



**HAL**  
open science

# Étude expérimentale et modélisation des interactions chimiques entre gaz résiduels et gaz frais dans l'allumage spontané homogène des moteurs à essence

Gladys Moréac

► **To cite this version:**

Gladys Moréac. Étude expérimentale et modélisation des interactions chimiques entre gaz résiduels et gaz frais dans l'allumage spontané homogène des moteurs à essence. Chimie théorique et/ou physique. Université d'Orléans, 2003. Français. NNT: . tel-02961685

**HAL Id: tel-02961685**

**<https://theses.hal.science/tel-02961685>**

Submitted on 8 Oct 2020

**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.



THÈSE PRÉSENTÉE À L'UNIVERSITÉ D'ORLÉANS  
POUR OBTENIR LE GRADE DE  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ D'ORLÉANS**

Discipline : Cinétique chimique appliquée

PAR

Gladys MORÉAC

*Étude expérimentale et modélisation des interactions chimiques entre gaz  
résiduels et gaz frais dans l'allumage spontané homogène  
des moteurs à essence*

*Soutenue le 6 mars 2003 devant le jury composé de :*

- |                 |                           |   |
|-----------------|---------------------------|---|
| - J.-M. CORMIER | <i>Président du jury</i>  | Professeur à l'Université d'Orléans         |
| - R. MINETTI    | <i>Rapporteur</i>         | Professeur à l'Université d'Artois, Béthune |
| - M. THOMSON    | <i>Rapporteur</i>         | Professeur à l'Université de Toronto        |
| - M. CATHONNET  | <i>Directeur de thèse</i> | Directeur de recherche au CNRS-LCSR Orléans |
| - P. DAGAUT     | <i>Examineur</i>          | Chargé de recherche au CNRS-LCSR Orléans    |
| - J. ROESLER    | <i>Examineur</i>          | Ingénieur de recherche à l'IFP              |

## Avant-propos

*Cette étude a été réalisée à l'Institut Français du Pétrole (IFP) à Rueil-Malmaison au sein de la division "Techniques d'Applications Energétiques" (TAE), ainsi qu'au Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs (LCSR) du C.N.R.S. d'Orléans.*

*Je remercie M. Philippe Pinchon, directeur de la division TAE et M. Stéphane Henriot, chef du Département "Recherche de base en combustion moteur", de m'avoir acceptée au sein de leur équipe.*

*Je remercie vivement M. Michel Cathonnet, directeur du LCSR, de m'avoir accueillie dans son Laboratoire et d'avoir été un directeur de thèse attentif et bienveillant.*

*J'adresse toute ma reconnaissance à M. Rodolphe Minetti, Professeur à l'Université d'Artois et à M. Murray Thomson, Professeur à l'Université de Toronto, d'avoir été les rapporteurs avisés de ce mémoire de thèse, ainsi qu'à M Jean-marie Cormier, Professeur à l'Université d'Orléans, d'avoir présidé le jury de thèse.*

*Je remercie chaleureusement M. John Roesler, ingénieur de recherche à l'IFP et M. Philippe Dagaut, chargé de recherche au LCSR, sans qui ce mémoire n'aurait pas vu le jour. Leur aide précieuse et leur soutien aussi bien dans le domaine scientifique, technique et moral m'ont beaucoup apporté. Merci à John pour ce perfectionnement en anglais, surtout à l'écrit...*

*Mes remerciements vont également à M. Chawki Habchi, ingénieur et chef du projet "Recherche de base en injection et chimie de la combustion", d'avoir suivi avec beaucoup d'attention ce travail.*

*Je tiens à remercier l'ensemble des membres de la division TAE de l'IFP de m'avoir intégrée parmi eux. Merci à la chaleureuse équipe des doctorants pour ces très bons moments passés ensemble.*

*Enfin, je remercie l'ensemble des membres du LCSR de m'avoir reçue avec autant de sympathie. J'en profite pour saluer les doctorants du laboratoire qui me laisseront tant de bons souvenirs.*

**SOMMAIRE**

CHAPITRE I	INTRODUCTION .....	1
I.1	Contexte.....	1
I.2	Le problème du cliquetis en moteur à allumage commandé .....	1
I.3	Les moteurs à allumage par compression.....	2
I.3.1	Les moteurs HCCI et CAI <sup>TM</sup> .....	2
I.3.2	Avantages et difficultés de mise en œuvre de ces nouveaux moteurs.....	2
I.3.3	Les différents carburants utilisés.....	4
I.3.4	Interactions chimiques gaz frais-gaz brûlés .....	5
I.4	Intérêt de l'étude.....	5
CHAPITRE II	BIBLIOGRAPHIE SUR LA COMBUSTION DES HYDROCARBURES ET LEUR INTERACTION AVEC LES OXYDES D'AZOTE.....	7
II.1	Rappel des mécanismes d'oxydation des hydrocarbures.....	7
II.1.1	Le régime des basses températures .....	9
II.1.2	La transition vers les températures intermédiaires.....	11
II.1.3	Le régime des températures intermédiaires.....	12
II.1.4	Le régime des hautes températures .....	13
II.2	Caractéristiques d'oxydation des hydrocarbures spécifiques à cette étude .....	13
II.2.1	Le n-heptane.....	14
II.2.2	L'iso-octane .....	20
II.2.3	Le méthanol.....	23
II.2.4	Le toluène.....	24
II.3	Mécanismes d'interaction des gaz brûlés avec les gaz frais.....	27
II.3.1	Produits principaux : CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O.....	27
II.3.2	Les hydrocarbures imbrûlés .....	29
II.3.3	Le formaldéhyde et autres aldéhydes .....	29
II.3.4	La cinétique des interactions hydrocarbures-NO <sub>x</sub> .....	31
II.4	Conclusions .....	44
CHAPITRE III	LES DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX .....	47
III.1	Le réacteur auto-agité par jets gazeux .....	47
III.1.1	Le dispositif expérimental.....	48
III.1.2	Le circuit de prélèvement.....	49
III.2	Les techniques d'analyses des gaz.....	50
III.2.1	La spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier .....	51
III.2.2	La chromatographie en phase gazeuse.....	52
CHAPITRE IV	LES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX A PRESSION ATMOSPHERIQUE.....	57
IV.1	Introduction .....	57
IV.2	Résultats aux conditions expérimentales de base .....	58
IV.3	Etude de l'influence de NO .....	59
IV.3.1	Régime des basses températures .....	60
IV.3.2	Régime des températures intermédiaires.....	61
IV.4	Addition de CO.....	63
IV.5	Effet du mélange d'hydrocarbures imbrûlés.....	63
IV.6	Comparaison aux données en réacteur tubulaire .....	64
IV.7	Conclusions .....	65
CHAPITRE V	LES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX EN RÉACTEUR AUTO-AGITÉ A 10 ATMOSPHÈRES.....	75
V.1	Introduction .....	75
V.2	Résultats aux conditions expérimentales de base .....	76
V.3	Etude de l'influence de NO .....	78
V.3.1	Régime des basses températures .....	78
V.3.2	Régime des températures intermédiaires.....	80

---

V.4	Effet de la richesse sur l'influence de NO .....	89
V.5	Conclusions .....	96
CHAPITRE VI	MODELISATION EN REACTEUR PARFAITEMENT AGITE .....	99
VI.1	Les schémas cinétiques détaillés .....	99
VI.1.1	Mécanismes pour l'oxydation des combustibles.....	99
VI.1.2	Développement du mécanisme pour la chimie de l'azote.....	100
VI.2	Les résultats de calculs .....	110
VI.2.1	Validité des modèles cinétiques aux conditions de base.....	110
VI.2.2	Modélisation de l'effet de NO.....	112
VI.2.3	Modélisation de l'addition de CO .....	140
VI.2.4	Modélisation de l'addition d'un mélange représentatif d'hydrocarbures imbrûlés.....	140
VI.2.5	Modélisation de l'addition de CH <sub>2</sub> O .....	141
VI.3	Conclusions .....	144
CHAPITRE VII	APPLICATION AUX CALCULS 0-D MOTEURS .....	147
VII.1	Introduction .....	147
VII.2	Applications aux moteurs HCCI.....	147
VII.2.1	Résultats expérimentaux .....	147
VII.2.2	Résultats de calcul.....	149
VII.3	Conclusions .....	155
CHAPITRE VIII	CONCLUSION GÉNÉRALE.....	157
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	161
ANNEXE A	LE REACTEUR TUBULAIRE A ECOULEMENT LAMINAIRE .....	169
A.1.1	Le dispositif expérimental.....	169
A.1.2	Les techniques de prélèvement et d'analyses des gaz.....	170
ANNEXE B	RESULTATS EN REACTEUR TUBULAIRE.....	173
B.1.1	Introduction .....	173
B.1.2	Etude de l'influence de NO.....	174
B.1.3	Addition de CO .....	177
B.1.4	Effet des hydrocarbures imbrûlés.....	177
B.1.5	Effet du formaldéhyde.....	178
B.1.6	Conclusion .....	178
ANNEXE C	ETALONNAGE DE HONO .....	189
C.1.1	Quantification du HONO :calcul du coefficient de réponse .....	189
C.1.2	Préparation d'acide nitreux et calibration en réacteur à écoulement.....	190
ANNEXE D	LES OUTILS DE CALCULS .....	193
D.1.1	Le mécanisme cinétique détaillé .....	194
D.1.2	Les données thermodynamiques .....	195
D.1.3	Le code de calcul PSR.....	196
D.1.4	Le code de calcul SENKIN.....	197
D.1.5	Les analyses de sensibilité et des voies réactionnelles.....	198
ANNEXE E	MECANISME REACTIONNEL POUR LE SYSTEME COUPLE METHANOL/O <sub>2</sub> /NO.....	199

## CHAPITRE I

### INTRODUCTION

#### ***1.1 Contexte***

L'augmentation toujours plus importante du nombre de véhicules automobiles en circulation rend leur utilisation de plus en plus problématique pour la pollution atmosphérique. La pollution automobile est une source grandissante d'émissions de CO<sub>2</sub>, de CO, d'hydrocarbures imbrûlés et de NO<sub>x</sub> dans l'air. Une plus grande baisse de consommation ainsi qu'une diminution importante des émissions sont depuis plusieurs années les deux objectifs prioritaires de la recherche automobile. Ces améliorations passent par une meilleure compréhension des phénomènes physiques et chimiques responsables de la phase d'allumage et de la combustion en moteur.

Avec les nouveaux moteurs (petits moteurs suralimentés) ou avec l'émergence de nouveaux procédés de combustion homogène en diesel (Homogeneous Charge Compression Ignition, HCCI) ou d'auto-inflammation contrôlée (Controlled Auto-Ignition, CAI<sup>TM</sup>) en essence, les phénomènes liés à l'auto-inflammation nécessitent une meilleure compréhension et un meilleur contrôle.

#### ***1.2 Le problème du cliquetis en moteur à allumage commandé***

En moteur à allumage commandé, dans les conditions normales d'utilisation, l'auto-inflammation spontanée de la charge pré-mélangée carburant/air est à éviter. Dans ce type de moteur, une étincelle à la bougie déclenche la combustion. Dans des conditions normales d'utilisation, le front de flamme traverse la chambre de combustion consommant progressivement les gaz frais. Cependant, le taux de compression est limité par les conditions de température et de pression à la fin du cycle de compression qui peuvent mener à une rapide auto-inflammation d'une partie du mélange des gaz frais : "le cliquetis". Dans ce phénomène, une partie de la charge initiale, qui n'a pas encore été atteinte par le front de flamme, atteint les limites d'auto-inflammation dues à la compression par le piston et par la combustion des autres parties du mélange (Heywood, 1988). Ceci entraîne une propagation d'ondes acoustiques qui peuvent être destructrices. Ainsi, un cliquetis intense et prolongé peut mener à la détérioration des pièces formant la chambre de combustion. Ceci impose de fonctionner

avec des réglages ne permettant pas d'atteindre le fonctionnement optimal du moteur en terme de rendement.

### ***1.3 Les moteurs à allumage par compression***

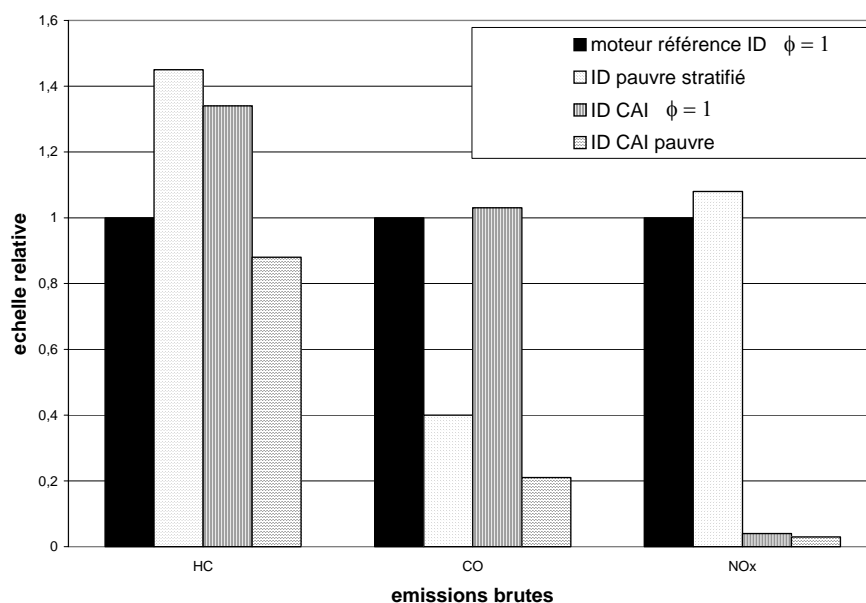
#### **1.3.1 Les moteurs HCCI et CAI<sup>TM</sup>**

Des moteurs plus propres et plus efficaces sont en voie de développement sur la base de nouveaux concepts : ATAC (Active Thermo-Atmosphere Combustion) pour les moteurs deux-temps essence, HCCI (Homogeneous Charge Compression Ignition) pour les moteurs quatre-temps opérant en diesel et le CAI<sup>TM</sup> (Controlled Auto-Ignition) pour les moteurs deux-temps et quatre-temps essence (Duret, 2002). Avec le mode ATAC, le taux de gaz résiduels est important. Etant chauds, ils réchauffent les gaz frais (Iida, 1994 et 1997) et réduisent les délais d'auto-inflammation. La combustion ATAC prend naissance dans des zones à haute température et en présence d'une grande quantité de gaz résiduels (Habchi et al., 1993). La combustion HCCI et CAI<sup>TM</sup> consiste en un allumage par compression d'un mélange air, hydrocarbures et produits de combustion en recirculation. Les gaz brûlés recirculés sont donc ici refroidis. La différence majeure est le combustible utilisé, le HCCI utilisant un carburant Diesel et le CAI<sup>TM</sup> un carburant essence. Cette combustion HCCI ou CAI<sup>TM</sup> est initiée par une inflammation spontanée distribuée en plusieurs points au sein de la chambre de combustion en raison de diverses hétérogénéités. L'allumage de la combustion est contrôlé par le délai d'auto-inflammation, qui va dépendre entre autres de la pression, de la température et du taux de gaz recirculés dans la chambre, ainsi que de leur répartition.

#### **1.3.2 Avantages et difficultés de mise en œuvre de ces nouveaux moteurs**

Les modes HCCI et CAI<sup>TM</sup>, opérant en mélange fortement dilué par des gaz brûlés recirculés, ont été décrits comme étant efficaces, stables et à faibles émissions polluantes. Ces nouveaux concepts permettent de diminuer les niveaux des émissions (Lavy et al., 2001), notamment des fumées et principalement des oxydes d'azotes (NO<sub>x</sub>), comme on peut le voir sur la figure I.3-1. Celle-ci présente différents niveaux d'émissions d'hydrocarbures imbrûlés (HC), de CO et de NO<sub>x</sub> issus de la combustion en mode CAI<sup>TM</sup> comparés à ceux issus de la

combustion d'un moteur à injection directe de référence. On constate que la combustion en mode CAI en mélange dilué produit moins d'émissions de polluants et principalement moins de NO<sub>x</sub> que les autres modes de combustion présentés (jusqu'à 36 fois moins de NO<sub>x</sub> par rapport au moteur de référence). Ces concepts permettent également d'augmenter le rendement des moteurs. Cependant, ces modes requièrent une telle dilution que ces moteurs sont difficiles à contrôler dans une large gamme de régime moteur et de charge. Ces modes d'inflammation sont alors limités par les ratés au démarrage, qui peuvent apparaître dans les moteurs. De nombreux travaux sont menés actuellement pour comprendre ces phénomènes et les outils de modélisation 3D de la "combustion conventionnelle" ne sont pas adaptés pour décrire correctement les expériences menées en HCCI, CAI<sup>TM</sup> et ATAC. Ces difficultés peuvent être expliquées par le manque de données sur les propriétés chimiques du carburant. Une meilleure compréhension de l'inflammation et de l'oxydation des hydrocarbures pourrait contribuer à résoudre ces problèmes. En effet, les caractéristiques d'auto-inflammation sont dépendantes du carburant, et la composition des gaz brûlés recirculés ou résiduels pourrait intervenir dans les réactions chimiques conduisant à l'auto-inflammation.

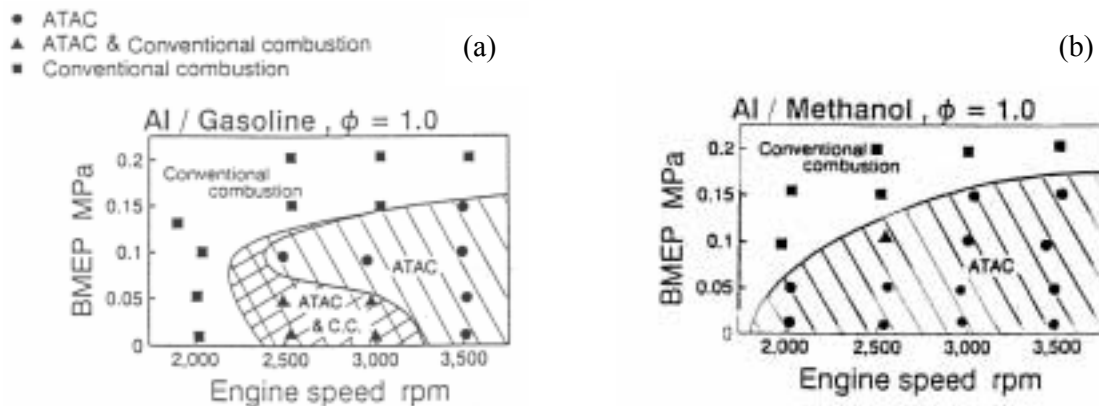


**Figure I.3-1 :** Mode de combustion à auto-inflammation contrôlée (Controlled Auto-Ignition, CAI<sup>TM</sup>) : une alternative à la combustion stratifiée avec injection directe pour répondre au défi de la réduction simultanée du CO<sub>2</sub> et des NO<sub>x</sub>. (Données internes IFP : [www.ifp.fr](http://www.ifp.fr))



I.3.3 Les différents carburants utilisés

Différents carburants comme l'essence, le gazole, le méthanol sont utilisés dans ces différents modes de combustion. Pucher et al. (1996) ont affirmé que le méthanol apparaissait comme étant le carburant le mieux adapté au mode HCCI. Les expériences menées en HCCI avec le méthanol présentaient un pic de pression plus élevé et des variations cycliques moins importantes que l'essence. Elles ont montré une plus grande avance à l'inflammation, une durée de combustion plus courte et un taux maximum de dégagement d'énergie plus élevé qu'avec l'essence. En ce qui concerne le mode ATAC, Iida (1997) a montré que le méthanol possédait une gamme de conditions opératoires plus étendue que celle de l'essence (figure I.3-2). Il apparaît que la principale variable qui affecte la tendance à l'auto-inflammation est la nature de l'hydrocarbure lui-même. Par exemple, des hydrocarbures avec des chaînes de carbone linéaires sont plus propices à l'auto-inflammation que les hydrocarbures ramifiés et les alcanes sont plus propices à l'auto-inflammation que les espèces contenant un noyau aromatique, comme le toluène ou le benzène. Dans le domaine du moteur à allumage commandé, les caractéristiques d'auto-inflammation du carburant, et notamment la résistance au cliquetis sont déterminées par l'indice d'octane. Mesuré sur un moteur expérimental (CFR), et sous des conditions définies par des normes internationales, l'indice d'octane est une comparaison entre l'intensité de cliquetis du carburant avec celle de deux mélanges composés d'hydrocarbures de référence : n-heptane et iso-octane (Heywood, 1988). Diverses études (Lavy et Duret, 1995-97 ; Duret et Lavy, 2000) ont montré que cet indice n'était pas une bonne mesure pour caractériser le comportement du carburant vis-à-vis de l'allumage de la combustion dans les moteurs HCCI ou CAI<sup>TM</sup>.



**Figure I.3-2 :** Plages de fonctionnement en ATAC ou en allumage commandé avec de l'essence (a) ou du méthanol (b) observés par Iida et al. (1997) sur un moteur 2 temps.

### 1.3.4 Interactions chimiques gaz frais-gaz brûlés

Dans les moteurs de type HCCI et CAI<sup>TM</sup>, une part des différences de comportement des carburants face à l'auto-inflammation pourrait s'expliquer par la composition des gaz brûlés résiduels ou recirculés et par les interactions de ces gaz avec la chimie du mélange de gaz frais. En effet, certains constituants de ces gaz brûlés recirculés en moteur sont connus pour leur capacité à modifier les caractéristiques de combustion. En particulier, la présence de NO peut accélérer les vitesses de réactions même à faible teneur. Prabhu et al. (1993) ont montré que l'oxydation d'un PRF87 en moteur monocylindre est d'avantage favorisée par la présence de 100 ppmv de NO que par celle de 200 ppmv de NO. Le rôle de NO sur l'oxydation d'alcane, d'alcènes ou d'alcools (<C<sub>4</sub>) a été très étudié dans la littérature, surtout depuis 1998. Cette littérature sera décrite en détail dans le chapitre suivant. L'effet des autres constituants des gaz résiduels sur l'oxydation des hydrocarbures ayant été moins étudié, il est difficile de savoir s'ils peuvent avoir un effet. Si les hydrocarbures imbrûlés, et particulièrement le formaldéhyde avaient un effet sur l'auto-inflammation, les avantages du méthanol pourraient être attribués à sa tendance à produire du formaldéhyde en grande quantité.

### 1.4 Objectifs et contenu de l'étude

Le but de cette étude est dans un premier temps d'établir une base de données expérimentale sur les interactions chimiques entre les gaz brûlés et les mélanges frais air-carburant pendant l'oxydation de divers combustibles purs. Dans un deuxième temps, il s'agit d'utiliser les résultats expérimentaux pour tester et développer, le cas échéant, des schémas détaillés de cinétique chimique décrivant la chimie étudiée. Les composés étudiés ici sont le n-heptane, l'iso-octane, le toluène et le méthanol. Ils ont été choisis afin de représenter les caractéristiques de différentes familles de constituants des carburants moteur. Les deux premiers sont les hydrocarbures de référence pour la détermination de l'indice d'octane (indice d'octane recherche (RON) respectif de 0 et 100). Les composés aromatiques, ici le toluène, sont bien connus pour être résistants au cliquetis (RON de 126) et l'addition d'aromatiques dans la reformulation des essences, augmente effectivement l'indice d'octane. La dernière espèce étudiée ici, le méthanol, est un alcool à haut indice d'octane (RON de 120)

en raison de sa haute température d'inflammation spontanée, cependant c'est le carburant qui fonctionne le mieux en mode ATAC et HCCI.

Les expériences ont été réalisées dans deux réacteurs. Le premier est un réacteur auto-agité par jets gazeux (JSR) du Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs du CNRS d'Orléans qui permet d'opérer de 1 à 10 atmosphères et jusqu'à 1200 K. Le second est un réacteur tubulaire à écoulement laminaire de l'IFP, qui opère à pression atmosphérique et jusqu'à 1450 K. Les deux configurations de réacteurs permettent d'obtenir des résultats complémentaires. Dans ces réacteurs, les effets de produits de combustion à différentes teneurs ont été étudiés à pression atmosphérique et à 10 atm.

