abordera la stratégie utilisée dans l'analyse des composés formés. Les différents moyens analytiques utilisés seront présentés. Pour chaque technique le système de couplage avec le réacteur sera détaillé, avant d'aborder en dernière partie une technique de vérification des résultats par l'élaboration du bilan carbone.

#### Moyens analytiques

L'oxydation du carburant conduit à la formation d'une large gamme de produits, allant de faibles masses jusqu'à des masses plus élevées que celle du réactif. Selon la nature du carburant étudié, il est donc possible d'observer un nombre d'espèces différents (hydrocarbures, éthers cycliques, aldéhydes...). Afin d'analyser le plus grand nombre de composés, différents moyens analytiques sont mis en place et peuvent être séparés en trois grandes parties (cf. [tableau 16](#)). L'ensemble des méthodes présentées sont complémentaires. Chacune d'elles possèdent différents avantages et inconvénients, et sont plus ou moins adaptées à l'analyse de différents types de composés. Dans le cas où certaines espèces seraient amenées à être dosées plusieurs fois via différentes techniques, la comparaison des résultats permet de vérifier la cohérence des analyses.

Techniques analytiques	Composés analysés	Incertitude expérimentale
Chromatographie en phase gazeuse (Nancy)	CO, CO <sub>2</sub>	5 %
	Hydrocarbures (C ≥ 1)	5-10 %
	Espèces oxygénées (C ≥ 1)	10-20 %
Spectroscopie d'absorption <i>cw</i> -CRDS (Nancy)	H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> O	10-15 %
	hydrocarbures légers insaturés : C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	
Spectrométrie de masse : SPI-TOF (Nancy) SVUV-TOF (Chine)	Molécules et radicaux dont l'énergie d'ionisation est connue et distincte : Acides, alcools, hydroperoxydes...	20 % pour des $\sigma$ connues Facteur 2 quand $\sigma$ estimée

*Tableau 16. Présentation des différents moyens analytiques utilisés  
 $\sigma$  représente la section efficace d'une molécule*

La *chromatographie en phase gazeuse* est une méthode séparative permettant l'analyse d'une large gamme de composés. Ces derniers vont être élués en fonction de leur température d'ébullition : les plus légers sortiront plus rapidement que les lourds. Une sélectivité supplémentaire est apportée selon le type de colonne utilisé. La GC peut être couplée à différents détecteurs, de type spectrométrie de masse pour l'identification ou ionisation de flamme pour la quantification. Elle possède cependant certaines limites :

- la *détection de molécules thermolabiles* ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , radicaux...). Ces dernières vont se décomposer au contact de l'injecteur chauffé à  $250^\circ\text{C}$ ,
- le *dosage des composés oxygénés* ( $\text{CH}_2\text{O}$ ). Ces derniers possèdent un facteur de diffusion plus important et sont caractérisés par des pics "étendus", diminuant ainsi la limite de détection, la sensibilité et augmentant l'incertitude expérimentale.

La *spectroscopie d'absorption* mesure l'absorption d'un rayon lumineux traversant un échantillon. C'est une méthode spécifique : en choisissant une longueur d'onde particulière, seules certaines liaisons caractéristiques seront identifiées, permettant ainsi de remonter à la molécule. En réalisant l'analyse sur une gamme de longueurs d'onde prédéfinie, nous pouvons ainsi cibler un type de molécules. Dans le cas présent nous nous plaçons dans le proche infrarouge, ce qui nous permet d'analyser des composés comme :  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{CH}_2\text{O}$  qui constituent des intermédiaires réactionnels importants en combustion et difficilement quantifiables avec précision par chromatographie en phase gazeuse.

La *spectrométrie de masse* utilise traditionnellement une méthode d'ionisation de type "Impact Electronique" (IE) à une énergie de 70 eV. Une telle quantité d'énergie permet d'ioniser quasiment la totalité des molécules et induit une fragmentation importante. Couplée à la chromatographie pour la séparation des espèces, la spectrométrie de masse à impact électronique permet pour chaque composé d'avoir un spectre de fragmentation caractéristique de la molécule et donne accès à son identification. Contrairement à sa consœur l'IE, la photoionisation est une méthode d'ionisation beaucoup plus douce qui permet de limiter l'effet de fragmentation. Les espèces sont séparées en fonction de leur masse exacte. Nous distinguerons ici deux sources de photoionisation :

- un *laser* de type Nd-YAG permettant de travailler à énergie d'ionisation fixe de 10,6 eV ; traditionnellement noté "SPI" pour Single-Photo-Ionisation,
- un *synchrotron* (instrument électromagnétique pulsé permettant l'accélération à haute énergie de particules élémentaires) permettant de faire varier l'énergie d'ionisation (dans notre cas de 9,5 à 16,6 eV) : traditionnellement noté "SVUV" pour Synchrotron Vacuum Ultra-Violet.

### Couplage

Le couplage correspond à la jonction entre le réacteur parfaitement agité où a lieu la combustion, et la technique d'analyse. Ce couplage doit permettre de transférer les composés tout en limitant les pertes et interférences, et doit s'adapter en fonction de la technique analytique utilisée.

- Couplage avec la chromatographie en phase gazeuse

Dans la majorité des cas les produits d'oxydation sont directement analysés en ligne. Lorsque des problèmes de reproductibilité des résultats surviennent (condensation ou adsorption des composés aux parois), un piégeage en sortie du réacteur et une analyse en différé sont effectués (cf. [figure 16](#)). L'analyse en ligne est réalisée à partir d'une ligne chauffée qui connecte directement la sortie du réacteur aux différents chromatographes. La légère surpression dans le système (800 Torr) permet d'assurer une bonne véhiculation des composés jusqu'aux analyseurs. La ligne chauffée est constituée d'un tube de cuivre inerte sur lequel sont enroulés des résistances chauffantes de type Thermocoax, permettant d'atteindre une consigne de plus de  $200^\circ\text{C}$ . L'ensemble est calorifugé et la température est régulée à l'aide de plusieurs jeux de thermocouples. L'analyse en différé est réalisée à l'aide d'un piège en pyrex plongé dans de l'azote liquide et directement connecté à la sortie du réacteur. Les espèces lourdes (à plus de 5 atomes de carbone) sont alors condensées tandis que les espèces plus volatiles auront tendance à s'échapper et ne seront que partiellement piégées. Au niveau de la procédure, les composés sont accumulés durant un

temps défini (typiquement entre 5 et 15 min). Le piège est ensuite déconnecté et on y ajoute 5 mL de solvant (acétone ou éthanol) ainsi qu'une quantité connue d'étalon interne. Une fois le piège de retour à température ambiante, le contenu est versé dans un flacon avant d'être analysé par chromatographie.

– Couplage avec la spectroscopie d'absorption de type cw-CRDS

Le couplage du réacteur avec la cellule d'analyse en CRDS a été réalisé grâce à une sonde sonore <sup>168</sup> (cf. figure 20). Cette sonde est fabriquée par un souffleur de verre et correspond à un tube de 6 mm de diamètre externe et 23 cm de longueur. L'extrémité du tube, située à l'intérieur du réacteur, a la particularité d'avoir été rétrécie afin d'obtenir un orifice de faible diamètre (environ 50 µm) et de pouvoir maintenir la différence de pression entre le réacteur (800 Torr) et la cellule (10 Torr). Cette chute de pression très rapide a pour effet de "geler la réaction" (chute de la température due à la détente du gaz) et de permettre l'analyse des composés absorbant dans notre gamme de nombres d'onde. La sonde utilisée, bien que pratique dans notre cas, ne constitue pas un couplage idéal car elle a également pour effet de créer une onde de choc le long du tube qui va réchauffer les produits d'oxydation. L'optimisation du couplage sera un point essentiel à développer dans les futures études.

Le débit passant à travers cette sonde a été mesuré à l'aide d'un débitmètre et estimé à 90 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, conduisant à un temps de séjour dans la cellule (*t*) de 11,5 s :

$$t = \frac{\text{volume cellule}}{\text{débit cellule}} / \text{nbre}_{\text{sortie gaz}} = \frac{\pi \cdot r^2 \cdot L}{D_{\text{sonde}}} / 2 = \frac{\pi \cdot 0,4^2 \cdot 70}{90/60} / 2 = 11,5 \text{ s}$$

$\left\{ \begin{array}{l} r \text{ le rayon de la cellule} \\ L \text{ la longueur de la cellule} \\ D_{\text{sonde}} \text{ le débit dans la cellule} \end{array} \right.$

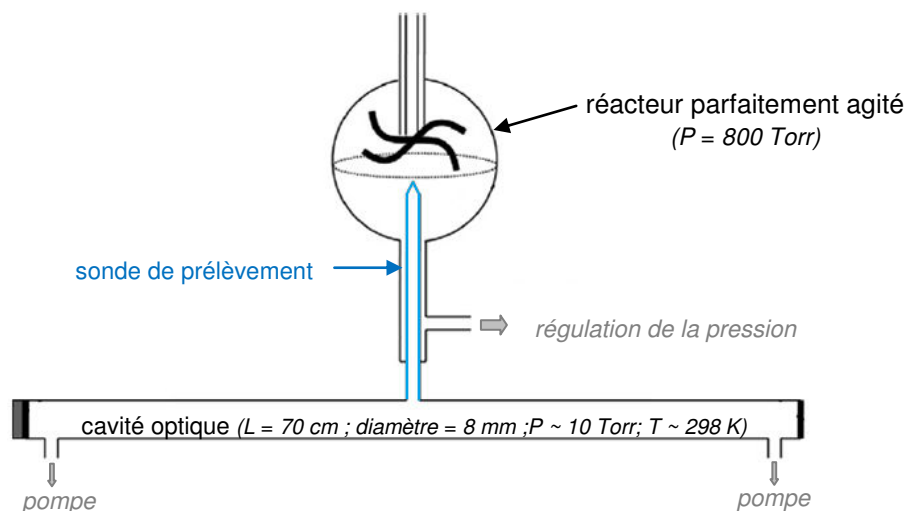


Figure 20. Couplage réalisé à Nancy entre le réacteur parfaitement agité et la cellule d'analyse en cw-CRDS <sup>168</sup>

– Couplage avec la spectrométrie de masse à photoionisation de type SPI

Les produits sont échantillonnés à l'aide d'un capillaire en quartz de 5 m de long et 200 µm de diamètre interne, directement relié à l'intérieur du réacteur. Le débit de passage est de 4,3 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>. L'ensemble de la ligne d'échantillonnage est chauffé à une température évaluée en fonction du carburant (usuellement entre 70 et 80°C). Cette température est prudemment choisie afin d'éviter tout problème de condensation tout en préservant les composés de type hydroperoxyde (qui sont fragiles dus à leur faible liaison O–O). En sortie de la ligne chauffée, les composés sont directement injectés dans la zone d'ionisation du SPI-TOF. La figure 21.a ci-dessous montre un schéma du système d'échantillonnage <sup>169</sup>.



- Couplage avec la spectrométrie de masse à photoionisation de type SVUV

Le couplage a été réalisé à partir d'un cône de nébulisation en quartz<sup>72</sup>, d'une hauteur de 50 mm et un angle ouvert de 60°, directement soudé au réacteur (cf. figure 21.b). La pointe du cône a été percée de sorte à obtenir un orifice de 75 µm de diamètre, avant d'être introduite dans l'enceinte du réacteur. La sortie du cône est directement connectée à la chambre de photoionisation. Un skimmer en nickel localisé en aval du cône réalisera ainsi un faisceau moléculaire permettant l'échantillonnage des composés avant leur analyse.

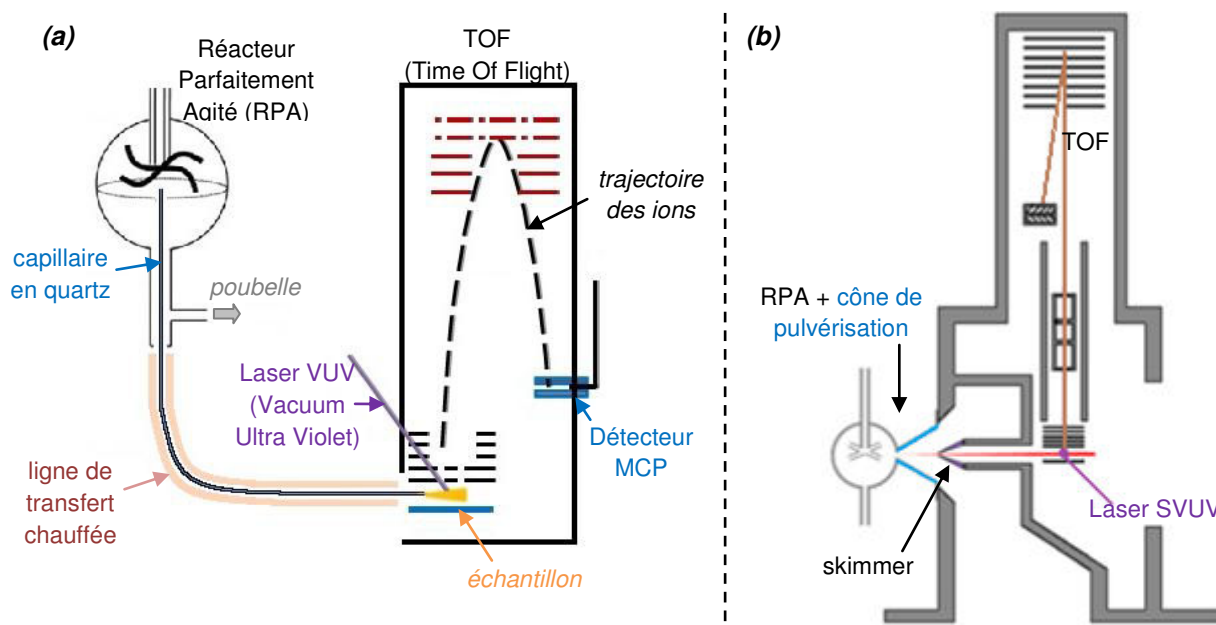


Figure 21. Couplages réalisés (a) à Nancy entre le RPA et le SPI-TOF<sup>169</sup>, (b) en Chine entre le RPA et le SVUV-TOF<sup>72</sup>

### Bilan de carbone

En travaillant en système ouvert, établir un bilan de carbone permet de vérifier que le flux en atome de carbone (cf. figure 22) reste constant entre l'entrée et la sortie du réacteur (en l'absence d'erreur expérimentale). Le bilan en carbone s'établit en comparant le nombre de moles d'atomes de carbone à la sortie du réacteur (réactif non converti et produits de la réaction) au nombre de moles d'atomes de carbone à l'entrée (quantité initiale de réactif) :

$$\text{Bilan}_C \text{ (en \%)} = \left( \frac{n_{C,\text{entrée}}}{n_{C,\text{sortie}}} \right) \times 100$$

En réalité, à cause des pertes et des incertitudes expérimentales, une différence de l'ordre de 5-10 % peut classiquement être observée. Des incertitudes supérieures à 15 % témoignent de l'absence de dosage de certains produits réactionnels non négligeables. Parmi eux nous pouvons citer certains acides, le phénol et benzofurane, mais également les HAP et les suies dont la formation est favorisée à haute température.

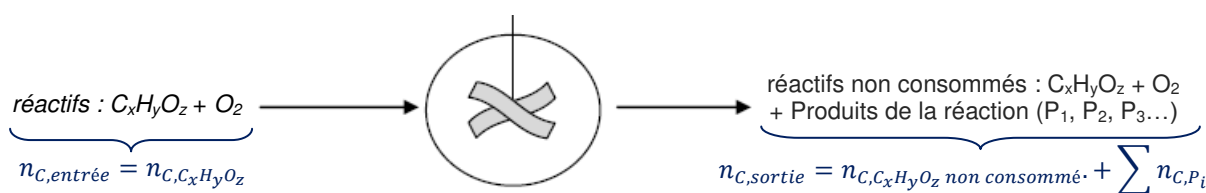


Figure 22. Schéma représentant le bilan en atomes de carbone au sein d'un réacteur parfaitement agité  
 $n_{C,i}$  étant le nombre de moles de carbone de l'espèce  $i$  considérée

## 2) Techniques d'analyse

Les différents moyens analytiques utilisés ainsi que leurs applications en combustion ont déjà été présentés ; ce paragraphe est dédié à une description plus approfondie de chacune de ces trois grandes techniques : la chromatographie en phase gazeuse, la spectroscopie d'absorption et pour finir la spectrométrie de masse.

### a) Chromatographie en phase gazeuse (GC)

La chromatographie est une technique analytique parmi les plus utilisées et trouve application dans des domaines aussi variés que l'industrie agroalimentaire, la médecine, la pharmacologie ou la protection de l'environnement<sup>170</sup>. Son rôle est de séparer les constituants d'un mélange. La GC est réservée à l'analyse de composés relativement volatils et thermiquement stables.

#### Principe de la séparation et chromatogramme

La chromatographie est une méthode physico-chimique permettant de séparer les composés d'un mélange en fonction de leur différence d'affinité entre deux phases : la phase mobile " $\Phi_M$ " et la phase stationnaire " $\Phi_S$ ". On peut définir une constante d'équilibre thermodynamique "K", qui dépend entre autres des interactions développées entre les composés et les phases (cf. équation (3)). En GC, la phase mobile représente le gaz vecteur utilisé pour véhiculer les analytes, et la phase stationnaire est disposée dans la colonne chromatographique et peut être sous forme solide ou liquide.

$$(3) \text{ soit } K = \frac{[C_{\text{composé } \Phi_S}]}{[C_{\text{composé } \Phi_M}]} \quad \text{avec } K \text{ la constante d'équilibre, fonction de la température}$$

En sortie du chromatographe on obtient un chromatogramme qui représente le signal enregistré au cours du temps (cf. figure 23.a). Si le composé B a une grande affinité pour la phase stationnaire et le composé A une grande affinité pour la phase mobile, le composé A aura tendance à être élué plus rapidement. Son temps de rétention sera donc plus petit que le temps de rétention de B. L'élué est un processus au cours duquel les analytes sont entraînés à travers la phase stationnaire par le mouvement de la phase mobile.

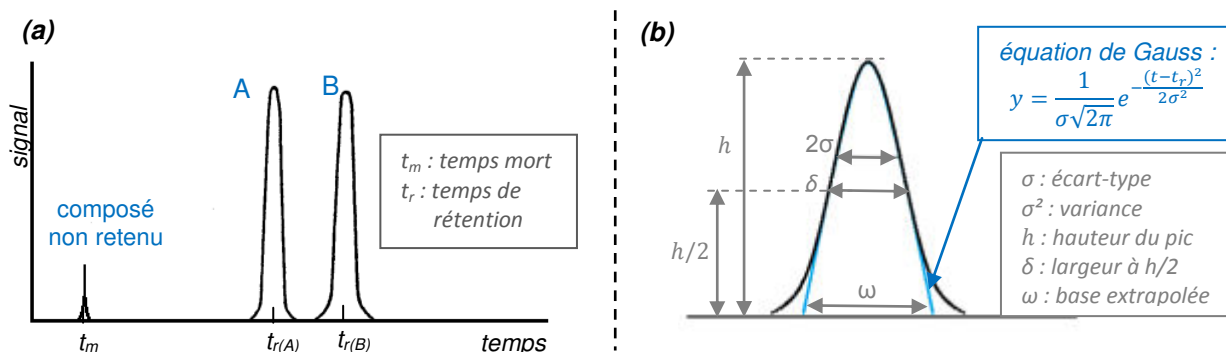


Figure 23. (a) Exemple d'un chromatogramme d'élué de deux composés différents A et B  
(b) représentation d'un pic chromatographique dans des conditions idéales

Un composé non retenu ne subit pas d'interactions avec la phase stationnaire mais uniquement le transport de la phase mobile. Le temps de rétention de ce type de substance est appelé "temps mort" et représente le temps minimum de parcours de la colonne. A partir du moment où un composé possède un temps de rétention supérieur au temps mort, cela signifie qu'il est retenu par différentes affinités/forces avec la phase stationnaire. Dans un cas idéal, le pic chromatographique a une allure gaussienne. C'est-à-dire qu'on peut utiliser une équation de Gauss afin de définir l'aire du pic (cf. figure 23.b). Cette aire de pic est directement proportionnelle à la concentration du composé. Pour obtenir ce type de profil et

avoir une quantification la plus correcte possible, il est nécessaire d'avoir une bonne résolution chromatographique. Cette résolution dépend de trois grandeurs : le facteur de rétention, la sélectivité et l'efficacité de la colonne (cf. [Annexe II.a](#) pour plus de détails).

### Instrumentation

Le chromatographe est constitué de trois modules (cf. [figure 24](#)) : un injecteur, une colonne située dans un four et un détecteur <sup>171</sup>. Il existe différents types de colonne et détecteurs en fonction de la nature des composés à analyser. Le gaz vecteur utilisé ici est l'hélium. Parmi les trois phases mobiles disponibles, l'hélium est le plus couramment utilisé. Il permet de travailler avec une efficacité supérieure à N<sub>2</sub> sans avoir les risques d'explosion de H<sub>2</sub>.

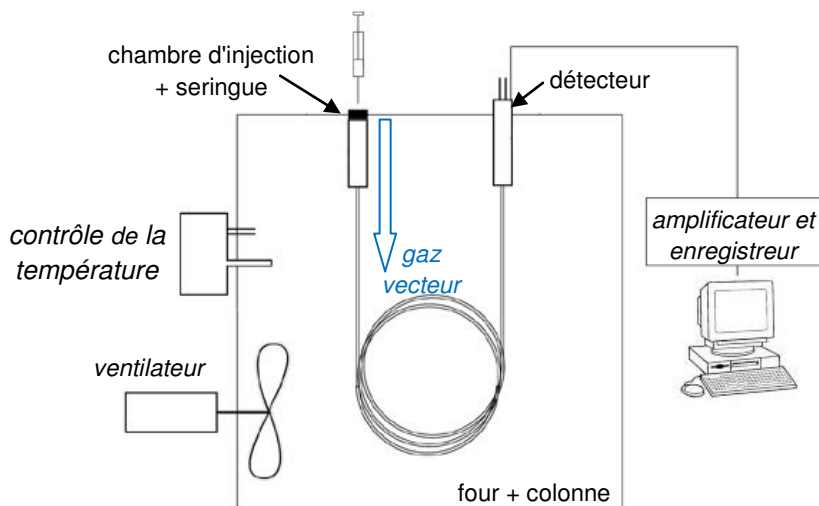
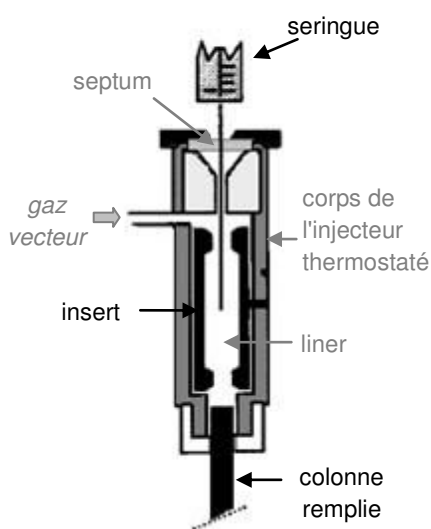


Figure 24. Schéma général d'un chromatographe en phase gazeuse

### l'injecteur

L'échantillon est introduit via une vanne d'injection, avant d'être vaporisé à chaud et mélangé au gaz vecteur. Puisque la viscosité d'un gaz varie avec la température, les injecteurs sont équipés d'un régulateur électronique de débit. Ces derniers vont ajuster la pression du gaz en fonction de la température et permettre de travailler à débit constant dans la colonne.

#### Injecteur avec vaporisation directe à chaud



#### Injecteur split/splitless

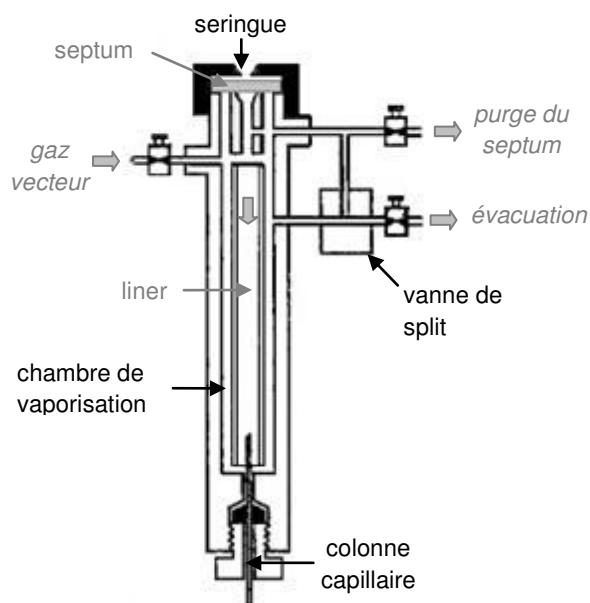


Figure 25. Injecteurs utilisés pour les analyses de GC à Nancy

On travaille ici avec deux types d'injecteurs (cf. [figure 25](#)) :

- Injecteur avec vaporisation directe à chaud : adapté pour les colonnes "remplies".
- *Injecteur split/splitless* : adapté pour les colonnes "capillaires". Similaire à l'injecteur précédent, il donne la possibilité de travailler avec un diviseur "split" qui permet d'introduire une fraction de l'échantillon afin d'éviter toute saturation du signal. Le débit de fuite est réglé via une électrovanne permettant d'évacuer le trop plein de flux.

L'utilisation d'injecteur automatique de ce type permet d'augmenter l'efficacité et la répétabilité des résultats. Ils apportent l'avantage d'une injection rapide sans dispersion et de diminuer le volume mort.

### la colonne et le four

La colonne est constituée d'un tube rempli de phase stationnaire. On distinguera les colonnes remplies, des colonnes capillaires (cf. [figure 26](#)). Les colonnes remplies, plus anciennes, consistent en un tube en acier de diamètre entre 0,75 et 4 mm, et d'une longueur de 1 à 6 m. Le tube est rempli de granules de support imprégnées de phase stationnaire. Ce type de colonne n'est plus utilisé que pour l'analyse des composés extrêmement volatiles. Les colonnes capillaires, beaucoup plus répandues, consistent en un tube de silice fondue recouvert d'une couche de polymide (propriété de tordage) et dont la paroi interne est couverte d'un film de phase stationnaire. Elles ont en général un diamètre inférieur à 0,5 mm et une longueur pouvant aller jusqu'à 60 m. De par son mode de remplissage, l'utilisation d'une colonne capillaire permet de ne plus travailler avec des granules et de s'affranchir ainsi du phénomène d'écoulement en parcours multiple (diffusion d'Eddy), ce qui permet de travailler avec une meilleure efficacité et une meilleure résolution.

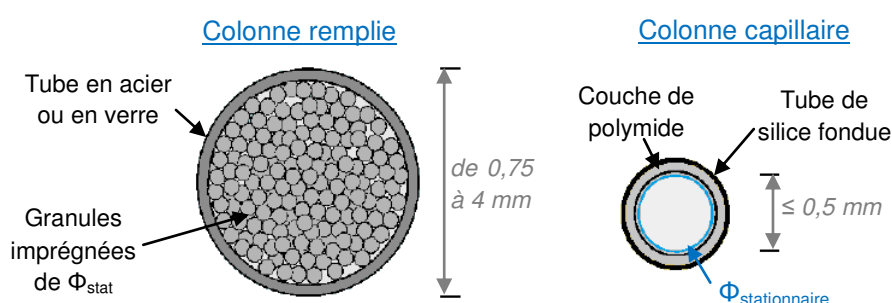


Figure 26. Représentation schématique d'une colonne remplie ou capillaire

Le mode de remplissage n'est pas le seul facteur déterminant ; en effet la nature même de la phase stationnaire va créer différentes interactions possibles avec le soluté et directement influencer sa capacité de rétention. Si la phase stationnaire est constituée de chaînes d'alcane ou de groupements phényles, on parlera de colonne "peu polaire ou apolaire". Au contraire, si la phase est constituée de composés tels que les poly-éthylènes glycols, on parlera de colonne "polaire". Les constituants d'un mélange sont séparés en fonction de leur polarité si la phase stationnaire est polaire, ou de leur volatilité si cette dernière est apolaire. Au laboratoire, nous travaillons avec 3 différents types de colonnes afin de balayer une gamme étendue de composés à analyser (cf. [tableau 17](#)).

Nom	Type	Propriétés	Dimensions (L et d)	Composés retenus
Carbosphère	Remplie	Peu polaire	4,6 m - 3,18 mm	O <sub>2</sub> + C <sub>1</sub> à C <sub>2</sub>
Plot-Q	Capillaire	Polaire	30 m - 0,32 mm	C <sub>1</sub> à C <sub>6</sub>
HP-5	Capillaire	Apolaire	30 m - 0,32 mm	≥ C <sub>5</sub>

Tableau 17. Colonnes chromatographiques utilisées au laboratoire  
les composés notés C<sub>x</sub> correspondent à des espèces contenant X atomes de carbones

Les interactions entre les composés et la phase stationnaire varient avec la température (cf. équation (3)). Plus cette dernière augmente, plus les composés sont élués rapidement et plus le temps d'analyse sera court. En plaçant la colonne dans un four, on peut ainsi définir un programme de température afin d'optimiser le temps d'analyse tout en conservant une bonne séparation des composés. Au laboratoire nous travaillons avec une méthode dite de "screening". On commence à faible température, puis on applique une légère rampe afin d'augmenter progressivement la température jusqu'à atteindre la consigne maximale de la colonne (cf. figure 27).

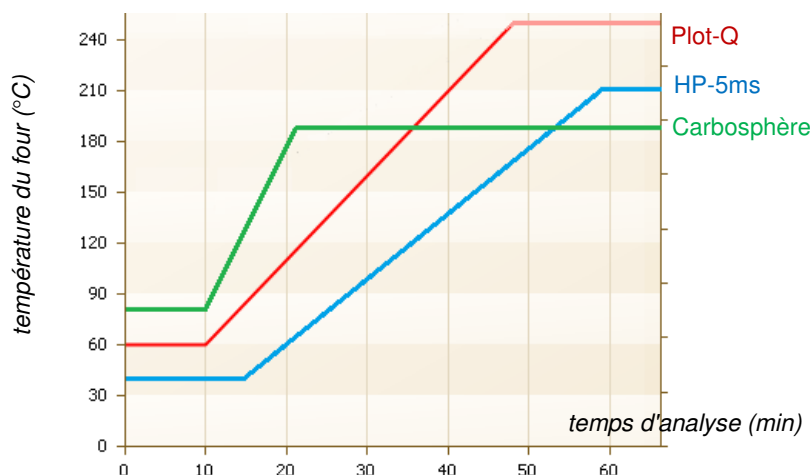


Figure 27. Programme de température en fonction de la colonne chromatographique utilisée

### le détecteur

Le but d'un détecteur est de fournir une intensité de signal (aire ou hauteur du pic chromatographique) variant linéairement avec la concentration de l'analyte, afin de pouvoir définir une droite d'étalonnage. Le coefficient d'étalonnage qui servira par la suite à la quantification, est propre à chaque espèce et à chaque détecteur. Avant de lancer les analyses, il est nécessaire d'étalonner préalablement les détecteurs.

L'étalonnage d'une espèce est réalisé en utilisant différentes bouteilles étalons contenant l'espèce chimique à doser en différentes concentrations connues. En reportant les valeurs obtenues sur un graphique (signal en fonction de la concentration), on obtient une droite dont la pente est le coefficient d'étalonnage de l'espèce. (cf. figure 28). Lors des expériences d'oxydation, à partir du coefficient pré-établi et du signal de réponse obtenu, on peut ainsi remonter à la concentration de l'espèce. En [Annexe II.b](#) se situe la liste des espèces étalonnées, avec systématiquement le coefficient d'étalonnage obtenu dans nos conditions.

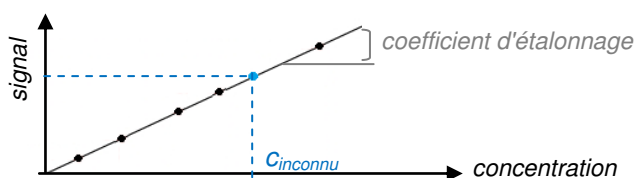


Figure 28. Principe d'un dosage par étalonnage. Les points en noirs représentent les expériences à concentrations connues, et en bleu à l'expérience à concentration inconnue.

Nous travaillons ici avec trois types de détecteurs branchés à la sortie des colonnes :

- le *FID* (*Flame Ionization Detector*) pour quantifier la majorité des produits
- le *TCD* (*Thermal Conductivity Detector*) afin de quantifier des espèces non détectables par FID ( $O_2$ )
- la *MS* (*Mass Spectrometry*) pour identifier les produits formés.

## Le détecteur à ionisation de flamme ou FID

Les composés en sortie de colonne sont envoyés sur une flamme entretenue par un mélange air/hydrogène (cf. [figure 29](#)). Au contact de la flamme il se forme des radicaux et espèces excitées, qui sous l'effet d'un champ électrostatique vont former des ions. En plaçant une électrode autour de la flamme, on captera ainsi un courant d'ionisation directement proportionnel au débit massique du soluté dans le détecteur.

De par l'utilisation d'une flamme (alimentée à l'air), il est impossible via cette méthode de doser des espèces telles que :  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$  ou  $CO_2$ . C'est pourquoi un méthaneur est placé en sortie de la colonne, avant l'arrivée au FID. La méthanisation est un catalyseur d'hydrogénation des fonctions carbonyles. Des composés comme  $CO$  et  $CO_2$  seront ainsi convertis en  $CH_4$  et pourront ainsi être détectés par le FID.

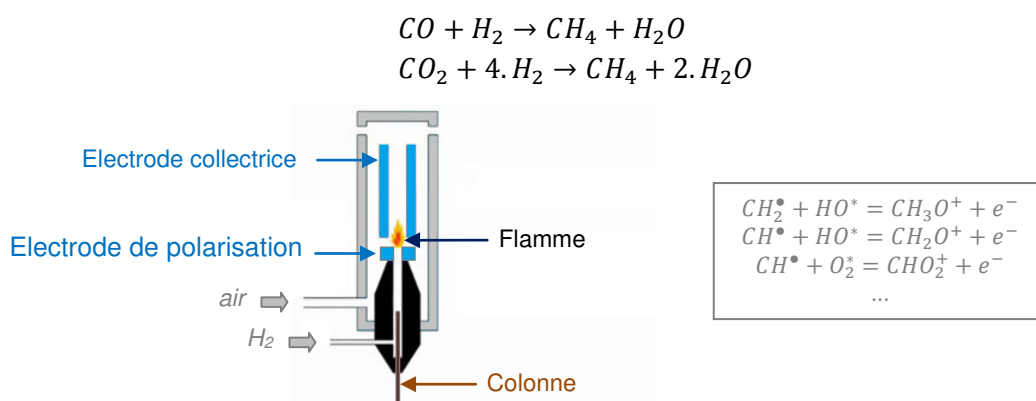


Figure 29. Schéma de fonctionnement d'un détecteur à ionisation de flamme

Le FID est un des détecteurs les plus utilisés avec la spectrométrie de masse. Il a l'avantage d'être universel, peu coûteux et surtout de donner un facteur de réponse linéaire en fonction de la famille de molécule. Cela signifie qu'on peut établir une règle de quantification appelé "règle des carbones effectifs" <sup>170</sup> (cf. [tableau 18](#)), qui va permettre de doser des espèces non préalablement étalonnées à partir d'autres espèces proches et dont le coefficient d'étalonnage est connu. Ce type de quantification "indirecte" présente évidemment une incertitude expérimentale supérieure : (entre 5 et 10 % au lieu de 5 %). Elle reste néanmoins très pratique dans le cas de dosage d'espèces plus exotiques et chères dont un étalonnage direct devient difficile, voire impossible. Prenons un exemple pour illustrer la méthode. Le butanal est un produit dont on ne connaît pas le coefficient d'étalonnage direct. On connaît cependant celui du *n*-propane qui est un composé proche en masse. On détermine tout d'abord le nombre d'atomes de carbone effectif <sup>172</sup> (AECN) de chacun des deux produits (cf. [figure 30](#)). Le rapport de ces deux AECN nous donne la correction à apporter au coefficient d'étalonnage du *n*-propane (cf. [Annexe II.b](#)) pour déterminer celui du butanal :

$$coeff\ étalonnage_{butanal} = coeff\ étalonnage_{propane} \times \frac{AECN_{butanal}}{AECN_{propane}} = 4,940.10^{-6} \times \frac{3}{3} = 4,940.10^{-6}$$

Atome	Type	AECN
C	Aliphatique ou aromatique	1,00
C	Oléfinique	0,95
C	Carbonyl (C=O)	0,00
C	Nitrile	0,30
O	Ether, Ester	-1,00, -0,25
O	Alcool I, II, III	-0,60, -0,75, -0,25

Tableau 18. Règle de l'attribution en nombre de carbone effectif (AECN) lors du dosage en FID <sup>172</sup>

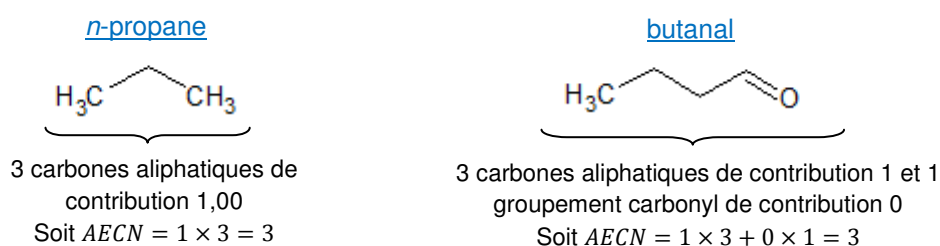


Figure 30. Exemple d'attribution du nombre de carbones effectifs (AECN)

#### Le catharomètre ou TCD (Thermal Conductivity Detector)

Ce type de détecteur est moins couramment utilisé car beaucoup moins sensible que le FID. C'est un appareil simple, robuste et à réponse universelle. Il nous donne ici l'avantage de pouvoir doser des espèces telles que :  $O_2$ , CO et  $CO_2$ . Sa méthode de détection se base sur la différence de conductivité d'un composé et son fonctionnement ressemble à celui d'un pont de Wheatstone (cf. figure 31). Le détecteur va mesurer continuellement le déséquilibre entre deux résistances chauffantes comprises dans deux cellules de mesure :

- une cellule de référence contenant le gaz vecteur pur,
- une cellule de mesure contenant le gaz en sortie de la colonne.

La résistance est fabriquée dans un matériau de sorte qu'elle varie en fonction de son environnement. Ce détecteur permet donc de voir tous les composés dont la conductivité est différente de celle du gaz vecteur (ici l'hélium).

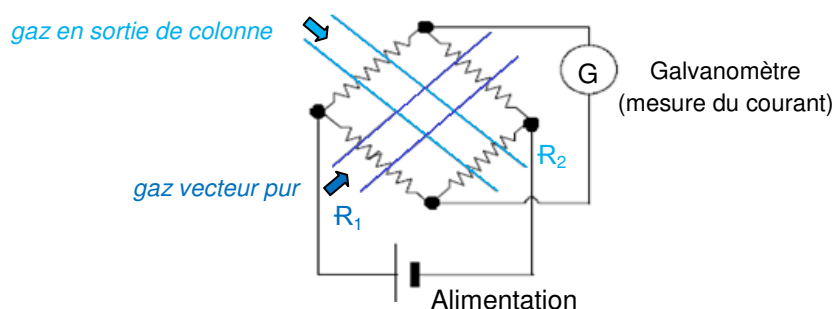


Figure 31. Schéma de fonctionnement d'un catharomètre (TCD)  
R la résistance chauffante comprise dans 1. la cellule de référence et 2. la cellule de mesure.

#### La spectrométrie de masse (MS) - analyseur quadripolaire

La MS est une mesure de masse de molécules isolées et sous forme chargées. Le spectre de masse établit un signal en fonction du rapport masse sur charge ( $m/z$ ). L'utilisation de champs électriques va permettre d'une part de charger la molécule, mais également de l'isoler de son milieu. Un système de vide est également nécessaire afin d'éliminer toute présence de gaz parasite (air, eau...) et éviter les collisions avec nos molécules isolées (pouvant entraîner une perturbation de leur trajectoire voir même une fragmentation incontrôlée). Couplée à la GC, la spectrométrie de masse va permettre l'identification des analytes à leur sortie de la colonne. La substance ionisée va se trouver dans un état suffisamment excité pour provoquer sa fragmentation. L'analyse de ces fragments informe sur la structure de la molécule et va permettre de remonter à la molécule initiale.

Même s'il existe aujourd'hui de nombreux types de spectromètres de masse, tous ont en commun trois éléments (cf. figure 32) :

- une source pour la production d'ions. En couplage avec la chromatographie, nous travaillerons avec une source d'ionisation électronique (IE),

- un analyseur afin de séparer des ions en fonction du rapport  $m/z$ . Nous utiliserons ici un quadripôle qui donne l'avantage d'être robuste, avoir une bonne vitesse de balayage et un coût raisonnable,
- un détecteur dont le rôle est de convertir le courant ionique en courant électrique. Comme la plupart des spectromètres de masse, on utilise ici un photomultiplicateur d'électrons de type channeltron.

Pour plus de détails sur les grandeurs rencontrées en MS, cf. [Annexe II.c](#).

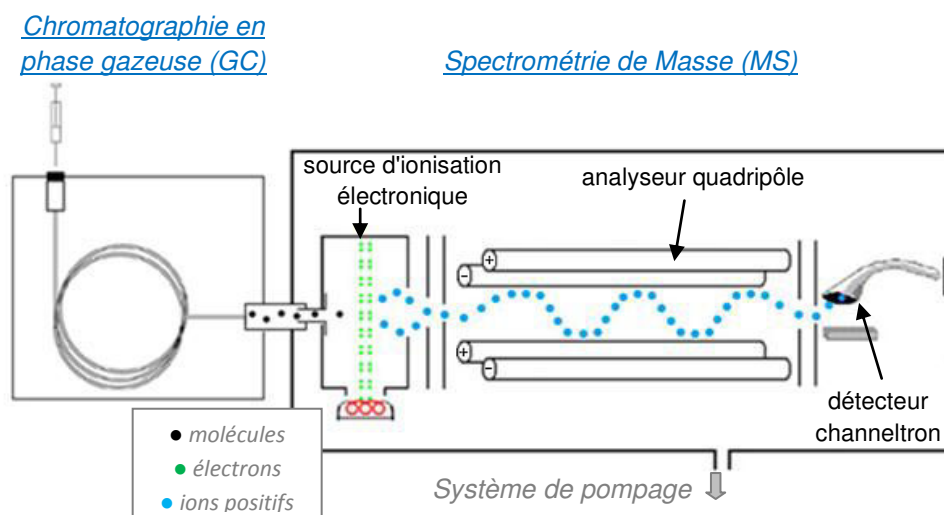


Figure 32. Couplage GC/MS utilisé au laboratoire pour l'identification des produits

### Source d'ionisation électronique

Les composés sont analysés sous forme gazeuse et la source est maintenue à une température élevée pour éviter toute condensation. L'ionisation électronique consiste à bombarder les molécules par un faisceau d'électrons de haute énergie. Si l'énergie de l'électron est supérieure au potentiel d'ionisation de la molécule, il va y avoir une interaction entre les électrons envoyés et les électrons situés dans les orbitales moléculaires conduisant à une ionisation électronique :  $M + e^- = M^{+\bullet} + 2.e^-$  ( $M$  la molécule et  $M^{+\bullet}$  l'ion radicalaire).

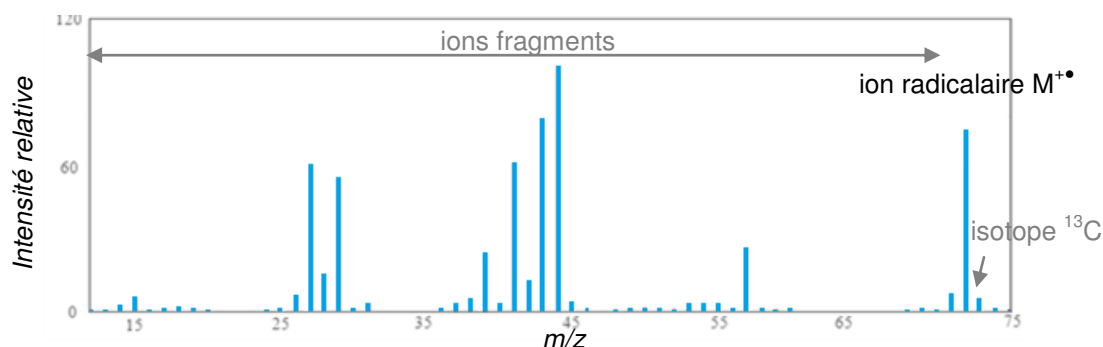


Figure 33. Spectre de masse du butanal<sup>173</sup>

Les électrons sont produits en chauffant un filament métallique (entre 900 et 1200 K) et accélérés par une différence de potentiel de sorte à obtenir une énergie cinétique de 70 eV. Ce standard mondial permet d'assurer l'ionisation de tous les composés. Le trop plein d'énergie va naturellement entraîner la fragmentation de la molécule. Dans le cas du butanal, on obtient ainsi le spectre de masse caractéristique présenté sur la [figure 33](#). L'avantage de travailler avec un standard mondial permet de comparer les spectres de masse entre eux, et ainsi d'établir des bases de données permettant d'interpréter les spectres obtenus et d'identifier les analytes. Au laboratoire nous travaillons avec la base de données de "NIST 08 Mass Spectra Database".



*Analyseur de type quadripôle*

L'analyseur sépare les ions produits par la source en fonction de leur rapport masse sur charge. Les ions présents dans l'étude sont trop petits pour être chargés plusieurs fois, on parle souvent abusivement de mesure de masse ( $Z = 1$ ). Le quadripôle est caractérisé par une vitesse de balayage très élevée (de l'ordre de 6 000 thomson/s) et d'une résolution unitaire. La faible résolution ne permet pas de déterminer la composition élémentaire, néanmoins la grande vitesse de balayage permet en revanche l'enregistrement de plusieurs spectres par seconde et d'obtenir un tracé précis des pics chromatographiques<sup>171</sup>. Le quadripôle est constitué de quatre électrodes cylindriques parallèles raccordées électriquement deux à deux par symétrie axiale (cf. [figure 32](#)). L'application d'un potentiel de type  $U + V \cdot \cos \Omega t$  sur deux électrodes symétriques et d'un potentiel opposé  $-U - V \cdot \cos \Omega t$  sur les deux autres, a pour effet de créer un champ quadripolaire.  $U$  représente la tension continue et  $V \cdot \cos \Omega t$  la tension alternative ( $V$  et  $\Omega$  respectivement l'amplitude et la pulsation). Si on forme un ion de charge positive, les électrodes négatives vont attirer l'ion, tandis que les électrodes positives vont le repousser. Puisque le potentiel varie au cours du temps, l'ion va jouer au final un rôle d' "équilibriste" entre les électrodes avant de pouvoir arriver au détecteur. Les valeurs de  $U$  et  $V$  vont conditionner à un temps donné, les ions de  $m/z$  désiré qui vont passer dans l'analyseur (les autres ions vont heurter les parois, se décharger et être entraînés par le système de pompage). C'est pourquoi on dit de façon pratique que le quadripôle fonctionne comme un filtre à ions.

*Détecteur de type channeltron*

Le détecteur a un double rôle : convertir un courant ionique en courant électrique et amplifier le courant pour le rendre détectable par l'électronique du système. Pour cela on travaille usuellement avec un détecteur à émission secondaire avec multiplication d'électrons. Les ions (source primaire) vont arriver sur une plaque enduite d'un alliage plomb/oxyde de plomb qui a la propriété d'émettre un électron sous l'effet d'un choc (émission secondaire). C'est la vitesse de la particule qui importe et non sa charge ou sa masse. En enchaînant une série de plaques, chaque électron émis va pouvoir émettre un électron supplémentaire, on parle de phénomène de cascade. Le détecteur peut présenter différentes formes, on parlera de "channeltron" dans le cas d'un entonnoir en courbe (cf. [figure 32](#)), ou de MCP (micro-channel plate) dans le cas d'une galette constituée de microcanaux.

**b) Cavity ring-down spectroscopy (CRDS)**

La CRDS est une technique de spectroscopie d'absorption par mesure des pertes d'une cavité optique haute-finesse contenant un composé à analyser. L'absorption d'un rayonnement lumineux par un échantillon est directement liée à sa composition moléculaire. Les liaisons chimiques se caractérisent par une fréquence particulière d'absorption. En se basant sur ce principe, la spectroscopie permet d'établir un lien entre l'absorption de la lumière et la composition de l'échantillon

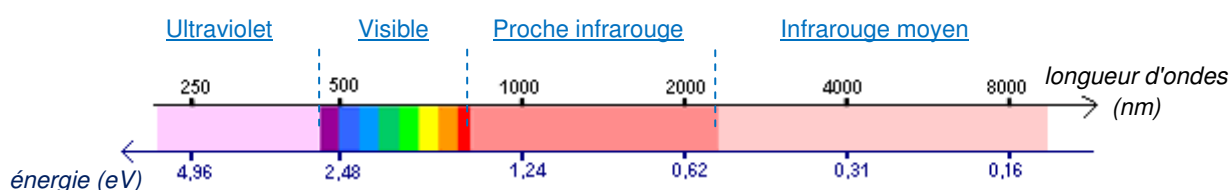


Figure 34. Exemple de différentes zones du spectre lumineux

Le spectre lumineux est divisé en différents domaines. Celui qui nous concerne ici est le "proche infrarouge" (cf. [figure 34](#)). Il correspond à un rayonnement de longueurs d'onde

directement supérieures à celles du spectre de la lumière : entre 800 et 2500 nm. Un rayonnement lumineux est défini en longueur d'onde mais peut également être exprimé sous forme de fréquence ou d'énergie en utilisant les relations suivantes :

$$(4) \quad \lambda_{(nm)} = c_{(nm.s^{-1})} / \nu \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \lambda \text{ la longueur d'onde, } \nu \text{ la fréquence} \\ c \text{ la célérité de la lumière dans le vide } (3.10^8 \text{ m/s}) \end{cases}$$

$$(5) \quad E_{(eV)} = h_{(eV.s^{-1})} \times \nu_{(Hz)} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} E \text{ l'énergie} \\ h \text{ la constante de Planck } (4,13.10^{-15} \text{ eV/s}) \end{cases}$$

Dans le [tableau 19](#) ci-dessous sont présentés des exemples appliqués de ces formules.

Longueur d'onde (nm)	250	500	1 000	2 000	4 000	8 000
Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	4.10 <sup>4</sup>	2.10 <sup>4</sup>	1.10 <sup>4</sup>	5.10 <sup>3</sup>	2,5.10 <sup>3</sup>	1,25.10 <sup>3</sup>
Energie (eV)	4,96	2,48	1,24	0,62	0,31	0,16

Tableau 19. Tableau de quelques équivalences en spectroscopie

### Rappels spectroscopiques

La spectroscopie<sup>174-176</sup> est une méthode précise, fiable et répandue dans les sciences physiques. Elle consiste à étudier l'interaction de la lumière (radiation électromagnétique) avec la matière. Particulièrement adaptée pour l'analyse de molécules ou atomes isolés, elle permet de décrire la structure et la dynamique de systèmes quantiques allant du noyau atomique aux protéines. La spectroscopie d'absorption directe permet à la fois d'identifier une molécule et de la quantifier de manière absolue (sans calibration préalable).

### Principes de base

Les bases de spectroscopie seront présentées de façon très succincte, dans un premier temps au niveau macromoléculaire puis plus en détail au niveau moléculaire. Pour un rappel plus approfondi dans le domaine de l'infrarouge (IR), cf. [Annexe II.d](#).

#### au niveau macromoléculaire

D'après la loi de Beer-Lambert, toute radiation électromagnétique d'intensité lumineuse "I" et traversant un milieu absorbant homogène d'épaisseur "z", peut être absorbée selon le principe (6) ci-dessous :

$$(6) \quad \frac{dI(\lambda)}{I(\lambda)} = -\alpha(\lambda) \cdot dz \quad \text{avec} \quad \begin{cases} I \text{ l'intensité lumineuse de la radiation} \\ dI \text{ la différence d'intensité lumineuse entre l'entrée et la sortie du milieu} \end{cases}$$

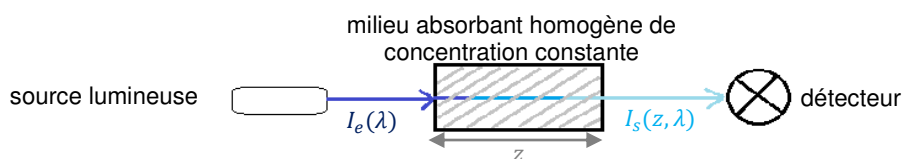


Figure 35. Illustration du principe de Beer-Lambert.  $I_e$  le faisceau incident,  $I_s$  le faisceau obtenu en sortie et  $z$  la longueur du milieu absorbant traversé par le faisceau.

On appelle  $\alpha$  le coefficient d'absorption du milieu absorbant. Cette grandeur dépend directement de la nature du milieu et varie selon la longueur d'onde de la radiation incidente. En intégrant l'équation (6), le coefficient d'absorption peut être défini de la façon suivante :

$$(7) \quad I_{s,(z,\lambda)} = I_{e,(\lambda)} \cdot e^{-\alpha(\lambda) \cdot z} \Leftrightarrow \alpha(\lambda) = -\frac{1}{z} \times \ln \left( \frac{I_{s,(z,\lambda)}}{I_{e,(\lambda)}} \right)$$

Soit à une longueur d'onde donnée :

$$(8) \quad \alpha(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot [c] = \sigma_a(\lambda) \times n \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \varepsilon \text{ le coefficient d'extinction molaire en mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \\ \sigma_a \text{ la section efficace d'absorption en molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \\ [c] \text{ la concentration en mol} \cdot \text{cm}^{-3} \text{ et } n \text{ en molécule} \cdot \text{cm}^{-3} \end{cases}$$

*au niveau moléculaire*

Un photon peut être absorbé par une molécule lorsque son énergie correspond à la transition entre deux états énergétiques différents. Comme nous avons pu le voir précédemment dans les équations (4) et (5), l'énergie d'un photon est inversement proportionnelle à sa longueur d'onde ; par conséquent, plus la radiation a une longueur d'onde élevée plus l'énergie apportée à la molécule est faible. Le **tableau 20** ci-dessous récapitule les transitions énergétiques rencontrées en fonction du domaine de longueur d'onde de la source lumineuse. En infrarouge, on observe des transitions de type rovibrationnelles. Ces dernières correspondent à un changement de l'état de vibration d'une liaison interatomique ainsi que d'une variation de l'état de rotation de la molécule.

Domaine	Longueur d'onde (m)	Energie des photons (eV)	Transitions observées	Exemples d'application
Rayons Gamma	de $10^{-10}$ à $10^{-14}$	de $10^4$ à $10^7$ eV	Ionisation de la molécule	Réacteur nucléaire
Rayons X	de $10^{-9}$ à $6.10^{-12}$	de $1,2.10^3$ à $2,4.10^5$		Scanner à rayons X
Ultraviolets	de $3,8.10^{-7}$ à $6.10^{-10}$	de 3 à $2.10^3$	Transitions électroniques	Rayonnement du soleil
Visible	de $7,8.10^{-7}$ à $3,8.10^{-7}$	de 1,6 à 3,2		Lumière visible
Infrarouge	de $10^{-3}$ à $7,8.10^{-7}$	de $10^{-3}$ à 1,6	Transitions rovibrationnelles	Chaleur du corps humain
Micro-ondes	de 0,3 à $10^{-3}$	de $10^{-5}$ à $10^{-3}$	Transitions rotationnelles et transitions de spin	Radar, téléphone
Ondes-radio	de $10^3$ à 0,3	de 0 à $10^{-5}$		Radio, télévision

Tableau 20. Transitions observées en fonction de la radiation incidente

**Instrumentation : Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS)**

Il existe différents types d'instrumentations ayant recours à l'analyse spectroscopique dont la plupart sont des méthodes d'absorption directe. Ces dernières mesurent la différence d'intensité lumineuse parcourant un échantillon (cf. Loi de Beer-Lambert - équation (6)). La sensibilité avec ces méthodes est limitée par les fluctuations d'intensité provenant de la source lumineuse (variation de l'intensité relative supérieure à 0,001<sup>177</sup>). La CRDS est une technique d'absorption directe qui contrairement à ses consœurs mesure le taux de perte d'une cavité optique haute finesse à partir de la décroissance temporelle de l'intensité lumineuse préalablement injectée dans la cavité<sup>178</sup>. Ce moyen d'analyse ne dépend plus de l'ampleur du faisceau lumineux mais de sa vitesse de propagation, ce qui rend la CRDS hautement plus sensible. En milieu favorable, une technique de type CRDS peut atteindre une absorption minimale (également appelée sensibilité) de  $10^{-9} \text{ cm}^{-1}$  contre  $10^{-2} \text{ cm}^{-1}$  pour une absorption laser simple passage<sup>179</sup>.

Une analyse consiste à envoyer un faisceau lumineux au sein d'une cavité optique constituée de deux miroirs hautement réfléchissants. Le faisceau est réfléchi de part et d'autre de la cavité, d'où l'origine du nom de "ring-down cavity". A chaque réflexion une infime partie de l'intensité lumineuse est transmise à travers le miroir. Lorsqu'on mesure l'intensité du faisceau réfléchi en fonction du temps, on obtient une courbe de décroissance exponentielle. Le temps de décroissance  $\tau$  est inversement proportionnel aux pertes induites dans la cavité. Au sein d'une cavité vide, les pertes ne sont induites que par le coefficient de réflectivité des miroirs. En introduisant dans la cavité un échantillon absorbant, les pertes d'intensité augmentent et le temps de décroissance diminue. En mesurant ce temps de décroissance, nous pouvons remonter au taux d'absorption de l'échantillon, et ce de façon absolue. La technique de CRDS a pu être mise au point suite au développement de miroirs

diélectriques ultra-réfléchissants au début des années 80<sup>180,181</sup>, et il faudra attendre quelques années afin de détecter de cette manière une absorption moléculaire<sup>178</sup>.

### La CRDS : une technique innovante

Une rapide étude bibliographique est réalisée sur les applications connues de la CRDS, ses avantages et inconvénients, avant de présenter son principe de fonctionnement.

#### Applications dans la littérature

Depuis son apparition la CRDS n'a cessé d'évoluer, tant sur l'augmentation de son facteur de sensibilité que sur les gammes de longueurs d'onde d'analyse (en faisant varier la source lumineuse). En se basant sur le moteur de recherche scientifique "Web Of Science"<sup>182</sup>, un total de 1 707 articles parus sur la technique de la CRDS a été répertorié. La **figure 36** montre l'augmentation des parutions sur la CRDS au cours de ces dernières années, faisant de la CRDS une méthode innovante et de plus en plus populaire. Les domaines d'utilisation sont également nombreux et variés. Le **tableau 21** présente la liste des 10 principaux domaines de recherche ayant recours à la CRDS. La combustion ne figurant pas dans ce classement, cela prouve bien qu'il reste encore de nombreuses découvertes à faire.

Domaine de recherche	Nombre d'articles	% sur le nombre total d'articles
Physique	684	40,10
Chimie	473	27,70
Optique	238	13,90
Spectroscopie	203	11,90
Biochimie moléculaire	192	11,20
Ingénierie	144	8,40
Instrumentation	95	5,60
Atmosphère	82	4,80
Sciences environnementales	70	4,10
Immunologie	53	3,10

Tableau 21. Liste des 10 principaux domaines de recherche ayant recours à la CRDS<sup>182</sup>

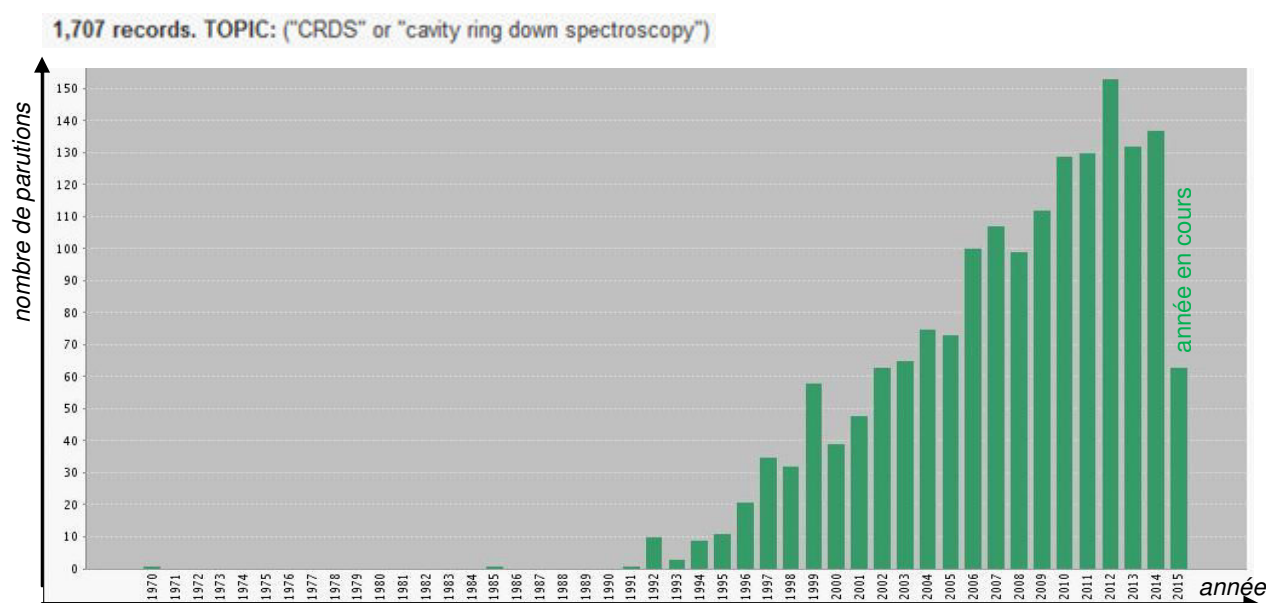


Figure 36. Nombre de parutions sur la CRDS en fonction de l'année<sup>182</sup>

*Les avantages*

Comme toute technique d'analyse spectroscopique, la CRDS a l'avantage de pouvoir analyser tout type d'échantillon tant qu'il absorbe à la longueur d'onde du laser. La CRDS se révèle comme étant particulièrement adaptée dans l'analyse de molécules transitoires. Des études récentes en chimie atmosphérique ont notamment réussi à détecter la présence de radicaux HO<sub>2</sub> avec cette technique<sup>63,183-189</sup>. Ces espèces fortement instables restent néanmoins difficiles à observer dans un environnement hostile et leur détection nécessite une adaptation du montage expérimental traditionnel. La CRDS, plus que toute autre technique d'absorption directe, présente les avantages suivants :

- *une grande sensibilité de mesure* : De par la haute réflectivité des miroirs (permettant d'atteindre des longueurs de trajets optiques supérieurs à 100 km) et la mesure d'un temps de déclin (indépendant des fluctuations d'intensité du laser), nous pouvons atteindre à Nancy, une sensibilité de mesure du coefficient d'absorption de  $10^{-8} \text{ cm}^{-1}$  pour une longueur de cavité de 70 cm (cf. équation (17) dans la section suivante).
- *une grande résolution spectrale* : Les autres techniques conventionnelles sont habituellement limitées par la largeur spectrale de l'impulsion laser (plusieurs GHz). Dans le cas présent, grâce à l'excitation sélective d'un mode unique de la cavité, la résolution spectrale n'est plus limitée que par la largeur d'un mode de résonance (quelques kHz) et atteint un ordre de grandeur de  $10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ <sup>190</sup>.

*Les inconvénients*

L'inconvénient majeur de la CRDS est que, comme toute technique spectroscopique, elle n'est pas séparative et l'analyse de tous les composés se fait en simultané. Dû à la superposition des bandes d'absorption de l'ensemble des molécules présentes dans la cellule, l'interprétation et la quantification de certains composés peuvent devenir difficile et une des solutions serait de refroidir le mélange réactionnel avant analyse. D'autres inconvénients sont également propres à la CRDS, de par sa grande sensibilité :

- *un alignement optique précis et des miroirs impeccables* : Elle nécessite un temps de réglage long pouvant rapidement devenir fastidieux (cf. [Annexe II.e](#)). Un léger flux d'azote est envoyé en continu devant les miroirs afin d'éviter l'adsorption de toute poussière ou composé indésirable à la surface, néanmoins un nettoyage des miroirs régulier doit être effectué.
- *un coût important* : Afin d'être opérationnelle et d'atteindre un tel degré de précision, la CRDS fait appel à des appareils électroniques et optiques de pointe : laser, miroirs hautement réfléchissants, détecteur ultra-sensible, système d'acquisition...

*Le mode d'analyse pulsé*

La première approche de la CRDS et qui continue à être la plus utilisée de nos jours, utilise un faisceau laser de type "pulsé". Nous verrons en détail le fonctionnement de la CRDS dans cette configuration plus simple à comprendre (cf. [figure 37](#)), avant de détailler le mode d'analyse avec un faisceau continu qui constitue notre montage expérimental.

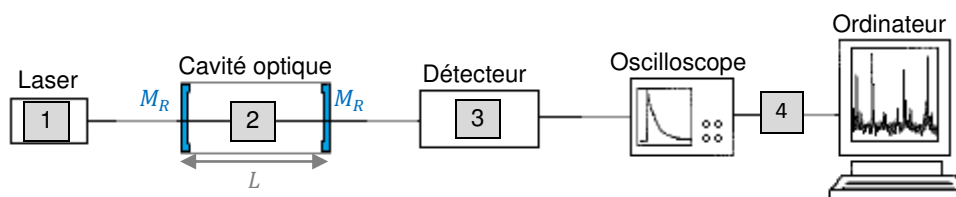


Figure 37. Montage expérimental d'une CRDS de type pulsé. L'échantillon est contenu dans la cavité optique de longueur  $L$ , constituée de deux miroirs hautement réfléchissants  $M_R$ .

La lumière du faisceau laser pulsée **1** est introduite dans une cavité optique **2** formée par deux miroirs diélectriques concaves  $M_R$ . La longueur de la cavité  $L$  et le rayon de courbure

des miroirs sont deux facteurs déterminant la stabilité optique et seront d'avantages explicités dans la section suivante sur les propriétés optiques de la cavité. La lumière transmise dans la cavité est ensuite réfléchié alternativement par chacun des deux miroirs, incluant systématiquement une perte réduite de l'intensité lumineuse. Un photodétecteur [3](#) est placé à la sortie de la cavité et permet de mesurer la lumière résultante. Le signal est retraité informatiquement [4](#) afin d'extraire les données et obtenir le spectre d'absorption. Dans le cas d'une simple impulsion, le photodétecteur capte en réalité en sortie de la cavité optique, un train d'impulsions lumineuses d'intensités décroissantes. Ces dernières sont séparées par le temps  $t_1$  que mettent les photons à faire un aller-retour dans la cavité.

$$(9) \quad \begin{cases} t_1 = 2 \cdot L/c \\ t_n = n \times 2L/c \end{cases} \quad \left\{ \begin{array}{l} t_1 \text{ temps mis par un photon pour parcourir 1 aller-retour dans la cellule} \\ t_n \text{ temps mis par un photon pour parcourir } n \text{ aller-retour dans la cellule} \end{array} \right.$$

#### En l'absence d'espèces absorbantes dans la cavité optique

En l'absence d'une espèce absorbante, les pertes d'intensité sont liées aux miroirs (diffraction et diffusion). En théorie, les deux miroirs identiques ont une transmission  $T$  et une réflectivité  $R$  telles que :  $T = 1 - R$ . Le temps de déclin d'un photon est donc proportionnel au taux de réflectivité des miroirs. En travaillant ici avec des surfaces hautement réfléchissantes ( $R > 99,99\%$ ), on atteint des temps de séjour  $t$  de l'ordre de dizaines de microsecondes, ce qui équivaut à un trajet optique de plusieurs kilomètres <sup>181</sup> !

Si l'on considère  $I_{laser}$  l'intensité lumineuse incidente injectée dans la cavité, après chaque aller-retour, l'intensité subit une perte lumineuse de  $R^2$  telle que :

$$(10) \quad \begin{cases} I_0 = T^2 \times I_{laser} \\ I_1 = T^2 \times R^2 \times I_{laser} \\ I_n = T^2 \times R^{2n} \times I_{laser} = R^{2n} \times I_0 \end{cases} \quad \left\{ \begin{array}{l} I_0 \text{ première intensité captée par le détecteur} \\ I_1 \text{ intensité captée après 1 aller-retour} \\ I_n \text{ intensité captée après } n \text{ aller-retour} \end{array} \right.$$

En remplaçant  $n$  de l'équation (9) dans l'équation (10) on obtient :

$$(11) \quad \begin{aligned} I_n &= \exp(\ln R^{2n}) \times I_0 = \exp(2n \times \ln R) \times I_0 \\ I_n &= \exp\left(\frac{t_n \cdot c}{L} \times \ln R\right) \times I_0 \end{aligned}$$

Puisque des miroirs hautement réfléchissants ( $R \approx 1$ ) sont utilisés, on peut appliquer la simplification suivante :  $\ln R = R - 1 = -(1 - R)$ . Soit en remplaçant dans (11) on obtient :

$$(12) \quad I_n = I_0 \times \exp\left(-\frac{t_n \cdot c}{L} \times (1 - R)\right) = I_0 \times \exp\left(-\frac{t_n}{\tau}\right)$$

On définit ainsi le temps de décroissance du signal  $\tau$  également appelé temps de déclin. C'est cette grandeur qui est mesurée lors des expériences CRDS. Le temps de déclin est extrait à partir du signal observé (via une méthode de pondération des moindres carrés cf. [Annexe II.f](#)). Le temps de décroissance du signal en l'absence d'espèces absorbantes  $\tau_0$  est défini dans l'équation (13), et représente d'une façon pratique la ligne de base du spectre.

$$(13) \quad \tau_0 = \frac{L}{c \cdot (1-R)}$$

#### En présence d'espèces absorbantes dans la cavité optique

En présence d'espèces absorbantes dans la cavité, les pertes d'intensité augmentent. Toujours en considérant  $I_{laser}$  l'intensité lumineuse incidente et d'après la loi de Beer-Lambert (7), l'intensité captée par le photodétecteur sera dorénavant égale à :

$$I_0 = T^2 \times I_{laser} \times e^{-\alpha z}$$

$$I_1 = T^2 \times R^2 \times I_{laser} \times e^{-3\alpha z}$$

$$(14) \quad I_n = T^2 \times R^{2n} \times I_{laser} \times e^{-3n\alpha z} = R^{2n} \times I_0 \times e^{-2n\alpha z}$$

En suivant la même méthodologie que précédemment, on en déduit :

$$I_n = I_0 \times \exp\left(\frac{t_n \cdot c}{L} \times \ln R - \alpha \cdot z\right) = I_0 \times \exp\left(-\frac{t_n \cdot c}{L} \times (1 - R + \alpha \cdot z)\right)$$

$$(15) \quad \tau_{abs} = \frac{L}{c \cdot (1 - R + \alpha \cdot z)} \quad \text{avec } \tau_{abs} \text{ le temps de déclin en présence d'une espèce absorbante}$$

L'équation (15) permet de justifier qu'en présence d'une espèce absorbante ( $\alpha \cdot z > 0$ ), les pertes augmentent et on obtient un temps de déclin  $\tau_{abs}$  plus court, soit une décroissance d'intensité plus rapide. Durant l'acquisition d'une expérience CRDS, nous mesurons le temps de décroissance de l'intensité lumineuse au sein de la cavité en fonction de la fréquence du laser  $\nu$  (cf. figure 38). En mesurant la différence de temps de déclin entre la ligne de base ( $\tau_0$ ) et celle où absorbe notre composé ( $\tau_{abs}$ ), nous pouvons donc remonter de façon absolue au coefficient d'absorption de la substance (indépendamment de la longueur de la cavité optique). Au niveau mathématique, cela nous donne :

$$\frac{1}{\tau_{abs}} = \frac{c \cdot (1 - R + \alpha(\nu) \cdot z)}{L} \leftrightarrow \frac{1}{c \cdot \tau_{abs}} = \frac{1 - R}{L} + \alpha(\nu) \cdot \frac{z}{L}$$

D'après l'équation (13) on a  $\frac{1 - R}{L} = \frac{1}{c \cdot \tau_0}$ . De plus, puisqu'on travaille en phase gazeuse, l'échantillon est réparti tout le long de la cavité et on peut admettre  $z \approx L$ . Soit au final :

$$(16) \quad \alpha(\nu) = \frac{1}{c} \times \left( \frac{1}{\tau_{abs}} - \frac{1}{\tau_0} \right)$$

La limite de concentration détectable en CRDS  $\alpha_{min}$  est proportionnelle à la plus petite variation de pertes de cavité mesurable  $\Delta\tau$  :

$$\alpha_{min} = \frac{1}{c} \times \frac{\tau_0 - \tau_{abs}}{\tau_0 \cdot \tau_{abs}} \approx \frac{1}{c} \times \frac{\Delta\tau}{\tau_0^2}$$

En remplaçant  $\tau_{abs}$  d'après l'équation (15) on obtient :

$$(17) \quad \alpha_{min} = \frac{1 - R}{L} \times \left( \frac{\Delta\tau}{\tau_0} \right)_{min}$$

Dans nos conditions expérimentales, on a une réflectivité des miroirs de 99,99 %, une longueur de cavité de 70 cm et on estime un facteur  $\left(\frac{\Delta\tau}{\tau_0}\right)$  de 1 %, soit :

$$\alpha_{min} = \frac{1 - 0,9999}{70} \times 0,01 = 1,43 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$$

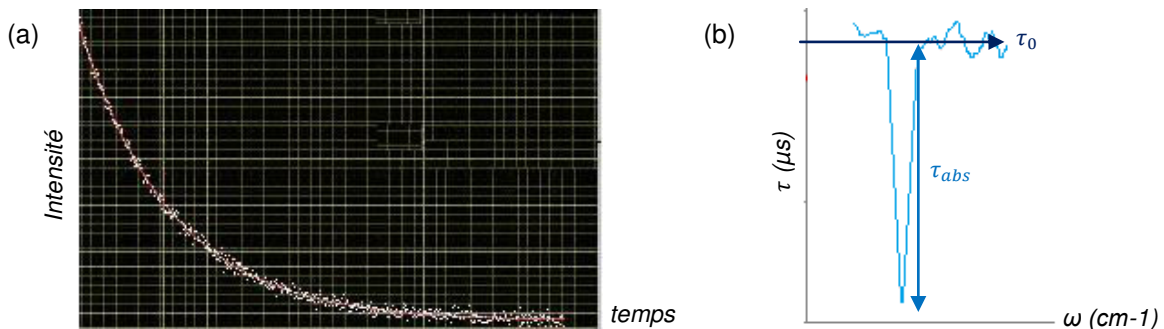


Figure 38. Mesure en CRDS (a) extraction du temps de déclin et (b) représentation d'une raie d'absorption lors d'une acquisition en CRDS

Le mode d'analyse continu

*Les propriétés optiques de la cavité*

Une cavité optique agit comme un résonateur linéaire stable formée de deux miroirs sphériques, conduisant ainsi à des interférences de la lumière avec elle-même (de manières constructives ou destructives). Les propriétés optiques d'une cavité découlent de la théorie de "cavité résonante de Fabry-Pérot" <sup>191-193</sup>, cette dernière est formée à l'aide de deux miroirs parallèles et ayant un taux de réflectivité de près de 100. Dans un cas statique et idéal, la transmission d'une onde au sein d'une cavité optique peut être décrite par une fonction d'Airy. Cette dernière permet de représenter la propagation en "peigne de fréquence" (cf. [figure 39](#)). Elle met en évidence des maxima de transmission séparés de façon équidistante. Ces maxima sont appelés "modes de la cavité" et l'écart de fréquences les séparant "intervalle spectral libre".

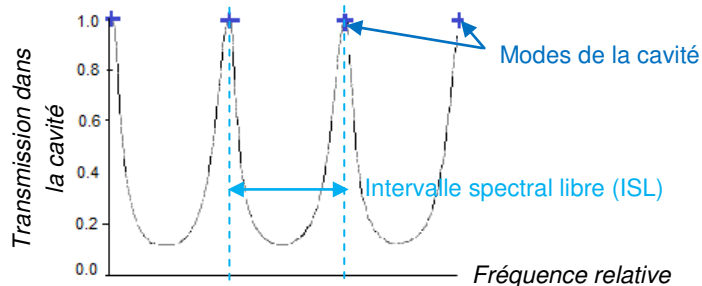


Figure 39. Représentation des modes d'une cavité optique via une fonction d'Airy

Afin de propager la lumière sans la disperser, une cavité doit être considérée comme stable. Pour cela elle doit répondre à différents critères géométriques :

- le paramètre de stabilité d'une cavité non-focale  $g$  tel que :  $g = 1 - L/r$ , avec le rayon de courbure des miroirs  $r$  différent de la longueur de la cavité  $L$ .
- l'intervalle de spectrale libre (ISL) défini par  $\Delta\nu_{ISL} = c/2L$ .

Enfin pour que la lumière puisse se propager dans la cavité, il est nécessaire que le mode unique du laser entre en résonance avec un des modes de la cavité. La fréquence des modes de la cavité étant définie par l'équation suivante <sup>194</sup> :

$$(18) \nu_{qmn} = \Delta\nu_{ISL} \times \left[ q + \frac{n+m+1}{\pi} \cdot \arccos(g) \right] \text{ avec } q, n \text{ et } m \text{ les indices de modes propres}$$

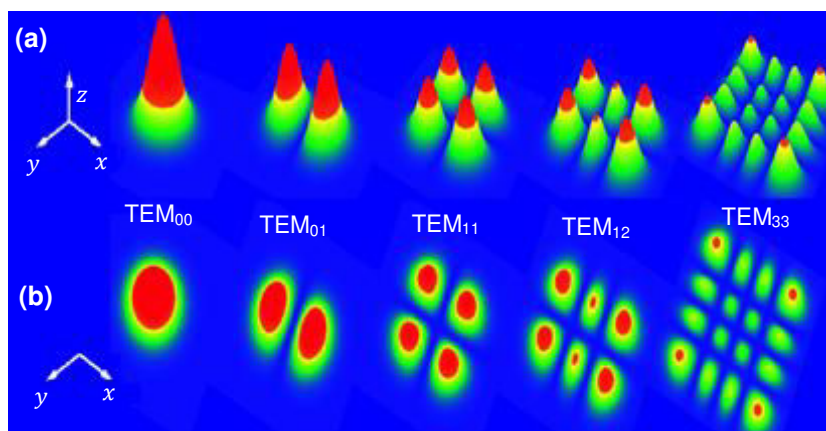


Figure 40. Profil du faisceau en fonction du mode excité  $TEM_{nm}$  : (a) en 3D (b) sur le plan  $(x,y)$

Pour chaque ensemble de valeurs des trois nombres entiers  $q, m$  et  $n$  nous pouvons définir un mode propre de la cavité.  $q$  définit les modes longitudinaux tandis que  $n$  et  $m$  caractérisent le champ électromagnétique des modes. La différence de fréquence entre deux



modes longitudinaux, soit deux modes avec un paramètre  $q$  différent mais mêmes paramètres  $n$  et  $m$ , correspond à l'ISL de la cavité. Au contraire, les modes possédant un même paramètre  $q$  mais différents paramètres  $m$  et  $n$  sont appelés "modes transverses" et sont usuellement noté sous le sigle "TEM<sub>nm</sub>" (Transverse Electromagnetic Mode). Une cavité optique possède donc un ensemble de modes de propagation transverses auxquels sont associés leurs multiples ordres longitudinaux, chacun de ces modes étant caractérisé par une fréquence propre (cf. **Error! Reference source not found.**). Le mode transverse d'ordre 0 appelé "TEM<sub>00</sub>" possède un profil Gaussien, et correspond au mode qui sera excité préférentiellement en CRDS

*Le montage expérimental utilisé*

Travailler avec des sources de rayonnement laser à onde continue permet d'augmenter la résolution dans le domaine de fréquence. L'utilisation d'une diode laser à semi-conducteurs donne l'avantage d'être économique, simple d'utilisation et va nous permettre ici de travailler sur une gamme de longueurs d'onde comprise entre 6620 et 6650 cm<sup>-1</sup>. Sur le long terme, d'autres diodes pourront être utilisées afin d'étendre la gamme spectrale étudiée.

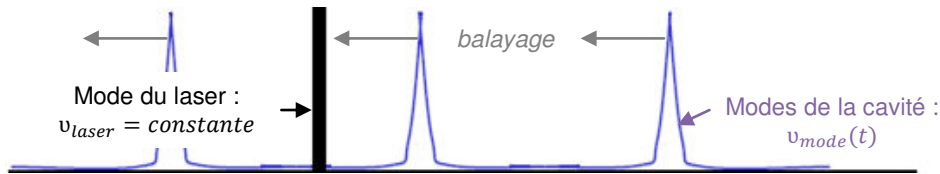


Figure 41. Balayage en fréquence des modes de la cavité autour de celle du laser

La fréquence de la cavité est modulée autour de la fréquence du laser (cf. figure 41), afin de périodiquement pouvoir entrer en résonance et développer le champ intra-cavité, puis hors résonance afin de stopper ce champ et mesurer le temps de déclin. Ce système est réalisé en montant un des miroirs de la cavité sur un transducteur piézoélectrique en céramique synthétique<sup>195-198</sup>. Les matériaux piézoélectriques ont la propriété de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique ; permettant dans le cas présent de faire varier la longueur de la cavité, et donc sa fréquence (cf. équation (9)), en fonction de la tension appliquée. Ce dispositif a l'avantage de ne pas perturber la fréquence du laser ou l'alignement optique. Le faisceau n'est cependant pas totalement interrompu lors de l'enregistrement du temps de déclin, et il peut en résulter des interférences indésirables quand le miroir est déplacé. Pour pallier ce problème, une commutation rapide du faisceau laser (basé sur le principe de Romanini<sup>195,199,200</sup>) est réalisé afin de stopper brutalement le signal (cf. figure 42).

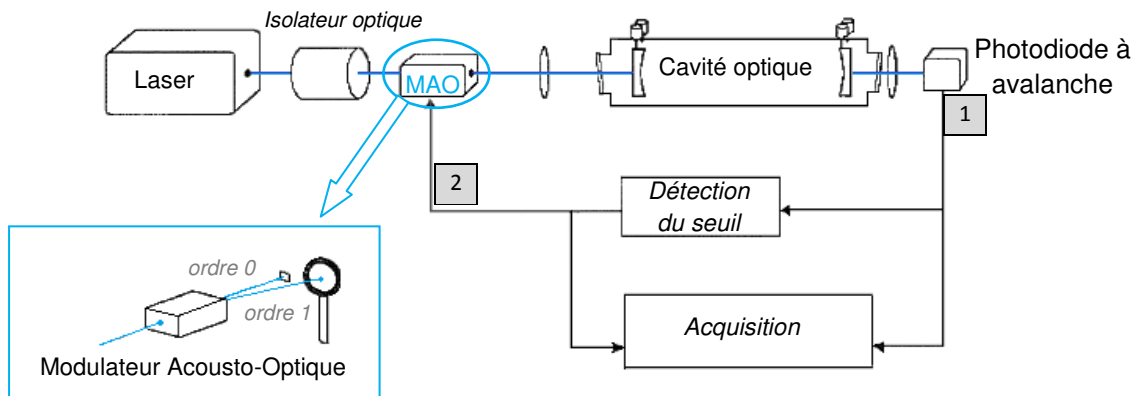


Figure 42. Montage expérimental de la cw-CRDS avec utilisation d'un MAO comme commutateur optique rapide afin d'interrompre le faisceau et éviter les interférences

La photodiode à avalanche est un détecteur ultra-sensible, qui va mesurer l'intensité sortant de la cavité et enregistrer le temps de déclin [1]. Un seuil d'intensité lumineuse est prédéfini

afin de supprimer le bruit et les modes d'ordre supérieur et augmenter ainsi la sensibilité de mesure. Lorsque le signal en sortie du détecteur dépasse le seuil, un signal est envoyé au modulateur acousto-optique (MAO) qui agit alors comme un switch optique et va interrompre brutalement le faisceau incident [2]. Ce MAO est constitué d'un transducteur de pression produisant une onde acoustique qui module l'indice de réfraction d'un cristal, ceci afin de produire une diffraction en transmission. La lumière qui passe à travers ce dispositif va être déviée et diffractée sur l'ordre 0 et 1. Le faisceau d'ordre 0 est dirigé vers un  $\lambda$ mètre et sert à la mesure de la longueur d'onde, tandis que celui d'ordre 1 est dirigé dans la cellule optique. Lorsque le seuil est dépassé l'impulsion envoyée au MAO a pour effet d'éteindre rapidement le faisceau d'ordre 1 parcourant la cavité. L'avantage de ce dispositif est d'avoir une bande passante supérieure à 10 MHz (soit un temps de réponse inférieur à 100 ns), sans pour autant perturber la source laser.

La combinaison de l'utilisation d'un transducteur piézoélectrique (PZT) et d'un modulateur acousto-optique (MAO) donne lieu au principe de la *cw*-CRDS dite avec "injection par passage" (cf. figure 43). La partie optique du pilote a été montée par l'équipe du PC2A de Lille, avant d'être transférée au LRGP à Nancy et couplée avec un réacteur parfaitement agité (cf. figure 20). Chaque composant est détaillé en Annexe II.f. Le principe d'une acquisition peut se résumer de la façon suivante : La diode laser émet une radiation passant par un isolateur optique (qui la protège de toutes réflexions) avant de traverser le MAO. Le  $\lambda$ -mètre relié permet de contrôler la longueur d'onde du faisceau. Ce dernier est ensuite envoyé en direction de la cavité au moyen de plusieurs éléments optiques (lentilles et miroirs). Un générateur basse fréquence pilote l'alimentation du piézo afin de faire varier la longueur de la cavité et de la faire périodiquement entrer en résonance avec la fréquence du laser. La radiation en sortie de la cavité est ensuite focalisée sur le détecteur. Lors de la résonance, l'intensité transmise dans la cavité augmente jusqu'à atteindre une valeur de seuil prédéfinie. L'impulsion électrique générée déclenche la déviation du faisceau par le MAO, et l'enregistrement du temps de déclin. La longueur d'onde du laser est modifiée et le processus est répété le nombre de fois nécessaire, afin d'acquérir un spectre de transmission en fonction de la plage de longueur d'onde désirée.

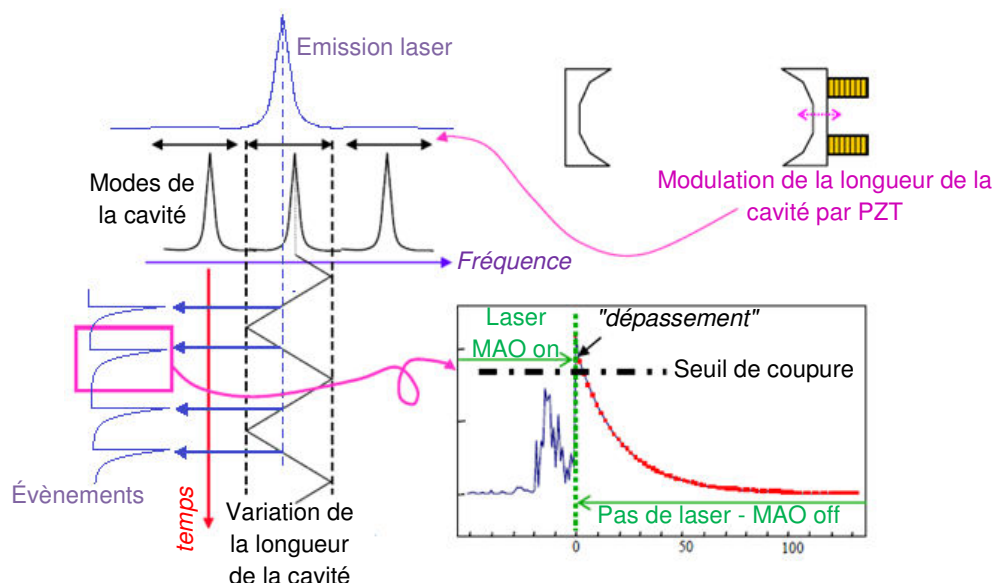


Figure 43. Principe de la *cw*-CRDS avec "injection par passage" d'après Romanini et al.<sup>190</sup>

### Mise en application

La gamme de longueurs d'onde sur laquelle nous travaillons (entre 6627 et 6647  $\text{cm}^{-1}$ ) présente l'avantage de pouvoir observer des raies de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (composé intermédiaire fragile et jouant un rôle déterminant dans la chimie d'oxydation des carburants), sans pour autant saturer le signal avec des raies d'autres produits majoritaires. Pour rappel, la spectroscopie n'est pas une méthode séparative contrairement à la chromatographie et l'ensemble des composés sont analysés simultanément. Les principaux produits de combustion comme CO et  $\text{CO}_2$  n'absorbent pas sur cette gamme de longueur d'onde. Les alcanes plus lourds (à partir du propane) ont quant à eux une absorption continue qui n'interférera pas dans le signal et sera intégrée au bruit de fond.

### Les molécules d'intérêt

L'ensemble des produits d'oxydation pouvant être détectés dans nos conditions opératoires sont présentés ci-dessous. Nous retrouvons principalement  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ , voir  $\text{C}_2\text{H}_2$  et  $\text{C}_2\text{H}_4$ . L'ensemble des tableaux à partir du [tableau 22](#) jusqu'au [tableau 26](#) présentent pour chaque espèce les principales raies d'absorption, avec systématiquement leurs positions en nombre d'onde  $\nu$  (pour l'identification) et leurs sections efficaces d'absorption  $\sigma_a$  (pour la quantification). D'autres hydrocarbures tels que  $\text{CH}_4$  et le propyne peuvent également être visibles mais doivent être pour cela formés en quantité suffisante, ce qui n'a pas été le cas ici (cf. transitions répertoriées en [Annexe II.g](#)).

$\text{H}_2\text{O}$	Raie d'absorption n°							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	6631,9	6636,8	6638,9	6640,5	6640,9	6641,3	6642,8	6643,1
$\sigma_a$ ( $10^{-23}$ molécule $^{-1}$ . $\text{cm}^2$ )	2,10	0,92	4,46	0,25	16,00	1,82	1,62	1,13

Tableau 22. Relevé de transitions de  $\text{H}_2\text{O}$  à 10 Torr<sup>201</sup> (spectre en [Annexe II.g](#))

$\text{H}_2\text{O}_2$	Raie d'absorption n°				
	1	2	3	4	5
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	6639,3	6639,5	6640,0	6640,1	6642,1
$\sigma_a$ ( $10^{-23}$ molécule $^{-1}$ . $\text{cm}^2$ )	7,5	7,8	7,9	13,8	8,6

Tableau 23. Relevé de transitions de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 10 Torr<sup>63</sup> (spectre en [Annexe II.g](#))

$\text{CH}_2\text{O}$	Raie d'absorption n°			
	1	2	3	4
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	6639,3	6641,7	6642,4	6642,5
$\sigma_a$ ( $10^{-23}$ molécule $^{-1}$ . $\text{cm}^2$ )	3,6	4,6	4,2	1,5

Tableau 24. Relevé de transitions de  $\text{CH}_2\text{O}$  à 10 Torr<sup>202</sup> (spectre en [Annexe II.g](#))

$\text{C}_2\text{H}_2$	Raie d'absorption n°							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	6630,1	6632,4	6634,6	6636,9	6639,1	6641,3	6643,5	6645,7
$\sigma_a$ ( $10^{-21}$ molécule $^{-1}$ . $\text{cm}^2$ )	1,35	5,20	2,11	7,13	2,55	8,32	2,83	8,99

Tableau 25. Relevé de transitions de  $\text{C}_2\text{H}_2$  à 10 Torr, acquisitions réalisées au laboratoire par dilution d'une bouteille d'acétylène pur avec un gaz d'hélium (cf. [Annexe II.g](#))

$\text{C}_2\text{H}_4$	Raie d'absorption n°					
	1	2	3	4	5	6
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	6635,0	6637,1	6638,0	6638,3	6640,6	6641,2
$\sigma_a$ ( $10^{-21}$ molécule $^{-1}$ . $\text{cm}^2$ )	1,67	2,49	2,50	4,05	4,66	2,95

Tableau 26. Relevé de transitions de  $C_2H_4$  à 10 Torr<sup>61</sup> (spectre en Annexe II.g)

### Identification et Quantification

Pour un même carburant, le choix des raies d'absorption caractéristiques doit être renouvelé entre un spectre d'oxydation à basse température, et un spectre à haute température. En effet, les composés formés à basse et haute températures sont différents (cf. Chapitre I.2). A basse température les réactions d'additions sur l'oxygène sont privilégiées (formation de composés oxygénés), tandis qu'à haute température ce sont les voies de décompositions qui sont prédominantes (formation d'hydrocarbures insaturés).

La figure 44 suivante présente un exemple de spectre d'oxydation du diméthyl-éther (DME) à basse température. Pour pouvoir identifier et quantifier un composé nous tâchons d'isoler au minimum 2 raies caractéristiques de chaque produit formé, de sorte qu'elles doivent :

- être les plus intenses possibles (sans pour autant arriver à saturation).
- avoir le moins d'interférences possibles avec les raies voisines (critère nécessaire pour une quantification optimale). Dans le cas particulier d'une interférence minime, connue et quantifiable, une méthode de correction peut être appliquée (due à la propriété additive des intensités). Cette technique a le défaut d'apporter une plus grande incertitude sur la quantification du composé et ne sera donc pas privilégiée.

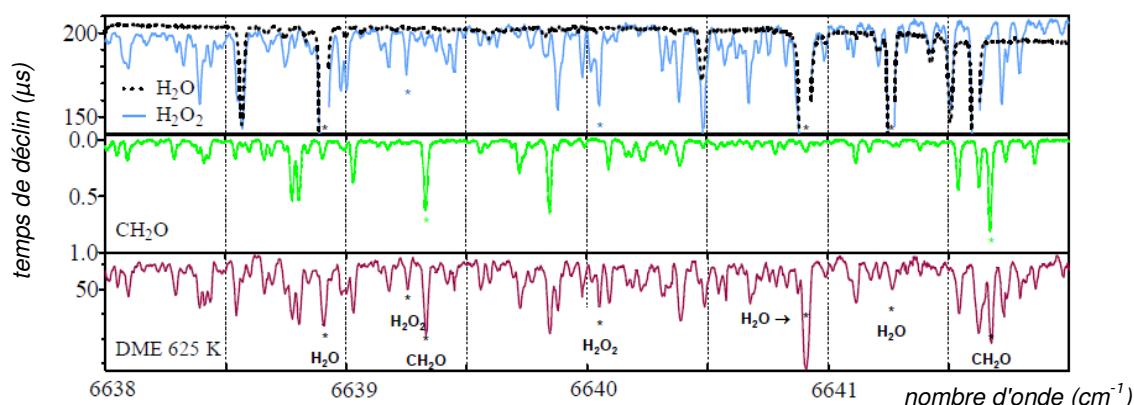


Figure 44. Spectre d'oxydation du DME en comparaison avec ceux de  $H_2O$ ,  $H_2O_2$  et  $CH_2O$ <sup>203</sup>  
 (\*) raies caractéristiques pour l'identification et la quantification des produits

Une fois les produits connus et les raies caractéristiques isolées, nous pouvons procéder à la quantification. Cette méthode se base directement sur celle établie par Parker et al.<sup>63</sup>. La fraction molaire d'un produit  $x_{produit}$  nous est donnée par :

$$(19) \quad x_{produit} = [produit] \times V_{mol} \quad \begin{cases} [produit] \text{ la concentration du produit en mol.cm}^{-3} \\ V_{mol} \text{ le volume molaire en cm}^3.\text{mol}^{-1} \end{cases}$$

A température fixe, le volume molaire est donné par la loi des gaz parfaits :

$$V_{mol}(\text{cm}^3/\text{mol}) = \frac{R_m \times T_{cellule}(K)}{P_{cellule}(Pa)} \times 10^6$$

La concentration d'un produit est liée à son coefficient d'absorption (8), soit d'après l'équation (16) :  $\alpha_{produit} = \frac{R_L}{c} \cdot \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right)$ . En remplaçant dans l'équation (19) on obtient :

$$(20) \quad [produit] \left( \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right) = \frac{R_L(\text{cm})}{c \left( \frac{\text{cm}}{\mu\text{s}} \right) \times \sigma_a(\text{molécule}^{-1}.\text{cm}^2)} \times \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \left( \frac{1}{\mu\text{s}} \right) \times \frac{1}{N_A(\text{molécule}.\text{mol}^{-1})}$$

$$\text{avec : } \begin{cases} R_L \text{ le rapport } L_{cavité} \text{ et } L_{absorption} \\ N_A \text{ le nombre d'Avogadro} \end{cases}$$

L'Annexe II.h présente un exemple de dosage de  $CH_2O$  réalisé lors de l'oxydation du diméthyl-éther<sup>203</sup>.

### c) Spectrométrie de masse à photo-ionisation : SVUV/VUV-TOF

Comme on a pu le voir précédemment, la spectrométrie de masse avec une source d'ionisation électronique est idéale dans l'identification des molécules. L'énergie cinétique de 70 eV apportée aux électrons permet à la fois d'ioniser la totalité des composés, et de fragmenter la molécule afin d'obtenir un spectre caractéristique. Bien que ce soit une méthode de choix pour le couplage en chromatographie, la SM avec ionisation électronique seule est difficilement exploitable lors de nos analyses. En effet, dû à la superposition des motifs de fragmentation des multiples composés convolués, il est dans ce cas impossible d'identifier des produits à l'état de trace au sein d'un mélange complexe. La photoionisation est une méthode beaucoup plus douce qui va permettre de se placer à la limite d'ionisation de la molécule, limitant voire supprimant totalement les fragmentations. Les composés pourront à présent être différenciés en fonction de leur masse.

Les résultats expérimentaux ont été obtenus via deux spectromètres de masse : un à Nancy et l'autre à Hefei (Chine). N'ayant pas été amenée à directement utiliser l'appareil relié au synchrotron en Chine, la description de l'appareillage se dédie essentiellement au VUV-TOF de Nancy. Il est important néanmoins de noter que le principe du SVUV-TOF reste très similaire avec une différence au niveau de l'échantillonnage et de la source d'ionisation (synchrotron).

#### Instrumentation

Le SPI-TOF utilisé à Nancy a été mis au point par la compagnie allemande PhotoTOF, Photonion GmbH. Cet appareil a été acquis récemment par le laboratoire (décembre 2013). A l'origine développé pour l'étude de la formation des aromatiques lors de la thermo-conversion de la biomasse<sup>204</sup>, il a été couplé à un RPA lors de la thèse (cf. [figure 21.a](#)). Le montage du spectromètre de masse suit la logique vue en impact électronique, à savoir : une source, un analyseur et un détecteur.

- une source de type photoionisation avec un laser dont la longueur d'onde est située dans l'ultraviolet (VUV)
- un analyseur à temps de vol de type réflectron (TOF)
- un détecteur Micro-Channel Plate (MCP) à émission secondaire et multiplication d'électrons.

#### Photo-ionisation (PI)

Cette technique<sup>205</sup> est adaptée pour l'étude d'ions formés en phase gazeuse, même sous forme de traces. L'énergie du rayonnement doit être supérieure à l'énergie d'ionisation des molécules (en général autour de 5-10 eV<sup>206</sup>) et inférieure à l'énergie d'ionisation du gaz vecteur (24,6 eV pour l'hélium<sup>207</sup>) afin de ne pas saturer le signal. Cette source d'ionisation est mise en valeur ces dernières années, suite au développement des lasers UV sous vide (noté laser VUV : vacuum ultra-violet) et du rayonnement synchrotron (noté SVUV : synchrotron vacuum ultra-violet). On distinguera deux types d'ionisation (cf. [figure 45](#))<sup>203</sup> :

- *l'ionisation monophotonique (SPI pour Single Photon Ionization)* : L'interaction d'un photon avec une molécule AB peut, lorsque l'énergie du photon est suffisante, induire une ionisation de celle-ci (processus à seuil).
- Elle est induite à Nancy par un laser pulsé Nd:YAG à la longueur d'onde de 118 nm soit 10,6 eV. A Hefei en Chine, elle est réalisée à partir de la radiation du synchrotron. Ce dernier produit des électrons accélérés, émettant un rayonnement blanc allant de l'infrarouge lointain jusqu'à des rayons X durs. La possibilité de faire varier la longueur d'onde incidente, permet au synchrotron de mesurer des spectres d'ionisation (PIE) d'une masse donnée, permettant ainsi d'identifier la molécule<sup>208</sup>.

- l'ionisation multiphotonique résonnante (REMPI pour Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization) : La grande intensité du faisceau émis par un laser, permet d'accumuler plusieurs photons dans une molécule et de faire de l'ionisation multiphotonique. Cette fois-ci l'ionisation n'est plus directe mais passe par un état intermédiaire réel de la molécule. Bien que présente sur notre instrument, cette fonction ne sera pas utilisée dans cette étude.

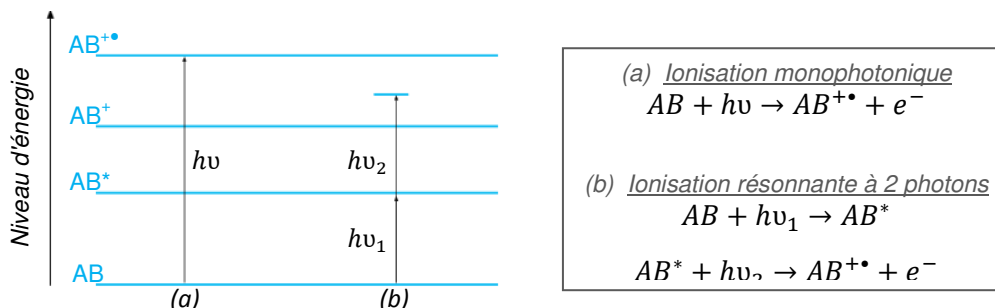


Figure 45. Ionisation (a) mono- et (b) multi-photonique de la molécule  $AB^{206}$

### Analyseur à temps de vol (TOF)

Du fait du caractère pulsé des lasers, le spectromètre de masse à temps de vol constitue l'analyseur le plus adapté à la photoionisation<sup>206</sup> de part son excellente vitesse de balayage et sa bonne résolution. L'inconvénient du TOF reste principalement son coût élevé.

La figure 46 nous montre le principe de fonctionnement du TOF. Les ions sont formés dans une première zone de faible largeur spatiale et temporelle, via une brève injection de photons (impulsion laser). Les ions sont ensuite extraits, puis accélérés par un faible champ électrique. Ils traversent ensuite une région sans champ où les ions de masses différentes se séparent en fonction de leur temps de vol. A une énergie cinétique donnée, la vitesse  $v$  d'un ion est inversement proportionnelle à la racine carrée de sa masse moléculaire. Leur temps de parcours est mesuré sur un collecteur plan. Les ions légers seront détectés en premiers, tandis que les ions plus lourds parviennent au détecteur après un certain délai.

Nous pouvons noter sur la figure 21 une trajectoire en V des électrons dans le tube de vol de notre appareil. Ce montage du temps de vol à réflectron permet d'augmenter la résolution via une focalisation temporelle. Les ions sont réfléchis sur un miroir électrostatique et focalisés sur le détecteur. De cette manière et pour une masse déterminée, les ions les plus rapides parcourent dans le réflecteur une trajectoire plus longue que les ions plus lents et ils parviendront simultanément au détecteur.

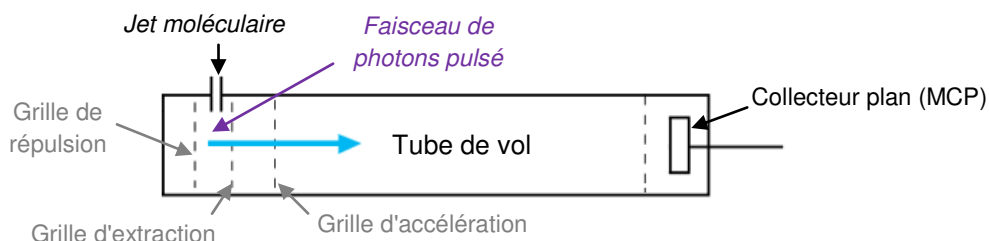


Figure 46. Principe d'un spectromètre de masse à temps de vol (TOF)

### Analyse des composés

#### Identification

En sortie du détecteur, nous obtenons un spectre de masse avec peu de (voire aucun) fragments. Chaque pic à une masse  $m/z$  donnée, correspond donc à une molécule ou un

ensemble de molécules de même formule brute (isomères). Cette technique ne nous permet pas de séparer les isomères entre eux. Le SPI-TOF nous offre trois principaux avantages :

- une bonne précision en masse (100 ppm), nous pouvons remonter à la formule brute de la molécule (cf. [Annexe II.c](#))
- une bonne résolution (2 000), les molécules de même masse nominale pourront être séparées. C'est le cas par exemple du cétène  $C_2H_2O$  ( $m/z$  42,0367) et du propène  $C_3H_6$  ( $m/z$  42,0797)<sup>209</sup>.
- une haute sensibilité, des ultra-traces (inférieures au ppm) pourront être détectées.

La formule brute peut être comparée dans un premier temps aux résultats attendus et à ceux observés en GC/MS. Pour une identification plus rigoureuse, l'utilisation du synchrotron devient nécessaire. La variation de la longueur d'onde incidente nous permet d'obtenir le graphe d'ionisation de la masse  $m/z$  donnée (PIE). En comparaison avec les énergies d'ionisation de la littérature, nous pouvons déterminer de quel composé il s'agit. Par exemple lors de l'oxydation du *n*-pentane, nous avons pu observer la masse  $m/z$  88 de formule  $C_4H_8O_2$ , pouvant correspondre à l'acide butanoïque ou au butenyl-hydroperoxyde. Le PIE de la [figure 47](#) ci-dessous nous montre bien que pour le signal obtenu à la masse 88 nous obtenons une rupture de pente d'environ 9,4 eV, ce qui correspond à l'énergie d'ionisation du butenyl-hydroperoxyde.

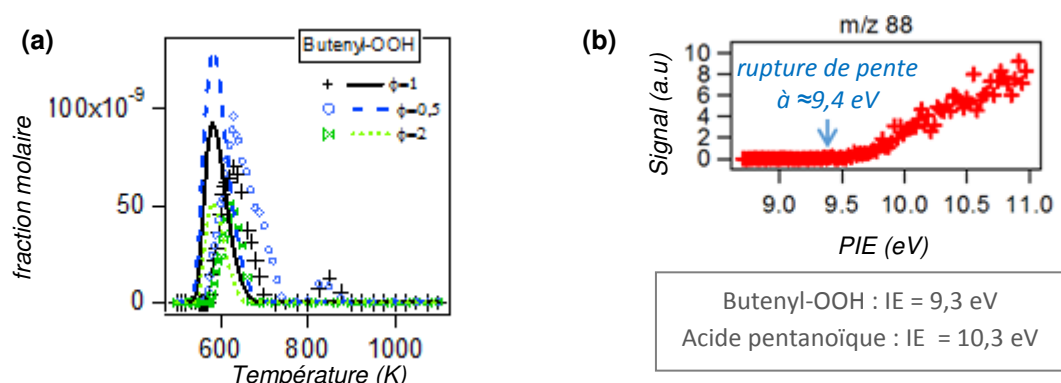


Figure 47. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-pentane<sup>169</sup> avec (a) le profil de fraction molaire obtenu à partir du VUV-TOF et (b) le PIE de  $m/z$  88 obtenu à partir du SVUV-TOF

### Quantification

La méthode de quantification suivie se base sur celle utilisée pour le synchrotron par Cool et coll.<sup>210</sup> (cf. équation (21)). Semblable à la CRDS, l'intensité du signal en SPI-TOF dépend principalement de deux facteurs :

- $x_i$  la fraction molaire de l'espèce  $i$ , fonction de la température ( $T$ )
- $\sigma_i$  la section efficace d'ionisation de l'espèce  $i$ , fonction de l'énergie du laser ( $E$ )

$$(21) \quad S_i(T) = C \cdot x_i(T) \cdot \sigma_i(E) \cdot D_i \cdot \Phi_p(E) \cdot F(T) \quad \left\{ \begin{array}{l} C \text{ une constante de proportionnalité} \\ D_i \text{ un facteur de discrimination de masse} \\ \Phi_p \text{ le flux de photon} \\ F \text{ la fonction empirique d'échantillonnage} \end{array} \right.$$

$\Phi_p$  et  $F$  sont des facteurs directement liés à l'instrumentation et restent constants quelque soit le composé analysé. En prenant un composé de référence (en général le propène) dont la concentration est connue (via une analyse en GC dans les mêmes conditions opératoires), nous pouvons nous affranchir de ces deux facteurs et obtenons la relation (22) :

$$(22) \quad \frac{S_i(T)}{S_{ref}(T)} = \frac{x_i(T)}{x_{ref}(T)} \cdot \frac{\sigma_i(E)}{\sigma_{ref}(E)} \cdot \frac{D_i}{D_{ref}}$$

Le facteur  $D$  est lié à la méthode d'échantillonnage du SVUV-TOF. En effet, l'utilisation d'un skimmer a pour effet de créer un spray moléculaire où les composés de faibles masses sont localisés aux extrémités du spray, et par conséquent discriminés par rapport aux composés de masses plus lourdes (localisés au centre du spray). Dans le cas du SPI-TOF un capillaire est utilisé, ce qui a pour effet de limiter le facteur de discrimination de masse (généralisé à 1 quel que soit le composé). Nous pouvons ainsi simplifier l'équation (22) pour obtenir au final :

$$(23) \frac{S_i(T)}{S_{ref}(T)} = \frac{x_i(T)}{x_{ref}(T)} \cdot \frac{\sigma_i(E)}{\sigma_{ref}(E)}$$

La section efficace d'ionisation  $\sigma$  peut être trouvée dans la littérature pour les espèces les plus courantes. Pour des espèces plus exotiques comme les hydroperoxydes, elle est souvent méconnue et sera estimée dans nos calculs par la méthode de Bobeldijk et al.<sup>211</sup>. Cette méthode se base sur la propriété d'additivité de groupes. A la longueur d'onde de notre laser (10,6 eV en SPI), nous établissons pour chaque groupe une valeur  $\sigma$  basée sur les données de la littérature (cf. [tableau 27](#)). Pour connaître la section efficace totale de l'espèce, il suffit d'additionner les sections efficaces de chaque groupe composant l'espèce  $i$ . On a par exemple pour l'espèce linéaire C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>-OOH :

$$\begin{aligned} \sigma_{C_5H_9OOH} &= 4 \cdot \sigma_{C-C} + 1 \cdot \sigma_{C-O} + 1 \cdot \sigma_{O-O} + 1 \cdot \sigma_{O-H} \\ \sigma_{C_5H_9OOH} &= 4 \times 0,7275 + 4,345 + 0 + 0 = 7,26 \text{ Mb} \end{aligned}$$

Groupe	$\sigma$ (Mb)	Ecart-type relatif de $\sigma$	Composé utilisé pour le calcul de $\sigma$	Référence
C-C	0,7275	64%	<i>n</i> -pentane	Zhou et coll. <sup>212</sup>
C=C	10,633	21%	Propène	Cool et coll. <sup>213</sup>
C-O	4,345	16%	Diméthyl-éther	Cool et coll. <sup>214</sup>
C=O	7,3325	12%	Acétaldéhyde	Cool et coll. <sup>213</sup>
C-H, O-H ou O-O	0			Bobeldijk et coll. <sup>211</sup>

Tableau 27. Section efficace d'ionisation des différents groupes rencontrés, à l'énergie d'ionisation du laser de 10,6 eV

L'incertitude liée à cette méthode d'estimation des sections efficaces d'ionisation, a été approximée en calculant la section efficace de chaque groupe et ce pour différents composés. Le détail des calculs se trouve en [Annexe II.i](#). Remarquons que même si l'incertitude liée à la liaison C-C est très importante (64 %), elle est temporisée par une contribution très faible par rapport aux autres groupes. Pour l'ensemble des alkenyl-hydroperoxydes dosés, nous pouvons considérer une incertitude liée à la méthode d'estimation de la section efficace autour de 30 %. En effet, en utilisant les valeurs du [tableau 27](#), nous obtenons pour l'allyl-OOH et le decenyl-OOH, une incertitude liée à l'estimation de la section efficace de respectivement 22 et 32 % (cf. [figure 48](#)). En prenant une marge de sécurité, l'erreur expérimentale totale liée aux composés dosés en SPI-TOF a donc été évaluée à un facteur compris entre 2 et 3.

$$\sigma_{C_3H_5OOH} = 1 \cdot \sigma_{C-C} + 1 \cdot \sigma_{C=C} + 1 \cdot \sigma_{C-O} = 15,71 \pm 3,39 \text{ Mb} \text{ soit une erreur relative de } 21,6 \%$$

$$\sigma_{C_{10}H_{19}OOH} = 8 \cdot \sigma_{C-C} + 1 \cdot \sigma_{C=C} + 1 \cdot \sigma_{C-O} = 20,80 \pm 6,65 \text{ Mb} \text{ soit une erreur relative de } 32,0 \%$$

Figure 48. Calcul de l'incertitude sur l'estimation de la section efficace d'ionisation des alkenyl-OOH en C<sub>3</sub> et C<sub>10</sub>

L'ensemble des sections efficaces utilisées au cours de la thèse, sont répertoriées en [Annexe II.j](#).



# CHAPITRE III : OXYDATION DES HYDROCARBURES

---



Ce chapitre est dédié à l'interprétation des résultats obtenus lors de l'oxydation des hydrocarbures dans nos conditions expérimentales (cf. [chapitre II](#)). Au vu du grand nombre de résultats et dans un souci de clarté, l'ensemble des [Annexe III.a](#) jusqu'à [Annexe III.g](#) constituent un recueil présentant la totalité des données expérimentales obtenues pour chacun des carburants étudiés (cf. [tableau 28](#)). Concernant le contenu de ce chapitre, une première sous-partie présentera de façon détaillée les résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-pentane. L'influence de la longueur de la chaîne hydrocarbonée, ainsi que la présence d'une ramification seront ensuite traitées. Pour finir, une troisième partie présentera les résultats obtenus pour les *n*-hexènes, avec une discussion sur l'influence de la présence et de la position de l'insaturation sur la chaîne carbonée.

Carburant étudié	Conditions expérimentales						Résultats
	Richesse	Fraction molaire	Température (K)	Temps de passage	Pression (Torr)	Appareil analytique	
<i>n</i> -pentane	0,5 ; 1 ; 2	0,01	500-1100	2 s	800	GC, CRDS, SVUV- et SPI-TOF	<a href="#">Annexe III.a</a>
<i>n</i> -hexane	0,5 ; 1 ; 2	0,005	500-1100	2 s	800	GC et CRDS	<a href="#">Annexe III.b</a>
1-hexène	0,5 ; 1 ; 2	0,01	500-1100	2 s	800	GC, CRDS, SVUV- et SPI-TOF	<a href="#">Annexe III.c</a>
2-hexène	1	0,01	500-1100	2 s	800	GC	<a href="#">Annexe III.d</a>
3-hexène	1	0,01	500-1100	2 s	800	GC	<a href="#">Annexe III.d</a>
<i>n</i> -heptane	0,25 ; 1 ; 2 et 4	0,005	500-1100	2 s	800	GC, CRDS, SVUV- et SPI-TOF	<a href="#">Annexe III.e</a>
<i>iso</i> -octane	0,25	0,005	500-110	2 s	800	GC, CRDS, SVUV- et SPI-TOF	<a href="#">Annexe III.f</a>
	0,25 1	0,01 0,04	500-800				
<i>n</i> -décane	1	0,0025	500-1100	2 s	800	GC, CRDS et SPI-TOF	<a href="#">Annexe III.g</a>

*Tableau 28. Liste des carburants et conditions expérimentales étudiées pour l'oxydation des hydrocarbures. Les annexes correspondantes répertorient l'ensemble des résultats expérimentaux.*

Chaque annexe du [tableau 28](#) se constitue de la façon suivante :

- rappel des conditions opératoires,
- tableaux de données expérimentales,
- liste des figures correspondantes,
- analyse des sélectivités à basse et haute températures,
- vérification du bilan en atome de carbone.

### 1) Analyse détaillée de l'oxydation du *n*-pentane

Une première série d'analyses a été effectuée classiquement à l'aide de la GC et de la CRDS. Ce protocole opératoire, vérifié par de nombreuses études, a permis d'avoir des données et résultats fiables sur l'oxydation du *n*-pentane. Ces résultats ont fait l'œuvre d'une publication en collaboration avec l'équipe de Galway en Irlande et ont servi à valider leur tout nouveau modèle cinétique<sup>215</sup>. Une seconde série d'expériences a été réalisée cette fois-ci à

l'aide du SPI-TOF afin de tester l'appareil dans un premier temps, puis de comparer les résultats avec ceux obtenus en GC mais également avec d'autres expériences réalisées en parallèle grâce au SVUV-TOF à Hefei.

### a) Etude de la réactivité du *n*-pentane et analyse des produits stables

Les résultats expérimentaux seront en premier présentés et comparés aux résultats de simulation issus du modèle, avant de réaliser une analyse cinétique afin de mieux comprendre les réactions mises en jeu.

#### Profils de fraction molaire des composés en fonction de la température

La figure 49 présente les profils de fraction molaire du *n*-pentane et de ses principaux produits d'oxydation en fonction de la température. Les symboles représentent les données expérimentales tandis que les courbes représentent les simulations. Les couleurs définissent quant à elles la richesse : la couleur rouge pour  $\phi = 0,5$ , bleu pour  $\phi = 1$  et vert pour  $\phi = 2$ .

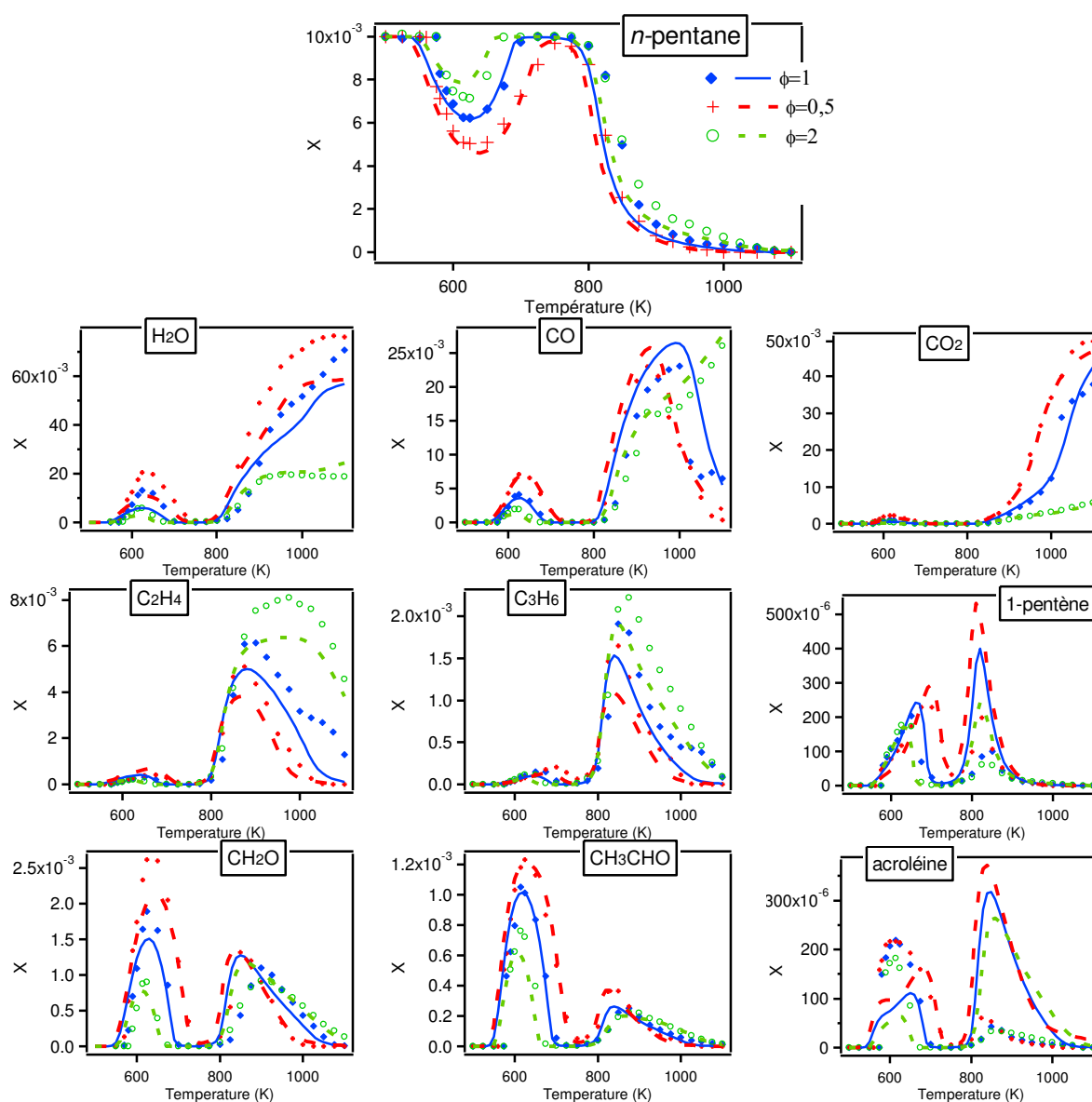


Figure 49. Profil de réactivité du réactif et de ses principaux produits lors de l'oxydation du *n*-pentane à différentes richesses <sup>169</sup>

Concernant la réactivité du *n*-pentane, nous retrouvons bien les trois zones classiquement rencontrées lors de l'oxydation des alcanes :

- *une oxydation à basse température* : La réactivité apparaît à une température de 575, 580 et 590 K, respectivement pour  $\phi = 0,5, 1$  et  $2$ . Elle augmente jusqu'à atteindre un maximum à 625 K, de respectivement 50, 38 et 29 % de conversion avec l'augmentation de la richesse.
- *une zone de coefficient négatif de température (CNT)* : Entre 625 à 775 K, la réactivité diminue avec l'augmentation de la température, jusqu'au point de ne plus observer de réactivité.
- *une oxydation à haute température* : La réactivité redémarre vers 800 K et augmente jusqu'à une conversion complète du réactif dès 1 000 K.

La richesse a une influence importante sur la réactivité du carburant à basse température, ce qui n'est plus forcément vrai à haute température. Ce phénomène peut s'expliquer du fait qu'en milieu pauvre, les réactions d'addition sur  $O_2$  conduisant à la formation d'agents de branchement dégénéré (espèces accélératrices) sont prépondérantes. Tandis qu'à haute température ces réactions ne sont plus favorisées.

Le bilan en atomes de carbone présenté en [Annexe III.a](#) permet de vérifier la cohérence de nos résultats. Les écarts rencontrés sont essentiellement compris dans l'erreur expérimentale (inférieure à 10%). Une déviation un peu plus importante (entre 11 et 13%) est observée à basse température et en milieu pauvre où la réactivité est plus importante. Ce phénomène est probablement dû à la non détection de certains composés comme les acides et certains alcools. Ces derniers bien que présents dans la chimie d'oxydation, sont particulièrement difficiles à doser en GC/FID (pics élargis et confondus dans le bruit de fond).

Au niveau des produits observés, nous observons de façon générale un profil possédant deux maxima : un correspondant à l'oxydation de basse température et l'autre à haute température. Les hydrocarbures sont formés préférentiellement à haute température tandis que les composés oxygénés sont à la fois présents à basse et à haute températures. Cette observation permet de confirmer le fait que la chimie d'oxydation de basse température est bien différente de celle à haute température. Les réactions mises en jeu sont distinctes et impliquent une différence au niveau des produits formés. Concernant la richesse, celle-ci influe plus ou moins sur le maxima en fonction de l'espèce. De façon générale, puisqu'à basse température la réactivité est plus grande en milieu pauvre, on observera un maximum de formation des produits plus important.

Que ce soit au niveau des fractions molaires du réactif ou des produits, les simulations réalisées avec le dernier modèle de Galway<sup>215</sup> sont en très bon accord avec les données expérimentales. Cette observation nous permet de vérifier la validité du modèle cinétique, néanmoins il est important de remarquer que pour des espèces un peu plus méconnues comme l'acroléine, des divergences non négligeables apparaissent et démontrent que ce dernier peut encore être amélioré (et plus particulièrement à basse température).

### *Analyse cinétique du modèle*

La pertinence du modèle étant vérifiée, nous pouvons l'utiliser pour mieux comprendre la chimie d'oxydation du *n*-pentane et des différentes voies de formation ou de décomposition des intermédiaires réactionnels. Une analyse cinétique a par exemple permis de tracer sur la [figure 50](#) un diagramme de flux simplifié représentant les principales voies d'oxydation du *n*-pentane. Son oxydation faisant intervenir beaucoup d'isomères radicalaires, le schéma a été simplifié en ne détaillant que les voies réactionnelles obtenues à partir du radical secondaire :  $CH_3-CH_2\bullet-CH_2-CH_2-CH_3$ . La même logique peut néanmoins être appliquée pour les autres isomères.



Lorsque la richesse varie, la chimie d'oxydation reste globalement similaire et seul le rapport des flux entre les différentes voies réactionnelles varie. A partir des simulations, nous pouvons vérifier l'hypothèse selon laquelle les réactions d'addition sur O<sub>2</sub> sont favorisées en milieu pauvre et constituent la voie majoritaire. Si on prend les deux voies compétitives d'addition sur O<sub>2</sub> et de décomposition du radical CH<sub>3</sub>CH(OOH)CH<sub>2</sub>CH(•)CH<sub>3</sub> (cf. figure 51), nous pouvons constater l'influence de la richesse sur le rapport de branchement entre ses réactions à basse température.

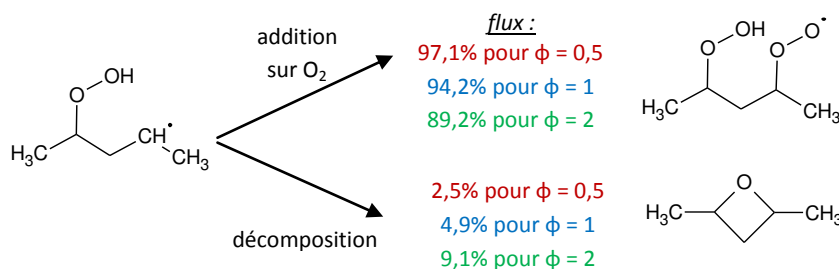


Figure 51. Influence de la richesse sur les voies réactionnelles du radical CH<sub>3</sub>CH(OOH)CH<sub>2</sub>CH(•)CH<sub>3</sub> lors de l'oxydation du n-pentane à T = 610 K

En faisant varier la température pour passer de la zone de basse température (610 K) à celle de haute température (850 K), on observe cette fois-ci des différences beaucoup plus notables. Dès la formation de la première espèce radicalaire R•, les voies de décomposition sont très largement privilégiées, de sorte que pour le radical CH<sub>3</sub>CH(•)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> on observe majoritairement une décomposition en propène et en radical éthyle (cf. figure 52). Les additions sur O<sub>2</sub> sont toujours présentes mais beaucoup moins importantes qu'à basse température. La chimie d'oxydation du n-pentane se retrouve globalement simplifiée à haute température.

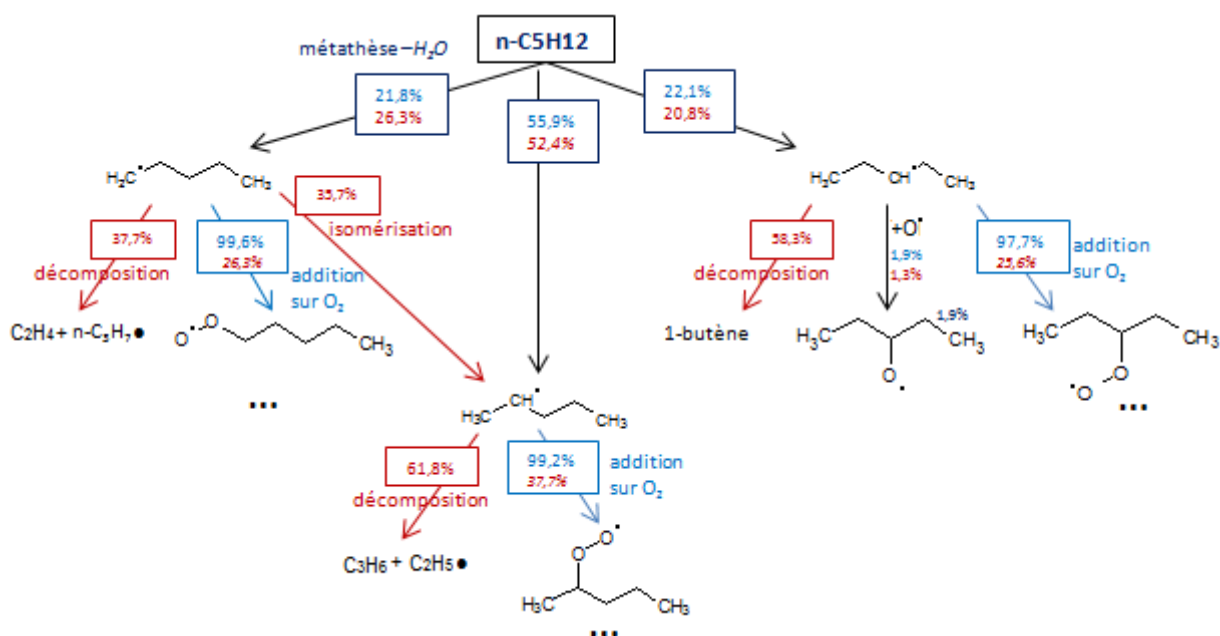


Figure 52. Diagramme de flux simplifié de l'oxydation du n-pentane à phi = 1 la couleur rouge correspond à 850 K, la bleue à 610 K

### b) Comparaison des résultats obtenus avec les différentes techniques analytiques

L'utilisation du SPI-TOF nous a permis d'avoir des résultats très prometteurs. Avant d'aller plus loin dans les analyses, nous avons néanmoins souhaité vérifier la concordance des

expériences menées. Pour cela, les fractions molaires de certaines espèces stables ont été comparées en utilisant l'ensemble des 4 techniques analytiques utilisées disponibles pour cette étude (cf. [figure 53](#)) : GC, CRDS, SVUV-TOF et SPI-TOF. Les résultats sont reproductibles : les quelques écarts observés sont contenus dans l'erreur expérimentale. Nous rappellerons que chaque technique implique un réacteur et un système d'échantillonnage différent. Concernant le profil de fraction molaire du propène en SPI-TOF, les points manquants entre 850 et 925K sont dus à une saturation du signal, empêchant toute quantification sur cette plage de températures.

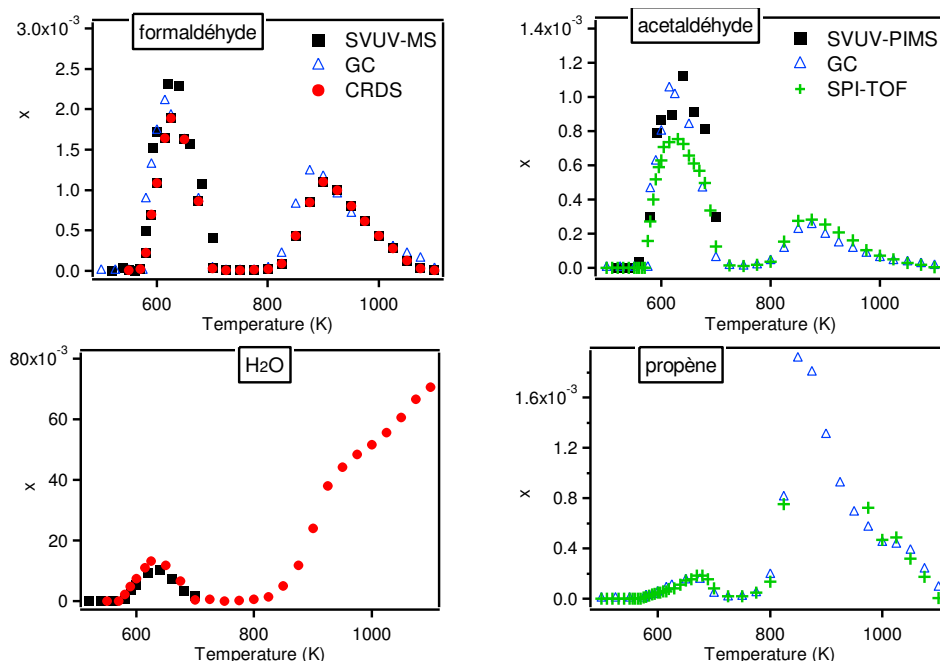


Figure 53. Comparaison des fractions molaires de certains produits dosés via les 4 techniques analytiques utilisées lors de cette étude

### c) Détection du cétène, des diones et des hydroperoxydes (R-OOH)

En plus des composés stables habituellement dosés en GC, l'utilisation des techniques analytiques modernes de CRDS et spectrométrie de masse à photo-ionisation ont permis le dosage de composés plus rarement détectés tels que le cétène, les pentane-diones ou les différents hydroperoxydes. Le spectre de masse en [figure 54](#) présente un aperçu de ces espèces.

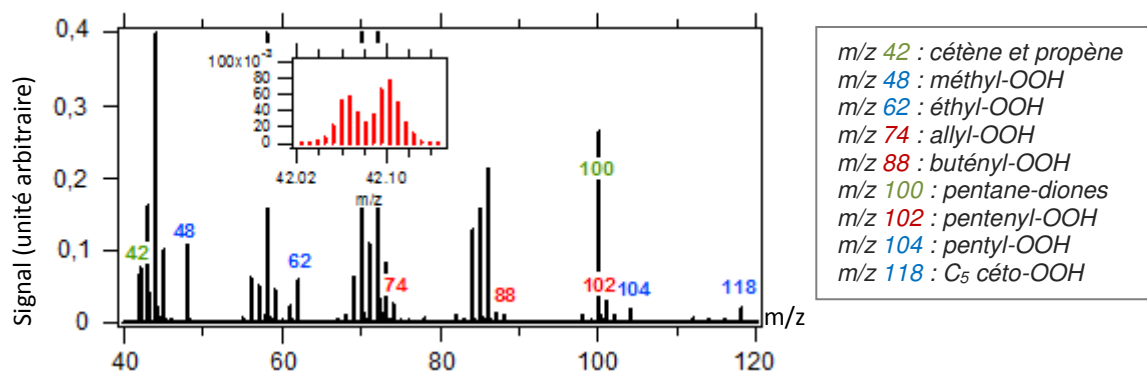


Figure 54. Spectre de masse obtenu en SPI-TOF lors de l'oxydation du n-pentane à 600 K et  $\phi = 1$ . Le zoom autour de  $m/z$  42 permet de différencier le cétène (42,04) du propène (42,08).



### Détection du cétène ( $\text{CH}_2\text{CO}$ )

Le cétène est un composé régulièrement analysé dans les flammes<sup>216</sup>, mais beaucoup moins fréquemment en réacteur parfaitement agité (seulement une publication en fait mention<sup>215</sup>). La bonne résolution de notre SPI-TOF nous a permis de distinguer les pics du cétène et du propène à la masse 42 (cf. figure 54) et de les quantifier séparément. La figure 55.a présente le profil de fraction molaire du cétène en fonction de la température. Comme précédemment, on distingue deux maxima à basse et haute températures. On peut néanmoins observer qu'à basse température le maximum est plus important en milieu pauvre, tandis qu'à haute température c'est celui en milieu riche qui est le plus important. Cette inversion de l'influence de la richesse est bien reproduite par le modèle et peut donc s'expliquer par une analyse cinétique (cf. figure 55.b). A basse température le cétène est formé indirectement à partir des composés de type céto-hydroperoxyde, qui sont obtenus par additions successives sur  $\text{O}_2$  et dont la formation est donc favorisée en milieu pauvre. A haute température le cétène est formé à partir des radicaux  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\bullet$  et  $\text{CH}_2\text{CHO}\bullet$ , respectivement issus de la conversion du propène et de l'éthylène. Dans les deux cas, ces alcènes sont obtenus par des voies de décomposition de notre carburant favorisées en milieu riche. Globalement le modèle représente bien nos résultats expérimentaux, même s'il existe un écart d'un facteur supérieur à deux à basse température.

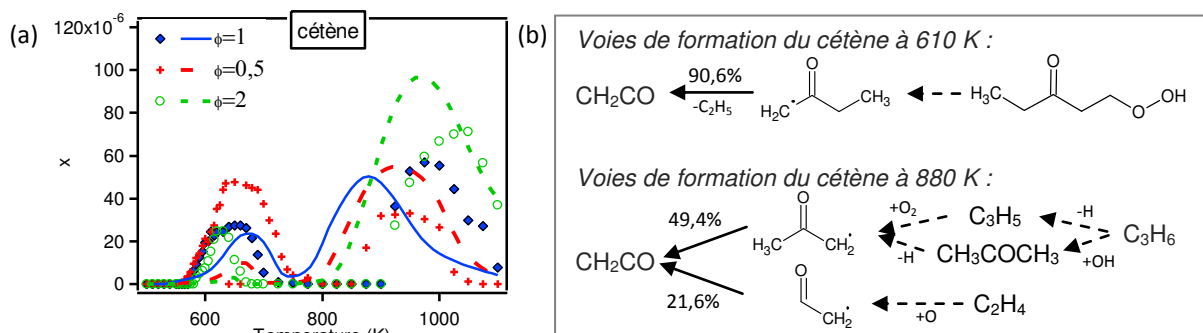


Figure 55. Formation du cétène avec (a) les profils de fraction molaire et (b) l'analyse cinétique de ses voies de formation à  $\phi = 1$

### Détection des pentane-diones

Les alcane-diones ayant le même nombre d'atomes de carbone que le réactif sont, tout comme le cétène, des composés caractéristiques de la chimie de basse température issus de la décomposition des céto-hydroperoxydes. Ce type de composés a été mis en avant expérimentalement par *Herbinet et coll.*<sup>71</sup> lors de l'oxydation du *n*-heptane. Leurs voies de formation et constantes cinétiques ont été peu étudiées ; nous pouvons néanmoins citer les travaux de *Pelucchi et coll.*<sup>217</sup>. L'ensemble des isomères des pentane-diones a pu être dosé à la fois en SVUV-TOF et en SPI-TOF. Sur la figure 56.a sont comparés les données expérimentales obtenues via les deux techniques. Ces dernières montrent un bon accord compte tenu de l'incertitude expérimentale (supérieure à 20 % dû à l'estimation de la section efficace) et de la différence d'échantillonnage entre les deux techniques : cône de pulvérisation et capillaire respectivement pour la SVUV-TOF et le SPI-TOF (cf. figure 21).

La figure 56.b présente les profils de fraction molaire des pentane-diones dosés en SPI-TOF lors de l'oxydation du *n*-pentane. Ces diones sont formées uniquement à basse température et leur production est favorisée en milieu pauvre. Le modèle prédit de manière satisfaisant l'ordre de grandeur des fractions molaires, mais sur une plage de températures bien plus réduite et avec un maximum décalé de 30 K vers les basses températures. En nous appuyant sur une analyse cinétique du modèle, les pentane-diones sont formées à partir

d'une métathèse des céto-OOH en  $C_5$ . Une métathèse peut avoir lieu avec n'importe quelle espèce radicalaire présente dans le milieu, néanmoins la réaction avec  $\bullet OH$  est largement dominante vu que cette espèce est formée en grande quantité à basse température. Les écarts observés entre la modélisation et les résultats expérimentaux indiquent que le mécanisme proposé ne suffit pas à entièrement expliquer la formation de ces espèces.

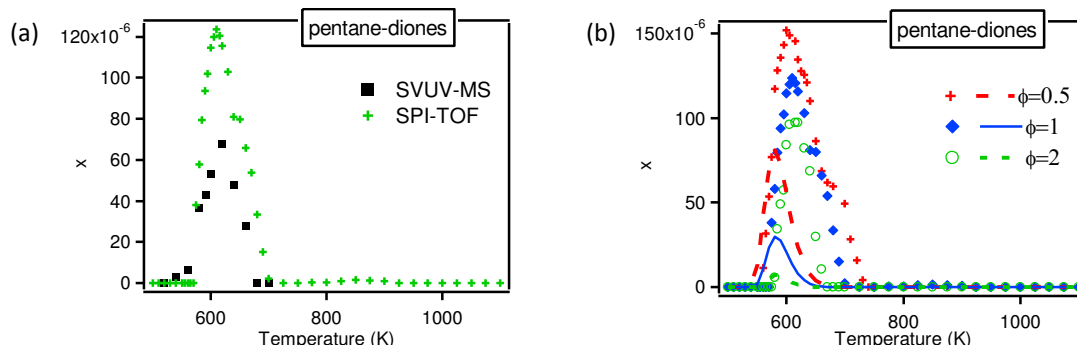


Figure 56. Profils de fraction molaire des pentane-diones (a) comparaison entre les différentes techniques à  $\phi = 1$ , et (b) profils de fraction molaire obtenus en SPI-TOF

### Détection de $H_2O_2$

$H_2O_2$  a pu être dosé via la SVUV-TOF et la CRDS. La très bonne reproductibilité des profils de fraction molaire présentés sur la figure 57.a permet de vérifier nos résultats à basse température. Il est important de rappeler que ces deux techniques d'analyse reposent sur des principes différents et que les incertitudes expérimentales sont essentiellement liées aux sections efficaces d'ionisation et d'absorption respectivement pour la spectrométrie de masse et la spectroscopie. Pour le dosage de  $H_2O_2$ , les sections efficaces utilisées ont été déterminées expérimentalement dans de récentes études (Dodson et coll.<sup>67</sup> en PI-MS et Parker et coll.<sup>63</sup> en CRDS) et semblent plus que cohérentes compte tenu de l'accord de nos résultats expérimentaux.

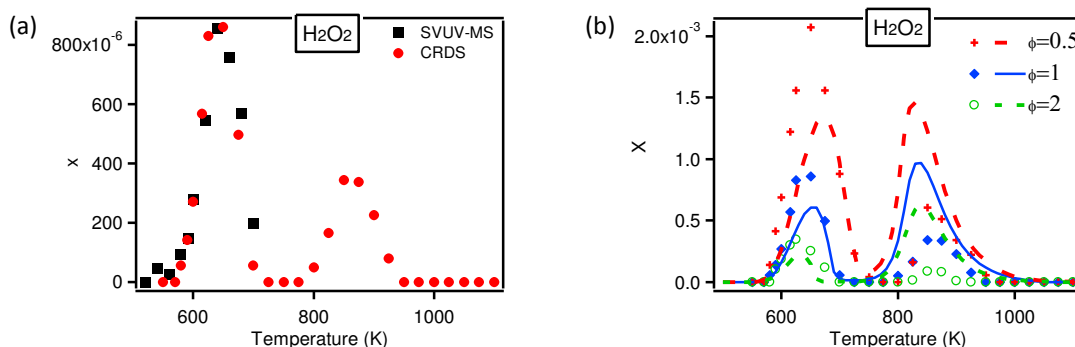


Figure 57. Détection de  $H_2O_2$  (a) comparaison entre les techniques à  $\phi = 1$ , et (b) profils de fraction molaire obtenus en CRDS à trois richesses (0,5, 1 et 2)

La figure 57.b présente le profil de fraction molaire de  $H_2O_2$  obtenu en CRDS à différentes richesses. Les valeurs des deux maxima à basse et haute températures subissent une forte influence de la richesse, avec une forte valorisation en milieu pauvre. Le modèle reproduit de façon satisfaisante les résultats. L'écart observé entre le modèle et nos résultats expérimentaux peut s'expliquer par la probable décomposition de l'espèce à haute température ou bien l'adsorption de  $H_2O_2$  aux parois (phénomène qui a déjà été observé et discuté lors d'études antérieures<sup>218</sup>). Que ce soit à basse ou à haute température,  $H_2O_2$  est principalement issu de la même voie de formation : la combinaison de deux radicaux  $HO_2\bullet$  (respectivement 76% et 89,5% à 610 K et 880 K). A basse température, le radical  $HO_2\bullet$  est

principalement issu de la réaction entre  $O_2$  et les radicaux  $HCO\bullet$  issus du formaldéhyde, et  $CH_3O\bullet$  issus de la décomposition du méthyl-OOH ou de la conversion de deux radicaux  $CH_3O_2\bullet$  (eux-mêmes obtenus par addition sur oxygène du radical  $CH_3\bullet$ ). A basse température, le radical  $HO_2\bullet$  peut également être produit à partir de la décomposition du radical  $RO_2\bullet$  menant à la formation de l'alcène. A haute température, le radical  $HO_2\bullet$  est obtenu par réaction entre  $O_2$  et les radicaux  $HCO\bullet$  et  $C_2H_5\bullet$ , respectivement issus du formaldéhyde et du radical pentyle.

### Détection des alkyl-OOH

Les alkyl-hydroperoxydes concernés ici sont le méthyl-OOH, l'éthyl-OOH et le pentyl-OOH, soit respectivement les alkyl-OOH en  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_5$ . Sur la [figure 58.a](#) sont comparées les données expérimentales obtenues via les deux techniques de spectrométrie de masse. La comparaison montre une bonne adéquation entre ces résultats. Seul l'éthyl-OOH n'a pu être comparé car sa concentration est inférieure à la limite de détection en SVUV-TOF.

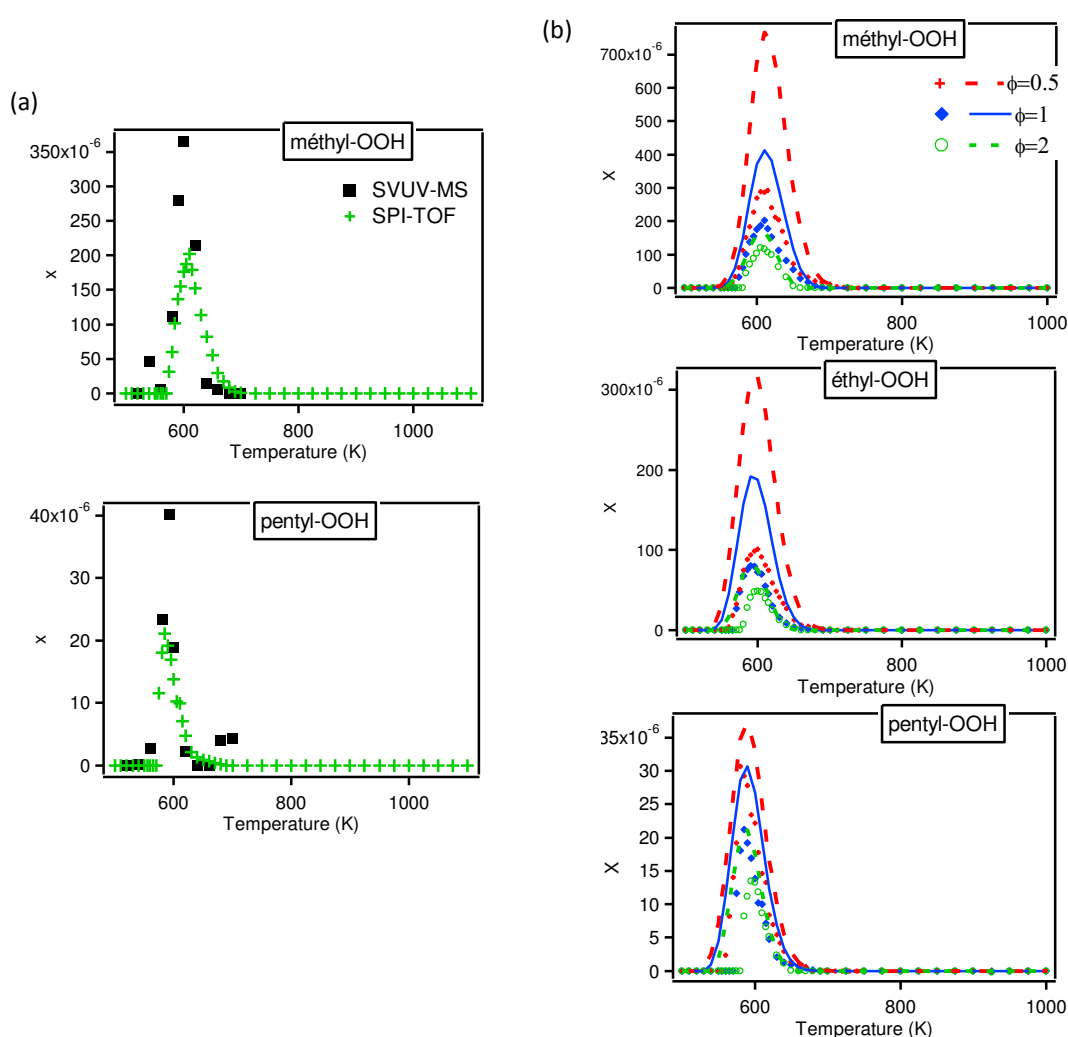


Figure 58. Profils de fraction molaire des alkyl-hydroperoxydes (a) comparaison entre les différentes techniques à  $\phi = 1$ , et (b) profils de fraction molaire obtenus en SPI-TOF

La [figure 58.b](#) présente pour chaque alkyl-OOH les profils de fraction molaire expérimentaux et calculés en fonction de la température et de la richesse. Cette famille de composés est formée uniquement à basse température et préférentiellement en milieu pauvre. La température du maximum de formation, ainsi que l'évolution relative avec la richesse sont bien reproduites par le modèle. Au niveau des fractions molaires, la légère déviation

observée pour le C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> alkyl-OOH reste correcte compte-tenu des incertitudes expérimentales dues à l'estimation de la section efficace d'ionisation.

Une analyse cinétique nous permet de déterminer la principale voie de formation des alkyl-OOH, à savoir la dismutation du radical HO<sub>2</sub>• avec le radical RO<sub>2</sub>• correspondant (cf. [figure 59](#)). Le radical C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>• est issu du réactif par des réactions de métathèse suivi d'une addition sur l'oxygène, tandis que les radicaux CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>• et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>• sont issus d'espèces intermédiaires (tel que l'acétaldéhyde). Cette observation peut expliquer certains comportements que l'on observe au niveau des produits. Par exemple, le maximum de formation du pentyl-OOH est décalé en température en fonction de la richesse : 580, 585 et 595 K respectivement pour φ = 0,5, 1 et 2. Cela semble logique compte tenu du fait que l'apparition de la réactivité lors de l'oxydation du *n*-pentane dépend elle-même de la richesse. La formation des C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> alkyl-OOH ne dépendant pas directement du réactif, la température du maximum de formation est très peu sensible à la variation de la richesse.

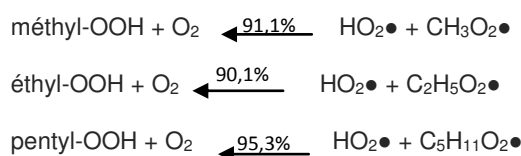


Figure 59. Voies de formation des alkyl-hydroperoxydes à 610 K et φ = 1

### Détection des céto-OOH

Les céto-OOH en C<sub>5</sub> ont pu être dosés via les deux techniques de spectrométrie de masse (cf. [figure 60.a](#)). Malgré leurs faibles concentrations et les différences de méthode d'échantillonnage, les résultats expérimentaux sont bien reproductibles entre les deux méthodes.

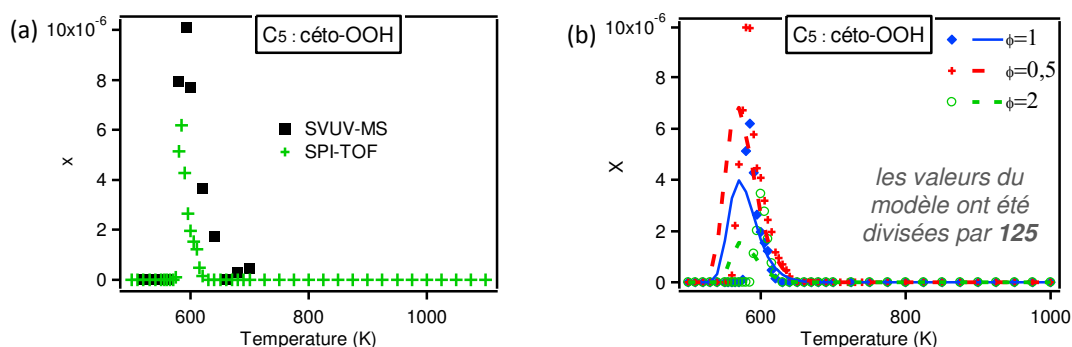


Figure 60. Détection des céto-OOH en C<sub>5</sub> (a) comparaison entre les deux techniques de SM à φ = 1, et (b) profils de fraction molaire obtenus en SPI-TOF à trois richesses

Comme les alkyl-OOH, ces composés sont formés uniquement à basse température et ont un maximum de formation variant avec la richesse (cf. [figure 60.b](#)). En comparant les résultats avec les données issues de la simulation, un écart important est observé. Afin d'obtenir un ordre de grandeur similaire sur les graphes, les valeurs obtenues par les simulations ont dû être divisées par 125. Cet important écart peut d'un côté être engendré par une erreur expérimentale, ce qui est peu probable étant donné le bon accord observé entre les deux techniques. Une autre cause possible est la section efficace, dont la valeur a été estimée. Cependant, un facteur 125 d'erreur ne paraît pas plausible non plus. Il peut également être dû à une faiblesse du modèle, notamment via une méconnaissance des voies de formation et de consommation des céto-OOH.

**Détection des alkenyl-OOH**

Les alkenyl-hydroperoxydes concernés ici sont l'allyl-OOH, les butényl-OOH et les pentényl-OOH, soit respectivement les alkenyl-OOH en C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> et C<sub>5</sub> à des masses unitaires de 74, 88 et 102. A notre connaissance, ces composés ont été analysés en RPA pour la première fois au cours de cette étude. Ceci nous permet de dire que les hydroperoxydes sont des intermédiaires beaucoup plus communs des réactions d'oxydation que l'on ne pense.

La première étape a consisté à identifier ces espèces. La formule brute des signaux obtenus à ces différentes masses a pu être extraite grâce à la bonne précision en masse du TOF, et correspond aux composés de type C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O<sub>2</sub>. Cette formule peut être attribuée aux alkenyl-OOH mais également aux acides ou aux peroxydes souvent présents en oxydation. A partir des données obtenues par SVUV-TOF, les spectres d'ionisation de chacune de ces masses ont pu être établis en [figure 61.a](#) (pour le principe, cf. [chapitre II. analyse des composés en SM](#)). Les énergies d'ionisation des molécules concernées ont été soit trouvées dans la littérature, soit calculées à l'aide du logiciel Gaussian 09<sup>219</sup>. Pour l'ensemble des masses, la rupture de pente observée au niveau du signal correspond d'avantage à nos alkenyl-OOH plutôt qu'aux acides ou aux peroxydes. A l'énergie d'ionisation du laser de 10,6 eV (cas du SPI-TOF), la contribution des acides et des peroxydes est négligeable et les masses peuvent être attribuées aux alkenyl-hydroperoxydes.

Il est important de noter qu'à partir des alkenyl-OOH en C<sub>4</sub>, les signaux obtenus correspondent à la somme des isomères possibles (cf. [tableau 29](#)).


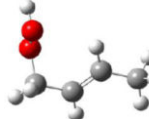
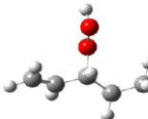

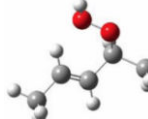
88		102		
but-1-ényl-3-OOH	but-2-ényl-1-OOH	pent-1-ényl-3-OOH	pent-2-ényl-1-OOH	pent-2-ényl-4-OOH
				

Tableau 29. Isomères les plus attendus aux masses 88 et 102

Le signal du SVUV-TOF étant très bruité, les masses 88 et 102 ont été difficilement extraites et les données présentent une importante incertitude expérimentale. Malgré cela, on obtient en [figure 61.b](#) une bonne cohérence des résultats obtenus par les deux techniques. La [figure 61.c](#) présente les profils de fraction molaire obtenus en SPI-TOF. Les trois alkenyl-OOH sont formés à basse température, préférentiellement en milieu pauvre et dans des ordres de grandeur similaires. Contrairement aux autres hydroperoxydes, le pic de formation des alkenyl-OOH est beaucoup plus étendu sur la gamme de température et le maximum subit une influence moins importante lorsque la richesse varie. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que les alkenyl-OOH sont formés non seulement par des voies d'addition sur O<sub>2</sub>, mais également par combinaison des radicaux alkenyles avec les radicaux HO<sub>2</sub>•. Ces dernières réactions ont d'ailleurs été ajoutées dans le modèle initial de Galway<sup>215</sup> pour les pentényl-OOH (avec les mêmes constantes cinétiques que les autres alkenyl-OOH), ce qui a permis d'améliorer les résultats de la simulation même s'il existe encore un écart non négligeable avec nos données expérimentales. En effet, pour obtenir un bon ordre de grandeur et contenir l'ensemble des courbes sur un même graphique, les valeurs du modèle ont dû être multipliées par 10, 60 et 3 respectivement pour les C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> et C<sub>5</sub> alkenyl-OOH. De plus, le maximum de formation prédit par le modèle est décalé de 30 K vers les basses températures par rapport aux résultats expérimentaux.

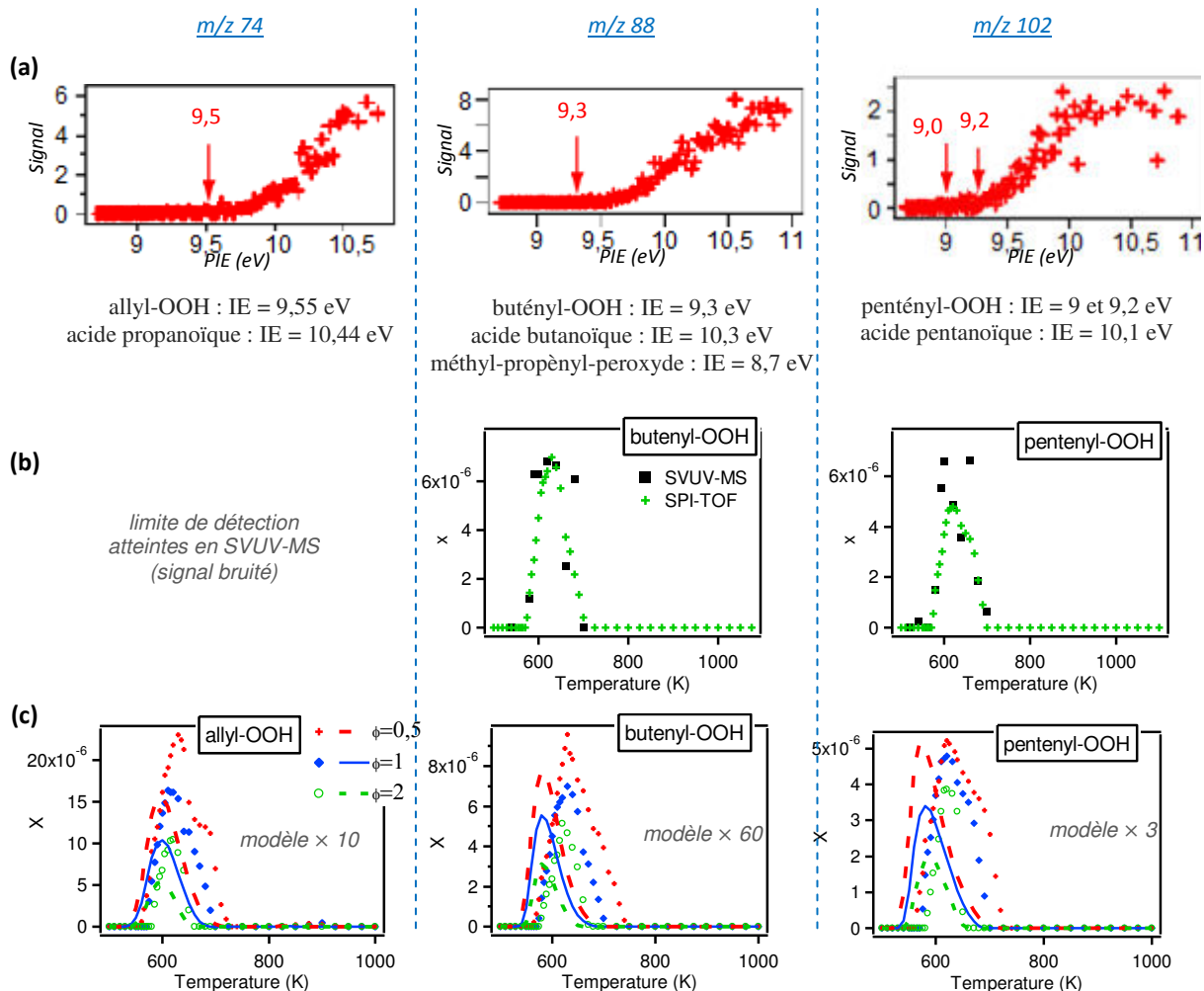


Figure 61. Suivi des masses 74, 88 et 102 (a) identification avec le spectre de photoionisation, (b) comparaison entre les techniques à  $\phi = 1$ , et (c) profils de fraction molaire en SPI-TOF

La figure 62 présente un schéma simplifié des principales voies de formation des alkenyl-OOH, réalisé à partir d'une analyse cinétique à 610 K et  $\phi = 1$ . Comme attendu, la principale voie de production de ces espèces correspond à la combinaison des radicaux allyliques avec  $\text{HO}_2$ . Pour les alkenyl-OOH plus lourds (ayant 4 atomes de carbone ou plus), les voies d'addition sur  $\text{O}_2$  prédites par le modèle de Wang et coll.<sup>75</sup> et nouvellement intégrées dans les mécanismes de Galway<sup>76</sup>, deviennent non négligeables. Ces dernières sont responsables de la formation des alkenyl-OOH en  $\text{C}_4$  et  $\text{C}_5$  à une hauteur de respectivement 21 et 16 %.