Le manuscrit de thèse présente une étude bibliographique en chapitre II qui décrit la chimie de base d'oxydation des hydrocarbures, les effets des gaz brûlés et surtout ceux de NO sur l'oxydation de divers combustibles et l'état des schémas cinétiques tels que présentés dans la littérature. Les systèmes expérimentaux utilisés lors de cette étude, dont le réacteur auto-agité par jets gazeux et les systèmes analytiques, sont présentés dans le chapitre III. Les résultats expérimentaux obtenus sont donnés en chapitre IV à 1 atm et en chapitre V à 10 atm. Ces résultats montrent que NO est le constituant des gaz brûlés qui a le plus d'impact sur l'oxydation des hydrocarbures testés. La base de données expérimentales ainsi constituée nous a permis de tester des modèles cinétiques que nous avons développés et présentés en chapitre VI. Puis nous avons utilisé ces modèles pour des applications moteurs en condition de fonctionnement HCCI et CAI<sup>TM</sup>. Ces tests sont présentés dans le chapitre VII. Les conclusions de ce travail sont développées dans le chapitre VIII.

## CHAPITRE II

### BIBLIOGRAPHIE SUR LA COMBUSTION DES HYDROCARBURES ET LEUR INTERACTION AVEC LES OXYDES D'AZOTE

Ce chapitre présente un aperçu de la chimie de combustion des hydrocarbures. Un résumé bibliographique des expériences et de la modélisation de la combustion du n-heptane, de l'iso-octane, du méthanol et du toluène est présenté. Les étapes-clés de l'oxydation de ces quatre combustibles sont brièvement rappelées et différents mécanismes détaillés de cinétique chimique d'oxydation de ces hydrocarbures développés dans la littérature sont décrits, notamment ceux utilisés lors de notre étude.

Notre intérêt s'est également porté sur les études traitant des interactions entre les hydrocarbures et NO. Les effets de NO sur l'oxydation des hydrocarbures ainsi que les réactions-clés de ces interactions seront explicités. L'objectif de ce travail bibliographique est de mettre en évidence les réactions chimiques importantes qui seront par la suite incluses dans le mécanisme d'oxydation du n-heptane, de l'iso-octane, du toluène ou du méthanol afin de décrire au mieux les interactions entre NO et les carburants.

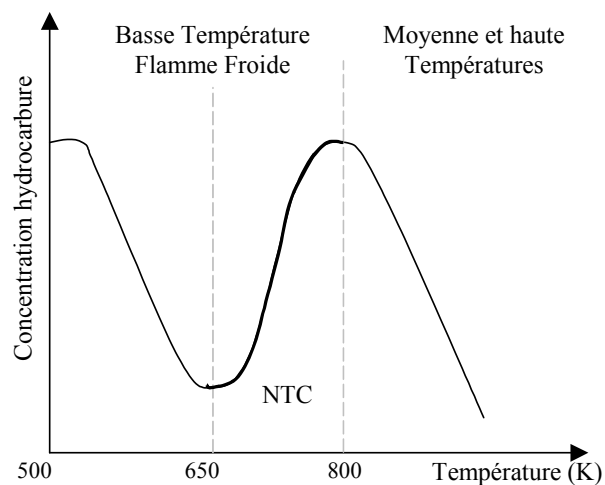
#### ***II.1 Rappel des mécanismes d'oxydation des hydrocarbures***

Le processus de combustion des hydrocarbures est caractérisé par trois domaines de température où différentes espèces radicalaires contrôlent la vitesse de la réaction :

- ✓ Le régime des “basses températures” ( $< 650$  K) où le radical majoritaire est le radical peroxy  $RO_2^\bullet$ .
- ✓ Le régime des “températures intermédiaires” (650-1000 K) où les radicaux hydroperoxy  $HO_2^\bullet$  et hydroxyles  $OH^\bullet$  sont prédominants.
- ✓ Le régime des “hautes températures” ( $> 1000$  K) qui est caractérisé par la grande réactivité des radicaux hydrogène  $H^\bullet$ , oxygène  $O^\bullet$ , et hydroxyle  $OH^\bullet$ .

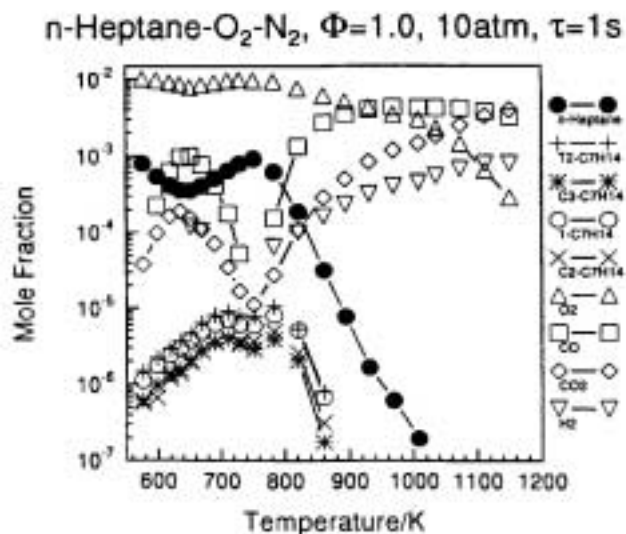
Ces domaines de température varient selon la pression et la nature de l'hydrocarbure. La figure II.1-1 représente schématiquement ces zones telles qu'elles peuvent être observées en réacteur auto-agité pour des alcanes. On remarque sur cette figure qu'une première oxydation a lieu à basse température ( $T < 650$  K). En augmentant la température on observe une deuxième zone de réactivité (650-800 K) dite zone du coefficient négatif de température (NTC pour negative temperature coefficient en anglais) dans laquelle la réactivité diminue alors que la température augmente. Au-delà de ce domaine de température, l'oxydation

devient à nouveau rapide, on est alors dans le domaine des températures intermédiaires. A température plus élevée ( $T > 1000$  K) les taux de réaction continuent de croître avec une diminution du rôle de  $\text{HO}_2^\bullet$  et une croissance de celui des radicaux  $\text{OH}^\bullet$ ; c'est le régime des hautes températures.



**Figure II.1-1** : Les différentes phases d'oxydation en fonction de la température, telles qu'observées pour des alcanes en réacteur auto-agité.

Cette variation de la cinétique d'oxydation des hydrocarbures en fonction de la température a été mise en évidence par de nombreuses études menées dans différentes configurations de réacteur. C'est le cas d'une étude menée par Dagaut et al. (1994) sur l'oxydation du n-heptane en réacteur auto-agité par jets gazeux. La figure II.1-2 est tirée de cette étude et montre une première oxydation du n-heptane à basse température entre 550 et 650 K, puis une diminution de cette réactivité jusqu'à 800 K. Au-delà de cette température la réactivité s'accélère jusqu'à une oxydation quasi-totale du n-heptane vers 1000 K.



**Figure II.1-2 :** Oxydation du n-heptane en réacteur auto-agité par jets gazeux (Dagaut et al., 1994)

### II.1.1 Le régime des basses températures

Les processus d'auto-inflammation se déroulant dans les moteurs mettent en jeu des réactions de basse température. L'oxydation qui se produit dans ce domaine de température est relativement lente et présente une faible exothermicité qui correspond aux flammes froides observées dans certaines configurations expérimentales. Les mécanismes principaux sont bien établis et sont décrits dans divers ouvrages (e.g., Griffiths et Barnard, 1995). Dans ce domaine, le processus d'amorçage se fait par arrachement d'un atome d'hydrogène de l'hydrocarbure initial par une molécule d'oxygène. Il se forme alors un radical alkyle et un radical hydroperoxyde.



Pour les alcanes, les réactions chimiques à cette température mènent ensuite à la formation de radicaux alkylperoxydes,  $\text{RO}_2^\bullet$ , par addition d'une molécule d'oxygène sur un radical alkyle  $\text{R}^\bullet$  :



Puis les radicaux peroxydes s'isomérisent en radicaux alkyl-hydroperoxydes :



Ce radical QOOH• réagit par différentes voies pour former des composés oxygénés variés tels que des aldéhydes, des cétones ou des éthers cycliques. Les voies de réactions de QOOH• varient en fonction de la position du groupement -OOH (e.g., Li et al., 1994) :

En position  $\alpha$ , la réaction de décomposition est du type :



En position en  $\beta$ , la réaction est :



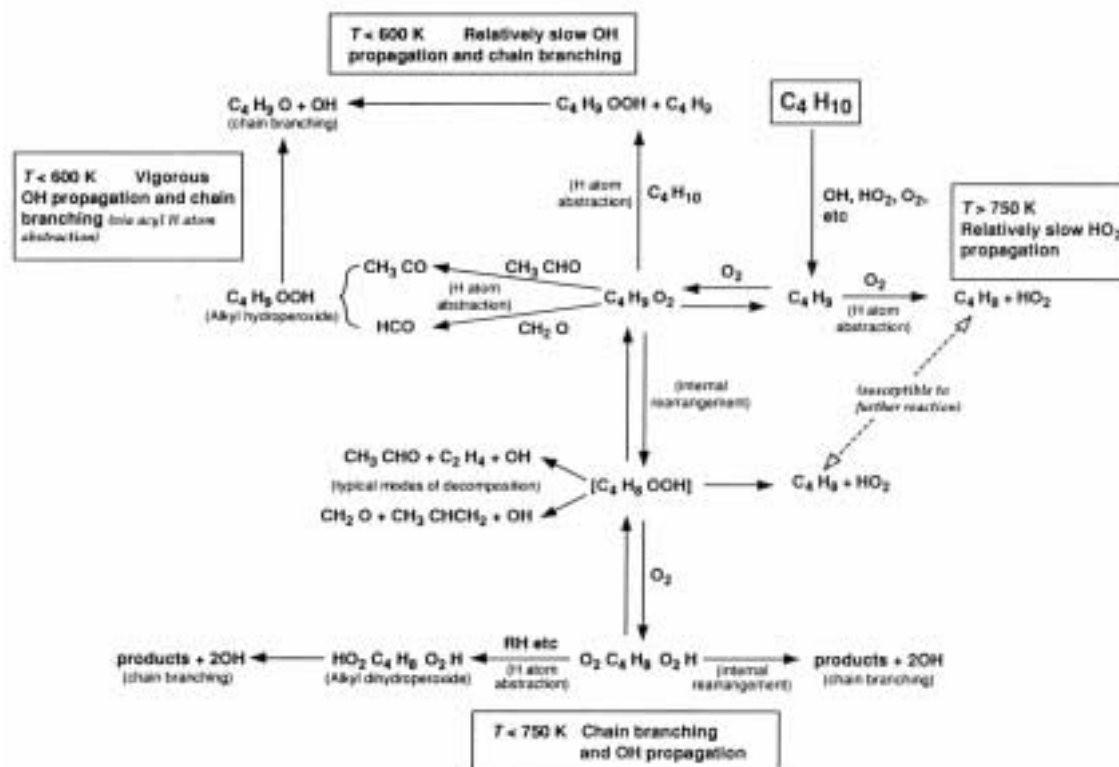
Pour toutes les autres positions, la rupture de la liaison O-O mène à la formation d'éthers cycliques.



L'addition d'une molécule d'oxygène est suivie d'une isomérisation et d'une décomposition de l'intermédiaire, qui est une étape de ramification et conduit à une inflammation de basse température (phénomène de flamme froide) :



Cette réaction de ramification permet d'obtenir une vitesse d'oxydation rapide à basse température. Ce type de mécanisme s'applique à l'oxydation des alcanes constitués de 4 carbones et plus. Un schéma représentatif de l'oxydation du n-butane est présenté en figure II.1-3



**Figure II.1-3** : Représentation schématique de l'oxydation du n-butane de 500 à 850 K (Griffiths et Barnard, 1995).

Pour les espèces aromatiques, les réactions chimiques dans ce domaine de température sont différentes de celles des alcanes, sauf s'il s'agit d'aromatiques ramifiés avec une longue chaîne alkyle (>C4). La réactivité d'un composé aromatique faiblement ramifié comme ceux que l'on trouve dans les essences est bien inférieure à celle des alcanes. L'abstraction d'un atome d'hydrogène de la molécule de toluène par exemple conduit à la formation du radical benzyle stabilisé par résonance (Griffiths et Barnard, 1995).

### II.1.2 La transition vers les températures intermédiaires.

Ce domaine de température est caractérisé par une diminution de la réactivité lorsque la température augmente. Elle porte le nom de zone du coefficient négatif de température (NTC). Lorsque la température augmente, les réactions de ramification de basse température perdent progressivement de leur importance. On peut observer ce phénomène sur la figure II.1-2 dont l'origine est liée aux réactions :







Les réactions sont en équilibre partiel, et lorsque la température augmente cet équilibre est progressivement déplacé en faveur des espèces de gauche à commencer par la réaction (II-9).

Ceci entraîne une diminution du taux de ramification et du taux de formation de  $\text{OH}^\bullet$  par le mécanisme précédent. Progressivement, les réactions prédominantes deviennent :



La vitesse d'oxydation est réduite pour différentes raisons :

- 1) Les réactions de ramification à basse température disparaissent et un mécanisme de réactions en chaînes droites est établi.
- 2) Le radical  $\text{HO}_2^\bullet$  est moins réactif que  $\text{OH}^\bullet$ , donc la vitesse de propagation est réduite.
- 3) Les réactions faisant intervenir les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  sont très exothermiques mais les réactions avec  $\text{HO}_2^\bullet$  sont quasi thermoneutres.

Il faut attendre que la température augmente pour qu'un nouveau processus de ramification se mette en place.

### II.1.3 Le régime des températures intermédiaires

Aux températures intermédiaires, la réactivité augmente à nouveau grâce aux processus de ramification décrits ci-dessous.

L'abondance de  $\text{HO}_2^\bullet$  issus de la réaction :



forme le peroxyde d'hydrogène par réaction avec un hydrocarbure :



ou par recombinaison des radicaux hydroperoxydes :



Au-dessus de 800 K, le peroxyde d'hydrogène se décompose pour former deux radicaux  $\text{OH}^\bullet$  :



La combinaison des réactions (II-12) et (II-13) apporte une voie de ramification pour produire des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  qui augmentent la réactivité.

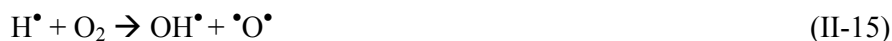
### II.1.4 Le régime des hautes températures

A plus haute température, la décomposition des radicaux alkyles devient plus rapide que leur réaction avec l'oxygène moléculaire. Cette décomposition se fait par des réactions du type :



Où  $\text{R}'^\bullet$  est un radical alkyle ou  $\text{H}^\bullet$ .

Globalement, à ces températures, les hydrocarbures tendent à se décomposer en alcènes et en radicaux  $\text{H}^\bullet$  et  $\text{CH}_3^\bullet$ . Les radicaux méthyles sont ensuite essentiellement consommés par des réactions de terminaison ou par oxydation. Par contre les radicaux  $\text{H}^\bullet$  sont consommés par une voie importante de ramification :



qui prend le pas sur la réaction de pseudo-terminaison :



qui dominait en dessous de 1000 K.

## ***II.2 Caractéristiques d'oxydation des hydrocarbures spécifiques à cette étude***

Les hydrocarbures étudiés ici sont le n-heptane, l'iso-octane, le méthanol et le toluène. Ils ont été choisis afin de représenter les caractéristiques de différentes familles de constituants des carburants moteur. Les deux premiers sont les hydrocarbures de référence dans la détermination de l'indice d'octane des essences. Les composés aromatiques, comme le toluène, sont bien connus pour être résistants au cliquetis. Le méthanol est un carburant à haut indice d'octane ; c'est néanmoins le carburant le plus adapté en fonctionnement ATAC et CAI. C'est un aspect intéressant de l'oxydation de cet alcool que nous allons chercher à mieux comprendre lors de cette étude. Dans ce paragraphe nous présentons une brève revue bibliographique des études expérimentales et de modélisation de l'oxydation de ces composés.

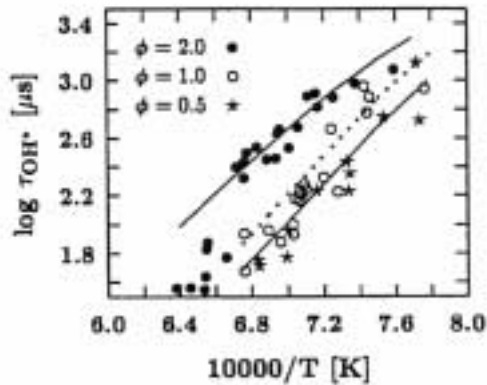
### II.2.1 Le n-heptane

Le n-heptane a servi de référence au 0 de l'indice d'octane, ce qui rend son utilisation en moteur propice au cliquetis. De nombreuses études de la combustion de cet hydrocarbure ont été menées en moteur, en machine à compression rapide, en tube à choc et en réacteur. Quelques-unes des études expérimentales récentes sont présentées dans le tableau II.2-1. Certains auteurs comme Curran et al. (1998b) font référence aux très nombreuses études expérimentales antérieures. Les composés oxygénés intermédiaires stables mesurés au cours de l'oxydation basse température sont des hétérocycles mais également des aldéhydes : formaldéhyde, acétaldéhyde, propionaldéhyde et butyraldéhyde. Les espèces non-oxygénées sont principalement des alcènes : l'éthylène, le 1-propène, le 1-butène, le 1-pentène, le 1-hexène et les oléfines en C<sub>7</sub>.

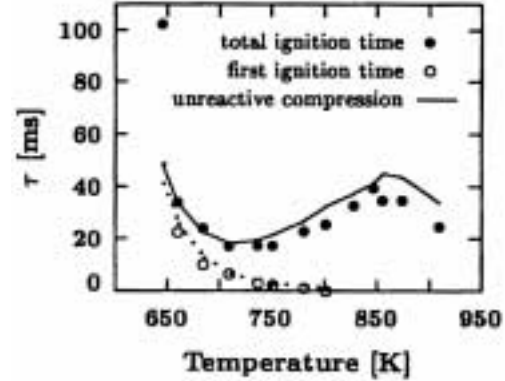
Ces diverses données expérimentales ont servi à développer et à valider des schémas cinétiques détaillés ou semi-empiriques décrivant l'oxydation du n-heptane dans différents domaines de température et de pression. Diverses références sont regroupées dans le tableau II.2-2. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés au schéma développé par Curran et al. (1998 a et b). Ces auteurs ont testé un schéma cinétique détaillé décrivant l'oxydation du n-heptane par comparaison de résultats de calcul à des données obtenues en réacteur auto-agité par jets gazeux, en réacteur à écoulement, en tube à choc et en machine à compression rapide. Les données couvrent une vaste plage de conditions expérimentales : T = 550-1700 K, P = 1-42 atm,  $\phi = 0,3-2$ . Ce mécanisme se compose de 544 espèces et 2446 réactions élémentaires. Une analyse de sensibilité a montré que la réactivité de basse température est très sensible à la formation d'oléfines stables à partir de radicaux alkylhydroperoxydes (ROOH<sup>•</sup>) et à l'étape de propagation faisant intervenir les molécules cétohydroperoxydes (OQ'OOH)



Le mécanisme d'oxydation du n-heptane développé par Curran et al. reproduit assez bien les résultats expérimentaux. Par exemple, on peut observer sur les figures II.2-4 et II.2-5 la bonne prédiction des délais d'auto-inflammation obtenus par Coats et Williams (1978) ou par Minetti et al. (1995).



**Figure II.2-1** : Modélisation par Curran et al. (1998) des délais d'auto-inflammation de mélanges n-heptane/air ( $P=1-2$  atm,  $\phi = 0,5-2$ ) mesurés en tube à choc par Coats et Williams (1978). Les symboles représentent les points expérimentaux.



**Figure II.2-2** : Modélisation par Curran et al. (1998) des délais d'auto-inflammation de mélanges n-heptane/air ( $P=3-40$  atm,  $\phi=1$ ) mesurés en machine à compression rapide par Minetti et al. (1995). Les symboles représentent les points expérimentaux.

Les mécanismes détaillés ont permis d'identifier les étapes-clés dans l'oxydation du n-heptane. A basse température, l'oxydation du n-heptane mène dans un premier temps à la formation de 4 isomères du radical heptyle, lesquels peuvent suivre quatre voies réactionnelles différentes :

- addition de  $O_2$  menant à la formation de radicaux alkylperoxydes  $RO_2^\bullet$

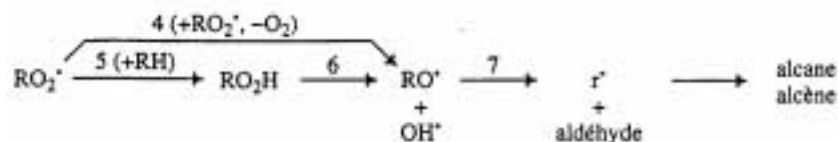


- arrachement de  $H^\bullet$  par  $O_2$  pour mener à la formation d'heptène et de radicaux  $HO_2^\bullet$



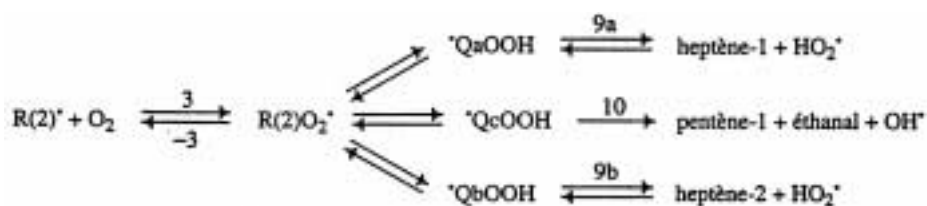
- isomérisation en un autre isomère du radical heptyle
- rupture de liaison C-C menant à la formation d'un alcène et d'un radical alkyle.

Les radicaux alkylperoxydes  $RO_2^\bullet$  formés lors de la réaction (II-2) vont réagir par les voies décrites en figure II.2-3 avec la formation de  $RO^\bullet$  suivi d'une décomposition pour former un aldéhyde et un radical alkyle  $R^\bullet$ .



**Figure II.2-3** : Formation et décomposition des radicaux  $RO^\bullet$  (Simon et al., 1996)

Les radicaux alkyles  $r^\bullet$  se décomposent principalement par rupture d'une liaison C-C pour former des alcanes et des alcènes dont, entre autres, du méthane, de l'éthane et de l'éthylène. Les alcanes en  $C_4$  et plus, vont réagir suivant des voies réactionnelles similaires à celle de l'oxydation du n-butane (figure II.1-3). Les radicaux alkylperoxydes peuvent également s'isomériser en alkylhydroperoxydes via la réaction (II-3). Ces derniers vont réagir entre autres par les voies (II-4), (II-5) et (II-6). Un exemple est présenté en figure II.2-4.



**Figure II.2-4** : Décomposition d'un des radicaux  $RO_2^\bullet$  lors de l'oxydation du n-heptane (Simon et al., 1996)

Les voies principales d'oxydation du n-heptane à haute température sont schématisées en figure II.2-5 laquelle est reproduite d'après Lindstedt et Maurice (1995). Au-delà de 750 K, l'oxydation rapide du n-heptane mène à la formation d'une large quantité d'intermédiaires hydrocarbonés. Ces intermédiaires peuvent être formés par  $\beta$ -scission des 4 radicaux heptyles qui produiront des alcènes et des radicaux alkyles. Les radicaux heptyles peuvent également réagir avec une molécule d'oxygène pour former des heptènes ou bien s'isomériser en d'autres radicaux heptyles.

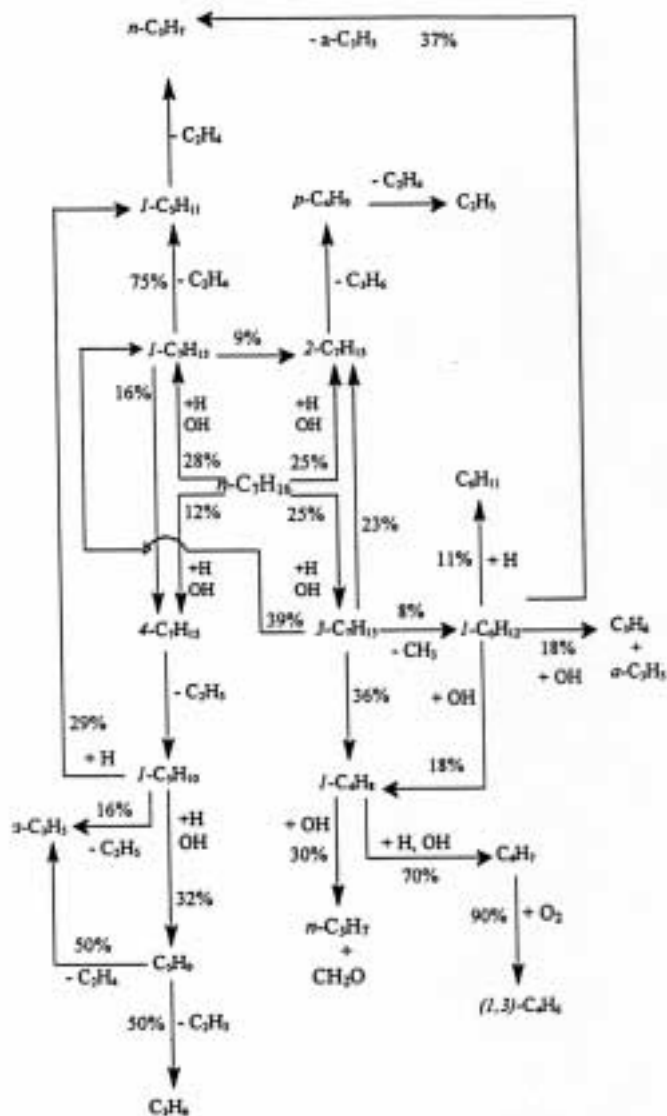


Figure II.2-5 : Sous-mécanisme décrivant les voies principales d'oxydation du n-heptane à 1000 K (Lindsedt et Maurice, 1995).

## II INTERACTIONS CHIMIQUES DES GAZ BRULES ET DES GAZ FRAIS

**Tableau II.2-1** : Quelques références sur les études expérimentales concernant l'oxydation du n-heptane

Référence	Systèmes	Conditions			Résultats	
		T (K)	P(bar)	composition		
Cox et al., 1996	Machine à compression rapide	720-750 et 845-875	0.333	$\Phi = 1$	Rendements de consommation du n-heptane en fonction du temps.	
Minetti et al., 1995		600-1300	3-40	$\Phi = 1$	- Profils de pression en fonction du temps. - Délais d'auto-inflammation. (voir Figure II.2-5) - Profils de fractions molaires de CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , 1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ... en fonction du temps.	
Colket et al., 2001	Tube à choc	1150-1410	6-8	$\Phi = 0,5-1$	Délais d'auto-inflammation en fonction de 1/T.	
Ciecki et Adomeit, 1993		660-1350	3,20-42	$\Phi = 0,5-3$	- Profils de pression en fonction du temps - Délais d'auto-inflammation en fonction de 1/T	
Kowalski et al., 1991	Réacteur à écoulement	900-1000	6	$\Phi = 1-1,06$	Profils du n-heptane et des intermédiaires en fonction du temps.	
Held et al., 1997		800-1000	3	$\Phi = 0,79-2,27$	Profils de fractions molaires de différentes espèces en fonction de la température	
Dagaut et al., 1994	Réacteur auto-agité par jets gazeux	550-1150	10	$\Phi = 0,3-1,5$ % HC = 0,1	Profils de fractions molaires de CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , 1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , CH <sub>2</sub> O, CO, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> ... en fonction de la température	
Dagaut et al., 1997		550-1500	10	$\Phi = 1$ % HC = 0,1	Profils de fractions molaires de CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , 1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , CH <sub>2</sub> O, CO, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> ... en fonction de la température	
Cavaliere et al., 1993		500-700	2	$\Phi = 1$	- Délais d'auto-inflammation en fonction de 1/T - Profils de fractions molaires de différentes espèces en fonction de la température	
Dagaut et al., 1995		550-1150	1-40	$\Phi = 1$ %HC = 0,05-0,1	- Profils de fraction molaire de CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , 1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , CH <sub>2</sub> O, CO, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> ... en fonction de la température. - Vitesses de réaction en fonction de la température.	
Chakir et al., 1992		950-1200	1	$\Phi = 0,2-2$ % HC = 0,15-0,2	Profils de fraction molaire de CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , 1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , CO, CO <sub>2</sub> ... en fonction du temps de séjour.	
Ciajolo et al., 1993		590	2	$\Phi = 1$	- Profils de fraction molaire de l'éthylène, du propène, du 1-butène, d'acétaldéhyde, de formaldéhyde, de CO, de CO <sub>2</sub> ... en fonction du temps de séjour - Profils de quantité de chaleur dégagée en fonction du temps de séjour	
Ciajolo et al., 1998		550-750	2	$\Phi = 1$	Augmentation de la température et conversion en fonction de la température d'entrée des réactifs	
El Bakali et al., 1998		Brûleur à flamme plate de prémélange	600-1700	0,06-1	%HC = 3,98	Profils de température et fraction molaire de CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , CO, CO <sub>2</sub> ... en fonction de la distance du brûleur.

**Tableau II.2-2:** Quelques références sur les études de modélisation concernant l'oxydation du n-heptane

référence	Mécanisme	Conditions de validation			Résultats
		T (K)	P (bar)	composition	
Westbrook et al., 1988	765 réactions réversibles et 212 espèces	513-1300			Bonne reproduction des vitesses d'oxydation et des délais d'auto-inflammation
Chakir et al., 1992	519 réactions et 72 espèces	900-1760	1-14,6	$\phi = 0,2-2$	Sous-estimation des teneurs en méthane, éthane, propène et 1-pentène mesurées en JSR. Surestimation de celle de l'éthylène, du 1-hexène et du 1,3-butadiène. Profils de concentrations des espèces chimiques majoritaires correctement reproduits. Bonne reproduction des délais d'auto-inflammation pour le domaine des hautes températures et des hautes pressions
Chevalier et al., 1992	2400 réactions et 620 espèces	Zone NTC	3 à 40		Génération automatique de mécanisme. Bonne reproduction des délais d'auto-inflammation. Etude de l'influence de la taille et de la structure de l'hydrocarbure n-heptane, iso-octane) ainsi que les propriétés de mélange de carburants sur la tendance au cliquetis.
Ranzi et al., 1995	2000 réactions et 100 espèces	550-1600	6-40	$\phi = 0,3-2$	Bonne reproduction des profils de concentration des espèces majoritaires et des délais d'allumage mesurés en JSR et en tube à choc.
Lindstedt et Maurice, 1995	659 réactions élémentaires et 109 espèces	600-1200	1	$\phi = 0,5-2$	Bonne prédictions des profils de concentration des espèces intermédiaires et majoritaires. Bonne comparaison avec les résultats obtenus en flamme de diffusion.
Held et al., 1997	266 réactions et 41 espèces	800-1200	1-3,5	$\phi = 0,8-1,3$	Mécanisme semi-empirique qui reproduit bien les vitesses de réaction et la distributions des espèces intermédiaires en réacteur à écoulement
Curran et al., 1998 a	2446 réactions élémentaires et 544 espèces	550-1700	1-42	$\phi = 0,3-1,5$	Une analyse de sensibilité a montré que la chimie des basses températures est très sensible à la formation d'oléfines stables à partir de radicaux alkyle hydroperoxy et à l'étape de propagation faisant intervenir les molécules cétohydroperoxydes. Figures II.2-4 et II.2-5.
Curran et al., 1998 b	4060 réactions et 990 espèces	550-1220	1-40		Bonne prédiction des profils de concentration des espèces et des délais d'auto-inflammation
Glaude et al., 2000a	1282 réactions et 273 espèces	550-1000	10	$\phi = 1$	Génération automatique de mécanismes par le logiciel EXGAS. 4 mécanismes d'oxydation du n-heptane réduit ont été testés. Celui-ci donne une bonne prédiction des profils de concentration des espèces en réacteur auto-agité.

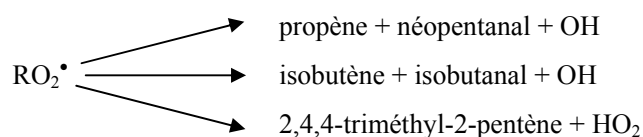


## II.2.2 L'iso-octane

L'iso-octane (2,2,4-triméthylpentane) est un hydrocarbure qui a servi de référence pour la valeur 100 de l'indice d'octane ce qui le rend très résistant au cliquetis. Etant donné que l'iso-octane est une espèce ramifiée, elle possède davantage de liaisons C-H primaires que le n-heptane. L'énergie des liaisons C-H primaires ( $E_A > 60 \text{ kJmol}^{-1}$ ) est plus importante que celle des liaisons C-H secondaires ( $E_A > 50 \text{ kJmol}^{-1}$ ) ou même tertiaires ( $E_A > 40 \text{ kJmol}^{-1}$ ). L'oxydation de l'iso-octane sera donc moins rapide que celle du n-heptane. De plus la réactivité dépend aussi de l'étape de ramification. La structure de l'iso-octane défavorise l'isomérisation des radicaux  $\text{RO}_2^\bullet$  et  $\text{O}_2\text{QOOH}^\bullet$ . Il y a donc moins d'intermédiaires oxygénés produits pendant l'oxydation de l'iso-octane que pendant celle du n-heptane à basse température (Dagaut et al., 1994). Cette constatation est en accord avec les travaux de Morley (1987) qui a calculé une vitesse de formation de l'agent de ramification  $\text{O}_2\text{QOOH}^\bullet$  dix fois plus rapide dans le cas du n-heptane que de l'iso-octane.

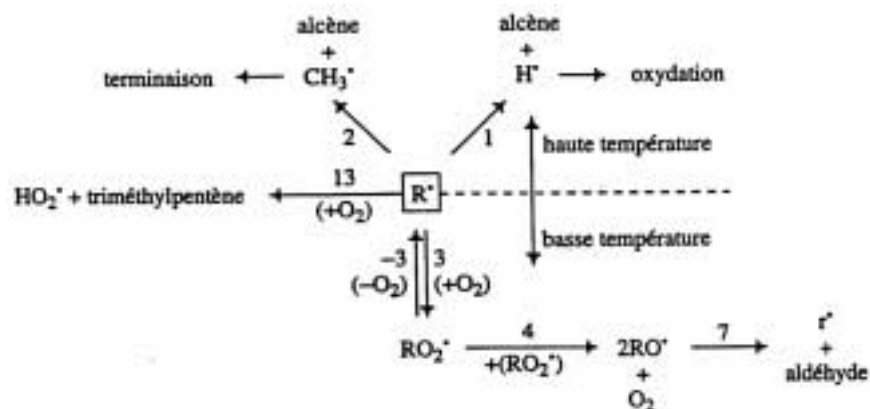
L'oxydation à basse température de l'iso-octane suit les voies réactionnelles d'oxydation des alcanes décrites dans le paragraphe II.1. La première étape mène à la formation de 4 radicaux triméthyl-pentyles. Ces radicaux vont réagir comme les radicaux alkyles issus de l'oxydation du n-heptane suivant quatre types de réaction : addition de  $\text{O}_2$ , isomérisation en un autre radical triméthyl-pentyle, ou rupture d'une liaison C-C. Les radicaux alkyles  $\text{r}^\bullet$  se décomposent principalement par rupture de la liaison C-C pour former, entre autres, du méthane, du propane, du propène, de l'iso-butane et de l'iso-butène.

Les radicaux alkylperoxydes  $\text{RO}_2^\bullet$  vont réagir selon les voies décrites en figure II.2-6. Ces radicaux peuvent également mener par les voies (II-4) et (II-5) à la formation d'alcènes, dont l'isobutène, qui est l'intermédiaire majoritaire de l'oxydation de l'iso-octane, et d'aldéhydes tel que schématisé par la figure II.2-6



**Figure II.2-6** : Décomposition schématisée d'un des radicaux  $\text{RO}_2^\bullet$  (triméthylpentylperoxyde) primaires issus de l'iso-octane.

On peut schématiser l'oxydation de l'iso-octane par le graphe proposé en figure II.2-7.

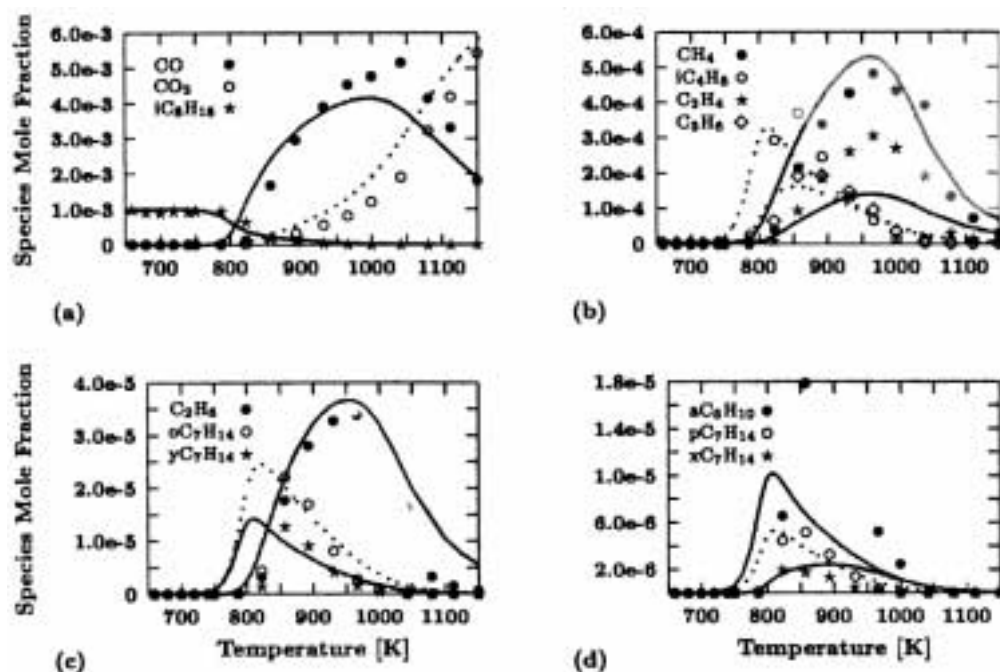


**Figure II.2-7** : Mécanisme schématique de l'oxydation de l'iso-octane (Simon et al., 1996)

De nombreuses études expérimentales ont été mises en place afin d'étudier l'oxydation de l'iso-octane. Certains auteurs comme Curran et al. (1998a) font référence à de très nombreuses études antérieures. Plus récemment, des études en réacteur à écoulement ont été réalisées par Chen et al. (2000). Nous ne citerons ici que les études expérimentales de Dagaut et al. (1994) et de modélisation de Curran et al. (1998a) réalisées dans des conditions de température et de pression rencontrées dans les moteurs pendant la phase de compression. La première a été réalisée à haute pression en réacteur auto-agité par jets gazeux pour une large gamme de conditions expérimentales (550-1150 K, 10 atm,  $0,3 \leq \phi \leq 1,5$ ) par Dagaut et al. (1994). De nombreux composés, dont les réactifs, les espèces intermédiaires et des produits de réaction, ont été mesurés. La deuxième étude concerne la modélisation d'expériences menées en machine à compression rapide et en réacteur à écoulement haute pression avec du n-heptane et de l'iso-octane de 550 à 880 K et à 12,5 atm. Ces expériences donnent des informations sur la réactivité de chacun des hydrocarbures et identifient les produits intermédiaires majoritaires formés pendant l'oxydation.

Ces différents résultats expérimentaux ont permis de développer et de valider des mécanismes de cinétique chimique pour l'oxydation de l'iso-octane (Axelsson et al. (1986), Westbrook et al. (1988), Côme et al. (1996), Ranzi et al. (1997), Glaude et al. (2000b), etc.). On s'intéressera ici au mécanisme développé récemment par Curran et al. (2002). Ces derniers ont développé un schéma de cinétique chimique détaillé permettant la simulation de l'oxydation d'un mélange d'iso-octane et de n-heptane (Curran et al., 1998 b). Puis le mécanisme d'oxydation de l'iso-octane seul a été amélioré (Curran et al., 2002). Ce mécanisme englobe à la fois les réactions de basse température, mais également celles de

haute température. Ce schéma est fondé sur celui développé pour l'oxydation du n-heptane (Curran et al., 1998a). Il est constitué de 857 espèces et de 3606 réactions et reproduit correctement les délais d'auto-inflammation de mélanges iso-octane/O<sub>2</sub>/argon ( $\phi = 1$ ) de 690 à 1220 K et de 1 à 45 atm mesurés en tube à choc. La vitesse d'oxydation ainsi que la formation des espèces intermédiaires en réacteur auto-agité par jets gazeux et en réacteur à écoulement sont également bien reproduites par ce schéma (figure II.2-8). Il est à noter toutefois que la formation de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> est sous-estimée d'un facteur 2 et que la reproduction des vitesses d'oxydation à basse température (600-770 K) n'a pu être obtenue par les auteurs qu'en diminuant d'un facteur 3 les vitesses d'isomérisation des radicaux alkyl-peroxy et alkylhydroperoxyl-peroxy par rapport au modèle qu'ils avaient développé pour l'oxydation du n-heptane (Curran et al., 1998 a). Ces auteurs pensent qu'il existe éventuellement d'autres voies réactionnelles d'isomérisation de ces radicaux qui n'ont pas été prises en compte par le modèle tel qu'il est écrit actuellement.

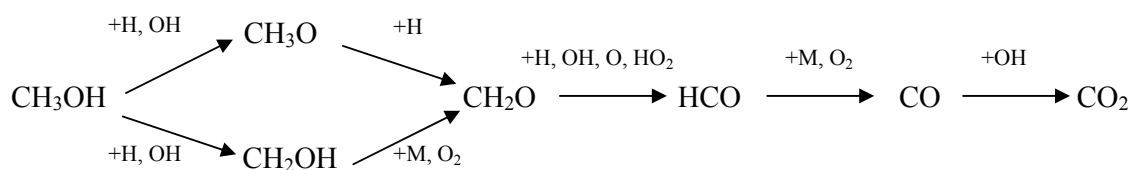


**Figure II.2-8** : Profils de différentes espèces lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique de 0,1% d'iso-octane à 10 atm,  $t = 1$  s en réacteur auto-agité. Les symboles représentent les points expérimentaux de Dagaut et al., 1994 et les lignes représentent les calculs du modèle de Curran et al., 2002.

## II.2.3 Le méthanol

Le méthanol est un alcool à haut indice d'octane (RON de 126) ce qui témoigne de sa résistance à l'inflammation spontanée à basse température. La pyrolyse et l'oxydation de cet alcool ont été étudiées par nombre d'auteurs dont Koda et Tanaka (1986), Norton et Dryer (1990 a et b), Cribb et al. (1992) ou encore Held et Dryer (1994 a et b, 1998). Ce composé a également été étudié en tant qu'additif aux carburants pour améliorer leur résistance au cliquetis dans les moteurs à essence (Behrendt et al., 1993). Iida (1994, 1997) a étudié le comportement de ce combustible dans les moteurs deux temps fonctionnant en mode ATAC. En présence de quantités importantes de gaz résiduels dans un moteur 2 temps, il présente un délai d'allumage plus court et une vitesse de combustion plus rapide que les carburants de type essence. Cette caractéristique a motivé l'inclusion de ce combustible dans notre étude.

Les voies réactionnelles d'oxydation de cet alcool sont schématisées dans le diagramme de la figure II.2-9.



**Figure II.2-9** : Schéma réactionnel de l'oxydation du méthanol (d'après Alzueta et al., 2001)

L'oxydation du méthanol passe quasi-intégralement par la formation de formaldéhyde. Ces quantités importantes de formaldéhyde sont souvent proposés comme étant à l'origine du bon fonctionnement du méthanol en mode ATAC.

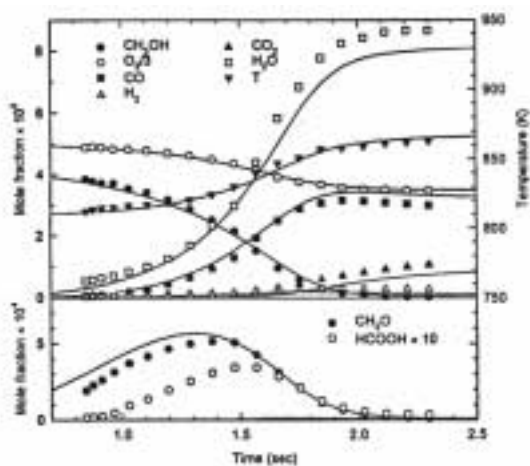
De nombreuses études expérimentales ont été menées en réacteur statique ou à écoulement (Koda et Tanaka, 1986), en tube à choc (Cribb et al., 1992) et en flamme (Egolfopoulos et al., 1992), etc. Nous présentons ici les études expérimentales et de modélisation menées par Held et al. de 1994 à 1998.

Held et Dryer (1994 a) ont étudié l'oxydation de 3300 à 4150 ppm de méthanol en réacteur à écoulement à température intermédiaire (752-1043 K, 1-20 atm,  $0,33 \leq \phi \leq 2,6$ ). Les profils de concentration de plusieurs espèces ont été mesurés. Ces résultats ont servi à développer et à valider un mécanisme de cinétique chimique détaillé (Held et Dryer, 1998), comprenant 22 espèces et 97 réactions, lequel a été également confronté à des données en

réacteur statique, en tube à choc et en flamme laminaire. Les données couvrent une gamme variée de conditions expérimentales : 633-850 K ; 0,26-20 atm ;  $0,05 \leq \phi \leq 2,6$ . Le modèle reproduit correctement les données expérimentales. Ces auteurs ont montré qu'à basse température, l'oxydation du méthanol est sensible à la cinétique de la réaction de formation du peroxyde d'hydrogène à partir du radical hydroperoxyde.



Le modèle prédit correctement les délais d'auto-inflammation du méthanol aux plus hautes températures ( $T > 1800\text{K}$ ), mais sous estime des délais aux plus basses températures (1550-1700 K).



**Figure II.2-10 :** Profils de concentration et de température lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique de 4000 ppmv de méthanol à 10 atm,  $T = 810\text{ K}$ ,  $\phi = 0,42$  en réacteur à écoulement. Symboles : points expérimentaux (Held et al., 1994) et lignes : modèle (d'après Held et al., 1998).

#### II.2.4 Le toluène

Les composés aromatiques sont bien connus pour être des composés qui, seuls ou en mélange avec le carburant, sont résistants au cliquetis dans les moteurs à allumage commandé (RON de 120). L'addition de composés aromatiques dans la reformulation des essences augmente effectivement l'indice d'octane. Le cycle aromatique est plus stable que la chaîne hydrocarbonée des alcanes, ce qui explique que les composés aromatiques brûlent moins facilement.

Un schéma représentatif de l'oxydation de toluène à haute température est présenté en figure II.2-11 (Glassman, 1996). L'intermédiaire majoritaire formé est le benzène.

L'oxydation du toluène a été étudiée à pression atmosphérique et à haute température ( $T > 1200$  K) en réacteur à écoulement (Venkat et al., 1982), à plus basse température (900 K) et à 17,3 atm. en machine à compression rapide (Roubaud et al., 2000) et également dans des flammes laminaires de prémélange (Davis et al., 1996) ou en réacteur auto-agité à pression atmosphérique (Dagaut et al., 2002) et sous pression (Marchal, 1997). Certains ont même étudié expérimentalement l'oxydation de mélanges toluène / butane (Klotz et al., 1998).

Toutes ces données expérimentales ainsi que d'autres de la littérature, ont permis de valider différents schémas de cinétique chimique développés par des auteurs comme Brezinsky et al. (1990, 1991), Lindstedt et Skevis (1994), Emdee et al. (1992), Lindstedt et Maurice (1996), Davis et al. (1996) et Dagaut et al. (2002).

Dagaut et al. (2002) ont développé un mécanisme cinétique détaillé décrivant l'oxydation du toluène. Il est composé de 120 espèces et de 920 réactions. Le modèle reproduit correctement les délais d'auto-inflammation d'un mélange toluène-oxygène-argon et les vitesses de flammes d'un mélange toluène-air. Les données couvrent une large plage de données expérimentales : 1-8,85 atm;  $0,5 \leq \phi \leq 1,5$  ; 1000-1375 K. Il a par ailleurs été validé pour l'oxydation du benzène dans un large domaine de conditions expérimentales (0,46 à 10 atm,  $0,19 \leq \phi \leq 1,5$ , 950-1350 K). Nous avons retenu ce mécanisme d'oxydation du toluène pour la modélisation de nos résultats expérimentaux. Ce mécanisme ne décrit pas l'oxydation du toluène à basse température. Ceci est confirmé par le nombre restreint de réactions et par l'absence de validation du modèle sur une gamme de température inférieure à 950 K.