Contrairement aux autres composés, la température des maxima de formation des alkenyl-OOH est mal prédite par le modèle (30 K plus bas). Une investigation plus approfondie a été réalisée afin d'en déterminer l'origine. Un premier essai a été réalisé en modifiant les données thermodynamiques de ces composés. Les calculs réalisés en collaboration avec l'équipe chinoise de Hefei n'ont eu aucun effet sur nos simulations. Les essais suivants se sont portés sur les constantes cinétiques. En premier la valeur de la constante de formation a été modifiée : une influence sur la valeur du maximum mais non sur sa position a été observée. Dans un second temps, la valeur d'énergie d'activation ( $E_a$ ) de la décomposition de l'allyl-OOH en  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}\cdot + \cdot\text{OH}$  a été légèrement modifiée : -1, +1 et +2  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Les résultats obtenus ont été reportés en figure 63. Cette fois-ci les effets sont nets : l'augmentation de l'énergie d'activation de la réaction de décomposition de l'allyl-OOH

a pour effet d'augmenter le maximum de formation quantitativement et de le décaler vers les hautes températures. Pour une modification de  $+2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , on obtient une meilleure prédiction pour l'allyl-OOH sans pour autant modifier la réactivité du réactif. Cette remarque laisse suggérer que les paramètres cinétiques des réactions impliquant les alkenyl-OOH ne sont pas encore parfaitement connus.

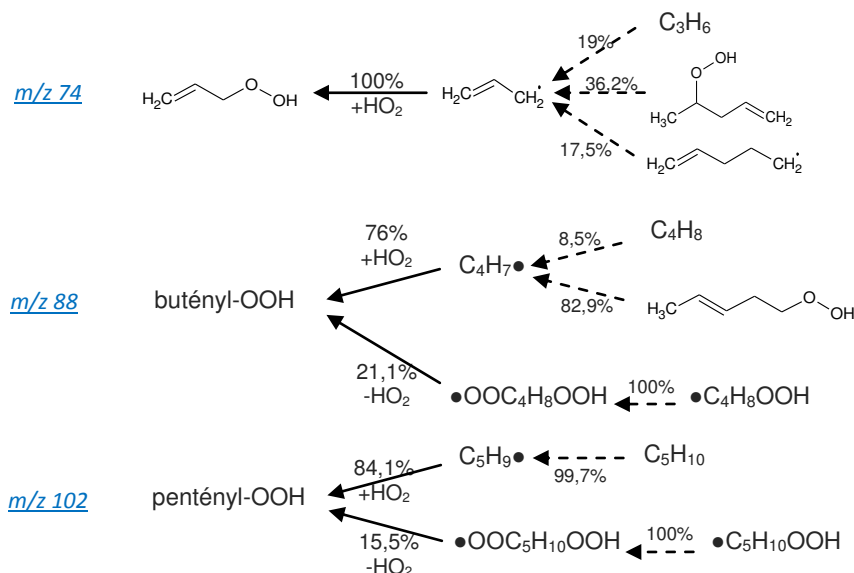


Figure 62. Schéma simplifié de formation des alkenyl-OOH, réalisé à partir d'une analyse cinétique de l'oxydation du *n*-pentane à 610 K et  $\phi = 1$

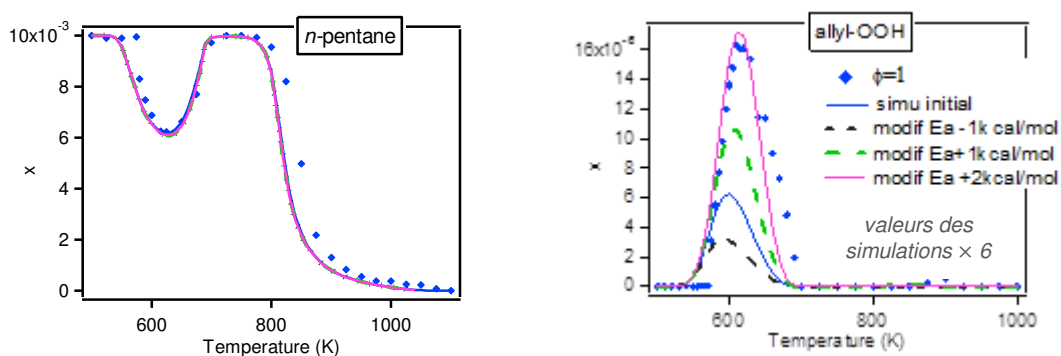


Figure 63. Effet de la modification de l'énergie d'activation de la réaction de décomposition de l'allyl-OOH sur les simulations, et comparaison avec nos résultats expérimentaux à  $\phi = 1$

### Discussion autour des hydroperoxydes

L'ensemble des profils des hydroperoxydes dosés lors de l'oxydation du *n*-pentane à  $\phi = 1$  est résumé sur la figure 64. Etant données les différences observées au niveau des ordres de grandeur, deux axes des ordonnées ont été utilisés afin de regrouper tous les profils sur un même graphique.  $\text{H}_2\text{O}_2$  et les alkyl-OOH sont formés en plus grande quantité et leurs fractions molaires se lisent sur l'axe des ordonnées situé à gauche, tandis que les alkenyl- et céto-OOH ont leurs fractions molaires sur l'axe des ordonnées situé à droite du graphique. L'observation de ces courbes permet clairement de distinguer une évolution avec la température de la position de la fraction molaire maximum. Dans le sens des températures croissantes, on observe respectivement les pics de formation : du céto-OOH, suivi des alkyl-OOH, puis des alkenyl-OOH et pour finir de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

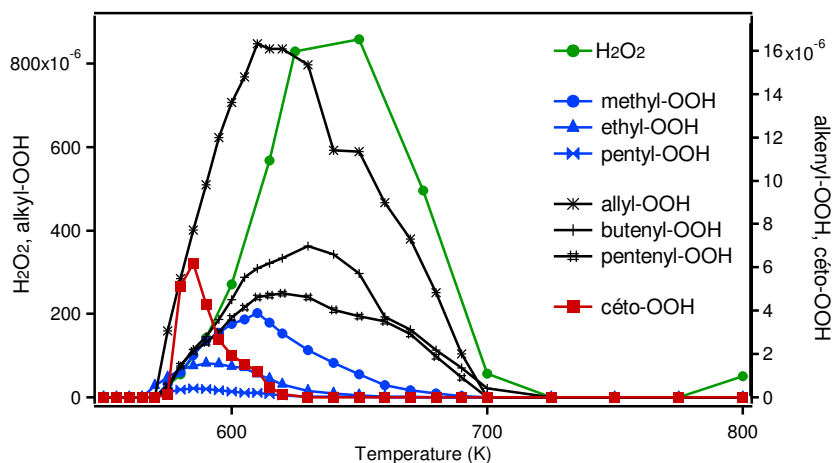


Figure 64. Profils de fraction molaire de l'ensemble des hydroperoxydes formés lors de l'oxydation du *n*-pentane à  $\phi = 1$ . Notons ici que les "courbes" correspondent à des segments reliant les points expérimentaux entre eux.

### Conclusion

Au cours de cette étude nous avons utilisé 4 techniques analytiques différentes (GC, CRDS, SVUV-TOF, SPITOF-MS, chacune ayant montré un avantage certain (les méthodes apparaissent complémentaires) et une bonne reproductibilité des résultats (il est important de pouvoir doser des espèces par différentes méthodes pour valider les techniques d'analyse). Cette constatation a également été observée pour la suite des études mais ne sera plus autant détaillée et seuls les principaux résultats seront discutés. Au niveau des simulations, le dernier modèle développé par Galway permet de bien reproduire la réactivité et les fractions molaires des principaux produits de la réaction, de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et des alkyl-OOH. Cependant des écarts plus importants sont observés pour d'autres produits plus minoritaires tels que l'acroléine, ou les alkenyl- et céto-OOH. Il reste encore de nombreuses études à mener afin de mieux comprendre la chimie d'oxydation de basse température, en particulier celle qui implique les intermédiaires réactionnels de type hydroperoxyde. Pour ceux souhaitant approfondir le sujet, l'ensemble de ces résultats a fait l'objet d'une publication <sup>169</sup>.

## 2) Extension à l'étude de l'oxydation d'autres alcanes

Cette partie a pour but d'interpréter les résultats obtenus pour l'ensemble des alcanes étudiés lors de la thèse. Une comparaison sera faite dans un premier temps entre les différents alcanes linéaires : *n*-pentane, *n*-hexane, *n*-heptane et *n*-décane ; afin d'évaluer l'influence de l'augmentation de la taille de la chaîne carbonée. Dans un second temps une comparaison des résultats avec l'*iso*-octane (ou 2,2,4-triméthyl-pentane) sera réalisée afin d'évaluer cette fois-ci l'influence de la présence de ramifications sur la chaîne carbonée.

### a) Influence de l'augmentation de la taille de la chaîne

Concernant les résultats qui vont être présentés, le modèle utilisé pour les simulations du *n*-hexane correspond à celui de Zhang et coll.<sup>220</sup>. En rappel bibliographique, une précédente étude expérimentale a été menée sur l'oxydation du *n*-hexane en RPA par Wang et coll.<sup>95</sup> à une fraction molaire en entrée de carburant différente. Pour le *n*-heptane, les résultats GC et CRDS ont été publiés et ont permis de valider le modèle de Zhang et coll.<sup>221</sup>. Enfin les simulations pour le *n*-décane ont été réalisées à partir d'un modèle précédemment élaboré à Nancy <sup>131</sup>. Ce dernier a été développé à partir du logiciel de génération automatique EXGAS



développé à Nancy<sup>222,223</sup>. L'Annexe III.h présente rapidement le principe de modélisation et le fonctionnement d'EXGAS.

Une analyse globale de la réactivité et des principaux produits stables sera réalisée avant de porter une attention plus particulière aux hydroperoxydes.

### *Profils de réactivité des carburants et de leurs principaux produits*

Dans le cas des alcanes linéaires, on observe une diminution de l'indice d'octane avec l'augmentation de la taille du carburant<sup>24</sup>, ce qui se traduit par une propension à l'auto-inflammation de plus en plus importante. Afin de ne pas atteindre les limites d'explosivité, la fraction molaire en entrée de carburant a donc été diminuée avec l'augmentation de la taille du réactif. Sur la figure 65 ont été superposés les profils de conversion de l'ensemble des *n*-alcanes étudiés à  $\phi = 1$ . Nous retrouvons les trois différentes zones de températures (basse température, CNT et haute température). Dans la zone de basse température, nous observons bien une réactivité similaire ou supérieure avec l'augmentation de la taille de la chaîne carbonnée, alors que les conditions sont à chaque fois moins favorables (augmentation de la dilution). La plage de réactivité est plus étendue pour les carburants lourds, avec une réactivité qui démarre plus tôt (550 K pour le *n*-décane et le *n*-heptane contre 575 K pour le *n*-hexane et *n*-pentane), et un maximum de conversion du réactif plus important (62 % pour le *n*-décane, 50 % pour le *n*-heptane et 38 % pour le *n*-hexane et le *n*-pentane). Il est intéressant d'observer que pour l'ensemble des réactifs, le maximum de conversion à basse température est atteint à  $T = 625$  K. Dans la zone des hautes températures, les différences observées entre les carburants ne sont pas significatives face à l'erreur expérimentale (la réactivité est extrêmement sensible à la température en sortie de la zone de CNT).

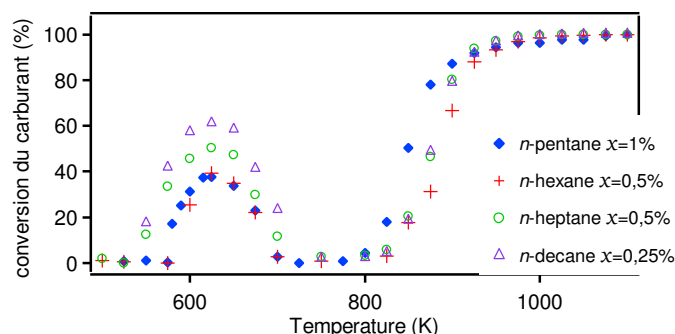


Figure 65. Profils de conversion de l'ensemble des *n*-alcanes saturés étudiés à  $\phi = 1$ , avec  $x$  le pourcentage molaire en entrée du carburant

Les bilans en atomes de carbone établis pour chacun des réactifs et présentés en annexe sont globalement satisfaisants. Pour le *n*-hexane, l'ensemble des pourcentages sont compris dans l'erreur expérimentale ( $<10\%$ ), avec un écart légèrement plus important à basse température et en milieu pauvre où la réactivité est plus forte (11-13 %) et pouvant être attribué à la non détection des hydroperoxydes ainsi que de certains acides et alcools. Concernant le *n*-heptane et le *n*-décane, des écarts supérieurs à 20 % sont observés et témoignent de la non détection de certains composés non négligeables. Pour ces deux réactifs, il est important de rappeler que nous travaillons en milieu très dilué, par conséquent les produits sont formés en bien plus petite quantité et deviennent plus difficilement détectables. Les écarts observés en milieu pauvre et à basse température peuvent être liés à la non détection de certains composés oxygénés (acides, alcools...) tandis que ceux

observés en milieu riche et à haute température peuvent être imputés à la non détection de composés aromatiques lourds (de type benzénique) et précurseurs des HAP.

Sur la [figure 66](#) ont été tracés pour chaque carburant étudié les profils de fraction molaire du réactif et de quatre de ses principaux produits de basse température. Comme auparavant, les symboles représentent les données expérimentales et les lignes les données calculées. Concernant l'étude du *n*-hexane sur la [figure 66 colonne \(a\)](#), les expériences ont été menées à trois différentes richesses (0,5, 1 et 2), et les mêmes remarques peuvent être appliquées que précédemment pour le *n*-pentane. La richesse a une influence importante sur la réactivité à basse température. Cette dernière démarre à une température de 550, 575 et 590 K, respectivement pour  $\phi = 0,5$ , 1 et 2. Elle augmente jusqu'à atteindre un maximum de conversion à 625 K, de respectivement 57, 39 et 30 % avec l'augmentation de la richesse. Une zone de CNT est observée entre 675 et 825 K avant que l'oxydation à haute température ne démarre. Une similarité des types de produits formés est observée avec la formation d'hydrocarbures favorisée en milieu riche et à haute température, et la formation de composés oxygénés favorisée en milieu pauvre sur toute la gamme de températures. Les résultats expérimentaux sont globalement bien reproduits par le modèle.

Pour l'étude du *n*-heptane sur la [figure 66 colonne \(b\)](#), quatre différentes richesses ont été étudiées : 0,25, 1, 2 et 4. La gamme plus étendue de richesse a permis de mieux évaluer l'influence de ce paramètre sur toute la plage de températures, y compris dans la zone de CNT et des hautes températures. La réactivité démarre à 525, 550, 550 et 575 et atteint un maximum de 67% à 700 K, 50% à 625 K, 33% à 625 K, et 22% à 600 K, respectivement avec l'augmentation de la richesse. Les réactions inhibitrices de décomposition ont plus de poids en milieu très riche ( $\phi = 4$ ) et la zone de CNT démarre plus tôt, décalant ainsi le maximum de conversion vers les basses températures. Inversement, en milieu très pauvre ( $\phi = 0,25$ ), les réactions inhibitrices sont moins importantes que les réactions accélératrices d'addition sur l'oxygène : la zone de CNT démarre plus tard décalant le maximum de formation vers les hautes températures. Comme la zone de CNT se retrouve raccourcie à  $\phi = 0,25$ , la réactivité ne s'annule pas avant que la chimie d'oxydation de haute température ne prenne le relai. Bien que le modèle reproduise bien les résultats aux autres richesses, ce phénomène assez particulier est mal reproduit à  $\phi = 0,25$  et cet écart se retrouve tant sur le profil de réactivité qu'au niveau des espèces formées. Ceci montre qu'il reste encore des améliorations à apporter aux modèles de la chimie d'oxydation des alcanes.

Enfin pour le *n*-décane en [figure 66 colonne \(c\)](#), seule la richesse  $\phi = 1$  a été étudiée. La réactivité démarre à 550 K et atteint un maximum de conversion de 62 % à 625 K. Une zone de CNT avec une réactivité quasi nulle est observée entre 675 et 825 K, avant que la réactivité ne redémarre et atteigne une conversion totale du réactif à 1 000 K. Une similitude au niveau des produits est de nouveau observée. Bien que présentant de légers écarts sur certaines espèces formées, le modèle de Nancy utilisé reproduit plutôt bien les résultats expérimentaux.

Concernant les produits formés (cf. [figure 66](#)), l'ensemble des modèles reproduit relativement bien les résultats expérimentaux. Les simulations réalisées à partir des modèles de Galway prédisent bien les profils de fraction molaire obtenus pour l'ensemble des produits, mais sous-estiment la formation d'eau à basse température (principal produit formé). Les simulations réalisées à partir du modèle de Nancy sont en meilleur accord avec les résultats expérimentaux de H<sub>2</sub>O mais une déviation est observée à haute température pour certains composés comme le formaldéhyde et le propène.

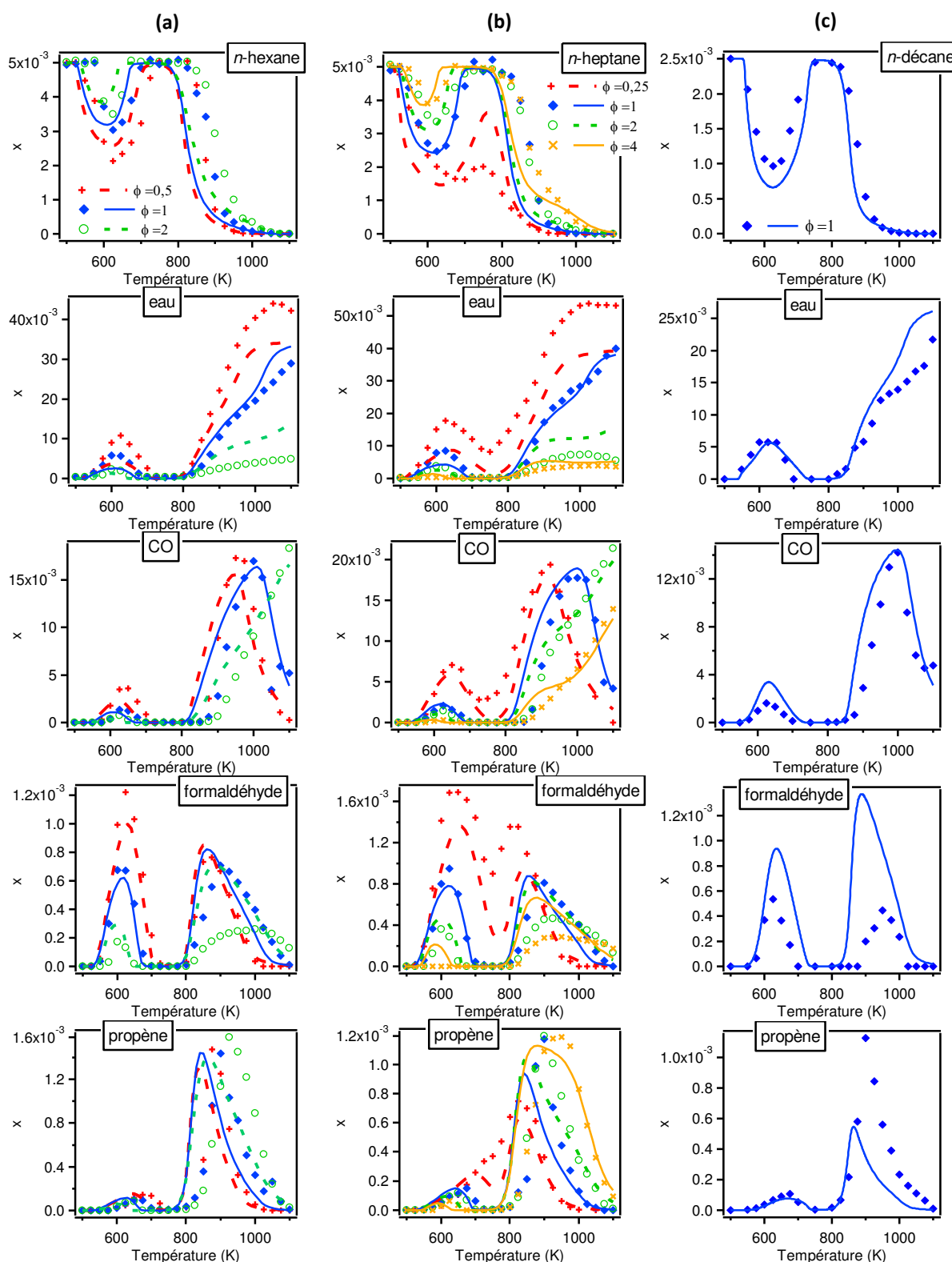


Figure 66. Profils de fraction molaire du réactif et de 4 produits majoritaires, lors de l'oxydation du (a) *n*-hexane à trois richesses, (b) *n*-heptane à quatre richesses et (c) *n*-décane à  $\phi = 1$ . Les modèles utilisés sont ceux de Galway dans le cas du *n*-hexane<sup>220</sup> et du *n*-heptane<sup>221</sup>, et de Nancy dans le cas du *n*-décane<sup>131</sup>.

Au niveau des analyses de flux, le schéma du mécanisme global reste principalement le même que pour le *n*-pentane. L'augmentation de la taille du réactif entraîne un plus grand nombre d'isomères possibles et donc le nombre total de réactions impliquées et de produits formés. La logique précédemment observée reste néanmoins inchangée.

### Détection du cétène, des diones et des hydroperoxydes formés

La disponibilité du SPI-TOF étant partagée entre les équipes, son accessibilité s'en trouve limitée. Par conséquent, les analyses en SPI-TOF durant l'oxydation du *n*-hexane n'ont pu être réalisées. La figure 67 présente les résultats obtenus concernant la détection du cétène lors de l'oxydation du *n*-heptane et du *n*-décane. Comme dans le cas du *n*-pentane, le cétène présente deux maxima de formation à basse et haute températures, avec une inversion de l'influence de la richesse : la fraction molaire de cétène est plus importante en milieu pauvre aux basses températures, et en milieu riche aux hautes températures. Au niveau de la modélisation, le mécanisme du *n*-heptane de Galway<sup>221</sup> représente relativement bien les résultats. Un écart est observé à  $\phi = 0,25$  proche de la zone de CNT, probablement lié au fait que la réactivité du *n*-heptane est mal estimée sur cette plage de températures. Pour le modèle du *n*-décane de Nancy<sup>131</sup>, une déviation plus importante est observée (l'Université de Galway a réalisé des avancées et modifications importantes sur la modélisation de la chimie d'oxydation des hydrocarbures ces dernières années). Tandis que l'ordre de grandeur de la simulation est correct à haute température, il est surestimé d'un facteur 10 à basse température.

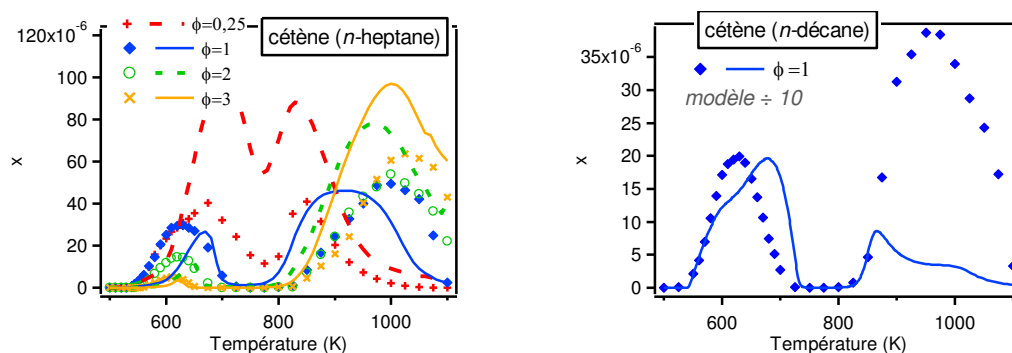


Figure 67. Profils de fraction molaire du cétène obtenu lors de l'oxydation du *n*-heptane à différentes richesses et du *n*-décane à  $\phi = 1$

Une analyse de vitesse a été réalisée à partir du mécanisme du *n*-heptane en figure 68. A 610 K, le cétène est formé indirectement à partir de la décomposition des cétohydroperoxydes en  $C_7$  et est consommé par addition avec le radical  $C_3H_7\bullet$ . Cette importante voie de consommation semble un peu surprenante et bien plus difficile à réaliser que la réaction d'addition avec  $\bullet OH$  (conduisant à la formation de CO et  $\bullet CH_2OH$ ) qui ne représente que 1,6% de la consommation du cétène à 610K. Dans le cas du *n*-décane, le modèle surestime largement la formation du cétène à basse température d'oxydation. Au niveau du modèle,  $CH_2CO$  peut réagir avec les radicaux  $\bullet H$ ,  $\bullet CH_2$ ,  $\bullet O$  ou  $\bullet OH$  présents dans le milieu. Cette liste des espèces radicalaires est loin d'être exhaustive et de plus grandes investigations doivent être réalisées sur les voies de consommation du cétène.

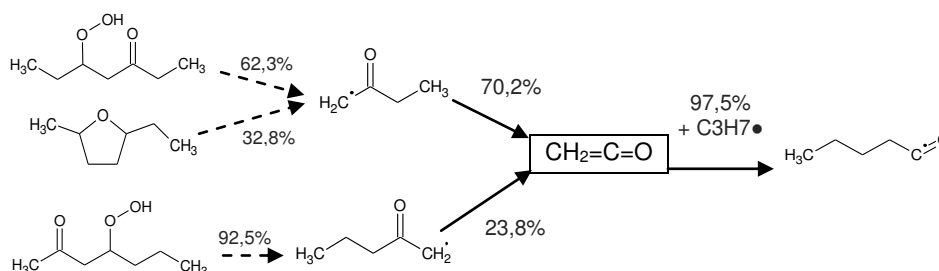


Figure 68. Analyse cinétique des voies de formation et de consommation du cétène lors de l'oxydation du *n*-heptane à  $\phi = 1$  et 610 K

Les profils de fraction molaire des alcane-diones sont présentés en [figure 69](#). La formation de C<sub>7</sub> et C<sub>10</sub>-diones est respectivement observée lors de l'oxydation du *n*-heptane et *n*-décane. Ces composés sont formés uniquement à basse température. Dans le cas du *n*-heptane et pour une richesse comprise entre 1 et 4, le maximum de formation est observé à 600 K, tandis qu'à  $\phi = 0,25$  on obtient un pic plus étendu sur la gamme de température avec une forme de plateau entre 575 et 700K. L'allure globale et le maximum des pics sont bien reproduits par le modèle, par contre d'un point de vue quantitatif, les valeurs calculées ont dû être multipliées par 50 afin d'obtenir le bon ordre de grandeur. Dans le cas du *n*-décane, un pic de formation est observé avec un maximum autour de 625 K. Ces composés ne sont pas présents dans le modèle du *n*-décane et n'ont pu être simulés. La chimie impliquée dans la formation des alcane-diones reste encore incertaine.

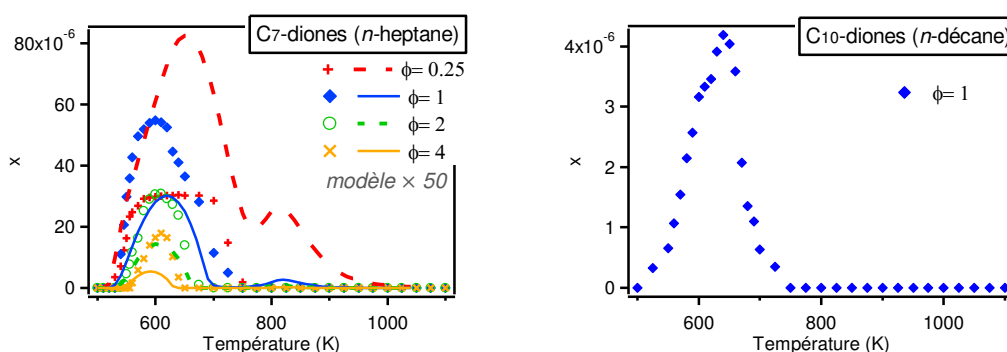


Figure 69. Profils de fraction molaire des C<sub>7</sub> et C<sub>10</sub>-diones, respectivement obtenues lors de l'oxydation du *n*-heptane à différentes richesses et du *n*-décane à  $\phi = 1$

Les profils de fraction molaire de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> obtenus en CRDS sont présentés en [figure 70](#) pour le *n*-hexane et le *n*-heptane. Ce produit n'a pu être détecté dans le cas du *n*-décane dû à un problème de condensation du réactif. Le *n*-décane est un composé lourd avec un point d'ébullition de 174°C. La présence de gouttelettes formées dans la cellule à cause de la condensation a pour effet d'augmenter le bruit de fond du signal et donc d'augmenter les limites de détection, rendant l'analyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> impossible. A moins d'installer un système de chauffage sur le dispositif de la CRDS, nous avons atteint ici les limites d'analyse des carburants lourds. Concernant le profil de fraction molaire de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tout comme pour le *n*-pentane nous obtenons deux pics de formation à basse et haute températures, avec une forte influence de la richesse sur la valeur du maximum. Les simulations réalisées avec les modèles cinétiques de Galway sont en très bon accord avec nos résultats expérimentaux. L'analyse cinétique présentée en [figure 71](#) nous permet de vérifier la similarité du mécanisme de formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour l'ensemble des *n*-alcane étudiés.

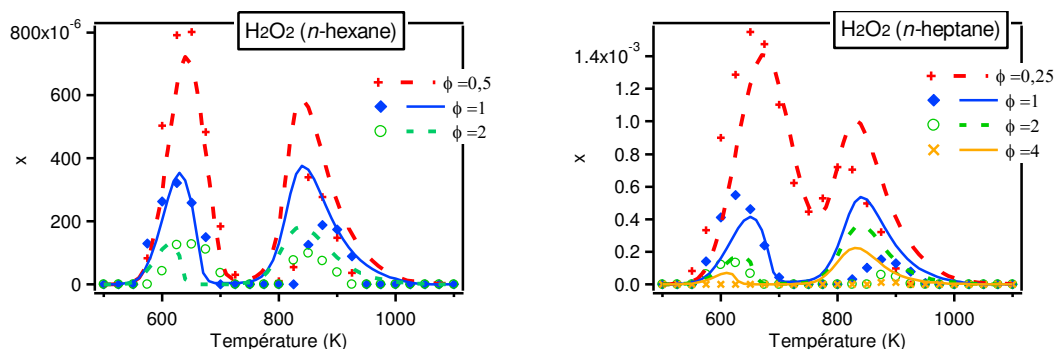


Figure 70. Profils de fraction molaire de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lors de l'oxydation du *n*-hexane et *n*-heptane à différentes richesses

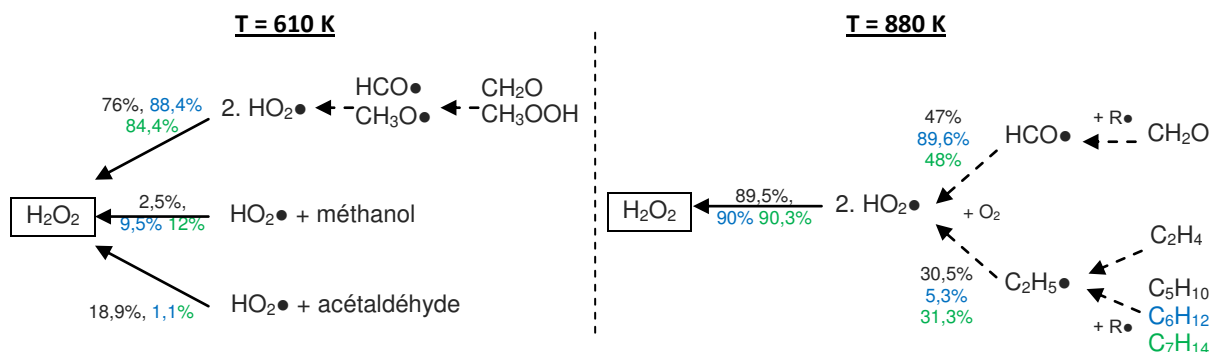


Figure 71. Analyse cinétique des voies de formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  lors de l'oxydation du *n*-pentane (en noir), *n*-hexane (bleu) et *n*-heptane (vert) à 610 K et  $\phi = 1$

La figure 72 présente les profils de fraction molaire des alkyl-hydroperoxydes en  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$  et  $\text{C}_3$ , soit respectivement le méthyl-, l'éthyl- et le propyl-OOH. Ce dernier a été dosé pour la première fois lors de cette étude, grâce à la bonne sensibilité du SPI-TOF. Les alkyl-OOH à plus longue chaîne carbonée n'ont pu être analysés car leur concentration est inférieure à la limite de détection. Ces produits de basse température, ont un maximum de formation autour de 600 K indépendamment de la richesse. Cette observation s'explique par le fait que ces trois composés sont issus de l'oxydation d'espèces intermédiaires et non directement à partir du réactif. Nous pouvons également remarquer que l'augmentation de la taille du réactif favorise la formation des alkyl-OOH en  $\text{C}_2$  et  $\text{C}_3$ . Lorsqu'on regarde le rapport des fractions molaires méthyl-OOH/éthyl-OOH, on obtient un facteur de 3, 2 et 1,5 respectivement pour les *n*-pentane, *n*-heptane et *n*-décane. De même pour le rapport des fractions molaires méthyl-OOH/propyl-OOH, on obtient des facteurs de 36 et 10 respectivement pour le *n*-heptane et le *n*-décane. Cela semble logique puisque les voies de décomposition afin de former les radicaux éthyles et propyles sont favorisées pour les molécules à longue chaîne carbonée. Que ce soit pour le *n*-heptane ou le *n*-décane, les simulations représentent relativement bien les résultats expérimentaux et un simple facteur variant entre 2 et 8 a dû être appliqué afin de contenir l'ensemble des courbes sur une même échelle.

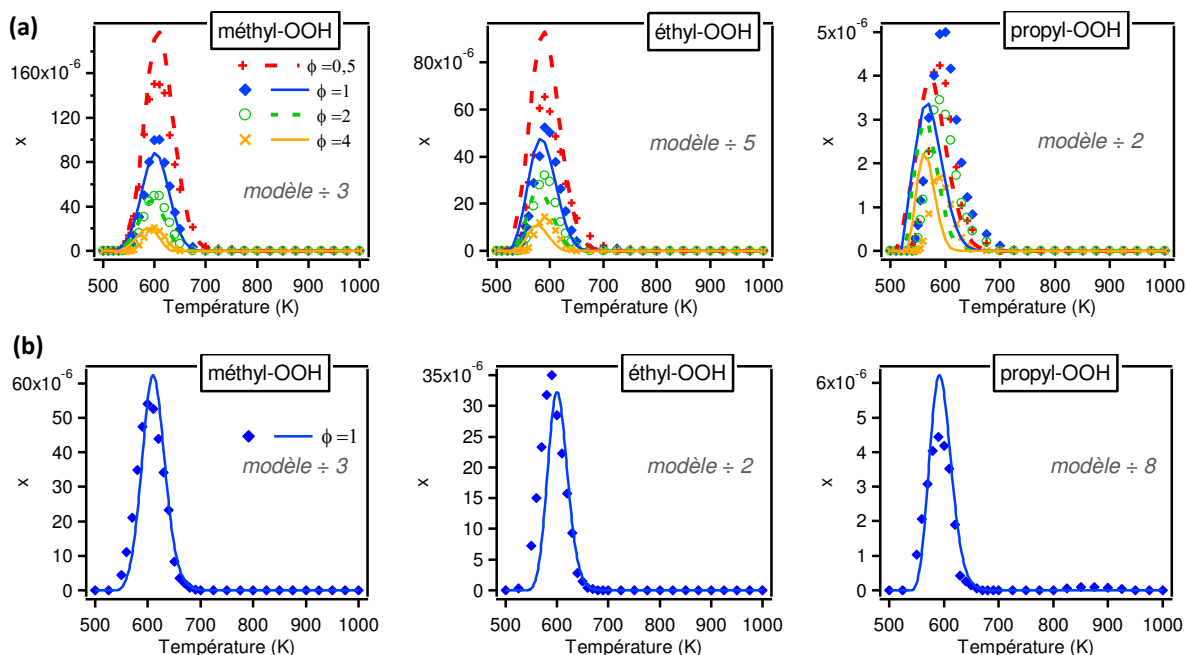


Figure 72. Profils de fraction molaire des alkyl-OOH lors de l'oxydation du (a) *n*-heptane à différentes richesses, et (b) *n*-décane à  $\phi = 1$

Concernant les céto-hydroperoxydes, l'augmentation de la taille du carburant nous a permis d'atteindre les limites de détection du SPI-TOF pour ces composés. Les céto-OOH en C<sub>7</sub> ont pu être détectés lors de l'oxydation du *n*-heptane (cf. [figure 73](#)), mais un problème de condensation dans la ligne de transfert rend leur quantification difficile, et on obtient une fraction molaire 20 fois plus faible qu'avec le SVUV-TOF en Chine. Pour le *n*-décane, aucun signal n'a été observé aux masses attendues pour les céto-OOH. Au niveau des simulations, comme dans le cas du *n*-pentane, le modèle prédit bien l'allure et le maximum du pic de formation mais surestime très largement leur quantité formée. Bien que l'erreur expérimentale soit plus importante que dans le cas du *n*-pentane, elle ne justifie pas le facteur 2 000 appliqué aux valeurs du modèle afin d'obtenir le même ordre de grandeur. Cette remarque laisse présumer de la présence d'une faiblesse dans le mécanisme réactionnel.

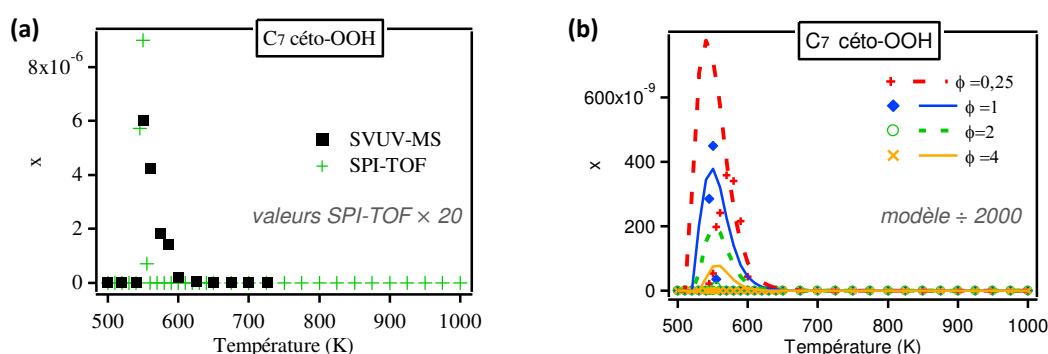


Figure 73. Suivi des céto-OOH en C<sub>7</sub> lors de l'oxydation du *n*-heptane, avec (a) une comparaison entre les deux techniques de SM à  $\phi = 1$  et (b) les profils de fraction molaire en SPI-TOF

Les alkenyl-OOH sont les hydroperoxydes les plus visibles en SPI-TOF, grâce à la présence de la double liaison qui augmente la section efficace d'ionisation par rapport à une simple liaison (cf. [tableau 27](#)). En augmentant la taille de notre réactif, nous avons pu détecter les alkenyl-OOH de C<sub>3</sub> à C<sub>10</sub> (sauf le C<sub>8</sub> probablement masqué par un fragment provenant du réactif). L'identification ayant déjà été prouvée pour les C<sub>3</sub> à C<sub>5</sub> lors de l'oxydation du *n*-pentane, le [tableau 30](#) présente une attribution possible pour les autres masses : 116, 130, 158 et 172. Dans le tableau figurent les spectres d'ionisation enregistrés par SVUV-TOF, ainsi que les énergies d'ionisation des principaux isomères. Le logiciel Gaussian 09<sup>219</sup> a permis de calculer les énergies d'ionisation des composés en C<sub>6</sub> et C<sub>7</sub>, mais pas pour les molécules plus lourdes en raison de temps de calcul trop longs. Nous pouvons cependant clairement observer une tendance des énergies d'ionisation avec l'augmentation de la chaîne, qui nous permet d'estimer celles des C<sub>9</sub> et C<sub>10</sub> alkenyl-OOH autour de 9,0 eV. Pour l'ensemble de ces nouvelles masses, la rupture de pente observée au niveau du signal correspond d'avantage aux énergies d'ionisation des alkenyl-OOH plutôt qu'aux acides. A l'énergie d'ionisation du laser de 10,6 eV (cas du SPI-TOF), la contribution des acides est négligeable et les masses peuvent très certainement être attribuées aux alkenyl-OOH.

La [figure 74](#) présente les profils de fraction molaire de l'ensemble des alkenyl-OOH dosés lors de l'oxydation du *n*-heptane et du *n*-décane. Comme précédemment pour le *n*-pentane, les alkenyl-OOH sont formés uniquement à basse température et sur une gamme plus étendue que les autres hydroperoxydes. La richesse influe fortement sur la position du maximum de formation : on observe un décalage d'en moyenne 40 K entre  $\phi = 0,25$  et 4. Au niveau des simulations, les deux modèles utilisés représentent relativement bien les résultats expérimentaux obtenus pour les alkenyl-OOH à courte chaîne, mais des écarts plus

importants sont constatés pour les plus lourds d'entre eux. De façon générale un écart est observé pour la prédiction de la position du maximum et pour l'influence de la richesse. Comme dans le cas du *n*-pentane, la position du maximum est sensible aux constantes cinétiques de décomposition des alkenyl-hydroperoxydes.

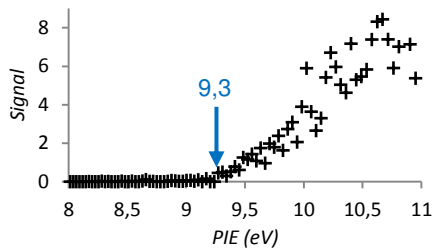
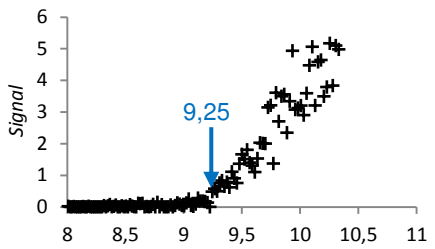
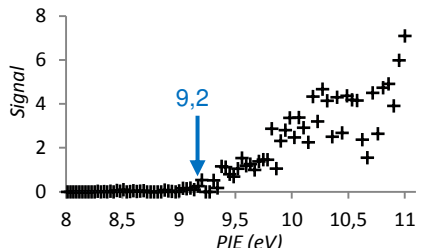
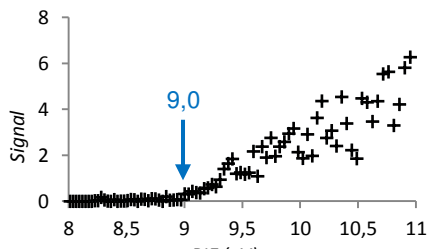
Masse et formule brute associée	Attribution possible		Spectre d'ionisation enregistré par SVUV-TOF
	Isomère	EI calculée (eV)	
116 $C_6H_{12}O_2$	acide hexanoïque	10,21	
	hex-1-enyl-3-OOH	9,26	
	hex-3-enyl-2-OOH	9,19 (cis) 8,89 (trans)	
	hex-2-enyl-1-OOH	9,19 (cis) 9,12 (trans)	
	hex-2-enyl-4-OOH	8,89 (cis) 8,97 (trans)	
130 $C_7H_{14}O_2$	acide heptanoïque	10,14	
	hept-1-enyl-3-OOH	9,24	
	hept-2-enyl-1-OOH	9,19 (cis) 9,05 (trans)	
	hept-2-enyl-4-OOH	9,10 (cis) 8,88 (trans)	
	hept-3-enyl-2-OOH	9,02 (cis) 8,83 (trans)	
158 $C_9H_{18}O_2$	-	-	
172 $C_{10}H_{20}O_2$	-	-	

Tableau 30. Identification des masses détectées correspondant aux composés de type  $C_nH_{2n}O_2$

Concernant les alkenyl-OOH à longue chaîne, des facteurs importants ont dû être appliqués aux valeurs calculées afin d'obtenir les mêmes ordres de grandeur que les valeurs expérimentales (cf. [figure 74](#)). Dans le cadre de l'oxydation du *n*-heptane, une correction de 40, 500 et 50 a dû être appliquée pour les valeurs simulées par le mécanisme de Galway respectivement pour les  $C_5$ ,  $C_6$  et  $C_7$  alkenyl-OOH. Dans le cas du *n*-décane, une correction de 10 et 40 a dû être appliquée pour les valeurs simulées par le mécanisme de Nancy, respectivement pour les  $C_6$  et  $C_9$  alkenyl-OOH. En regardant plus en détails le modèle de Galway pour l'oxydation du *n*-heptane, le mécanisme réactionnel est similaire à celui du *n*-pentane pour les alkenyl-OOH en  $C_3$  et  $C_4$ . A partir des alkenyl-OOH en  $C_5$ , le modèle ne prend pas en compte les réactions de combinaison des radicaux alkenyles avec les radicaux



HO<sub>2</sub>•. Cette observation peut expliquer en partie pourquoi le modèle sous-estime fortement la formation des pentényl-OOH et hexényl-OOH lors de l'oxydation du *n*-heptane. Pour le modèle utilisé à Nancy, ces mêmes réactions de combinaison des radicaux alkenyles avec HO<sub>2</sub>• ne sont plus prises en compte à partir des alkenyl-OOH en C<sub>6</sub>, ce qui pourrait encore une fois expliquer la sous-estimation du modèle pour les composés hexényl- et nonényl-OOH lors de l'oxydation du *n*-décane. Même si cette observation peut expliquer en partie les écarts observés pour les alkenyl-OOH, de plus amples investigations doivent être menées afin de mieux comprendre leur formation et consommation à basse température.

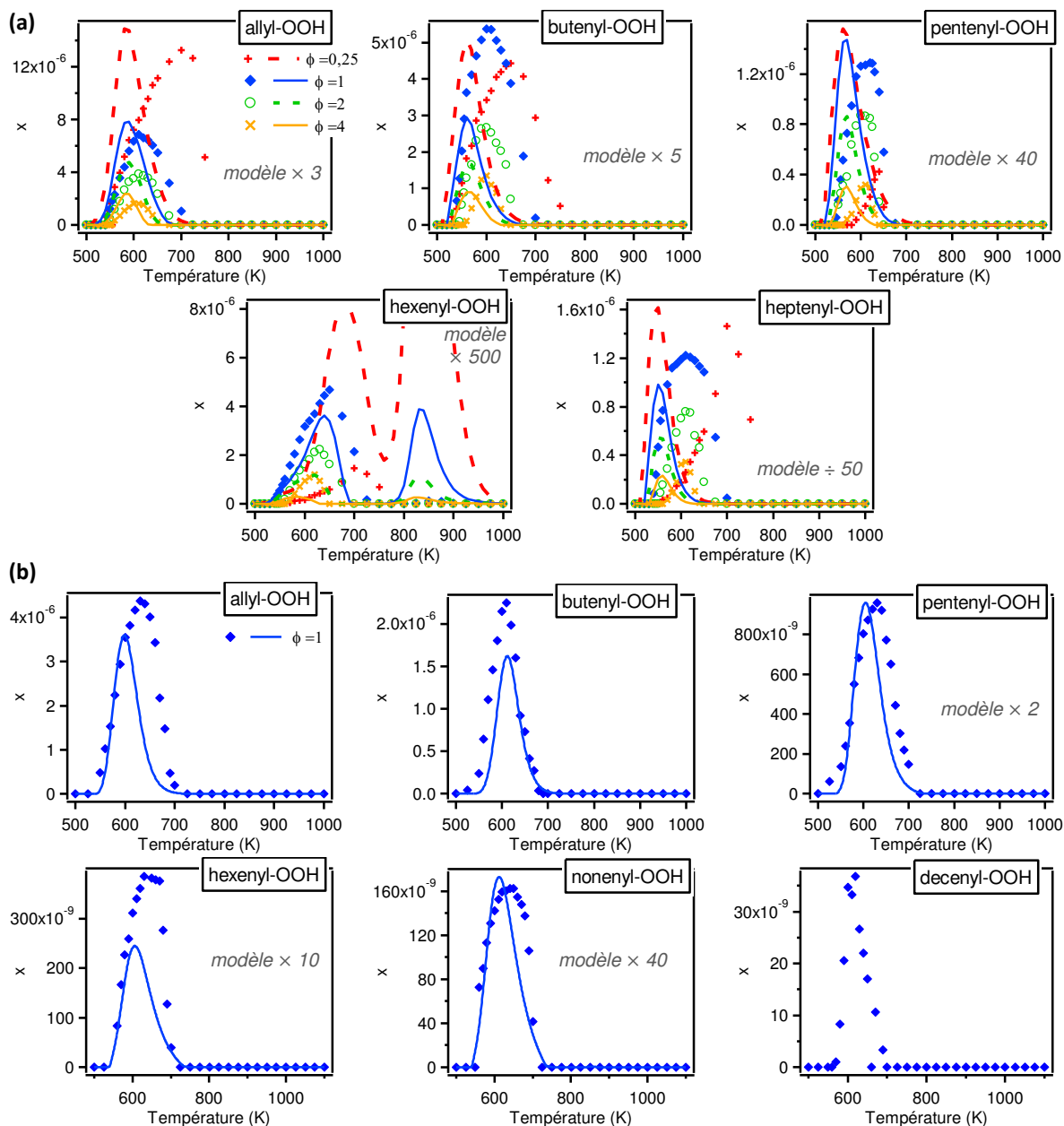


Figure 74. Profils de fraction molaire des alkenyl-OOH lors de l'oxydation des (a) *n*-heptane à différentes richesses, et (b) *n*-décane à  $\phi = 1$   
 Modèles utilisés : Galway dans le cas du *n*-heptane<sup>221</sup>, et Nancy dans le cas du *n*-décane<sup>131</sup>.

L'ensemble des hydroperoxydes dosés à  $\phi = 1$ , a été regroupé en figure 75. Deux axes des ordonnées ont été utilisés afin d'assembler tous les profils sur le même graphique. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, le méthyl- et l'éthyl-OOH sont formés en plus grande quantité et leurs fractions molaires se situent sur l'axe des ordonnées situé à gauche, tandis que les propyl-, alkenyl- et céto-OOH

ont leur fraction molaire les sur l'axe des ordonnées situé à droite du graphique. En allant par température croissante, on observe le même ordre de maxima de formation que dans le cas du *n*-pentane : céto-OOH → alkyl-OOH → alkenyl-OOH → H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

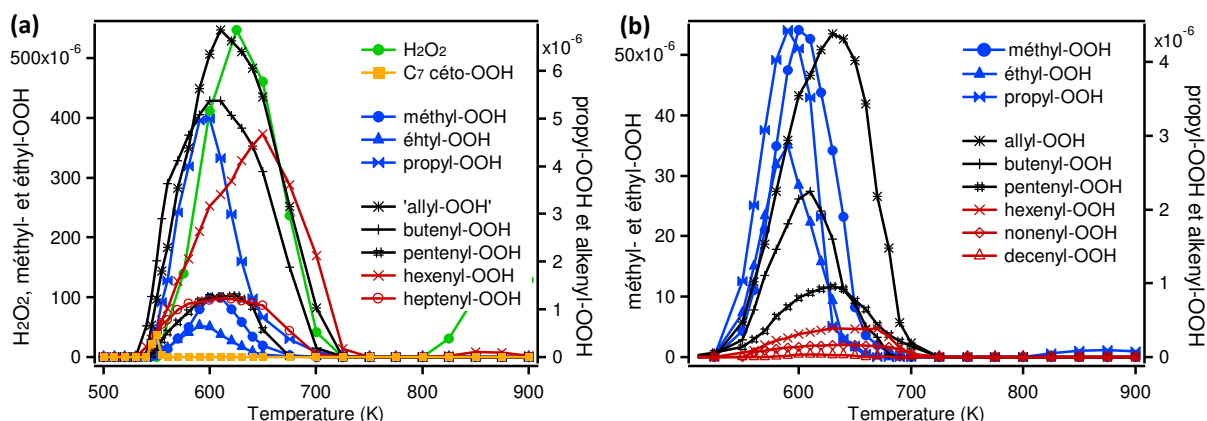


Figure 75. Profils de fraction molaire de l'ensemble des hydroperoxydes formés à  $\phi = 1$ , lors de l'oxydation (a) du *n*-heptane et (b) du *n*-décane. Notons ici que les "courbes" correspondent à des segments reliant les points expérimentaux entre eux.

### Conclusion

Grâce à l'étude de l'influence de l'augmentation de la taille de chaîne des carburants, nous avons pu voir que la réactivité augmente à basse température avec une plage et un maximum de conversion plus importants. Le mécanisme réactionnel suit la même logique que dans le cas du *n*-pentane, mais les modèles se voient complexifiés dû à l'augmentation du nombre d'isomères possibles. Des lacunes au niveau de la modélisation des alkenyl-OOH à longue chaîne, ainsi que des céto-OOH sont observées et la chimie de formation de ces espèces doit être d'avantage étudiée. Des écarts importants ont également été observés en milieu très pauvre et plus précisément dans la zone de CNT où la réactivité reste non négligeable. Ceci met en avant des problèmes latents au niveau de la compétition entre voies inhibitrices et accélératrices impliquées dans la chimie complexe de basse température. Cette étude a également permis de tester les limites expérimentales de nos dispositifs analytiques avec l'augmentation de la taille du carburant qui engendre notamment des problèmes de condensation du réactif. Notons que l'ensemble des résultats obtenus en SM pour le *n*-heptane ainsi que l'ensemble des résultats pour le *n*-décane feront l'objet d'une très prochaine publication (soumise).

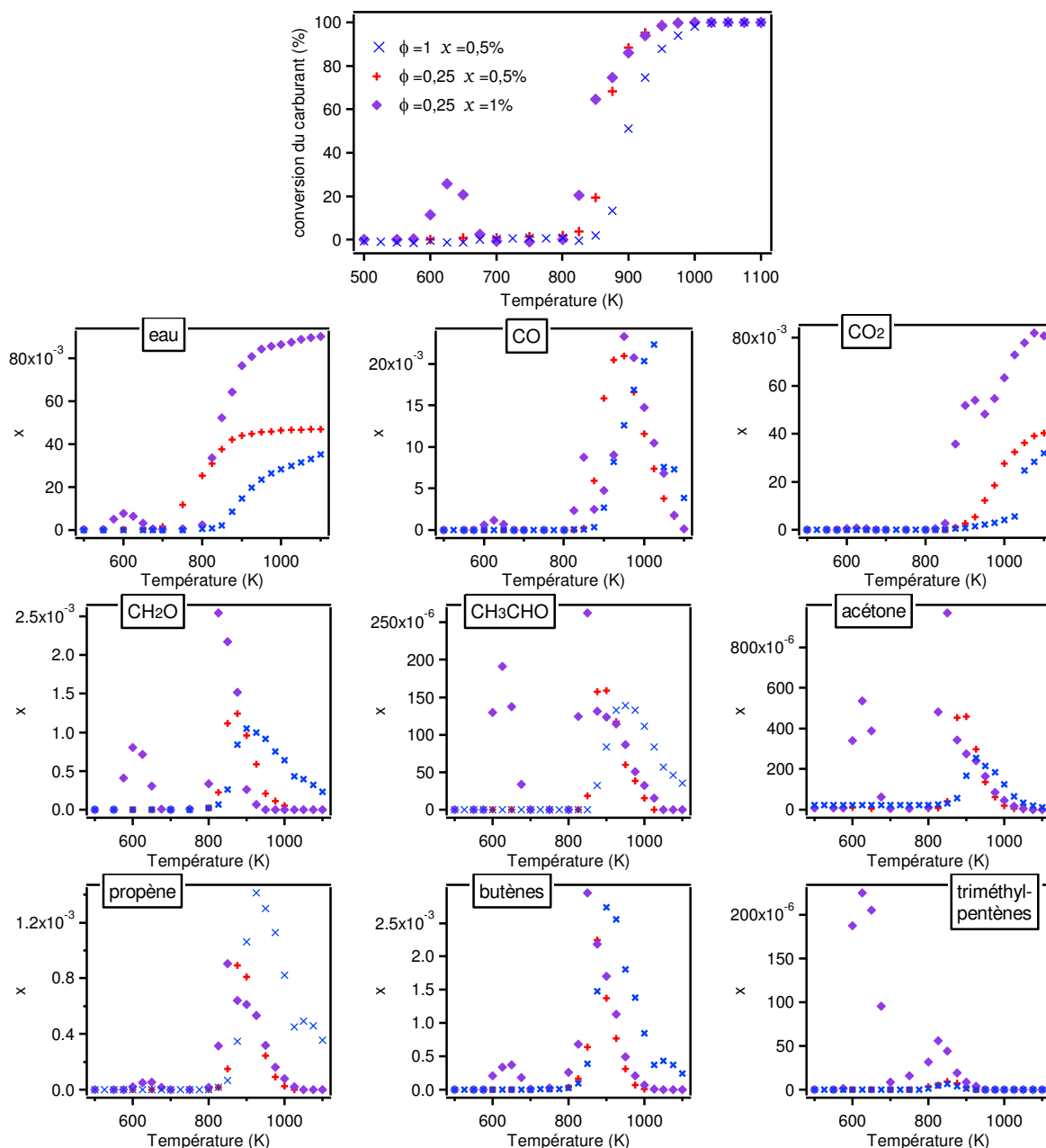
#### b) Influence de la présence de ramifications

Concernant les résultats qui vont être présentés dans cette section, aucun modèle récent et disponible nous a permis de les modéliser correctement. Cette sous-section purement expérimentale, traitera en premier de l'analyse globale de la réactivité et des principaux produits stables avant d'aborder en seconde partie les hydroperoxydes détectés.

#### Profils de réactivité des carburants et de leurs principaux produits

Les expériences sur l'oxydation de l'*iso*-octane ont tout d'abord été menées dans des conditions expérimentales similaires à celles étudiées précédemment, soit une fraction molaire en entrée de carburant de 0,005. Dans ces conditions, et même en milieu très pauvre aucune réactivité n'a été observée à basse température (cf. figure 76). Cette observation semble logique compte tenu de la difficulté de l'*iso*-octane à s'auto-enflammer (composé pris comme référence pour un indice d'octane de 100). Il a été nécessaire de renouveler une série d'expériences en choisissant des conditions favorisant la réactivité :

$\phi = 0,25$  et  $x = 0.01$ . Avec ces nouvelles conditions, nous observons une réactivité à basse température qui démarre à 575 K et atteint un maximum de conversion de 26 % à 625 K, avant d'être suivie d'une zone de CNT entre 650 et 800 K, puis d'une réactivité qui croît très brutalement à haute température. Pour les points réalisés à une température de 825 et surtout de 850 K, il est important de noter une difficulté de stabilisation de la pression et de la température, dû à l'emballement de la réactivité. Cette observation se retrouve également au niveau de certains produits avec une forte augmentation de la fraction molaire des composés à la température de 850 K. L'*iso*-octane est particulièrement résistant face à l'auto-inflammation à basse température, et cette réactivité brutale en sortie du CNT est relativement surprenante.



Concernant le bilan en atomes de carbone présenté en [Annexe III.f](#), les écarts des flux en entrée et sortie du réacteur sont intégralement compris dans l'erreur expérimentale (inférieur

à 10 %) et ce pour l'ensemble des expériences. Nous pouvons donc raisonnablement penser que la majorité des produits formés lors de l'oxydation de l'*iso*-octane a été dosée au cours de cette étude.

L'énergie de la liaison C–H présente dans des alcanes saturés de type R–H, diminue lorsque le radical R• passe de primaire (101 kcal/mol) à secondaire (98 kcal/mol) et à tertiaire (95 kcal/mol) <sup>224</sup>. Cette propriété entraîne une influence de la présence de ramifications sur les énergies d'activation des réactions et sur la stabilité des radicaux formés. Une fois le modèle cinétique validé, il sera plus facile d'évaluer de façon quantitative l'influence de la présence de branchements sur le mécanisme réactionnel. D'ores et déjà, nous pouvons mettre en évidence expérimentalement quelques différences avec les *n*-alcanes. Nous avons pu voir que la réactivité est beaucoup plus faible à basse température et qu'elle est extrêmement sensible aux conditions expérimentales à haute température (la réactivité évolue plus ou moins brutalement). Au niveau des produits formés, des isomères ramifiés supplémentaires apparaissent comme l'*iso*-butène, ce qui complexifie le mécanisme en augmentant le nombre d'espèces et de réactions. Le schéma réactionnel global semble cependant suivre la même logique, et les mêmes espèces stables sont retrouvées avec des sélectivités similaires. Les quelques produits possédant une sélectivité significativement différente sont présentés en [figure 77](#). Le CO et l'acétaldéhyde sont formés en quantité beaucoup moins importante lors de l'oxydation de l'*iso*-octane que dans celle du *n*-heptane ou *n*-pentane. Inversement, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, l'acétone, les butènes et les alcènes directement issus du réactif, sont formés en quantité plus importante lors de l'oxydation de l'*iso*-octane que dans celles des *n*-alcanes. Les alcènes ayant le même nombre d'atomes de carbone que le réactif sont formés directement par les réactions d'oxydation de R•, conduisant à la formation de l'alcène et du radical HO<sub>2</sub>•. Ce type de réactions a de fortes propriétés inhibitrices sur l'oxydation ; à basse température la formation importante de ces espèces dans le cas de l'*iso*-octane explique bien la faible réactivité sur cette plage de températures.

Produits	<i>i</i> -octane	<i>n</i> -heptane	<i>n</i> -pentane
CO	4,9 %	11,4 %	18,2 %
CH <sub>3</sub> CHO	1,0 %	2,8 %	4,9 %
CH <sub>3</sub> OOH	0,7 %	0,8 %	0,8 %
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6,0 %	3,2 %	2,6 %
acétone	2,7 %	0,4 %	0,0 %
butènes	1,7 %	0,1 %	0,0 %
alcènes (réactif -2H)	1,5 %	0,0 %	0,6 %

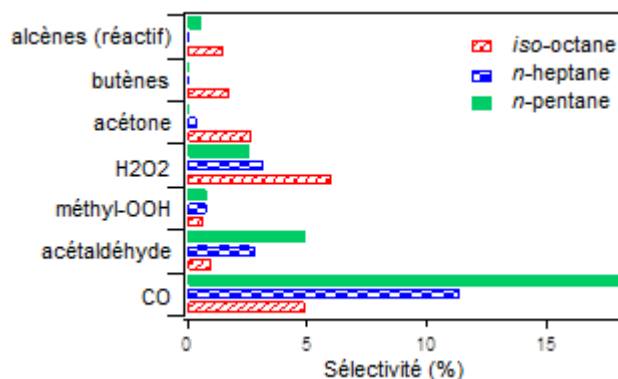


Figure 77. Comparaison des sélectivités de certains produits formés à basse température lors de l'oxydation de l'*iso*-octane ( $\varphi = 0,25$  et  $x = 0,01$ ), du *n*-pentane ( $\varphi = 1$  et  $x = 0,01$ ) et du *n*-heptane ( $\varphi = 1$  et  $x = 0,005$ )

#### Détection du cétène et des hydroperoxydes formés

La [figure 78.a](#) présente le profil de fraction molaire de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lors de l'oxydation de l'*iso*-octane. Deux maxima sont présents à basse et haute températures, avec une formation beaucoup plus importante dans le cas de  $\varphi = 0,25$  et  $x = 0,01$  où la réactivité est plus conséquente. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est le troisième principal produit formé à basse température : il a une sélectivité de 6 % contre 62,2 % pour l'eau et 6,5 % pour le formaldéhyde. Dans le cas des *n*-alcanes, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est également un produit important à basse température, mais en général

avec des teneurs plus faibles (2-3 %). Comme suspecté précédemment, les voies d'oxydation de  $R\bullet$  conduisant à la formation d'alcènes conjugués et de  $HO_2\bullet$  sont particulièrement importantes dans le cas de l'*iso*-octane.  $HO_2\bullet$  peut ensuite se combiner pour former  $H_2O_2$ , expliquant ainsi son importante formation. Rappelons que  $H_2O_2$  est un agent de branchement important dont la décomposition est responsable de la réactivité en sortie du CNT. La sélectivité importante de cette molécule est donc vraisemblablement responsable de l'augmentation brutale de la réactivité observée dans cette zone de température. L'analyse cinétique réalisée à l'aide d'un futur modèle nous permettra de mieux comprendre ces phénomènes.

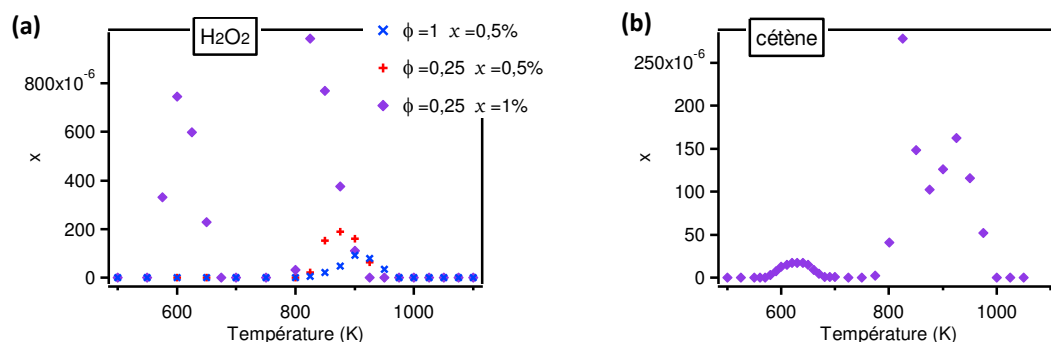


Figure 78. Profils de fraction molaire de (a)  $H_2O_2$  et (b) cétène, lors de l'oxydation de l'*iso*-octane

Pour les expériences menées sur le SPI-TOF, les composés étudiés sont essentiellement formés à basse température, par conséquent seules les conditions  $\phi = 0,25$  et  $x = 0,01$  ont été étudiées. La figure 78.b présente le profil de fraction molaire du cétène lors de l'oxydation de l'*iso*-octane. A basse température, le cétène présente un maximum habituel autour de 625-650 K. A haute température le cétène présente deux maxima, un premier à 825-850 K et relatif à l'augmentation brutale de la réactivité, puis un second à 925 K. Le phénomène d'augmentation brutale de la réactivité en sortie du CNT est particulièrement visible pour ce composé.

La figure 79 présente l'ensemble des alkyl- et alkenyl-OOH dosés. La réactivité étant faible dans ces conditions opératoires, les hydroperoxydes sont formés en petites quantités et proches de la limite de détection. Les composés de type céto-OOH n'ont pas été détectés, et l'éthyl-OOH a été observé mais non quantifié dû à la présence d'un fragment parasitant le signal. Il est important de rappeler que pour les alkenyl-OOH à longue chaîne, la nomenclature utilisée correspond à une version simplifiée de la somme des isomères de position (branchements ou fonctions). Comme attendu, ces composés présentent un unique pic de formation à basse température.

Concernant la formation des alkyl-OOH, on obtient une sélectivité similaire à celles observées dans le cas des autres *n*-alcane. Dans le cas du méthyl-OOH, on a une sélectivité de 0,7% pour l'*iso*-octane contre 0,8% pour le *n*-pentane ou *n*-heptane. Pour le rapport des fractions molaires méthyl-OOH/propyl-OOH, on obtient un facteur 4 pour l'*iso*-octane contre 36 et 10 respectivement pour le *n*-heptane et le *n*-décane. La formation des alkyl-OOH à longue chaîne semble légèrement être favorisée pour l'oxydation d'espèces branchées. Pour les alkenyl-OOH, le pic de formation est plus étendu que dans le cas des alkyl-OOH avec un maximum légèrement décalé vers les hautes températures, néanmoins les différences observées entre les deux familles de composés sont moins flagrantes que lors de l'oxydation des *n*-alcane. Une différence est également observée sur la sélectivité de formation des alkenyl-OOH, où on observait précédemment une diminution de la fraction

molaires des maxima avec l'augmentation de la taille de chaîne. L'alkenyl-OOH en C<sub>3</sub> était nettement formé en plus grande quantité que les autres, alors que dans le cas présent les alkenyl-OOH en C<sub>4</sub> et C<sub>3</sub> sont prépondérants, suivis des C<sub>7</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> et C<sub>8</sub> dans des ordres de grandeur similaires. Nous avons pu voir que la formation de HO<sub>2</sub>• et des alcènes lourds est privilégiée lors de l'oxydation d'espèces branchées. Or les alkenyl-OOH sont en majorité issus des réactions de combinaison entre les radicaux alkényles et HO<sub>2</sub>•, ce qui pourrait expliquer la valorisation de la formation des alkenyl-OOH à longue chaîne lors de l'oxydation de l'*iso*-octane. Une différence au niveau de l'ordre des maxima de formation de l'ensemble des hydroperoxydes dosés est également constatée. En allant par température croissante, le maximum de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est cette fois-ci observé en premier avec ceux des alkyl-OOH à 600K, puis des alkenyl-OOH avec un maximum vers 625-650 K.

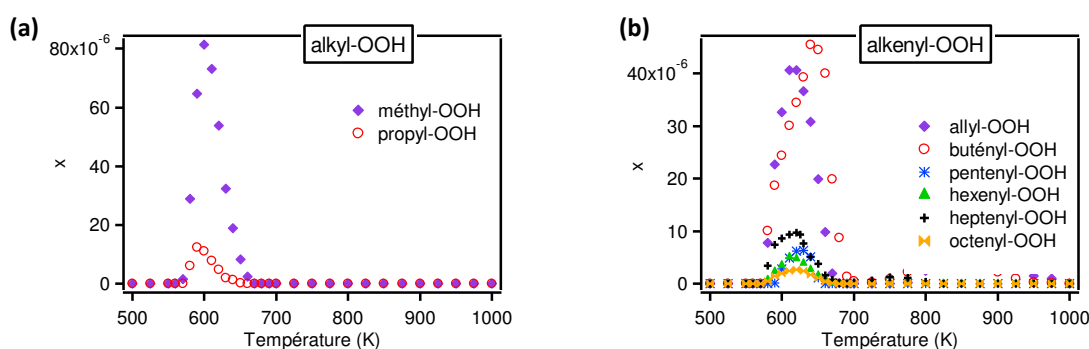


Figure 79. Profils de fraction molaire de l'ensemble des (a) alkyl-OOH et (b) alkenyl-OOH, dosés lors de l'oxydation de l'*iso*-octane à  $\phi = 0,25$  et  $x = 0,01$

### Conclusion

Concernant l'oxydation d'espèces branchées comme l'*iso*-octane, bien que la logique du mécanisme réactionnel reste similaire, de nettes différences apparaissent tant au niveau de la réactivité que dans la sélectivité des produits formés. Les voies réactionnelles d'oxydation du réactif conduisant à la formation d'alcènes et de HO<sub>2</sub>• semblent avoir un rôle déterminant. La seconde remarque importante correspond à la réactivité qui démarre de façon très abrupte en sortie du CNT. Cette réactivité particulière est vraisemblablement liée à la formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> favorisée dans le cas des alcanes ramifiés. Reste à voir si un futur modèle rendra compte de toutes ses observations et nous permettra ainsi de mieux comprendre les phénomènes expérimentaux observés.

### 3) Etude de l'oxydation des oléfines

Cette sous-partie a pour but d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus pour les différents isomères linéaires de l'hexène. Dans un premier temps, l'influence de la présence d'une insaturation sera évaluée à travers l'étude sur l'oxydation du 1-hexène à différentes richesses. Dans un second temps, l'attention sera portée sur l'influence de la position de cette insaturation. Pour cela une comparaison sera effectuée entre l'oxydation du 1-, 2- et 3-hexène dans les mêmes conditions opératoires.

#### a) Influence de la présence d'une insaturation dans la chaîne carbonée

Les résultats qui vont être présentés dans cette section ont été publiés pour la partie GC à une richesse de  $\phi = 1$ <sup>225</sup>. Un nouveau modèle a été développé à Nancy parallèlement à ce travail, et utilisé pour les simulations. Ce dernier devrait faire l'œuvre d'une prochaine publication. Comme précédemment, une analyse globale de la réactivité et des principaux

produits stables sera réalisée avant de porter une attention plus particulière aux hydroperoxydes formés.

### Profils de fraction molaire du réactif et de ses principaux produits

Les alcènes linéaires ont un indice d'octane plus élevé que leur homologue saturé<sup>24</sup>. Afin d'observer une réactivité à basse température, nous devons nous placer dans des conditions expérimentales suffisamment favorables. Le 1-hexène a un RON de 76,4, tandis que les *n*-hexane, *n*-pentane et *n*-butane ont respectivement des RON de 24,8, 61,7 et 95<sup>24</sup>. Les conditions opératoires choisies sont similaires à celles utilisées pour le *n*-pentane : une fraction molaire en entrée de carburant de 0,01 et trois richesses de 0,5, 1 et 2.

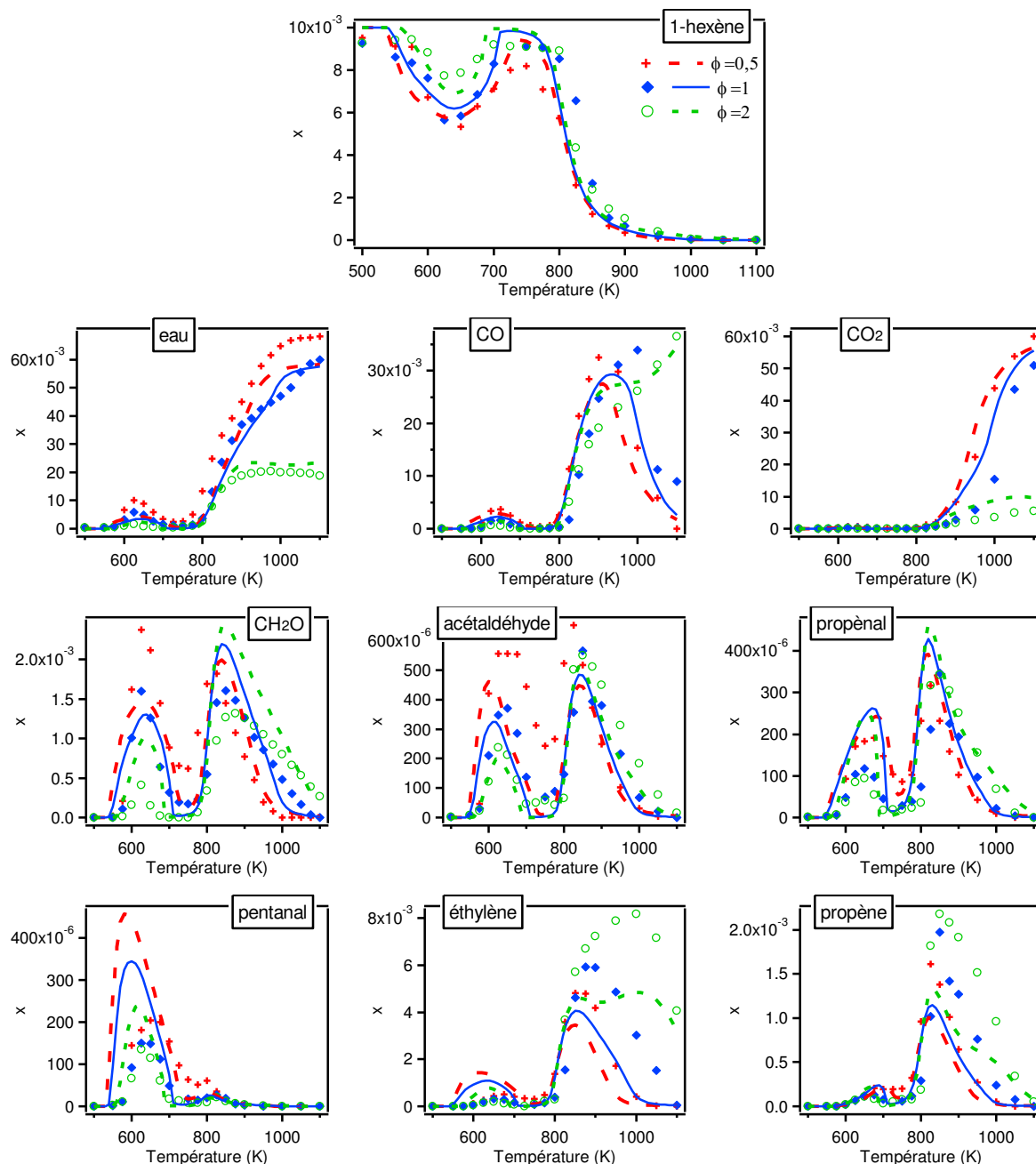


Figure 80. Profils de fraction molaire du réactif et de ces principaux produits de basse température obtenus lors de l'oxydation du 1-hexène à différentes richesses

La réactivité du 1-hexène est présentée sur la figure 80. Comme dans le cas des alcanes saturés, on observe trois différentes zones de température :

- La réactivité démarre à 550, 575 et 600 K, respectivement pour les richesses  $\phi = 0,5$ , 1 et 2. Elle atteint un maximum de conversion autour de 625-650 K respectivement de 44, 39 et 17 % avec l'augmentation de la richesse.
- Une zone de CNT est observée entre 675 et 775-800 K où la réactivité diminue avec l'augmentation de la température. Il est important de remarquer qu'en milieu pauvre ( $\phi = 0,5$ ) la réactivité reste non négligeable, phénomène un peu sous-estimé mais prédit par le modèle. Cet écart se retrouve également au niveau de quelques produits comme le formaldéhyde ou l'acétaldéhyde.
- L'oxydation à haute température démarre vers 800 K jusqu'à atteindre une complète conversion du réactif. Sur la plage des hautes températures, la richesse a encore une fois peu d'influence sur la réactivité.

Le bilan en atome de carbone, bien que relativement correct, reste moins bon que dans le cas des alcanes saturés. Sur la plage d'oxydation de basse température, une variation de flux de l'ordre de 20, 26 et 13% est observée respectivement pour  $\phi = 0,5$ , 1 et 2 (cf. Annexe III.c), et témoigne de l'absence de détection d'espèces non négligeables. La difficulté de quantifier les acides et alcools sur nos analyseurs et notamment en GC/FID, peut probablement expliquer l'écart observé.

Que ce soit au niveau du profil de fraction molaire du 1-hexène ou de ces principaux produits de basse température, le modèle développé à Nancy reproduit relativement bien les résultats. Notons néanmoins pour les alcènes, une légère sous-estimation de leur formation à haute température. Une analyse cinétique peut donc être effectuée afin de mieux comprendre les réactions mises en jeu. Les chimies de haute et basse température ont respectivement été séparées en figure 81 et figure 82.

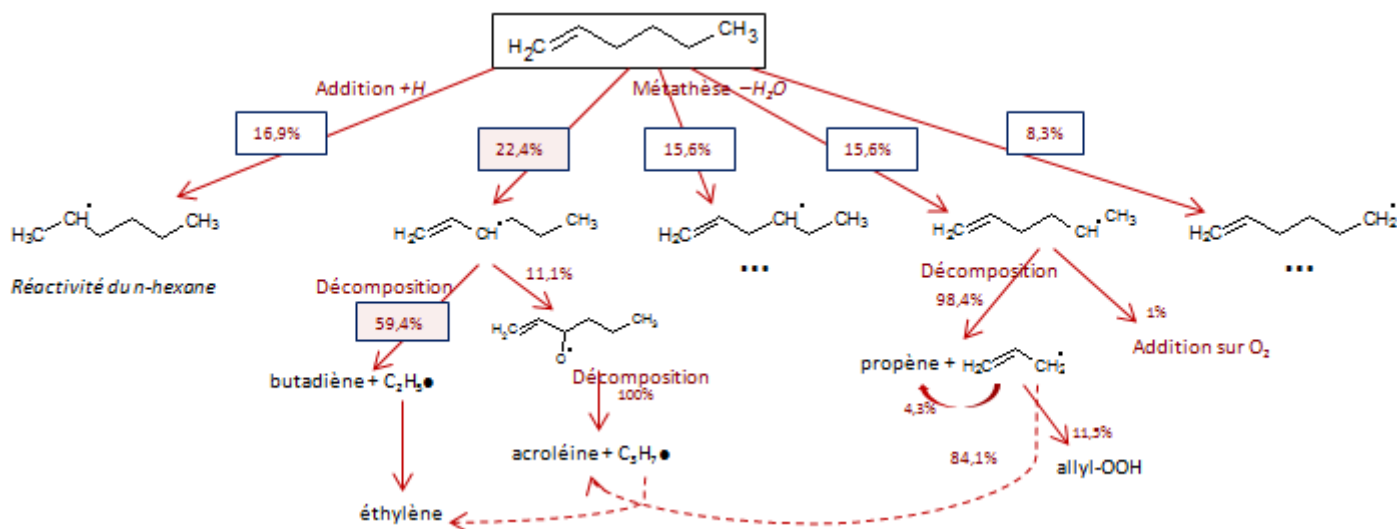


Figure 81. Diagramme de flux simplifié de l'oxydation du 1-hexène à 850 K et  $\phi = 1$



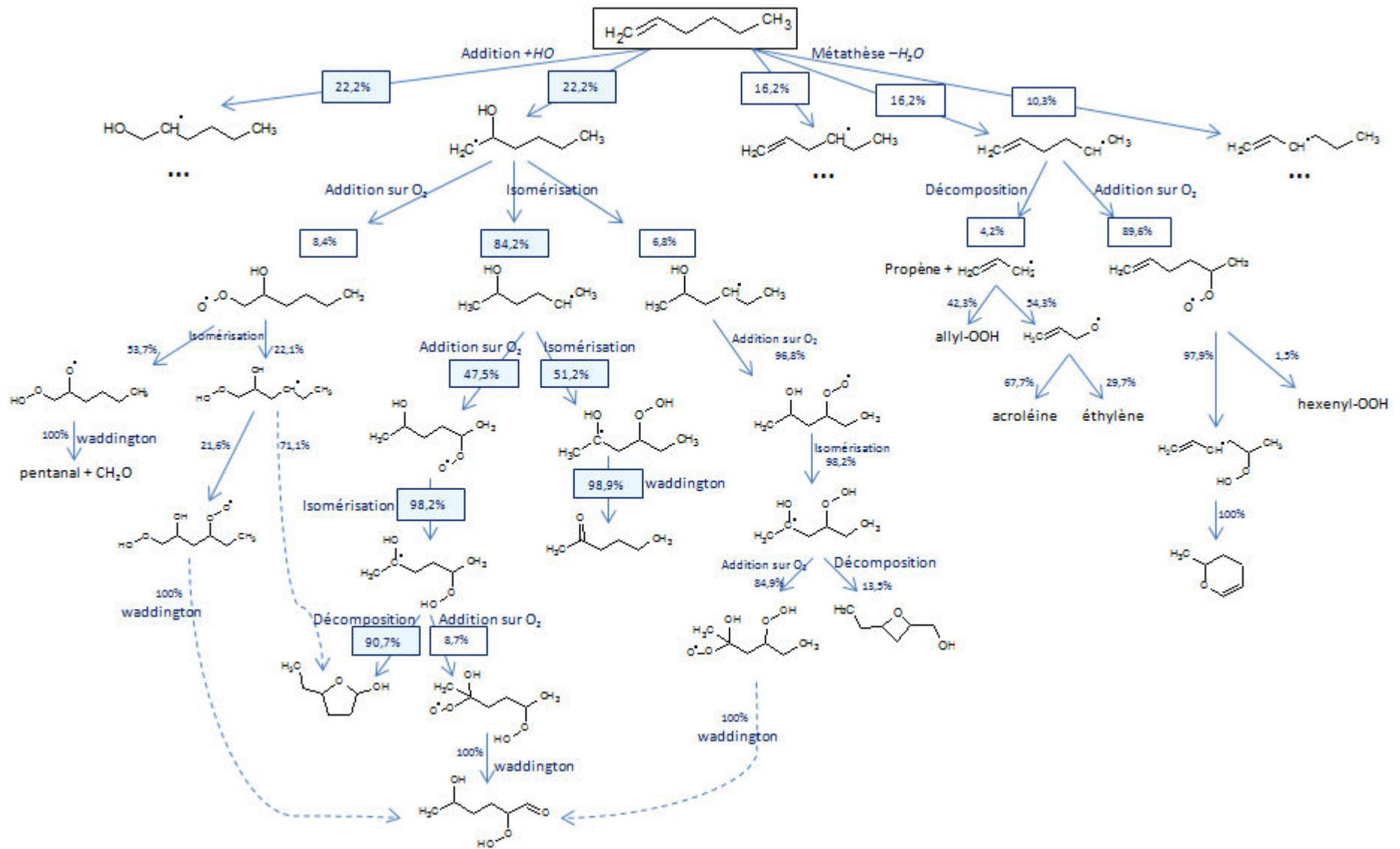


Figure 82. Diagramme de flux simplifié de l'oxydation du 1-hexène à 610 K et  $\phi = 1$

Le carburant peut subir deux types de réaction. Il peut tout d'abord réagir par métathèse comme pour un alcane saturé. Dans ce cas, l'attaque a lieu préférentiellement où la liaison est la plus fragile, c'est-à-dire sur un atome d'hydrogène situé le long de la chaîne carbonée : on observe une énergie de liaison C–H de 110,5, 98 et 86 kcal.mol<sup>-1</sup> respectivement pour un H en position vinylique, éthylique et allylique<sup>224</sup>. De plus la double liaison est un site donneur d'électrons et dû à sa présence, le carburant peut également réagir par addition avec les radicaux présents dans le milieu réactionnel. Il réagira préférentiellement avec HO• et H•, respectivement à basse et haute température, zone où ces radicaux sont formés en grande quantité. A basse température, l'apparition de ces nouveaux radicaux avec une fonction alcool va ainsi mener à la formation de nouvelles espèces dans le milieu réactionnel, impliquant de nouvelles réactions possibles. Nous pouvons notamment citer le mécanisme de Waddington<sup>226</sup>, où une espèce radicalaire avec l'électron célibataire présent en position bêta de la fonction alcool, peut après une addition sur l'oxygène, mener à la formation d'espèces carbonylées (cf. [figure 83](#)). Ces nouvelles réactions mises en évidence permettent d'expliquer les différences observées avec les alcanes linéaires au niveau de la réactivité à basse température, ainsi que sur la formation importante d'aldéhydes.

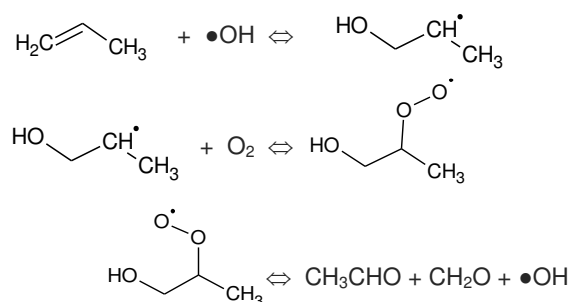


Figure 83. Mécanisme de Waddington dans le cas de l'oxydation du propène<sup>226</sup>

A haute température, la réactivité et le mécanisme d'oxydation d'un alcène sont bien plus similaires à ceux d'un alcane. La nouvelle réaction d'addition de H• conduit au final à une oxydation classique de son homologue saturé, et les réactions favorisées sont encore une fois les réactions de décomposition. On observera une formation importante d'espèces comportant une double liaison, voir même deux doubles liaisons (butadiène...). Nous pouvons également remarquer que le modèle sous-estime légèrement la formation des alcènes formés à haute température (éthylène et propène).

La chimie d'oxydation de basse température des alcènes étant différente de celles des alcanes, nous obtenons une sélectivité des produits différente et caractéristique. Le [tableau 31](#) compare pour le 1-hexène et le *n*-hexane la sélectivité de certains de ces produits spécifiques. On observe dans le cas de l'alcène une formation importante d'aldéhydes (pentanal et formaldéhyde) dû au mécanisme de Waddington, ainsi que la formation de diènes (hexadiènes et butadiènes) en quantité non négligeable.

Produits	formaldéhyde	Pentanal	butadiènes	hexadiènes	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
1-hexène	13,8 %	1,3 %	0,2 %	0,2 %	4,1 %
<i>n</i> -hexane	6,4 %	0 %	0 %	0 %	2,9 %

Tableau 31. Comparaison des sélectivités de certains produits formés à 625 K, lors de l'oxydation du 1-hexène ( $\varphi = 1$  et  $x = 1\%$ ) et du *n*-hexane ( $\varphi = 1$  et  $x = 0,5\%$ )

### Détection du cétène et des hydroperoxydes formés

La formation de  $H_2O_2$  est plus importante dans l'oxydation des alcènes que dans celle des alcanes linéaires, mais moins que dans celle des alcanes ramifiés. On observe expérimentalement une sélectivité de  $H_2O_2$  à basse température de 2, 4 et 6 % respectivement pour les  $n$ -alcanes, le 1-hexène et l'*iso*-octane (cf. [tableau 31](#) et [figure 77](#)). La [figure 84.a](#) présente les profils de fraction molaire de  $H_2O_2$  lors de l'oxydation du 1-hexène à différentes richesses. Comme précédemment deux maxima de formation sont observés à basse et haute températures, avec une influence importante de la richesse sur la valeur du maximum. Le modèle représente relativement bien les résultats expérimentaux mais sous-estime légèrement l'influence de la variation de la richesse. Une analyse cinétique en [figure 85](#) nous a permis de mieux comprendre l'importante formation de ce composé. En plus de la réaction de combinaison de deux radicaux  $HO_2\bullet$ ,  $H_2O_2$  peut être produit par métathèse de  $HO_2\bullet$  avec les aldéhydes formés en quantité importante lors de l'oxydation du 1-hexène. A basse température, le radical  $HO_2\bullet$  est issu comme précédemment de l'oxydation du radical  $\bullet CHO$  mais peut également provenir de l'oxydation des radicaux de type  $\bullet C_6H_{12}OH$  (radicaux issus de l'addition de  $\bullet OH$  sur la double liaison du réactif).

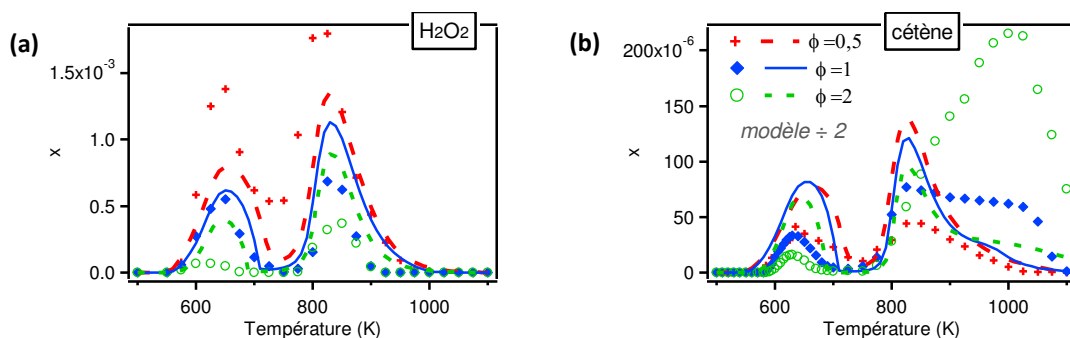


Figure 84. Profils de fraction molaire de (a)  $H_2O_2$  et (b) cétène, lors de l'oxydation du 1-hexène

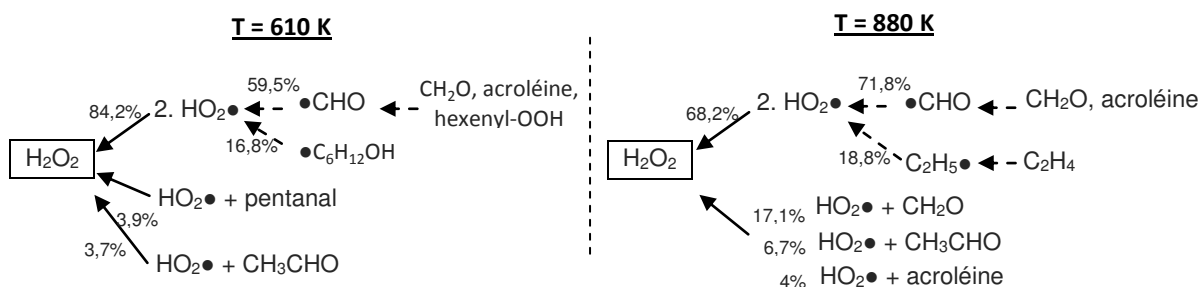


Figure 85. Voies de formation de  $H_2O_2$  lors de l'oxydation du 1-hexène à  $\phi = 1$

La [figure 84.b](#) présente les profils de fraction molaire du cétène lors de l'oxydation du 1-hexène à différentes richesses. Les maxima des pics de fraction molaire à basse et haute températures sont à nouveau inversés en fonction de la richesse. La formation du cétène est favorisée à basse température en milieu pauvre, et à haute température en milieu riche. Ce phénomène pris en compte dans le modèle de Galway n'est pas reproduit ici dans le modèle développé à Nancy. Lors de l'oxydation du  $n$ -pentane (cf. [figure 55 page 95](#)), le cétène est issu à basse température des voies de décomposition des céto-OOH, tandis qu'à haute température il est issu du radical  $CH_3COCH_2\bullet$ , lui-même formé indirectement à partir du propène et de l'éthylène. Dans le modèle de Nancy, le radical  $CH_3COCH_2\bullet$  provient uniquement des voies de décomposition des céto-OOH. Ce radical n'est par conséquent pas impliqué dans la chimie de haute température et peut expliquer pourquoi le modèle continue à prédire une formation du cétène favorisée en milieu pauvre. Nous pouvons également

remarquer que le modèle développé à Nancy pour le 1-hexène, représente bien mieux les résultats du cétène à basse température que dans le cas du modèle de Nancy précédemment utilisé lors de l'oxydation du *n*-décane (cf. [figure 67 page 106](#)). Cette fois-ci le modèle du 1-hexène prend bien en compte les réactions de consommation du cétène avec l'ensemble des radicaux présents dans le milieu (tel que OH, H, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ou C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OOH), ce qui semble en accord avec les observations émises lors des simulations du *n*-décane. Les écarts entre les valeurs expérimentales et celles calculées restent néanmoins non négligeables et de plus amples investigations doivent être réalisées.

Seuls les alkyl-OOH à courte chaîne en C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>, ont pu être détectés et leurs profils de fraction molaire sont disponibles en [figure 86](#). Cette observation semble logique puisque ces composés sont issus de l'oxydation d'espèces intermédiaires et non directement du réactif. Comme précédemment, la formation des alkyl-OOH est présente uniquement à basse température et favorisée en milieu pauvre. Un simple facteur de 3, 2 et 4 a dû être appliqué aux simulations afin d'obtenir le même ordre de grandeur que nos valeurs expérimentales, ce qui reste correct compte tenu des incertitudes tant expérimentales que sur les paramètres cinétiques utilisés dans le modèle. Nous pouvons néanmoins remarquer un décalage en température sur le maximum de formation du propyl-OOH entre les valeurs expérimentales et celles calculées. Le modèle prévoit un maximum de formation à respectivement 600, 590 et 570 K pour les alkyl-OOH en C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>, tandis qu'on observe expérimentalement un maximum à 615, 605 et 600 K. Au niveau de l'analyse cinétique, la même voie de formation des alkyl-OOH est observée : la dismutation des radicaux HO<sub>2</sub>• et RO<sub>2</sub>• correspondant.

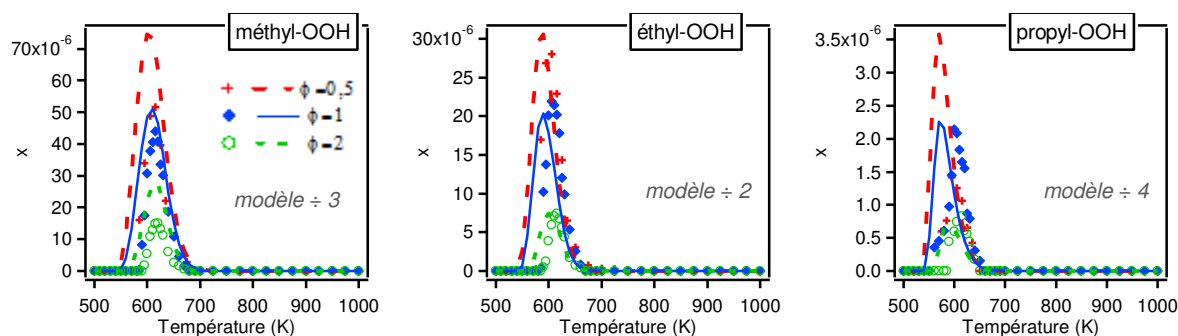


Figure 86. Profils de fraction molaire des alkyl-OOH dosés lors de l'oxydation du 1-hexène

Les hydroperoxydes possédant une insaturation sur leur chaîne carbonée, et dosés au cours de nos expériences sont les alkényl-OOH en C<sub>3</sub> et C<sub>6</sub>; ainsi que les hexényl-céto-OOH (cf. [figure 87](#)). Ces composés présentent un unique pic de formation à basse température, sur une gamme bien plus étendue que dans le cas des alkyl-OOH. Concernant la modélisation, un facteur plus important de 5, 6 et 40 respectivement pour l'allyl-OOH, les hexényl-OOH et les hexényl-céto-OOH, a dû être appliqué pour mieux tenir compte des résultats expérimentaux. Un décalage non négligeable en température du maximum de formation apparaît à nouveau pour les composés en C<sub>6</sub>, où le modèle prévoit une réactivité bien plus tôt en température. Cela nous prouve que la formation de ces espèces est encore mal connue et nécessite d'être approfondie.

Une analyse cinétique a été réalisée et les principales voies de formation des hydroperoxydes insaturés sont présentées en [figure 88](#). Dû à la présence de l'insaturation sur notre réactif initial, des voies réactionnelles autres que la combinaison des radicaux alkenyles avec les radicaux HO<sub>2</sub>• apparaissent.

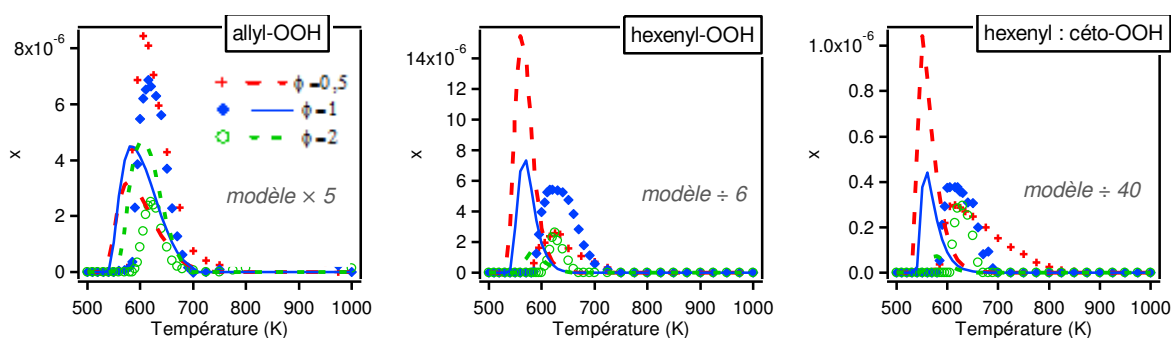


Figure 87. Profils de fraction molaire des alkenyl- et céto-OOH dosés lors de l'oxydation du 1-hexène

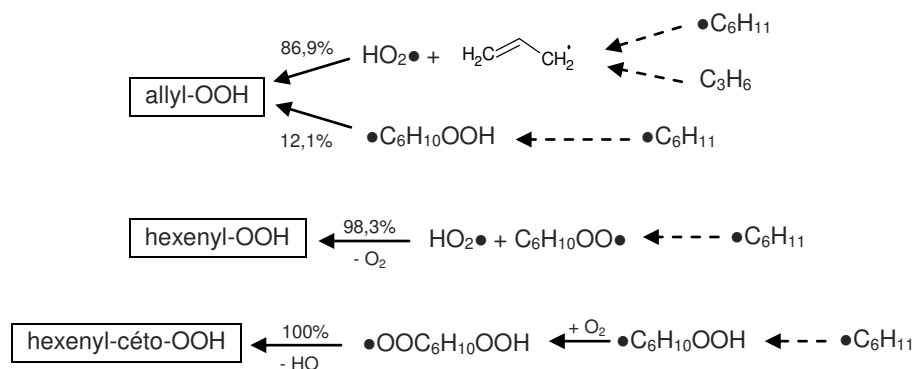


Figure 88. Voies de formation des R-OOH insaturés lors de l'oxydation du 1-hexène à  $\phi = 1$

Concernant le décalage des maxima de formation des alkenyl-OOH, une analyse cinétique du modèle a été réalisée. Cette dernière a permis de vérifier la dépendance de la valeur et de la position du maximum en fonction des paramètres cinétiques des réactions de décompositions des alkenyl-OOH. La variation de ces paramètres a permis d'obtenir un meilleur accord avec nos résultats expérimentaux (RPA :  $P \approx 1$  bar), mais ont impliqué une moins bonne adéquation avec des résultats de la littérature obtenus en machine à compression rapide (MCR :  $P \approx 7-8$  bars) par Vanhove et coll.<sup>103</sup>. La piste investiguée correspond à prendre en compte l'influence de la pression sur les paramètres cinétiques, comme suggéré dans une étude de Blin-Simiand et coll.<sup>78</sup> ou de Bugler et coll.<sup>215</sup>. En tenant compte de l'effet de la pression sur ces paramètres, il a été possible d'obtenir un meilleur accord avec nos résultats (cf. figure 89) tout en conservant une bonne corrélation avec ceux en MCR.

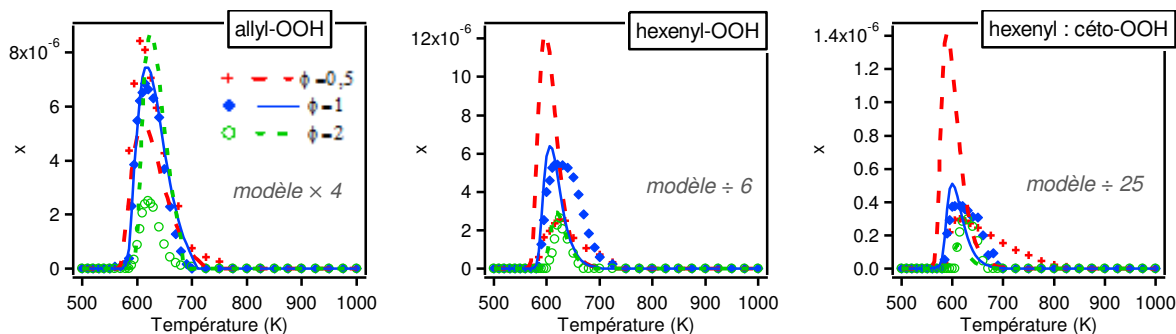


Figure 89. Variation des paramètres cinétiques de décomposition des alkenyl-OOH afin de tenir compte de la pression

L'ensemble des hydroperoxydes dosés à  $\phi = 1$  a été à nouveau regroupé en figure 90.  $\text{H}_2\text{O}_2$  est formé en bien plus grande quantité que les autres hydroperoxydes et se retrouve seul sur

l'axe des ordonnées situé à gauche. Les autres hydroperoxydes sont formés en sélectivité équivalente aux  $n$ -alcane et se situent sur l'axe des ordonnées à droite. Nous pouvons remarquer que l'allyl-OOH est formé en quantité plus ou moins équivalente que les hexényl-OOH. Comme dans le cas des alcanes, dans le sens des températures croissantes, on observe respectivement les pics de formation des alkyl-OOH, suivi des hydroperoxydes insaturés et pour finir celui de  $H_2O_2$ .

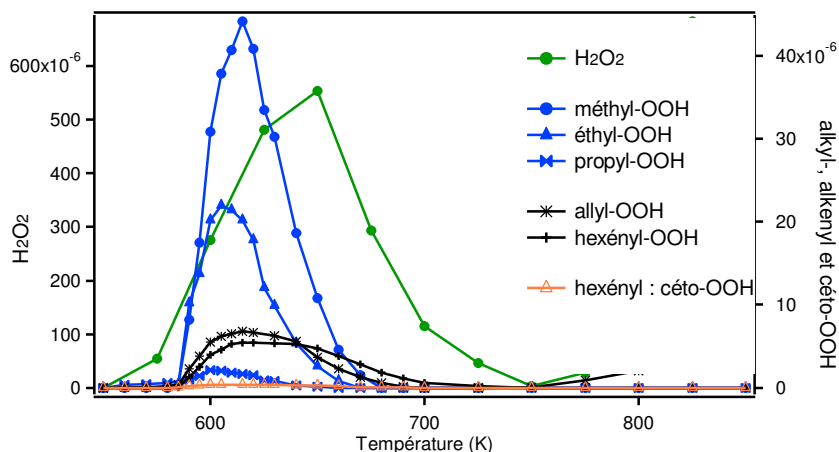


Figure 90. Profils de fraction molaire de l'ensemble des hydroperoxydes dosés lors de l'oxydation du 1-hexène. Notons ici que les "courbes" correspondent à des segments reliant les points expérimentaux entre eux.

### Conclusion

Les alcènes sont moins réactifs à basse température que leurs homologues saturés. La présence de la double liaison a pour effet de modifier le mécanisme réactionnel. Les espèces radicalaires vont pouvoir directement s'additionner sur la double liaison, conduisant à la formation de radicaux hydroxyles à basse température. Ces derniers peuvent, suite à une addition sur  $O_2$ , se décomposer suivant le mécanisme de Waddington<sup>226</sup> afin de former des composés carbonylés. Nous rappellerons que la plupart de ces aldéhydes sont des polluants néfastes pour la santé humaine. Concernant les hydroperoxydes, une formation importante de  $H_2O_2$  est constatée. En plus de la voie habituelle, ce dernier peut être produit par métathèse de  $HO_2\bullet$  avec les aldéhydes lourds, plus fortement présents dans le milieu. On observe une sélectivité en pentanal de 1,3 % lors de l'oxydation du 1-hexène à 625 K et  $\phi = 1$ , contre 0 % dans le cas du  $n$ -hexane. Pour les alkyl-OOH, seuls ceux de petite taille formés à partir des intermédiaires réactionnels sont observés. Enfin concernant les hydroperoxydes insaturés, de plus fortes déviations avec le modèle sont observées et témoignent de la méconnaissance de leur chimie de formation à basse température.

### b) Influence sur la position de l'insaturation dans la chaîne carbonée

L'oxydation des 1, 2 et 3-hexènes a été étudiée dans des conditions opératoires similaires afin de faciliter la comparaison : une plage de température comprise entre 500 et 1100 K, une fraction molaire en entrée de carburant de 1 % et une richesse de 1. En l'absence de modèle, cette section se consacrera uniquement aux résultats expérimentaux obtenus avec, en première partie, une description des profils de fraction molaire des carburants et principaux produits formés, et, en seconde partie, une discussion autour de l'influence de la position de l'insaturation sur l'oxydation à basse température.

*Profils de fraction molaire des carburants et de leurs principaux produits*

En ce qui concerne les alcènes, l'indice d'octane et la résistance à l'auto-inflammation varient en fonction de la position de l'insaturation. Pour les 1, 2 et 3-hexènes, on observera respectivement des RON de 76,4, 92,7 et 94,0<sup>24</sup>. Cette observation laisse présumer l'existence d'une différence non négligeable dans le mécanisme d'oxydation à basse température, entre les différents isomères linéaires de l'hexène.

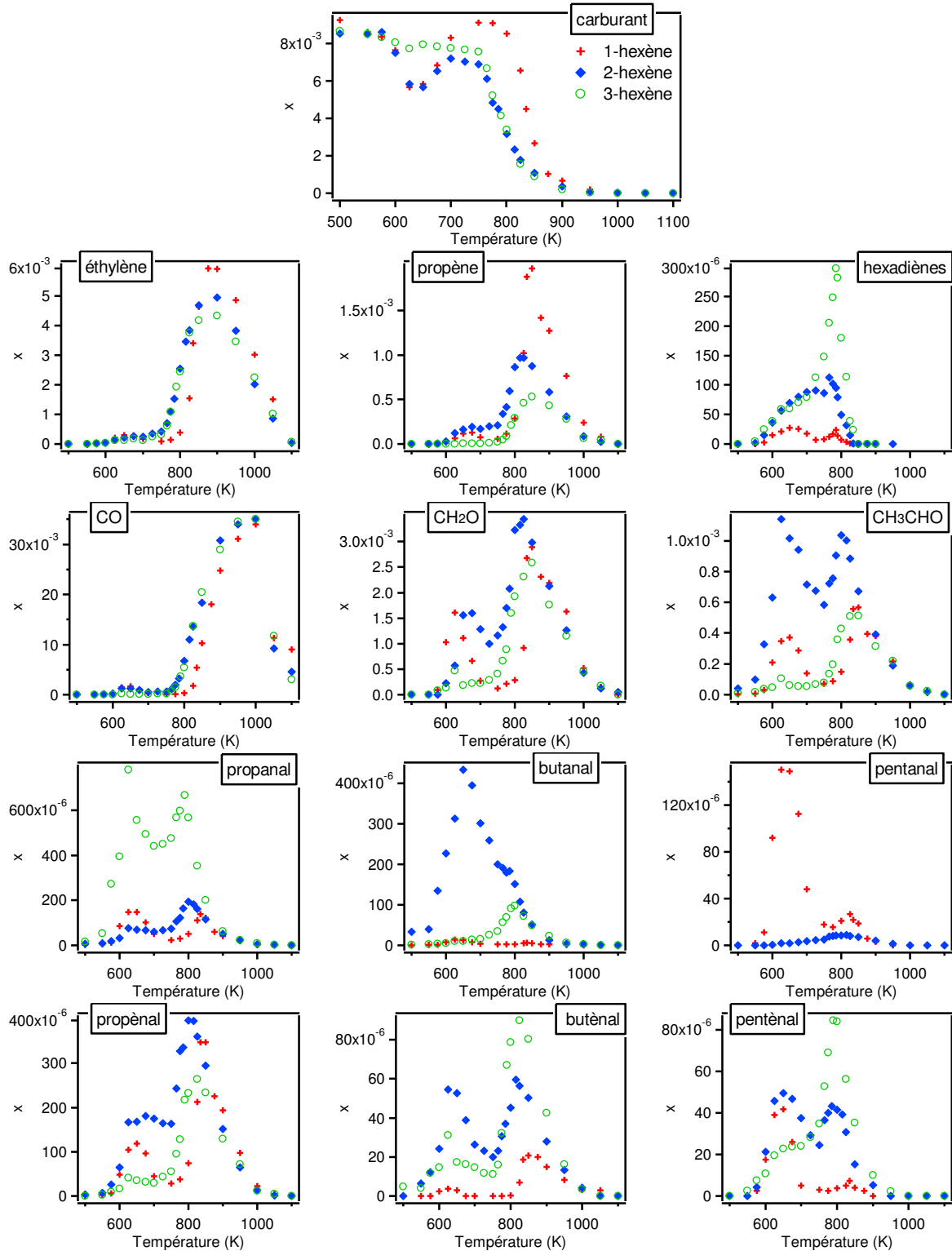


Figure 91. Profils de fraction molaire des réactifs et de leurs principaux produits formés à basse température

La figure 91 présente les profils de fraction molaire des différents réactifs et de certains des principaux produits de basse température. Le code couleur est appliqué ici afin de différencier le carburant. Les symboles en rouge, bleu et vert sont respectivement utilisés pour représenter les résultats obtenus lors de l'oxydation des 1-hexène, 2-hexène et 3-hexène. Pour les trois isomères, nous pouvons distinguer dans le cas de la réactivité du carburant trois différentes zones de températures. Une première oxydation à basse température où la réactivité démarre entre 575 et 600 K, puis atteint un maximum vers 625 K de 40, 37 et 14 % de conversion respectivement pour les 1-, 2- et 3-hexènes. Cette oxydation est suivie d'une zone de CNT sur une plage de températures plus ou moins comprise entre 675 et 775 K avant l'oxydation à haute température ( $T > 800$  K).

En accord avec les indices d'octane, sur la région d'oxydation à basse température, le 1-hexène est l'isomère le plus réactif et le 3-hexène le moins réactif. Nous pouvons cependant nous attendre à une plus grande différence de réactivité entre le 1- et le 2-hexène. Ces résultats sont néanmoins confirmés par ceux de Vanhove et coll.<sup>103</sup> qui ont étudié l'oxydation des isomères linéaires de l'hexène à l'aide d'une MCR. Dans leur publication, ils observent également sur cette plage de températures, une réactivité plus importante pour le 1-hexène, suivi de peu par le 2-hexène et enfin le 3-hexène étant largement le moins réactif d'entre eux. Dans la zone suivante, l'effet du CNT est clairement visible pour le 1-hexène où la réactivité devient négligeable vers 750 K. Ce CNT est plus court dans le cas du 2-hexène où la réactivité reste non négligeable quelle que soit la température, et est même non observée dans le cas du 3-hexène. Cette tendance se retrouve également au niveau de certains produits comme le CO ou le propène. Enfin concernant l'oxydation à haute température, elle redémarre plus rapidement dans le cas des 2- et 3-hexène, et à partir de 850 K (où le réactif est majoritairement consommé) les trois profils de réactivité convergent.

Le bilan carbone présenté en Annexe III.d répertorie l'ensemble des bilans en atome de carbone pour les trois isomères linéaires de l'hexène. Le plus grand écart (24%) est observé à basse température dans le cas du 1-hexène où la réactivité est la plus grande. Comme précédemment vu lors de l'oxydation du 1-hexène à différentes richesses, cette déviation est probablement due à la non détection d'espèces telles que les acides et les alcools. Concernant les autres réactifs, le bilan en atome de carbone est systématiquement inférieur ou égale à 15 %, ce qui nous laisse présumer que les espèces majoritaires ont bien été dosées au cours de cette étude.

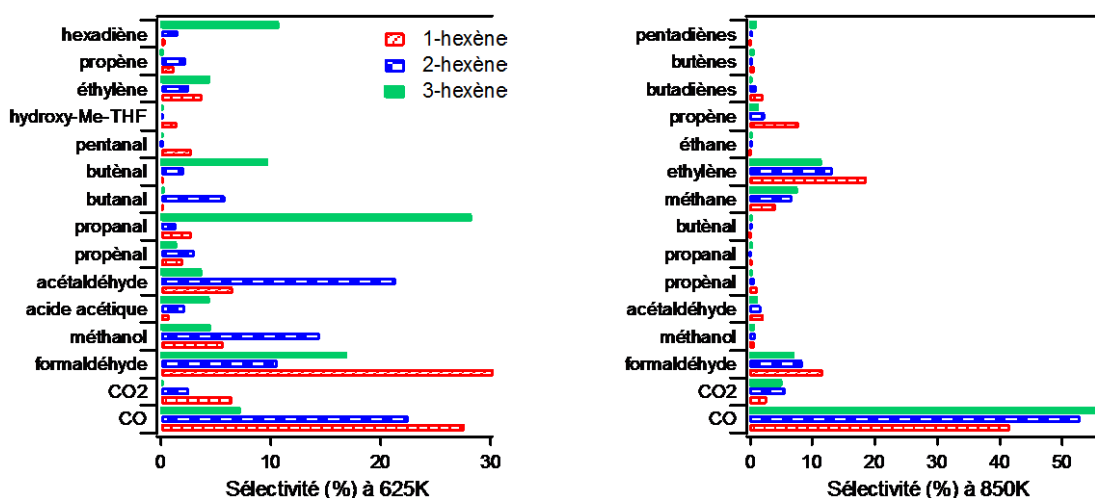


Figure 92. Comparaison des sélectivités obtenues lors de l'oxydation des trois isomères linéaires de l'hexène à 625 et 850 K



Concernant les produits formés, nous retrouvons essentiellement les mêmes familles d'espèces quelle que soit le réactif. Les réactions impliquées sont les mêmes que celles précédemment discutées en [figure 81](#) et [figure 82](#), et seules les proportions relatives de chacune des voies changent. La [figure 92](#) compare les sélectivités des trois isomères linéaires de l'hexène à basse et haute températures. La formation d'aldéhydes est favorisée sur la plage des basses températures grâce au mécanisme de Waddington<sup>226</sup> (cf. [figure 83](#)), tandis qu'à haute température ce seront les voies de décomposition conduisant à la formation d'alcènes et de diènes qui seront privilégiées. Il est important de remarquer que la sélectivité des produits est clairement différente à 625 K où la conversion du réactif dépend de la position de l'insaturation, et néanmoins plus ou moins similaire à 850 K où les profils de réactivité convergent. Cette dernière remarque confirme l'influence de la position de l'insaturation sur l'oxydation à basse température.

#### Discussion autour de la différence de sélectivité à basse température

La différence de sélectivité est notamment observée pour trois différents types de molécules : les aldéhydes saturés, les aldéhydes insaturés et les diènes ayant le même nombre de carbone que le réactif (cf. [figure 92](#)).

Les aldéhydes saturés sont essentiellement formés par le mécanisme de Waddington<sup>226</sup> et se voient différenciés en fonction de la position de la double liaison (cf. [figure 93](#)). Le **1-hexène** produira du **formaldéhyde** et du **pentanal**, le **2-hexène** de l'**acétaldéhyde** et du **butanal** et le **3-hexène** deux molécules de **propanal**. Cette observation se voit confirmée par la sélectivité des produits formés à 625 K en [figure 92](#). Lors de l'oxydation des isomères linéaires de l'hexène à 625 K et  $\phi = 1$ , on observe une sélectivité de :

- 30,4 % pour le formaldéhyde et 2,8 % pour le pentanal dans le cas du **1-hexène**.
- 21,6 % pour l'acétaldéhyde et 5,9 % pour le butanal dans le cas du **2-hexène**.
- 31,0 % pour le propanal dans le cas du **3-hexène**.

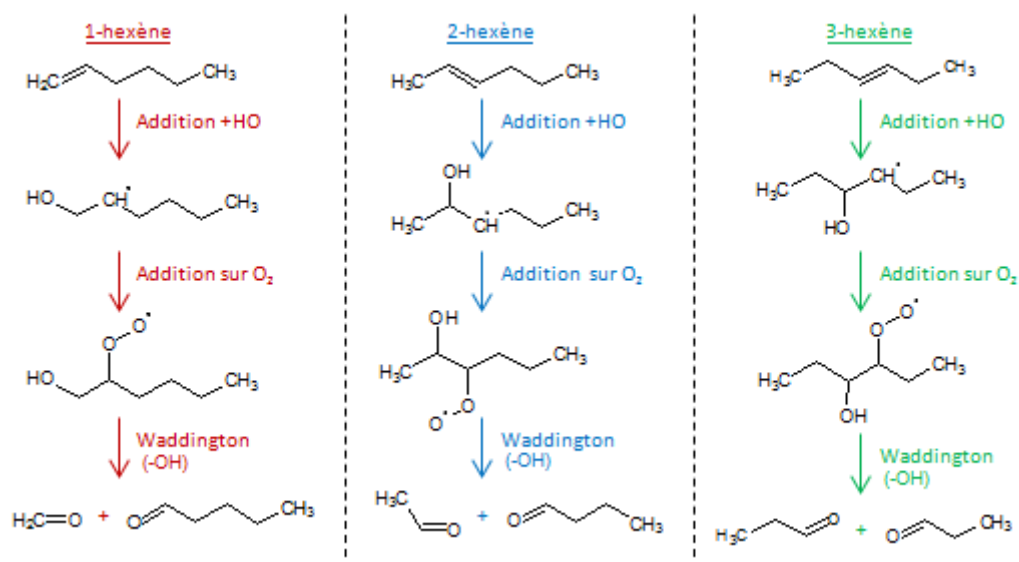


Figure 93. Mécanisme de Waddington appliqué aux différents isomères linéaires de l'hexène

La voie la plus probable de formation des aldéhydes insaturés correspond aux voies de décomposition des hexényl-OOH en radicaux hydroxyles et alkoxyles. Ces radicaux alkoxyles peuvent ensuite se décomposer par  $\beta$ -scission en aldéhydes insaturés. Les alkenyl-OOH majoritaires sont ceux dont les radicaux originaires sont stabilisés par

résonance, c'est-à-dire lorsque l'électron célibataire et la double liaison sont séparés par un seul atome de carbone. On obtient par conséquent, selon la position de l'insaturation, différents isomères de l'hexényl-OOH qui conduiront à la formation de différents aldéhydes insaturés (cf. [figure 94](#)). A partir du **1-hexène**, nous formons ainsi majoritairement de l'**acroléine** et de l'**hexenal**. Dans le cas du **2-hexène**, sont formés l'**acroléine**, le **butenal**, le **pentenal**, et l'**hexenal**. Enfin pour le **3-hexène**, nous formons du **pentenal** et du **butenal**. Le diagramme de sélectivité des produits formés à 625 K (cf. [figure 92](#)) semble corroborer notre hypothèse.

Il est également important de noter que les voies de décomposition des radicaux alkoxyyles correspondent essentiellement à des ruptures de liaison C–C moins énergétiques que les liaisons C–H (respectivement 86 et 98 kcal/mol<sup>227</sup>). L'hexenal est le seul produit obtenu par rupture d'une liaison C–H, il est formé dans notre cas en faible quantité lors de l'oxydation du **1-** et **2-hexène** à basse température.

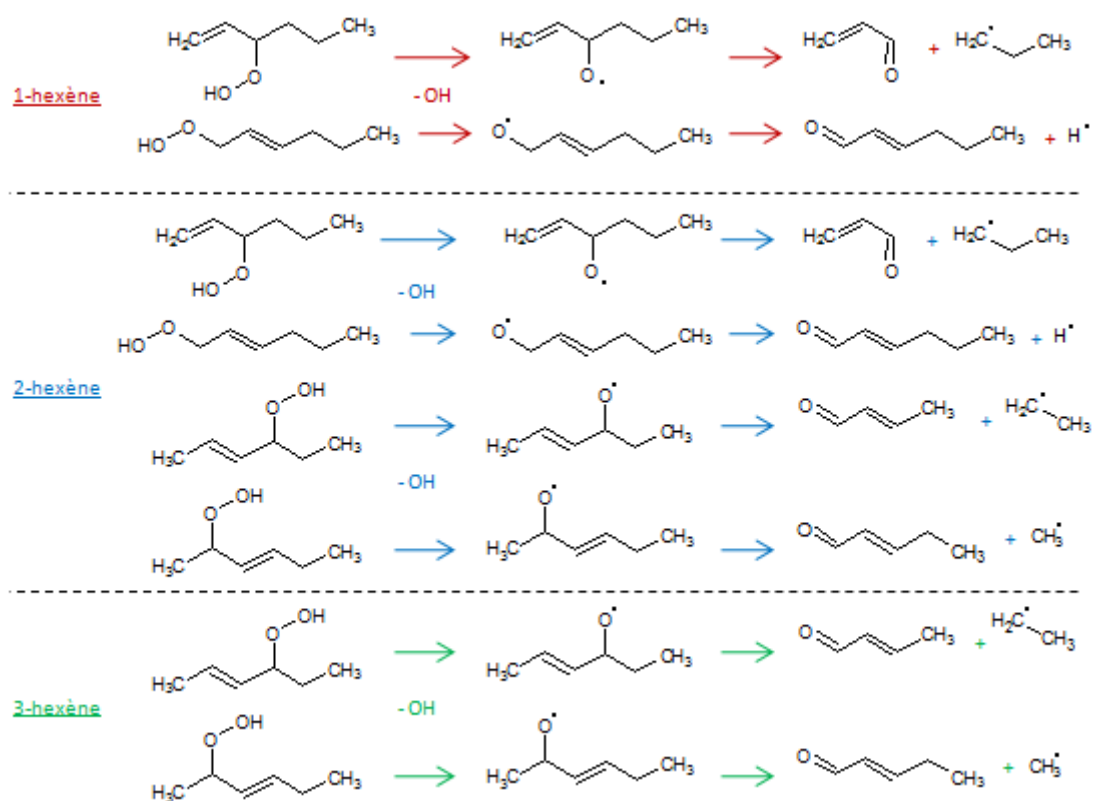


Figure 94. Voies de formation présumées des aldéhydes insaturés obtenus lors de l'oxydation des différents isomères linéaires de l'hexène

L'oxydation des radicaux R• (avec O<sub>2</sub>) conduit à la formation des hexadiènes et du radical HO<sub>2</sub>•. Ces réactions inhibitrices sont en compétition avec les voies d'additions sur l'oxygène conduisant aux voies de branchements dégénérés accélératrices. Les diènes majoritairement formés sont ceux stabilisés par résonance, soit le 1,3- et le 2,4-hexadiènes. Selon la position de l'insaturation, la possibilité d'arracher un atome d'hydrogène en β-position du radical est plus ou moins facilitée (cf. [figure 95](#)). Ces voies prédominent dans le cas du **3-hexène** plus que dans celui du **2-hexène** et du **1-hexène** ; ce qui permet d'expliquer en partie les différences de réactivité observées à basse température.

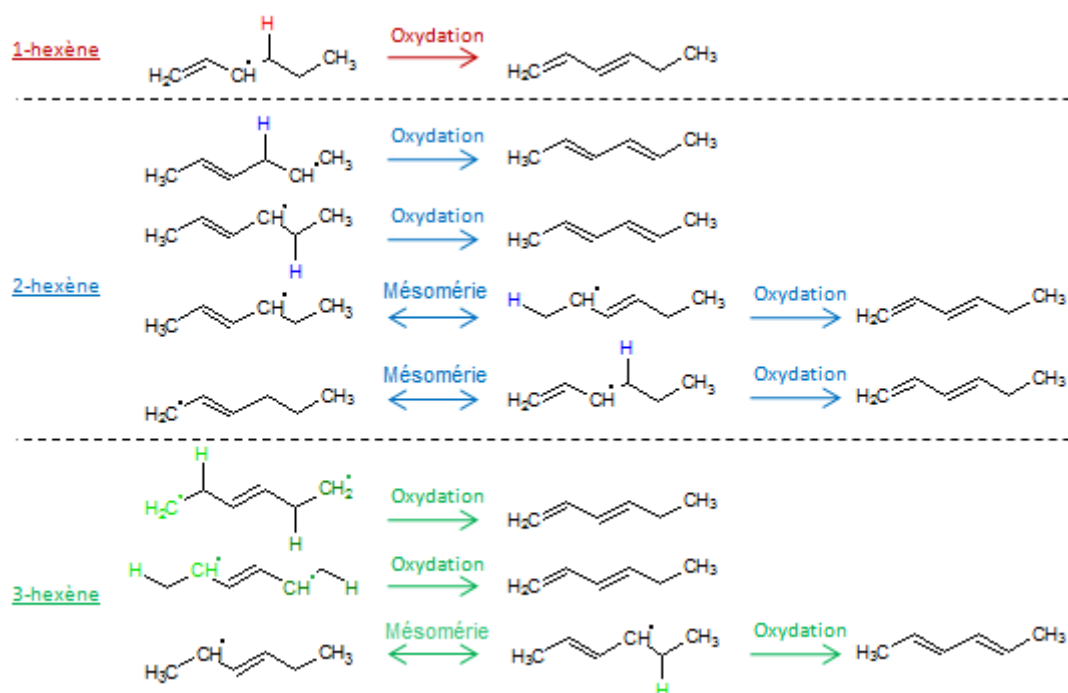


Figure 95. Voies de formation des hexadiènes obtenus lors de l'oxydation des différents isomères linéaires de l'hexène

### Conclusion

Nous avons pu vérifier la spécificité des voies réactionnelles impliquées dans le cas de l'oxydation des alcènes : mécanisme de Waddington, formation de nombreux aldéhydes et de diènes. De ce fait la position de l'insaturation a un effet non négligeable sur la réactivité, notamment sur la plage d'oxydation à basse température. La contribution des réactions inhibitrices d'oxydation du radical  $R\bullet$  est plus importante dans le cas du 3-hexène, que dans ceux du 2-hexène et du 1-hexène. Les réactions d'oxydation de  $R$  provenant du 3-hexène mènent en effet à la formation de diènes stabilisés par résonance. De ce fait, pour le 3-hexène l'oxydation à basse température se trouve très limitée et aucune zone de CNT n'est clairement distinguée. La position de la double liaison influe également sur la sélectivité des aldéhydes formés, les rendant ainsi caractéristiques. Pour plus d'informations, l'ensemble des expériences menées en GC sur les isomères de position de l'hexène ont fait l'œuvre d'une publication<sup>225</sup>.

### Conclusion de chapitre et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons passé en revue les résultats obtenus lors de l'étude de l'oxydation des hydrocarbures. Pour rappel, a été traitée dans ce chapitre l'oxydation de différents alcanes linéaires : *n*-pentane, *n*-hexane, *n*-heptane et *n*-décane ; un alcane branché : l'*iso*-octane ; et différents alcènes : 1-, 2- et 3-hexènes.

Le mécanisme cinétique d'oxydation classique présenté au chapitre I - figure 14 (page 40) a pu être vérifié dans le cas des alcanes linéaires. L'augmentation de la taille du carburant a pour effet de faciliter l'oxydation à basse température, néanmoins la logique du mécanisme reste similaire et seule la complexité due au nombre important d'isomères augmente. La présence de branchement sur le réactif diminue la réactivité à basse température où les voies réactionnelles d'oxydation du réactif conduisant à la formation d'alcènes et de  $HO_2\bullet$  semblent avoir un rôle déterminant. De plus, une réactivité très abrupte en sortie de CNT a

également été observée lors de l'oxydation de l'*iso*-octane. Enfin la présence d'une insaturation et sa position sur la chaîne carbonée ont une influence importante tant sur la réactivité que sur les espèces formées. La présence de la double liaison implique de nouvelles réactions possibles telles que les réactions d'addition sur la double liaison (cf. mécanisme de Waddington<sup>226</sup>) et conduisant à une formation importante d'aldéhydes.

Tout au long de cette étude, l'accent a été mis sur l'analyse et le dosage des hydroperoxydes formés lors des réactions d'oxydation des hydrocarbures. Les analyses réalisées par spectrométrie de masse avec ionisation laser ont permis de mettre en lumière la formation d'un type d'hydroperoxydes rarement détectés auparavant : les hydroperoxy-alcènes<sup>75</sup>. Les hydroperoxydes sont des intermédiaires réactionnels encore plus communs que ce que l'on pensait. Ce sont des marqueurs importants de la réactivité à basse température et leurs voies de production/consommation restent encore trop peu étudiées, laissant apparaître un écart non négligeable lors de leur modélisation (en particulier dans le cas des hydroperoxydes insaturés). Une piste qui nous semble importante pour le futur est une meilleure prise en compte de l'effet de la pression sur la décomposition de ce type de composé.

# CHAPITRE IV : OXYDATION DES COMPOSES OXYGENES

---



Ce chapitre est dédié à la présentation et l'interprétation des résultats obtenus lors de l'oxydation de composés oxygénés présents dans les biocarburants. Tout comme le chapitre précédent, vu le grand nombre de résultats et dans un souci de clarté, les annexes de l'[Annexe IV.a](#) à l'[Annexe IV.d](#) constituent un recueil présentant l'ensemble des résultats obtenus pour chacun des carburants étudiés (cf. [tableau 32](#)). Il est important de noter que de façon générale, l'oxydation de carburants oxygénés a mené à de nombreuses complications expérimentales. Ces composés ont notamment tendance à fortement s'adsorber aux parois, augmentant l'incertitude expérimentale. Les expériences ont dû souvent être répétées et contrôlées afin de vérifier une bonne répétabilité et adéquation des résultats. Dans certains cas comme pour les méthyl-esters lourds, des techniques de piégeage à la température de l'azote liquide ont été réalisées en plus de l'analyse en ligne.

Carburant étudié	Conditions expérimentales						Résultats détaillés
	Richesse	Fraction molaire	Température (K)	Pression (Torr)	Temps de passage	Appareil analytique	
diméthyl-éther	0,25 ; 1 ; 2	0,02	500-1100	800	2 s	GC, CRDS	<a href="#">Annexe IV.a</a>
1-hexanol	0,5 ; 1 ; 2	0,005	500-1100	800	2 s	GC	<a href="#">Annexe IV.b</a>
hexanal	0,5 ; 1 ; 2	0,005	500-1100	800	2 s	GC, CRDS	<a href="#">Annexe IV.c</a>
méthyl-stéarate	1	0,0004*	500-1100	800	2 s	GC	<a href="#">Annexe IV.d</a>
méthyl-oléate	1	0,0004*	500-1100	800	2 s	GC	
méthyl-linoléate	1	0,0004*	500-1100	800	2 s	GC	

*Tableau 32. Liste des carburants et conditions expérimentales étudiées pour l'oxydation des composés oxygénés. L'annexe correspondante répertorie l'ensemble des résultats expérimentaux. (\*) carburant dilué dans du benzène tel que  $x_{\text{ester+benzène}} = 0,005$*

Chaque annexe du [tableau 32](#) se constitue de la façon suivante :

- rappel des conditions opératoires,
- tableaux de toutes les données expérimentales,
- liste des figures correspondantes,
- analyse des sélectivités à basse et haute températures,
- vérification du bilan en atome de carbone.

### 1) Oxydation du diméthyl-éther (DME)

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre I sur l'état de l'art des biocarburants, le DME suscite un grand intérêt dans le domaine de la combustion. Bien que de nombreuses études aient portées sur son oxydation, il existe encore des écarts importants avec les simulations et notamment sur la plage de basse température. Cette section a pour but de :

- présenter les nouveaux résultats expérimentaux (cf. [Annexe IV.a](#)) et montrer les écarts rencontrés avec les simulations réalisées à partir de modèles de la littérature,
- proposer un nouveau modèle détaillé,
- discuter des résultats obtenus notamment via une analyse cinétique du modèle.

## a) Résultats expérimentaux

La figure 96 présente les profils de fraction molaire du réactif et des principaux produits formés lors de l'oxydation du DME à différentes richesses. Un code couleur a été appliqué afin de différencier les richesses : **bleu**, **rouge** et **vert**, respectivement pour des richesses de **0,25**, **1** et **2**. Le DME présente un profil de réactivité où on peut distinguer trois zones de température, avec une conversion importante dans la région de basse température. La réactivité démarre très tôt (dès 525 K quelle que soit la richesse) pour atteindre un maximum à une température de 625 K de près de 50% à  $\phi = 0,25$ , et 25 % à  $\phi = 1$  et  $2$ . Ces résultats peuvent paraître surprenants si on fait le rapprochement avec son homologue hydrocarboné le propane, pour lequel la réactivité démarre uniquement à 600 K et dans des conditions opératoires bien plus favorables<sup>228</sup> (une fraction molaire en entrée de carburant de 12 %). Une zone de CNT est ensuite observée, avec une réactivité non négligeable quelle que soit la richesse étudiée. Les profils de fraction molaire convergent à haute température (dès 800 K).

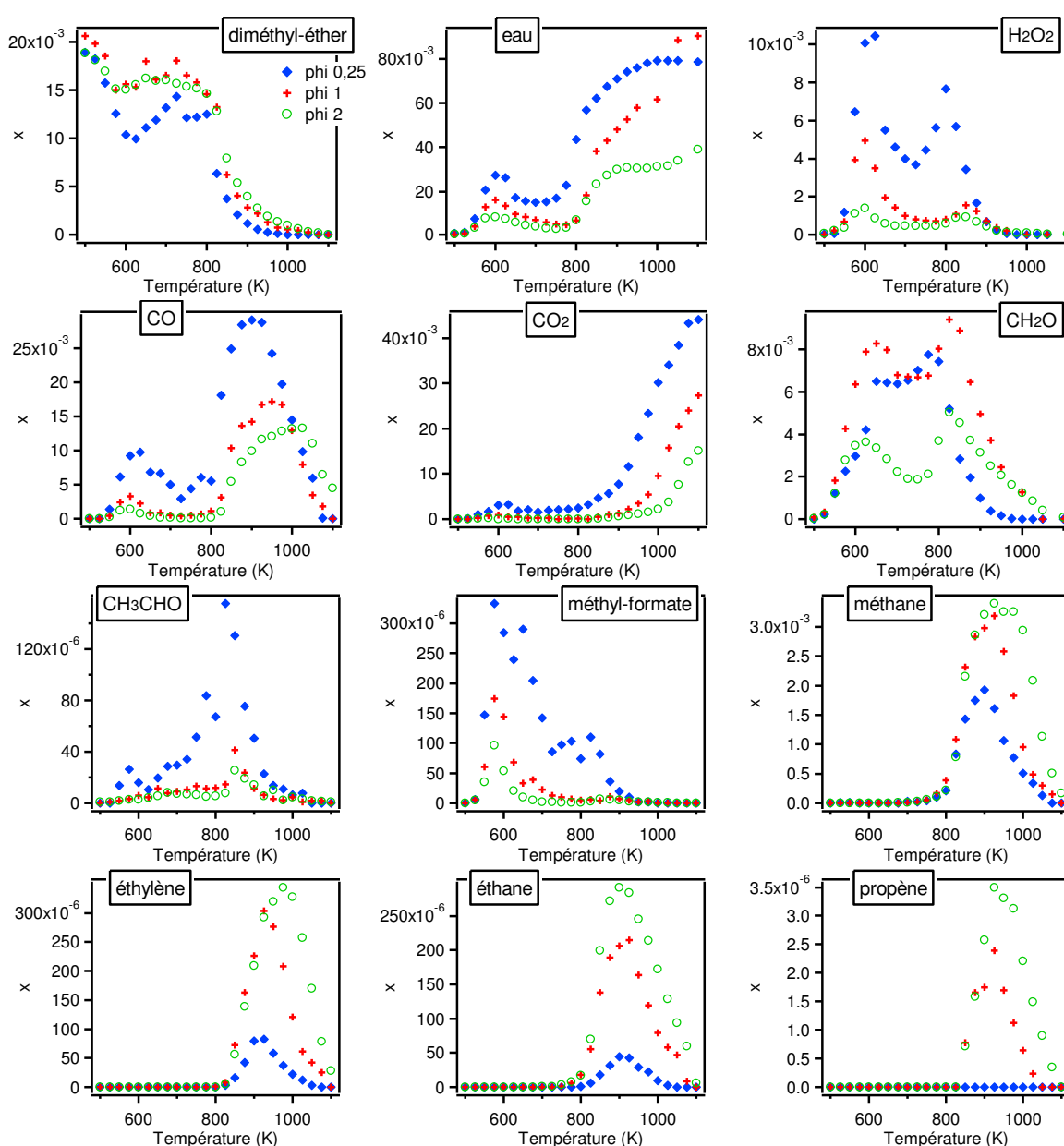


Figure 96. Profils de fraction molaire expérimentaux du réactif et de ces principaux produits, lors de l'oxydation du diméthyl-éther à différentes richesses



Le bilan en atome de carbone présenté en [Annexe IV.a](#) est satisfaisant dans les zones d'oxydation à basse température et du CNT, mais des écarts importants (jusqu'à 50 %) sont observés à haute température pour une richesse supérieure ou égale à 1. Cette déviation témoigne à la fois des problèmes d'adsorption relatifs au DME, ainsi que de la non détection d'hydrocarbures formés en quantité non négligeable sur cette plage de températures et pouvant correspondre à des précurseurs des HAP.

En [figure 96](#), nous retrouvons parmi les produits de la réaction, des hydrocarbures formés à haute température et des composés oxygénés formés sur toute la plage de température. Des diagrammes de sélectivité à basse et haute température ont été tracés en [figure 97](#). Notons que dans un souci d'échelle, un facteur de division par 10 a été appliqué pour les sélectivités de certains produits. A 625 K, les produits majoritaires correspondent à l'eau ( $\approx 52\%$ ), le formaldéhyde ( $\approx 21\%$ ), le peroxyde d'hydrogène ( $\approx 13\%$ ) et le monoxyde de carbone ( $\approx 11\%$ ). Ces espèces sont formées préférentiellement en milieu pauvre, sauf pour le formaldéhyde pour lequel la richesse a peu d'influence sur son maximum de formation. A 850 K, nous retrouvons les mêmes espèces majoritaires, mais avec cette fois-ci une production d'une quantité non négligeable de méthane ( $\approx 4\%$ ). La formation du méthane, comme celles des autres hydrocarbures, est favorisée en milieu pauvre.

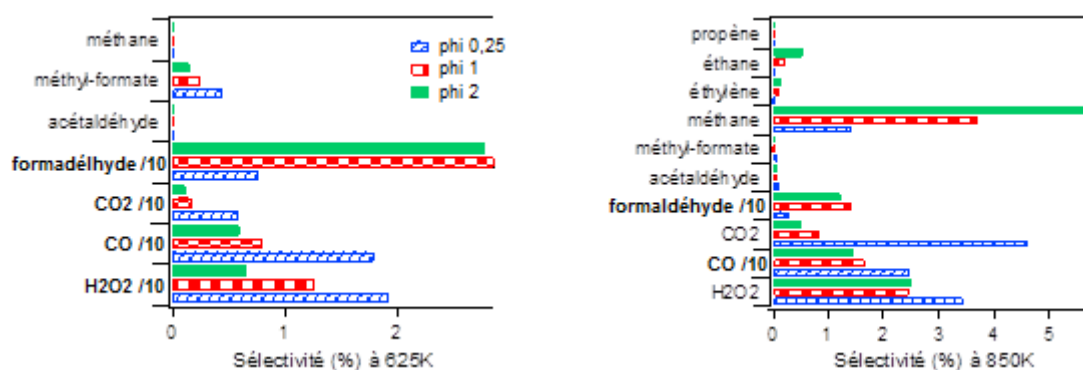


Figure 97. Diagrammes de sélectivité des principaux produits obtenus (sauf l'eau pour des raisons d'échelle) à 625 et 850 K, lors de l'oxydation du diméthyl-éther à différentes richesses

Concernant la modélisation, nous retrouvons dans la littérature deux modèles cinétiques qui correspondent à la fois aux modèles les plus récents et les plus couramment utilisés : le modèle de *Zhao et coll.*<sup>229</sup> publié en 2008 et celui de *Burke et coll.*<sup>144</sup> en 2014.

Les simulations ont été réalisées à l'aide du logiciel Chemkin II<sup>230</sup> et les résultats ont été comparés à nos données expérimentales (cf. [figure 98](#)). Les simulations ont été différenciées avec à gauche, les résultats obtenus avec le modèle de Zhao et coll. et à droite les résultats obtenus avec le modèle de Burke et coll. Le même code couleur a été conservé et les données expérimentales sont représentées par des symboles, tandis que les données calculées sont représentées par des courbes. Dans les deux cas nous pouvons observer une bonne adéquation dans la région des hautes températures, mais une forte surestimation de la réactivité dans la zone de basse température. Une déviation non négligeable est également observée pour certains produits de basse température, c'est le cas notamment du formaldéhyde et du formate de méthyle  $\text{CH}_3\text{OCHO}$ . Les écarts observés témoignent d'une faiblesse dans les modèles cinétiques de la littérature récents concernant l'oxydation à basse température du DME.

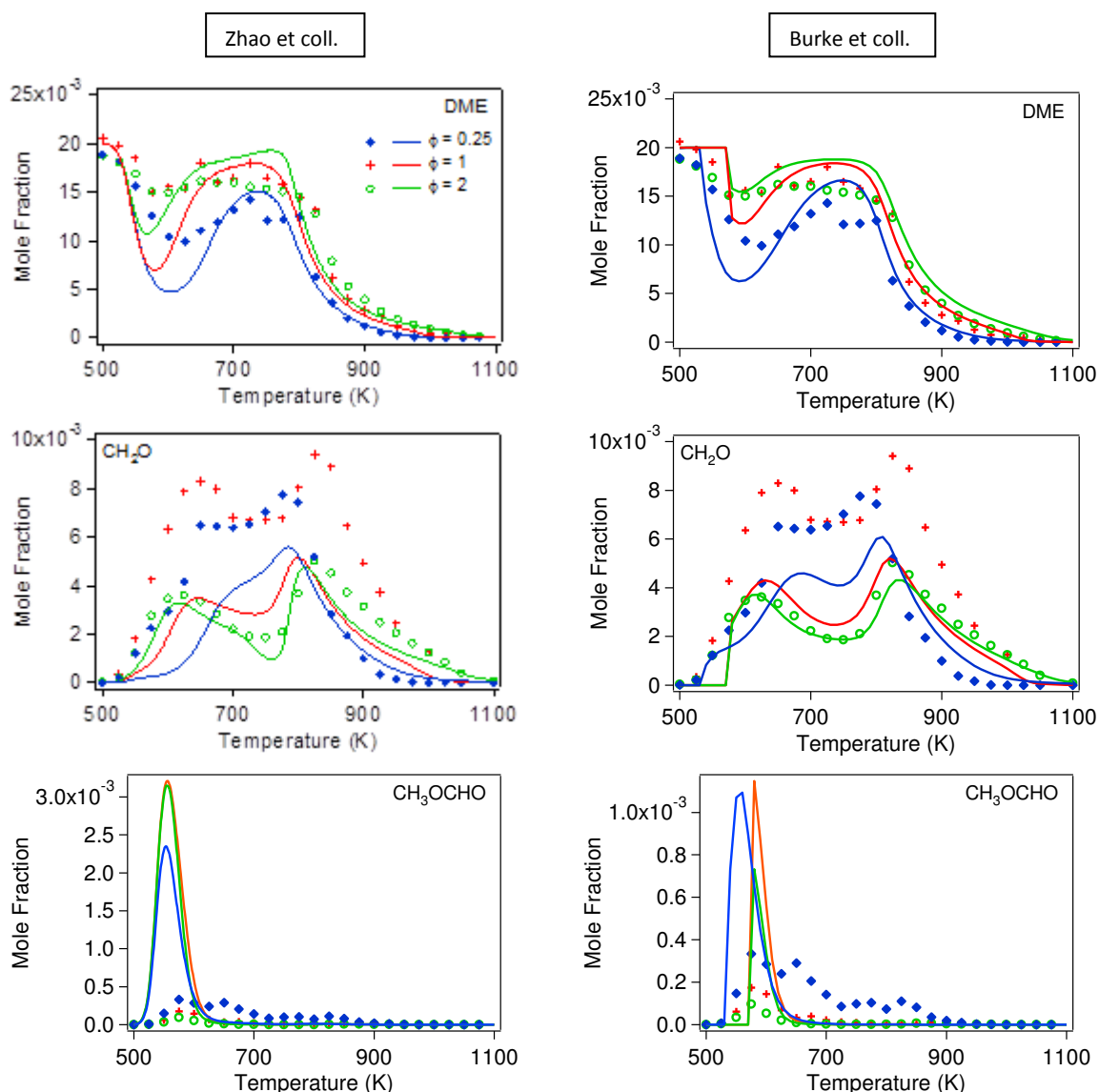


Figure 98. Comparaison de nos résultats expérimentaux avec ceux de simulation utilisant deux modèles de la littérature : Zhao et coll.<sup>229</sup> à gauche et Burke et coll.<sup>144</sup> à droite

### b) Développement d'un nouveau modèle cinétique

A la vu des déviations observées, un nouveau modèle cinétique a été développé (90 espèces et 576 réactions) afin de mieux rendre compte de la chimie d'oxydation du DME à basse température. Ce modèle est constitué de la base de réactions des composés C<sub>0</sub>-C<sub>2</sub> du logiciel de génération automatique EXGAS, auquel a été ajouté un sous-mécanisme incluant les réactions d'oxydation du DME et de ces produits non présents dans la base (comme le méthyl-formate CH<sub>3</sub>OCHO). EXGAS est un logiciel développé par l'équipe KinCom à Nancy<sup>222,223</sup> qui permet la génération assistée par ordinateur de mécanismes d'oxydation de composés organiques en phase gazeuse (cf. [Annexe III.h](#)).

Le [tableau 33](#) présente le sous-mécanisme d'oxydation du DME et le [tableau 34](#) le sous-mécanisme d'oxydation de CH<sub>3</sub>OCHO. Les réactions qui y sont incluses suivent la même logique que le mécanisme réactionnel vu dans le [chapitre I - figure 14 page 40](#). La différence réside essentiellement dans les paramètres cinétiques associés. En effet, la présence d'un atome oxygène dans la molécule va affecter les énergies de liaison et donc les énergies d'activation des réactions. Par exemple la liaison C–O du DME (81,53 kcal/mol<sup>229</sup>) sera plus facile à rompre que la liaison C–C du propane (84,46 kcal/mol<sup>227</sup>).

Reactions	A	n	E <sub>a</sub>	Référence
<b>Amorçage unimoléculaire</b>				
DME = CH <sub>3</sub> • + CH <sub>3</sub> O•	1,70×10 <sup>42</sup>	-7,95	91,8×10 <sup>3</sup>	229
CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> • + H = DME	1,00×10 <sup>14</sup>	0	0	231
<b>Amorçage bimoléculaire</b>				
DME + O <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> • + HO <sub>2</sub> •	4,10×10 <sup>13</sup>	0	44,9×10 <sup>3</sup>	223
<b>Métathèse</b>				
DME + H• = CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> • + H <sub>2</sub>	10,96	4,00	1,8×10 <sup>3</sup>	232
DME + •O• = CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> • + •OH	2,69×10 <sup>7</sup>	2,00	2,6×10 <sup>3</sup>	232
DME + •OH = CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> • + H <sub>2</sub> O	5,09×10 <sup>6</sup>	2,07	-521	233
DME + HO <sub>2</sub> • = CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> • + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,00×10 <sup>13</sup>	0	16,5×10 <sup>3</sup>	229
DME + CH <sub>3</sub> • = CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> • + CH <sub>4</sub>	26,80	3,78	9,6×10 <sup>3</sup>	229
DME + •CHO = CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> • + HCHO	2,04×10 <sup>5</sup>	2,50	13,5×10 <sup>3</sup>	223
DME + CH <sub>3</sub> O• = CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> • + CH <sub>3</sub> OH	6,02×10 <sup>11</sup>	0	4,1×10 <sup>3</sup>	135,234
<b>Décomposition de CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>•</b>				
CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> • = HCHO + CH <sub>3</sub> •	2,22×10 <sup>14</sup>	-0,22	27,2×10 <sup>3</sup>	<sup>235</sup> avec A/2
<b>Addition sur O<sub>2</sub></b>				
CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> • + O <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> •	6,44×10 <sup>12</sup>	0	-91,41	<sup>236</sup>
<b>Isomérisation de ROO en QOOH</b>				
CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> • = •CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H	3,70	3,347	15,2×10 <sup>3</sup>	ce travail <sup>203</sup>
CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> • => CH <sub>3</sub> OCHO + •OH	1,15×10 <sup>4</sup>	2,722	35,4×10 <sup>3</sup>	ce travail <sup>203</sup>
<b>Décomposition de •CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H</b>				
•CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H => 2 HCHO + •OH	1,00×10 <sup>13</sup>	0	20,1×10 <sup>3</sup>	<sup>237</sup> avec A*0,8
•CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H = 1,3-dioxetane + •OH	4,88×10 <sup>12</sup>	-0,084	22,1×10 <sup>3</sup>	ce travail <sup>203</sup>
•CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H = CH <sub>3</sub> OCHO + •OH	3,55×10 <sup>-5</sup>	5,405	29,9×10 <sup>3</sup>	ce travail <sup>203</sup>
<b>Addition de •CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H sur O<sub>2</sub></b>				
•CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H + O <sub>2</sub> = •O <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H	7,00×10 <sup>11</sup>	0	0	135,234
<b>Isomérisation et décomposition vers les aldohydroperoxide</b>				
•O <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H = HO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> O + •OH	4,00×10 <sup>10</sup>	0	18,5×10 <sup>3</sup>	135,234
<b>Terminaison</b>				
CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> • + HO <sub>2</sub> • = CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H + O <sub>2</sub>	2,00×10 <sup>11</sup>	0	1,3×10 <sup>3</sup>	223
2 CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> • = 2 CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> O• + O <sub>2</sub>	1,81×10 <sup>11</sup>	0	-1,4×10 <sup>3</sup>	238
<b>Réactions de CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>O•</b>				
CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> O• = HCHO + CH <sub>3</sub> O•	9,72×10 <sup>15</sup>	-1,10	20,64×10 <sup>3</sup>	135,234
CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> O• = CH <sub>3</sub> OCHO + H•	1,745×10 <sup>16</sup>	-0,66	11,72×10 <sup>3</sup>	135,234
CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> O• + O <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub> OCHO + HO <sub>2</sub> •	5,00×10 <sup>10</sup>	0	500	135,234

Tableau 33. Réactions incluses dans le sous-mécanisme d'oxydation du DME <sup>203</sup>  
 en bleu sont signalées les réactions sensibles dont les paramètres cinétiques ont été calculés à  
 partir du logiciel Gaussian 09 <sup>219</sup>.

Notons que certains facteurs de correction ont été appliqués aux constantes cinétiques afin de mieux s'adapter à la réaction concernée. Par exemple pour la décomposition de CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>•, un facteur A/2 a été appliqué car la réaction peut impliquer deux atomes d'hydrogène différents.

Reactions	<i>A</i>	<i>n</i>	<i>E<sub>a</sub></i>	Référence
<b>Amorçage unimoléculaire</b>				
$\text{CH}_3\text{OCHO} = \text{CH}_3\text{O}\bullet + \bullet\text{CHO}$	$0,85 \times 10^{42}$	-7,95	$91,80 \times 10^3$	cf. DME avec A/2
$\text{CH}_3\bullet + \bullet\text{OCHO} = \text{CH}_3\text{OCHO}$	$3,00 \times 10^{13}$	0	0	cf. DME avec A/2
$\text{H}\bullet + \bullet\text{CH}_2\text{OCHO} = \text{CH}_3\text{OCHO}$	$1,00 \times 10^{14}$	0	0	223
$\text{H}\bullet + \text{CH}_3\text{OC}\bullet\text{O} = \text{CH}_3\text{OCHO}$	$1,00 \times 10^{14}$	0	0	223
<b>Amorçage bimoléculaire</b>				
$\text{CH}_3\text{OCHO} + \text{O}_2 = \bullet\text{CH}_2\text{OCHO} + \bullet\text{OH}$	$2,05 \times 10^{13}$	0	$44,91 \times 10^3$	cf. DME avec A/2
$\text{CH}_3\text{OCHO} + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{OC}\bullet\text{O} + \bullet\text{OH}$	$1,00 \times 10^{13}$	0	$49,70 \times 10^3$	135,234
<b>Métathèse</b>				
$\text{CH}_3\text{OCHO} + \text{H}\bullet = \text{CH}_3\text{OC}\bullet\text{O} + \text{H}_2$	$2,72 \times 10^7$	1,94	7880	239
$\text{CH}_3\text{OCHO} + \text{H}\bullet = \bullet\text{CH}_2\text{OCHO} + \text{H}_2$	$1,42 \times 10^7$	2,05	8884	239
$\text{CH}_3\text{OCHO} + \bullet\text{O}\bullet = \text{CH}_3\text{OC}\bullet\text{O} + \bullet\text{OH}$	$2,35 \times 10^5$	2,50	2230	135,234
$\text{CH}_3\text{OCHO} + \bullet\text{O}\bullet = \bullet\text{CH}_2\text{OCHO} + \bullet\text{OH}$	$8,99 \times 10^{12}$	0	$5,37 \times 10^3$	240
$\text{CH}_3\text{OCHO} + \bullet\text{OH} = \text{CH}_3\text{OC}\bullet\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$1,61 \times 10^6$	1,87	26,3	239
$\text{CH}_3\text{OCHO} + \bullet\text{OH} = \bullet\text{CH}_2\text{OCHO} + \text{H}_2\text{O}$	$2,13 \times 10^6$	2,00	1458	239
$\text{CH}_3\text{OCHO} + \text{HO}_2\bullet = \text{CH}_3\text{OC}\bullet\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,22 \times 10^{12}$	0	$17,0 \times 10^3$	135,234
$\text{CH}_3\text{OCHO} + \text{HO}_2\bullet = \bullet\text{CH}_2\text{OCHO} + \text{H}_2\text{O}_2$	$3,00 \times 10^{12}$	0	$14,0 \times 10^3$	223
$\text{CH}_3\text{OCHO} + \text{CH}_3\bullet = \text{CH}_3\text{OC}\bullet\text{O} + \text{CH}_4$	65,64	3,32	$10,0 \times 10^3$	239
$\text{CH}_3\text{OCHO} + \text{CH}_3\bullet = \bullet\text{CH}_2\text{OCHO} + \text{CH}_4$	13,91	3,35	$11,5 \times 10^3$	239
$\text{CH}_3\text{OCHO} + \bullet\text{CHO} = \text{CH}_3\text{OC}\bullet\text{O} + \text{HCHO}$	$1,80 \times 10^{11}$	0	$12,9 \times 10^3$	241
$\text{CH}_3\text{OCHO} + \bullet\text{CHO} = \bullet\text{CH}_2\text{OCHO} + \text{HCHO}$	$1,02 \times 10^5$	2,50	$13,5 \times 10^3$	223
$\text{CH}_3\text{OCHO} + \text{CH}_3\text{O}\bullet = \text{CH}_3\text{OC}\bullet\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$	$5,48 \times 10^{11}$	0	$5,0 \times 10^3$	135,234
$\text{CH}_3\text{OCHO} + \text{CH}_3\text{O}\bullet = \bullet\text{CH}_2\text{OCHO} + \text{CH}_3\text{OH}$	$6,90 \times 10^{10}$	0	$2,9 \times 10^3$	223
<b>Réactions de <math>\bullet\text{CH}_2\text{OCHO}</math></b>				
$\bullet\text{CH}_2\text{OCHO} = \text{HCHO} + \bullet\text{CHO}$	$4,45 \times 10^{14}$	-0,22	$27,2 \times 10^3$	cf. DME
$\bullet\text{CH}_2\text{OCHO} + \text{O}_2 = \bullet\text{O}_2\text{CH}_2\text{OCHO}$	$3,39 \times 10^{11}$	0	-1699	cf. DME
<b>Isomérisation de <math>\bullet\text{O}_2\text{CH}_2\text{OCHO}</math></b>				
$\bullet\text{O}_2\text{CH}_2\text{OCHO} = \text{HO}_2\text{CH}_2\text{OC}\bullet\text{O}$	$6,00 \times 10^{10}$	0	$16,5 \times 10^3$	223
<b>Décomposition de <math>\text{HO}_2\text{CH}_2\text{OC}\bullet\text{O}</math></b>				
$\text{HO}_2\text{CH}_2\text{OC}\bullet\text{O} \Rightarrow \text{CO}_2 + \text{HCHO} + \bullet\text{OH}$	$1,50 \times 10^{13}$	0	$20,5 \times 10^3$	223
$\text{HO}_2\text{CH}_2\text{OC}\bullet\text{O} = \text{CO} + \text{HO}_2\text{CH}_2\text{O}\bullet$	$2,00 \times 10^{13}$	0	$17,15 \times 10^3$	223
$\text{HO}_2\text{CH}_2\text{OC}\bullet\text{O} = \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3\#4 + \bullet\text{OH}$	$2,50 \times 10^{10}$	0	$15,25 \times 10^3$	223
$\text{HO}_2\text{CH}_2\text{O}\bullet = \text{HCHO} + \text{HO}_2\bullet$	$1,28 \times 10^{12}$	0	$13,5 \times 10^3$	139
<b>Reactions of <math>\bullet\text{CH}_2\text{OCHO}</math></b>				
$\text{CH}_3\text{OC}\bullet\text{O} + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{OC}(\text{OO}\bullet)\text{O}$	$3,39 \times 10^{11}$	0	-1699	cf. DME
<b>Isomérisation of <math>\text{CH}_3\text{OC}(\text{OO}\bullet)\text{O}</math></b>				
$\text{CH}_3\text{OC}(\text{OO}\bullet)\text{O} = \bullet\text{CH}_2\text{OC}(\text{OOH})\text{O}$	3,70	3,347	15212	cf. DME
<b>Décomposition of <math>\bullet\text{CH}_2\text{OC}(\text{OOH})\text{O}</math></b>				
$\bullet\text{CH}_2\text{OC}(\text{OOH})\text{O} \Rightarrow \text{HCHO} + \text{CO}_2 + \bullet\text{OH}$	$1,50 \times 10^{13}$	0	$20,5 \times 10^3$	cf. DME

 Tableau 34. Réactions incluses dans le sous-mécanisme d'oxydation de  $\text{CH}_3\text{OCHO}$  <sup>203</sup>

Des calculs de mécanique quantique sous Gaussian 09 <sup>219</sup> ont été réalisés par René Fournet afin de déterminer les paramètres cinétiques de 4 réactions particulièrement sensibles (signalées en bleu dans le [tableau 33](#)). La méthode théorique utilisée pour les calculs correspond à la CBS-QB3 établie par Montgomery et coll. en 1999 <sup>242</sup>.

Les données calculées à partir de notre nouveau modèle cinétique ont été comparées avec nos résultats expérimentaux en [figure 99](#), et montre une bonne adéquation tant sur la réactivité globale que sur l'influence de la richesse. La surestimation de la réactivité des

modèles de la littérature à basse température, était essentiellement due à un mauvais rapport de branchement entre les réactions compétitives d'isomérisation de  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2\bullet$  en  $\bullet\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H}$  ou en  $\text{CH}_3\text{OCHO} + \bullet\text{OH}$ .

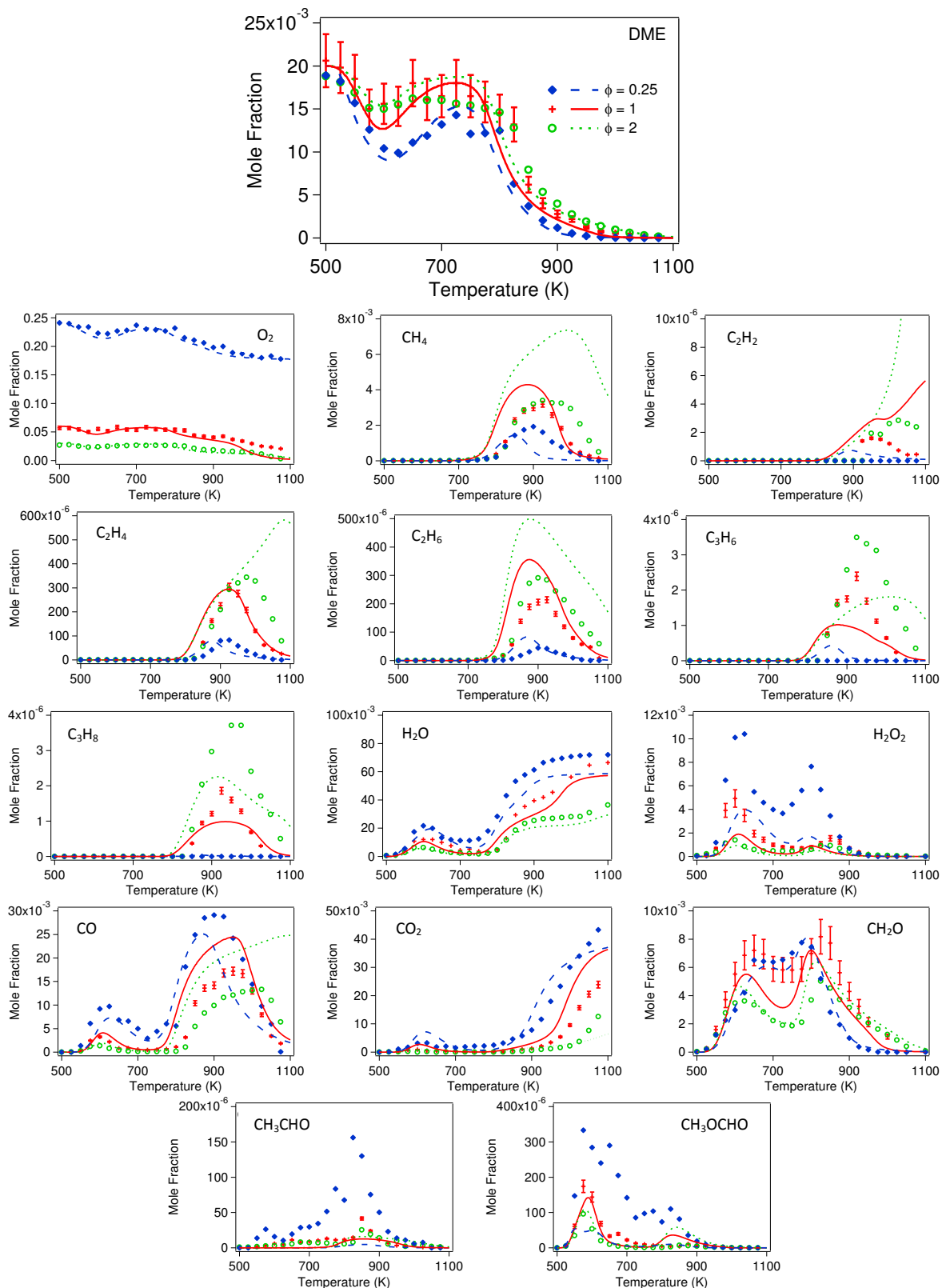


Figure 99. Comparaison de nos résultats expérimentaux (symboles) avec des simulations réalisées à partir du nouveau modèle cinétique<sup>203</sup> des barres d'incertitudes expérimentales ont été ajoutées à  $\phi = 1$

Ce modèle a également été validé par comparaison avec des données de la littérature, et la totalité des résultats obtenus est disponible dans la publication issue de ce travail <sup>203</sup>. Seules certaines courbes relatives à la basse température ont été reproduites en [figure 100](#).

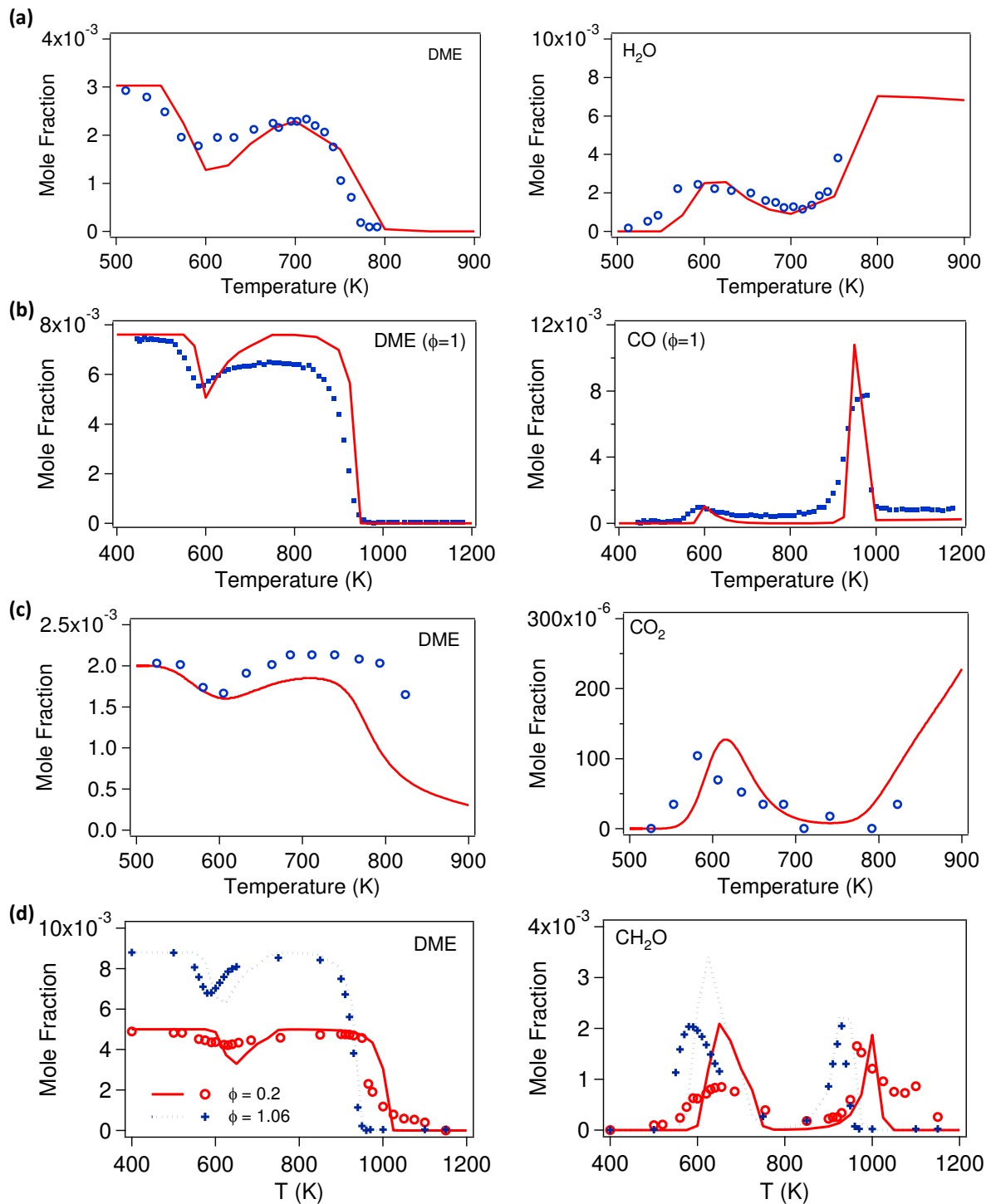
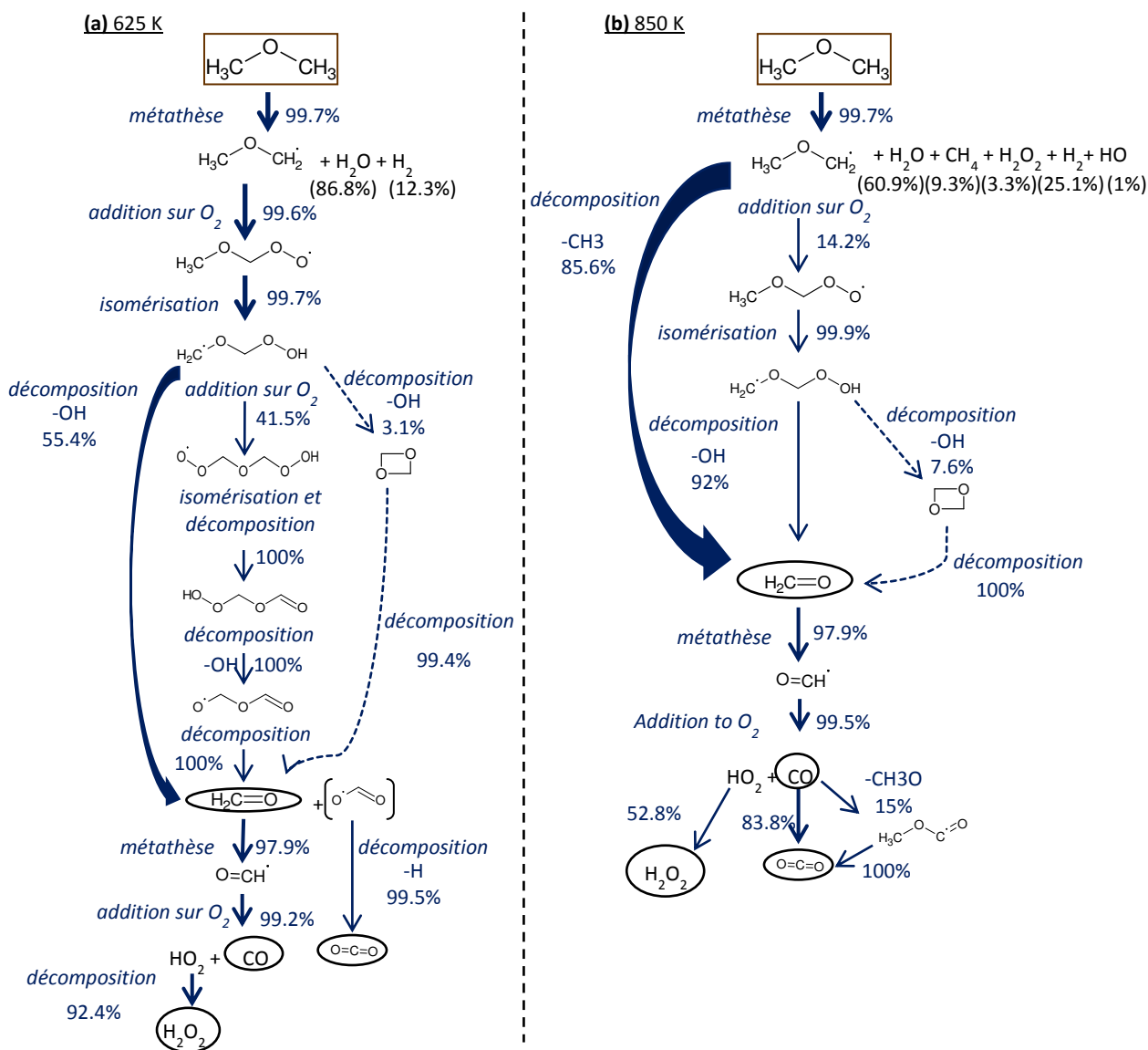


Figure 100. Comparaison des simulations réalisées avec le modèle développé pour le DME (lignes) avec certaines données expérimentales obtenues dans la littérature (symboles) <sup>203</sup>  
 (a) résultats obtenus par Curran et coll. <sup>135</sup> en réacteur à écoulement ( $P = 12,5 \text{ atm}$ ,  $\phi = 1$ )  
 (b) résultats obtenus par Herrmann et coll. <sup>138,139</sup> en réacteur à écoulement ( $P = 1 \text{ atm}$ ,  $\phi = 1$ )  
 (c) résultats obtenus par Dagaut et coll. <sup>142</sup> en RPA ( $P = 10 \text{ atm}$ ,  $\phi = 1$ )  
 (d) résultats obtenus par Kurimoto et coll. <sup>140</sup> en réacteur à écoulement ( $P = 1 \text{ atm}$ ,  $\phi = 0,2-1,1$ )

## c) Discussion autour des résultats

Une analyse cinétique du modèle a permis de mieux comprendre les spécificités de la chimie d'oxydation du DME (cf. figure 101). A basse température le radical  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\bullet$  réagit par addition sur  $\text{O}_2$  pour former le radical  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2\bullet$ , tandis qu'à haute température il aura tendance à se décomposer en  $\text{CH}_2\text{O}$  et  $\bullet\text{CH}_3$ . N'ayant pas d'atome d'hydrogène voisin au centre radicalaire, la réaction d'oxydation conduisant à la formation de l'alcène et du radical  $\text{HO}_2\bullet$  est donc impossible. C'est l'absence de ce type de réaction inhibitrice qui explique en partie la forte réactivité du DME à basse température.

A basse température,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2\bullet$  s'isomérisé ensuite pour former  $\bullet\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H}$ . Ce dernier radical peut réagir soit par addition sur  $\text{O}_2$ , conduisant ainsi vers des voies de formation d'agents de branchement dégénéré (réactions accélératrices), soit vers des voies de décomposition en formaldéhyde ou éther cyclique (réactions inhibitrices). La richesse du milieu va avoir un impact important sur le rapport de branchement de ces voies compétitives et expliquer la différence de réactivité observée.  $\bullet\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H}$  va réagir par addition sur  $\text{O}_2$  à 26,2 % pour  $\varphi = 2$  ; 41,5 % pour  $\varphi = 1$  et 75,5 % pour  $\varphi = 0,25$ .


 Figure 101. Comparaison de l'analyse de flux ( $\varphi = 1$ ) à (a) basse et (b) haute températures

La formation importante de  $\text{H}_2\text{O}_2$  peut paraître surprenante au premier abord. Comme vu dans le [chapitre I](#) cette espèce est habituellement formée à partir du radical  $\text{HO}_2\bullet$ , or nous venons de démontrer que la réaction d'oxydation de  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\bullet$  n'a pas lieu.  $\text{H}_2\text{O}_2$  est ici formé par des réactions secondaires du formaldéhyde, un intermédiaire formé en grande quantité dans le cas du DME.  $\text{CH}_2\text{O}$  va réagir par métathèse pour donner le radical  $\text{CHO}\bullet$  qui suite à une addition sur  $\text{O}_2$  conduit à la formation de  $\text{CO}$  et  $\text{HO}_2\bullet$ . Cette constatation témoigne de l'importance des réactions du formaldéhyde, un intermédiaire souvent rencontré dans les études d'oxydation et qui mériteraient une investigation plus approfondie.

Le méthyl-formate est un produit spécifique rencontré lors de l'oxydation du DME. D'après la figure 101, la réaction  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2\bullet \Rightarrow \text{CH}_3\text{OCHO} + \bullet\text{OH}$  est négligeable par rapport à la réaction d'isomérisation. Cette voie de formation du méthyl-formate n'explique donc pas son entière formation à basse température. Une analyse du modèle a été réalisée à 625 K et 3 voies de formation de  $\text{CH}_3\text{OCHO}$  ont été identifiées et présentées en figure 102. Le méthyl-formate est essentiellement issu de la recombinaison des radicaux  $\text{CH}_3\text{O}\bullet$  et  $\bullet\text{CHO}$  (43%), radicaux issus respectivement de l'acide formique et du formaldéhyde.  $\text{CH}_3\text{OCHO}$  peut également être formé à partir de la  $\beta$ -scission de la liaison C-H du radical  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}\bullet$  (36,5%) issus de la dismutation des radicaux  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OO}\bullet$  et  $\text{HO}_2\bullet$ . La dernière voie de formation du méthyl-formate (à 20,2%) correspond à la recombinaison des radicaux  $\bullet\text{OCHO}$  et  $\bullet\text{CH}_3$ , issus de la décomposition indirecte de l'aldohydroperoxyde formé à partir du DME.

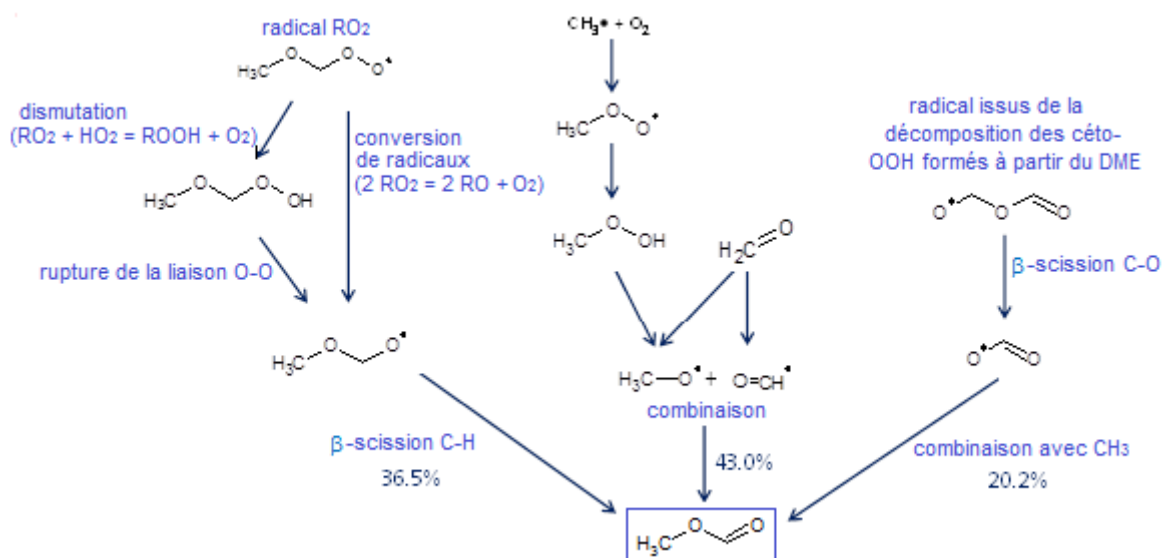


Figure 102. Flux de formation de  $\text{CH}_3\text{OCHO}$  lors de l'oxydation du DME à 625 K et  $\phi = 1$

### Conclusion

Cette étude montre l'importance de la présence d'un atome d'oxygène de type éther sur la réactivité du carburant. Cette dernière s'est vue nettement accrue par rapport à celle de son homologue hydrocarboné le propane, s'accompagnant d'une augmentation de la formation des polluants oxygénés et plus particulièrement dans le cas du formaldéhyde. De plus amples investigations sont nécessaires sur l'oxydation de composés oxygénés afin d'évaluer l'impact de leur incorporation dans les carburants conventionnels. Cette étude a également permis d'élaborer un mécanisme cinétique détaillé afin de mieux prendre en compte la chimie d'oxydation de basse température du diméthyl-éther. L'ensemble de ces résultats a fait l'œuvre d'une publication<sup>203</sup>



### 2) Oxydation du 1-hexanol

Bien que l'utilisation de l'éthanol comme biocarburant soit amplement connue et répandue, de nombreux inconvénients y sont associés. Nous pouvons notamment citer des désagréments suite à : une faible densité, une forte hygroscopicité et une importante volatilité. L'emploi de bio-alcools plus lourds permettrait de s'affranchir de tels problèmes, par conséquent ils constituent des biocarburants prometteurs<sup>147</sup>. La chimie d'oxydation des alcools à longue chaîne carbonée est relativement méconnue, et cette section a pour but de créer un ensemble de données expérimentales.

Une première partie traite des résultats expérimentaux obtenus lors de l'oxydation du 1-hexanol. Une seconde partie aborde l'oxydation de l'hexanal, principal produit formé lors de l'oxydation du 1-hexanol. Les résultats expérimentaux et le modèle présenté concernant l'hexanal, sont discutés dans une récente publication<sup>243</sup>. Enfin une dernière partie est dédiée à la comparaison et à une discussion de la réactivité des différents réactifs en C<sub>6</sub> étudiés dans le cadre de cette thèse.

#### a) Profils de fraction molaire du 1-hexanol et de ses principaux produits d'oxydation

La [figure 103](#) présente les profils de fraction molaire du carburant et de ces principaux produits d'oxydation à basse température, et ce à différentes richesses. Contrairement aux alcanes linéaires, la zone d'oxydation du 1-hexanol à basse température est directement succédée par celle à haute température, sans passer par une zone intermédiaire de CNT où la réactivité diminue avec l'augmentation de la température. La réactivité démarre à 625 K et croît jusqu'à la consommation totale du réactif autour de 1000 K. La variation de la richesse a peu d'influence sur le profil de conversion du carburant. L'absence de CNT dans le profil de réactivité du 1-hexanol se confirme par l'allure des profils de fraction molaire des produits formés. On observe systématiquement un seul pic de formation avec un maximum situé autour de 800-825 K. Dans la majorité des cas ces profils varient peu avec la richesse, sauf pour CO<sub>2</sub> et CO à température élevée (T > 1000 K).

Les bilans en atome de carbone présentés en [Annexe IV.b](#) sont satisfaisants et globalement compris dans l'erreur expérimentale (<10-15 %). Les écarts les plus importants (entre 15 et 20 %) sont observés à haute température d'oxydation (T ≥ 850 K) et peuvent probablement être attribués à la non détection de composés aromatiques lourds (de type benzénique) et précurseurs des HAP.

Le modèle cinétique de Togbé et coll.<sup>148</sup> est l'unique modèle disponible dans la littérature pour ce composé. Les simulations ont été réalisées avec le logiciel Chemkin II<sup>230</sup>, et les résultats obtenus ont été comparés à nos données expérimentales (cf. [figure 104](#)). Le modèle reproduit de façon satisfaisante les résultats à haute température, néanmoins des écarts importants sont observés sur la plage des basses températures. Contrairement à ce qui est observé, le modèle prévoit une réactivité proche de celle des alcanes : avec une oxydation en trois étapes dont une zone de CNT. Cette observation démontre bien une méconnaissance importante quant à la chimie d'oxydation des alcools lourds, et plus particulièrement à basse température.

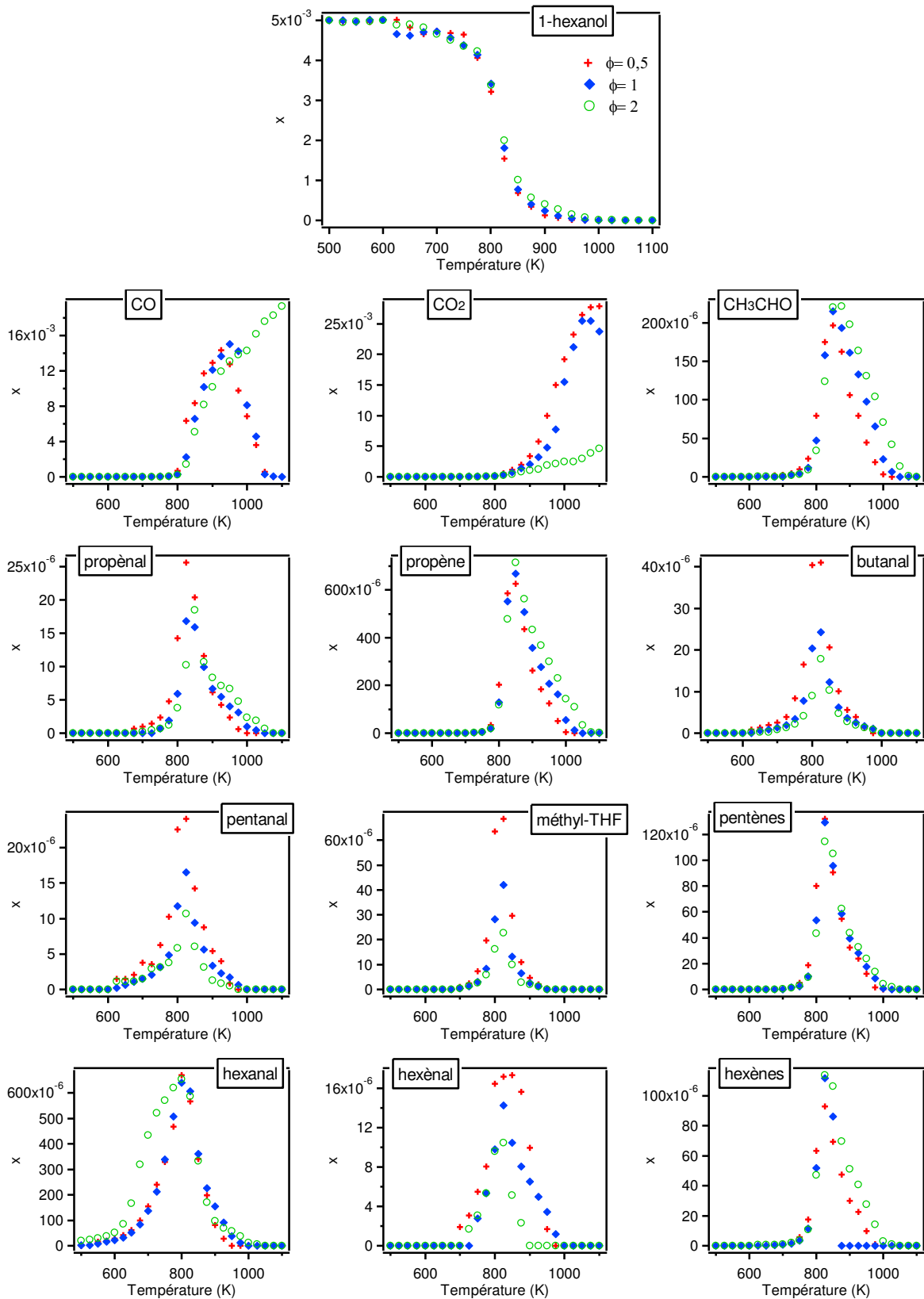


Figure 103. Profils de fraction molaire du réactif et de ses principaux produits de basse température, lors de l'oxydation du 1-hexanol à différentes richesses

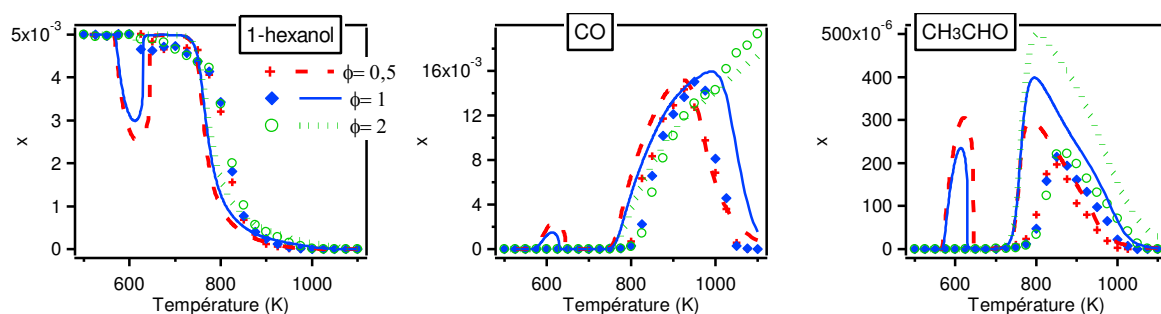


Figure 104. Comparaison de données de simulation (courbes) avec des données expérimentales (symboles) obtenues lors de l'oxydation du 1-hexanol à différentes richesses

Afin de mieux comprendre les réactions mises en jeu dans la chimie d'oxydation à basse température du 1-hexanol, un diagramme de sélectivité a été tracé à une température de 675 K (cf. figure 105). A cette température, nous pouvons voir que l'hexanal est de loin le principal produit formé, avec une sélectivité 70, 57 et 90 % respectivement pour une richesse de 0,5, 1 et 2. Le CO et CO<sub>2</sub> sont également formés en quantité importante, et ont une sélectivité de l'ordre de 11 à 12 %. Les autres composés sont produits en nettement moins grande quantité avec une sélectivité inférieure ou égale à 2 %. Ces derniers restent néanmoins spécifiques et sont formés dès le début de la réactivité. Nous pouvons citer parmi les espèces en C<sub>5</sub> le pentanal et l'éthyl-dihydrofurane, qui sont suivis de peu en température par la formation du méthyl-tétrahydrofurane. L'observation de ces composés suggère l'implication du radical *n*-pentyle lors de l'oxydation du 1-hexanol. D'autres composés comme les hexènes, le propène, le butanal, l'acroléine et l'acétaldéhyde sont également produits dès le début de la réactivité.

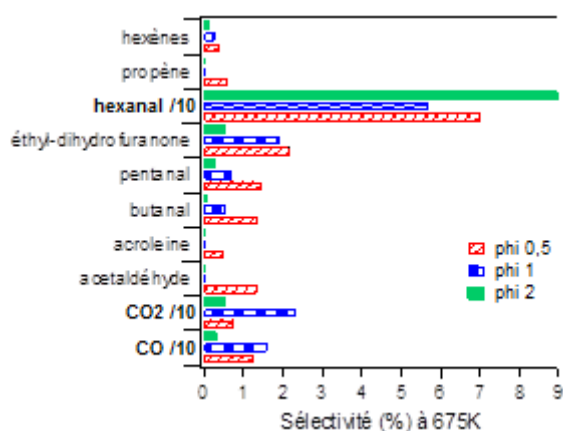


Figure 105. Sélectivité des produits formés à 675 K, lors de l'oxydation du 1-hexanol à différentes richesses. Dans un souci d'échelle, un facteur de 10 a été appliqué aux produits majoritaires.

En s'appuyant sur une étude théorique réalisée sur les voies de consommation de l'*iso*-butanol par Zhou et coll.<sup>244</sup>, la figure 106 propose quelques voies réactionnelles de consommation du 1-hexanol. L'oxydation directe du 1-hexanol conduit à la formation de l'hexanal, principal produit observé. L'hexanal peut à son tour se consommer pour former de nouvelles espèces. L'hexanol peut également subir une réaction d'élimination d'eau, conduisant à la formation du 1-hexène. Il peut directement se décomposer afin de former le radical pentyle et le radical CH<sub>2</sub>OH. Enfin, le 1-hexanol peut aussi réagir par métathèse suivi d'une addition sur l'oxygène et d'une décomposition (mécanisme de Waddington révisité), et conduire ainsi à la formation d'aldéhydes : dans notre cas le pentanal et le butanal. Les

radicaux obtenus par métathèse de la figure 106 peuvent également réagir par oxydation avec  $O_2$  pour former  $HO_2$  et l'hexanal.

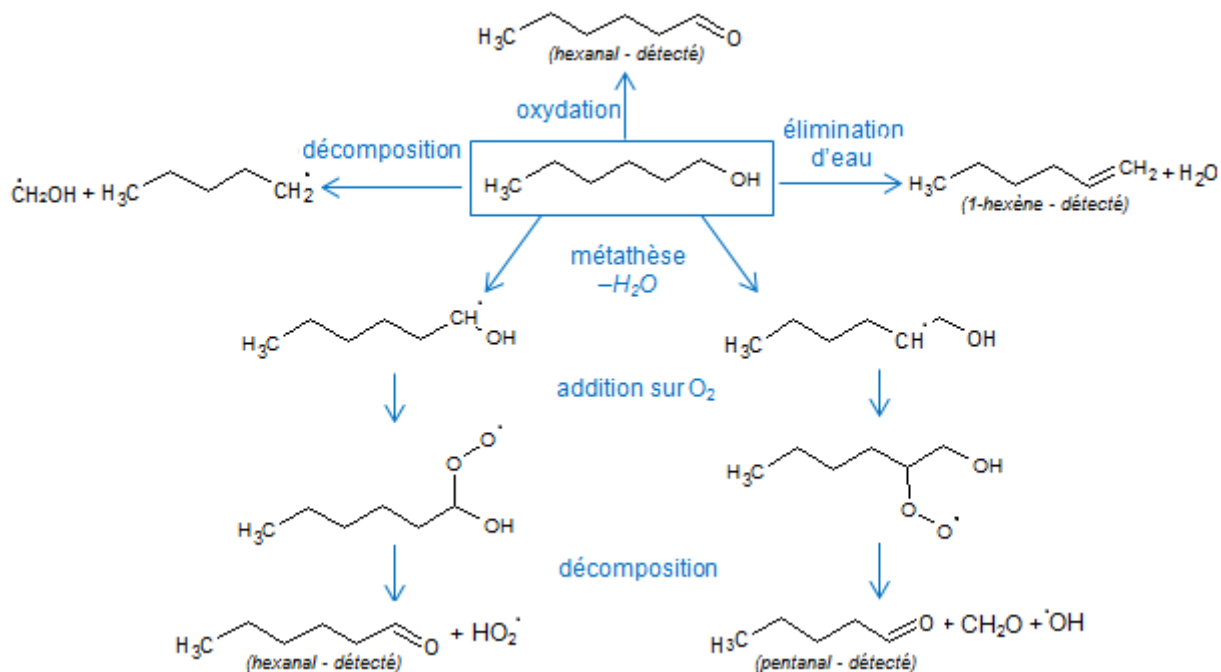


Figure 106. Voies possibles de consommation du 1-hexanol

Les voies de consommation discutée ici sont des voies au caractère inhibiteur car il s'agit soit de mécanismes concertés ne faisant pas intervenir de radicaux, soit de réaction de propagation qui entrent en compétition avec des réactions de branchement. Qualitativement, il n'est pas étonnant que la réactivité à basse température soit si faible lors de nos expériences.

### Conclusion

Nous avons pu voir que le 1-hexanol a un profil de réactivité bien particulier où la zone de CNT n'est plus discernable. Le seul modèle cinétique de la littérature<sup>148</sup> est incapable de reproduire ce phénomène particulier, ce qui confirme que la chimie d'oxydation à basse température des alcools lourds est encore très méconnue et beaucoup plus complexe que celle des alcanes. Les nouvelles données expérimentales obtenues ont permis de mettre en évidence des composés spécifiques et voies de consommation possibles du 1-hexanol. Les réactions évoquées sont loin d'être exhaustives mais constituent une base de pistes concernant la compréhension de la chimie d'oxydation des alcools lourds. Avant de pouvoir se consacrer à la modélisation de ces résultats, il est primordial dans un premier temps de comprendre la chimie d'oxydation de l'hexanal, produit très majoritairement formé lors de l'oxydation à basse température du 1-hexanol.

### b) Oxydation de l'hexanal, principal produit formé lors de la combustion du 1-hexanol

Comme nous avons pu le voir, l'hexanal est le produit le plus abondamment formé lors de l'oxydation du 1-hexanol. De façon générale les aldéhydes lourds sont des produits souvent rencontrés dans les expériences d'oxydation des hydrocarbures (par exemple lors de l'oxydation des alcènes, par le mécanisme de Waddington), néanmoins leur mécanisme réactionnel reste relativement méconnu et peu de données expérimentales ou cinétiques

sont disponibles. Cette partie traitera de l'oxydation de l'hexanal, menée dans les mêmes conditions opératoires que le 1-hexanol afin de pouvoir comparer les résultats obtenus dans la prochaine section. Puisqu'aucun modèle cinétique n'existe dans la littérature, l'équipe a développé un nouveau mécanisme réactionnel<sup>243</sup>. Cette section présente dans un premier temps les résultats expérimentaux obtenus, avant d'aborder dans un second temps les réactions mises en jeu via une analyse cinétique du modèle.

### *Profils de fraction molaire de l'hexanal et de ses principaux produits*

La [figure 107](#) présente les profils de fraction molaire du réactif et des principaux produits formés lors de l'oxydation de l'hexanal à différentes richesses. Les symboles représentent les données expérimentales et les courbes les données issues de la simulation. Un code couleur a été appliqué afin de différencier les différentes richesses : rouge, bleu et vert, respectivement pour  $\phi = 0,5$ , 1 et 2. L'oxydation de l'hexanal présente un profil de conversion en trois différentes zones de température, comme usuellement rencontré pour les hydrocarbures (se démarquant ainsi du 1-hexanol) :

- une zone d'oxydation à basse température : la réactivité démarre très tôt dès 525, 550 et 575 K respectivement pour  $\phi = 0,5$ , 1 et 2, avant d'atteindre un maximum de conversion à 625 K de 71, 67 et 43 % avec l'augmentation de la richesse.
- une zone de CNT comprise entre 675 et 750 K où la réactivité diminue avec l'augmentation de la température. Quelque soit la richesse étudiée, la réactivité reste non négligeable sur cette plage de températures. Nous pouvons néanmoins remarquer que la pente de décroissance de la réactivité dans la zone de CNT, est plus abrupte en milieu riche qu'en milieu pauvre.
- une zone d'oxydation à haute température : la réactivité croît à nouveau avec la température dès 775K, jusqu'à atteindre une totale consommation du réactif autour de 950 K. Dans cette zone de températures, la variation de la richesse a peu d'influence sur la réactivité.

Concernant le bilan en atome de carbone présenté en [Annexe IV.c](#), les résultats sont satisfaisants. De façon similaire au 1-hexanol, les écarts observés sont inférieurs à 15 % et compris dans l'erreur expérimentale sauf à  $\phi = 1$  et  $T = 1100$  K, certainement lié à la non détection de composés lourds. Les composés majoritaires ont donc bien été dosés au cours de cette expérience.

Les produits formés peuvent être séparés en deux catégories, les espèces habituellement rencontrées en oxydation :  $H_2O$ ,  $H_2O_2$ , ainsi que les composés à moins de trois atomes de carbone. D'autres espèces plus spécifiques ont également été détectées en quantité non négligeable, nous pouvons citer parmi les espèces en  $C_6$ , l'éthyl-dihydrofuranone, le méthyl-tétrahydropyranone et l'acide hexanoïque ; et pour celles en  $C_5$ , le méthyl-tétrahydrofurane (Me-THF) et le pentanal (cf. [figure 108](#)). Il est important de noter que ces composés ont également été observés lors de l'oxydation du 1-hexanol : l'éthyl-dihydrofuranone, le pentanal et le Me-THF ont été dosés, tandis que le méthyl-tétrahydropyranone et l'acide hexanoïque ont seulement été identifiés (leur quantification étant trop difficile car proche de la limite de détection).

Les espèces usuellement rencontrées en oxydation, présentent deux maxima de formation à basse et haute température tandis que les produits spécifiques ne présentent qu'un seul grand pic de formation à basse température avec un maximum autour de 625 K. La variation de la richesse a, au final, assez peu d'influence sur les produits formés, sauf dans le cas particulier de  $H_2O_2$ ,  $CH_2O$ , et  $H_2O$  dans la région des hautes températures. Pour  $H_2O_2$ , le

maximum de fraction molaire à basse température est divisé par 4 quand on passe de  $\phi = 0,5$  à 2.

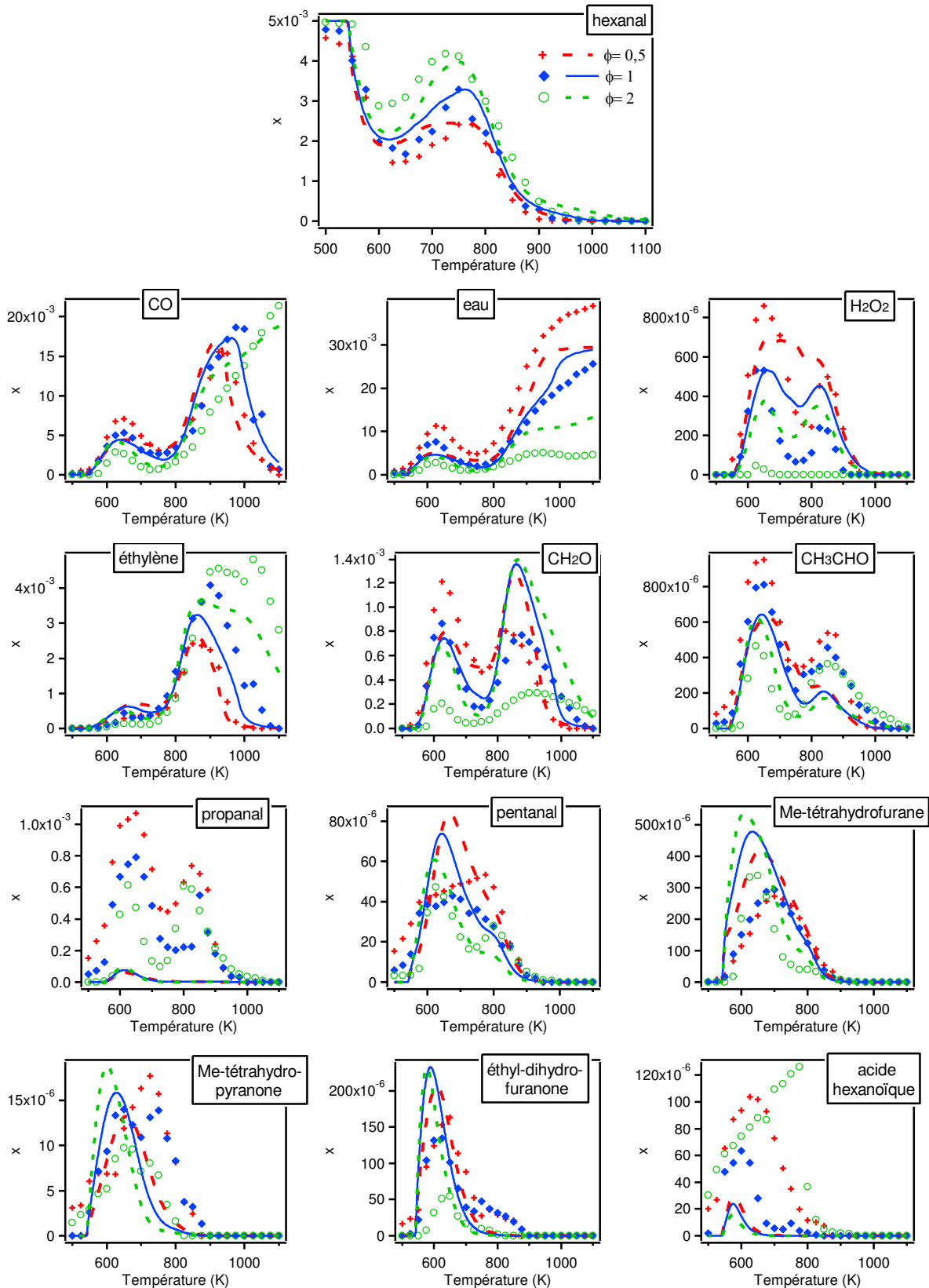


Figure 107. Profils de fraction molaire du réactif et de ses principaux produits de basse température, lors de l'oxydation de l'hexanal à différentes richesses. Les symboles représentent les données expérimentales et les courbes les données de simulation.

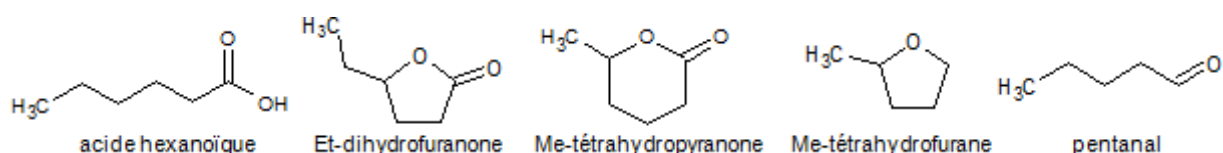


Figure 108. Formule semi-développée de certains produits spécifiques à 6 et 5 atomes de carbone, formés lors de l'oxydation de l'hexanal

Le modèle reproduit de façon satisfaisante les résultats expérimentaux. Le profil de réactivité est bien retranscrit à basse et haute températures et l'influence de la richesse dans la zone de CNT est également prédite de façon satisfaisante. Une légère déviation existe cependant entre 600 et 700 K en milieu riche, où le modèle surestime la réactivité. Des améliorations doivent encore être apportées au modèle, néanmoins son utilisation nous permettra déjà de mieux comprendre la chimie d'oxydation de l'hexanal ainsi que des voies de formation de certains de ces produits.

### Analyse cinétique du modèle

Le modèle cinétique développé à Nancy fait intervenir 482 espèces dans 2 591 réactions. Ce dernier a été généré à partir du logiciel EXGAS, en entrant virtuellement comme réactif un mélange d'hexanal et de *n*-pentane (afin de mieux tenir compte des réactions impliquant le radical *n*-pentyle). Certaines réactions influencées par la liaison carbonyle et faisant notamment intervenir le radical hexanoyle ont du être ajoutées manuellement et sont présentées en figure 109. Les paramètres cinétiques utilisés proviennent du logiciel EXGAS, à l'exception des réactions de métathèse en  $\alpha$  et  $\beta$  du groupement carbonyle<sup>217</sup>.

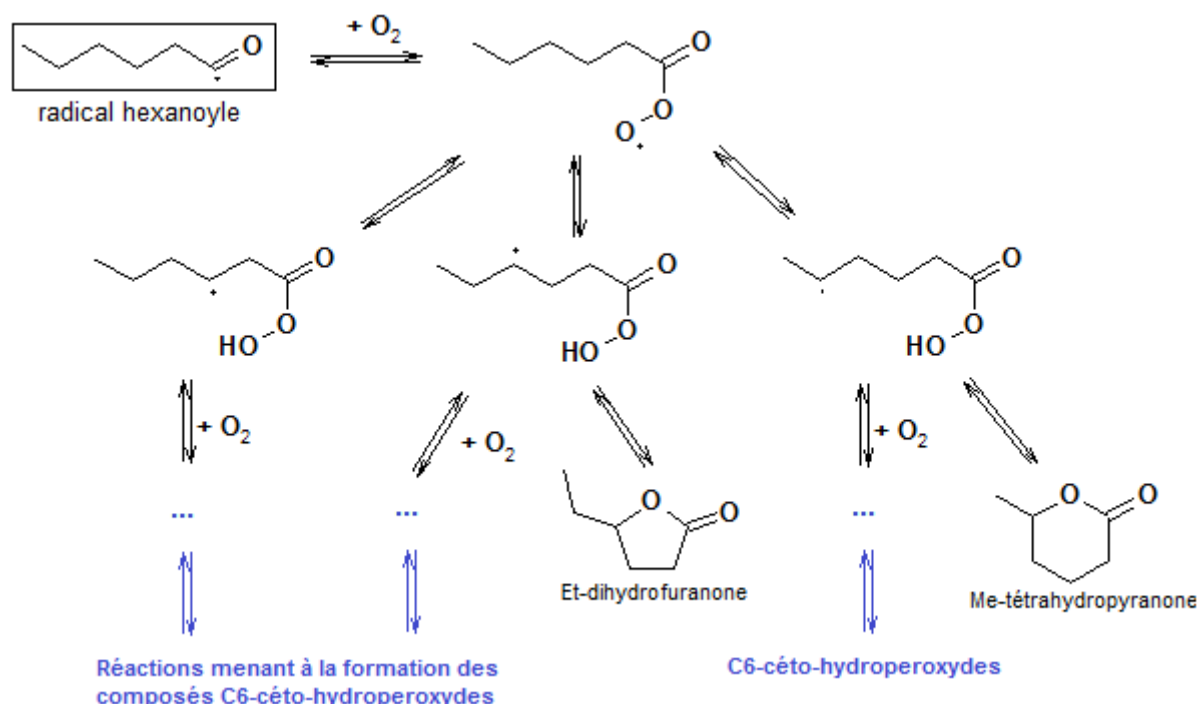


Figure 109. Réactions ajoutées au modèle afin de tenir compte de la chimie d'oxydation à basse température du radical hexanoyle

Un diagramme de flux a été tracé en figure 110 concernant l'oxydation de l'hexanal à 625 K et  $\phi = 1$ . L'hexanal réagit par métathèse afin de donner six radicaux possibles, notés R•. Il est important de noter que mis à part un seul radical (celui dont l'électron célibataire est sur le carbone en position 3), l'ensemble des R• s'isomérise afin de mener au radical hexanoyle (électron célibataire sur le carbone porteur de la liaison carbonyle). Dans nos conditions,

l'hexanal est consommé à plus de 80 % pour former le radical hexanoyle. Ce dernier peut réagir selon deux voies entrant directement en compétition. La voie prédominante est l' $\alpha$ -scission, conduisant à la formation du radical *n*-pentyle et du CO. Ce radical pentyle est responsable de la formation du pentanal et du Me-tétrahydrofurane, deux produits majoritaires formés à basse température et caractéristiques de l'oxydation du *n*-pentane. Le radical hexanoyle peut également réagir par addition sur l'oxygène afin de former un radical peroxy-aldéhyde. Ce radical peroxy-aldéhyde peut s'isomériser puis soit s'additionner sur l'oxygène et mener aux voies de formation des céto-OOH, soit se décomposer en éther cyclique conduisant à la formation de l'éthyl-dihydrofuranone et du méthyl-tétrahydropyranone (cf. [figure 109](#)).

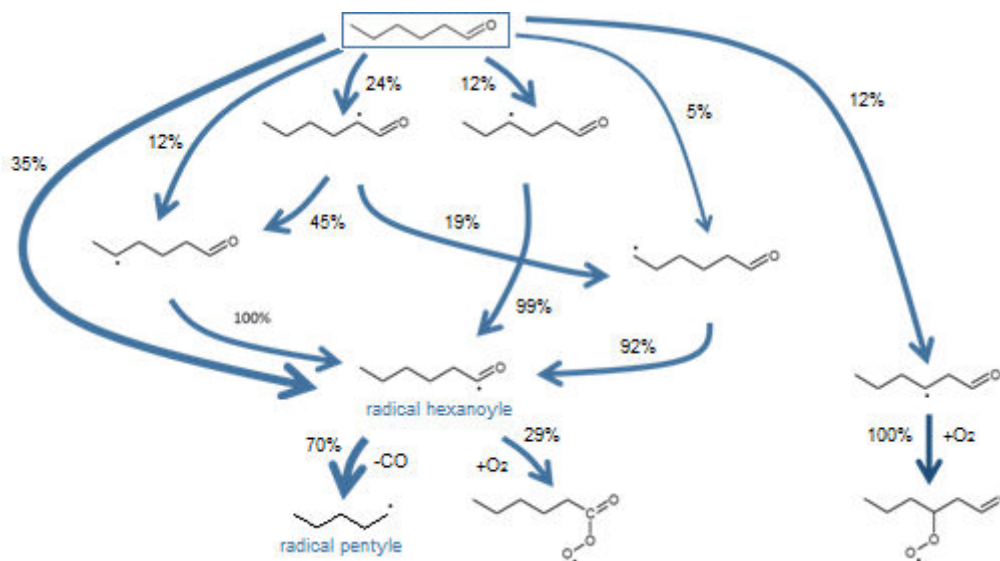


Figure 110. Diagramme de flux des voies de consommation de l'hexanal à  $T = 625\text{ K}$  et  $\phi = 1$

Dans notre mécanisme, l'acide hexanoïque est essentiellement formé (à plus de 99%) par la combinaison des radicaux peroxy-aldéhyde et  $\text{HO}_2\bullet$  comme proposé par Le Crâne et coll.<sup>245</sup>. Une autre voie écrite mais n'entrant pas en compte dans sa formation est l'addition directe du radical  $\bullet\text{OH}$  sur la fonction carbonyle de l'hexanal. En comparant les simulations avec les données expérimentales, nous pouvons constater que le modèle sous-estime fortement la formation d'acide hexanoïque ainsi que l'influence de la richesse sur son profil de fraction molaire. Il existe encore de nombreuses interrogations sur la chimie de formation des acides.

Une analyse de sensibilité a été tracée en [figure 111](#). Ce diagramme permet de mettre en évidence les réactions dites sensibles concernant la réactivité du carburant. Les réactions avec un coefficient de sensibilité négatif sont accélératrices et favorisent la consommation du réactif, inversement pour celles qui ont un coefficient positif et sont donc inhibitrices. D'après le graphique, les principales réactions accélératrices sont les réactions de métathèse du réactif afin de former les différents isomères  $\text{R}\bullet$ . Un second type de réaction accélératrice correspond à la décomposition du radical hexanoyle en CO et radical *n*-pentyle. Parmi les réactions inhibitrices, nous retrouvons la réaction entrant directement en compétition avec la décomposition du radical hexanoyle : l'addition sur oxygène menant à la formation du radical peroxy-aldéhyde. Les autres réactions inhibitrices correspondent principalement à des voies de consommation des radicaux  $\text{HO}\bullet$  et  $\text{HO}_2\bullet$ . Il est important de noter qu'une autre réaction inhibitrice non négligeable correspond à l'isomérisation du radical peroxy-aldéhyde avec un déplacement de l'électron célibataire sur le carbone en position 4. Le radical ainsi obtenu se décompose ensuite en éther cyclique et mène à la formation de l'éthyl-dihydrofuranone.



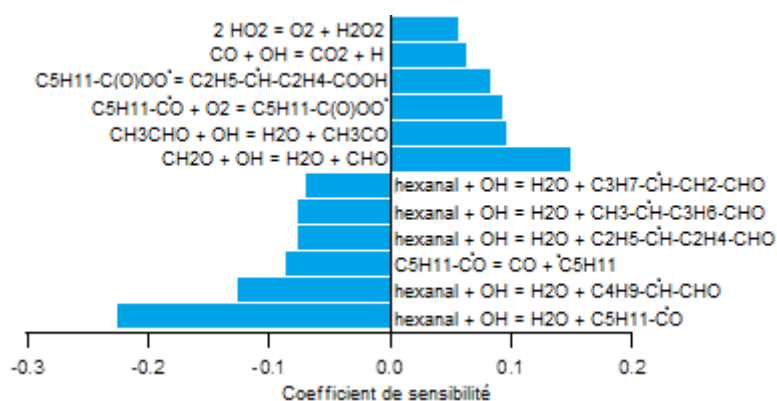


Figure 111. Analyse de sensibilité du modèle lors de l'oxydation de l'hexanal à  $T = 650\text{ K}$  et  $\varphi = 1$

La richesse a relativement peu d'influence sur le mécanisme réactionnel. Comme précédemment, les voies d'addition sur l'oxygène sont privilégiées en milieu pauvre et les voies de décomposition en milieu riche. Concernant les produits d'oxydation à basse température, la formation de la majorité de ces produits est promue en milieu pauvre où la réactivité est plus grande. Ce n'est cependant pas le cas du méthyl-tétrahydrofurane et du pentanal qui sont favorisés en milieu riche. Cela s'explique par le fait que ces composés sont issus du radical *n*-pentyle, lui-même formé suite à la décomposition du radical hexanyle et donc privilégié en milieu riche.

### Conclusion

Nous avons donc pu voir que l'oxydation de l'hexanal présente un profil de réactivité plus proche de ceux des alcanes que de celui du 1-hexanol; avec une distinction de trois différentes zones de température : oxydation à basse température, zone de CNT et oxydation à haute température. Cependant la présence du groupement carbonyle modifie grandement le mécanisme réactionnel d'oxydation. La consommation de l'hexanal fait essentiellement intervenir la chimie d'oxydation du radical hexanyle et du radical *n*-pentyle. Une analyse du modèle a permis de mettre en évidence de nombreuses réactions sensibles qui mériteraient une étude plus approfondie de leurs paramètres cinétiques. Certaines espèces spécifiques vues lors de l'oxydation du 1-hexanol ont également été retrouvées lors de l'oxydation de l'hexanal et leurs voies de formation investiguées. L'ensemble de ces résultats et le nouveau modèle sont discutés de façons plus approfondie dans la publication correspondante <sup>243</sup>.

### c) Comparaison et discussion autour des profils de réactivité

Les profils de conversion de l'hexanol, de l'hexanal, mais également des autres réactifs en  $C_6$  étudiés lors de cette thèse, ont été reportés en figure 112. Les conditions opératoires sont similaires et seule la fraction molaire en entrée du réactif change : 0,5 % pour l'hexanol; l'hexanal et le *n*-hexane, contre 1 % pour les différents isomères linéaires de l'hexène. D'importantes différences de réactivité sont visibles entre les différents carburants et plus particulièrement sur la plage d'oxydation à basse température. La chimie d'oxydation diffère selon la famille du réactif. L'hexanal a la plus grande réactivité à basse température, suivi du *n*-hexane, du 1-hexène, du 2-hexène, de l'hexanol, et enfin du 3-hexène le moins réactif d'entre eux. Il est important de noter que même si le 1-hexanol et le 3-hexène semblent avoir des profils de réactivité similaires, les conditions d'oxydation du 3-hexène sont favorables dû à une fraction molaire en entrée du réactif plus grande.

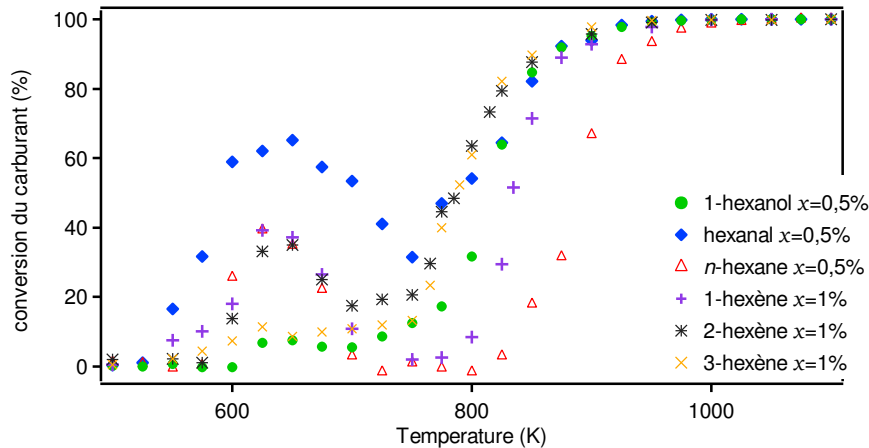


Figure 112. Profils de conversion à  $\phi = 1$  de l'ensemble des réactifs en  $C_6$  étudiés dans le cadre de cette thèse

La réactivité démarre dès 525-550 K pour l'hexanal et le 1-hexène, 575-600 K pour le *n*-hexane, le 2- et 3-hexène, et uniquement à partir de 625 K pour le 1-hexanol. L'oxydation à basse température atteint un maximum vers 625-650 K quelque soit le réactif, pour un taux de conversion d'environ 65 % pour l'hexanal, 40 % pour le *n*-hexane, le 1- et 2-hexène et seulement 10 % pour le 3-hexène et le 1-hexanol. Cette oxydation est suivie par une zone de CNT plus ou moins prononcée selon le réactif. A 750 K on observe une conversion d'environ 30 % pour l'hexanal, 15 % pour l'hexanol, le 2- et 3-hexène; et elle devient même négligeable dans le cas du *n*-hexane et du 1-hexène. L'oxydation à haute température démarre plus rapidement pour les combustibles dont la réactivité reste non négligeable en sortie de CNT. Quelque soit le réactif, une consommation totale est observée dès 1000 K.

### Conclusion

Cette étude a permis de mettre en évidence la différence de réactivité d'un carburant en fonction de sa famille. Le 1-hexanol ne possède pas de zone de CNT marquée contrairement à de nombreux carburants, et les modèles actuels sont incapables de représenter les résultats obtenus. Le 1-hexanol réagit principalement avec l'oxygène afin de former une quantité importante d'hexanal. L'oxydation de ce dernier a été étudiée et montre une forte réactivité à basse température, avec cette fois-ci une zone de CNT bien marquée. Un modèle cinétique a été développé au sein de l'équipe afin de reproduire les résultats obtenus lors de l'oxydation de l'hexanal. Ce modèle bien qu'ayant quelques lacunes, a permis de donner des pistes sur son mécanisme réactionnel à basse température. Le radical *n*-pentyle et plus particulièrement le radical hexanoyle semblent avoir un rôle déterminant et la détermination des paramètres cinétiques associés à ces réactions mériterait de plus amples travaux.

### 3) Oxydation des méthyl-esters

Cette section a pour but de mieux comprendre l'oxydation des esters méthyliques à longue chaîne carbonée, représentatifs des biodiesels. Dans ce but, trois EMHV ont été étudiés : le méthyl-stéarate, le méthyl-oléate et le méthyl-linoléate. Ils correspondent à des esters méthyliques avec une longue chaîne comportant 19 atomes de carbone et respectivement 0,1 et 2 insaturations (cf. [tableau 14 page 53](#)). Pour rappel, très peu d'études ont été menées sur l'analyse des produits formés lors de l'oxydation à basse température des Me-esters lourds. Dans une étude précédente, ces derniers avaient été dilués dans le *n*-décane qui se trouve être assez réactif à basse température et peut donc influencer sur les résultats obtenus.

Cette nouvelle étude va permettre d'une part d'évaluer l'influence de la fonction ester présente sur le carburant, mais également celle de la présence d'une ou plusieurs insaturations sur la chaîne hydrocarbonée. Certaines hypothèses réalisées précédemment lors de l'oxydation des alcènes pourront ainsi être vérifiées. L'étude a été menée en collaboration avec l'équipe de combustion de Milan, afin de valider leur nouveau modèle cinétique développé sur l'oxydation des esters méthyliques à longue chaîne<sup>246</sup>. Les résultats expérimentaux ont été obtenus en GC uniquement dû à des problèmes relatifs à la condensation. Ce sous-chapitre présentera en première partie les résultats expérimentaux, suivi d'une analyse cinétique du modèle afin de comprendre l'origine des différences observées expérimentalement, avant de terminer avec une discussion des produits spécifiques de basse et haute températures.

### a) Profils de réactivité des carburants et de leurs principaux produits

Les trois méthyl-esters étudiés sont des composés lourds avec une température d'ébullition élevée (215, 186 et 212°C autour de 10 Torr, pour respectivement le méthyl-stéarate, oléate et linoléate<sup>247</sup>). Afin d'éviter tout problème de condensation, les méthyl-esters ont été dilués dans le benzène. Ce dernier présente l'avantage de ne pas être réactif à basse température<sup>131</sup> et interférera très peu sur nos résultats sur cette plage de températures. Pour faciliter la comparaison entre les trois différents réactifs, les expériences ont été menées dans les mêmes conditions opératoires : une dilution du méthyl-ester à 8% dans du benzène, une fraction molaire en entrée de carburant (ester et benzène) de 0,5%, une richesse de 1 et une température comprise entre 500 et 1050K. Concernant la présentation des résultats, le code couleur servira cette fois-ci à différencier les réactifs avec la couleur rouge pour le Me-stéarate, bleu pour le Me-oléate et vert pour le Me-linoléate. Les symboles représentent les données expérimentales et les courbes celles issues de la simulation. La figure 113 présente les profils de fraction molaire obtenus pour les réactifs et les principaux produits formés. Il est important de noter que les expériences d'oxydation ont été réalisées dans des conditions très diluées et que certaines espèces classiquement analysées en combustion (éthers cycliques...) n'ont pu être détectées, ces dernières étant formées en quantité inférieure à la limite de détection de nos analyseurs.

Le bilan en atome de carbone établi en Annexe IV.d présente des écarts importants et plus particulièrement à basse température, notamment dans le cas des méthyl-esters les plus réactifs. Cette remarque confirme la non détection de nombreuses espèces formées en dessous de la limite de détection due à l'importante dilution du réactif (et notamment les nombreux éthers cycliques). Il est important de noter que sur la plage des hautes températures, des déviations importantes négatives sont observées. Ces valeurs sont faussées par la formation de produits issus de l'oxydation du benzène à haute température, conduisant à la formation d'hydrocarbures lourds de type benzénique.

Comme la plupart des composés étudiés dans cette thèse, l'oxydation des méthyl-esters conduit à un profil de réactivité avec trois zones de température. A basse température, de fortes différences apparaissent entre les réactifs. La réactivité démarre à 525, 575 et 650 K respectivement pour le Me-stéarate, oléate et linoléate, avant d'atteindre un maximum de conversion de 75, 54 et 19 % avec l'augmentation du nombre d'insaturations. Le Me-stéarate est bien plus réactif que le Me-oléate et lui-même que le Me-linoléate ; ce qui confirme le fait que la présence d'une insaturation sur la chaîne carbonée diminue la réactivité à basse température. Cette première région est ensuite suivie d'une zone de CNT comprise entre 650 et 750 K, où la réactivité devient négligeable pour les deux méthyl-esters insaturés et

atteint un minimum de 30 % de conversion pour le Me-stéarate. La zone d'oxydation de haute température démarre dès 775 K et présente de plus faibles différences entre les réactifs, avec une réactivité légèrement plus rapide cette fois-ci pour les Me-esters insaturés.

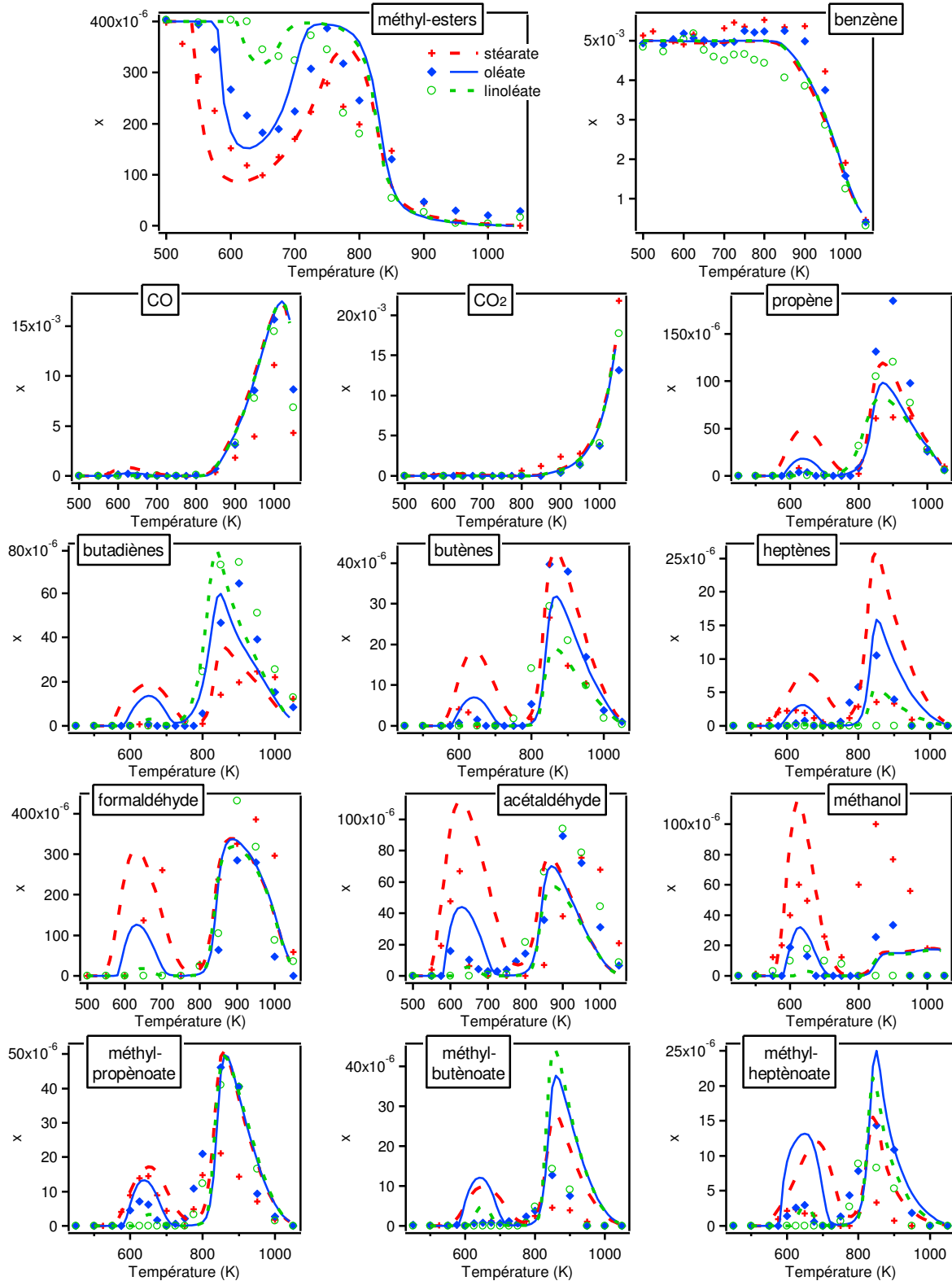


Figure 113. Profils de fraction molaire des réactifs et de leurs principaux produits, lors de l'oxydation du méthyl-stéarate, du méthyl-oléate et du méthyl-linoléate à  $\phi = 1$ . Les simulations ont été réalisées à partir du modèle développé à Milan<sup>246</sup>

Concernant le benzène, la consommation apparaît réellement à 900 K (cf. figure 113); les légères variations observées à plus basse température sont dues à l'erreur expérimentale et également à une légère consommation entraînée par la forte réactivité du Me-stéarate entre 600 et 700 K (se traduisant par une légère formation de phénol à basse température). Les résultats observés pour les Me-esters à une température inférieure à 900 K sont donc très peu impactés par la présence de benzène dans le milieu réactionnel.

Les trois esters méthyliques forment une quantité importante de petites espèces habituellement rencontrées dans le domaine de la combustion. Dans la zone de basse température, nous retrouvons préférentiellement les composés oxygénés tels que CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub>CHO et l'oxirane. A haute température la formation des hydrocarbures à 1, 2 et 3 atomes de carbones est favorisée. Un graphique de sélectivité des produits formés à basse température a été tracé en figure 114. Les sélectivités ont été tracées au maximum de conversion, soit respectivement 625, 650 et 700 K pour le Me-stéarate, oléate et linoléate. CO est le produit le plus largement formé, à des teneurs respectives de 27, 37 et 62 %. Les sélectivités de ce composé sur le graphique ainsi que celles d'autres petites espèces ont du être divisées par 10 afin de rendre la figure plus lisible. Ce dernier permet également de mettre en évidence la spécificité de certains produits formés à basse température tels que les nombreux 1-alcènes ou Me-esters insaturés (C<sub>x</sub>H<sub>x-2</sub>O<sub>2</sub>) dans le cas du Me-stéarate, ou alors de certains aldéhydes à longue chaîne pour le Me-oléate (nonanal) et linoléate (hexanal). Notons que le Me-linoléate forme peu de produits d'oxydation à basse température de part sa faible réactivité. La formation de ces produits caractéristiques sera plus détaillée par la suite, elle permet déjà de montrer des différences au niveau de la nature et de la distribution des produits à basse température entre les trois méthyl-esters étudiés.

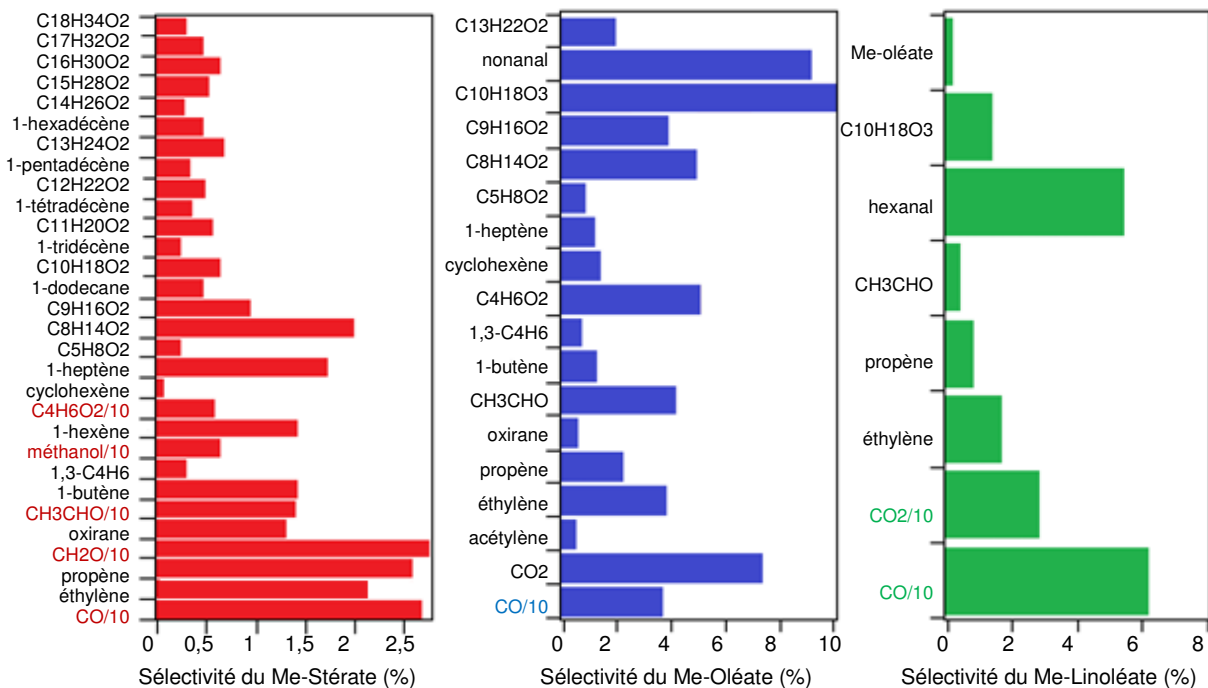


Figure 114. Sélectivité des produits formés lors de l'oxydation des méthyl-esters à  $\phi = 1$  et  $T = 625, 650$  et  $700$  K, respectivement pour le Me-stéarate, Me-oléate et Me-linoléate

### b) Analyse cinétique du modèle

La taille importante des réactifs implique un nombre considérable d'espèces et intermédiaires réactionnels, incluant à chaque fois les nombreux isomères de position. Un

précédent modèle réalisé par *Westbrook et coll*<sup>248</sup> constitue une première ébauche et fait déjà intervenir pas moins de 4 800 espèces. Le nouveau modèle développé par Milan a été réalisé avec une approche dite "lumpée". C'est-à-dire que les espèces contenant les mêmes fonctions chimiques sont globalisées en une espèce unique sans en distinguer les différents isomères, permettant ainsi de réduire de façon conséquente le nombre de composés. Les réactions de ces molécules "lumpées" ne constituent pas des processus élémentaires mais des réactions globales qui se produisent en un minimum d'étapes<sup>249</sup>. Le modèle final contient 461 espèces et 18 217 réactions. La [figure 115](#) présente le mécanisme primaire lumpé d'oxydation des trois méthyl-esters.

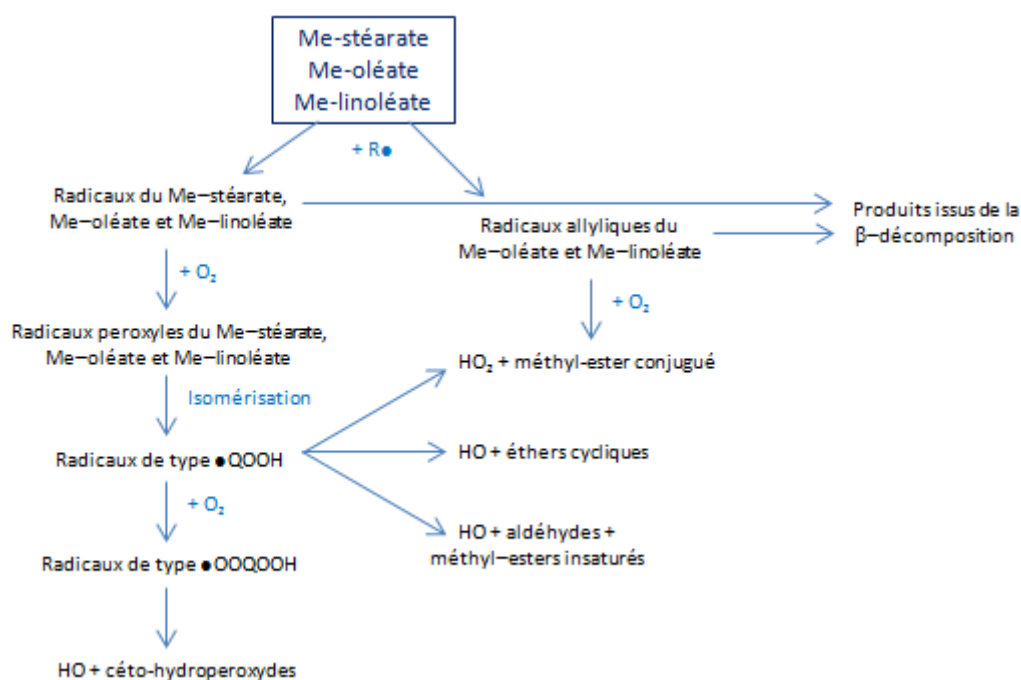


Figure 115. Mécanisme primaire lumpé de l'oxydation des trois méthyl-esters

Concernant les simulations, nous pouvons voir en [figure 113](#) que le modèle de Milan<sup>246</sup> reproduit bien la différence de réactivité des trois méthyl-esters. A basse température, le Me-linoléate est bien le méthyl-ester le moins réactif et le Me-stéarate le plus réactif. A plus haute température (supérieure à 800 K), les trois profils de fraction molaire convergent d'une façon similaire, phénomène encore une fois bien représenté par le modèle. Les principaux produits formés sont également reproduits de façon satisfaisante. A basse température, une légère déviation est observée pour certaines petites espèces (tels que le propène ou le méthyl-buténoate). Ce phénomène s'explique par l'approche lumpée du mécanisme réactionnel. Puisque les isomères d'espèces lourdes sont regroupés sous une même nomenclature, les voies de décomposition menant à la formation de petites espèces sont privilégiées, conduisant ainsi à une légère surestimation de leur prédiction.

Un diagramme de flux a été tracé en [figure 116](#) afin de mieux comprendre la différence de réactivité des trois méthyl-esters à basse température. Ces derniers peuvent réagir classiquement par métathèse avec  $\bullet\text{OH}$  afin de former les radicaux alkyles directement issus du réactif. Ces radicaux conduiront par addition sur l'oxygène à des voies de branchements dégénérés accélératrices. Dans le cas des méthyl-esters insaturés, deux types de voies inhibitrices entrent en compétition avec ces voies de branchement dégénérés. Ceci explique pourquoi la présence d'une insaturation diminue la réactivité à basse température. Parmi ces deux principales voies inhibitrices, nous distinguerons :

- la voie de formation des radicaux allyliques formés par métathèse de  $\bullet\text{OH}$  sur le réactif. Contrairement aux radicaux secondaires, les radicaux allyliques vont préférentiellement se décomposer par oxydation.
- la voie de formation des radicaux hydroxyles issus de l'addition de  $\bullet\text{OH}$  sur la double liaison du réactif. Ces radicaux pourront suite à une addition sur l'oxygène, conduire à la formation d'espèces carbonylées par le mécanisme de Waddington<sup>226</sup>.

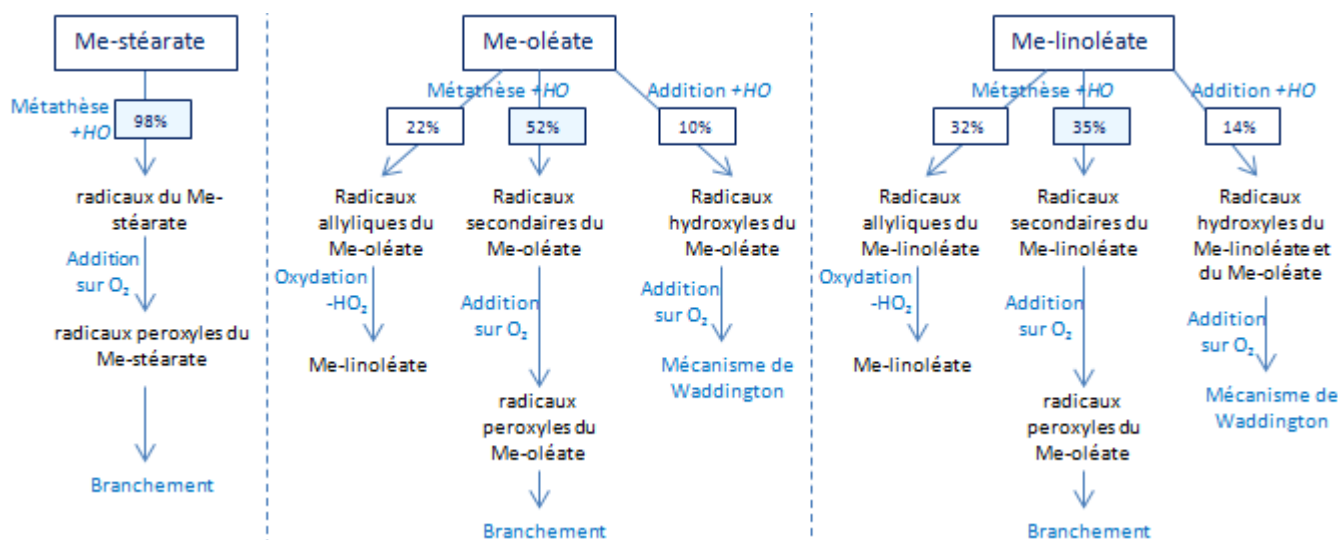


Figure 116. Comparaison de l'analyse de flux des trois esters méthyliques à  $\phi = 1$  et  $T = 650 \text{ K}$

Toujours dans l'optique de différencier le mécanisme d'oxydation des trois méthyl-esters, une analyse de sensibilité a été réalisée sur la fraction molaire du réactif en figure 117. Cette fois-ci la zone de basse et haute température ont été différenciés. Sur le diagramme, les réactions ayant un coefficient négatif signifie qu'elles favorisent la consommation du réactif et correspondent donc à des voies accélératrices.

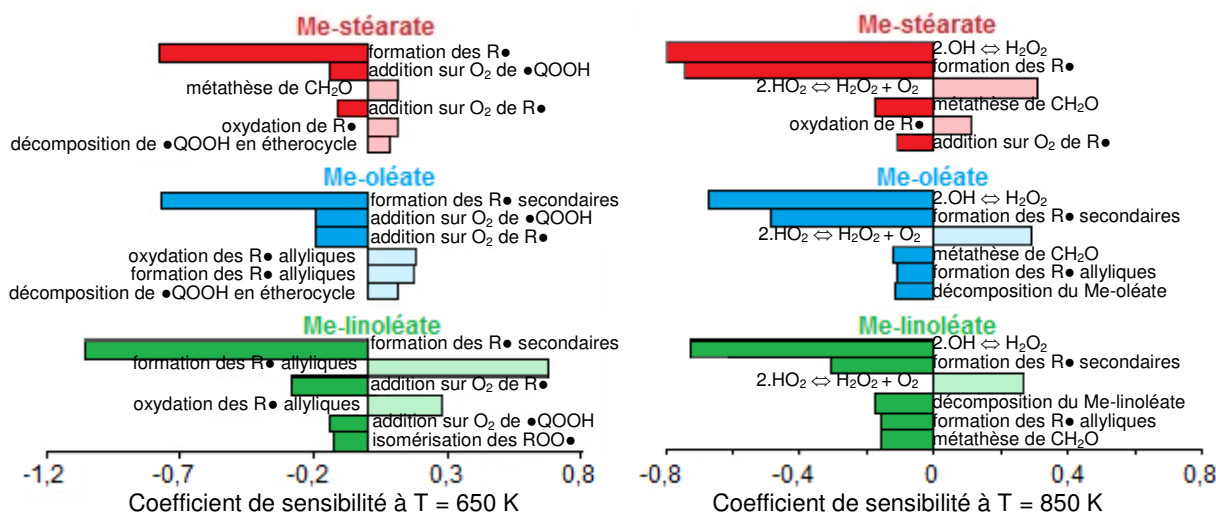


Figure 117. Analyse de sensibilité sur la fraction molaire du réactif, à basse et haute température pour les trois méthyl-esters étudiés

A basse température (650 K), les réactions de métathèse issus des réactifs insaturés et conduisant à la formation des radicaux allyliques ont un coefficient de sensibilité positif, ce qui indique bien un effet inhibiteur de ces réactions sur notre système. Ces réactions sont deux à trois fois plus importantes dans le cas du méthyl-linoléate que pour le méthyl-oléate et sont insignifiantes pour le méthyl-stéarate. Cette remarque semble logique tenu compte

du nombre d'insaturation pour chacun des réactifs : respectivement 2, 1 et 0. A haute température (850 K), toutes les voies de métathèses impliquant le réactif ont des coefficients négatifs et correspondent donc à des réactions accélératrices, ce qui est habituel. Quelque soit le réactif nous obtenons une analyse de sensibilité et une réactivité similaire. Cette remarque est en accord avec nos résultats expérimentaux, et s'explique par le fait que les réactions sensibles sont les mêmes que celles impliquant des petites espèces.

### c) Discussion autour des produits caractéristiques

Comme nous avons pu le voir précédemment, l'oxydation des méthyl-esters mène à une formation importante de petites espèces communes aux trois réactifs (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O...). Quant on regarde les espèces plus lourdes (à partir de 4 atomes de carbone), une différence plus nette au niveau de la nature des produits formés est observée et peut être expliquée par la présence d'une ou de deux insaturations. Ces espèces caractéristiques ont été listées dans le [tableau 35](#).





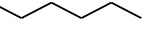
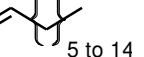
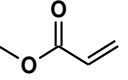
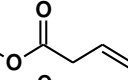
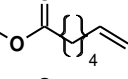
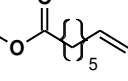
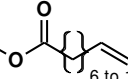
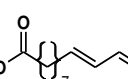



Nom	Formule	Structure	MS	MO	ML
<b>Hydrocarbures insaturés</b>					
1-butène	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>		X	X	X
1,3-butadiène	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>		X	X	X
1-pentène	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>		X	X	
1-hexène	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>		X	X	
1-heptène	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>		X	X	
1-alcènes : du 1-octène au 1-hexadécène	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> → C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>		X		
<b>Me-esters insaturés</b>					
Méthyl propénoate	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>		X	X	X
Méthyl buténoate	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>		X	X	X
Méthyl 6-hepténoate	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>		X	X	X
Méthyl 7-octénoate	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>		X	X	
Du Méthyl 8-nonénoate au Méthyl 16-heptadécénoate	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> → C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>		X		
Méthyl dodéca-9,11-diénoate	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>			X	
<b>Espèces carbonylées</b>					
hexanal	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O				X
nonanal	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O			X	
9-oxo,méthyl nonanoate	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>			X	X

Tableau 35. Liste des produits caractéristiques dosés lors de l'oxydation du **Me-stéarate (MS)**, du **Me-oléate (MO)** et du **Mé-linoélate (ML)**.

Le symbole X indique que l'espèce a bien été détectée durant l'oxydation du réactif concerné.



Concernant l'oxydation du méthyl-stéarate, de nombreux hydrocarbures insaturés sont formés allant jusqu'au 1-hexadécène. Pour les méthyl-esters insaturés, ces espèces sont également formées mais de façon plus limitée dû à la présence de la double liaison sur la chaîne carbonée. La formation des 1-alcènes est observée jusqu'au 1-heptène et au 1-butène, respectivement pour le Me-oléate et Me-linoléate. L'oxydation du méthyl-stéarate implique également la formation de méthyl-esters avec une insaturation en bout de chaîne, allant jusqu'à la formation du Me-heptadécénoate. Pour la même raison, la formation de ces espèces est limitée dans le cas du Me-oléate et Me-linoléate où on forme respectivement jusqu'au méthyl-octénoate et méthyl-hepténoate. L'oxydation des méthyl-esters insaturés conduit quant à elle à la formation d'espèces lourdes carbonylées, non détectées lors de l'oxydation du Me-stéarate. Nous pouvons ainsi citer l'hexanal dans le cas du Me-linoléate, le nonanal dans le cas du Me-oléate et l'oxo-méthyl-nonanoate qui est commun aux deux (puisque la première double liaison dans la chaîne se situe au même endroit). Une analyse cinétique nous a permis de mieux comprendre les voies réactionnelles mises en jeu et seront détaillées à la suite en premier lieu pour les produits formés à basse température d'oxydation et en second lieu dans le cas des produits formés à plus haute température.

**Composés spécifiques formés à basse température**

A basse température, les réactifs possédant une insaturation peuvent réagir selon le mécanisme de Waddington et ainsi former des espèces carbonylées. Les réactions mises en jeu sont représentées sur la figure 118 pour le Me-oléate et le Me-linoléate.

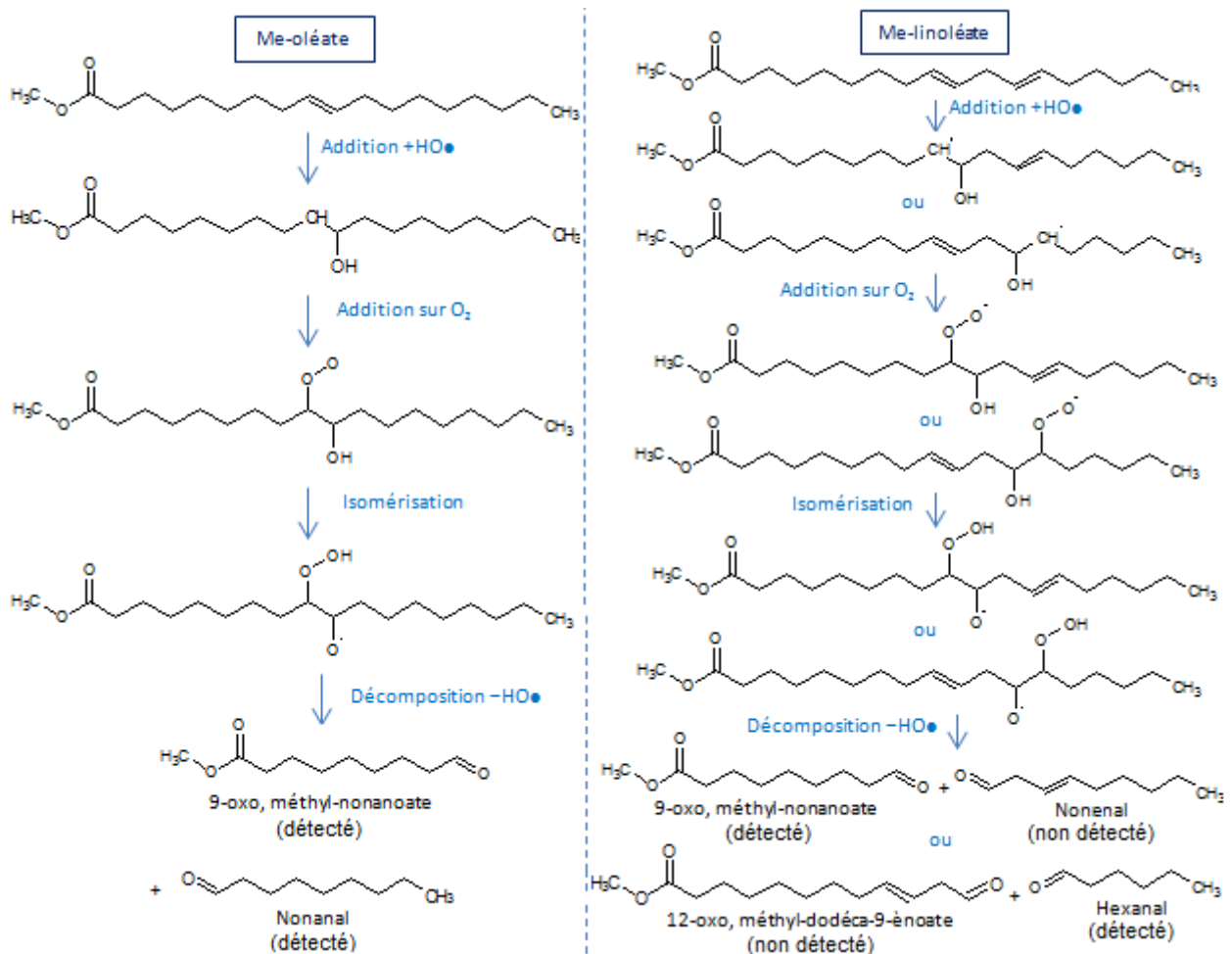


Figure 118. Application du mécanisme de Waddington dans le cas du méthyl-oléate à gauche et méthyl-linoléate à droite

Le mécanisme réactionnel est similaire dans les deux cas : le radical hydroxy-peroxy est formé par addition de  $\bullet\text{OH}$  sur la double liaison et réagit alors par addition sur l'oxygène, avant de s'isomériser et de se décomposer en deux espèces carbonylées. Le Me-oléate peut ainsi conduire à la formation d'oxo-méthyl-nonanoate et de nonanal, tandis que le Me-linoléate conduit à la formation d'oxo-méthyl-dodécénoate et d'hexanal ou d'oxo-méthyl-nonanoate et de nonène (en fonction de la liaison où a eu lieu l'addition de  $\bullet\text{OH}$ ). Certaines espèces attendues n'ont pu être détectées dans le cas du Me-linoléate, essentiellement dû au fait que nous travaillons dans des conditions très diluées et que ce dernier est très peu réactif sur cette plage de températures.

### Composés spécifiques formés à haute température

A haute température, les esters méthyliques insaturés peuvent se décomposer via un état de transition cyclique à 4 ou 6 atomes. Le grand nombre de réactions possibles via ce type de décompositions permet d'expliquer la formation importante d'alcènes et de diènes à haute température, qui a été observée lors des expériences. La [figure 119](#) représente un exemple possible de ce type de réactions dans le cas du méthyl-oléate. Via un cycle à 6 centres, nous pouvons former le 1,3-butadiène et le méthyl-tétradécanoate, tandis que lorsqu'on passe via un cycle à 4 centres, le méthyl-7-octénoate et le 1-décène sont obtenus.

Notons que la décomposition via un cycle à 6 membres également appelée "Cope rearrangement" est très largement favorisée par rapport au cycle à 4 membres qui est antiaromatique. En effet, nous observons expérimentalement une formation très importante de butadiènes lors de l'oxydation du méthyl-oléate.

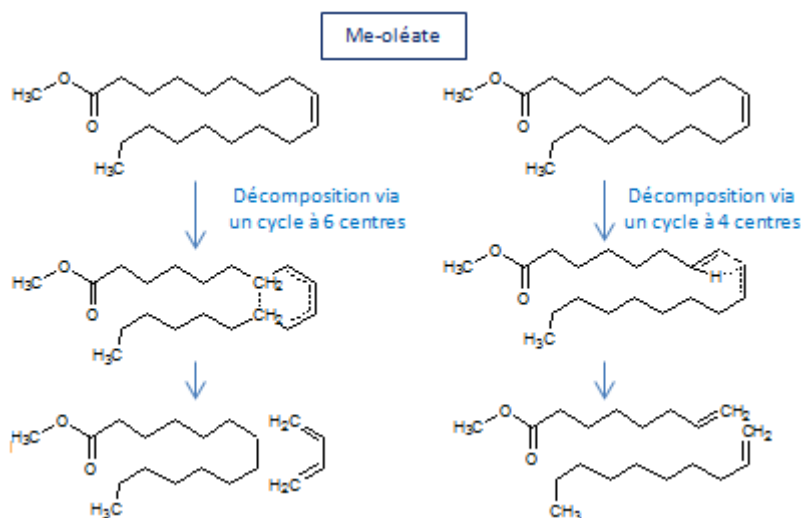


Figure 119. Décomposition du méthyl-oléate via un état de transition cyclique à 4 ou 6 centres

### Conclusion

Grâce à la dilution des esters dans le benzène peu réactif, il a été possible de mettre en évidence la réactivité intrinsèque de chaque ester et d'observer des différences significatives selon le nombre de doubles liaisons.

Les esters méthyliques ont, comme les hydrocarbures, un profil d'oxydation où se distinguent trois zones de température : la basse température, la zone de CNT et la haute température. En plus des petites molécules habituellement rencontrées en combustion, de nombreuses espèces ayant une fonction ester vont également pouvoir être formées. L'influence de la présence d'une insaturation sur la chaîne carbonée va être très similaire à celle d'un

hydrocarbure : sa présence diminue fortement la réactivité à basse température et conduit à la formation d'espèces carbonylées caractéristiques du mécanisme de Waddington. A plus haute température, les trois esters méthyliques réagissent de façon analogue. Le nouveau modèle développé par Milan reproduit bien nos résultats expérimentaux. L'approche lumpée du modèle a permis de fortement simplifier le mécanisme cinétique et de réduire le nombre de réactions et d'espèces. Durant cette étude seul l'effet du nombre d'insaturations a pu être évalué, alors que *Das et coll.*<sup>250</sup> se sont d'avantage penchés sur la question de la position de la double liaison en étudiant, à l'aide d'un brûleur, la combustion de 20 méthyl-esters insaturés contenant entre 4 et 7 atomes de carbone. Il a été démontré que plus l'insaturation se trouve éloignée de la fonction ester et plus le réactif aura tendance à former des suies. Cette remarque témoigne de la complexité des mécanismes impliqués et l'importance des nombreuses études à venir sur le sujet pour éclaircir la chimie de ce type de molécules.

Pour plus d'informations, l'ensemble de ces résultats ainsi que le modèle cinétique utilisé ont fait l'œuvre d'une publication<sup>246</sup>.

### *Conclusion de chapitre et perspectives*

Dans ce chapitre, l'oxydation de quatre familles de molécules oxygénées a pu être étudiée : les éthers, les alcools, les aldéhydes et les esters. Ces types de composés impliqués dans l'oxydation des biocarburants, ont un rôle déterminant à jouer dans la problématique énergétique à venir et liée aux carburants. Leurs chimies d'oxydation à basse température soulèvent néanmoins encore de nombreuses interrogations et diffèrent fortement d'une famille à l'autre. La plupart des modèles cinétiques actuels sont encore incapables de pleinement reproduire les résultats expérimentaux observés. Il est important de noter que dans la littérature, l'incorporation de ces molécules oxygénées permet de diminuer la formation de NO<sub>x</sub> et de particules de suies<sup>38</sup>, néanmoins nous avons pu vérifier au cours de cette étude qu'elle a également tendance à favoriser la formation de polluants oxygénés comme les aldéhydes<sup>22,23</sup> (micro-polluants dangereux pour la santé humaine). Ce chapitre contribue à augmenter notre base de données expérimentales, ce qui nous permettra de mieux comprendre les réactions mises en jeu et de pouvoir améliorer et valider de futurs modèles cinétiques. Il existe encore de très nombreuses pistes à étudier dans le domaine de la combustion. La compréhension fine de la chimie ne sera pas une tâche aisée, mais l'accès de plus en plus facile à des techniques analytiques à chaque fois plus sophistiquées est un des chemins qui permettra de se rapprocher de cet objectif.



# CONCLUSION ET PERSPECTIVES

---



La conclusion des travaux présentés dans cet ouvrage se divise en deux parties. Une première section est dédiée à la synthèse des informations contenues dans ce manuscrit, tandis que la seconde fait la synthèse des communications écrites et orales réalisées.

### **1) Conclusion de l'étude et perspectives dans le domaine de la combustion**

Le contexte de la thèse et la problématique mondiale énergétique sont rapidement rappelés, et plus particulièrement sur les connaissances et lacunes actuellement rencontrées dans le domaine de la combustion. Dans la suite, le corps de cette thèse est synthétisé, avec :

- la mise au point et utilisation de techniques analytiques complémentaires,
- l'analyse des expériences menées sur l'oxydation de nombreux réactifs.

#### **a) Contexte et problématique de l'étude**

Le besoin énergétique croissant et lié à l'expansion de la population mondiale, de la technologie et du monde industriel, crée une vraie problématique pour les années à venir :

- épuisement des ressources fossiles (représentant plus de 80% de la fourniture en énergie primaire),
- émissions de polluants (GES anthropiques dangereux pour l'environnement, ainsi que matières particulaires et HAP dangereux pour la santé humaine).

Des solutions alternatives se mettent progressivement en place telles que le développement d'énergies renouvelables ou des technologies modernes. Le secteur du transport est un acteur important et totalise à lui seul 27% de la consommation énergétique mondiale et 23% des émissions globales de CO<sub>2</sub>. Les nouvelles réglementations anti-pollution briguent l'utilisation de biocarburants, ainsi que le développement de nouveaux types de combustion basée sur l'oxydation à basse température.

Bien qu'un schéma réactionnel sur l'oxydation des hydrocarbures à basse température existe depuis les années 1968<sup>48</sup>, ce dernier continue même aujourd'hui à subir de nombreuses améliorations<sup>53</sup>. Ce mécanisme varie en fonction des conditions opératoires et de la famille du carburant. Un état de l'art réalisé au cours du premier chapitre de ce manuscrit, témoigne de nombreuses lacunes dans le domaine. Au final, peu d'études expérimentales existent sur l'oxydation à basse température des hydrocarbures et ces dernières sont quasiment inexistantes pour les espèces oxygénées présentes dans les biocarburants.

L'oxydation à basse température est promue par la formation d'agents de branchement dégénéré, et notamment les hydroperoxydes de formule R-OOH. Ces espèces thermolabiles sont particulièrement difficiles à analyser et leurs dosages nécessitent l'utilisation de techniques analytiques sophistiquées.

#### **b) Performances du dispositif expérimental**

Cette thèse a pour but de développer une base de données expérimentales pour les réactions d'oxydation à basse température, avec un suivi spécifique de la formation des produits et intermédiaires réactionnels, afin de :

- mieux comprendre les réactions chimiques de basse température mises en jeu,
- développer et valider des modèles cinétiques détaillées capables de reproduire la combustion des carburants.

La mise en œuvre de l'oxydation des réactifs a été réalisée en réacteur auto-agité par jets gazeux, permettant de travailler en milieu homogène (simplification cinétique) et en régime

permanent. Les espèces en sortie du réacteur sont analysées via l'utilisation de trois différentes techniques analytiques complémentaires, permettant à la fois de vérifier la cohérence des résultats et de détecter un spectre plus étendu de composés :

- la chromatographie en phase gazeuse : méthode séparative permettant l'analyse d'une large gamme de composés,
- la spectroscopie d'absorption de type CRDS : méthode spécifique permettant l'analyse d'espèces telles que  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CH}_2\text{O}$  (trois produits majoritaires de l'oxydation à basse température et difficilement détectables en GC),
- la spectrométrie de masse avec une source à photoionisation : technique d'ionisation douce permettant l'analyse de composés thermolabiles tels que les hydroperoxydes.

La CRDS est une technique d'absorption moderne particulièrement sensible et délicate à prendre en main, ce qui a conduit à la réalisation de nombreux essais. Les résultats obtenus ont été encourageants, d'autant plus que cette technique reste encore très peu rencontrée dans le domaine de la combustion. La plage de réactifs étudiés a permis d'atteindre les limites d'utilisation de cette technique dans nos conditions, faisant face à des problèmes de condensation. Les perspectives du laboratoire sur la CRDS sont :

- la résolution du problème de condensation et la formation de gouttelletes lors de l'étude de carburants lourds
- la diminution de la pression dans la cellule par l'emploi de pompe turbomoléculaire, afin de détecter le radical  $\text{HO}_2$
- l'emploi d'une nouvelle source laser permettant de travailler sur une plage de longueur d'ondes différentes, et ainsi de détecter de nouvelles espèces.

Les résultats obtenus par spectrométrie de masse ont été menés à partir d'un appareil de type SPI-TOF récemment acquis par le laboratoire. Le couplage entre le réacteur et l'analyseur a été réalisé pour la première fois dans le cadre de cette thèse. Après une prise en main ainsi que la réalisation et vérification de nombreux essais, les résultats obtenus par cette technique se sont révélés être très prometteurs. Dû à la bonne résolution et fréquence d'échantillonnage de l'appareil, la formation d'espèces telles que le cétène et les alkenyl-hydroperoxydes ont pu être analysés pour la première fois à partir d'un RPA. De nombreuses études sont amenées à voir le jour en utilisant cet appareil en variant les conditions opératoires et le réactif initial. Nous pouvons par exemple envisager de nouvelles expériences réalisées à partir d'un réacteur opérant sous pression ou bien cette fois-ci à partir d'un carburant oxygéné. Ces expériences devront également être complétées par des essais en SVUV-TOF afin de garantir la bonne identification des produits formés.

Les profils de fraction molaire de nombreuses espèces ont pu être comparés entre les différentes techniques analytiques et témoignent de la bonne reproductibilité des résultats. Cette étude est un avancement dans l'emploi et le rapprochement de différentes méthodes d'analyse complémentaires. Une des pistes possibles pour les prochaines expériences du laboratoire, serait de réaliser une analyse en chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse. Cette technique pourrait à la fois doser des composés thermolabiles grâce à un injecteur de type électrospray, séparer les composés voir même certains isomères grâce à la colonne chromatographique, avant d'identifier et quantifier les espèces à partir de la spectrométrie de masse.

Une seconde technique capable de séparer les différents isomères des composés d'intérêt thermolabiles, est le synchrotron SOLEIL en France. Ce dernier est équipé d'une station



DESIRS (Dichroïsme Et Spectroscopie par Interaction avec le Rayonnement Synchrotron) capable de réaliser une identification moléculaire d'isomère grâce à des mesures PEPICO (Photoelectron photoion coincidence spectroscopy). Un couplage du réacteur parfaitement agité avec cette technique pourrait permettre de déterminer à la fois la signature électronique d'une masse (comme en Chine) mais également sa signature vibrationnelle, et donc ainsi de permettre d'identifier les principaux isomères des hydroperoxydes.

### c) Etude de l'oxydation de nombreuses espèces

Cette thèse a permis d'étudier l'oxydation de nombreuses espèces hydrocarbonées ou oxygénées. La chimie des hydrocarbures a d'abord été traitée avec le cas du *n*-pentane, avant d'évaluer l'influence de l'augmentation de la taille de la chaîne, de la présence de ramifications, ou de la présence et position d'une insaturation. La chimie de composés oxygénés appartenant à différentes familles a ensuite été étudiée. Les expériences réalisées sur l'oxydation de ces composés oxygénés ont été plus laborieuses. Ces derniers ont la particularité de facilement s'adsorber aux parois, nécessitant la répétition et à la vérification de multiples essais.

#### *Synthèse sur la réactivité des hydrocarbures étudiés*

L'étude de l'oxydation du *n*-pentane a permis de vérifier le schéma d'oxydation général des hydrocarbures précédemment cités. Son profil de réactivité en RPA se distingue en trois zones de températures : l'oxydation à basse température, la zone intermédiaire de CNT et l'oxydation à haute température. La richesse a une influence importante sur l'oxydation à basse température. Le milieu pauvre favorise les réactions d'addition sur l'oxygène, conduisant aux voies accélératrices de formation d'agents de branchement dégénéré. La sélectivité des produits se distingue entre l'oxydation à basse et à haute température. De façon générale, nous retrouverons la formation de nombreuses espèces oxygénées à basse température, tandis qu'à haute température c'est la formation d'hydrocarbures qui est privilégiée (suite aux réactions de décomposition). Bien que les modèles actuels soient relativement performants sur la prédiction de la réactivité des hydrocarbures et de leurs principaux produits stables, des lacunes ont pu être mises en évidence avec la détection des hydroperoxydes et plus particulièrement sur les composés de type alkenyl-hydroperoxydes et céto-hydroperoxydes.

L'oxydation du *n*-hexane, *n*-heptane et *n*-décane a été étudiée afin d'évaluer l'influence de l'augmentation de la chaîne alkyle. Cette dernière s'accompagne d'une diminution de l'indice d'octane, et d'une augmentation de la réactivité à basse température. Le milieu pauvre favorise encore une fois la réactivité à basse température. Dans le cas du *n*-heptane, une réactivité non négligeable a même été observée dans la zone de CNT à  $\phi = 0,25$ . Phénomène souvent mal prédit par les modèles de la littérature, mettant en avant des problèmes latents au niveau de la compétition entre les voies inhibitrices et accélératrices impliquées dans la chimie complexe de basse température.

Afin d'évaluer l'influence de la présence de ramifications, l'oxydation de l'*iso*-octane a été étudiée. Ce composé pris comme référence pour un indice d'octane de 100, a du être étudié dans des conditions très favorables (forte concentration et milieu pauvre) afin d'observer une réactivité à basse température. Comme précédemment, un profil d'oxydation en trois zones de température est observé, avec cette fois-ci la particularité de posséder une réactivité très abrupte en sortie de CNT. Des différences de sélectivité de certains produits sont observées à basse température d'oxydation. La présence de ramifications semble diminuer la formation de CO ou d'acétaldéhyde, mais au contraire favoriser la formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et d'alcènes

ayant le même nombre de carbone que le réactif. Les voies réactionnelles d'oxydation du réactif semblent avoir un rôle prépondérant dans l'oxydation des alcanes ramifiés.

L'oxydation du 1-hexène à différentes richesses a été étudiée afin de déterminer l'influence de la présence d'une insaturation. Les alcènes se trouvent être bien moins réactifs à basse température que leurs homologues saturés. Cette fois-ci, de plus importantes différences apparaissent dans le mécanisme réactionnel : la présence d'une double liaison va permettre l'addition d'espèces radicalaires. On observera ainsi la présence de nombreux radicaux hydroxyles à basse température, qui selon le mécanisme de Waddington pourront mener à la formation d'espèces carbonylées. Une formation importante de  $H_2O_2$  est également observée, favorisée par la voie supplémentaire de métathèse de  $HO_2$  avec les aldéhydes présents dans le milieu réactionnel.

Enfin l'influence de la position de l'insaturation a été déterminée par l'étude de l'oxydation des trois isomères linéaires de l'hexène. Ces composés présentent un profil de réactivité très différent. A basse température, le 1- et 2-hexène sont les isomères les plus réactifs tandis que la réactivité du 3-hexène se trouve très limitée (forte contribution des réactions inhibitrices d'oxydation du radical  $R\bullet$ ). Dans la zone intermédiaire, ce sont le 2- et le 3-hexène qui ont une réactivité non négligeable. Notons que pour le 3-hexène, l'effet du CNT n'est pas clairement visible et la réactivité semble croître avec l'augmentation de la température tout le long de la plage étudiée. La position de la double liaison a également un effet important sur les sélectivités des produits et notamment sur les aldéhydes formés.

Même si une grande partie des différentes familles rencontrées dans les hydrocarbures a été abordée, la question de l'influence du nombre d'insaturation ou de la présence d'un cycle n'ont pas été traités, et pourraient faire le sujet de prochaines études.

### *Synthèse sur la réactivité des espèces oxygénées étudiées*

L'étude de l'oxydation du diméthyl-éther a démontré l'importance de la liaison éther au sein d'une chaîne carbonée. L'oxygène est un atome électro-attracteur qui va modifier les énergies de liaison de la molécule et donc les énergies d'activation des réactions. Le profil d'oxydation du DME en RPA présente comme pour les hydrocarbures, trois zones de températures distinctes. A basse température une forte conversion est observée, accompagnée d'une importante formation de polluants oxygénés tels que le formaldéhyde (cancérogène de catégorie 1). Cette étude a également permis l'élaboration d'un mécanisme cinétique détaillé, validé par nos résultats expérimentaux et ceux de la littérature.

Le profil d'oxydation du 1-hexanol diffère du schéma classique en trois zones de température rencontré pour les hydrocarbures. Cette fois-ci la faible réactivité dans la zone d'oxydation de basse température se succède directement à celle de haute température sans passer par une zone intermédiaire de CNT. A l'heure actuelle, aucun modèle présent dans la littérature n'est capable de reproduire ce phénomène particulier. Certaines voies réactionnelles ont été proposées en fonction des produits observés à basse température et l'oxydation directe du réactif conduisant à la formation d'hexanal semble jouer un rôle déterminant.

L'hexanal présente un profil de fraction molaire proche de celui des hydrocarbures, avec trois zones de températures distinctes mais avec toutefois une réactivité plus grande que son homologue hydrocarboné le *n*-hexane. L'oxydation de l'hexanal fait intervenir la chimie du radical hexanoylé (électron célibataire au pied de la liaison carbonyle). Ce dernier peut se décomposer en radical *n*-pentyle ou s'additionner sur l'oxygène. Un premier modèle a été ébauché, mettant en avant un mécanisme réactionnel général, ainsi que de nombreuses

réactions sensibles nécessitant une étude théorique des paramètres cinétiques. Notons qu'expérimentalement, une formation conséquente d'acide hexanoïque a également été mise en avant dans cette étude.

Les 3 méthyl-esters en C<sub>19</sub> étudiés, font respectivement intervenir 0, 1 et 2 insaturations. Leurs profils de fraction molaire obtenus lors de leurs oxydations en RPA, présentent trois zones de températures distinctes, avec une forte différence sur la plage des basses températures où la réactivité diminue avec l'augmentation du nombre d'insaturations. En plus des petites espèces habituellement rencontrées en combustion, d'autres produits plus spécifiques pourront être formés. A basse température, le mécanisme de Waddington (comme vu dans le cas des alcènes) pourra mener à la formation d'espèces carbonylées. A haute température, la présence d'une longue chaîne carbonée favorisera la décomposition via un état de transition cyclique à 6 centres, conduisant à la formation d'esters méthyliques insaturés.

Certaines thématiques n'ont pas été abordées dans cette partie et pourraient faire l'œuvre de prochaines études. Nous pouvons citer par exemple l'influence de la position de l'alcool, l'oxydation d'une cétone, l'influence de la position d'une insaturation sur la chaîne alkyle d'un ester ou même l'étude de l'oxydation de composés oxygénés encore plus lourds comme ceux présents dans les biodiesels ou dans les huiles de pyrolyse.

Les études réalisées suscitent encore de nombreuses interrogations sur l'oxydation d'hydrocarbures ou de composés oxygénés. Le domaine de la combustion a encore de nombreuses études à mener dans la compréhension de la chimie de basse température :

- tant théoriques : dans l'évaluation de paramètres cinétiques sensibles (décomposition des hydroperoxydes ou réactions impliquant des radicaux carbonylés comme dans le cas du radical hexanoyle)
- qu'expérimentales : avec la variation des conditions opératoires et le développement de nouvelles technologies analytiques permettant de repousser les limites de détection et de mettre en avant de nouvelles espèces significatives.

## 2) Synthèse des communications réalisées dans le cadre de cette thèse

Les nombreux résultats obtenus se sont accompagnés de diverses communications tant écrites via la publication d'articles scientifiques, qu'orales par la participation à des conférences via des présentations ou posters.

### a) Publication d'articles scientifiques

Les articles scientifiques publiés par ordre chronologique sont les suivants :

- Battin-Leclerc F, **Rodriguez A**, Husson B, Herbinet O, Glaude P-A, Wang Z, Cheng Z, Qi F. Products from the Oxidation of Linear Isomers of Hexene. *J Phys Chem A*. 2014;118(4):673-683. doi:10.1021/jp4107102.
- **Rodriguez A**, Frottier O, Herbinet O, Fournet R, Bounaceur R, Fittschen C, Battin-Leclerc F. Experimental and Modeling Investigation of the Low-Temperature Oxidation of Dimethylether. *J Phys Chem A*. 2015;119(28):7905-7923. doi:10.1021/acs.jpca.5b01939.

- **Rodriguez A**, Herbinet O, Battin-Leclerc F, Frassoldati A, Faravelli T, Ranzi E. Experimental and modeling investigation of the effect of the unsaturation degree on the gas-phase oxidation of fatty acid methyl esters found in biodiesel fuels. *Combust Flame*. 2016;164:346-362. doi:10.1016/j.combustflame.2015.11.032.
- Herbinet O, **Rodriguez A**, Husson B, Battin-Leclerc F, Wang Z, Cheng Z, Qi F. Study of the Formation of the First Aromatic Rings in the Pyrolysis of Cyclopentene. *J Phys Chem A*. January 2016. doi:10.1021/acs.jpca.5b09203.
- Bugler J, **Rodriguez A**, Herbinet O, Battin-Leclerc F, Togbé C, Dayma G, Dagaut P, Curran HJ. An experimental and modelling study of n-pentane oxidation in two jet-stirred reactors: The importance of pressure-dependent kinetics and new reaction pathways. *Proc Combust Inst*. doi:10.1016/j.proci.2016.05.048.
- **Rodriguez A**, Herbinet O, Wang Z, Qi F, Fittschen C, Westmoreland P, Battin-Leclerc F. Measuring hydroperoxide chain-branching agents during n-pentane low-temperature oxidation. *Proc Combust Inst*. doi:10.1016/j.proci.2016.05.044.
- **Rodriguez A**, Herbinet O, Battin-Leclerc F. A study of the low-temperature oxidation of a long chain aldehyde: n-hexanal. *Proc Combust Inst*. doi:10.1016/j.proci.2016.05.047.
- Zhang K, Banyon C, Bugler J, Curran HJ, **Rodriguez A**, Herbinet O, Battin-Leclerc F, B'Chir C, Heufer KA. An updated experimental and kinetic modeling study of n-heptane oxidation. *Combust Flame*. 2016;172:116-135. doi:10.1016/j.combustflame.2016.06.028.

D'autres articles devraient également faire l'objet d'une prochaine publication :

- **Rodriguez A**, Herbinet O, Meng X, Fittschen C, Wang Z, Xing L, Zhang L, Battin-Leclerc F. Hydroperoxide measurements during the low-temperature gas-phase oxidation n-heptane and n-decane, soumis au journal *Physical Chemistry Chemical Physics*
- Meng X, **Rodriguez A**, Herbinet O, Wang T, Battin-Leclerc F. Revisiting 1-hexene low-temperature oxidation, en préparation pour le journal *Combustion and Flame*

#### b) Participation à des conférences

Les congrès auxquels j'ai participé, sont classés par ordre chronologique :

- Groupe Français de Cinétique et Photochimie en 2013 (congrès Français réalisé à Orléans) : **présentation orale** sur les résultats obtenus lors de l'oxydation des méthyl-esters lourds
- Journées François Lacas en 2014 (congrès Français réalisé à Nancy) : **présentation orale** sur les résultats obtenus lors de l'oxydation du diméthyl-éther
- Photon Tools for Physical Chemistry en 2014 (congrès international réalisé en Suisse) : **présentation orale** sur les résultats obtenus lors de l'oxydation du diméthyl-éther
- Groupe Français de Cinétique et Photochimie en 2015 (congrès Français réalisé à Nancy) : **présentation orale** sur les résultats obtenus pour le 1-hexanol et l'hexanal
- Journées François Lacas en 2015 (congrès Français réalisé à Lille) : **poster** sur les résultats obtenus lors de l'oxydation du n-pentane
- Symposium International on Combustion en 2016 (congrès international réalisé en Corée du Sud) : **présentation orale** sur les résultats obtenus lors de l'oxydation du n-pentane et **poster** sur les résultats obtenus lors de l'oxydation du 1-hexène.

## BIBLIOGRAPHIE

---



1. *World Energy Outlook 2014*. IEA publications; 2014. <http://iea.org>.
2. Rojey A. *Énergie & Climat: Réussir La Transition Énergétique*. Editions Technip; 2008.
3. *BP Statistical Review of World Energy June 2015*. BP Stat; 2015. <http://bp.com>.
4. ASPO International | The Association for the Study of Peak Oil and Gas. <http://www.peakoil.net/>.
5. *Chiffres Clés Du Climat - Observations et Statistiques*. Service de l'observation et des statistiques; 2013. <http://www.developpement-durable.gouv.fr>.
6. IPCC intergovernmental panel on climate change. <https://www.ipcc.ch/>.
7. *PRG Values and Lifetimes from IPCC TAR 2007*. IPCC Third Assessment Report; 2007. <http://www.ipcc.ch>.
8. *CO2 Emissions From Fuel Combustion Highlights 2014*. IEA publications; 2014. <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/co2-emissions-from-fuel-combustion-highlights-2014.html>.
9. Sawerysyn J-P. Carburants d'aujourd'hui, carburants de demain : impacts sur la pollution atmosphérique. *AIR PUR*. 1999;(57):4-13.
10. Wayne RP. *The Chemistry of the Atmosphere*. 2nd edn. Oxford: Clarendon; 1991.
11. Dockery DW, Pope CA. Acute respiratory effects of particulate air pollution. *Annu Rev Public Health*. 1994;15(1):107-132. doi:10.1146/annurev.pu.15.050194.000543.
12. Dockery DW, Schwartz J, Spengler JD. Air pollution and daily mortality: associations with particulates and acid aerosols. *Environ Res*. 1992;59(2):362-373. doi:10.1016/S0013-9351(05)80042-8.
13. Sanchez NE, Callejas A, Salafranca J, Millera A, Bilbao R, Alzueta MU. Experimental Studies and Modeling of PAH and Soot Formation. In: *Cleaner Combustion : Developing Detailed Chemical Kinetic Models*. Springer Science & Business Media; 2013.
14. Tran LS, Sirjean B, Glaude P-A, Fournet R, Battin-Leclerc F. Progress in detailed kinetic modeling of the combustion of oxygenated components of biofuels. *Energy*. 2012;43(1):4-18. doi:10.1016/j.energy.2011.11.013.
15. Pickett J, Anderson D, Bowles D, et al. Sustainable biofuels: prospects and challenges. *R Soc Lond UK*. 2008.
16. *Renewables Information 2015*. IEA publications; 2015. [https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/RENTEXT2015\\_PARTIIExcerpt.pdf](https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/RENTEXT2015_PARTIIExcerpt.pdf).
17. *Energy Efficiency Indicators Fundamentals on Statistics*. IEA publications; 1974. <http://www.iea.org/publications/freepublications/>.
18. Worldwide Emissions Standards - Passenger Cars and Light Duty Vehicles. DELPHI. <http://delphi.com/docs/>. Published 2016.
19. Euro 6 - EUR-Lex - Europa. EU law and publications. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/>.
20. Toxic Air Pollutants. U.S. Environmental Protection Agency. <http://epa.gov/air/toxicair/>.
21. IFP Energies nouvelles - Innovation, Énergie, Environnement. <http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/>.
22. Bünger J, Krahl J, Baum K, et al. Cytotoxic and mutagenic effects, particle size and concentration analysis of diesel engine emissions using biodiesel and petrol diesel as fuel. *Arch Toxicol*. 2000;74(8):490-498. doi:10.1007/s002040000155.

23. Jacobson MZ. Effects of Ethanol (E85) versus Gasoline Vehicles on Cancer and Mortality in the United States. *Environ Sci Technol.* 2007;41(11):4150-4157. doi:10.1021/es062085v.
24. Guibet J-C. *Carburants et Moteurs*. Vol 1 & 2. Technip; 1997.
25. Flynn PF, Durrett RP, Hunter GL, et al. *Diesel Combustion: An Integrated View Combining Laser Diagnostics, Chemical Kinetics, and Empirical Validation*. Lawrence Livermore National Lab., CA (United States); 1999. e-reports-ext.llnl.gov.
26. Neely GD, Sasaki S, Huang Y, Leet JA, Stewart DW. New diesel emission control strategy to meet US tier 2 emissions regulations. *SAE Tech Pap.* 2005;(2005-01-1091). doi:10.4271/2005-01-1091.
27. Saxena S, Bedoya ID. Fundamental phenomena affecting low temperature combustion and HCCI engines, high load limits and strategies for extending these limits. *Prog Energy Combust Sci.* 2013;39(5):457-488. doi:10.1016/j.peccs.2013.05.002.
28. Musculus MPB, Miles PC, Pickett LM. Conceptual models for partially premixed low-temperature diesel combustion. *Prog Energy Combust Sci.* 2013;39(2-3):246-283. doi:10.1016/j.peccs.2012.09.001.
29. Testud F. *Pathologie toxique en milieu de travail: Centre de pharmaco-toxicovigilance et centre anti-poisons hôpital E. Herriot-Lyon*. Alexandre Lacassagne; 1993.
30. Lange J-P, Price R, Ayoub PM, et al. Valeric Biofuels: A Platform of Cellulosic Transportation Fuels. *Angew Chem Int Ed.* 2010;49(26):4479-4483. doi:10.1002/anie.201000655.
31. Panorama 2012: le point sur les biocarburants. IFP énergies nouvelles. www.ifpenergiesnouvelles.fr.
32. Brown LR, Brown LR. *Plan B 3.0: Mobilizing to Save Civilization*. 1st ed. New York: W. W. Norton; 2008.
33. Searchinger T, Heimlich R, Houghton RA, et al. Use of U.S. Croplands for Biofuels Increases Greenhouse Gases Through Emissions from Land-Use Change. *Science.* 2008;319(5867):1238-1240. doi:10.1126/science.1151861.
34. Fargione J, Hill J, Tilman D, Polasky S, Hawthorne P. Land Clearing and the Biofuel Carbon Debt. *Science.* 2008;319(5867):1235-1238. doi:10.1126/science.1152747.
35. Searchinger T, Howart RW, Bringezu S. Biofuels: environmental consequences and interactions with changing land use. *Proc Sci Comm Probl Environ SCOPE Int Biofuels Proj Rapid Assess Gummersbach Sept 2008.* 2009:37-52.
36. Fischer F, Tropsch H. The preparation of synthetic oil mixtures (synthol) from carbon monoxide and hydrogen. *Brennst-Chem.* 1923;4:276-285.
37. Tsita KG, Pilavachi PA. Evaluation of next generation biomass derived fuels for the transport sector. *Energy Policy.* 2013;62:443-455. doi:10.1016/j.enpol.2013.07.114.
38. Westbrook CK, Pitz WJ, Curran HJ. Chemical Kinetic Modeling Study of the Effects of Oxygenated Hydrocarbons on Soot Emissions from Diesel Engines. *J Phys Chem A.* 2006;110(21):6912-6922. doi:10.1021/jp056362g.
39. Penner SS, Berlad AL. Fundamental combustion research in support of industrial applications. *Energy.* 1995;20(4):311-324. doi:10.1016/0360-5442(95)00006-3.
40. Baker E, Keisler JM. Cellulosic biofuels: Expert views on prospects for advancement. *Energy.* 2011;36(1):595-605. doi:10.1016/j.energy.2010.09.058.
41. Huber GW, Iborra S, Corma A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chem Rev.* 2006;106(9):4044-4098. doi:10.1021/cr068360d.
42. Schmidt LD, Dauenhauer PJ. Chemical engineering: hybrid routes to biofuels. *Nature.* 2007;447(7147):914-915.



43. Von Schaub G, Unruh D, Rohde M. Synfuels from biomass via fisher-Tropsch-synthesis-Basic process principles and perspectives. *Erdoel Erdgas Kohle*. 2004;120:327-331.
44. Xu C, Donald J, Byambajav E, Ohtsuka Y. Recent advances in catalysts for hot-gas removal of tar and NH<sub>3</sub> from biomass gasification. *Fuel*. 2010;89(8):1784-1795. doi:10.1016/j.fuel.2010.02.014.
45. Dias V, Vandooren J. *Chimie de la Combustion*. Vol 6210. Techniques de l'ingénieur; 2004.
46. McNaught AD, McNaught AD. *Compendium of Chemical Terminology*. Vol 1669. Blackwell Science Oxford; 1997.
47. Husson B. Etude en réacteur auto-agité par jets gazeux de l'oxydation d'hydrocarbures naphténiques et aromatiques présents dans les gazoles. 2013. Thèse - Université de Lorraine.
48. Fish A. The cool flames of hydrocarbons. *Angew Chem Int Ed Engl*. 1968;7(1):45-60. doi:10.1002/anie.196800451.
49. Pollard RT. *Hydrocarbons in Comprehensive Chemical Kinetics, Gas-Phase Combustion 17: 249 (CH Bamford and CFH Tippers Eds)*. Elsevier, New-York; 1977.
50. Cox RA, Cole JA. Chemical aspects of the autoignition of hydrocarbon-air mixtures. *Combust Flame*. 1985;60(2):109-123. doi:10.1016/0010-2180(85)90001-X.
51. Walker RW, Morley C. *Basic Chemistry of Combustion in Low Temperature Combustion and Ignition, Ed. Pilling, MJ*. Elsevier, Amsterdam; 1997.
52. Battin-Leclerc F, Herbinet O, Glaude P-A, et al. Experimental Confirmation of the Low-Temperature Oxidation Scheme of Alkanes. *Angew Chem Int Ed*. 2010;49(18):3169-3172. doi:10.1002/anie.200906850.
53. Wang Z, Sarathy SM. Third O<sub>2</sub> addition reactions promote the low-temperature auto-ignition of n-alkanes. *Combust Flame*. 2016;165:364-372. doi:10.1016/j.combustflame.2015.12.020.
54. Axelsson EI, Brezinsky K, Dryer FL, Pitz WJ, Westbrook CK. Chemical kinetic modeling of the oxidation of large alkane fuels: n-octane and iso-octane. In: *Symposium (International) on Combustion*. Vol 21. Elsevier; 1988:783-793. doi:10.1016/S0082-0784(88)80310-2.
55. Pitz WJ, Westbrook CK, Proscia WM, Dryer FL. A comprehensive chemical kinetic reaction mechanism for the oxidation of n-butane. *Symp Int Combust*. 1985;20(1):831-843. doi:10.1016/S0082-0784(85)80573-7.
56. Niki H, Maker PD, Savage CM, Breitenbach LP. An FTIR study of the mechanism for the gas phase reaction between HO<sub>2</sub> radicals. *Chem Phys Lett*. 1980;73(1):43-46. doi:10.1016/0009-2614(80)85198-0.
57. Gardiner WC. *Combustion Chemistry*. Springer New York etc.; 1984.
58. Battin-Leclerc F, Simmie JM, Blurock E. *Cleaner Combustion: Developing Detailed Chemical Kinetic Models*. Springer Science & Business Media; 2013.
59. Aul CJ, Crofton MW, Mertens JD, Petersen EL. A diagnostic for measuring H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration in a shock tube using tunable laser absorption near 7.8 μm. *Proc Combust Inst*. 2011;33(1):709-716. doi:10.1016/j.proci.2010.05.063.
60. Hong Z, Lam K-Y, Sur R, Wang S, Davidson DF, Hanson RK. On the rate constants of OH + HO<sub>2</sub> and HO<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub>: A comprehensive study of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> thermal decomposition using multi-species laser absorption. *Proc Combust Inst*. 2013;34(1):565-571. doi:10.1016/j.proci.2012.06.108.
61. Bahrini C, Herbinet O, Glaude P-A, Schoemaeker C, Fittschen C, Battin-Leclerc F. Quantification of Hydrogen Peroxide during the Low-Temperature Oxidation of Alkanes. *J Am Chem Soc*. 2012;134(29):11944-11947. doi:10.1021/ja305200h.

62. Djehiche M, Le Tan NL, Jain CD, et al. Quantitative Measurements of HO<sub>2</sub> and Other Products of n-Butane Oxidation (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>O, and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) at Elevated Temperatures by Direct Coupling of a Jet-Stirred Reactor with Sampling Nozzle and Cavity Ring-Down Spectroscopy (cw-CRDS). *J Am Chem Soc.* November 2014;141107220744009. doi:10.1021/ja510719k.
63. Parker AE, Jain C, Schoemaeker C, Szriftgiser P, Votava O, Fittschen C. Simultaneous, time-resolved measurements of OH and HO<sub>2</sub> radicals by coupling of high repetition rate LIF and cw-CRDS techniques to a laser photolysis reactor and its application to the photolysis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Appl Phys B.* 2011;103(3):725-733. doi:10.1007/s00340-010-4225-1.
64. Li B, Jonsson M, Algotsson M, et al. Quantitative detection of hydrogen peroxide in an HCCI engine using photofragmentation laser-induced fluorescence. *Proc Combust Inst.* 2013;34(2):3573-3581. doi:10.1016/j.proci.2012.05.080.
65. Guo H, Sun W, Haas FM, Farouk T, Dryer FL, Ju Y. Measurements of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in low temperature dimethyl ether oxidation. *Proc Combust Inst.* 2012;34(1):573-581. doi:10.1016/j.proci.2012.05.056.
66. Moshhammer K, Jasper AW, Popolan-Vaida DM, et al. Detection and Identification of the Keto-Hydroperoxide (HOOCH<sub>2</sub>OCHO) and Other Intermediates during Low-Temperature Oxidation of Dimethyl Ether. *J Phys Chem A.* 2015;119(28):7361-7374. doi:10.1021/acs.jpca.5b00101.
67. Dodson LG, Shen L, Savee JD, et al. VUV Photoionization Cross Sections of HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>CO. *J Phys Chem A.* 2015;119(8):1279-1291. doi:10.1021/jp508942a.
68. Oscar L. The use of 2: 4-dinitrophenylhydrazine as a reagent for aldehydes and ketones. *Analyst.* 1926;51(599):77-78.
69. Cartlidge J, Tipper CFH. The Peroxides Formed During Hydrocarbon Slow Combustion and Their Role in the Mechanism. *Proc R Soc Lond Math Phys Eng Sci.* 1961;261(1306):388-401. doi:10.1098/rspa.1961.0085.
70. Sahetchian KA, Rigny R, Circan S. Identification of the hydroperoxide formed by isomerization reactions during the oxidation of n-heptane in a reactor and CFR engine. *Combust Flame.* 1991;85(3-4):511-514. doi:10.1016/0010-2180(91)90153-3.
71. Herbinet O, Husson B, Serinyel Z, et al. Experimental and modeling investigation of the low-temperature oxidation of n-heptane. *Combust Flame.* 2012;159(12):3455-3471. doi:10.1016/j.combustflame.2012.07.008.
72. Herbinet O, Battin-Leclerc F, Bax S, et al. Detailed product analysis during the low temperature oxidation of n-butane. *Phys Chem Chem Phys.* 2011;13(1):296. doi:10.1039/c0cp00539h.
73. Herbinet O, Battin-Leclerc F. Progress in understanding low-temperature organic compound oxidation using a jet-stirred reactor. *Int J Chem Kinet.* 2014;46(10):619-639. doi:10.1002/kin.20871.
74. Eskola AJ, Welz O, Zádor J, et al. Probing the low-temperature chain-branching mechanism of n-butane autoignition chemistry via time-resolved measurements of ketohydroperoxide formation in photolytically initiated n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> oxidation. *Proc Combust Inst.* 2015;35(1):291-298. doi:10.1016/j.proci.2014.05.011.
75. Wang Z, Zhang L, Moshhammer K, et al. Additional chain-branching pathways in the low-temperature oxidation of branched alkanes. *Combust Flame.* 2016;164:386-396. doi:10.1016/j.combustflame.2015.11.035.
76. Bugler J, Somers KP, Silke EJ, Curran HJ. Revisiting the Kinetics and Thermodynamics of the Low-Temperature Oxidation Pathways of Alkanes: A Case Study of the Three Pentane Isomers. *J Phys Chem A.* 2015;119(28):7510-7527. doi:10.1021/acs.jpca.5b00837.

77. Westbrook CK, Pitz WJ, Mehl M, et al. Experimental and Kinetic Modeling Study of 2-Methyl-2-Butene: Allylic Hydrocarbon Kinetics. *J Phys Chem A*. 2015;119(28):7462-7480. doi:10.1021/acs.jpca.5b00687.
78. Blin-Simiand N, Jorand F, Sahetchian K, et al. Hydroperoxides with zero, one, two or more carbonyl groups formed during the oxidation of n-dodecane. *Combust Flame*. 2001;126(1-2):1524-1532. doi:10.1016/S0010-2180(01)00264-4.
79. King RO, Sandler S, Strom R. Oxidation of Pentane in Mixtures with Air and the Negative Temperature Coefficient of Reaction. *Nature*. 1957;180(4581):335-336. doi:10.1038/180335a0.
80. Chung Y-H, Sandler S. Kinetics of the vapour phase oxidation of n-pentane in both static and flow systems. *Combust Flame*. 1963;7:339-345. doi:10.1016/0010-2180(63)90209-8.
81. Lucquin M, Laffitte P. Cool flames of pentane-oxygen mixtures. *Symp Int Combust*. 1957;6(1):130-134. doi:10.1016/S0082-0784(57)80020-4.
82. Hughes R, Simmons RF. Cool flame phenomena in the oxidation of n-pentane. *Combust Flame*. 1970;14(1):103-111. doi:10.1016/S0010-2180(70)80015-3.
83. Bastow AW, Cullis CF. The Effect of Hydrogen Bromide on the Products of the Cool-Flame Combustion of n-Pentane. *Proc R Soc Lond Math Phys Eng Sci*. 1974;341(1625):195-212. doi:10.1098/rspa.1974.0182.
84. Cullis CF, Saeed M, Trimm DL. Quantitative Aspects of Alkylperoxy Radical Isomerization During Hydrocarbon Combustion. *Proc R Soc Lond Math Phys Eng Sci*. 1967;300(1463):455-467. doi:10.1098/rspa.1967.0182.
85. Cullis CF, Hirschler MM. The Formation and Destruction of Pentenes During the Combustion of Pentane. *Proc R Soc Lond Math Phys Eng Sci*. 1978;364(1716):75-88. doi:10.1098/rspa.1978.0188.
86. Knox JH, Kinnear CG. The mechanism of combustion of pentane in the gas phase between 250° and 400°C. *Symp Int Combust*. 1971;13(1):217-227. doi:10.1016/S0082-0784(71)80025-5.
87. Chung YH, Sandler S. Oxidation product distributions and the negative temperature coefficient of the reaction of n-pentane-air mixtures in an annular flow reactor. *Combust Flame*. 1962;6:295-302. doi:10.1016/0010-2180(62)90107-4.
88. Hori M, Koshiishi Y, Matsunaga N, Glaude PA, Marinov N. Temperature dependence of NO to NO<sub>2</sub> conversion by n-butane and n-pentane oxidation. *Proc Combust Inst*. 2002;29:2219-2226. doi:10.1016/S1540-7489(02)80270-X.
89. Griffiths JF, Halford-Maw PA, Rose DJ. Fundamental features of hydrocarbon autoignition in a rapid compression machine. *Combust Flame*. 1993;95(3):291-306. doi:10.1016/0010-2180(93)90133-N.
90. Minetti R, Roubaud A, Therssen E, Ribaucour M, Sochet LR. The chemistry of pre-ignition of n-pentane and 1-pentene. *Combust Flame*. 1999;118(1):213-220. doi:10.1016/S0010-2180(98)00151-5.
91. Ribaucour M, Minetti R, Sochet LR, Curran HJ, Pitz WJ, Westbrook CK. Ignition of isomers of pentane: an experimental and kinetic modeling study. *Proc Combust Inst*. 2000;28(2):1671-1678. doi:10.1016/S0082-0784(00)80566-4.
92. Curran HJ, Gaffuri P, Pitz WJ, Westbrook CK. Autoignition chemistry in a motored engine: an experimental and kinetic modeling study. *Symp Int Combust*. 1996;26(2):2669-2677. doi:10.1016/S0082-0784(96)80102-0.
93. Ji C, Dames E, Wang YL, Wang H, Egolfopoulos FN. Propagation and extinction of premixed C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> n-alkane flames. *Combust Flame*. 2010;157(2):277-287. doi:10.1016/j.combustflame.2009.06.011.

94. Bailey HC, Norrish RGW. The Oxidation of Hexane in the Cool-Flame Region. *Proc R Soc Lond Math Phys Eng Sci.* 1952;212(1110):311-330. doi:10.1098/rspa.1952.0084.
95. Wang Z, Herbinet O, Cheng Z, et al. Experimental Investigation of the Low Temperature Oxidation of the Five Isomers of Hexane. *J Phys Chem A.* 2014;118(30):5573-5594. doi:10.1021/jp503772h.
96. Kane GP, Chamberlain EAC, Townend DTA. 94. The spontaneous ignition under pressure of the simpler aliphatic hydrocarbons, alcohols, and aldehydes. *J Chem Soc Resumed.* 1937:436-443. doi:10.1039/JR9370000436.
97. Boettcher PA, Mével R, Thomas V, Shepherd JE. The effect of heating rates on low temperature hexane air combustion. *Fuel.* 2012;96:392-403. doi:10.1016/j.fuel.2011.12.044.
98. Curran HJ, Gaffuri P, Pitz WJ, Westbrook CK, Leppard WR. *Autoignition Chemistry of the Hexane Isomers: An Experimental and Kinetic Modeling Study.* Lawrence Livermore National Lab., CA (United States); 1995.
99. Shibata G, Oyama K, Urushihara T, Nakano T. Correlation of low temperature heat release with fuel composition and HCCI engine combustion. *SAE Tech Pap.* 2005;(2005-01-0138):16. doi:10.4271/2005-01-0138.
100. Semenov NN. Thermal Theory of Combustion and Explosion. 3; Theory of Normal Flame Propagation. *Prog Phys Sci.* 1942;24(4):433-486.
101. Skirrow G. Gas-Phase Oxidation of Hexene-1. *Proc R Soc Lond Math Phys Eng Sci.* 1958;244(1238):345-354. doi:10.1098/rspa.1958.0046.
102. Jones JH, Fenske MR, Belfit RW. Comparison of 1-Hexene and n-Hexane in Vapor-Phase Oxidation. *Prod RD.* 1971;10(4):410-417. doi:10.1021/i360040a014.
103. Vanhove G, Ribaucour M, Minetti R. On the influence of the position of the double bond on the low-temperature chemistry of hexenes. *Proc Combust Inst.* 2005;30(1):1065-1072. doi:10.1016/j.proci.2004.08.042.
104. Burgess AR, Laughlin RGW. The cool-flame oxidation of n-heptane. PartI. The kinetic features of the reaction. *Combust Flame.* 1972;(19):315-329. doi:10.1016/0010-2180(72)90001-6.
105. Cavaliere A, Ciajolo A, D'Anna A, Mercogliano R, Ragucci R. Autoignition of n-heptane and n-tetradecane in engine-like conditions. *Combust Flame.* 1993;93:279-286. doi:10.1016/0010-2180(93)90109-G.
106. Callahan CV, Held TJ, Dryer FL, et al. Experimental data and kinetic modeling of primary reference fuel mixtures. *Symp Int Combust.* 1996;26(1):739-746. doi:10.1016/S0082-0784(96)80282-7.
107. Lenhert DB, Miller DL, Cernansky NP, Owens KG. The oxidation of a gasoline surrogate in the negative temperature coefficient region. *Combust Flame.* 2009;156(3):549-564. doi:10.1016/j.combustflame.2008.11.022.
108. Lignola PG, Di Maio FP, Marzocchella A, Mercogliano R, Reverchon E. JSFR combustion processes of n-heptane and isooctane. *Symp Int Combust.* 1989;22(1):1625-1633. doi:10.1016/S0082-0784(89)80174-2.
109. Dagaut P, Reuillon M, Cathonnet M. High Pressure Oxidation of Liquid Fuels From Low to High Temperature. 1. n-Heptane and iso-Octane. *Combust Sci Technol.* 1993;95(1-6):233-260. doi:10.1080/00102209408935336.
110. Dagaut P, Reuillon M, Cathonnet M. Experimental study of the oxidation of n-heptane in a jet stirred reactor from low to high temperature and pressures up to 40 atm. *Combust Flame.* 1995;101(1):132-140. doi:10.1016/0010-2180(94)00184-T.
111. Ciajolo A, D'Anna A. Controlling steps in the low-temperature oxidation of n-heptane and iso-octane. *Combust Flame.* 1998;112(4):617-622. doi:10.1016/S0010-2180(97)00167-3.

112. Minetti R, Carlier M, Ribaucour M, Therssen E, Sochet LR. A Rapid Compression Machine Investigation of Oxidation and Auto-Ignition of n-heptane: Measurements and Modeling. *Combust Flame*. 1995;(309):102-298. doi:10.1016/0010-2180(94)00236-L.
113. Minetti R, Ribaucour M, Carlier M, Sochet LR. Autoignition Delays of a Series of Linear and Branched Chain Alkanes in the Intermediate Range of Temperature. *Combust Sci Technol*. 1996;113(1):179-192. doi:10.1080/00102209608935493.
114. Silke EJ, Curran HJ, Simmie JM. The influence of fuel structure on combustion as demonstrated by the isomers of heptane: a rapid compression machine study. *Proc Combust Inst*. 2005;30(2):2639-2647. doi:10.1016/j.proci.2004.08.180.
115. Ciezki HK, Adomeit G. Shock-tube investigation of self-ignition of n-heptane-air mixtures under engine relevant conditions. *Combust Flame*. 1993;93(4):421-433. doi:10.1016/0010-2180(93)90142-P.
116. Tanaka S, Ayala F, Keck JC, Heywood JB. Two-stage ignition in HCCI combustion and HCCI control by fuels and additives. *Combust Flame*. 2003;132(1-2):219-239. doi:10.1016/S0010-2180(02)00457-1.
117. Filipe DJ, Li HL, Miller DL, Cernansky NP. The Reactivity Behavior of n-Heptane and Isooctane Blends in a Motored Knock Research Engine. *SAE Tech Pap*. 1992;(920807). doi:10.4271/920807.
118. Leppard WR. The Autoignition Chemistries of Primary Reference Fuels, Olefin/Paraffin Binary Mixtures, and Non-Linear Octane Blending. *SAE Tech Pap*. 1992;(922325). doi:10.4271/922325.
119. Li H, Prabhu SK, Miller DL, Cernansky NP. Autoignition Chemistry Studies on Primary Reference Fuels in a Motored Engine. *SAE Tech Pap*. 1994;(942062). doi:10.4271/942062.
120. Szybist JP, Boehman AL, Haworth DC, Koga H. Premixed ignition behavior of alternative diesel fuel-relevant compounds in a motored engine experiment. *Combust Flame*. 2007;149(1-2):112-128. doi:10.1016/j.combustflame.2006.12.011.
121. Lü X-C, Chen W, Huang Z. A fundamental study on the control of the HCCI combustion and emissions by fuel design concept combined with controllable EGR. Part 1. The basic characteristics of HCCI combustion. *Fuel*. 2005;84(9):1074-1083. doi:10.1016/j.fuel.2004.12.014.
122. Kim D, Lee C. Improved emission characteristics of HCCI engine by various premixed fuels and cooled EGR. *Fuel*. 2006;85(5-6):695-704. doi:10.1016/j.fuel.2005.08.041.
123. Foucher F, Higelin P, Mounaïm-Rousselle C, Dagaut P. Influence of ozone on the combustion of n-heptane in a HCCI engine. *Proc Combust Inst*. 2013;34(2):3005-3012. doi:10.1016/j.proci.2012.05.042.
124. Dagaut P, El Bakali A, Ristori A. The combustion of kerosene: Experimental results and kinetic modelling using 1- to 3-component surrogate model fuels. *Fuel*. 2006;85(7-8):944-956. doi:10.1016/j.fuel.2005.10.008.
125. Humer S, Frassoldati A, Granata S, et al. Experimental and kinetic modeling study of combustion of JP-8, its surrogates and reference components in laminar nonpremixed flows. *Proc Combust Inst*. 2007;31(1):393-400. doi:10.1016/j.proci.2006.08.008.
126. Cullis CF, Hirschler MM, Rogers RL. The Cool-Flame Combustion of Decane. *Proc R Soc Lond Math Phys Eng Sci*. 1982;382(1783):429-440. doi:10.1098/rspa.1982.0110.
127. Jahangirian S, Dooley S, Haas FM, Dryer FL. A detailed experimental and kinetic modeling study of n-decane oxidation at elevated pressures. *Combust Flame*. 2012;159(1):30-43. doi:10.1016/j.combustflame.2011.07.002.

128. Dagaut P, Reuillon M, Cathonnet M, Voisin D. High pressure oxidation of normal decane and kerosene in dilute conditions from low to high temperature. *J Chim Phys.* 1995;92(1):47-76.
129. Dagaut P, Reuillon M, Cathonnet M. High Pressure Oxidation of Liquid Fuels from Low to High Temperature. 3.n-Decane. *Combust Sci Technol.* 1994;103(1-6):349-359. doi:10.1080/00102209408907703.
130. Biet J, Hakka MH, Warth V, Glaude P-A, Battin-Leclerc F. Experimental and Modeling Study of the Low-Temperature Oxidation of Large Alkanes. *Energy Fuels.* 2008;22(4):2258-2269. doi:10.1021/ef8000746.
131. Herbinet O, Husson B, Ferrari M, Glaude P-A, Battin-Leclerc F. Low temperature oxidation of benzene and toluene in mixture with n-decane. *Proc Combust Inst.* 2013;34(1):297-305. doi:10.1016/j.proci.2012.06.005.
132. Pfahl U, Fieweger K, Adomeit G. Self-ignition of diesel-relevant hydrocarbon-air mixtures under engine conditions. *Symp Int Combust.* 1996:781-789. doi:10.1016/S0082-0784(96)80287-6.
133. Kumar K, Mittal G, Sung C-J. Autoignition of n-decane under elevated pressure and low-to-intermediate temperature conditions. *Combust Flame.* 2009;156(6):1278-1288. doi:10.1016/j.combustflame.2009.01.009.
134. Alzueta MU, Muro J, Bilbao R, Glarborg P. Oxidation of Dimethyl Ether and its Interaction with Nitrogen Oxides. *Isr J Chem.* 1999;39(1):73-86. doi:10.1002/ijch.199900008.
135. Curran HJ, Fischer SL, Dryer FL. The reaction kinetics of dimethyl ether. II: Low-temperature oxidation in flow reactors. *Int J Chem Kinet.* 2000;32(12):741-759. doi:10.1002/1097-4601(2000)32:12<741::AID-KIN2>3.0.CO;2-9.
136. Curran HJ, Pitz WJ, Dagaut P. A wide range modeling study of dimethyl ether oxidation. *Int J Chem Kinet.* 1998;30(3):229-241. doi:10.1002/(SICI)1097-4601(1998)30:3<229::AID-KIN9>3.0.CO;2-U.
137. Brumfield B, Sun W, Ju Y, Wysocki G. Direct In Situ Quantification of HO<sub>2</sub> from a Flow Reactor. *J Phys Chem Lett.* 2013;4(6):872-876. doi:10.1021/jz400143c.
138. Herrmann F, Oßwald P, Kohse-Höinghaus K. Mass spectrometric investigation of the low-temperature dimethyl ether oxidation in an atmospheric pressure laminar flow reactor. *Proc Combust Inst.* 2013;34(1):771-778. doi:10.1016/j.proci.2012.06.136.
139. Herrmann F, Jochim B, Oßwald P, Cai L, Pitsch H, Kohse-Höinghaus K. Experimental and numerical low-temperature oxidation study of ethanol and dimethyl ether. *Combust Flame.* 2014;161(2):384-397. doi:10.1016/j.combustflame.2013.09.014.
140. Kurimoto N, Brumfield B. Quantitative measurements of HO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and intermediate species in low and intermediate temperature oxidation of dimethyl ether. *Proc Combust Inst.* 2014;35. doi:10.1016/j.proci.2014.05.120.
141. Wang Z, Zhang X, Xing L, et al. Experimental and kinetic modeling study of the low- and intermediate-temperature oxidation of dimethyl ether. *Combust Flame.* October 2014. doi:10.1016/j.combustflame.2014.10.003.
142. Philippe Dagaut, Daly C. The oxydation and ignition of dimethylether from low to high temperature (500-1600K): experiments and kinetic modeling. *Symp Int Combust.* 1998;27(1):361-369. doi:10.1016/S0082-0784(98)80424-4.
143. Mittal G, Chaos M, Sung C-J, Dryer FL. Dimethyl ether autoignition in a rapid compression machine: Experiments and chemical kinetic modeling. *Fuel Process Technol.* 2008;89(12):1244-1254. doi:10.1016/j.fuproc.2008.05.021.

144. Burke U, Somers KP, O'Toole P, et al. An ignition delay and kinetic modeling study of methane, dimethyl ether, and their mixtures at high pressures. *Combust Flame*. 2014;162(2):315-330. doi:10.1016/j.combustflame.2014.08.014.
145. Sarathy SM, Oßwald P, Hansen N, Kohse-Höinghaus K. Alcohol combustion chemistry. *Prog Energy Combust Sci*. June 2014. doi:10.1016/j.pecs.2014.04.003.
146. Peralta-Yahya PP, Keasling JD. Advanced biofuel production in microbes. *Biotechnol J*. 2010;5(2):147-162. doi:10.1002/biot.200900220.
147. Aloko D, Adebayo GA, Oke OE. Evaluation of Diesel-Hexanol Blend as Diesel Fuel. *Leonardo Electron J Pract Technol*. 2007;10(6):151–156.
148. Togbé C, Dagaut P, Mzé-Ahmed A, Diévar P, Halter F, Foucher F. Experimental and Detailed Kinetic Modeling Study of 1-Hexanol Oxidation in a Pressurized Jet-Stirred Reactor and a Combustion Bomb. *Energy Fuels*. 2010;24(11):5859-5875. doi:10.1021/ef101255w.
149. Mzé-Ahmed A, Hadj-Ali K, Diévar P, Dagaut P. Kinetics of Oxidation of a Reformulated Jet Fuel (1-Hexanol/Jet A-1) in a Jet-Stirred Reactor: Experimental and Modeling Study. *Combust Sci Technol*. 2012;184(7-8):1039-1050. doi:10.1080/00102202.2012.663994.
150. Heufer KA, Bugler J, Curran HJ. A comparison of longer alkane and alcohol ignition including new experimental results for n-pentanol and n-hexanol. *Proc Combust Inst*. 2013;34(1):511-518. doi:10.1016/j.proci.2012.05.103.
151. Sathiyagnanam AP, Saravanan CG, Gopalakrishnan M. Hexanol-Ethanol Diesel Blends on DI-Diesel Engine to Study the Combustion and Emission. *Proc World Congr Eng 2010*. 2010;vol II.
152. Sundar R, Saravanan G. Influence of hexanol-diesel blends on constant speed diesel engine. *Therm Sci*. 2011;15(4):1215-1222. doi:10.2298/TSCI101001089S.
153. Veloo PS, Dagaut P, Togbé C, et al. Experimental and modeling study of the oxidation of n- and iso-butanol. *Combust Flame*. 2013;160(9):1609-1626. doi:10.1016/j.combustflame.2013.03.018.
154. Coniglio L, Bennadji H, Glaude PA, Herbinet O, Billaud F. Combustion chemical kinetics of biodiesel and related compounds (methyl and ethyl esters): Experiments and modeling – Advances and future refinements. *Prog Energy Combust Sci*. 2013;39(4):340-382. doi:10.1016/j.pecs.2013.03.002.
155. Hakka MH, Glaude P-A, Herbinet O, Battin-Leclerc F. Experimental study of the oxidation of large surrogates for diesel and biodiesel fuels. *Combust Flame*. 2009;156(11):2129-2144. doi:10.1016/j.combustflame.2009.06.003.
156. Bax S, Hakka MH, Glaude P-A, Herbinet O, Battin-Leclerc F. Experimental study of the oxidation of methyl oleate in a jet-stirred reactor. *Combust Flame*. 2010;157(6):1220-1229. doi:10.1016/j.combustflame.2009.12.008.
157. Débitmètres massiques et régulateurs de débit (gaz et liquide) et de pression par Bronkhorst France - Bronkhorst®. Bronkhorst FRANCE. <http://www.bronkhorst.fr/fr>.
158. Matras D, Villermaux J. Un réacteur continu parfaitement agité par jets gazeux pour l'étude cinétique de réactions chimiques rapides. *Chem Eng Sci*. 1973;28:129-137. doi:10.1016/0009-2509(73)85093-6.
159. Costa ID, Fournet R, Billaud F, Battin-Leclerc F. Experimental and modeling study of the oxidation of benzene. *Int J Chem Kinet*. 2003;35(10):503-524. doi:10.1002/kin.10148.
160. Dayma G, Glaude PA, Fournet R, Battin-Leclerc F. Experimental and modeling study of the oxidation of cyclohexene. *Int J Chem Kinet*. 2003;35(7):273-285. doi:10.1002/kin.10127.

161. Herbinet O, Marquaire PM, Battin-Leclerc F, Fournet R. Thermal decomposition of n-dodecane: Experiments and kinetic modeling. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2007;78(2):419-429. doi:10.1016/j.jaap.2006.10.010.
162. Husson B, Herbinet O, Glaude PA, Ahmed SS, Battin-Leclerc F. Detailed product analysis during low-and intermediate-temperature oxidation of ethylcyclohexane. *J Phys Chem A*. 2012;116(21):5100-5111. doi:10.1021/jp301043r.
163. David R, Matras D. Règles de construction et d'extrapolation des réacteurs auto-agités par jets gazeux. *Can J Chem Eng*. 1975;53(3):297-300. doi:10.1002/cjce.5450530309.
164. Houzelot J-L, Villiermaux J. Mass transfer in annular cylindrical reactors in laminar flow. *Chem Eng Sci*. 1977;32(12):1465-1470. doi:10.1016/0009-2509(77)80243-1.
165. Houzelot JL, Villiermaux J. A novel device for quenching: the cylindrical annular exchanger in laminar flow. *Chem Eng Sci*. 1984;39(9):1409-1413. doi:10.1016/0009-2509(84)80074-3.
166. Hakka MH. Etude de l'oxydation en phase gazeuse de composants des gazoles et des biocarburants Diesel. 2010. Thèse - Université de Lorraine.
167. Chambon M, Marquaire P-M, Côme GM. The formation of hydrocarbons in the high temperature reaction of chlorine-methane mixtures. *CI Mol Chem*. 1987;2(1):47-59.
168. Bahrini C, Herbinet O, Glaude P-A, Schoemaeker C, Fittschen C, Battin-Leclerc F. Detection of some stable species during the oxidation of methane by coupling a jet-stirred reactor (JSR) to cw-CRDS. *Chem Phys Lett*. 2012;534:1-7. doi:10.1016/j.cplett.2012.03.012.
169. Rodriguez A, Herbinet O, Wang Z, et al. Measuring hydroperoxide chain-branching agents during n-pentane low-temperature oxidation. *Proc Combust Inst*. doi:10.1016/j.proci.2016.05.044.
170. Tranchant J. *Chromatographie En Phase Gazeuse*. Ed. Techniques Ingénieur; 1996.
171. Bouchonnet S, Libong D. Le couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse [Gas chromatography-mass spectrometry coupling]. *Actual Chim*. 2004;(275):7-14.
172. Scanlon JT, Willis DE. Calculation of flame ionization detector relative response factors using the effective carbon number concept. *J Chromatogr Sci*. 1985;23(8):333-340.
173. WebBook de Chimie NIST. NIST National Institute of Standards and Technology. <http://webbook.nist.gov/>.
174. Stuart BH. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons; 2004.
175. Colthup NB, Daly LH, Wiberley SE. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Elsevier; 1990.
176. Chalmers John M., Griffiths Peter R. *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. Wiley
177. Berden G, Engeln R. *Cavity Ring-down Spectroscopy: Techniques and Applications*. Chichester, U.K.: Wiley; 2009.
178. O'Keefe A, Deacon DAG. Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources. *Rev Sci Instrum*. 1988;59(12):2544. doi:10.1063/1.1139895.
179. Mercier X., Therssen E., Pauwels J.F., Desgroux P. Quantitative Features and Sensitivity of Cavity Ring-Down Measurements of Species Concentrations in Flames. *Combust Flame*. 2001;125:656-667. doi:10.1016/S0010-2180(00)00230-3.
180. Anderson DZ, Frisch JC, Masser CS. Mirror reflectometer based on optical cavity decay time. *Appl Opt*. 1984;23(8):1238-1245. doi:10.1364/AO.23.001238.
181. Herbelin JM, McKay JA, Kwok MA, et al. Sensitive measurement of photon lifetime and true reflectances in an optical cavity by a phase-shift method. *Appl Opt*. 1980;19(1):144-147. doi:10.1364/AO.19.000144.