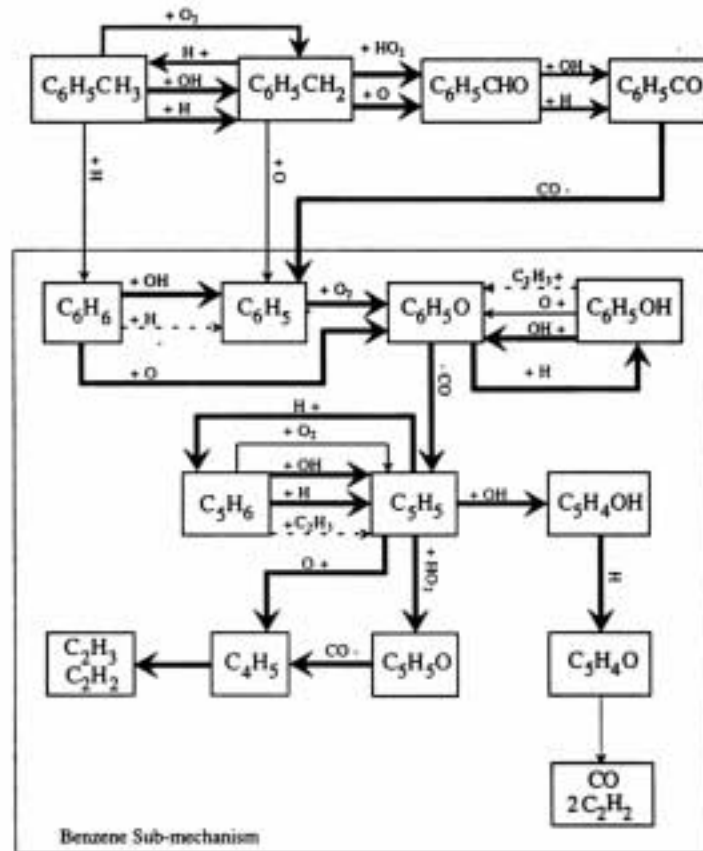


Figure II.2-11 : Mécanisme d'oxydation du toluène (Glassman, 1996)

### II.3 Mécanismes d'interaction des gaz brûlés avec les gaz frais

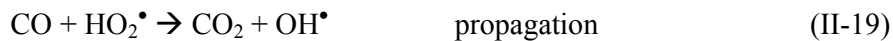
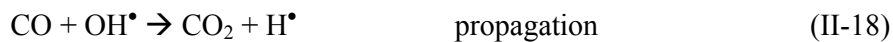
D'après Petit et Montagne (1993), la composition typique des gaz brûlés en sortie de cylindre pour un moteur essence opérant à la stœchiométrie (régime de 2000 tour/min et BMEP de 2 bar) est constituée de NO (~500 ppm), de CO (8000 ppm), d'hydrocarbures imbrûlés (~700 ppmC), de formaldéhyde (~10 ppm), de CO<sub>2</sub> (~200000 ppm) et de H<sub>2</sub>O (~70000 ppm). Cette composition peut varier d'un carburant à l'autre. En effet, les quantités de formaldéhyde atteignent 10 ppm lors de l'oxydation d'un mélange d'alcane mais peuvent atteindre 230 ppm lors de la combustion du méthanol. Cette composition peut également varier significativement en fonction du régime moteur et de la richesse du mélange utilisé. Les valeurs données servent essentiellement à cadrer l'étude. Cette section décrit l'origine de ces espèces et les interactions chimiques entre les différents gaz brûlés et les gaz frais qui sont susceptibles de modifier les délais d'auto-inflammation et la chimie de combustion par rapport à des conditions sans gaz brûlés.

#### II.3.1 Produits principaux : CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O

La présence de CO dans les gaz d'échappement peut être principalement due à une combustion se déroulant globalement ou localement en mélange riche ou à une combustion incomplète. Les émissions de monoxyde de carbone correspondent à un figeage de la réaction d'équilibre :

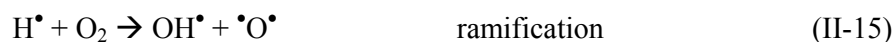


à une température de l'ordre de 1700 K pendant la phase de détente. Les émissions de CO issues de la combustion d'un moteur interne sont contrôlées par le rapport carburant/air (Heywood, 1988) et augmentent avec ce paramètre. L'oxydation du CO se fait essentiellement par les réactions :



où la première est d'autant plus importante que la pression augmente. Lorsque la pression augmente, on observe une augmentation de la concentration en HO<sub>2</sub><sup>•</sup>. La présence de CO en quantité importante dans les gaz brûlés pourrait favoriser l'allumage du carburant en transformant HO<sub>2</sub><sup>•</sup> en OH<sup>•</sup>, plus réactif. En outre, la réaction (II-18) transforme OH<sup>•</sup> en H<sup>•</sup>. Ce dernier peut alors réagir dans une réaction importante de ramification (II-15).





Ou par la réaction (II-16), lorsque la température est inférieure aux températures intermédiaires :



CO a donc un potentiel accélérateur, plus particulièrement dans le régime des températures intermédiaires et au-dessus. Toutefois, les réactions des espèces radicalaires avec RH sont beaucoup plus rapides qu'avec CO ou O<sub>2</sub>, comme le montrent les rapports de vitesse des réactions issues du mécanisme d'oxydation du n-heptane de Curran et al. (1998 a et b) :

	700 K	900 K
$k_{\text{nC7H16+OH}} / k_{\text{CO+OH}}$	25	35
$k_{\text{nC7H16+H}} / k_{\text{O2+H}}$	76	31

Par conséquent l'effet du CO est à priori faible, sauf peut-être à pression élevée où les teneurs en HO<sub>2</sub><sup>•</sup> deviennent importantes et la formation de OH<sup>•</sup> critique.

Les produits finals majoritaires de la combustion sont CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Ils sont relativement inertes. Toutefois, ils pourraient altérer les caractéristiques d'auto-inflammation car ils possèdent des efficacités de collision plus élevées que O<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub> dans les réactions de type :



Dans ces réactions, M est un partenaire de collision inerte qui sert à des échanges d'énergie. Les valeurs d'efficacité de collision varient en fonction des espèces. Les valeurs citées dans la littérature diffèrent en fonction des auteurs et des réactions considérées. Par exemple, Bendtsen et al. (2000) utilisent pour CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> des valeurs qui sont respectivement 3, 12, 1,5 et 1,7. On constate que les valeurs pour CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O sont les plus élevées. La réaction (II-13) apporte une source de ramification dégénérée qui peut accélérer l'oxydation à température intermédiaire et la réaction (II-19) peut favoriser l'oxydation à basse température en augmentant la production de RO<sub>2</sub><sup>•</sup> qui est à l'origine du mécanisme de branchement dégénéré. Par contre, la réaction



si elle est favorisée, tendra à réduire les vitesses d'oxydation.

### II.3.2 Les hydrocarbures imbrûlés

La présence de composés organiques dans les gaz brûlés est le résultat d'une combustion incomplète des carburants hydrocarbonés. Quatre sources physiques possibles d'hydrocarbures imbrûlés à l'échappement sont généralement proposées (Heywood, 1988) :

- ✓ coincement de flamme sur les parois de la chambre de combustion, formant une couche de mélange contenant des HC et l'air imbrûlés.
- ✓ remplissage des volumes morts de la chambre par du mélange air/carburant qui échappe ainsi au processus primaire de combustion.
- ✓ absorption des vapeurs de carburant dans les films d'huile à la surface du cylindre pendant les phases d'admission et de compression, suivie d'une désorption pendant la détente et l'échappement.
- ✓ combustion incomplète pendant les phases du cycle moteur quand la combustion est mauvaise (ratés à l'allumage, par exemple).

La composition des carburants peut significativement influencer sur la composition et la teneur des imbrûlés organiques. Typiquement, les hydrocarbures imbrûlés en sortie de chambre de combustion d'un moteur essence se répartissent, en alcanes ou alcènes constitués au plus de 4 atomes de carbone. Petit et Montagne (1993) ont typiquement mesuré des hydrocarbures imbrûlés se répartissant en éthylène (60 ppm), acétylène (50 ppm), méthane (50 ppm), propène (20 ppm), iso-butène (15 ppm) et éthane (10 ppm). La plupart de ces composés sont moins réactifs que les composés des carburants essence ou gazole et leurs teneurs restent faibles. Peu d'effets sont attendus. Toutefois, si le carburant n'est pas très réactif, l'addition d'un mélange d'hydrocarbures imbrûlés, plus réactifs, pourrait favoriser son oxydation.

### II.3.3 Le formaldéhyde et autres aldéhydes

La présence des aldéhydes dans les gaz brûlés est due à une combustion incomplète des carburants. Les sources physiques possibles d'aldéhydes à l'échappement sont les mêmes que celles responsables de la présence des hydrocarbures imbrûlés. Le formaldéhyde est traité à part des autres imbrûlés car c'est une espèce qui pourrait promouvoir l'auto-inflammation, spécialement dans le cas d'un moteur opérant au méthanol. La plage de conditions opératoires du mode ATAC pour un moteur 2 temps fonctionnant au méthanol est largement plus étendue qu'avec un fonctionnement à l'essence (Iida, 1994). Ceci est observé malgré l'indice d'octane élevé du méthanol. Puisque ce combustible est une source importante de formaldéhyde, ce

pourrait être cet intermédiaire qui contribue à étendre les conditions de fonctionnement en mode ATAC. En effet, le formaldéhyde est une molécule très réactive qui pourrait aider l'initiation de l'oxydation des hydrocarbures.

L'oxydation du méthanol produit plus de formaldéhyde que les autres hydrocarbures. Ceci peut s'expliquer par le fait que le méthanol réagit avec  $H^\bullet$ ,  $O^\bullet$ ,  $OH^\bullet$  et  $HO_2^\bullet$  pour produire  $CH_3O^\bullet$  et/ou  $CH_2OH^\bullet$ . Ces deux espèces mènent directement à la formation de formaldéhyde (figure II.2-9).

L'effet promoteur du formaldéhyde sur la combustion pourrait s'expliquer par le fait que cette espèce est capable de produire rapidement un atome  $H^\bullet$  très réactif. Les réactions mises en jeu sont :



où les radicaux  $CHO^\bullet$  peuvent former des radicaux  $HO_2^\bullet$  ou  $H^\bullet$  par les voies (II-23) et (II-24)



Le formaldéhyde est l'aldéhyde principalement émis par les moteurs automobiles, mais d'autres aldéhydes supérieurs tels que l'acétaldéhyde, l'acroléine ou le butyraldéhyde peuvent être émis. Le plus souvent, la quantité totale d'aldéhydes émis ne dépasse pas quelques dizaines de ppm. Ces aldéhydes supérieurs peuvent se former par décomposition de radicaux alkoxyles ( $RO^\bullet$ ) à des températures supérieures à 550 K :



La réaction des radicaux  $RCH_2O^\bullet$  avec le dioxygène peut mener à la formation d'aldéhydes et de radicaux  $HO_2^\bullet$  :



La consommation des aldéhydes mène à la formation de radicaux acyles ( $RCO^\bullet$ ) par arrachement d'hydrogène. Puis l'oxydation des radicaux acyles a lieu, produisant des radicaux alkyles,  $CO_2$  et des atomes  $H^\bullet$ .

Ils peuvent donc promouvoir l'allumage tout comme le formaldéhyde.

### II.3.4 La cinétique des interactions hydrocarbures-NO<sub>x</sub>

Les oxydes d'azote sont des composés qui interagissent de manière notable sur l'oxydation des hydrocarbures, même en faibles quantités. Divers auteurs ont pu observer des effets accélérateur ou inhibiteur sur l'oxydation de différents combustibles. L'ampleur et la nature de ces effets varient en fonction des régimes de température et de pression, ainsi qu'en fonction de la teneur en NO.

L'oxydation des hydrocarbures en présence de NO en milieu riche, a été largement étudiée dans des conditions de recombustion (800-1150 K) ou reburning (Dagaut et al., 1999 a et b, Glarborg et al., 1998...) dans le but de réduire les émissions polluantes par post-traitement des gaz brûlés. D'autres études ont porté sur les effets du NO sur l'oxydation des mêmes hydrocarbures dans le contexte de l'auto-inflammation ou du cliquetis dans les moteurs, pour des mélanges stœchiométriques ou pauvres (Prabhu et al., 1993). Un grand nombre de ces études est regroupé dans le tableau II.3-1. Ces études sont ordonnées par complexité de la structure des hydrocarbures. Une part importante de cette littérature est postérieure à 1998 et a donc été publiée dans le courant de cette thèse. Dans cette étude, notre intérêt se porte particulièrement sur les effets des interactions entre hydrocarbures et NO sur la phase d'allumage et de combustion moteur.

De nombreuses études ont montré que NO pouvait altérer les caractéristiques d'inflammation et d'oxydation des hydrocarbures. La nature des interactions entre NO et les hydrocarbures dépendent des conditions expérimentales, dont le régime de température, mais également des fractions molaires en NO. Quelques exemples illustratifs sont donnés dans les figures II.3-1 à II.3-3. On constate que l'addition de faibles teneurs en NO peuvent favoriser l'oxydation du propane en réacteur à écoulement. En effet, on observe une consommation de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> et une production de CO et de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> qui s'amorcent vers 600 K en présence de 67 ppm de NO et vers 700 K en l'absence de NO (figure II.3-1). La teneur initiale en NO peut également affecter l'oxydation des hydrocarbures. Ainsi, de faibles teneurs en NO (jusqu'à 50 ppm) favorisent l'oxydation en mélange stœchiométrique de PRF 87 en réacteur à écoulement à 12,5 atm, alors que de plus fortes teneurs en NO (50-100 ppm) peuvent l'inhiber (figure II.3-2). Aucun résultat en machine en compression rapide et en tube à choc n'a été publié pour quantifier les effets des oxydes d'azote sur le délai d'auto-inflammation, excepté pour des mélanges H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>/air (Laster et Sojka, 1989). Seuls des effets sur les vitesses d'oxydation sont observés. Toutefois, d'un point de vue pratique, des expériences menées en moteur monocylindre de recherche avec un mélange de carburants de référence (PRF 87) ont montré

que le NO pouvait favoriser de manière significative l'auto-inflammation. En effet, l'addition de 100 ppm de NO lors de l'oxydation de PRF 87 en moteur monocylindre permet d'avoir une avance de 4 degrés vilebrequins à l'allumage, alors que l'addition de 200 ppm de NO permet de n'avoir qu'une avance de 2 degrés (figure II.3-3).

## II INTERACTIONS CHIMIQUES DES GAZ BRULES ET DES GAZ FRAIS

**Tableau II.3-1 a :** Quelques références bibliographiques traitant des interactions hydrocarbures-NO<sub>x</sub>

Référence	Combustible	Conditions				Système expérimental	Effets observés
		P (atm)	T (K)	$\phi$	ppmv de NO		
Tan et al., 1999	H <sub>2</sub>	0,5-6	750-980	0,7	0-15000	Brûleur à contre courants	Effet favorable de faible teneur en NO et effet inhibiteur de forte teneur en NO (>1500 ppmv) à P<2 atm. Développement d'un mécanisme H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> -NO.
Roesler et al., 1995	CO	1	1000-1070	1 et 0,1	170	Réacteur à écoulement	Accélération de la conversion de CO en présence de NO. Reproduction des effets observés à l'aide d'un mécanisme d'oxydation du CO incluant les réactions du NO.
Han et al., 1995	CH <sub>4</sub>	1-3	673-733		0-9E+5 HNO <sub>3</sub>	Réacteur à écoulement	HNO <sub>3</sub> favorise la conversion de CH <sub>4</sub> . Détection de nitrométhane.
Bromly et al., 1996		1	500-1000	≤0,09	0-200		Effet favorable de trace de NO et effet inhibiteur de forte teneur en NO. Développement d'un mécanisme d'oxydation du méthane en présence de NO
Glarborg et al., 1998		1	800-1500	1-2	790-920		Effet favorable du NO sur l'oxydation du méthane à moyenne et haute températures. Développement d'un mécanisme de cinétique chimique intégrant la chimie du NO.
Tan et al., 1999		0,5-6	950-1350	1,9	0-15000	Brûleur à contre courant	Effet favorable de l'addition de NO (<1000 ppmv). La température d'inflammation du méthane diminue en présence de NO (<1000 ppmv). Cette diminution s'accroît quand la pression augmente.
Bendtsen et al., 2000		1	750-1250	0,11-0,12	186-205	Réacteur à écoulement	NO permet à la réaction d'oxydation du méthane de démarrer à plus basse température. Développement d'un mécanisme incluant les réactions du NO. Bonne corrélation avec l'expérience
Held et al., 1994	12,5	700-820	1	0-50	Effet favorable de 50 ppmv de NO. Développement d'un mécanisme d'oxydation de méthanol en présence de NO.		
Taylor et al., 1998	1	773, 923 et 1073	0,8 et 1,1	150-300	Effet favorable de l'addition de NO sur l'oxydation d'éthanol. A ces températures d'oxydation, aucun effet inhibiteur n'a été observé.		
Alzueta et al., 2001	1	700-1500	0,07-2,7	505-3405	Effet de la richesse : en mélange pauvre NO favorise l'oxydation du méthanol et en milieu pauvre il l'inhibe. Développement d'un mécanisme d'oxydation du méthanol/NO		
Moréac et al. (2000 et 2002)	1 et 10	550-1000	0,75-1,25	0-50	Réacteur auto-agité par jets gazeux	Effet favorable de l'addition de NO dès T>750 K.	

## II INTERACTIONS CHIMIQUES DES GAZ BRULES ET DES GAZ FRAIS

**Tableau II.3-1 b** : Quelques références bibliographiques traitant des interactions hydrocarbures-NO<sub>x</sub>

Référence	Combustible	Conditions				Système expérimental	Effets observés
		P (atm)	T (K)	φ	ppmv de NO		
Alzueta et al., 1999	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	1	600-1500	0,013-2	0-508	Réacteur à écoulement	NO favorise l'oxydation du DME en mélange pauvre à T<1100 K. A ces températures, en mélange riche ou stœchiométrique, NO est sans effet. A T>1100 K, NO a un effet promoteur
Dagaut et al., 2001 b		1	550-800	0,2 et 0,5	0 et 500	Réacteur auto-agité par jets gazeux	NO inhibe l'oxydation du DME à T<616 K et favorise son oxydation au-delà. Développement d'un schéma cinétique.
Taylor et al., 1998	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1	773, 923 et 1073	0,8 et 1,1	150-300		NO favorise l'oxydation d'éthanol.
Alzueta et al., 2002		1	700-1500	0,03-1,6	490-570		Effet de la richesse : en mélange pauvre NO favorise l'oxydation d'éthanol et en milieu pauvre il l'inhibe. Développement d'un mécanisme d'oxydation d'éthanol/NO
Alzueta et al., 1997		C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1	900-1450	1,35		0-1100
Glarborg et al., 1998	1		800-1500	1-2	790-920		Effet favorable du NO sur l'oxydation d'éthane. Développement d'un mécanisme de cinétique chimique intégrant la chimie du NO.
Dagaut et al., 1999 b	1		800-1150	1	750		Recombustion. Développement d'un mécanisme comprenant la chimie du NO. Bonne corrélation avec les profils expérimentaux.
Tan et al., 1999	0,5-8		800-1150	3,34	0-15000		Brûleur à contre courant
Alzueta et al., 1997	CH <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1	900-1450	1,3-1,4	0-1100	Réacteur à écoulement	Recombustion. Formation de HCN favorisée en présence d'une faible teneur en NO. Développement d'un mécanisme d'oxydation d'éthane + méthane en présence de NO
Dagaut et al., 1998		1	1100-1500	0,75-2,5	100-1100	Réacteur auto-agité par jets gazeux	Recombustion de gaz naturel. Développement d'un mécanisme comprenant la chimie du NO. Bonne corrélation avec les profils expérimentaux.
Doughty et al., 1996	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1	650-1000	≤0,3	0-200	Réacteur à écoulement	Effet favorable de petites teneurs en NO (0-70 ppmv) et inhibiteur de grandes teneurs (100-200 ppmv) sur l'oxydation d'éthylène.
Hori et al., 1998		1	600-1100		20		Rapide conversion de NO en NO <sub>2</sub> à basse température. Développement d'un mécanisme d'oxydation d'éthylène en présence de NO.
Dagaut et al. 1999 c		1	900-1400	0,75-2	1000	Réacteur auto-agité par jets gazeux	Recombustion. Développement d'un mécanisme comprenant la chimie du NO. Bonne corrélation avec les profils expérimentaux de réduction du NO par l'éthylène.
Dagaut et al., 1999 a	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1	1050-1300	0,75-2	1100	Réacteur auto-agité par jets gazeux	Recombustion. Développement d'un mécanisme comprenant la chimie du NO. Bonne corrélation avec les profils expérimentaux de réduction du NO par l'acétylène.

## II INTERACTIONS CHIMIQUES DES GAZ BRULES ET DES GAZ FRAIS

**Tableau II.3-1 c** : Quelques références bibliographiques traitant des interactions hydrocarbures-NO<sub>x</sub>

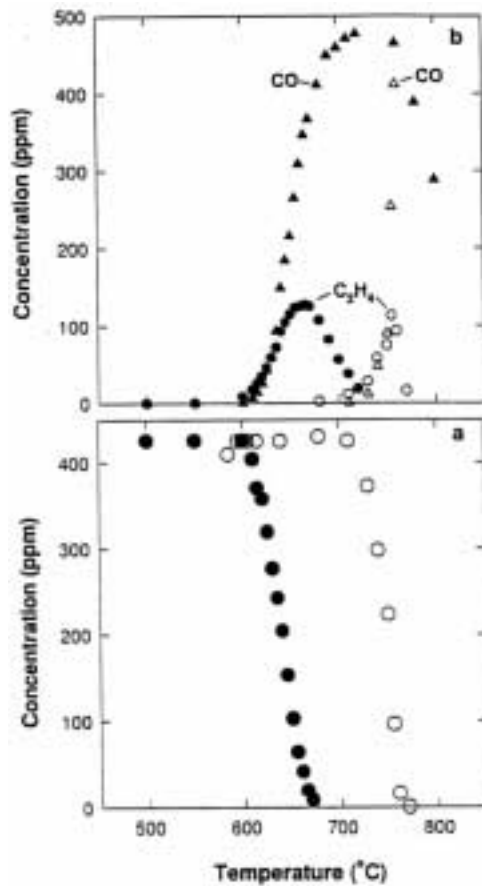
Référence	Combustible	Conditions				Système expérimental	Effets observés
		P (atm)	T (K)	φ	ppmv de NO		
Glarborg et al., 1998	Gaz naturel	1	800-1500	1-2	790-920	Réacteur auto agité par jets gazeux	Recombustion. Développement d'un mécanisme de cinétique chimique intégrant la chimie du NO.
Dagaut et al., 1999 b		1	800-1150	1	750		Recombustion. Développement d'un mécanisme comprenant la chimie du NO. Bonne corrélation avec les profils expérimentaux.
Lecomte et al., 1999		1	1200-1500	0,75-2,6	1000		Recombustion. Développement d'un mécanisme comprenant la chimie du NO.
Nelson et al., 1994	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1	776-1073	0,01 et-0,2	0-350	Réacteur à écoulement	Effet favorable de l'addition de 67 ppmv de NO. A hautes teneurs en NO (350 ppmv), HNCO est détectée. Interactions possibles entre NO et les radicaux CH <sub>3</sub> ou CH <sub>2</sub> .
Hori et al., 1998		1	600-1100		20		Rapide conversion de NO en NO <sub>2</sub> à basse température. Développement d'un mécanisme d'oxydation du propane en présence de NO.
Tan et al., 1999		0,5-6	850-1200	4,77	0-15000	Brûleur à contre courant	Recombustion. Effet favorable de l'addition de NO (<4000 ppmv).
Dagaut et al., 2001 a		1	1150-1400	0,6-2	1000	Réacteur auto agité par jets gazeux	Recombustion. La réduction de NO est favorisée à haute température et en milieu riche. Développement d'un mécanisme comprenant la chimie du NO. Bonne corrélation avec les profils expérimentaux.
Stein et al., 1992	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	6-12,5	500-800	1	10-500	Réacteur à écoulement	L'oxydation du n-butane est accélérée puis inhibée dès 100 ppmv de NO dans la zone NTC
Bromly et al., 1992		1	603-723	≤0,02	0,01-200		De faibles teneurs en NO (0,01-60 ppmv) favorisent l'oxydation du n-butane. 60 à 120 ppmv de NO inhibe l'oxydation de n-butane.
Dagaut et al., 2000 a		1	1100-1450	0,68-2	1000	Réacteur auto agité par jets gazeux	Recombustion. La réduction de NO est favorisée à haute température et en milieu riche. Développement d'un mécanisme comprenant la chimie du NO. Bonne corrélation avec les profils expérimentaux.
Tan et al., 1999	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,5-1	1120-1240	3,1 et 6,2	0-15000	Brûleur à contre courant	Recombustion. Effet favorable du NO (<5000 ppmv). L'iso-butane est moins sensible que le méthane, le propane ou H <sub>2</sub> .
Dagaut et al., 2000 b		1	1100-1450	0,75-2	1000	Réacteur auto agité par jets gazeux	Recombustion. La réduction de NO est favorisée à haute température. Développement d'un mécanisme comprenant la chimie du NO. Bonne corrélation avec les profils expérimentaux
Dagaut et al., 2000 c	C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	1	1000-1450	0,7-2,5	750-1000		Recombustion. La réduction de NO est favorisée à haute température. Développement d'un mécanisme comprenant la chimie du NO. Bonne corrélation avec les profils expérimentaux