182. Web Of Science. Web Of Science. [webofscience.com/](http://webofscience.com/).
183. Morville J. Injection des cavités optiques de haute finesse par laser à diode - application à la cw-CRDS et à la détection de traces atmosphériques. 2001. Thèse - Université de Grenoble.
184. Chaithanya DJ. Laser photolysis coupled to detection by LIF and cw-CRDS: Application to spectroscopic and kinetic studies of OH, HO<sub>2</sub> and HONO. 2011. Thèse - Université Lille1.
185. Djehiche M. Développement d'un couplage cw-CRDS-chambre de simulation pour la mesure in situ du radical HO<sub>2</sub> et d'espèces d'intérêt atmosphérique. 2011. Thèse - Université Lille1.
186. Ibrahim N. Spectroscopie infrarouge à haute résolution par lasers accordables: applications à l'étude de composés d'intérêt atmosphérique. 2006. Thèse - Université Paris11.
187. Thiebaud J, Crunaire S, Fittschen C. Measurements of Line Strengths in the 2v<sub>1</sub> band of the HO<sub>2</sub> Radical Using Laser Photolysis/Continuous Wave Cavity Ring-Down Spectroscopy (cw-CRDS). *J Phys Chem A*. 2007;111(30):6959-6966. doi:10.1021/jp0703307.
188. Thiébaud J, Fittschen C. Near infrared cw-CRDS coupled to laser photolysis: Spectroscopy and kinetics of the HO<sub>2</sub> radical. *Appl Phys B*. 2006;85(2-3):383-389. doi:10.1007/s00340-006-2304-0.
189. Thiébaud J. Développement d'un spectromètre à cavité optique de haute finesse couplé à la photolyse laser - Mesures spectroscopiques et cinétiques du radical HO<sub>2</sub>. 2007. Thèse - Université Lille1.
190. Crunaire S. Développement d'un Spectromètre cw-CRDS et son Application à l'Etude de Mécanismes de Réaction en Chambre de Simulation Atmosphérique. 2005. Thèse - USTL.
191. Yariv A, Yeh P. Guided waves in dielectric slabs and fibers. *Opt Electron Mod Commun*. 1997:110-155.
192. Siegman AE. New developments in laser resonators. In: Vol 1224. Los Angeles, CA; 1990:2-14. doi:10.1117/12.18425.
193. Svelto O, Hanna DC. *Principles of Lasers, 4-Th Ed*. New York, NY, Plenum; 1998.
194. Siegman AE. *Lasers. Mill Valley*. University Science Books; 1986.
195. Romanini D, Kachanov AA, Sadeghi N, Stoeckel F. CW cavity ring down spectroscopy. *Chem Phys Lett*. 1997;264(3):316-322. doi:10.1016/S0009-2614(96)01351-6.
196. Dahnke H, von Basum G, Kleineremanns K, Hering P, Mürtz M. Rapid formaldehyde monitoring in ambient air by means of mid-infrared cavity leak-out spectroscopy. *Appl Phys B Lasers Opt*. 2002;75(2-3):311-316. doi:10.1007/s00340-002-0986-5.
197. Mazurenka MI, Fawcett BL, Elks JM, Shallcross DE, Orr-Ewing AJ. 410-nm diode laser cavity ring-down spectroscopy for trace detection of NO<sub>2</sub>. *Chem Phys Lett*. 2003;367(1):1-9. doi:10.1016/S0009-2614(02)01652-4.
198. Awtry AR, Miller JH. Development of a cw-laser-based cavity-ringdown sensor aboard a spacecraft for trace air constituents. *Appl Phys B Lasers Opt*. 2002;75(2-3):255-260. doi:10.1007/s00340-002-0969-6.
199. Romanini D, Kachanov AA, Stoeckel F. Cavity ringdown spectroscopy: broad band absolute absorption measurements. *Chem Phys Lett*. 1997;270(5):546-550. doi:10.1016/S0009-2614(97)00407-7.
200. Romanini D, Kachanov AA, Stoeckel F. Diode laser cavity ring down spectroscopy. *Chem Phys Lett*. 1997;270(5):538-545. doi:10.1016/S0009-2614(97)00406-5.
201. Macko P, Romanini D, Mikhailenko SN, et al. High sensitivity CW-cavity ring down spectroscopy of water in the region of the 1.5 $\mu$ m atmospheric window. *J Mol Spectrosc*. 2004;227(1):90-108. doi:10.1016/j.jms.2004.05.020.

202. Morajkar P, Schoemaeker C, Fittschen C. Absolute absorption cross sections for two selected lines of formaldehyde around 6625cm<sup>-1</sup>. *J Mol Spectrosc.* 2012;281:18-23. doi:10.1016/j.jms.2012.10.004.
203. Rodriguez A, Frottier O, Herbinet O, et al. Experimental and Modeling Investigation of the Low-Temperature Oxidation of Dimethylether. *J Phys Chem A.* 2015;119(28):7905-7923. doi:10.1021/acs.jpca.5b01939.
204. Jia L, Le-Brech Y, Shrestha B, et al. Fast Pyrolysis in a Microfluidized Bed Reactor: Effect of Biomass Properties and Operating Conditions on Volatiles Composition as Analyzed by Online Single Photoionization Mass Spectrometry. *Energy Fuels.* 2015;29(11):7364-7374. doi:10.1021/acs.energyfuels.5b01803.
205. Hanley L, Zimmermann R. Light and Molecular Ions: The Emergence of Vacuum UV Single-Photon Ionization in MS. *Anal Chem.* 2009;81(11):4174-4182. doi:10.1021/ac8013675.
206. Bouchoux G, Sablier M. Spectrometrie De Masse - Principe et appareillage. *Techniques de l'ingénieur Réf* (2005): P2646.
207. Samson JAR, Stolte WC. Precision measurements of the total photoionization cross-sections of He, Ne, Ar, Kr, and Xe. *J Electron Spectrosc Relat Phenom.* 2002;123(2):265-276. doi:10.1016/S0368-2048(02)00026-9.
208. Li Y, Qi F. Recent Applications of Synchrotron VUV Photoionization Mass Spectrometry: Insight into Combustion Chemistry. *Acc Chem Res.* 2010;43(1):68-78. doi:10.1021/ar900130b.
209. Herbinet O, Rodriguez A, Husson B, et al. Study of the Formation of the First Aromatic Rings in the Pyrolysis of Cyclopentene. *J Phys Chem A.* January 2016. doi:10.1021/acs.jpca.5b09203.
210. Cool TA, Nakajima K, Taatjes CA, et al. Studies of a fuel-rich propane flame with photoionization mass spectrometry. *Proc Combust Inst.* 2005;30(1):1681-1688. doi:10.1016/j.proci.2004.08.103.
211. Bobeldijk M, Van der Zande WJ, Kistemaker PG. Simple models for the calculation of photoionization and electron impact ionization cross sections of polyatomic molecules. *Chem Phys.* 1994;179(2):125-130. doi:10.1016/0301-0104(93)E0376-7.
212. Zhou Z, Zhang L, Xie M, Wang Z, Chen D, Qi F. Determination of absolute photoionization cross-sections of alkanes and cyclo-alkanes. *Rapid Commun Mass Spectrom.* 2010;24(9):1335-1342. doi:10.1002/rcm.4523.
213. Cool TA, Nakajima K, Mostefaoui TA, et al. Selective detection of isomers with photoionization mass spectrometry for studies of hydrocarbon flame chemistry. *J Chem Phys.* 2003;119(16):8356-8365. doi:10.1063/1.1611173.
214. Cool TA, Wang J, Nakajima K, Taatjes CA, McIlroy A. Photoionization cross sections for reaction intermediates in hydrocarbon combustion. *Int J Mass Spectrom.* 2005;247(1):18-27. doi:10.1016/j.ijms.2005.08.018.
215. Bugler J, Rodriguez A, Herbinet O, et al. An experimental and modelling study of n-pentane oxidation in two jet-stirred reactors: The importance of pressure-dependent kinetics and new reaction pathways. *Proc Combust Inst.* doi:10.1016/j.proci.2016.05.048.
216. McEnally CS, Pfefferle LD. Experimental study of nonfuel hydrocarbons and soot in coflowing partially premixed ethylene/air flames. *Combust Flame.* 2000;121(4):575-592. doi:10.1016/S0010-2180(99)00174-1.
217. Pelucchi M, Bissoli M, Cavallotti C, et al. Improved Kinetic Model of the Low-Temperature Oxidation of n-Heptane. *Energy Fuels.* 2014;28(11):7178-7193. doi:10.1021/ef501483f.
218. Bahrini C, Morajkar P, Schoemaeker C, et al. Experimental and Modeling Study of the Oxidation of n-Butane in a Jet Stirred Reactor using cw-CRDS Measurements. *Phys Chem Chem Phys.* 2013. doi:10.1039/C3CP53335B.

219. Frisch M, Trucks GW, Schlegel HB, et al. *Gaussian 09*. Gaussian, Inc. Wallingford, CT; 2009.
220. Zhang K, Banyon C, Togbé C, Dagaut P, Bugler J, Curran HJ. An experimental and kinetic modeling study of n-hexane oxidation. *Combust Flame*. 2015;162(11):4194-4207. doi:10.1016/j.combustflame.2015.08.001.
221. Zhang K, Banyon C, Bugler J, et al. An updated experimental and kinetic modeling study of n-heptane oxidation. *Combust Flame*. 2016;172:116-135. doi:10.1016/j.combustflame.2016.06.028.
222. Warth V, Stef N, Glaude PA, Battin-Leclerc F, Scacchi G, Côme GM. Computer-aided derivation of gas-phase oxidation mechanisms: application to the modeling of the oxidation of n-butane. *Combust Flame*. 1998;114(1):81-102. doi:10.1016/S0010-2180(97)00273-3.
223. Buda F, Bounaceur R, Warth V, Glaude PA, Fournet R, Battin-Leclerc F. Progress toward a unified detailed kinetic model for the autoignition of alkanes from C4 to C10 between 600 and 1200 K. *Combust Flame*. 2005;142(1-2):170-186. doi:10.1016/j.combustflame.2005.03.005.
224. Burcat A, Ruscic B, Third millenium ideal gas and condensed phase thermochemical database for combustion with updates from active thermochemical tables. *Argonne, IL: Argonne National Laboratory*. 2005
225. Battin-Leclerc F, Rodriguez A, Husson B, et al. Products from the Oxidation of Linear Isomers of Hexene. *J Phys Chem A*. 2014;118(4):673-683. doi:10.1021/jp4107102.
226. Stark MS, Waddington DJ. Oxidation of propene in the gas phase. *Int J Chem Kinet*. 1995;27(2):123-151. doi:10.1002/kin.550270205.
227. Baulch DL, Bowman CT, Cobos CJ, et al. Evaluated kinetic data for combustion modeling: supplement II. *Journal of physical and chemical reference data*. 2005;34(3):757-1397.
228. Cord M, Husson B, Lizardo Huerta JC, et al. Study of the Low Temperature Oxidation of Propane. *J Phys Chem A*. 2012;116(50):12214-12228. doi:10.1021/jp309821z.
229. Zhao Z, Chaos M, Kazakov A, Dryer FL. Thermal decomposition reaction and a comprehensive kinetic model of dimethyl ether. *Int J Chem Kinet*. 2008;40(1):1-18. doi:10.1002/kin.20285.
230. Kee RJ, Rupley FM, Miller JA. *Chemkin-II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics*. United States: Sandia National Labs., Livermore, CA (USA); 1989. <http://www.osti.gov/scitech/biblio/5681118>.
231. Allara DL, Shaw R. A compilation of kinetic parameters for the thermal degradation of n-alkane molecules. *J Phys Chem Ref Data*. 1980;9(3):523-560. doi:10.1063/1.555623.
232. Takahashi K, Yamamoto O, Inomata T, Kogoma M. Shock-tube studies on the reactions of dimethyl ether with oxygen and hydrogen atoms. *Int J Chem Kinet*. 2007;39(2):97-108. doi:10.1002/kin.20225.
233. Bansch C, Kiecherer J, Szöri M, Olzmann M. Reaction of Dimethyl Ether with Hydroxyl Radicals: Kinetic Isotope Effect and Prereactive Complex Formation. *J Phys Chem A*. 2013;117(35):8343-8351. doi:10.1021/jp405724a.
234. Fischer SL, Dryer FL, Curran HJ. The reaction kinetics of dimethyl ether. I: High-temperature pyrolysis and oxidation in flow reactors.pdf. *Int J Chem Kinet*. 2000;32(12):713-740. doi:10.1002/1097-4601(2000)32:12<713::AID-KIN1>3.0.CO;2-9.
235. Li QS, Zhang Y, Zhang S. Dual Level Direct ab Initio and Density-Functional Theory Dynamics Study on the Unimolecular Decomposition of CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub> Radical. *J Phys Chem A*. 2004;108(11):2014-2019. doi:10.1021/jp037154w.
236. Sehested J, Sehested K, Platz J, Egsgaard H, Nielsen OJ. Oxidation of dimethyl ether: Absolute rate constants for the self reaction of CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub> radicals, the reaction of CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub> radicals

- with O<sub>2</sub>, and the thermal decomposition of CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub> radicals. *Int J Chem Kinet*. 1997;29(8):627-636. doi:10.1002/(SICI)1097-4601(1997)29:8<627::AID-KIN8>3.0.CO;2-W.
237. Suzaki K, Kanno N, Tonokura K, Koshi M, Tsuchiya K, Tezaki A. Formation of HO<sub>2</sub> and OH in photolytically initiated oxidation of dimethyl ether. *Chem Phys Lett*. 2006;425(4):179-184. doi:10.1016/j.cplett.2006.04.116.
238. Rosado-Reyes CM, Francisco JS, Szente JJ, Maricq MM, Frøsig Østergaard L. Dimethyl Ether Oxidation at Elevated Temperatures (295–600 K). *J Phys Chem A*. 2005;109(48):10940-10953. doi:10.1021/jp054223t.
239. Good DA, Francisco JS. A Computational Study of the Reaction of Methyl Formate with ·H and ·CH<sub>3</sub> Radicals. *J Phys Chem A*. 2002;106(9):1733-1738. doi:10.1021/jp012905k.
240. Herron JT. Evaluated Chemical Kinetic Data for the Reactions of Atomic Oxygen O(3P) with Saturated Organic Compounds in the Gas Phase. *J Phys Chem Ref Data*. 1988;17(3):967-1026. doi:10.1063/1.555810.
241. Tsang W, Hampson RF. Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part I. Methane and Related Compounds. *J Phys Chem Ref Data*. 1986;15(3):1087-1279. doi:10.1063/1.555759.
242. Jr JAM, Frisch MJ, Ochterski JW, Petersson GA. A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies. *J Chem Phys*. 1999;110(6):2822-2827. doi:10.1063/1.477924.
243. Rodriguez A, Herbinet O, Battin-Leclerc F. A study of the low-temperature oxidation of a long chain aldehyde: n-hexanal. *Proc Combust Inst*. doi:10.1016/j.proci.2016.05.047.
244. Zhou C-W, Klippenstein SJ, Simmie JM, Curran HJ. Theoretical kinetics for the decomposition of iso-butanol and related reactions. *Proc Combust Inst*. 2013;34(1):501-509. doi:10.1016/j.proci.2012.06.034.
245. Crâne J-PL, Rayez M-T, Rayez J-C, Villenave E. A reinvestigation of the kinetics and the mechanism of the CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub> reaction using both experimental and theoretical approaches. *Phys Chem Chem Phys*. 2006;8(18):2163-2171. doi:10.1039/B518321A.
246. Rodriguez A, Herbinet O, Battin-Leclerc F, Frassoldati A, Faravelli T, Ranzi E. Experimental and modeling investigation of the effect of the unsaturation degree on the gas-phase oxidation of fatty acid methyl esters found in biodiesel fuels. *Combust Flame*. 2016;164:346-362. doi:10.1016/j.combustflame.2015.11.032.
247. ACROS Organics. <http://www.acros.com/>.
248. Westbrook CK, Naik CV, Herbinet O, et al. Detailed chemical kinetic reaction mechanisms for soy and rapeseed biodiesel fuels. *Combust Flame*. 2011;158(4):742-755. doi:10.1016/j.combustflame.2010.10.020.
249. Buda F. Mécanismes cinétiques pour l'amélioration de la sécurité des procédés d'oxydation des hydrocarbures. 2006. Thèse - INPL.
250. Das DD, McEnally CS, Pfefferle LD. Sooting tendencies of unsaturated esters in nonpremixed flames. *Combust Flame*. 2015;162(4):1489-1497. doi:10.1016/j.combustflame.2014.11.012.
251. Martin AJP, Syngé RM. A new form of chromatogram employing two liquid phases: A theory of chromatography. 2. Application to the micro-determination of the higher monoamino-acids in proteins. *Biochem J*. 1941;35(12):1358.
252. Van Deemter JJ, Zuiderweg FJ, Klinkenberg A van. Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as causes of nonideality in chromatography. *Chem Eng Sci*. 1956;5(6):271-289. doi:10.1016/0009-2509(56)80003-1.
253. Golay MJE. Vapor phase chromatography and telegrapher's equation. *Anal Chem*. 1957;29(6):928-932. doi:10.1021/ac60126a019.

254. Giddings JC. The random downstream migration of molecules in chromatography. *J Chem Educ.* 1958;35(12):588. doi:10.1021/ed035p588.
255. Knox JH. Evidence for Turbulence and Coupling in Chromatographic Columns. *Anal Chem.* 1966;38(2):253-261. doi:10.1021/ac60234a026.
256. de Laeter JR, Böhlke JK, De Bièvre P, et al. Atomic weights of the elements. Review 2000 (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem.* 2003;75(6):683-800. doi:10.1351/pac200375060683.
257. IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry: Home. <http://www.iupac.org/>.
258. DeSain JD, Ho AD, Taatjes CA. High-resolution diode laser absorption spectroscopy of the O–H stretch overtone band (2,0,0) $\leftarrow$ (0,0,0) of the HO<sub>2</sub> radical. *J Mol Spectrosc.* 2003;219(1):163-169. doi:10.1016/S0022-2852(03)00022-5.
259. Johnson TJ, Wienhold FG, Burrows JP, Harris GW, Burkhard H. Measurements of line strengths in the hydroperoxy. nu. 1 overtone band at 1.5. mu. m using an indium gallium arsenide phosphide laser. *J Phys Chem.* 1991;95(17):6499-6502. doi:10.1021/j100170a022.
260. Berger V. Principes physiques des lasers à semiconducteurs. In: *Collection de La Société Française d'Optique*. Vol 7. EDP Sciences; 2002:1.
261. De Cremoux B. Les diodes lasers : des principes aux développements récents. In: *Les Lasers et Leurs Applications Scientifiques et Médicales*. Collection de la Société Française d'Optique. EDP Sciences; 2002.
262. Sze SM, Ng, Kwok Kwok. *Physics of Semiconductor Devices*. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience; 2007.
263. Atkinson DB, Spillman JL. Alkyl Peroxy Radical Kinetics Measured Using Near-infrared CW–Cavity Ring-down Spectroscopy. *J Phys Chem A.* 2002;106(38):8891-8902. doi:10.1021/jp0257597.
264. Zhou Z, Xie M, Wang Z, Qi F. Determination of absolute photoionization cross-sections of aromatics and aromatic derivatives. *Rapid Commun Mass Spectrom.* 2009;23(24):3994-4002. doi:10.1002/rcm.4339.
265. Wang J, Yang B, Cool TA, Hansen N, Kasper T. Near-threshold absolute photoionization cross-sections of some reaction intermediates in combustion. *Int J Mass Spectrom.* 2008;269(3):210-220. doi:10.1016/j.ijms.2007.10.013.
266. Yang B, Wang J, Cool TA, Hansen N, Skeen S, Osborn DL. Absolute photoionization cross-sections of some combustion intermediates. *Int J Mass Spectrom.* 2012;309:118-128. doi:10.1016/j.ijms.2011.09.006.
267. Kameta K, Ukai M, Kamosaki T, et al. Photoabsorption, photoionization, and neutral dissociation cross sections of dimethyl ether and ethyl methyl ether in the extreme-ultraviolet range. *J Chem Phys.* 1992;96(7):4911-4917. doi:10.1063/1.462781.
268. Xie M, Zhou Z, Wang Z, Chen D, Qi F. Determination of absolute photoionization cross-sections of oxygenated hydrocarbons. *Int J Mass Spectrom.* 2010;293(1–3):28-33. doi:10.1016/j.ijms.2010.03.007.
269. Cooper G, Anderson JE, Brion CE. Absolute photoabsorption and photoionization of formaldehyde in the VUV and soft X-ray regions (3–200 eV). *Chem Phys.* 1996;209(1):61-77. doi:10.1016/0301-0104(96)00079-1.
270. Scacchi G, Bouchy M, Foucaut JF, Zahraa O. *Cinétique et Catalyse, Collection Génie Des Procédés de L'école de Nancy*. Kinetic and Catalysis]. Paris: Ed. TEC & DOC–Lavoisier; 1996.
271. Côme GM. Reactions thermiques en phase gazeuse. *Energ Procédés Thermodyn Cinét Mécanisme Réactionnels Ellipses*. 1999.

272. Burcat A, McBride BJ. 1994 *Ideal Gas Thermodynamic Data for Combustion and Air Pollution Use*. Technion-IIT, Faculty of Aerospace Engineering; 1993.
273. Muller C, Michel V, Scacchi G, 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(5):1154-1178.
274. NIST Chemical Kinetics Database. NIST National Institute of Standards and Technology. <http://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp>. Published Data Version 2015.
275. Touchard S. Construction et validation de modèles cinétiques détaillés pour la combustion de mélanges modèles des essences. 2005. Thèse - INPL.
276. Benson SW. *Thermochemical Kinetics*. Wiley; 1976.

# ANNEXES

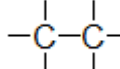
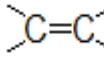
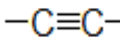

---





Annexe I.a. Rappel sur les hydrocarbures

Les hydrocarbures sont des molécules constituées d'atomes de carbone et d'hydrogène et peuvent se regrouper en trois grandes familles présentées dans le tableau ci-dessous :

Type de famille	Désignation courante	Désignation officielle	Motif structural	Formule globale
Saturés	Paraffines	Alcanes		$C_nH_{2n+2}$
	Naphtènes	Cyclanes	Cycle (3 à 6 C)	$C_nH_{2n}$
Insaturés	Oléfines	Alcènes		$C_nH_{2n}$
	Acétyléniques	Alcynes		$C_nH_{2n-2}$
Aromatiques	-	-		$C_nH_{2n-6}$

Classification générale des hydrocarbures

Les *hydrocarbures saturés* ne comportent que des liaisons carbone-carbone simples. Ils se divisent en deux sous-catégories : alcanes ou cyclanes selon si les chaînes se ferment sur elles-mêmes pour former un cycle. A température ambiante, les alcanes sont gazeux jusqu'à  $C_4$ , liquides de  $C_4$  à  $C_{16}$  et solides au-delà. Le point d'ébullition et la densité des liquides augmentent avec le nombre d'atomes de carbone. L'introduction de ramifications sur la chaîne principale provoque une diminution des températures de fusion et d'ébullition. Dû à leur faible densité, ces molécules sont insolubles dans l'eau et les alcools. Pour un même nombre d'atomes de carbone, les cyclanes ont une densité, un point de fusion et d'ébullition supérieurs aux alcanes correspondants.

Les *hydrocarbures insaturés* se répartissent en deux sous-groupes distincts: les alcènes et les alcynes, caractérisés respectivement par la présence d'une double ou triple liaison. Ces composés interviennent peu dans la composition des carburants usuels. Ayant des propriétés physiques assez proches de celles des alcanes, la présence de l'insaturation tend à diminuer la température d'ébullition et à augmenter la densité. Leur solubilité dans l'eau est encore faible mais nettement supérieure à celle des alcanes.

Les *hydrocarbures aromatiques* peuvent contenir un ou plusieurs cycles insaturés à six atomes de carbones. Les composés monoaromatiques tels que le toluène, les xylènes, ou l'éthylbenzène sont en quantités importantes dans les carburants commerciaux. Le benzène quant à lui à une teneur limitée (1 %) en raison de sa grande toxicité. Les composés polyaromatiques sont usuellement appelés Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). Ces derniers sont présents dans les produits de combustion (notamment avec les carburants diesel) et méritent une attention particulière de par leur toxicité et leur capacité à initier la formation de particules de suies. La solubilité des aromatiques dans l'eau, bien qu'encore très faible, est meilleure que celle des autres hydrocarbures.

## Annexe I.b. Pouvoir calorifique inférieur (PCI)

Annexe I.b. Pouvoir calorifique inférieur massique de composés organiques purs à 25°C <sup>24</sup>

Composé	PCI <sub>m</sub> (kJ/kg)	Composé	PCI <sub>m</sub> (kJ/kg)
<i>n</i> -alcanes		aromatiques	
méthane	50 009	benzène	40 170
éthane	47 794	toluène	40 589
propane	46 357	<i>o</i> -xylène	40 961
butane	45 752	<i>m</i> -xylène	40 961
pentane	45 357	<i>p</i> -xylène	40 798
hexane	44 752	éthyl-benzène	40 938
octane	44 566	1,2,4-triméthyl-benzène	40 984
nonane	44 427	propyl-benzène	41 193
decane	44 311	cumène	41 217
<i>iso</i> -alcanes		alcools	
<i>i</i> -butane	45 613	méthanol	19 937
<i>i</i> -pentane	45 241	éthanol	28 865
2-méthylpentane	44 682	<i>n</i> -propanol	30 680
2,3-diméthylbutane	44 659	<i>i</i> -propanol	30 447
2,3-diméthylpentane	44 496	<i>n</i> -butanol	33 075
2,2,4-triméthylpentane	44 310	<i>n</i> -pentanol	34 727
cyclanes		éthers	
cyclopentane	43 636	méthoxy-méthane	28 703
méthylcyclopentane	44 636	éthoxy-éthane	33 867
cyclohexane	43 450	propoxy-propane	36 355
Méthylcyclohexane	43 380	butoxy-butane	37 798
alcènes		aldéhydes et cétones	
éthylène	47 195	formaldéhyde	17 259
propène	45 799	acétaldéhyde	24 156
1-butène	45 334	propanal	28 889
1-pentène	45 031	butanal	31 610
1-hexène	44 426	acétone	28 548
diènes		autres	
1,3-butadiène	44 613	carbone (graphite)	32 808
Isoprène	44 078	hydrogène	120 971
alcynes		oxyde de carbone	10 112
acétylène	48 241		
méthyl-acétylène	46 194		
1-butyne	45 590		
1-pentyne	45 217		

## Annexe I.c. Indice d'octane recherche et moteur (RON)

Annexe I.c. Indice d'octane recherche et moteur de quelques carburants <sup>24</sup>

Carburant	RON	MON	Carburant	RON	MON
alcanes			cyclènes		
méthane	> 100	110,0	cyclopentène	93,3	69,7
éthane	> 100	104,0	cyclohexène	83,9	63,0
propane	> 100	100,0	méthyl-cyclopentène	93,6	72,9
<i>n</i> -butane	95,0	92,0	aromatiques		
méthyl-propane	> 100	99,0	benzène	-	114,8
<i>n</i> -pentane	61,7	61,9	toluène	120,0	103,5
méthyl-butane	92,3	90,3	éthyl-benzène	107,4	97,9
diméthyl-propane	85,5	80,2	<i>o</i> -xylène	-	100,0
<i>n</i> -hexane	24,8	26,0	<i>m</i> -xylène	117,5	115,0
<i>n</i> -heptane	0	0	<i>p</i> -xylène	116,4	109,6
<i>n</i> -octane	< 0	< 0	<i>n</i> -propylbenzène	111,0	98,7
2,2,4-triméthyl-pentane	100,0	100,0	<i>i</i> -propylbenzène	113,1	99,3
alcènes			<i>n</i> -butylbenzène	104,4	95,3
éthylène	100,0	81,0	<i>i</i> -butylbenzène	113,1	99,3
propylène	102,0	85,0	oxygénés		
1-butène	-	80,0	méthanol	125-135	100-105
2-butène	100,0	83,0	éhanol	120-130	98-103
1-pentène	90,9	77,1	MTBE	113-117	95-101
2-pentène	98,0	80,0	ETBE	118-122	100-102
1-hexène	76,4	63,4	alcool tertiobutylique	105-110	95-100
2-hexène	92,7	80,8	TAME	110-114	96-100
3-hexène	94,0	80,1			
1-heptène	54,5	50,7			
2-heptène	73,4	68,8			
3-heptène	89,8	79,3			
1-octène	28,7	34,7			
2-octène	56,3	56,5			
3-octène	72,5	68,1			
4-octène	73,3	74,3			
cyclanes					
éthyl-cyclopropane	102,5	83,9			
éthyl-cyclobutane	41,1	63,9			
méthyl-cyclopentane	91,3	80,0			
éthyl-cyclopentane	67,2	61,2			
propyl-cyclopentane	31,2	28,1			
diméthyl-cyclopentane	92,3	89,3			
cyclohexane	83,0	77,2			
méthyl-cyclohexane	74,8	72,9			

Annexe I.d. Indices de cétane de quelques carburants<sup>24</sup>

Carburant	Indice de cétane	Carburant	Indice de cétane
alcanes		aromatiques	
<i>n</i> -heptane	56	<i>n</i> -pentyl-benzène	8
2,2,4-triméthyl-pentane	12	<i>n</i> -hexyl-benzène	26
<i>n</i> -décane	76	diphényle	21
<i>n</i> -dodécane	80	<i>n</i> -heptyl-benzène	35
3-éthyl-décane	48	Diphényl-méthane	11
4,5-diéthyl-octane	20	<i>n</i> -octyl-benzène	31
2,3,4,5,6-pentaméthyl-heptane	9	1,2-diphényl-éthane	1
<i>n</i> -tridécane	88	<i>n</i> -nonyl-benzène	50
<i>n</i> -tétradécane	93	<i>n</i> -dodécyl-benzène	68
<i>n</i> -pentadécane	95	<i>n</i> -tétradécyl-benzène	72
<i>n</i> -hexadécane	100	oxygénés	
<i>n</i> -heptadécane	105	diméthyl-éther	50
<i>n</i> -octadécane	110	diméthoxy-méthane	52
<i>n</i> -nonadécane	110	di- <i>n</i> -pentyl-éther	109
alcènes		di- <i>n</i> -pentoxy-méthane	97
diiso-butylène	10	diméthyl-diglycol	> 70
1-tétradécène	79	éthyl-diglycol	41
1-hexadécène	88	éthyl-triglycol	> 70
4-butyl-4-dodécène	45	acétate de butyl-glycol	41
7-butyl-tridécène	36		
cylcanes			
cyclohexane	13		
méthyl-cyclohexane	20		
décaline	48		
dicylo-hexyle	53		
<i>n</i> -propyl-décaline	35		
<i>n</i> -butyl-décaline	31		
<i>n</i> -octyl-décaline	31		

Annexe II.a. Détails sur les grandeurs associées à la chromatographie en phase gazeuseFacteur de rétention  $k'$ 

On peut définir un facteur de rétention « $k'$ », caractéristique de chaque composé. Il varie avec la température, la nature de la phase stationnaire mais ne dépend ni de la colonne ni du débit de la phase mobile.

$$k' = \frac{n_{\phi_{stationnaire}}}{n_{\phi_{mobile}}} \quad \text{avec } n \text{ le nombre de mol du composé concerné}$$

$$k' = \frac{[C_{\phi_S}] \cdot V_{\phi_S}}{[C_{\phi_M}] \cdot V_{\phi_M}} = \frac{V_{\phi_S}}{V_{\phi_M}} \cdot K$$

Or par définition, le volume de la phase mobile correspond au volume mort :  $V_{\phi_M} = V_m$ . De même un volume de rétention peut être défini par :  $V_r = V_{\phi_M} + K \cdot V_{\phi_S}$ . On a donc au final :

$$k' = \frac{V_r - V_m}{V_m} = \frac{t_r - t_m}{t_m}$$

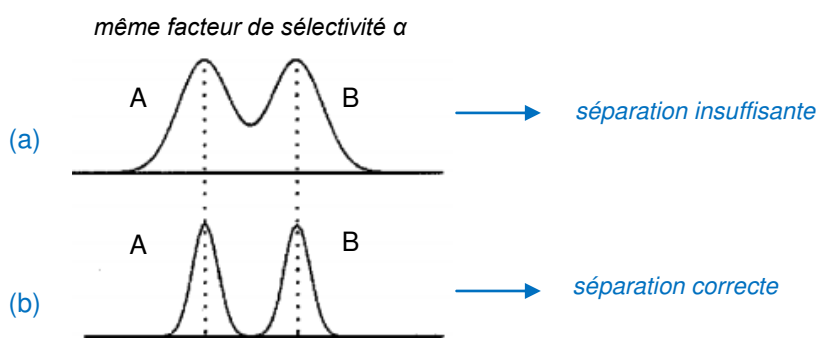
Ce facteur de rétention permet de comparer pour un soluté donné, différentes colonnes chromatographiques. De faibles valeurs de  $k'$  indiquent que le composé est peu retenu. On travaille généralement avec des valeurs comprises entre 1 et 10.

Sélectivité  $\alpha$ 

La sélectivité indique la capacité d'un système chromatographique à éluer les espèces chimiques différentes à des vitesses différentes de façon à ce qu'elles soient correctement séparées à la sortie de la colonne. Elle s'exprime par le rapport des facteurs de rétention des deux espèces A et B concernées :

$$\alpha = \frac{k'_{(B)}}{k'_{(A)}} = \frac{K_{(B)}}{K_{(A)}}$$

On estime que pour avoir une séparation correcte, la sélectivité doit être supérieure à 1,2. Ce critère bien que nécessaire est non suffisant. Sur la figure ci-dessous, on peut voir que pour un même facteur de sélectivité  $\alpha$ , la séparation est correcte uniquement lorsque les pics sont fins. La largeur d'un pic est exprimée par le facteur d'efficacité  $N$ .



Dans le cas (a) les composés sont coélus tandis que dans (b) les composés sont séparés.

Efficacité  $N$  et diffusion

L'efficacité indique la capacité d'un système chromatographique à éluer les espèces chimiques identiques à des vitesses identiques de manière à avoir des pics fins. La dispersion des bandes chromatographiques (élargissement) est nommée la variance  $\sigma^2$ . Cette dernière dépend d'une série de deux facteurs :

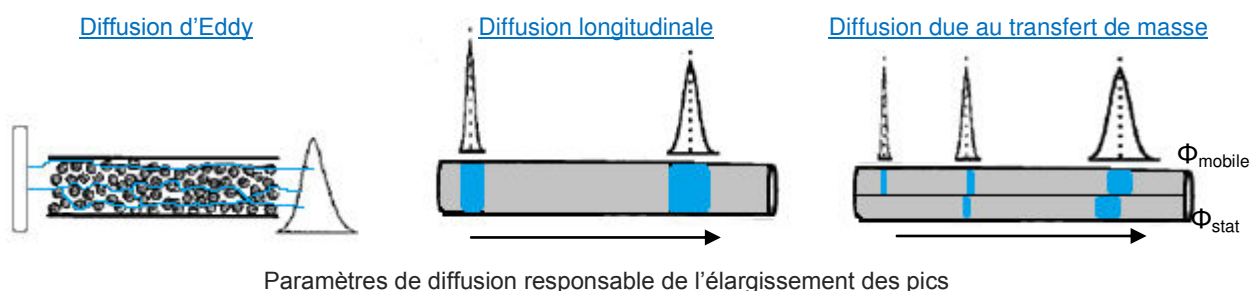
- les *facteurs extra-colonne* (injection, connections, détection et électronique)
- les *facteurs de la colonne* (longueur, remplissage...).

Une première approche basée sur l'équilibre thermodynamique permet d'aborder la notion d'efficacité. Dans la théorie des plateaux<sup>251</sup>, une colonne chromatographique est divisée en N segments, chacun d'eux représentant un état d'équilibre (ou plateau théorique). L'efficacité du processus chromatographique correspond au nombre de plateaux théoriques tel que :

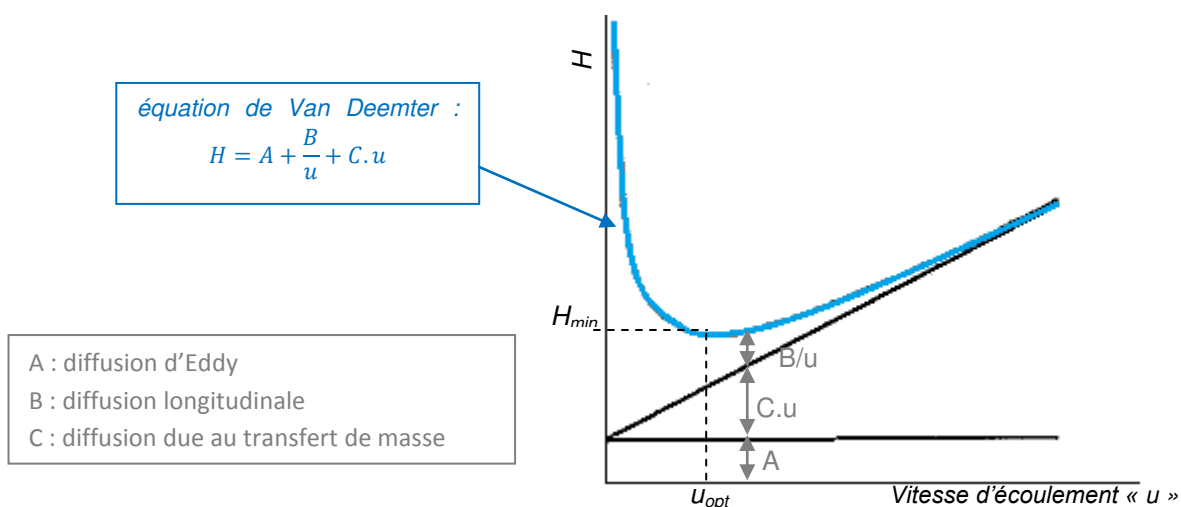
$$N = L/H \quad \text{avec} \quad \begin{cases} L \text{ la longueur de la colonne} \\ H \text{ la hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT)} \end{cases}$$

Bien que cette notation ait été gardée dans le milieu chromatographique, la théorie en elle-même est fautive. L'équilibre thermodynamique est un processus qui peut être lent et continu. Une approche plus réaliste a été développée en tenant compte de la cinétique. La théorie de la vitesse<sup>252-255</sup> aborde le problème de la séparation chromatographique d'un point de vue dynamique en étudiant la variation de la HEPT en fonction de la vitesse linéaire d'écoulement de la phase mobile. L'élargissement d'un pic est dû à trois différents paramètres de diffusion :

- *Diffusion d'Eddy* : Cette diffusion est présente uniquement dans les colonnes remplies avec des particules. Ce type de remplissage n'étant pas uniforme, les mêmes molécules ne sont pas éluées de manières identiques. On observe une anisotropie d'écoulement dû au parcours multiple.
- *Diffusion longitudinale* : Toute molécule dissoute dans un fluide diffuse dans toutes les directions. La diffusion longitudinale augmente avec le temps de permanence du soluté dans la colonne. Elle est également plus importante dans un gaz que dans un liquide.
- *Diffusion due au transfert de masse* : Puisque l'on travaille avec des phases de nature différente, la diffusion du composé sera également différente entre les deux phases. Un composé liquide aura plus de facilité à passer dans une phase liquide que dans une phase solide. On observera donc un décalage et les pics chromatographiques vont s'élargir afin de tendre vers un équilibre.



L'équation de Van Deemter<sup>252</sup> nous donne une représentation mathématique de la HEPT en fonction des différents paramètres de diffusion.



D'après l'équation précédente afin d'avoir une efficacité maximale, il est nécessaire d'avoir un H minimale. On peut donc d'après l'équation de Van Deemter définir une vitesse d'écoulement optimale noté «  $u_{opt}$  ». En chromatographie nous pouvons travailler avec trois phases mobiles : He, N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>. Le gaz vecteur le plus couramment utilisé et celui qui nous concernera ici est l'hélium. Il permet de travailler avec une efficacité supérieure à N<sub>2</sub> sans avoir les risques d'explosion de H<sub>2</sub>.

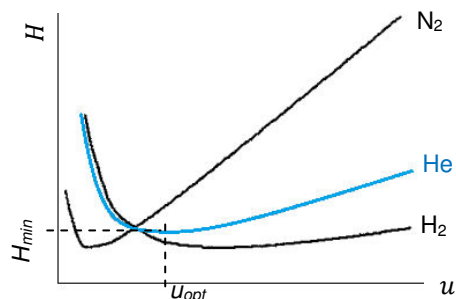


Schéma de la HEPT en fonction du gaz vecteur utilisé

### Résolution $R_s$

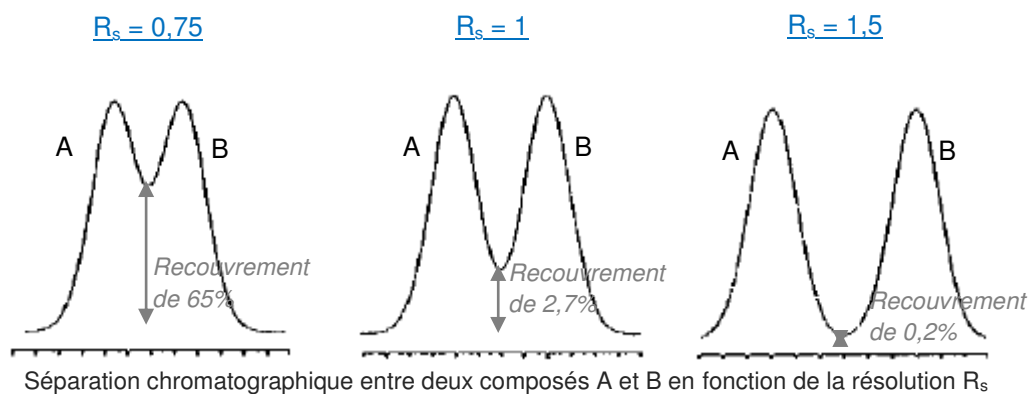
La résolution est une mesure de la séparation de deux composés A et B. Elle est définie par l'équation et est directement reliée au facteur de rétention, à la sélectivité et à l'efficacité :

$$R_s = \frac{t_{r(B)} - t_{r(A)}}{(\omega_{(B)} - \omega_{(A)})/2}$$

Si  $\omega_{(A)} \approx \omega_{(B)}$  alors d'après l'équation de Purnel on a :

$$R_s = \frac{1}{4} \sqrt{N} \left( \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left( \frac{k'_{(B)}}{1 + k'_{(B)}} \right)$$

Plus la résolution est grande et meilleure est la séparation. On considère qu'une séparation est correcte lorsque  $R_s$  est supérieur ou égale à 1,5.



Annexe II.b. Liste des espèces étalonnées et valeurs des coefficients obtenus :

– Etalonnage du FID - colonne plotQ

CO	x	0,0596	0,005	0,0294		Equation de droite : $y = 1,444 \cdot 10^{-5}x$
$t_r$ : 3,3 min	Aire	3927,8	328,4	1923,8		
CH <sub>4</sub>	x	0,01004	0,0394	0,002	0,0789	$y = 1,458 \cdot 10^{-5}x$
$t_r$ : 3,5 min	Aire	691,2	2807,6	141,6	5407	
CO <sub>2</sub>	x	0,805	0,003	0,03		$y = 1,687 \cdot 10^{-5}x$
$t_r$ : 4,1 min	Aire	5542,3	206,4	1689,2		
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	x	0,002031	0,03	0,005		$y = 7,759 \cdot 10^{-6}x$
$t_r$ : 5,0 min	Aire	245,9	3866,2	652,2		
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	x	0,00095	0,00473	0,0191	0,00501	$y = 8,433 \cdot 10^{-6}x$
$t_r$ : 5,3 min	Aire	106,7	566,6	2277,1	538,0	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	x	0,000485	0,00482	0,002	0,00104	$y = 7,214 \cdot 10^{-6}x$
$t_r$ : 5,9 min	Aire	67,1	663,8	281,3	155,3	
Propène	x	0,0051	0,001013	0,001502		$y = 5,424 \cdot 10^{-6}x$
$t_r$ : 15,2 min	Aire	944,5	171,3	271,9		
Propane	x	0,000984	0,00481	0,003007		$y = 4,940 \cdot 10^{-6}x$
$t_r$ : 16,1 min	Aire	190,5	994,9	575,1		
Propadiène	x	0,00048	0,00481	0,00101	0,005	$y = 6,536 \cdot 10^{-6}x$
$t_r$ : 16,5 min	Aire	74,1	763,6	160,7	743,7	
Propyne	x	0,000957	0,00052	0,00484	0,000505	$y = 5,690 \cdot 10^{-6}x$
$t_r$ : 17,2 min	Aire	162,1	85,4	851,8	93,4	
Acétaldéhyde	x	0,0004024				$y = 7,621 \cdot 10^{-6}x$
$t_r$ : 21,5 min	Aire	52,8				
Iso-butane	x	0,001001	0,000506	0,003002		$y = 3,926 \cdot 10^{-6}x$
$t_r$ : 23,9 min	Aire	252,8	114,9	767,5		
Iso-butène	x	0,00097	0,002			$y = 4,286 \cdot 10^{-6}x$
$t_r$ : 24,7 min	Aire	234,2	462,6			
1-butène	x	0,001525				$y = 4,293 \cdot 10^{-6}x$
$t_r$ : 24,7 min	Aire	355,2				
1,3-butadiène	x	0,00145	0,000354	0,001001		$y = 4,257 \cdot 10^{-6}x$
$t_r$ : 25,0 min	Aire	344,9	79,6	230		
n-butane	x	0,000997	0,001			$y = 3,770 \cdot 10^{-6}x$
$t_r$ : 25,5 min	Aire	263,1	266,6			
1,2-butadiène	x	0,000502				$y = 4,736 \cdot 10^{-6}x$
$t_r$ : 26,3 min	Aire	106				



Ethanol	x	0,001
t <sub>r</sub> : 27,6 min	Aire	134,4
Acroléine	x	0,0003007
t <sub>r</sub> : 28,9 min	Aire	33,4
Propanal	x	0,0001489
t <sub>r</sub> : 29,5 min	Aire	4,1
Acétone	x	0,000498
t <sub>r</sub> : 30,1 min	Aire	98,1
Benzène	x	0,0001514
t <sub>r</sub> : 38,2 min	Aire	66,35
Toluène	x	0,0000775
t <sub>r</sub> : 43,5 min	Aire	41,75

Equation de droite :

$$y = 7,440.10^{-6}x$$

$$y = 9,003.10^{-6}x$$

$$y = 3,632.10^{-6}x$$

$$y = 5,078.10^{-6}x$$

$$y = 2,282.10^{-6}x$$

$$y = 1,856.10^{-6}x$$

– Etalonnage du FID - colonne HP-5ms

Benzène	x	0,0001514
t <sub>r</sub> : 4,9 min	Aire	108,8
Toluène	x	0,0000775
t <sub>r</sub> : 7,9 min	Aire	65,85
o et p--xylène	x	0,0001756
t <sub>r</sub> : 15,5 min	Aire	214,1
m-xylène	x	0,0001372
t <sub>r</sub> : 17,4 min	Aire	214,1

Equation de droite :

$$y = 1,392.10^{-6}x$$

$$y = 1,177.10^{-6}x$$

$$y = 8,202.10^{-7}x$$

$$y = 1,280.10^{-6}x$$

– Etalonnage du TCD/FID - colonne Carbosphère

O <sub>2</sub>	x	0,01	0,05	0,1	0,2
t <sub>r</sub> : 2,3 min	Aire	5919,3	25454,4	46591,1	93751,4
CO	x	0,0294	0,0596	0,005	
t <sub>r</sub> : 3,4 min	Aire	15047,9	30905,4	2448,5	
CO <sub>2</sub>	x	0,03	0,805	0,003	
t <sub>r</sub> : 14,1 min	Aire	17978,15	49588,1	1803,6	
CH <sub>4</sub>	x	0,0394	0,002	0,01004	0,0789
t <sub>r</sub> : 7,6 min	Aire	236026306	342955	59258406	453312452
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	x	0,0191	0,00095	0,00501	
t <sub>r</sub> : 20,0 min	Aire	241320032	11517749	61603184	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	x	0,03	0,002031	0,005	
t <sub>r</sub> : 23,2 min	Aire	328889889	22260907	56586689	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	x	0,00482	0,000485	0,00104	0,002
t <sub>r</sub> : 26,2 min	Aire	57052126,4	5652448	13174870	23293116

Equation de droite :

$$y = 2,119.10^{-6}x$$

$$y = 1,934.10^{-6}x$$

$$y = 1,629.10^{-6}x$$

$$y = 1,740.10^{-10}x$$

$$y = 8,137.10^{-6}x$$

$$y = 8,875.10^{-6}x$$

$$y = 8,425.10^{-6}x$$

Annexe II.c. Détails sur certaines grandeurs associées à la spectrométrie de masse

La masse d'un élément peut prendre en compte les contributions variables des différents isotopes. Il devient nécessaire de définir ce qu'on appelle la masse d'une molécule ou alors la masse mesurée par spectrométrie de masse.

Elément	Isotope	Masse atomique (u.m.a)	Fraction molaire	Masse élémentaire
H	$^1\text{H}$	1,007825032	0,999885	1,00794
	$^2\text{H}$	2,014101777	0,000115	
C	$^{12}\text{C}$	12,0 (définition)	0,9893	12,0107
	$^{13}\text{C}$	13,00335483	0,0107	
O	$^{16}\text{O}$	15,994914619	0,99757	16,0067
	$^{17}\text{O}$	16,999131	0,00038	
	$^{18}\text{O}$	17,99916	0,00205	

Extrait du tableau des principales masses atomiques de Laeter et al.<sup>256</sup>

- la masse moléculaire (*MW*) ou masse moyenne :

Elle est définie comme étant la somme des masses élémentaires à la norme IUPAC<sup>257</sup> (International Union of Pure and Applied Chemistry), suivant la composition élémentaire d'une molécule. Techniquement, elle correspond au barycentre de la distribution isotopique. Par exemple pour le butanal, on a :

$$M_W(C_4H_8O) = 4 \times 12,0107 + 8 \times 1,00794 + 15,9994 = 72,48718$$

- la masse atomique relative (*u.m.a.*)

C'est la masse d'un atome en particulier exprimée en tant que multiple d'une masse élémentaire de référence qui se veut proche de celle d'un nucléon unique. Le masse élémentaire de référence, appelée unité de masse atomique (*u.m.a.*), est à ce jour définie comme le douzième de la masse de l'atome de carbone 12.

- la masse nominale

C'est une masse fictive où la masse des éléments est approximée en la prenant égale au nombre de masse des atomes. On a par exemple pour le butanal :

$$m_{nominale}(C_4H_8O) = 4 \times 12 + 8 \times 1 + 16 = 72$$

- la masse monoisotopique

Elle est définie comme étant la masse des ions moléculaires de composition isotopique correspondant aux isotopes majoritaires de chaque élément. Soit pour le butanal :

$$m_{monoisotopique}(C_4H_8O) = 4 \times 12,0 + 8 \times 1,00783 + 15,9949 = 72,43338$$

Autres que les différentes masses, il existe des grandeurs liées directement au facteur de réponse de l'instrument :

- la résolution *R*

Comme en chromatographie, la résolution permet de caractériser la séparation de deux pics proches et est directement reliée à la forme des pics. En spectrométrie de masse, la forme d'un pic dépend de sa distribution isotopique et peut donc être extrêmement variable. Il n'existe pas de définition exacte de la largeur de pic à prendre pour calculer la résolution. Cette dernière sera donc uniquement donnée par la relation  $R = m/\Delta m$ . Une résolution importante est nécessaire dans la séparation des isotopes d'un massif isotopique, et dans la séparation de molécules isobares (molécules de même masse nominale).

– *la précision sur la mesure de masse  $\delta_m$*

Elle est définie par la relation :  $\delta_m = \frac{m_{exp} - m_{théo}}{m_{théo}}$  et s'exprime en ppm (parties par million). Cet écart est lié à la résolution, mais dépend également de multiples autres facteurs : les erreurs instrumentales, la qualité de l'électronique, les perturbations... Une bonne précision sur la mesure de masse permet de remonter à la composition élémentaire de la molécule.

– *la vitesse de balayage ou délai d'acquisition*

Elle correspond au nombre de points échantillonnés par unité de temps et dépend du domaine de masse à balayer. Plus la vitesse de balayage d'un analyseur est importante et plus l'acquisition sera rapide. Cette donnée est primordiale pour tout spectromètre de masse couplé à la chromatographie car elle permet d'analyser les composés au fur et à mesure de leur sortie de colonne.

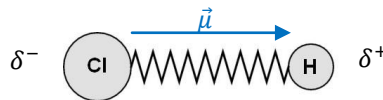
Annexe II.d. Application de la spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge (IR)

Le domaine de l'infrarouge est balayé par une gamme étendue en longueur d'onde, par conséquent on la subdivise usuellement en trois parties :

- *le proche infrarouge* (entre  $5.10^{-4}$  et  $16.10^{-3}$  cm) se situe vers les basses longueurs d'onde et à la limite du domaine du visible. L'énergie du photon est la plus élevée dans ce domaine et sera convertie en énergie de vibration moléculaire. C'est le domaine dans lequel nous travaillerons par la suite.
- *l'infrarouge moyen* (entre  $16.10^{-3}$  et  $16.10^{-2}$  cm) convertie l'énergie du photon en énergie de vibration moléculaire mais également en énergie d'étirement et de déformation de liaisons covalentes.
- *l'infrarouge lointain* (entre  $16.10^{-2}$  et 1,3 cm) se situe vers les hautes longueurs d'onde. Il fait appel à une énergie de photon très faible qui sera convertie en énergie de rotation moléculaire.

les vibrations moléculaires

La lumière est constituée d'ondes électromagnétiques et peut être représentée sous la forme simplifiée d'un vecteur électrique. Lorsque la lumière rencontre une molécule présentant un moment dipolaire, cette dernière se met à vibrer. Dans le cas d'une molécule diatomique présentant une différence d'électronégativité comme « H-Cl », on a création d'un moment dipolaire " $\mu$ " étant défini par la charge "q" multiplié par la distance "r" entre les deux atomes. En présence d'une molécule polaire, l'arrivée d'un vecteur électrique a pour effet de repousser/attirer les charges partielles, ce qui entraîne une vibration de la molécule à la même fréquence que l'onde électromagnétique. On observe alors une transmission de l'énergie lumineuse à la molécule, ce qui se traduit par une absorption dans le domaine de l'infrarouge.

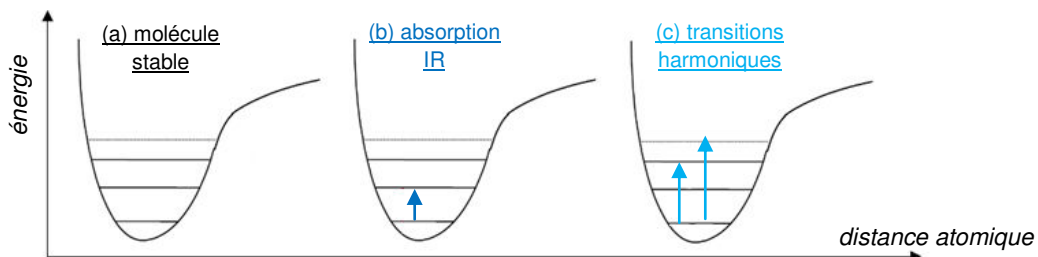


Représentation d'un moment dipolaire  $\vec{\mu}$  au sein d'une molécule diatomique H-Cl

Les conditions nécessaires pour qu'une molécule absorbe la lumière infrarouge, sont les suivantes :

- La molécule doit posséder une vibration pendant laquelle on observe une variation du moment dipolaire en fonction de la distance :  $\frac{\delta\mu}{\delta x} \neq 0$
- L'énergie de la radiation doit être égale à la différence d'énergie vibrationnelle de deux niveaux de la molécule :  $\Delta E_{vib} = \frac{2\pi \cdot h \cdot c}{\lambda}$

Les niveaux vibrationnels sont quantifiés à partir de la mécanique quantique. D'après les équations précédentes, l'énergie apportée par la radiation doit être suffisante pour peupler le niveau vibrationnel supérieur. Selon la quantité d'énergie apportée au système, la transition se fera soit sur le premier niveau vibrationnel (pour la plupart des molécules :  $8.10^{-5}$  eV <  $\Delta E_{vib}$  <  $8.10^{-4}$  eV) ou directement sur des niveaux vibrationnels supérieurs (en général pour :  $8.10^{-4}$  eV <  $\Delta E_{vib}$  <  $3.10^{-3}$  eV), nous parlerons dans ce dernier cas de transitions harmoniques.



Représentation des transitions vibrationnelles avec (a) la molécule stable, (b) l'absorption d'un photon  $\nu_0 \rightarrow \nu_1$  et (c) les transitions harmoniques  $\nu_0 \rightarrow \nu_{2,3,4}$

Dans la gamme de longueurs d'onde du proche infrarouge (de 5 à 16  $\mu\text{m}$ ), des absorptions vibrationnelles sont observées, et puisque l'énergie apportée est suffisante également des transitions harmoniques voir des bandes de combinaisons. Ces dernières apparaissent dans le cas spécifique où deux raies intenses absorbent pour un même groupe fonctionnel. Il se forme alors sur le spectre une troisième raie due à l'association de ces deux raies intenses et est appelé « bande de combinaisons ». Il est important de noter que sur les spectres, les transitions vibrationnelles classiques se traduisent par des raies fines et intenses, contrairement aux transitions harmoniques (ou aux combinaisons) qui forment des raies larges et de faible intensité.

Transition vibrationnelle	Longueur d'onde ( $\mu\text{m}$ )	Energie des photons (eV)	Absorbance de $\text{CHCl}_3$ pour une cellule de 1 cm
$\nu_0 \rightarrow \nu_1$	20,8	$5,96 \cdot 10^{-4}$	170
$\nu_0 \rightarrow \nu_2$	10,6	$1,17 \cdot 10^{-3}$	15
$\nu_0 \rightarrow \nu_3$	7,24	$1,71 \cdot 10^{-3}$	0,55
$\nu_0 \rightarrow \nu_4$	5,55	$2,23 \cdot 10^{-3}$	0,02
$\nu_0 \rightarrow \nu_5$	4,53	$2,73 \cdot 10^{-3}$	0,001
$\nu_0 \rightarrow \nu_6$	3,86	$3,21 \cdot 10^{-3}$	0,0001

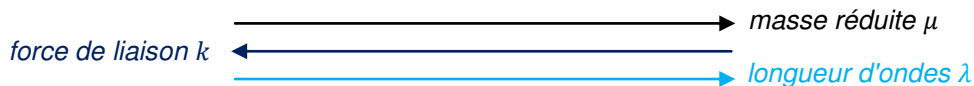
Différences d'absorption en fonction du type de transitions vibrationnelles dans le cas du chloroforme  $\text{CHCl}_3$ <sup>175</sup>

### l'analyse spectrale

A la fin d'une acquisition expérimentale, un spectre composé de bandes d'absorption est obtenu. Les résultats sont usuellement présentés en mettant la variation du signal en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  ou du nombre d'onde  $\omega$  (tel que  $\omega \sim 1/\lambda$ ). La position de la bande nous permet d'identifier la molécule, et son intensité de la quantifier. Un composé va se différencier d'un autre, de par la position de sa raie d'absorption. En partant du postulat où une molécule est représentée par deux atomes d'un oscillateur harmonique vibrant avec une même amplitude, on peut établir l'équation suivante :

$$\lambda = c \times \sqrt{\frac{\mu}{k}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} k \text{ la constante de force entre les deux atomes} \\ \mu \text{ la masse réduite en kg} \end{cases}$$

- La masse réduite est définie par la relation  $\mu = \frac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2}$ . A partir de l'équation, on peut conclure que plus la masse d'un atome augmente, plus sa masse réduite augmente et plus sa raie d'absorption est déplacée vers les hautes longueurs d'onde.
- D'après l'équation, la longueur d'onde est inversement proportionnelle à la constante de force de liaison entre les deux atomes. Plus la densité électronique entre la liaison des deux atomes sera diminuée ou délocalisée, plus le champ de force sera atténué et par conséquent également la constante de liaison  $k$ .



Facteurs influençant la position d'une raie d'absorption

L'intensité d'un composé est liée à deux principaux facteurs :

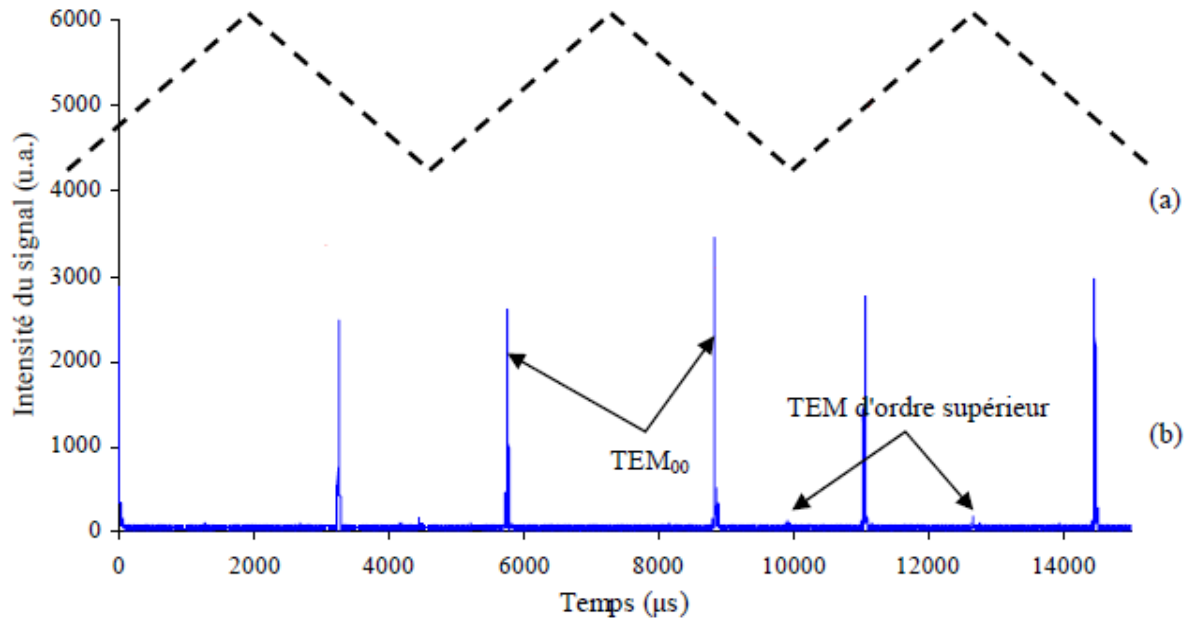
- Le moment dipolaire de la molécule : Plus le moment dipolaire est important, plus la molécule va vibrer et donc absorber en infrarouge. En application sur un spectre, les bandes d'absorption peu intenses voir non visibles sont classiquement observées pour les liaisons de type C–C, moyennement intenses pour des liaisons de type C–H et au contraire très intenses pour des liaisons de type C–O.
- La concentration de la molécule : Plus la concentration de la molécule absorbante est importante, plus le coefficient d'absorption sera grand et plus les bandes seront intenses. C'est grâce à cette propriété que l'on peut doser des composés en spectroscopie.

### Annexe II.e. Protocole d'alignement d'une cellule en cw-CRDS

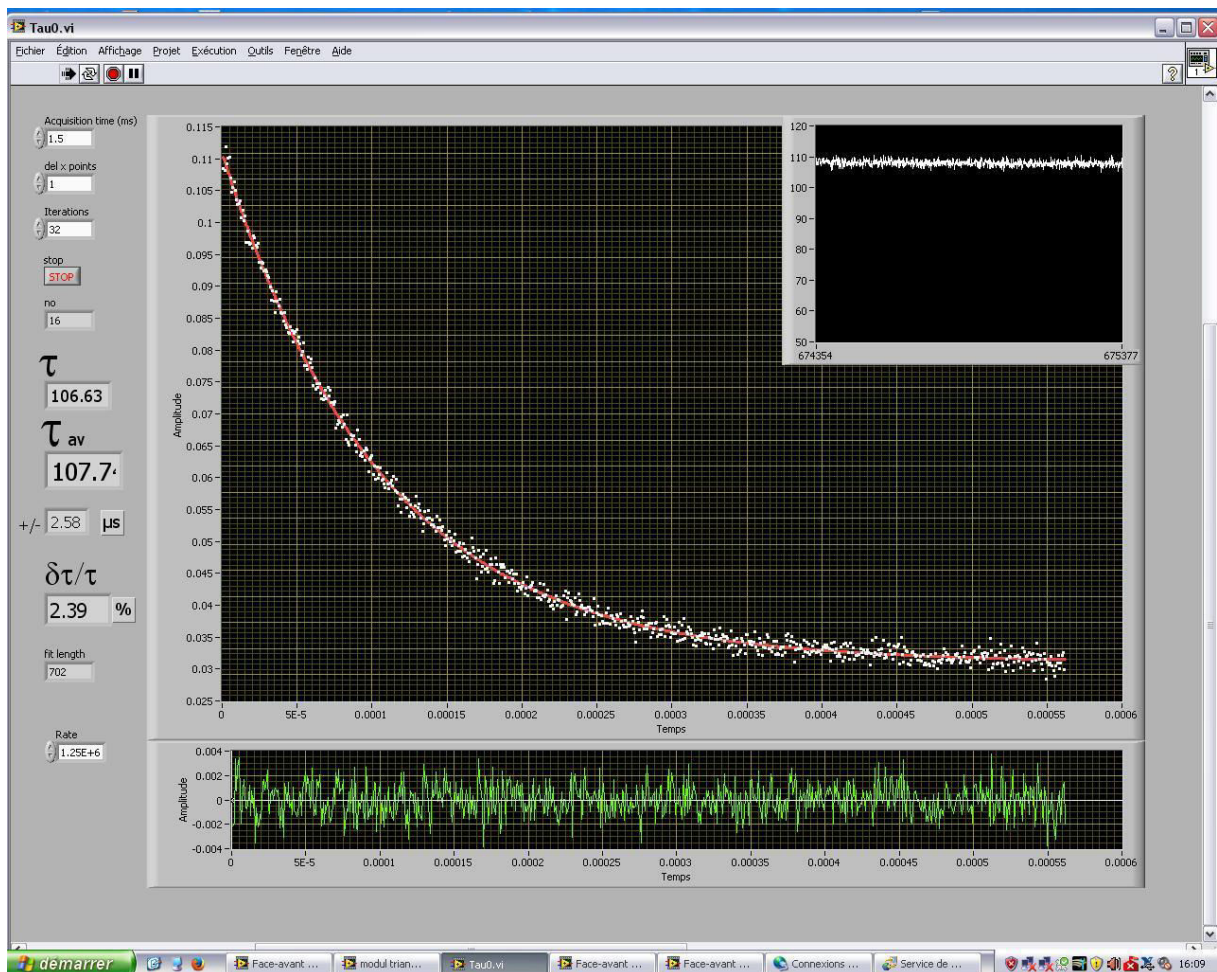
Les différents éléments sont fixés sur une table optique isolée des vibrations. Les distances optimales de chacun ont été calculées et optimisées par l'équipe du PC2A de Lille, via l'utilisation d'un logiciel de simulation sous LabView®. Afin de pouvoir enregistrer un signal, il est ensuite nécessaire de procéder au réglage du faisceau et à son alignement dans le montage, et ce au micromètre près. Le protocole simplifié est le suivant :

1. Alignement du modulateur et envoi du faisceau d'ordre 1 dans la cavité optique à l'aide de deux miroirs plans. Durant cette étape, les miroirs de la cavité sont retirés et un cache optique est placé sur la photodiode (afin de la protéger du signal lumineux intense). Un premier réglage visuel est ensuite effectué au niveau de l'alignement de la photodiode et du réglage de la lentille focale. Au final, le faisceau doit :
  - être parallèle au plan de travail
  - passer par le centre de la cavité et de la photodiode
  - être focalisé à proximité du centre de la cavité optique
  - diamètres équivalents à l'entrée comme à la sortie de la cavité
2. Le miroir de sortie est remis en place sur son support. Une tension crête à crête de 0-5 V et à une très faible fréquence ( $\approx 100$  Hz) est appliquée à l'AOM. Due à la faible transmission, le cache de la photodiode peut être retiré et le signal sous forme de crête à crête inversé est observé en sortie de détecteur sur l'oscilloscope. L'alignement de la photodiode et le réglage de la lentille de focalisation sont effectués à l'aide de jeux de trois vis micrométriques (orientées dans les trois directions de l'espace). Un réglage fin permet d'optimiser l'intensité du signal crête à crête observé.
3. La tâche du faisceau réfléchi par le miroir de sortie est amenée en coïncidence avec celle du faisceau d'entrée. Pour cela nous utilisons à nouveau un jeu de trois vis micrométriques montées sur le support des miroirs. Le miroir d'entrée est ensuite placé et le même type de réglage est effectué. Durant cette étape, la forme de crête à crête du signal n'est plus nécessaire et seule une tension continue est appliquée.
4. Le transducteur piézoélectrique est mis en marche. Nous appliquons sur ce dernier une haute tension de forme triangulaire, ce qui va permettre de contracter et dilater le piézo et donc de faire varier la longueur de la cavité de quelques millimètres afin de pouvoir entrer en résonance. A partir de ce moment, les modes de la cavité optique sont visibles sur l'oscilloscope et un temps de déclin  $\tau$  peut être mesuré sur l'ordinateur.
5. Un réglage final de l'inclinaison des miroirs et de la cavité, de la position de la photodiode et des lentilles de mode-matching permet d'optimiser la géométrie de la cavité. Au final nous devons observer des modes fondamentaux  $TEM_{00}$  les plus intenses possibles, un temps de déclin le plus grand et le plus stable possible

En plus de l'alignement du faisceau, il est également primordial que les miroirs formant la cavité soient parfaitement propres. Ils seront nettoyés à partir d'éthanol spectroscopique de très haute qualité (pour éviter toute contamination) et de papiers optiques (afin d'éviter toutes traces et rayures lors du nettoyage).

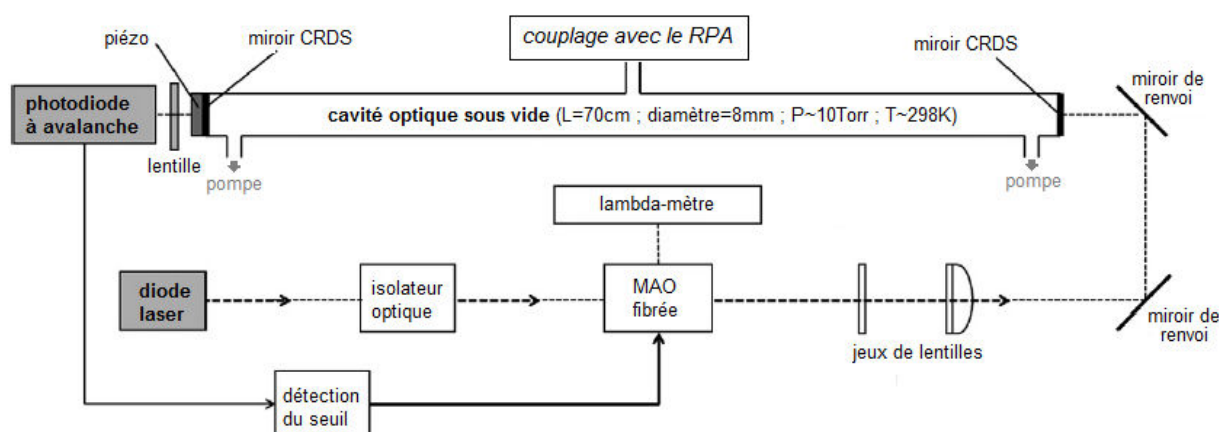


Signal observé sur l'oscilloscope après alignement du faisceau et optimisation géométrique du montage.  
 (a) la tension triangulaire appliquée au transducteur piézoélectrique et (b) le signal mesuré en sortie du détecteur



Temps de déclin mesuré sur labview après alignement du faisceau et optimisation géométrique du montage.  
 $\tau$  : le temps de déclin mesuré instantanément,  $\tau_{av}$  : le temps de déclin moyen et  $\delta\tau/\tau$  : le taux de variation de  $\tau$

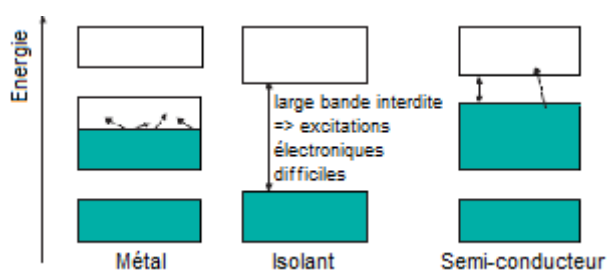
## Annexe II.f. Détails des composants constituant la cw-CRDS



Montage expérimental de la cw-CRDS utilisé à Nancy, MAO : Modulateur Acousto-Optique

la source optique

Dans le but de détecter la présence d'intermédiaires réactionnels tel que  $H_2O_2$  et  $HO_2$ , nous avons décidé de nous placer dans la gamme de longueur d'onde du proche infrarouge. Des études<sup>258,259</sup> ont montré que ces espèces possèdent des transitions rovibrationnelles particulièrement intenses autour de 1508 nm ( $6630\text{ cm}^{-1}$ ). Nous disposons au laboratoire d'une diode laser de type semi-conducteurs à contre-réaction distribuée (ou laser DFB pour Distributed FeedBack). Leur domaine spectral est limité (environ 10 nm) mais reste suffisant pour l'analyse de nos composés. Le principe d'une diode laser semi-conducteur repose sur les états électroniques du cristal qui la constitue. Selon l'équation de Schrödinger, un électron ne peut pas avoir n'importe quelle énergie dans un cristal. Ce dernier est donc constitué de bandes d'énergie permises et de bandes d'énergie interdites. Si la largeur de bande interdite (également appelé "gap") est grande, il sera difficile d'exciter un électron. Le cristal sera donc considéré comme un isolant, conduisant mal l'électricité et la chaleur. Au contraire, si la bande interdite entre deux niveaux est faible, les électrons pourront facilement passer d'une bande d'énergie à l'autre et le cristal sera considéré comme conducteur (cas du métal). Enfin, dans un cas intermédiaire de faible bande interdite, le cristal est considéré comme un semi-conducteur. Une excitation électronique est beaucoup plus difficile que dans le cas d'un métal, mais reste possible<sup>260,261</sup>.

Représentation des bandes d'énergie d'un cristal : cas d'un métal, d'un isolant et d'un semi-conducteur<sup>260</sup>

La conductivité d'un semi-conducteur peut être augmentée par le principe de "dopage". Des atomes du cristal sont substitués par des atomes contenant un nombre d'électrons de valence immédiatement supérieur ou inférieur. Cette substitution a respectivement pour effet : d'ajouter des électrons en bande de conduction (dopage n), ou d'enlever des électrons de la bande de valence (dopage p). Ces absences d'électrons dans la bande de valence sont appelées des trous et sont assimilées à des particules de charge positive qui transportent le courant. Pour plus de renseignements sur ce sujet, voir l'ouvrage de Sze<sup>262</sup>. Un semi-conducteur dopé "n" dans un premier temps, puis "p" dans un second temps, possède une structure appelée "jonction p-n" typique des diodes lasers. L'émission d'un photon résulte d'une recombinaison trou-électron au sein de cette jonction. Afin que l'émission d'un photon prédomine sur son absorption, il est nécessaire que la



population du niveau excité soit supérieure à celle du niveau fondamental. Ce phénomène "d'inversion de population" est obtenue en appliquant une tension au semi-conducteur.

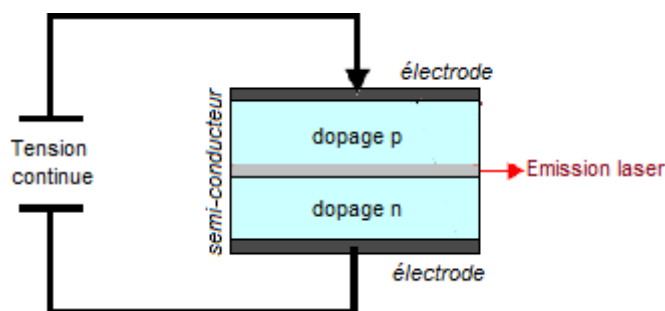
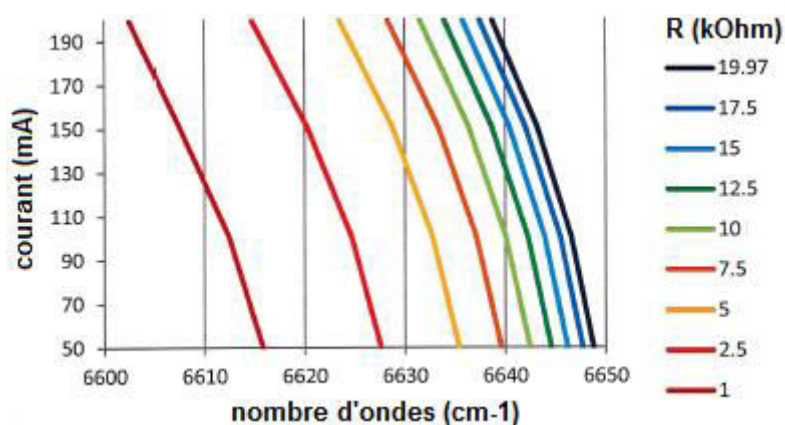


Schéma simplifié du principe de fonctionnement d'une diode laser <sup>190,260</sup>

Afin d'émettre un rayonnement dans le proche infrarouge, la diode est fabriquée à partir d'éléments des groupes III et V du tableau périodique. Ces éléments ont respectivement 3 et 5 électrons sur leur couche de valence. Les plus utilisées et les plus robustes sont : le gallium (Ga), l'arsenic (As) et l'indium (In). A température ambiante, elles permettent de travailler à des puissances de l'ordre du mW. Dans le cas de notre étude, nous travaillons avec une diode laser DFB dont la longueur d'onde varie avec la température. Cette dernière a un impact direct sur la bande d'énergie interdite et module donc la conductivité du semi-conducteur. En variant l'intensité du courant et la résistance appliquée à la diode, nous sommes donc capables de moduler la longueur d'onde émise. Dans le cas présent, nous balayerons des longueurs d'onde entre 6620 à 6650  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant à une variation de la résistance entre 1 et 20 kOhm et une intensité entre 50 et 200 mA.



Variation de la longueur d'onde émise par la diode laser en fonction de la résistance et de l'intensité appliquée

### la cellule d'absorption

La cellule sur laquelle la cavité optique est installée, correspond à un tube cylindrique en pyrex de 8mm de diamètre externe (5 mm de diamètre interne) et 70 cm de longueur, soit un volume approximatif de 15  $\text{cm}^3$ . Avec une telle cellule, nous arrivons à des sélectivités de mesure du plus petit coefficient d'absorption détectable " $\alpha_{\text{min}}$ " de l'ordre de  $10^{-8} \text{cm}^{-1}$  (cf. équation (17)). Les mesures sont usuellement effectuées à une pression de 10 Torr, dans le but à la fois d'augmenter la résolution spectrale et diminuer les contaminations avec les molécules d'air. Le vide est effectué grâce à un réseau de deux pompes à palettes branchées de part et d'autre de la cellule. La pression et le débit sont régulés à l'aide d'une vanne et contrôlés par un capteur.

### les miroirs hautement réfléchissants

Les miroirs plan-concaves sont situés de part et d'autre de la cavité. Ces derniers proviennent de la société LAYERTEC GmbH et sont constitués d'un substrat de silice fondue, d'une dimension de 7,75 mm de diamètre sur 4 mm d'épaisseur. Ils subissent un traitement de multicouches diélectriques sur leurs surfaces (par évaporations successives d'une couche diélectrique de grande puis faible réfraction). Un tel traitement permet

d'atteindre des coefficients de réflectivité élevés (taux de réflectivité :  $R = 0,9999$ ) mais limite l'utilisation des miroirs à une gamme de longueur d'onde (ici le proche infrarouge). Ces miroirs sont très sensibles à la contamination et pour les protéger, un dispositif de "gaz de protection" est réalisé par le balayage d'un léger flux d'azote ( $20 \text{ ccm}\cdot\text{min}^{-1}$ ) devant chaque miroir. Ce volume de gaz de protection doit cependant rester suffisamment faible afin que la dilution supplémentaire des gaz à analyser soit négligeable<sup>196,263</sup>

### le transducteur piézoélectrique

Le miroir en sortie de la cavité est monté directement sur le transducteur piézoélectrique. Ce dernier est constitué de céramique (modèle P-305.00 de la société Physik instrument) et est percé au centre d'un trou de 5 mm de diamètre afin de laisser passer le faisceau. Un générateur de basse fréquence permet d'appliquer une tension négative pouvant aller jusqu'à 1000 V, ce qui correspond à un mouvement de translation du miroir de 5  $\mu\text{m}$  au total.

### le système de détection et d'acquisition du signal

Concernant la détection et la mesure de l'intensité lumineuse, nous utiliserons ici une photodiode à avalanche (APD) InGaAs. Cette dernière est adaptée à la gamme de longueur d'onde du proche infrarouge et permet de travailler à des longueurs d'onde entre 1000 et 1600 nm (soit entre 6 250 et 10 000  $\text{cm}^{-1}$ ). Ce type de photodétecteur à semi-conducteur présente l'avantage d'une grande rapidité et sensibilité de mesure (capable de détecter un seul photon). Lorsqu'un photon est absorbé par le cristal, il excite un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. L'application d'une tension de polarisation inverse a pour effet de créer un champ électrique et de fortement accélérer les électrons, pouvant générer à leur tour de nouvelles paires "électron-trou" et créant ainsi un effet de multiplication par avalanche. En complément de la photodiode, un filtre passe-bas et un amplificateur sont ajoutés au système de détection. Le filtre passe-bas a pour effet d'atténuer les hautes fréquences pour ne laisser passer que les basses fréquences, ce qui permet de réduire le bruit. L'amplificateur permet quant à lui d'augmenter l'intensité du signal afin d'atteindre une tension exploitable par le reste du système. L'acquisition des données est ensuite effectuée à l'aide d'un convertisseur analogique-digital de type carte d'acquisition. Cette dernière est composée d'entrées analogiques et digitales (signal mesuré et signal de déclenchement de générateur d'impulsions) et de sorties analogiques (tension générée sur la diode et le PZT).

### le traitement des données

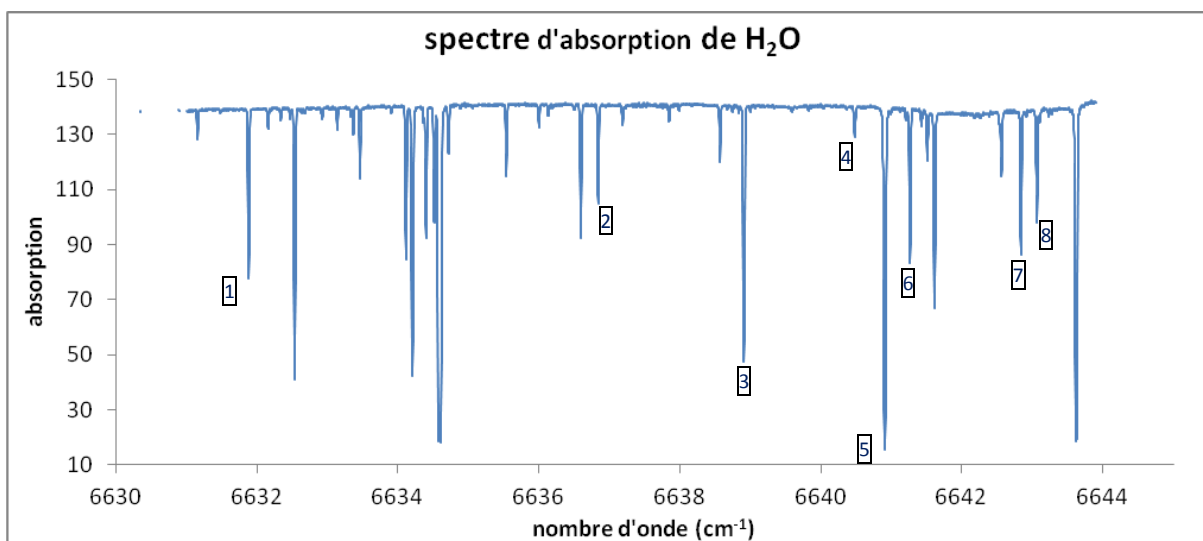
Les données transférées au PC via la carte d'acquisition sont ensuite traitées par des sous programmes pilotés par le logiciel LabVIEW® ; dans le but d'extraire les constantes de temps et de déterminer un signal de décroissance moyen pour chaque variation de longueur d'onde. Dans des conditions stables (alignement, pression, température et concentration) et pour une longueur d'onde donnée, le temps de déclin reste inchangé. Nous pouvons donc enregistrer plusieurs signaux de décroissance exponentielle et les moyenner de façon linéaire, ce qui nous permet ainsi d'augmenter la précision de mesure du temps de déclin.

$$\text{acquisition d'un seul signal : } y(t) = A \cdot e^{-t/\tau} + C$$

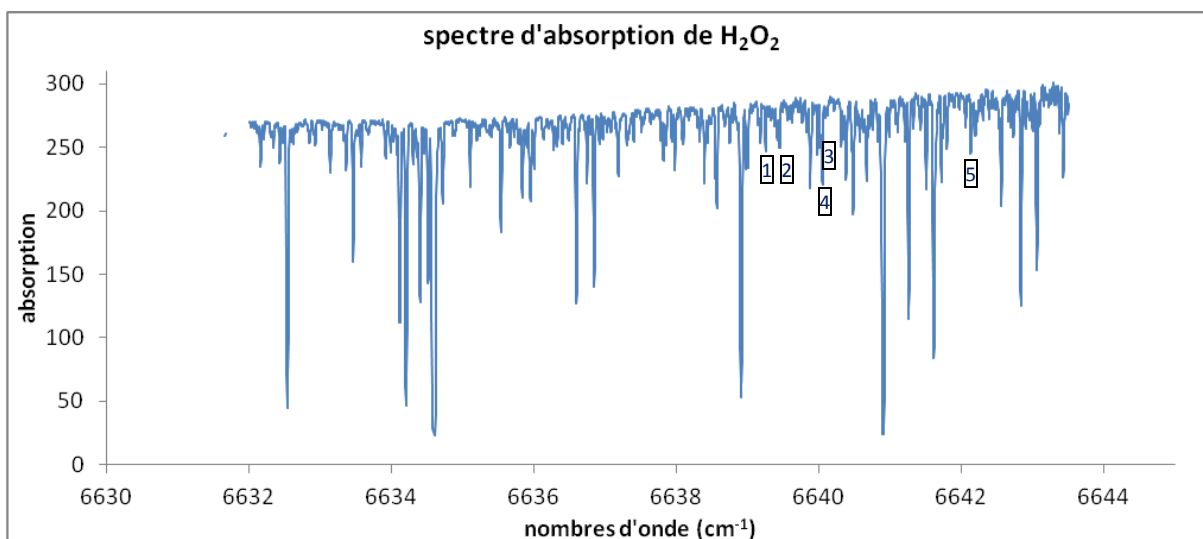
$$\text{moyenne de plusieurs signaux : } y_{\text{moy}} = A_{\text{moy}} \cdot e^{-t/\tau} + C_{\text{moy}}$$

Une méthode d'ajustement basée sur l'algorithme de Levenberg-Marquardt (Tertois, 2003) permet de tracer une courbe exponentielle sur les données expérimentales (également appelé « fit ») et de déterminer ainsi les grandeurs : «  $\tau$  » et «  $A_{\text{moy}}$  ». Cette méthode d'ajustement est non linéaire et donc plus gourmande en temps et en espace de stockage, mais également plus précise même en présence de bruits. Une fois l'acquisition terminée, les données sont enregistrées sous un tableau à deux dimensions, permettant un retraitement à posteriori afin d'éliminer les signaux aberrants enregistrés. Ces événements sont facilement repérables (ayant un  $\tau$  très éloigné de  $\tau_{\text{moy}}$ ) et sont essentiellement dus à l'excitation d'un mode supérieur de la cavité.

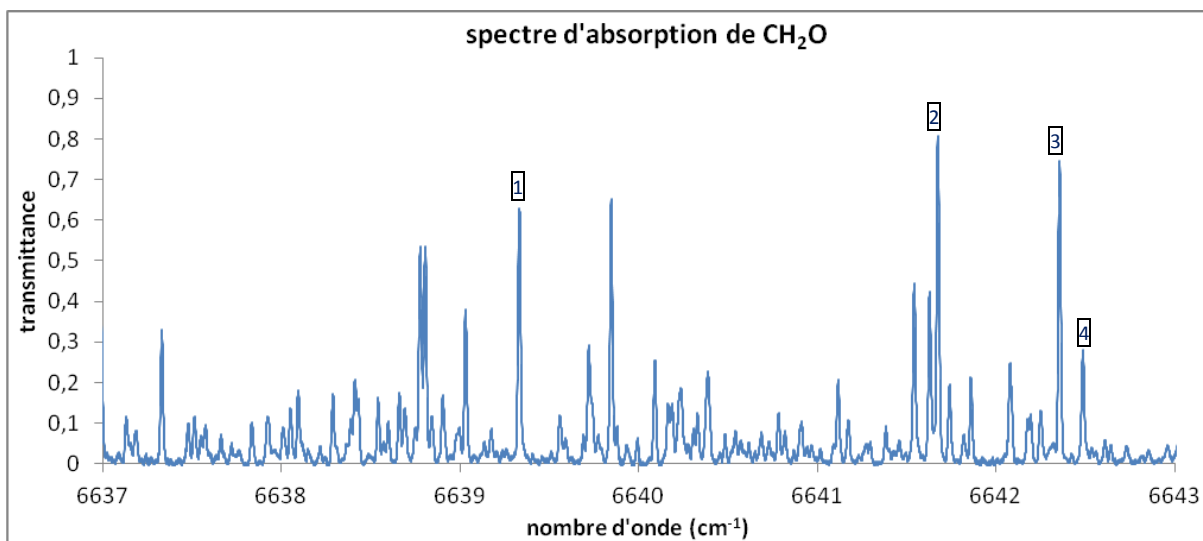
Annexe II.g. Spectres des composés détectables en cw-CRDS dans nos conditions opératoires



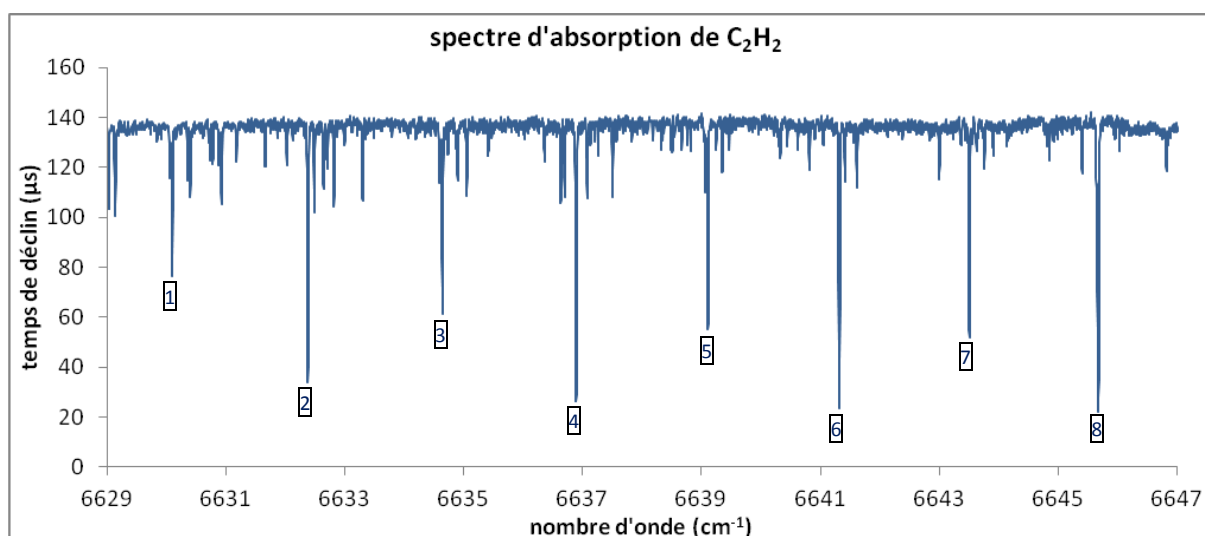
Spectre d'absorption de l'eau par Macko et al.<sup>201</sup> sur la gamme de longueur d'onde de nos analyses



Spectre d'absorption d'un mélange H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par Parker et al.<sup>63</sup> sur notre gamme de longueur d'onde



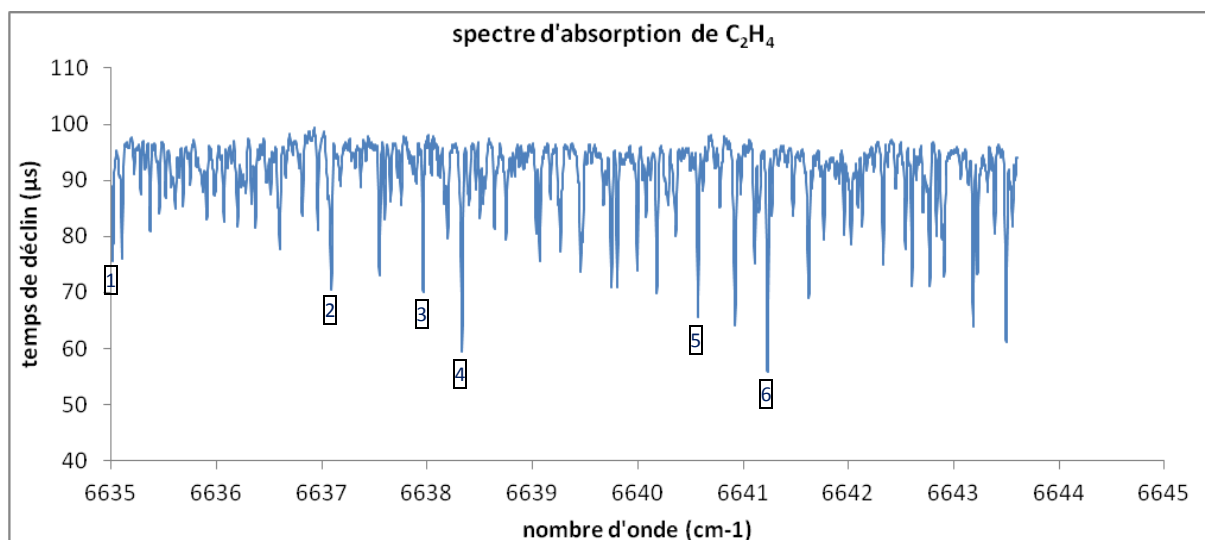
Spectre d'absorption du peroxyde d'oxygène par Morajkar et al.<sup>202</sup> sur notre gamme de longueur d'onde



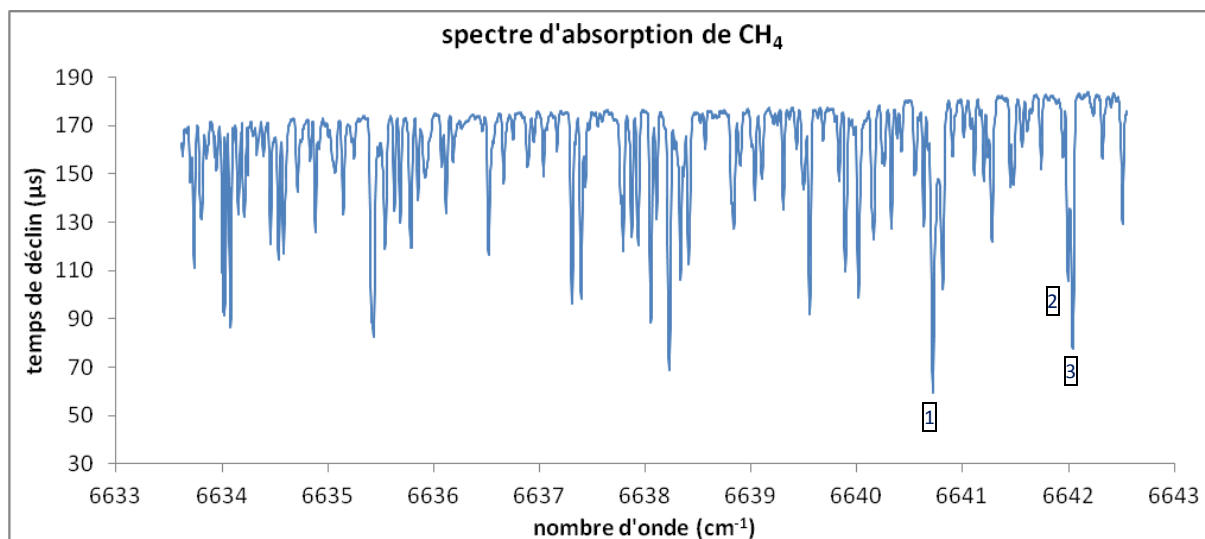
Spectre d'absorption de l'acétylène réalisé au laboratoire et sur la gamme de longueur d'onde de nos analyses. Acquisition réalisée avec une fraction molaire de  $x_{C_2H_2} = 0,004$  mol

Raie n°	1	2	3	4	5	6	7	8
$u$ (cm <sup>-1</sup> )	6630,09	6632,37	6634,64	6636,89	6639,11	6641,32	6643,51	6645,68
$\sigma_{x=0,0003}$ (10 <sup>-21</sup> )	1,31	5,10	2,01	7,01	2,49	8,17	2,84	9,06
$\sigma_{x=0,0004}$ (10 <sup>-21</sup> )	1,35	5,24	2,10	7,18	2,55	8,32	2,82	8,98
$\sigma_{x=0,0006}$ (10 <sup>-21</sup> )	1,39	5,26	2,15	7,19	2,57	8,33	2,85	8,93
$\sigma_{x=0,0008}$ (10 <sup>-21</sup> )	-	-	-	saturation	2,55	8,50	-	-
$\sigma_{x=0,0010}$ (10 <sup>-21</sup> )	-	-	-	-	2,58	saturation	-	-
$\sigma_{moyen}$ (10 <sup>-21</sup> molécule <sup>-1</sup> .cm <sup>2</sup> )	1,35	5,20	2,11	7,13	2,55	8,32	2,83	8,99

Relevé des principales transitions de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> en fonction de sa concentration (par dilution avec un gaz d'hélium)



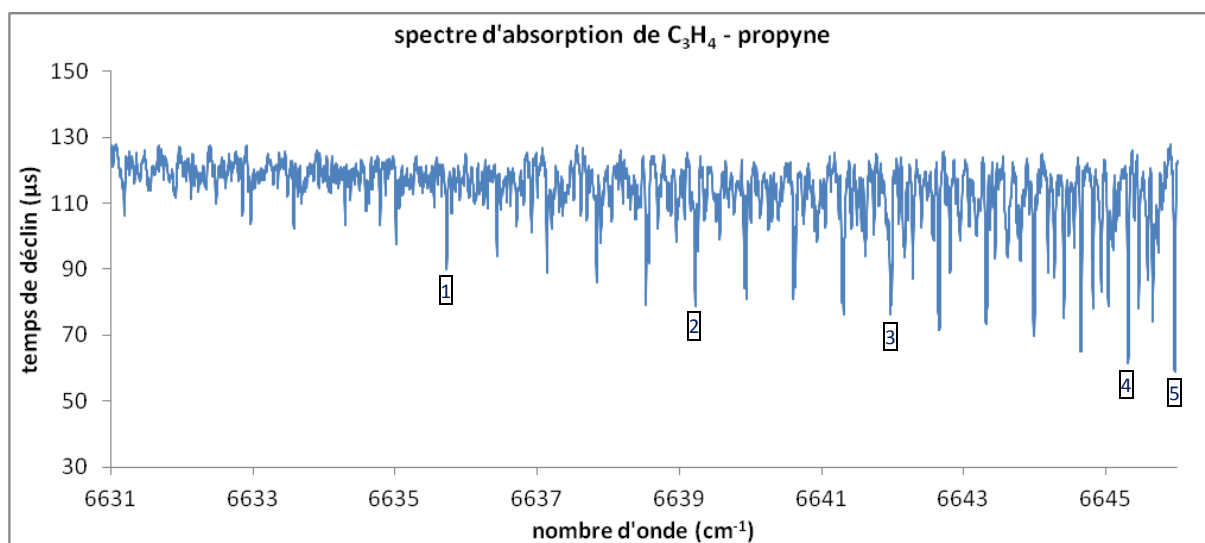
Spectre d'absorption de l'éthylène par Bahrini et al.<sup>61</sup> sur la gamme de longueur d'onde de nos analyses



Spectre d'absorption du méthane par Bahri et al.<sup>168</sup> sur la gamme de longueur d'onde de nos analyses

Raie n°	1	2	3
$u$ (cm <sup>-1</sup> )	6640,72	6642,00	6642,04
$\sigma_a$ (10 <sup>-24</sup> molécule <sup>-1</sup> .cm <sup>2</sup> )	1,81	0,609	1,17

Relevé de certaines transitions de CH<sub>4</sub> observées sur notre gamme de longueur d'onde et à 10 Torr



Spectre d'absorption du propyne réalisé au laboratoire et sur la gamme de longueur d'onde de nos analyses. Acquisition réalisée avec une fraction molaire de  $x_{C_3H_4} = 0,0025$  mol

Raie n°	1	2	3	4	5
$u$ (cm <sup>-1</sup> )	6635,73	6639,22	6641,31	6645,32	6645,97
$\sigma_{x=0,001}$ (10 <sup>-22</sup> )	1,11	1,72	1,95	3,07	3,49
$\sigma_{x=0,0025}$ (10 <sup>-22</sup> )	1,67	1,74	1,90	3,08	3,46
$\sigma_{x=0,005}$ (10 <sup>-22</sup> )	1,15	1,64	1,82	3,06	3,31
$\sigma_{x=0,010}$ (10 <sup>-22</sup> )	-	1,66	1,79	-	-
$\sigma_{x=0,015}$ (10 <sup>-22</sup> )	-	1,70	1,82	-	-
$\sigma_{moyen}$ (10 <sup>-22</sup> molécule <sup>-1</sup> .cm <sup>2</sup> )	1,14	1,69	1,86	3,07	3,42

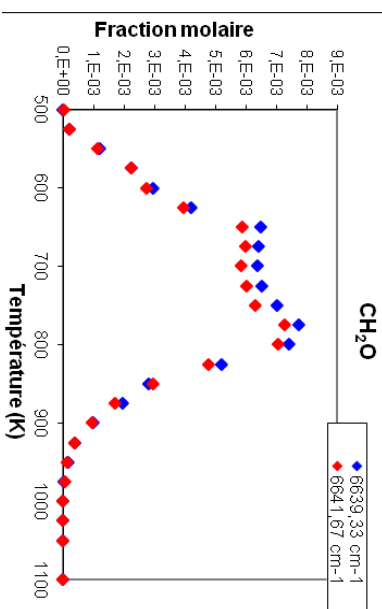
Relevé des principales transitions du propyne en fonction de sa concentration (par dilution avec un gaz d'hélium)

Annexe II.h. Résultats obtenus pour CH<sub>2</sub>O lors des expériences d'oxydation du diméthyl-éther <sup>203</sup>

T° réacteur (K)	Pcellule		V <sub>Meol</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)	C (cm <sup>3</sup> ):					CH <sub>2</sub> O								
	Torr	Pa		T <sub>0</sub> gauche	T <sub>0</sub> droite	T <sub>0</sub> moyen	t (µs)	[CH <sub>2</sub> O] (molécules/cm <sup>3</sup> )	[CH <sub>2</sub> O] (mol/cm <sup>3</sup> )	κ	T <sub>0</sub> gauche	T <sub>0</sub> droite	T <sub>0</sub> moyen	t (µs)	[H <sub>2</sub> O] (molécules/cm <sup>3</sup> )	[H <sub>2</sub> O] (mol/cm <sup>3</sup> )	κ
500	10	1,33E+03	1,86E+06	26,5	26,5	26,5	26,5	2,49E+12	4,11E-12	7,70E-06	26,5	26,5	26,5	26,5	1,19E+13	1,99E-11	3,68E-05
525	10,02	1,34E+03	1,86E+06	26,3	26,3	26,3	23,7	6,94E+13	1,15E-10	2,14E-04	26,2	26,1	26,2	23,5	6,56E+13	1,09E-10	2,03E-04
550	10	1,33E+03	1,86E+06	25,0	25,0	25,0	22,4	3,94E+14	6,54E-10	1,22E-03	25,0	25,0	25,0	22,0	3,71E+14	6,11E-10	1,15E-03
575	9,98	1,33E+03	1,86E+06	23,6	23,6	23,6	19,7	7,27E+14	1,21E-09	2,25E-03	23,8	23,8	23,8	18,9	7,29E+14	1,21E-09	2,25E-03
600	9,99	1,33E+03	1,86E+06	24,5	24,5	24,5	19,2	9,63E+14	1,60E-09	2,98E-03	24,1	24,1	24,1	18,2	8,90E+14	1,48E-09	2,73E-03
625	9,97	1,33E+03	1,86E+06	24,8	24,8	24,8	17,8	1,36E+15	2,25E-09	4,20E-03	24,6	24,6	24,6	16,7	1,28E+15	2,13E-09	3,96E-03
650	10	1,33E+03	1,86E+06	26,0	26,0	26,0	15,8	2,11E+15	3,50E-09	6,51E-03	25,7	25,7	25,7	14,8	1,91E+15	3,18E-09	5,90E-03
675	10,02	1,34E+03	1,86E+06	26,3	26,1	26,2	16,0	2,09E+15	3,47E-09	6,43E-03	25,5	25,5	25,5	14,6	1,95E+15	3,23E-09	6,00E-03
700	10	1,33E+03	1,86E+06	26,6	26,4	26,5	16,1	2,06E+15	3,43E-09	6,38E-03	26,1	26,1	26,1	15,0	1,90E+15	3,15E-09	5,86E-03
725	10,01	1,33E+03	1,86E+06	26,6	26,5	26,6	16,0	2,12E+15	3,52E-09	6,54E-03	26,2	26,2	26,2	14,8	1,95E+15	3,24E-09	6,03E-03
750	9,98	1,33E+03	1,86E+06	26,8	26,7	26,7	15,6	2,27E+15	3,77E-09	7,02E-03	26,4	26,4	26,4	14,6	2,05E+15	3,40E-09	6,35E-03
775	10	1,33E+03	1,86E+06	27,0	26,9	26,9	15,0	2,51E+15	4,17E-09	7,76E-03	26,7	26,7	26,7	13,7	2,36E+15	3,92E-09	7,29E-03
800	10,02	1,34E+03	1,86E+06	27,5	27,4	27,4	15,4	2,41E+15	4,01E-09	7,44E-03	27,1	27,1	27,1	14,0	2,29E+15	3,81E-09	7,07E-03
825	10,01	1,33E+03	1,86E+06	28,3	28,2	28,3	18,1	1,68E+15	2,80E-09	5,19E-03	28,1	28,1	28,1	17,0	1,55E+15	2,57E-09	4,77E-03
850	10	1,33E+03	1,86E+06	28,8	28,8	28,8	22,0	9,14E+14	1,53E-09	2,89E-03	28,7	28,7	28,7	20,3	9,61E+14	1,60E-09	2,97E-03
875	9,98	1,33E+03	1,86E+06	29,1	29,1	29,1	23,9	6,31E+14	1,05E-09	1,95E-03	29,1	29,1	29,1	23,5	5,51E+14	9,16E-10	1,71E-03
900	9,99	1,33E+03	1,86E+06	29,4	29,4	29,4	26,5	3,23E+14	5,34E-10	9,97E-04	29,4	29,4	29,4	25,9	3,05E+14	5,07E-10	9,43E-04
925	9,98	1,33E+03	1,86E+06	29,7	29,6	29,6	28,4	1,24E+14	2,05E-10	3,82E-04	29,6	29,6	29,6	28,0	1,27E+14	2,11E-10	3,94E-04
950	10	1,33E+03	1,86E+06	29,6	29,5	29,6	29,0	5,49E+13	9,11E-11	1,69E-04	29,5	29,5	29,5	29,0	3,79E+13	6,30E-11	1,17E-04
975	10	1,33E+03	1,86E+06	27,4	27,5	27,4	27,4	5,21E+12	8,65E-12	1,61E-05	27,8	27,8	27,8	27,5	2,33E+13	3,86E-11	7,18E-05
1000	9,98	1,33E+03	1,86E+06	27,6	27,6	27,6	27,6	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	27,7	27,7	27,7	27,7	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1025	10,02	1,34E+03	1,86E+06	27,6	27,6	27,6	27,6	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	27,7	27,7	27,7	27,7	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1050	10	1,33E+03	1,86E+06	28,8	28,8	28,8	28,8	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	28,8	28,8	28,8	28,8	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1100	10,03	1,34E+03	1,86E+06	28,3	28,3	28,3	28,3	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	28,8	28,8	28,8	28,8	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Ci-dessus : Tableau obtenu pour le dosage de CH<sub>2</sub>O lors des expériences d'oxydation du diméthyl-éther en fonction de la température de réaction.

Ci-contre : Profil de fraction molaire en fonction de la température de réaction, obtenu d'après le tableau de dosage de CH<sub>2</sub>O ci-dessus



## Annexe II.i. Incertitudes sur l'estimation des sections efficaces des groupes

### Annexe II.i. Incertitudes liées à l'estimation de la section efficace de groupe

On rappellera que la section efficace varie en fonction de l'énergie du laser. En SPI-TOF on travaillera avec une énergie d'ionisation fixe de 10,6 eV.

#### Calcul de l'incertitude sur la liaison C-C

Composé	IE (eV)	Référence	$\sigma_{(C-C)}$ à 10,6 eV (Mb)
<i>n</i> -pentane	10,28	Zhou et coll. <sup>212</sup>	0,73
Cyclohexane	9,88	Zhou et coll. <sup>264</sup>	4,06
Me-cyclopentane	9,70	Wang et coll. <sup>265</sup>	1,35
<i>n</i> -hexane	10,13	Zhou et coll. <sup>212</sup>	1,57
<i>n</i> -heptane	9,93	Zhou et coll. <sup>212</sup>	2,43
		Moyenne	2,03
		Ecart-type	1,29
		Ecart-type relatif	64%

#### Calcul de l'incertitude sur la liaison C=O

Composé	IE (eV)	Référence	$\sigma_{(C=O)}$ à 10,6 eV (Mb)
Acétaldéhyde	10,22	Cool et coll. <sup>213</sup>	7,33
Acétone	9,70	Zhou et coll. <sup>264</sup>	9,56
Propanal	9,96	Wang et coll. <sup>265</sup>	8,49
<i>iso</i> -butanal	9,71	Yang et coll. <sup>266</sup>	8,96
<i>n</i> -butanal	9,82	Yang et coll. <sup>266</sup>	7,16
		Moyenne	8,30
		Ecart-type	1,03
		Ecart-type relatif	12%

#### Calcul de l'incertitude sur la liaison C=C

Composé	IE (eV)	Référence	$\sigma_{(C=C)}$ à 10,6 eV (Mb)
Propène	9,73	Cool et coll. <sup>213</sup>	10,63
1-butène	9,55	Wang et coll. <sup>265</sup>	8,40
<i>cis</i> -2-butène	9,11	Wang et coll. <sup>265</sup>	10,02
<i>trans</i> -2-butène	9,10	Yang et coll. <sup>266</sup>	11,05
<i>iso</i> -butène	9,22	Wang et coll. <sup>265</sup>	9,06
1-pentène	9,49	Wang et coll. <sup>265</sup>	12,88
<i>cis</i> -2-pentène	9,01	Cool et coll. <sup>214</sup>	10,73
<i>trans</i> -2-pentène	9,04	Cool et coll. <sup>214</sup>	12,06
2-Me-2-butène	8,69	Yang et coll. <sup>266</sup>	13,17
3-Me-1-butène	9,52	Yang et coll. <sup>266</sup>	5,96
		Moyenne	10,39
		Ecart-type	2,18
		Ecart-type relatif	21%

## Annexe II.i. Incertitudes sur l'estimation des sections efficaces des groupes

Calcul de l'incertitude sur la liaison C-O

Composé	IE (eV)	Référence	$\sigma_{(C-O)}$ à 10,6 eV (Mb)
Diméthyl-éther	10,03	Cool et coll. <sup>214</sup>	4,35
Ethyl-Methyl-éther	9,72	Kameta et coll. <sup>267</sup>	5,55
1-propanol	10,22	Cool et coll. <sup>214</sup>	3,74
Diéthyl-éther	9,51	Cool et coll. <sup>214</sup>	4,92
1-butanol	9,99	Xie et coll. <sup>268</sup>	5,58
		Moyenne	4,83
		Ecart-type	0,79
		Ecart-type relatif	16%



Annexe II.j. Section efficace utilisée lors de la quantification en SPI-TOF

On rappellera que la section efficace varie en fonction de l'énergie du laser. En SPI-TOF on travaillera avec une énergie d'ionisation fixe de 10,6 eV.

Composé Nom	Formule	m/z	IE (eV)	$\sigma$ (Mb) à 10.6 eV	Référence
Decenyl-OOH	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	172	-	20,8	Estimation*
Decane-diones	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	170	-	21,21	Estimation*
Nonenyl-OOH	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	158	-	20,07	Estimation*
C <sub>7</sub> -ketoxyhydroperoxide	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	146	-	16,04	Estimation*
Heptenyl-OOH	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	130	≈9.1	18,62	Estimation*
Heptane-diones	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	128	-	19,03	Estimation*
Heptène-diones	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	126	-	19,76	Estimation*
C <sub>5</sub> -ketoxyhydroperoxide	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	118	≈9.3	14,59	Estimation*
Hexenyl-OOH	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116	≈9.2	17,89	Estimation*
Pentyl-OOH	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	104	9.34	7,26	Estimation*
Pentenyl-OOH	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	102	-	17,16	Estimation*
Pentane-diones	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	100	≈9.1	17,58	Estimation*
<i>n</i> -heptane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100	9.93	14,59	Zhou et al. <sup>212</sup>
Heptenes	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	98	-	14,27	Estimation*
Butenyl-OOH	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88	9.29	16,43	Estimation*
Propyl-OOH	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	76	-	5,80	Estimation*
Allyl-OOH	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	74	9.55	15,71	Estimation*
Pentadienes	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	68	8.59	21,35	Yang et al. <sup>266</sup>
Ethyl-OOH	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	62	9.61	5,07	Estimation*
Acetic acid	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	60	10.65	-	Herbinet et al. <sup>71</sup>
Propanal	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58	9.96	9,94	Wang et al. <sup>265</sup>
Butenes	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	56	9.55	9,85	Wang et al. <sup>265</sup>
Butadienes	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	54	9.07	16,38	Yang et al. <sup>266</sup>
Methyl-OOH	CH <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	48	9.84	4,35	Estimation*
Acetaldehyde	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	44	10.229	8,06	Cool et al. <sup>213</sup>
Propene	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	42	9.73	11,36	Cool et al. <sup>213</sup>
Ketene	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	42	9.62	22,52	Yang et al. <sup>266</sup>
Formaldehyde	CH <sub>2</sub> O	30	10.88	-	Cooper et al. <sup>269</sup>

\* pour la méthode d'estimation des sections efficaces, voir la section sur la quantification de la spectrométrie de masse au chapitre II. 2) c)

# Annexe III.a. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-pentane

## Annexe III.a. Recueil de résultats obtenus pour l'oxydation du *n*-pentane

### 1. Les conditions expérimentales

Richesse	0,5 ; 1 et 2
X <sub>pentane</sub>	0,01
Température (K)	500 - 1100
P (Torr)	800

Appareils analytiques utilisés :

- SVUV/TOF
- SPI/TOF
- GC
- CRDS

### 2. Données expérimentales

T (K)	<i>m/z</i>			<i>R<sub>s</sub></i>			<i>R<sub>c</sub></i>			<i>R<sub>c</sub></i>						
	<i>n</i> -pentane C: 5 H: 12 O: 0	φ = 0.5	φ = 1	φ = 2	méthane C: 1 H: 4 O: 0	φ = 0.5	φ = 1	φ = 2	eau C: 0 H: 2 O: 1	φ = 0.5	φ = 1	φ = 2	acétylène C: 2 H: 2 O: 0	φ = 0.5	φ = 1	φ = 2
500	1.00E-02	1.00E-02	9.98E-03	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
510	1.00E-02	1.00E-02	9.98E-03	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
520	1.00E-02	9.91E-03	1.01E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
525	1.00E-02	9.91E-03	1.01E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
530	1.00E-02	9.91E-03	1.01E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
540	1.00E-02	9.90E-03	1.00E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
550	1.00E-02	9.90E-03	1.00E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
555	9.97E-03			0.00E+00					1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
560									1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
565									1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
570	7.67E-03	9.98E-03	1.00E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
575	7.12E-03	8.29E-03		0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
580									1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
585	6.42E-03	7.48E-03	8.21E-03	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
590	6.42E-03	7.48E-03	8.21E-03	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
595	5.61E-03	6.87E-03	7.46E-03	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
600									1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
605									1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
610	5.10E-03	6.26E-03	7.22E-03	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
615	5.05E-03	6.23E-03	7.18E-03	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
620									1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
625	5.05E-03	6.23E-03	7.18E-03	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
630									1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
635									1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
640	5.08E-03	6.62E-03	8.18E-03	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
650									1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
660	5.39E-03	7.70E-03	9.39E-03	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
670									1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
675									1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
680									1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
690									1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
700	7.23E-03	9.73E-03	9.96E-03	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
710									1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
720									1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
725	8.70E-03	9.99E-03	9.99E-03	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
730									1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
740	9.68E-03	1.00E-02	1.00E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
750	9.56E-03	9.93E-03	1.00E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
775	8.7E-03	9.59E-03	9.58E-03	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
800	5.42E-03	8.20E-03	8.05E-03	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
825	2.53E-03	4.98E-03	5.20E-03	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
850	1.42E-03	2.19E-03	3.18E-03	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
875	7.82E-04	8.27E-04	1.59E-03	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
900	4.88E-04	3.70E-04	6.90E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
925	1.11E-04	3.79E-04	9.60E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
950	2.42E-04	5.58E-04	1.28E-03	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
975	1.01E-05	3.70E-04	6.90E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
1000	0.00E+00	2.46E-04	4.26E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
1025	0.00E+00	2.29E-04	1.99E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
1050	0.00E+00	7.76E-05	6.17E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
1075	0.00E+00	1.29E-05	6.50E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
1100									1.78E-03	8.64E-05	2.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

Méthodes :

GC • SVUV/TOF

GC • SVUV/TOF

CRDS • SVUV/TOF

CRDS



# Annexe III.a. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-pentane

T (K)	44		44		44		46		48		54				
	C: 1 H: 0 O: 2		C: 2 H: 4 O: 1		C: 2 H: 4 O: 1		C: 3 H: 8 O: 0		C: 2 H: 6 O: 1		C: 1 H: 4 O: 2		C: 4 H: 6 O: 0		
	$\varphi = 0.5$ $\varphi = 1$ $\varphi = 2$	$\varphi = 0.5$ $\varphi = 1$ $\varphi = 2$	$\varphi = 0.5$ $\varphi = 1$ $\varphi = 2$	$\varphi = 0.5$ $\varphi = 1$ $\varphi = 2$	$\varphi = 0.5$ $\varphi = 1$ $\varphi = 2$	$\varphi = 0.5$ $\varphi = 1$ $\varphi = 2$	$\varphi = 0.5$ $\varphi = 1$ $\varphi = 2$	$\varphi = 0.5$ $\varphi = 1$ $\varphi = 2$	$\varphi = 0.5$ $\varphi = 1$ $\varphi = 2$	$\varphi = 0.5$ $\varphi = 1$ $\varphi = 2$	$\varphi = 0.5$ $\varphi = 1$ $\varphi = 2$	$\varphi = 0.5$ $\varphi = 1$ $\varphi = 2$	$\varphi = 0.5$ $\varphi = 1$ $\varphi = 2$	$\varphi = 0.5$ $\varphi = 1$ $\varphi = 2$	$\varphi = 0.5$ $\varphi = 1$ $\varphi = 2$
5000	2.06E-05	1.64E-05	1.64E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
5100	2.06E-05	1.64E-05	1.64E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
5200	2.06E-05	1.64E-05	1.64E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
5300	2.06E-05	1.64E-05	1.64E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
5400	2.06E-05	1.64E-05	1.64E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
5500	2.06E-05	1.64E-05	1.64E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
5550	2.06E-05	1.64E-05	1.64E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
5600	2.06E-05	1.64E-05	1.64E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
5650	2.06E-05	1.64E-05	1.64E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
5700	2.06E-05	1.64E-05	1.64E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
5750	6.33E-04	1.64E-05	1.64E-05	1.8E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
5800	8.06E-04	4.47E-04	1.64E-05	1.45E-05	9.54E-06	6.12E-04	4.61E-04	0.00E+00	0.00E+00	2.04E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
5850	1.33E-03	6.49E-04	3.54E-04	2.09E-05	1.32E-05	6.82E-06	8.37E-04	6.23E-04	5.04E-04	2.75E-05	2.37E-05	1.7E-05	1.83E-04	1.37E-04	7.1E-05
5900	1.90E-03	8.32E-04	4.44E-04	2.98E-05	1.73E-05	9.54E-06	1.03E-03	7.98E-04	6.23E-04	2.97E-05	2.09E-05	1.7E-05	2.88E-04	1.87E-04	1.20E-04
5950	2.23E-03	1.17E-03	4.80E-04	3.32E-05	2.18E-05	1.27E-05	1.18E-03	1.05E-03	7.58E-04	2.31E-05	1.93E-05	1.27E-05	2.88E-04	2.02E-04	1.1E-04
6000	2.19E-03	1.00E-03	3.88E-04	3.14E-05	1.99E-05	1.00E-05	1.23E-03	1.01E-03	7.22E-04	1.98E-05	1.54E-05	1.05E-05	2.04E-04	1.13E-04	6.37E-05
6050	7.82E-04	2.16E-04	2.47E-05	1.91E-05	7.27E-06	0.00E+00	8.65E-04	4.64E-04	1.73E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.3E-04	8.24E-05	3.1E-05
6100	1.49E-03	5.49E-04	1.32E-04	2.77E-05	1.38E-05	4.54E-06	1.13E-03	8.38E-04	3.99E-04	7.70E-06	0.00E+00	0.00E+00	1.3E-04	7.24E-05	5.39E-06
6150	7.82E-04	2.16E-04	2.47E-05	1.91E-05	7.27E-06	0.00E+00	8.65E-04	4.64E-04	1.73E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.3E-04	8.24E-05	3.1E-05
6200	3.29E-04	4.38E-05	2.08E-05	1.05E-05	0.00E+00	0.00E+00	5.33E-04	5.62E-05	3.21E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.63E-05	3.20E-06	0.00E+00
6250	1.23E-04	1.64E-05	1.64E-05	4.54E-06	0.00E+00	0.00E+00	1.93E-04	9.31E-06	3.21E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.7E-05	7.10E-07	0.00E+00
6300	1.23E-04	1.64E-05	1.64E-05	4.54E-06	0.00E+00	0.00E+00	1.93E-04	9.31E-06	3.21E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.13E-06	0.00E+00	0.00E+00
6350	1.23E-04	1.64E-05	1.64E-05	4.54E-06	0.00E+00	0.00E+00	1.93E-04	9.31E-06	3.21E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	5.33E-07	0.00E+00	0.00E+00
6400	1.23E-04	1.64E-05	1.64E-05	4.54E-06	0.00E+00	0.00E+00	1.93E-04	9.31E-06	3.21E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
6450	1.23E-04	1.64E-05	1.64E-05	4.54E-06	0.00E+00	0.00E+00	1.93E-04	9.31E-06	3.21E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
6500	1.23E-04	1.64E-05	1.64E-05	4.54E-06	0.00E+00	0.00E+00	1.93E-04	9.31E-06	3.21E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
6550	1.23E-04	1.64E-05	1.64E-05	4.54E-06	0.00E+00	0.00E+00	1.93E-04	9.31E-06	3.21E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
6600	1.23E-04	1.64E-05	1.64E-05	4.54E-06	0.00E+00	0.00E+00	1.93E-04	9.31E-06	3.21E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
6650	1.23E-04	1.64E-05	1.64E-05	4.54E-06	0.00E+00	0.00E+00	1.93E-04	9.31E-06	3.21E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
6700	1.23E-04	1.64E-05	1.64E-05	4.54E-06	0.00E+00	0.00E+00	1.93E-04	9.31E-06	3.21E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
6750	1.23E-04	1.64E-05	1.64E-05	4.54E-06	0.00E+00	0.00E+00	1.93E-04	9.31E-06	3.21E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
6800	1.23E-04	1.64E-05	1.64E-05	4.54E-06	0.00E+00	0.00E+00	1.93E-04	9.31E-06	3.21E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
6850	1.23E-04	1.64E-05	1.64E-05	4.54E-06	0.00E+00	0.00E+00	1.93E-04	9.31E-06	3.21E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
6900	1.23E-04	1.64E-05	1.64E-05	4.54E-06	0.00E+00	0.00E+00	1.93E-04	9.31E-06	3.21E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
6950	1.23E-04	1.64E-05	1.64E-05	4.54E-06	0.00E+00	0.00E+00	1.93E-04	9.31E-06	3.21E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
7000	1.23E-04	1.64E-05	1.64E-05	4.54E-06	0.00E+00	0.00E+00	1.93E-04	9.31E-06	3.21E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
7100	1.23E-04	1.64E-05	1.64E-05	4.54E-06	0.00E+00	0.00E+00	1.93E-04	9.31E-06	3.21E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
7200	1.23E-04	1.64E-05	1.64E-05	4.54E-06	0.00E+00	0.00E+00	1.93E-04	9.31E-06	3.21E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
7250	1.23E-04	1.64E-05	1.64E-05	4.54E-06	0.00E+00	0.00E+00	1.93E-04	9.31E-06	3.21E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
7300	1.23E-04	1.64E-05	1.64E-05	4.54E-06	0.00E+00	0.00E+00	1.93E-04	9.31E-06	3.21E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
7400	1.23E-04	1.64E-05	1.64E-05	4.54E-06	0.00E+00	0.00E+00	1.93E-04	9.31E-06	3.21E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
7500	4.89E-05	1.64E-05	2.14E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	5.20E-05	8.67E-06	5.14E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
7550	5.69E-05	1.64E-05	1.89E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	6.10E-05	1.57E-05	1.69E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
7600	7.07E-05	2.14E-05	3.37E-05	4.09E-06	0.00E+00	0.00E+00	1.31E-04	3.92E-05	4.08E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
8000	4.03E-04	5.18E-05	5.51E-05	4.00E-05	1.09E-05	1.86E-05	3.62E-04	1.10E-04	1.06E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
8250	4.03E-04	5.18E-05	5.51E-05	4.00E-05	1.09E-05	1.86E-05	3.62E-04	1.10E-04	1.06E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
8500	1.39E-03	2.31E-04	1.46E-04	1.04E-04	5.18E-05	5.77E-05	2.61E-04	2.22E-04	1.90E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
8750	2.83E-03	9.45E-04	4.61E-04	9.91E-05	8.59E-05	8.59E-05	2.61E-04	2.22E-04	1.90E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
9000	5.65E-03	2.63E-03	1.08E-03	6.45E-05	8.09E-05	7.72E-05	1.64E-04	1.94E-04	2.18E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
9250	1.05E-02	4.51E-03	1.68E-03	3.73E-05	5.04E-05	5.32E-05	1.42E-04	1.42E-04	1.88E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
9500	1.88E-02	5.98E-03													

# Annexe III.a. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-pentane

T (K)	<i>n</i> P			<i>n</i> SR			<i>n</i> SR			<i>n</i> SR			<i>n</i> SR			<i>n</i> SR						
	propanal	C: 3 H: 4 O: 1	φ = 0.5 φ = 1 φ = 2	butènes	C: 4 H: 8 O: 0	φ = 0.5 φ = 1 φ = 2	cyclo de propène	C: 3 H: 6 O: 1	φ = 0.5 φ = 1 φ = 2	cétane	C: 3 H: 6 O: 1	φ = 0.5 φ = 1 φ = 2	propanal	C: 3 H: 6 O: 1	φ = 0.5 φ = 1 φ = 2	acétone	C: 3 H: 6 O: 1	φ = 0.5 φ = 1 φ = 2	butane	C: 4 H: 10 O: 0	φ = 0.5 φ = 1 φ = 2	
500	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
510	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
520	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
525	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
530	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
540	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
555	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
560	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
565	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
570	1.58E-04	0.00E+00	0.00E+00	5.15E-06	0.00E+00	0.00E+00	9.37E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	3.72E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
575	1.78E-04	1.49E-04	0.00E+00	6.65E-06	3.86E-06	0.00E+00	1.17E-04	6.33E-05	4.16E-05	5.22E-05	4.16E-05	5.22E-05	1.38E-04	1.31E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
580	2.10E-04	1.84E-04	1.53E-04	7.94E-06	4.94E-06	4.29E-06	9.46E-05	4.79E-05	5.63E-05	6.82E-05	8.54E-05	1.33E-04	1.70E-04	7.29E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
585	2.18E-04	2.07E-04	1.72E-04	8.58E-06	6.87E-06	6.87E-06	5.94E-05	3.47E-05	3.62E-05	6.74E-05	9.21E-05	1.12E-04	1.23E-04	7.52E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
595	2.17E-04	2.19E-04	1.82E-04	9.87E-06	9.66E-06	1.05E-05	3.12E-05	2.50E-05	2.37E-05	8.71E-05	1.24E-04	1.60E-04	1.14E-04	1.01E-04	6.90E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
620	2.14E-04	2.11E-04	1.62E-04	1.05E-05	1.24E-05	1.31E-05	2.67E-05	1.81E-05	1.56E-05	1.07E-04	1.46E-04	1.78E-04	1.04E-04	1.18E-04	5.12E-05	2.37E-06	2.81E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
625	1.33E-04	1.63E-04	8.47E-05	1.52E-05	1.91E-05	1.74E-05	1.46E-05	8.47E-06	5.54E-06	1.59E-04	2.08E-04	1.93E-04	9.01E-05	8.47E-05	3.32E-05	2.37E-06	3.08E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
630	1.60E-04	9.44E-05	0.00E+00	2.68E-05	2.62E-05	2.79E-06	1.01E-05	4.24E-06	0.00E+00	2.27E-04	2.22E-04	2.27E-05	7.59E-05	4.65E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.30E-06	0.00E+00	0.00E+00
635	1.03E-04	7.59E-06	0.00E+00	4.23E-05	9.87E-06	0.00E+00	6.54E-06	0.00E+00	0.00E+00	2.61E-04	6.35E-05	8.88E-06	5.45E-05	6.88E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.72E-06	0.00E+00	0.00E+00
640	3.20E-05	0.00E+00	0.00E+00	3.56E-05	3.22E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.79E-04	1.58E-05	9.16E-06	1.90E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.88E-06	0.00E+00	0.00E+00
645	5.33E-06	0.00E+00	0.00E+00	1.85E-05	4.94E-06	3.86E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	6.38E-05	1.88E-05	1.19E-05	4.74E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
650	6.88E-06	0.00E+00	0.00E+00	3.58E-05	1.44E-05	2.49E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	8.52E-05	2.86E-05	3.10E-05	3.56E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
655	1.66E-05	5.22E-06	4.74E-06	1.14E-04	6.50E-05	9.33E-05	5.03E-05	0.00E+00	0.00E+00	1.67E-04	6.71E-05	6.02E-05	1.67E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.30E-06	0.00E+00	0.00E+00
660	6.09E-05	1.73E-05	1.52E-05	3.97E-04	2.62E-04	3.38E-04	5.44E-05	1.19E-05	1.56E-05	5.18E-04	1.58E-04	1.12E-04	1.90E-05	4.00E-06	3.79E-06	2.61E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.49E-05	4.60E-06	5.88E-06
665	5.23E-05	4.23E-05	3.37E-05	3.57E-04	5.05E-04	5.63E-04	7.55E-05	4.74E-05	4.93E-05	1.72E-04	1.62E-04	1.02E-04	2.85E-05	1.68E-05	1.09E-05	3.32E-06	6.17E-06	8.17E-06	0.00E+00	1.40E-05	1.61E-05	1.59E-05
670	1.73E-05	3.58E-05	3.27E-05	2.52E-04	3.80E-04	5.09E-04	4.73E-05	4.43E-05	5.23E-05	8.71E-05	7.0E-05	5.68E-05	2.06E-05	2.23E-05	1.92E-05	2.85E-06	4.98E-06	7.35E-06	0.00E+00	7.74E-06	1.21E-05	1.55E-05
675	1.73E-05	2.11E-05	3.01E-05	1.64E-04	2.56E-04	4.09E-04	3.23E-05	2.31E-05	5.23E-05	4.16E-05	3.33E-05	2.34E-05	1.28E-05	1.73E-05	2.08E-05	0.00E+00	3.32E-06	7.23E-06	0.00E+00	5.23E-06	7.99E-06	1.46E-05
680	1.41E-05	1.52E-05	2.49E-05	1.26E-04	1.81E-04	2.34E-04	1.21E-05	1.08E-05	1.68E-05	2.61E-05	1.83E-05	2.33E-05	1.21E-05	1.90E-05	1.90E-05	0.00E+00	2.37E-06	6.88E-06	0.00E+00	3.14E-06	6.07E-06	1.23E-05
685	7.11E-06	1.03E-06	1.99E-05	8.54E-06	1.34E-04	2.43E-04	5.54E-06	5.33E-06	5.92E-06	1.18E-05	1.08E-05	1.72E-05	4.89E-06	3.91E-06	1.64E-05	0.00E+00	0.00E+00	6.17E-06	2.09E-06	4.60E-06	1.00E-05	8.37E-06
690	4.98E-06	7.11E-06	1.59E-05	5.73E-05	1.01E-04	1.94E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	5.95E-06	6.66E-06	1.71E-05	3.79E-06	5.92E-06	1.28E-05	0.00E+00	0.00E+00	4.51E-06	0.00E+00	3.56E-06	8.37E-06	1.00E-05
700	2.37E-06	6.17E-06	1.07E-05	1.35E-05	7.83E-05	1.47E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	4.72E-06	4.72E-06	9.16E-06	3.32E-06	5.22E-06	8.08E-06	0.00E+00	0.00E+00	2.85E-06	0.00E+00	3.14E-06	7.53E-06	0.00E+00
705	0.00E+00	4.51E-06	6.88E-06	0.00E+00	7.12E-05	1.01E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	3.88E-06	6.38E-06	6.38E-06	0.00E+00	3.08E-06	5.22E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.93E-06	6.89E-06	0.00E+00
710	0.00E+00	3.32E-06	4.91E-06	0.00E+00	6.03E-05	5.49E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.90E-06	3.61E-06	0.00E+00	0.00E+00	2.89E-06	3.08E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.72E-06	4.81E-06	0.00E+00
715	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.77E-05	2.19E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.51E-06	2.51E-06	0.00E+00
720	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	7.08E-06	4.72E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
730	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
740	5.33E-06	0.00E+00	0.00E+00	1.85E-05	4.94E-06	3.86E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	6.38E-05	1.88E-05	1.19E-05	4.74E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
750	6.88E-06	0.00E+00	0.00E+00	3.58E-05	1.44E-05	2.49E-05	0.00E+00	0.00E														





Annexe III.a. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-pentane

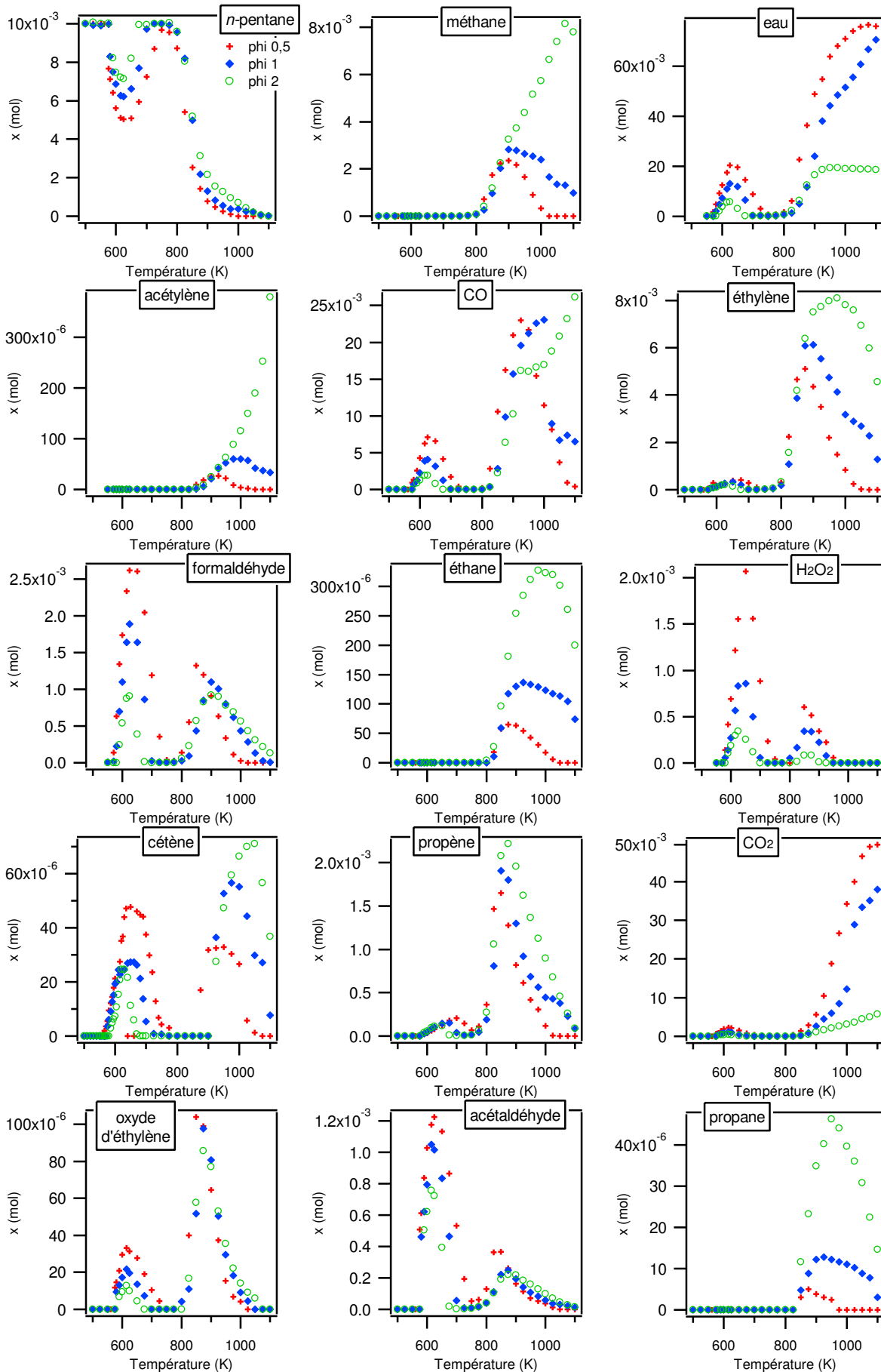
Méthodes	GC		GC		GC		GC		GC		GC		GC	
	T (K)	conversion	THF	propyl-couane	pentanol	pentan-ones	pentanal	tétrahydro-pyrane	THF	propyl-couane	pentanol	tétrahydro-pyrane	THF	propyl-couane
500	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
510	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
520	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
525	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
530	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
540	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
555	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
560	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
565	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
570	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
575	1.88E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
580	2.24E-05	2.0E-05	8.84E-05	1.28E-04	4.60E-06	5.02E-06	8.78E-06	8.37E-06	5.10E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
585	2.93E-05	2.49E-05	1.14E-04	1.71E-04	6.07E-06	5.65E-06	1.09E-05	1.32E-05	5.96E-05	4.25E-05	3.20E-05	6.89E-06	3.77E-06	6.51E-06
590	3.45E-05	3.41E-05	1.38E-04	2.21E-04	7.74E-06	7.1E-06	1.42E-05	1.73E-05	4.50E-05	3.28E-05	3.05E-05	5.02E-06	4.18E-06	3.35E-06
595	3.85E-05	4.25E-05	1.86E-04	2.82E-04	9.00E-06	9.21E-06	1.83E-05	2.28E-05	2.91E-05	2.68E-05	2.15E-05	3.77E-06	3.35E-06	3.97E-06
610	3.85E-05	4.25E-05	1.86E-04	2.82E-04	9.00E-06	9.21E-06	1.83E-05	2.28E-05	2.91E-05	2.68E-05	2.15E-05	3.77E-06	3.35E-06	3.97E-06
615	3.85E-05	4.25E-05	1.86E-04	2.82E-04	9.00E-06	9.21E-06	1.83E-05	2.28E-05	2.91E-05	2.68E-05	2.15E-05	3.77E-06	3.35E-06	3.97E-06
620	4.21E-05	4.77E-05	2.18E-04	3.27E-04	9.83E-06	1.05E-05	2.18E-05	2.63E-05	2.28E-05	1.97E-05	1.46E-05	3.35E-06	3.56E-06	3.56E-06
625	4.21E-05	4.77E-05	2.18E-04	3.27E-04	9.83E-06	1.05E-05	2.18E-05	2.63E-05	2.28E-05	1.97E-05	1.46E-05	3.35E-06	3.56E-06	3.56E-06
630	4.21E-05	4.77E-05	2.18E-04	3.27E-04	9.83E-06	1.05E-05	2.18E-05	2.63E-05	2.28E-05	1.97E-05	1.46E-05	3.35E-06	3.56E-06	3.56E-06
635	4.21E-05	4.77E-05	2.18E-04	3.27E-04	9.83E-06	1.05E-05	2.18E-05	2.63E-05	2.28E-05	1.97E-05	1.46E-05	3.35E-06	3.56E-06	3.56E-06
640	4.21E-05	4.77E-05	2.18E-04	3.27E-04	9.83E-06	1.05E-05	2.18E-05	2.63E-05	2.28E-05	1.97E-05	1.46E-05	3.35E-06	3.56E-06	3.56E-06
650	4.21E-05	4.77E-05	2.18E-04	3.27E-04	9.83E-06	1.05E-05	2.18E-05	2.63E-05	2.28E-05	1.97E-05	1.46E-05	3.35E-06	3.56E-06	3.56E-06
660	4.21E-05	4.77E-05	2.18E-04	3.27E-04	9.83E-06	1.05E-05	2.18E-05	2.63E-05	2.28E-05	1.97E-05	1.46E-05	3.35E-06	3.56E-06	3.56E-06
670	4.21E-05	4.77E-05	2.18E-04	3.27E-04	9.83E-06	1.05E-05	2.18E-05	2.63E-05	2.28E-05	1.97E-05	1.46E-05	3.35E-06	3.56E-06	3.56E-06
675	4.21E-05	4.77E-05	2.18E-04	3.27E-04	9.83E-06	1.05E-05	2.18E-05	2.63E-05	2.28E-05	1.97E-05	1.46E-05	3.35E-06	3.56E-06	3.56E-06
680	4.21E-05	4.77E-05	2.18E-04	3.27E-04	9.83E-06	1.05E-05	2.18E-05	2.63E-05	2.28E-05	1.97E-05	1.46E-05	3.35E-06	3.56E-06	3.56E-06
690	4.21E-05	4.77E-05	2.18E-04	3.27E-04	9.83E-06	1.05E-05	2.18E-05	2.63E-05	2.28E-05	1.97E-05	1.46E-05	3.35E-06	3.56E-06	3.56E-06
700	4.21E-05	4.77E-05	2.18E-04	3.27E-04	9.83E-06	1.05E-05	2.18E-05	2.63E-05	2.28E-05	1.97E-05	1.46E-05	3.35E-06	3.56E-06	3.56E-06
710	4.21E-05	4.77E-05	2.18E-04	3.27E-04	9.83E-06	1.05E-05	2.18E-05	2.63E-05	2.28E-05	1.97E-05	1.46E-05	3.35E-06	3.56E-06	3.56E-06
720	1.82E-05	0.00E+00	2.30E-04	1.34E-05	5.02E-06	0.00E+00	2.59E-05	0.00E+00	4.18E-06	0.00E+00	0.00E+00	2.30E-06	0.00E+00	0.00E+00
725	1.82E-05	0.00E+00	2.30E-04	1.34E-05	5.02E-06	0.00E+00	2.59E-05	0.00E+00	4.18E-06	0.00E+00	0.00E+00	2.30E-06	0.00E+00	0.00E+00
730	1.82E-05	0.00E+00	2.30E-04	1.34E-05	5.02E-06	0.00E+00	2.59E-05	0.00E+00	4.18E-06	0.00E+00	0.00E+00	2.30E-06	0.00E+00	0.00E+00
740	1.82E-05	0.00E+00	2.30E-04	1.34E-05	5.02E-06	0.00E+00	2.59E-05	0.00E+00	4.18E-06	0.00E+00	0.00E+00	2.30E-06	0.00E+00	0.00E+00
750	2.30E-06	0.00E+00	6.47E-05	1.08E-05	0.00E+00	0.00E+00	4.09E-06	0.00E+00	2.09E-06	0.00E+00	0.00E+00	2.30E-06	0.00E+00	0.00E+00
775	2.30E-06	0.00E+00	6.47E-05	1.08E-05	0.00E+00	0.00E+00	4.09E-06	0.00E+00	2.09E-06	0.00E+00	0.00E+00	2.30E-06	0.00E+00	0.00E+00
800	5.65E-06	2.93E-06	1.44E-04	5.24E-05	2.09E-06	0.00E+00	9.93E-06	2.34E-06	7.53E-06	2.81E-06	2.30E-06	5.23E-06	0.00E+00	1.88E-06
825	2.57E-05	1.36E-05	2.48E-04	1.19E-04	7.74E-06	3.77E-06	3.54E-05	1.33E-05	1.89E-05	6.02E-06	5.86E-06	1.00E-05	4.81E-06	3.56E-06
850	1.85E-05	1.72E-05	1.14E-04	1.07E-04	5.02E-06	4.39E-06	2.16E-05	1.89E-05	7.01E-06	1.99E-06	5.88E-06	5.88E-06	5.23E-06	3.14E-06
875	3.56E-06	2.72E-06	5.27E-05	3.93E-05	2.72E-06	0.00E+00	1.1E-05	8.99E-06	6.49E-06	5.48E-06	4.80E-06	2.93E-06	2.09E-06	0.00E+00
900	3.56E-06	2.72E-06	5.27E-05	3.93E-05	2.72E-06	0.00E+00	1.1E-05	8.99E-06	6.49E-06	5.48E-06	4.80E-06	2.93E-06	2.09E-06	0.00E+00
925	2.30E-06	0.00E+00	5.30E-06	3.91E-06	0.00E+00	0.00E+00	2.34E-06	0.00E+00	2.51E-06	0.00E+00	2.09E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
950	0.00E+00	0.00E+00	5.30E-06	3.91E-06	0.00E+00	0.00E+00	2.34E-06	0.00E+00	2.51E-06	0.00E+00	2.09E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
975	0.00E+00	0.00E+00	5.30E-06	3.91E-06	0.00E+00	0.00E+00	2.34E-06	0.00E+00	2.51E-06	0.00E+00	2.09E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
1000	0.00E+00	0.00E+00	5.30E-06	3.91E-06	0.00E+00	0.00E+00	2.34E-06	0.00E+00	2.51E-06	0.00E+00	2.09E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
1025	0.00E+00	0.00E+00	5.30E-06	3.91E-06	0.00E+00	0.00E+00	2.34E-06	0.00E+00	2.51E-06	0.00E+00	2.09E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
1050	0.00E+00	0.00E+00	5.30E-06	3.91E-06	0.00E+00	0.00E+00	2.34E-06	0.00E+00	2.51E-06	0.00E+00	2.09E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
1075	0.00E+00	0.00E+00	5.30E-06	3.91E-06	0.00E+00	0.00E+00	2.34E-06	0.00E+00	2.51E-06	0.00E+00	2.09E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
1100	0.00E+00	0.00E+00	5.30E-06	3.91E-06	0.00E+00	0.00E+00	2.34E-06	0.00E+00	2.51E-06	0.00E+00	2.09E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00



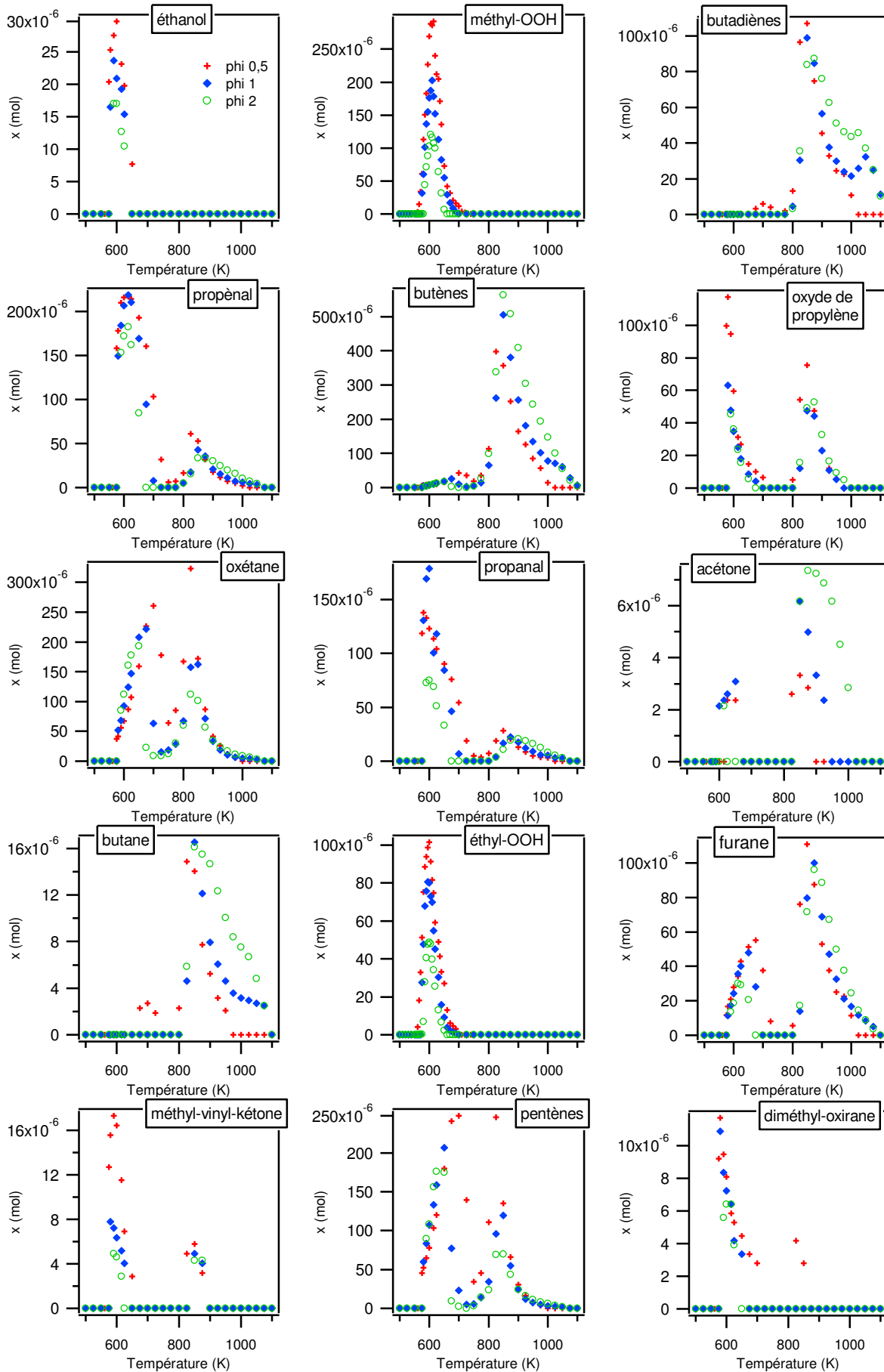
Annexe III.a. Résultats obtenus lors de l'oxydation du n-pentane

Méthodes	T (K)	$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$		$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$		$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$		$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$		$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$		$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$		
		C: 5 H: 10 O: 1		C: 4 H: 8 O: 2		C: 5 H: 8 O: 2		C: 5 H: 8 O: 2		C: 5 H: 8 O: 2		C: 5 H: 10 O: 2		
		q=0.5	q=1	q=1	q=2	q=0.5	q=1	q=1	q=2	q=0.5	q=1	q=1	q=2	q=0.5
		tétrahydro- pyrane		butenyl- DOH		pentane- dione		methyl- glyoxal- furanone		pentenyl- DOH		pentyl- DOH		CSAto
500	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
510	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
520	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
525	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
530	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
540	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
550	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
555	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
560	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
565	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
570	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
575	2.78E-06	0.00E+00	0.00E+00	1.34E-09	4.19E-09	0.00E+00	4.49E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.91E-05	1.76E-05	0.00E+00	6.72E-06
580	3.55E-06	7.70E-06	0.00E+00	2.43E-08	1.43E-08	4.22E-09	4.94E-05	3.89E-05	4.20E-06	6.72E-06	1.48E-06	3.07E-05	9.99E-06	9.32E-06
585	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.39E-08	2.20E-08	1.03E-08	0.00E+00	0.00E+00	2.43E-06	2.43E-06	2.06E-06	2.32E-05	8.19E-06	6.19E-06
590	6.51E-06	1.03E-05	1.01E-05	3.51E-08	2.78E-08	1.80E-08	4.71E-05	4.27E-05	1.09E-05	8.40E-06	2.78E-05	1.91E-05	1.12E-05	5.77E-06
595	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	4.28E-08	3.59E-08	2.07E-08	0.00E+00	0.00E+00	3.33E-06	3.33E-06	2.34E-05	1.69E-05	4.49E-06	2.65E-06
600	8.88E-06	1.09E-05	1.54E-05	5.19E-08	4.51E-08	2.36E-08	4.99E-05	4.27E-05	4.09E-06	4.18E-06	1.78E-05	1.88E-05	3.18E-06	1.53E-06
605	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	5.33E-08	5.54E-08	3.27E-08	0.00E+00	0.00E+00	4.09E-06	4.18E-06	1.78E-05	1.88E-05	3.18E-06	1.53E-06
610	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	6.86E-08	5.96E-08	3.37E-08	0.00E+00	0.00E+00	4.63E-06	4.63E-06	3.24E-06	1.45E-05	8.72E-06	2.43E-06
615	1.42E-05	1.74E-05	2.61E-05	7.37E-08	6.20E-08	4.28E-08	3.07E-05	3.18E-05	5.08E-06	4.73E-06	1.33E-06	7.13E-06	6.59E-06	1.86E-06
620	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	8.11E-08	6.43E-08	5.13E-08	0.00E+00	0.00E+00	5.22E-06	4.79E-06	3.87E-06	8.40E-06	4.79E-06	5.11E-06
625	1.94E-05	2.13E-05	2.69E-05	8.99E-08	6.99E-08	4.57E-08	2.71E-05	2.90E-05	5.13E-06	4.63E-06	3.73E-06	6.92E-06	5.42E-06	1.66E-06
630	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	9.59E-08	6.99E-08	4.57E-08	0.00E+00	0.00E+00	4.90E-06	4.63E-06	3.73E-06	6.92E-06	5.42E-06	1.66E-06
635	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	8.64E-08	6.89E-08	3.92E-08	0.00E+00	0.00E+00	4.68E-06	4.09E-06	2.99E-06	4.15E-06	4.78E-06	4.78E-06
640	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	8.39E-08	6.89E-08	3.92E-08	0.00E+00	0.00E+00	4.68E-06	4.09E-06	2.99E-06	4.15E-06	4.78E-06	4.78E-06
650	3.10E-05	3.49E-05	2.98E-05	7.32E-08	5.73E-08	2.97E-08	1.87E-05	2.32E-05	4.32E-06	3.73E-06	4.50E-07	1.39E-06	9.57E-07	1.09E-07
660	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	6.75E-08	3.72E-08	1.31E-08	0.00E+00	0.00E+00	4.09E-06	3.51E-06	0.00E+00	8.51E-07	7.45E-07	0.00E+00
670	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	5.82E-08	3.13E-08	8.63E-09	0.00E+00	0.00E+00	3.78E-06	2.93E-06	0.00E+00	6.39E-07	4.29E-07	0.00E+00
675	4.28E-05	3.69E-05	0.00E+00	4.88E-08	2.98E-08	0.00E+00	1.34E-05	1.53E-05	3.62E-06	1.89E-06	0.00E+00	2.13E-07	0.00E+00	0.00E+00
680	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	4.84E-08	1.33E-08	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	3.28E-06	3.00E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
690	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	3.94E-08	4.07E-09	0.00E+00	6.97E-06	0.00E+00	2.81E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
700	4.42E-05	5.13E-06	0.00E+00	2.70E-08	4.07E-09	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.44E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
710	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.18E-08	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	4.99E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
720	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
725	2.25E-05	0.00E+00	0.00E+00	1.15E-08	0.00E+00	0.00E+00	4.18E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
730	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	3.00E-09	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
740	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
750	2.96E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
775	2.37E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
800	8.63E-06	2.78E-06	2.17E-06	1.98E-09	7.21E-09	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
825	2.82E-05	1.89E-05	6.12E-06	8.50E-09	1.29E-08	0.00E+00	8.97E-06	0.00E+00	3.84E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
850	1.78E-05	1.93E-05	4.94E-06	5.64E-09	0.00E+00	0.00E+00	5.02E-06	3.35E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
875	1.03E-05	6.12E-06	2.37E-06	2.69E-09	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
900	4.34E-06	2.78E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
925	2.17E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
950	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
975	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
1000	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
1025	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
1050	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
1075	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
1100	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

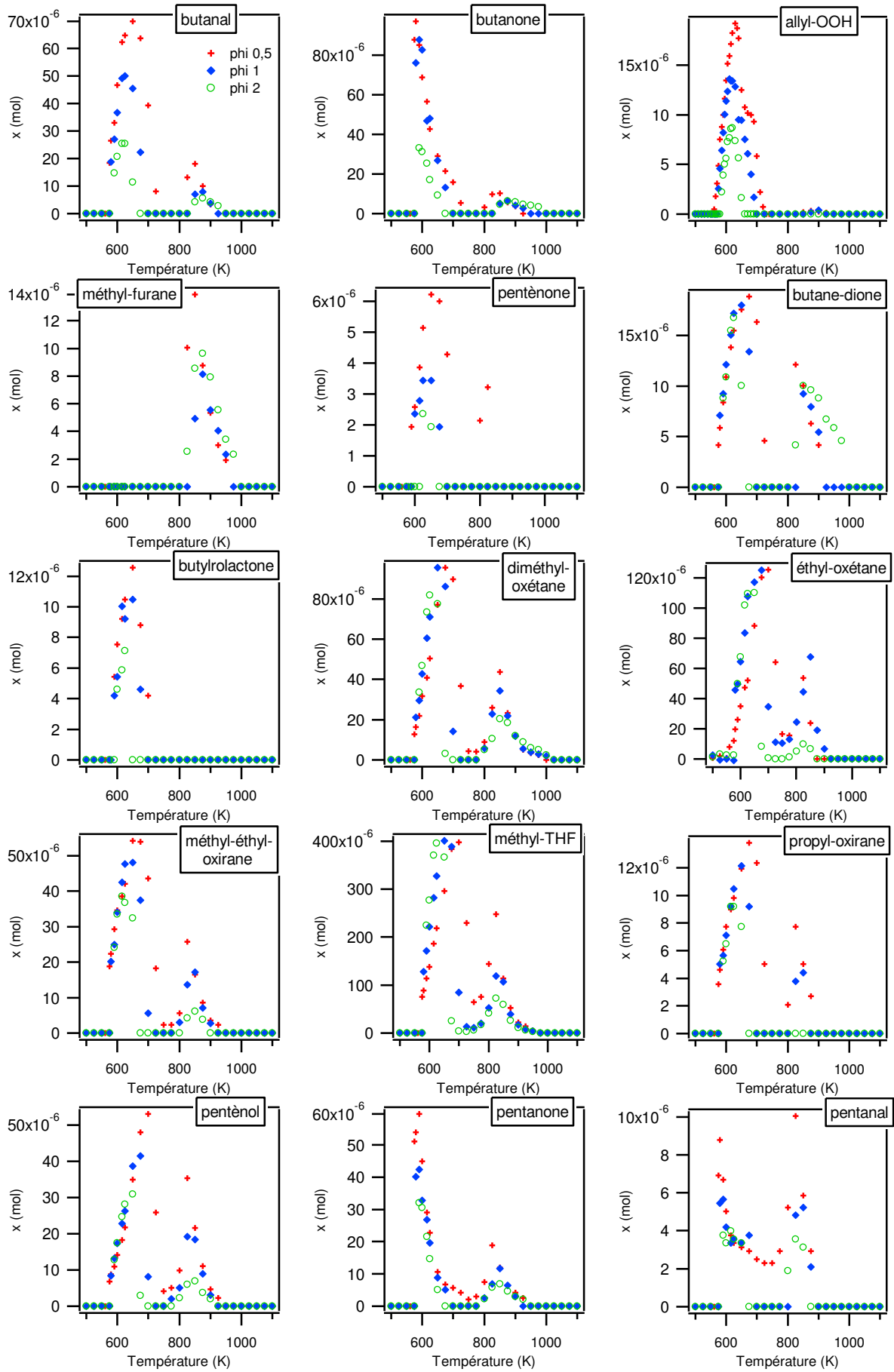
3. Liste des figures correspondantes

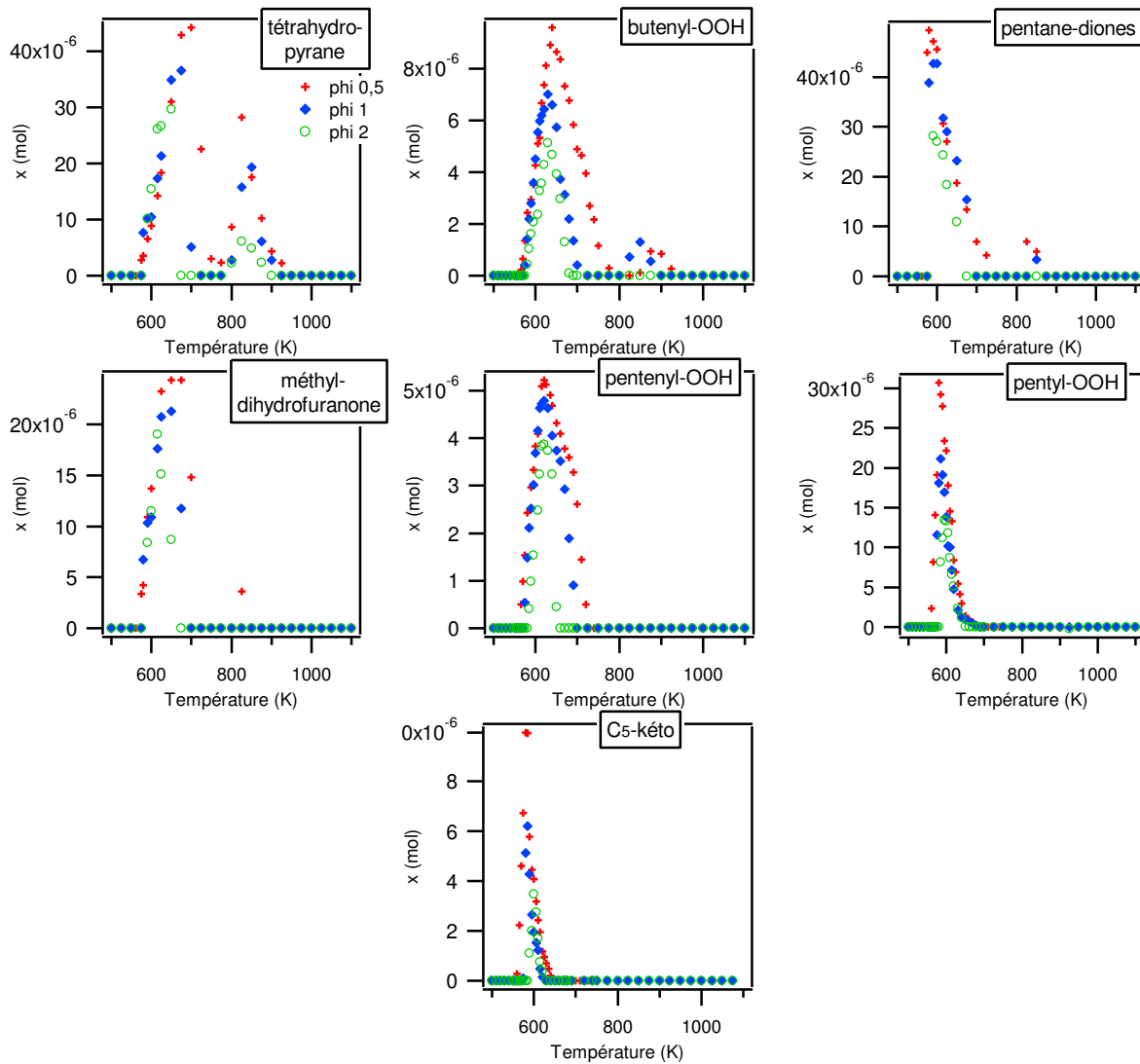


## Annexe III.a. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-pentane



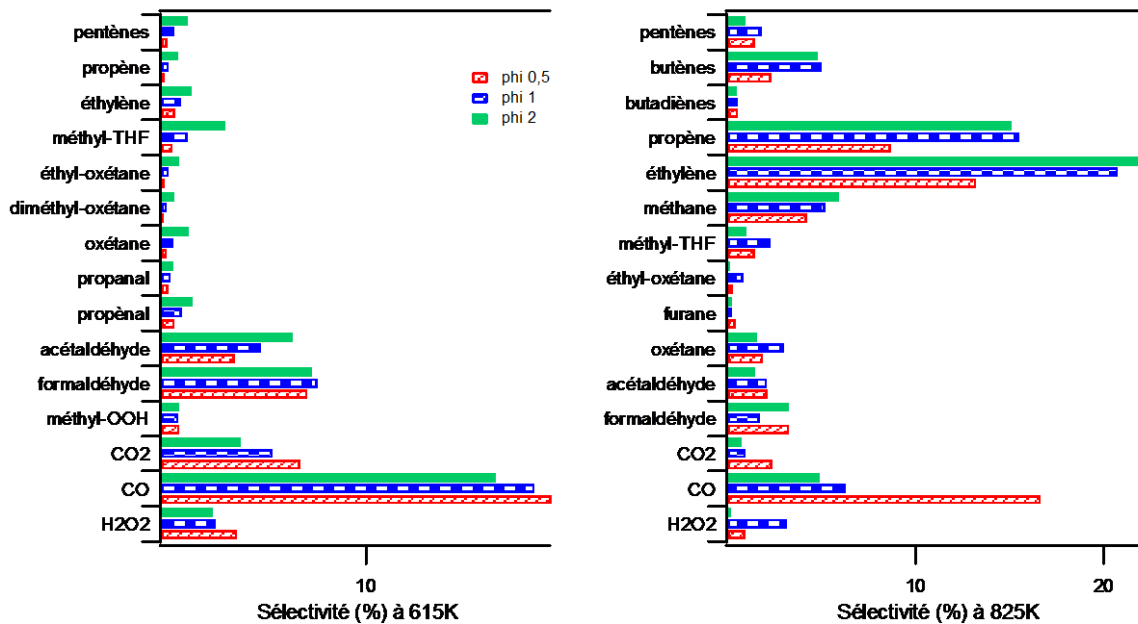
## Annexe III.a. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-pentane





#### 4. Sélectivité à basse et haute température

Graphique présentant les 15 principaux produits formés à basse et haute température (sauf l'eau)



## Annexe III.a. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-pentane

Tableaux présentant l'ensemble des sélectivités à basse et haute température

**T = 615 K**

$\varphi = 0,5$			$\varphi = 1$			$\varphi = 2$		
Produits	Fraction molaire	Sélectivité (%)	Produits	Fraction molaire	Sélectivité (%)	Produits	Fraction molaire	Sélectivité (%)
eau	1,76E-02	53,8	eau	1,11E-02	51,9	eau	5,60E-03	47,5
CO	6,23E-03	19,1	CO	3,90E-03	18,3	CO	1,93E-03	16,4
formal-	2,34E-03	7,2	formal-	1,64E-03	7,7	formal-	8,74E-04	7,4
CO2	2,23E-03	6,8	CO2	1,17E-03	5,5	CO2	7,58E-04	6,4
peroxyde	1,22E-03	3,7	acétal-	1,05E-03	4,9	CO2	4,60E-04	3,9
acétal-	1,18E-03	3,6	peroxyde	5,68E-04	2,7	méthyl-	3,70E-04	3,1
méthyl-	2,92E-04	0,9	méthyl-	2,82E-04	1,3	peroxyde	2,99E-04	2,5
éthylène	2,27E-04	0,7	propenal	2,19E-04	1,0	propenal	1,82E-04	1,5
propenal	2,17E-04	0,7	éthylène	2,14E-04	1,0	éthylène	1,77E-04	1,5
méthyl-	1,86E-04	0,6	méthyl-	1,79E-04	0,8	oxétane	1,60E-04	1,4
propanal	1,14E-04	0,3	pentènes	1,33E-04	0,6	pentènes	1,56E-04	1,3
pentènes	1,03E-04	0,3	oxétane	1,24E-04	0,6	méthyl-	1,07E-04	0,9
oxétane	8,71E-05	0,3	propanal	1,01E-04	0,5	éthyl-	1,02E-04	0,9
butanal	6,22E-05	0,2	éthyl-	8,33E-05	0,4	propène	9,47E-05	0,8
propène	5,88E-05	0,2	propène	8,15E-05	0,4	diméthyl-	7,34E-05	0,6
2-butanone	5,66E-05	0,2	diméthyl-	6,05E-05	0,3	propanal	6,90E-05	0,6
éthyl-	4,70E-05	0,1	butanal	4,91E-05	0,2	méthyl-	3,85E-05	0,3
oxétane	4,08E-05	0,1	2-butanone	4,69E-05	0,2	éthyl-	3,00E-05	0,3
diméthyl-	4,08E-05	0,1	méthyl-	4,25E-05	0,2	furane	3,00E-05	0,3
méthyl-	3,85E-05	0,1	éthyl-	4,25E-05	0,2	tétrahydro-	2,61E-05	0,2
éthyl-	3,85E-05	0,1	furane	3,57E-05	0,2	pyrane	2,61E-05	0,2
furane	3,44E-05	0,1	oxyde	3,32E-05	0,1	butanal	2,54E-05	0,2
oxyde	3,32E-05	0,1	pentane-	3,12E-05	0,1	2-butanone	2,54E-05	0,2
oxyde de	3,12E-05	0,1	pentan-	3,07E-05	0,1	pentèn-ol	2,47E-05	0,2
pentane-	3,07E-05	0,1	oxyde de	2,91E-05	0,1	pentane-	2,43E-05	0,2
pentan-	2,91E-05	0,1	pentèn-ol	2,85E-05	0,1	oxyde de	2,37E-05	0,2
cétène	2,75E-05	0,1	oxyde	2,75E-05	0,1	pentan-	2,15E-05	0,2
éthanol	2,31E-05	0,1	oxyde	2,18E-05	0,1	cétène	2,07E-05	0,2
pentèn-ol	1,83E-05	0,1	éthanol	1,93E-05	0,1	méthyl-	1,90E-05	0,2
méthyl-	1,76E-05	0,1	méthyl-	1,76E-05	0,1	dihydro-	1,55E-05	0,1
dihydro-	1,76E-05	0,1	dihydro-	1,76E-05	0,1	butane-	1,55E-05	0,1
allyl-OOH	1,72E-05	0,1	tétrahydro-	1,74E-05	0,1	dione	1,55E-05	0,1
tétrahydro-	1,42E-05	0,0	butane-	1,51E-05	0,1	oxyde	1,27E-05	0,1
butane-	1,38E-05	0,0	allyl-OOH	1,34E-05	0,1	éthanol	1,27E-05	0,1
pentyl-OOH	1,33E-05	0,0	butyl-	1,00E-05	0,0	butènes	1,05E-05	0,1
méthyl-vinyl-	1,15E-05	0,0	butènes	9,66E-06	0,0	propyl-	9,21E-06	0,1
ketone	1,15E-05	0,0	propyl-	9,21E-06	0,0	allyl-OOH	8,60E-06	0,1
butènes	9,87E-06	0,0	pentyl-OOH	7,13E-06	0,0	pentyl-OOH	6,59E-06	0,1
butyl-	9,21E-06	0,0	diméthyl-	6,42E-06	0,0	diméthyl-	6,42E-06	0,1
propyl-	9,00E-06	0,0	méthyl-vinyl-	5,19E-06	0,0	butyl-	5,86E-06	0,0
diméthyl-	5,86E-06	0,0	ketone	5,19E-06	0,0	pentanal	3,97E-06	0,0
oxirane	5,86E-06	0,0	pentenyl-	4,72E-06	0,0	pentenyl-	3,82E-06	0,0
pentenyl-	5,08E-06	0,0	pentanal	3,35E-06	0,0	pentenyl-	3,82E-06	0,0
Pas de PIE	4,36E-06	0,0	pentèn-one	2,79E-06	0,0	méthyl-vinyl-	2,89E-06	0,0
disponible	4,36E-06	0,0	acétone	2,37E-06	0,0	ketone	2,89E-06	0,0
pentèn-one	3,86E-06	0,0	Pas de PIE	1,96E-06	0,0	acétone	2,13E-06	0,0
pentanal	3,77E-06	0,0	disponible	1,96E-06	0,0	C5-keto	7,41E-07	0,0
C5-keto	1,96E-06	0,0	éthyl-OOH	5,49E-07	0,0	Pas de PIE	7,05E-07	0,0
éthyl-OOH	7,48E-07	0,0	C5-keto	4,76E-07	0,0	disponible	7,05E-07	0,0
butenyl-	7,37E-08	0,0	butenyl-	6,20E-08	0,0	éthyl-OOH	3,43E-07	0,0
méthane	0,00E+00	0,0	méthane	0,00E+00	0,0	butenyl-	4,28E-08	0,0
acétylène	0,00E+00	0,0	acétylène	0,00E+00	0,0	méthane	0,00E+00	0,0
éthane	0,00E+00	0,0	éthane	0,00E+00	0,0	acétylène	0,00E+00	0,0
propane	0,00E+00	0,0	propane	0,00E+00	0,0	éthane	0,00E+00	0,0
buta-diènes	0,00E+00	0,0	buta-diènes	0,00E+00	0,0	propane	0,00E+00	0,0
acétone	0,00E+00	0,0	butane	0,00E+00	0,0	buta-diènes	0,00E+00	0,0
butane	0,00E+00	0,0	méthyl-	0,00E+00	0,0	butane	0,00E+00	0,0
méthyl-	0,00E+00	0,0	méthyl-	0,00E+00	0,0	méthyl-	0,00E+00	0,0
						pentèn-one	0,00E+00	0,0

TOTAL : 3,26E-02

TOTAL : 2,14E-02

TOTAL : 1,18E-02

## Annexe III.a. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-pentane

**T = 825 K**

$\varphi = 0,5$			$\varphi = 1$			$\varphi = 2$		
Produits	Fraction	Sélectivité	Produits	Fraction	Sélectivité	Produits	Fraction	Sélectivité
eau	6,27E-03	37,2	eau	1,43E-03	27,5	eau	2,43E-03	34,8
CO	2,81E-03	16,7	éthylène	1,08E-03	20,8	éthylène	1,56E-03	22,3
éthylène	2,23E-03	13,3	propène	8,06E-04	15,5	propène	1,06E-03	15,1
propène	1,46E-03	8,7	CO	3,27E-04	6,3	méthane	4,15E-04	5,9
méthane	7,17E-04	4,3	méthane	2,71E-04	5,2	CO	3,45E-04	4,9
formal-	5,54E-04	3,3	butènes	2,62E-04	5,0	butènes	3,38E-04	4,8
CO2	4,03E-04	2,4	peroxyde	1,66E-04	3,2	formal-	2,28E-04	3,3
butènes	3,97E-04	2,4	oxétane	1,58E-04	3,0	oxétane	1,12E-04	1,6
acétal-	3,62E-04	2,2	méthyl-	1,19E-04	2,3	acétal-	1,06E-04	1,5
oxétane	3,23E-04	1,9	acétal-	1,10E-04	2,1	méthyl-	7,20E-05	1,0
méthyl-	2,48E-04	1,5	pentènes	9,56E-05	1,8	pentènes	6,93E-05	1,0
pentènes	2,46E-04	1,5	formal-	8,95E-05	1,7	CO2	5,51E-05	0,8
peroxyde	1,60E-04	0,9	CO2	5,18E-05	1,0	buta-diènes	3,55E-05	0,5
buta-diènes	9,65E-05	0,6	éthyl-	4,43E-05	0,9	éthane	2,70E-05	0,4
furane	7,60E-05	0,5	buta-diènes	3,04E-05	0,6	furane	1,72E-05	0,2
propénal	6,09E-05	0,4	diméthyl-	2,28E-05	0,4	oxyde	1,68E-05	0,2
oxyde de	5,44E-05	0,3	pentèn-ol	1,93E-05	0,4	oxyde de	1,56E-05	0,2
éthyl-	5,35E-05	0,3	propénal	1,73E-05	0,3	peroxyde	1,55E-05	0,2
oxyde	4,00E-05	0,2	tétrahydro-	1,58E-05	0,3	propénal	1,52E-05	0,2
pentèn-ol	3,54E-05	0,2	furane	1,39E-05	0,3	diméthyl-	1,07E-05	0,2
tétrahydro-	2,82E-05	0,2	méthyl-	1,36E-05	0,3	éthyl-	9,62E-06	0,1
pyrane	2,82E-05	0,2	éthyl-	1,36E-05	0,3	oxétane	6,12E-06	0,1
diméthyl-	2,59E-05	0,2	oxyde de	1,19E-05	0,2	tétrahydro-	6,12E-06	0,1
méthyl-	2,57E-05	0,2	oxyde	1,09E-05	0,2	pentèn-ol	6,03E-06	0,1
éthyl-	2,57E-05	0,2	d'éthylène	1,09E-05	0,2	butane	5,86E-06	0,1
propanal	1,90E-05	0,1	éthane	1,04E-05	0,2	pentan-	5,86E-06	0,1
pentan-	1,88E-05	0,1	pentan-	6,90E-06	0,1	butane-	4,18E-06	0,1
éthane	1,77E-05	0,1	pentanal	4,81E-06	0,1	méthyl-	4,18E-06	0,1
butane	1,49E-05	0,1	butane	4,60E-06	0,1	éthyl-	4,18E-06	0,1
butanal	1,31E-05	0,1	propanal	4,03E-06	0,1	propanal	3,79E-06	0,1
butane-	1,21E-05	0,1	propyl-	3,77E-06	0,1	pentanal	3,56E-06	0,1
méthyl-	1,00E-05	0,1	butenyl-	1,29E-06	0,0	méthyl-	2,57E-06	0,0
pentanal	1,00E-05	0,1	acétylène	0,00E+00	0,0	acétylène	0,00E+00	0,0
2-butanone	9,76E-06	0,1	cétène	0,00E+00	0,0	cétène	0,00E+00	0,0
propyl-	7,74E-06	0,0	propène	0,00E+00	0,0	propène	0,00E+00	0,0
pentane-	6,97E-06	0,0	éthanol	0,00E+00	0,0	éthanol	0,00E+00	0,0
méthyl-vinyl-	4,91E-06	0,0	méthyl-	0,00E+00	0,0	méthyl-	0,00E+00	0,0
ketone	4,91E-06	0,0	OOH	0,00E+00	0,0	OOH	0,00E+00	0,0
diméthyl-	4,18E-06	0,0	acétone	0,00E+00	0,0	acétone	0,00E+00	0,0
méthyl-	3,64E-06	0,0	éthyl-OOH	0,00E+00	0,0	éthyl-OOH	0,00E+00	0,0
dihydro-	3,64E-06	0,0	méthyl-vinyl-	0,00E+00	0,0	méthyl-vinyl-	0,00E+00	0,0
pentèn-one	3,22E-06	0,0	ketone	0,00E+00	0,0	ketone	0,00E+00	0,0
acétone	2,61E-06	0,0	diméthyl-	0,00E+00	0,0	diméthyl-	0,00E+00	0,0
acétylène	1,27E-06	0,0	butanal	0,00E+00	0,0	butanal	0,00E+00	0,0
butenyl-	8,50E-03	0,0	2-butanone	0,00E+00	0,0	2-butanone	0,00E+00	0,0
cétène	0,00E+00	0,0	allyl-OOH	0,00E+00	0,0	allyl-OOH	0,00E+00	0,0
propane	0,00E+00	0,0	méthyl-	0,00E+00	0,0	pentèn-one	0,00E+00	0,0
éthanol	0,00E+00	0,0	pentèn-one	0,00E+00	0,0	butyl-	0,00E+00	0,0
méthyl-	0,00E+00	0,0	butane-	0,00E+00	0,0	propyl-	0,00E+00	0,0
éthyl-OOH	0,00E+00	0,0	butyl-	0,00E+00	0,0	butenyl-	0,00E+00	0,0
allyl-OOH	0,00E+00	0,0	pentane-	0,00E+00	0,0	pentane-	0,00E+00	0,0
butyl-	0,00E+00	0,0	méthyl-	0,00E+00	0,0	méthyl-	0,00E+00	0,0
rolactone	0,00E+00	0,0	dihydro-	0,00E+00	0,0	dihydro-	0,00E+00	0,0
pentenyl-	0,00E+00	0,0	pentenyl-	0,00E+00	0,0	pentenyl-	0,00E+00	0,0
pentyl-OOH	0,00E+00	0,0	pentyl-OOH	0,00E+00	0,0	pentyl-OOH	0,00E+00	0,0
Pas de PIE	0,00E+00	0,0	Pas de PIE	0,00E+00	0,0	Pas de PIE	0,00E+00	0,0
disponible	0,00E+00	0,0	disponible	0,00E+00	0,0	disponible	0,00E+00	0,0
C5-keto	0,00E+00	0,0	C5-keto	0,00E+00	0,0	C5-keto	0,00E+00	0,0

TOTAL : 1,68E-02

TOTAL : 5,20E-03

TOTAL : 6,99E-03

## 5. Bilan carbone

Le bilan en atome de carbone (cf. chapitre II figure 22) ci-dessous a été calculé qu'à partir des températures où le réactif a été dosé. Lorsque le pourcentage est compris entre  $\pm 10\%$ , on estime le bilan satisfaisant (l'écart pouvant être du essentiellement aux erreurs expérimentales). Lorsque le pourcentage est supérieur, cela signifie qu'un produit en quantité non négligeable n'a pu être dosé via nos méthodes (cas par exemple des alcools ou acides, difficilement analysables en chromatographie).

$n_e$  entrée : 0,05

Température	$n_e$ sortie			Bilan carbone (%)		
	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$
500	5,00E-02	5,01E-02	5,00E-02	0	0	0
525	5,01E-02	4,96E-02	5,04E-02	0	1	-1
550	5,01E-02	4,96E-02	5,01E-02	0	1	0
560	4,99E-02			0		
575	4,46E-02	4,99E-02	5,02E-02	11	0	0
580	4,41E-02	4,78E-02	3,32E-07	12	4	
590	4,44E-02	4,65E-02	4,80E-02	11	7	4
600	4,36E-02	4,62E-02	4,63E-02	13	8	7
615	4,48E-02	4,70E-02	4,79E-02	10	6	4
625	4,60E-02	4,75E-02	4,73E-02	8	5	5
650	4,62E-02	4,86E-02	4,92E-02	8	3	2
675	4,73E-02	4,83E-02	5,02E-02	5	3	0
700	4,90E-02	5,02E-02	4,99E-02	2	0	0
725	4,91E-02	5,03E-02	5,00E-02	2	-1	0
750	4,99E-02	5,04E-02	5,02E-02	0	-1	0
775	4,97E-02	5,03E-02	5,10E-02	1	-1	-2
800	4,88E-02	5,01E-02	5,07E-02	2	0	-1
825	4,88E-02	5,01E-02	5,09E-02	2	0	-2
850	4,87E-02	4,93E-02	5,01E-02	3	1	0
875	4,79E-02	4,70E-02	5,00E-02	4	6	0
900	4,75E-02	4,81E-02	5,16E-02	5	4	-3
925	4,92E-02	4,81E-02	5,42E-02	2	4	-8
950	5,04E-02	4,67E-02	5,29E-02	-1	7	-6
975	4,83E-02	4,74E-02	5,23E-02	3	5	-5
1000	4,84E-02	4,89E-02	5,05E-02	3	2	-1
1025	4,87E-02	4,91E-02	5,10E-02	3	2	-2
1050	5,04E-02	5,01E-02	5,10E-02	-1	0	-2
1075	5,00E-02	5,01E-02	5,11E-02	0	0	-2
1100	4,99E-02	4,87E-02	5,06E-02	0	3	-1



## Annexe III.b. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-hexane

### Annexe III.b. Recueil de résultats obtenus pour l'oxydation du *n*-hexane

#### 1. Les conditions expérimentales

Richesse	0,5 ; 1 et 2
X <sub>hexane</sub>	0,005
Température (K)	500 - 1100
P (Torr)	800

Appareils analytiques utilisés :

- GC
- CRDS

#### 2. Données expérimentales

T (K)	<i>m/z</i> : 86 C: 6 H: 14 O: 0			<i>m/z</i> : 32 C: 0 H: 0 O: 2			<i>m/z</i> : 16 C: 1 H: 4 O: 0			<i>m/z</i> : 18 C: 0 H: 2 O: 1		
	n-hexane			dioxygène			méthane			eau		
	$\phi = 0,5$	$\phi = 1$	$\phi = 2$	$\phi = 0,5$	$\phi = 1$	$\phi = 2$	$\phi = 0,5$	$\phi = 1$	$\phi = 2$	$\phi = 0,5$	$\phi = 1$	$\phi = 2$
500	5,01E-03	4,95E-03	5,02E-03	1,04E-01	5,07E-02	2,41E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,00E-04	3,60E-04	4,00E-04
525	5,02E-03	4,97E-03	5,06E-03	1,07E-01	5,06E-02	2,43E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,00E-04	3,60E-04	4,00E-04
550	4,49E-03	5,03E-03	4,98E-03	1,04E-01	5,04E-02	2,47E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,74E-03	1,39E-03	5,00E-04
575	3,89E-03	5,00E-03	5,06E-03	1,01E-01	5,05E-02	2,47E-02	9,07E-07	0,00E+00	0,00E+00	5,05E-03	3,34E-03	8,51E-04
600	2,69E-03	3,73E-03	3,87E-03	9,69E-02	4,75E-02	2,19E-02	2,55E-06	5,84E-07	1,15E-06	8,96E-03	5,80E-03	2,35E-03
625	2,13E-03	3,04E-03	3,49E-03	9,33E-02	4,54E-02	2,26E-02	5,74E-06	3,72E-06	3,74E-06	1,08E-02	5,63E-03	1,93E-03
650	2,33E-03	3,26E-03	4,05E-03	9,43E-02	4,53E-02	2,31E-02	9,82E-06	6,77E-06	4,69E-06	8,58E-03	3,83E-03	6,02E-04
675	2,67E-03	3,90E-03	5,06E-03	9,73E-02	4,67E-02	2,53E-02	1,21E-05	6,56E-06	0,00E+00	5,47E-03	1,31E-03	4,00E-04
700	3,23E-03	4,86E-03	5,04E-03	9,95E-02	4,88E-02	2,51E-02	1,17E-05	2,47E-06	0,00E+00	2,62E-03	3,40E-04	4,00E-04
725	4,55E-03	5,09E-03	4,98E-03	1,02E-01	4,87E-02	2,53E-02	4,34E-06	1,81E-06	0,00E+00	6,00E-04	2,65E-04	4,00E-04
750	5,05E-03	4,96E-03	5,03E-03	1,03E-01	4,89E-02	2,47E-02	1,20E-06	2,58E-06	0,00E+00	5,00E-04	2,35E-04	4,00E-04
775	5,04E-03	5,03E-03	5,02E-03	1,05E-01	4,89E-02	2,49E-02	1,84E-06	4,98E-06	0,00E+00	5,57E-04	3,68E-04	4,00E-04
800	5,09E-03	5,09E-03	4,99E-03	1,04E-01	4,88E-02	2,44E-02	5,49E-06	1,54E-05	3,20E-06	9,82E-04	5,70E-04	5,67E-04
825	5,04E-03	4,85E-03	5,04E-03	1,01E-01	4,91E-02	2,47E-02	2,32E-05	4,80E-05	2,06E-05	3,76E-03	1,40E-03	9,29E-04
850	4,36E-03	4,11E-03	4,77E-03	1,02E-01	5,10E-02	2,54E-02	1,25E-04	1,48E-04	9,80E-05	9,62E-03	3,04E-03	1,33E-03
875	2,16E-03	3,43E-03	4,35E-03	9,79E-02	5,03E-02	2,42E-02	6,24E-04	4,62E-04	3,12E-04	1,62E-02	6,08E-03	1,90E-03
900	7,18E-04	1,66E-03	2,93E-03	8,80E-02	4,57E-02	2,31E-02	1,25E-03	1,03E-03	7,20E-04	2,21E-02	1,05E-02	2,38E-03
925	2,28E-04	6,00E-04	1,76E-03	8,32E-02	3,93E-02	2,06E-02	1,25E-03	1,58E-03	1,33E-03	2,79E-02	1,39E-02	2,86E-03
950	7,11E-05	3,44E-04	9,94E-04	7,42E-02	3,56E-02	1,79E-02	1,00E-03	1,75E-03	1,81E-03	3,34E-02	1,58E-02	3,21E-03
975	1,70E-05	1,51E-04	4,51E-04	6,57E-02	3,07E-02	1,54E-02	5,76E-04	1,89E-03	2,29E-03	3,79E-02	1,80E-02	3,59E-03
1000	2,79E-06	7,01E-05	3,42E-04	5,80E-02	2,59E-02	1,33E-02	2,38E-04	1,65E-03	2,54E-03	4,04E-02	1,96E-02	3,80E-03
1025	0,00E+00	3,58E-05	1,36E-04	5,26E-02	2,04E-02	1,10E-02	9,95E-05	1,21E-03	2,85E-03	4,22E-02	2,21E-02	4,12E-03
1050	0,00E+00	1,87E-05	3,76E-05	5,05E-02	1,30E-02	8,63E-03	3,71E-05	6,76E-04	3,25E-03	4,40E-02	2,42E-02	4,52E-03
1075	0,00E+00	0,00E+00	4,24E-06	4,98E-02	7,74E-03	6,10E-03	2,24E-06	6,29E-04	3,44E-03	4,38E-02	2,68E-02	4,58E-03
1100	0,00E+00	0,00E+00	2,65E-07	4,83E-02	3,20E-03	3,67E-03	0,00E+00	2,94E-04	3,31E-03	4,23E-02	2,89E-02	4,86E-03

T (K)	<i>m/z</i> : 26 C: 2 H: 2 O: 0			<i>m/z</i> : 28 C: 1 H: 0 O: 1			<i>m/z</i> : 28 C: 2 H: 4 O: 0			<i>m/z</i> : 30 C: 1 H: 2 O: 1		
	acétylène			CO			éthylène			formal-déhyde		
	$\phi = 0,5$	$\phi = 1$	$\phi = 2$	$\phi = 0,5$	$\phi = 1$	$\phi = 2$	$\phi = 0,5$	$\phi = 1$	$\phi = 2$	$\phi = 0,5$	$\phi = 1$	$\phi = 2$
500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,55E-06	0,00E+00	0,00E+00	5,21E-05	3,53E-05	0,00E+00
575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,46E-04	0,00E+00	0,00E+00	2,41E-05	0,00E+00	0,00E+00	4,66E-04	3,01E-04	2,89E-05
600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,76E-03	3,84E-04	3,91E-04	7,53E-05	3,84E-05	4,77E-05	9,94E-04	6,75E-04	1,70E-04
625	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,50E-03	1,31E-03	7,40E-04	1,71E-04	1,18E-04	1,04E-04	1,22E-03	6,71E-04	1,33E-04
650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,59E-03	1,21E-03	2,78E-04	2,92E-04	1,72E-04	9,29E-05	1,03E-03	4,37E-04	1,75E-05
675	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,21E-03	5,49E-04	0,00E+00	3,32E-04	1,26E-04	5,68E-07	6,43E-04	8,88E-05	0,00E+00
700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,43E-04	6,23E-05	0,00E+00	2,40E-04	2,06E-05	2,70E-07	2,19E-04	5,03E-06	0,00E+00
725	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,88E-05	1,91E-05	0,00E+00	5,18E-05	1,04E-05	5,71E-07	2,12E-05	0,00E+00	0,00E+00
750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,19E-06	2,86E-05	0,00E+00	7,08E-06	1,25E-05	8,91E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
775	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,93E-05	0,00E+00	7,92E-06	1,73E-05	2,31E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
800	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,24E-05	0,00E+00	2,07E-05	4,20E-05	9,38E-06	3,23E-05	1,01E-05	0,00E+00
825	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,89E-05	6,38E-05	0,00E+00	8,01E-05	1,23E-04	5,19E-05	3,45E-04	1,50E-04	4,00E-05
850	2,27E-07	0,00E+00	0,00E+00	1,28E-04	1,15E-04	2,28E-05	4,52E-04	4,20E-04	2,49E-04	7,32E-04	3,44E-04	1,21E-04
875	1,65E-06	5,31E-07	1,83E-07	2,54E-03	5,84E-04	1,12E-04	1,88E-03	1,30E-03	8,60E-04	7,66E-04	5,57E-04	1,75E-04
900	1,47E-05	4,53E-06	1,84E-06	8,89E-03	2,79E-03	6,20E-04	4,04E-03	3,05E-03	2,09E-03	6,66E-04	7,07E-04	2,11E-04
925	2,39E-05	1,59E-05	8,55E-06	1,45E-02	7,92E-03	2,42E-03	3,66E-03	4,32E-03	3,72E-03	5,01E-04	6,63E-04	2,31E-04
950	2,65E-05	2,62E-05	1,53E-05	1,73E-02	1,22E-02	4,75E-03	2,52E-03	4,22E-03	4,68E-03	3,52E-04	5,88E-04	2,45E-04
975	1,79E-05	3,30E-05	2,77E-05	1,70E-02	1,52E-02	7,09E-03	1,23E-03	3,90E-03	5,21E-03	1,79E-04	5,00E-04	2,52E-04
1000	8,74E-06	3,40E-05	4,11E-05	1,19E-02	1,70E-02	9,07E-03	4,54E-04	2,74E-03	5,02E-03	3,54E-05	3,96E-04	2,60E-04
1025	4,88E-06	2,75E-05	6,08E-05	6,54E-03	1,53E-02	1,13E-02	1,56E-04	1,65E-03	4,69E-03	0,00E+00	2,70E-04	2,50E-04
1050	1,58E-06	2,72E-05	6,53E-05	3,23E-03	3,42E-03	1,33E-02	2,59E-05	1,80E-03	4,20E-03	0,00E+00	1,70E-04	2,30E-04
1075	0,00E+00	3,00E-05	7,82E-05	1,09E-03	5,91E-03	1,57E-02	0,00E+00	1,10E-03	3,34E-03	0,00E+00	7,40E-05	1,81E-04
1100	0,00E+00	2,06E-05	1,02E-04	2,50E-04	5,21E-03	1,83E-02	0,00E+00	3,24E-04	2,28E-03	0,00E+00	9,37E-06	1,29E-04

Méthodes : GC + CRDS                          GC + SVUWTOF                          GC + CRDS                          GC + CRDS

Annexe III.b. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-hexane

T (K)	30			32			34			40		
	C: 2 H: 6 O: 0			C: 1 H: 4 O: 1			C: 0 H: 2 O: 2			C: 3 H: 4 O: 0		
	éthane	éthane	éthane	méthanol	méthanol	méthanol	H2O2	H2O2	H2O2	propa- diène	propa- diène	propa- diène
φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	
500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
575	1,46E-07	0,00E+00	0,00E+00	4,32E-05	0,00E+00	0,00E+00	8,27E-05	1,29E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
600	4,04E-07	2,71E-07	1,17E-07	1,94E-04	8,52E-05	7,92E-05	5,03E-04	2,64E-04	4,18E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
625	4,91E-07	3,27E-07	3,27E-07	2,71E-04	1,49E-04	6,96E-05	7,91E-04	3,21E-04	1,25E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
650	7,94E-07	3,37E-07	2,13E-07	2,87E-04	1,51E-04	5,04E-05	8,01E-04	2,59E-04	1,28E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
675	5,19E-07	1,71E-07	0,00E+00	1,58E-04	6,24E-05	0,00E+00	4,83E-04	1,50E-04	1,11E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
700	3,14E-07	0,00E+00	0,00E+00	7,20E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,83E-04	0,00E+00	3,73E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
725	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,13E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
775	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
800	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,62E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
825	2,10E-07	1,11E-06	2,09E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,51E-05	0,00E+00	7,74E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
850	4,39E-06	7,06E-06	4,55E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,39E-04	1,25E-04	9,84E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
875	3,39E-05	3,65E-05	2,33E-05	3,48E-05	1,20E-05	0,00E+00	2,77E-04	1,88E-04	7,54E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
900	9,14E-05	1,06E-04	7,43E-05	2,40E-05	2,52E-05	7,20E-06	1,48E-04	1,74E-04	3,86E-05	3,18E-06	1,95E-06	1,81E-06
925	8,70E-05	1,54E-04	1,54E-04	1,32E-05	1,56E-05	1,08E-05	3,58E-05	8,80E-05	0,00E+00	2,72E-06	1,56E-06	3,63E-06
950	5,73E-05	1,52E-04	2,07E-04	3,60E-06	0,00E+00	9,60E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,36E-06	2,69E-06	5,44E-06
975	3,45E-05	1,51E-04	2,40E-04	0,00E+00	0,00E+00	2,40E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,07E-07	2,42E-06	5,90E-06
1000	1,58E-05	1,18E-04	2,38E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,81E-06	5,44E-06
1025	5,52E-06	9,26E-05	2,30E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,55E-06	4,54E-06
1050	7,46E-07	1,20E-04	2,12E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,22E-06	2,72E-06
1075	0,00E+00	7,82E-05	1,75E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,48E-06	1,81E-06
1100	0,00E+00	3,05E-05	1,24E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,07E-07

Méthodes : GC GC CRDS GC

T (K)	40			42			44			44		
	C: 3 H: 4 O: 0			C: 3 H: 6 O: 0			C: 1 H: 0 O: 2			oxyde d'éthylène C: 2 H: 4 O: 1		
	propyne	propyne	propyne	propène	propène	propène	CO2	CO2	CO2	oxyde d'éthylène	oxyde d'éthylène	oxyde d'éthylène
φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	
500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,97E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,05E-05	0,00E+00	0,00E+00	2,42E-04	0,00E+00	0,00E+00	7,09E-06	0,00E+00	0,00E+00
600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,07E-05	2,44E-05	3,83E-05	7,45E-04	3,23E-04	1,03E-04	1,89E-05	6,02E-06	4,72E-06
625	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,53E-05	5,92E-05	6,83E-05	1,06E-03	4,09E-04	1,14E-04	2,24E-05	8,86E-06	3,54E-06
650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,16E-04	9,83E-05	8,43E-05	8,96E-04	3,34E-04	4,79E-05	2,01E-05	7,32E-06	1,77E-06
675	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,46E-04	9,13E-05	0,00E+00	5,40E-04	2,71E-04	0,00E+00	1,30E-05	3,54E-06	0,00E+00
700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,33E-04	2,51E-05	0,00E+00	3,46E-04	3,18E-04	0,00E+00	6,38E-06	0,00E+00	0,00E+00
725	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,48E-05	9,06E-06	0,00E+00	2,14E-04	4,75E-04	0,00E+00	1,18E-06	0,00E+00	0,00E+00
750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,05E-05	1,12E-05	0,00E+00	1,79E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
775	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,18E-05	1,67E-05	6,97E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
800	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,58E-05	3,83E-05	7,67E-06	1,52E-04	0,00E+00	0,00E+00	1,77E-06	1,18E-06	0,00E+00
825	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,05E-04	1,15E-04	4,46E-05	1,73E-04	0,00E+00	0,00E+00	2,72E-06	2,36E-06	0,00E+00
850	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,62E-04	3,59E-04	1,82E-04	2,00E-04	0,00E+00	0,00E+00	4,13E-06	2,72E-06	0,00E+00
875	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,47E-03	9,60E-04	6,09E-04	4,89E-04	0,00E+00	3,11E-05	2,54E-05	1,18E-05	0,00E+00
900	3,63E-06	2,63E-06	1,36E-06	1,25E-03	1,44E-03	1,14E-03	7,79E-04	4,34E-04	6,52E-05	4,25E-05	1,96E-05	7,09E-06
925	3,45E-06	4,45E-06	3,18E-06	7,44E-04	1,04E-03	1,59E-03	2,04E-03	9,51E-04	1,20E-04	3,19E-05	2,24E-05	1,06E-05
950	2,27E-06	4,54E-06	5,44E-06	3,26E-04	8,27E-04	1,45E-03	5,10E-03	2,15E-03	2,44E-04	1,42E-05	1,89E-05	1,06E-05
975	1,81E-06	4,08E-06	6,81E-06	1,67E-04	5,05E-04	1,22E-03	1,09E-02	3,12E-03	5,41E-04	7,09E-06	8,74E-06	9,45E-06
1000	9,07E-07	3,63E-06	7,26E-06	5,51E-05	3,26E-04	8,91E-04	1,92E-02	4,54E-03	8,38E-04	1,18E-06	5,43E-06	5,91E-06
1025	0,00E+00	3,18E-06	6,35E-06	9,06E-06	1,78E-04	5,13E-04	2,67E-02	9,72E-03	1,43E-03	0,00E+00	2,24E-06	4,13E-06
1050	0,00E+00	3,99E-06	5,44E-06	0,00E+00	2,85E-04	2,40E-04	2,85E-02	2,27E-02	1,87E-03	0,00E+00	0,00E+00	2,36E-06
1075	0,00E+00	3,54E-06	3,63E-06	0,00E+00	8,22E-05	8,09E-05	3,09E-02	2,32E-02	2,56E-03	0,00E+00	0,00E+00	1,18E-06
1100	0,00E+00	9,07E-07	2,72E-06	0,00E+00	1,12E-05	2,79E-05	3,19E-02	2,65E-02	3,12E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Méthodes : GC GC GC GC

## Annexe III.b. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-hexane

T (K)	<i>m/z</i> : 44			<i>m/z</i> : 44			<i>m/z</i> : 46			<i>m/z</i> : 54		
	acétal-déhyde			propane			éthanol			buta-diènes		
	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2
500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
550	4,02E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
575	3,18E-04	9,27E-06	1,54E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,89E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
600	5,20E-04	3,85E-04	2,16E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,98E-06	1,48E-06	9,89E-07	5,68E-07	0,00E+00	0,00E+00
625	5,81E-04	4,83E-04	2,90E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,56E-06	1,98E-06	1,98E-06	1,14E-06	1,14E-06	0,00E+00
650	6,08E-04	5,42E-04	1,82E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,76E-06	2,57E-06	1,98E-06	2,84E-06	1,70E-06	1,70E-06
675	5,33E-04	5,11E-04	2,93E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,15E-06	1,48E-06	0,00E+00	4,54E-06	2,84E-06	0,00E+00
700	3,63E-04	4,99E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,56E-06	0,00E+00	0,00E+00	6,82E-06	1,14E-06	0,00E+00
725	2,29E-04	5,31E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,41E-06	0,00E+00	0,00E+00
750	1,58E-04	5,24E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,68E-07	0,00E+00	0,00E+00
775	1,54E-04	4,45E-04	2,63E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
800	1,54E-04	4,60E-04	2,47E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
825	1,58E-04	4,22E-04	2,93E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,56E-06	1,99E-06	0,00E+00
850	1,82E-04	2,70E-04	3,09E-05	0,00E+00	5,99E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,87E-05	9,66E-06	3,41E-06
875	2,46E-04	3,24E-04	5,25E-05	6,22E-07	2,54E-06	2,49E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,08E-04	5,06E-05	2,10E-05
900	2,16E-04	2,92E-04	6,80E-05	4,98E-06	5,53E-06	7,47E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,20E-05	9,60E-05	6,36E-05
925	1,62E-04	2,01E-04	1,13E-04	4,36E-06	7,38E-06	1,24E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,79E-05	7,21E-05	1,15E-04
950	8,03E-05	2,01E-04	1,22E-04	3,11E-06	9,22E-06	1,87E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,50E-05	5,85E-05	1,16E-04
975	4,32E-05	1,20E-04	1,17E-04	1,56E-06	9,22E-06	2,36E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,48E-05	3,47E-05	1,02E-04
1000	1,85E-05	8,80E-05	1,00E-04	0,00E+00	8,30E-06	2,74E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,68E-06	2,78E-05	8,18E-05
1025	4,63E-06	4,63E-05	6,95E-05	0,00E+00	6,92E-06	2,61E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,14E-06	2,44E-05	5,23E-05
1050	1,54E-06	3,71E-05	3,71E-05	0,00E+00	4,61E-06	1,93E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,82E-05	2,61E-05
1075	0,00E+00	1,70E-05	1,54E-05	0,00E+00	3,23E-06	1,49E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,25E-05	9,66E-06
1100	0,00E+00	4,63E-06	7,72E-06	0,00E+00	6,45E-07	1,06E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,70E-06	4,54E-06

Méthodes: GC GC GC GC

T (K)	<i>m/z</i> : 56			<i>m/z</i> : 56			<i>m/z</i> : 58			<i>m/z</i> : 58		
	propenal			butènes			oxétane			propanal		
	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2
500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,90E-05	0,00E+00	0,00E+00
575	1,09E-05	0,00E+00	0,00E+00	3,27E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,95E-04	0,00E+00	0,00E+00
600	2,67E-05	1,70E-05	1,46E-05	8,17E-06	7,08E-06	1,14E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,27E-04	5,59E-04	5,93E-04
625	4,38E-05	2,55E-05	2,55E-05	1,47E-05	1,47E-05	2,07E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,03E-03	7,70E-04	6,77E-04
650	5,59E-05	3,65E-05	1,58E-05	3,29E-05	3,16E-05	3,54E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,18E-03	8,48E-04	5,49E-04
675	5,35E-05	2,07E-05	0,00E+00	5,28E-05	4,20E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,10E-03	5,79E-04	4,90E-06
700	3,40E-05	2,43E-06	0,00E+00	6,58E-05	2,02E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,40E-04	1,13E-04	0,00E+00
725	6,08E-06	0,00E+00	0,00E+00	4,96E-05	8,17E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,75E-04	2,94E-05	0,00E+00
750	1,22E-06	0,00E+00	0,00E+00	8,72E-06	8,72E-06	5,45E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,43E-05	1,96E-05	0,00E+00
775	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,72E-06	1,25E-05	1,63E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,45E-05	1,96E-05	0,00E+00
800	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,02E-05	2,67E-05	4,90E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,43E-05	3,43E-05	0,00E+00
825	1,22E-06	0,00E+00	0,00E+00	7,47E-05	7,25E-05	2,72E-05	5,98E-07	3,99E-07	0,00E+00	7,35E-05	5,39E-05	9,81E-06
850	1,22E-05	3,65E-06	1,22E-06	2,68E-04	2,03E-04	1,10E-04	1,60E-06	7,98E-07	0,00E+00	1,96E-04	9,32E-05	2,45E-05
875	9,24E-05	3,16E-05	1,09E-05	5,83E-04	4,43E-04	3,28E-04	1,99E-06	1,12E-06	5,98E-07	3,43E-04	1,67E-04	6,37E-05
900	1,07E-04	8,99E-05	3,28E-05	3,80E-04	4,97E-04	5,13E-04	9,97E-07	1,32E-06	3,99E-07	2,01E-04	1,96E-04	1,03E-04
925	7,05E-05	7,66E-05	8,14E-05	1,99E-04	2,77E-04	5,59E-04	3,99E-07	6,38E-07	0,00E+00	1,03E-04	1,23E-04	1,32E-04
950	2,55E-05	6,93E-05	7,78E-05	7,50E-05	1,89E-04	4,16E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,32E-05	8,34E-05	1,27E-04
975	1,34E-05	3,52E-05	5,10E-05	2,91E-05	9,48E-05	2,86E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,47E-05	4,90E-05	9,81E-05
1000	6,08E-06	1,58E-05	3,40E-05	7,63E-06	5,22E-05	1,82E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,90E-06	2,94E-05	5,88E-05
1025	1,22E-06	9,72E-06	1,70E-05	8,17E-07	3,86E-05	8,40E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,47E-05	3,43E-05
1050	0,00E+00	6,08E-06	6,08E-06	0,00E+00	2,77E-05	2,82E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,81E-06	1,47E-05
1075	0,00E+00	1,22E-06	1,22E-06	0,00E+00	9,21E-06	4,90E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,90E-06	4,90E-06
1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,09E-06	1,63E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Méthodes: GC GC GC GC

Annexe III.b. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-hexane

<i>m/z</i> :	58			60			68			68		
T (K)	acétone C : 3 H : 6 O : 1			méthyl- formate C : 2 H : 4 O : 2			furane C : 4 H : 4 O : 1			penta- diènes C : 5 H : 8 O : 0		
	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$
500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
550	1,99E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,42E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
575	1,01E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,25E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
600	8,98E-05	6,03E-05	4,66E-05	2,92E-06	4,37E-06	0,00E+00	5,44E-06	1,78E-06	1,48E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
625	6,03E-05	4,52E-05	2,61E-05	5,83E-06	1,90E-05	2,92E-06	4,40E-06	1,68E-06	9,89E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
650	5,28E-05	3,22E-05	1,23E-05	1,02E-05	1,75E-05	1,02E-05	3,66E-06	1,33E-06	4,94E-07	0,00E+00	4,07E-07	0,00E+00
675	4,32E-05	1,65E-05	0,00E+00	1,17E-05	1,75E-05	0,00E+00	2,77E-06	8,40E-07	0,00E+00	6,11E-07	4,07E-07	0,00E+00
700	2,67E-05	2,74E-06	0,00E+00	1,17E-05	2,92E-06	0,00E+00	2,13E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,63E-06	0,00E+00	0,00E+00
725	7,54E-06	0,00E+00	0,00E+00	7,29E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,07E-07	0,00E+00	0,00E+00
750	1,37E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
775	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
800	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
825	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,22E-06	4,07E-07	0,00E+00
850	2,74E-06	1,37E-06	0,00E+00	2,62E-05	1,02E-05	0,00E+00	1,98E-06	8,40E-07	0,00E+00	5,70E-06	2,85E-06	4,07E-07
875	1,10E-05	2,06E-06	6,86E-07	3,65E-05	7,14E-05	3,79E-05	8,40E-06	2,47E-06	9,89E-07	1,95E-05	9,36E-06	3,26E-06
900	1,65E-05	8,23E-06	2,74E-06	1,46E-05	9,19E-05	6,27E-05	7,42E-06	4,60E-06	1,48E-06	1,10E-05	1,22E-05	6,92E-06
925	1,17E-05	1,03E-05	6,17E-06	7,29E-06	7,73E-05	6,42E-05	2,97E-06	2,77E-06	1,73E-06	5,70E-06	6,11E-06	8,96E-06
950	5,48E-06	1,03E-05	8,91E-06	2,92E-06	3,94E-05	6,27E-05	9,89E-07	6,92E-07	1,24E-06	1,63E-06	4,07E-06	7,33E-06
975	2,74E-06	6,86E-06	8,23E-06	0,00E+00	2,33E-05	5,83E-05	0,00E+00	0,00E+00	4,94E-07	8,14E-07	1,63E-06	4,48E-06
1000	1,03E-06	4,11E-06	6,86E-06	0,00E+00	1,46E-05	4,67E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,22E-06	2,85E-06
1025	0,00E+00	2,06E-06	3,43E-06	0,00E+00	8,75E-06	1,60E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,07E-07	1,22E-06
1050	0,00E+00	1,37E-06	1,37E-06	0,00E+00	5,83E-06	4,37E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,92E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Méthodes :

GC

GC

GC

GC

<i>m/z</i> :	70			70			70			72		
T (K)	métha- croléine C : 4 H : 6 O : 1			methyl- vinyl- ketone C : 4 H : 6 O : 1			pentènes C : 5 H : 10 O : 0			éthyle oxirane C : 4 H : 8 O : 1		
	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$
500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,98E-07	4,39E-07	5,98E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,98E-07	5,98E-07	5,98E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,99E-07	0,00E+00	0,00E+00	7,98E-07	7,58E-07	5,98E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,20E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,99E-06	6,78E-07	5,98E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,84E-05	1,60E-05	1,35E-05	3,59E-06	2,19E-06	3,39E-06	8,69E-07	0,00E+00	0,00E+00
625	0,00E+00	6,49E-07	0,00E+00	5,09E-05	2,30E-05	1,60E-05	4,79E-06	4,19E-06	4,99E-06	1,16E-06	6,76E-07	0,00E+00
650	0,00E+00	6,49E-07	0,00E+00	5,94E-05	2,05E-05	8,99E-06	6,86E-06	6,34E-06	7,34E-06	1,64E-06	1,21E-06	0,00E+00
675	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,44E-05	1,05E-05	0,00E+00	1,02E-05	8,42E-06	7,98E-07	2,41E-06	7,24E-07	0,00E+00
700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,55E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,32E-05	3,99E-06	7,98E-07	1,25E-06	0,00E+00	0,00E+00
725	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,00E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,00E-05	1,91E-06	7,98E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,99E-06	2,19E-06	7,98E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
775	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,79E-06	3,39E-06	7,98E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
800	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,38E-06	6,78E-06	1,99E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
825	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,79E-05	1,83E-05	7,58E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
850	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,22E-05	4,95E-05	2,75E-05	9,65E-07	0,00E+00	7,24E-07
875	0,00E+00	0,00E+00	4,99E-07	2,50E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,25E-04	1,06E-04	8,02E-05	6,76E-06	2,90E-06	2,65E-06
900	7,49E-07	1,50E-06	7,49E-07	3,00E-06	2,00E-06	4,99E-07	7,42E-05	1,14E-04	1,15E-04	8,69E-06	6,27E-06	5,31E-06
925	4,99E-07	1,65E-06	8,49E-07	4,99E-07	1,50E-06	1,50E-06	3,91E-05	6,34E-05	1,17E-04	5,79E-06	4,83E-06	4,83E-06
950	0,00E+00	8,99E-07	4,99E-07	0,00E+00	1,50E-06	9,98E-07	1,36E-05	4,23E-05	8,65E-05	1,93E-06	2,90E-06	2,90E-06
975	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,98E-07	0,00E+00	5,18E-06	2,11E-05	5,26E-05	9,65E-07	9,65E-07	1,45E-06
1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,98E-07	1,12E-05	3,27E-05	0,00E+00	4,83E-07	7,24E-07
1025	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,99E-06	1,36E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,79E-06	4,39E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,99E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Méthodes :

GC

GC

GC

GC

## Annexe III.b. Résultats obtenus lors de l'oxydation du n-hexane

T (K)	<i>m/z</i> : 72			<i>m/z</i> : 72			<i>m/z</i> : 78			<i>m/z</i> : 82		
	butanal C: 4 H: 8 O: 1			2- butanone C: 4 H: 8 O: 1			benzène C: 6 H: 6 O: 0			hexyne C: 6 H: 10 O: 0		
	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2
500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
550	2,41E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,74E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
575	1,54E-05	0,00E+00	0,00E+00	8,49E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,19E-07	0,00E+00	0,00E+00
600	2,12E-05	1,64E-05	2,07E-05	6,37E-05	5,02E-05	3,52E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,75E-06	6,58E-07	8,77E-07
625	2,22E-05	1,88E-05	1,88E-05	3,28E-05	2,85E-05	1,45E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,85E-06	1,75E-06	2,08E-06
650	2,36E-05	1,88E-05	1,40E-05	2,12E-05	1,54E-05	7,72E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,29E-06	2,63E-06	1,43E-06
675	2,17E-05	1,1E-05	9,65E-07	1,40E-05	5,79E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,39E-06	8,77E-07	0,00E+00
700	1,30E-05	1,74E-06	0,00E+00	6,76E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,19E-06	0,00E+00	0,00E+00
725	3,38E-06	9,17E-07	0,00E+00	1,45E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
750	7,24E-07	8,69E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
775	7,24E-07	5,31E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
800	9,65E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
825	1,45E-06	9,65E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
850	2,90E-06	1,93E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,62E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
875	5,79E-06	2,90E-06	4,83E-07	3,86E-06	1,93E-06	0,00E+00	1,21E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,75E-06	3,29E-07	0,00E+00
900	5,31E-06	4,83E-06	4,34E-06	4,34E-06	5,31E-06	2,41E-06	1,45E-06	6,03E-07	0,00E+00	3,07E-06	1,97E-06	3,95E-07
925	2,90E-06	2,90E-06	4,83E-06	4,83E-07	3,86E-06	3,38E-06	1,21E-06	9,65E-07	4,83E-07	2,19E-06	1,75E-06	1,97E-06
950	4,83E-07	1,45E-06	2,41E-06	0,00E+00	2,90E-06	2,41E-06	6,03E-07	1,21E-06	1,45E-06	8,77E-07	1,43E-06	1,97E-06
975	0,00E+00	9,65E-07	1,93E-06	0,00E+00	1,93E-06	0,00E+00	2,41E-07	9,65E-07	1,93E-06	0,00E+00	6,58E-07	1,10E-06
1000	0,00E+00	4,83E-07	1,21E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,24E-07	2,41E-06	0,00E+00	3,29E-07	7,68E-07
1025	0,00E+00	0,00E+00	7,24E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,83E-07	2,29E-06	0,00E+00	0,00E+00	3,29E-07
1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,41E-07	2,00E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,76E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,45E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

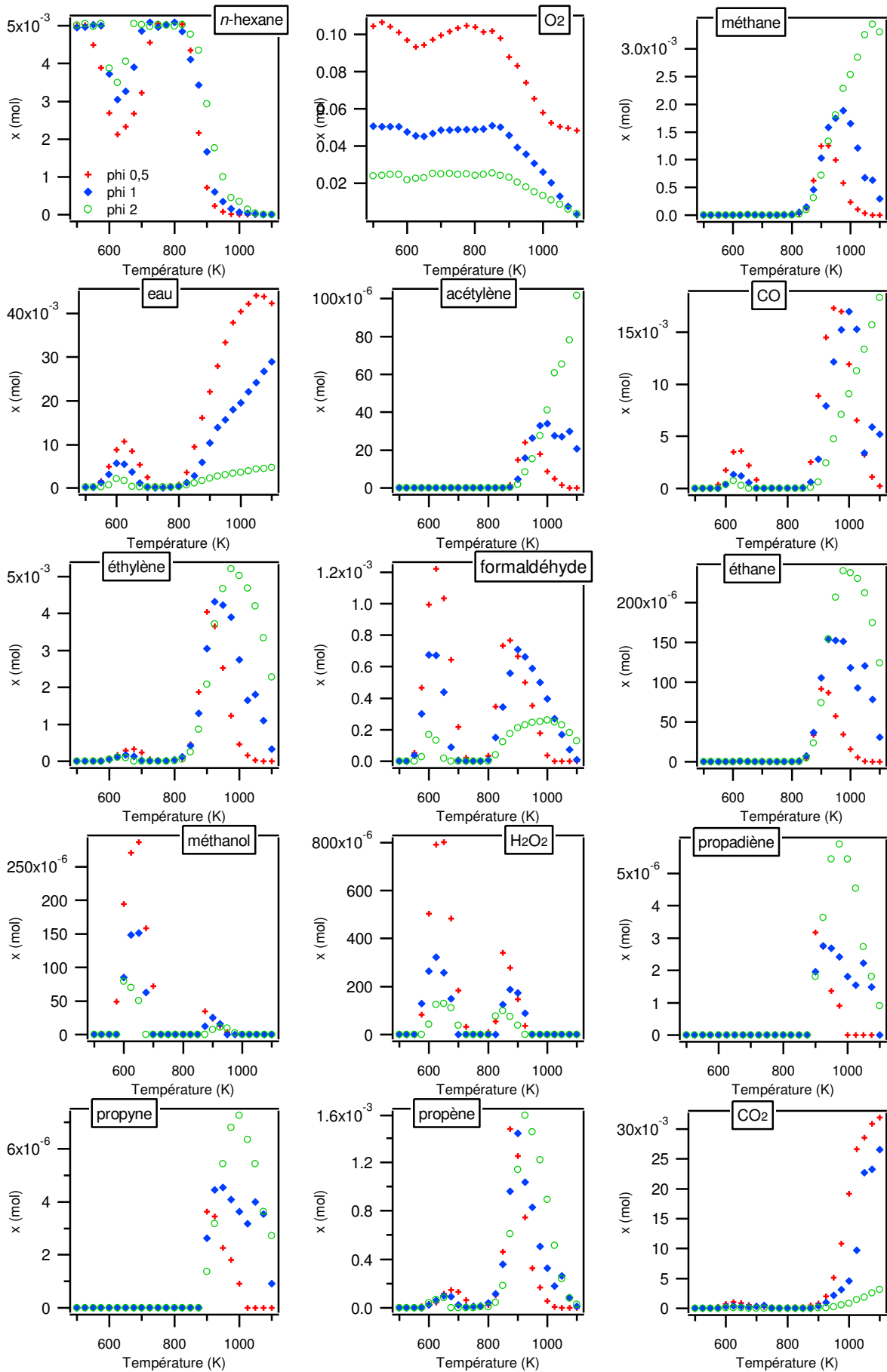
Méthodes: GC GC GC GC

T (K)	<i>m/z</i> : 84			<i>m/z</i> : 86			<i>m/z</i> : 100			<i>m/z</i> : 100		
	hexènes C: 6 H: 12 O: 0			diméthyl- furane C: 6 H: 8 O: 1			diméthyl- THF C: 6 H: 12 O: 1			méthyl- éthyl- oxétane C: 6 H: 12 O: 1		
	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2
500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
550	3,43E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,45E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
575	2,04E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,01E-05	0,00E+00	0,00E+00	4,81E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,53E-05	0,00E+00	0,00E+00
600	3,83E-05	3,90E-05	6,92E-05	1,16E-05	7,53E-06	3,76E-06	8,22E-05	9,87E-05	1,49E-04	3,36E-05	4,20E-05	6,46E-05
625	5,15E-05	6,82E-05	9,64E-05	5,79E-06	4,34E-06	2,61E-06	1,03E-04	1,29E-04	1,77E-04	4,66E-05	6,05E-05	9,12E-05
650	9,35E-05	1,06E-04	1,23E-04	3,47E-06	3,18E-06	1,16E-06	1,69E-04	1,74E-04	1,86E-04	8,37E-05	9,55E-05	1,56E-04
675	1,30E-04	1,10E-04	0,00E+00	2,32E-06	2,03E-06	0,00E+00	1,96E-04	1,50E-04	0,00E+00	1,09E-04	8,25E-05	0,00E+00
700	1,30E-04	3,51E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,73E-04	3,45E-05	0,00E+00	9,35E-05	1,30E-05	0,00E+00
725	7,36E-05	1,23E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,06E-05	8,69E-06	0,00E+00	2,78E-05	5,79E-07	0,00E+00
750	1,35E-05	1,13E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,95E-06	6,08E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
775	1,37E-05	1,15E-05	3,19E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,63E-06	3,47E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
800	1,91E-05	1,72E-05	4,17E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,82E-06	6,08E-06	0,00E+00	2,90E-07	0,00E+00	0,00E+00
825	3,48E-05	2,43E-05	9,08E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,59E-05	9,84E-06	2,17E-06	1,16E-06	5,79E-07	0,00E+00
850	7,16E-05	3,41E-05	1,67E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,24E-05	1,48E-05	4,92E-06	6,66E-06	1,74E-06	2,90E-07
875	8,27E-05	4,74E-05	2,65E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,45E-05	1,77E-05	1,45E-05	1,53E-05	2,32E-06	8,69E-07
900	3,02E-05	2,80E-05	2,18E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,07E-05	9,84E-06	6,66E-06	6,37E-06	1,74E-06	2,90E-07
925	6,62E-06	1,03E-05	1,20E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,69E-07	1,74E-06	4,34E-06	5,79E-07	0,00E+00	0,00E+00
950	1,72E-06	5,15E-06	6,38E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,45E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
975	0,00E+00	1,23E-06	2,21E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1000	0,00E+00	4,91E-07	1,10E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1025	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

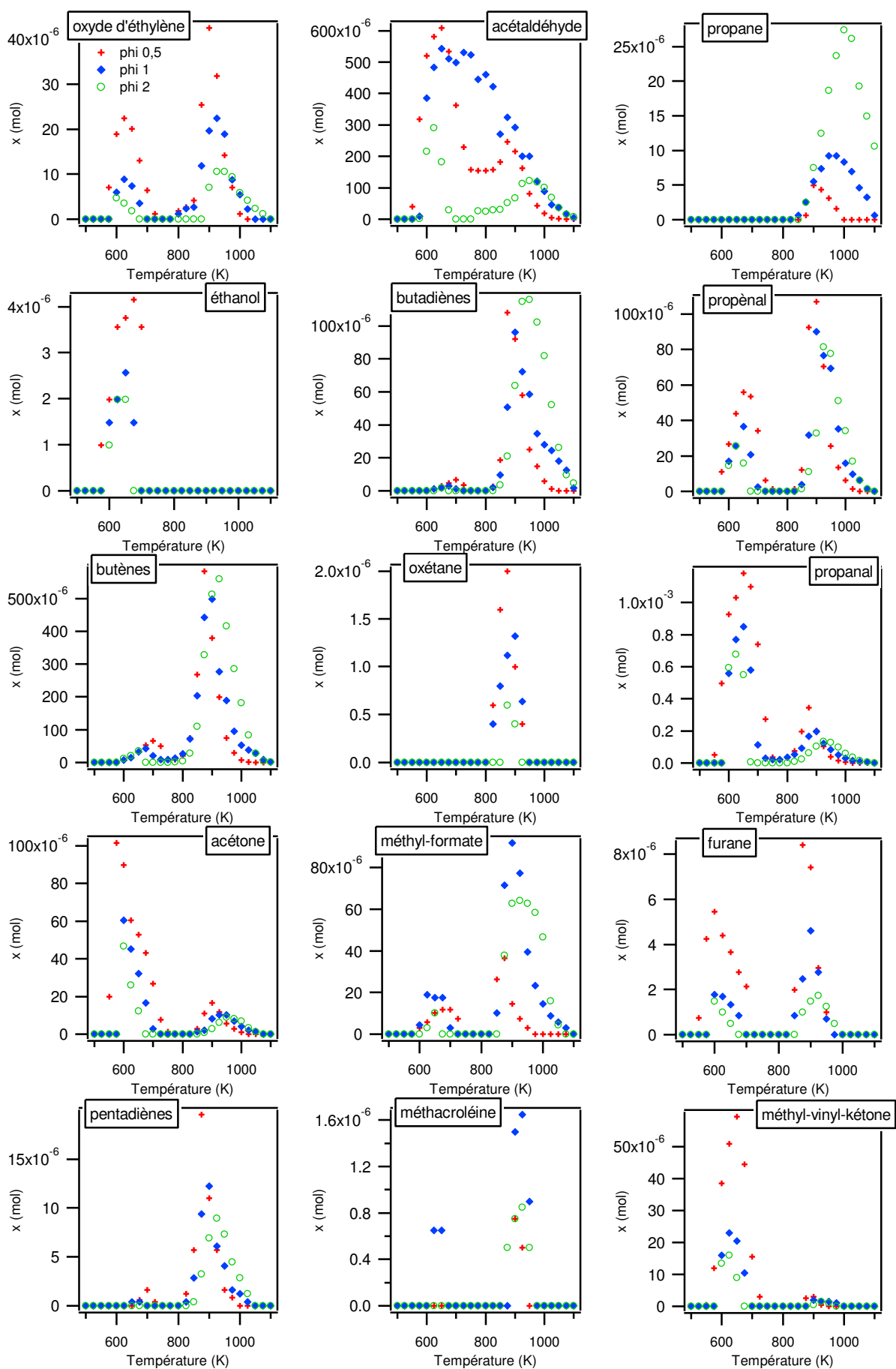
Méthodes: GC GC GC GC

Méthodes:	GC	GC	GC	GC	T (K)	<i>m/z</i> : 84		
						hexa- diones	C: 6 H: 10 O: 2	<i>m/z</i> : 84
					φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	
5000					0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
525					0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
550					3,42E-05	0,00E+00	0,00E+00	
575					1,88E-04	0,00E+00	0,00E+00	
600					1,54E-04	9,35E-05	8,77E-05	
625					1,50E-04	1,50E-04	1,12E-04	
650					1,39E-04	1,07E-04	4,83E-05	
675					1,04E-04	3,88E-05	0,00E+00	
700					4,92E-05	0,00E+00	0,00E+00	
725					4,68E-06	0,00E+00	0,00E+00	
750					0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
775					0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
800					0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
825					0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
850					0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
875					0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
900					0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
925					0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
950					0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
975					0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
1000					0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
1025					0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
1050					0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
1075					0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
1100					0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	

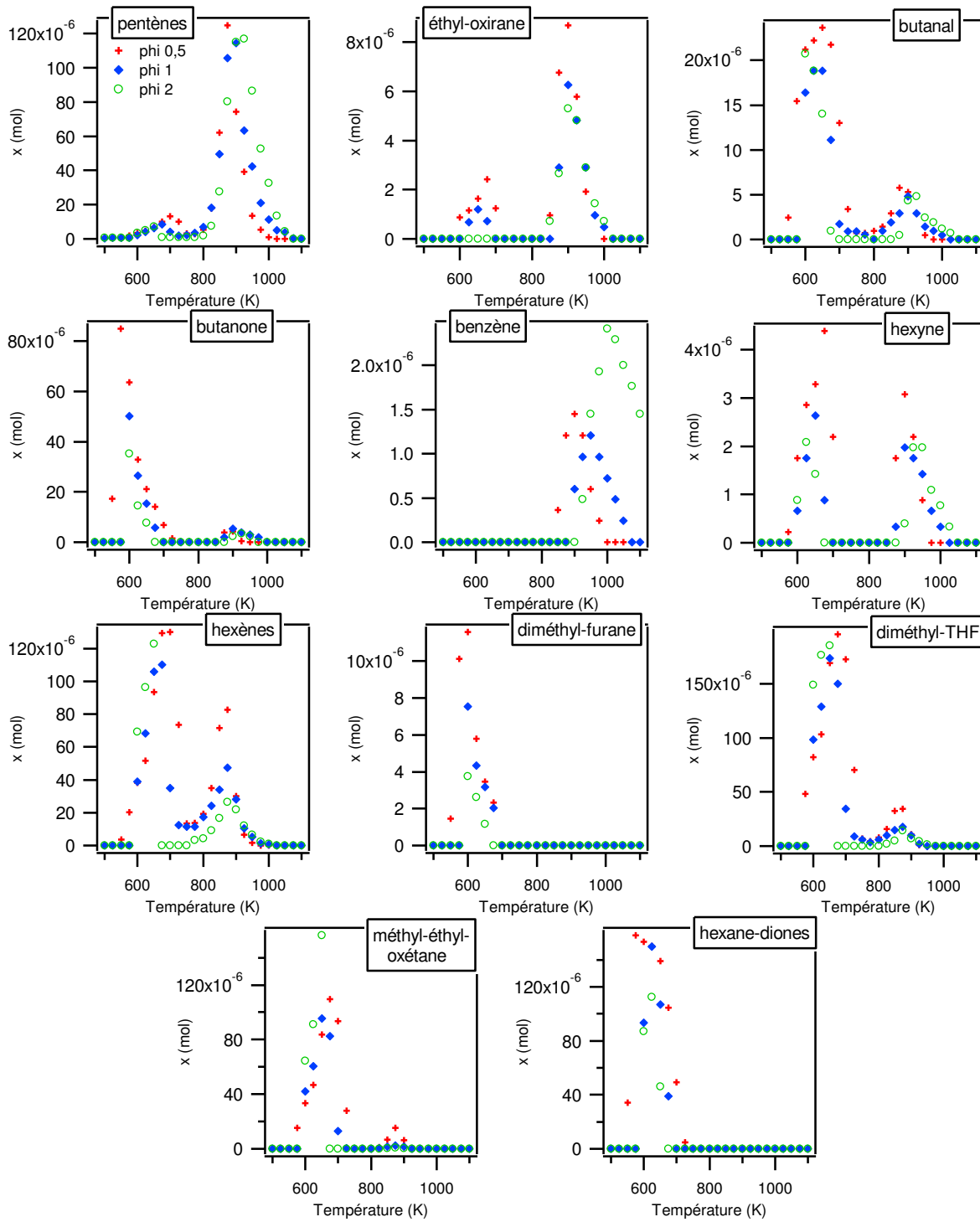
3. Liste des figures correspondantes



## Annexe III.b. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-hexane



## Annexe III.b. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-hexane





## 4. Sélectivité à basse et haute température

Tableaux présentant l'ensemble des sélectivités à basse et haute température

**T = 625 K**

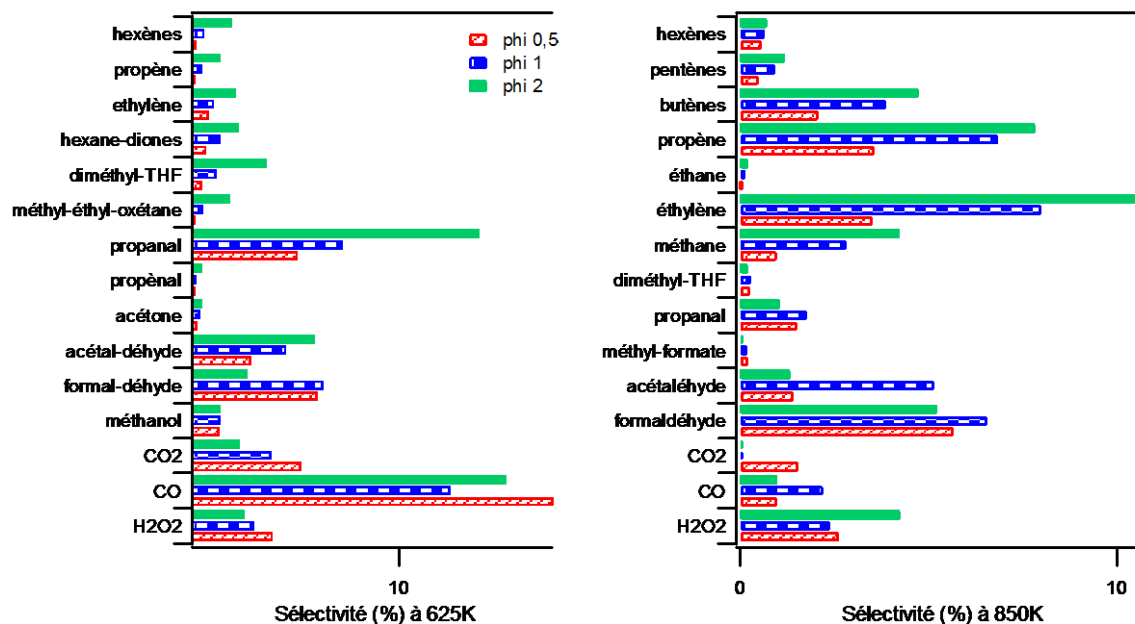
$\varphi = 0,5$			$\varphi = 1$			$\varphi = 2$		
Produits	$x$ (mol)	%	Produits	$x$ (mol)	%	Produits	$x$ (mol)	%
eau	1,08E-02	53,6	eau	5,63E-03	53,5	eau	1,93E-03	39,6
CO	3,50E-03	17,4	CO	1,31E-03	12,5	CO	7,40E-04	15,2
formal-déhyde	1,22E-03	6,1	propanal	7,70E-04	7,3	propanal	6,77E-04	13,9
CO <sub>2</sub>	1,06E-03	5,3	formal-déhyde	6,71E-04	6,4	acétal-déhyde	2,90E-04	6,0
propanal	1,03E-03	5,1	acétal-déhyde	4,83E-04	4,6	diméthyl-THF	1,77E-04	3,6
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7,91E-04	3,9	CO <sub>2</sub>	4,09E-04	3,9	formal-déhyde	1,33E-04	2,7
acétal-déhyde	5,81E-04	2,9	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,21E-04	3,0	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,25E-04	2,6
méthanol	2,71E-04	1,4	hexa-diones	1,50E-04	1,4	CO <sub>2</sub>	1,14E-04	2,3
éthylène	1,71E-04	0,9	méthanol	1,49E-04	1,4	hexa-diones	1,12E-04	2,3
hexa-diones	1,50E-04	0,7	diméthyl-THF	1,29E-04	1,2	éthylène	1,04E-04	2,1
diméthyl-THF	1,03E-04	0,5	éthylène	1,18E-04	1,1	hexènes	9,64E-05	2,0
acétone	6,03E-05	0,3	hexènes	6,82E-05	0,6	méthyl-éthyl-oxétan	9,12E-05	1,9
hexènes	5,15E-05	0,3	méthyl-éthyl-oxétan	6,05E-05	0,6	méthanol	6,96E-05	1,4
néthyl-vinyl-ketone	5,09E-05	0,3	propène	5,92E-05	0,6	propène	6,83E-05	1,4
néthyl-éthyl-oxétan	4,66E-05	0,2	acétone	4,52E-05	0,4	acétone	2,61E-05	0,5
propène	4,53E-05	0,2	2-butanone	2,65E-05	0,3	propénal	2,55E-05	0,5
propénal	4,38E-05	0,2	propénal	2,55E-05	0,2	butènes	2,07E-05	0,4
2-butanone	3,28E-05	0,2	méthyl-vinyl-ketone	2,30E-05	0,2	butanal	1,88E-05	0,4
oxyde d'éthylène	2,24E-05	0,1	méthyl-formate	1,90E-05	0,2	méthyl-vinyl-ketone	1,60E-05	0,3
butanal	2,22E-05	0,1	butanal	1,88E-05	0,2	2-butanone	1,45E-05	0,3
butènes	1,47E-05	0,1	butènes	1,47E-05	0,1	pentènes	4,99E-06	0,1
méthyl-formate	5,83E-06	0,0	oxyde d'éthylène	8,86E-06	0,1	méthane	3,74E-06	0,1
diméthyl-furane	5,79E-06	0,0	diméthyl-furane	4,34E-06	0,0	oxyde d'éthylène	3,54E-06	0,1
méthane	5,74E-06	0,0	pentènes	4,19E-06	0,0	méthyl-formate	2,92E-06	0,1
pentènes	4,79E-06	0,0	méthane	3,72E-06	0,0	diméthyl-furane	2,61E-06	0,1
furane	4,40E-06	0,0	éthanol	1,98E-06	0,0	hexyne	2,08E-06	0,0
éthanol	3,56E-06	0,0	hexyne	1,75E-06	0,0	éthanol	1,98E-06	0,0
hexyne	2,85E-06	0,0	furane	1,68E-06	0,0	furane	9,89E-07	0,0
éthyle oxirane	1,16E-06	0,0	buta-diènes	1,14E-06	0,0	éthane	3,27E-07	0,0
buta-diènes	1,14E-06	0,0	éthyle oxirane	6,76E-07	0,0	acétylène	0,00E+00	0,0
éthane	4,91E-07	0,0	méthacroléine	6,49E-07	0,0	propane	0,00E+00	0,0
acétylène	0,00E+00	0,0	éthane	3,27E-07	0,0	penta-diènes	0,00E+00	0,0
<i>TOTAL</i>	<i>2,01E-02</i>		<i>TOTAL</i>	<i>1,05E-02</i>		<i>TOTAL</i>	<i>4,87E-03</i>	

**T = 850 K**

$\varphi = 0,5$			$\varphi = 1$			$\varphi = 2$		
Produits	$x$ (mol)	%	Produits	$x$ (mol)	%	Produits	$x$ (mol)	%
eau	9,62E-03	74,2	eau	3,04E-03	57,8	eau	1,33E-03	57,1
formal-déhyde	7,32E-04	5,6	éthylène	4,20E-04	8,0	éthylène	2,49E-04	10,7
propène	4,62E-04	3,6	propène	3,59E-04	6,8	propène	1,82E-04	7,8
éthylène	4,52E-04	3,5	formal-déhyde	3,44E-04	6,5	formal-déhyde	1,21E-04	5,2
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,39E-04	2,6	acétal-déhyde	2,70E-04	5,1	butènes	1,10E-04	4,7
butènes	2,68E-04	2,1	butènes	2,03E-04	3,9	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9,84E-05	4,2
CO <sub>2</sub>	2,00E-04	1,5	méthane	1,48E-04	2,8	méthane	9,80E-05	4,2
propanal	1,96E-04	1,5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,25E-04	2,4	acétal-déhyde	3,09E-05	1,3
acétal-déhyde	1,82E-04	1,4	CO	1,15E-04	2,2	pentènes	2,75E-05	1,2
CO	1,28E-04	1,0	propanal	9,32E-05	1,8	propanal	2,45E-05	1,1
méthane	1,25E-04	1,0	pentènes	4,95E-05	0,9	CO	2,28E-05	1,0
hexènes	7,16E-05	0,6	hexènes	3,41E-05	0,6	hexènes	1,67E-05	0,7
pentènes	6,22E-05	0,5	diméthyl-THF	1,48E-05	0,3	diméthyl-THF	4,92E-06	0,2
diméthyl-THF	3,24E-05	0,3	méthyl-formate	1,02E-05	0,2	éthane	4,55E-06	0,2
méthyl-formate	2,62E-05	0,2	buta-diènes	9,66E-06	0,2	buta-diènes	3,41E-06	0,1
buta-diènes	1,87E-05	0,1	éthane	7,06E-06	0,1	propénal	1,22E-06	0,1
propénal	1,22E-05	0,1	propénal	3,65E-06	0,1	éthyle oxirane	7,24E-07	0,0
néthyl-éthyl-oxétan	6,66E-06	0,1	penta-diènes	2,85E-06	0,1	penta-diènes	4,07E-07	0,0
penta-diènes	5,70E-06	0,0	oxyde d'éthylène	2,72E-06	0,1	méthyl-éthyl-oxétan	2,90E-07	0,0
éthane	4,39E-06	0,0	butanal	1,93E-06	0,0	acétylène	0,00E+00	0,0
oxyde d'éthylène	4,13E-06	0,0	méthyl-éthyl-oxétan	1,74E-06	0,0	CO <sub>2</sub>	0,00E+00	0,0
butanal	2,90E-06	0,0	acétone	1,37E-06	0,0	oxyde d'éthylène	0,00E+00	0,0
acétone	2,74E-06	0,0	furane	8,40E-07	0,0	propane	0,00E+00	0,0
furane	1,98E-06	0,0	oxétane	7,98E-07	0,0	éthanol	0,00E+00	0,0
oxétane	1,60E-06	0,0	propane	5,99E-07	0,0	oxétane	0,00E+00	0,0
éthyle oxirane	9,65E-07	0,0	acétylène	0,00E+00	0,0	acétone	0,00E+00	0,0
benzène	3,62E-07	0,0	CO <sub>2</sub>	0,00E+00	0,0	méthacroléine	0,00E+00	0,0
acétylène	2,27E-07	0,0	éthanol	0,00E+00	0,0	furane	0,00E+00	0,0
<i>TOTAL</i>	<i>1,30E-02</i>		<i>TOTAL</i>	<i>5,26E-03</i>		<i>TOTAL</i>	<i>2,32E-03</i>	

## Annexe III.b. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-hexane

Graphique présentant les 15 principaux produits formés à basse et haute température (sauf l'eau)



### 5. Bilan carbone

Le bilan en atome de carbone (cf. chapitre II figure 22) ci-dessous a été calculé qu'à partir des températures où le réactif a été dosé. Lorsque le pourcentage est compris entre  $\pm 10\%$ , on estime le bilan satisfaisant (l'écart pouvant être du essentiellement aux erreurs expérimentales). Lorsque le pourcentage est supérieur, cela signifie qu'un produit en quantité non négligeable n'a pu être dosé via nos méthodes (cas par exemple des alcools ou acides, difficilement analysables en chromatographie).

Température	$n_c$ entrée : 0,05			$n_c$ sortie			Bilan carbone (%)		
	$\phi = 0,5$	$\phi = 1$	$\phi = 2$	$\phi = 0,5$	$\phi = 1$	$\phi = 2$	$\phi = 0,5$	$\phi = 1$	$\phi = 2$
500	5,00E-02	5,01E-02	5,00E-02	0	0	0	0	0	0
525	5,01E-02	4,96E-02	5,04E-02	0	1	-1			
550	5,01E-02	4,96E-02	5,01E-02	0	1	0			
560	4,99E-02			0					
575	4,46E-02	4,99E-02	5,02E-02	11	0	0			
580	4,41E-02	4,78E-02	3,32E-07	12	4				
590	4,44E-02	4,65E-02	4,80E-02	11	7	4			
600	4,36E-02	4,62E-02	4,63E-02	13	8	7			
615	4,48E-02	4,70E-02	4,79E-02	10	6	4			
625	4,60E-02	4,75E-02	4,73E-02	8	5	5			
650	4,62E-02	4,86E-02	4,92E-02	8	3	2			
675	4,73E-02	4,83E-02	5,02E-02	5	3	0			
700	4,90E-02	5,02E-02	4,99E-02	2	0	0			
725	4,91E-02	5,03E-02	5,00E-02	2	-1	0			
750	4,99E-02	5,04E-02	5,02E-02	0	-1	0			
775	4,97E-02	5,03E-02	5,10E-02	1	-1	-2			
800	4,88E-02	5,01E-02	5,07E-02	2	0	-1			
825	4,88E-02	5,01E-02	5,09E-02	2	0	-2			
850	4,87E-02	4,93E-02	5,01E-02	3	1	0			
875	4,79E-02	4,70E-02	5,00E-02	4	6	0			
900	4,75E-02	4,81E-02	5,16E-02	5	4	-3			
925	4,92E-02	4,81E-02	5,42E-02	2	4	-8			
950	5,04E-02	4,67E-02	5,29E-02	-1	7	-6			
975	4,83E-02	4,74E-02	5,23E-02	3	5	-5			
1000	4,84E-02	4,89E-02	5,05E-02	3	2	-1			
1025	4,87E-02	4,91E-02	5,10E-02	3	2	-2			
1050	5,04E-02	5,01E-02	5,10E-02	-1	0	-2			
1075	5,00E-02	5,01E-02	5,11E-02	0	0	-2			
1100	4,99E-02	4,87E-02	5,06E-02	0	3	-1			

# Annexe III.c. Résultats obtenus lors de l'oxydation du 1-hexène

## Annexe III.c. Recueil de résultats obtenus pour l'oxydation du 1-hexène

### 1. Les conditions expérimentales

Richesse	0,5 ; 1 et 2
X <sub>hexène</sub>	0,01
Température (K)	500 - 1100
P (Torr)	800

Appareils analytiques utilisés :

- SVUV/TOF
- SPI/TOF
- GC
- CRDS

### 2. Données expérimentales

T (K)	1-hexène		dioxygène		méthane		eau		CO	
	C: 6 H: 12 O: 0	C: 0 H: 0 O: 2	C: 1 H: 4 O: 0	C: 0 H: 2 O: 1	C: 1 H: 0 O: 1	C: 1 H: 0 O: 1	C: 1 H: 0 O: 1	C: 1 H: 0 O: 1		
500	9.51E-03	9.25E-03	9.29E-03	1.73E-01	8.91E-02	4.46E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
510										
520										
525										
530										
540										
550	9.12E-03	8.80E-03	9.40E-03	1.72E-01	8.90E-02	4.56E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
560										
570										
575	9.09E-03	8.38E-03	9.43E-03	1.72E-01	8.92E-02	4.47E-02	0.00E+00	0.00E+00	1.17E-03	7.02E-04
580										
585										
590										
595										
600	6.71E-03	7.63E-03	8.82E-03	1.67E-01	8.79E-02	4.38E-02	7.99E-07	3.72E-07	2.54E-07	6.66E-03
605										
610										
615										
620	5.77E-03	5.66E-03	7.74E-03	1.68E-01	8.40E-02	4.05E-02	2.99E-06	2.22E-06	1.80E-06	1.01E-02
625										
630										
635										
640	5.32E-03	5.88E-03	7.86E-03	1.68E-01	8.68E-02	4.06E-02	5.38E-06	4.27E-06	3.20E-06	8.92E-03
650										
660										
670	6.30E-03	6.88E-03	8.51E-03	1.79E-01	8.69E-02	4.17E-02	7.73E-06	5.02E-06	3.87E-06	5.84E-03
675										
680										
690	7.11E-03	8.30E-03	9.20E-03	1.77E-01	8.69E-02	4.39E-02	8.90E-06	6.19E-06	4.35E-06	3.40E-03
700										
725	8.00E-03	9.12E-03	9.12E-03	1.76E-01	8.81E-02	4.41E-02	1.33E-05	6.49E-06	2.41E-05	1.56E-03
750	8.20E-03	9.12E-03	9.09E-03	1.76E-01	8.81E-02	4.47E-02	2.02E-05	6.68E-06	1.22E-05	2.41E-03
775	7.11E-03	9.07E-03	9.04E-03	1.70E-01	9.39E-02	4.37E-02	4.41E-05	1.51E-05	3.09E-05	2.58E-03
800	5.74E-03	8.52E-03	8.90E-03	1.67E-01	9.02E-02	4.22E-02	1.79E-04	4.58E-05	3.87E-05	1.34E-02
825	2.58E-03	6.57E-03	4.34E-03	1.49E-01	8.54E-02	3.43E-02	7.41E-04	2.31E-04	7.19E-04	2.47E-02
850	1.23E-03	2.66E-03	2.38E-03	1.42E-01	7.64E-02	2.73E-02	1.27E-03	1.06E-03	1.44E-03	3.32E-02
875	6.66E-04	1.03E-03	1.47E-03	1.32E-01	6.32E-02	2.26E-02	1.42E-03	1.69E-03	2.00E-03	3.92E-02
900	3.47E-04	6.84E-04	1.00E-03	1.28E-01	5.49E-02	1.91E-02	1.34E-03	1.97E-03	2.51E-03	4.51E-02
925										
950	8.02E-05	2.06E-04	3.89E-04	1.07E-01	4.30E-02	1.53E-02	6.79E-04	2.19E-03	3.52E-03	5.16E-02
975										
1000	1.66E-06	1.90E-05	5.98E-05	9.13E-02	3.27E-02	1.22E-02	1.97E-04	1.92E-03	4.74E-03	6.18E-02
1025										
1050	0.00E+00	1.66E-06	6.90E-07	8.41E-02	1.12E-02	1.01E-02	6.14E-05	8.26E-04	5.98E-03	6.77E-02
1075										
1100	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	7.91E-02	2.12E-03	5.91E-03	2.53E-08	1.79E-04	6.07E-03	6.82E-02

Méthodes :

GC

GC

GC

CRDS

GC







## Annexe III.c. Résultats obtenus lors de l'oxydation du 1-hexène

T (K)	$\text{C}_3\text{H}_6$			$\text{C}_3\text{H}_8$			$\text{C}_2\text{H}_4$			$\text{C}_2\text{H}_6$			$\text{C}_4\text{H}_8$			$\text{C}_5\text{H}_8$			$\text{C}_5\text{H}_{10}$				
	acéto	H: 6 O: 1	C: 3	propé	H: 6 O: 1	C: 3	acide	H: 4 O: 2	C: 2	éthyl-OH	H: 6 O: 2	C: 2	furane	H: 4 O: 1	C: 4	penta-	H: 8 O: 0	C: 5	cyclo-	H: 8 O: 0	C: 5		
	$\Phi = 0.5$	$\Phi = 1$	$\Phi = 2$	$\Phi = 0.5$	$\Phi = 1$	$\Phi = 2$	$\Phi = 0.5$	$\Phi = 1$	$\Phi = 2$	$\Phi = 0.5$	$\Phi = 1$	$\Phi = 2$	$\Phi = 0.5$	$\Phi = 1$	$\Phi = 2$	$\Phi = 0.5$	$\Phi = 1$	$\Phi = 2$	$\Phi = 0.5$	$\Phi = 1$	$\Phi = 2$		
500	102E-05	2.05E-06	107E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	106E-06	7.76E-07	152E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	
510																							
520																							
525																							
530																							
540	107E-05	2.56E-06	194E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	176E-06	141E-06	212E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	
560																							
570	143E-05	107E-05	27E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	151E-05	3.77E-06	2.79E-06	2.71E-07	0.00E+00	0.00E+00	353E-06	6.88E-06	3.53E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	
580																							
585																							
590																							
595																							
600	3.79E-05	2.30E-05	819E-06	5.15E-06	2.36E-06	1.55E-06	4.52E-05	3.09E-05	2.1E-05	2.80E-05	2.0E-05	3.85E-06	5.29E-06	1.59E-05	1.41E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	
605																							
610																							
615																							
620	4.56E-05	3.28E-05	1.28E-05	9.88E-06	7.09E-06	5.15E-06	6.79E-05	3.92E-05	3.47E-05	1.78E-05	1.20E-05	5.59E-06	6.00E-06	2.43E-05	1.89E-05	1.0E-06	9.43E-07	0.00E+00	3.08E-06	2.66E-06	3.23E-06		
630																							
635																							
640																							
650	6.14E-05	3.48E-05	1.28E-05	1.29E-05	8.16E-06	6.44E-06	9.80E-05	5.50E-05	3.92E-05	3.05E-06	2.59E-06	7.13E-07	8.47E-06	2.40E-05	2.01E-05	2.83E-06	1.57E-06	0.00E+00	3.69E-06	4.31E-06	4.62E-06		
660																							
670	6.04E-05	2.05E-05	9.21E-06	1.98E-05	8.33E-06	5.58E-06	1.13E-04	6.18E-05	3.47E-05	7.77E-07	0.00E+00	0.00E+00	1.27E-05	2.05E-05	1.51E-05	4.24E-06	1.51E-06	0.00E+00	6.46E-06	4.62E-06	3.69E-06		
680																							
690																							
700	4.91E-05	1.00E-05	1.43E-05	2.08E-05	5.37E-06	3.44E-06	1.28E-04	4.22E-05	1.81E-05	3.67E-07	0.00E+00	0.00E+00	1.55E-05	1.29E-05	4.59E-06	6.28E-06	1.29E-06	1.26E-06	8.31E-06	3.88E-06	2.00E-06		
725	3.07E-05	5.99E-06	1.78E-05	1.89E-05	3.26E-06	4.73E-06	1.13E-04	1.81E-05	1.66E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.52E-05	3.53E-06	3.53E-06	7.23E-06	2.26E-06	2.62E-06	9.89E-06	6.82E-06	3.69E-06		
750	3.02E-05	6.1E-06	1.54E-05	2.66E-05	6.14E-06	4.73E-06	6.71E-05	1.89E-05	1.91E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.41E-05	6.00E-06	3.53E-06	1.41E-05	6.03E-06	5.97E-06	1.72E-05	6.16E-06	4.00E-06		
800	5.32E-05	9.72E-06	1.84E-05	6.74E-05	1.59E-05	7.30E-06	7.24E-05	2.49E-05	1.58E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.91E-05	7.06E-06	3.88E-06	3.88E-05	1.60E-05	1.35E-05	3.60E-05	1.29E-05	6.77E-06	8.00E-06	
825	8.50E-05	2.56E-05	8.09E-05	9.67E-05	5.50E-05	1.09E-04	2.79E-05	3.39E-05	2.19E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.45E-05	1.15E-05	1.62E-05	5.00E-05	5.59E-05	1.08E-04	3.57E-05	3.02E-05	3.60E-05		
850	6.36E-05	6.30E-05	8.80E-05	6.36E-05	9.58E-05	1.00E-04	4.90E-06	1.13E-05	6.03E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	9.89E-06	1.49E-05	1.24E-05	3.93E-05	8.29E-05	1.19E-04	2.19E-05	3.14E-05	2.83E-05		
875	4.79E-05	5.19E-05	8.24E-05	4.21E-05	5.54E-05	7.47E-05	1.13E-06	0.00E+00	7.54E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	7.30E-06	7.41E-06	9.17E-06	3.02E-05	5.28E-05	9.80E-05	1.88E-05	1.45E-05	2.06E-05		
900	2.87E-05	4.96E-05	7.32E-05	2.45E-05	4.38E-05	5.46E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	4.45E-06	4.59E-06	5.65E-06	2.07E-05	4.59E-05	8.1E-05	6.77E-06	1.02E-05	1.66E-05		
925																							
950	1.18E-05	2.66E-05	4.96E-05	9.45E-06	1.63E-05	2.53E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	4.13E-06	2.82E-06	3.53E-06	1.01E-05	2.29E-05	4.62E-05	2.15E-06	4.62E-06	1.29E-05		
975																							
1000	4.09E-06	6.91E-06	2.61E-05	2.15E-06	1.88E-06	8.16E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	3.53E-06	1.80E-06	2.12E-06	1.0E-06	3.24E-06	1.54E-05	0.00E+00	1.35E-06	8.00E-06		
1025																							
1050	2.05E-06	1.54E-06	9.21E-06	0.00E+00	0.00E+00	1.29E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.82E-06	1.41E-06	1.75E-06	0.00E+00	0.00E+00	2.54E-06	0.00E+00	0.00E+00	2.15E-06		
1075																							
1100	1.54E-06	0.00E+00	2.05E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.82E-06	7.06E-07	1.41E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	3.08E-07		

Méthodes :

GC

GC

GC

SPIT/OF

GC

GC

GC

Annexe III.c. Résultats obtenus lors de l'oxydation du 1-hexène

T (K)	<sup>29</sup> N <sub>2</sub>			<sup>29</sup> N <sub>2</sub>			<sup>29</sup> N <sub>2</sub>			<sup>29</sup> N <sub>2</sub>			<sup>29</sup> N <sub>2</sub>			<sup>29</sup> N <sub>2</sub>						
	éthyl- cyclo- propane O : 0	C : 5 H : 10 O : 0	$\Phi = 2$	éthényl- oxirane O : 1	C : 4 H : 6 O : 1	$\Phi = 2$	méthyl- cycloène O : 1	C : 4 H : 6 O : 1	$\Phi = 2$	méthyl- vinyl- kétone O : 1	C : 4 H : 6 O : 1	$\Phi = 2$	butanal O : 1	C : 4 H : 6 O : 1	$\Phi = 2$	pentènes O : 0	C : 5 H : 10 O : 0	$\Phi = 2$	éthyl- oxirane O : 1	C : 4 H : 8 O : 1	$\Phi = 2$	
5000	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	
5100	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	
5200																						
5250																						
5300																						
5400	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	
5500	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	
5600																						
5700	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	
5750																						
5800																						
5850																						
5900																						
5950																						
6000	0.00E+07	4.52E-07	6.03E-07	3.24E-06	1.48E-06	1.06E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	8.86E-06	5.1E-06	1.40E-05	1.19E-05	1.23E-05	3.08E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.51E-06	3.32E-07	0.00E+00	
6050																						
6100																						
6150																						
6200	2.11E-06	1.57E-06	1.21E-06	6.64E-06	3.99E-06	2.86E-06	0.00E+00	5.79E-07	0.00E+00	3.66E-05	1.87E-05	1.11E-05	1.94E-05	1.33E-05	1.67E-05	6.16E-07	0.00E+00	0.00E+00	3.02E-06	2.09E-06	8.14E-07	
6250																						
6300																						
6350																						
6400																						
6500	3.02E-06	2.53E-06	1.96E-06	8.18E-06	4.33E-06	2.93E-06	0.00E+00	5.45E-07	0.00E+00	3.66E-05	1.87E-05	8.16E-06	2.32E-05	1.79E-05	1.84E-05	1.23E-06	3.39E-07	4.00E-07	2.71E-06	2.29E-06	6.03E-07	
6600																						
6700	4.83E-06	2.02E-06	1.36E-06	9.54E-06	3.30E-06	1.84E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	3.12E-05	8.79E-06	3.07E-06	3.00E-05	1.50E-05	1.50E-05	1.54E-06	4.31E-07	4.31E-07	2.11E-06	4.52E-07	0.00E+00	
6800																						
7000	5.73E-06	1.76E-06	1.21E-06	7.16E-06	8.86E-07	4.09E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.69E-05	2.73E-06	9.20E-07	3.00E-05	1.26E-05	2.46E-06	1.69E-07	3.08E-07	3.08E-07	1.21E-06	0.00E+00	0.00E+00	
7250	6.94E-06	2.71E-06	2.1E-06	3.41E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	7.32E-06	7.84E-07	7.84E-07	2.73E-05	1.29E-05	1.16E-05	2.46E-06	3.08E-07	3.08E-07	3.08E-07	6.03E-07	0.00E+00	0.00E+00	
7500	9.08E-06	2.71E-06	2.1E-06	1.70E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	5.11E-06	1.98E-06	6.13E-07	2.38E-05	9.89E-06	1.16E-05	2.77E-06	8.62E-06	0.00E+00	4.62E-07	3.02E-07	0.00E+00	0.00E+00	
7750	1.57E-06	5.43E-06	3.77E-06	1.36E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	6.47E-06	2.28E-06	7.84E-07	2.68E-05	9.54E-06	1.29E-05	3.39E-06	8.62E-07	6.16E-07	6.16E-07	6.03E-07	0.00E+00	0.00E+00	
8000	3.68E-05	1.30E-05	8.14E-06	2.04E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.46E-05	3.41E-06	1.57E-06	4.63E-05	1.50E-05	1.36E-05	8.62E-06	2.46E-06	9.23E-07	9.23E-07	1.51E-06	0.00E+00	0.00E+00	
8250	4.70E-05	3.71E-05	4.74E-05	1.36E-06	0.00E+00	1.53E-06	2.73E-06	1.12E-06	2.56E-05	3.89E-06	1.29E-05	6.30E-05	2.59E-05	4.77E-05	1.02E-05	1.02E-05	1.63E-05	1.63E-05	2.41E-06	5.43E-07	1.48E-06	
8500	2.96E-05	4.92E-05	4.67E-05	1.36E-06	9.20E-07	1.12E-06	2.04E-06	2.28E-06	1.70E-05	2.01E-05	1.97E-05	4.29E-05	4.89E-05	6.40E-05	7.08E-06	1.37E-05	1.37E-05	2.03E-05	1.21E-06	1.54E-06	1.69E-06	
8750	1.96E-05	2.74E-05	3.83E-05	6.81E-07	4.09E-07	7.84E-07	1.36E-06	1.70E-06	1.02E-05	1.09E-05	1.40E-05	2.86E-05	3.07E-05	5.59E-05	5.23E-06	1.02E-05	1.02E-05	2.15E-05	6.03E-07	7.24E-07	1.21E-06	
9000	1.21E-05	2.08E-05	3.32E-05	5.11E-07	0.00E+00	5.1E-07	6.81E-07	1.26E-06	5.45E-06	9.89E-06	1.02E-05	2.56E-05	2.59E-05	4.60E-05	3.69E-06	8.16E-06	2.25E-05	2.25E-05	3.02E-07	4.52E-07	8.14E-07	
9250																						
9500	4.83E-06	1.09E-05	2.32E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	6.13E-07	1.84E-06	2.04E-06	3.41E-06	5.79E-06	8.16E-06	1.12E-05	2.90E-05	2.15E-06	5.23E-06	2.31E-05	0.00E+00	0.00E+00	3.92E-07	
9750																						
10000	1.21E-06	2.77E-06	1.24E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	6.13E-07	6.81E-07	6.81E-07	2.08E-06	2.90E-06	3.20E-06	1.02E-05	4.92E-07	1.88E-06	1.42E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	
10250																						
10500	0.00E+00	3.02E-07	4.22E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	5.1E-07	5.45E-07	3.41E-07	1.70E-06	0.00E+00	3.08E-07	4.31E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	
10750																						
11000	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.23E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	

Unités :

G/C

G/C

G/C

G/C

G/C

G/C

G/C







Annexe III.c. Résultats obtenus lors de l'oxydation du 1-hexène

T (K)	C <sub>4</sub>			C <sub>5</sub>			C <sub>6</sub>			C <sub>7</sub>			C <sub>8</sub>									
	penhénal C: 5 H: 8 O: 1	$\Phi = 1$	$\Phi = 2$	pentanal C: 5 H: 10 O: 1	$\Phi = 1$	$\Phi = 2$	diméthyl- dihydro- furan C: 6 H: 10 O: 1	$\Phi = 1$	$\Phi = 2$	hexénal C: 6 H: 10 O: 1	$\Phi = 1$	$\Phi = 2$	diméthyl- THF C: 6 H: 12 O: 1	$\Phi = 1$	$\Phi = 2$	méthyl- propyl- oxirane C: 6 H: 12 O: 1	$\Phi = 1$	$\Phi = 2$	hexanone C: 6 H: 12 O: 1	$\Phi = 1$	$\Phi = 2$	
500	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	7.34E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.07E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	
510																						
520																						
525																						
530																						
540																						
550																						
560																						
570																						
575																						
580																						
585																						
590																						
595																						
600																						
605																						
610																						
615																						
620																						
625																						
630																						
635																						
640																						
650																						
660																						
670																						
675																						
680																						
690																						
700																						
725																						
750																						
775																						
800																						
825																						
850																						
875																						
900																						
925																						
950																						
975																						
1000																						
1025																						
1050																						
1075																						
1100																						

Méthodes :

GC

GC

GC

GC

GC

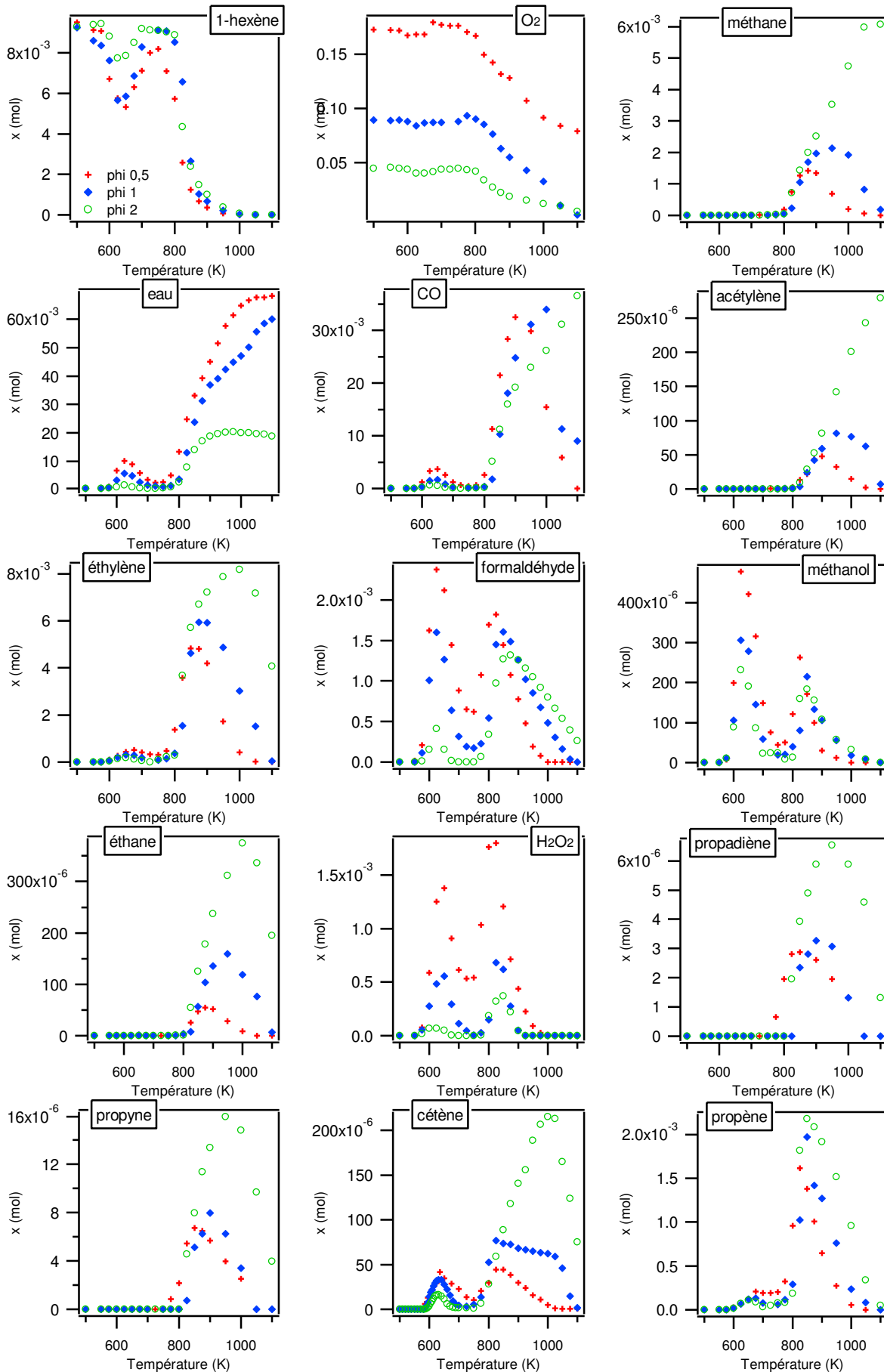
GC

GC

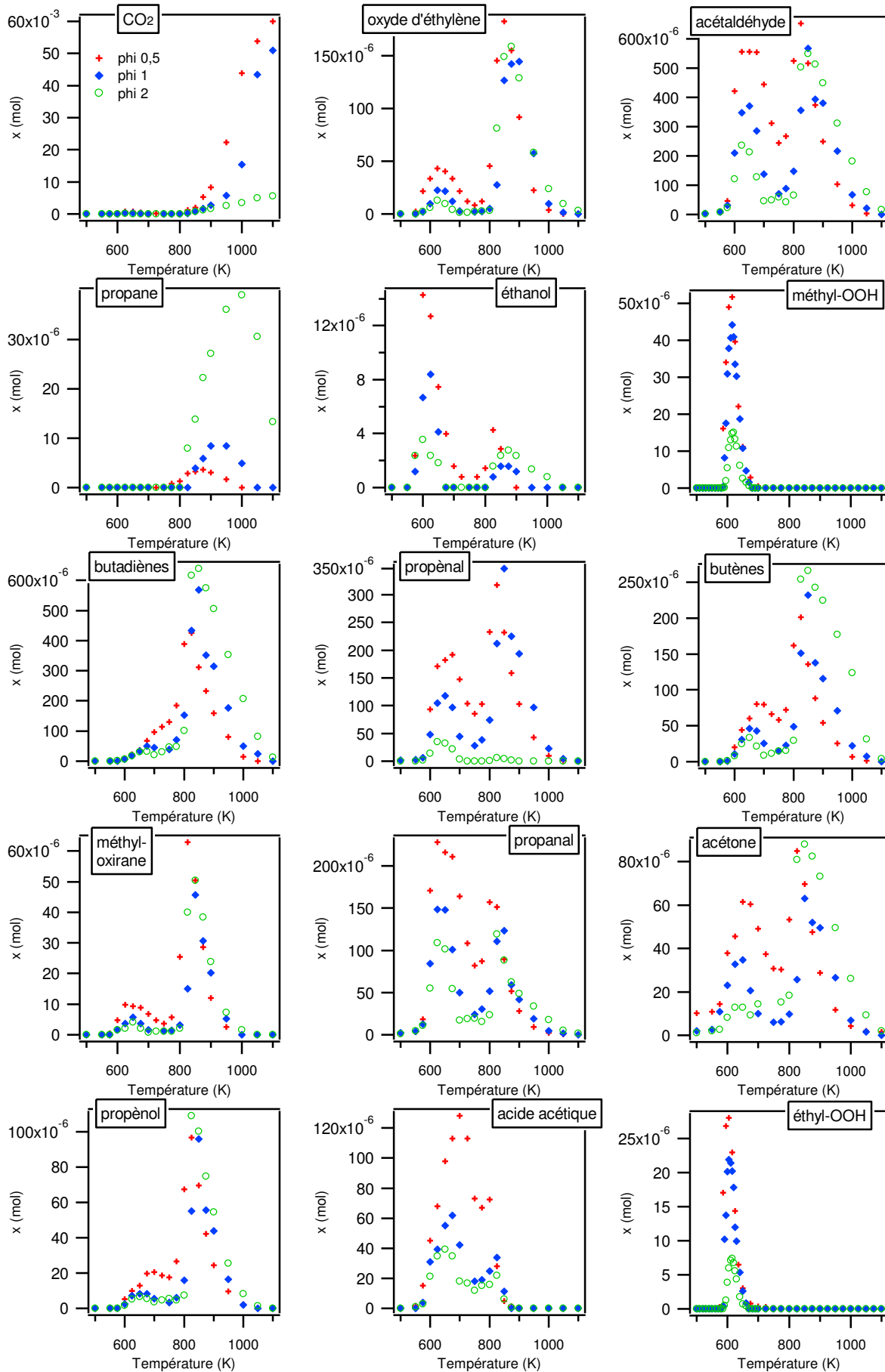
# Annexe III.c. Résultats obtenus lors de l'oxydation du 1-hexène

Température (T) (K)	M <sub>0</sub>			M <sub>1</sub>			M <sub>2</sub>			M <sub>3</sub>			M <sub>4</sub>					
	hexanal	C: 6 H: 12 O: 1		butyl- oxirane	C: 6 H: 12 O: 1		hexenyl- diones	C: 6 H: 8 O: 2		methylglyd rougly-Me- THF	C: 6 H: 12 O: 2		hexenyl- OOH	C: 6 H: 12 O: 2		C6-keto	C: 6 H: 10 O: 3	
		0.00E+00	0.00E+00		0.00E+00	0.00E+00		0.00E+00	0.00E+00		0.00E+00	0.00E+00		0.00E+00	0.00E+00		0.00E+00	0.00E+00
500	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
510	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
520	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
525	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
530	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
540	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
550	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
560	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
570	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
575	2.03E-06	0.00E+00	0.00E+00	3.95E-06	2.88E-06	0.00E+00	3.79E-08	9.20E-08	0.00E+00	7.33E-06	1.88E-05	7.76E-06	5.41E-08	0.00E+00	0.00E+00	4.80E-09	0.00E+00	0.00E+00
580	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
585	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
590	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
595	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
600	7.44E-06	6.43E-06	5.25E-06	2.71E-05	1.49E-05	1.12E-05	1.22E-06	1.75E-06	0.00E+00	6.09E-05	5.98E-05	5.18E-05	1.97E-06	4.60E-06	4.36E-07	2.92E-07	3.76E-07	0.00E+00
605	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
610	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
615	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
620	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
625	9.14E-06	1.02E-05	1.12E-05	4.06E-05	2.89E-05	2.12E-05	1.85E-06	1.75E-06	5.07E-07	7.95E-05	7.71E-05	9.48E-05	2.58E-06	5.42E-06	2.29E-06	2.88E-07	3.76E-07	3.56E-07
630	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
635	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
640	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
650	1.29E-05	1.54E-05	1.56E-05	4.91E-05	3.50E-05	2.69E-05	1.98E-06	1.66E-06	4.22E-07	5.94E-05	6.39E-05	1.00E-04	1.60E-06	4.75E-06	8.07E-07	2.47E-07	3.05E-07	1.64E-07
660	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
670	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
675	2.15E-05	1.93E-05	1.79E-05	5.41E-05	3.74E-05	2.96E-05	1.89E-06	2.96E-07	0.00E+00	6.06E-05	6.54E-05	1.08E-06	1.81E-06	0.00E+00	0.00E+00	1.99E-07	9.28E-08	0.00E+00
680	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
690	2.28E-05	1.88E-05	8.29E-06	5.99E-05	2.79E-05	3.05E-05	9.22E-07	1.23E-07	0.00E+00	9.98E-05	2.24E-05	8.32E-06	7.17E-07	5.97E-07	0.00E+00	1.52E-07	2.09E-08	0.00E+00
700	2.45E-05	8.46E-06	8.38E-06	6.29E-05	1.73E-05	2.23E-05	5.19E-07	7.43E-08	0.00E+00	9.39E-05	7.33E-06	7.33E-06	3.33E-07	2.27E-07	0.00E+00	1.12E-07	0.00E+00	0.00E+00
725	2.67E-05	8.46E-06	1.03E-05	6.38E-05	1.73E-05	1.98E-05	3.78E-07	1.30E-07	0.00E+00	5.88E-05	6.35E-06	5.38E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	8.05E-08	0.00E+00	0.00E+00
750	3.99E-05	1.52E-05	1.20E-05	7.61E-05	2.17E-05	1.78E-05	4.38E-07	7.08E-07	0.00E+00	5.87E-05	5.50E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	4.53E-08	0.00E+00	0.00E+00
800	5.23E-05	2.78E-05	1.73E-05	1.04E-04	4.60E-05	2.83E-05	6.24E-07	7.08E-07	0.00E+00	5.49E-05	4.37E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.48E-08	0.00E+00	0.00E+00
825	3.86E-05	4.97E-05	5.18E-05	3.08E-05	7.97E-05	1.10E-04	5.46E-07	1.03E-06	2.84E-07	2.81E-05	2.12E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.25E-08	0.00E+00	0.00E+00
850	2.20E-05	3.27E-05	3.25E-05	3.08E-05	5.49E-05	6.23E-05	4.00E-07	9.26E-07	4.20E-07	2.35E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	4.84E-09	0.00E+00	0.00E+00
875	1.32E-05	2.03E-05	1.96E-05	1.46E-05	3.13E-05	3.27E-05	1.32E-07	8.62E-07	3.93E-07	1.78E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
900	7.95E-06	1.05E-05	1.40E-05	7.61E-06	1.39E-05	1.78E-05	0.00E+00	6.77E-07	2.99E-07	1.51E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
925	3.05E-06	4.40E-06	7.11E-06	2.03E-06	2.88E-06	3.47E-06	0.00E+00	4.83E-07	9.17E-08	1.25E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
975	0.00E+00	0.00E+00	1.69E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
1000	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
1025	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
1050	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
1075	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
1100	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

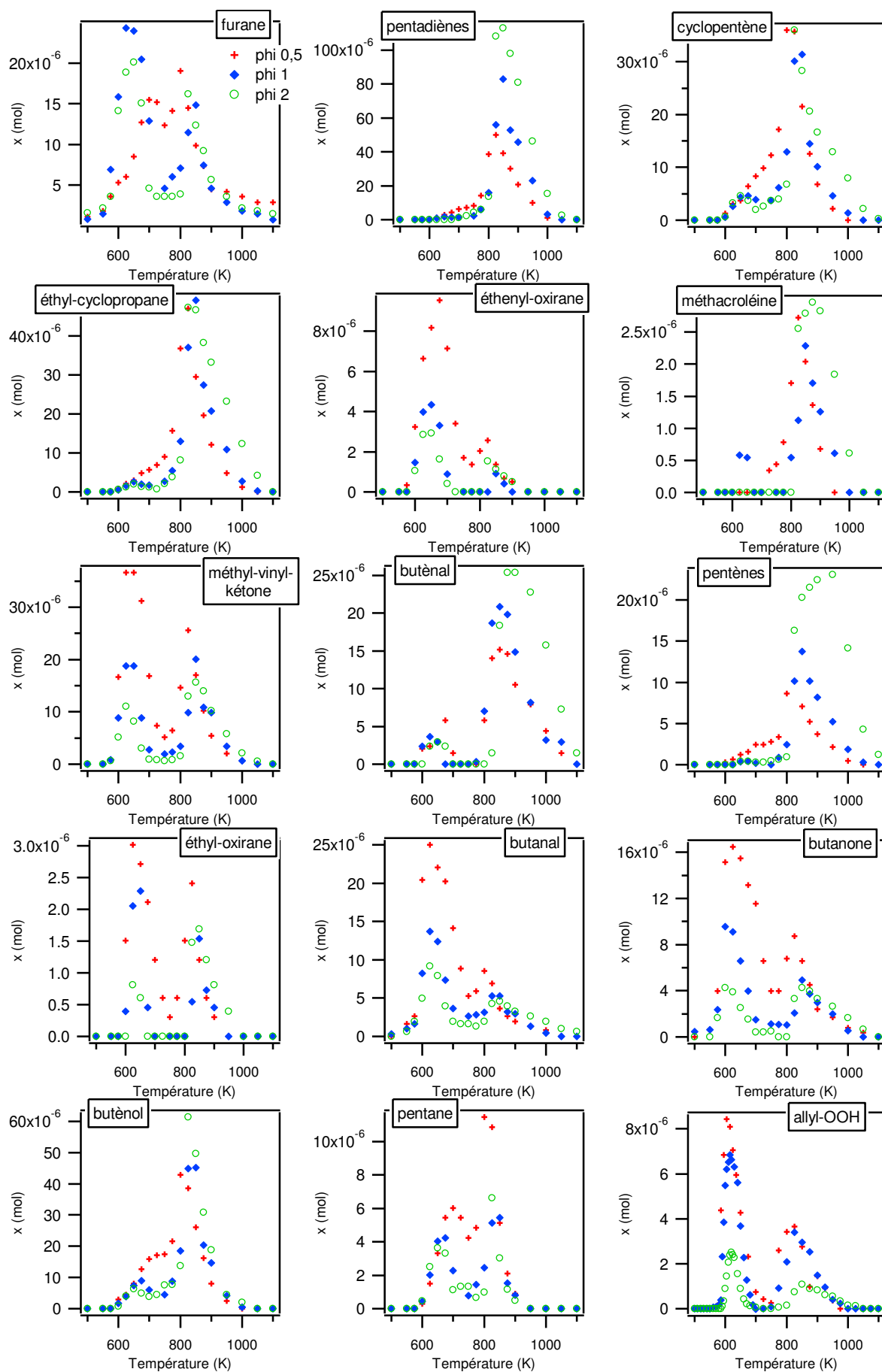
3. Liste des figures correspondantes



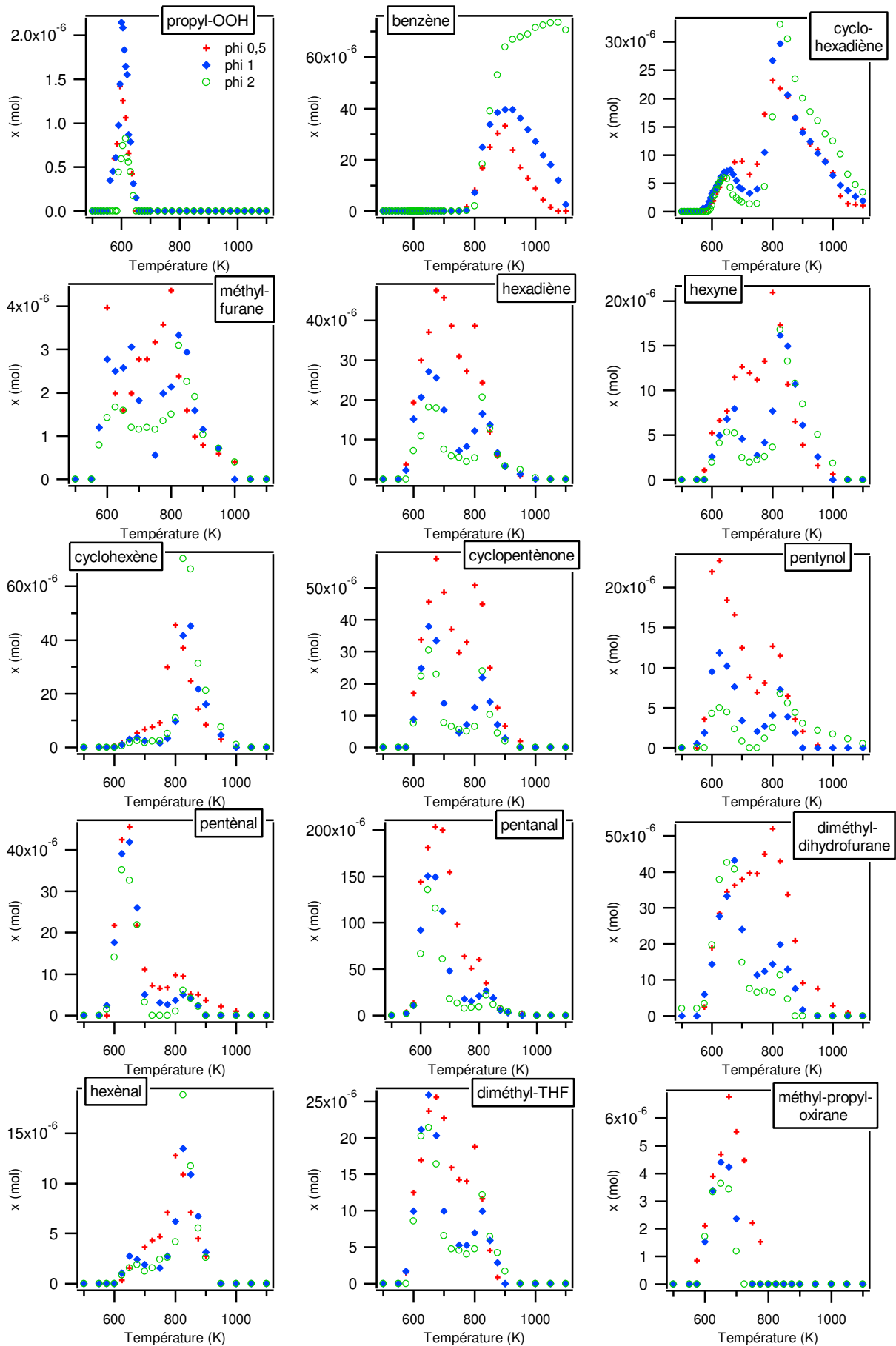
## Annexe III.c. Résultats obtenus lors de l'oxydation du 1-hexène



## Annexe III.c. Résultats obtenus lors de l'oxydation du 1-hexène

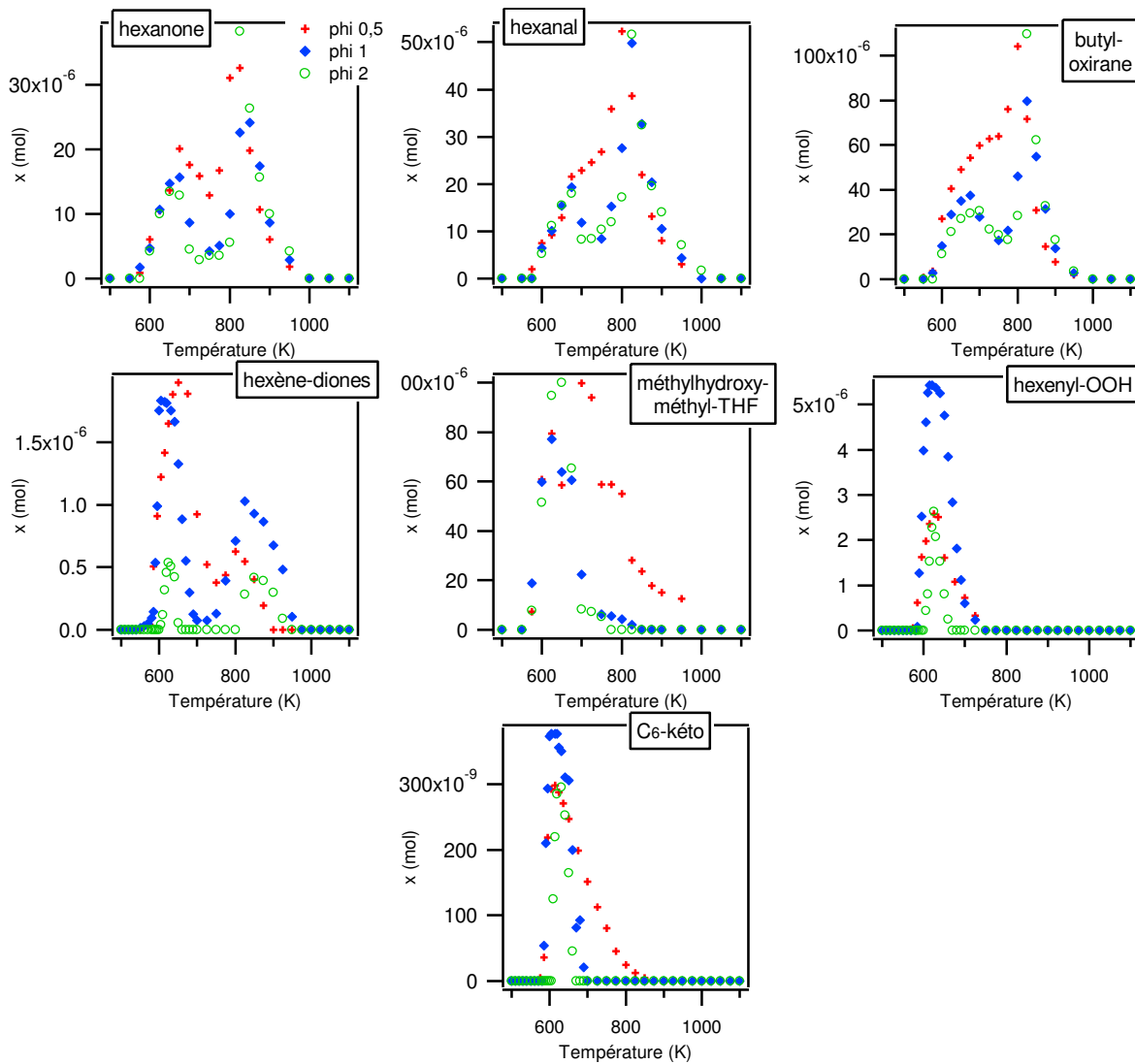


## Annexe III.c. Résultats obtenus lors de l'oxydation du 1-hexène



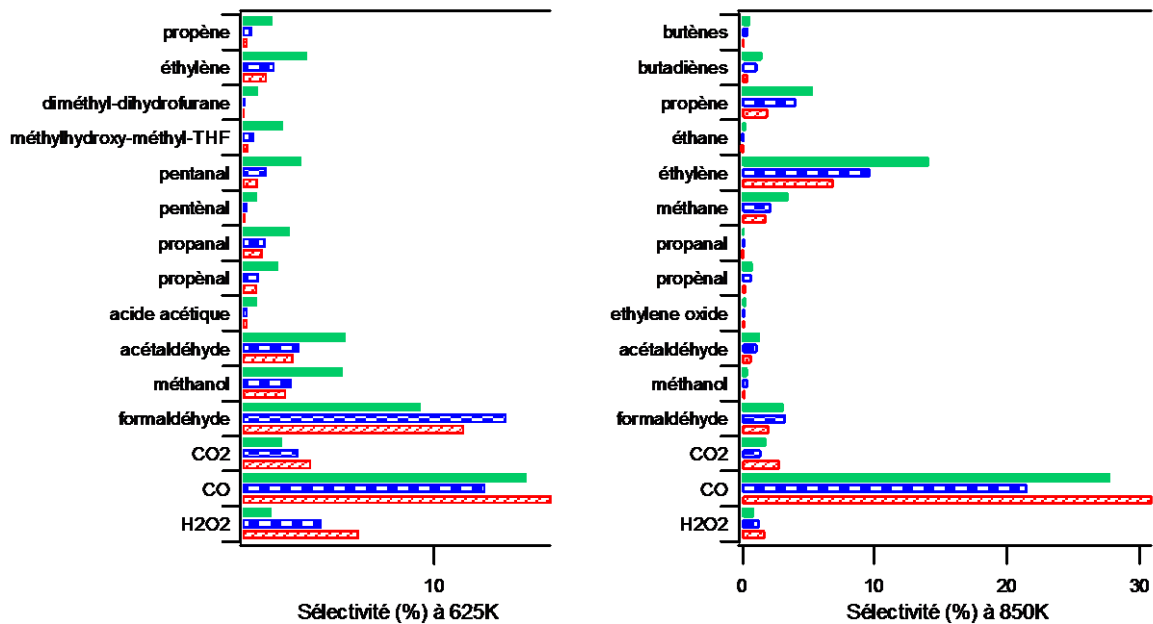


## Annexe III.c. Résultats obtenus lors de l'oxydation du 1-hexène



### 4. Sélectivité à basse et haute température

Graphique présentant les 15 principaux produits formés à basse et haute température (sauf l'eau)



## Annexe III.c. Résultats obtenus lors de l'oxydation du 1-hexène

Tableaux présentant l'ensemble des sélectivités à basse et haute température

T = 625 K

φ = 0,5			φ = 1			φ = 2		
Produits	x (mol)	%	Produits	x (mol)	%	Produits	x (mol)	%
eau	1,01E-02	49,1	eau	5,76E-03	49,6	eau	1,63E-03	37,1
CO	3,30E-03	16,1	formal-déhyde	1,60E-03	13,8	CO	6,49E-04	14,8
formal-déhyde	2,37E-03	11,6	CO	1,47E-03	12,7	formal-déhyde	4,09E-04	9,3
H2O2	1,25E-03	6,1	H2O2	4,81E-04	4,1	acétal-déhyde	2,37E-04	5,4
CO2	7,41E-04	3,6	acétal-déhyde	3,48E-04	3,0	méthanol	2,32E-04	5,3
acétal-déhyde	5,56E-04	2,7	CO2	3,44E-04	3,0	éthylène	1,49E-04	3,4
méthanol	4,78E-04	2,3	méthanol	3,06E-04	2,6	pentanal	1,36E-04	3,1
éthylène	2,73E-04	1,3	éthylène	2,03E-04	1,7	propanal	1,09E-04	2,5
propanal	2,28E-04	1,1	pentanal	1,50E-04	1,3	méthylhydroxy-Me-THF	9,46E-05	2,2
pentanal	1,81E-04	0,9	propanal	1,49E-04	1,3	CO2	9,26E-05	2,1
propène	1,71E-04	0,8	propène	1,05E-04	0,9	propène	8,53E-05	1,9
méthylhydroxy-Me-THF	7,95E-05	0,4	méthylhydroxy-Me-THF	7,71E-05	0,7	propène	7,16E-05	1,6
propène	7,27E-05	0,4	propène	6,51E-05	0,6	H2O2	6,92E-05	1,6
acide acétique	6,79E-05	0,3	acide acétique	3,92E-05	0,3	diméthyl-dihydro-furane	3,78E-05	0,9
acétone	4,56E-05	0,2	pentène	3,90E-05	0,3	pentène	3,51E-05	0,8
butènes	4,44E-05	0,2	methyl-OOH	3,35E-05	0,3	acide acétique	3,47E-05	0,8
oxyde d'éthylène	4,29E-05	0,2	acétone	3,28E-05	0,3	butènes	2,51E-05	0,6
pentène	4,25E-05	0,2	cétène	3,19E-05	0,3	cyclo-pentène-one	2,23E-05	0,5
butyl-oxirane	4,06E-05	0,2	butènes	3,06E-05	0,3	butyl-oxirane	2,12E-05	0,5
methyl-OOH	3,96E-05	0,2	butyl-oxirane	2,89E-05	0,2	diméthyl-THF	2,02E-05	0,5
méthyl-vinyl-kétone	3,66E-05	0,2	diméthyl-dihydro-furane	2,76E-05	0,2	furane	1,89E-05	0,4
cyclo-pentène-one	3,38E-05	0,2	cyclo-pentène-one	2,49E-05	0,2	buta-diènes	1,79E-05	0,4
hexa-diènes	3,00E-05	0,1	furane	2,43E-05	0,2	butène	1,67E-05	0,4
cétène	2,93E-05	0,1	oxyde d'éthylène	2,27E-05	0,2	cétène	1,54E-05	0,4
diméthyl-dihydro-furane	2,85E-05	0,1	diméthyl-THF	2,12E-05	0,2	methyl-OOH	1,33E-05	0,3
butanal	2,50E-05	0,1	hexa-diènes	2,07E-05	0,2	acétone	1,28E-05	0,3
pentynol	2,33E-05	0,1	méthyl-vinyl-kétone	1,87E-05	0,2	oxyde d'éthylène	1,28E-05	0,3
buta-diènes	2,26E-05	0,1	buta-diènes	1,83E-05	0,2	hexanal	1,12E-05	0,3
butène	1,94E-05	0,1	butanal	1,37E-05	0,1	méthyl-vinyl-kétone	1,11E-05	0,3
diméthyl-THF	1,69E-05	0,1	butène	1,33E-05	0,1	hexa-diènes	1,08E-05	0,2
butanone	1,65E-05	0,1	éthyl-OOH	1,20E-05	0,1	hexanone	9,98E-06	0,2
éthyl-OOH	1,43E-05	0,1	pentynol	1,18E-05	0,1	butanal	9,16E-06	0,2
éthanol	1,27E-05	0,1	hexanone	1,07E-05	0,1	éthyl-OOH	5,59E-06	0,1
hexanone	1,05E-05	0,1	hexanal	1,02E-05	0,1	propène	5,15E-06	0,1
méthyl-oxirane	9,88E-06	0,0	butanone	9,09E-06	0,1	cyclo-hexadiène	5,08E-06	0,1
propène	9,88E-06	0,0	éthanol	8,41E-06	0,1	pentynol	4,99E-06	0,1
hexanal	9,14E-06	0,0	propène	7,09E-06	0,1	hexyne	4,09E-06	0,1
allyl-OOH	7,05E-06	0,0	cyclo-hexadiène	5,21E-06	0,0	butène	4,04E-06	0,1
éthényl-oxirane	6,64E-06	0,0	hexyne	4,95E-06	0,0	Pas de PIE disponible	3,98E-06	0,1
hexyne	6,64E-06	0,0	éthényl-oxirane	3,99E-06	0,0	butanone	3,89E-06	0,1
Pas de PIE disponible	6,53E-06	0,0	butène	3,89E-06	0,0	méthyl-propyl-oxirane	3,33E-06	0,1
furane	6,00E-06	0,0	méthyl-oxirane	3,64E-06	0,0	cyclo-pentène	3,23E-06	0,1
butène	4,49E-06	0,0	méthyl-propyl-oxirane	3,38E-06	0,0	éthényl-oxirane	2,86E-06	0,1
cyclo-hexadiène	4,31E-06	0,0	cyclo-pentène	2,65E-06	0,0	hexényl-OOH	2,63E-06	0,1
méthyl-propyl-oxirane	3,89E-06	0,0	méthyl-furane	2,50E-06	0,0	pentane	2,50E-06	0,1
cyclo-pentène	3,08E-06	0,0	méthane	2,22E-06	0,0	allyl-OOH	2,40E-06	0,1
éthyl-oxirane	3,02E-06	0,0	éthyl-oxirane	2,05E-06	0,0	éthanol	2,38E-06	0,1
méthane	2,99E-06	0,0	pentane	2,02E-06	0,0	méthyl-oxirane	2,08E-06	0,0
hexényl-OOH	2,58E-06	0,0	éthyl-cyclo-propane	1,57E-06	0,0	méthane	1,80E-06	0,0
éthyl-cyclo-propane	2,11E-06	0,0	hexène	1,04E-06	0,0	méthyl-furane	1,67E-06	0,0
méthyl-furane	1,98E-06	0,0	cyclo-hexène	1,02E-06	0,0	éthyl-cyclo-propane	1,21E-06	0,0
hexène-diones	1,65E-06	0,0	penta-diènes	9,43E-07	0,0	hexène	8,63E-07	0,0
cyclo-hexène	1,53E-06	0,0	propyl-OOH	8,68E-07	0,0	éthyl-oxirane	8,14E-07	0,0
pentane	1,51E-06	0,0	méthyl-croléine	5,79E-07	0,0	propyl-OOH	5,55E-07	0,0
penta-diènes	1,10E-06	0,0	C6-keto	3,56E-07	0,0	hexène-diones	5,37E-07	0,0
propyl-OOH	6,58E-07	0,0	éthane	1,96E-07	0,0	cyclo-hexène	5,11E-07	0,0
acétylène	6,22E-07	0,0	acétylène	0,00E+00	0,0	éthane	2,70E-07	0,0
pentènes	6,16E-07	0,0	propane	0,00E+00	0,0	acétylène	0,00E+00	0,0
éthane	4,75E-07	0,0	pentènes	0,00E+00	0,0	propane	0,00E+00	0,0
hexène	3,45E-07	0,0	allyl-OOH	0,00E+00	0,0	penta-diènes	0,00E+00	0,0
C6-keto	2,88E-07	0,0	benzène	0,00E+00	0,0	pentènes	0,00E+00	0,0
propane	0,00E+00	0,0	propa-diène	0,00E+00	0,0	méthyl-croléine	0,00E+00	0,0
méthyl-croléine	0,00E+00	0,0	propyne	0,00E+00	0,0	benzène	0,00E+00	0,0
benzène	0,00E+00	0,0	hexène-diones	0,00E+00	0,0	propa-diène	0,00E+00	0,0
propa-diène	0,00E+00	0,0	Pas de PIE disponible	0,00E+00	0,0	propyne	0,00E+00	0,0
propyne	0,00E+00	0,0	hexényl-OOH	0,00E+00	0,0	C6-keto	0,00E+00	0,0
TOTAL : 2,05E-02			TOTAL : 1,16E-02			TOTAL : 4,38E-03		

## Annexe III.c. Résultats obtenus lors de l'oxydation du 1-hexène

T = 850 K

$\varphi = 0,5$			$\varphi = 1$			$\varphi = 2$		
Produits	$x$ (mol)	%	Produits	$x$ (mol)	%	Produits	$x$ (mol)	%
eau	3,32E-02	47,9	eau	2,37E-02	49,6	eau	1,40E-02	34,7
CO	2,14E-02	31,0	CO	1,03E-02	21,6	CO	1,12E-02	27,8
éthylène	4,82E-03	7,0	éthylène	4,63E-03	9,7	éthylène	5,72E-03	14,1
CO2	2,00E-03	2,9	propène	1,97E-03	4,1	propène	2,18E-03	5,4
formal-déhyde	1,44E-03	2,1	formal-déhyde	1,60E-03	3,4	méthane	1,44E-03	3,5
propène	1,38E-03	2,0	méthane	1,06E-03	2,2	formal-déhyde	1,27E-03	3,1
méthane	1,27E-03	1,8	CO2	7,05E-04	1,5	CO2	7,51E-04	1,9
H2O2	1,21E-03	1,7	H2O2	6,21E-04	1,3	buta-diènes	6,39E-04	1,6
acétal-déhyde	5,17E-04	0,7	buta-diènes	5,68E-04	1,2	acétal-déhyde	5,50E-04	1,4
buta-diènes	3,11E-04	0,4	acétal-déhyde	5,67E-04	1,2	H2O2	3,69E-04	0,9
propénal	2,32E-04	0,3	propénal	3,47E-04	0,7	propénal	3,43E-04	0,8
oxyde d'éthylène	1,82E-04	0,3	butènes	2,32E-04	0,5	butènes	2,66E-04	0,7
méthanol	1,72E-04	0,2	méthanol	2,15E-04	0,5	méthanol	1,84E-04	0,5
butènes	1,35E-04	0,2	oxyde d'éthylène	1,26E-04	0,3	oxyde d'éthylène	1,49E-04	0,4
propanal	8,94E-05	0,1	propanal	1,23E-04	0,3	éthane	1,25E-04	0,3
acétone	6,96E-05	0,1	propénol	9,58E-05	0,2	penta-diènes	1,13E-04	0,3
propénol	6,96E-05	0,1	penta-diènes	8,29E-05	0,2	propénol	1,00E-04	0,2
méthyl-oxirane	5,04E-05	0,1	cétène	7,37E-05	0,2	cétène	8,85E-05	0,2
éthane	4,69E-05	0,1	acétone	6,30E-05	0,1	propanal	8,84E-05	0,2
cétène	4,42E-05	0,1	éthane	5,67E-05	0,1	acétone	8,80E-05	0,2
buténal	4,29E-05	0,1	butyl-oxirane	5,48E-05	0,1	cyclo-hexène	6,65E-05	0,2
penta-diènes	3,93E-05	0,1	éthyl-cyclo-propane	4,92E-05	0,1	buténal	6,40E-05	0,2
diméthyl-dihydro-furane	3,37E-05	0,0	buténal	4,88E-05	0,1	butyl-oxirane	6,23E-05	0,2
butyl-oxirane	3,08E-05	0,0	méthyl-oxirane	4,58E-05	0,1	méthyl-oxirane	5,04E-05	0,1
éthyl-cyclo-propane	2,96E-05	0,0	cyclo-hexène	4,52E-05	0,1	buténol	4,97E-05	0,1
buténol	2,60E-05	0,0	buténol	4,52E-05	0,1	éthyl-cyclo-propane	4,67E-05	0,1
cyclo-pentène-one	2,50E-05	0,0	benzène	3,38E-05	0,1	benzène	3,91E-05	0,1
benzène	2,49E-05	0,0	hexanal	3,27E-05	0,1	hexanal	3,25E-05	0,1
cyclo-hexène	2,48E-05	0,0	cyclo-pentène	3,14E-05	0,1	cyclo-hexadiène	3,05E-05	0,1
méthylhydroxy-Me-THF	2,35E-05	0,0	hexanone	2,42E-05	0,1	acétylène	2,86E-05	0,1
acétylène	2,20E-05	0,0	acétylène	2,38E-05	0,0	cyclo-pentène	2,83E-05	0,1
hexanal	2,20E-05	0,0	cyclo-hexadiène	2,06E-05	0,0	hexanone	2,64E-05	0,1
cyclo-pentène	2,15E-05	0,0	méthyl-vinyl-kétone	2,01E-05	0,0	pentènes	2,03E-05	0,1
cyclo-hexadiène	2,03E-05	0,0	pentanal	1,89E-05	0,0	méthyl-vinyl-kétone	1,57E-05	0,0
hexanone	1,98E-05	0,0	hexyne	1,50E-05	0,0	propane	1,38E-05	0,0
pentanal	1,89E-05	0,0	furane	1,49E-05	0,0	hexyne	1,33E-05	0,0
méthyl-vinyl-kétone	1,70E-05	0,0	cyclo-pentène-one	1,42E-05	0,0	hexa-diènes	1,28E-05	0,0
hexa-diènes	1,19E-05	0,0	hexa-diènes	1,37E-05	0,0	furane	1,24E-05	0,0
hexyne	1,07E-05	0,0	pentènes	1,37E-05	0,0	hexénal	1,17E-05	0,0
furane	9,88E-06	0,0	diméthyl-dihydro-furane	1,29E-05	0,0	pentanal	1,17E-05	0,0
hexénal	7,08E-06	0,0	acide acétique	1,13E-05	0,0	cyclo-pentène-one	1,03E-05	0,0
pentènes	7,08E-06	0,0	hexénal	1,09E-05	0,0	propyne	7,97E-06	0,0
propyne	6,71E-06	0,0	diméthyl-THF	5,92E-06	0,0	diméthyl-THF	6,43E-06	0,0
butanone	6,59E-06	0,0	pentane	5,43E-06	0,0	acide acétique	6,03E-06	0,0
pentynol	6,43E-06	0,0	butanal	5,27E-06	0,0	pentynol	5,58E-06	0,0
penténal	5,21E-06	0,0	propyne	5,12E-06	0,0	diméthyl-dihydro-furane	4,66E-06	0,0
pentane	5,13E-06	0,0	butanone	4,94E-06	0,0	butanal	4,61E-06	0,0
acide acétique	4,90E-06	0,0	penténal	4,12E-06	0,0	butanone	4,28E-06	0,0
diméthyl-THF	4,57E-06	0,0	propane	3,95E-06	0,0	penténal	4,12E-06	0,0
Pas de PIE disponible	3,91E-06	0,0	pentynol	3,89E-06	0,0	propa-diène	3,92E-06	0,0
butanal	3,62E-06	0,0	Pas de PIE disponible	3,36E-06	0,0	pentane	3,02E-06	0,0
propane	3,21E-06	0,0	allyl-OOH	2,96E-06	0,0	méthacroléine	2,79E-06	0,0
propa-diène	2,88E-06	0,0	méthyl-furane	2,94E-06	0,0	éthanol	2,38E-06	0,0
éthanol	2,85E-06	0,0	propa-diène	2,35E-06	0,0	méthyl-furane	2,26E-06	0,0
allyl-OOH	2,76E-06	0,0	méthacroléine	2,28E-06	0,0	éthyl-oxirane	1,69E-06	0,0
méthacroléine	2,04E-06	0,0	éthanol	1,59E-06	0,0	éthényl-oxirane	1,12E-06	0,0
méthyl-furane	1,59E-06	0,0	éthyl-oxirane	1,54E-06	0,0	allyl-OOH	1,08E-06	0,0
éthényl-oxirane	1,36E-06	0,0	hexèn-diones	9,26E-07	0,0	Pas de PIE disponible	9,32E-07	0,0
éthyl-oxirane	1,21E-06	0,0	éthényl-oxirane	9,20E-07	0,0	hexèn-diones	4,20E-07	0,0
hexèn-diones	4,00E-07	0,0	methyl-OOH	0,00E+00	0,0	methyl-OOH	0,00E+00	0,0
C6-keto	4,64E-09	0,0	éthyl-OOH	0,00E+00	0,0	éthyl-OOH	0,00E+00	0,0
methyl-OOH	0,00E+00	0,0	propyl-OOH	0,00E+00	0,0	propyl-OOH	0,00E+00	0,0
éthyl-OOH	0,00E+00	0,0	méthyl-propyl-oxirane	0,00E+00	0,0	méthyl-propyl-oxirane	0,00E+00	0,0
propyl-OOH	0,00E+00	0,0	hexényl-OOH	0,00E+00	0,0	hexényl-OOH	0,00E+00	0,0
méthyl-propyl-oxirane	0,00E+00	0,0	C6-keto	0,00E+00	0,0	C6-keto	0,00E+00	0,0
hexényl-OOH	0,00E+00	0,0	méthylhydroxy-Me-THF	0,00E+00	0,0	méthylhydroxy-Me-THF	0,00E+00	0,0
TOTAL : 6,92E-02			TOTAL : 4,78E-02			TOTAL : 4,04E-02		

## 5. Bilan carbone

Le bilan en atome de carbone (cf. chapitre II figure 22) ci-dessous a été calculé qu'à partir des températures où le réactif a été dosé. Lorsque le pourcentage est compris entre  $\pm 10\%$ , on estime le bilan satisfaisant (l'écart pouvant être du essentiellement aux erreurs expérimentales). Lorsque le pourcentage est supérieur, cela signifie qu'un produit en quantité non négligeable n'a pu être dosé via nos méthodes (cas par exemple des alcools ou acides, difficilement analysables en chromatographie).