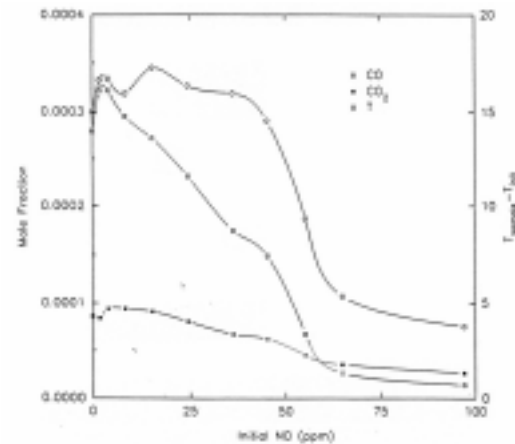
## II INTERACTIONS CHIMIQUES DES GAZ BRULES ET DES GAZ FRAIS

**Tableau II.3-1 d :** Quelques références bibliographiques traitant des interactions hydrocarbures-NO<sub>x</sub>

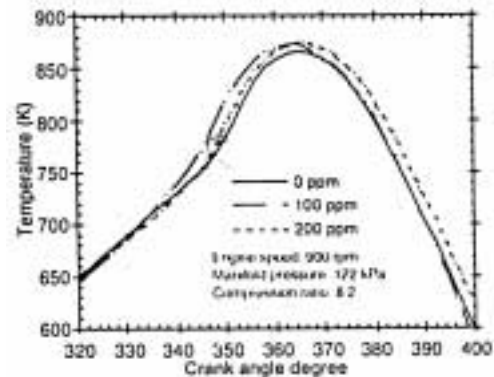
Référence	Combustible	Conditions				Système expérimental	Effets observés
		P (atm)	T (K)	$\phi$	ppmv de NO		
Moréac et al. (2000 et 2002)	n-heptane	1 et 10	550-1000	0,75-1,25	0-500	Réacteur auto agité par jets gazeux	La présence de trace en NO (25-50 ppmv) met en évidence une réactivité de flamme froide à 1 atm. NO est sans effet sur la flamme froide à 10 atm. De fortes teneurs en NO (500 ppmv) inhibe la réactivité de flamme froide. Effet favorable de l'addition de NO à T>750 K.
Moréac et al. (2000 et 2002)	iso-octane	1 et 10	550-1000	1	0-50		Effet favorable de l'addition de NO dans le domaine des températures intermédiaires.
Kowalski et al., 1992	PRF 87 + un mélange d'essence 87	12,5	580-850	~1	0-100	Réacteur à écoulement	Effet favorable de faibles teneurs en NO (50 ppmv) à basse température. Effet inhibiteur de grandes teneurs en NO (50-100 ppmv) dans la zone NTC et effet favorable au-delà.
Prabhu et al., 1993	PRF 87		Ti=376 ou 462	~1-18	0-400	Moteur monocylindre prototype	La présence de 100 ppmv de NO permet d'avoir une avance de 4 degrés vilebrequins à l'allumage. L'addition de 200 ppmv permet de n'avoir qu'une avance de 2 degrés.
Prabhu et al., 1996	1-pentène	6	600-800	0,4	0-500	Réacteur à écoulement	Effet favorable de faibles teneurs en NO (jusqu'à 350 ppmv) et inhibiteur de 400 à 500 ppmv de NO sur l'oxydation de 1-pentène. Observation d'un déficit en NO <sub>x</sub> . Probable production de RNO <sub>2</sub> et de HONO.
Brezinsky et al. (1990)	toluène	1	1189	1	171-183 NO <sub>2</sub>		Les 171-183 ppmv de NO <sub>2</sub> injectés sont très vite convertis en NO. Les auteurs observent un effet favorable de l'addition de NO <sub>2</sub> sur l'oxydation du toluène.
Moréac et al. (2000 et 2002)	toluène	1 et 10	550-1180	0,75-1,25	0-500	Réacteur auto agité par jets gazeux	Effet favorable de l'addition de NO sur l'oxydation du toluène.



**Figure II.3-1** : Concentrations de (a) C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> et (b) CO et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> en fonction de la température lors de l'oxydation du propane en réacteur à écoulement à pression atmosphérique. Symboles pleins : présence de 67 ppmv de NO, symboles vides : sans NO. (Nelson et Haynes, 1994)



**Figure II.3-2** : Effet du NO sur les fractions molaires de CO, CO<sub>2</sub> et sur le profil de température lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique de PRF 87 de 580 à 850 K à 12,5 atm. (Kowalski et al., 1992)



**Figure II.3-3** : Effet du NO sur la courbe de température lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique de PRF 87 en moteur monocylindre avec T<sub>i</sub> = 400 K. (Prabhu et al., 1993)

### II.3.4.1 Le régime des basses températures

Beaucoup d'études ont été menées sur l'oxydation d'hydrocarbures en présence de NO, à basse température. De nombreux auteurs ont constaté que l'addition de monoxyde d'azote pouvait avoir un effet accélérateur ou inhibiteur sur l'oxydation des hydrocarbures dans ce domaine de température. Ainsi, Bromly et al. (1996) ont étudié l'oxydation à pression atmosphérique de méthane en présence de NO (0-200 ppm) en réacteur à écoulement de 500 à 1000 K. L'addition de traces d'un tel réactif présente un effet favorable sur l'oxydation du méthane. Cependant une forte teneur en NO peut avoir un effet inhibiteur dans ce domaine de température. Bromly et al. (1992) ont également étudié les interactions entre NO (0,01 à 20 ppm) et l'oxydation du n-butane (50 à 600 ppm) à pression atmosphérique en réacteur à écoulement de 603 à 723 K. Il a été observé que de faibles concentrations en NO altèrent considérablement la réactivité du n-butane. D'autres auteurs (Stein et al., 1992) ont observé les effets de NO (10-500 ppm) sur l'oxydation du n-butane pour des pressions de 6 à 12 atm. Ils ont constaté que l'oxydation à basse température était ralentie de façon significative avec des teneurs élevées en NO (> 100 ppm). Doughty et al. (1996) ont étudié l'oxydation atmosphérique d'éthylène en présence de NO en réacteur à écoulement laminaire de 650 à 1000 K, et ont montré que la consommation d'éthylène augmentait avec l'addition de NO puis diminue. Dans une autre étude, Prabhu et al. (1996) ont montré que l'addition de petites teneurs en NO (0-350 ppm) accélère l'oxydation du 1-pentène en réacteur à écoulement à 6 atm.

Dans ces différentes études il a été constaté que l'addition de petites teneurs en NO pouvait favoriser les réactions de basse température et de la zone NTC (zone du coefficient négatif de température). Toutefois, au-delà d'une certaine quantité, l'addition croissante de NO aboutit à un effet inhibiteur. Diverses réactions pouvant expliquer ces observations ont été proposées.

Pour les effets accélérateurs du NO, les auteurs précédents ont mis en évidence le rôle des réactions suivantes :



La décomposition des radicaux alkoxy ( $RO^\bullet$ ) formés par la réaction (II-27) peut être une source d'accélération des vitesses de réaction. Les radicaux  $RO^\bullet$  sont très instables et se décomposent pour former un aldéhyde et un atome  $H^\bullet$  produisant ainsi une voie de ramification ( $CH_3O^\bullet \rightarrow CH_2O + H^\bullet$ ).  $NO$  est ensuite régénéré par la réaction (II-28). Cette réaction devient plus lente quand  $O_2$  est en excès du fait de la consommation croissante des atomes  $H^\bullet$  par la réaction de pseudo-rupture :



L'effet de  $NO$  dans le régime des basses températures pourrait donc être moins important en excès d'oxygène.

Pour expliquer les effets inhibiteurs de  $NO$ , trois réactions ont été proposées :



En présence d'une grande quantité de  $NO$  (400ppm), un effet inhibiteur sur l'oxydation de différents hydrocarbures à des températures inférieures à 700 K a été observé (Bromly et al., 1992 ; Prabhu et al., 1996 ; Alzueta et al., 2001 et 2002). Tous ces auteurs expliquent que cette inhibition peut être due à la formation d'acide nitreux ( $HONO$ ). L'acide nitreux est une espèce stable formée par rupture de chaîne et consommation de radicaux  $OH^\bullet$ . Une autre réaction inhibitrice est la recombinaison de  $NO_2$  avec un radical alkyle pour former un nitroalcane (II-32). Plusieurs auteurs, dont Prabhu et al. (1996), ont observé un déficit en  $NO_x$  dans leurs expériences, explicable par la production de  $RNO_2$  et de  $HONO$  via les réactions (II-31) et (II-32). Ils ont également observé une diminution de la production d'éthylène et de méthanol en présence de  $NO$ . Ceci les a amenés à postuler la formation de nitrométhane et de nitroéthane. Les spectres d'absorption des nitroalcane ont par ailleurs été identifiés par spectroscopie infrarouge. Enfin, une dernière voie d'inhibition peut provenir de la recombinaison de  $NO_2$  avec des radicaux oxygénés par des réactions de terminaison (II-33).

### II.3.4.2 Le régime des températures intermédiaires et des hautes températures

Dans le régime des températures intermédiaires, la production du radical  $\text{HO}_2^\bullet$  devient très importante. Différents auteurs (Brezinsky et al., 1990, Nelson et Haynes, 1994 ; Held et al., 1994 ; Roesler et al., 1995 ; Taylor et al., 1998 ; Prabhu et al., 1996 ; Glarborg et al., 1998 ; Dagaut et al., 1999 b; Bendtsen et al., 2000 ; Alzueta et al., 1997, 2001 et 2002,) expliquent l'effet promoteur du NO par la réaction :



Les radicaux  $\text{HO}_2^\bullet$  sont alors transformés en radicaux  $\text{OH}^\bullet$  qui sont beaucoup plus réactifs avec les hydrocarbures et peuvent accélérer l'étape d'oxydation. Une autre réaction favorable a été invoquée par ces auteurs :



Globalement, elle permet la régénération de NO pendant l'oxydation d'hydrocarbures. La somme des réactions (II-29) et (II-28) a pour effet une transformation de  $\text{HO}_2^\bullet$  en radical plus réactif,  $\text{OH}^\bullet$ , catalysée par NO. Cet effet est indépendant de l'hydrocarbure initial, mais l'intensité est variable.

Les études menées spécifiquement sur les alcools, ont montré que l'addition de NO peut perturber la réactivité du méthanol ou de l'éthanol de manière complexe (Taylor et al., 1998, Alzueta et al., 2001 et 2002). Un rôle à la fois accélérateur et inhibiteur peut être attribué à NO. Alzueta et al. (2001 et 2002) montrent qu'en milieu pauvre, la présence de NO favorise l'oxydation de ces alcools, alors qu'en milieu très riche, il a une action inhibitrice.

En mélange pauvre, la réaction majoritaire de consommation de  $\text{CH}_2\text{OH}^\bullet$  devient :



Les oxydes d'azote présents vont alors réagir avec les radicaux  $\text{HO}_2^\bullet$  et  $\text{H}^\bullet$  par les réactions :



Les radicaux  $\text{OH}^\bullet$ , très réactifs, vont favoriser l'oxydation du combustible.

En mélange riche, NO va interagir avec les radicaux  $\text{HO}_2^\bullet$  (réaction II-29), mais également avec  $\text{CH}_2\text{OH}^\bullet$  par une importante réaction de terminaison :



Les espèces HNO vont réagir par une séquence de réactions qui sera responsable de l'inhibition de la réaction d'oxydation du méthanol :



En ce qui concerne les hydrocarbures, dans ce domaine de température, l'oxydation du 1-pentène est favorisée par NO (Prabhu et al., 1996) quelle que soit sa teneur (0-500 ppm). A des concentrations plus élevées en NO, il est possible que la production accrue de radicaux OH<sup>•</sup> par la réaction (II-29) accroisse la réactivité du mélange. Les effets de richesse sur l'oxydation des hydrocarbures en présence de NO peuvent s'expliquer de la même manière que pour le méthanol, exception faite des réactions (II-34) et (II-35).

### II.3.4.3 Schéma généralisé des interactions NO-hydrocarbures

A partir des informations de la littérature présentées dans les paragraphes précédents nous avons formulé un schéma généralisé du mécanisme réactionnel le plus probable pour illustrer les divers effets du NO sur l'oxydation des hydrocarbures (Moréac et al., 2000 et 2002). Ce schéma est présenté sur la figure II.3-4, et présente, en traits pleins, les réactions principales d'oxydation des hydrocarbures à basse température ainsi qu'aux températures intermédiaires dont la plupart sont détaillées dans le paragraphe II-1.

A basse température, les réactions de NO pouvant avoir un effet accélérateur sont présentées en doubles traits et celles pouvant avoir un effet inhibiteur sont en pointillés. Nous avons vu qu'une suite de réactions :



pouvait mener à la formation rapide de radicaux OH<sup>•</sup> qui réagissent plus rapidement avec l'hydrocarbure de départ que les atomes H<sup>•</sup>, d'où une production accélérée de radicaux alkyles. Cette voie n'interfère pas avec la voie de ramification (II-2) du fait de l'équilibre partiel de la réaction :



Deux voies d'inhibition de l'oxydation des alcanes à basse température sont identifiées. L'une est la réaction de formation de l'acide nitreux:



HONO est une espèce stable dont la formation entraîne une rupture de chaîne par consommation de radicaux  $\text{OH}^\bullet$ . L'effet inhibiteur est sans doute également dû à la réaction de production des nitroalcanes :



A plus haute température, l'effet promoteur du NO s'explique par les réactions :

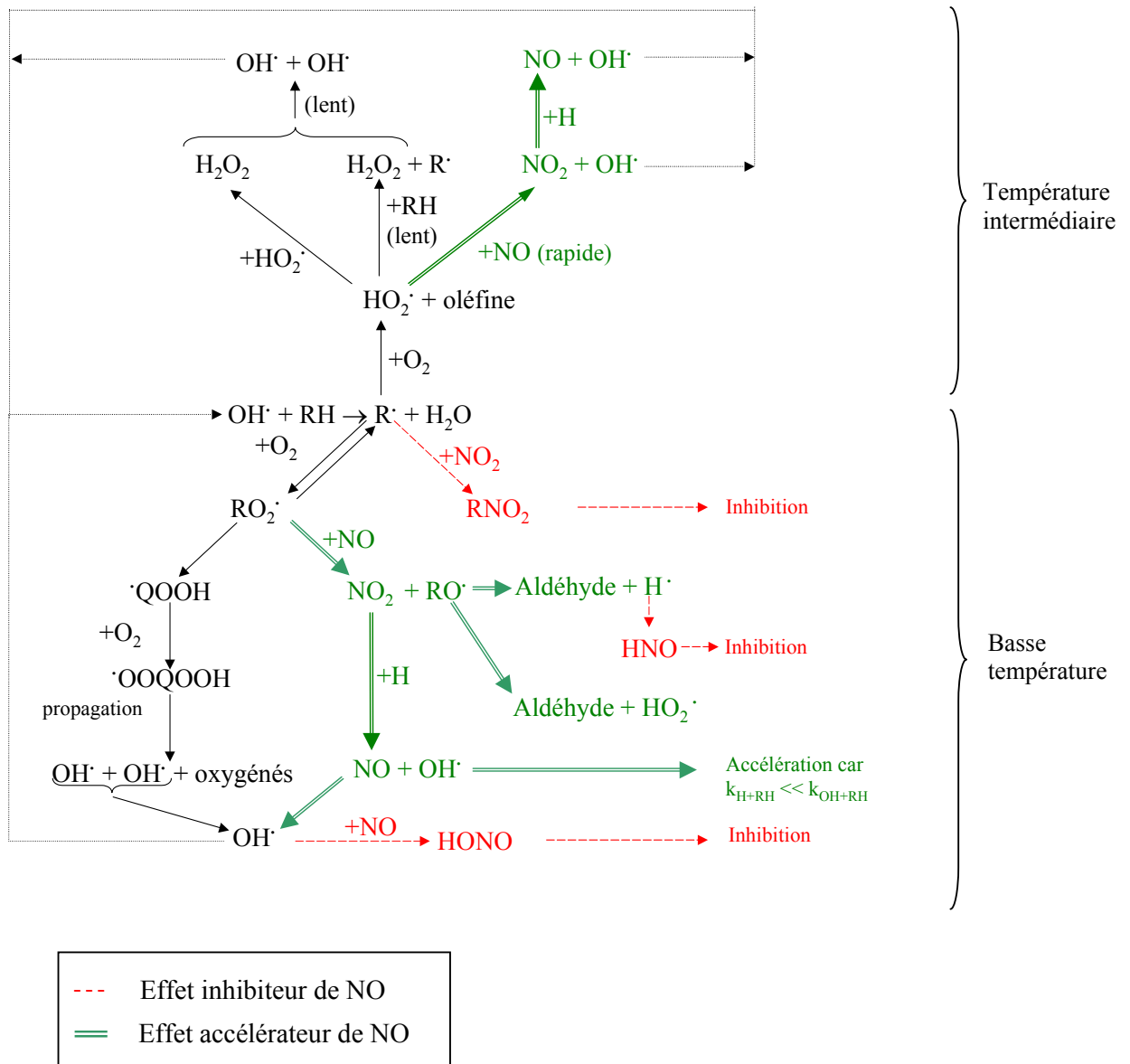


A température élevée ( $T > 1000 \text{ K}$ ), l'action relative du NO devrait s'amoindrir en raison du rôle moins important du radical  $\text{HO}_2^\bullet$ .

Actuellement, dans la littérature, il existe des données cinétiques sur la plupart des réactions des espèces azotées avec les petits radicaux  $\text{H}^\bullet$ ,  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$  et  $\text{RO}_2^\bullet$ . Les paramètres cinétiques de la réaction de formation de HONO (II-31) ont été assez bien développés dans la littérature. Par contre, il n'existe pas de données cinétiques sur la réaction de formation des nitroalcanes (II-32) à partir de radicaux constitués de plus de 2 atomes de carbones. Le même constat peut être fait pour la réaction entre  $\text{NO}_2$  et des radicaux alkoxyles :



Des tests d'oxydation de différents hydrocarbures en réacteur dans ces domaines de température pourraient permettre de valider des constantes cinétiques pour ces deux types de réactions.



**Figure II.3-4 :** Diagramme résumant les réactions d'interaction entre NO et les hydrocarbures à basse température (< 750 K) et à plus haute température (> 750 K).



### **II.4 Conclusions**

Ce chapitre a présenté les principaux travaux de la littérature portant sur l'oxydation du n-heptane, de l'iso-octane, du toluène et du méthanol. Il en ressort que des schémas cinétiques détaillés d'oxydation de ces combustibles ont été développés et validés à l'aide de nombreuses données expérimentales obtenues dans des conditions proches de celles rencontrées dans les moteurs. Ces schémas présentent généralement une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux tant pour les délais d'auto-inflammation que pour les vitesses d'oxydation et la production d'espèces intermédiaires et de produits de combustion. Ils pourront donc être en principe utilisés sans grande modification dans cette étude.

Ce chapitre donne également une vue générale sur les effets potentiels des gaz brûlés sur l'auto-inflammation et la combustion des hydrocarbures. Essentiellement, il existe un nombre important d'espèces en sortie de chambre de combustion qui pourraient avoir un effet non-négligeable sur l'oxydation des combustibles.

Beaucoup d'auteurs se sont intéressés tout particulièrement aux effets du NO sur l'oxydation d'alcanes, d'alcènes ou d'alcools. L'addition de NO peut accélérer ou inhiber l'oxydation des alcanes, du 1-pentène, du méthanol, etc. Ces effets sont essentiellement dépendants des domaines de températures et de la teneur en NO. A basse température, une faible teneur en NO peut promouvoir l'oxydation d'hydrocarbures, mais cet effet disparaît avec des teneurs importantes en NO. A des températures plus élevées NO favorise l'oxydation des hydrocarbures quelle que soit sa teneur. La littérature présente des lacunes concernant les données expérimentales et cinétiques de certaines classes de réactions entre les hydrocarbures et NO ou NO<sub>2</sub>, principalement pour les basses températures.

Les effets des autres constituants des gaz brûlés ont rarement été étudiés comme additifs lors d'oxydation d'hydrocarbures. Ils ont néanmoins un impact potentiel. En effet, le formaldéhyde est très réactif et représente une source importante d'atomes H<sup>•</sup> réactifs. CO pourrait produire des atomes H<sup>•</sup> mais il est moins réactif que les hydrocarbures, donc peu d'effet est attendu. Les hydrocarbures imbrûlés pourraient favoriser l'allumage de combustibles moins réactifs. Pour finir, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O pourraient également altérer les caractéristiques d'inflammation en intervenant en temps que troisième corps. Très peu d'études ont été menées sur les effets de CO, CO<sub>2</sub>, de l'eau, du formaldéhyde ou d'un mélange d'hydrocarbures imbrûlés sur l'oxydation des hydrocarbures.

Notre étude vise à palier à ce manque de données expérimentales. Il s'agit de tester les effets potentiels de ces divers constituants des gaz brûlés sur l'oxydation de différents combustibles. Les données expérimentales serviront ensuite à tester et à valider des schémas réactionnels.



## CHAPITRE III

### LES DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

Deux types de réacteurs ont été utilisés pour cette étude : un réacteur auto-agité par jets gazeux et un réacteur tubulaire à écoulement laminaire. Toutefois, seule la description du système à réacteur auto-agité est présentée dans ce chapitre. La description du réacteur tubulaire à écoulement laminaire ainsi que les résultats expérimentaux associés seront reportés en annexes A et B, en raison des problèmes techniques rencontrés au cours des essais. Par ailleurs, ces résultats n'apportent que peu d'éléments supplémentaires sur la compréhension des phénomènes observés par rapport à ceux observés en réacteur auto-agité.

#### ***III.1 Le réacteur auto-agité par jets gazeux***

Dans le réacteur auto-agité, la vitesse de mélange est supposée infiniment rapide par rapport au temps de séjour des gaz dans la zone de réaction. Les fractions molaires des différentes espèces et la température sont donc théoriquement homogènes dans l'ensemble du volume réactionnel. La vitesse de conversion des réactifs en produits est uniquement contrôlée par les processus chimiques. Cet outil permet donc la compréhension de mécanismes réactionnels en observant l'évolution des fractions molaires de différentes espèces en fonction des paramètres de fonctionnement qui sont la température, la pression, la composition du mélange injecté et le temps de résidence. L'oxydation des différents hydrocarbures en réacteur auto-agité par jets gazeux a été réalisée à pression atmosphérique puis sous une pression de 10 atm, dans deux réacteurs distincts mais très similaires. Les différences entre les deux systèmes seront notées au fur et à mesure. Les expériences ont été réalisées sur une gamme de température comprise entre 550 et 1180 K permettant de couvrir les différents domaines de combustion (basse et haute températures) décrits dans le chapitre II. Les profils de concentration des réactifs, des espèces intermédiaires et des produits finals seront présentés dans les chapitres IV et V.

#### III.1.1 Le dispositif expérimental

Un schéma général du dispositif expérimental utilisé sous pression est présenté sur la figure III.1-1. Un schéma plus spécifique du réacteur opérant à 10 atm est donné en figure III.1-2. Le système utilisé avec le réacteur atmosphérique est identique à celui opérant à 10 atm, sauf qu'il est dépourvu de la partie vaporisation en tête du dispositif.

Le réacteur est une sphère en quartz d'environ 4 cm de diamètre et de 33 cm<sup>3</sup> de volume interne (28,4 cm<sup>3</sup> pour le réacteur atmosphérique), il est muni de quatre injecteurs de 1 mm de diamètre orientés différemment dans l'espace afin d'augmenter le taux de turbulence généré par les jets gazeux et de favoriser l'homogénéisation du mélange (figure III.1-3). Cette disposition des injecteurs permet aussi de déplacer une microsonde en quartz ainsi qu'un thermocouple le long de l'axe vertical du réacteur. Le réacteur est placé dans un four résistif pouvant atteindre une température de 1500 K.

L'homogénéité de la température est contrôlée par un thermocouple (Pt/Pt-Rh 10 %) contenu dans un tube en quartz, identique à celui de la sonde de prélèvement, et qui permet d'éviter les réactions catalytiques sur le métal. Pour parfaire le contrôle de l'homogénéité en température, les réactifs sont injectés fortement dilués dans de l'azote, avec seulement 1 % de fraction molaire de carbone. Ceci limite les augmentations de température dues aux réactions exothermiques.

Les injections d'azote, d'oxygène, de NO, de CO et du mélange d'hydrocarbures imbrûlés se font par débitmètres massiques de gamme 100 cc/min à 30 l/min. L'oxygène et l'azote principal sont acheminés ensemble, mais séparément des autres réactifs afin d'éviter le risque de pré-réaction. Dans le cas du réacteur opérant à pression atmosphérique, l'hydrocarbure est acheminé avec l'azote secondaire et NO, CO ou le mélange d'hydrocarbures imbrûlés. Dans le cas du réacteur sous pression, afin d'éviter des pré-réactions entre NO et l'hydrocarbure, l'oxyde d'azote est injecté séparément de l'hydrocarbure, dilué par l'azote secondaire, par utilisation d'un bifilaire. L'injection des hydrocarbures liquides est réalisée grâce à une pompe HPLC Shimadzu LC-101 Advp (à pression atmosphérique, nous avons eu recours à deux saturateurs placés en série). La pompe HPLC est préalablement purgée plusieurs fois au 2-propanol. Une vanne de régulation placée sur la ligne d'injection de l'hydrocarbure liquide avant l'entrée dans le vaporisateur permet de régler la pression de la pompe. Le liquide entre ensuite dans la partie vaporisateur maintenue à 100°C. Le liquide traverse une première partie du vaporisateur jusqu'à un orifice annulaire. Les gouttelettes de liquide sont poussées par de l'azote secondaire jusqu'à une série de grilles

qui favorisent leur évaporation. Le mélange vapeur/azote est ensuite acheminé jusqu'aux injecteurs à travers un tube capillaire. Dans le cas des expériences réalisées à 1 atm, un débit gazeux d'azote auxiliaire passe à travers deux saturateurs thermo-régulés placés en série et remplis d'hydrocarbure liquide. Cet azote va alors transporter l'hydrocarbure gazeux à travers un capillaire jusqu'à la zone de mélange à l'entrée du réacteur.

Le temps de séjour des gaz dans le réacteur est donné par la relation (III-I), il est de 1 s à 10 atm et de 0,2 s à pression atmosphérique :

$$\tau = (V_r / \text{Deb}_{\text{TOT}}) \times (T_0 / T) \times (P / P_0) \quad (\text{III-I})$$

$\tau$	temps de séjour
$V_r$	volume du réacteur
$\text{Deb}_{\text{TOT}}$	débit volumétrique total à $T_0$ et $P_0$
$T_0$	température ambiante
$T$	température dans le réacteur
$P$	pression dans le réacteur
$P_0$	pression atmosphérique

A partir de cette équation et des fractions molaires initiales désirées à l'entrée du réacteur, il est possible de calculer le débit pour chacun des réactifs. A chaque changement de température, les débits sont réajustés afin de garder le temps de séjour constant.

#### III.1.2 Le circuit de prélèvement

Les prélèvements se font grâce à une microsonde sonique en quartz maintenue sous vide pendant l'expérience à l'aide d'une pompe à palettes. La microsonde de prélèvement utilisée sous pression a un orifice dont le diamètre ( $\sim 24 \mu\text{m}$ ) est inférieur à celui de la sonde utilisée à pression atmosphérique ( $\sim 76 \mu\text{m}$ ). Pour les expériences effectuées sous pression, une attention toute particulière a été portée à l'étanchéité au niveau de la sonde de prélèvement et du thermocouple

La mesure des concentrations d'espèces gazeuses dans un milieu réactionnel n'est précise que si les réactions sont stoppées à l'entrée de la sonde de prélèvement. Le figeage de la réaction est obtenue par abaissement de la pression et de la température à l'intérieur de la sonde de prélèvement. Pour cela, nous avons utilisé une sonde sonique dont le rapport de la

pression extérieure à la pression intérieure est supérieur à 2,5. La pression intérieure de la sonde est de 40 à 65 mbar lors d'un prélèvement pour analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et de 500 mBar lorsque les gaz sont acheminés vers la cellule du spectromètre infra rouge à Transformée de Fourier (IRTF). La sonde peut donc être considérée comme sonique dans le cas de prélèvement pour les analyses en CPG, mais pas tout à fait lors des prélèvements pour analyse IRTF. Toutefois, le temps de passage des gaz dans la partie chaude de la sonde (zone où la température varie entre la température du réacteur et 500 K) est très inférieur à celui des gaz dans le réacteur ce qui permet de négliger les réactions qui pourraient avoir lieu dans la sonde lors d'un prélèvement en analyse IRTF. Ce temps de passage dans la partie chaude de la zone est au maximum de ~100 ms lorsque la température du réacteur opérant à pression atmosphérique est de 1000 K. La microsonde de prélèvement est prolongée par une ligne chauffée (150°C) jusqu'à l'analyseur infra rouge à transformée de Fourier. Cette température permet d'éviter la condensation des gaz dans la ligne de prélèvement. La cellule optique est également chauffée à 120 °C pour éviter la condensation d'eau. Un circuit de prélèvement parallèle permet de collecter des échantillons de gaz dans des ampoules en verre de 1,0 l sous une pression de 40 à 65 mbar. Ces échantillons sont ensuite analysés en chromatographie en phase gazeuse.

#### ***III.2 Les techniques d'analyses des gaz***

Deux techniques différentes sont utilisées pour l'analyse des gaz. Il s'agit de la spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier et de la chromatographie en phase gazeuse. Ces techniques permettent de doser quantitativement un grand nombre d'espèces. L'une de ces espèces, l'oxygène moléculaire, dosée par chromatographie en phase gazeuse n'a pas été mesurée lors des expériences réalisées à 10 atm, la richesse du mélange réactionnel a donc été déterminée à partir des débits.

#### III.2.1 La spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier

La technique IRTF permet de doser quantitativement une large gamme d'espèces qui absorbent le rayonnement infrarouge. Les produits de combustion peuvent être analysés par cette technique : CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, NO, NO<sub>2</sub>... ainsi que des hydrocarbures. Toutefois, les molécules diatomiques symétriques comme N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> n'absorbent pas dans le domaine de l'infrarouge car elles ne possèdent pas de variation de moment dipolaire. La méthode est basée sur la loi de Beer-Lambert qui établit une relation linéaire entre concentration et intensité d'absorption :

$$A(\lambda) = \varepsilon \times L \times C \quad (\text{III-2})$$

- où :
- A intensité d'absorption pour une longueur d'onde spécifique ( $\lambda$ )
  - $\varepsilon$  la section efficace ( $\text{cm}^2 \times \text{molécule}^{-1}$ )
  - L la longueur du trajet optique du rayon infrarouge dans la cellule (ici L=200 cm)
  - C la concentration du composé ( $\text{mol} \times \text{cm}^{-3}$ )

L'analyse consiste à mesurer les spectres d'absorption des gaz contenus dans la cellule en imposant un rayon infrarouge et de distinguer la contribution de chaque espèce.

Pour cela, il faut :

- générer un spectre de référence pour chaque composé
- identifier les bandes d'absorption caractéristiques de chaque espèce
- identifier les interférences entre les composés
- calibrer la réponse de l'appareil pour les composés à doser au-delà de leur gamme de concentration dans les expériences

Les hydrocarbures d'une même famille tendent à avoir des bandes d'absorption similaires. En présence d'un nombre important d'hydrocarbures d'une même famille, il devient difficile de les quantifier. C'est le cas des hydrocarbures intermédiaires minoritaires formés pendant le processus de combustion. Une autre technique d'analyse, la chromatographie en phase gazeuse est alors utilisée pour mesurer plus précisément ces espèces.



#### III.2.2 La chromatographie en phase gazeuse

Les étalonnages des appareils s'effectuent par injection d'étalons dans une gamme de concentration identique à celle attendue pour les produits.

Les chromatographes utilisés sont un HP 5890A class II et un Varian 3400. Le premier est équipé de deux colonnes capillaires montées en série et de deux détecteurs dont un à ionisation de flamme (FID) et un à conductivité thermique (TCD) :

✓ La première colonne est du type Poraplot U de 0,53 mm de diamètre interne et de 25 m de long. Elle est utilisée pour séparer les composés carbonés : CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>... La phase stationnaire de cette colonne est constituée de copolymères styrène-divinylbenzène.

✓ Un tamis moléculaire 5Å (TM5A) de 0,53 mm de diamètre interne et de 25 m de long est utilisé pour séparer les gaz dits "permanents" : O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> mais aussi H<sub>2</sub>, CO... Cette colonne est composée d'une phase stationnaire d'alcalinoterreux et d'alumino-silicates avec des charges positives. Elle est couplée à un détecteur à conductivité thermique (TCD).

Le deuxième chromatographe est un Varian 3400 équipé d'une colonne en alumine et d'un détecteur du type FID : La colonne utilisée (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl) mesure 50 m de long et 0,32 mm de diamètre interne. Cette colonne permet de mieux séparer les composés hydrocarbonés qui ont des pics de rétention trop rapprochés avec la colonne Poraplot comme, par exemple, le propane et le propène.

Les échantillons prélevés en cours d'expérience sont stockés dans des ampoules de verre de 1,0 l sous 40 à 65 mbar. Afin d'obtenir une bonne sensibilité de signal avec les appareils utilisés, les gaz sont comprimés avant injection dans le chromatographe à l'aide d'un piston thermostaté à une pression de 750 Torr.

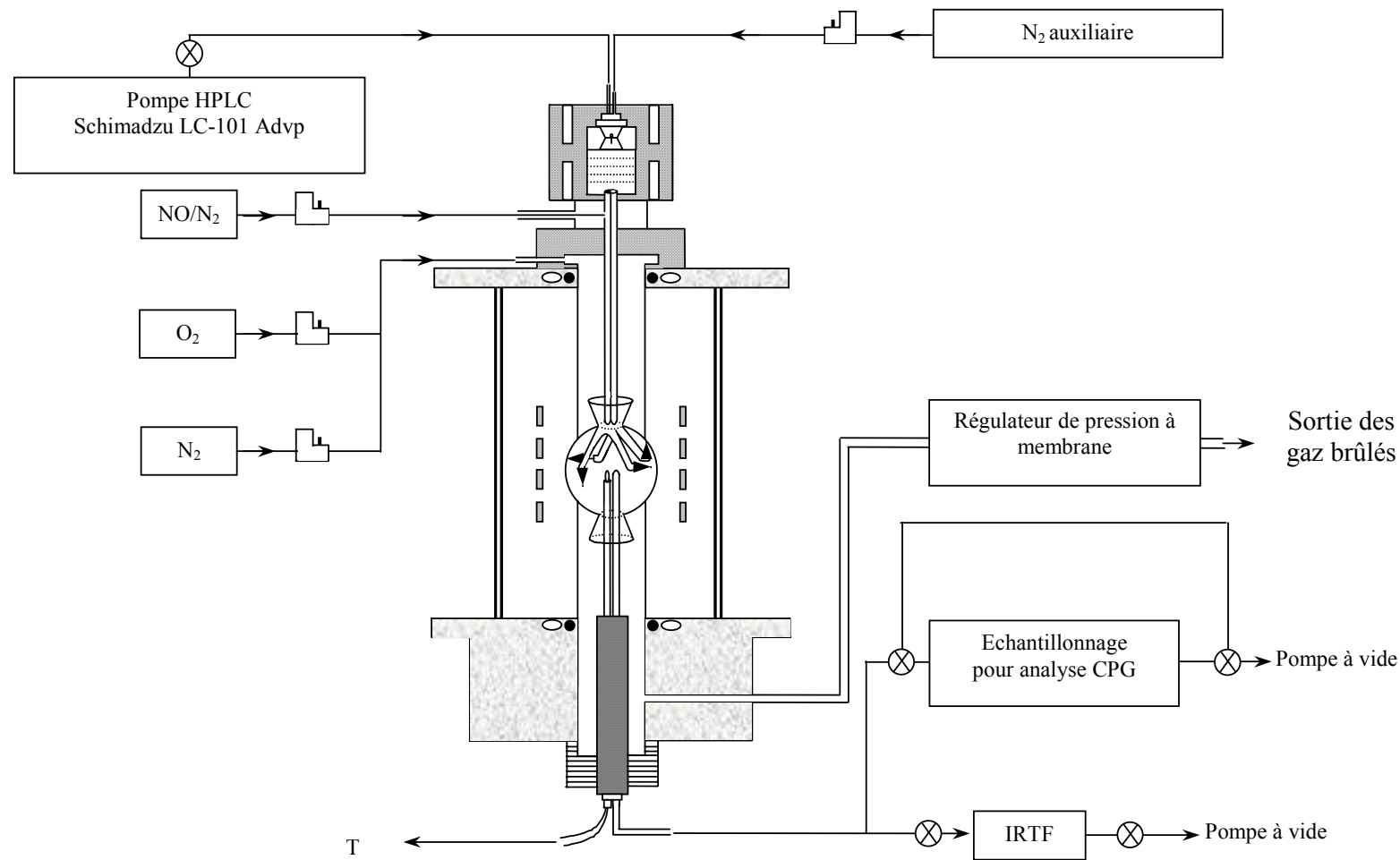


Figure III.1-1 : Dispositif expérimental du réacteur auto-agité opérant à 10 atmosphères.

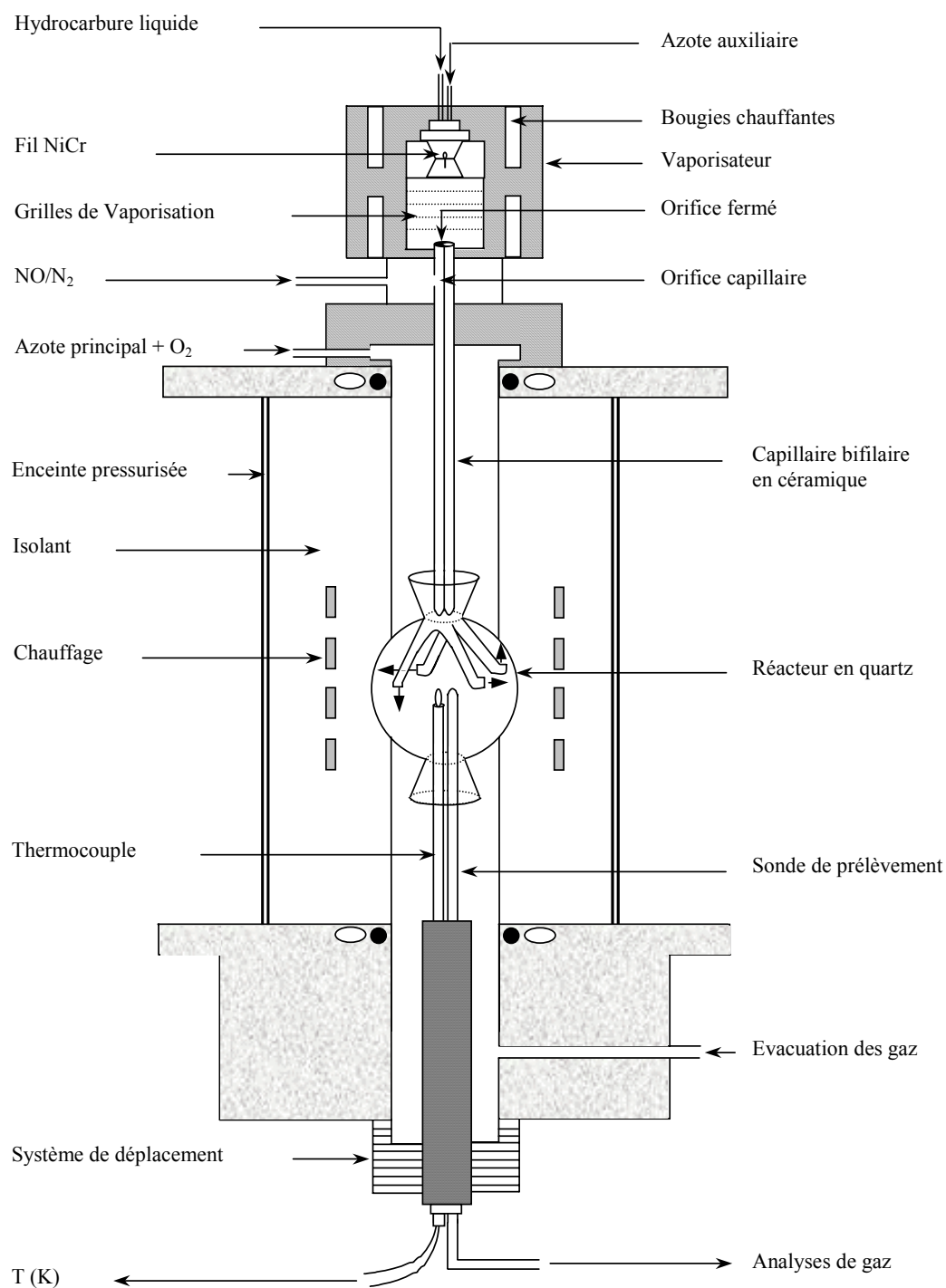


Figure III.1-2 : Le réacteur auto-agité par jets gazeux opérant à 10 atmosphères.

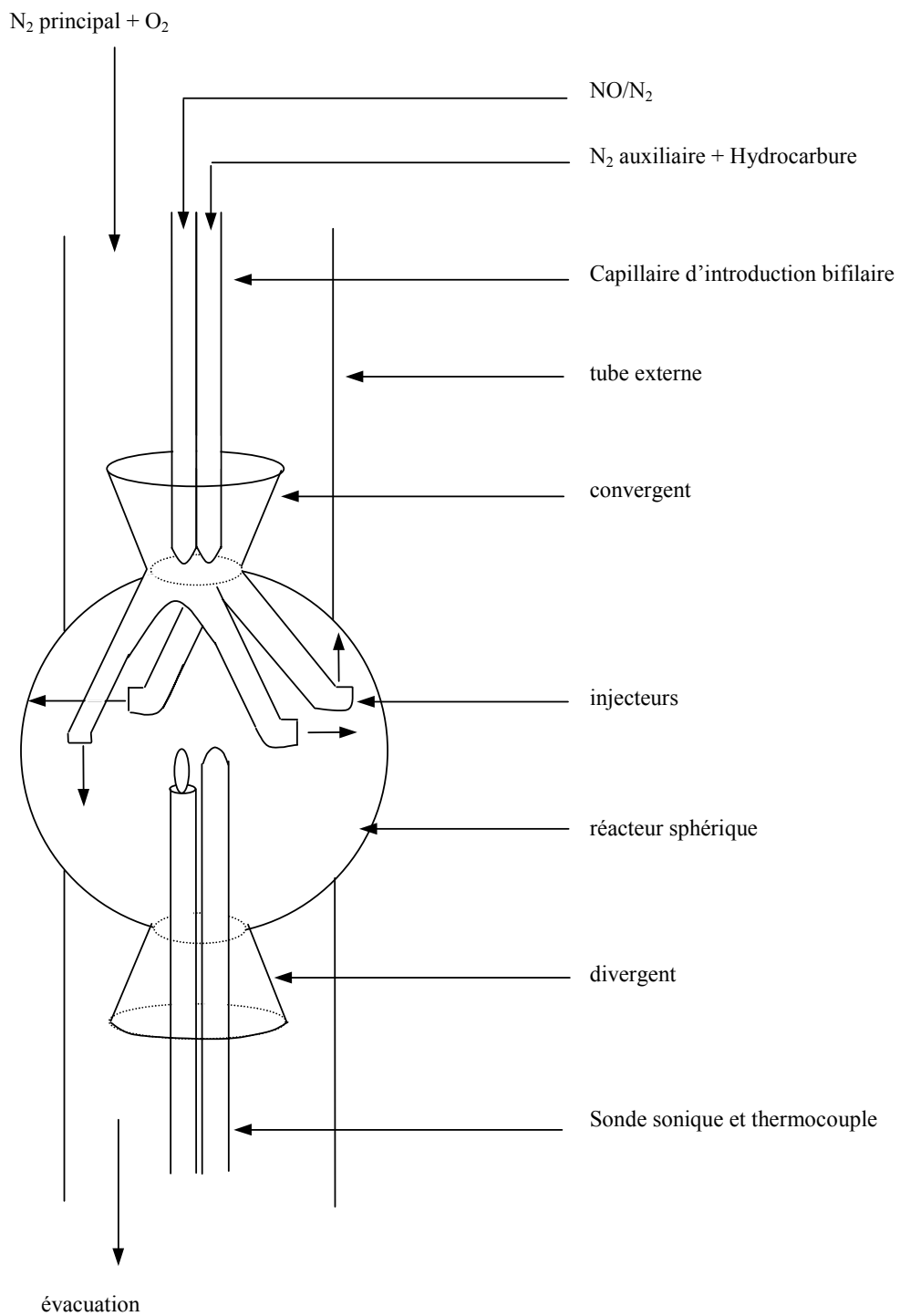


Figure III.1-3 : Détails du réacteur auto-agité par jets gazeux.



## CHAPITRE IV

### LES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX A PRESSION ATMOSPHERIQUE

#### *IV.1 Introduction*

Des essais à pression atmosphérique ont été réalisés en réacteur auto-agité et en réacteur tubulaire (voir annexe B). Dans un premier temps des expériences de référence d'oxydation du n-heptane, de l'iso-octane, du toluène et du méthanol ont été réalisées. A ces combustibles, nous avons ensuite ajouté d'autres composés constituants de gaz brûlés dont notamment NO, CO et un mélange d'hydrocarbures imbrûlés (UHC). Des essais ont également été réalisés avec l'addition de formaldéhyde, mais uniquement en réacteur tubulaire (voir annexe B). La concentration totale de ces additifs était dans une proportion de 1 à 9 par rapport à celle du combustible, le tout dilué dans de l'azote pour un total de 1 % de carbone. Toutes les expériences présentées ont été réalisées entre 550 et 1180 K avec un temps de séjour de 0,2 s. Ce domaine de température permet de couvrir les domaines des basses et des hautes températures explicités dans le chapitre II.

Lors des essais, des difficultés expérimentales ont été rencontrées. L'utilisation de saturateurs maintenus à une température variant de 14 à 40°C, selon les réactifs, a affecté la stabilité du débit d'injection des hydrocarbures, induisant des fluctuations dans la quantité initiale d'hydrocarbure atteignant  $\pm 25$  %. Ces variations seraient dues à la difficulté de maintenir la température des hydrocarbures liquides constante dans les saturateurs. Ces fluctuations en combustibles détériorent la valeur quantitative des résultats mais n'altèrent pas la validité des observations qualitatives qui restent intéressantes et sont donc présentées.

**IV.2 Résultats aux conditions expérimentales de base.**

Les conditions expérimentales des cas de base sont présentées dans le tableau IV-1. La composition et la richesse des mélanges injectés sont déterminées d'après les débits établis pour les divers constituants.

**Tableau IV-1 :** Les conditions expérimentales en réacteur auto-agité à 1 atm

cas	hydrocarbure	Température (K)	richesse	Hydrocarbure injecté % molaire	O <sub>2</sub> injecté % molaire	Temps de séjour (s)
1	n-heptane	550-1000	1	0,15	1,65	0,2
2	iso-octane	550-1000	1	0,125	1,56	0,2
3	méthanol	550-1000	1	1	1,5	0,2
4	toluène	550-1180	1	0,15	1,35	0,2

En plus des hydrocarbures injectés, les fractions molaires des espèces suivantes ont été mesurées : CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, éthane, éthylène, acétylène, propène, iso-butène, 1-pentène, 1-hexène, benzène (pour les tests avec le toluène). Les résultats pour ces cas de base sont présentés dans les figures IV.3-1 à IV.3-4 simultanément avec les résultats obtenus avec addition de NO. Les figures montrent l'évolution de la concentration des espèces en fonction de la température. Seules les concentrations en hydrocarbure injecté, CO, CO<sub>2</sub> et hydrocarbure intermédiaire majoritaire sont montrées car elles suffisent à illustrer les principales observations.