$n_c$  entrée : 0,06

Température	$n_c$ sortie			Bilan carbone (%)		
	$\phi = 0,5$	$\phi = 1$	$\phi = 2$	$\phi = 0,5$	$\phi = 1$	$\phi = 2$
500	5,71E-02	5,56E-02	5,58E-02	5	7	7
550	5,49E-02	5,17E-02	5,65E-02	8	14	6
575	5,54E-02	5,08E-02	5,70E-02	8	15	5
600	4,83E-02	5,03E-02	5,55E-02	20	16	8
625	4,88E-02	4,32E-02	5,24E-02	19	28	13
650	4,72E-02	4,49E-02	5,31E-02	21	25	12
675	5,14E-02	4,83E-02	5,48E-02	14	19	9
700	5,35E-02	5,34E-02	5,68E-02	11	11	5
725	5,65E-02	2,25E-04	5,61E-02	6		7
750	5,64E-02	5,67E-02	5,62E-02	6	6	6
775	5,23E-02	5,73E-02	5,63E-02	13	4	6
800	5,49E-02	5,72E-02	5,72E-02	8	5	5
825	5,35E-02	5,73E-02	5,76E-02	11	4	4
850	5,52E-02	5,53E-02	5,85E-02	8	8	3
875	5,82E-02	5,22E-02	5,91E-02	3	13	2
900	5,89E-02	5,63E-02	5,96E-02	2	6	1
950	5,94E-02	5,66E-02	5,94E-02	1	6	1
1000	6,09E-02	6,00E-02	5,96E-02	-1	0	1
1050	5,99E-02	5,97E-02	6,09E-02	0	0	-1
1100	6,01E-02	6,03E-02	5,84E-02	0	0	3

# Annexe III.d. Résultats obtenus lors de l'oxydation du 1,2 et 3-hexène

## Annexe III.d. Recueil de résultats obtenus pour l'oxydation du 1,2 et 3-hexène

### 1. Les conditions expérimentales

Richesse	1
X <sub>hexène</sub>	0,01
Température (K)	500 - 1100
P (Torr)	800

Appareils analytiques utilisés :  
- GC

### 2. Données expérimentales

T (K)	<i>m/z</i> : 64			<i>m/z</i> : 32			<i>m/z</i> : 16			<i>m/z</i> : 28		
	hexènes			dioxygène			méthane			CO		
	1-hexène	2-hexène	3-hexène	1-hexène	2-hexène	3-hexène	1-hexène	2-hexène	3-hexène	1-hexène	2-hexène	3-hexène
500	9,25E-03	8,54E-03	8,66E-03	8,91E-02	8,57E-02	8,80E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
550	8,60E-03	8,52E-03	8,51E-03	8,90E-02	8,90E-02	8,77E-02	0,00E+00	2,15E-07	1,49E-08	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
575	8,36E-03	8,62E-03	8,33E-03	8,92E-02	8,49E-02	8,67E-02	0,00E+00	7,59E-07	6,88E-08	0,00E+00	9,85E-05	2,48E-05
600	7,63E-03	7,51E-03	8,07E-03	8,78E-02	8,57E-02	8,65E-02	3,72E-07	2,63E-06	1,51E-07	3,43E-04	2,24E-04	4,64E-05
625	5,66E-03	5,82E-03	7,71E-03	8,40E-02	8,64E-02	8,48E-02	2,22E-06	4,16E-06	3,65E-06	1,47E-03	1,20E-03	2,00E-04
650	5,85E-03	5,66E-03	7,95E-03	8,68E-02	8,28E-02	8,47E-02	4,27E-06	7,62E-06	9,19E-07	1,63E-03	1,23E-03	1,05E-04
675	6,85E-03	6,53E-03	7,85E-03	8,69E-02	8,35E-02	8,49E-02	5,02E-06	1,42E-05	2,73E-06	8,25E-04	8,99E-04	1,33E-04
700	8,30E-03	7,18E-03	7,76E-03	8,69E-02	8,28E-02	8,53E-02	6,13E-06	2,20E-05	3,45E-06	3,02E-04	5,15E-04	7,70E-05
725		7,03E-03	7,67E-03		8,32E-02	8,73E-02		5,03E-05	1,46E-05		5,99E-04	1,86E-04
750	9,12E-03	6,91E-03	7,56E-03	8,81E-02	8,39E-02	8,80E-02	6,68E-06	9,10E-05	3,74E-05	8,45E-05	6,29E-04	2,52E-04
765		6,12E-03	6,67E-03		8,41E-02	8,38E-02		1,97E-04	1,12E-04		1,12E-03	6,74E-04
775	9,07E-03	4,83E-03	5,23E-03	9,35E-02	8,08E-02	8,17E-02	1,51E-05	3,44E-04	2,34E-04	1,47E-04	1,98E-03	1,47E-03
785		4,49E-03			8,02E-02			5,41E-04			3,20E-03	
790			4,15E-03			7,67E-02			5,71E-04			3,65E-03
800	8,52E-03	3,18E-03	3,40E-03	9,02E-02	7,44E-02	7,14E-02	4,58E-05	1,06E-03	9,08E-04	3,29E-04	6,70E-03	5,37E-03
815		2,33E-03			7,23E-02			1,62E-03			1,09E-02	
825	6,57E-03	1,79E-03	1,56E-03	8,54E-02	6,78E-02	6,64E-02	2,31E-04	1,88E-03	2,00E-03	1,75E-03	1,36E-02	1,36E-02
835	4,50E-03			7,73E-02			6,31E-04			5,38E-03		
850	2,66E-03	1,08E-03	8,91E-04	7,64E-02	6,50E-02	6,15E-02	1,06E-03	2,43E-03	2,76E-03	1,03E-02	1,84E-02	2,05E-02
875	1,03E-03			6,32E-02			1,69E-03			1,81E-02		
900	6,64E-04	3,67E-04	1,92E-04	5,49E-02	4,96E-02	5,15E-02	1,97E-03	2,90E-03	3,54E-03	2,47E-02	3,08E-02	2,89E-02
950	2,06E-04	7,99E-05	2,53E-05	4,30E-02	3,92E-02	4,47E-02	2,13E-03	2,58E-03	3,50E-03	3,11E-02	3,40E-02	3,45E-02
1000	1,90E-05	1,57E-05	9,47E-06	3,27E-02	2,88E-02	3,06E-02	1,92E-03	1,88E-03	2,99E-03	3,40E-02	3,50E-02	3,50E-02
1050	1,66E-06	1,15E-05	8,12E-06	1,12E-02	9,54E-03	1,19E-02	8,26E-04	6,67E-04	1,18E-03	1,13E-02	9,25E-03	1,17E-02
1100	0,00E+00	4,37E-06	1,35E-06	2,12E-03	1,45E-03	2,52E-03	1,79E-04	8,69E-05	1,17E-04	9,00E-03	4,58E-03	3,03E-03

T (K)	<i>m/z</i> : 26			<i>m/z</i> : 28			<i>m/z</i> : 30			<i>m/z</i> : 30		
	acétylène			éthylène			formal-déhyde			éthane		
	1-hexène	2-hexène	3-hexène	1-hexène	2-hexène	3-hexène	1-hexène	2-hexène	3-hexène	1-hexène	2-hexène	3-hexène
500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,47E-07	6,91E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,00E-07	1,53E-06	2,61E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,99E-06	1,01E-05	1,26E-05	9,37E-05	0,00E+00	8,27E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,01E-05	3,18E-05	2,90E-05	1,03E-03	2,20E-04	1,32E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
625	0,00E+00	3,44E-07	0,00E+00	2,03E-04	1,39E-04	1,24E-04	1,61E-03	5,68E-04	4,68E-04	1,96E-07	1,48E-08	3,27E-07
650	3,70E-07	3,55E-07	0,00E+00	3,04E-04	2,19E-04	1,16E-04	1,11E-03	1,56E-03	1,87E-04	5,05E-07	4,81E-07	0,00E+00
675	2,77E-07	1,01E-08	0,00E+00	2,83E-04	2,65E-04	1,76E-04	6,61E-04	1,60E-03	2,20E-04	3,91E-07	5,41E-07	3,36E-07
700	1,09E-07	2,19E-07	0,00E+00	1,81E-04	2,52E-04	1,27E-04	2,78E-04	1,28E-03	2,26E-04	1,20E-07	7,19E-07	4,46E-07
725		4,13E-07	0,00E+00		3,44E-04	2,54E-04		9,98E-04	2,87E-04		1,81E-06	1,20E-06
750	2,26E-07	4,85E-07	1,08E-07	7,94E-05	4,19E-04	3,16E-04	1,27E-04	1,16E-03	4,08E-04	2,60E-08	3,01E-06	1,29E-06
765		9,34E-07	5,08E-07		7,10E-04	6,12E-04		1,32E-03	6,61E-04		7,57E-06	4,24E-06
775	5,23E-07	1,69E-06	1,47E-06	1,47E-04	1,09E-03	1,09E-03	2,15E-04	1,70E-03	8,82E-04	2,80E-07	1,48E-05	1,06E-05
785		4,56E-06			1,53E-03			2,08E-03			2,57E-05	
790			4,16E-06			1,93E-03			1,60E-03			3,08E-05
800	7,82E-07	7,78E-06	6,25E-06	3,80E-04	2,54E-03	2,44E-03	2,87E-04	3,23E-03	1,93E-03	3,77E-06	5,90E-05	5,38E-05
815		1,42E-05			3,46E-03			3,33E-03			9,87E-05	
825	3,75E-06	1,82E-05	2,06E-05	1,55E-03	3,85E-03	3,76E-03	9,20E-04	3,44E-03	2,31E-03	7,99E-06	1,22E-04	1,38E-04
835	8,88E-06			3,40E-03			2,68E-03			3,20E-05		
850	2,38E-05	3,20E-05	3,63E-05	4,63E-03	4,68E-03	4,18E-03	2,89E-03	2,99E-03	2,59E-03	5,67E-05	1,73E-04	2,03E-04
875	4,22E-05			5,93E-03			2,31E-03			1,03E-04		
900	5,91E-05	7,31E-05	8,74E-05	5,91E-03	4,95E-03	4,33E-03	2,19E-03	2,13E-03	1,76E-03	1,35E-04	1,98E-04	2,63E-04
950	8,13E-05	8,97E-05	1,14E-04	4,87E-03	3,83E-03	3,46E-03	1,63E-03	1,26E-03	1,15E-03	1,59E-04	1,74E-04	2,46E-04
1000	7,63E-05	7,35E-05	1,09E-04	3,02E-03	2,03E-03	2,25E-03	5,18E-04	4,24E-04	4,63E-04	1,18E-04	1,16E-04	1,72E-04
1050	6,28E-05	5,30E-05	8,82E-05	1,51E-03	8,59E-04	1,03E-03	1,49E-04	1,24E-04	1,71E-04	7,67E-05	5,68E-05	1,07E-04
1100	6,80E-06	6,09E-06	1,25E-05	4,21E-05	3,05E-05	6,92E-05	0,00E+00	4,96E-05	0,00E+00	6,34E-06	3,06E-06	6,70E-06

# Annexe III.d. Résultats obtenus lors de l'oxydation du 1,2 et 3-hexène

T (K)	C <sub>2</sub>			C <sub>3</sub>			C <sub>4</sub>			C <sub>5</sub>			C <sub>6</sub>		
	1-hexène	2-hexène	3-hexène	1-hexène	2-hexène	3-hexène	1-hexène	2-hexène	3-hexène	1-hexène	2-hexène	3-hexène	1-hexène	2-hexène	3-hexène
500	0.00E+00	1.42E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
550	0.00E+00	3.1E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
575	0.00E+00	8.80E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
600	0.00E+00	2.43E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
625	0.00E+00	7.7E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
650	0.00E+00	2.79E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
675	0.00E+00	5.13E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
700	0.00E+00	3.82E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
725	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
750	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
775	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
800	0.00E+00	5.93E-06	0.00E+00	0.00E+00	4.68E-06	2.78E-06	9.67E-07	5.80E-07	1.53E-04	3.72E-04	1.1E-04	7.44E-05	4.89E-05	1.97E-04	2.74E-04
815	0.00E+00	7.88E-06	0.00E+00	0.00E+00	4.32E-06	2.78E-06	1.32E-06	4.09E-04	4.09E-04	3.96E-04	3.96E-04	2.22E-04	2.22E-04	2.22E-04	1.5E-05
825	0.00E+00	2.98E-06	0.00E+00	0.00E+00	4.28E-06	2.78E-06	1.38E-06	6.13E-04	4.34E-04	3.60E-04	2.64E-04	2.44E-04	2.44E-04	1.5E-05	4.37E-05
850	0.00E+00	9.39E-06	0.00E+00	0.00E+00	4.20E-06	2.38E-06	1.32E-06	5.68E-04	3.88E-04	1.92E-04	2.33E-04	2.32E-04	2.01E-04	3.05E-04	4.88E-05
875	0.00E+00	5.93E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	6.13E-04	3.88E-04	1.92E-04	2.33E-04	2.32E-04	2.01E-04	3.05E-04	4.88E-05
900	0.00E+00	1.28E-05	0.00E+00	0.00E+00	2.30E-06	1.38E-06	1.28E-06	5.80E-07	2.73E-04	1.70E-04	1.39E-04	1.5E-04	1.20E-04	1.62E-04	2.03E-05
950	0.00E+00	8.40E-06	0.00E+00	0.00E+00	1.03E-06	7.93E-07	8.33E-07	4.83E-07	1.77E-04	1.06E-04	9.72E-05	6.49E-05	7.18E-05	7.08E-05	5.20E-06
1000	0.00E+00	4.94E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	4.98E-06	3.05E-05	5.28E-05	2.24E-05	1.34E-05	1.12E-05	2.37E-05	0.00E+00
1050	0.00E+00	3.48E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.38E-05	6.81E-06	1.96E-05	4.28E-06	1.04E-06	5.20E-06	7.54E-06	0.00E+00
1100	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

# Annexe III.d. Résultats obtenus lors de l'oxydation du 1,2 et 3-hexène

T (K)	C <sub>3</sub>			C <sub>3</sub>			C <sub>3</sub>			C <sub>2</sub>			C <sub>4</sub>			C <sub>5</sub>			C <sub>5</sub>		
	hexène	2-hexène	3-hexène	hexène	2-hexène	3-hexène	hexène	2-hexène	3-hexène	hexène	2-hexène	3-hexène	hexène	2-hexène	3-hexène	hexène	2-hexène	3-hexène	hexène	2-hexène	3-hexène
500	2,22E+06	6,42E+06	1,58E+05	2,05E+06	7,52E+06	1,02E+05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,78E+07	3,33E+07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
550	3,98E+05	8,40E+06	5,29E+05	2,59E+06	8,70E+06	1,02E+05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,4E+06	3,33E+07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
575	1,24E+05	1,83E+06	2,72E+04	1,07E+06	1,38E+06	1,33E+05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,88E+06	4,94E+07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
600	8,45E+05	3,32E+06	3,95E+04	2,30E+06	2,56E+06	1,79E+05	2,38E+06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,59E+06	7,78E+07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
625	1,49E+04	7,52E+05	7,81E+04	3,28E+06	3,88E+05	2,51E+05	7,09E+06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,92E+05	1,19E+04	1,22E+04	9,43E+07	3,08E+06	1,26E+06	2,85E+06	0,00E+00	0,00E+00	3,08E+07
650	1,48E+04	7,04E+05	5,57E+04	3,48E+06	4,09E+05	2,30E+05	8,18E+06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,40E+05	1,20E+06	3,33E+07	1,57E+06	6,22E+06	1,54E+06	4,3E+06	3,08E+07	4,00E+07	4,00E+07
675	1,01E+04	6,73E+05	4,94E+04	2,05E+06	3,58E+05	1,21E+05	8,33E+06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,05E+05	8,47E+06	0,00E+00	1,9E+06	1,13E+05	3,77E+06	3,77E+06	8,00E+07	4,00E+07	4,00E+07
700	5,01E+05	1,24E+04	4,42E+04	1,00E+06	3,07E+05	1,94E+05	5,37E+06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,27E+06	1,48E+04	1,88E+04	1,29E+06	1,72E+05	7,54E+06	3,88E+06	8,00E+07	4,00E+07	4,00E+07
725	2,42E+05	7,29E+05	4,50E+04	6,73E+05	4,50E+04	1,64E+05	2,56E+05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,27E+06	2,13E+04	2,13E+04	1,27E+06	3,20E+05	2,42E+05	1,35E+06	3,88E+07	3,88E+07	3,88E+07
750	2,42E+05	7,29E+05	4,50E+04	5,99E+06	2,61E+05	1,79E+05	3,28E+06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,59E+06	2,29E+06	7,08E+07	2,23E+06	5,51E+05	6,88E+05	3,72E+06	2,74E+06	2,02E+06	2,02E+06
755	1,06E+04	1,06E+04	5,68E+04	1,06E+04	1,06E+04	1,94E+05	1,59E+06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,47E+06	1,4E+06	1,4E+06	1,05E+04	1,05E+04	1,8E+04	5,94E+06	5,94E+06	4,92E+06	4,92E+06
775	3,01E+05	1,24E+04	5,99E+04	6,14E+06	3,69E+05	2,58E+05	6,14E+06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,00E+06	3,88E+06	2,29E+06	6,03E+06	1,19E+04	2,3E+04	6,18E+06	7,02E+06	6,77E+06	6,77E+06
785	1,66E+04	1,66E+04	6,66E+04	3,84E+05	3,84E+05	3,84E+05	6,01E+06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,23E+06	4,23E+06	1,78E+04	1,78E+04	1,78E+04	3,76E+04	1,29E+05	1,29E+05	1,42E+05	1,42E+05
800	5,14E+05	1,93E+04	5,69E+04	9,72E+06	5,29E+05	4,61E+05	1,59E+05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,08E+06	5,19E+06	6,35E+06	0,00E+00	2,13E+04	4,68E+04	1,29E+05	1,29E+05	1,48E+05	1,48E+05
815	1,83E+04	1,83E+04	6,12E+05	6,12E+05	6,12E+05	6,12E+05	1,50E+05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,14E+06	6,14E+06	0,00E+00	2,28E+04	0,00E+00	2,28E+04	3,02E+05	1,91E+05	1,91E+05	1,91E+05
825	1,11E+04	1,61E+04	3,53E+04	5,78E+05	6,33E+05	6,14E+05	5,07E+04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,15E+05	6,21E+06	8,12E+06	5,59E+05	2,19E+04	4,80E+04	3,02E+05	1,91E+05	1,42E+05	1,42E+05
835	1,39E+04	1,15E+04	2,02E+04	5,78E+05	7,12E+05	5,89E+05	1,07E+04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,49E+05	8,89E+06	7,76E+06	8,98E+05	2,05E+04	4,26E+04	3,97E+05	1,73E+05	1,32E+05	1,32E+05
850	1,23E+04	1,23E+04	6,30E+05	5,19E+05	5,19E+05	5,19E+05	5,54E+05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,4E+06	5,28E+05	4,59E+06	5,28E+05	4,59E+06	5,28E+05	1,45E+05	1,45E+05	1,45E+05	1,45E+05
875	4,20E+05	5,16E+05	6,27E+05	4,96E+05	5,12E+05	3,17E+05	4,38E+05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,77E+06	6,03E+06	4,59E+06	4,59E+06	1,21E+04	2,21E+04	4,62E+06	1,8E+05	8,00E+06	8,00E+06
900	1,88E+05	2,20E+05	2,22E+05	2,66E+05	2,51E+05	2,00E+05	1,63E+05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,82E+06	1,87E+06	3,18E+06	2,29E+05	4,67E+05	6,94E+05	4,62E+06	6,16E+06	4,92E+06	4,92E+06
950	4,59E+06	5,53E+06	9,39E+06	6,91E+06	5,89E+06	5,63E+06	1,89E+06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,80E+06	1,87E+06	1,87E+06	1,4E+06	3,24E+06	2,51E+06	1,35E+06	1,48E+06	1,89E+06	1,89E+06
1000	1,83E+06	1,48E+06	3,48E+06	1,54E+06	2,58E+06	2,58E+06	1,4E+06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,06E+06	1,06E+06	1,06E+06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,23E+07	3,23E+07
1100	0,00E+00	0,00E+00	4,94E+07	0,00E+00	5,12E+07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,08E+07	1,06E+06	7,08E+07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

# Annexe III.d. Résultats obtenus lors de l'oxydation du 1,2 et 3-hexène

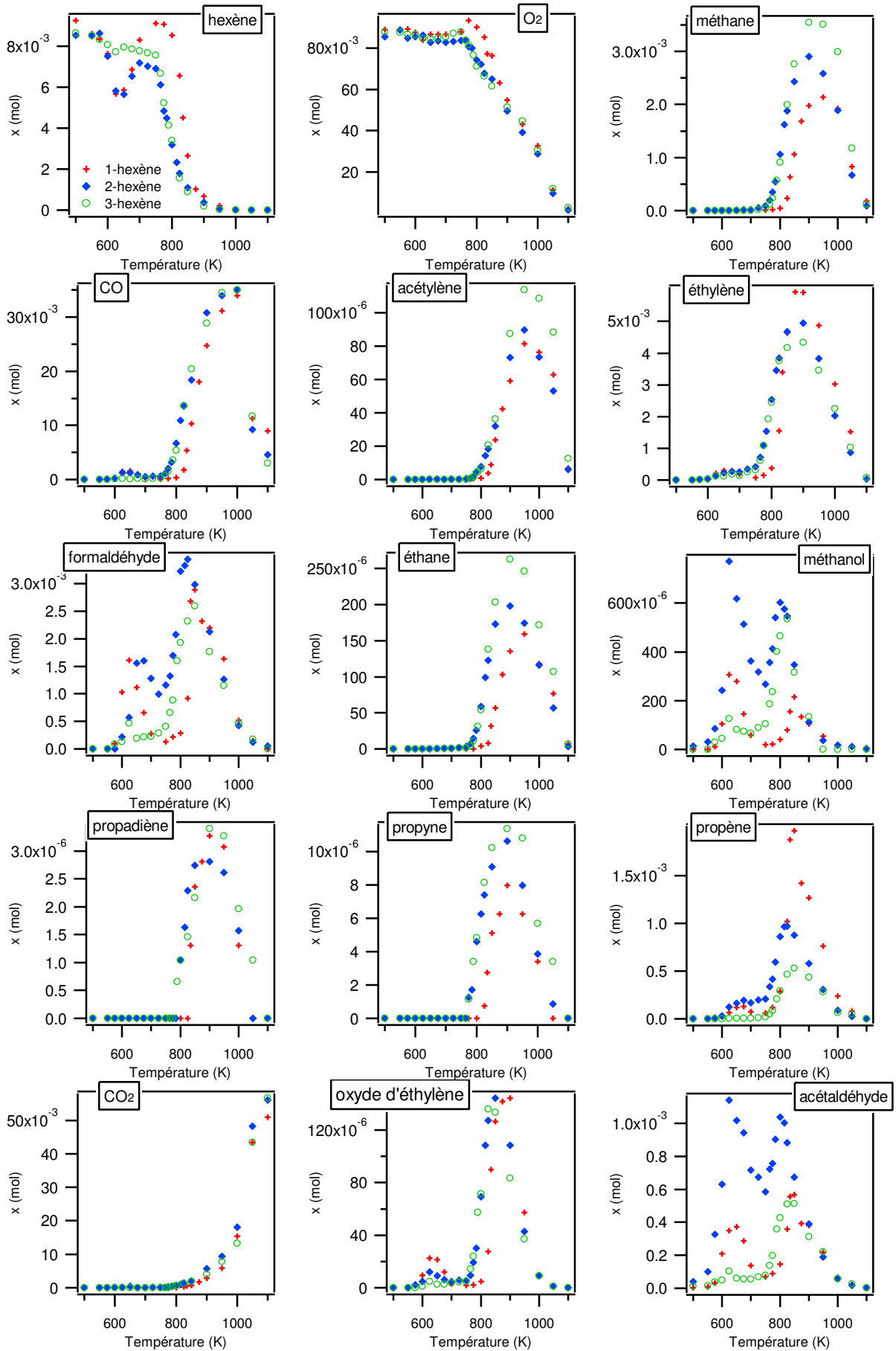
T (K)	C <sub>4</sub>			C <sub>5</sub>			C <sub>6</sub>			C <sub>7</sub>		
	butanal			butanone			butanol			butylal		
	H: 8	C: 4	O: 1	H: 8	C: 4	O: 1	H: 8	C: 4	O: 1	H: 8	C: 4	O: 1
500	3.29E-07	3.29E-05	1.85E-06	4.61E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
550	9.89E-07	3.95E-05	1.98E-06	6.26E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
575	1.85E-06	1.35E-04	4.28E-06	2.37E-06	9.88E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
600	8.23E-06	2.27E-04	5.27E-06	9.59E-06	1.78E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
625	1.37E-05	3.18E-04	1.02E-05	9.09E-06	4.58E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
650	1.24E-05	4.32E-04	1.05E-05	6.59E-06	4.91E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
675	7.38E-06	3.94E-04	1.37E-05	3.96E-06	5.96E-06	1.8E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
700	3.82E-06	3.01E-04	1.55E-05	1.48E-06	4.74E-06	1.68E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
725	2.59E-06	2.59E-04	2.80E-05	4.48E-06	2.31E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
750	2.63E-06	1.99E-04	3.49E-05	1.12E-06	7.87E-06	2.98E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
765	1.91E-04	5.68E-05	6.92E-05	1.1E-05	5.61E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
775	2.83E-06	1.80E-04	6.92E-05	1.09E-06	1.22E-05	6.92E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
785	1.83E-04	1.83E-04	6.92E-05	1.59E-05	1.34E-05	9.98E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
790	3.18E-06	1.51E-04	9.72E-05	1.02E-06	1.88E-05	1.08E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
800	5.27E-06	1.07E-04	7.21E-05	1.87E-05	1.57E-04	1.10E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
825	5.93E-06	8.07E-05	7.21E-05	2.07E-06	1.94E-05	1.29E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
835	5.93E-06	5.17E-05	4.87E-05	4.18E-06	8.56E-06	8.61E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
850	3.9E-06	5.17E-05	4.87E-05	4.18E-06	8.56E-06	8.61E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
875	2.96E-06	1.28E-05	2.33E-05	3.72E-06	1.14E-05	1.02E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
900	1.32E-06	3.99E-06	6.72E-06	2.96E-06	6.09E-06	4.94E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
950	4.28E-07	2.31E-06	1.98E-06	5.27E-07	1.98E-06	8.22E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
1000	0.00E+00	6.59E-07	4.94E-07	0.00E+00	0.00E+00	3.29E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
1100	0.00E+00	4.94E-07	4.94E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00



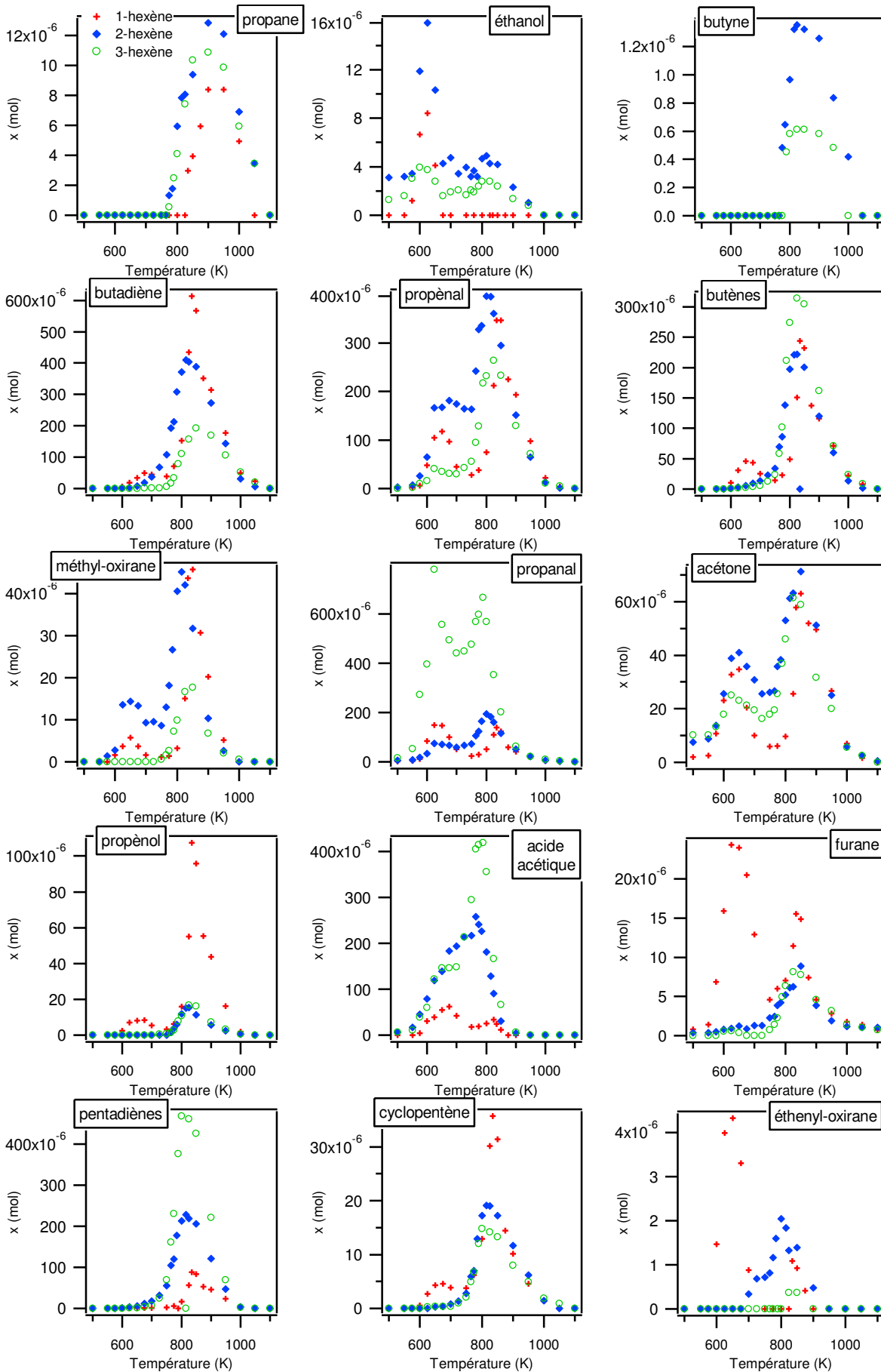
# Annexe III.d. Résultats obtenus lors de l'oxydation du 1,2 et 3-hexène

T (K)	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>			C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>			C <sub>8</sub> H <sub>12</sub>			C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>			C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>					
	hexanal	1-hexène	2-hexène	1-hexène	2-hexène	3-hexène	hexanone	1-hexène	2-hexène	3-hexène	hexanal	1-hexène	2-hexène	3-hexène	hexanal	1-hexène	2-hexène	3-hexène
500	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
550	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
575	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
600	2.89E-06	3.39E-06	2.89E-06	5.90E-06	8.88E-06	7.77E-05	4.30E-05	1.07E-05	1.02E-05	1.02E-05	1.02E-05	1.02E-05	1.02E-05	1.02E-05	1.02E-05	1.02E-05	1.02E-05	1.02E-05
625	3.2E-06	5.4E-06	4.40E-06	8.88E-06	1.04E-05	6.38E-05	6.06E-05	2.24E-05	9.02E-06	6.35E-06	9.31E-06	8.32E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
650	4.57E-06	7.78E-06	5.4E-06	1.38E-05	1.38E-05	6.06E-05	6.06E-05	2.24E-05	9.02E-06	6.35E-06	9.31E-06	8.32E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
675	5.92E-06	8.29E-06	6.43E-06	1.38E-05	1.38E-05	6.06E-05	6.06E-05	2.24E-05	9.02E-06	6.35E-06	9.31E-06	8.32E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
700	2.89E-06	7.1E-06	5.92E-06	9.02E-06	9.02E-06	6.35E-06	9.31E-06	2.24E-05	9.02E-06	6.35E-06	9.31E-06	8.32E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
725	0.00E+00	5.92E-06	5.29E-06	9.02E-06	9.02E-06	6.35E-06	9.31E-06	2.24E-05	9.02E-06	6.35E-06	9.31E-06	8.32E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
750	0.00E+00	4.74E-06	5.08E-06	8.32E-06	8.32E-06	6.06E-05	6.06E-05	2.24E-05	9.02E-06	6.35E-06	9.31E-06	8.32E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
765	0.00E+00	4.06E-06	5.25E-06	8.32E-06	8.32E-06	6.06E-05	6.06E-05	2.24E-05	9.02E-06	6.35E-06	9.31E-06	8.32E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
775	0.00E+00	3.39E-06	5.92E-06	6.06E-05	6.06E-05	6.06E-05	6.06E-05	2.24E-05	9.02E-06	6.35E-06	9.31E-06	8.32E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
785	0.00E+00	2.7E-06	4.40E-06	4.09E-06	4.09E-06	4.37E-06	4.37E-06	2.12E-06	2.12E-06	2.12E-06	2.12E-06	2.12E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
800	0.00E+00	2.03E-06	2.88E-06	3.67E-06	3.67E-06	4.37E-06	4.37E-06	2.12E-06	2.12E-06	2.12E-06	2.12E-06	2.12E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
815	0.00E+00	1.52E-06	0.00E+00	2.12E-06	2.12E-06	2.12E-06	2.12E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
825	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.59E-06	1.59E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
835	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
850	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
875	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
900	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
950	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
1000	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
1050	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
1100	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

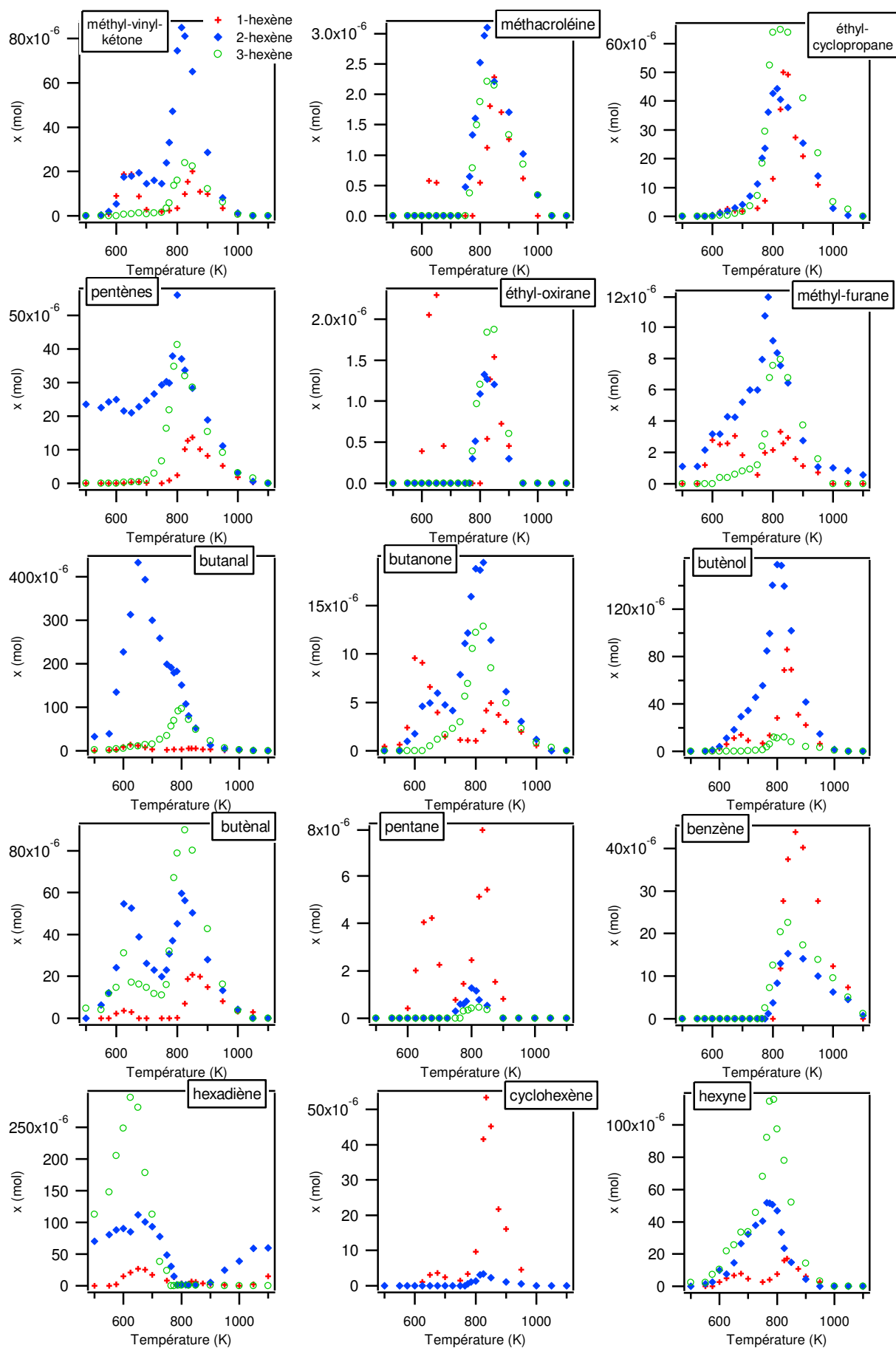
3. Liste des figures correspondantes



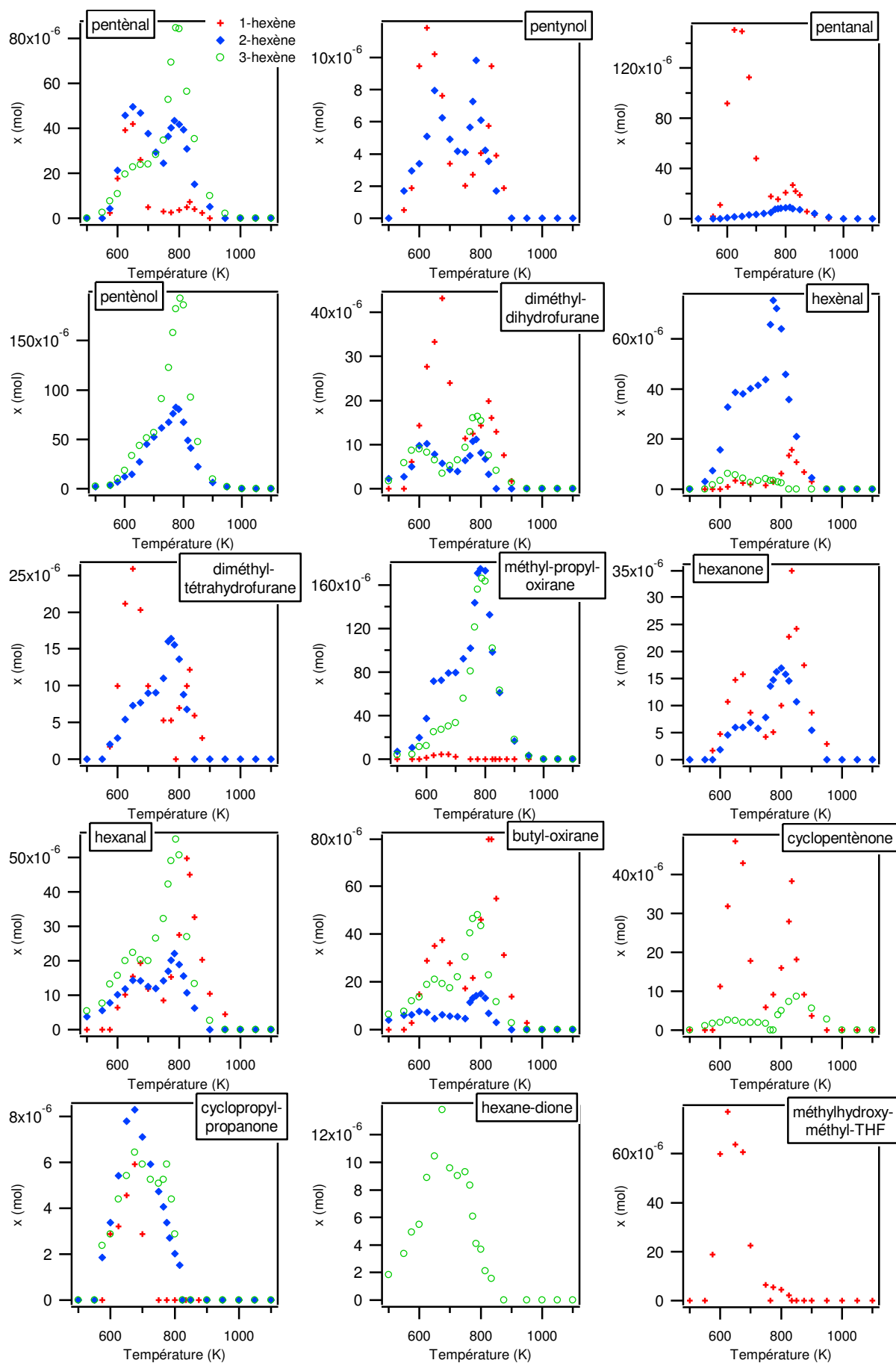
## Annexe III.d. Résultats obtenus lors de l'oxydation du 1,2 et 3-hexène



## Annexe III.d. Résultats obtenus lors de l'oxydation du 1,2 et 3-hexène



## Annexe III.d. Résultats obtenus lors de l'oxydation du 1,2 et 3-hexène



## Annexe III.d. Résultats obtenus lors de l'oxydation du 1,2 et 3-hexène

### 4. Sélectivité à basse et haute température

Tableaux présentant l'ensemble des sélectivités à basse et haute température

T = 625 K

1-hexène			2-hexène			3-hexène		
Produits	x (mol)	%	Produits	x (mol)	%	Produits	x (mol)	%
formal-déhyde	1,61E-03	30,3	CO	1,20E-03	22,5	propanal	7,81E-04	28,3
CO	1,47E-03	27,7	acétal-déhyde	1,14E-03	21,4	formal-déhyde	4,68E-04	17,0
acétal-déhyde	3,48E-04	6,6	méthanol	7,71E-04	14,5	hexadiène	2,97E-04	10,8
CO <sub>2</sub>	3,44E-04	6,5	formal-déhyde	5,68E-04	10,7	butène	2,70E-04	9,8
méthanol	3,06E-04	5,8	butanal	3,13E-04	5,9	CO	2,00E-04	7,2
éthylène	2,03E-04	3,8	propène	1,66E-04	3,1	méthanol	1,26E-04	4,6
pentanal	1,50E-04	2,8	éthylène	1,39E-04	2,6	éthylène	1,24E-04	4,5
propanal	1,49E-04	2,8	CO <sub>2</sub>	1,38E-04	2,6	acide acétique	1,22E-04	4,4
propène	1,05E-04	2,0	propène	1,23E-04	2,3	acétal-déhyde	1,04E-04	3,8
méthylhydroxy-Me-THF	7,71E-05	1,5	acide acétique	1,19E-04	2,2	propène	4,11E-05	1,5
propène	6,51E-05	1,2	butène	1,12E-04	2,1	pentène-ol	3,33E-05	1,2
acide acétique	3,92E-05	0,7	hexadiène	8,51E-05	1,6	acétone	2,51E-05	0,9
2-pentène	3,90E-05	0,7	propanal	7,52E-05	1,4	méthyl-propyl-oxirane	2,50E-05	0,9
acétone	3,28E-05	0,6	méthyl-propyl-oxirane	7,14E-05	1,3	hexyne	2,17E-05	0,8
cyclo-pentène-one	3,19E-05	0,6	2-pentène	4,58E-05	0,9	hexanal	2,00E-05	0,7
butènes	3,06E-05	0,6	acétone	3,89E-05	0,7	2-pentène	1,95E-05	0,7
butyl-oxirane	2,89E-05	0,5	hexène	3,26E-05	0,6	butyl-oxirane	1,88E-05	0,7
diméthyl-dihydro-furane	2,76E-05	0,5	pentènes	2,16E-05	0,4	butanal	1,02E-05	0,4
furane	2,43E-05	0,5	méthyl-vinyl-ketone	1,75E-05	0,3	hexan-dione	8,88E-06	0,3
oxyde d'éthylène	2,27E-05	0,4	éthanol	1,59E-05	0,3	diméthyl-dihydro-furane	8,29E-06	0,3
2,5-diméthyl-THF	2,12E-05	0,4	pentène-ol	1,47E-05	0,3	hexène	6,22E-06	0,2
hexadiène	2,07E-05	0,4	méthyl-oxirane	1,36E-05	0,3	oxyde d'éthylène	4,77E-06	0,2
méthyl-vinyl-ketone	1,87E-05	0,4	oxyde d'éthylène	1,19E-05	0,2	cyclo-propyl-propanone	4,40E-06	0,2
buta-diènes	1,83E-05	0,3	hexanal	1,18E-05	0,2	éthanol	3,73E-06	0,1
butanal	1,37E-05	0,3	butène	1,10E-05	0,2	méthane	3,65E-06	0,1
butène	1,33E-05	0,3	diméthyl-dihydro-furane	1,02E-05	0,2	propène	2,71E-06	0,1
pentynol	1,18E-05	0,2	hexyne	7,68E-06	0,1	cyclo-pentène-one	2,60E-06	0,1
hexanone	1,07E-05	0,2	butyl-oxirane	7,28E-06	0,1	butènes	1,79E-06	0,1
hexanal	1,02E-05	0,2	2,5-diméthyl-THF	5,41E-06	0,1	penta-diènes	1,26E-06	0,0
2-butanone	9,09E-06	0,2	cyclo-propyl-propanone	5,41E-06	0,1	méthyl-vinyl-ketone	6,81E-07	0,0
éthanol	8,41E-06	0,2	pentynol	5,08E-06	0,1	furane	6,00E-07	0,0
propenol	7,09E-06	0,1	2-butanone	4,58E-06	0,1	buta-diènes	5,53E-07	0,0
butène	5,34E-06	0,1	hexanone	4,57E-06	0,1	méthyl-furane	3,97E-07	0,0
hexyne	4,95E-06	0,1	méthane	4,16E-06	0,1	éthane	3,27E-07	0,0
ethenyl-oxirane	3,99E-06	0,1	butènes	3,46E-06	0,1	cyclo-pentène	3,08E-07	0,0
méthyl-oxirane	3,64E-06	0,1	buta-diènes	3,41E-06	0,1	pentènes	3,08E-07	0,0
méthyl-propyl-oxirane	3,38E-06	0,1	méthyl-furane	3,17E-06	0,1	éthyl-cyclo-propane	3,02E-07	0,0
cyclo-propyl-propanone	3,21E-06	0,1	pentadiènes	3,08E-06	0,1	propadiène	0,00E+00	0,0
cyclo-pentène	2,65E-06	0,0	pentanal	1,70E-06	0,0	acétylène	0,00E+00	0,0
méthyl-furane	2,50E-06	0,0	éthyl-cyclo-propane	1,18E-06	0,0	propyne	0,00E+00	0,0
méthane	2,22E-06	0,0	furane	9,17E-07	0,0	CO <sub>2</sub>	0,00E+00	0,0
éthyl-oxirane	2,05E-06	0,0	acétylène	3,44E-07	0,0	propane	0,00E+00	0,0
pentane	2,02E-06	0,0	éthane	1,48E-08	0,0	butyne	0,00E+00	0,0
éthyl-cyclo-propane	1,57E-06	0,0	propadiène	0,00E+00	0,0	méthyl-oxirane	0,00E+00	0,0
hexène	1,04E-06	0,0	propyne	0,00E+00	0,0	2-butanone	0,00E+00	0,0
cyclo-hexène	1,02E-06	0,0	propane	0,00E+00	0,0	éthyl-oxirane	0,00E+00	0,0
penta-diènes	9,43E-07	0,0	butyne	0,00E+00	0,0	cyclo-hexène	0,00E+00	0,0
métha-croléine	5,79E-07	0,0	cyclo-pentène	0,00E+00	0,0	benzène	0,00E+00	0,0
éthane	1,96E-07	0,0	éthyl-oxirane	0,00E+00	0,0	2,5-diméthyl-THF	0,00E+00	0,0
propadiène	0,00E+00	0,0	cyclo-hexène	0,00E+00	0,0	pentynol	0,00E+00	0,0
acétylène	0,00E+00	0,0	benzène	0,00E+00	0,0	pentanal	0,00E+00	0,0
propyne	0,00E+00	0,0	pentane	0,00E+00	0,0	butène	0,00E+00	0,0
propane	0,00E+00	0,0	ethenyl-oxirane	0,00E+00	0,0	pentane	0,00E+00	0,0
butyne	0,00E+00	0,0	propenol	0,00E+00	0,0	ethenyl-oxirane	0,00E+00	0,0
pentènes	0,00E+00	0,0	cyclo-pentène-one	0,00E+00	0,0	propenol	0,00E+00	0,0
benzène	0,00E+00	0,0	hexan-dione	0,00E+00	0,0	hexanone	0,00E+00	0,0
pentène-ol	0,00E+00	0,0	méthylhydroxy-Me-THF	0,00E+00	0,0	méthylhydroxy-Me-THF	0,00E+00	0,0
hexan-dione	0,00E+00	0,0	métha-croléine	0,00E+00	0,0	métha-croléine	0,00E+00	0,0

TOTAL : 5,31E-03

TOTAL : 5,33E-03

TOTAL : 2,76E-03

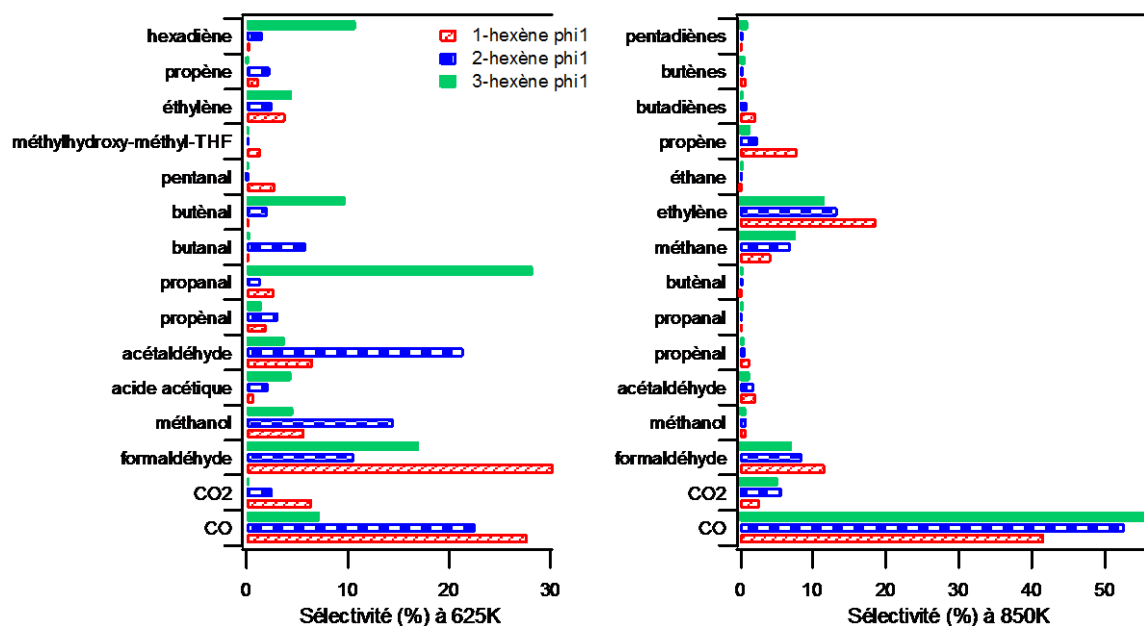
## Annexe III.d. Résultats obtenus lors de l'oxydation du 1,2 et 3-hexène

T = 850 K

1-hexène			2-hexène			3-hexène		
Produits	x (mol)	%	Produits	x (mol)	%	Produits	x (mol)	%
CO	1,03E-02	41,7	CO	1,84E-02	52,8	CO	2,05E-02	57,1
éthylène	4,63E-03	18,8	éthylène	4,68E-03	13,4	éthylène	4,18E-03	11,7
formal-déhyde	2,89E-03	11,7	formal-déhyde	2,99E-03	8,6	méthane	2,76E-03	7,7
propène	1,97E-03	8,0	méthane	2,43E-03	7,0	formal-déhyde	2,59E-03	7,2
méthane	1,06E-03	4,3	CO2	2,02E-03	5,8	CO2	1,90E-03	5,3
CO2	7,05E-04	2,9	propène	8,78E-04	2,5	propène	5,29E-04	1,5
buta-diènes	5,68E-04	2,3	acétal-déhyde	6,72E-04	1,9	acétal-déhyde	5,11E-04	1,4
acétal-déhyde	5,67E-04	2,3	buta-diènes	3,88E-04	1,1	penta-diènes	4,26E-04	1,2
propenal	3,47E-04	1,4	méthanol	3,47E-04	1,0	méthanol	3,16E-04	0,9
butènes	2,32E-04	0,9	propenal	2,95E-04	0,8	butènes	3,05E-04	0,9
méthanol	2,15E-04	0,9	penta-diènes	2,05E-04	0,6	propenal	2,33E-04	0,7
oxyde d'éthylène	1,26E-04	0,5	butènes	2,01E-04	0,6	éthane	2,03E-04	0,6
propanal	1,23E-04	0,5	butenal	1,92E-04	0,6	propanal	2,02E-04	0,6
propenal	9,58E-05	0,4	éthane	1,73E-04	0,5	buta-diènes	1,92E-04	0,5
penta-diènes	8,29E-05	0,3	oxyde d'éthylène	1,44E-04	0,4	butenal	1,90E-04	0,5
butèneol	6,90E-05	0,3	propanal	1,15E-04	0,3	oxyde d'éthylène	1,34E-04	0,4
acétone	6,30E-05	0,3	butèneol	1,02E-04	0,3	acide acétique	6,64E-05	0,2
éthane	5,67E-05	0,2	acétone	7,12E-05	0,2	éthyl-cyclo-propane	6,39E-05	0,2
butyl-oxirane	5,48E-05	0,2	méthyl-vinyl-ketone	6,51E-05	0,2	méthyl-propyl-oxirane	6,35E-05	0,2
éthyl-cyclo-propane	4,92E-05	0,2	méthyl-propyl-oxirane	6,09E-05	0,2	acétone	5,89E-05	0,2
butenal	4,88E-05	0,2	butanal	5,17E-05	0,1	hexyne	5,21E-05	0,1
méthyl-oxirane	4,58E-05	0,2	éthyl-cyclo-propane	3,78E-05	0,1	butanal	4,87E-05	0,1
cyclo-hexène	4,52E-05	0,2	acétylène	3,20E-05	0,1	pentène-ol	4,77E-05	0,1
benzène	3,74E-05	0,2	méthyl-oxirane	3,17E-05	0,1	acétylène	3,63E-05	0,1
hexanal	3,27E-05	0,1	acide acétique	3,02E-05	0,1	2-penténal	3,54E-05	0,1
cyclo-pentène	3,14E-05	0,1	pentènes	2,83E-05	0,1	pentènes	2,86E-05	0,1
hexanone	2,42E-05	0,1	pentène-ol	2,21E-05	0,1	benzène	2,26E-05	0,1
acétylène	2,38E-05	0,1	hexenal	2,09E-05	0,1	méthyl-vinyl-ketone	2,25E-05	0,1
méthyl-vinyl-ketone	2,01E-05	0,1	cyclo-pentène	1,73E-05	0,0	méthyl-oxirane	1,77E-05	0,0
pentanal	1,89E-05	0,1	benzène	1,53E-05	0,0	propenal	1,63E-05	0,0
cyclo-pentène-one	1,82E-05	0,1	2-penténal	1,52E-05	0,0	hexanal	1,34E-05	0,0
hexyne	1,50E-05	0,1	hexyne	1,48E-05	0,0	cyclo-pentène	1,32E-05	0,0
furane	1,49E-05	0,1	2-butanone	1,14E-05	0,0	butyl-oxirane	1,17E-05	0,0
pentènes	1,37E-05	0,1	propenal	1,13E-05	0,0	propane	1,04E-05	0,0
diméthyl-dihydro-furane	1,29E-05	0,1	hexanone	1,07E-05	0,0	propyne	1,02E-05	0,0
acide acétique	1,13E-05	0,0	propane	9,39E-06	0,0	cyclo-pentène-one	8,68E-06	0,0
hexenal	1,07E-05	0,0	propyne	9,10E-06	0,0	2-butanone	8,56E-06	0,0
hexadiène	5,98E-06	0,0	furane	8,89E-06	0,0	butèneol	7,77E-06	0,0
2,5-diméthyl-THF	5,92E-06	0,0	pentanal	7,16E-06	0,0	furane	7,76E-06	0,0
pentane	5,43E-06	0,0	méthyl-furane	6,43E-06	0,0	méthyl-furane	6,75E-06	0,0
butanal	5,27E-06	0,0	hexanal	6,26E-06	0,0	diméthyl-dihydro-furane	4,14E-06	0,0
propyne	5,12E-06	0,0	éthanol	4,20E-06	0,0	éthanol	2,38E-06	0,0
2-butanone	4,94E-06	0,0	butyl-oxirane	3,05E-06	0,0	propadiène	2,16E-06	0,0
2-penténal	4,12E-06	0,0	propadiène	2,75E-06	0,0	méthyl-croléine	2,15E-06	0,0
propane	3,95E-06	0,0	cyclo-hexène	2,30E-06	0,0	éthyl-oxirane	1,87E-06	0,0
pentynol	3,89E-06	0,0	méthyl-croléine	2,21E-06	0,0	hexadiène	8,84E-07	0,0
méthyl-furane	2,94E-06	0,0	pentynol	1,69E-06	0,0	butyne	6,12E-07	0,0
propadiène	2,35E-06	0,0	ethenyl-oxirane	1,40E-06	0,0	ethenyl-oxirane	3,75E-07	0,0
méthyl-croléine	2,28E-06	0,0	butyne	1,32E-06	0,0	pentane	3,62E-07	0,0
éthyl-oxirane	1,54E-06	0,0	hexadiène	1,30E-06	0,0	cyclo-hexène	0,00E+00	0,0
ethenyl-oxirane	9,20E-07	0,0	éthyl-oxirane	1,21E-06	0,0	2,5-diméthyl-THF	0,00E+00	0,0
éthanol	0,00E+00	0,0	pentane	5,43E-07	0,0	pentynol	0,00E+00	0,0
butyne	0,00E+00	0,0	2,5-diméthyl-THF	0,00E+00	0,0	pentanal	0,00E+00	0,0
pentène-ol	0,00E+00	0,0	diméthyl-dihydro-furane	0,00E+00	0,0	hexenal	0,00E+00	0,0
méthyl-propyl-oxirane	0,00E+00	0,0	cyclo-pentène-one	0,00E+00	0,0	hexanone	0,00E+00	0,0
cyclo-propyl-propanone	0,00E+00	0,0	cyclo-propyl-propanone	0,00E+00	0,0	cyclo-propyl-propanone	0,00E+00	0,0
hexan-dione	0,00E+00	0,0	hexan-dione	0,00E+00	0,0	hexan-dione	0,00E+00	0,0
méthylhydroxy-Me-THF	0,00E+00	0,0	méthylhydroxy-Me-THF	0,00E+00	0,0	méthylhydroxy-Me-THF	0,00E+00	0,0
TOTAL : 2,47E-02			TOTAL : 3,48E-02			TOTAL : 3,58E-02		

## Annexe III.d. Résultats obtenus lors de l'oxydation du 1,2 et 3-hexène

Graphique présentant les 15 principaux produits formés à basse et haute température (sauf l'eau)



### 5. Bilan carbone

Le bilan en atome de carbone (cf. chapitre II figure 22) ci-dessous a été calculé qu'à partir des températures où le réactif a été dosé. Lorsque le pourcentage est compris entre  $\pm 10\%$ , on estime le bilan satisfaisant (l'écart pouvant être dû essentiellement aux erreurs expérimentales). Lorsque le pourcentage est supérieur, cela signifie qu'un produit en quantité non négligeable n'a pu être dosé via nos méthodes (cas par exemple des alcools ou acides, difficilement analysables en chromatographie).

$n_c$  entrée : 0,06

Température	$n_c$ sortie			Bilan carbone (%)		
	1-hexène	2-hexène	3-hexène	1-hexène	2-hexène	3-hexène
500	6,00E-02	6,09E-02	6,07E-02	0	-2	-1
550	5,58E-02	6,11E-02	6,01E-02	7	-2	0
575	5,48E-02	6,33E-02	6,04E-02	9	-6	-1
600	5,38E-02	5,80E-02	5,97E-02	10	3	1
625	4,58E-02	5,12E-02	6,02E-02	24	15	0
650	4,74E-02	5,22E-02	6,07E-02	21	13	-1
675	5,16E-02	5,77E-02	5,94E-02	14	4	1
700	5,73E-02	6,06E-02	5,81E-02	4	-1	3
725	0,00E+00	5,97E-02	5,84E-02			
750	6,09E-02	5,92E-02	5,92E-02	-2	1	1
765	0,00E+00	5,78E-02	5,69E-02			
775	6,16E-02	5,23E-02	5,11E-02	-3	13	15
785	0,00E+00	5,51E-02	2,45E-05			
790	0,00E+00	0,00E+00	5,26E-02			
800	6,06E-02	5,58E-02	5,20E-02	-1	7	13
815	0,00E+00	5,66E-02	1,27E-05			
825	5,95E-02	5,58E-02	5,15E-02	1	7	14
835	6,18E-02	0,00E+00	9,31E-06			
850	5,76E-02	5,56E-02	5,45E-02	4	7	9
875	5,33E-02	0,00E+00	0,00E+00			
900	5,73E-02	6,16E-02	5,56E-02	4	-3	7
950	5,73E-02	5,95E-02	5,81E-02	5	1	3
1000	5,98E-02	6,11E-02	5,77E-02	0	-2	4
1050	5,95E-02	6,09E-02	5,94E-02	1	-1	1
1100	6,03E-02	6,13E-02	6,00E-02	-1	-2	0



# Annexe III.e. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-heptane

## Annexe III.e. Recueil de résultats obtenus pour l'oxydation du *n*-heptane

### 1. Les conditions expérimentales

Richesse	0,25 ; 1 ; 2 ; 4
X <sub>n-heptane</sub>	0,005
Température (K)	500 - 1100
P (Torr)	800

Appareils analytiques utilisés :

- SVUV/TOF
- SPI/TOF
- GC
- CRDS

### 2. Données expérimentales

T (K)	<i>m/z</i>				<i>m/z</i>				<i>m/z</i>				<i>m/z</i>				
	heptane				dioxigène				méthane				eau				
	<i>m/z</i>	<i>m/z</i>	<i>m/z</i>	<i>m/z</i>	<i>m/z</i>	<i>m/z</i>	<i>m/z</i>	<i>m/z</i>	<i>m/z</i>	<i>m/z</i>	<i>m/z</i>	<i>m/z</i>	<i>m/z</i>	<i>m/z</i>	<i>m/z</i>	<i>m/z</i>	<i>m/z</i>
500	431E-03	430E-03	507E-03	508E-03	233E-01	530E-02	233E-02	143E-02	000E+00	000E+00	000E+00	000E+00	397E-04	730E-05	101E-04	240E-04	
510	431E-03	430E-03	507E-03	508E-03	233E-01	530E-02	233E-02	143E-02	000E+00	000E+00	000E+00	000E+00	397E-04	730E-05	101E-04	240E-04	
525	477E-03	500E-03	492E-03	504E-03	230E-01	546E-02	288E-02	141E-02	000E+00	000E+00	000E+00	000E+00	361E-04	193E-04	117E-04	240E-04	
530	477E-03	500E-03	492E-03	504E-03	229E-01	546E-02	288E-02	141E-02	000E+00	000E+00	000E+00	000E+00	411E-03	171E-03	303E-04	240E-04	
540	378E-03	437E-03	468E-03	494E-03	220E-01	490E-02	263E-02	140E-02	000E+00	000E+00	146E-06	000E+00	942E-03	470E-03	239E-03	240E-04	
555	324E-03	332E-03	416E-03	453E-03	220E-01	490E-02	263E-02	140E-02	000E+00	000E+00	146E-06	000E+00	942E-03	470E-03	239E-03	240E-04	
570	234E-03	272E-03	355E-03	391E-03	215E-01	491E-02	233E-02	119E-02	131E-06	000E+00	219E-06	190E-06	150E-02	787E-03	377E-03	240E-04	
600	202E-03	248E-03	336E-03	404E-03	206E-01	457E-02	231E-02	118E-02	175E-06	000E+00	583E-06	350E-06	177E-02	856E-03	333E-03	240E-04	
610	179E-03	263E-03	367E-03	453E-03	210E-01	474E-02	245E-02	134E-02	394E-06	000E+00	729E-06	262E-06	167E-02	642E-03	730E-04	240E-04	
640	168E-03	350E-03	438E-03	504E-03	213E-01	494E-02	277E-02	146E-02	658E-06	000E+00	437E-06	000E+00	147E-02	321E-03	138E-04	240E-04	
675	194E-03	515E-03	489E-03	497E-03	218E-01	531E-02	293E-02	138E-02	146E-05	000E+00	000E+00	000E+00	121E-02	503E-04	959E-05	240E-04	
700	202E-03	487E-03	491E-03	497E-03	214E-01	539E-02	284E-02	142E-02	388E-05	000E+00	146E-06	000E+00	920E-03	980E-05	820E-05	240E-04	
725	179E-03	522E-03	493E-03	473E-03	207E-01	538E-02	282E-02	139E-02	860E-05	000E+00	437E-06	233E-06	110E-02	812E-05	142E-04	240E-04	
750	121E-03	484E-03	478E-03	473E-03	202E-01	530E-02	280E-02	136E-02	213E-04	135E-05	146E-05	146E-05	146E-02	495E-04	277E-04	314E-04	
800	780E-04	471E-03	441E-03	456E-03	202E-01	530E-02	280E-02	136E-02	411E-04	379E-05	437E-05	678E-05	194E-02	149E-03	940E-04	713E-04	
825	544E-04	388E-03	368E-03	402E-03	201E-01	528E-02	280E-02	134E-02	599E-04	818E-05	260E-04	262E-04	239E-02	430E-03	207E-03	149E-03	
850	282E-04	288E-03	213E-03	258E-03	192E-01	499E-02	245E-02	121E-02	718E-04	37E-04	633E-04	499E-04	239E-02	114E-02	370E-03	239E-03	
875	118E-04	399E-04	103E-03	183E-03	188E-01	426E-02	205E-02	107E-02	598E-04	499E-04	124E-03	962E-04	381E-02	173E-02	490E-03	300E-03	
900	230E-05	306E-04	582E-04	131E-03	184E-01	344E-02	179E-02	102E-02	378E-04	388E-04	162E-03	133E-03	447E-02	217E-02	599E-03	332E-03	
925	212E-06	144E-04	388E-04	102E-03	179E-01	318E-02	147E-02	915E-03	214E-04	270E-04	189E-03	179E-03	485E-02	239E-02	651E-03	350E-03	
975	000E+00	521E-05	235E-04	670E-04	179E-01	264E-02	128E-02	787E-03	112E-04	194E-04	198E-03	239E-03	510E-02	269E-02	722E-03	375E-03	
1000	000E+00	200E-05	141E-04	182E-04	170E-01	217E-02	116E-02	671E-03	674E-05	281E-03	324E-03	273E-03	531E-02	283E-02	729E-03	382E-03	
1025	000E+00	243E-06	483E-05	182E-04	132E-02	988E-03	350E-03	454E-03	117E-05	000E+00	315E-03	380E-03	533E-02	329E-02	679E-03	395E-03	
1050	000E+00	000E+00	184E-05	653E-05	203E-03	549E-03	350E-03	350E-03	000E+00	000E+00	246E-03	420E-03	533E-02	377E-02	660E-03	378E-03	
1075	000E+00	000E+00	122E-06	147E-05	240E-04	324E-03	234E-03	234E-03	000E+00	000E+00	246E-03	434E-03	531E-02	399E-02	553E-03	367E-03	
1100	000E+00	000E+00	000E+00	183E-06	184E-01	240E-04	324E-03	234E-03	000E+00	000E+00	246E-03	434E-03	531E-02	399E-02	553E-03	367E-03	

Méthodes :

GC • SVUV/TOF

GC • SVUV/TOF

GC

GC • SVUV/TOF

## Annexe III.e. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-heptane

T (K)	26				28				28			
	acétylène				monoxyde de carbone				éthylène			
	C: 2 H: 2 O: 0				C: 1 H: 0 O: 1				C: 2 H: 4 O: 0			
	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 4$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 4$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 4$
500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,71E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
510												
520												
525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,28E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,35E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
530												
540												
545												
550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,46E-05	6,14E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,28E-05	1,09E-05	6,02E-06	0,00E+00
555												
560												
570												
575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,03E-03	5,34E-04	2,43E-04	0,00E+00	4,29E-05	4,54E-05	3,08E-05	0,00E+00
580												
590												
600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,51E-03	1,45E-03	9,68E-04	2,01E-04	1,02E-04	1,32E-04	7,30E-05	3,91E-05
610												
620												
625	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,17E-03	2,08E-03	1,42E-03	3,10E-04	1,88E-04	2,23E-04	1,65E-04	8,54E-05
630												
640												
650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,05E-03	1,59E-03	9,16E-04	7,77E-05	3,61E-04	2,41E-04	1,97E-04	3,91E-05
675	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,52E-03	8,54E-04	2,25E-04	0,00E+00	5,42E-04	2,77E-04	9,10E-05	0,00E+00
700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,68E-03	1,44E-04	0,00E+00	0,00E+00	5,63E-04	7,72E-05	6,02E-06	0,00E+00
725	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,84E-03	2,71E-05	0,00E+00	0,00E+00	6,19E-04	6,36E-06	3,01E-06	0,00E+00
750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,95E-03	1,76E-05	0,00E+00	0,00E+00	6,42E-04	0,00E+00	3,76E-06	1,65E-06
775	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,65E-03	1,83E-05	0,00E+00	0,00E+00	8,06E-04	8,18E-06	1,50E-05	8,42E-06
800	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,78E-07	5,78E-03	2,07E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,27E-03	3,63E-05	5,19E-05	4,81E-05
825	4,14E-06	0,00E+00	4,62E-07	9,09E-07	9,22E-03	5,66E-05	1,49E-05	0,00E+00	1,87E-03	2,59E-04	1,91E-04	2,73E-04
850	1,05E-05	4,21E-07	1,77E-06	2,06E-06	1,39E-02	8,93E-05	4,18E-04	1,20E-04	2,38E-03	5,54E-04	1,26E-03	1,12E-03
875	1,87E-05	1,06E-05	4,11E-06	5,02E-06	1,60E-02	1,55E-03	1,65E-03	6,30E-04	2,87E-03	3,03E-03	3,05E-03	2,21E-03
900	2,04E-05	2,47E-05	9,38E-06	8,78E-06	1,84E-02	6,92E-03	5,51E-03	1,86E-03	2,29E-03	5,53E-03	5,23E-03	3,90E-03
925	1,76E-05	3,67E-05	2,07E-05	1,38E-05	1,94E-02	1,23E-02	8,59E-03	2,94E-03	1,19E-03	5,45E-03	5,78E-03	4,84E-03
950	9,35E-06	4,53E-05	4,07E-05	2,64E-05	1,61E-02	1,55E-02	1,05E-02	4,23E-03	5,96E-04	4,73E-03	5,74E-03	5,81E-03
975	3,72E-06	5,93E-05	6,51E-05	4,65E-05	1,28E-02	1,76E-02	1,19E-02	5,25E-03	2,46E-04	3,72E-03	5,12E-03	6,90E-03
1000	0,00E+00	6,38E-05	1,01E-04	8,08E-05	8,39E-03	1,78E-02	1,34E-02	6,59E-03	8,57E-05	2,26E-03	4,45E-03	6,92E-03
1025	0,00E+00	6,12E-05	1,43E-04	1,33E-04		1,75E-02	1,52E-02	8,33E-03		1,32E-03	4,29E-03	6,95E-03
1050	0,00E+00	5,89E-05	2,05E-04	2,32E-04	3,18E-03	1,26E-02	1,83E-02	1,02E-02	3,76E-06	9,31E-04	4,11E-03	6,86E-03
1075	0,00E+00	5,04E-05	3,10E-04	3,80E-04		4,92E-03	1,95E-02	1,21E-02		3,95E-05	2,31E-03	5,90E-03
1100	0,00E+00	6,88E-05	5,61E-04	6,61E-04	0,00E+00	4,18E-03	2,14E-02	1,39E-02	0,00E+00	0,00E+00	1,67E-03	4,78E-03

Méthodes : CRDS GC GC + CRDS + SVUWITOF

T (K)	30				34				40			
	formaldéhyde				H2O2				propadiène			
	C: 1 H: 2 O: 1				C: 0 H: 2 O: 2				C: 3 H: 4 O: 0			
	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 4$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 4$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 4$
500	2,83E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
510												
520												
525	2,02E-05	1,40E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
530												
540												
545												
550	1,93E-04	6,05E-05	0,00E+00	0,00E+00	8,12E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
555												
560												
570												
575	7,53E-04	3,66E-04	1,23E-04	0,00E+00	3,32E-04	1,40E-04	6,19E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
580												
590												
600	1,41E-03	8,01E-04	3,58E-04	0,00E+00	8,99E-04	4,11E-04	1,22E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
610												
620												
625	1,68E-03	9,47E-04	2,87E-04	0,00E+00	1,29E-03	5,47E-04	1,31E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
630												
640												
650	1,69E-03	7,03E-04	4,80E-05	0,00E+00	1,55E-03	4,61E-04	6,83E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
675	1,62E-03	2,70E-04	0,00E+00	0,00E+00	1,48E-03	2,37E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
700	1,44E-03	4,66E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,10E-03	4,15E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
725	1,04E-03	1,73E-05	0,00E+00	0,00E+00	6,22E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
750	8,97E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,46E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
775	1,14E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,29E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
800	1,35E-03	3,75E-05	0,00E+00	0,00E+00	7,21E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
825	1,35E-03	1,51E-04	7,03E-05	2,62E-05	7,03E-04	3,08E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,08E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
850	1,09E-03	4,76E-04	2,50E-04	1,47E-04	4,98E-04	1,02E-04	0,00E+00	0,00E+00	1,41E-06	5,38E-07	0,00E+00	0,00E+00
875	8,80E-04	7,92E-04	3,75E-04	2,23E-04	3,22E-04	1,51E-04	6,01E-05	1,14E-05	1,34E-06	1,34E-06	2,02E-06	2,02E-06
900	5,85E-04	8,11E-04	4,56E-04	2,77E-04	9,97E-05	1,29E-04	4,86E-05	1,08E-05	1,01E-06	2,55E-06	2,89E-06	2,89E-06
925	2,93E-04	7,15E-04	4,62E-04	2,84E-04	0,00E+00	7,93E-05	5,24E-06	0,00E+00	6,72E-07	2,89E-06	4,77E-06	4,77E-06
950	9,48E-05	6,01E-04	4,53E-04	2,85E-04	0,00E+00	6,36E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,09E-06	5,98E-06	5,98E-06
975	4,76E-05	5,06E-04	4,38E-04	2,73E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,69E-06	6,45E-06	6,45E-06
1000	0,00E+00	4,05E-04	4,02E-04	2,61E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,02E-06	6,25E-06	6,25E-06
1025	0,00E+00	2,83E-04	3,51E-04	2,45E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,41E-06	5,71E-06	5,71E-06
1050	0,00E+00	1,46E-04	2,96E-04	2,30E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,41E-07	4,71E-06	4,71E-06
1075	0,00E+00	5,35E-05	2,20E-04	2,17E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,70E-06	3,70E-06
1100	0,00E+00	0,00E+00	1,35E-04	1,74E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,69E-06	2,69E-06

Méthodes : GC + CRDS + SVUWITOF CRDS GC

## Annexe III.e. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-heptane

T (K)	<i>m/z</i> : 40				<i>m/z</i> : 42				<i>m/z</i> : 42			
	propyne				cétène				propène			
	C: 3 H: 4 O: 0				C: 2 H: 2 O: 1				C: 3 H: 6 O: 0			
	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 4$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 4$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 4$
500	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
510					0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00				
520					0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00				
525	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00					0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
530					0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00				
540					1,19E-06	1,05E-06	0,00E+00	0,00E+00				
545					2,21E-06	1,78E-06	1,49E-07	0,00E+00				
550	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	3,20E-06	3,01E-06	5,43E-07	0,00E+00	4,39E-06	2,87E-06	3,10E-06	0,00E+00
555					4,58E-06	4,36E-06	9,95E-07	1,05E-07				
560					5,90E-06	6,02E-06	1,68E-06	3,14E-07				
570					9,60E-06	1,04E-05	3,57E-06	1,18E-06				
575	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00					1,55E-05	2,10E-05	1,70E-05	0,00E+00
580					1,56E-05	1,44E-05	6,54E-06	2,42E-06				
590					2,00E-05	2,06E-05	9,46E-06	3,76E-06				
600	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	2,32E-05	2,50E-05	1,17E-05	4,62E-06	3,23E-05	5,60E-05	4,44E-05	2,94E-05
610					2,66E-05	2,83E-05	1,39E-05	5,10E-06				
620					2,83E-05	2,93E-05	1,45E-05	5,23E-06				
625	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00					8,62E-05	9,21E-05	9,29E-05	6,30E-05
630					3,08E-05	2,97E-05	1,43E-05	4,01E-06				
640					3,28E-05	2,84E-05	1,27E-05	2,40E-06				
650	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	3,54E-05	2,70E-05	9,15E-06	5,40E-07	1,03E-04	1,12E-04	1,18E-04	3,36E-05
675	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	4,02E-05	1,91E-05	2,05E-06	3,08E-08	1,76E-04	1,49E-04	6,97E-05	0,00E+00
700	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	3,21E-05	5,67E-06	1,28E-07	1,98E-08	2,58E-04	6,31E-05	5,16E-06	0,00E+00
725	4,56E-07		0,00E+00	0,00E+00	2,43E-05	5,69E-07	0,00E+00	1,09E-08	3,36E-04	6,03E-06	2,58E-06	0,00E+00
750	6,83E-07		0,00E+00	0,00E+00	1,54E-05	4,93E-08	0,00E+00	0,00E+00	3,72E-04	0,00E+00	3,10E-06	1,03E-06
775	1,02E-06		0,00E+00	0,00E+00	1,16E-05	8,68E-08	1,28E-08	4,91E-08	4,70E-04	6,03E-06	1,08E-05	5,16E-06
800	1,48E-06		0,00E+00	0,00E+00	1,47E-05	2,22E-07	2,08E-07	2,25E-07	6,41E-04	2,18E-05	2,84E-05	2,22E-05
825	1,94E-06		0,00E+00	0,00E+00	3,51E-05	1,20E-06	4,14E-07	6,99E-07	7,49E-04	1,23E-04	8,78E-05	1,08E-04
850	2,45E-06		0,00E+00	0,00E+00	4,09E-05	8,42E-06	7,13E-06	4,52E-06	6,97E-04	2,12E-04	4,91E-04	4,01E-04
875	2,85E-06		2,85E-06	9,11E-07	3,14E-05	1,68E-05	1,56E-05	1,04E-05	6,10E-04	9,87E-04	9,67E-04	7,21E-04
900	2,28E-06		3,93E-06	2,51E-06	2,04E-05	2,42E-05	2,42E-05	1,61E-05	3,64E-04	1,17E-03	1,19E-03	1,09E-03
925	1,82E-06		3,99E-06	3,42E-06	1,20E-05	3,28E-05	3,58E-05	2,43E-05	1,53E-04	7,06E-04	1,00E-03	1,18E-03
950	1,42E-06		3,99E-06	5,92E-06	7,36E-06	4,01E-05	4,33E-05	4,02E-05	6,40E-05	4,42E-04	7,81E-04	1,19E-03
975	0,00E+00		3,81E-06	7,80E-06	4,24E-06	4,88E-05	4,77E-05	5,14E-05	2,12E-05	2,71E-04	5,53E-04	1,12E-03
1000	0,00E+00		3,36E-06	8,26E-06	2,11E-06	4,93E-05	5,38E-05	6,04E-05	3,36E-06	1,30E-04	3,41E-04	8,31E-04
1025			2,73E-06	8,54E-06	9,35E-07	4,62E-05	4,95E-05	6,35E-05		4,33E-05	2,48E-04	5,80E-04
1050	0,00E+00		1,99E-06	7,86E-06	3,32E-07	4,22E-05	4,45E-05	6,16E-05	0,00E+00	1,81E-05	1,49E-04	3,59E-04
1075			1,14E-06	6,83E-06	0,00E+00	2,48E-05	3,62E-05	5,73E-05		0,00E+00	4,34E-05	1,89E-04
1100	0,00E+00		0,00E+00	5,12E-06	0,00E+00	2,44E-06	2,20E-05	4,29E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,14E-05	9,55E-05

Méthodes: GC SPITOF GC + SVUVITOF + SPITOF

T (K)	<i>m/z</i> : 44				<i>m/z</i> : 44				<i>m/z</i> : 44			
	dioxyde de carbone				acétaldéhyde				oxyde d'éthylène			
	C: 1 H: 0 O: 2				C: 2 H: 4 O: 1				C: 2 H: 4 O: 1			
	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 4$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 4$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 4$
500	0,00E+00	2,95E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
510												
520												
525	0,00E+00	2,30E-05	0,00E+00	0,00E+00	2,86E-05	7,06E-06	4,58E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
530												
540												
550	0,00E+00	9,87E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,90E-04	4,49E-05	3,66E-05	0,00E+00	4,25E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
555												
560												
570												
575	6,95E-04	3,21E-04	1,01E-04	0,00E+00	4,92E-04	2,21E-04	2,30E-04	0,00E+00	1,65E-05	5,91E-06	5,91E-06	0,00E+00
580												
590												
600	1,67E-03	6,08E-04	2,51E-04	0,00E+00	6,75E-04	3,53E-04	3,59E-04	2,29E-04	4,25E-05	1,09E-05	1,06E-05	3,54E-06
610												
620												
625	2,21E-03	6,33E-04	2,67E-04	5,91E-05	8,01E-04	4,34E-04	3,80E-04	2,91E-04	5,31E-05	1,09E-05	1,30E-05	3,66E-06
630												
640												
650	2,02E-03	4,77E-04	1,46E-04	0,00E+00	8,24E-04	3,15E-04	3,26E-04	9,38E-05	5,43E-05	5,00E-06	5,91E-06	0,00E+00
675	1,39E-03	2,30E-04	0,00E+00	0,00E+00	7,89E-04	2,28E-04	1,26E-04	1,72E-06	5,20E-05	0,00E+00	2,36E-06	0,00E+00
700	9,37E-04	9,04E-05	0,00E+00	0,00E+00	7,09E-04	6,10E-05	1,26E-05	1,14E-06	3,19E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
725	6,32E-04	2,06E-05	0,00E+00	0,00E+00	6,86E-04	3,53E-06	5,72E-06	1,72E-06	2,83E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
750	9,07E-04	2,06E-05	0,00E+00	0,00E+00	6,98E-04	0,00E+00	3,43E-06	1,83E-06	2,95E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
775	1,15E-03	1,23E-05	0,00E+00	0,00E+00	7,21E-04	0,00E+00	6,86E-06	3,43E-06	4,13E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
800	1,39E-03	2,38E-05	0,00E+00	0,00E+00	8,58E-04	3,53E-06	9,15E-06	4,58E-06	5,31E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
825	1,66E-03	2,96E-05	0,00E+00	0,00E+00	7,78E-04	1,16E-05	1,60E-05	1,49E-05	7,09E-05	0,00E+00	1,18E-06	2,36E-06
850	2,27E-03	4,11E-05	1,66E-04	0,00E+00	5,26E-04	1,70E-05	7,32E-05	4,69E-05	8,86E-05	0,00E+00	1,30E-05	9,45E-06
875	3,09E-03	1,07E-04	2,22E-04	1,47E-05	3,89E-04	8,02E-05	1,58E-04	8,67E-05	7,79E-05	1,64E-05	3,31E-05	1,71E-05
900	5,31E-03	4,52E-04	3,69E-04	3,26E-05	2,27E-04	1,35E-04	2,69E-04	1,91E-04	5,55E-05	3,63E-05	6,14E-05	2,54E-05
925	1,01E-02	1,36E-03	6,78E-04	6,68E-05	1,14E-04	1,25E-04	2,61E-04	1,93E-04	2,36E-05	3,18E-05	4,96E-05	2,17E-05
950	1,68E-02	2,45E-03	1,07E-03	8,63E-05	5,95E-05	8,19E-05	2,15E-04	1,90E-04	7,09E-06	1,73E-05	3,18E-05	1,72E-05
975	2,34E-02	4,14E-03	1,36E-03	2,60E-04	2,52E-05	5,33E-05	1,57E-04	1,74E-04	2,01E-06	9,09E-06	1,83E-05	1,19E-05
1000	2,62E-02	6,42E-03	1,82E-03	3,72E-04	8,01E-06	2,82E-05	1,01E-04	1,32E-04	0,00E+00	4,54E-06	9,45E-06	6,26E-06
1025		1,16E-02	2,41E-03	5,24E-04		1,16E-05	7,78E-05	9,50E-05		0,00E+00	6,14E-06	4,02E-06
1050	3,32E-02	1,81E-02	2,97E-03	7,64E-04	2,29E-06	5,46E-06	4,58E-05	6,20E-05	0,00E+00	0,00E+00	3,90E-06	2,01E-06
1075		2,67E-02	3,67E-03	8,88E-04		0,00E+00	1,83E-05	3,59E-05		0,00E+00	0,00E+00	1,18E-06
1100	3,55E-02	2,75E-02	4,38E-03	1,10E-03	0,00E+00	0,00E+00	6,86E-06	1,53E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Méthodes: GC GC GC

## Annexe III.e. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-heptane

<i>m/z</i> : 44	<i>m/z</i> : 46								<i>m/z</i> : 48			
T (K)	propane C: 3 H: 8 O: 0				éthanol C: 2 H: 6 O: 1				méthyl-OOH C: 1 H: 4 O: 2			
	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 4$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 4$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 4$
	500	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
510												
520									0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
525	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	1,49E-06		0,00E+00	0,00E+00				
530									3,02E-07	2,41E-08	0,00E+00	0,00E+00
540									4,90E-06	5,62E-07	2,81E-08	0,00E+00
545									8,61E-06	1,27E-06	4,44E-07	0,00E+00
550	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	6,32E-06		1,04E-06	0,00E+00	1,38E-05	3,05E-06	1,57E-06	7,14E-09
555									2,23E-05	6,27E-06	3,33E-06	1,04E-07
560									3,13E-05	1,37E-05	6,19E-06	9,46E-07
570									5,75E-05	3,06E-05	1,62E-05	5,07E-06
575	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	1,61E-05		6,92E-06	0,00E+00				
580									1,05E-04	5,04E-05	3,07E-05	1,21E-05
590									1,36E-04	8,01E-05	4,44E-05	1,84E-05
600	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	2,34E-05		1,04E-05	1,93E-06	1,50E-04	9,96E-05	4,98E-05	2,07E-05
610									1,50E-04	1,00E-04	4,97E-05	1,76E-05
620									1,42E-04	7,97E-05	3,86E-05	1,27E-05
625	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	1,35E-05		8,18E-06	2,08E-06				
630									1,04E-04	5,83E-05	2,52E-05	6,52E-06
640									7,78E-05	3,43E-05	1,44E-05	2,03E-06
650	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	1,09E-05		2,75E-06	0,00E+00	5,51E-05	1,95E-05	6,52E-06	1,20E-07
675	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	6,84E-06		1,64E-06	0,00E+00	2,14E-05	3,57E-06	2,70E-07	0,00E+00
700	6,45E-07		0,00E+00	0,00E+00	4,69E-06		0,00E+00	0,00E+00	4,12E-06	7,81E-08	5,76E-08	0,00E+00
725	7,38E-07		0,00E+00	0,00E+00	3,42E-06		0,00E+00	0,00E+00	2,53E-06	0,00E+00	5,61E-08	0,00E+00
750	7,38E-07		0,00E+00	0,00E+00	4,69E-06		0,00E+00	0,00E+00	1,67E-06	0,00E+00	2,54E-08	0,00E+00
775	7,38E-07		0,00E+00	0,00E+00	4,02E-06		0,00E+00	0,00E+00	6,08E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
800	7,38E-07		0,00E+00	0,00E+00	3,12E-06		0,00E+00	0,00E+00	2,90E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
825	1,34E-06		0,00E+00	0,00E+00	1,93E-06		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
850	1,38E-06		1,84E-06	3,78E-06	7,44E-07		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
875	1,1E-06		1,1E-05	9,73E-06	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,08E-07	0,00E+00	0,00E+00
900	9,22E-07		1,71E-05	2,19E-05	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,09E-07	0,00E+00	0,00E+00
925	0,00E+00		2,21E-05	2,95E-05	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,41E-07	0,00E+00	0,00E+00
950	0,00E+00		2,26E-05	3,50E-05	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,37E-07	0,00E+00	0,00E+00
975	0,00E+00		2,24E-05	3,60E-05	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1000	0,00E+00		2,12E-05	3,52E-05	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1025			1,98E-05	3,26E-05			0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1050	0,00E+00		1,75E-05	2,77E-05	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1075			9,22E-06	1,94E-05			0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1100	0,00E+00		4,61E-06	1,08E-05	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Méthodes: GC GC SPITOF

<i>m/z</i> : 54	<i>m/z</i> : 56								<i>m/z</i> : 58			
T (K)	butadiènes C: 4 H: 6 O: 0				acroléine C: 3 H: 4 O: 1				butènes C: 4 H: 8 O: 0			
	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 4$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 4$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 4$
	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
510												
520												
525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
530												
540												
545												
550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,89E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,21E-06	0,00E+00	8,07E-07	0,00E+00
555												
560												
570												
575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,71E-05	8,54E-06	9,00E-06	0,00E+00	4,04E-06	5,44E-06	6,46E-06	0,00E+00
580												
590												
600	4,21E-07	0,00E+00	4,21E-07	3,37E-07	4,50E-05	2,09E-05	2,52E-05	9,81E-06	8,07E-06	1,49E-05	1,78E-05	1,33E-05
610												
620												
625	8,84E-07	0,00E+00	1,05E-06	1,05E-06	5,58E-05	2,92E-05	4,59E-05	2,13E-05	1,25E-05	2,85E-05	3,60E-05	3,09E-05
630												
640												
650	2,10E-06	0,00E+00	1,89E-06	1,01E-06	8,46E-05	3,08E-05	4,41E-05	8,10E-06	2,48E-05	4,06E-05	5,27E-05	2,10E-05
675	4,21E-06	0,00E+00	1,26E-06	0,00E+00	1,22E-04	2,37E-05	1,40E-05	0,00E+00	4,93E-05	6,28E-05	4,11E-05	0,00E+00
700	9,26E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,44E-04	4,74E-06	0,00E+00	0,00E+00	9,00E-05	4,18E-05	3,92E-06	0,00E+00
725	1,68E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,69E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,35E-04	4,81E-06	1,94E-06	0,00E+00
750	2,40E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,41E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,84E-04	0,00E+00	2,66E-06	8,07E-07
775	4,00E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,61E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,33E-04	5,23E-06	8,07E-06	3,63E-06
800	6,63E-05	0,00E+00	4,21E-07	4,21E-07	1,94E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,86E-04	1,59E-05	2,30E-05	1,75E-05
825	8,84E-05	2,72E-06	2,10E-06	3,37E-06	2,02E-04	0,00E+00	1,44E-06	3,07E-06	2,96E-04	8,37E-05	6,82E-05	8,72E-05
850	8,84E-05	8,37E-06	3,11E-05	2,10E-05	1,60E-04	2,37E-06	2,07E-05	1,25E-05	2,46E-04	1,53E-04	3,31E-04	2,81E-04
875	8,08E-05	8,37E-05	8,92E-05	5,89E-05	1,29E-04	3,79E-05	9,00E-05	4,41E-05	1,92E-04	4,92E-04	5,07E-04	4,07E-04
900	5,18E-05	1,1E-04	1,22E-04	1,09E-04	7,47E-05	6,88E-05	1,46E-04	8,46E-05	1,10E-04	4,14E-04	4,57E-04	4,89E-04
925	2,65E-05	6,28E-05	1,03E-04	1,30E-04	3,60E-05	4,81E-05	1,19E-04	9,63E-05	4,10E-05	1,72E-04	3,18E-04	4,55E-04
950	1,34E-05	4,39E-05	8,08E-05	1,39E-04	1,53E-05	3,01E-05	8,73E-05	9,27E-05	1,29E-05	9,83E-05	2,14E-04	4,11E-04
975	5,05E-06	2,59E-05	5,85E-05	1,39E-04	6,03E-06	1,35E-05	4,37E-05	6,93E-05	4,04E-06	4,52E-05	1,29E-04	3,14E-04
1000	9,68E-07	1,19E-05	3,85E-05	1,14E-04	0,00E+00	5,22E-06	2,21E-05	4,32E-05	6,06E-07	1,69E-05	6,84E-05	1,97E-04
1025		3,56E-06	2,90E-05	8,84E-05		0,00E+00	1,31E-05	2,25E-05		3,85E-06	3,72E-05	1,05E-04
1050	0,00E+00	0,00E+00	2,02E-05	6,31E-05	0,00E+00	0,00E+00	4,05E-06	1,08E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,63E-05	5,09E-05
1075		0,00E+00	6,31E-06	4,08E-05		0,00E+00	0,00E+00	2,07E-06		0,00E+00	2,99E-06	1,82E-05
1100	0,00E+00	0,00E+00	2,10E-06	2,65E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,07E-07	6,54E-06

Méthodes: GC GC GC

## Annexe III.e. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-heptane

T (K)	58				58				58			
	propanal				acétone				oxyde de propylène			
	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 4$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 4$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 4$
500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,40E-08	0,00E+00	1,06E-08	8,72E-08	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
510												
520												
525	5,45E-05	3,32E-06	7,63E-06	0,00E+00	4,60E-06	3,08E-06	1,06E-08	8,72E-08	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
530												
540												
545												
550	2,91E-04	1,99E-05	7,99E-05	0,00E+00	6,10E-05	2,75E-05	6,61E-06	0,00E+00	3,27E-06	0,00E+00	7,55E-07	0,00E+00
555												
560												
570												
575	7,59E-04	7,42E-05	4,32E-04	0,00E+00	1,04E-04	4,58E-05	3,05E-05	5,95E-07	8,05E-06	0,00E+00	3,22E-06	0,00E+00
580												
590												
600	9,81E-04	1,04E-04	6,65E-04	3,31E-04	9,70E-05	5,69E-05	2,74E-05	1,68E-05	1,36E-05	0,00E+00	4,08E-06	9,06E-07
610												
620												
625	1,05E-03	1,07E-04	7,74E-04	4,18E-04	5,69E-05	4,51E-05	2,29E-05	1,38E-05	1,46E-05	0,00E+00	6,04E-06	2,37E-06
630												
640												
650	1,14E-03	9,49E-05	6,76E-04	1,67E-04	6,05E-05	3,08E-05	1,58E-05	4,15E-06	1,56E-05	0,00E+00	4,33E-06	1,36E-06
675	1,33E-03	8,77E-05	3,01E-04	0,00E+00	6,60E-05	2,13E-05	2,55E-06	0,00E+00	1,61E-05	3,36E-06	1,51E-06	0,00E+00
700	1,47E-03	3,32E-05	2,29E-05	0,00E+00	6,10E-05	7,11E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,56E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
725	1,53E-03	2,61E-06	1,05E-05	0,00E+00	6,35E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,56E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
750	1,43E-03	0,00E+00	9,08E-06	0,00E+00	6,71E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,66E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
775	1,36E-03	0,00E+00	1,27E-05	5,45E-06	6,91E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,01E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
800	1,25E-03	2,37E-06	1,82E-05	1,20E-05	7,32E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,77E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
825	9,15E-04	6,64E-06	2,91E-05	2,47E-05	6,10E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,07E-05	0,00E+00	0,00E+00	5,03E-07
850	4,90E-04	7,83E-06	9,81E-05	5,41E-05	3,15E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,11E-05	0,00E+00	3,22E-06	1,31E-06
875	2,94E-04	2,61E-05	1,60E-04	7,99E-05	1,43E-05	7,11E-06	9,15E-06	5,17E-06	1,56E-05	5,60E-06	7,55E-06	3,32E-06
900	1,34E-04	2,37E-05	1,78E-04	1,20E-04	3,40E-08	1,42E-05	2,03E-05	1,58E-05	6,54E-06	0,00E+00	8,56E-06	3,93E-06
925	5,81E-05	1,54E-05	1,38E-04	1,31E-04	0,00E+00	1,21E-05	1,78E-05	2,04E-05	2,06E-06	3,64E-06	5,54E-06	2,62E-06
950	2,18E-05	8,54E-06	1,13E-04	1,27E-04	0,00E+00	8,06E-06	1,27E-05	2,14E-05	8,56E-07	0,00E+00	2,47E-06	1,96E-06
975	6,54E-06	4,74E-06	6,17E-05	1,05E-04	0,00E+00	4,51E-06	3,57E-06	1,48E-05	0,00E+00	0,00E+00	7,55E-07	1,21E-06
1000	0,00E+00	3,08E-06	4,00E-05	7,26E-05	0,00E+00	2,61E-06	0,00E+00	5,17E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,03E-07
1025	0,00E+00	0,00E+00	3,09E-05	4,36E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1050	0,00E+00	0,00E+00	1,05E-05	2,32E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,00E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Méthodes :

GC

GC

GC

T (K)	58				58				60			
	propénol				butane				propanol			
	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 4$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 4$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 4$
500	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00
510												
520												
525	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00
530												
540												
545												
550	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00
555												
560												
570												
575	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00
580												
590												
600	8,81E-07		1,07E-06	0,00E+00	0,00E+00		3,62E-07	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00
610												
620												
625	2,27E-06		1,83E-06	0,00E+00	3,62E-07		7,96E-07	5,43E-07	0,00E+00		6,03E-07	0,00E+00
630												
640												
650	4,41E-06		2,33E-06	0,00E+00	7,24E-07		8,32E-07	3,98E-07	0,00E+00		7,84E-07	0,00E+00
675	8,18E-06		8,18E-07	0,00E+00	1,09E-06		4,70E-07	0,00E+00	1,03E-06		0,00E+00	0,00E+00
700	8,81E-06		0,00E+00	0,00E+00	1,74E-06		0,00E+00	0,00E+00	1,21E-06		0,00E+00	0,00E+00
725	1,07E-05		0,00E+00	0,00E+00	2,53E-06		0,00E+00	0,00E+00	1,33E-06		0,00E+00	0,00E+00
750	1,20E-05		0,00E+00	0,00E+00	3,26E-06		0,00E+00	0,00E+00	2,17E-06		0,00E+00	0,00E+00
775	1,38E-05		0,00E+00	0,00E+00	4,34E-06		0,00E+00	0,00E+00	2,41E-06		0,00E+00	0,00E+00
800	2,27E-05		0,00E+00	0,00E+00	6,51E-06		0,00E+00	0,00E+00	2,96E-06		0,00E+00	0,00E+00
825	2,71E-05		0,00E+00	8,81E-07	6,88E-06		0,00E+00	6,51E-07	2,83E-06		0,00E+00	0,00E+00
850	2,27E-05		2,77E-06	2,64E-06	5,43E-06		2,32E-06	1,95E-06	2,35E-06		0,00E+00	0,00E+00
875	1,95E-05		8,18E-06	4,66E-06	3,98E-06		5,79E-06	4,45E-06	1,75E-06		7,84E-07	6,03E-07
900	1,26E-05		1,64E-05	9,44E-06	2,17E-06		7,96E-06	7,82E-06	1,09E-06		1,15E-06	1,09E-06
925	4,72E-06		1,38E-05	1,20E-05	7,24E-07		7,60E-06	9,70E-06	6,03E-07		1,27E-06	1,27E-06
950	1,95E-06		8,81E-06	1,01E-05	2,90E-07		6,51E-06	1,07E-05	0,00E+00		9,05E-07	1,21E-06
975	0,00E+00		4,91E-06	7,55E-06	0,00E+00		4,89E-06	9,99E-06	0,00E+00		6,03E-07	6,63E-07
1000	0,00E+00		1,70E-06	3,78E-06	0,00E+00		3,80E-06	7,67E-06	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00
1025			6,29E-07	1,89E-06			2,71E-06	5,28E-06			0,00E+00	0,00E+00
1050	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		1,59E-06	3,26E-06	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00
1075			0,00E+00	0,00E+00			5,07E-07	1,81E-06			0,00E+00	0,00E+00
1100	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	6,51E-07	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00

Méthodes :

GC

GC

GC



## Annexe III.e. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-heptane

T (K)	70				70				70			
	butènone				dihydrofurane				pentènes			
	C: 4 H: 6 O: 1				C: 4 H: 6 O: 1				C: 5 H: 10 O: 0			
	φ = 0,25	φ = 1	φ = 2	φ = 4	φ = 0,25	φ = 1	φ = 2	φ = 4	φ = 0,25	φ = 1	φ = 2	φ = 4
500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
510												
520												
525	7,43E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
530												
540												
545												
550	2,70E-06	0,00E+00	4,99E-07	0,00E+00	5,98E-07	3,49E-06	0,00E+00	0,00E+00	7,09E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
555												
560												
570												
575	1,29E-05	8,37E-06	7,19E-06	0,00E+00	2,49E-06	8,47E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,42E-06	2,34E-06	2,92E-06	0,00E+00
580												
590												
600	3,58E-05	1,67E-05	1,73E-05	4,99E-06	3,74E-06	5,23E-06	9,47E-07	0,00E+00	2,75E-06	6,69E-06	6,50E-06	6,79E-06
610												
620												
625	4,92E-05	2,72E-05	3,04E-05	7,49E-06	9,22E-06	2,89E-06	6,98E-07	0,00E+00	4,43E-06	1,27E-05	1,52E-05	1,70E-05
630												
640												
650	6,75E-05	1,88E-05	1,65E-05	0,00E+00	1,52E-05	8,47E-07	0,00E+00	0,00E+00	9,16E-06	2,06E-05	2,64E-05	1,45E-05
675	7,38E-05	1,26E-05	3,99E-06	0,00E+00	1,44E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,08E-05	3,85E-05	2,69E-05	0,00E+00
700	5,62E-05	2,09E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,20E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,57E-05	3,01E-05	3,37E-06	0,00E+00
725	4,79E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,10E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,15E-05	4,18E-06	1,68E-06	0,00E+00
750	4,74E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,12E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,39E-05	0,00E+00	2,25E-06	7,39E-07
775	4,84E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,48E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,18E-04	3,18E-06	5,32E-06	2,39E-06
800	6,32E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,48E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,34E-04	1,12E-05	1,39E-05	1,03E-05
825	5,77E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,83E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,25E-04	5,36E-05	3,78E-05	4,69E-05
850	2,51E-05	0,00E+00	1,05E-06	0,00E+00	2,84E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,00E-04	8,37E-05	1,59E-04	1,33E-04
875	1,51E-05	2,30E-06	1,70E-06	5,49E-07	3,49E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,62E-05	2,18E-04	2,11E-04	1,76E-04
900	4,29E-06	3,35E-06	1,20E-06	6,99E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,29E-05	1,54E-04	1,70E-04	1,95E-04
925	1,50E-06	0,00E+00	9,48E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,42E-05	6,79E-05	1,14E-04	1,59E-04
950	4,99E-07	0,00E+00	5,49E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,84E-06	3,58E-05	7,47E-05	1,37E-04
975	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,75E-07	1,46E-05	4,34E-05	8,98E-05
1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,36E-06	2,11E-05	4,79E-05
1025	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,75E-06	2,38E-05
1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,75E-06	8,86E-06
1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,95E-07	2,63E-06
1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Méthodes: GC GC GC

T (K)	72				72				74			
	butanal				butanone				acide propanoïque			
	C: 4 H: 8 O: 1				C: 4 H: 8 O: 1				C: 3 H: 6 O: 2			
	φ = 0,25	φ = 1	φ = 2	φ = 4	φ = 0,25	φ = 1	φ = 2	φ = 4	φ = 0,25	φ = 1	φ = 2	φ = 4
500	1,45E-06	0,00E+00	4,83E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
510												
520												
525	4,10E-06	0,00E+00	1,93E-06	0,00E+00	8,55E-06	3,35E-06	0,00E+00	0,00E+00	9,89E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
530												
540												
545												
550	1,69E-05	8,37E-06	5,79E-06	0,00E+00	7,49E-05	2,72E-05	1,11E-05	0,00E+00	4,15E-05	6,43E-06	0,00E+00	0,00E+00
555												
560												
570												
575	3,62E-05	3,14E-05	3,18E-05	0,00E+00	1,09E-04	3,56E-05	3,27E-05	0,00E+00	1,09E-04	4,15E-05	9,89E-07	0,00E+00
580												
590												
600	5,45E-05	4,60E-05	5,65E-05	3,76E-05	7,64E-05	3,77E-05	2,31E-05	1,31E-05	5,54E-05	1,78E-05	7,42E-06	0,00E+00
610												
620												
625	6,03E-05	5,23E-05	6,76E-05	5,04E-05	3,62E-05	2,51E-05	1,56E-05	1,06E-05	1,98E-05	1,29E-05	5,64E-06	0,00E+00
630												
640												
650	7,43E-05	5,23E-05	6,51E-05	2,20E-05	3,27E-05	1,46E-05	1,11E-05	2,01E-06	1,30E-05	7,91E-06	1,38E-06	0,00E+00
675	9,12E-05	5,19E-05	3,47E-05	0,00E+00	3,37E-05	1,05E-05	5,53E-06	0,00E+00	1,29E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
700	1,08E-04	2,09E-05	3,47E-06	0,00E+00	3,62E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,29E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
725	1,18E-04	0,00E+00	7,24E-07	0,00E+00	4,57E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,09E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
750	1,12E-04	0,00E+00	8,69E-07	0,00E+00	4,83E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,71E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
775	9,84E-05	0,00E+00	1,69E-06	4,83E-07	4,73E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,89E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
800	8,20E-05	0,00E+00	2,56E-06	1,21E-06	4,52E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,12E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
825	5,36E-05	0,00E+00	3,67E-06	2,85E-06	3,02E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,57E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
850	2,51E-05	3,77E-06	7,72E-06	4,83E-06	1,31E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,76E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
875	1,45E-05	9,62E-06	1,16E-05	5,89E-06	6,03E-06	2,51E-06	4,52E-06	3,02E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
900	7,24E-06	6,69E-06	9,17E-06	7,43E-06	1,51E-06	4,60E-06	9,05E-06	6,53E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
925	2,90E-06	2,93E-06	5,31E-06	6,76E-06	5,03E-07	2,09E-06	7,04E-06	9,55E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
950	1,45E-06	0,00E+00	4,34E-06	5,84E-06	0,00E+00	0,00E+00	4,52E-06	8,04E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
975	0,00E+00	0,00E+00	2,70E-06	4,44E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,41E-06	6,03E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1000	0,00E+00	0,00E+00	1,40E-06	2,90E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,02E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1025	0,00E+00	0,00E+00	9,65E-07	2,36E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,51E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1050	0,00E+00	0,00E+00	4,83E-07	1,30E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,03E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Méthodes: GC GC GC





Annexe III.e. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-heptane

T (K)	<i>m/z</i> : 88				<i>m/z</i> : 92				<i>m/z</i> : 98			
	butenyl-DOH C: 4 H: 8 O: 2				toluène C: 7 H: 8 O: 0				heptènes C: 7 H: 14 O: 0			
	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 4$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 4$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 4$
500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
510	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
520	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
525												
530	2,16E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,51E-07	0,00E+00	0,00E+00
540	4,35E-07	6,57E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
545	8,42E-07	1,27E-06	9,22E-08	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
550	1,14E-06	2,02E-06	5,51E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,22E-06	5,26E-06	0,00E+00
555												
560	1,83E-06	3,63E-06	1,28E-06	1,11E-07	6,31E-09	2,08E-08	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
570	2,17E-06	4,11E-06	1,65E-06	4,49E-07	3,56E-08	3,83E-08	1,12E-08	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
575												
580	2,85E-06	4,64E-06	2,31E-06	7,65E-07	6,82E-08	5,21E-08	2,40E-08	0,00E+00	0,00E+00	1,38E-05	3,59E-05	0,00E+00
590	3,09E-06	5,08E-06	2,65E-06	1,24E-06	1,57E-07	7,45E-08	5,16E-08	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
600	3,42E-06	5,37E-06	2,67E-06	1,34E-06	2,41E-07	8,59E-08	5,70E-08	0,00E+00	0,00E+00	1,55E-05	6,27E-05	6,10E-05
610	3,67E-06	5,37E-06	2,53E-06	1,10E-06	2,79E-07	9,39E-08	5,19E-08	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
620	4,06E-06	5,07E-06	2,24E-06	8,74E-07	3,09E-07	9,91E-08	4,26E-08	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
625												
630	4,20E-06	4,79E-06	2,02E-06	4,36E-07	2,36E-07	1,02E-07	3,62E-08	5,54E-09	0,00E+00	2,36E-05	9,22E-05	9,69E-05
640	4,35E-06	4,43E-06	1,64E-06	3,57E-08	2,04E-07	1,06E-07	3,19E-08	4,14E-09	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
650	4,43E-06	3,88E-06	7,01E-07	0,00E+00	1,58E-07	1,11E-07	2,13E-08	0,00E+00	0,00E+00	4,74E-05	1,16E-04	6,43E-05
675	4,08E-06	1,88E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,51E-07	1,17E-07	1,50E-08	0,00E+00	0,00E+00	7,73E-05	9,39E-05	0,00E+00
700	2,93E-06	1,90E-07	0,00E+00	0,00E+00	1,69E-07	1,19E-07	5,13E-09	0,00E+00	0,00E+00	1,25E-04	8,31E-06	0,00E+00
725	1,23E-06	7,45E-09	0,00E+00	0,00E+00	1,81E-07	6,28E-08	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,94E-04	3,18E-06	0,00E+00
750	5,16E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,03E-07	9,57E-09	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,96E-04	2,80E-06	0,00E+00
775	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,38E-07	2,22E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,95E-04	4,91E-06	0,00E+00
800	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,68E-07	4,05E-07	1,62E-08	0,00E+00	0,00E+00	1,64E-04	8,79E-06	4,80E-06
825	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,06E-06	1,69E-06	7,70E-08	3,06E-08	0,00E+00	1,09E-04	1,57E-05	9,82E-06
850	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,02E-06	5,86E-06	1,95E-07	6,74E-08	0,00E+00	5,93E-05	3,52E-05	1,73E-05
875	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,89E-07	7,56E-06	3,30E-07	1,35E-07	0,00E+00	3,20E-05	2,84E-05	1,52E-05
900	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,83E-07	5,69E-06	2,88E-07	2,49E-07	0,00E+00	1,27E-05	1,50E-05	1,21E-05
925	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,43E-07	2,46E-06	2,40E-07	2,13E-07	0,00E+00	2,76E-06	8,21E-06	9,61E-06
950	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,45E-07	1,83E-07	1,28E-07	0,00E+00	0,00E+00	5,68E-06	5,22E-06
975	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,31E-07	1,46E-07	8,52E-08	0,00E+00	0,00E+00	2,69E-06	2,92E-06
1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,91E-08	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,25E-06
1025	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,61E-08	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,50E-08	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Méthodes: SPIVTOF SPIVTOF GC + SVUVTOF + SPIVTOF

T (K)	<i>m/z</i> : 100			<i>m/z</i> : 100			<i>m/z</i> : 100					
	hexanone C: 6 H: 12 O: 1			méthyl- dihydrofuranone C: 5 H: 8 O: 2			méthanol-méthyl- tétrahydrofuranone C: 6 H: 12 O: 1					
	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 4$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 4$	
500	0,00E+00			0,00E+00				0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
510												
520												
525	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
530												
540												
545												
550	3,76E-06		4,16E-06	0,00E+00	7,24E-06		2,90E-06	0,00E+00	0,00E+00	3,71E-07	0,00E+00	
555												
560												
570												
575	3,56E-05		1,12E-05	0,00E+00	1,21E-05		3,52E-06	0,00E+00	7,56E-07	2,32E-06	4,30E-06	0,00E+00
580												
590												
600	1,65E-05		1,02E-05	7,23E-07	8,69E-06		0,00E+00	0,00E+00	1,61E-06	6,31E-06	8,05E-06	3,29E-06
610												
620												
625	3,76E-06		5,20E-06	9,25E-07	3,09E-06		0,00E+00	0,00E+00	2,30E-06	6,44E-06	9,17E-06	3,02E-06
630												
640												
650	2,43E-06		1,73E-06	5,20E-07	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	3,91E-06	8,24E-06	8,08E-06	1,77E-06
675	2,89E-06		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	7,19E-06	7,86E-06	5,06E-06	0,00E+00
700	3,76E-06		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	1,02E-05	3,73E-06	3,61E-07	0,00E+00
725	4,91E-06		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	1,25E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
750	6,85E-06		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	1,31E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
775	6,85E-06		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	1,02E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
800	3,18E-06		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	4,27E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
825	1,45E-06		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	3,06E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
850	2,89E-07		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	1,25E-06	0,00E+00	4,93E-07	0,00E+00
875	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	4,93E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
900	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
925	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
950	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
975	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1000	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1025												
1050	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1075												
1100	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Méthodes: GC GC GC

Annexe III.e. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-heptane

T (K)	<i>m/z</i> : 102				<i>m/z</i> : 103				<i>m/z</i> : 114			
	pentenyl-OOH C: 5 H: 10 O: 2				éthyl-méthyl-furane C: 7 H: 10 O: 1				somme des éthers cycliques à 5 atomes C: 7 H: 14 O: 1			
	φ = 0,25	φ = 1	φ = 2	φ = 4	φ = 0,25	φ = 1	φ = 2	φ = 4	φ = 0,25	φ = 1	φ = 2	φ = 4
500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00				1,40E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
510	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00								
520	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00								
525					1,21E-06		0,00E+00	0,00E+00	3,81E-06	4,51E-06	9,15E-07	0,00E+00
530	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00								
540	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00								
545	0,00E+00	5,71E-08	0,00E+00	0,00E+00								
550	0,00E+00	1,97E-07	1,61E-07	0,00E+00	1,01E-05		2,41E-06	0,00E+00	5,88E-06	8,11E-05	4,60E-05	0,00E+00
555												
560	0,00E+00	5,17E-07	3,12E-07	0,00E+00								
570	0,00E+00	7,29E-07	3,84E-07	4,37E-08								
575					1,75E-05		7,24E-06	0,00E+00	8,65E-05	2,36E-04	3,13E-04	0,00E+00
580	0,00E+00	9,50E-07	6,36E-07	8,87E-08								
590	4,04E-08	1,18E-06	7,88E-07	1,97E-07								
600	9,70E-08	1,28E-06	8,69E-07	2,31E-07	1,50E-05		4,83E-06	0,00E+00	9,44E-05	3,67E-04	4,91E-04	2,33E-04
610	1,49E-07	1,27E-06	8,64E-07	3,18E-07								
620	2,22E-07	1,29E-06	8,50E-07	3,01E-07								
625	2,83E-07	1,28E-06	7,80E-07	1,31E-07	0,00E+00		3,38E-06	0,00E+00	2,23E-04	3,91E-04	6,37E-04	2,67E-04
630	3,59E-07	1,22E-06	5,40E-07	7,98E-08								
640	4,24E-07	1,06E-06	1,84E-07	0,00E+00								
650	1,43E-07	5,78E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	3,16E-04	4,33E-04	5,38E-04	1,51E-04
675	0,00E+00	1,31E-08	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	4,49E-04	4,20E-04	3,44E-04	9,15E-07
700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	5,27E-04	2,34E-04	1,74E-05	0,00E+00
725	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	5,84E-04	1,56E-05	4,24E-06	0,00E+00
750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	5,71E-04	0,00E+00	3,11E-06	0,00E+00
775	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	4,44E-04	0,00E+00	5,06E-06	2,41E-07
800	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	2,57E-04	8,63E-06	7,56E-06	1,16E-06
825	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	1,42E-04	2,37E-05	1,20E-05	3,49E-06
850	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	9,62E-05	2,63E-05	2,46E-05	6,99E-06
875	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	2,53E-05	3,03E-05	1,45E-05	4,55E-06
900	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	9,03E-06	1,13E-05	5,90E-06	2,22E-06
925	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	6,26E-07	1,29E-06	2,43E-06	1,11E-06
950	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,18E-06	0,00E+00
975	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1025	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Méthodes: SPIVTOF GC GC

T (K)	<i>m/z</i> : 114				<i>m/z</i> : 114				<i>m/z</i> : 114			
	somme des éthers cycliques à 4 atomes C: 7 H: 14 O: 1				somme des éthers cycliques à 3 atomes C: 7 H: 14 O: 1				heptanone C: 7 H: 14 O: 1			
	φ = 0,25	φ = 1	φ = 2	φ = 4	φ = 0,25	φ = 1	φ = 2	φ = 4	φ = 0,25	φ = 1	φ = 2	φ = 4
500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,10E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
510												
520												
525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,40E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
530												
540												
545												
550	8,43E-06	6,83E-06	0,00E+00	0,00E+00	5,78E-06	0,00E+00	2,85E-06	0,00E+00	0,00E+00	7,60E-06	1,01E-06	0,00E+00
555												
560												
570												
575	4,60E-05	2,63E-05	1,00E-04	0,00E+00	1,38E-05	3,35E-06	2,16E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,58E-05	1,33E-05	0,00E+00
580												
590												
600	7,81E-05	6,83E-05	2,06E-04	9,59E-05	1,99E-05	6,95E-06	4,25E-05	2,21E-05	2,41E-06	2,60E-05	2,07E-05	1,01E-05
610												
620												
625	1,49E-04	8,50E-05	3,06E-04	1,09E-04	3,47E-05	8,50E-06	5,68E-05	2,02E-05	1,59E-05	3,07E-05	2,34E-05	9,15E-06
630												
640												
650	2,13E-04	1,42E-04	3,26E-04	6,72E-05	5,39E-05	1,11E-05	5,40E-05	8,45E-06	2,07E-05	3,01E-05	2,41E-05	5,30E-06
675	3,14E-04	1,24E-04	2,36E-04	0,00E+00	7,32E-05	1,30E-05	2,92E-05	0,00E+00	4,34E-05	2,83E-05	2,00E-05	0,00E+00
700	3,85E-04	6,54E-05	9,88E-06	0,00E+00	9,77E-05	5,15E-06	1,57E-06	0,00E+00	5,66E-05	1,65E-05	2,41E-06	0,00E+00
725	5,13E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,06E-04	0,00E+00	2,48E-07	0,00E+00	7,97E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
750	4,91E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,27E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,76E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
775	3,98E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,90E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,63E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
800	2,37E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,84E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,88E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
825	1,37E-04	5,15E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,72E-05	0,00E+00	8,26E-07	0,00E+00	2,07E-05	1,55E-06	0,00E+00	0,00E+00
850	9,56E-05	6,95E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,58E-05	0,00E+00	2,48E-06	4,75E-07	1,59E-05	2,32E-06	3,13E-07	0,00E+00
875	2,17E-05	1,08E-05	0,00E+00	0,00E+00	4,60E-06	0,00E+00	1,36E-06	2,68E-07	2,41E-06	7,08E-06	0,00E+00	0,00E+00
900	2,17E-06	3,86E-06	0,00E+00	0,00E+00	9,91E-07	0,00E+00	6,61E-07	0,00E+00	0,00E+00	2,19E-06	0,00E+00	0,00E+00
925	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,07E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
950	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
975	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1025	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Méthodes: GC GC GC

## Annexe III.e. Résultats obtenus lors de l'oxydation du n-heptane

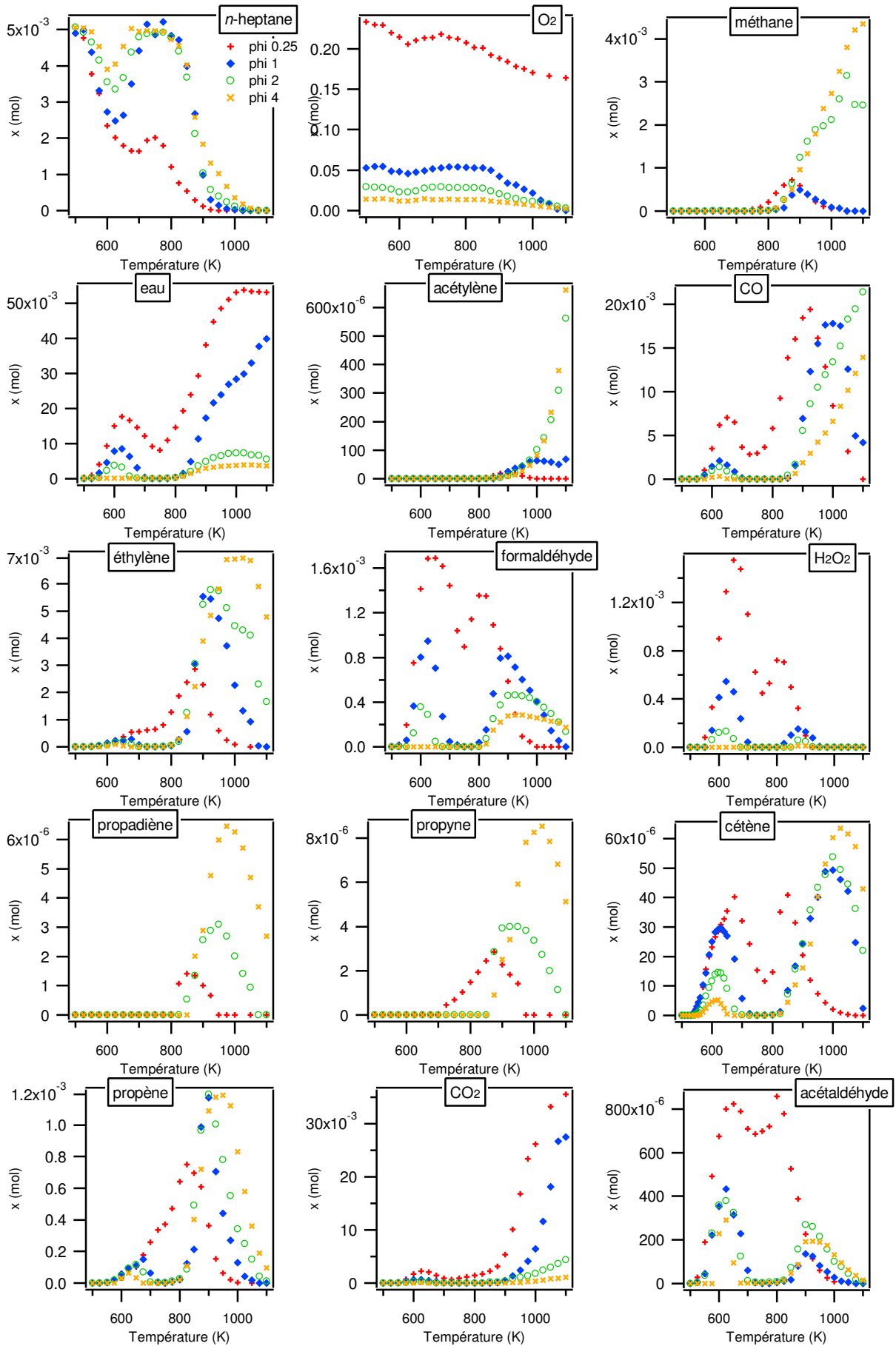
<i>m/z</i> :		116				126				128			
T (K)	hexènyl-OOH				heptène-diones				heptane-diones				
	C: 6 H: 12 O: 2				C: 7 H: 10 O: 2				C: 7 H: 12 O: 2				
	$\phi = 0,25$	$\phi = 1$	$\phi = 2$	$\phi = 4$	$\phi = 0,25$	$\phi = 1$	$\phi = 2$	$\phi = 4$	$\phi = 0,25$	$\phi = 1$	$\phi = 2$	$\phi = 4$	
<b>500</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>510</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>520</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,92E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>525</b>													
<b>530</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,62E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>540</b>	0,00E+00	2,17E-07	0,00E+00	0,00E+00	2,60E-08	5,36E-08	0,00E+00	0,00E+00	6,99E-06	1,10E-05	1,62E-07	0,00E+00	
<b>545</b>	0,00E+00	3,72E-07	0,00E+00	0,00E+00	1,13E-07	3,13E-07	0,00E+00	0,00E+00	1,22E-05	2,07E-05	1,31E-06	0,00E+00	
<b>550</b>	0,00E+00	5,46E-07	0,00E+00	0,00E+00	1,73E-07	6,49E-07	2,98E-08	0,00E+00	1,62E-05	2,98E-05	4,55E-06	0,00E+00	
<b>555</b>		7,70E-07	2,85E-08	0,00E+00	3,14E-07	1,31E-06	9,11E-08	0,00E+00	2,34E-05	3,58E-05	7,62E-06	0,00E+00	
<b>560</b>	3,32E-08	1,02E-06	1,98E-07	0,00E+00	4,28E-07	1,88E-06	2,58E-07	0,00E+00	2,48E-05	4,28E-05	1,17E-05	1,56E-06	
<b>570</b>	4,63E-08	1,59E-06	5,33E-07	1,23E-07	5,58E-07	3,03E-06	3,65E-07	7,05E-08	2,69E-05	4,96E-05	1,63E-05	5,91E-06	
<b>575</b>													
<b>580</b>	1,09E-07	2,05E-06	1,06E-06	4,28E-07	7,55E-07	4,56E-06	7,75E-07	2,19E-07	2,92E-05	5,17E-05	2,52E-05	9,63E-06	
<b>590</b>	1,48E-07	2,63E-06	1,37E-06	7,14E-07	8,62E-07	5,59E-06	1,15E-06	4,57E-07	2,95E-05	5,39E-05	2,90E-05	1,39E-05	
<b>600</b>	1,74E-07	3,17E-06	1,61E-06	9,30E-07	9,48E-07	5,76E-06	1,45E-06	6,64E-07	2,98E-05	5,47E-05	3,07E-05	1,64E-05	
<b>610</b>	2,59E-07	3,40E-06	1,80E-06	1,08E-06	1,05E-06	5,90E-06	1,61E-06	7,95E-07	3,00E-05	5,41E-05	3,07E-05	1,79E-05	
<b>620</b>	3,43E-07	3,68E-06	2,11E-06	1,20E-06	1,12E-06	5,47E-06	1,80E-06	4,43E-07	3,02E-05	5,25E-05	2,92E-05	1,65E-05	
<b>625</b>													
<b>630</b>	4,21E-07	4,11E-06	2,24E-06	9,39E-07	1,23E-06	5,27E-06	1,35E-06	1,56E-07	3,02E-05	4,46E-05	2,73E-05	1,02E-05	
<b>640</b>	5,23E-07	4,44E-06	2,00E-06	5,70E-07	1,34E-06	4,68E-06	8,98E-07	0,00E+00	3,04E-05	4,09E-05	2,37E-05	3,58E-06	
<b>650</b>	5,95E-07	4,67E-06	1,63E-06	0,00E+00	1,43E-06	3,48E-06	2,61E-07	0,00E+00	3,01E-05	3,64E-05	1,40E-05	0,00E+00	
<b>675</b>	9,08E-07	3,61E-06	8,66E-07	0,00E+00	1,59E-06	1,63E-06	0,00E+00	0,00E+00	3,01E-05	2,81E-05	1,06E-06	0,00E+00	
<b>700</b>	1,46E-06	2,13E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,71E-06	5,21E-07	0,00E+00	0,00E+00	2,85E-05	1,13E-05	0,00E+00	0,00E+00	
<b>725</b>	1,23E-06	1,75E-07	0,00E+00	0,00E+00	8,63E-07	4,11E-09	0,00E+00	0,00E+00	1,48E-05	5,04E-06	0,00E+00	0,00E+00	
<b>750</b>	6,93E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,96E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,85E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>775</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>800</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>825</b>	0,00E+00	2,27E-08	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>850</b>	0,00E+00	1,10E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>875</b>	0,00E+00	9,56E-08	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>900</b>	0,00E+00	2,44E-08	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>925</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>950</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>975</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>1000</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>1025</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>1050</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>1075</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>1100</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	

Méthodes : SPIVTOF                      SPIVTOF                      GC + SVUV/TOF + SPIVTOF

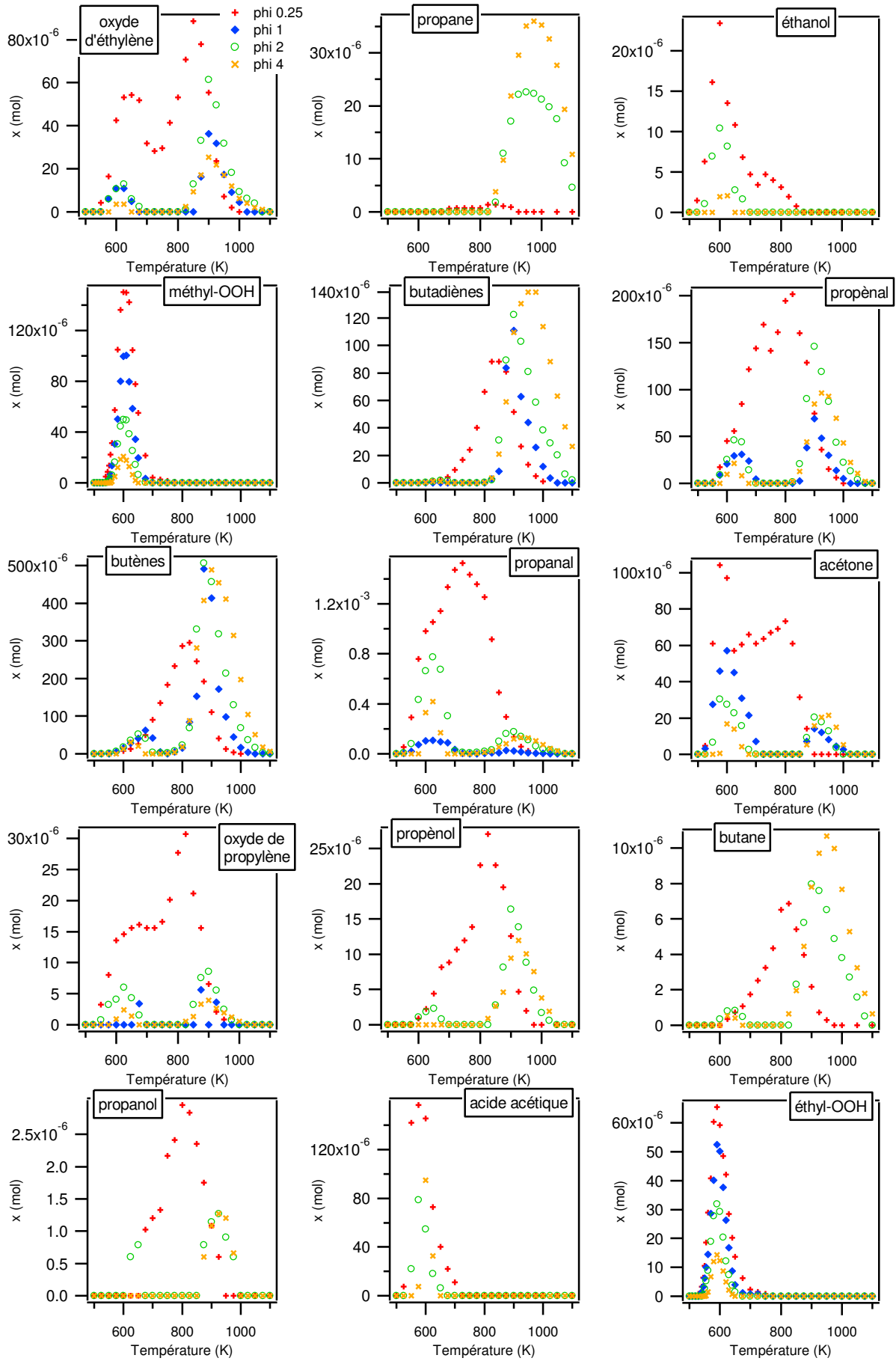
<i>m/z</i> :		130				146			
T (K)	heptenyl-OOH				C7-keto				
	C: 7 H: 14 O: 2				C: 7 H: 14 O: 3				
	$\phi = 0,25$	$\phi = 1$	$\phi = 2$	$\phi = 4$	$\phi = 0,25$	$\phi = 1$	$\phi = 2$	$\phi = 4$	
<b>500</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>510</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>520</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>525</b>									
<b>530</b>	1,37E-08	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>540</b>	6,20E-08	8,49E-08	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>545</b>	1,18E-07	2,42E-07	0,00E+00	0,00E+00	2,16E-08	2,86E-07	0,00E+00	0,00E+00	
<b>550</b>	1,45E-07	4,66E-07	0,00E+00	0,00E+00	5,35E-08	4,49E-07	0,00E+00	0,00E+00	
<b>555</b>		6,84E-07	9,17E-08	0,00E+00	1,97E-07	3,55E-08	1,15E-08	0,00E+00	
<b>560</b>	2,23E-07	7,71E-07	1,57E-07	0,00E+00	2,40E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>570</b>	2,87E-07	9,83E-07	2,88E-07	3,43E-08	3,59E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>575</b>									
<b>580</b>	3,60E-07	1,12E-06	4,63E-07	8,84E-08	3,40E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>590</b>	3,94E-07	1,15E-06	5,87E-07	1,80E-07	2,16E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>600</b>	4,37E-07	1,19E-06	7,03E-07	3,27E-07	4,32E-08	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>610</b>	4,66E-07	1,22E-06	7,58E-07	3,45E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>620</b>	4,86E-07	1,21E-06	7,51E-07	2,62E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>625</b>									
<b>630</b>	6,15E-07	1,18E-06	5,64E-07	1,03E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>640</b>	6,62E-07	1,13E-06	4,62E-07	8,24E-09	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>650</b>	7,08E-07	1,09E-06	1,78E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>675</b>	7,22E-07	5,49E-07	1,47E-08	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>700</b>	5,40E-07	4,91E-08	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>725</b>	2,75E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>750</b>	1,43E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>775</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>800</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>825</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>850</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>875</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>900</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>925</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>950</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>975</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>1000</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>1025</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>1050</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>1075</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>1100</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	

Méthodes : SPIVTOF                      SPIVTOF

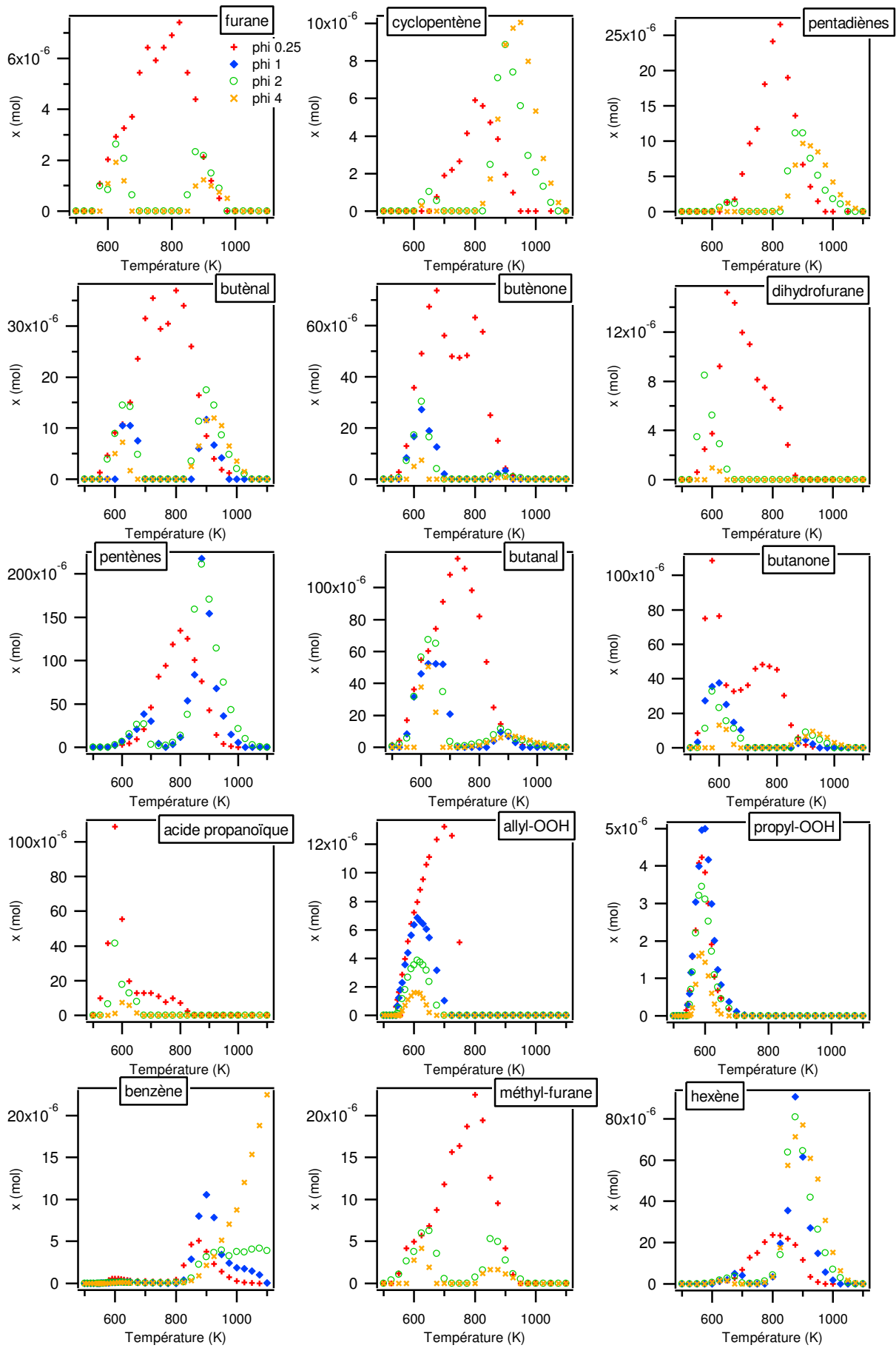
3. Liste des figures correspondantes



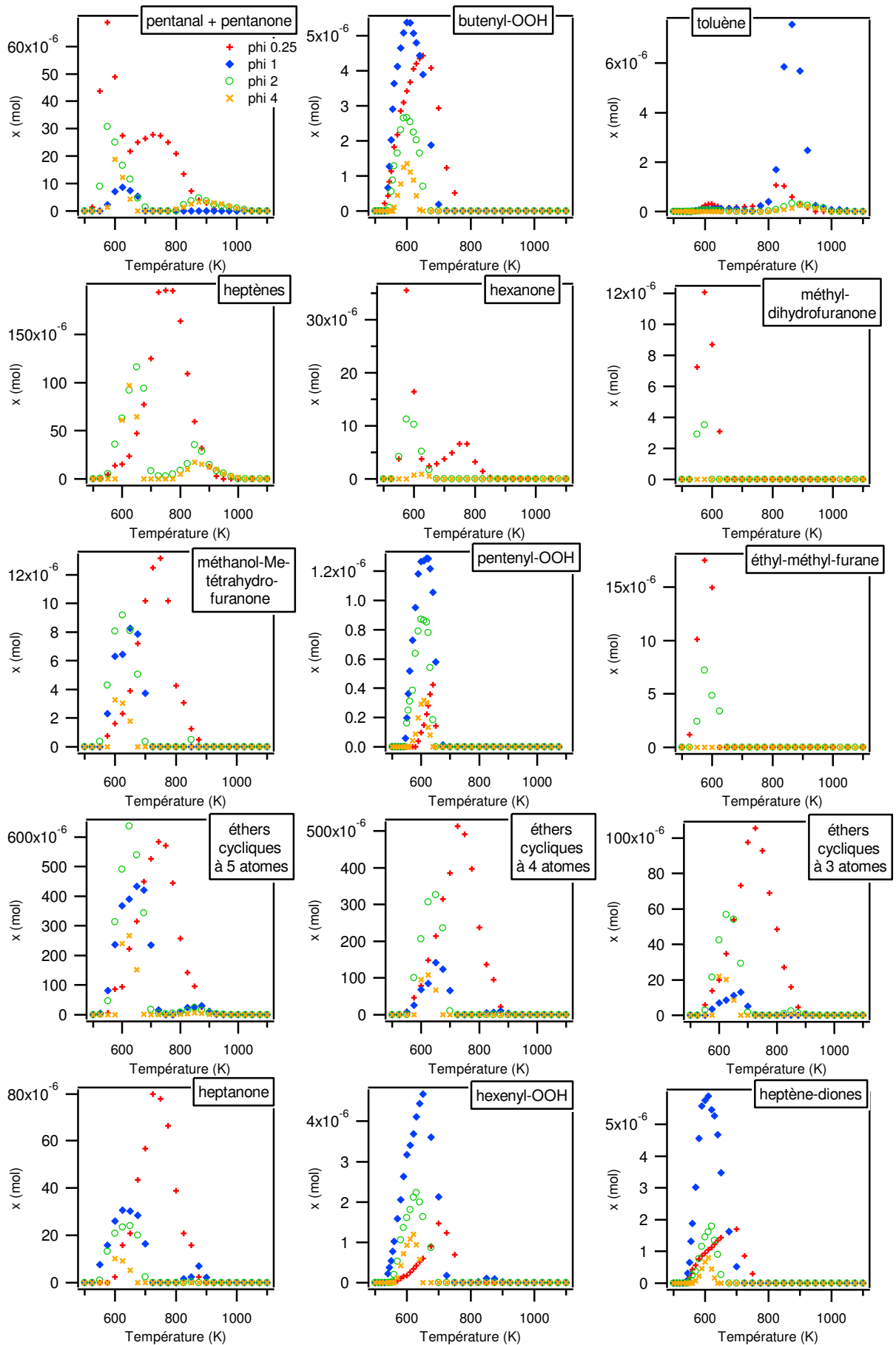
## Annexe III.e. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-heptane

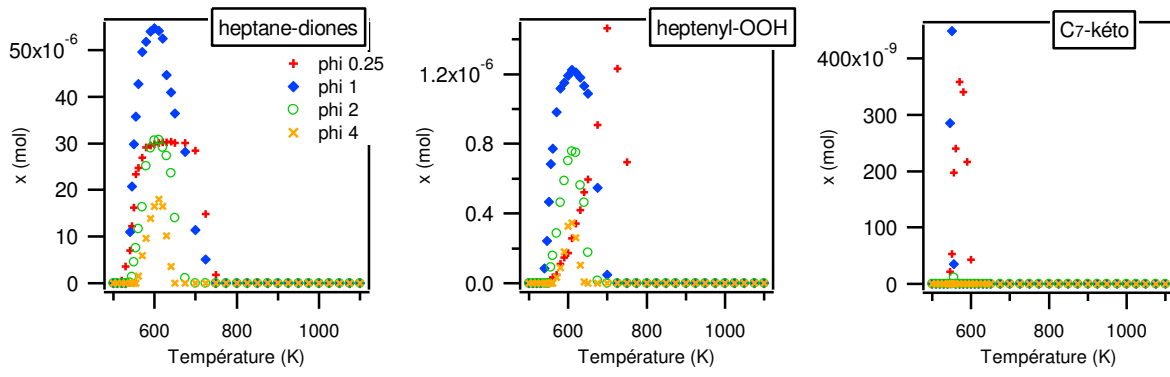


## Annexe III.e. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-heptane



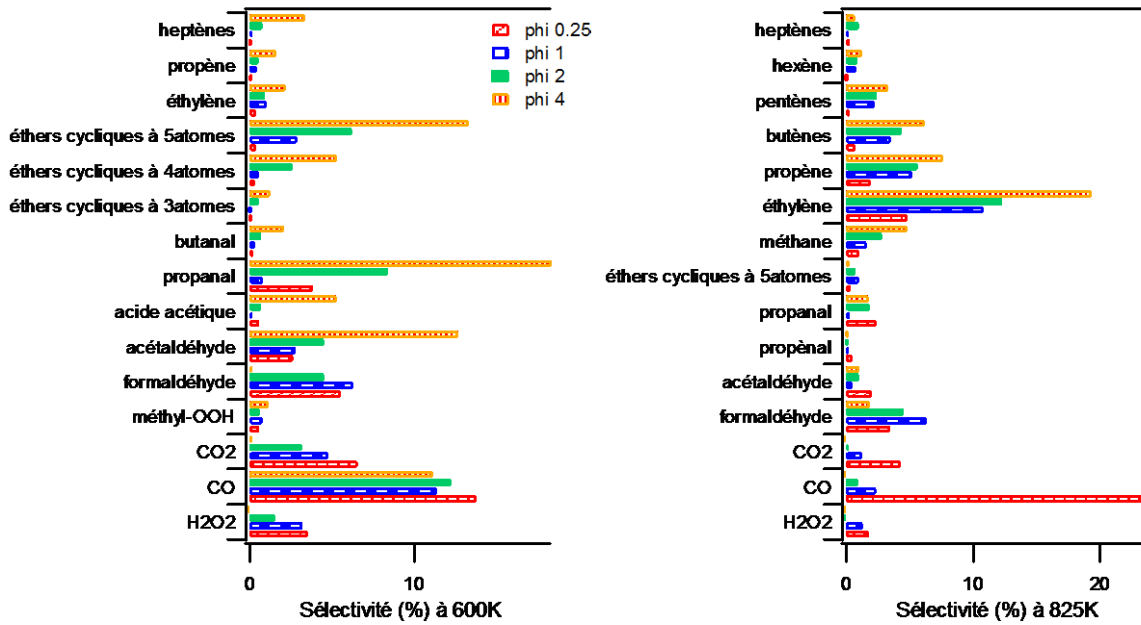
## Annexe III.e. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-heptane





#### 4. Sélectivité à basse et haute température

Graphique présentant les 15 principaux produits formés à basse et haute température (sauf l'eau)





# Annexe III.e. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-heptane

Tableaux présentant l'ensemble des sélectivités à basse et haute température

T = 600 K		φ = 0,25		φ = 1		φ = 2		φ = 4			
Produits	x (mol)	%	Produits	x (mol)	%	Produits	x (mol)	%	Produits	x (mol)	%
eau	1,50E-02	58,9	eau	7,87E-03	61,8	eau	3,77E-03	47,7	propanal	3,31E-04	18,3
monoxyde de carbone	3,51E-03	13,8	monoxyde de carbone	1,45E-03	11,4	monoxyde de carbone	9,68E-04	12,2	eau	2,40E-04	13,3
dioxyde de carbone	1,67E-03	6,5	formaldéhyde	8,01E-04	6,3	propanal	6,68E-04	8,4	éthers cycliques 3atomes	2,39E-04	13,3
formaldéhyde	1,41E-03	5,5	dioxyde de carbone	6,08E-04	4,8	éthers cycliques 3atomes	4,91E-04	6,2	acétaldéhyde	2,28E-04	12,7
propanal	9,81E-04	3,8	H2O2	4,11E-04	3,2	acétaldéhyde	3,59E-04	4,5	monoxyde de carbone	2,01E-04	11,1
H2O2	8,99E-04	3,5	éthers cycliques 3atomes	3,67E-04	2,9	formaldéhyde	3,58E-04	4,5	éthers cycliques 3atomes	9,59E-05	5,3
acétaldéhyde	6,75E-04	2,6	acétaldéhyde	3,53E-04	2,8	dioxyde de carbone	2,51E-04	3,2	acide acétique	9,48E-05	5,3
méthyl-DOH	1,50E-04	0,6	éthylène	1,32E-04	1,0	éthers cycliques 4atomes	2,06E-04	2,6	heptènes	6,10E-05	3,4
acide acétique	1,46E-04	0,6	propanal	1,04E-04	0,8	H2O2	1,22E-04	1,5	éthylène	3,78E-05	2,2
éthylène	1,02E-04	0,4	méthyl-DOH	9,96E-05	0,8	heptènes	7,30E-05	0,9	butanal	3,78E-05	2,1
acétoène	9,70E-05	0,4	éthers cycliques 4atomes	6,83E-05	0,5	heptènes	6,27E-05	0,8	propène	2,94E-05	1,6
éthers cycliques 3atomes	9,44E-05	0,4	acétoène	5,69E-05	0,4	butanal	5,69E-05	0,7	éthers cycliques 3atomes	2,21E-05	1,2
éthers cycliques 4atomes	7,81E-05	0,3	propène	5,60E-05	0,4	acide acétique	5,47E-05	0,7	méthyl-DOH	2,07E-05	1,1
butanone	7,64E-05	0,3	heptane-diones	5,47E-05	0,4	méthyl-DOH	4,98E-05	0,6	pentanal et pentanone	1,88E-05	1,0
éthyl-DOH	5,92E-05	0,2	butanone	5,02E-05	0,4	propène	4,44E-05	0,6	acétoène	1,68E-05	0,9
acide propanoïque	5,54E-05	0,2	butanal	4,80E-05	0,4	éthers cycliques 3atomes	4,25E-05	0,5	heptane-diones	1,54E-05	0,9
butanal	5,45E-05	0,2	heptanone	3,77E-05	0,3	heptane-diones	3,07E-05	0,4	butènes	1,33E-05	0,7
pentanal et pentanone	4,89E-05	0,2	acétoène	2,80E-05	0,2	acétoène	2,93E-05	0,4	butanone	1,31E-05	0,7
acroléine	4,50E-05	0,2	acétoène	2,50E-05	0,2	acétoène	2,74E-05	0,3	éthyl-DOH	1,24E-05	0,7
oxyde d'éthylène	4,25E-05	0,2	acroléine	2,09E-05	0,2	acétoène	2,52E-05	0,3	heptanone	1,01E-05	0,6
buténone	3,58E-05	0,1	buténone	1,67E-05	0,1	pentanal et pentanone	2,50E-05	0,3	acroléine	9,81E-06	0,5
propène	3,23E-05	0,1	butènes	1,49E-05	0,1	heptanone	2,07E-05	0,3	acide propanoïque	7,42E-06	0,4
heptane-diones	2,98E-05	0,1	oxyde d'éthylène	1,09E-05	0,1	heptanone	2,07E-05	0,3	pentènes	6,79E-06	0,4
éthanol	2,34E-05	0,1	pentanal et pentanone	7,03E-06	0,1	heptanone	1,78E-05	0,2	butanal	4,39E-06	0,3
cétène	1,99E-05	0,1	éthers cycliques 3atomes	6,93E-06	0,1	butènes	1,78E-05	0,2	buténone	4,39E-06	0,3
éthers cycliques 3atomes	1,85E-05	0,1	allyl-DOH	6,35E-06	0,0	buténone	1,73E-05	0,2	cétène	4,82E-06	0,3
heptènes	1,55E-05	0,1	méthanol-Me--Thiuranone	6,31E-06	0,0	oxyde d'éthylène	1,17E-05	0,1	oxyde d'éthylène	3,54E-06	0,2
éthyl-méthyl-furane	1,50E-05	0,1	heptène-diones	5,78E-06	0,0	éthanol	1,06E-05	0,1	méthanol-Me--Thiuranone	3,29E-06	0,2
oxyde de propylène	1,36E-05	0,1	butenyl-DOH	5,37E-06	0,0	hexanone	1,04E-05	0,1	méthyl-furane	2,74E-06	0,2
butanal	9,13E-06	0,0	propyl-DOH	5,00E-06	0,0	butanal	1,02E-05	0,1	éthanol	1,93E-06	0,1
méthyl-dihydrofurane	8,69E-06	0,0	hexenyl-DOH	3,17E-06	0,0	hexanone	8,89E-06	0,1	méthane	1,90E-06	0,1
butènes	8,07E-06	0,0	pentenyl-DOH	1,28E-06	0,0	méthanol-Me--Thiuranone	8,05E-06	0,1	allyl-DOH	1,59E-06	0,1
allyl-DOH	7,27E-06	0,0	heptenyl-DOH	1,19E-06	0,0	éthers cycliques 3atomes	5,23E-06	0,1	propyl-DOH	1,43E-06	0,1
butènes	4,95E-06	0,0	benzène	1,23E-07	0,0	dihydrofurane	4,08E-06	0,1	butenyl-DOH	1,34E-06	0,1
propyl-DOH	3,83E-06	0,0	toluène	8,59E-08	0,0	oxyde de propylène	3,87E-06	0,0	furane	1,09E-06	0,1
dihydrofurane	3,74E-06	0,0	méthane	0,00E+00	0,0	éthyl-méthyl-furane	3,87E-06	0,0	dihydrofurane	9,47E-07	0,1
butenyl-DOH	3,42E-06	0,0	acétylène	0,00E+00	0,0	méthyl-furane	3,82E-06	0,0	heptenyl-DOH	9,06E-07	0,1
pentènes	2,75E-06	0,0	propadiène	0,00E+00	0,0	propyl-DOH	3,11E-06	0,0	heptanone	7,23E-07	0,0
heptanone	2,41E-06	0,0	propène	0,00E+00	0,0	butenyl-DOH	2,67E-06	0,0	heptène-diones	6,65E-07	0,0
furane	2,03E-06	0,0	heptène-diones	0,00E+00	0,0	méthane	2,19E-06	0,0	1-hexène	3,37E-07	0,0
méthanol-Me--Thiuranone	1,61E-06	0,0	éthanol	0,00E+00	0,0	heptenyl-DOH	1,61E-06	0,0	butadiènes	3,27E-07	0,0
méthane	1,31E-06	0,0	butadiènes	0,00E+00	0,0	heptène-diones	1,45E-06	0,0	heptenyl-DOH	3,27E-07	0,0
heptène-diones	9,48E-07	0,0	oxyde de propylène	0,00E+00	0,0	propanal	1,07E-06	0,0	pentenyl-DOH	2,91E-07	0,0
propanal	8,81E-07	0,0	propanol	0,00E+00	0,0	1-hexène	8,69E-07	0,0	benzène	7,96E-08	0,0
1-hexène	6,26E-07	0,0	butane	0,00E+00	0,0	heptenyl-DOH	8,40E-07	0,0	acétylène	0,00E+00	0,0
benzène	5,89E-07	0,0	propanol	0,00E+00	0,0	heptenyl-DOH	7,91E-07	0,0	formaldéhyde	0,00E+00	0,0
heptenyl-DOH	4,37E-07	0,0	butane	0,00E+00	0,0	1-hexène	7,03E-07	0,0	H2O2	0,00E+00	0,0
butadiènes	4,27E-07	0,0	acide acétique	0,00E+00	0,0	heptenyl-DOH	6,40E-07	0,0	propadiène	0,00E+00	0,0
toluène	2,47E-07	0,0	butanes	0,00E+00	0,0	butadiènes	4,27E-07	0,0	propène	0,00E+00	0,0
heptenyl-DOH	1,74E-07	0,0	benzène	0,00E+00	0,0	butane	3,62E-07	0,0	dioxyde de carbone	0,00E+00	0,0
pentenyl-DOH	9,70E-08	0,0	toluène	5,70E-08	0,0	heptenyl-DOH	3,62E-07	0,0	propane	0,00E+00	0,0
C7-keto	4,32E-08	0,0	acétylène	0,00E+00	0,0	heptenyl-DOH	5,70E-08	0,0	propanol	0,00E+00	0,0

TOTAL : 2,55E-02

TOTAL : 1,27E-02

TOTAL : 7,91E-03

TOTAL : 1,80E-03

# Annexe III.e. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-heptane

T = 825 K			
$\phi = 0,25$			
Produits	v (mol)	%	
monoxyde de carbone	1,94E-02	50,1	
eau	1,94E-02	23,8	
éthylène	1,87E-03	4,8	
dioxyde de carbone	1,66E-03	4,3	
formaldéhyde	1,35E-03	3,5	
propanal	9,15E-04	2,4	
acétaldéhyde	7,78E-04	2,0	
propène	7,49E-04	1,9	
H2O2	7,03E-04	1,8	
méthane	4,11E-04	1,1	
butènes	2,96E-04	0,8	
acroléine	2,02E-04	0,5	
éthers cycliques 3atomes	1,42E-04	0,4	
éthers cycliques 4atomes	1,37E-04	0,4	
pentènes	1,25E-04	0,3	
heptènes	1,09E-04	0,3	
butadiènes	8,84E-05	0,2	
oxyde d'éthylène	7,09E-05	0,2	
acétone	6,10E-05	0,2	
butène	5,77E-05	0,1	
butanal	5,36E-05	0,1	
cétène	3,51E-05	0,1	
butanal	3,39E-05	0,1	
oxyde de propylène	3,07E-05	0,1	
butanone	3,02E-05	0,1	
éthers cycliques 3atomes	2,72E-05	0,1	
propénol	2,71E-05	0,1	
pentadiènes	2,65E-05	0,1	
1-hexène	2,35E-05	0,1	
heptanone	2,07E-05	0,1	
méthyl-furane	1,94E-05	0,1	
TOTAL : 3,87E-02			
$\phi = 2$			
Produits	v (mol)	%	
eau	1,49E-03	62,3	
éthylène	2,59E-04	10,8	
formaldéhyde	1,51E-04	6,3	
propène	1,23E-04	5,2	
butènes	8,37E-05	3,5	
monoxyde de carbone	5,66E-05	2,4	
pentènes	5,36E-05	2,2	
méthane	3,79E-05	1,6	
H2O2	3,08E-05	1,3	
dioxyde de carbone	2,98E-05	1,2	
éthers cycliques 3atomes	2,37E-05	1,0	
1-hexène	1,95E-05	0,8	
acétaldéhyde	1,8E-05	0,5	
propanal	6,64E-06	0,3	
éthers cycliques 4atomes	5,15E-06	0,2	
butadiènes	2,72E-06	0,1	
toluène	1,69E-06	0,1	
heptanone	1,55E-06	0,1	
cétène	1,20E-06	0,1	
benzène	3,72E-07	0,0	
hexényl-COH	2,27E-08	0,0	
acétylène	0,00E+00	0,0	
propadiène	0,00E+00	0,0	
propène	0,00E+00	0,0	
oxyde d'éthylène	0,00E+00	0,0	
éthanol	0,00E+00	0,0	
méthyl-COH	0,00E+00	0,0	
acroléine	0,00E+00	0,0	
acétone	0,00E+00	0,0	
oxyde de propylène	0,00E+00	0,0	
TOTAL : 2,39E-03			
$\phi = 2$			
Produits	v (mol)	%	
eau	9,40E-04	60,5	
éthylène	1,91E-04	12,3	
propène	8,78E-05	5,6	
formaldéhyde	7,03E-05	4,5	
butènes	6,82E-05	4,4	
méthane	4,37E-05	2,8	
pentènes	3,78E-05	2,4	
propanal	2,91E-05	1,9	
acétaldéhyde	1,60E-05	1,0	
heptènes	1,57E-05	1,0	
monoxyde de carbone	1,49E-05	1,0	
1-hexène	1,42E-05	0,9	
éthers cycliques 3atomes	1,20E-05	0,8	
butanal	3,67E-06	0,2	
pentanal et pentanone	2,17E-06	0,1	
butadiènes	2,10E-06	0,1	
méthyl-furane	1,60E-06	0,1	
acroléine	1,44E-06	0,1	
oxyde d'éthylène	1,18E-06	0,1	
éthers cycliques 3atomes	8,28E-07	0,1	
cétène	4,14E-07	0,0	
benzène	1,53E-07	0,0	
toluène	7,70E-08	0,0	
H2O2	0,00E+00	0,0	
propadiène	0,00E+00	0,0	
propène	0,00E+00	0,0	
dioxyde de carbone	0,00E+00	0,0	
propane	0,00E+00	0,0	
éthanol	0,00E+00	0,0	
méthyl-COH	0,00E+00	0,0	
TOTAL : 1,55E-03			
$\phi = 4$			
Produits	v (mol)	%	
eau	7,13E-04	50,6	
éthylène	2,73E-04	19,3	
propène	1,08E-04	7,7	
butènes	8,72E-05	6,2	
méthane	6,78E-05	4,8	
pentènes	4,69E-05	3,3	
formaldéhyde	2,62E-05	1,9	
propanal	2,47E-05	1,8	
acétaldéhyde	1,74E-05	1,2	
1-hexène	1,49E-05	1,1	
heptènes	9,82E-06	0,7	
éthers cycliques 3atomes	3,49E-06	0,2	
butadiènes	3,37E-06	0,2	
butanal	2,85E-06	0,2	
oxyde d'éthylène	2,38E-06	0,2	
acroléine	2,07E-06	0,1	
pentanal et pentanone	1,45E-06	0,1	
méthyl-furane	1,18E-06	0,1	
acétylène	9,09E-07	0,1	
propénol	8,81E-07	0,1	
cétène	6,39E-07	0,0	
butane	6,51E-07	0,0	
oxyde de propylène	5,03E-07	0,0	
pentadiènes	4,83E-07	0,0	
cyclopentène	4,14E-07	0,0	
benzène	1,26E-07	0,0	
toluène	3,06E-08	0,0	
monoxyde de carbone	0,00E+00	0,0	
H2O2	0,00E+00	0,0	
propadiène	0,00E+00	0,0	
propène	0,00E+00	0,0	
TOTAL : 1,41E-03			

## 5. Bilan carbone

Le bilan en atome de carbone (cf. chapitre II figure 22) ci-dessous a été calculé qu'à partir des températures où le réactif a été dosé. Lorsque le pourcentage est compris entre  $\pm 10\%$ , on estime le bilan satisfaisant (l'écart pouvant être du essentiellement aux erreurs expérimentales). Lorsque le pourcentage est supérieur, cela signifie qu'un produit en quantité non négligeable n'a pu être dosé via nos méthodes (cas par exemple des alcools ou acides, difficilement analysables en chromatographie).