Toutes les figures montrent l'absence d'oxydation du n-heptane, de l'iso-octane, du toluène et du méthanol à des températures inférieures à 850 K. On peut noter que dans ces zones non réactives, la figure IV.3-1 montre néanmoins des fluctuations importantes de combustible. Ce comportement est représentatif des problèmes de stabilité des débits d'injection rencontrés au cours de ces essais.

Au-delà de 850 K, l'oxydation du n-heptane commence avec la production de CO, CO<sub>2</sub> et divers hydrocarbures saturés et insaturés. L'éthylène est l'hydrocarbure intermédiaire majoritaire (figure IV.3-4a) issu de l'oxydation du n-heptane suivi du propène (non montré).

L'oxydation de l'iso-octane démarre dès 850 K avec une production rapide de CO, CO<sub>2</sub> et divers hydrocarbures saturés et insaturés. L'iso-butène est ici l'intermédiaire majoritaire (Figure IV.3-4b) suivi par le propène (non montré).

Pour le méthanol, la réaction s'amorce à 850 K (d'après la figure IV.3-4) comme pour les deux hydrocarbures cités précédemment, mais le taux de réaction varie de manière plus importante avec la température. Ceci est mis en évidence par le fait que sur un écart de température de 100 K au delà de l'initiation, la production de CO<sub>2</sub> est 1000 fois plus importante lors de l'oxydation du méthanol que pendant l'oxydation du n-heptane (figure IV.3-3 a). Le formaldéhyde qui est l'espèce hydrocarbonée intermédiaire majoritaire de l'oxydation du méthanol (Figure IV.3-4d) atteint des concentrations maximales plus importantes d'un facteur 8 que celles mesurées lors de l'oxydation du n-heptane ou de l'iso-octane seuls. Les fortes teneurs en formaldéhyde, comme celles mesurées ici, ont été proposées dans la littérature pour expliquer le bon fonctionnement du méthanol en mode CAI ou HCCI.

L'aromatique étudié ici, le toluène, est le moins réactif des combustibles. Son oxydation ne débute qu'à 1030 K avec une production rapide de CO, CO<sub>2</sub> et divers produits saturés et insaturés. Le benzène est l'hydrocarbure intermédiaire majoritaire (Figure IV.3-4c), suivi par le méthane.

### **IV.3 Etude de l'influence de NO**

Les résultats regroupant les effets de l'addition de 25, 50 ou 500 ppmv de NO sont respectivement présentés dans les figures IV.3-1 à IV.3-4 pour les fractions molaires de combustible, de CO, de CO<sub>2</sub> et d'hydrocarbure intermédiaire majoritaire. Chaque graphique montre l'évolution d'une espèce spécifique en fonction de la température. Les profils de fraction molaire en NO, NO<sub>2</sub> et HONO pour les cas à 50 ppmv de NO injectés sont présentés en figure IV.3-5. Globalement on observe que la présence de NO dans le réacteur modifie la vitesse d'oxydation des hydrocarbures. Les effets du NO varient selon la température et la nature du réactif.



### IV.3.1 Régime des basses températures

A des températures inférieures à 780 K, l'addition de 50 ppmv de NO fait apparaître l'oxydation du n-heptane. En effet, en présence de monoxyde d'azote, les produits d'oxydation apparaissent dès 600 K avec un pic autour de 650 K (Figures IV.3-2a à IV.3-4a). Contrairement au n-heptane, il n'y a pas de réactivité de basse température pour l'iso-octane en présence de NO (Figures IV.3-1b à IV.3-4b). Le même manque de réactivité est observé pour le méthanol et le toluène.

L'ampleur de l'effet accélérateur de NO sur le n-heptane, varie de façon non linéaire avec la teneur en NO. Pour des températures inférieures à 750 K, l'oxydation du n-heptane est provoquée dès l'addition de 25 ppmv de NO, mais disparaît lorsque 500 ppmv de NO sont ajoutés (Figures IV.3-2 a à IV.3-5 a). Le maximum d'effet est observé pour une quantité de NO entre 25 et 50 ppmv.

Les résultats obtenus pour le n-heptane sont similaires à ceux obtenus par Bromly et al. (1992) avec le n-butane à 1 atm. En raison de la structure similaire de ces combustibles, l'interprétation de la cinétique chimique est de même nature que celle développée au chapitre II et schématisé dans la figure II.3-4. D'après ce schéma, les réactions :



expliquent l'effet accélérateur du NO à basse température par la création d'une voie rapide de conversion de  $\text{H}^\bullet$  en  $\text{OH}^\bullet$  avec régénération de NO (réaction II-28). Alors que cette suite de réactions ne génère pas directement de ramification, les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  produits réagissent plus rapidement avec l'hydrocarbure de départ que les atomes  $\text{H}^\bullet$ , d'où une production accélérée de radicaux alkyles. Par ailleurs, la consommation de  $\text{RO}_2^\bullet$  par NO ne modifie pas celle de  $\text{RO}_2^\bullet$  par la voie standard qui mène au branchement dégénéré car  $\text{RO}_2^\bullet$  est en équilibre partiel dans la réaction :



La consommation de  $\text{RO}_2^\bullet$  par NO vient donc rajouter indirectement une voie de production de  $\text{OH}^\bullet$ .

L'effet auto-inhibiteur de NO peut être largement attribué à la réaction (II-31) de formation de l'acide nitreux HONO, qui est une voie de terminaison.



On peut noter que des traces de cette espèce entre 20 et 30 ppmv ont été détectées par IRTF lors des tests d'oxydation du n-heptane en présence de 25 ou 50 ppmv de NO (figure IV.3-5 a). Les méthodes d'estimation de l'acide nitreux sont précisées en annexe C. Des teneurs en acide nitreux (HONO) ont été mesurées lors de tests d'oxydation d'hydrocarbures décrits dans la littérature (Bromly et al., 1992 ; Prabhu et al., 1996 ou Alzueta et al., 2001 et 2002). De plus, un déficit en NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>) a été observé lors de notre étude, mais également précédemment par d'autres auteurs (Prabhu et al., 1996). Une partie de ce déficit peut être attribué à la formation de nitroalcanes qui sont des facteurs inhibiteurs de la combustion. Ces espèces sont formées par des réactions de type :



lesquelles contribuent également à l'effet auto-inhibiteur.

Le développement de schémas cinétique détaillés incluant ces réactions nous aidera à confirmer et mieux comprendre cette chimie.

### IV.3.2 Régime des températures intermédiaires

Aux températures supérieures à 780 K, l'addition de NO accélère l'oxydation du n-heptane ainsi que celle de l'iso-octane (figures IV.3-1 b à IV.3-5 b). Avec 50 ppmv de NO injecté, la température pour atteindre un taux de réaction donné est réduite d'environ 30 K. L'addition croissante de NO augmente continuellement la vitesse de la réaction dans la plage de concentration considérée. En présence de 500 ppmv de NO, le décalage de température à taux de réaction constant est d'environ 100 K pour le n-heptane.

Cet effet accélérateur de NO sur l'oxydation des hydrocarbures, à des températures au-delà de la zone NTC, a été observé dans de nombreuses études (voir chapitre II). Dans cette plage de température, la production de HO<sub>2</sub><sup>•</sup> devient très importante. Ce radical joue un rôle important dans l'oxydation des hydrocarbures dans ce domaine de température. En présence de NO les réactions :



transforment  $\text{HO}_2^\bullet$  en radical  $\text{OH}^\bullet$  encore plus réactif. De plus, la réaction (II-28) transforme les atomes  $\text{H}^\bullet$  en radicaux  $\text{OH}^\bullet$  qui sont bien plus réactifs avec les hydrocarbures et peuvent accélérer la phase d'oxydation. NO catalyse ainsi la réaction IV-1 :

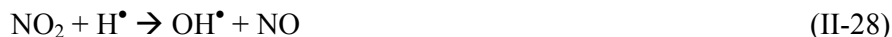


laquelle est le résultat net des deux précédentes.

Cet aspect est présenté dans le diagramme de la figure II.3-4 ; il est essentiellement indépendant de l'hydrocarbure initial. En effet ce phénomène catalytique a été observé dans d'autres études portant sur l'oxydation d'espèces non-hydrocarbonées. C'est le cas par exemple de l'oxydation du CO en présence d'eau en mélange pauvre (Roesler et al., 1995).

En observant les profils des espèces azotées mesurées, NO,  $\text{NO}_2$  et HONO, on remarque un déficit en  $\text{NO}_x$  de 20 % dès 780 K dans le cas du n-heptane (figure VI.3-5a) et de 10 % de 840 à 970 K pour l'iso-octane (figure VI.3-5b). Ce déficit pourrait être dû à une conversion importante de NO en  $\text{N}_2$ .

Pour l'oxydation du méthanol, les résultats sont différents. En effet à des températures supérieures à 880 K, l'addition de 50 ppmv de NO a un effet bien plus faible, voire négligeable sur la vitesse d'oxydation de cet alcool (Figures IV.3-1 d à IV.3-5 d). En raison des fluctuations de débits de méthanol injectés et de la faiblesse de l'effet du NO, aucune conclusion ferme ne peut être donnée. Ceci est contraire à certaines observations de la littérature, selon lesquelles l'addition de NO accélère l'oxydation du méthanol à 12,5 atm (Held et al., 1994). D'autres études menées à pression atmosphérique (Taylor et al., 1998 ou Alzueta et al., 2001) ont montré que NO pouvait perturber la cinétique d'oxydation du méthanol d'une manière complexe, jouant à la fois un rôle accélérateur et un rôle inhibiteur dans le processus d'oxydation. L'oxydation du méthanol est moins sensible à la présence de NO que ne l'est le n-heptane, alors que la plage de température est identique. Les réactions (II-28) et (II-29) :



sont donc moins importantes dans le cas de l'oxydation du méthanol. De plus, on constate sur la figure VI.3-5d un déficit en  $\text{NO}_x$ . Ce déficit s'accompagne d'une production importante de  $\text{NO}_2$  et d'une diminution notable de NO. Cette perte d'azote peut-être due à la réduction de NO en  $\text{N}_2$ , ce qui pourrait expliquer l'absence d'effet du NO sur l'oxydation du méthanol dans le domaine des températures intermédiaires.

La même absence de réactivité est constatée dans le cas de l'oxydation du toluène à des températures supérieures à 1030 K. Les outils expérimentaux ne permettaient pas d'observer l'oxydation de cette espèce à des températures inférieures à 1000 K. A ces températures, l'addition de 50 ppmv de NO n'a pas d'effet sur l'oxydation du toluène. Contrairement aux autres combustibles étudiés ici, aucun déficit en NO<sub>x</sub> n'est observé lors de l'oxydation du toluène (figure IV.3-5c). Avec 500 ppmv de NO, l'oxydation du toluène est accélérée, avant un gain en terme de température de 10 K (figures IV.3-1c à 5c). A des températures supérieures à 1000 K, c'est le "régime haute température" où les radicaux HO<sub>2</sub><sup>•</sup> sont moins importants, ce qui peut expliquer le manque d'effet du NO. Il faudrait, pour voir un effet avec le toluène, faire des tests à 900 K avec des temps de séjour plus longs.

### **IV.4 Addition de CO**

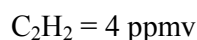
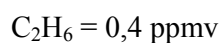
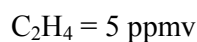
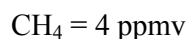
Les expériences en réacteur auto-agité ont été menées pour un temps de séjour de 0,2 s, dans un domaine de température allant de 550 à 1180 K à pression atmosphérique. La teneur en CO ajouté au système est de 1000 ppmv. Les résultats obtenus sont comparés aux cas de base dans les figures IV.3-6 à IV.3-7 pour différentes espèces intermédiaires en fonction de la température.

L'addition de CO n'a pas d'effet sur l'oxydation des 4 réactifs testés. Ce résultat était attendu puisque l'oxydation du CO est lente à pression atmosphérique par rapport à celle des hydrocarbures.

### **IV.5 Effet du mélange d'hydrocarbures imbrûlés**

Un mélange d'hydrocarbures caractéristique de la composition des imbrûlés en sortie de chambre de combustion (Petit et Montagne, 1993) a été ajouté aux combustibles étudiés dans une proportion de 1 à 9 avec une teneur en carbone de 1 % dans un mélange stœchiométrique dilué par de l'azote.

La composition du mélange additif dans le réacteur est la suivante :



$$\text{C}_3\text{H}_6 = 1,5 \text{ ppmv}$$

$$\text{i-C}_4\text{H}_8 = 1,2 \text{ ppmv}$$

Les expériences ont été menées à pression atmosphérique avec un temps de séjour de 0,2 s et des températures variant de 550 à 1000 K. Les résultats des figures IV.3-8 à IV.3-9 présentent l'évolution de différents produits de la réaction en fonction de la température comparée aux cas de base.

A des températures inférieures à 850 K, l'addition de ce mélange d'hydrocarbures imbrûlés est sans effet sur l'oxydation des réactifs testés. A des températures plus importantes, cette addition est toujours sans effet sur l'oxydation du n-heptane. Elle a un léger effet accélérateur sur l'oxydation de l'iso-octane et du toluène avec un gain respectif de 6 et 11 K par rapport aux cas de base. Ces hydrocarbures imbrûlés sont plus réactifs que l'iso-octane ou que le toluène et leur oxydation démarre la première et forme des produits intermédiaires et des radicaux qui initient l'oxydation de ces combustibles. Ces effets sont dans la marge des incertitudes des expériences à cause des fluctuations de débits de combustible. L'addition du mélange d'hydrocarbures imbrûlés semble inhiber la formation des produits de combustion du méthanol (Figures IV.3-8d à 9d). Ceci montre que les hydrocarbures imbrûlés peuvent capturer les radicaux nécessaires à l'oxydation du méthanol.

#### ***IV.6 Comparaison aux données en réacteur tubulaire***

Les effets d'addition de NO, de CO et d'un mélange d'hydrocarbures imbrûlés sur l'oxydation des combustibles étudiés sont confirmés par les tests réalisés en réacteur tubulaire et présentés en annexe B. Ils ont été réalisés aux mêmes compositions de mélange excepté pour les teneurs en hydrocarbures imbrûlés injectés qui sont plus importantes que celles utilisées en réacteur auto-agité afin de mieux percevoir un effet. Toutefois, les effets des hydrocarbures sont restés négligeables.

En réacteur tubulaire, il a été possible de réaliser des essais avec addition de formaldéhyde, un autre constituant important des gaz brûlés. Des teneurs allant jusqu'à 120 ppmv de formaldéhyde ont été injectées. Les résultats obtenus, pour le n-heptane et l'iso-octane uniquement, ont montré un effet accélérateur plus marqué pour le n-heptane mais restant faible. NO reste l'espèce qui altère le plus la chimie d'oxydation.

### **IV.7 Conclusions**

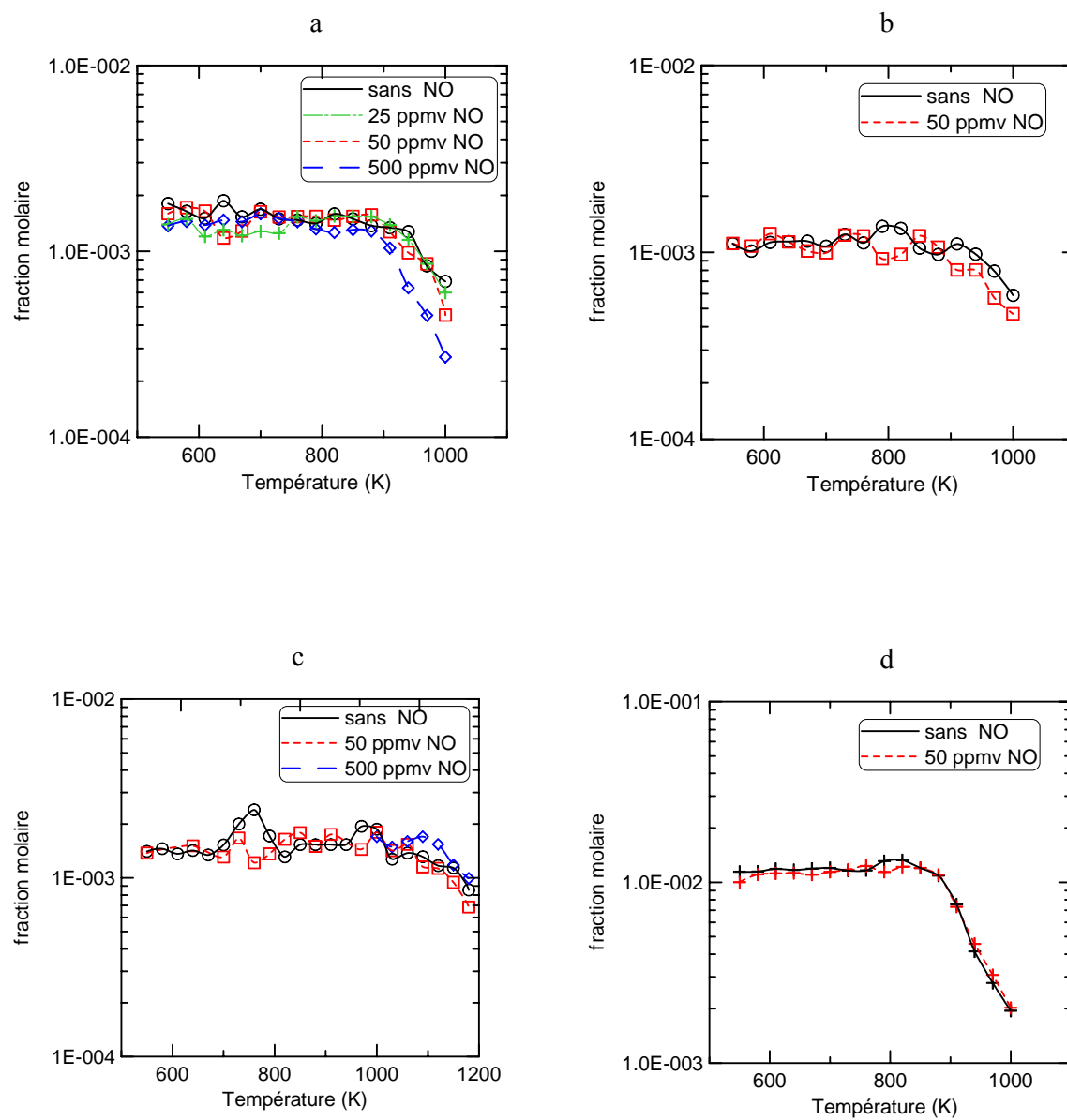
Parmi les composés des gaz brûlés étudiés, seul NO semble avoir un effet important sur l'oxydation des combustibles étudiés ici à pression atmosphérique. En absence de NO, l'oxydation du n-heptane, de l'iso-octane, du toluène ou du méthanol n'est pas observée à basse température (< 850 K). Par contre, dès l'addition de 25 ppmv de NO, l'oxydation du n-heptane est amorcée, puis inhibée pour des teneurs supérieurs à 50 ppmv et éteinte avec 500 ppmv de NO ajoutés. En contraste, aucune oxydation en présence de NO n'est observée pour l'iso-octane, le méthanol ou le toluène.

A plus haute température, l'oxydation des deux alcanes est favorisée par la présence de NO. En effet, la température requise pour atteindre un taux de réaction donné baisse de 30 K. Par contre la présence de NO a un effet bien moindre sur l'oxydation du méthanol que sur celle des alcanes étudiés. NO n'a également pas d'effet sur l'oxydation du toluène, puisque celle-ci ne s'amorce que dans le domaine des hautes températures où  $\text{HO}_2^\bullet$  est peu important.

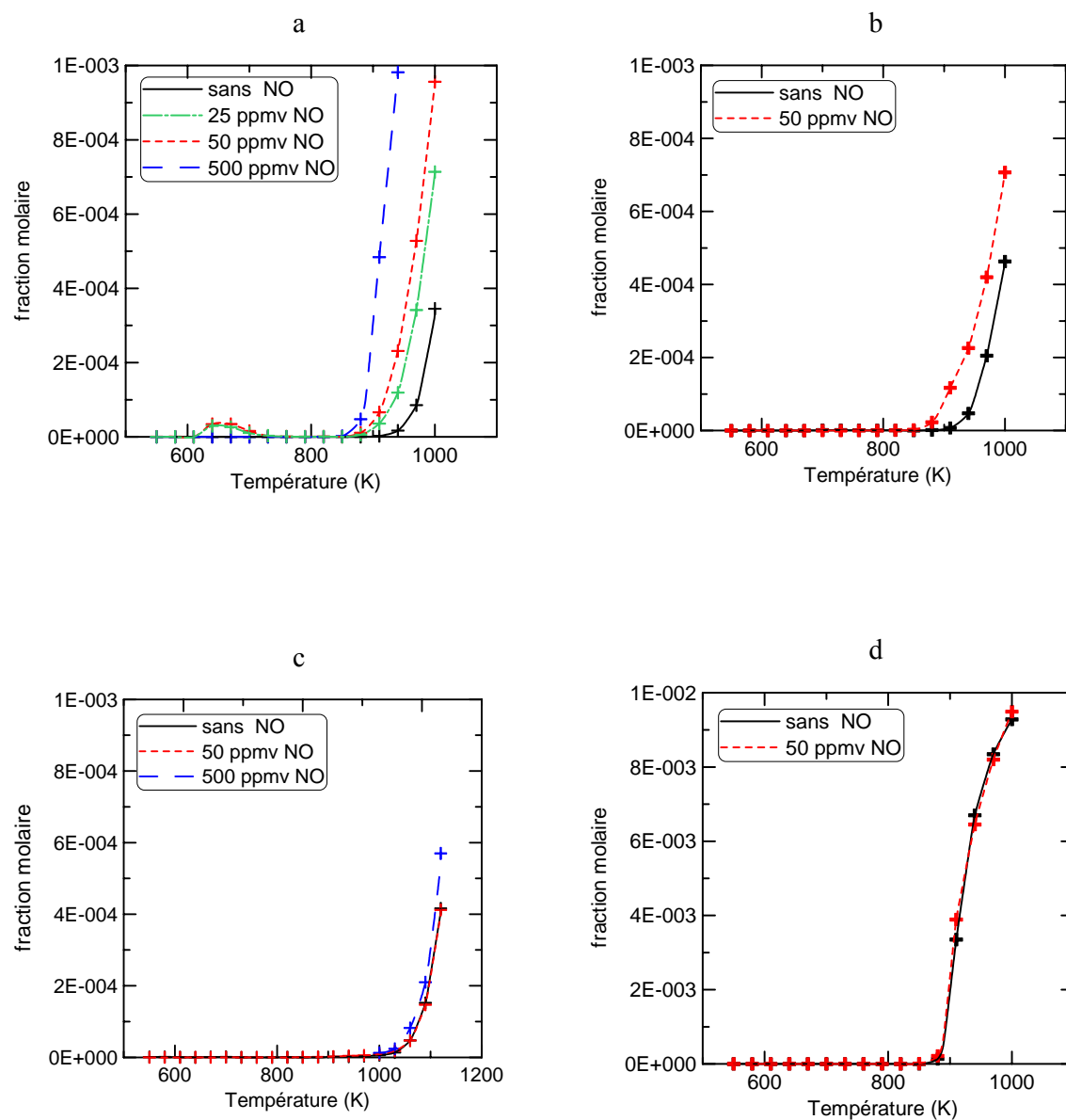
L'addition de 0,1 % de CO est sans effet sur les réactifs étudiés ici, quel que soit le domaine de température. Cela est dû à sa réactivité beaucoup moins importante que celle des combustibles testés.

L'addition du mélange d'hydrocarbures imbrûlés n'a pas d'effet notable sur l'oxydation du n-heptane. Ce mélange semble avoir un léger effet promoteur sur l'oxydation de l'iso-octane et du toluène et un effet légèrement inhibiteur sur l'oxydation du méthanol. Ces effets corrélerent avec les différences de réactivité entre les combustibles et le mélange d'hydrocarbures imbrûlés. Toutefois, compte tenu des instabilités rencontrées dans les débits d'injection de ces combustibles, ces dernières observations restent incertaines.