$n_c$  entrée : 0,035

Température	$n_c$ sortie				Bilan carbone (%)			
	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 4$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 4$
500	3,44E-02	3,44E-02	3,55E-02	3,55E-02	2	2	-1	-1
525	3,38E-02	3,51E-02	3,45E-02	3,53E-02	3	0	1	-1
550	2,98E-02	3,22E-02	3,37E-02	3,45E-02	15	8	4	1
575	3,22E-02	2,78E-02	3,60E-02	3,18E-02	8	18	-3	9
600	3,20E-02	2,82E-02	3,68E-02	3,32E-02	9	19	-5	5
625	3,44E-02	2,75E-02	3,83E-02	3,53E-02	2	19	-10	-1
650	3,64E-02	2,86E-02	3,90E-02	3,51E-02	-4	18	-11	0
675	3,78E-02	3,30E-02	3,82E-02	3,53E-02	-8	6	-9	-1
700	3,67E-02	3,46E-02	3,40E-02	3,47E-02	-5	1	3	1
725	4,03E-02	3,64E-02	3,43E-02	3,48E-02	-15	-4	2	1
750	4,07E-02	3,41E-02	3,45E-02	3,48E-02	-16	3	1	1
775	3,95E-02	3,66E-02	3,48E-02	3,46E-02	-13	-5	1	1
800	3,71E-02	3,43E-02	3,40E-02	3,35E-02	-6	2	3	4
825	3,60E-02	3,52E-02	3,26E-02	3,38E-02	-3	0	7	3
850	3,66E-02	3,20E-02	3,47E-02	3,49E-02	-5	9	1	0
875	3,53E-02	3,55E-02	3,26E-02	3,02E-02	-1	-1	7	14
900	3,41E-02	3,45E-02	3,48E-02	3,25E-02	3	1	1	7
925	3,43E-02	3,22E-02	3,46E-02	3,23E-02	2	8	1	8
950	3,51E-02	3,20E-02	3,38E-02	3,37E-02	0	9	3	4
975	3,71E-02	3,19E-02	3,14E-02	3,40E-02	-6	9	10	3
1000	3,48E-02	3,02E-02	2,99E-02	3,17E-02	0	14	15	10
1025	2,48E-06	3,26E-02	3,13E-02	3,13E-02		7	10	11
1050	3,65E-02	3,30E-02	3,44E-02	3,18E-02	-4	6	2	9
1075	0,00E+00	3,19E-02	3,14E-02	3,13E-02		9	10	10
1100	3,55E-02	3,18E-02	3,30E-02	3,12E-02	-2	9	6	11

# Annexe III.f. Résultats obtenus lors de l'oxydation de l'iso-octane

## Annexe III.f. Recueil de résultats obtenus pour l'oxydation de l'iso-octane

### 1. Les conditions expérimentales

Richesse	0,25 ; 1
X <sub>iso-octane</sub>	0,005 ; 0,01 ; 0,04
Température (K)	500 - 1100
P (Torr)	800

Appareils analytiques utilisés :

- SVUV/TOF
- SPI/TOF
- GC
- CRDS

### 2. Données expérimentales

T (K)	iso-octane				dioxygène				méthane				eau				CO			
	0,25	0,25	1	0,04	0,25	0,25	1	0,04	0,25	0,25	1	0,04	0,25	0,25	1	0,04	0,25	0,25	1	
500	5,01E-03	1,00E-02	4,00E-02	2,59E-01	5,25E-01	0,00E+00	0,00E+00	3,70E-04	3,13E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
525	5,03E-03	1,01E-02	4,05E-02	2,60E-01	5,26E-01	0,00E+00	0,00E+00	3,70E-04	3,29E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
550																				
560																				
570																				
575																				
580																				
590																				
600																				
610																				
620																				
625																				
630																				
640																				
650																				
660																				
670																				
675																				
680																				
690																				
700																				
725																				
750																				
775																				
800																				
825																				
850																				
875																				
900																				
925																				
950																				
975																				
1000																				
1025																				
1050																				
1075																				
1100																				

Méthodes :

GC + SPI/TOF

SPI/TOF

GC

CRDS

GC

## Annexe III.f. Résultats obtenus lors de l'oxydation de l'iso-octane

T (K)	26			28			30			32		
	acétylène C: 2 H: 2 O: 0			éthylène C: 2 H: 4 O: 0			formal-déhyde C: 1 H: 2 O: 1			éthane C: 2 H: 6 O: 0		
	0,5% - $\varphi$ 0,25	1% - $\varphi$ 0,25	4% - $\varphi$ 1	0,5% - $\varphi$ 0,25	1% - $\varphi$ 0,25	4% - $\varphi$ 1	0,5% - $\varphi$ 0,25	1% - $\varphi$ 0,25	4% - $\varphi$ 1	0,5% - $\varphi$ 0,25	1% - $\varphi$ 0,25	4% - $\varphi$ 1
500	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
525												
550	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	2,22E-06		0,00E+00	0,00E+00	
560												
570												
575		0,00E+00			0,00E+00			4,06E-04			0,00E+00	
580												
590												
600	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	8,05E-04		0,00E+00	0,00E+00	
610												
620												
625		0,00E+00			0,00E+00			7,14E-04			0,00E+00	
630												
640												
650	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	3,07E-04		0,00E+00	0,00E+00	
660												
670												
675		0,00E+00			0,00E+00			7,72E-06			0,00E+00	
680												
690												
700	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
725												
750	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	6,58E-06		0,00E+00	0,00E+00	
775												
800	0,00E+00	1,28E-07		0,00E+00	0,00E+00		2,36E-05	3,38E-04		0,00E+00	0,00E+00	
825	0,00E+00	6,72E-06		0,00E+00	5,50E-04		2,24E-04	2,54E-03		0,00E+00	3,79E-06	
850	1,55E-06	1,39E-05		1,48E-04	6,93E-04		1,12E-03	2,17E-03		2,96E-06	2,59E-05	
875	7,84E-06	1,94E-05		4,53E-04	6,06E-04		1,25E-03	1,51E-03		3,47E-05	1,60E-05	
900	1,27E-05	7,50E-06		4,83E-04	0,00E+00		9,56E-04	2,57E-04		6,18E-05	2,45E-05	
925	1,41E-05	8,03E-06		9,67E-05	0,00E+00		5,87E-04	6,46E-05		5,41E-05	3,22E-05	
950	4,80E-06	2,98E-06		0,00E+00	0,00E+00		2,09E-04	0,00E+00		3,11E-05	2,70E-05	
975	0,00E+00	1,40E-06		0,00E+00	0,00E+00		1,13E-04	0,00E+00		1,43E-05	1,59E-05	
1000	0,00E+00	3,74E-07		0,00E+00	0,00E+00		5,28E-05	0,00E+00		4,91E-06	9,80E-06	
1025	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		1,12E-06	3,66E-06	
1050	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		4,21E-07	1,05E-06	
1075	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
1100	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	

Méthodes: GC + CRDS

GC + CRDS

GC + CRDS

GC

T (K)	32			34			40			40		
	méthanol C: 1 H: 4 O: 1			H2O2 C: 0 H: 2 O: 2			propa-diène C: 3 H: 4 O: 0			propyne C: 3 H: 4 O: 0		
	0,5% - $\varphi$ 0,25	1% - $\varphi$ 0,25	4% - $\varphi$ 1	0,5% - $\varphi$ 0,25	1% - $\varphi$ 0,25	4% - $\varphi$ 1	0,5% - $\varphi$ 0,25	1% - $\varphi$ 0,25	4% - $\varphi$ 1	0,5% - $\varphi$ 0,25	1% - $\varphi$ 0,25	4% - $\varphi$ 1
500	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
525												
550	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
560												
570												
575		0,00E+00			3,30E-04			0,00E+00			0,00E+00	
580												
590												
600	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	7,45E-04		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
610												
620												
625		0,00E+00			5,99E-04			0,00E+00			0,00E+00	
630												
640												
650	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	2,28E-04		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
660												
670												
675		0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00	
680												
690												
700	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
725												
750	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
775												
800	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	3,14E-05		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
825	0,00E+00	0,00E+00		2,14E-05	9,85E-04		0,00E+00	2,13E-05		0,00E+00	0,00E+00	
850	8,40E-06	8,40E-05		1,52E-04	7,68E-04		1,09E-05	8,26E-05		0,00E+00	1,45E-05	
875	4,56E-05	3,12E-05		1,89E-04	3,75E-04		6,35E-05	5,90E-05		1,36E-05	9,98E-06	
900	4,20E-05	1,92E-05		1,60E-04	1,10E-04		5,90E-05	6,44E-05		2,00E-05	1,27E-05	
925	2,28E-05	9,60E-06		6,35E-05	0,00E+00		3,81E-05	7,17E-05		1,72E-05	1,63E-05	
950	1,08E-05	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		2,18E-05	4,08E-05		1,18E-05	1,54E-05	
975	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		1,09E-05	2,72E-05		0,00E+00	9,07E-06	
1000	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	1,81E-05		0,00E+00	0,00E+00	
1025	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
1050	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
1075	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
1100	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	

Méthodes: GC

CRDS

GC

GC

## Annexe III.f. Résultats obtenus lors de l'oxydation de l'iso-octane

T (K)	42			42			44			44		
	C: 2			C: 3			C: 1			C: 2		
	oétène	H: 2	O: 1	propène	H: 6	O: 0	CO2	H: 0	O: 2	oxyde d'éthylène	H: 4	O: 1
	0,5% - φ0,25	1% - φ0,25	4% - φ1	0,5% - φ0,25	1% - φ0,25	4% - φ1	0,5% - φ0,25	1% - φ0,25	4% - φ1	0,5% - φ0,25	1% - φ0,25	4% - φ1
500		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
525		0,00E+00	0,00E+00									
550		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
560		0,00E+00	0,00E+00									
570		0,00E+00	0,00E+00									
575					0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00	
580		2,94E-06	0,00E+00			0,00E+00						
590		7,72E-06	1,23E-06			2,81E-06						
600		1,25E-05	8,73E-06	0,00E+00	1,88E-05	2,94E-05	0,00E+00	4,06E-04		0,00E+00	0,00E+00	
610		1,52E-05	1,87E-05			5,42E-05						
620		1,68E-05	2,08E-05			7,25E-05						
625					4,88E-05			6,24E-04			0,00E+00	
630		1,71E-05	2,17E-05			8,12E-05						
640		1,68E-05	2,03E-05			9,11E-05						
650		1,50E-05	1,76E-05	0,00E+00	5,30E-05	8,61E-05	0,00E+00	3,88E-04		0,00E+00	0,00E+00	
660		8,74E-06	1,39E-05			6,12E-05						
670		4,41E-06	1,07E-05									
675					1,53E-05			0,00E+00			0,00E+00	
680		9,38E-07	4,66E-06			2,52E-05						
690		4,52E-07	8,37E-07			4,01E-06						
700		3,83E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
725		1,14E-07	0,00E+00			0,00E+00						
750		3,41E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,01E-06	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
775		2,29E-06	9,02E-07			3,74E-05						
800		4,08E-05	3,52E-05	0,00E+00	1,74E-05	5,11E-04	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
825		2,78E-04		1,53E-05	3,16E-04		0,00E+00	4,32E-04		0,00E+00	0,00E+00	
850		1,48E-04		1,47E-04	9,06E-04		1,01E-04	2,61E-03		0,00E+00	1,77E-05	
875		1,02E-04		8,92E-04	6,43E-04		9,76E-04	3,57E-02		5,91E-06	0,00E+00	
900		1,26E-04		8,11E-04	6,11E-04		2,60E-03	5,17E-02		1,30E-05	0,00E+00	
925		1,63E-04		5,28E-04	5,31E-04		5,33E-03	5,39E-02		1,06E-05	0,00E+00	
950		1,16E-04		2,44E-04	3,16E-04		1,22E-02	4,82E-02		0,00E+00	0,00E+00	
975		5,17E-05		8,92E-05	1,63E-04		1,84E-02	5,48E-02		0,00E+00	0,00E+00	
1000		0,00E+00		2,30E-05	7,95E-05		2,75E-02	6,33E-02		0,00E+00	0,00E+00	
1025		0,00E+00		0,00E+00	1,88E-05		3,23E-02	7,29E-02		0,00E+00	0,00E+00	
1050		0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		3,62E-02	7,79E-02		0,00E+00	0,00E+00	
1075				0,00E+00	0,00E+00		3,90E-02	8,20E-02		0,00E+00	0,00E+00	
1100				0,00E+00	0,00E+00		4,04E-02	8,07E-02		0,00E+00	0,00E+00	

Méthodes: SPIVTOF GC + SVUWTOF + SPIVTOF GC GC

T (K)	44			44			48			54		
	C: 2			C: 3			C: 1			C: 4		
	acétal-déhyde	H: 4	O: 1	propane	H: 8	O: 0	methyl-OOH	H: 4	O: 2	buta-diènes	H: 6	O: 0
	0,5% - φ0,25	1% - φ0,25	4% - φ1	0,5% - φ0,25	1% - φ0,25	4% - φ1	0,5% - φ0,25	1% - φ0,25	4% - φ1	0,5% - φ0,25	1% - φ0,25	4% - φ1
500		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
525				0,00E+00				0,00E+00	0,00E+00			
550		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
560								0,00E+00	0,00E+00			
570			0,00E+00					1,59E-06	0,00E+00			
575		0,00E+00			0,00E+00						0,00E+00	
580			0,00E+00					2,89E-05	0,00E+00			
590			1,73E-05					6,48E-05	1,27E-05			
600		0,00E+00	1,30E-04	4,02E-05	0,00E+00	0,00E+00		8,14E-05	5,59E-05	0,00E+00	0,00E+00	
610				1,60E-04				7,32E-05	7,48E-05			
620				1,78E-04				5,37E-05	5,44E-05			
625			1,92E-04			0,00E+00					0,00E+00	
630				1,83E-04				3,23E-05	3,47E-05			
640				1,52E-04				1,88E-05	1,98E-05			
650		0,00E+00	1,37E-04	1,01E-04	0,00E+00	0,00E+00		8,21E-06	6,15E-06	0,00E+00	0,00E+00	
660				7,09E-05				2,29E-06	0,00E+00			
670								0,00E+00	0,00E+00			
675			3,40E-05			0,00E+00					0,00E+00	
680				2,67E-05				0,00E+00	0,00E+00			
690				9,54E-06				0,00E+00	0,00E+00			
700		0,00E+00	0,00E+00	4,55E-06	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
725				0,00E+00				0,00E+00	0,00E+00			
750		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
775				2,87E-06				0,00E+00	0,00E+00			
800		0,00E+00	0,00E+00	1,11E-04	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
825		0,00E+00	1,24E-04		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	3,41E-06	
850		1,85E-05	2,63E-04		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00		1,14E-06	1,48E-05	
875		1,58E-04	1,31E-04		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00		1,70E-05	9,66E-06	
900		1,59E-04	1,24E-04		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00		1,79E-05	1,19E-05	
925		1,17E-04	1,14E-04		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00		1,31E-05	1,31E-05	
950		6,02E-05	8,65E-05		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00		7,39E-06	9,09E-06	
975		3,86E-05	5,10E-05		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00		3,41E-06	5,68E-06	
1000		1,54E-05	3,24E-05		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00		1,14E-06	3,98E-06	
1025		0,00E+00	1,54E-05		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	1,70E-06	
1050		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
1075		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
1100		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	

Méthodes: GC + SVUWTOF + SPIVTOF GC SPIVTOF GC

Annexe III.f. Résultats obtenus lors de l'oxydation de l'iso-octane

T (K)	54			56			58			58		
	C: 4			C: 3			C: 4			C: 3		
	butyne H: 6 O: 0			propène H: 4 O: 1			butènes H: 8 O: 0			propanal H: 6 O: 1		
	0,5% - φ0,25	1% - φ0,25	4% - φ1	0,5% - φ0,25	1% - φ0,25	4% - φ1	0,5% - φ0,25	1% - φ0,25	4% - φ1	0,5% - φ0,25	1% - φ0,25	4% - φ1
500	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
525												
550	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	5,45E-07		0,00E+00	0,00E+00	
560												
570												
575		0,00E+00			0,00E+00			2,72E-06			9,81E-06	
580												
590												
600	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	3,65E-06		0,00E+00	2,06E-04		0,00E+00	8,83E-05	
610												
620												
625		0,00E+00			1,22E-05			3,35E-04			7,35E-05	
630												
640												
650	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	1,46E-05		0,00E+00	3,68E-04		0,00E+00	4,90E-05	
660												
670		0,00E+00			3,65E-06			1,83E-04			2,45E-05	
675												
680												
690												
700	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		2,18E-06	1,14E-05		0,00E+00	4,90E-06	
725												
750	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		5,99E-06	3,00E-05		0,00E+00	0,00E+00	
775												
800	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	1,22E-06		3,16E-05	2,62E-04		0,00E+00	9,81E-06	
825	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	4,98E-05		1,67E-04	6,86E-04		0,00E+00	9,32E-05	
850	0,00E+00	0,00E+00		7,29E-06	9,84E-05		6,38E-04	2,95E-03		1,96E-05	1,96E-04	
875	0,00E+00	0,00E+00		6,81E-05	4,86E-05		2,24E-03	2,18E-03		1,37E-04	9,32E-05	
900	0,00E+00	0,00E+00		6,68E-05	4,74E-05		1,37E-03	1,70E-03		1,13E-04	8,34E-05	
925	0,00E+00	0,00E+00		4,62E-05	4,62E-05		7,73E-04	1,13E-03		6,37E-05	6,86E-05	
950	0,00E+00	0,00E+00		2,67E-05	3,28E-05		3,07E-04	4,92E-04		2,94E-05	3,92E-05	
975	0,00E+00	0,00E+00		1,22E-05	2,07E-05		7,08E-05	2,06E-04		1,47E-05	1,96E-05	
1000	0,00E+00	0,00E+00		4,86E-06	1,22E-05		1,14E-05	7,08E-05		0,00E+00	9,81E-06	
1025	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	2,43E-06		0,00E+00	8,72E-06		0,00E+00	0,00E+00	
1050	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
1075	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
1100	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	

Méthodes: GC GC GC GC

T (K)	58			68			68			70		
	C: 3			C: 4			C: 5			C: 4		
	acétone H: 6 O: 1			furane H: 4 O: 1			penta- diènes H: 8 O: 0			métha- croléine H: 6 O: 1		
	0,5% - φ0,25	1% - φ0,25	4% - φ1	0,5% - φ0,25	1% - φ0,25	4% - φ1	0,5% - φ0,25	1% - φ0,25	4% - φ1	0,5% - φ0,25	1% - φ0,25	4% - φ1
500	9,60E-06	8,91E-06		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
525												
550	9,60E-06	8,23E-06		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
560												
570												
575		8,23E-06			0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00	
580												
590												
600	1,03E-05	3,39E-04		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	8,14E-07		0,00E+00	2,80E-05	
610												
620												
625		5,35E-04			0,00E+00			1,22E-06			5,49E-05	
630												
640												
650	6,86E-06	3,87E-04		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	4,07E-07		0,00E+00	4,59E-05	
660												
670		6,31E-05			0,00E+00			0,00E+00			1,30E-05	
675												
680												
690												
700	6,17E-06	6,17E-06		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	7,49E-07	
725												
750	6,86E-06	5,48E-06		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	9,98E-07	
775												
800	6,17E-06	1,17E-05		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	6,99E-06	
825	7,54E-06	4,82E-04		0,00E+00	7,42E-06		0,00E+00	1,24E-05		2,50E-06	1,31E-04	
850	4,04E-05	9,69E-04		9,89E-07	2,08E-05		3,26E-06	2,56E-05		2,30E-05	2,05E-04	
875	4,55E-04	3,43E-04		6,32E-06	5,93E-06		2,81E-05	1,69E-05		1,37E-04	1,10E-04	
900	4,58E-04	2,76E-04		5,44E-06	3,46E-06		2,16E-05	1,77E-05		1,05E-04	1,00E-04	
925	2,97E-04	2,40E-04		2,47E-06	2,47E-06		1,45E-05	1,59E-05		6,79E-05	8,39E-05	
950	1,36E-04	1,63E-04		9,89E-07	9,89E-07		7,74E-06	9,36E-06		4,09E-05	4,79E-05	
975	6,17E-05	8,57E-05		0,00E+00	0,00E+00		2,04E-06	4,89E-06		1,30E-05	2,55E-05	
1000	1,85E-05	4,59E-05		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	2,44E-06		3,49E-06	1,30E-05	
1025	4,80E-06	1,58E-05		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	3,00E-06	
1050	1,37E-06	5,48E-06		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
1075	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
1100	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	

Méthodes: GC GC GC GC

## Annexe III.f. Résultats obtenus lors de l'oxydation de l'iso-octane

T (K)	70			70			70			72		
	m/z: methyl-vinyl-ketone			buténal			pentènes			méthyl-propanal		
	C: 4 H: 6 O: 1			C: 4 H: 6 O: 1			C: 5 H: 10 O: 0			C: 4 H: 8 O: 1		
	0,5% - φ0,25	1% - φ0,25	4% - φ1	0,5% - φ0,25	1% - φ0,25	4% - φ1	0,5% - φ0,25	1% - φ0,25	4% - φ1	0,5% - φ0,25	1% - φ0,25	4% - φ1
500	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
525												
550	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
560												
570												
575		0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00			4,83E-07	
580												
590												
600	0,00E+00	1,35E-05		0,00E+00	5,49E-06		0,00E+00	7,98E-07		0,00E+00	5,16E-05	
610												
620												
625		1,15E-05			1,55E-05			1,20E-06			5,60E-05	
630												
640												
650	0,00E+00	5,49E-06		0,00E+00	1,70E-05		0,00E+00	5,98E-07		0,00E+00	5,21E-05	
660												
670												
675		9,98E-07			2,50E-06			0,00E+00			1,64E-05	
680												
690												
700	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	9,65E-07	
725												
750	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	4,83E-07	
775												
800	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	1,60E-06		0,00E+00	4,34E-06	
825	0,00E+00	1,85E-05		0,00E+00	4,74E-05		1,20E-06	3,47E-05		1,93E-06	1,10E-04	
850	2,00E-06	3,24E-05		3,00E-06	6,19E-05		1,28E-05	5,86E-05		1,79E-05	1,09E-04	
875	1,55E-05	1,30E-05		2,95E-05	3,54E-05		6,62E-05	3,91E-05		6,22E-05	6,18E-05	
900	1,20E-05	1,05E-05		1,85E-05	2,85E-05		4,55E-05	3,59E-05		3,43E-05	3,96E-05	
925	6,39E-06	7,99E-06		9,48E-06	1,95E-05		2,59E-05	2,87E-05		1,69E-05	2,41E-05	
950	2,50E-06	4,49E-06		3,49E-06	7,99E-06		1,08E-05	1,40E-05		6,27E-06	1,06E-05	
975	0,00E+00	2,00E-06		4,99E-07	3,99E-06		2,79E-06	6,78E-06		1,93E-06	3,86E-06	
1000	0,00E+00	9,98E-07		0,00E+00	1,50E-06		5,98E-07	3,19E-06		0,00E+00	9,65E-07	
1025	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
1050	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
1075	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
1100	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	

Méthodes: GC GC GC GC

T (K)	72			74			76			78		
	m/z: 2-butanone			allyl-DOH			propyl-DOH			benzène		
	C: 4 H: 8 O: 1			C: 3 H: 6 O: 2			C: 3 H: 8 O: 2			C: 6 H: 6 O: 0		
	0,5% - φ0,25	1% - φ0,25	4% - φ1	0,5% - φ0,25	1% - φ0,25	4% - φ1	0,5% - φ0,25	1% - φ0,25	4% - φ1	0,5% - φ0,25	1% - φ0,25	4% - φ1
500	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
525				0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
550	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
560				1,01E-08	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	3,08E-08
570				2,61E-08	0,00E+00			8,25E-08	0,00E+00		5,82E-08	0,00E+00
575		0,00E+00										
580				7,77E-06	0,00E+00			6,11E-06	2,66E-07			0,00E+00
590				2,27E-05	6,89E-06			1,24E-05	5,76E-06		1,34E-07	1,07E-07
600	0,00E+00	5,79E-06		3,26E-05	1,41E-05			1,11E-05	1,54E-05	0,00E+00		1,64E-07
610				4,07E-05	3,50E-05			7,87E-06	1,30E-05		1,69E-07	3,72E-07
620				4,07E-05	4,75E-05			4,73E-06	8,77E-06		1,88E-07	3,24E-07
625		8,69E-06										
630				3,66E-05	4,47E-05			1,97E-06	5,72E-06		1,96E-07	5,22E-07
640				3,08E-05	2,97E-05			1,27E-06	2,97E-06			4,84E-07
650	0,00E+00	6,76E-06		1,99E-05	1,38E-05			1,96E-07	1,16E-06	0,00E+00	2,06E-07	2,96E-07
660				9,87E-06	9,53E-06			1,08E-07	0,00E+00		1,60E-07	2,00E-07
670				1,91E-06				0,00E+00	0,00E+00		1,27E-07	2,02E-07
675		1,45E-06										
680				7,29E-08	7,93E-07			0,00E+00	0,00E+00		5,47E-08	9,76E-08
690				0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00
700	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
725				0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
750	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
775				2,18E-07	0,00E+00			0,00E+00	0,00E+00		6,11E-08	2,01E-08
800	0,00E+00	4,83E-07		2,39E-06	2,13E-06			0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,46E-07	4,64E-07
825	0,00E+00	3,18E-05		2,20E-05				0,00E+00		0,00E+00	2,80E-06	
850	4,83E-06	5,69E-05		8,48E-06				0,00E+00		0,00E+00	3,42E-06	
875	2,90E-05	2,46E-05		4,14E-06				0,00E+00		1,69E-06	1,91E-06	
900	2,07E-05	1,74E-05		3,65E-06				0,00E+00		5,79E-06	5,24E-06	
925	1,06E-05	1,16E-05		2,59E-06				0,00E+00		6,76E-06	1,06E-05	
950	4,34E-06	5,79E-06		1,40E-06				0,00E+00		4,58E-06	1,27E-05	
975	0,00E+00	2,90E-06		9,61E-07				0,00E+00		2,17E-06	1,30E-05	
1000	0,00E+00	1,45E-06		0,00E+00				0,00E+00		7,24E-07	6,32E-06	
1025	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00				0,00E+00		0,00E+00	3,03E-06	
1050	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00				0,00E+00		0,00E+00	1,95E-07	
1075	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00				0,00E+00		0,00E+00		
1100	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00				0,00E+00		0,00E+00		

Méthodes: GC SPI/TOF SPI/TOF GC + SPI/TOF



## Annexe III.f. Résultats obtenus lors de l'oxydation de l'iso-octane

T (K)	82			82			84			88		
	0,5% - $\varphi$ 0,25	1% - $\varphi$ 0,25	4% - $\varphi$ 1	0,5% - $\varphi$ 0,25	1% - $\varphi$ 0,25	4% - $\varphi$ 1	0,5% - $\varphi$ 0,25	1% - $\varphi$ 0,25	4% - $\varphi$ 1	0,5% - $\varphi$ 0,25	1% - $\varphi$ 0,25	4% - $\varphi$ 1
500	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00	0,00E+00
525											0,00E+00	0,00E+00
550	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00	0,00E+00
560											0,00E+00	0,00E+00
570											0,00E+00	0,00E+00
575		0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00				
580											1,01E-05	0,00E+00
590											1,87E-05	1,51E-05
600	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00			2,44E-05	4,18E-05
610											3,01E-05	6,44E-05
620											3,45E-05	7,35E-05
625		0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00				
630											3,94E-05	8,22E-05
640											4,55E-05	8,91E-05
650	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00			4,45E-05	9,22E-05
660											4,00E-05	8,59E-05
670											1,98E-05	8,11E-05
675		0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00				
680											8,73E-06	4,62E-05
690											1,37E-06	1,50E-05
700	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00			4,63E-07	5,45E-06
725											2,28E-07	2,23E-06
750	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00			8,74E-07	7,90E-07
775											2,21E-06	6,31E-06
800	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00			1,11E-05	2,84E-05
825	0,00E+00	3,24E-06		0,00E+00	4,99E-06		0,00E+00	0,00E+00			1,60E-05	
850	1,25E-06	4,24E-06		1,25E-06	6,49E-06		0,00E+00	6,29E-07			6,28E-06	
875	3,74E-06	3,99E-06		5,24E-06	5,24E-06		1,68E-06	7,34E-07			3,96E-06	
900	2,50E-06	3,74E-06		3,49E-06	4,74E-06		1,05E-06	8,39E-07			2,20E-06	
925	1,50E-06	2,75E-06		2,25E-06	3,99E-06		2,10E-07	6,29E-07			9,79E-07	
950	4,99E-07	1,25E-06		9,98E-07	2,00E-06		0,00E+00	5,24E-07			3,01E-07	
975	0,00E+00	7,49E-07		2,50E-07	9,98E-07		0,00E+00	0,00E+00			7,11E-08	
1000	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	2,50E-07		0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00	
1025	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00	
1050	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00	
1075	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00	
1100	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00	

Méthodes : GC GC GC SPI/TOF

T (K)	86			88			102			112		
	0,5% - $\varphi$ 0,25	1% - $\varphi$ 0,25	4% - $\varphi$ 1	0,5% - $\varphi$ 0,25	1% - $\varphi$ 0,25	4% - $\varphi$ 1	0,5% - $\varphi$ 0,25	1% - $\varphi$ 0,25	4% - $\varphi$ 1	0,5% - $\varphi$ 0,25	1% - $\varphi$ 0,25	4% - $\varphi$ 1
500	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
525								0,00E+00	0,00E+00			
550	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
560								0,00E+00	0,00E+00			
570								0,00E+00	0,00E+00			
575		0,00E+00			0,00E+00						1,58E-06	
580								0,00E+00	0,00E+00			
590								7,34E-08	0,00E+00			
600	0,00E+00	2,34E-06		0,00E+00	1,72E-05			2,76E-06	2,73E-06	0,00E+00	1,88E-04	
610								4,84E-06	6,18E-06			
620								6,15E-06	8,68E-06			
625		2,98E-06			3,04E-05						2,25E-04	
630								6,37E-06	8,68E-06			
640								5,06E-06	7,37E-06			
650	0,00E+00	2,55E-06		0,00E+00	3,62E-05			1,12E-06	5,65E-06	0,00E+00	2,05E-04	
660								0,00E+00	0,00E+00			
670								0,00E+00	0,00E+00			
675		4,26E-07			2,63E-05						9,57E-05	
680								0,00E+00	0,00E+00			
690								0,00E+00	0,00E+00			
700	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	1,57E-06			0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,44E-06	
725								0,00E+00	0,00E+00			
750	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	5,92E-06			0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,59E-05	
775								0,00E+00	0,00E+00			
800	0,00E+00	0,00E+00		5,80E-06	4,94E-05			0,00E+00	0,00E+00	3,06E-06	3,13E-05	
825	0,00E+00	5,11E-06		2,04E-05	2,39E-04			0,00E+00	0,00E+00	5,06E-06	5,59E-05	
850	8,52E-07	9,15E-06		1,08E-04	2,89E-04			0,00E+00	0,00E+00	9,39E-06	4,39E-05	
875	2,34E-06	5,75E-06		1,48E-04	1,95E-04			0,00E+00	0,00E+00	7,17E-06	1,91E-05	
900	1,06E-06	3,41E-06		6,98E-05	1,31E-04			0,00E+00	0,00E+00	2,74E-06	8,65E-06	
925	0,00E+00	2,13E-06		3,52E-05	7,18E-05			0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,69E-06	
950	0,00E+00	4,26E-07		1,15E-05	2,30E-05			0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
975	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	9,20E-06			0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
1000	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
1025	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
1050	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
1075	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
1100	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	

Méthodes : GC GC SPI/TOF GC

## Annexe III.f. Résultats obtenus lors de l'oxydation de l'iso-octane

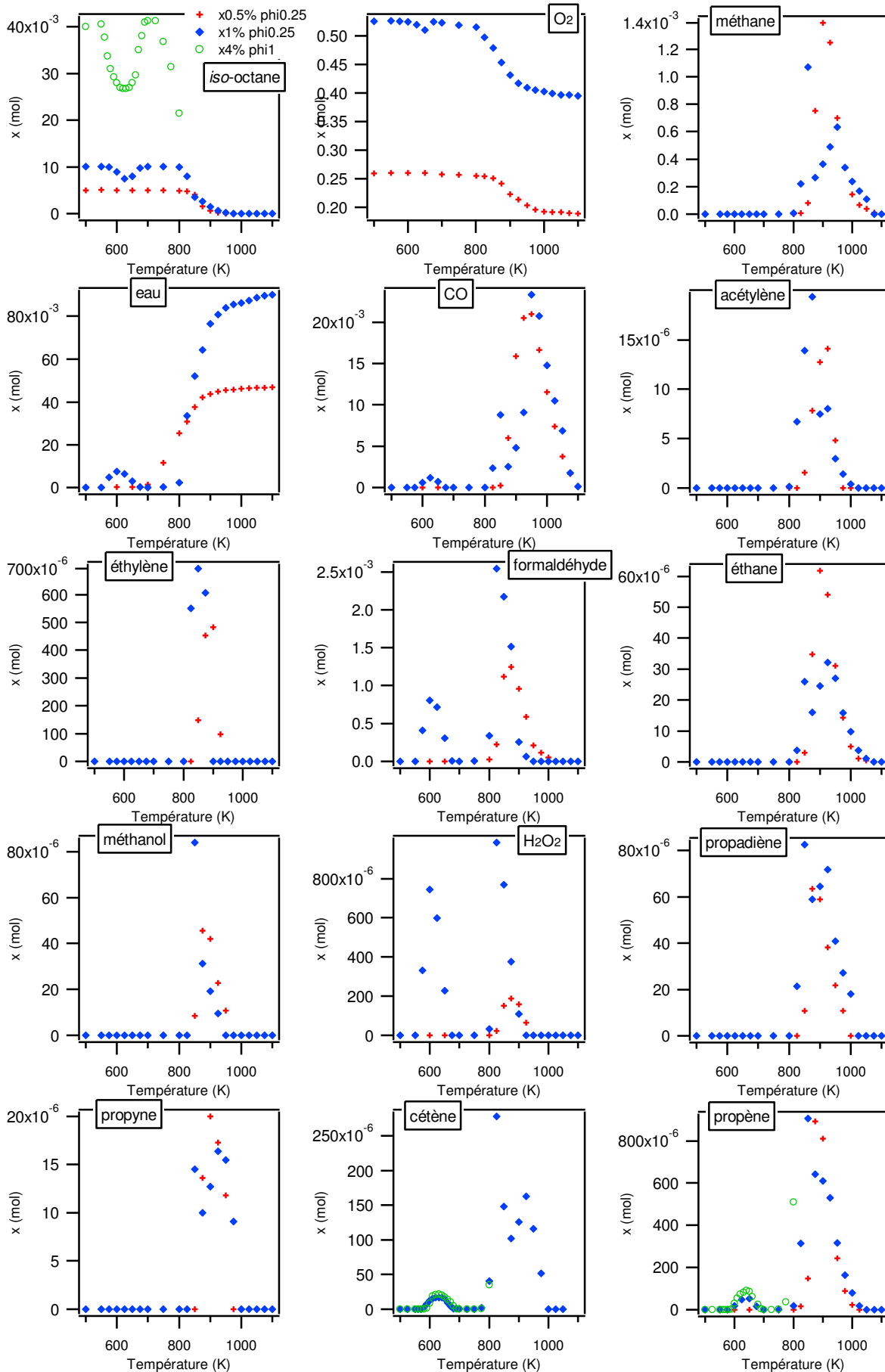
<i>m/z</i>	<i>114</i>			<i>116</i>			<i>128</i>			<i>128</i>		
T (K)	diméthyl- pentan-one	C: 7 H: 14 O: 1		hexenyl- OOH	C: 6 H: 12 O: 2		éthers cycliques à 5 atomes	C: 8 H: 16 O: 1		éthers cycliques à 4 atomes	C: 8 H: 16 O: 1	
	0,5% - φ0,25	1% - φ0,25	4% - φ1	0,5% - φ0,25	1% - φ0,25	4% - φ1	0,5% - φ0,25	1% - φ0,25	4% - φ1	0,5% - φ0,25	1% - φ0,25	4% - φ1
500	0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
525					0,00E+00	0,00E+00						
550	0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
560					0,00E+00	0,00E+00						
570					1,83E-08	0,00E+00						
575		0,00E+00						1,67E-06			0,00E+00	
580					7,16E-07	0,00E+00						
590					2,28E-06	1,64E-06						
600	0,00E+00	5,26E-05			3,58E-06	2,47E-06	0,00E+00	4,53E-04		0,00E+00	9,37E-05	
610					5,05E-06	6,75E-06						
620					4,74E-06	7,70E-06						
625		3,81E-05						5,80E-04			1,34E-04	
630					3,91E-06	5,88E-06						
640					2,68E-06	4,40E-06						
650	0,00E+00	1,88E-05			1,57E-06	1,82E-06	0,00E+00	5,13E-04		0,00E+00	8,66E-05	
660					3,25E-07	1,1E-06						
670					1,14E-07							
675		0,00E+00						2,11E-04			1,63E-05	
680					0,00E+00	0,00E+00						
690					0,00E+00	0,00E+00						
700	0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,14E-06		0,00E+00	0,00E+00	
725					0,00E+00	0,00E+00						
750	0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,26E-06		0,00E+00	0,00E+00	
775					0,00E+00	0,00E+00						
800	0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00	0,00E+00	2,14E-06	3,37E-05		0,00E+00	0,00E+00	
825	0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00		6,79E-06	1,65E-04		0,00E+00	0,00E+00	
850	0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00		2,87E-05	1,84E-04		0,00E+00	0,00E+00	
875	0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00		3,62E-05	7,87E-05		0,00E+00	0,00E+00	
900	0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00		1,30E-05	3,71E-05		0,00E+00	0,00E+00	
925	0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00		5,71E-06	1,45E-05		0,00E+00	0,00E+00	
950	0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00		1,79E-06	4,41E-06		0,00E+00	0,00E+00	
975	0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00		0,00E+00	1,79E-06		0,00E+00	0,00E+00	
1000	0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
1025	0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
1050	0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
1075	0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
1100	0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	

Méthodes: GC SPI/TOF GC GC

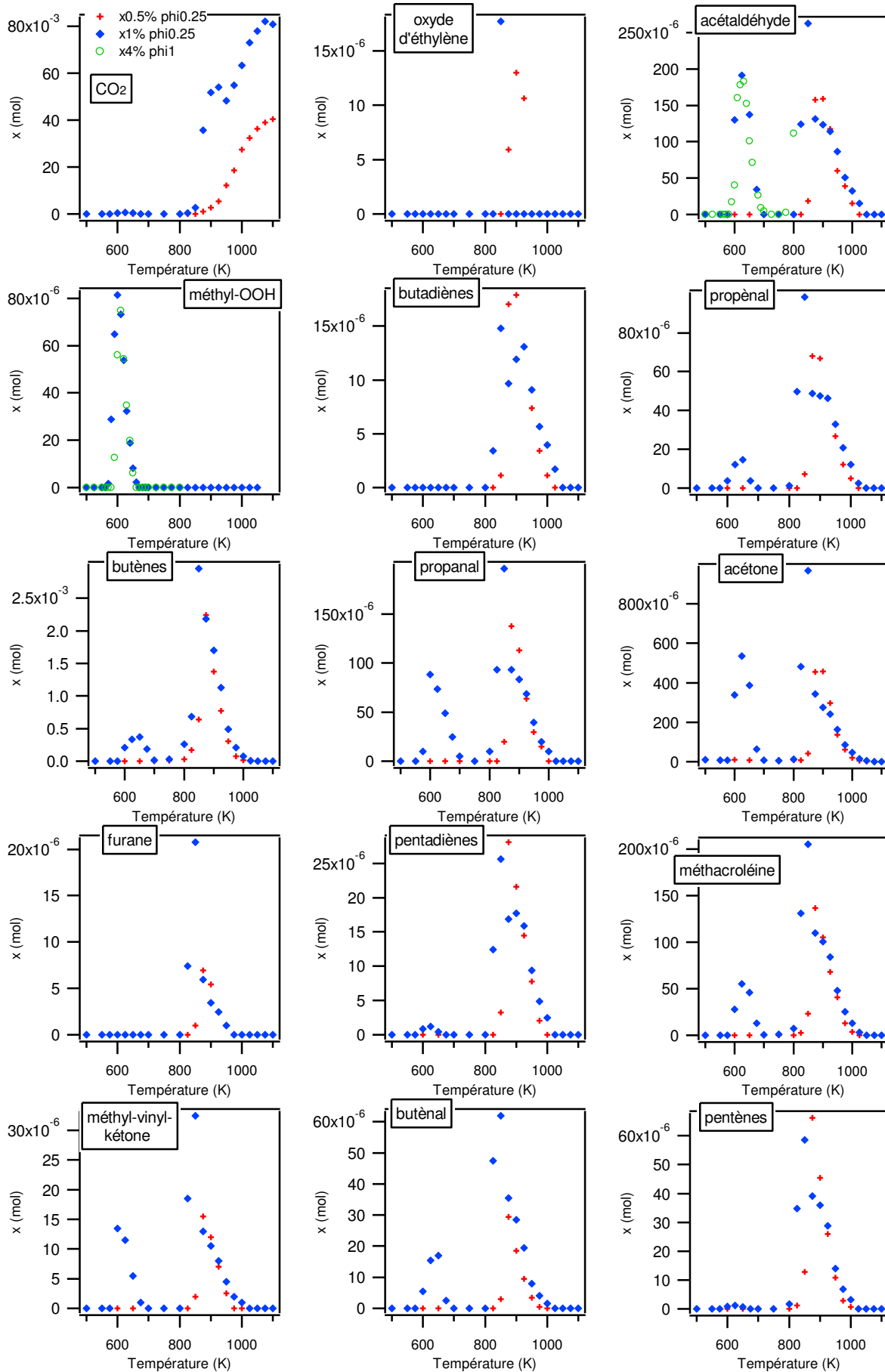
<i>m/z</i>	<i>128</i>			<i>142</i>			<i>144</i>			<i>146</i>		
T (K)	éthers cycliques à 3 atomes	C: 8 H: 16 O: 1		C8-diones	C: 8 H: 14 O: 2		octenyl- OOH	C: 8 H: 16 O: 2		octyl-OOH	C: 8 H: 18 O: 2	
	0,5% - φ0,25	1% - φ0,25	4% - φ1	0,5% - φ0,25	1% - φ0,25	4% - φ1	0,5% - φ0,25	1% - φ0,25	4% - φ1	0,5% - φ0,25	1% - φ0,25	4% - φ1
500	0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
525					0,00E+00	0,00E+00						
550	0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
560					0,00E+00	0,00E+00						
570					0,00E+00	0,00E+00						
575		0,00E+00										
580					6,63E-06	0,00E+00		5,31E-07	0,00E+00		0,00E+00	
590					2,03E-05	1,29E-05		1,45E-06	0,00E+00		0,00E+00	
600	0,00E+00	1,65E-04			3,05E-05	2,64E-05		1,99E-06	3,89E-08		0,00E+00	
610					3,52E-05	7,25E-05		2,44E-06	2,37E-06		0,00E+00	
620					3,68E-05	8,54E-05		2,69E-06	3,29E-06		0,00E+00	
625		2,63E-04										
630					3,52E-05	8,87E-05		2,43E-06	3,80E-06			1,02E-07
640					3,28E-05	8,67E-05		1,75E-06	4,42E-06			
650	0,00E+00	2,74E-04			2,59E-05	8,25E-05		1,12E-06	4,76E-06			6,68E-07
660					1,64E-05	6,15E-05		3,90E-07	4,36E-06			1,15E-06
670					6,21E-06	3,92E-05		9,09E-08	1,15E-06			1,07E-06
675		1,17E-04										
680					0,00E+00	1,27E-05		0,00E+00	2,96E-07			6,38E-07
690					0,00E+00	1,31E-06		0,00E+00	0,00E+00			4,96E-07
700	0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00
725					0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00
750	0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00
775					0,00E+00	4,14E-07		0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00
800	0,00E+00	0,00E+00			5,90E-06	8,00E-06		0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00
825	1,55E-06	5,45E-05			7,38E-06			0,00E+00				
850	3,81E-06	8,54E-05			4,16E-06			0,00E+00				
875	1,00E-05	3,81E-05			2,63E-06			0,00E+00				
900	4,64E-06	1,61E-05			1,13E-06			0,00E+00				
925	0,00E+00	5,60E-06			0,00E+00			0,00E+00				
950	0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00				
975	0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00				
1000	0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00				
1025	0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00				
1050	0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00				
1075	0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00				
1100	0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00				

Méthodes: GC SPI/TOF SPI/TOF SPI/TOF

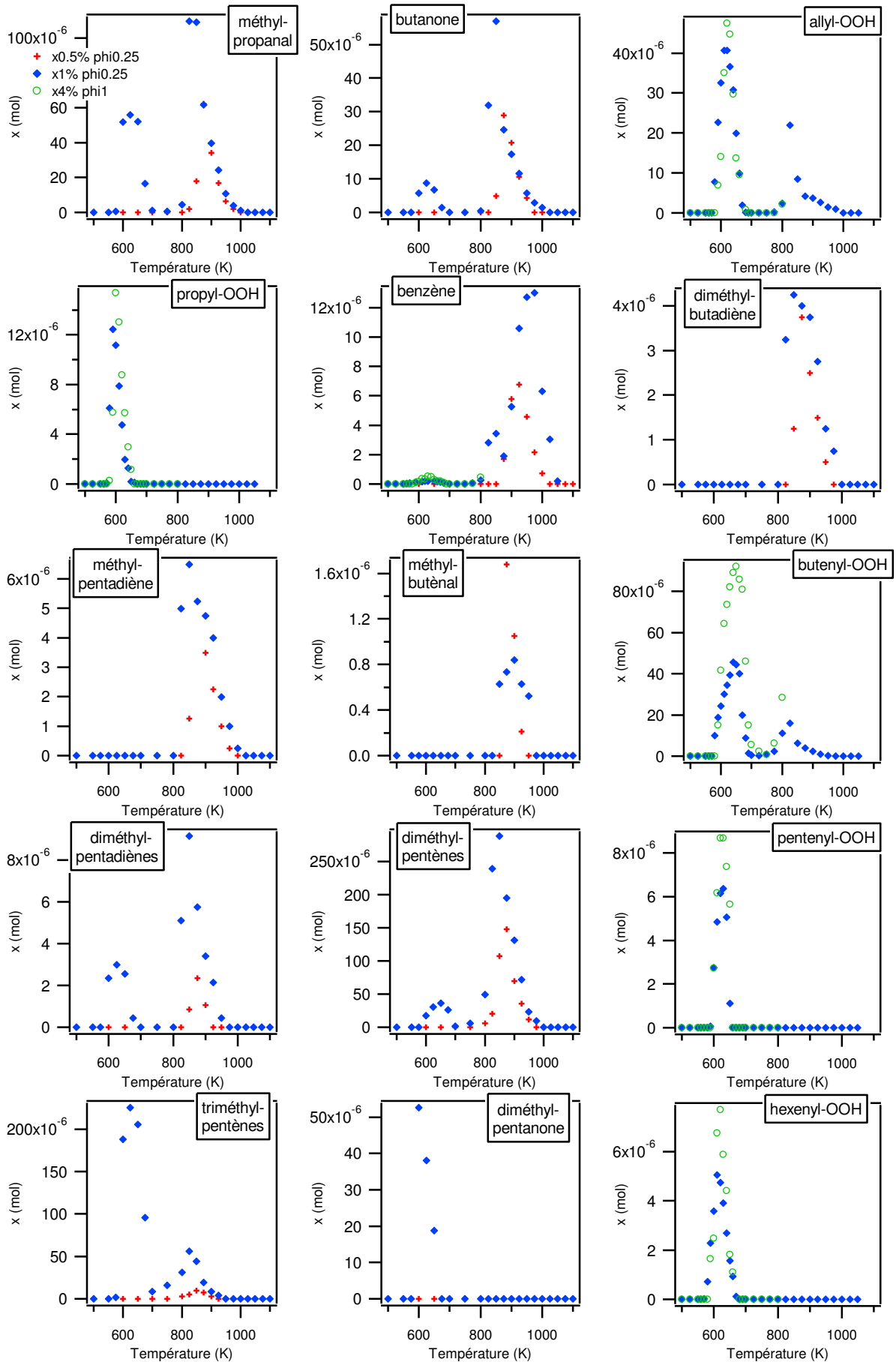
3. Liste des figures correspondantes

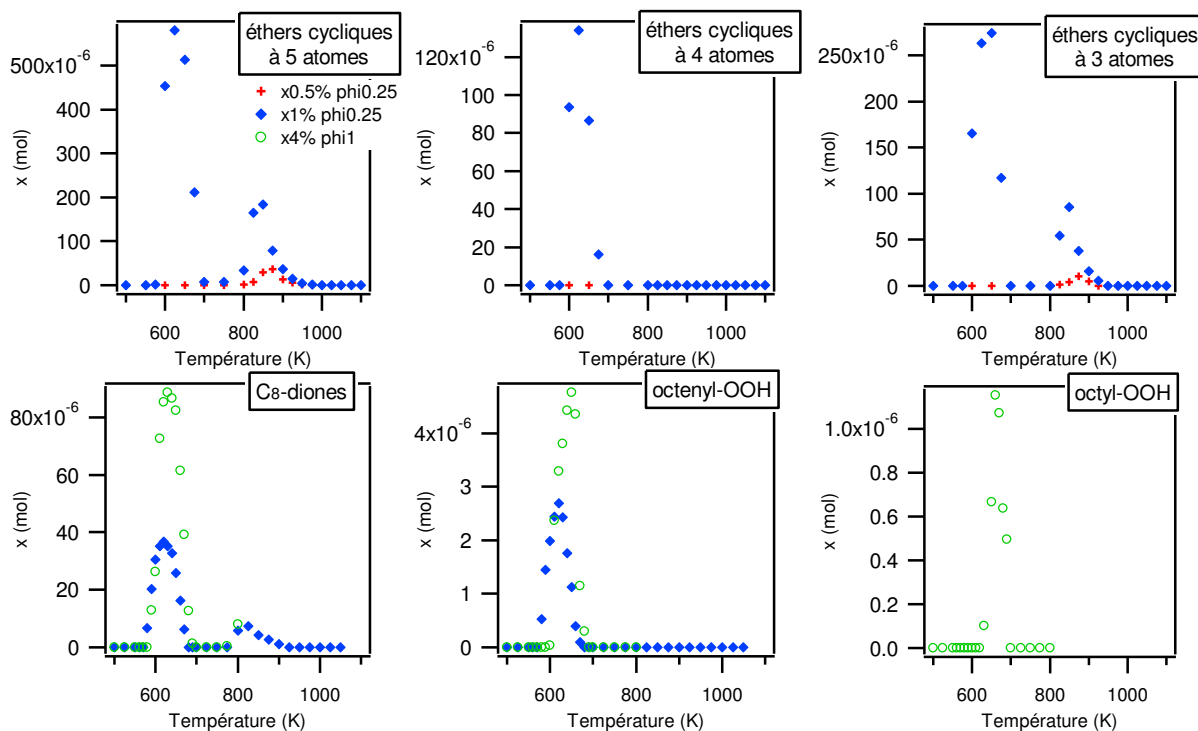


## Annexe III.f. Résultats obtenus lors de l'oxydation de l'*iso*-octane



## Annexe III.f. Résultats obtenus lors de l'oxydation de l'*iso*-octane



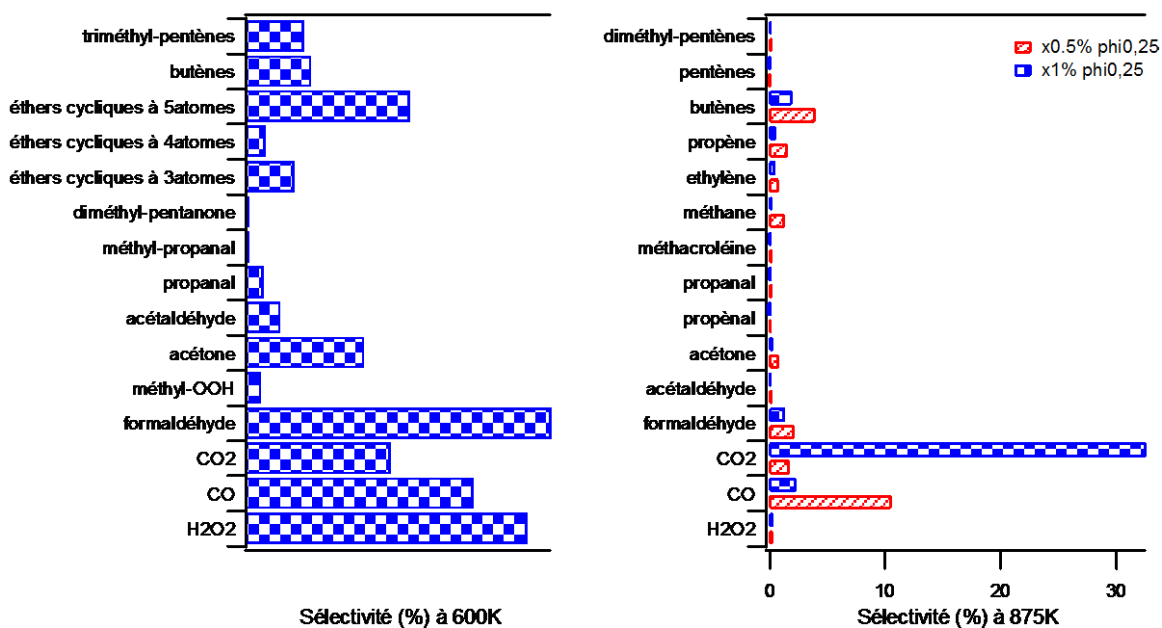


#### 4. Sélectivité à basse et haute température

A basse température, les conditions  $x=0,5\%$  et  $\phi=0,25$  ne mène à aucune réactivité, et les conditions  $x=4\%$  et  $\phi=1$  n'ont pas été analysées en GC (pas de dosage de la majorité des produits stables). Par conséquent seules les conditions  $x=1\%$  et  $\phi=0,25$  sont représentatives de la sélectivité des produits formés.

A haute température, les conditions à  $x=4\%$  et  $\phi=1$  n'ont pu être analysées car elles se situent à la limite d'explosivité.

Graphique présentant les 15 principaux produits formés à basse et haute température (sauf l'eau)



## Annexe III.f. Résultats obtenus lors de l'oxydation de l'iso-octane

Tableaux présentant l'ensemble des sélectivités à basse et haute température

<b>T = 600 K</b>			<b>T = 875 K</b>			<b>T = 875 K</b>		
<b>1% - <math>\phi</math>0,25</b>			<b>0,5% - <math>\phi</math>0,25</b>			<b>1% - <math>\phi</math>0,25</b>		
Produits	x (mol)	%	Produits	x (mol)	%	Produits	x (mol)	%
eau	7,75E-03	62,6	eau	4,22E-02	74,7	eau	6,42E-02	58,6
formal-déhyde	8,05E-04	6,5	CO	5,95E-03	10,5	CO2	3,57E-02	32,6
H2O2	7,45E-04	6,0	butènes	2,24E-03	4,0	CO	2,51E-03	2,3
CO	6,11E-04	4,9	formal-déhyde	1,25E-03	2,2	butènes	2,18E-03	2,0
éthers cycliques à 5			CO2	9,76E-04	1,7	formal-déhyde	1,51E-03	1,4
atomes	4,53E-04	3,7	propène	8,92E-04	1,6	propène	6,43E-04	0,6
CO2	4,06E-04	3,3	méthane	7,52E-04	1,3	éthylène	6,06E-04	0,6
acétone	3,39E-04	2,7	acétone	4,55E-04	0,8	H2O2	3,75E-04	0,3
butènes	2,06E-04	1,7	éthylène	4,53E-04	0,8	acétone	3,43E-04	0,3
somme triméthyl-			H2O2	1,89E-04	0,3	méthane	2,67E-04	0,2
pentènes	1,88E-04	1,5	acétal-déhyde	1,58E-04	0,3	somme diméthyl-		
éthers cycliques à 3			somme diméthyl-			pentènes	1,95E-04	0,2
atomes	1,65E-04	1,3	pentènes	1,48E-04	0,3	acétal-déhyde	1,31E-04	0,1
acétal-déhyde	1,30E-04	1,0	propanal	1,37E-04	0,2	métha-croléine	1,10E-04	0,1
éthers cycliques à 4			métha-croléine	1,37E-04	0,2	cétène	1,02E-04	0,1
atomes	9,37E-05	0,8	propenal	6,81E-05	0,1	propanal	9,32E-05	0,1
propanal	8,83E-05	0,7	pentènes	6,62E-05	0,1	éthers cycliques à 5		
methyl-OOH	8,14E-05	0,7	propa-diène	6,35E-05	0,1	atomes	7,87E-05	0,1
diméthyl-pentan-one	5,26E-05	0,4	méthyl-propanal	6,22E-05	0,1	méthyl-propanal	6,18E-05	0,1
méthyl-propanal	5,16E-05	0,4	méthanol	4,56E-05	0,1	propa-diène	5,90E-05	0,1
allyl-OOH	3,26E-05	0,3	éthers cycliques à 5			propenal	4,86E-05	0,0
C8-diones	3,05E-05	0,2	atomes	3,62E-05	0,1	pentènes	3,91E-05	0,0
métha-croléine	2,80E-05	0,2	éthane	3,47E-05	0,1	éthers cycliques à 3		
butenyl-OOH	2,44E-05	0,2	butenal	2,95E-05	0,1	atomes	3,81E-05	0,0
propène	1,88E-05	0,2	2-butanone	2,90E-05	0,1	butenal	3,54E-05	0,0
somme diméthyl-			penta-diènes	2,81E-05	0,0	méthanol	3,12E-05	0,0
pentènes	1,72E-05	0,1	buta-diènes	1,70E-05	0,0	2-butanone	2,46E-05	0,0
methyl-vinyl-ketone	1,35E-05	0,1	methyl-vinyl-ketone	1,55E-05	0,0	acétylène	1,94E-05	0,0
cétène	1,25E-05	0,1	propyne	1,36E-05	0,0	somme triméthyl-		
propyl-OOH	1,11E-05	0,1	éthers cycliques à 3			pentènes	1,91E-05	0,0
2-butanone	5,79E-06	0,0	atomes	1,00E-05	0,0	penta-diènes	1,69E-05	0,0
butenal	5,49E-06	0,0	acétylène	7,84E-06	0,0	éthane	1,60E-05	0,0
propenal	3,65E-06	0,0	somme triméthyl-			methyl-vinyl-ketone	1,30E-05	0,0
hexenyl-OOH	3,58E-06	0,0	pentènes	7,17E-06	0,0	propyne	9,98E-06	0,0
pentenyl-OOH	2,76E-06	0,0	furane	6,92E-06	0,0	buta-diènes	9,66E-06	0,0
somme diMe-	2,34E-06	0,0	oxyde d'éthylène	5,91E-06	0,0	furane	5,93E-06	0,0
octenyl-OOH	1,99E-06	0,0	méthyl-penta-diène	5,24E-06	0,0	somme diMe-	5,75E-06	0,0
penta-diènes	8,14E-07	0,0	diméthyl-butadiène	3,74E-06	0,0	méthyl-penta-diène	5,24E-06	0,0
pentènes	7,98E-07	0,0	somme diMe-	2,34E-06	0,0	allyl-OOH	4,14E-06	0,0
méthane	2,12E-07	0,0	benzène	1,69E-06	0,0	diméthyl-butadiène	3,99E-06	0,0
acétylène	0,00E+00	0,0	méthyl-butenal	1,68E-06	0,0	butenyl-OOH	3,96E-06	0,0
éthylène	0,00E+00	0,0						
<i>TOTAL : 1,24E-02</i>			<i>TOTAL : 5,65E-02</i>			<i>TOTAL : 1,10E-01</i>		

## 5. Bilan carbone

Le bilan en atome de carbone (cf. chapitre II figure 22) ci-dessous a été calculé qu'à partir des températures où le réactif a été dosé. Lorsque le pourcentage est compris entre  $\pm 10\%$ , on estime le bilan satisfaisant (l'écart pouvant être du essentiellement aux erreurs expérimentales). Lorsque le pourcentage est supérieur, cela signifie qu'un produit en quantité non négligeable n'a pu être dosé via nos méthodes (cas par exemple des alcools ou acides, difficilement analysables en chromatographie).

conditions : 0,5% -  $\phi$ 0,25 | 1% -  $\phi$ 0,25  
 $n_e$  entrée : 0,04 | 0,08

Température	$n_e$ sortie		Bilan carbone (%)	
	0,5% - $\phi$ 0,25	1% - $\phi$ 0,25	0,5% - $\phi$ 0,25	1% - $\phi$ 0,25
500	4,01E-02	8,02E-02	0	-1
550	4,03E-02	8,05E-02	-1	-1
575	0,00E+00	8,03E-02		-1
600	4,01E-02	8,40E-02	0	-5
625	0,00E+00	7,65E-02		9
650	3,97E-02	7,83E-02	1	4
675	0,00E+00	8,31E-02		-5
700	3,97E-02	8,09E-02	1	-2
750	3,95E-02	8,11E-02	1	-3
800	3,95E-02	8,25E-02	1	-6
825	3,97E-02	8,27E-02	1	-7
850	3,87E-02	7,11E-02	3	22
875	4,00E-02	7,84E-02	0	4
900	3,89E-02	8,17E-02	3	-4
925	3,73E-02	7,81E-02	7	5
950	3,78E-02	7,85E-02	5	4
975	3,66E-02	7,86E-02	8	4
1000	3,95E-02	7,93E-02	1	2
1025	3,98E-02	8,38E-02	1	-5
1050	4,01E-02	8,49E-02	0	-8
1075	4,06E-02	8,38E-02	-2	-6
1100	4,05E-02	8,09E-02	-1	-2



# Annexe III.g. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-décane

## Annexe III.g. Recueil de résultats obtenus pour l'oxydation du *n*-décane

### 1. Les conditions expérimentales

Richesse	1
X <i>n</i> -décane	0,0025
Température (K)	500 - 1100
P (Torr)	800

Appareils analytiques utilisés :

- SPI/TOF
- GC
- CRDS

### 2. Données expérimentales

T (K)	<sup>142</sup>		<sup>132</sup>		<sup>16</sup>		<sup>18</sup>		<sup>26</sup>	
	ndécane		dioxygène		méthane		eau		acétylène	
	C: 10 H: 22 O: 0	$\Phi = 1$	C: 0 H: 0 O: 2	$\Phi = 1$	C: 1 H: 4 O: 0	$\Phi = 1$	C: 0 H: 2 O: 1	$\Phi = 1$	C: 2 H: 2 O: 0	$\Phi = 1$
500	2.50E-03		3.99E-02		0.00E+00		0.00E+00		0.00E+00	
525	2.06E-03		3.84E-02		0.00E+00		1.52E-03		0.00E+00	
550										
560										
570										
575	1.48E-03		3.63E-02		3.66E-07		3.81E-03		0.00E+00	
580										
590										
600	1.07E-03		3.42E-02		1.32E-06		5.77E-03		0.00E+00	
610										
620										
625	9.69E-04		3.33E-02		3.52E-06		5.77E-03		6.37E-07	
630										
640										
650	1.04E-03		3.36E-02		5.45E-06		5.67E-03		5.74E-07	
660										
670										
675	1.47E-03		3.69E-02		5.68E-06		2.96E-03		0.00E+00	
680										
690										
700	1.92E-03		3.79E-02		5.09E-06		0.00E+00		0.00E+00	
725										
750	2.45E-03		3.95E-02		7.97E-07		0.00E+00		0.00E+00	
775										
800	2.44E-03		3.91E-02		6.33E-06		0.00E+00		0.00E+00	
825	2.39E-03		3.89E-02		2.65E-05		7.66E-04		0.00E+00	
850	2.04E-03		3.82E-02		1.09E-04		1.80E-03		1.23E-07	
875	1.28E-03		3.67E-02		3.35E-04		4.86E-03		6.94E-07	
900	5.30E-04		3.41E-02		7.19E-04		5.79E-03		4.07E-06	
925	2.07E-04		2.99E-02		1.00E-03		8.69E-03		8.91E-06	
950	8.46E-05		2.57E-02		1.19E-03		1.23E-02		1.73E-05	
975	3.33E-05		2.23E-02		1.26E-03		1.33E-02		2.05E-05	
1000	1.39E-05		1.87E-02		1.14E-03		1.39E-02		1.91E-05	
1025	8.80E-06		1.24E-02		8.60E-04		1.52E-02		1.61E-05	
1050	2.80E-06		6.26E-03		3.93E-04		1.87E-02		3.16E-06	
1075	0.00E+00		3.47E-03		2.95E-04		1.76E-02		4.06E-06	
1100	0.00E+00		1.19E-03		2.95E-04		2.17E-02		4.88E-06	

Méthodes :

GC

GC

GC

CRDS

GC + CRDS

## Annexe III.g. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-décane

T (K)	<i>m/z</i> : 28		<i>m/z</i> : 28		<i>m/z</i> : 30		<i>m/z</i> : 30	
	CO	C: 1 H: 0 O: 1	éthylène	C: 2 H: 4 O: 0	formal- déhyde	C: 1 H: 2 O: 1	éthane	C: 2 H: 6 O: 0
	$\varphi = 1$		$\varphi = 1$		$\varphi = 1$		$\varphi = 1$	
500	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	
525	1,97E-05		4,43E-06		0,00E+00		0,00E+00	
560								
570								
575	2,62E-04		1,89E-05		6,37E-05		0,00E+00	
580								
590								
600	9,67E-04		5,57E-05		3,69E-04		2,99E-07	
610								
620								
625	1,61E-03		1,19E-04		5,34E-04		4,81E-07	
630								
640								
650	1,32E-03		1,63E-04		3,66E-04		5,68E-07	
660								
670								
675	6,97E-04		1,43E-04		1,71E-04		2,93E-07	
680								
690								
700	1,33E-04		5,94E-05		0,00E+00		0,00E+00	
725								
750	8,70E-06		5,11E-06		0,00E+00		0,00E+00	
775								
800	2,34E-05		2,49E-05		0,00E+00		0,00E+00	
825	5,71E-05		9,48E-05		0,00E+00		5,54E-07	
850	2,07E-04		4,22E-04		0,00E+00		4,99E-06	
875	6,38E-04		1,46E-03		0,00E+00		2,71E-05	
900	2,89E-03		3,01E-03		1,97E-04		7,40E-05	
925	6,48E-03		3,72E-03		3,05E-04		1,02E-04	
950	9,89E-03		3,45E-03		4,47E-04		1,06E-04	
975	1,30E-02		3,20E-03		3,70E-04		1,03E-04	
1000	1,42E-02		2,67E-03		2,33E-04		8,88E-05	
1025	9,18E-03		1,87E-03		0,00E+00		8,02E-05	
1050	5,64E-03		8,69E-04		0,00E+00		5,58E-05	
1075	4,57E-03		6,89E-04		0,00E+00		4,49E-05	
1100	4,75E-03		3,57E-04		0,00E+00		2,98E-05	

Méthodes : GC GC + CRDS GC + CRDS GC

T (K)	<i>m/z</i> : 32		<i>m/z</i> : 40		<i>m/z</i> : 40		<i>m/z</i> : 42	
	méthanol	C: 1 H: 4 O: 1	propa- diène	C: 3 H: 4 O: 0	propyne	C: 3 H: 4 O: 0	cétène	C: 2 H: 2 O: 1
	$\varphi = 1$		$\varphi = 1$		$\varphi = 1$		$\varphi = 1$	
500	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	
525							1,06E-07	
550	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		2,13E-06	
560							4,18E-06	
570							6,94E-06	
575	4,37E-05		0,00E+00		0,00E+00			
580							1,06E-05	
590							1,40E-05	
600	1,10E-04		0,00E+00		0,00E+00		1,71E-05	
610							1,87E-05	
620							1,94E-05	
625	1,57E-04		0,00E+00		0,00E+00			
630							1,99E-05	
640							1,90E-05	
650	1,12E-04		0,00E+00		0,00E+00		1,65E-05	
660							1,37E-05	
670							1,06E-05	
675	8,26E-05		0,00E+00		0,00E+00			
680							7,46E-06	
690							5,12E-06	
700	3,24E-06		0,00E+00		0,00E+00		2,72E-06	
725							1,33E-07	
750	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		1,35E-08	
775							3,22E-08	
800	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		9,49E-08	
825	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		8,10E-07	
850	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		4,62E-06	
875	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		1,68E-05	
900	0,00E+00		2,72E-06		1,81E-06		3,12E-05	
925	0,00E+00		3,63E-06		2,27E-06		3,54E-05	
950	0,00E+00		3,63E-06		2,72E-06		3,87E-05	
975	0,00E+00		3,45E-06		1,36E-06		3,84E-05	
1000	0,00E+00		3,18E-06		0,00E+00		3,40E-05	
1025	0,00E+00		2,72E-06		0,00E+00		2,87E-05	
1050	0,00E+00		2,27E-06		0,00E+00		2,43E-05	
1075	0,00E+00		1,81E-06		0,00E+00		1,73E-05	
1100	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		3,27E-06	

Méthodes : GC GC GC SPITOF

## Annexe III.g. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-décane

T (K)	m/z: 42		44		44		44	
	propène	C: 3 H: 6 O: 0	CO2	C: 1 H: 0 O: 2	oxyde d'éthylène	C: 2 H: 4 O: 1	acétal- déhyde	C: 2 H: 4 O: 1
	φ = 1		φ = 1		φ = 1		φ = 1	
500	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	
525							2,36E-06	
550	2,09E-06		0,00E+00		0,00E+00		3,09E-05	
560							5,72E-05	
570							8,39E-05	
575	1,18E-05		0,00E+00		6,38E-06			
580							1,19E-04	
590							1,44E-04	
600	3,55E-05		7,15E-04		1,43E-05		1,68E-04	
610							1,79E-04	
620							1,85E-04	
625	6,76E-05		1,61E-03		1,43E-05			
630							1,88E-04	
640							1,86E-04	
650	9,06E-05		9,45E-04		9,57E-06		1,70E-04	
660							1,47E-04	
670							1,07E-04	
675	1,08E-04		0,00E+00		0,00E+00			
680							7,74E-05	
690							5,78E-05	
700	5,44E-05		0,00E+00		0,00E+00		3,44E-05	
725							2,34E-06	
750	3,49E-06		0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	
775							2,51E-06	
800	1,74E-05		0,00E+00		0,00E+00		4,78E-06	
825	6,55E-05		0,00E+00		0,00E+00		9,97E-06	
850	2,17E-04		1,07E-04		3,19E-06		2,84E-05	
875	5,79E-04		2,71E-04		7,97E-06		7,88E-05	
900	1,12E-03		5,37E-04		2,71E-05		1,26E-04	
925	8,42E-04		7,89E-04		2,71E-05		1,12E-04	
950	5,59E-04		1,22E-03		1,91E-05		9,26E-05	
975	3,88E-04		2,33E-03		1,28E-05		6,72E-05	
1000	2,31E-04		5,00E-03		4,78E-06		4,76E-05	
1025	1,60E-04		1,30E-02		0,00E+00		2,97E-05	
1050	1,09E-04		1,70E-02		0,00E+00		1,89E-05	
1075	6,48E-05		1,99E-02		0,00E+00		1,07E-05	
1100	9,06E-06		1,97E-02		0,00E+00		2,81E-06	

Méthodes : GC + SPITOF GC GC GC + SPITOF

T (K)	m/z: 44		46		48		54	
	propane	C: 3 H: 8 O: 0	éthanol	C: 2 H: 6 O: 1	methy- OOH	C: 1 H: 4 O: 2	buta- diènes	C: 4 H: 6 O: 0
	φ = 1		φ = 1		φ = 1		φ = 1	
500	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	
525							3,43E-08	
550	0,00E+00		0,00E+00		4,36E-06		0,00E+00	
560					1,10E-05			
570					2,10E-05			
575	0,00E+00		4,02E-06				0,00E+00	
580					3,49E-05			
590					4,74E-05			
600	0,00E+00		7,03E-06		5,41E-05		8,52E-07	
610					5,26E-05			
620					4,38E-05			
625	0,00E+00		8,04E-06				1,70E-06	
630					3,42E-05			
640					2,32E-05			
650	0,00E+00		5,52E-06		8,27E-06		2,27E-06	
660					3,57E-06			
670					2,02E-06			
675	0,00E+00		3,52E-06				3,41E-06	
680					7,42E-07			
690					1,88E-07			
700	0,00E+00		1,51E-06		3,69E-08		2,84E-06	
725					0,00E+00			
750	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	
775					0,00E+00			
800	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		5,68E-07	
825	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		2,27E-06	
850	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		1,42E-05	
875	1,24E-06		2,01E-06		0,00E+00		7,27E-05	
900	6,85E-06		5,02E-06		0,00E+00		1,83E-04	
925	8,71E-06		3,01E-06		0,00E+00		1,28E-04	
950	9,96E-06		1,51E-06		0,00E+00		8,86E-05	
975	1,06E-05		0,00E+00		0,00E+00		5,96E-05	
1000	8,71E-06		0,00E+00		0,00E+00		4,60E-05	
1025	6,22E-06		0,00E+00		0,00E+00		3,35E-05	
1050	3,73E-06		0,00E+00		0,00E+00		2,10E-05	
1075	1,87E-06		0,00E+00		0,00E+00		1,48E-05	
1100	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		2,84E-06	

Méthodes : GC GC SPITOF GC + SPITOF

### Annexe III.g. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-décane

T (K)	56		56		58		58	
	propène	C: 3 H: 4 O: 1	butènes	C: 4 H: 8 O: 0	propanal	C: 3 H: 6 O: 1	acétone	C: 3 H: 6 O: 1
	φ = 1		φ = 1		φ = 1		φ = 1	
500	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		8,24E-07	
525								
550	0,00E+00		1,09E-06		1,59E-05		9,05E-06	
560								
570								
575	8,51E-06		5,45E-06		5,98E-05		3,17E-05	
580								
590								
600	2,07E-05		1,79E-05		9,44E-05		3,24E-05	
610								
620								
625	3,28E-05		3,09E-05		9,62E-05		2,14E-05	
630								
640								
650	3,16E-05		4,17E-05		8,78E-05		1,25E-05	
660								
670								
675	2,92E-05		4,56E-05		7,47E-05		6,99E-06	
680								
690								
700	7,29E-06		3,43E-05		3,27E-05		0,00E+00	
725								
750	0,00E+00		4,36E-06		3,74E-06		0,00E+00	
775								
800	0,00E+00		1,25E-05		4,67E-06		0,00E+00	
825	1,82E-06		3,81E-05		5,61E-06		8,24E-07	
850	5,47E-06		1,18E-04		1,03E-05		2,19E-06	
875	3,28E-05		2,67E-04		1,59E-05		2,88E-06	
900	1,14E-04		3,80E-04		2,90E-05		3,57E-06	
925	9,48E-05		2,21E-04		1,96E-05		3,57E-06	
950	5,96E-05		1,27E-04		1,31E-05		0,00E+00	
975	2,67E-05		7,22E-05		6,54E-06		0,00E+00	
1000	1,22E-05		4,51E-05		3,74E-06		0,00E+00	
1025	8,51E-06		2,99E-05		2,80E-06		0,00E+00	
1050	6,08E-06		1,57E-05		1,87E-06		0,00E+00	
1075	1,22E-06		7,08E-06		9,34E-07		0,00E+00	
1100	0,00E+00		5,45E-07		0,00E+00		0,00E+00	

Méthodes : GC GC + SPI/TOF GC GC

T (K)	62		68		68		70	
	éthyl-OOH	C: 2 H: 6 O: 2	furane	C: 4 H: 4 O: 1	penta-diènes	C: 5 H: 8 O: 0	méthyl-vinyl-ketone	C: 4 H: 6 O: 1
	φ = 1		φ = 1		φ = 1		φ = 1	
500	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	
525	3,15E-07							
550	7,28E-06		0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	
560	1,50E-05							
570	2,33E-05							
575			6,67E-07		0,00E+00		0,00E+00	
580	3,18E-05							
590	3,50E-05							
600	2,84E-05		1,33E-06		0,00E+00		8,76E-06	
610	2,23E-05							
620	1,57E-05							
625			2,67E-06		0,00E+00		1,01E-05	
630	9,28E-06							
640	2,79E-06							
650	1,44E-06		2,34E-06		8,14E-07		7,41E-06	
660	4,64E-07							
670	1,59E-07							
675			1,67E-06		2,44E-06		3,37E-06	
680	3,66E-08							
690	0,00E+00							
700	0,00E+00		1,00E-06		8,14E-07		0,00E+00	
725	0,00E+00							
750	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	
775	0,00E+00							
800	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	
825	0,00E+00		0,00E+00		8,14E-07		0,00E+00	
850	0,00E+00		0,00E+00		2,85E-06		0,00E+00	
875	0,00E+00		6,67E-07		9,77E-06		0,00E+00	
900	0,00E+00		2,34E-06		1,83E-05		1,35E-06	
925	0,00E+00		1,33E-06		1,10E-05		2,02E-06	
950	0,00E+00		6,67E-07		6,92E-06		1,01E-06	
975	0,00E+00		0,00E+00		3,66E-06		0,00E+00	
1000	0,00E+00		0,00E+00		2,04E-06		0,00E+00	
1025	0,00E+00		0,00E+00		8,14E-07		0,00E+00	
1050	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	
1075	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	
1100	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	

Méthodes : SPI/TOF GC GC + SPI/TOF GC

Annexe III.g. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-décane

<i>m/z</i> :	<i>R2</i>		<i>R2</i>		<i>R2</i>		<i>R4</i>	
T (K)	pentènes C: 5 H: 10 O: 0		butanal C: 4 H: 8 O: 1		2- butanone C: 4 H: 8 O: 1		allyl-OOH C: 3 H: 6 O: 2	
	$\varphi = 1$		$\varphi = 1$		$\varphi = 1$		$\varphi = 1$	
500	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	
525							0,00E+00	
550	7,98E-07		3,77E-06		8,82E-06		4,77E-07	
560							1,02E-06	
570							1,53E-06	
575	4,19E-06		3,00E-05		2,92E-05			
580							2,24E-06	
590							2,94E-06	
600	1,04E-05		4,76E-05		2,51E-05		3,54E-06	
610							3,82E-06	
620							4,17E-06	
625	1,70E-05		5,02E-05		1,76E-05			
630							4,38E-06	
640							4,31E-06	
650	2,43E-05		4,76E-05		1,09E-05		4,02E-06	
660							3,43E-06	
670							2,17E-06	
675	3,39E-05		4,10E-05		5,43E-06			
680							1,47E-06	
690							4,70E-07	
700	2,27E-05		2,15E-05		0,00E+00		1,91E-07	
725							0,00E+00	
750	2,79E-06		2,61E-06		0,00E+00		0,00E+00	
775							0,00E+00	
800	8,77E-06		3,26E-06		0,00E+00		0,00E+00	
825	2,87E-05		3,91E-06		0,00E+00		0,00E+00	
850	7,62E-05		5,86E-06		0,00E+00		0,00E+00	
875	1,44E-04		7,17E-06		0,00E+00		0,00E+00	
900	1,75E-04		7,82E-06		6,79E-06		0,00E+00	
925	9,45E-05		5,86E-06		5,43E-06		0,00E+00	
950	5,50E-05		3,26E-06		2,71E-06		0,00E+00	
975	2,91E-05		1,63E-06		6,79E-07		0,00E+00	
1000	1,32E-05		6,51E-07		0,00E+00		0,00E+00	
1025	5,58E-06		0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	
1050	1,99E-06		0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	
1075	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	
1100	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	
Méthodes:	GC + SPI/TOF		GC		GC		SPI/TOF	

<i>m/z</i> :	<i>R6</i>		<i>R8</i>		<i>R2</i>		<i>R4</i>	
T (K)	propyl- OOH C: 3 H: 8 O: 2		benzène C: 6 H: 6 O: 0		méthyl- furane C: 5 H: 6 O: 1		hexènes C: 6 H: 12 O: 0	
	$\varphi = 1$		$\varphi = 1$		$\varphi = 1$		$\varphi = 1$	
500	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	
525	6,05E-09		0,00E+00					
550	1,03E-06		0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	
560	2,06E-06		0,00E+00					
570	3,07E-06		0,00E+00					
575								
580	4,03E-06		0,00E+00				3,77E-06	
590	4,43E-06		0,00E+00					
600	4,18E-06		0,00E+00		1,03E-06		7,53E-06	
610	3,51E-06		0,00E+00					
620	1,90E-06		0,00E+00					
625					3,09E-06		1,26E-05	
630	4,23E-07		0,00E+00					
640	2,50E-07		0,00E+00					
650	1,52E-07		0,00E+00		4,11E-06		1,73E-05	
660	4,74E-08		0,00E+00					
670	0,00E+00		0,00E+00					
675					4,63E-06		2,70E-05	
680	0,00E+00		0,00E+00					
690	0,00E+00		0,00E+00					
700	0,00E+00		0,00E+00		2,57E-06		1,82E-05	
725	0,00E+00		0,00E+00					
750	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		2,20E-06	
775	0,00E+00		0,00E+00					
800	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		7,85E-06	
825	4,97E-08		0,00E+00		0,00E+00		2,51E-05	
850	8,74E-08		0,00E+00		5,14E-07		7,12E-05	
875	9,17E-08		4,05E-06		7,71E-07		1,25E-04	
900	8,14E-08		1,06E-05		5,14E-07		1,37E-04	
925	2,99E-08		1,11E-05		0,00E+00		7,06E-05	
950	0,00E+00		9,19E-06		0,00E+00		3,80E-05	
975	0,00E+00		6,46E-06		0,00E+00		1,82E-05	
1000	0,00E+00		4,28E-06		0,00E+00		6,28E-06	
1025	0,00E+00		2,85E-06		0,00E+00		2,82E-06	
1050	0,00E+00		2,11E-06		0,00E+00		6,28E-07	
1075	0,00E+00		1,24E-06		0,00E+00		0,00E+00	
1100	0,00E+00		5,89E-07		0,00E+00		0,00E+00	
Méthodes:	SPI/TOF		GC + SPI/TOF		GC		GC	

## Annexe III.g. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-décane

<i>m/z</i> :	<i>66</i>		<i>66</i>		<i>68</i>		<i>68</i>	
	méthyl- THF	C: 5 H: 10 O: 1	pentanal	C: 5 H: 10 O: 1	butenyl- OOH	C: 4 H: 8 O: 2	heptène	C: 7 H: 14 O: 0
T (K)	$\varphi = 1$		$\varphi = 1$		$\varphi = 1$		$\varphi = 1$	
500	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	
525					4,36E-08			
550	0,00E+00		6,84E-06		2,33E-07		0,00E+00	
560					6,39E-07			
570					1,1E-06			
575	2,44E-06		1,71E-05				2,82E-06	
580					1,46E-06			
590					1,80E-06			
600	9,77E-06		2,49E-05		2,14E-06		4,79E-06	
610					2,25E-06			
620					1,98E-06			
625	1,56E-05		2,54E-05				8,18E-06	
630					1,60E-06			
640					9,19E-07			
650	1,61E-05		2,59E-05		7,26E-07		1,27E-05	
660					4,12E-07			
670					2,69E-07			
675	1,61E-05		2,49E-05				2,00E-05	
680					3,60E-08			
690					0,00E+00			
700	8,79E-06		1,32E-05		0,00E+00		1,95E-05	
725					0,00E+00			
750	0,00E+00		9,77E-07		0,00E+00		3,67E-06	
775					0,00E+00			
800	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		8,46E-06	
825	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		2,31E-05	
850	2,93E-06		2,93E-06		0,00E+00		6,01E-05	
875	4,89E-06		3,91E-06		0,00E+00		9,47E-05	
900	4,89E-06		4,40E-06		0,00E+00		9,45E-05	
925	2,44E-06		2,44E-06		0,00E+00		4,60E-05	
950	0,00E+00		7,33E-07		0,00E+00		2,43E-05	
975	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		1,21E-05	
1000	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		5,64E-06	
1025	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		2,54E-06	
1050	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		5,64E-07	
1075	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	
1100	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	

Méthodes : GC GC SPI/TOF GC

<i>m/z</i> :	<i>100</i>		<i>102</i>		<i>112</i>		<i>114</i>	
	hexanal	C: 6 H: 12 O: 1	pentenyl- OOH	C: 5 H: 10 O: 2	octène	C: 8 H: 16 O: 0	heptanal	C: 7 H: 14 O: 1
T (K)	$\varphi = 1$		$\varphi = 1$		$\varphi = 1$		$\varphi = 1$	
500	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	
525			6,14E-08					
550	1,95E-06		1,36E-07		0,00E+00		6,49E-07	
560			2,38E-07					
570			3,55E-07					
575	9,34E-06				0,00E+00		4,86E-06	
580			5,50E-07					
590			6,82E-07					
600	1,28E-05		8,05E-07		1,69E-06		8,43E-06	
610			8,73E-07					
620			9,28E-07					
625	1,32E-05				4,23E-06		9,40E-06	
630			9,59E-07					
640			9,22E-07					
650	1,32E-05		7,73E-07		8,46E-06		1,04E-05	
660			6,51E-07					
670			4,43E-07					
675	1,30E-05				1,61E-05		1,07E-05	
680			3,03E-07					
690			2,20E-07					
700	8,95E-06		1,46E-07		1,78E-05		8,76E-06	
725			0,00E+00					
750	0,00E+00		0,00E+00		2,82E-06		0,00E+00	
775			0,00E+00					
800	0,00E+00		0,00E+00		7,33E-06		0,00E+00	
825	0,00E+00		0,00E+00		2,26E-05		0,00E+00	
850	7,78E-07		0,00E+00		5,58E-05		0,00E+00	
875	1,56E-06		0,00E+00		8,43E-05		9,73E-07	
900	1,56E-06		0,00E+00		7,90E-05		1,62E-06	
925	1,17E-06		0,00E+00		3,58E-05		4,86E-07	
950	3,89E-07		0,00E+00		1,92E-05		0,00E+00	
975	0,00E+00		0,00E+00		9,87E-06		0,00E+00	
1000	0,00E+00		0,00E+00		1,41E-06		0,00E+00	
1025	0,00E+00		0,00E+00		4,23E-07		0,00E+00	
1050	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	
1075	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	
1100	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	

Méthodes : GC SPI/TOF GC GC

## Annexe III.g. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-décane

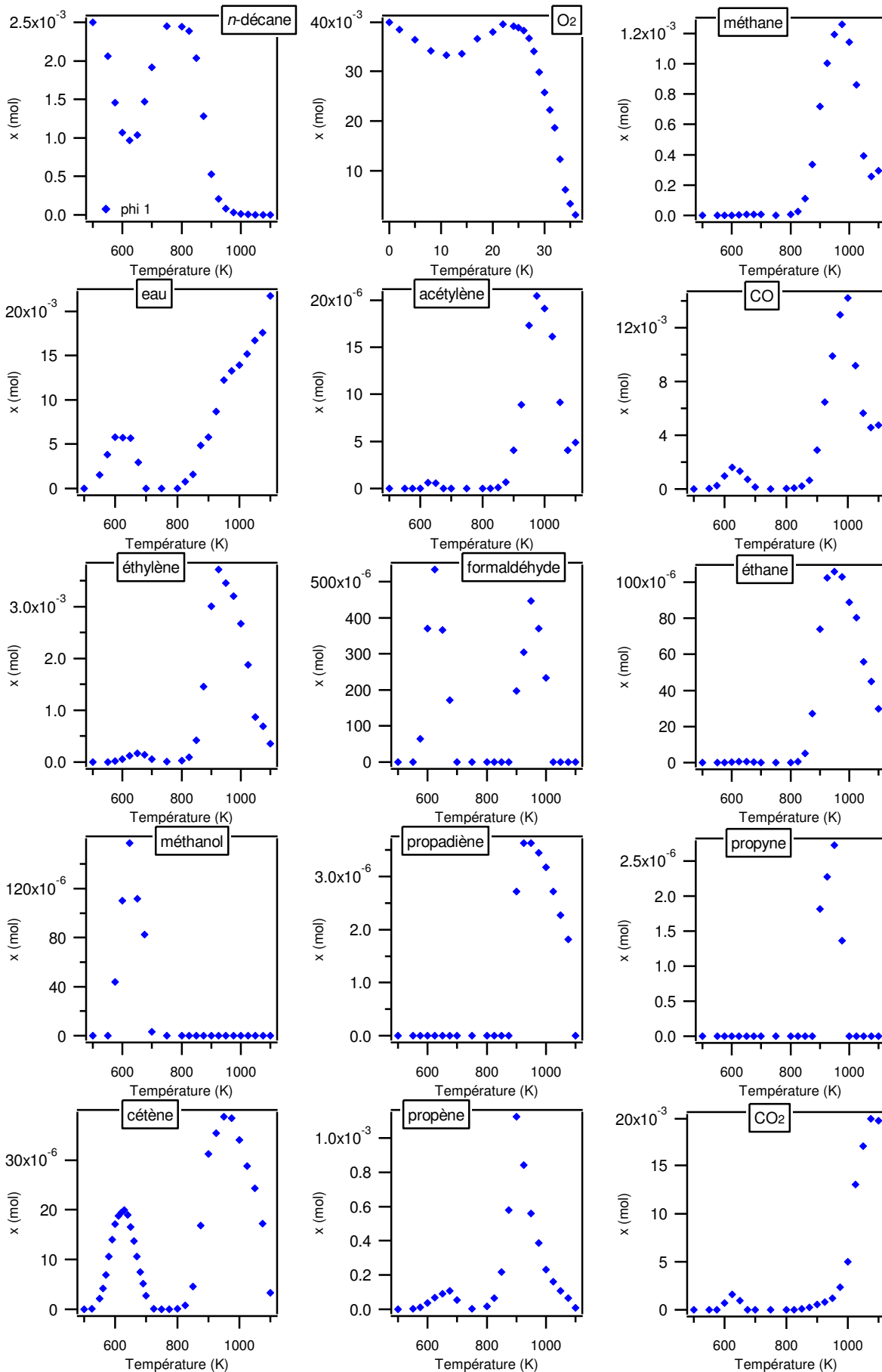
T (K)	<i>m/z</i> : 116		<i>m/z</i> : 126		<i>m/z</i> : 140		<i>m/z</i> : 156	
	hexenyl-OOH	C: 6 H: 12 O: 2	nonène	C: 9 H: 18 O: 0	décène	C: 10 H: 20 O: 0	somme des éthers cycliques	C: 10 H: 20 O: 1
	$\varphi = 1$		$\varphi = 1$		$\varphi = 1$		$\varphi = 1$	
500	0,00E+00		0,00E+00		1,25E-07		0,00E+00	
525	0,00E+00							
550			0,00E+00		2,40E-06		8,81E-05	
560	8,33E-08							
570	1,67E-07							
575			0,00E+00		1,50E-05		2,12E-04	
580	2,27E-07							
590	2,59E-07							
600	3,11E-07		0,00E+00		2,39E-05		2,70E-04	
610	3,40E-07							
620	3,61E-07							
625			0,00E+00		3,52E-05		3,10E-04	
630	3,85E-07							
640								
650	3,82E-07		0,00E+00		4,84E-05		3,40E-04	
660	3,78E-07							
670	3,76E-07							
675			1,50E-06		7,38E-05		3,77E-04	
680	2,76E-07							
690	1,27E-07							
700	3,93E-08		2,15E-06		6,15E-05		2,86E-04	
725	0,00E+00							
750	0,00E+00		0,00E+00		6,27E-06		1,09E-05	
775	0,00E+00							
800	0,00E+00		1,59E-06		7,70E-06		8,33E-06	
825	0,00E+00		4,68E-06		2,01E-05		1,66E-05	
850	0,00E+00		1,35E-05		2,54E-05		2,14E-05	
875	0,00E+00		2,30E-05		2,20E-05		1,80E-05	
900	0,00E+00		1,68E-05		9,64E-06		7,41E-06	
925	0,00E+00		9,18E-06		1,04E-06		0,00E+00	
950	0,00E+00		4,78E-06		0,00E+00		0,00E+00	
975	0,00E+00		2,25E-06		0,00E+00		0,00E+00	
1000	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	
1025	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	
1050	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	
1075	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	
1100	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	

Méthodes: SPI/TOF GC GC GC

T (K)	<i>m/z</i> : 158		<i>m/z</i> : 170		<i>m/z</i> : 172	
	nonenyl-OOH	C: 9 H: 18 O: 2	decane-diones	C: 10 H: 18 O: 2	decenyl-OOH	C: 10 H: 20 O: 2
	$\varphi = 1$		$\varphi = 1$		$\varphi = 1$	
500	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	
525	0,00E+00		3,27E-07		0,00E+00	
550	0,00E+00		6,54E-07		0,00E+00	
560	7,27E-08		1,07E-06		0,00E+00	
570	8,95E-08		1,54E-06		9,53E-10	
575						
580	1,13E-07		2,15E-06		8,24E-09	
590	1,31E-07		2,58E-06		2,06E-08	
600	1,50E-07		3,17E-06		3,47E-08	
610	1,66E-07		3,33E-06		3,32E-08	
620			3,46E-06		3,68E-08	
625						
630	1,84E-07		3,91E-06		2,66E-08	
640			4,19E-06		2,20E-08	
650	1,92E-07		4,04E-06		1,71E-08	
660	1,96E-07		3,59E-06		0,00E+00	
670			2,07E-06		1,06E-08	
675						
680	2,16E-07		1,35E-06			
690	2,16E-07		1,10E-06		3,28E-09	
700	1,81E-07		6,31E-07		0,00E+00	
725	4,89E-09		3,51E-07		0,00E+00	
750	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	
775	2,50E-09		0,00E+00		0,00E+00	
800	8,16E-08		0,00E+00		0,00E+00	
825	1,02E-07		0,00E+00		0,00E+00	
850	1,09E-07		0,00E+00		0,00E+00	
875	1,88E-08		0,00E+00		0,00E+00	
900	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	
925	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	
950	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	
975	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	
1000	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	
1025	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	
1050	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	
1075	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	
1100	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	

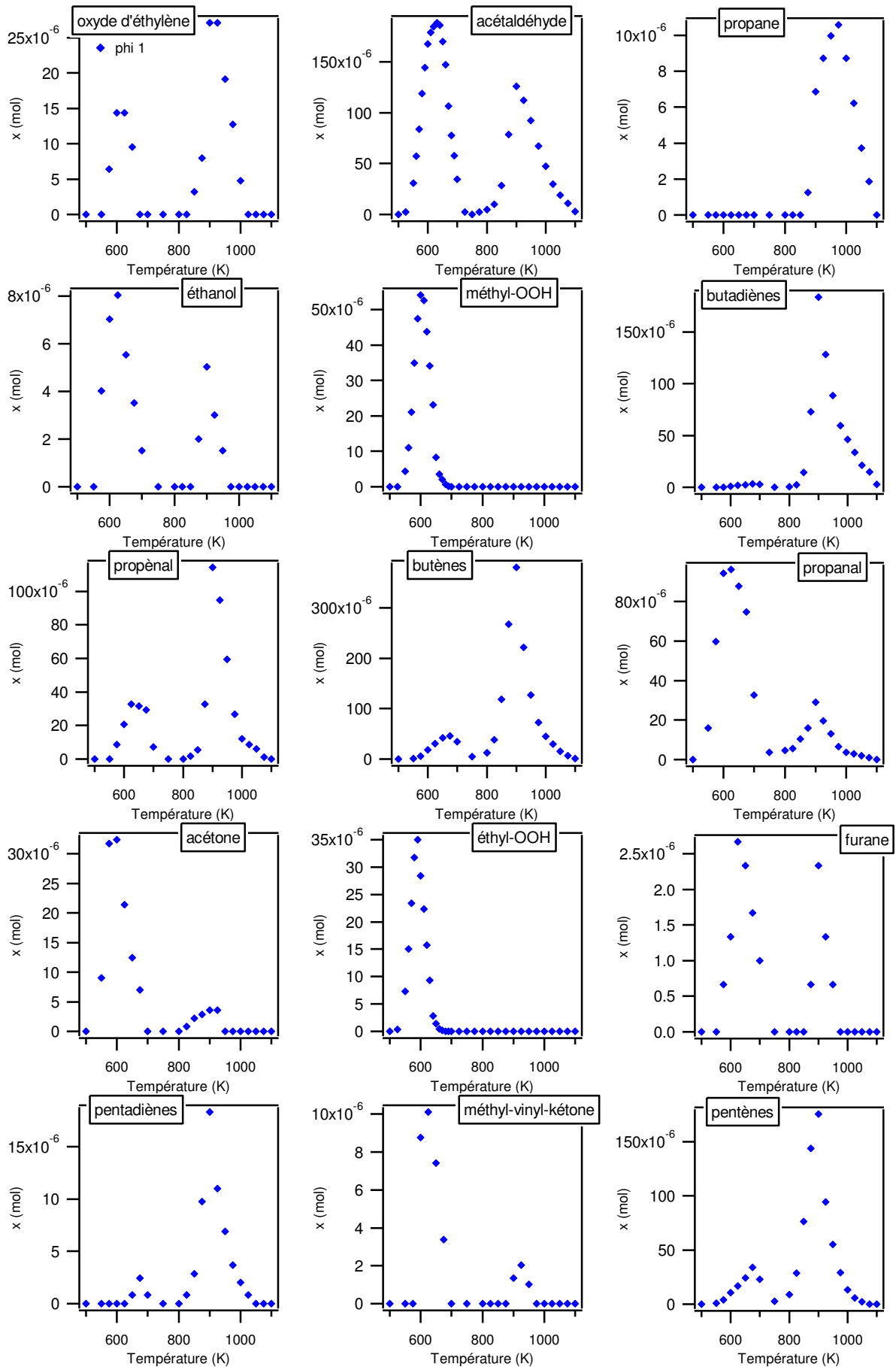
Méthodes: SPI/TOF SPI/TOF SPI/TOF

3. Liste des figures correspondantes

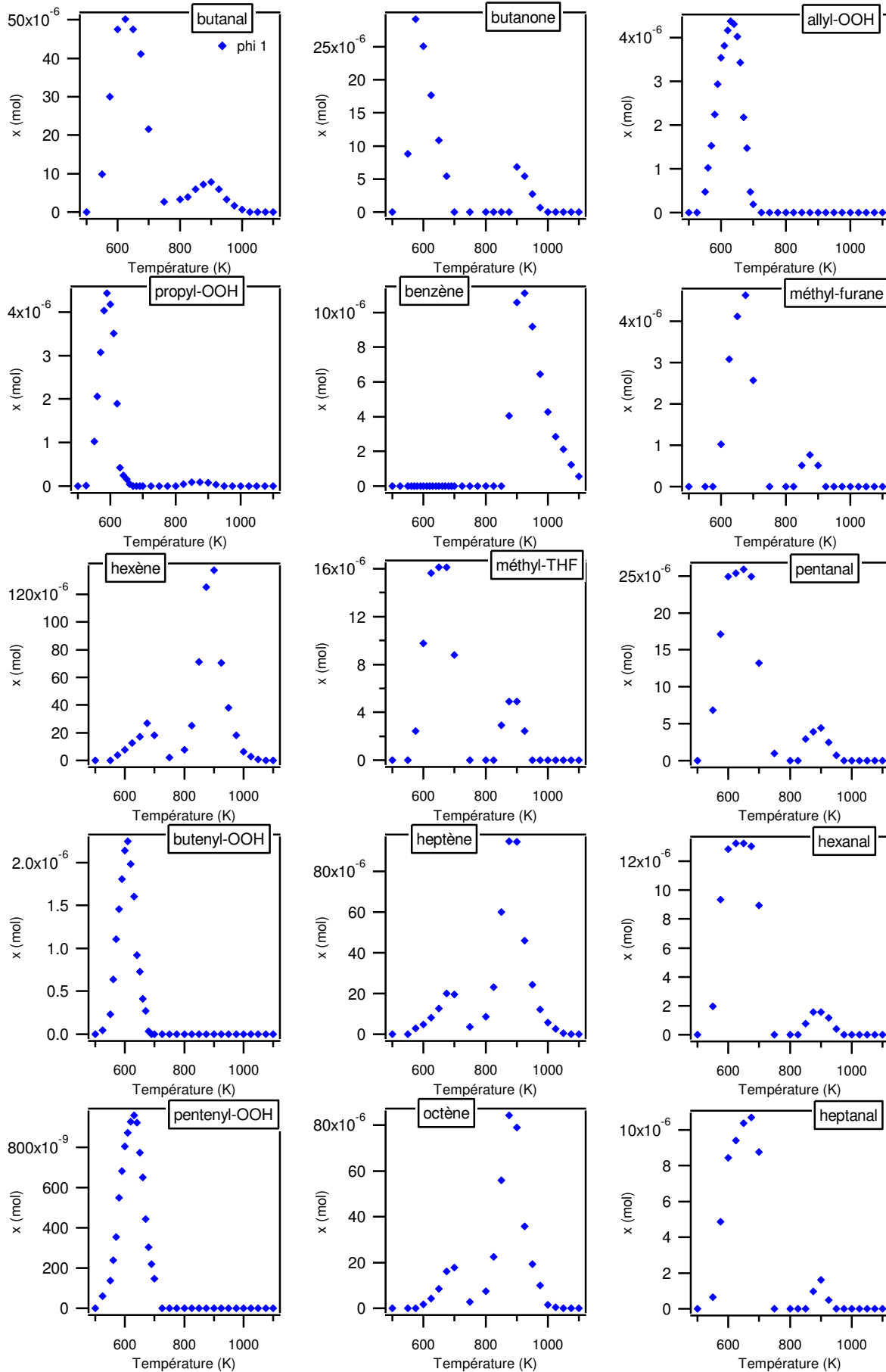


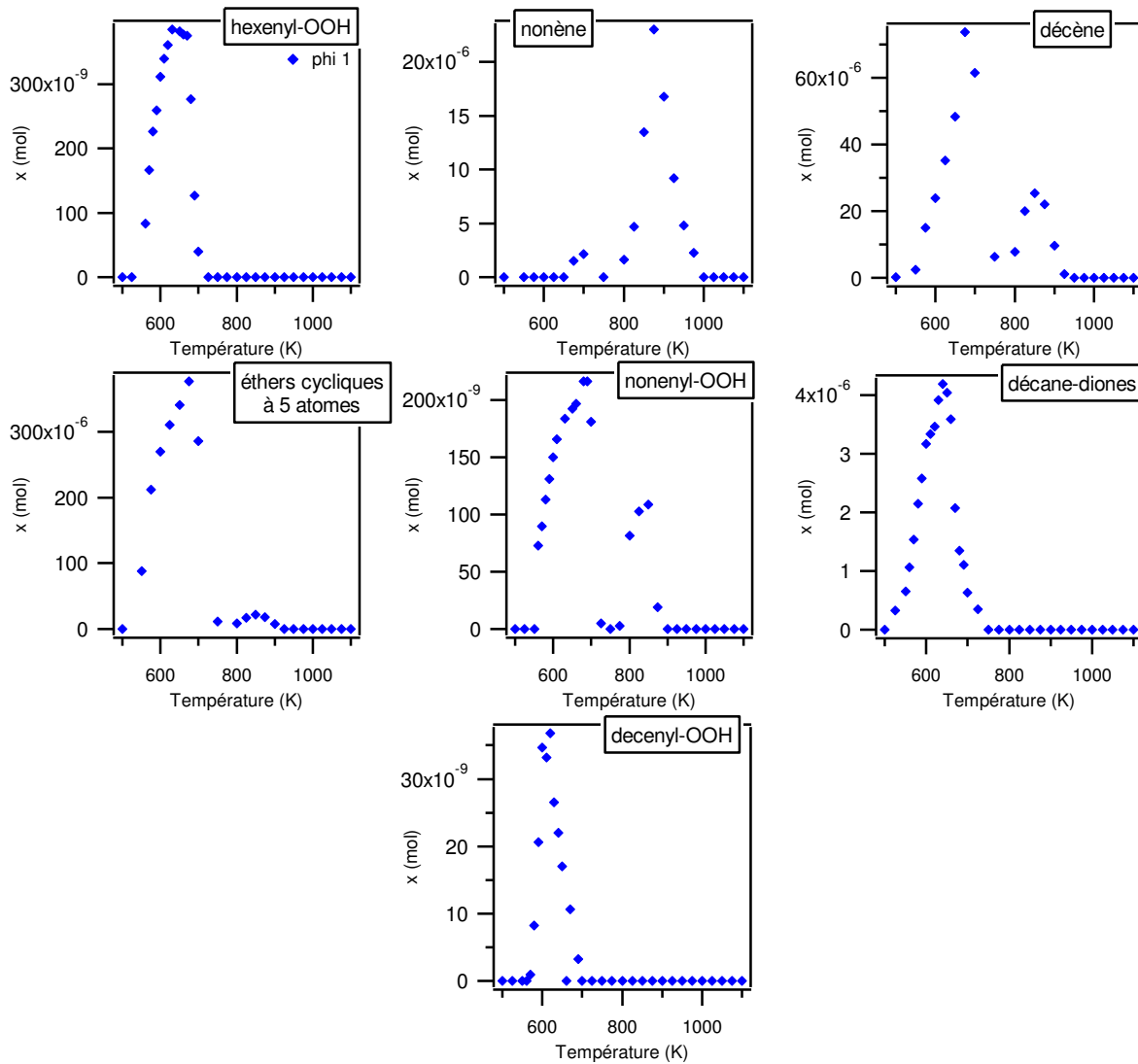


## Annexe III.g. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-décane



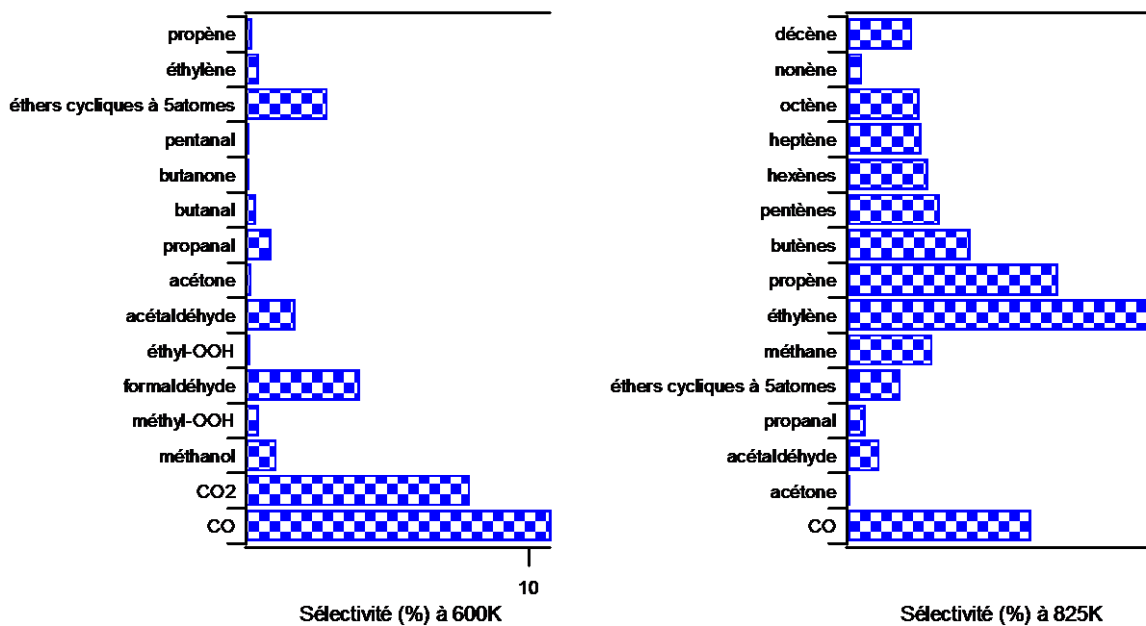
## Annexe III.g. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-décane





#### 4. Sélectivité à basse et haute température

Graphique présentant les 15 principaux produits formés à basse et haute température (sauf l'eau)



## Annexe III.g. Résultats obtenus lors de l'oxydation du *n*-décane

Tableaux présentant l'ensemble des sélectivités à basse et haute température

T = 600 K φ = 1			T = 825 K φ = 1		
Produits	Fraction molaire	Sélectivité (%)	Produits	Fraction molaire	Sélectivité (%)
eau	5,77E-03	64,4	eau	7,66E-04	63,0
CO	9,67E-04	10,8	éthylène	9,48E-05	7,8
CO2	7,15E-04	8,0	propène	6,55E-05	5,4
formal-déhyde	3,69E-04	4,1	CO	5,71E-05	4,7
éthers cycliques à 5atomes	2,70E-04	3,0	butènes	3,81E-05	3,1
acétal-déhyde	1,68E-04	1,9	pentènes	2,87E-05	2,4
méthanol	1,10E-04	1,2	méthane	2,65E-05	2,2
propanal	9,44E-05	1,1	hexènes	2,51E-05	2,1
éthylène	5,57E-05	0,6	heptène	2,31E-05	1,9
méthyl-OOH	5,41E-05	0,6	octène	2,26E-05	1,9
butanal	4,76E-05	0,5	décène	2,01E-05	1,7
propène	3,55E-05	0,4	éthers cycliques à 5atomes	1,66E-05	1,4
acétone	3,24E-05	0,4	acétal-déhyde	9,97E-06	0,8
éthyl-OOH	2,84E-05	0,3	propanal	5,61E-06	0,5
2-butanone	2,51E-05	0,3	nonène	4,68E-06	0,4
pentanal	2,49E-05	0,3	butanal	3,91E-06	0,3
décène	2,39E-05	0,3	buta-diènes	2,27E-06	0,2
propenal	2,07E-05	0,2	propenal	1,82E-06	0,2
butènes	1,79E-05	0,2	acétone	8,24E-07	0,1
cétène	1,71E-05	0,2	penta-diènes	8,14E-07	0,1
oxyde d'éthylène	1,43E-05	0,2	cétène	8,10E-07	0,1
hexanal	1,28E-05	0,1	éthane	5,54E-07	0,0
pentènes	1,04E-05	0,1	nonenyl-OOH	1,02E-07	0,0
méthyl-THF	9,77E-06	0,1	propyl-OOH	4,97E-08	0,0
méthyl-vinyl-ketone	8,76E-06	0,1	acétylène	0,00E+00	0,0
heptanal	8,43E-06	0,1	formal-déhyde	0,00E+00	0,0
hexènes	7,53E-06	0,1	propa-diène	0,00E+00	0,0
éthanol	7,03E-06	0,1	CO2	0,00E+00	0,0
heptène	4,79E-06	0,1	oxyde d'éthylène	0,00E+00	0,0
propyl-OOH	4,18E-06	0,0	propane	0,00E+00	0,0
allyl-OOH	3,54E-06	0,0	éthanol	0,00E+00	0,0
decane-diones	3,17E-06	0,0	méthyl-OOH	0,00E+00	0,0
butenyl-OOH	2,14E-06	0,0	propyne	0,00E+00	0,0
octène	1,69E-06	0,0	éthyl-OOH	0,00E+00	0,0
furane	1,33E-06	0,0	furane	0,00E+00	0,0
méthane	1,32E-06	0,0	méthyl-vinyl-ketone	0,00E+00	0,0
méthyl-furane	1,03E-06	0,0	benzène	0,00E+00	0,0
buta-diènes	8,52E-07	0,0	2-butanone	0,00E+00	0,0
pentenyl-OOH	8,05E-07	0,0	allyl-OOH	0,00E+00	0,0
hexenyl-OOH	3,11E-07	0,0	méthyl-furane	0,00E+00	0,0
éthane	2,99E-07	0,0	decane-diones	0,00E+00	0,0
nonenyl-OOH	1,50E-07	0,0	méthyl-THF	0,00E+00	0,0
decenyl-OOH	3,47E-08	0,0	hexenyl-OOH	0,00E+00	0,0
acétylène	0,00E+00	0,0	pentanal	0,00E+00	0,0
propa-diène	0,00E+00	0,0	hexanal	0,00E+00	0,0
propane	0,00E+00	0,0	butenyl-OOH	0,00E+00	0,0
penta-diènes	0,00E+00	0,0	heptanal	0,00E+00	0,0
propyne	0,00E+00	0,0	méthanol	0,00E+00	0,0
benzène	0,00E+00	0,0	pentenyl-OOH	0,00E+00	0,0
nonène	0,00E+00	0,0	decenyl-OOH	0,00E+00	0,0
<b>TOTAL :</b>			<b>TOTAL :</b>		
<b>8,95E-03</b>			<b>1,22E-03</b>		

### 5. Bilan carbone

Le bilan en atome de carbone (cf. [chapitre II figure 22](#)) ci-dessous a été calculé qu'à partir des températures où le réactif a été dosé. Lorsque le pourcentage est compris entre  $\pm 10\%$ , on estime le bilan satisfaisant (l'écart pouvant être du essentiellement aux erreurs expérimentales). Lorsque le pourcentage est supérieur, cela signifie qu'un produit en quantité non négligeable n'a pu être dosé via nos méthodes (cas par exemple des alcools ou acides, difficilement analysables en chromatographie).

n <sub>c</sub> entrée :	0,025	
Température	n <sub>c</sub> sortie φ = 1	Bilan carbone (%) φ = 1
500	2,50E-02	0
550	2,19E-02	13
575	1,81E-02	28
600	1,79E-02	28
625	1,91E-02	24
650	1,97E-02	21
675	2,25E-02	10
700	2,43E-02	3
750	2,48E-02	1
800	2,50E-02	0
825	2,56E-02	-2
850	2,53E-02	-1
875	2,41E-02	4
900	2,59E-02	-4
925	2,48E-02	1
950	2,49E-02	1
975	2,65E-02	-6
1000	2,78E-02	-9
1025	2,81E-02	-10
1050	2,56E-02	-2
1075	2,65E-02	-6
1100	2,56E-02	-2

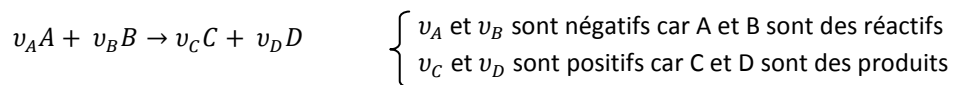
### Annexe III.h. Rappel rapide sur le principe des simulations en combustion

#### 1) Modélisation

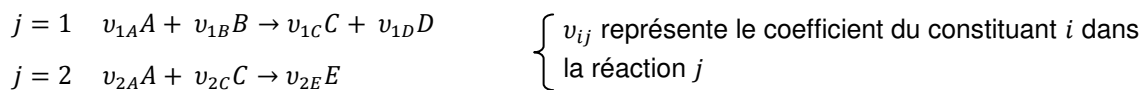
La compréhension et la maîtrise des phénomènes d'oxydation requièrent la détermination d'un modèle cinétique détaillé composé d'un ensemble de réactions élémentaires appelé mécanisme réactionnel, ainsi que des constantes de vitesse et des données thermodynamiques correspondantes. Ces modèles permettront par la suite de réaliser des études théoriques dans le but de réduire la consommation de carburants et les émissions de polluants, voir même d'aider à la conception de nouveaux moteurs HCCI ou LTC.

#### Rappels cinétiques

La vitesse de la réaction correspond à la quantité de matière transformée par unité de temps et par unité de volume, représentative du système dans lequel la réaction a lieu <sup>270</sup>. Elle s'exprime habituellement en mol.cm<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup> ou mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> pour les réactions en phase homogène. Pour un bilan de matière, la transformation chimique est dite à stœchiométrie simple et on obtient une équation de la forme :



Cette équation ne permettant pas de décrire le mécanisme réactionnel, on travaille avec une transformation chimique à stœchiométrie multiple :



La vitesse de la réaction  $r$  est une fonction d'état dépendant de la pression, de la température et des concentrations locales et instantanées. A partir de la loi de vitesse, on peut écrire la vitesse de transformation chimique  $R$  d'un composé  $i$  intervenant en  $j$  réactions. Il est important de noter que contrairement à  $r_j$  qui est toujours positive,  $R_i$  peut être positive ou négative selon si c'est la vitesse de transformation d'un produit ou d'un réactif.

$$r = k \prod_i [i]^{\alpha_i} \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha_j \text{ l'ordre partiel de } i \text{ dans la réaction} \\ k \text{ la constante cinétique de la réaction en fonction de la température} \end{array} \right.$$

Loi d'Arrhenius modifié :  $k = AT^n e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}$  
 $\left\{ \begin{array}{l} E_a \text{ l'énergie d'activation en J.mol}^{-1} \\ A \text{ le facteur pré-exponentiel} \\ R \text{ la constante des gaz parfaits (8,314 J}^{-1} \cdot \text{K.mol}^{-1}) \\ n \text{ exposant pour dépendance en température} \end{array} \right.$

$$R_i = \sum_j v_{ij} r_j$$

#### Simulation sous CHEMKIN

CHEMKIN II <sup>230</sup> est un logiciel de simulation de référence dans le domaine de la combustion. Le principe est de résoudre un système d'équation correspondant au bilan de matière. Ce système d'équation varie en fonction du mode de fonctionnement du réacteur utilisé :

- dans le cas d'un réacteur fermé (tube à onde de choc...) nommé SENKIN, on a une accumulation des produits dans le réacteur qui se traduit au niveau de l'équation par une dérivée temporelle.
- dans le cas d'un réacteur ouvert (c'est le cas ici du réacteur parfaitement agité avec lequel sera lancé les analyses) nommé PSR, on se trouve en régime permanent et l'équation ne dépend pas du temps.

Il est important de noter, que ce soit en SENKIN ou en PSR, la réaction est homogène au sein du réacteur et le bilan de matière ne dépend donc pas de l'espace. De par ses différences, les simulations en PSR dépendent d'un moins grand nombre de variables, ce qui rend les calculs plus simples et beaucoup plus rapides pour le logiciel.

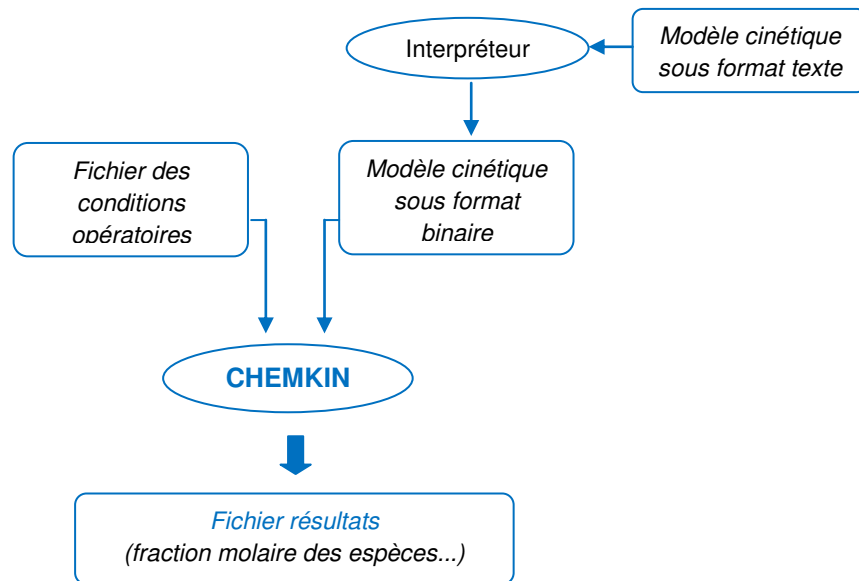
## Annexe III.h. Rappels sur la modélisation et présentation de EXGAS

### Principe d'utilisation

Pour pouvoir fonctionner, le logiciel CHEMKIN a besoin de deux fichiers d'entrée :

- le mécanisme réactionnel d'oxydation du carburant est compilé via un interpréteur, ce qui va permettre d'une part de vérifier les erreurs et d'autre part de transformer le fichier texte en format binaire exploitable par CHEMKIN
- le fichier contenant les conditions opératoires est créé en parallèle par l'opérateur (fraction molaire des réactifs, richesse, température...).

Le logiciel CHEMKIN va ensuite centraliser l'ensemble des informations, résoudre les calculs et créer un fichier résultats contenant les fractions molaires de chaque composé dans les conditions stipulées.



Principe d'utilisation du logiciel CHEMKIN II

### 2) Modèle cinétique

#### Conception

Le modèle cinétique détaillé doit avoir une structure bien précise afin de pouvoir être utilisé par le logiciel de simulation CHEMKIN :

- *Énumération des espèces présentes et définition de leurs grandeurs thermodynamiques*

nom de la l'espèce	composition	températures limites								
		basse	haute	intermédiaire						
DME	CH3OCH3	T03/10C	2H	60	1	0G	0200.00	6000.00	1000.00	1
		5.64844274E+00	1.63381875E-02	-5.86802189E-06	9.46836384E-10	-5.66504295E-14				2
		-2.50864216E+04	-5.96267354E+00	5.30562273E+00	-2.14253958E-03	5.30873092E-05				3
		-6.23146897E-08	2.30730916E-11	-2.39655820E+04	7.13244569E-01	-2.21221696E+04				4

coefficients du polynôme NASA : 7 pour les bases et 7 pour les hautes températures

Format de rédaction des espèces et de leurs paramètres thermodynamiques dans un modèle cinétique

Les données thermodynamiques sont représentées par 14 coefficients du polynôme NASA<sup>271</sup>. Ces coefficients permettent de calculer les principales grandeurs thermodynamiques. On retrouve ci-dessous respectivement : a capacité calorifique à pression constante, l'enthalpie standard de formation apparente, l'entropie standard et l'enthalpie libre standard.

$$\frac{C_{Pj}^{\circ}(T)}{R} = a_{1j} + a_{2j}T + a_{3j}T^2 + a_{4j}T^3 + a_{5j}T^4 \quad \left\{ \begin{array}{l} C_{Pj}^{\circ} \text{ la capacité calorifique à P constante} \\ a_{nj} \text{ le coefficient } n \text{ du polynôme NASA} \\ T \text{ la température (en K)} \\ R (8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}) \end{array} \right.$$

$$\frac{\Delta_{fa}H_j^{\circ}(T)}{RT} = a_{1j} + a_{2j}\frac{T}{2} + a_{3j}\frac{T^2}{3} + a_{4j}\frac{T^3}{4} + a_{5j}\frac{T^4}{5} + \frac{a_{6j}}{T} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta_{fa}H_j^{\circ} \text{ l'enthalpie standard de formation} \\ \text{apparente} \end{array} \right.$$

$$\frac{S_j^{\circ}(T)}{R} = a_{1j} \ln T + a_{2j}T + a_{3j}\frac{T^2}{2} + a_{4j}\frac{T^3}{3} + a_{5j}\frac{T^4}{4} + a_{7j} \quad \left\{ \begin{array}{l} S_j^{\circ} \text{ l'entropie standard} \end{array} \right.$$

$$\frac{\Delta_{fa}G_j^{\circ}(T)}{RT} = \frac{\Delta_{fa}H_j^{\circ}(T)}{RT} - \frac{S_j^{\circ}(T)}{R} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta_{fa}G_j^{\circ} \text{ l'enthalpie standard de formation apparente} \end{array} \right.$$

La connaissance de telles grandeurs permettra par la suite de calculer les constantes d'équilibres de la réaction :  $K_j^{\circ}(T)$ . Les paramètres thermodynamiques peuvent être trouvés dans la littérature (BURCAT<sup>272</sup>), évalués par le logiciel THERGAS<sup>273</sup> développé à Nancy, ou calculés par des méthodes basées sur la mécanique quantique.

- Enumération des réactions élémentaires concurrentes à l'oxydation et définition de leurs paramètres cinétiques

<u>Réactions élémentaires</u>	<u>Paramètres cinétiques</u>			<u>Référence</u>
	<i>A</i>	<i>n</i>	<i>E<sub>a</sub></i>	
<b>!REACTIONS DU DME</b>				
<b>!Unimolecular initiations</b>				
DME=R4CH3+R7CH3O	1.70e42	-7.95	91800.0	!<Zhao2008>!
R1H+CH3OCH2=DME	1.00e14	0.00	0.0	!<Corrélation exgas>!
<b>!Bimolecular initiations</b>				
DME+O2=CH3OCH2+R3OOH	4.10e13	0.00	44910.0	!<Zhao2008>!

Format de rédaction des réactions élémentaires et de leurs paramètres cinétiques dans un modèle cinétique

Les paramètres cinétiques sont représentés par 3 coefficients (*A*, *n* et *E<sub>a</sub>*) selon l'équation d'Arrhenius modifiée. Ils peuvent être trouvés dans la littérature, via le site de référence NIST<sup>274</sup> ou par corrélation avec les équations utilisées sur EXGAS<sup>275</sup>.

### Générateur automatique : EXGAS

EXGAS est un logiciel développé par l'équipe KinCom à Nancy<sup>222,223</sup> qui permet la formulation assistée par ordinateur de mécanismes primaires complets et des mécanismes secondaires simplifiés de l'oxydation des composés organiques en phase gazeuse. EXGAS fournit un mécanisme réactionnel en trois parties :

- *Une base de réaction C<sub>0</sub>-C<sub>2</sub>* : cette base de réaction, pré-établie manuellement, comporte 781 réactions élémentaires uni, bi, et tri-moléculaires, impliquant comme réactifs 26 radicaux libres et 26 molécules (ayant jusqu'à deux atomes de carbone).
- *Un mécanisme primaire* : ce mécanisme généré par ordinateur comporte les réactions élémentaires relatives aux réactifs (espèces présentes dans le mélange initial)
- *Un mécanisme secondaire* : ce mécanisme généré par ordinateur comporte les réactions élémentaires liées aux sous-produits obtenues lors du mécanisme primaire



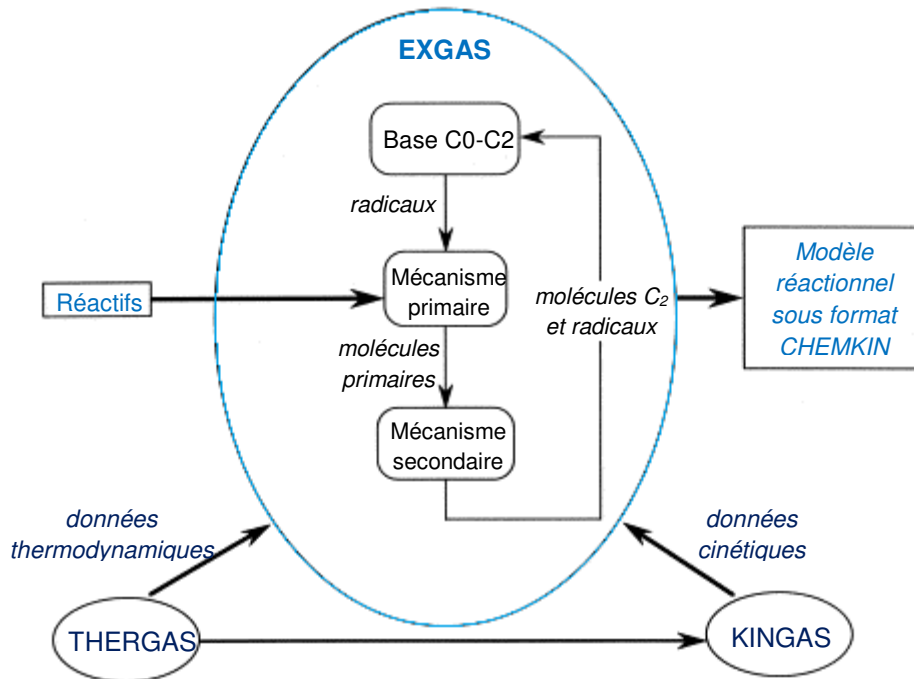


Schéma global du système EXGAS<sup>222</sup> de génération automatique de modèles réactionnels

Deux logiciels fonctionnent en parallèle au logiciel EXGAS :

- Le logiciel *THERGAS*<sup>273</sup> permettant le calcul automatique des constantes thermodynamiques des molécules et radicaux. L'estimation de ces données est basée sur la méthode d'additivité de groupes de Benson et coll.<sup>276</sup>.
- Le logiciel *KINGAS*<sup>222</sup> permettant le calcul automatique des constantes cinétiques des réactions. L'estimation de ces constantes est également basée sur la méthode d'additivité de groupes de Benson et coll.<sup>276</sup>.

Les mécanismes cinétiques obtenus sont directement générés au format Chemkin II.

# Annexe IV.a. Résultats obtenus lors de l'oxydation du DME

## Annexe IV.a. Recueil de résultats obtenus pour l'oxydation du diméthyl-éther

### 1. Les conditions expérimentales

Richesse	0,25 ; 1 ; 2
X diméthyl-éther	0,02
Température (K)	500 - 1100

Appareils analytiques utilisés :

- GC
- CRDS

### 2. Données expérimentales

T (K)	<i>m/z</i> : 46			<i>m/z</i> : 32			<i>m/z</i> : 16			<i>m/z</i> : 18		
	DME			dioxygène			méthane			eau		
	$\phi = 0,25$	$\phi = 1$	$\phi = 2$	$\phi = 0,25$	$\phi = 1$	$\phi = 2$	$\phi = 0,25$	$\phi = 1$	$\phi = 2$	$\phi = 0,25$	$\phi = 1$	$\phi = 2$
500	1,89E-02	2,06E-02	1,88E-02	2,41E-01	5,71E-02	2,70E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,59E-04	4,49E-04	6,64E-04
525	1,82E-02	1,98E-02	1,81E-02	2,40E-01	5,69E-02	2,76E-02	1,15E-05	3,23E-06	1,28E-06	1,64E-03	1,00E-03	1,08E-03
550	1,57E-02	1,85E-02	1,69E-02	2,34E-01	5,45E-02	2,53E-02	1,39E-05	0,00E+00	1,90E-06	7,74E-03	4,18E-03	3,52E-03
575	1,26E-02	1,50E-02	1,51E-02	2,34E-01	5,02E-02	2,33E-02	0,00E+00	1,95E-06	1,02E-06	2,08E-02	1,31E-02	7,77E-03
600	1,04E-02	1,56E-02	1,50E-02	2,23E-01	5,51E-02	2,40E-02	0,00E+00	4,00E-06	1,59E-06	2,73E-02	1,63E-02	8,38E-03
625	9,91E-03	1,53E-02	1,55E-02	2,22E-01	5,15E-02	2,49E-02	0,00E+00	0,00E+00	3,38E-06	2,63E-02	1,34E-02	7,58E-03
650	1,11E-02	1,80E-02	1,62E-02	2,27E-01	5,87E-02	2,58E-02	0,00E+00	4,56E-06	2,92E-06	1,72E-02	9,72E-03	6,08E-03
675	1,19E-02	1,61E-02	1,60E-02	2,28E-01	5,42E-02	2,61E-02	0,00E+00	4,05E-06	5,63E-06	1,57E-02	8,40E-03	4,69E-03
700	1,32E-02	1,65E-02	1,60E-02	2,37E-01	5,37E-02	2,67E-02	2,77E-05	6,66E-06	1,43E-05	1,50E-02	7,07E-03	4,04E-03
725	1,43E-02	1,80E-02	1,56E-02	2,30E-01	5,84E-02	2,64E-02	2,19E-05	2,00E-05	3,02E-05	1,53E-02	6,06E-03	3,43E-03
750	1,21E-02	1,65E-02	1,54E-02	2,29E-01	5,48E-02	2,66E-02	3,65E-05	5,17E-05	5,69E-05	1,70E-02	5,30E-03	3,23E-03
775	1,22E-02	1,58E-02	1,51E-02	2,27E-01	5,40E-02	2,65E-02	1,04E-04	1,73E-04	1,09E-04	2,27E-02	5,04E-03	3,76E-03
800	1,25E-02	1,45E-02	1,46E-02	2,32E-01	5,40E-02	2,64E-02	2,07E-04	3,91E-04	2,19E-04	4,34E-02	6,96E-03	7,04E-03
825	6,32E-03	1,32E-02	1,28E-02	2,15E-01	5,27E-02	2,52E-02	8,30E-04	1,08E-03	7,87E-04	5,70E-02	1,84E-02	1,55E-02
850	3,71E-03	6,19E-03	7,93E-03	2,11E-01	4,41E-02	2,14E-02	1,43E-03	2,31E-03	2,15E-03	6,23E-02	3,84E-02	2,33E-02
875	2,06E-03	4,03E-03	5,34E-03	2,06E-01	4,24E-02	1,91E-02	1,75E-03	2,83E-03	2,86E-03	6,74E-02	4,30E-02	2,73E-02
900	1,18E-03	2,80E-03	3,97E-03	1,98E-01	4,06E-02	1,86E-02	1,93E-03	2,98E-03	3,20E-03	7,11E-02	4,80E-02	2,99E-02
925	5,30E-04	2,19E-03	2,72E-03	2,00E-01	4,25E-02	1,67E-02	1,61E-03	3,19E-03	3,40E-03	7,41E-02	5,26E-02	3,09E-02
950	2,23E-04	1,29E-03	1,90E-03	1,89E-01	3,72E-02	1,59E-02	1,06E-03	2,58E-03	3,26E-03	7,60E-02	5,79E-02	3,05E-02
975	1,23E-04	7,50E-04	1,36E-03	1,87E-01	3,42E-02	1,50E-02	7,76E-04	1,83E-03	3,25E-03	7,82E-02		3,05E-02
1000	2,45E-05	5,70E-04	9,56E-04	1,84E-01	2,98E-02	1,40E-02	5,09E-04	9,54E-04	2,94E-03	7,92E-02	6,17E-02	3,14E-02
1025	1,29E-06	4,38E-04	5,89E-04	1,80E-01	2,53E-02	1,12E-02	3,40E-04	4,85E-04	2,08E-03	7,93E-02		3,17E-02
1050	0,00E+00	2,72E-04	3,09E-04	1,83E-01	2,35E-02	6,95E-03	1,30E-04	2,97E-04	1,13E-03	7,93E-02	8,86E-02	3,41E-02
1075	0,00E+00	7,17E-06	1,59E-04	1,78E-01	2,07E-02	3,21E-03	0,00E+00	1,48E-04	5,01E-04			
1100	0,00E+00	0,00E+00	1,64E-06	1,78E-01	2,41E-02	9,03E-04	0,00E+00	0,00E+00	1,67E-04	7,88E-02	9,04E-02	3,91E-02

Méthodes : GC GC GC CRDS

T (K)	<i>m/z</i> : 28			<i>m/z</i> : 26			<i>m/z</i> : 28			<i>m/z</i> : 30		
	CO			acétylène			éthylène			formal-déhyde		
	$\phi = 0,25$	$\phi = 1$	$\phi = 2$	$\phi = 0,25$	$\phi = 1$	$\phi = 2$	$\phi = 0,25$	$\phi = 1$	$\phi = 2$	$\phi = 0,25$	$\phi = 1$	$\phi = 2$
500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,70E-06	8,69E-05	3,59E-05
525	0,00E+00	3,60E-05	2,96E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,14E-04	3,43E-04	2,18E-04
550	1,34E-03	4,10E-04	2,51E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,22E-03	1,83E-03	1,22E-03
575	6,08E-03	2,45E-03	1,21E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,25E-03	4,27E-03	2,78E-03
600	9,18E-03	3,25E-03	1,35E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,98E-03	6,36E-03	3,47E-03
625	9,72E-03	2,21E-03	7,87E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,20E-03	7,90E-03	3,62E-03
650	6,82E-03	8,28E-04	4,05E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,51E-03	8,29E-03	3,35E-03
675	6,60E-03	8,59E-04	2,14E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,43E-03	8,00E-03	2,85E-03
700	4,98E-03	5,57E-04	1,50E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,38E-03	6,79E-03	2,23E-03
725	2,93E-03	4,58E-04	1,09E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,54E-03	6,72E-03	1,91E-03
750	4,41E-03	5,48E-04	9,02E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,02E-03	6,69E-03	1,86E-03
775	6,01E-03	6,90E-04	9,10E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,50E-07	0,00E+00	7,76E-03	6,77E-03	2,11E-03
800	5,56E-03	1,10E-03	1,68E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,21E-06	4,30E-07	7,44E-03	8,04E-03	3,69E-03
825	1,81E-02	3,12E-03	1,08E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,23E-06	7,80E-06	4,84E-06	5,19E-03	9,41E-03	5,03E-03
850	2,49E-02	1,04E-02	5,44E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,58E-05	7,26E-05	5,62E-05	2,82E-03	8,90E-03	4,53E-03
875	2,85E-02	1,36E-02	8,30E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,21E-05	1,63E-04	1,39E-04	1,95E-03	6,48E-03	3,72E-03
900	2,91E-02	1,42E-02	9,88E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,97E-05	2,26E-04	2,09E-04	9,97E-04	4,95E-03	3,15E-03
925	2,88E-02	1,68E-02	1,16E-02	0,00E+00	1,40E-06	0,00E+00	8,27E-05	3,04E-04	2,93E-04	3,82E-04	3,72E-03	2,49E-03
950	2,42E-02	1,72E-02	1,21E-02	0,00E+00	1,59E-06	1,93E-06	5,87E-05	2,76E-04	3,20E-04	1,69E-04	2,44E-03	2,06E-03
975	1,97E-02	1,67E-02	1,28E-02	0,00E+00	1,52E-06	1,86E-06	3,76E-05	2,08E-04	3,44E-04	1,61E-05		1,62E-03
1000	1,44E-02	1,30E-02	1,31E-02	0,00E+00	1,21E-06	2,62E-06	2,26E-05	1,21E-04	3,28E-04	0,00E+00	1,26E-03	1,24E-03
1025	9,79E-03	7,92E-03	1,33E-02	0,00E+00	7,37E-07	2,85E-06	1,20E-05	6,16E-05	2,57E-04	0,00E+00		8,51E-04
1050	5,98E-03	3,41E-03	1,10E-02	0,00E+00	4,28E-07	2,62E-06	2,86E-06	4,20E-05	1,70E-04	0,00E+00	0,00E+00	4,01E-04
1075	5,67E-05	1,84E-03	6,42E-03	0,00E+00	4,52E-07	2,38E-06	0,00E+00	2,56E-05	7,88E-05			
1100	3,85E-05	0,00E+00	4,47E-03	0,00E+00	0,00E+00	2,85E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,80E-05	0,00E+00	0,00E+00	8,78E-05

Méthodes : GC GC GC GC + CRDS

# Annexe IV.a. Résultats obtenus lors de l'oxydation du DME

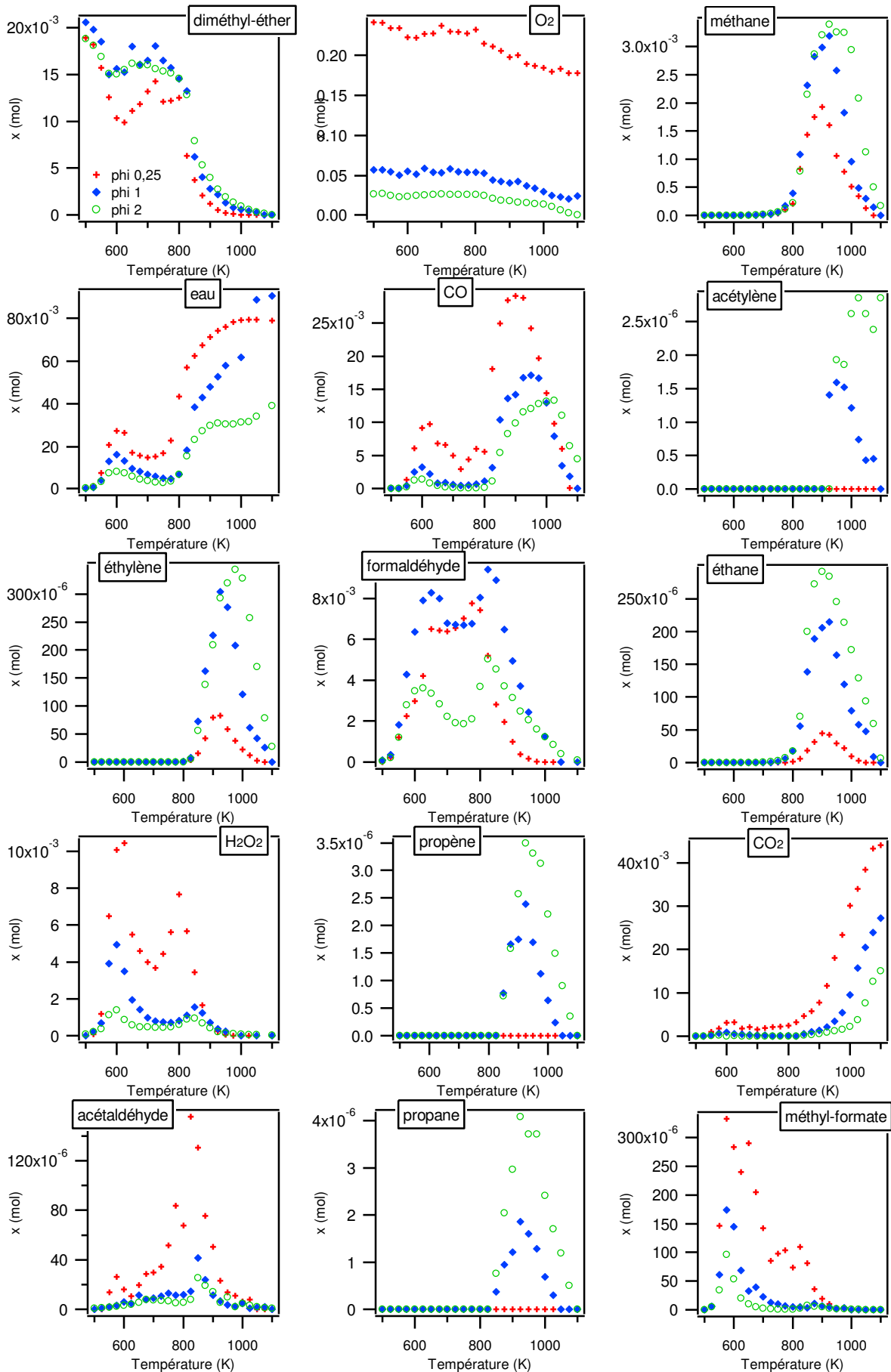
<i>m/z</i> : 30 34 42 44												
T (K)	éthane C: 2 H: 6 O: 0			H2O2 C: 0 H: 2 O: 2			propène C: 3 H: 6 O: 0			CO2 C: 1 H: 0 O: 2		
	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$
	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,20E-05	0,00E+00	6,85E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,62E-05	2,22E-04	2,09E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,30E-04	0,00E+00	5,16E-05
550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,18E-03	6,75E-04	3,73E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,05E-03	2,42E-04	1,18E-04
575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,47E-03	3,92E-03	1,13E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,73E-03	7,13E-04	2,57E-04
600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,01E-02	4,93E-03	1,39E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,15E-03	8,98E-04	0,00E+00
625	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,04E-02	3,49E-03	8,57E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,24E-03	5,18E-04	1,57E-04
650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,49E-03	1,93E-03	5,89E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,82E-03	4,84E-04	0,00E+00
675	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,59E-03	1,42E-03	4,70E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,09E-03	2,90E-04	5,17E-05
700	0,00E+00	0,00E+00	5,31E-07	3,98E-03	9,78E-04	4,67E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,54E-03	2,19E-04	0,00E+00
725	0,00E+00	2,92E-07	1,14E-06	3,66E-03	7,99E-04	4,58E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,90E-03	1,95E-04	4,34E-05
750	0,00E+00	1,17E-06	3,19E-06	4,43E-03	7,47E-04	4,58E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,11E-03	0,00E+00	0,00E+00
775	0,00E+00	6,11E-06	7,44E-06	5,61E-03	7,08E-04	4,73E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,21E-03	8,98E-05	0,00E+00
800	1,18E-06	1,75E-05	1,73E-05	7,65E-03	8,02E-04	5,95E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,47E-03	7,47E-05	0,00E+00
825	6,16E-06	5,55E-05	7,01E-05	5,68E-03	1,09E-03	9,04E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,22E-03	0,00E+00	3,21E-05
850	1,80E-05	1,38E-04	2,00E-04	3,44E-03	1,54E-03	9,32E-04	0,00E+00	7,72E-07	7,17E-07	4,61E-03	5,26E-04	1,90E-04
875	3,11E-05	1,89E-04	2,72E-04	1,66E-03	1,24E-03	6,82E-04	0,00E+00	1,65E-06	1,58E-06	5,73E-03	9,92E-04	3,80E-04
900	4,43E-05	2,06E-04	2,91E-04	6,85E-04	7,09E-04	4,25E-04	0,00E+00	1,75E-06	2,57E-06	7,80E-03	1,29E-03	5,83E-04
925	4,22E-05	2,14E-04	2,84E-04	2,40E-04	3,79E-04	2,15E-04	0,00E+00	2,39E-06	3,49E-06	1,16E-02	2,13E-03	9,39E-04
950	2,91E-05	1,64E-04	2,45E-04	5,58E-05	2,23E-04	1,36E-04	0,00E+00	1,69E-06	3,31E-06	1,80E-02	3,45E-03	1,18E-03
975	2,21E-05	1,19E-04	2,14E-04	0,00E+00	0,00E+00	1,02E-04	0,00E+00	1,12E-06	3,12E-06	2,33E-02	5,40E-03	1,58E-03
1000	9,69E-06	7,94E-05	1,72E-04	0,00E+00	0,00E+00	8,08E-05	0,00E+00	6,43E-07	2,21E-06	3,01E-02	9,57E-03	2,17E-03
1025	2,98E-06	5,76E-05	1,29E-04	0,00E+00	0,00E+00	5,29E-05	0,00E+00	2,39E-07	1,49E-06	3,40E-02	1,57E-02	3,75E-03
1050	0,00E+00	4,73E-05	9,40E-05	0,00E+00	0,00E+00	4,17E-05	0,00E+00	0,00E+00	9,01E-07	3,84E-02	2,05E-02	7,65E-03
1075	0,00E+00	8,76E-06	5,92E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,49E-07	4,33E-02	2,39E-02	1,26E-02
1100	0,00E+00	0,00E+00	6,37E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,56E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,41E-02	2,73E-02	1,51E-02

Méthodes: GC CRDS GC GC

<i>m/z</i> : 44 44 60									
T (K)	acétal-déhyde C: 2 H: 4 O: 1			propane C: 3 H: 8 O: 0			méthyl-formate C: 2 H: 4 O: 2		
	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$
	500	0,00E+00	0,00E+00	8,56E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
525	0,00E+00	8,28E-07	1,04E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,13E-06	6,15E-06	4,61E-06
550	1,37E-05	1,96E-06	1,68E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,47E-04	6,07E-05	3,46E-05
575	2,63E-05	3,09E-06	2,53E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,33E-04	1,74E-04	9,60E-05
600	1,60E-05	6,03E-06	2,95E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,84E-04	1,44E-04	5,34E-05
625	1,05E-05	4,77E-06	3,93E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,40E-04	6,84E-05	2,00E-05
650	1,94E-05	1,12E-05	5,47E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,90E-04	3,30E-05	9,99E-06
675	2,86E-05	7,86E-06	8,00E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,05E-04	3,92E-05	4,61E-06
700	2,97E-05	9,12E-06	7,44E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,42E-04	2,23E-05	2,23E-06
725	3,43E-05	1,04E-05	7,02E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,52E-05	1,27E-05	1,58E-06
750	5,15E-05	1,30E-05	6,59E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,75E-05	9,99E-06	9,60E-07
775	8,35E-05	1,12E-05	5,05E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,04E-04	6,91E-06	9,99E-07
800	6,75E-05	1,16E-05	5,47E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,36E-05	4,61E-06	9,99E-07
825	1,56E-04	1,46E-05	7,72E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,10E-04	5,38E-06	2,84E-06
850	1,30E-04	4,15E-05	2,53E-05	0,00E+00	3,71E-07	7,61E-07	8,16E-05	3,76E-06	7,30E-06
875	7,55E-05	2,39E-05	1,92E-05	0,00E+00	9,47E-07	2,04E-06	3,56E-05	1,08E-05	6,15E-06
900	5,03E-05	1,14E-05	1,40E-05	0,00E+00	1,21E-06	2,97E-06	1,90E-05	6,53E-06	4,61E-06
925	2,29E-05	6,59E-06	5,47E-06	0,00E+00	1,86E-06	4,09E-06	9,81E-06	4,61E-06	2,88E-06
950	1,37E-05	3,37E-06	9,82E-06	0,00E+00	1,60E-06	3,71E-06	2,39E-06	1,88E-06	1,84E-06
975	1,10E-05	2,24E-06	2,10E-06	0,00E+00	1,28E-06	3,71E-06	1,53E-06	3,07E-06	1,50E-06
1000	6,18E-06	4,63E-06	4,63E-06	0,00E+00	6,87E-07	2,41E-06	0,00E+00	0,00E+00	5,76E-07
1025	7,66E-06	8,56E-07	3,09E-06	0,00E+00	2,97E-07	1,71E-06	0,00E+00	0,00E+00	5,76E-07
1050	0,00E+00	1,68E-06	1,82E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,19E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1075	0,00E+00	1,96E-06	1,30E-06	0,00E+00	0,00E+00	5,01E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1100	0,00E+00	0,00E+00	9,12E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,84E-07

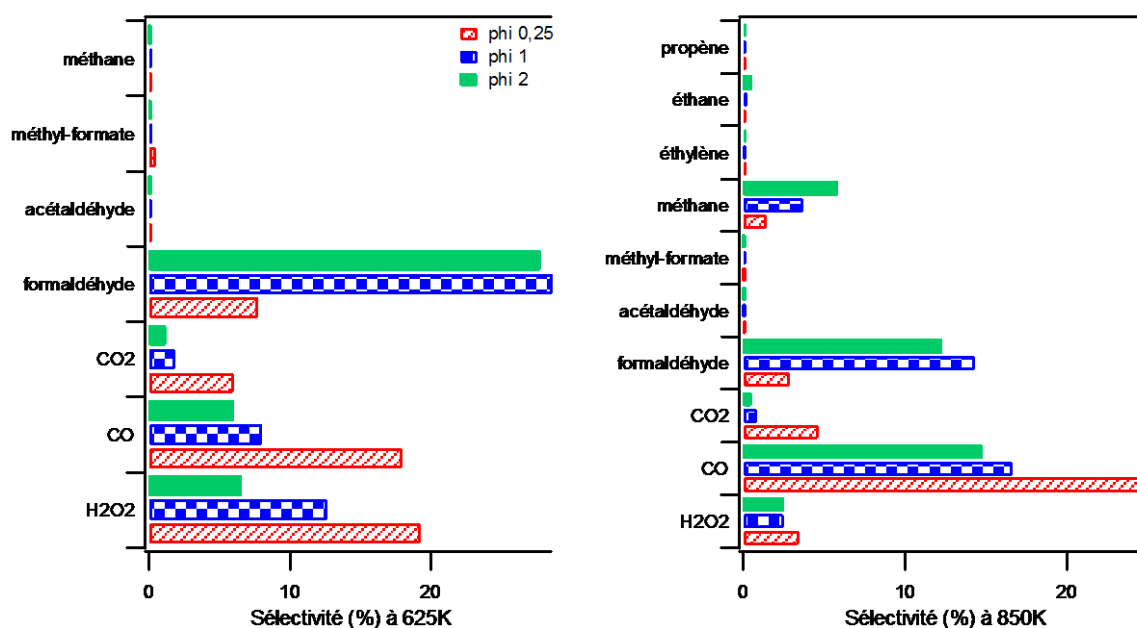
Méthodes: GC GC GC

3. Liste des figures correspondantes



## 4. Sélectivité à basse et haute température

Graphique présentant les 15 principaux produits formés à basse et haute température (sauf l'eau)



Tableaux présentant l'ensemble des sélectivités à basse et haute température

T = 625 K

φ = 0,25			φ = 1			φ = 2		
Produits	$x$ (mol)	%	Produits	$x$ (mol)	%	Produits	$x$ (mol)	%
eau	2,63E-02	48,6	eau	1,34E-02	48,5	eau	7,58E-03	58,2
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,04E-02	19,3	formal-déhyde	7,90E-03	28,7	formal-déhyde	3,62E-03	27,8
CO	9,72E-03	17,9	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,49E-03	12,7	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8,57E-04	6,6
formal-déhyde	4,20E-03	7,8	CO	2,21E-03	8,0	CO	7,87E-04	6,0
CO <sub>2</sub>	3,24E-03	6,0	CO <sub>2</sub>	5,18E-04	1,9	CO <sub>2</sub>	1,57E-04	1,2
méthyl-formate	2,40E-04	0,4	méthyl-formate	6,84E-05	0,2	méthyl-formate	2,00E-05	0,2
acétal-déhyde	1,05E-05	0,0	acétal-déhyde	4,77E-06	0,0	acétal-déhyde	3,93E-06	0,0
méthane	0,00E+00	0,0	méthane	0,00E+00	0,0	méthane	3,38E-06	0,0
acétylène	0,00E+00	0,0	acétylène	0,00E+00	0,0	acétylène	0,00E+00	0,0
éthylène	0,00E+00	0,0	éthylène	0,00E+00	0,0	éthylène	0,00E+00	0,0
éthane	0,00E+00	0,0	éthane	0,00E+00	0,0	éthane	0,00E+00	0,0
propène	0,00E+00	0,0	propène	0,00E+00	0,0	propène	0,00E+00	0,0
propane	0,00E+00	0,0	propane	0,00E+00	0,0	propane	0,00E+00	0,0
<b>TOTAL :</b>	<b>5,42E-02</b>		<b>TOTAL :</b>	<b>2,76E-02</b>		<b>TOTAL :</b>	<b>1,30E-02</b>	

T = 850 K

φ = 0,25			φ = 1			φ = 2		
Produits	$x$ (mol)	%	Produits	$x$ (mol)	%	Produits	$x$ (mol)	%
eau	6,23E-02	62,4	eau	3,84E-02	61,6	eau	2,33E-02	63,2
CO	2,49E-02	25,0	CO	1,04E-02	16,7	CO	5,44E-03	14,8
CO <sub>2</sub>	4,61E-03	4,6	formal-déhyde	8,90E-03	14,3	formal-déhyde	4,53E-03	12,3
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,44E-03	3,4	méthane	2,31E-03	3,7	méthane	2,15E-03	5,8
formal-déhyde	2,82E-03	2,8	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,54E-03	2,5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9,32E-04	2,5
méthane	1,43E-03	1,4	CO <sub>2</sub>	5,26E-04	0,8	éthane	2,00E-04	0,5
acétal-déhyde	1,30E-04	0,1	éthane	1,38E-04	0,2	CO <sub>2</sub>	1,90E-04	0,5
méthyl-formate	8,16E-05	0,1	éthylène	7,26E-05	0,1	éthylène	5,62E-05	0,2
éthane	1,80E-05	0,0	acétal-déhyde	4,15E-05	0,1	acétal-déhyde	2,53E-05	0,1
éthylène	1,58E-05	0,0	méthyl-formate	3,76E-06	0,0	méthyl-formate	7,30E-06	0,0
acétylène	0,00E+00	0,0	propène	7,72E-07	0,0	propane	7,61E-07	0,0
propène	0,00E+00	0,0	propane	3,71E-07	0,0	propène	7,17E-07	0,0
propane	0,00E+00	0,0	acétylène	0,00E+00	0,0	acétylène	0,00E+00	0,0
<b>TOTAL :</b>	<b>9,98E-02</b>		<b>TOTAL :</b>	<b>6,23E-02</b>		<b>TOTAL :</b>	<b>3,68E-02</b>	

## 5. Bilan carbone

Le bilan en atome de carbone (cf. chapitre II figure 22) ci-dessous a été calculé qu'à partir des températures où le réactif a été dosé. Lorsque le pourcentage est compris entre  $\pm 10\%$ , on estime le bilan satisfaisant (l'écart pouvant être du essentiellement aux erreurs expérimentales). Lorsque le pourcentage est supérieur, cela signifie qu'un produit en quantité non négligeable n'a pu être dosé via nos méthodes (cas par exemple des alcools ou acides, difficilement analysables en chromatographie).

$n_2$  entrée : 0,04

Température	$n_2$ sortie			Bilan carbone (%)		
	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$
500	3,78E-02	4,13E-02	3,77E-02	5	-3	6
525	3,68E-02	4,00E-02	3,65E-02	8	0	9
550	3,53E-02	3,96E-02	3,55E-02	12	1	11
575	3,59E-02	3,78E-02	3,47E-02	10	5	13
600	3,66E-02	4,21E-02	3,50E-02	8	-5	12
625	3,75E-02	4,13E-02	3,56E-02	6	-3	11
650	3,80E-02	4,57E-02	3,62E-02	5	-14	10
675	3,93E-02	4,14E-02	3,51E-02	2	-4	12
700	3,96E-02	4,07E-02	3,45E-02	1	-2	14
725	4,02E-02	4,35E-02	3,34E-02	-1	-9	17
750	3,81E-02	4,04E-02	3,28E-02	5	-1	18
775	4,09E-02	3,93E-02	3,26E-02	-2	2	18
800	4,09E-02	3,87E-02	3,33E-02	-2	3	17
825	4,05E-02	4,02E-02	3,27E-02	-1	-1	18
850	4,17E-02	3,50E-02	2,88E-02	-4	12	28
875	4,24E-02	3,27E-02	2,68E-02	-6	18	33
900	4,26E-02	2,99E-02	2,58E-02	-6	25	35
925	4,38E-02	3,13E-02	2,51E-02	-10	22	37
950	4,41E-02	2,91E-02	2,36E-02	-10	27	41
975	4,42E-02	2,61E-02	2,32E-02	-10	35	42
1000	4,52E-02	2,63E-02	2,24E-02	-13	34	44
1025	4,42E-02	2,53E-02	2,19E-02	-10	37	45
1050	4,45E-02	2,49E-02	2,14E-02	-11	38	47
1075	4,33E-02	2,60E-02	2,01E-02	-8	35	50
1100	4,41E-02	2,73E-02	1,99E-02	-10	32	50

# Annexe IV.b. Résultats obtenus lors de l'oxydation du 1-hexanol

## Annexe IV.b. Recueil de résultats obtenus pour l'oxydation du 1-hexanol

### 1. Les conditions expérimentales

Richesse	0,5 ; 1 ; 2
X <sub>1-hexanol</sub>	0,005
Température (K)	500 - 1100

Appareils analytiques utilisés :

- GC

### 2. Données expérimentales

T (K)	102			32			16			26		
	1-hexanol			O <sub>2</sub>			methane			acetylene		
	C: 6 H: 14 O: 1	C: 0 H: 0 O: 2	C: 1 H: 4 O: 0	C: 0 H: 0 O: 2	C: 0 H: 4 O: 0	C: 1 H: 4 O: 0	C: 1 H: 4 O: 0	C: 2 H: 2 O: 0	C: 2 H: 2 O: 0	C: 2 H: 2 O: 0	C: 2 H: 2 O: 0	
	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$
500	5,01E-03	5,00E-03	5,01E-03	9,72E-02	5,15E-02	2,39E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
525	4,97E-03	5,01E-03	4,96E-03	9,70E-02	5,07E-02	2,40E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
550	4,95E-03	4,97E-03	4,98E-03	9,62E-02	5,05E-02	2,37E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
575	4,97E-03	5,01E-03	4,98E-03	9,59E-02	5,08E-02	2,36E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
600	5,02E-03	5,01E-03	5,00E-03	9,38E-02	5,14E-02	2,38E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
625	5,01E-03	4,66E-03	4,89E-03	9,42E-02	5,10E-02	2,30E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
650	4,83E-03	4,63E-03	4,90E-03	9,26E-02	5,09E-02	2,28E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
675	4,66E-03	4,72E-03	4,83E-03	9,12E-02	5,00E-02	2,28E-02	1,48E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
700	4,73E-03	4,73E-03	4,66E-03	9,17E-02	4,97E-02	2,29E-02	2,79E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
725	4,69E-03	4,58E-03	4,51E-03	9,21E-02	4,97E-02	2,29E-02	1,88E-06	6,42E-07	4,19E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
750	4,65E-03	4,38E-03	4,36E-03	8,99E-02	4,83E-02	2,24E-02	1,92E-06	1,88E-06	1,18E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
775	4,07E-03	4,14E-03	4,23E-03	8,83E-02	4,76E-02	2,21E-02	6,39E-06	1,00E-05	6,15E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
800	3,21E-03	3,42E-03	3,38E-03	8,78E-02	4,70E-02	2,11E-02	1,42E-05	2,90E-05	2,45E-05	9,38E-08	0,00E+00	5,88E-08
825	1,55E-03	1,81E-03	2,00E-03	8,63E-02	4,56E-02	2,06E-02	5,62E-05	9,80E-05	6,77E-05	1,93E-07	0,00E+00	1,31E-07
850	6,83E-04	7,67E-04	1,02E-03	8,18E-02	4,42E-02	1,90E-02	1,46E-04	2,23E-04	1,55E-04	3,53E-07	0,00E+00	2,32E-07
875	3,36E-04	4,05E-04	5,68E-04	7,85E-02	4,10E-02	1,73E-02	3,08E-04	3,85E-04	2,91E-04	6,35E-07	3,12E-07	6,78E-07
900	1,26E-04	2,38E-04	4,07E-04	7,42E-02	3,52E-02	1,54E-02	4,79E-04	4,65E-04	4,52E-04	2,24E-06	4,68E-07	7,83E-07
925	6,17E-05	1,15E-04	2,80E-04	6,80E-02	3,27E-02	1,42E-02	4,77E-04	4,99E-04	5,64E-04	5,40E-06	8,67E-07	1,01E-06
950	1,82E-05	4,91E-05	1,53E-04	6,37E-02	2,90E-02	1,27E-02	3,39E-04	4,81E-04	6,10E-04	7,41E-06	2,45E-06	1,15E-06
975	4,32E-06	1,66E-05	7,16E-05	6,10E-02	2,38E-02	1,04E-02	1,10E-04	4,36E-04	9,09E-04	1,83E-06	3,29E-06	2,01E-06
1000	3,34E-06	5,34E-06	1,58E-05	5,53E-02	1,54E-02	8,56E-03	6,33E-05	4,10E-04	1,16E-03	5,99E-07	2,98E-06	2,66E-06
1025	2,51E-06	4,01E-06	6,81E-06	4,73E-02	7,51E-03	7,05E-03	2,43E-05	2,24E-04	1,47E-03	1,09E-07	2,67E-06	3,57E-06
1050	1,39E-06	2,00E-06	1,36E-06	4,59E-02	3,80E-03	4,97E-03	6,96E-06	1,90E-04	1,82E-03	0,00E+00	1,56E-06	5,68E-06
1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,57E-02	9,18E-04	3,07E-03	0,00E+00	6,59E-05	2,03E-03	0,00E+00	6,56E-07	1,38E-05
1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,39E-02	8,96E-04	1,71E-03	0,00E+00	0,00E+00	2,44E-03	0,00E+00	0,00E+00	3,43E-05

T (K)	28			28			30			30		
	CO			ethylene			formaldehy de			ethane		
	C: 1 H: 0 O: 1	C: 2 H: 4 O: 0	C: 1 H: 2 O: 1	C: 2 H: 4 O: 0	C: 1 H: 2 O: 1	C: 2 H: 6 O: 0	C: 1 H: 2 O: 1	C: 1 H: 2 O: 1	C: 2 H: 6 O: 0	C: 2 H: 6 O: 0	C: 2 H: 6 O: 0	
	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$
500	5,05E-08	2,39E-05	1,20E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
525	5,05E-08	2,39E-05	1,20E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
550	5,05E-08	2,39E-05	1,20E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
575	5,05E-08	2,39E-05	1,20E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
600	5,05E-08	2,39E-05	1,20E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
625	5,05E-08	2,39E-05	1,60E-05	0,00E+00	0,00E+00	9,09E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
650	1,65E-06	2,39E-05	1,20E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
675	1,76E-05	2,39E-05	1,20E-05	6,82E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
700	1,84E-05	2,39E-05	1,99E-05	9,09E-07	0,00E+00	4,54E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
725	3,52E-05	2,39E-05	2,79E-05	1,82E-06	1,82E-06	2,73E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
750	4,63E-05	3,91E-05	2,71E-05	9,09E-06	5,45E-06	8,63E-06	2,11E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
775	1,06E-04	6,30E-05	5,19E-05	4,13E-05	3,00E-05	3,82E-05	3,16E-05	0,00E+00	1,05E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
800	6,97E-04	3,06E-04	2,23E-04	3,43E-04	2,61E-04	2,91E-04	1,88E-04	1,41E-04	2,11E-05	1,16E-06	0,00E+00	1,54E-06
825	6,32E-03	2,21E-03	1,42E-03	1,54E-03	1,60E-03	1,51E-03	9,06E-04	5,73E-04	8,43E-04	7,70E-06	1,23E-05	1,54E-05
850	8,34E-03	6,57E-03	5,10E-03	2,74E-03	3,14E-03	3,38E-03	1,16E-03	1,09E-03	1,62E-03	2,04E-05	3,27E-05	5,32E-05
875	1,17E-02	1,01E-02	8,17E-03	2,92E-03	3,56E-03	3,83E-03	1,05E-03	9,67E-04	1,48E-03	2,27E-05	4,31E-05	7,70E-05
900	1,29E-02	1,21E-02	1,01E-02	2,24E-03	3,28E-03	3,89E-03	7,80E-04	8,32E-04	1,24E-03	2,04E-05	4,74E-05	9,09E-05
925	1,43E-02	1,37E-02	1,19E-02	1,75E-03	2,87E-03	3,86E-03	5,48E-04	7,23E-04	1,05E-03	1,73E-05	4,81E-05	1,03E-04
950	1,27E-02	1,50E-02	1,31E-02	1,03E-03	2,44E-03	3,83E-03	3,48E-04	5,33E-04	8,43E-04	1,27E-05	4,89E-05	1,17E-04
975	9,76E-03	1,42E-02	1,38E-02	5,50E-04	1,91E-03	3,70E-03	1,48E-04	3,44E-04	6,32E-04	6,93E-06	4,74E-05	1,23E-04
1000	6,84E-03	8,11E-03	1,43E-02	1,48E-04	9,81E-04	3,32E-03	0,00E+00	1,35E-04	4,64E-04	2,70E-06	3,24E-05	1,20E-04
1025	3,60E-03	4,57E-03	1,61E-02	5,45E-06	4,63E-04	2,86E-03	0,00E+00	4,00E-05	3,16E-04	0,00E+00	2,16E-05	1,16E-04
1050	5,78E-04	2,65E-04	1,76E-02	0,00E+00	0,00E+00	2,04E-03	0,00E+00	0,00E+00	6,53E-05	0,00E+00	0,00E+00	9,24E-05
1075	2,16E-05	7,50E-05	1,82E-02	0,00E+00	0,00E+00	9,59E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,78E-05
1100	5,05E-08	1,04E-05	1,93E-02	0,00E+00	0,00E+00	6,27E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,47E-05

## Annexe IV.b. Résultats obtenus lors de l'oxydation du 1-hexanol

T (K)	<i>m/z</i> : 40			<i>m/z</i> : 40			<i>m/z</i> : 42			<i>m/z</i> : 44		
	propadiene			propyne			propene			CO <sub>2</sub>		
	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2
500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	Limit of detection			0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,62E-08	3,45E-05	1,89E-05
525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00				0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,62E-08	3,45E-05	1,89E-05
550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00				0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,62E-08	3,45E-05	1,89E-05
575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00				0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,62E-08	3,45E-05	1,89E-05
600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00				0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,62E-08	3,45E-05	1,89E-05
625	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00				0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,62E-08	3,45E-05	3,29E-05
650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00				4,31E-07	0,00E+00	0,00E+00	8,62E-08	3,45E-05	2,47E-05
675	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00				8,61E-07	0,00E+00	0,00E+00	1,08E-05	3,45E-05	2,06E-05
700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00				1,15E-06	0,00E+00	8,61E-07	1,49E-05	3,45E-05	2,47E-05
725	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00				2,87E-06	1,72E-06	1,44E-06	1,16E-05	5,18E-05	3,29E-05
750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00				8,90E-06	4,31E-06	5,17E-06	2,47E-05	6,99E-05	3,70E-05
775	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00				3,36E-05	1,87E-05	1,89E-05	6,83E-05	6,58E-05	5,34E-05
800	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00				2,03E-04	1,30E-04	1,19E-04	1,78E-04	1,64E-04	1,06E-04
825	8,92E-07	0,00E+00	4,46E-07				5,85E-04	5,52E-04	4,77E-04	5,82E-04	3,58E-04	2,23E-04
850	8,92E-07	1,19E-06	8,92E-07				6,26E-04	6,69E-04	7,15E-04	1,13E-03	7,68E-04	4,52E-04
875	8,92E-07	1,19E-06	1,34E-06				4,36E-04	5,08E-04	5,63E-04	1,97E-03	1,40E-03	7,89E-04
900	5,95E-07	8,92E-07	1,34E-06				2,63E-04	3,58E-04	4,34E-04	3,38E-03	2,04E-03	1,11E-03
925	2,97E-07	0,00E+00	1,19E-06				1,85E-04	2,77E-04	3,69E-04	5,73E-03	3,18E-03	1,23E-03
950	0,00E+00	0,00E+00	8,92E-07				1,24E-04	2,07E-04	3,01E-04	9,99E-03	4,79E-03	1,88E-03
975	0,00E+00	0,00E+00	6,54E-07				5,08E-05	1,62E-04	2,30E-04	1,50E-02	7,75E-03	2,10E-03
1000	0,00E+00	0,00E+00	4,46E-07	3,44E-06	5,60E-05	1,44E-04	1,92E-02	1,55E-02	2,48E-03			
1025	0,00E+00	0,00E+00	2,97E-07	0,00E+00	1,23E-05	1,09E-04	2,32E-02	2,12E-02	2,45E-03			
1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,39E-05	2,65E-02	2,54E-02	3,00E-03			
1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,31E-06	2,76E-02	2,54E-02	3,90E-03			
1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,01E-06	2,78E-02	2,37E-02	4,64E-03			

T (K)	<i>m/z</i> : 44			<i>m/z</i> : 44			<i>m/z</i> : 44			<i>m/z</i> : 54		
	ethylene oxide			acetaldehyde			propane			butadienes		
	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2
500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
625	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,42E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,63E-07	0,00E+00	6,42E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
675	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,93E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,57E-06	0,00E+00	9,63E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
725	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,81E-06	2,89E-06	1,93E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,95E-06	4,49E-06	3,21E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,14E-07	0,00E+00	0,00E+00
775	1,36E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,34E-05	1,19E-05	9,31E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,26E-06	0,00E+00	6,28E-07
800	3,63E-06	1,82E-06	2,27E-06	7,96E-05	4,75E-05	3,40E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,00E-05	5,02E-06	3,77E-06
825	2,41E-05	1,95E-05	1,45E-05	1,75E-04	1,58E-04	1,24E-04	1,39E-06	1,11E-06	2,77E-06	4,04E-05	3,47E-05	2,51E-05
850	5,00E-05	5,13E-05	4,50E-05	1,97E-04	2,15E-04	2,20E-04	1,66E-06	3,33E-06	6,94E-06	4,60E-05	4,87E-05	4,90E-05
875	4,77E-05	5,13E-05	4,86E-05	1,62E-04	1,93E-04	2,21E-04	1,94E-06	4,44E-06	1,14E-05	3,64E-05	3,77E-05	4,04E-05
900	2,54E-05	3,63E-05	3,45E-05	1,06E-04	1,61E-04	1,98E-04	1,39E-06	4,99E-06	1,36E-05	2,66E-05	2,89E-05	3,10E-05
925	1,50E-05	2,41E-05	2,27E-05	7,93E-05	1,33E-04	1,64E-04	8,32E-07	5,27E-06	1,58E-05	2,13E-05	2,24E-05	2,59E-05
950	6,36E-06	1,36E-05	1,27E-05	4,46E-05	9,76E-05	1,31E-04	0,00E+00	5,55E-06	1,78E-05	1,65E-05	1,80E-05	2,26E-05
975	2,95E-06	7,27E-06	8,63E-06	1,89E-05	6,55E-05	1,04E-04	0,00E+00	5,55E-06	1,83E-05	7,11E-06	1,61E-05	1,99E-05
1000	0,00E+00	2,27E-06	3,63E-06	3,21E-06	2,28E-05	7,06E-05	0,00E+00	2,77E-06	1,64E-05	0,00E+00	5,23E-06	1,59E-05
1025	0,00E+00	0,00E+00	1,82E-06	0,00E+00	6,74E-06	4,17E-05	0,00E+00	1,39E-06	1,36E-05	0,00E+00	1,26E-06	1,15E-05
1050	0,00E+00	0,00E+00	4,54E-07	0,00E+00	3,21E-07	1,35E-05	0,00E+00	0,00E+00	7,21E-06	0,00E+00	0,00E+00	3,97E-06
1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,60E-06	0,00E+00	0,00E+00	4,16E-06	0,00E+00	0,00E+00	3,14E-07
1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,94E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00



## Annexe IV.b. Résultats obtenus lors de l'oxydation du 1-hexanol

T (K)	56			56			58			58		
	acrolein			butenes			propylene oxide			propenol		
	C: 3 H: 4 O: 1			C: 4 H: 8 O: 0			C: 3 H: 6 O: 1			C: 3 H: 6 O: 1		
	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2
500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
625	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
675	7,11E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
700	9,49E-07	0,00E+00	2,37E-07	8,37E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
725	1,42E-06	0,00E+00	4,74E-07	1,46E-06	6,28E-07	8,37E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
750	2,37E-06	7,11E-07	7,11E-07	3,97E-06	1,67E-06	1,67E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
775	4,74E-06	1,90E-06	1,19E-06	1,44E-05	6,90E-06	4,81E-06	1,54E-06	0,00E+00	0,00E+00	4,46E-06	2,60E-06	2,23E-06
800	1,42E-05	5,93E-06	3,79E-06	7,11E-05	3,58E-05	2,76E-05	5,78E-06	2,31E-06	1,93E-06	2,16E-05	1,30E-05	1,04E-05
825	2,56E-05	1,68E-05	1,02E-05	1,41E-04	1,13E-04	9,14E-05	2,12E-05	1,46E-05	8,86E-06	4,46E-05	3,42E-05	3,79E-05
850	2,04E-05	1,59E-05	1,85E-05	1,10E-04	1,01E-04	1,08E-04	2,27E-05	2,04E-05	1,73E-05	3,72E-05	4,31E-05	5,32E-05
875	1,16E-05	9,96E-06	1,07E-05	6,49E-05	6,84E-05	7,35E-05	1,27E-05	1,31E-05	1,00E-05	2,23E-05	2,86E-05	3,72E-05
900	6,17E-06	6,64E-06	8,30E-06	3,93E-05	4,75E-05	5,43E-05	5,01E-06	6,16E-06	5,01E-06	1,12E-05	1,93E-05	2,94E-05
925	4,27E-06	5,45E-06	7,11E-06	2,89E-05	3,51E-05	4,45E-05	2,31E-06	3,08E-06	2,70E-06	6,69E-06	1,15E-05	2,08E-05
950	2,37E-06	4,03E-06	6,64E-06	1,65E-05	2,34E-05	3,66E-05	7,70E-07	1,54E-06	1,16E-06	3,72E-06	5,58E-06	1,26E-05
975	5,93E-07	3,08E-06	4,74E-06	4,81E-06	1,74E-05	2,60E-05	0,00E+00	0,00E+00	3,85E-07	0,00E+00	2,23E-06	7,06E-06
1000	0,00E+00	9,49E-07	2,37E-06	3,14E-07	4,39E-06	1,29E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,43E-07
1025	0,00E+00	4,74E-07	1,90E-06	0,00E+00	6,28E-07	9,31E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1050	0,00E+00	0,00E+00	7,11E-07	0,00E+00	0,00E+00	1,67E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

T (K)	58			58			60			60		
	propanal			acetone			acetic acid			propanol		
	C: 3 H: 6 O: 1			C: 3 H: 6 O: 1			C: 2 H: 4 O: 2			C: 3 H: 8 O: 1		
	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2
500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
625	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
675	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
725	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
750	5,93E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
775	1,19E-06	0,00E+00	0,00E+00	7,11E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
800	2,85E-06	7,11E-07	7,11E-07	3,08E-06	9,49E-07	1,42E-06	1,05E-05	6,32E-06	4,21E-06	1,07E-06	0,00E+00	0,00E+00
825	7,59E-06	4,74E-06	2,85E-06	6,40E-06	5,34E-06	4,03E-06	2,53E-05	2,11E-05	8,43E-06	2,14E-06	1,07E-06	1,78E-06
850	8,77E-06	8,06E-06	6,64E-06	4,98E-06	5,93E-06	5,93E-06	1,90E-05	1,69E-05	9,48E-06	1,78E-06	1,78E-06	2,85E-06
875	7,11E-06	7,35E-06	7,11E-06	3,56E-06	3,56E-06	3,79E-06	8,43E-06	1,05E-05	2,11E-06	1,07E-06	1,43E-06	1,78E-06
900	4,03E-06	5,45E-06	6,64E-06	2,37E-06	2,85E-06	3,08E-06	2,11E-06	6,32E-06	0,00E+00	3,56E-07	7,13E-07	1,07E-06
925	2,85E-06	4,51E-06	5,22E-06	1,78E-06	2,37E-06	2,37E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,34E-07	7,13E-07
950	1,66E-06	3,32E-06	4,27E-06	1,19E-06	1,42E-06	1,90E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
975	7,11E-07	2,37E-06	3,32E-06	0,00E+00	9,49E-07	9,49E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1000	0,00E+00	1,19E-06	1,90E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1025	0,00E+00	7,11E-07	1,42E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1050	0,00E+00	0,00E+00	7,11E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Annexe IV.b. Résultats obtenus lors de l'oxydation du 1-hexanol

T (K)	68			68			68			70		
	pentadienes			cyclopentene			furan			methyl-vinyl-ketone		
	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$
500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
625	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
675	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
725	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,50E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,45E-07	0,00E+00	1,78E-07	1,10E-06	0,00E+00	5,50E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
775	1,25E-06	0,00E+00	2,67E-07	1,43E-06	7,13E-07	5,34E-07	3,58E-06	8,25E-07	1,38E-06	2,79E-07	0,00E+00	0,00E+00
800	4,63E-06	2,14E-06	1,43E-06	5,70E-06	3,21E-06	2,14E-06	2,06E-05	7,70E-06	8,80E-06	1,95E-06	8,37E-07	2,79E-07
825	1,05E-05	6,77E-06	5,17E-06	9,62E-06	8,19E-06	5,70E-06	7,46E-05	5,61E-05	3,85E-05	5,86E-06	2,23E-06	1,39E-06
850	7,66E-06	7,13E-06	6,59E-06	6,41E-06	5,70E-06	5,52E-06	8,50E-05	7,85E-05	7,07E-05	4,18E-06	3,35E-06	2,23E-06
875	4,45E-06	4,28E-06	3,92E-06	3,03E-06	2,85E-06	2,85E-06	6,16E-05	5,28E-05	5,03E-05	2,23E-06	1,95E-06	1,81E-06
900	3,21E-06	2,85E-06	3,03E-06	1,78E-06	1,96E-06	2,14E-06	4,18E-05	3,96E-05	3,44E-05	1,39E-06	1,39E-06	1,12E-06
925	1,96E-06	2,14E-06	2,49E-06	1,43E-06	1,25E-06	1,78E-06	2,81E-05	2,92E-05	2,50E-05	6,97E-07	8,37E-07	4,18E-07
950	1,43E-06	1,60E-06	1,60E-06	7,13E-07	1,07E-06	1,60E-06	1,68E-05	2,09E-05	1,87E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
975	0,00E+00	1,07E-06	1,07E-06	0,00E+00	5,34E-07	1,07E-06	6,60E-06	1,46E-05	1,27E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1000	0,00E+00	0,00E+00	3,56E-07	0,00E+00	0,00E+00	8,91E-07	5,50E-07	4,13E-06	6,33E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1025	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,13E-07	0,00E+00	5,50E-07	3,03E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,50E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

T (K)	70			70			72			72		
	butenal			pentenes			methyl-furan			butenal		
	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$
500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
625	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,74E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,37E-07	0,00E+00	2,79E-07
650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,74E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,39E-06	5,58E-07	2,79E-07
675	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,49E-07	0,00E+00	1,74E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,95E-06	8,37E-07	2,79E-07
700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,72E-07	1,74E-07	5,23E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,51E-06	1,39E-06	8,37E-07
725	0,00E+00	2,89E-07	0,00E+00	1,57E-06	1,57E-06	1,22E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,91E-06	1,95E-06	1,39E-06
750	0,00E+00	7,21E-07	2,89E-07	5,23E-06	2,27E-06	3,14E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,37E-06	3,35E-06	2,23E-06
775	2,31E-06	1,44E-06	2,02E-06	1,87E-05	1,03E-05	9,42E-06	6,41E-07	3,21E-07	0,00E+00	1,65E-05	7,81E-06	4,18E-06
800	6,35E-06	3,46E-06	3,75E-06	8,01E-05	5,34E-05	4,33E-05	2,78E-06	1,50E-06	1,07E-06	4,04E-05	2,04E-05	8,93E-06
825	1,47E-05	1,10E-05	8,66E-06	1,32E-04	1,29E-04	1,14E-04	5,56E-06	2,14E-06	2,35E-06	4,10E-05	2,43E-05	1,79E-05
850	1,39E-05	1,33E-05	1,30E-05	9,06E-05	9,56E-05	1,05E-04	3,63E-06	2,57E-06	2,14E-06	2,06E-05	1,23E-05	1,03E-05
875	9,52E-06	1,04E-05	9,81E-06	5,46E-05	5,85E-05	6,23E-05	1,71E-06	1,50E-06	6,41E-07	1,00E-05	6,14E-06	4,74E-06
900	5,77E-06	6,93E-06	8,08E-06	3,23E-05	3,96E-05	4,38E-05	6,41E-07	6,41E-07	2,14E-07	5,58E-06	3,63E-06	2,79E-06
925	3,75E-06	4,91E-06	5,48E-06	2,39E-05	2,81E-05	3,30E-05	2,14E-07	0,00E+00	0,00E+00	3,91E-06	2,51E-06	1,95E-06
950	2,02E-06	3,17E-06	3,75E-06	1,20E-05	1,76E-05	2,37E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,39E-06	1,67E-06	1,39E-06
975	5,77E-07	2,31E-06	2,60E-06	1,57E-06	8,55E-06	1,36E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,12E-06	8,37E-07
1000	0,00E+00	5,77E-07	8,66E-07	0,00E+00	8,72E-07	4,19E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1025	0,00E+00	0,00E+00	2,89E-07	0,00E+00	0,00E+00	2,09E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

## Annexe IV.b. Résultats obtenus lors de l'oxydation du 1-hexanol

T (K)	72			74			78			82		
	butanone			propanoic acid			benzene			hexadiene		
	C: 4 H: 8 O: 1	C: 3 H: 6 O: 2	C: 6 H: 6 O: 0	C: 6 H: 10 O: 1	C: 6 H: 10 O: 1	C: 6 H: 10 O: 0	C: 6 H: 10 O: 0					
	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$
500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00				0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00			
525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00				0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00			
550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00				0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00			
575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00				0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00			
600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00				0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00			
625	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00				0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00			
650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00				0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00			
675	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00				0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00			
700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00				0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00			
725	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00				0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00			
750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	Limit of detection			0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	Limit of detection		
775	8,37E-07	0,00E+00	0,00E+00				0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00			
800	2,79E-06	8,37E-07	0,00E+00				9,26E-07	7,70E-07	0,00E+00			
825	5,02E-06	2,23E-06	1,12E-06				2,04E-06	1,80E-06	8,55E-07			
850	3,35E-06	1,95E-06	1,67E-06				3,24E-06	2,44E-06	3,14E-06			
875	1,67E-06	1,67E-06	1,39E-06				2,78E-06	3,08E-06	2,99E-06			
900	8,37E-07	9,76E-07	8,37E-07				1,67E-06	2,57E-06	2,57E-06			
925	2,79E-07	5,58E-07	5,58E-07				1,30E-06	2,05E-06	2,28E-06			
950	0,00E+00	2,79E-07	0,00E+00				6,48E-07	1,67E-06	2,07E-06			
975	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00				3,71E-07	1,28E-06	2,00E-06			
1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00				0,00E+00	8,98E-07	2,14E-06			
1025	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00				0,00E+00	5,13E-07	2,28E-06			
1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00				0,00E+00	0,00E+00	1,85E-06			
1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00				0,00E+00	0,00E+00	1,43E-06			
1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00				0,00E+00	0,00E+00	1,14E-06			

T (K)	84			86			88			88		
	hexenes			methylbutanal			dimethyl-oxetane			methyl-THF		
	C: 6 H: 12 O: 0	C: 5 H: 10 O: 1	C: 5 H: 10 O: 1	C: 5 H: 10 O: 1	C: 5 H: 10 O: 1	C: 5 H: 10 O: 1	C: 5 H: 10 O: 1					
	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$
500	0,00E+00	9,15E-10	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
525	0,00E+00	9,15E-10	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
550	0,00E+00	9,15E-10	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
575	0,00E+00	9,15E-10	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
600	0,00E+00	9,15E-10	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
625	0,00E+00	9,15E-10	5,07E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
650	2,90E-07	1,46E-07	5,07E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
675	5,80E-07	4,36E-07	5,07E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
700	1,01E-06	5,81E-07	1,16E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,05E-06	4,18E-07	4,18E-07
725	2,17E-06	1,31E-06	1,88E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,51E-06	1,26E-06	1,46E-06
750	5,80E-06	3,33E-06	3,77E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,32E-06	3,14E-06	2,72E-06
775	1,74E-05	1,14E-05	1,07E-05	2,93E-06	1,46E-06	0,00E+00	1,05E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,97E-05	8,37E-06	5,86E-06
800	6,32E-05	5,19E-05	4,72E-05	1,53E-05	6,69E-06	2,09E-06	3,56E-06	2,30E-06	2,09E-06	6,36E-05	2,82E-05	1,63E-05
825	9,27E-05	1,12E-04	1,14E-04	2,15E-05	1,34E-05	5,23E-06	4,81E-06	4,39E-06	5,02E-06	6,86E-05	4,21E-05	2,28E-05
850	6,94E-05	8,61E-05	1,07E-04	1,07E-05	7,74E-06	3,77E-06	3,77E-06	4,60E-06	5,44E-06	2,97E-05	1,32E-05	1,00E-05
875	4,75E-05	0,00E+00	6,96E-05	5,44E-06	4,39E-06	2,09E-07	2,72E-06	3,14E-06	3,97E-06	1,09E-05	6,49E-06	2,93E-06
900	2,99E-05	0,00E+00	5,10E-05	1,46E-06	1,67E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,09E-06	2,51E-06	4,60E-06	2,72E-06	2,09E-06
925	2,25E-05	0,00E+00	4,06E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,28E-07	1,05E-06	2,09E-06	1,26E-06	1,26E-06
950	9,71E-06	0,00E+00	2,75E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,14E-07	0,00E+00	0,00E+00
975	1,16E-06	0,00E+00	1,41E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1000	0,00E+00	0,00E+00	2,90E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1025	0,00E+00	0,00E+00	1,01E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

## Annexe IV.b. Résultats obtenus lors de l'oxydation du 1-hexanol

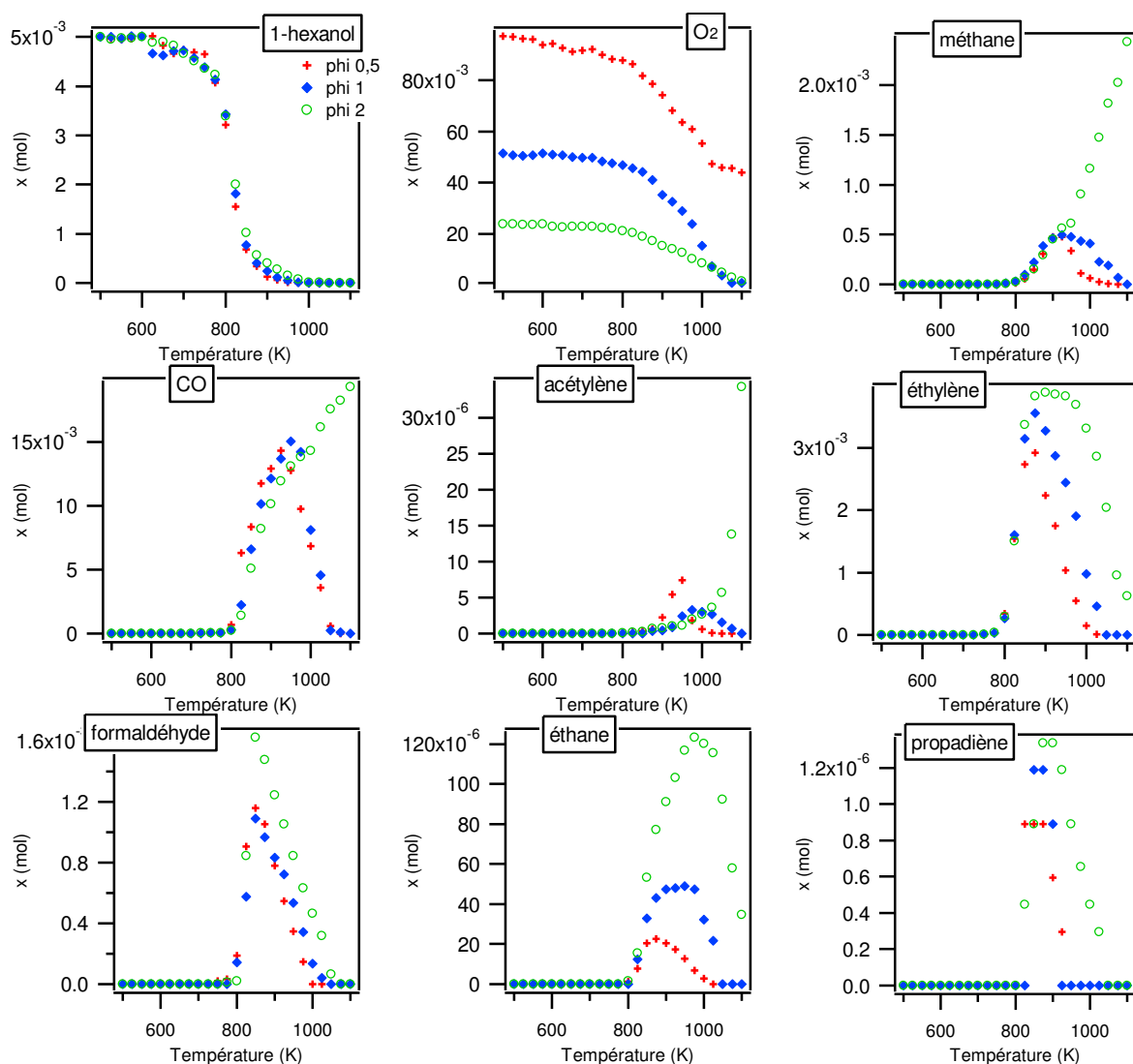
T (K)	36			38	36			38				
	C: 5 H: 10 O: 1				pentanon e	C: 5 H: 10 O: 1			C: 4 H: 8 O: 2			
	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$			$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	
500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	Coeluted to pentanal	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	Limit of detection				
525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00					
550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00					
575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00					
600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00					
625	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	1,46E-06	2,09E-07		1,15E-06			
650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	1,46E-06	6,28E-07		1,15E-06			
675	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	2,09E-06	1,05E-06		1,15E-06			
700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	3,77E-06	1,46E-06		1,46E-06			
725	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	3,56E-06	2,09E-06		2,93E-06			
750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	6,28E-06	3,14E-06		3,14E-06			
775	2,93E-06	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	1,03E-05	4,81E-06		3,77E-06			
800	1,27E-05	5,27E-06	2,93E-06		0,00E+00	2,26E-05	1,17E-05		5,86E-06			
825	1,76E-05	1,1E-05	5,27E-06		0,00E+00	2,41E-05	1,65E-05		1,07E-05			
850	8,60E-06	5,27E-06	2,54E-06		0,00E+00	1,42E-05	9,41E-06		6,07E-06			
875	3,71E-06	1,95E-06	0,00E+00		0,00E+00	8,79E-06	5,65E-06		3,14E-06			
900	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	5,44E-06	3,35E-06		1,26E-06			
925	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	3,97E-06	2,30E-06		8,37E-07			
950	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	8,37E-07	1,67E-06		5,23E-07			
975	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	6,28E-07		0,00E+00			
1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00					
1025	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00					
1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00					
1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00					
1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00					

T (K)	36			38			38			38			
	C: 6 H: 8 O: 1			C: 6 H: 10 O: 1			diMe- dihydro- furan C: 6 H: 10 O: 1			Me- cyclopent anone C: 6 H: 10 O: 1			
	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	
500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	Limit of detection	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
625	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
675	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
725	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,20E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
775	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,72E-06	2,86E-06	0,00E+00	2,02E-06	0,00E+00	0,00E+00
800	2,67E-06	1,25E-06	7,13E-07		0,00E+00	9,24E-06	5,21E-06	2,35E-06	7,14E-06	4,20E-06	3,36E-06	0,00E+00	0,00E+00
825	4,63E-06	3,38E-06	2,32E-06		0,00E+00	6,22E-06	4,54E-06	2,10E-06	8,74E-06	8,74E-06	8,40E-06	8,40E-06	8,40E-06
850	3,74E-06	4,10E-06	3,03E-06		0,00E+00	2,35E-06	1,68E-06	0,00E+00	6,22E-06	7,06E-06	8,40E-06	8,40E-06	8,40E-06
875	2,85E-06	3,56E-06	2,40E-06		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,20E-06	4,87E-06	6,55E-06	6,55E-06	6,55E-06
900	1,07E-06	1,96E-06	1,96E-06		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,35E-06	3,19E-06	4,87E-06	4,87E-06	4,87E-06
925	0,00E+00	1,78E-06	1,60E-06		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,51E-06	2,35E-06	4,54E-06	4,54E-06	4,54E-06
950	0,00E+00	8,91E-07	1,25E-06		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,19E-06	3,19E-06	3,19E-06
975	0,00E+00	0,00E+00	1,07E-06		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
1025	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	

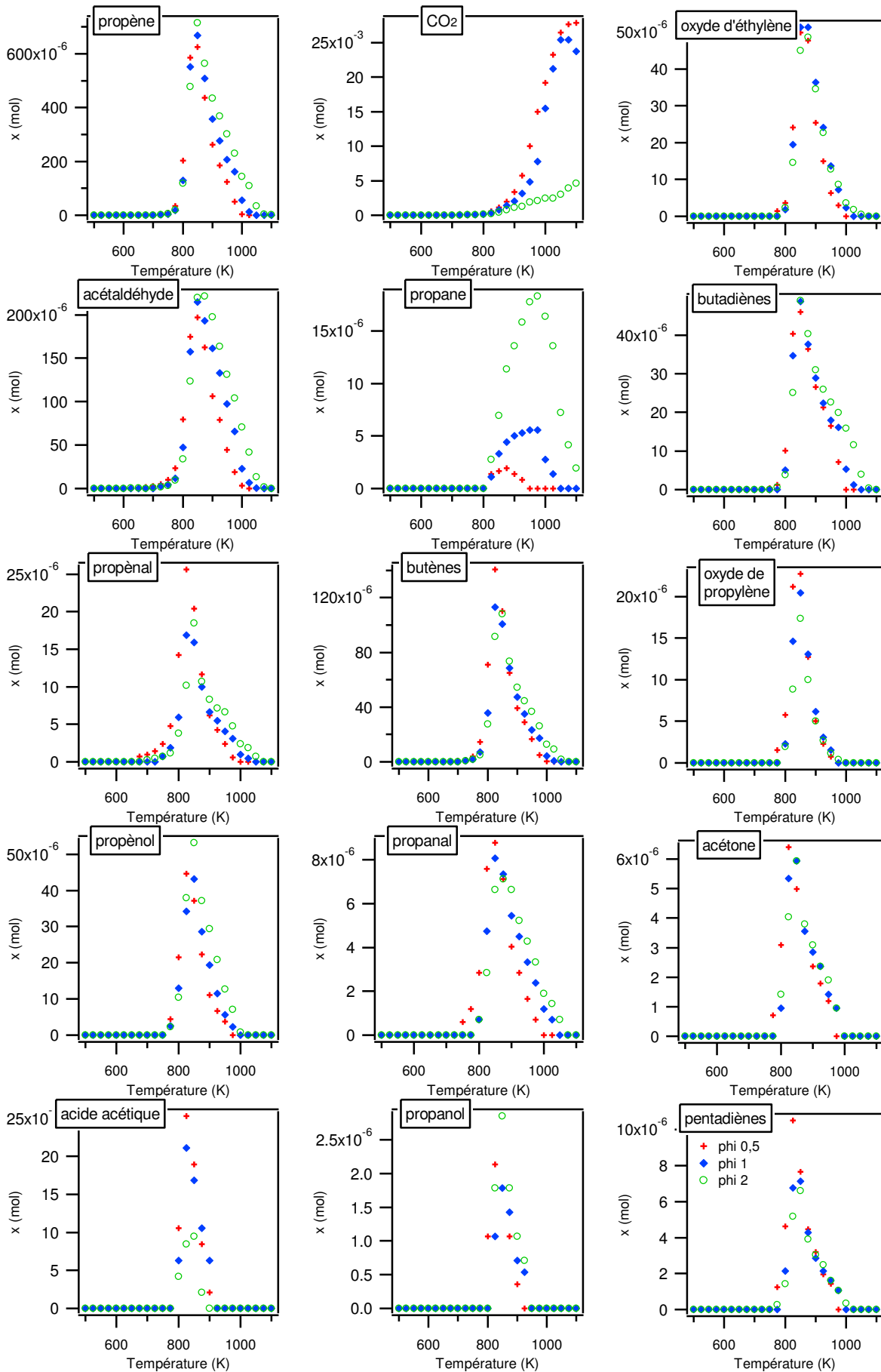
## Annexe IV.b. Résultats obtenus lors de l'oxydation du 1-hexanol

T (K)	<i>m/z</i> 58			<i>m/z</i> 100			<i>m/z</i> 116			<i>m/z</i> 116		
	hexenal	C: 6 H: 10 O: 1		hexenal	C: 6 H: 12 O: 1		hexanoic acid	C: 6 H: 12 O: 2		ethyl-dihydro-furanone	C: 6 H: 12 O: 2	
	$\phi = 0,5$	$\phi = 1$	$\phi = 2$	$\phi = 0,5$	$\phi = 1$	$\phi = 2$	$\phi = 0,5$	$\phi = 1$	$\phi = 2$	$\phi = 0,5$	$\phi = 1$	$\phi = 2$
500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,00E-08	1,68E-06	2,02E-05				0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,37E-06	1,68E-06	2,35E-05				0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,51E-05	7,73E-06	3,02E-05				0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,02E-05	1,50E-05	3,86E-05				0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,69E-05	2,23E-05	5,21E-05				0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
625	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,20E-05	3,21E-05	8,57E-05				0,00E+00	2,29E-06	1,91E-06
650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,05E-05	5,21E-05	1,66E-04				2,86E-06	2,67E-06	2,10E-06
675	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,91E-05	8,40E-05	3,19E-04				3,05E-06	2,86E-06	2,10E-06
700	1,89E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,55E-04	1,36E-04	4,35E-04				2,77E-06	2,29E-06	1,91E-06
725	3,09E-06	0,00E+00	1,71E-06	2,40E-04	2,12E-04	5,21E-04				4,20E-06	2,48E-06	0,00E+00
750	5,49E-06	2,74E-06	3,09E-06	3,29E-04	3,39E-04	5,71E-04				3,63E-06	2,67E-06	2,29E-06
775	8,06E-06	5,31E-06	5,31E-06	4,67E-04	5,07E-04	6,22E-04				2,67E-06	2,48E-06	2,29E-06
800	1,65E-05	9,77E-06	9,60E-06	6,70E-04	6,40E-04	6,55E-04				0,00E+00	1,91E-06	1,62E-06
825	1,71E-05	1,42E-05	1,05E-05	5,68E-04	6,06E-04	5,88E-04				0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
850	1,73E-05	1,05E-05	5,14E-06	3,41E-04	3,61E-04	3,33E-04				0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
875	1,56E-05	8,06E-06	2,31E-06	1,98E-04	2,27E-04	1,71E-04				0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
900	9,94E-06	6,51E-06	0,00E+00	8,07E-05	1,55E-04	9,74E-05				0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
925	4,97E-06	4,97E-06	0,00E+00	2,87E-05	9,06E-05	6,85E-05				0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
950	0,00E+00	3,43E-06	0,00E+00	0,00E+00	3,81E-05	5,66E-05				0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
975	0,00E+00	1,20E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,18E-05	3,75E-05				0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,23E-05				0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1025	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,88E-06				0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00				0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00				0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00				0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

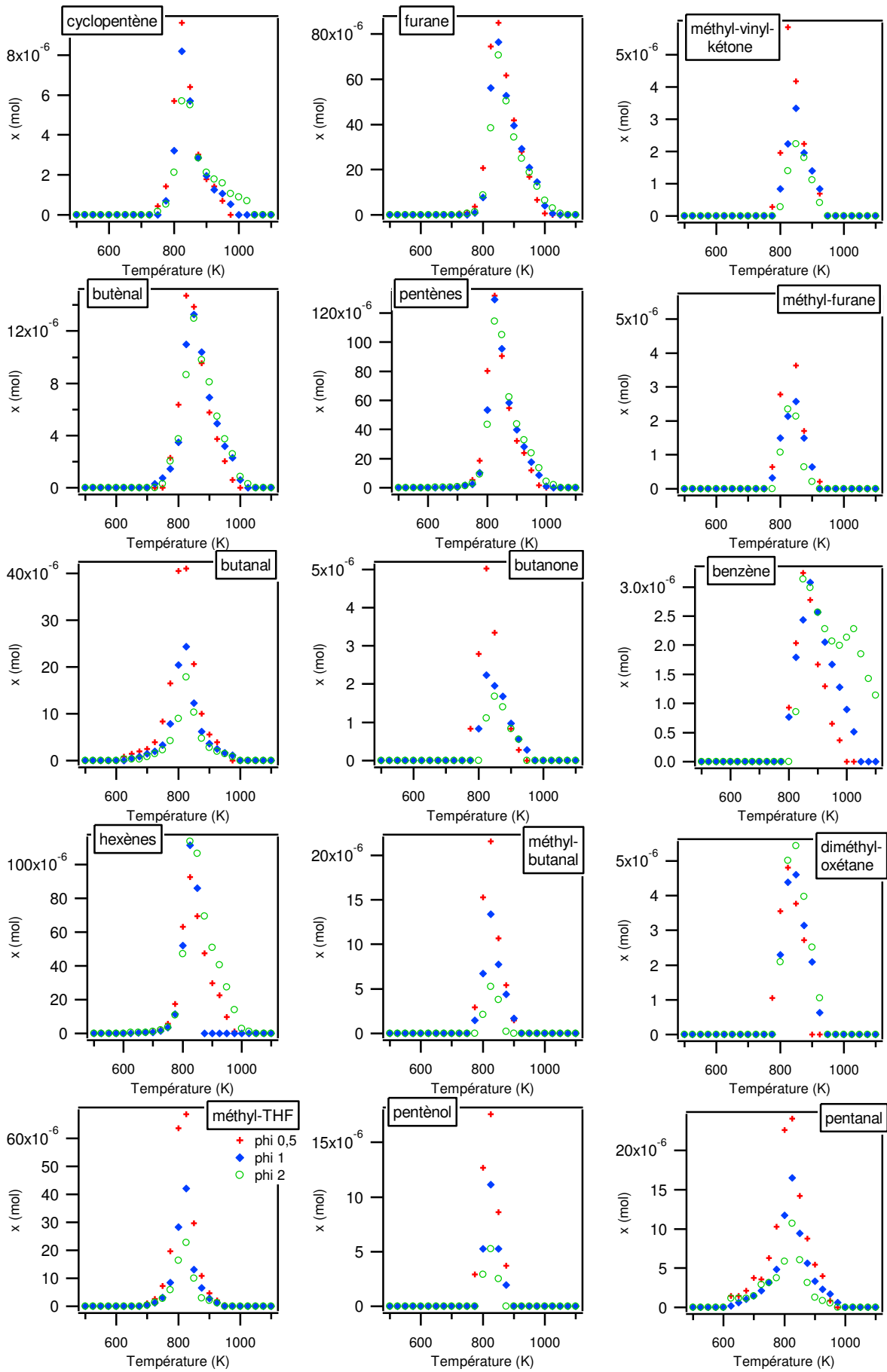
### 3. Liste des figures correspondantes

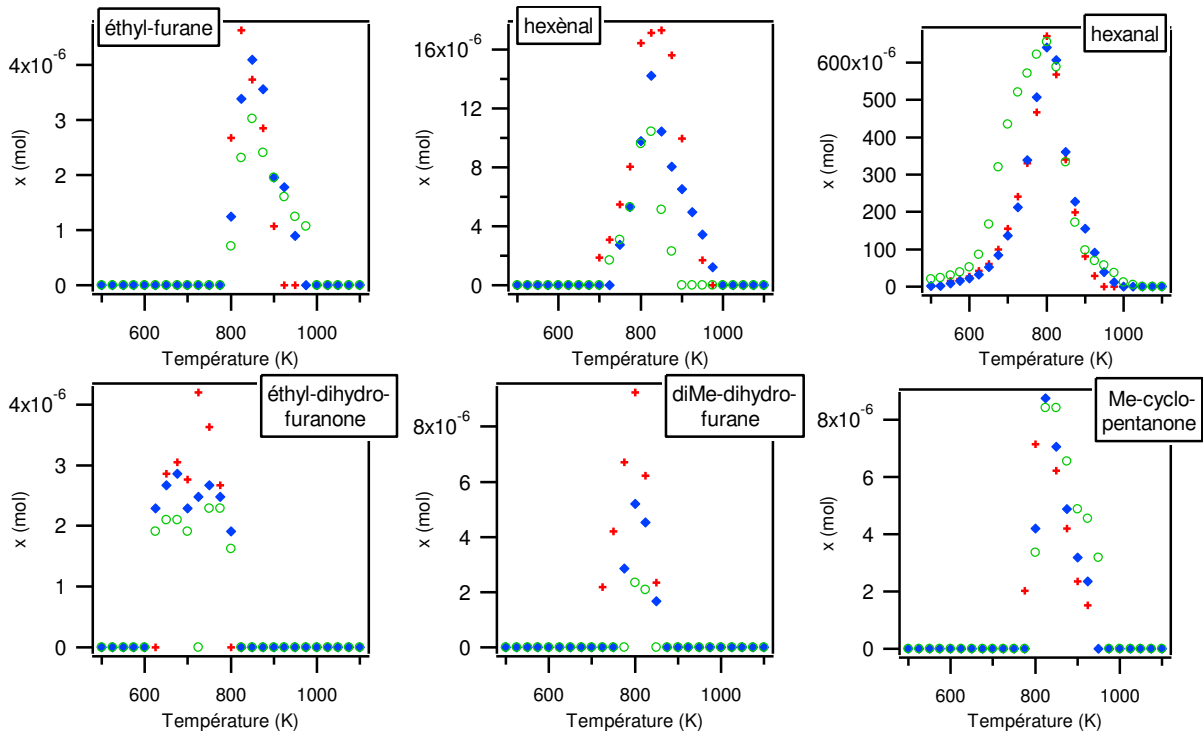


## Annexe IV.b. Résultats obtenus lors de l'oxydation du 1-hexanol



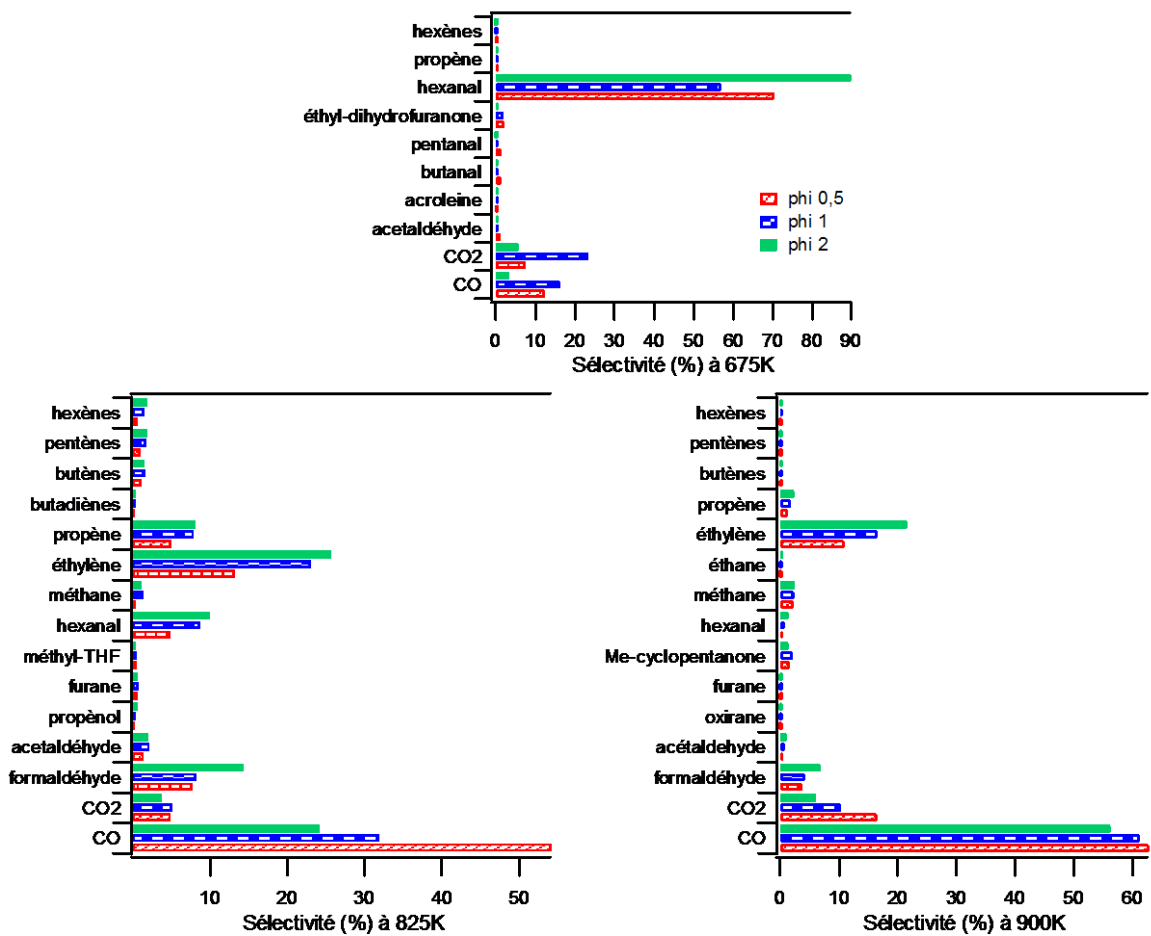
## Annexe IV.b. Résultats obtenus lors de l'oxydation du 1-hexanol





#### 4. Sélectivité à basse et haute température

Graphique présentant les 15 principaux produits formés à différentes températures (sauf l'eau)





## Annexe IV.b. Résultats obtenus lors de l'oxydation du 1-hexanol

Tableaux présentant l'ensemble des sélectivités à différentes températures

**T = 675 K**

$\psi = 0,5$			$\psi = 1$			$\psi = 2$		
Produits	x (mol)	%	Produits	x (mol)	%	Produits	x (mol)	%
hexanal	9,91E-05	70,2	hexanal	8,40E-05	56,9	hexanal	3,19E-04	89,7
CO	1,76E-05	12,5	CO2	3,45E-05	23,4	CO2	2,06E-05	5,8
CO2	1,08E-05	7,6	CO	2,39E-05	16,2	CO	1,20E-05	3,4
ethyl-dihydro-furanone	3,05E-06	2,2	ethyl-dihydro-furanone	2,86E-06	1,9	ethyl-dihydro-furanone	2,10E-06	0,6
pentanal	2,09E-06	1,5	pentanal	1,05E-06	0,7	pentanal	1,15E-06	0,3
butanal	1,95E-06	1,4	butanal	8,37E-07	0,6	hexenes	5,07E-07	0,1
acetaldehyde	1,93E-06	1,4	hexenes	4,36E-07	0,3	butanal	2,79E-07	0,1
methane	1,48E-06	1,0	methane	0,00E+00	0,0	pentenes	1,74E-07	0,0
propene	8,61E-07	0,6	propadiene	0,00E+00	0,0	methane	0,00E+00	0,0
acrolein	7,11E-07	0,5	acetylene	0,00E+00	0,0	propadiene	0,00E+00	0,0
ethylene	6,82E-07	0,5	ethylene	0,00E+00	0,0	acetylene	0,00E+00	0,0
hexenes	5,80E-07	0,4	formaldehyde	0,00E+00	0,0	ethylene	0,00E+00	0,0
pentenes	3,49E-07	0,2	ethane	0,00E+00	0,0	formaldehyde	0,00E+00	0,0
<b>TOTAL :</b>	<b>1.41E-04</b>		<b>TOTAL :</b>	<b>1.48E-04</b>		<b>TOTAL :</b>	<b>3.56E-04</b>	

**T = 825 K**

$\psi = 0,5$			$\psi = 1$			$\psi = 2$		
Produits	x (mol)	%	Produits	x (mol)	%	Produits	x (mol)	%
CO	6,32E-03	54,2	CO	2,21E-03	32,0	ethylene	1,51E-03	25,8
ethylene	1,54E-03	13,2	ethylene	1,60E-03	23,2	CO	1,42E-03	24,2
formaldehyde	9,06E-04	7,8	hexanal	6,06E-04	8,8	formaldehyde	8,43E-04	14,4
propene	5,85E-04	5,0	formaldehyde	5,73E-04	8,3	hexanal	5,88E-04	10,0
CO2	5,82E-04	5,0	propene	5,52E-04	8,0	propene	4,77E-04	8,1
hexanal	5,68E-04	4,9	CO2	3,58E-04	5,2	CO2	2,23E-04	3,8
acetaldehyde	1,75E-04	1,5	acetaldehyde	1,58E-04	2,3	acetaldehyde	1,24E-04	2,1
butenes	1,41E-04	1,2	pentenes	1,29E-04	1,9	pentenes	1,14E-04	2,0
pentenes	1,32E-04	1,1	butenes	1,13E-04	1,6	hexenes	1,14E-04	1,9
hexenes	9,27E-05	0,8	hexenes	1,12E-04	1,6	butenes	9,14E-05	1,6
furan	7,46E-05	0,6	methane	9,80E-05	1,4	methane	6,77E-05	1,2
methyl-THF	6,86E-05	0,6	furan	5,61E-05	0,8	furan	3,85E-05	0,7
methane	5,62E-05	0,5	methyl-THF	4,21E-05	0,6	propanol	3,79E-05	0,6
propanol	4,46E-05	0,4	butadienes	3,47E-05	0,5	butadienes	2,51E-05	0,4
butanal	4,10E-05	0,4	propanol	3,42E-05	0,5	methyl-THF	2,28E-05	0,4
butadienes	4,04E-05	0,3	butanal	2,43E-05	0,4	butanal	1,79E-05	0,3
acrolein	2,56E-05	0,2	acetic acid	2,11E-05	0,3	ethane	1,54E-05	0,3
acetic acid	2,53E-05	0,2	ethylene oxide	1,95E-05	0,3	ethylene oxide	1,45E-05	0,2
ethylene oxide	2,41E-05	0,2	acrolein	1,68E-05	0,2	pentanal	1,07E-05	0,2
pentanal	2,41E-05	0,2	pentanal	1,65E-05	0,2	hexenal	1,05E-05	0,2
methyl-butanal	2,15E-05	0,2	propylene oxide	1,46E-05	0,2	acrolein	1,02E-05	0,2
propylene oxide	2,12E-05	0,2	hexenal	1,42E-05	0,2	propylene oxide	8,86E-06	0,2
pentenol	1,76E-05	0,2	methyl-butanal	1,34E-05	0,2	butenal	8,66E-06	0,1
hexenal	1,71E-05	0,1	ethane	1,23E-05	0,2	acetic acid	8,43E-06	0,1
butenal	1,47E-05	0,1	pentenol	1,11E-05	0,2	Me-cyclopentanone	8,40E-06	0,1
pentadienes	1,05E-05	0,1	butenal	1,10E-05	0,2	cyclo-pentene	5,70E-06	0,1
cyclo-pentene	9,62E-06	0,1	Me-cyclopentanone	8,74E-06	0,1	pentenol	5,27E-06	0,1
Me-cyclopentanone	8,74E-06	0,1	cyclo-pentene	8,19E-06	0,1	methyl-butanal	5,23E-06	0,1
ethane	7,70E-06	0,1	pentadienes	6,77E-06	0,1	pentadienes	5,17E-06	0,1
propanal	7,59E-06	0,1	acetone	5,34E-06	0,1	dimethyl-oxetane	5,02E-06	0,1
acetone	6,40E-06	0,1	propanal	4,74E-06	0,1	acetone	4,03E-06	0,1
diMe-dihydro-furan	6,22E-06	0,1	diMe-dihydro-furan	4,54E-06	0,1	propanal	2,85E-06	0,0
methyl-vinyl-ketone	5,86E-06	0,1	dimethyl-oxetane	4,39E-06	0,1	propane	2,77E-06	0,0
<b>TOTAL :</b>	<b>1.16E-02</b>		<b>TOTAL :</b>	<b>6.91E-03</b>		<b>TOTAL :</b>	<b>5.86E-03</b>	

## Annexe IV.b. Résultats obtenus lors de l'oxydation du 1-hexanol

**T = 900 K**

$\phi = 0,5$			$\phi = 1$			$\phi = 2$		
Produits	$x$ (mol)	%	Produits	$x$ (mol)	%	Produits	$x$ (mol)	%
CO	1,29E-02	62,8	CO	1,21E-02	61,3	CO	1,01E-02	56,3
CO <sub>2</sub>	3,38E-03	16,5	ethylene	3,28E-03	16,6	ethylene	3,89E-03	21,6
ethylene	2,24E-03	10,9	CO <sub>2</sub>	2,04E-03	10,3	formaldehyde	1,24E-03	6,9
formaldehyde	7,80E-04	3,8	formaldehyde	8,32E-04	4,2	CO <sub>2</sub>	1,1E-03	6,2
methane	4,79E-04	2,3	methane	4,66E-04	2,4	methane	4,52E-04	2,5
Me-cyclopentanone	2,35E-06	1,7	Me-cyclopentanone	3,19E-06	2,2	propene	4,34E-04	2,4
propene	2,63E-04	1,3	propene	3,58E-04	1,8	Me-cyclopentanone	4,87E-06	1,4
acetaldehyde	1,06E-04	0,5	acetaldehyde	1,61E-04	0,8	acetaldehyde	1,98E-04	1,1
hexanal	8,07E-05	0,4	hexanal	1,55E-04	0,8	hexanal	9,74E-05	0,5
furan	4,18E-05	0,2	butenes	4,75E-05	0,2	ethane	9,09E-05	0,5
butenes	3,93E-05	0,2	ethane	4,74E-05	0,2	butenes	5,43E-05	0,3
pentenes	3,23E-05	0,2	furan	3,96E-05	0,2	hexenes	5,10E-05	0,3
hexenes	2,99E-05	0,1	pentenes	3,96E-05	0,2	pentenes	4,38E-05	0,2
butadienes	2,66E-05	0,1	ethylene oxide	3,63E-05	0,2	ethylene oxide	3,45E-05	0,2
ethylene oxide	2,54E-05	0,1	butadienes	2,89E-05	0,1	furan	3,44E-05	0,2
ethane	2,04E-05	0,1	propenal	1,93E-05	0,1	butadienes	3,10E-05	0,2
propenal	1,12E-05	0,1	butenal	6,93E-06	0,0	propenal	2,94E-05	0,2
<b>TOTAL</b>	<b>1,54E-02</b>		<b>TOTAL</b>	<b>1,98E-02</b>		<b>TOTAL</b>	<b>1,77E-02</b>	

### 5. Bilan carbone

Le bilan en atome de carbone (cf. [chapitre II figure 22](#)) ci-dessous a été calculé qu'à partir des températures où le réactif a été dosé. Lorsque le pourcentage est compris entre  $\pm 10\%$ , on estime le bilan satisfaisant (l'écart pouvant être dû essentiellement aux erreurs expérimentales). Lorsque le pourcentage est supérieur, cela signifie qu'un produit en quantité non négligeable n'a pu être dosé via nos méthodes (cas par exemple des alcools ou acides, difficilement analysables en chromatographie).

$n_c$  entrée : 0,03

Température	$n_c$ sortie			Bilan carbone (%)		
	$\phi = 0,5$	$\phi = 1$	$\phi = 2$	$\phi = 0,5$	$\phi = 1$	$\phi = 2$
500	3,01E-02	3,01E-02	3,02E-02	0	0	-1
525	2,98E-02	3,01E-02	2,99E-02	1	0	0
550	2,98E-02	2,99E-02	3,01E-02	1	0	0
575	2,99E-02	3,02E-02	3,02E-02	0	-1	-1
600	3,03E-02	3,03E-02	3,04E-02	-1	-1	-1
625	3,03E-02	2,82E-02	3,00E-02	-1	6	0
650	2,94E-02	2,81E-02	3,05E-02	2	6	-2
675	2,87E-02	2,89E-02	3,09E-02	4	4	-3
700	2,94E-02	2,93E-02	3,07E-02	2	2	-2
725	2,98E-02	2,89E-02	3,03E-02	1	4	-1
750	3,03E-02	2,86E-02	2,98E-02	-1	5	1
775	2,83E-02	2,85E-02	2,97E-02	6	5	1
800	2,83E-02	2,74E-02	2,67E-02	6	9	11
825	2,97E-02	2,63E-02	2,55E-02	1	12	15
850	2,78E-02	2,71E-02	2,78E-02	7	10	7
875	2,77E-02	2,74E-02	2,71E-02	8	9	10
900	2,54E-02	2,69E-02	2,71E-02	15	10	10
925	2,66E-02	2,70E-02	2,73E-02	11	10	9
950	2,65E-02	2,77E-02	2,76E-02	12	8	8
975	2,64E-02	2,78E-02	2,72E-02	12	7	9
1000	2,64E-02	2,65E-02	2,63E-02	12	12	12
1025	2,68E-02	2,71E-02	2,70E-02	11	10	10
1050	2,71E-02	2,59E-02	2,69E-02	10	14	10
1075	2,77E-02	2,56E-02	2,63E-02	8	15	12
1100	2,78E-02	2,37E-02	2,78E-02	7	21	7

# Annexe IV.c. Résultats obtenus lors de l'oxydation de l'hexanal

## Annexe IV.c. Recueil de résultats obtenus pour l'oxydation de l'hexanal

### 1. Les conditions expérimentales

Richesse	0,5 ; 1 ; 2
X <sub>hexanal</sub>	0,005
Température (K)	475 - 1100

Appareils analytiques utilisés :

- GC

- CRDS

### 2. Données expérimentales

T (K)	100			32			16			8		
	hexanal			dioxygène			méthane			eau		
	C: 6 H: 12 O: 1	C: 0 H: 0 O: 2	C: 1 H: 4 O: 0	C: 0 H: 0 O: 2	C: 1 H: 4 O: 0	C: 0 H: 2 O: 1	C: 1 H: 4 O: 0	C: 1 H: 4 O: 0	C: 1 H: 4 O: 0	C: 0 H: 2 O: 1	C: 0 H: 2 O: 1	
	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$
475	4,72E-03			9,18E-02			0,00E+00					
500	4,57E-03	4,78E-03	4,96E-03	9,08E-02	4,56E-02	2,31E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,33E-04	4,88E-04	4,50E-05
525	4,43E-03	4,75E-03	4,93E-03	9,06E-02	4,43E-02	2,31E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,43E-03	5,19E-04	4,50E-05
550	4,1E-03	4,01E-03	4,92E-03	9,01E-02	4,38E-02	2,30E-02	1,03E-07	0,00E+00	0,00E+00	2,57E-03	1,11E-03	3,95E-04
575	3,09E-03	3,29E-03	4,35E-03	8,68E-02	4,13E-02	2,29E-02	7,01E-07	6,82E-07	0,00E+00	6,26E-03	4,07E-03	1,07E-03
600	1,96E-03	1,97E-03	2,88E-03	8,27E-02	3,96E-02	2,07E-02	2,04E-06	2,08E-06	7,40E-07	9,48E-03	6,87E-03	2,42E-03
625	1,46E-03	1,82E-03	2,94E-03	7,95E-02	3,71E-02	1,88E-02	5,12E-06	6,04E-06	3,67E-06	1,13E-02	7,61E-03	2,81E-03
650	1,49E-03	1,67E-03	3,08E-03	8,05E-02	3,61E-02	1,94E-02	8,62E-06	1,32E-05	7,16E-06	1,08E-02	6,22E-03	2,04E-03
675	1,61E-03	2,04E-03	3,54E-03	8,30E-02	3,89E-02	2,05E-02	1,52E-05	1,93E-05	8,90E-06	8,11E-03	3,75E-03	1,47E-03
700	1,90E-03	2,24E-03	3,98E-03	8,33E-02	4,00E-02	2,08E-02	2,19E-05	2,74E-05	9,90E-06	6,22E-03	2,95E-03	1,08E-03
725	2,06E-03	2,83E-03	4,17E-03	8,52E-02	4,15E-02	2,10E-02	3,13E-05	3,82E-05	1,17E-05	5,04E-03	2,33E-03	9,92E-04
750	2,41E-03	3,29E-03	4,12E-03	8,56E-02	4,21E-02	2,03E-02	4,08E-05	6,72E-05	2,63E-05	4,87E-03	1,92E-03	1,11E-03
775	2,42E-03	2,55E-03	3,53E-03	8,55E-02	4,21E-02	1,99E-02	6,25E-05	1,26E-04	5,84E-05	5,39E-03	2,42E-03	1,29E-03
800	1,93E-03	2,20E-03	2,99E-03	8,22E-02	4,01E-02	1,75E-02	1,10E-04	2,60E-04	1,29E-04	7,32E-03	3,43E-03	1,82E-03
825	1,15E-03	1,71E-03	2,38E-03	7,89E-02	3,88E-02	1,55E-02	2,15E-04	4,78E-04	2,91E-04	1,08E-02	5,50E-03	2,39E-03
850	5,20E-04	8,60E-04	1,59E-03	7,61E-02	3,74E-02	1,43E-02	3,63E-04	5,11E-04	5,20E-04	1,49E-02	7,74E-03	3,12E-03
875	2,19E-04	3,70E-04	9,60E-04	7,33E-02	3,44E-02	1,21E-02	4,56E-04	7,67E-04	8,31E-04	2,00E-02	9,94E-03	3,93E-03
900	4,87E-05	2,91E-04	4,83E-04	6,97E-02	2,92E-02	1,02E-02	5,06E-04	1,12E-03	1,19E-03	2,51E-02	1,21E-02	4,73E-03
925	9,57E-06	8,01E-05	2,39E-04	6,49E-02	2,68E-02	9,16E-03	5,02E-04	1,20E-03	1,36E-03	2,87E-02	1,47E-02	5,01E-03
950	2,39E-06	2,72E-05	1,35E-04	5,83E-02	2,34E-02	9,16E-03	3,22E-04	1,20E-03	1,49E-03	3,21E-02	1,68E-02	5,08E-03
975	5,98E-07	1,26E-05	3,65E-05	5,28E-02	1,94E-02	8,06E-03	1,37E-04	1,12E-03	1,72E-03	3,39E-02	1,83E-02	4,84E-03
1000	0,00E+00	0,00E+00	1,91E-05	4,87E-02	1,49E-02	7,39E-03	5,48E-05	8,71E-04	1,92E-03	3,57E-02	2,00E-02	4,63E-03
1025	0,00E+00	0,00E+00	8,97E-06	4,63E-02	9,76E-03	6,15E-03	2,69E-05	4,30E-04	2,68E-03	3,70E-02	2,13E-02	4,21E-03
1050	0,00E+00	0,00E+00	2,99E-06	4,55E-02	5,55E-03	4,95E-03	9,35E-06	4,37E-04	3,16E-03	3,76E-02	2,32E-02	4,25E-03
1075	0,00E+00	0,00E+00	2,39E-06	4,23E-02	1,60E-03	3,88E-03	5,65E-06	3,72E-05	3,34E-03	3,83E-02	2,43E-02	4,44E-03
1100	0,00E+00	0,00E+00	1,50E-06	4,40E-02	7,11E-04	2,55E-03	0,00E+00	7,77E-06	3,36E-03	3,90E-02	2,56E-02	4,62E-03

Méthodes: GC GC GC CRDS

T (K)	28			26			28			30		
	CO			acétylène			éthylène			formal-déhyde		
	C: 1 H: 0 O: 1	C: 2 H: 2 O: 0	C: 2 H: 4 O: 0	C: 2 H: 2 O: 0	C: 2 H: 4 O: 0	C: 2 H: 4 O: 0	C: 1 H: 2 O: 1	C: 1 H: 2 O: 1	C: 1 H: 2 O: 1	C: 1 H: 2 O: 1	C: 1 H: 2 O: 1	
	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$
475	3,35E-05			0,00E+00			8,64E-07					
500	2,34E-04	1,30E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,83E-06	1,34E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
525	4,88E-04	1,70E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,08E-06	2,65E-06	0,00E+00	3,00E-05	0,00E+00	0,00E+00
550	7,04E-04	3,31E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,56E-05	7,13E-06	0,00E+00	1,29E-04	2,88E-05	0,00E+00
575	2,03E-03	1,74E-03	9,73E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,85E-05	3,51E-05	1,48E-06	5,36E-04	3,50E-04	1,71E-05
600	4,77E-03	3,57E-03	1,43E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,03E-04	9,33E-05	3,97E-05	9,73E-04	7,48E-04	1,62E-04
625	6,73E-03	4,98E-03	2,83E-03	1,81E-07	0,00E+00	0,00E+00	1,88E-04	1,77E-04	1,14E-04	1,21E-03	8,62E-04	2,05E-04
650	7,07E-03	5,28E-03	2,65E-03	2,74E-07	0,00E+00	7,75E-08	2,80E-04	4,39E-04	1,44E-04	1,11E-03	7,08E-04	1,45E-04
675	6,46E-03	4,69E-03	1,77E-03	4,04E-07	0,00E+00	6,26E-08	3,68E-04	3,17E-04	1,30E-04	8,94E-04	4,74E-04	6,84E-05
700	4,92E-03	3,17E-03	1,04E-03	3,32E-07	0,00E+00	0,00E+00	3,73E-04	3,21E-04	1,14E-04	6,90E-04	3,23E-04	4,46E-05
725	3,86E-03	2,75E-03	6,50E-04	4,04E-07	0,00E+00	1,75E-07	3,76E-04	3,64E-04	1,20E-04	5,65E-04	1,79E-04	4,30E-05
750	3,11E-03	2,65E-03	7,01E-04	4,68E-07	2,57E-07	1,73E-07	4,10E-04	5,70E-04	2,15E-04	4,66E-04	1,71E-04	5,30E-05
775	2,95E-03	2,77E-03	1,15E-03	8,31E-07	5,43E-07	1,69E-07	5,79E-04	9,33E-04	4,61E-04	5,06E-04	2,31E-04	7,12E-05
800	3,46E-03	3,47E-03	1,67E-03	1,84E-06	8,03E-07	2,02E-07	9,36E-04	1,63E-03	8,60E-04	6,65E-04	3,80E-04	1,24E-04
825	4,76E-03	4,78E-03	2,52E-03	3,27E-06	2,44E-06	2,15E-07	1,59E-03	2,26E-03	1,61E-03	8,03E-04	5,58E-04	1,80E-04
850	7,04E-03	5,56E-03	3,49E-03	5,26E-06	2,21E-06	4,73E-07	2,43E-03	3,14E-03	2,56E-03	7,68E-04	7,19E-04	2,32E-04
875	8,83E-03	8,70E-03	5,53E-03	6,77E-06	6,61E-06	7,36E-07	2,37E-03	3,61E-03	3,61E-03	6,82E-04	7,68E-04	2,73E-04
900	1,23E-02	1,36E-02	7,90E-03	9,48E-06	1,14E-05	1,50E-06	2,24E-03	4,08E-03	4,47E-03	5,41E-04	7,13E-04	2,90E-04
925	1,55E-02	1,49E-02	9,51E-03	1,38E-05	1,58E-05	2,76E-06	1,75E-03	3,78E-03	4,55E-03	3,70E-04	6,40E-04	2,93E-04
950	1,53E-02	1,71E-02	1,09E-02	1,26E-05	2,48E-05	2,83E-06	7,55E-04	2,94E-03	4,45E-03	2,17E-04	5,08E-04	2,85E-04
975	1,17E-02	1,86E-02	1,25E-02	3,63E-06	2,06E-05	3,04E-06	1,82E-04	2,23E-03	4,40E-03	7,32E-05	3,91E-04	2,61E-04
1000	7,53E-03	1,84E-02	1,38E-02	9,20E-07	9,05E-06	4,46E-06	3,83E-05	1,23E-03	4,19E-03	2,95E-05	2,62E-04	2,40E-04
1025	4,00E-03	6,93E-03	1,63E-02	3,23E-07	1,16E-05	1,57E-05	1,96E-05	1,27E-03	4,82E-03	0,00E+00	1,67E-04	2,08E-04
1050	1,89E-03	7,63E-03	1,80E-02	1,30E-07	7,02E-06	4,24E-05	2,86E-06	5,21E-04	4,51E-03	0,00E+00	7,22E-05	1,85E-04
1075	6,31E-04	1,10E-03	2,01E-02	1,19E-06	1,96E-06	7,08E-05	2,80E-05	6,52E-05	3,61E-03	0,00E+00	2,09E-05	1,52E-04
1100	0,00E+00	6,67E-04	2,13E-02	0,00E+00	2,79E-07	1,08E-04	1,30E-06	2,44E-06	2,80E-03	0,00E+00	0,00E+00	1,23E-04

Méthodes: GC GC + CRDS GC + CRDS GC + CRDS

## Annexe IV.c. Résultats obtenus lors de l'oxydation de l'hexanal

<i>m/z</i> :		30			34			40			40		
T (K)	éthane	C: 2		H2O2	C: 0		propa- diène	C: 3		propyne	C: 3		
		H: 6	O: 0		H: 2	O: 2		H: 4	O: 0		H: 4	O: 0	
		$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$
475	0,00E+00												
500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00
525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00
550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,83E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00
575	2,50E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,05E-04	9,23E-05	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00
600	4,03E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,05E-04	3,22E-04	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00
625	5,08E-07	4,16E-07	1,75E-07	7,88E-04	5,32E-04	4,47E-05	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00
650	6,30E-07	1,90E-06	3,81E-07	8,59E-04	5,30E-04	2,77E-05	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00
675	7,62E-07	9,14E-07	4,26E-07	7,95E-04	3,26E-04	5,95E-06	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00
700	7,45E-07	0,00E+00	4,28E-07	7,09E-04	1,72E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00
725	9,03E-07	0,00E+00	4,82E-07	4,84E-04	9,31E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00
750	1,08E-06	2,32E-06	1,25E-06	3,18E-04	6,71E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00
775	1,40E-06	4,65E-06	2,65E-06	2,57E-04	7,43E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00
800	3,47E-06	8,43E-06	7,84E-06	2,44E-04	1,12E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00
825	9,41E-06	3,44E-05	2,58E-05	4,52E-04	2,39E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	1,81E-06		0,00E+00
850	2,19E-05	4,80E-05	6,38E-05	4,99E-04	2,23E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		9,07E-07	2,72E-06		0,00E+00
875	2,87E-05	7,67E-05	1,21E-04	4,10E-04	1,29E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		1,81E-06	0,00E+00		0,00E+00
900	3,19E-05	8,92E-05	1,78E-04	2,35E-04	2,34E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		9,07E-07	0,00E+00		0,00E+00
925	2,59E-05	1,01E-04	1,98E-04	5,98E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		1,81E-06
950	1,30E-05	9,04E-05	2,06E-04	1,41E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		2,72E-06
975	4,58E-06	7,73E-05	2,03E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		2,72E-06
1000	1,51E-06	5,52E-05	1,97E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		2,72E-06
1025	5,99E-07	6,01E-05	2,28E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		6,35E-06
1050	2,03E-08	3,74E-05	2,05E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		5,44E-06
1075	6,38E-07	4,93E-06	1,60E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		3,63E-06
1100	0,00E+00	2,11E-07	1,22E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		2,72E-06

Méthodes: GC GC CRDS GC GC

<i>m/z</i> :		42			44			44			44		
T (K)	propène	C: 3		CO2	C: 1		oxyde d'éthylène	C: 2		acétal- déhyde	C: 2		
		H: 6	O: 0		H: 0	O: 2		H: 4	O: 1		H: 4	O: 1	
		$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$
475	0,00E+00				0,00E+00			0,00E+00			1,85E-05		
500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,77E-06	0,00E+00	0,00E+00	8,26E-05	2,93E-05	0,00E+00
525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,95E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,22E-04	3,55E-05	0,00E+00
550	1,39E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,72E-06	2,36E-06	0,00E+00	2,02E-04	8,65E-05	0,00E+00
575	4,88E-06	4,18E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,65E-05	1,06E-05	0,00E+00	4,99E-04	3,64E-04	1,70E-05
600	1,81E-05	1,53E-05	1,15E-05	8,77E-04	0,00E+00	1,44E-04	3,19E-05	1,65E-05	7,09E-06	8,25E-04	6,04E-04	2,83E-04	
625	3,42E-05	3,97E-05	3,87E-05	1,16E-03	0,00E+00	2,71E-04	3,66E-05	2,36E-05	9,45E-06	9,36E-04	7,95E-04	4,65E-04	
650	6,27E-05	7,74E-05	7,60E-05	1,11E-03	0,00E+00	2,92E-04	3,19E-05	1,77E-05	5,91E-06	9,53E-04	8,12E-04	4,09E-04	
675	1,09E-04	1,35E-04	1,02E-04	6,98E-04	0,00E+00	2,43E-04	2,48E-05	9,09E-06	2,95E-06	8,22E-04	6,58E-04	2,22E-04	
700	1,55E-04	2,10E-04	1,14E-04	7,43E-04	0,00E+00	3,86E-04	1,54E-05	8,27E-06	1,18E-06	5,99E-04	4,73E-04	1,10E-04	
725	1,97E-04	3,14E-04	1,13E-04	7,64E-04	0,00E+00	6,84E-04	9,45E-06	5,91E-06	0,00E+00	3,86E-04	3,35E-04	6,80E-05	
750	3,44E-04	5,14E-04	1,74E-04	9,93E-04	0,00E+00	1,12E-03	9,45E-06	0,00E+00	1,77E-06	3,55E-04	2,15E-04	8,03E-05	
775	4,89E-04	7,19E-04	2,86E-04	1,74E-03	0,00E+00	1,59E-03	9,45E-06	8,57E-06	2,36E-06	3,51E-04	3,05E-04	1,34E-04	
800	6,71E-04	1,04E-03	5,34E-04	2,54E-03	3,32E-04	2,68E-03	1,18E-05	1,65E-05	4,72E-06	3,86E-04	3,23E-04	2,56E-04	
825	9,49E-04	1,31E-03	8,28E-04	3,46E-03	8,78E-04	3,33E-03	2,24E-05	2,72E-05	9,45E-06	4,90E-04	3,51E-04	3,27E-04	
850	9,81E-04	1,23E-03	1,07E-03	3,78E-03	3,30E-04	3,65E-03	3,66E-05	2,83E-05	1,59E-05	5,37E-04	4,57E-04	3,63E-04	
875	9,05E-04	1,03E-03	1,22E-03	5,36E-03	1,97E-03	3,89E-03	3,31E-05	4,25E-05	2,18E-05	5,28E-04	4,02E-04	3,46E-04	
900	4,73E-04	7,60E-04	1,13E-03	5,65E-03	2,51E-03	4,08E-03	2,95E-05	4,84E-05	2,36E-05	3,21E-04	3,15E-04	3,04E-04	
925	1,88E-04	5,09E-04	8,91E-04	6,98E-03	2,65E-03	4,05E-03	1,42E-05	2,95E-05	2,01E-05	1,51E-04	2,41E-04	2,52E-04	
950	6,41E-05	2,20E-04	5,24E-04	1,03E-02	3,98E-03	3,46E-03	5,31E-06	1,54E-05	1,30E-05	6,18E-05	1,31E-04	1,82E-04	
975	8,36E-06	1,36E-04	3,58E-04	1,70E-02	6,05E-03	3,58E-03	0,00E+00	7,09E-06	8,27E-06	1,00E-05	1,03E-04	1,24E-04	
1000	0,00E+00	4,39E-05	2,65E-04	2,14E-02	8,61E-03	3,48E-03	0,00E+00	0,00E+00	5,91E-06	0,00E+00	4,02E-05	1,00E-04	
1025	0,00E+00	4,60E-05	2,02E-04	2,45E-02	2,06E-02	3,25E-03	0,00E+00	0,00E+00	2,36E-06	0,00E+00	1,95E-05	7,72E-05	
1050	0,00E+00	1,74E-05	1,23E-04	2,95E-02	1,99E-02	3,43E-03	0,00E+00	0,00E+00	1,18E-06	0,00E+00	0,00E+00	5,25E-05	
1075	0,00E+00	0,00E+00	5,23E-05	3,36E-02	2,78E-02	3,57E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,32E-05	
1100	0,00E+00	0,00E+00	2,30E-05	2,97E-02	2,89E-02	3,73E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,27E-06	

Méthodes: GC GC GC GC

## Annexe IV.c. Résultats obtenus lors de l'oxydation de l'hexanal

m/z :												
T (K)	44			46			54			56		
	propane			éthanol			butadiènes			propenal		
	C: 3 H: 8 O: 0	C: 3 H: 8 O: 0	C: 3 H: 8 O: 0	C: 2 H: 6 O: 1	C: 2 H: 6 O: 1	C: 2 H: 6 O: 1	C: 4 H: 6 O: 0	C: 4 H: 6 O: 0	C: 4 H: 6 O: 0	C: 3 H: 4 O: 1	C: 3 H: 4 O: 1	C: 3 H: 4 O: 1
	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2
<b>475</b>	0,00E+00			1,12E-06			0,00E+00			0,00E+00		
<b>500</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,86E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,22E-06	0,00E+00	0,00E+00
<b>525</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,98E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,43E-06	0,00E+00	0,00E+00
<b>550</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,09E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,65E-06	0,00E+00	0,00E+00
<b>575</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,18E-06	5,21E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,94E-05	7,29E-06	0,00E+00
<b>600</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,12E-05	6,70E-06	4,46E-06	5,68E-07	0,00E+00	0,00E+00	4,86E-05	2,43E-05	1,22E-05
<b>625</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,44E-06	5,95E-06	3,72E-06	1,14E-06	0,00E+00	1,14E-06	7,05E-05	3,77E-05	3,52E-05
<b>650</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,72E-06	4,46E-06	2,23E-06	2,27E-06	0,00E+00	1,99E-06	9,72E-05	6,56E-05	4,50E-05
<b>675</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,60E-06	1,49E-06	7,44E-07	5,11E-06	3,98E-06	2,56E-06	1,09E-04	7,41E-05	3,65E-05
<b>700</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,12E-06	1,12E-06	0,00E+00	9,09E-06	6,82E-06	2,27E-06	1,03E-04	9,48E-05	3,16E-05
<b>725</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,49E-06	1,12E-06	1,12E-06	1,31E-05	1,02E-05	1,70E-06	1,01E-04	7,17E-05	3,40E-05
<b>750</b>	6,22E-07	6,22E-07	4,09E-06	1,12E-06	4,46E-06	1,99E-05	1,31E-05	1,31E-05	2,27E-06	1,65E-04	1,29E-04	6,20E-05
<b>775</b>	1,24E-06	1,87E-06	6,32E-06	1,49E-06	1,19E-05	2,50E-05	5,68E-05	1,99E-05	3,41E-06	2,60E-04	1,59E-04	2,04E-04
<b>800</b>	2,49E-06	3,11E-06	1,04E-05	2,23E-06	2,08E-05	3,69E-05	2,95E-05	7,39E-06	4,00E-04	1,91E-04	4,18E-04	
<b>825</b>	3,73E-06	8,09E-06	1,12E-05	3,72E-06	1,93E-05	5,28E-05	4,26E-05	1,59E-05	5,75E-04	2,92E-04	6,14E-04	
<b>850</b>	6,22E-06	1,43E-05	7,44E-05	6,70E-06	1,19E-05	6,48E-05	4,72E-05	3,15E-05	6,08E-04	6,20E-04	7,40E-04	
<b>875</b>	3,11E-06	2,05E-05	2,98E-06	4,46E-06	5,21E-06	7,10E-05	5,06E-05	5,06E-05	6,20E-04	4,34E-04	6,92E-04	
<b>900</b>	6,22E-07	2,80E-05	1,49E-06	2,60E-06	2,23E-06	3,81E-05	3,92E-05	6,19E-05	2,81E-04	2,28E-04	5,17E-04	
<b>925</b>	0,00E+00	2,93E-05	0,00E+00	1,12E-06	0,00E+00	1,65E-05	2,73E-05	5,79E-05	9,60E-05	1,25E-04	3,59E-04	
<b>950</b>	0,00E+00	2,80E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,68E-06	1,19E-05	3,81E-05	2,43E-05	4,50E-05	1,86E-04	
<b>975</b>	0,00E+00	2,74E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,68E-07	7,95E-06	2,95E-05	2,43E-06	2,19E-05	8,63E-05	
<b>1000</b>	0,00E+00	2,55E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,27E-06	2,39E-05	0,00E+00	0,00E+00	4,50E-05	
<b>1025</b>	0,00E+00	2,99E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,11E-06	1,76E-05	0,00E+00	0,00E+00	2,19E-05	
<b>1050</b>	0,00E+00	2,30E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,42E-05	0,00E+00	0,00E+00	6,08E-06	
<b>1075</b>	0,00E+00	1,62E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,09E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
<b>1100</b>	0,00E+00	8,71E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,68E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	

Méthodes : GC GC GC GC

m/z :												
T (K)	56			58			58			58		
	butènes			oxyde de propylène			propanal			acétone		
	C: 4 H: 8 O: 0	C: 4 H: 8 O: 0	C: 4 H: 8 O: 0	C: 3 H: 6 O: 1	C: 3 H: 6 O: 1	C: 3 H: 6 O: 1	C: 3 H: 6 O: 1	C: 3 H: 6 O: 1	C: 3 H: 6 O: 1	C: 3 H: 6 O: 1	C: 3 H: 6 O: 1	C: 3 H: 6 O: 1
	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2
<b>475</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00			3,43E-05			0,00E+00		
<b>500</b>	8,17E-07	0,00E+00	0,00E+00	1,01E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,52E-04	4,90E-05	0,00E+00	1,17E-05	4,11E-06	0,00E+00
<b>525</b>	2,18E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,51E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,60E-04	7,35E-05	0,00E+00	1,92E-05	1,30E-05	0,00E+00
<b>550</b>	3,27E-06	1,09E-06	8,17E-07	2,27E-06	1,01E-06	0,00E+00	3,58E-04	1,27E-04	4,90E-06	2,88E-05	1,78E-05	0,00E+00
<b>575</b>	1,42E-05	8,66E-06	2,27E-05	4,03E-06	3,02E-06	0,00E+00	7,60E-04	4,90E-04	3,68E-05	6,86E-05	6,58E-05	2,74E-06
<b>600</b>	2,91E-05	2,54E-05	6,51E-05	6,54E-06	3,52E-06	1,51E-06	9,90E-04	6,67E-04	4,27E-04	8,50E-05	8,02E-05	3,22E-05
<b>625</b>	4,42E-05	5,08E-05	1,03E-04	6,04E-06	3,78E-06	2,01E-06	1,03E-03	7,45E-04	6,13E-04	7,68E-05	6,79E-05	3,91E-05
<b>650</b>	7,24E-05	9,30E-05	1,07E-04	4,53E-06	4,03E-06	1,76E-06	1,07E-03	7,89E-04	4,71E-04	6,86E-05	3,70E-05	2,61E-05
<b>675</b>	1,16E-04	1,45E-04	8,26E-05	3,78E-06	3,52E-06	1,51E-06	9,32E-04	6,67E-04	2,55E-04	5,83E-05	4,32E-05	1,71E-05
<b>700</b>	1,55E-04	1,93E-04	5,23E-05	3,78E-06	3,52E-06	1,31E-06	7,16E-04	4,85E-04	1,32E-04	4,94E-05	3,77E-05	1,03E-05
<b>725</b>	1,71E-04	2,09E-04	4,96E-05	3,78E-06	4,78E-06	1,26E-06	4,66E-04	2,75E-04	9,81E-05	3,50E-05	2,88E-05	4,80E-06
<b>750</b>	2,25E-04	2,37E-04	5,40E-05	5,54E-06	6,29E-06	1,26E-06	4,46E-04	2,21E-04	1,37E-04	3,08E-05	2,19E-05	3,43E-06
<b>775</b>	2,43E-04	2,68E-04	8,44E-05	7,30E-06	7,55E-06	2,01E-06	4,95E-04	2,02E-04	3,38E-04	2,74E-05	1,91E-05	2,74E-06
<b>800</b>	2,46E-04	2,79E-04	1,31E-04	9,06E-06	1,16E-05	3,52E-06	6,33E-04	2,21E-04	6,08E-04	2,40E-05	1,78E-05	3,43E-06
<b>825</b>	2,55E-04	2,97E-04	1,83E-04	1,16E-05	1,31E-05	3,88E-06	7,35E-04	2,26E-04	5,88E-04	2,19E-05	1,51E-05	4,11E-06
<b>850</b>	2,15E-04	2,11E-04	2,14E-04	1,26E-05	1,01E-05	4,03E-06	6,86E-04	5,49E-04	4,51E-04	2,13E-05	8,91E-06	4,80E-06
<b>875</b>	1,76E-04	1,62E-04	1,89E-04	7,05E-06	8,05E-06	3,88E-06	5,83E-04	3,14E-04	3,19E-04	1,44E-05	1,37E-05	6,86E-06
<b>900</b>	7,06E-05	9,81E-05	1,37E-04	3,02E-06	5,03E-06	2,77E-06	2,40E-04	1,81E-04	2,11E-04	1,23E-05	1,30E-05	6,86E-06
<b>925</b>	2,28E-05	5,34E-05	6,90E-05	1,01E-06	2,52E-06	1,76E-06	8,34E-05	9,32E-05	1,52E-04	7,54E-06	1,10E-05	6,17E-06
<b>950</b>	5,45E-06	2,13E-05	4,45E-05	0,00E+00	7,55E-07	5,03E-07	2,94E-05	3,92E-05	8,34E-05	4,11E-06	6,17E-06	4,80E-06
<b>975</b>	0,00E+00	9,81E-06	2,73E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,29E-05	4,90E-05	1,37E-06	5,48E-06	3,43E-06
<b>1000</b>	0,00E+00	2,18E-06	1,92E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,43E-05	0,00E+00	0,00E+00	2,74E-06
<b>1025</b>	0,00E+00	3,81E-06	8,06E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,45E-05	0,00E+00	0,00E+00	2,06E-06
<b>1050</b>	0,00E+00	0,00E+00	2,72E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,81E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,03E-06
<b>1075</b>	0,00E+00	0,00E+00	1,09E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
<b>1100</b>	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Méthodes : GC GC GC GC

## Annexe IV.c. Résultats obtenus lors de l'oxydation de l'hexanal

T (K)	m/z : 68			m/z : 68			m/z : 68			m/z : 70		
	furane			cyclo-pentène			penta-diènes			pentènes		
	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2
475	0,00E+00			1,20E-06			0,00E+00			2,79E-06		
500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,60E-06	3,99E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,24E-05	3,99E-06	0,00E+00
525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,99E-06	1,99E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,67E-05	7,98E-06	0,00E+00
550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,79E-06	3,59E-06	1,99E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,11E-05	1,83E-05	1,20E-06
575	7,42E-07	1,48E-06	0,00E+00	9,97E-06	1,12E-05	3,19E-06	4,07E-07	0,00E+00	0,00E+00	8,85E-05	6,54E-05	9,97E-06
600	1,48E-06	2,47E-06	4,94E-07	1,48E-05	1,71E-05	1,99E-05	8,14E-07	4,07E-07	4,07E-07	1,12E-04	8,81E-05	8,26E-05
625	2,47E-06	3,46E-06	1,48E-06	1,95E-05	2,27E-05	3,07E-05	1,63E-06	8,14E-07	1,42E-06	1,30E-04	1,12E-04	1,43E-04
650	3,21E-06	4,45E-06	1,48E-06	2,95E-05	3,23E-05	3,35E-05	2,85E-06	2,44E-06	2,04E-06	1,56E-04	1,58E-04	1,70E-04
675	3,46E-06	4,20E-06	4,94E-07	3,67E-05	3,79E-05	2,87E-05	4,48E-06	4,07E-06	2,85E-06	1,92E-04	2,07E-04	1,69E-04
700	2,97E-06	3,95E-06	0,00E+00	3,91E-05	3,91E-05	1,87E-05	7,33E-06	6,31E-06	2,44E-06	2,20E-04	2,54E-04	1,35E-04
725	2,97E-06	2,22E-06	0,00E+00	3,75E-05	3,55E-05	1,16E-05	8,55E-06	7,74E-06	1,22E-06	2,37E-04	2,61E-04	8,57E-05
750	3,46E-06	2,22E-06	4,94E-07	3,47E-05	3,39E-05	1,04E-05	1,14E-05	9,36E-06	1,63E-06	2,67E-04	2,96E-04	8,26E-05
775	5,44E-06	2,47E-06	1,48E-06	3,27E-05	3,15E-05	1,04E-05	1,18E-05	1,02E-05	2,04E-06	2,76E-04	3,07E-04	8,61E-05
800	9,39E-06	3,46E-06	5,93E-06	3,15E-05	2,95E-05	1,44E-05	1,22E-05	1,06E-05	3,26E-06	2,64E-04	2,93E-04	1,16E-04
825	1,58E-05	4,94E-06	9,89E-06	3,03E-05	2,43E-05	1,71E-05	1,34E-05	1,10E-05	5,70E-06	2,42E-04	2,62E-04	1,43E-04
850	1,88E-05	1,58E-05	1,48E-05	2,23E-05	2,07E-05	1,83E-05	1,30E-05	1,02E-05	8,14E-06	1,68E-04	1,70E-04	1,58E-04
875	2,27E-05	1,09E-05	1,53E-05	1,79E-05	1,12E-05	1,52E-05	1,22E-05	7,33E-06	8,96E-06	1,19E-04	1,12E-04	1,48E-04
900	1,14E-05	5,44E-06	1,19E-05	6,38E-06	5,98E-06	1,08E-05	4,48E-06	3,66E-06	7,33E-06	4,11E-05	5,22E-05	1,06E-04
925	3,95E-06	3,46E-06	8,90E-06	1,99E-06	2,79E-06	7,58E-06	2,04E-06	2,44E-06	5,50E-06	1,16E-05	2,83E-05	6,58E-05
950	1,48E-06	1,24E-06	5,44E-06	0,00E+00	7,98E-07	4,39E-06	0,00E+00	0,00E+00	4,07E-07	2,44E-06	2,39E-06	9,97E-06
975	0,00E+00	7,42E-07	2,47E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,39E-06	0,00E+00	0,00E+00	8,14E-07	0,00E+00	3,19E-06	1,52E-05
1000	0,00E+00	0,00E+00	1,24E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,60E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,38E-06
1025	0,00E+00	0,00E+00	4,94E-07	0,00E+00	0,00E+00	1,20E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,99E-06
1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,99E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,98E-07
1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Méthodes : GC GC GC GC

T (K)	m/z : 68			m/z : 68			m/z : 68			m/z : 74		
	méthyl-butanal			méthyl-THF			pentanal			éthyl-dihydro-furanone		
	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2	φ = 0,5	φ = 1	φ = 2
475	0,00E+00			0,00E+00			4,35E-06			4,26E-06		
500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,14E-06	1,61E-06	0,00E+00	1,53E-05	5,96E-06	3,22E-06	1,64E-05	0,00E+00	0,00E+00
525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,38E-06	4,51E-06	0,00E+00	2,16E-05	8,54E-06	3,22E-06	2,31E-05	2,92E-06	0,00E+00
550	1,45E-06	8,06E-07	0,00E+00	2,18E-05	1,64E-05	1,95E-07	2,90E-05	1,39E-05	3,38E-06	3,61E-05	2,19E-05	0,00E+00
575	6,12E-06	5,80E-06	6,45E-07	6,71E-05	8,98E-05	1,70E-05	3,98E-05	3,42E-05	6,61E-06	9,51E-05	1,04E-04	7,91E-06
600	1,05E-05	1,06E-05	1,35E-05	1,14E-04	1,50E-04	2,01E-04	4,19E-05	3,84E-05	3,45E-05	1,24E-04	1,32E-04	3,17E-05
625	1,68E-05	1,68E-05	2,42E-05	1,53E-04	1,98E-04	3,34E-04	4,35E-05	3,77E-05	4,72E-05	1,53E-04	1,34E-04	5,11E-05
650	2,59E-05	3,14E-05	3,32E-05	2,12E-04	2,51E-04	3,38E-04	4,51E-05	3,96E-05	4,25E-05	1,63E-04	1,01E-04	5,42E-05
675	3,40E-05	3,50E-05	2,95E-05	2,57E-04	2,87E-04	2,72E-04	4,77E-05	4,30E-05	3,27E-05	1,14E-04	6,54E-05	2,68E-05
700	4,11E-05	4,09E-05	2,00E-05	2,74E-04	2,94E-04	1,68E-04	4,88E-05	4,11E-05	2,22E-05	8,83E-05	3,91E-05	1,64E-05
725	4,25E-05	3,92E-05	1,10E-05	2,63E-04	2,48E-04	7,96E-05	5,00E-05	3,42E-05	1,63E-05	5,24E-05	3,37E-05	7,30E-06
750	4,48E-05	3,61E-05	9,02E-06	2,44E-04	2,18E-04	5,56E-05	5,17E-05	3,59E-05	1,74E-05	2,74E-05	4,77E-05	9,74E-06
775	3,71E-05	3,51E-05	7,09E-06	2,04E-04	1,71E-04	3,96E-05	5,33E-05	3,14E-05	2,18E-05	3,59E-05	3,71E-05	7,91E-06
800	2,69E-05	2,40E-05	6,93E-06	1,50E-04	1,24E-04	4,02E-05	4,71E-05	2,76E-05	2,80E-05	2,86E-05	3,16E-05	1,83E-06
825	1,80E-05	1,39E-05	4,35E-06	1,05E-04	7,86E-05	3,31E-05	3,48E-05	1,80E-05	2,32E-05	2,31E-05	2,71E-05	0,00E+00
850	7,25E-06	5,32E-06	2,42E-06	5,40E-05	3,80E-05	2,32E-05	1,92E-05	1,79E-05	1,71E-05	2,13E-05	1,94E-05	0,00E+00
875	1,93E-06	1,93E-06	9,67E-07	3,41E-05	1,66E-05	1,46E-05	1,13E-05	8,54E-06	1,02E-05	0,00E+00	8,70E-06	0,00E+00
900	4,83E-07	0,00E+00	0,00E+00	1,03E-05	4,35E-06	7,21E-06	3,55E-06	3,55E-06	5,32E-06	0,00E+00	7,91E-07	0,00E+00
925	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,92E-06	1,93E-06	3,70E-06	9,67E-07	1,93E-06	2,74E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
950	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,75E-07	0,00E+00	0,00E+00	9,67E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
975	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,45E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1025	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

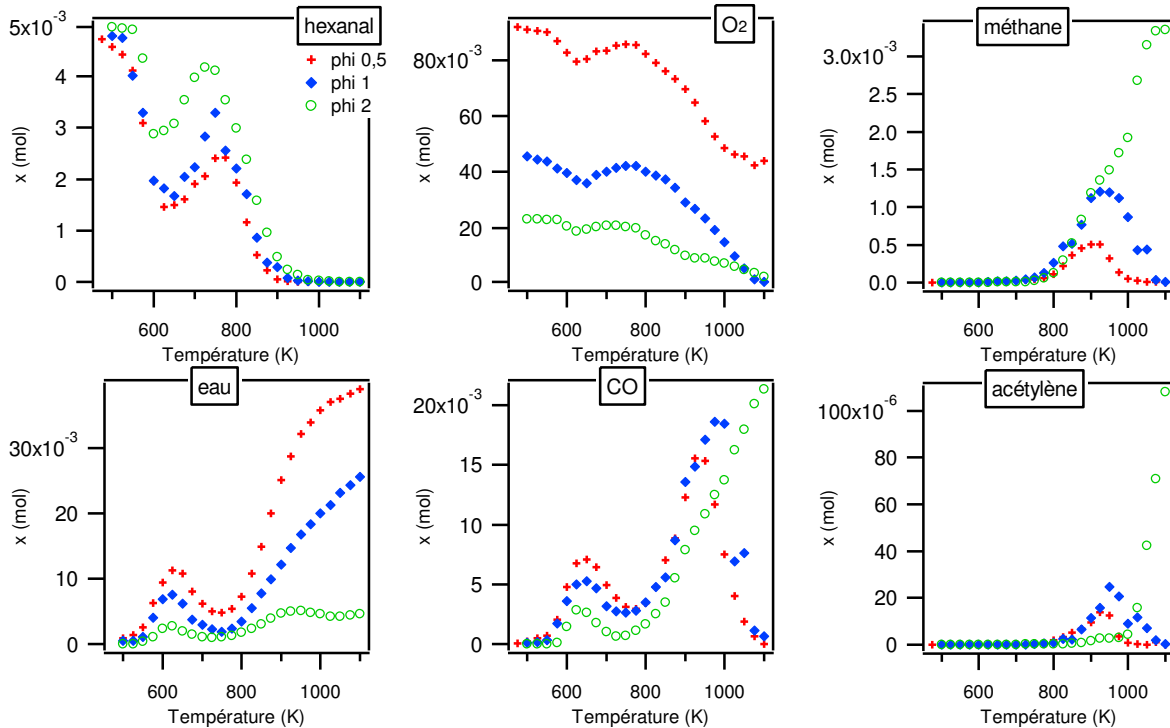
Méthodes : GC GC GC GC

## Annexe IV.c. Résultats obtenus lors de l'oxydation de l'hexanal

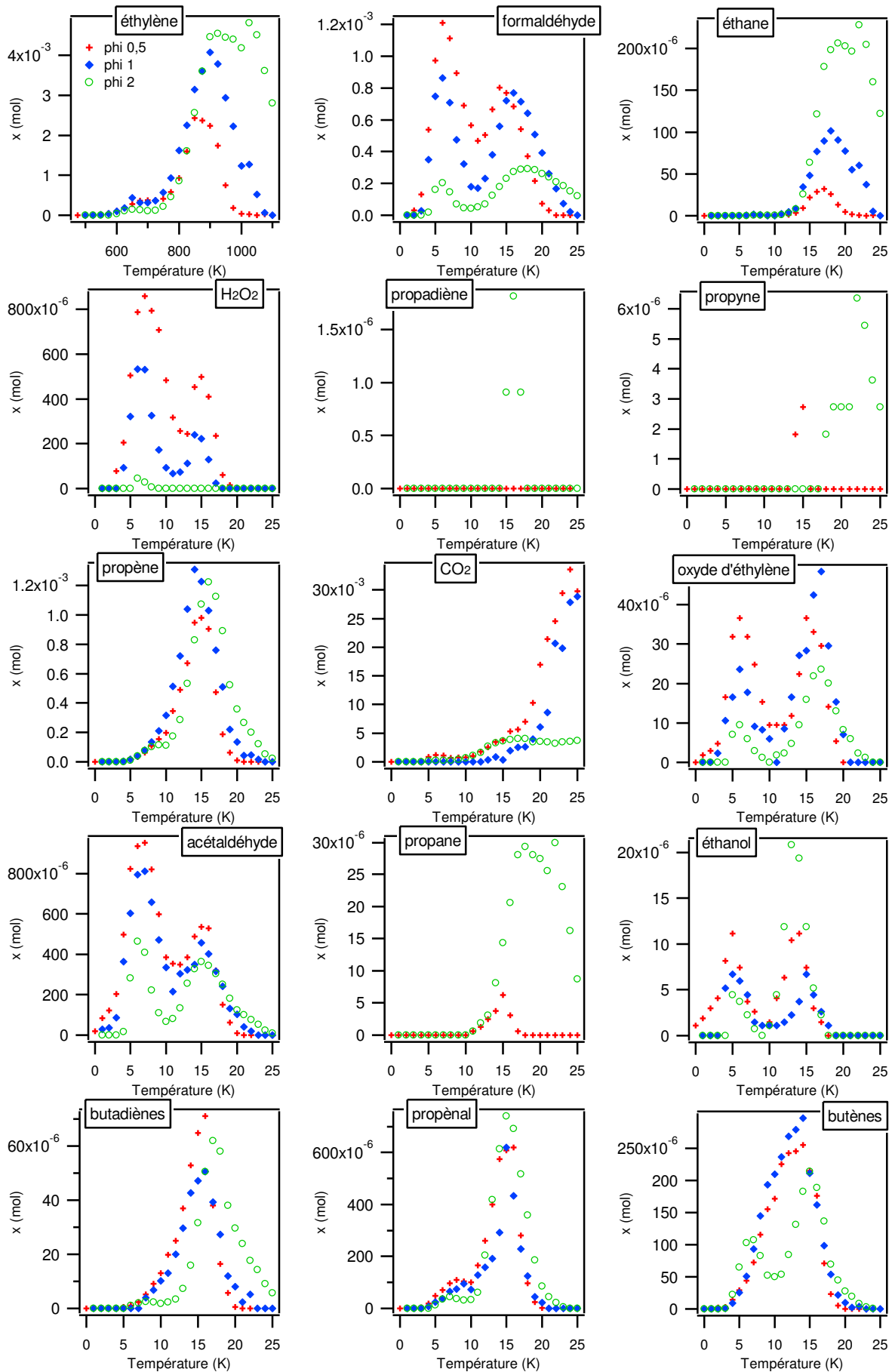
T (K)	114			116		
	méthyl- tétrahydro- pyranone	C: 6 H: 10 O: 2		acide hexano- ïque	C: 6 H: 12 O: 2	
	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$
475	0,00E+00			1,67E-05		
500	3,10E-06	0,00E+00	1,46E-06	2,01E-05	1,87E-06	3,03E-05
525	3,35E-06	0,00E+00	2,31E-06	2,68E-05		4,94E-05
550	6,03E-06	2,62E-06	2,86E-06	6,53E-05	4,79E-05	6,13E-05
575	6,94E-06	7,12E-06	4,63E-06	8,70E-05	5,45E-05	6,70E-05
600	6,88E-06	9,37E-06	5,17E-06	9,37E-05	6,36E-05	7,43E-05
625	6,82E-06	1,33E-05	8,52E-06	1,04E-04	5,45E-05	8,09E-05
650	1,19E-05	1,40E-05	9,74E-06	1,02E-04	2,79E-05	8,82E-05
675	1,42E-05	1,23E-05	9,56E-06	9,27E-05	9,27E-06	8,64E-05
700	1,63E-05	1,09E-05	7,12E-06	7,26E-05	5,69E-06	1,09E-04
725	1,77E-05	1,31E-05	8,04E-06	5,02E-05	4,92E-06	1,13E-04
750	1,57E-05	1,39E-05	6,70E-06	3,52E-05	9,21E-06	1,21E-04
775	1,13E-05	1,08E-05	3,41E-06	1,98E-05	3,65E-06	1,26E-04
800	8,16E-06	8,28E-06	1,58E-06	1,17E-05	2,28E-06	3,66E-05
825	3,65E-06	3,77E-06	0,00E+00	1,00E-05	6,70E-07	1,20E-05
850	2,43E-06	3,23E-06	0,00E+00	7,37E-06	0,00E+00	5,02E-06
875	0,00E+00	1,34E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,68E-06
900	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,01E-06
925	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,34E-06
950	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
975	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1025	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Méthodes : GC GC

### 3. Liste des figures correspondantes

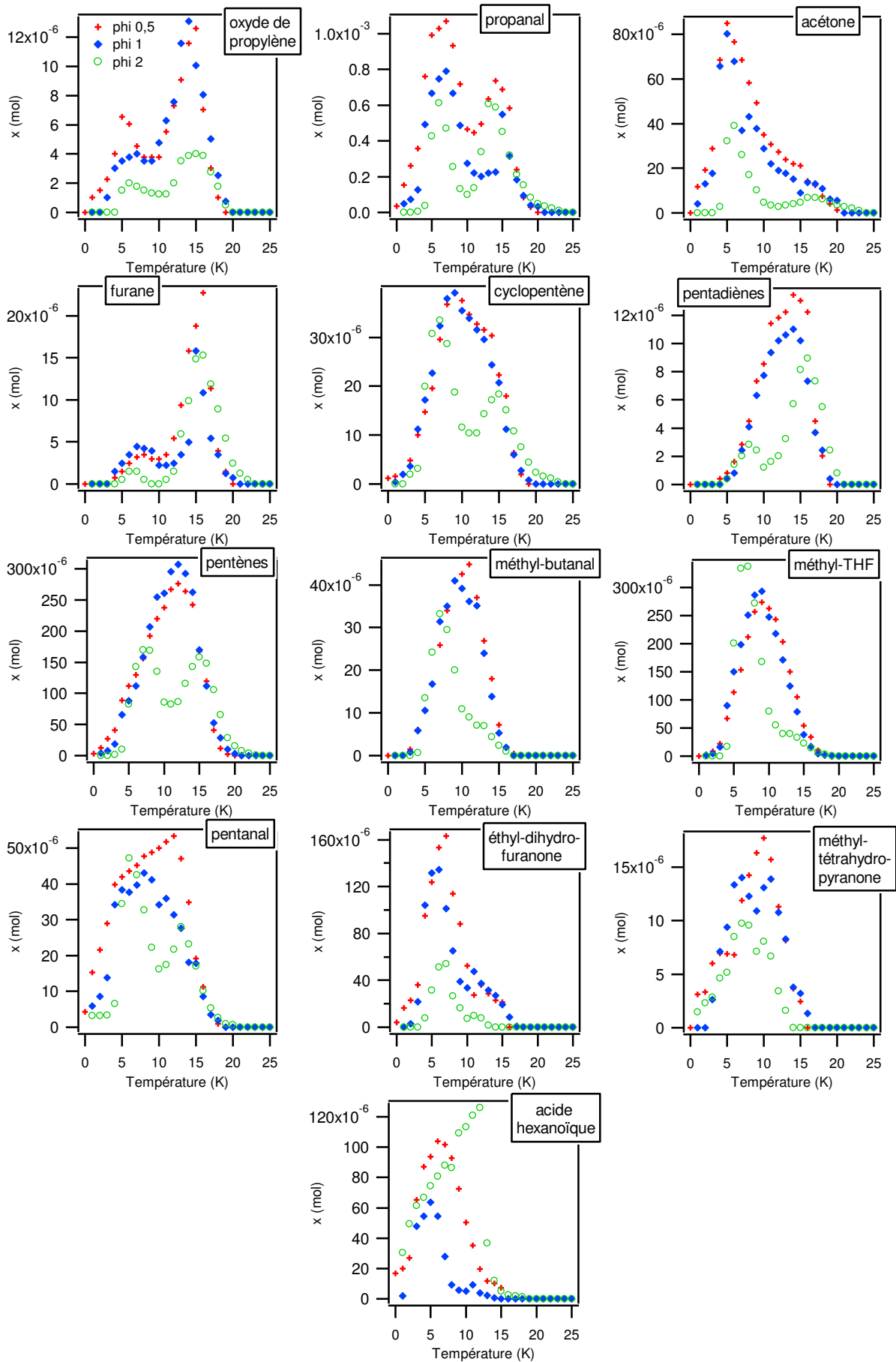


## Annexe IV.c. Résultats obtenus lors de l'oxydation de l'hexanal



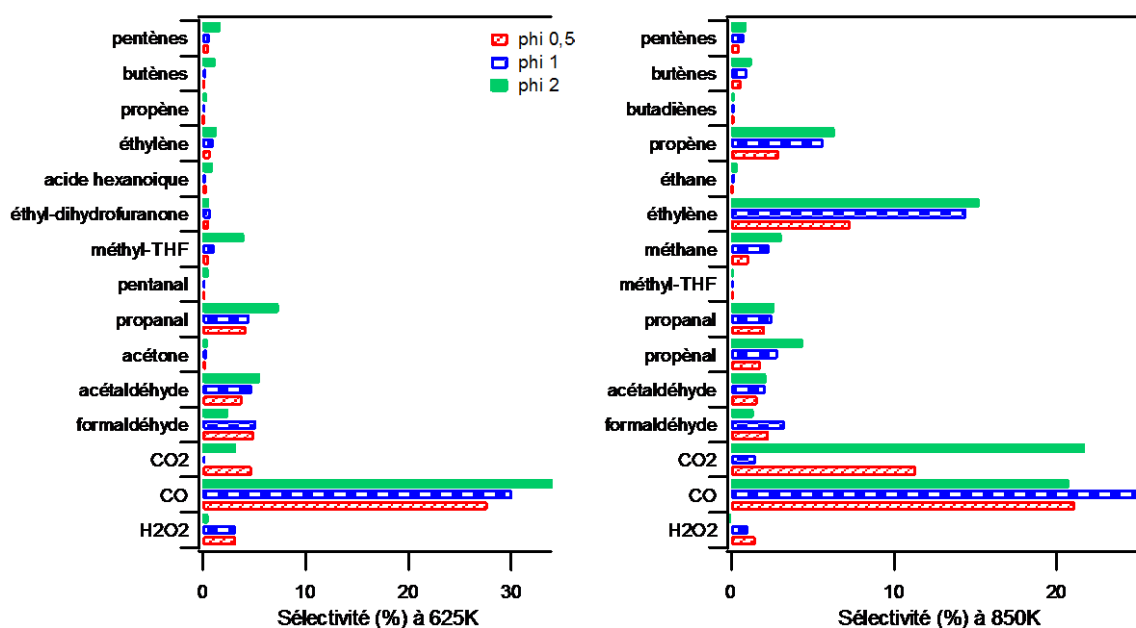


## Annexe IV.c. Résultats obtenus lors de l'oxydation de l'hexanal



4. Sélectivité à basse et haute température

Graphique présentant les 15 principaux produits formés à basse et haute température (sauf l'eau)



Tableaux présentant l'ensemble des sélectivités à basse et haute température

T = 625 K			T = 625 K			T = 625 K		
φ = 0,5			φ = 1			φ = 2		
Produits	n (mol)	%	Produits	n (mol)	%	Produits	n (mol)	%
eau	1,13E-02	46,7	eau	7,61E-03	46,0	CO	2,83E-03	34,1
CO	6,73E-03	27,7	CO	4,98E-03	30,1	eau	2,81E-03	33,8
formal-déhyde	1,21E-03	5,0	formal-déhyde	8,62E-04	5,2	propanal	6,13E-04	7,4
CO2	1,16E-03	4,8	acétal-déhyde	7,95E-04	4,8	acétal-déhyde	4,65E-04	5,6
propanal	1,03E-03	4,2	propanal	7,45E-04	4,5	méthyl-THF	3,34E-04	4,0
acétal-déhyde	9,36E-04	3,9	H2O2	5,32E-04	3,2	CO2	2,71E-04	3,3
H2O2	7,88E-04	3,2	méthyl-THF	1,98E-04	1,2	formal-déhyde	2,05E-04	2,5
éthylène	1,88E-04	0,8	éthylène	1,77E-04	1,1	pentènes	1,43E-04	1,7
méthyl-THF	1,53E-04	0,6	éthyl-dihydro-furanone	1,34E-04	0,8	éthylène	1,14E-04	1,4
éthyl-dihydro-furanone	1,53E-04	0,6	pentènes	1,12E-04	0,7	butènes	1,03E-04	1,2
pentènes	1,30E-04	0,5	acétone	6,79E-05	0,4	acide hexanoïque	8,09E-05	1,0
acide hexanoïque	1,04E-04	0,4	acide hexanoïque	5,45E-05	0,3	éthyl-dihydro-furanone	5,11E-05	0,6
acétone	7,68E-05	0,3	butènes	5,08E-05	0,3	pentanal	4,72E-05	0,6
propènal	7,05E-05	0,3	propène	3,97E-05	0,2	H2O2	4,47E-05	0,5
butènes	4,42E-05	0,2	pentanal	3,77E-05	0,2	acétone	3,91E-05	0,5
pentanal	4,35E-05	0,2	oxyde d'éthylène	2,36E-05	0,1	propène	3,87E-05	0,5
oxyde d'éthylène	3,66E-05	0,2	cyclo-pentène	2,27E-05	0,1	propènal	3,52E-05	0,4
propène	3,42E-05	0,1	méthyl-butanal	1,68E-05	0,1	cyclo-pentène	3,07E-05	0,4
cyclo-pentène	1,95E-05	0,1	méthyl-TH-pyranone	1,33E-05	0,1	méthyl-butanal	2,42E-05	0,3
méthyl-butanal	1,68E-05	0,1	méthane	6,04E-06	0,0	oxyde d'éthylène	9,45E-06	0,1
éthanol	7,44E-06	0,0	éthanol	5,95E-06	0,0	méthyl-TH-pyranone	8,52E-06	0,1
méthyl-TH-pyranone	6,82E-06	0,0	oxyde de propylène	3,78E-06	0,0	éthanol	3,72E-06	0,0
oxyde de propylène	6,04E-06	0,0	furane	3,46E-06	0,0	méthane	3,67E-06	0,0
méthane	5,12E-06	0,0	penta-diènes	8,14E-07	0,0	oxyde de propylène	2,01E-06	0,0
furane	2,47E-06	0,0	éthane	4,16E-07	0,0	furane	1,48E-06	0,0
penta-diènes	1,63E-06	0,0	acétylène	0,00E+00	0,0	penta-diènes	1,42E-06	0,0
buta-diènes	1,14E-06	0,0	propa-diène	0,00E+00	0,0	buta-diènes	1,14E-06	0,0
éthane	5,08E-07	0,0	CO2	0,00E+00	0,0	éthane	1,75E-07	0,0
acétylène	1,81E-07	0,0	propane	0,00E+00	0,0	acétylène	0,00E+00	0,0
propa-diène	0,00E+00	0,0	propyne	0,00E+00	0,0	propa-diène	0,00E+00	0,0
propane	0,00E+00	0,0	buta-diènes	0,00E+00	0,0	propane	0,00E+00	0,0
propyne	0,00E+00	0,0				propyne	0,00E+00	0,0
TOTAL : 2,43E-02			TOTAL : 1,65E-02			TOTAL : 8,31E-03		

## Annexe IV.c. Résultats obtenus lors de l'oxydation de l'hexanal

T = 850 K			$\varphi = 0,5$			$\varphi = 1$			$\varphi = 2$		
Produits	$x$ (mol)	%	Produits	$x$ (mol)	%	Produits	$x$ (mol)	%			
eau	1,49E-02	44,7	eau	7,74E-03	35,6	CO <sub>2</sub>	3,65E-03	21,7			
CO	7,04E-03	21,1	CO	5,56E-03	25,6	CO	3,49E-03	20,7			
CO <sub>2</sub>	3,78E-03	11,4	éthylène	3,14E-03	14,5	eau	3,12E-03	18,6			
éthylène	2,43E-03	7,3	propène	1,23E-03	5,6	éthylène	2,56E-03	15,2			
propène	9,81E-04	2,9	formal-déhyde	7,19E-04	3,3	propène	1,07E-03	6,4			
formal-déhyde	7,68E-04	2,3	propenal	6,20E-04	2,9	propenal	7,40E-04	4,4			
propanal	6,86E-04	2,1	propanal	5,49E-04	2,5	méthane	5,20E-04	3,1			
propenal	6,08E-04	1,8	méthane	5,11E-04	2,4	propanal	4,51E-04	2,7			
acétal-déhyde	5,37E-04	1,6	acétal-déhyde	4,57E-04	2,1	acétal-déhyde	3,63E-04	2,2			
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4,99E-04	1,5	CO <sub>2</sub>	3,30E-04	1,5	formal-déhyde	2,32E-04	1,4			
méthane	3,63E-04	1,1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,23E-04	1,0	butènes	2,14E-04	1,3			
butènes	2,15E-04	0,6	butènes	2,11E-04	1,0	pentènes	1,58E-04	0,9			
pentènes	1,68E-04	0,5	pentènes	1,70E-04	0,8	éthane	6,38E-05	0,4			
buta-diènes	6,48E-05	0,2	éthane	4,80E-05	0,2	buta-diènes	3,15E-05	0,2			
méthyl-THF	5,40E-05	0,2	buta-diènes	4,72E-05	0,2	méthyl-THF	2,32E-05	0,1			
oxyde d'éthylène	3,66E-05	0,1	méthyl-THF	3,80E-05	0,2	cyclo-pentène	1,83E-05	0,1			
cyclo-pentène	2,23E-05	0,1	oxyde d'éthylène	2,83E-05	0,1	pentanal	1,71E-05	0,1			
éthane	2,19E-05	0,1	cyclo-pentène	2,07E-05	0,1	oxyde d'éthylène	1,59E-05	0,1			
éthyl-dihydro-furanone	2,13E-05	0,1	éthyl-dihydro-furanone	1,94E-05	0,1	furane	1,48E-05	0,1			
acétone	2,13E-05	0,1	pentanal	1,79E-05	0,1	propane	1,43E-05	0,1			
pentanal	1,92E-05	0,1	furane	1,58E-05	0,1	éthanol	1,19E-05	0,1			
furane	1,88E-05	0,1	penta-diènes	1,02E-05	0,0	penta-diènes	8,14E-06	0,0			
penta-diènes	1,30E-05	0,0	oxyde de propylène	1,01E-05	0,0	acide hexan-oïque	5,02E-06	0,0			
oxyde de propylène	1,26E-05	0,0	acétone	8,91E-06	0,0	acétone	4,80E-06	0,0			
éthanol	7,44E-06	0,0	éthanol	6,70E-06	0,0	oxyde de propylène	4,03E-06	0,0			
acide hexan-oïque	7,37E-06	0,0	méthyl-butanal	5,32E-06	0,0	méthyl-butanal	2,42E-06	0,0			
méthyl-butanal	7,25E-06	0,0	méthyl-TH-pyranone	3,23E-06	0,0	propa-diène	9,07E-07	0,0			
propane	6,22E-06	0,0	acétylène	2,21E-06	0,0	acétylène	4,73E-07	0,0			
acétylène	5,26E-06	0,0	propa-diène	0,00E+00	0,0	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,00E+00	0,0			
propyne	2,72E-06	0,0	propane	0,00E+00	0,0	propyne	0,00E+00	0,0			
méthyl-TH-pyranone	2,43E-06	0,0	propyne	0,00E+00	0,0	éthyl-dihydro-furanone	0,00E+00	0,0			
propa-diène	0,00E+00	0,0	acide hexan-oïque	0,00E+00	0,0	méthyl-TH-pyranone	0,00E+00	0,0			
TOTAL : 3,33E-02			TOTAL : 2,17E-02			TOTAL : 1,68E-02					

### 5. Bilan carbone

Le bilan en atome de carbone (cf. [chapitre II figure 22](#)) ci-dessous a été calculé qu'à partir des températures où le réactif a été dosé. Lorsque le pourcentage est compris entre  $\pm 10\%$ , on estime le bilan satisfaisant (l'écart pouvant être du essentiellement aux erreurs expérimentales). Lorsque le pourcentage est supérieur, cela signifie qu'un produit en quantité non négligeable n'a pu être dosé via nos méthodes (cas par exemple des alcools ou acides, difficilement analysables en chromatographie).

Température	$n_c$ entrée : 0,03			$n_c$ sortie			Bilan carbone (%)		
	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 2$
	475	2,87E-02	0,00E+00	0,00E+00	4			4	
500	2,88E-02	2,91E-02	3,00E-02	4	3	0	4	3	0
525	2,88E-02	2,91E-02	2,99E-02	4	3	0	4	3	0
550	2,83E-02	2,58E-02	2,99E-02	6	14	0	6	14	0
575	2,71E-02	2,64E-02	2,71E-02	10	12	10	10	12	10
600	2,67E-02	2,28E-02	2,38E-02	11	24	21	11	24	21
625	2,75E-02	2,48E-02	2,85E-02	8	17	5	8	17	5
650	2,90E-02	2,53E-02	2,90E-02	3	16	3	3	16	3
675	2,85E-02	2,64E-02	2,90E-02	5	12	3	5	12	3
700	2,77E-02	2,56E-02	2,95E-02	8	15	2	8	15	2
725	2,62E-02	2,78E-02	2,96E-02	13	7	1	13	7	1
750	2,83E-02	3,15E-02	3,03E-02	6	-5	-1	6	-5	-1
775	3,01E-02	2,87E-02	2,98E-02	0	4	1	0	4	1
800	3,04E-02	3,01E-02	3,14E-02	-1	0	-5	-1	0	-5
825	3,10E-02	3,15E-02	3,28E-02	-3	-5	-9	-3	-5	-9
850	3,09E-02	2,94E-02	3,25E-02	-3	2	-8	-3	2	-8
875	3,10E-02	2,98E-02	3,33E-02	-3	1	-11	-3	1	-11
900	2,84E-02	3,33E-02	3,35E-02	5	-11	-11	5	-11	-11
925	2,87E-02	3,09E-02	3,20E-02	4	-3	-7	4	-3	-7
950	2,83E-02	3,05E-02	2,97E-02	6	-2	1	6	-2	1
975	2,93E-02	3,18E-02	2,97E-02	2	-6	1	2	-6	1
1000	2,91E-02	3,10E-02	2,99E-02	3	-3	0	3	-3	0
1025	2,86E-02	3,10E-02	3,37E-02	5	-3	-10	5	-3	-10
1050	3,14E-02	2,92E-02	3,50E-02	-5	3	-15	-5	3	-15
1075	3,43E-02	2,91E-02	3,52E-02	-14	3	-15	-14	3	-15
1100	2,97E-02	2,96E-02	3,48E-02	1	1	-14	1	1	-14

# Annexe IV.d. Résultats obtenus lors de l'oxydation des méthyl-esters

## Annexe IV.d. Recueil de résultats obtenus pour l'oxydation des méthyl-esters

### 1. Les conditions expérimentales

Richesse	1
X méthyl-esters	0,0004 (dilué dans du benzène)

Appareils analytiques utilisés :

- GC

### 2. Données expérimentales

T (K)	<sup>28</sup>		<sup>28</sup>		<sup>28</sup>		<sup>28</sup>		<sup>28</sup>	
	acétylène	oléate	oléate	oléate	oléate	oléate	oléate	oléate	oléate	oléate
450	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
500	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
525	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
550	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
575	2.62E-08	3.25E-08	1.92E-06	1.82E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
600	2.43E-07	1.95E-07	3.39E-06	6.16E-06	0.00E+00	2.53E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
625	4.70E-07	4.73E-07	1.06E-05	1.01E-05	0.00E+00	4.85E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
650	1.82E-07	3.77E-07	4.14E-06	7.18E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
675	0.00E+00	5.33E-08	7.23E-07	1.48E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
700	0.00E+00	0.00E+00	1.09E-07	2.45E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
725	0.00E+00	0.00E+00	3.84E-07	5.07E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
750	0.00E+00	0.00E+00	4.01E-06	6.60E-05	5.51E-05	5.51E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
775	0.00E+00	5.16E-08	1.82E-06	3.38E-04	4.41E-04	2.42E-04	5.15E-05	3.89E-07	1.49E-06	0.00E+00
800	0.00E+00	2.56E-07	4.65E-05	3.38E-04	4.41E-04	2.42E-04	5.15E-05	3.89E-07	1.49E-06	0.00E+00
850	3.69E-07	6.12E-06	4.65E-05	3.38E-04	4.41E-04	2.42E-04	5.15E-05	3.89E-07	1.49E-06	0.00E+00
900	8.40E-06	3.43E-05	2.20E-04	6.88E-04	6.08E-04	1.00E-03	1.98E-06	1.78E-05	1.38E-05	7.70E-05
950	4.35E-05	9.15E-05	2.91E-04	8.45E-04	7.16E-04	7.38E-04	6.67E-06	2.55E-05	2.03E-05	5.60E-05
1000	1.02E-04	1.28E-04	2.99E-04	6.34E-04	5.51E-04	2.04E-04	1.07E-05	2.65E-05	1.93E-05	1.80E-05
1050	4.25E-05	8.70E-05	7.61E-05	1.89E-04	1.10E-04	8.27E-05	7.32E-06	1.88E-05	1.13E-05	0.00E+00

Annexe IV.d. Résultats obtenus lors de l'oxydation des méthyl-esters

T (K)	40		40		42		44		44		44		44			
	propa- diène	C: 3 H: 4 O: 0	stéarate	C: 3 H: 4 O: 0	propène	C: 3 H: 6 O: 0	CO2	C: 1 H: 0 O: 2	cyclo- hexène	C: 6 H: 10 O: 0	1-hexène	C: 6 H: 12 O: 0	propène méthyl- ester	C: 4 H: 6 O: 2	méthyl- THF	C: 5 H: 10 O: 1
450	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
500	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
525	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
550	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
575	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
600	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
625	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
650	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
675	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
700	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
725	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
750	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
775	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
800	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
850	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
900	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
950	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
1000	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
1050	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

# Annexe IV.d. Résultats obtenus lors de l'oxydation des méthyl-esters

T (K)	84		82		80		80		80		82	
	styrène	styrène	styrène	styrène	styrène	styrène	styrène	styrène	styrène	styrène	styrène	styrène
450	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
500	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
525	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
550	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
575	1.0E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.0E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
600	2.1E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.22E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
625	2.84E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.32E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
650	1.4E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.98E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
675	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.8E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
700	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	5.14E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
725	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
750	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	4.33E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
775	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	3.44E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
800	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.84E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
850	6.38E-06	3.38E-05	4.87E-05	4.84E-06	3.58E-06	1.09E-05	4.49E-06	1.43E-05	0.00E+00	6.41E-06	0.00E+00	0.00E+00
900	3.0E-05	1.50E-04	1.70E-04	5.90E-06	8.59E-06	9.82E-06	3.30E-06	3.93E-06	0.00E+00	1.78E-05	0.00E+00	0.00E+00
950	2.08E-04	3.00E-04	3.04E-04	4.73E-06	8.08E-06	8.34E-06	9.14E-07	0.00E+00	0.00E+00	2.05E-05	0.00E+00	0.00E+00
1000	2.08E-04	2.15E-04	1.82E-04	2.93E-06	3.54E-06	2.77E-06	0.00E+00	0.00E+00	8.30E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
1050	5.43E-05	5.41E-05	2.59E-05	1.63E-06	5.97E-07	3.53E-07	0.00E+00	0.00E+00	4.24E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

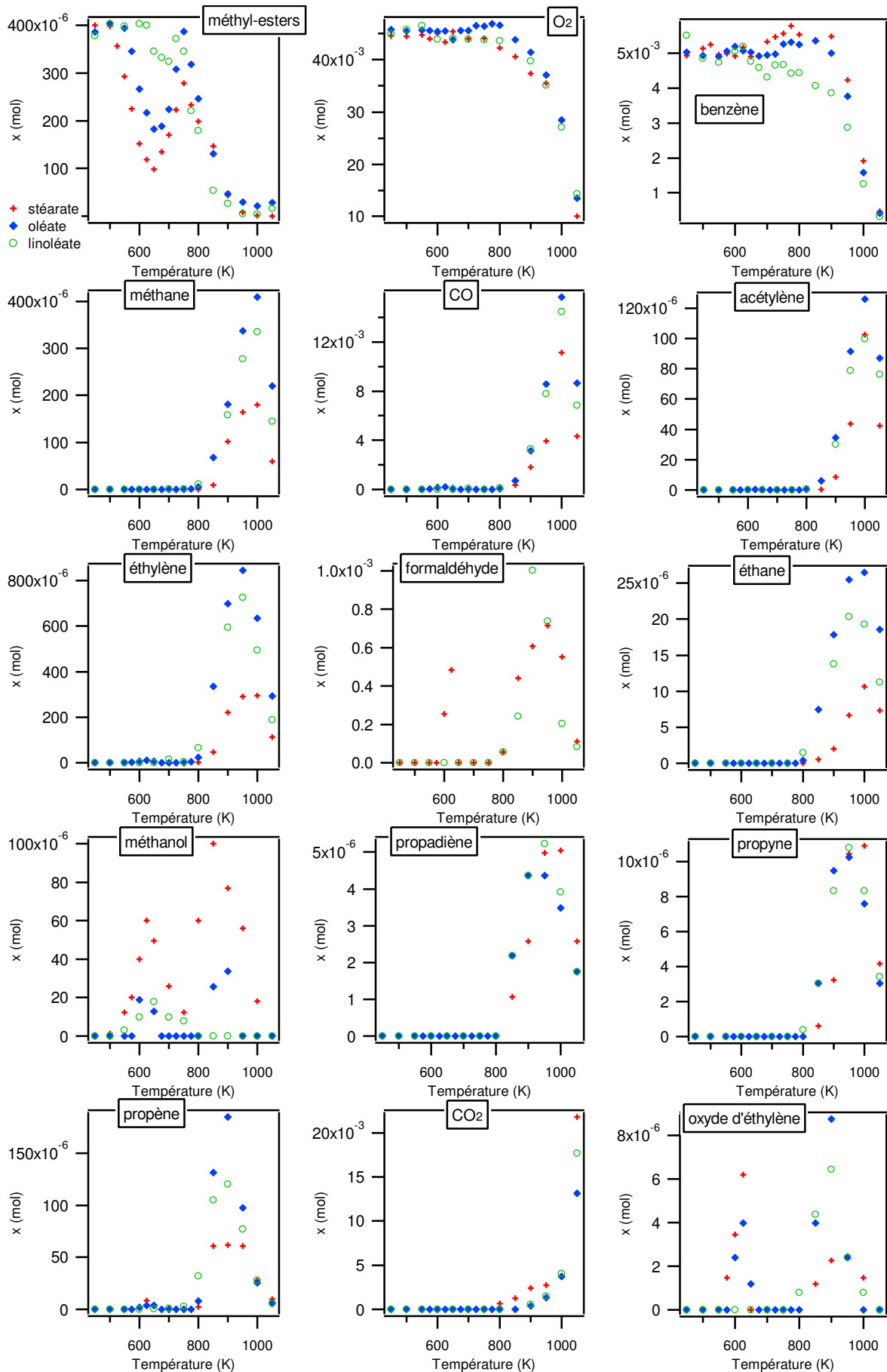


## Annexe IV.d. Résultats obtenus lors de l'oxydation des méthyl-esters

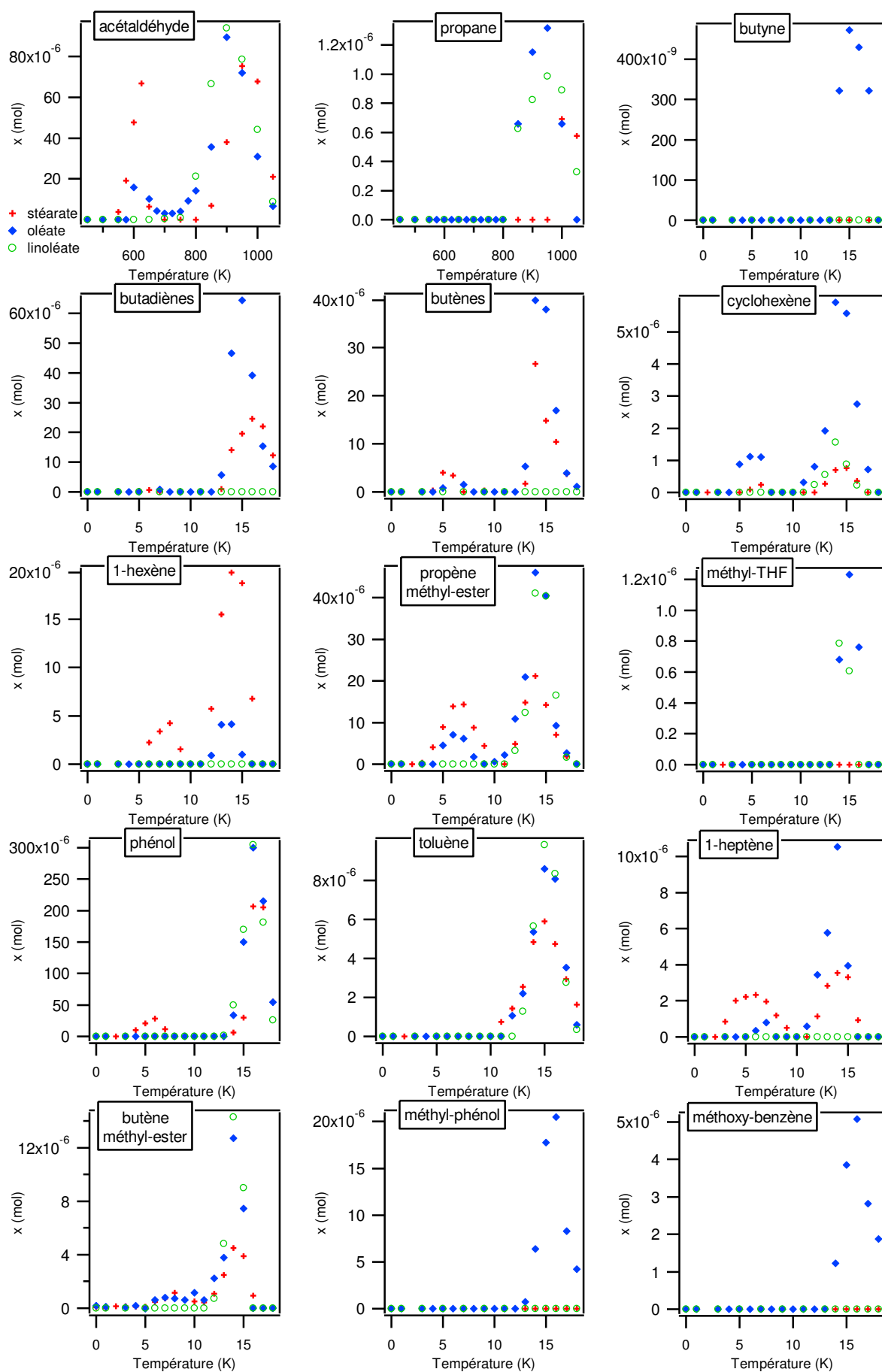
T (K)	260			264			268			272			276			280		
	styrène	oléate	linoléate	styrène	oléate	linoléate	styrène	oléate	linoléate	styrène	oléate	linoléate	styrène	oléate	linoléate	styrène	oléate	linoléate
450	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
500	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
525	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
550	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
575	1.52E-07	0.00E+00	0.00E+00	3.16E-07	0.00E+00	0.00E+00	6.49E-08	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
600	2.59E-07	0.00E+00	0.00E+00	3.53E-07	0.00E+00	0.00E+00	1.05E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
625	3.29E-07	0.00E+00	0.00E+00	3.74E-07	0.00E+00	0.00E+00	2.56E-07	0.00E+00	0.00E+00	1.50E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
650	4.14E-07	0.00E+00	0.00E+00	3.37E-07	0.00E+00	0.00E+00	3.61E-07	0.00E+00	0.00E+00	1.12E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
675	4.94E-07	0.00E+00	0.00E+00	2.78E-07	0.00E+00	0.00E+00	4.88E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
700	4.43E-07	0.00E+00	0.00E+00	1.40E-07	0.00E+00	0.00E+00	4.35E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
725	3.29E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	4.17E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
750	2.72E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	5.18E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
775	5.26E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	7.96E-07	0.00E+00	0.00E+00	1.27E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
800	1.67E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.58E-06	0.00E+00	0.00E+00	2.10E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
850	1.61E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.49E-06	0.00E+00	0.00E+00	2.82E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
900	1.20E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	9.38E-07	0.00E+00	0.00E+00	2.82E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
950	7.06E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.01E-07	0.00E+00	0.00E+00	1.08E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
1000	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
1050	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00



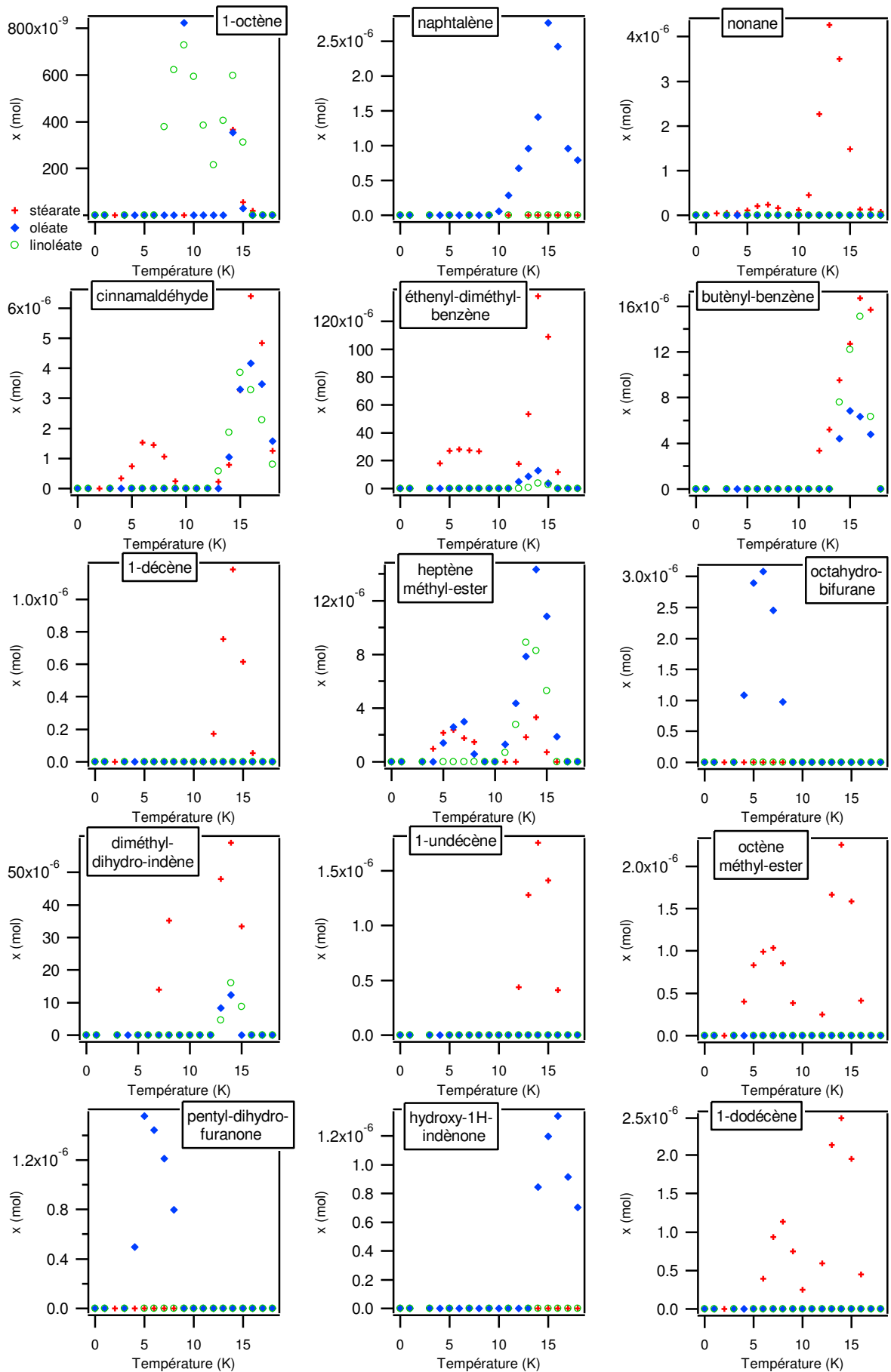
3. Liste des figures correspondantes



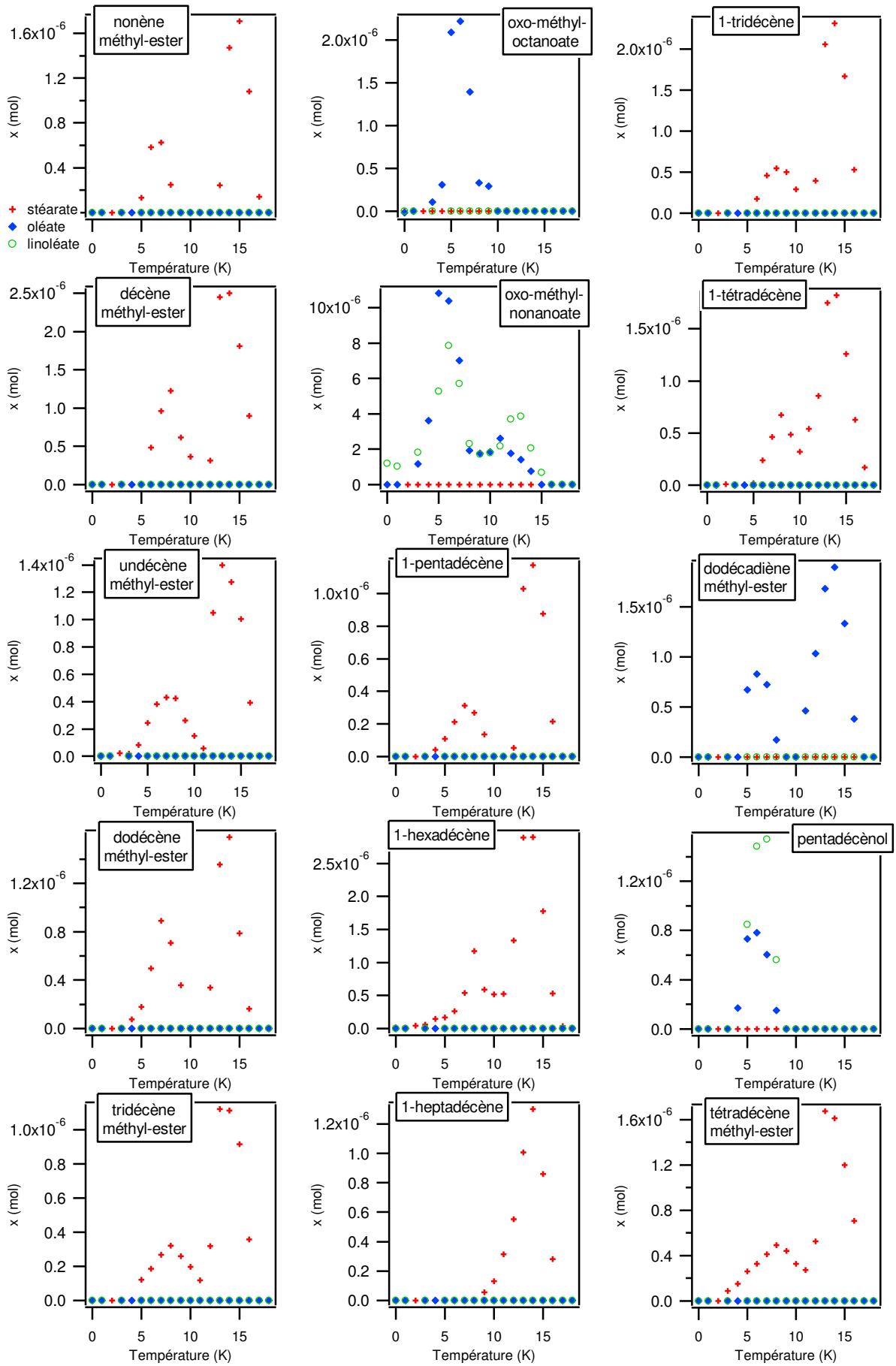
## Annexe IV.d. Résultats obtenus lors de l'oxydation des méthyl-esters



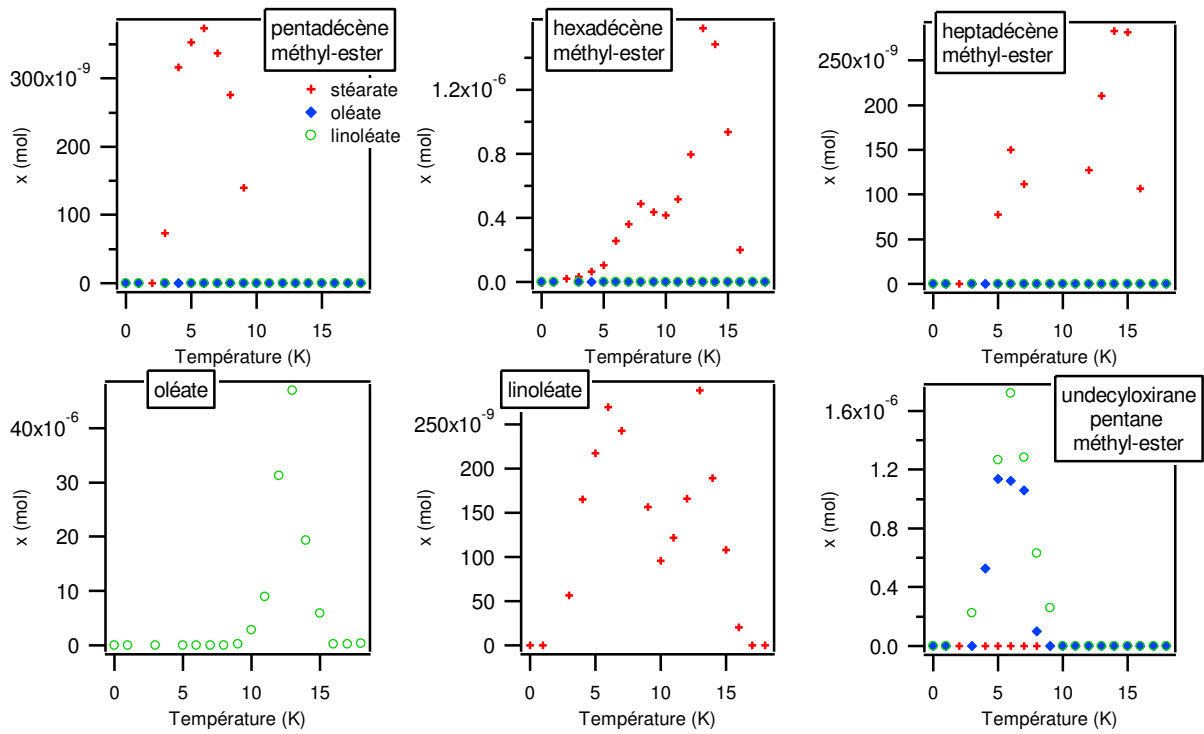
## Annexe IV.d. Résultats obtenus lors de l'oxydation des méthyl-esters



## Annexe IV.d. Résultats obtenus lors de l'oxydation des méthyl-esters

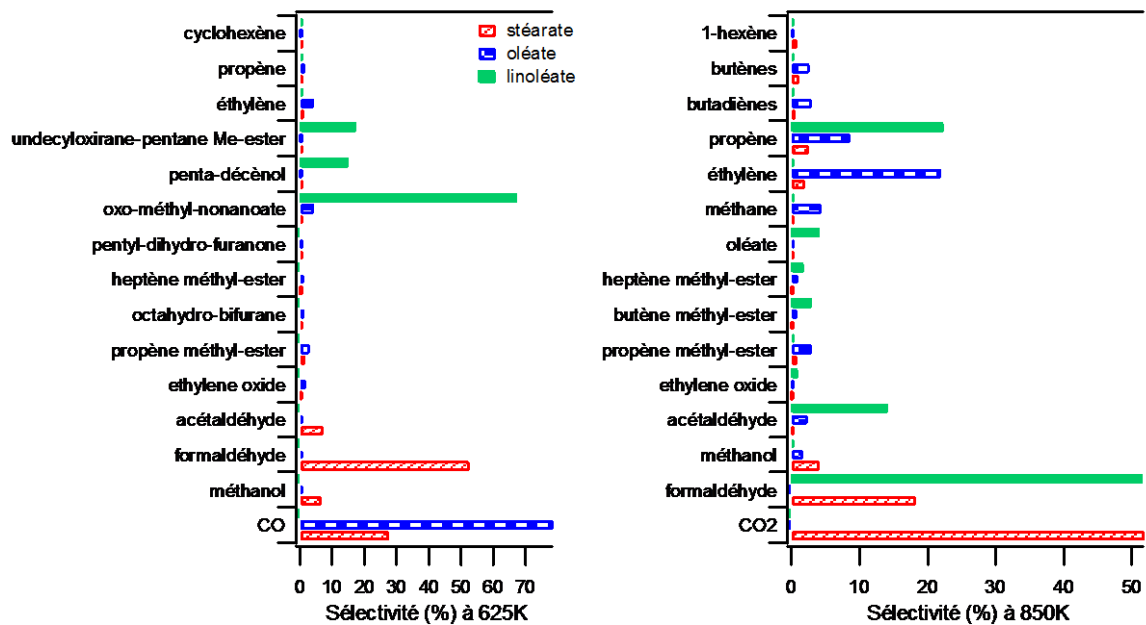


## Annexe IV.d. Résultats obtenus lors de l'oxydation des méthyl-esters



### 4. Sélectivité à basse et haute température

Graphique présentant les 15 principaux produits formés à basse et haute température (hormis les produits issus de l'oxydation du benzène)



# Annexe IV.d. Résultats obtenus lors de l'oxydation des méthyl-esters

Tableaux présentant l'ensemble des sélectivités à basse et haute température

T = 625 K

stéarate			oléate			linoléate		
Produits	n (mol)	%	Produits	n (mol)	%	Produits	n (mol)	%
formal-déhyde	4,85E-04	52,5	CO	1,85E-04	78,8	oxo-méthyl-nonanoate	6,66E-06	67,5
CO	2,55E-04	27,6	oxo-méthyl-nonanoate	1,04E-05	4,4	undecyloxirane-pentane-méthyl	1,72E-06	17,5
acétal-déhyde	6,67E-05	7,2	éthylène	1,01E-05	4,3	penta-décèneol	1,48E-06	15,0
méthanol	6,00E-05	6,5	propène méthyl-ester	7,08E-06	3,0	méthane	0,00E+00	0,0
propène méthyl-ester	1,39E-05	1,5	oxyde d'éthylène	3,98E-06	1,7	méthanol	0,00E+00	0,0
éthylène	1,06E-05	1,1	propène	3,62E-06	1,5	CO	0,00E+00	0,0
propène	8,17E-06	0,9	octahydro-bifurane	3,08E-06	1,3	acétylène	0,00E+00	0,0
oxyde d'éthylène	6,20E-06	0,7	heptène méthyl-ester	2,60E-06	1,1	éthylène	0,00E+00	0,0
butènes	3,36E-06	0,4	oxo-méthyl-octanoate	2,22E-06	0,9	formal-déhyde	0,00E+00	0,0
heptène méthyl-ester	2,37E-06	0,3	pentyl-dihydro-furanone	1,44E-06	0,6	éthane	0,00E+00	0,0
1-heptène	2,32E-06	0,3	undecyloxirane-pentane-méthyl	1,12E-06	0,5	propa-diène	0,00E+00	0,0
1-hexène	2,24E-06	0,2	cyclo-hexène	1,12E-06	0,5	propyne	0,00E+00	0,0
octène méthyl-ester	9,92E-07	0,1	dodécadiène méthyl-ester	8,31E-07	0,4	propène	0,00E+00	0,0
buta-diènes	7,01E-07	0,1	penta-décèneol	7,82E-07	0,3	CO2	0,00E+00	0,0
nonène méthyl-ester	5,84E-07	0,1	butène méthyl-ester	6,16E-07	0,3	oxyde d'éthylène	0,00E+00	0,0
dodécène méthyl-ester	4,96E-07	0,1	acétylène	4,73E-07	0,2	acétal-déhyde	0,00E+00	0,0
décène méthyl-ester	4,82E-07	0,1	1-heptène	3,54E-07	0,2	propane	0,00E+00	0,0
acétylène	4,70E-07	0,1	méthane	0,00E+00	0,0	nonane	0,00E+00	0,0
butène méthyl-ester	4,43E-07	0,0	méthanol	0,00E+00	0,0	2-butyne	0,00E+00	0,0
1-dodécène	3,95E-07	0,0	formal-déhyde	0,00E+00	0,0	buta-diènes	0,00E+00	0,0
undécène méthyl-ester	3,82E-07	0,0	éthane	0,00E+00	0,0	butènes	0,00E+00	0,0
pentadécène méthyl-ester	3,74E-07	0,0	propa-diène	0,00E+00	0,0	1-décène	0,00E+00	0,0
tétradécène méthyl-ester	3,29E-07	0,0	propyne	0,00E+00	0,0	heptène méthyl-ester	0,00E+00	0,0
linoléate	2,69E-07	0,0	CO2	0,00E+00	0,0	décène méthyl-ester	0,00E+00	0,0
1-hexa-décène	2,60E-07	0,0	acétal-déhyde	0,00E+00	0,0	pentyl-dihydro-furanone	0,00E+00	0,0
hexadécène méthyl-ester	2,56E-07	0,0	propane	0,00E+00	0,0	1-tétra-décène	0,00E+00	0,0
1-tétra-décène	2,40E-07	0,0	nonane	0,00E+00	0,0	undécène méthyl-ester	0,00E+00	0,0
1-penta-décène	2,14E-07	0,0	2-butyne	0,00E+00	0,0	1-penta-décène	0,00E+00	0,0
nonane	2,10E-07	0,0	buta-diènes	0,00E+00	0,0	cyclo-hexène	0,00E+00	0,0
tridécène méthyl-ester	1,87E-07	0,0	butènes	0,00E+00	0,0	1-hexène	0,00E+00	0,0
1-tridécène	1,72E-07	0,0	1-décène	0,00E+00	0,0	propène méthyl-ester	0,00E+00	0,0
heptadécène méthyl-ester	1,50E-07	0,0	décène méthyl-ester	0,00E+00	0,0	octahydro-bifurane	0,00E+00	0,0
cyclo-hexène	9,52E-08	0,0	1-tétra-décène	0,00E+00	0,0	oxo-méthyl-octanoate	0,00E+00	0,0
méthane	0,00E+00	0,0	undécène méthyl-ester	0,00E+00	0,0	1-tridécène	0,00E+00	0,0
éthane	0,00E+00	0,0	1-penta-décène	0,00E+00	0,0	méthyl-THF	0,00E+00	0,0
propa-diène	0,00E+00	0,0	1-hexène	0,00E+00	0,0	1-undécène	0,00E+00	0,0
propyne	0,00E+00	0,0	1-tridécène	0,00E+00	0,0	octène méthyl-ester	0,00E+00	0,0
CO2	0,00E+00	0,0	méthyl-THF	0,00E+00	0,0	1-dodécène	0,00E+00	0,0
propane	0,00E+00	0,0	1-undécène	0,00E+00	0,0	nonène méthyl-ester	0,00E+00	0,0
2-butyne	0,00E+00	0,0	octène méthyl-ester	0,00E+00	0,0	1-heptène	0,00E+00	0,0
1-décène	0,00E+00	0,0	1-dodécène	0,00E+00	0,0	butène méthyl-ester	0,00E+00	0,0
pentyl-dihydro-furanone	0,00E+00	0,0	nonène méthyl-ester	0,00E+00	0,0	1-octène	0,00E+00	0,0
oxo-méthyl-nonanoate	0,00E+00	0,0	1-octène	0,00E+00	0,0	dodécène méthyl-ester	0,00E+00	0,0
octahydro-bifurane	0,00E+00	0,0	dodécène méthyl-ester	0,00E+00	0,0	dodécadiène méthyl-ester	0,00E+00	0,0
oxo-méthyl-octanoate	0,00E+00	0,0	1-hexa-décène	0,00E+00	0,0	1-hexa-décène	0,00E+00	0,0
méthyl-THF	0,00E+00	0,0	tridécène méthyl-ester	0,00E+00	0,0	tridécène méthyl-ester	0,00E+00	0,0
1-undécène	0,00E+00	0,0	1-hepta-décène	0,00E+00	0,0	1-hepta-décène	0,00E+00	0,0
1-octène	0,00E+00	0,0	tétradécène méthyl-ester	0,00E+00	0,0	tétradécène méthyl-ester	0,00E+00	0,0
dodécadiène méthyl-ester	0,00E+00	0,0	pentadécène méthyl-ester	0,00E+00	0,0	pentadécène méthyl-ester	0,00E+00	0,0
penta-décèneol	0,00E+00	0,0	hexadécène méthyl-ester	0,00E+00	0,0	hexadécène méthyl-ester	0,00E+00	0,0
1-hepta-décène	0,00E+00	0,0	heptadécène méthyl-ester	0,00E+00	0,0	heptadécène méthyl-ester	0,00E+00	0,0
oléate	0,00E+00	0,0	oléate	0,00E+00	0,0	oléate	0,00E+00	0,0
cyclo-xirane-pentane-méthyl	0,00E+00	0,0	linoléate	0,00E+00	0,0	linoléate	0,00E+00	0,0
éthényl-diméthyl-benzene			éthényl-diméthyl-benzene			éthényl-diméthyl-benzene		
diméthyl-dihydro-indène			diméthyl-dihydro-indène			diméthyl-dihydro-indène		
phénol			phénol			phénol		
méthyl-phénol			méthyl-phénol			méthyl-phénol		
naphtal-ène			naphtal-ène			naphtal-ène		
hydroxy-1H-indénone			hydroxy-1H-indénone			hydroxy-1H-indénone		
cinnamaldéhyde			cinnamaldéhyde			cinnamaldéhyde		
méthoxy-benzène			méthoxy-benzène			méthoxy-benzène		
butenyl-benzene			butenyl-benzene			butenyl-benzene		
<b>TOTAL : 9,23E-04</b>			<b>TOTAL : 2,34E-04</b>			<b>TOTAL : 9,86E-06</b>		

## Annexe IV.d. Résultats obtenus lors de l'oxydation des méthyl-esters

T = 850 K

stéarate			oléate			linoléate		
Produits	x (mol)	%	Produits	x (mol)	%	Produits	x (mol)	%
CO2	1,25E-03	51,9	CO	7,22E-04	47,3	formal-déhyde	2,42E-04	51,6
formal-déhyde	4,41E-04	18,3	éthylène	3,36E-04	22,0	propène	1,05E-04	22,3
CO	3,65E-04	15,1	propène	1,31E-04	8,6	acétal-déhyde	6,66E-05	14,2
méthanol	1,00E-04	4,2	méthane	6,79E-05	4,5	oléate	1,94E-05	4,1
propène	6,07E-05	2,5	buta-diènes	4,65E-05	3,1	butène méthyl-ester	1,43E-05	3,0
éthylène	4,65E-05	1,9	propène méthyl-ester	4,61E-05	3,0	heptène méthyl-ester	8,29E-06	1,8
butènes	2,66E-05	1,1	butènes	3,98E-05	2,6	oxyde d'éthylène	4,37E-06	0,9
propène méthyl-ester	2,12E-05	0,9	acétal-déhyde	3,56E-05	2,3	propyne	3,03E-06	0,6
1-hexène	1,98E-05	0,8	méthanol	2,57E-05	1,7	propa-diène	2,18E-06	0,5
buta-diènes	1,40E-05	0,6	heptène méthyl-ester	1,43E-05	0,9	cyclo-hexène	1,57E-06	0,3
méthane	9,55E-06	0,4	butène méthyl-ester	1,27E-05	0,8	oxo-méthyl-nonanoate	8,73E-07	0,2
acétal-déhyde	6,96E-06	0,3	1-heptène	1,05E-05	0,7	méthyl-THF	7,86E-07	0,2
butène méthyl-ester	4,49E-06	0,2	éthane	7,43E-06	0,5	propane	6,26E-07	0,1
1-heptène	3,55E-06	0,1	acétylène	6,12E-06	0,4	1-octène	5,97E-07	0,1
nonane	3,49E-06	0,1	cyclo-hexène	5,93E-06	0,4	méthane	0,00E+00	0,0
heptène méthyl-ester	3,30E-06	0,1	1-hexène	4,15E-06	0,3	méthanol	0,00E+00	0,0
1-hexa-décène	2,90E-06	0,1	oxyde d'éthylène	3,98E-06	0,3	CO	0,00E+00	0,0
décène méthyl-ester	2,50E-06	0,1	propyne	3,03E-06	0,2	acétylène	0,00E+00	0,0
1-dodécène	2,48E-06	0,1	propa-diène	2,18E-06	0,1	éthylène	0,00E+00	0,0
1-tridécène	2,31E-06	0,1	dodécadiène méthyl-ester	1,90E-06	0,1	éthane	0,00E+00	0,0
octène méthyl-ester	2,25E-06	0,1	oxo-méthyl-nonanoate	7,72E-07	0,1	CO2	0,00E+00	0,0
1-tétra-décène	1,82E-06	0,1	méthyl-THF	6,81E-07	0,0	nonane	0,00E+00	0,0
1-undécène	1,76E-06	0,1	propane	6,59E-07	0,0	2-butyne	0,00E+00	0,0
tétradécène méthyl-ester	1,61E-06	0,1	1-octène	3,55E-07	0,0	buta-diènes	0,00E+00	0,0
dodécène méthyl-ester	1,58E-06	0,1	2-butyne	3,22E-07	0,0	butènes	0,00E+00	0,0
hexadécène méthyl-ester	1,49E-06	0,1	formal-déhyde	0,00E+00	0,0	1-décène	0,00E+00	0,0
nonène méthyl-ester	1,47E-06	0,1	CO2	0,00E+00	0,0	décène méthyl-ester	0,00E+00	0,0
1-hepta-décène	1,30E-06	0,1	nonane	0,00E+00	0,0	pentyl-dihydro-furanone	0,00E+00	0,0
undécène méthyl-ester	1,27E-06	0,1	1-décène	0,00E+00	0,0	1-tétra-décène	0,00E+00	0,0
1-décène	1,18E-06	0,0	décène méthyl-ester	0,00E+00	0,0	undécène méthyl-ester	0,00E+00	0,0
oxyde d'éthylène	1,18E-06	0,0	pentyl-dihydro-furanone	0,00E+00	0,0	1-penta-décène	0,00E+00	0,0
1-penta-décène	1,17E-06	0,0	1-tétra-décène	0,00E+00	0,0	1-hexène	0,00E+00	0,0
tridécène méthyl-ester	1,11E-06	0,0	undécène méthyl-ester	0,00E+00	0,0	propène méthyl-ester	0,00E+00	0,0
propa-diène	1,06E-06	0,0	1-penta-décène	0,00E+00	0,0	octahydro-bifurane	0,00E+00	0,0
cyclo-hexène	7,00E-07	0,0	octahydro-bifurane	0,00E+00	0,0	oxo-méthyl-octanoate	0,00E+00	0,0
propyne	6,17E-07	0,0	oxo-méthyl-octanoate	0,00E+00	0,0	1-tridécène	0,00E+00	0,0
éthane	5,13E-07	0,0	1-tridécène	0,00E+00	0,0	1-undécène	0,00E+00	0,0
acétylène	3,69E-07	0,0	1-undécène	0,00E+00	0,0	octène méthyl-ester	0,00E+00	0,0
1-octène	3,66E-07	0,0	octène méthyl-ester	0,00E+00	0,0	1-dodécène	0,00E+00	0,0
heptadécène méthyl-ester	2,83E-07	0,0	1-dodécène	0,00E+00	0,0	nonène méthyl-ester	0,00E+00	0,0
linoléate	1,89E-07	0,0	nonène méthyl-ester	0,00E+00	0,0	1-heptène	0,00E+00	0,0
propane	0,00E+00	0,0	dodécène méthyl-ester	0,00E+00	0,0	dodécène méthyl-ester	0,00E+00	0,0
2-butyne	0,00E+00	0,0	1-hexa-décène	0,00E+00	0,0	dodécadiène méthyl-ester	0,00E+00	0,0
pentyl-dihydro-furanone	0,00E+00	0,0	penta-décène	0,00E+00	0,0	1-hexa-décène	0,00E+00	0,0
oxo-méthyl-nonanoate	0,00E+00	0,0	tridécène méthyl-ester	0,00E+00	0,0	penta-décène	0,00E+00	0,0
octahydro-bifurane	0,00E+00	0,0	1-hepta-décène	0,00E+00	0,0	tridécène méthyl-ester	0,00E+00	0,0
oxo-méthyl-octanoate	0,00E+00	0,0	tétradécène méthyl-ester	0,00E+00	0,0	1-hepta-décène	0,00E+00	0,0
méthyl-THF	0,00E+00	0,0	pentadécène méthyl-ester	0,00E+00	0,0	tétradécène méthyl-ester	0,00E+00	0,0
dodécadiène méthyl-ester	0,00E+00	0,0	hexadécène méthyl-ester	0,00E+00	0,0	pentadécène méthyl-ester	0,00E+00	0,0
penta-décène	0,00E+00	0,0	heptadécène méthyl-ester	0,00E+00	0,0	hexadécène méthyl-ester	0,00E+00	0,0
pentadécène méthyl-ester	0,00E+00	0,0	oléate	0,00E+00	0,0	heptadécène méthyl-ester	0,00E+00	0,0
oléate	0,00E+00	0,0	linoléate	0,00E+00	0,0	linoléate	0,00E+00	0,0
undecyloxirane-pentane-méthyl	0,00E+00	0,0	undecyloxirane-pentane-méthyl	0,00E+00	0,0	undecyloxirane-pentane-méthyl	0,00E+00	0,0
éthényl-diméthyl-benzène			éthényl-diméthyl-benzène			éthényl-diméthyl-benzène		
diméthyl-dihydro-indène			diméthyl-dihydro-indène			diméthyl-dihydro-indène		
phénol			phénol			phénol		
méthyl-phénol			méthyl-phénol			méthyl-phénol		
naphtal-ène			naphtal-ène			naphtal-ène		
hydroxy-1H-indénone			hydroxy-1H-indénone			hydroxy-1H-indénone		
cinnamaldéhyde			cinnamaldéhyde			cinnamaldéhyde		
méthoxy-benzène			méthoxy-benzène			méthoxy-benzène		
butenyl-benzène			butenyl-benzène			butenyl-benzène		
<b>TOTAL :</b>	<b>2,41E-03</b>		<b>TOTAL :</b>	<b>1,53E-03</b>		<b>TOTAL :</b>	<b>4,70E-04</b>	

## 5. Bilan carbone

Le bilan en atome de carbone (cf. chapitre II figure 22) ci-dessous a été calculé qu'à partir des températures où le réactif a été dosé. Lorsque le pourcentage est compris entre  $\pm 10\%$ , on estime le bilan satisfaisant (l'écart pouvant être du essentiellement aux erreurs expérimentales). Lorsque le pourcentage est supérieur, cela signifie qu'un produit en quantité non négligeable n'a pu être dosé via nos méthodes (cas par exemple des alcools ou acides, difficilement analysables en chromatographie).

$n_c$  entrée : 0,0076

Température	$n_c$ sortie			Bilan carbone (%)		
	stéarate	oléate	linoléate	stéarate	oléate	linoléate
450	7,60E-03	7,33E-03	7,17E-03	0	4	6
500	7,55E-03	7,65E-03	7,65E-03	1	-1	-1
525	6,77E-03	0,00E+00	0,00E+00	11		
550	5,58E-03	7,50E-03	7,57E-03	27	1	0
575	4,44E-03	6,66E-03	0,00E+00	42	12	
600	3,54E-03	5,55E-03	7,74E-03	53	27	-2
625	3,44E-03	4,60E-03	7,72E-03	55	39	-2
650	2,36E-03	3,82E-03	6,67E-03	69	50	12
675	3,15E-03	3,66E-03	6,35E-03	59	52	17
700	3,38E-03	4,29E-03	6,29E-03	56	44	17
725	4,29E-03	5,88E-03	7,13E-03	44	23	6
750	5,36E-03	7,42E-03	6,77E-03	30	2	11
775	4,66E-03	6,22E-03	4,86E-03	39	18	36
800	5,83E-03	5,22E-03	4,99E-03	23	31	34
850	6,85E-03	5,56E-03	2,70E-03	10	27	64
900	7,71E-03	7,82E-03	8,00E-03	-1	-3	-5
950	9,35E-03	1,36E-02	1,27E-02	-23	-79	-67
1000	1,70E-02	2,21E-02	2,07E-02	-124	-191	-172
1050	2,68E-02	2,35E-02	2,57E-02	-252	-209	-238

Valeur négatives dues aux produits du benzene





***Résumé :*** Etude de la combustion de composés organiques grâce au couplage d'un réacteur parfaitement agité avec des méthodes analytiques spectroscopiques et spectrométriques ; application à la détection des hydroperoxydes

Depuis ces dernières années, le monde doit faire face à une problématique énergétique importante due à la demande croissante en énergie primaire, sans mentionner les émissions de polluants nocives pour notre environnement. Pour cela les chercheurs étudient des voies alternatives à l'utilisation massive de carburants fossiles, telles que l'incorporation de biocarburants dans les essences conventionnelles, ou le développement de technologies modernes. De nouveaux types de moteur utilisant une combustion à plus basse température sont actuellement à l'étude. Ces derniers auraient l'avantage d'allier à la fois un bon rendement ainsi qu'une diminution des émissions de polluants ( $\text{NO}_x$  et particules de suies). De fortes incertitudes existent pourtant encore, tant sur la caractérisation de la réactivité et des émissions des biocarburants, que sur la chimie d'oxydation en phase gazeuse à basse température. Les principaux objectifs de cette thèse sont donc :

- d'établir une base de données expérimentales en identifiant les produits et intermédiaires réactionnels, et plus particulièrement à basse température d'oxydation (de 500 à 1100K),
- de développer et valider de nouveaux modèles cinétiques détaillés afin de reproduire les résultats expérimentaux ainsi que la combustion du carburant étudié sur une large gamme de conditions.

Les expériences d'oxydation ont été réalisées à partir d'un réacteur auto-agité par jets gazeux. Grâce à son homogénéité à la fois en température et en concentration, il est considéré comme un réacteur idéal, parfaitement adapté aux études cinétiques. Les produits formés en sortie du réacteur, sont analysés via trois méthodes complémentaires : la chromatographie en phase gazeuse (GC), la cavity ring-down spectroscopy (CRDS) et la spectrométrie de masse (SM). La GC est une technique efficace dans la séparation des composés (incluant les isomères) et nous permet d'identifier une large gamme de composés. La CRDS est une technique d'absorption spectroscopique qui a l'avantage d'analyser des espèces plus spécifiques telles que HCHO,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Enfin la spectrométrie de masse couplée à une source d'ionisation douce permet l'analyse de composés de type hydroperoxyde et de formule R-OOH. Que ce soit  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou les hydroperoxydes, ces derniers constituent d'importants intermédiaires réactionnels en combustion et il existe malheureusement très peu de données expérimentales les concernant. Due à la fragilité de la liaison O-O, ces espèces sont thermolabiles et difficiles à analyser de manière quantitative (indétectables via la GC). Cette thèse a permis l'étude de l'oxydation de différents carburants, en passant par les hydrocarbures (*n*-pentane, *n*-hexane, *n*-hexènes, *n*-heptane, *iso*-octane, *n*-décane), jusqu'aux molécules oxygénées (diméthyl-éther, 1-hexanol, hexanal, méthyl-esters lourds).

***Abstract :*** Combustion study of organic compounds by coupling a jet-stirred reactor with spectroscopic and spectrometric analytical methods; application to the detection of hydroperoxides

In recent years, the world is facing a major energetic issue due to the growing primary energy demand and not to mention the emissions of harmful pollutants for the environment. Researchers have been studying alternative pathways to the massive use of fossil fuels, such as the incorporation of biofuels into conventional gasoline or the development of modern technology. New types of engines using a low-temperature combustion are currently under study. They have the advantage of combining both a good performance and a reduction in pollutant emissions (like  $\text{NO}_x$  and soot particles). Significant gaps of knowledge are still remaining, both on the characterization of the reactivity, the emissions and on the low-temperature gas phase oxidation chemistry of biofuels. Main objectives of this thesis are to:

- Establish an experimental database by identifying reaction products and intermediates and more particularly during the low-temperature oxidation (from 500 to 1100K),
- Develop and validate detailed kinetic models in order to reproduce the combustion of the fuel.

Oxidation experiments were performed using a jet-stirred reactor. Thanks to its homogeneity in both temperature and concentration, it can be considered as an ideal reactor for kinetic studies. The products obtained at the outlet of the reactor have been analyzed using three complementary methods: gas chromatography (GC) and cavity ring-down spectroscopy (CRDS) and mass spectrometry (MS). The GC method is efficient in separating compounds (including isomers) and allows us to analyze a wide range of products. The CRDS method is an absorption spectroscopic technique which allows us to analyze specific species such as HCHO,  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Finally MS coupled with a soft ionization technique allows us to analyze hydroperoxides products of formula R-OOH. Both  $\text{H}_2\text{O}_2$  and hydroperoxides are important reaction intermediates in combustion, but there is very little experimental data available on those species. Due to their weak O-O bond, those compounds are thermolabile and difficult to analyze (undetectable using GC). This thesis allowed the study of different fuels oxidation, from hydrocarbons (*n*-pentane, *n*-hexane, *n*-hexenes, *n*-heptane, *iso*-octane, *n*-decane) to oxygenated compounds (dimethyl-ether, 1-hexanol, hexanal, large methyl-esters).