L'addition de formaldéhyde observée en réacteur tubulaire favorise l'oxydation du n-heptane ou de l'iso-octane à 980 K, mais cet effet reste très faible par rapport à celui du NO dans les mêmes conditions.

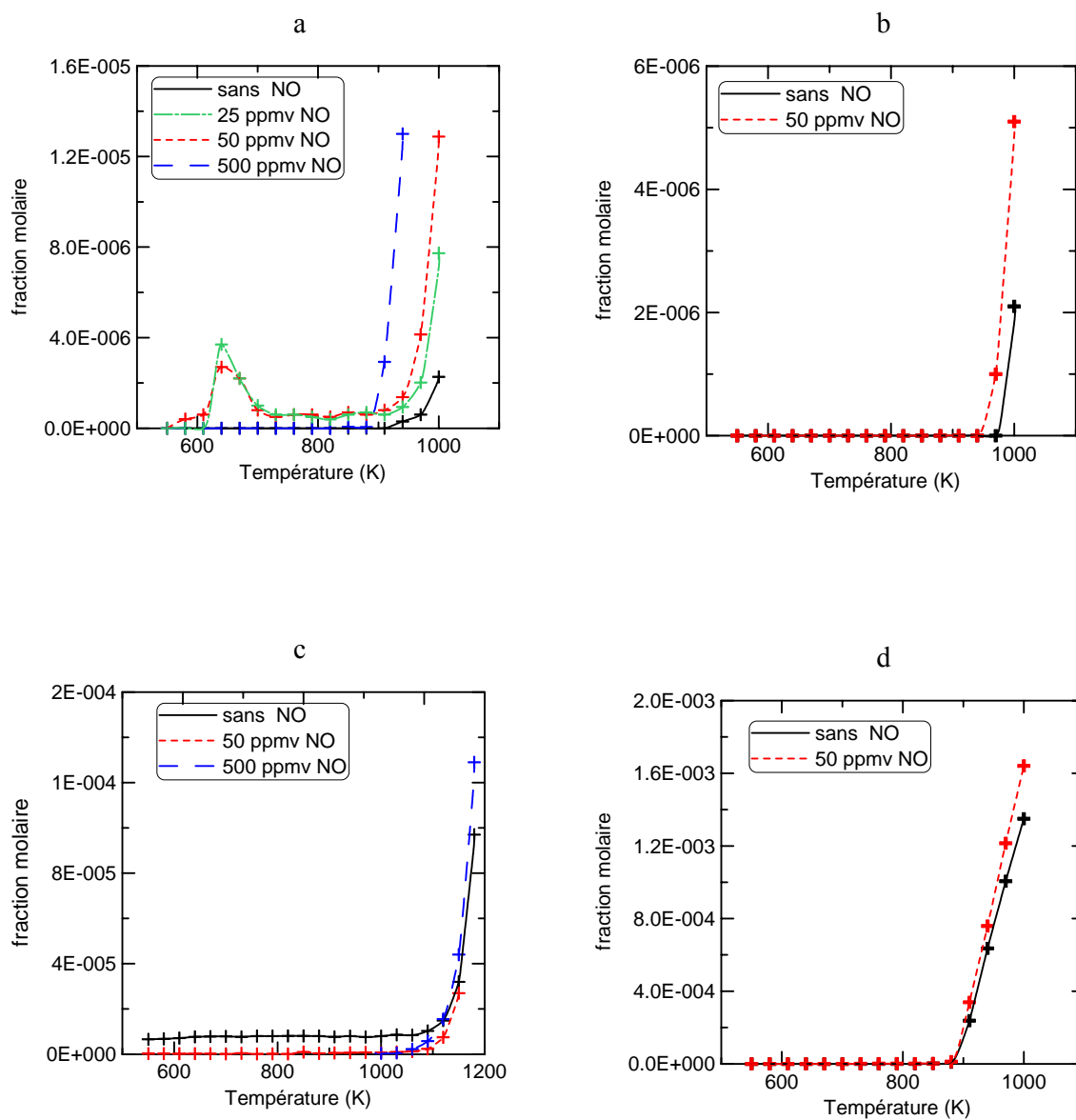


**Figure IV.3-1 :** Comparaison des profils de fraction molaire des combustibles en fonction de la température lors de l'oxydation à 1 atm du n-heptane (a), de l'iso-octane (b), du toluène (c) et du méthanol (d) avec et sans injection de NO.

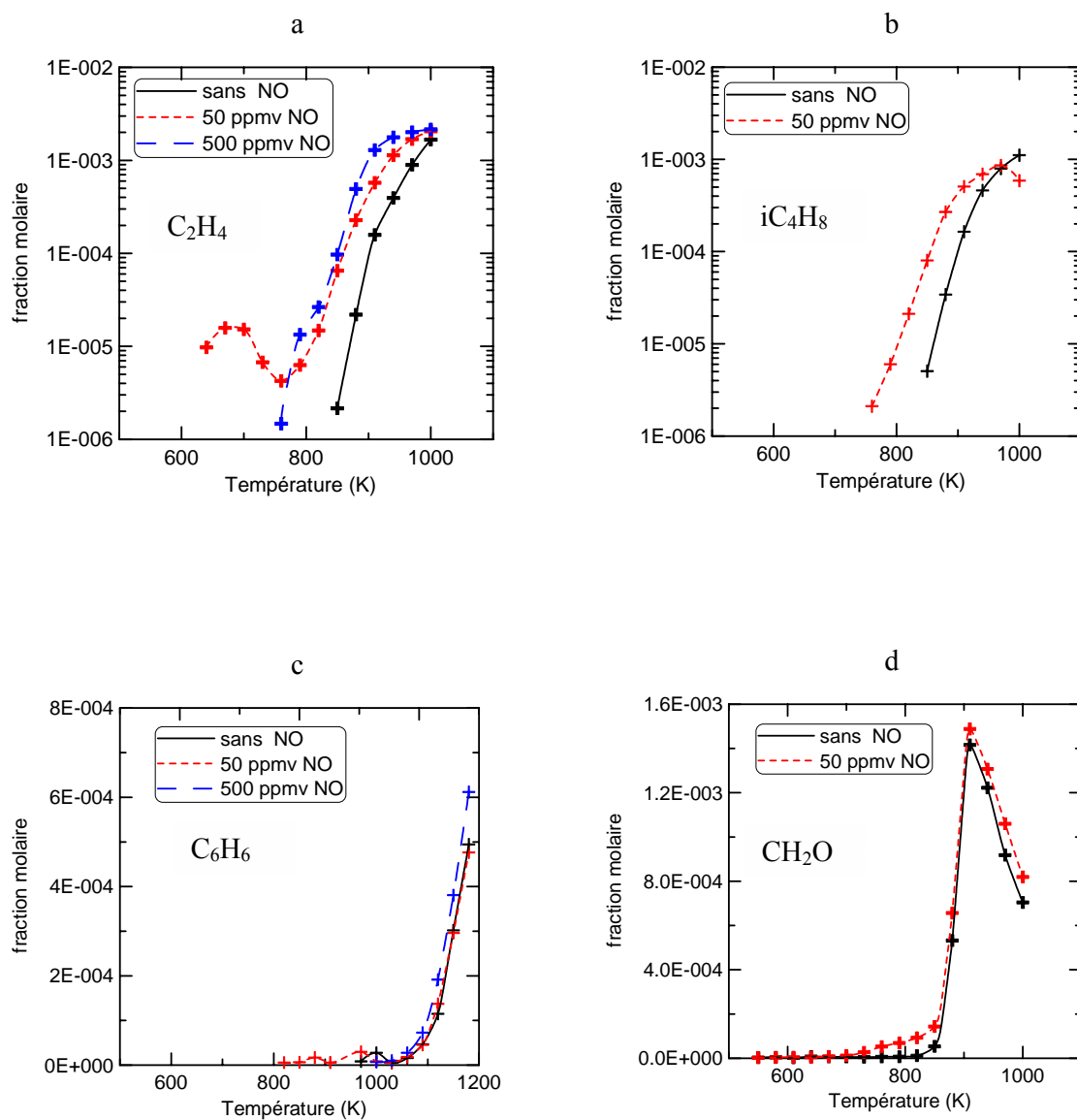


**Figure IV.3-2** : Comparaison des profils de fraction molaire de CO en fonction de la température lors de l'oxydation à 1 atm du n-heptane (a), de l'iso-octane (b), du toluène (c) et du méthanol (d) avec et sans injection de NO.

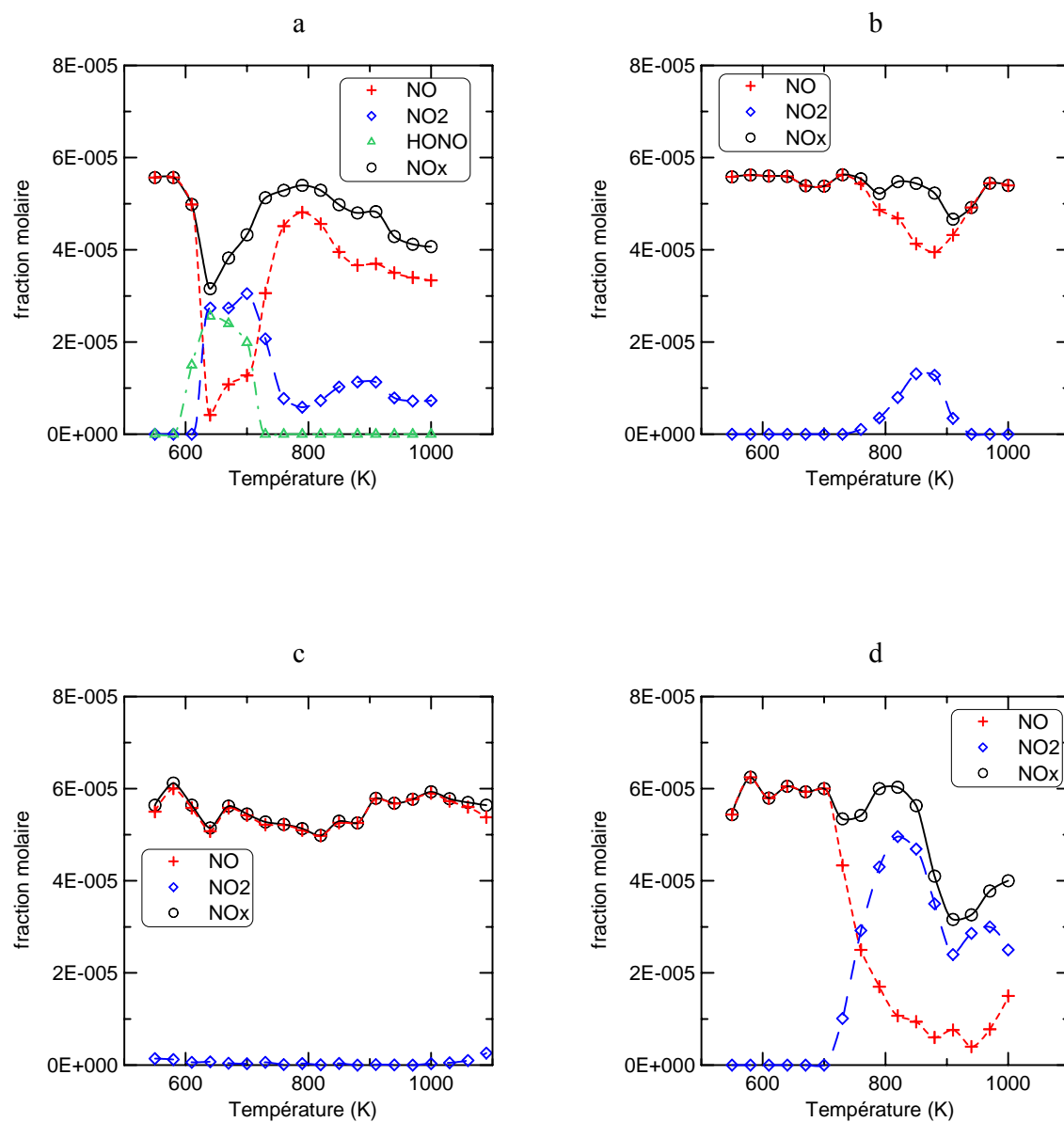




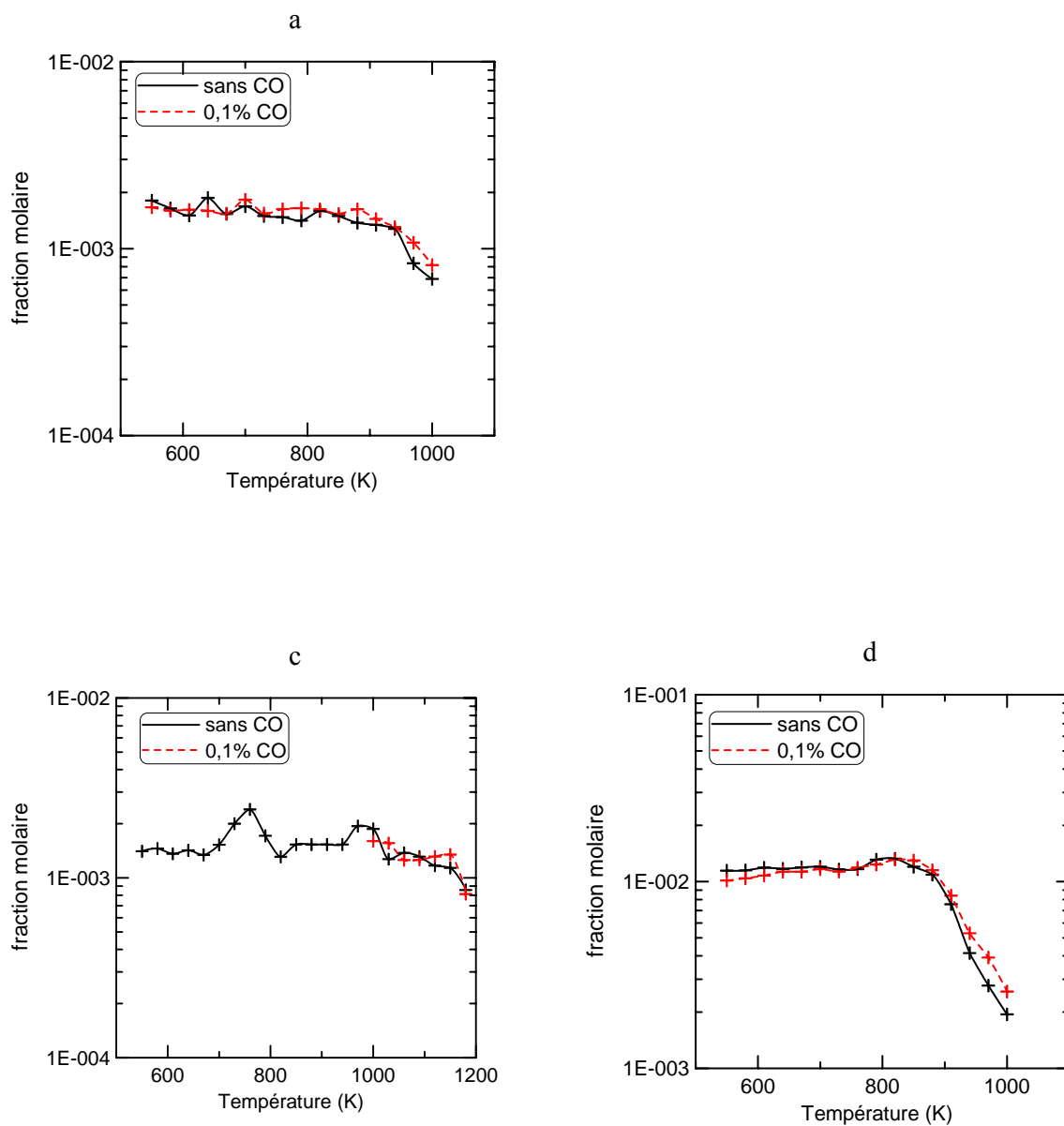
**Figure IV.3-3** : Comparaison des profils de fraction molaire de CO<sub>2</sub> en fonction de la température lors de l'oxydation à 1 atm du n-heptane (a), de l'iso-octane (b), du toluène (c) et du méthanol (d) avec et sans injection de NO.



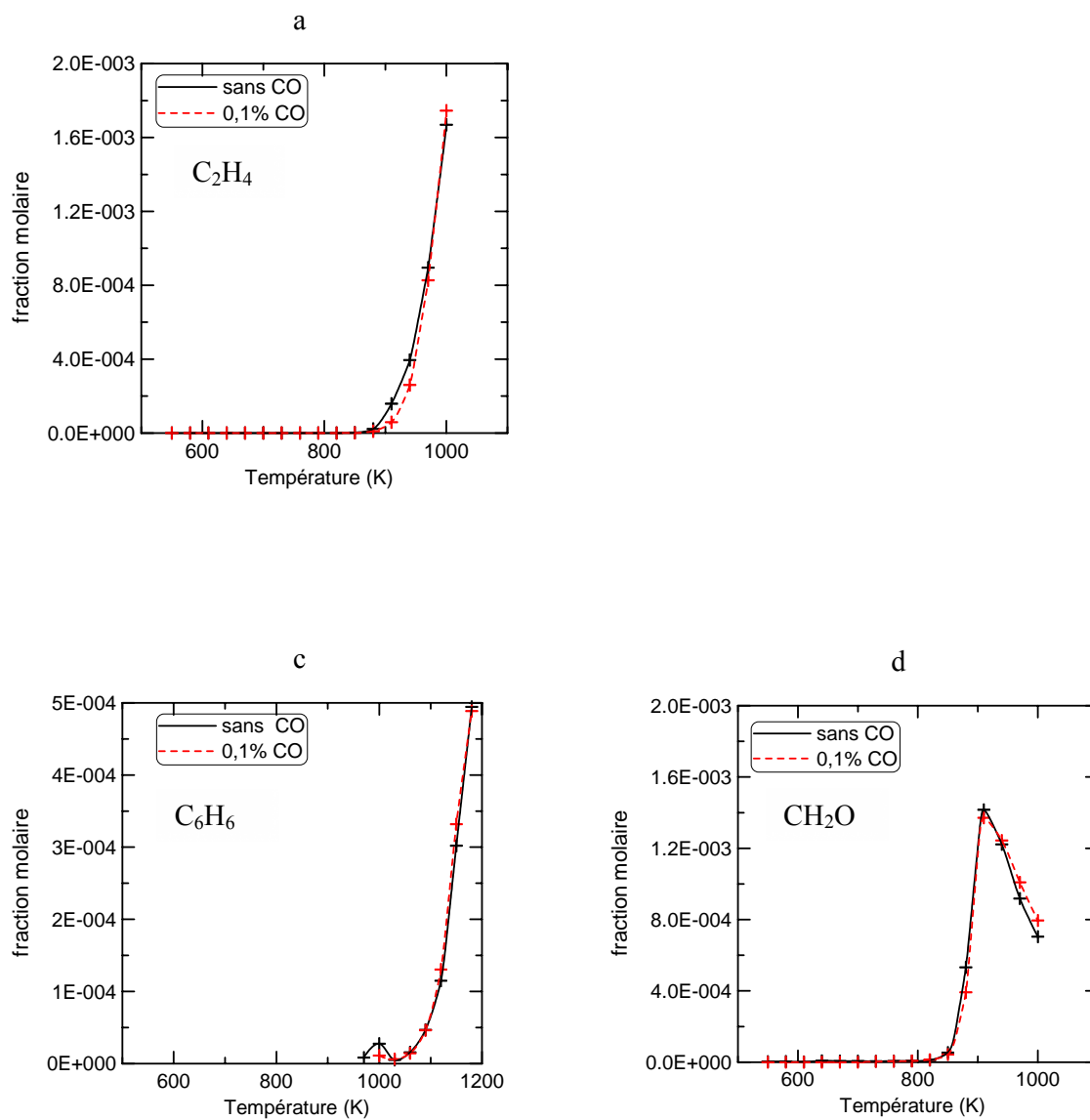
**Figure IV.3-4 :** Comparaison des profils de fraction molaire des intermédiaires majoritaires en fonction de la température lors de l'oxydation à 1 atm du n-heptane (a), de l'iso-octane (b), du toluène (c) et du méthanol (d) avec et sans injection de NO.



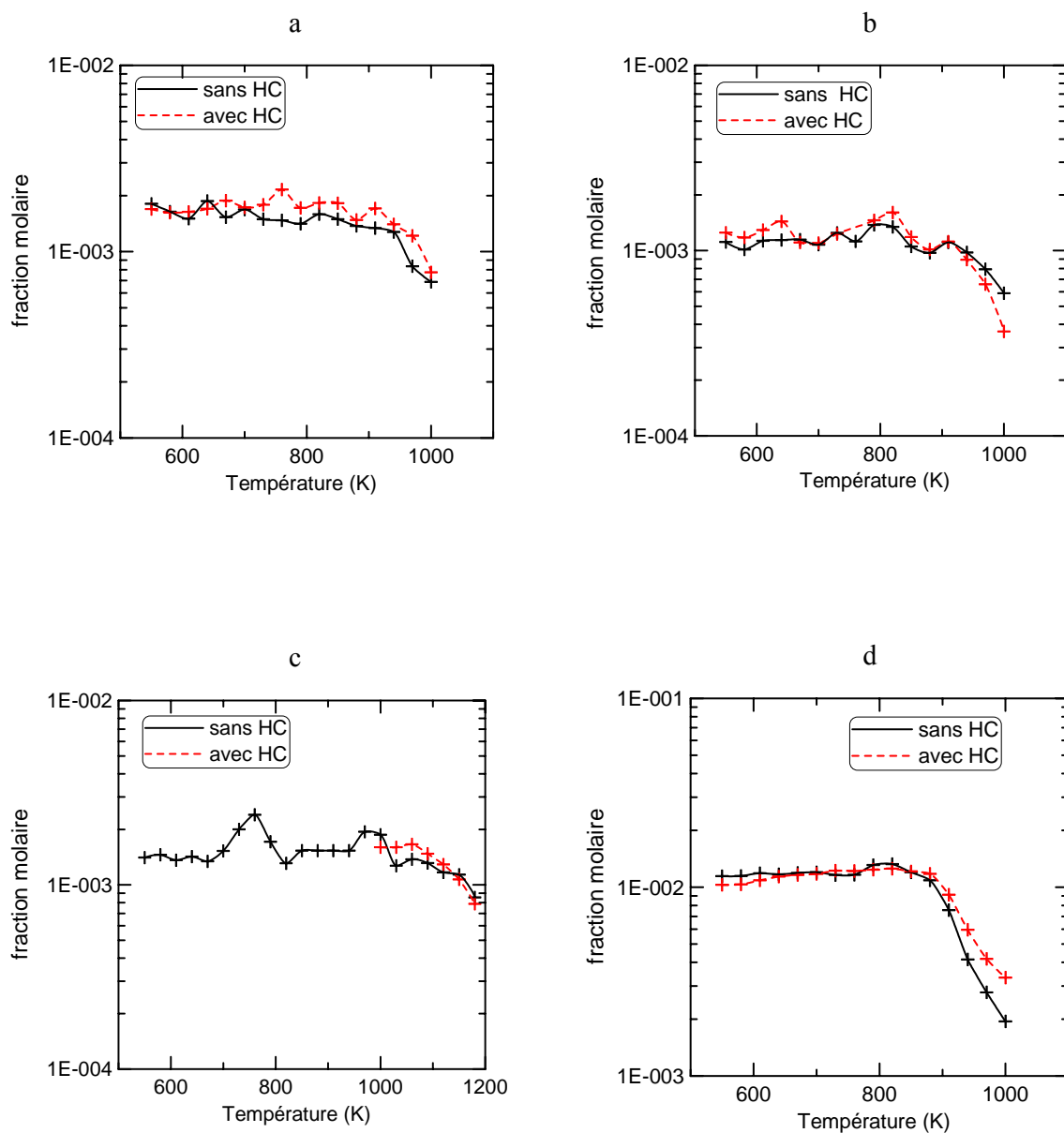
**Figure IV.3-5 :** Profils en fraction molaire de NO, NO<sub>2</sub> et NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub>) en fonction de la température lors de l'oxydation à 1 atm du n-heptane (a), de l'iso-octane (b), du toluène (c) et du méthanol (d) en présence de 50 ppmv de NO.



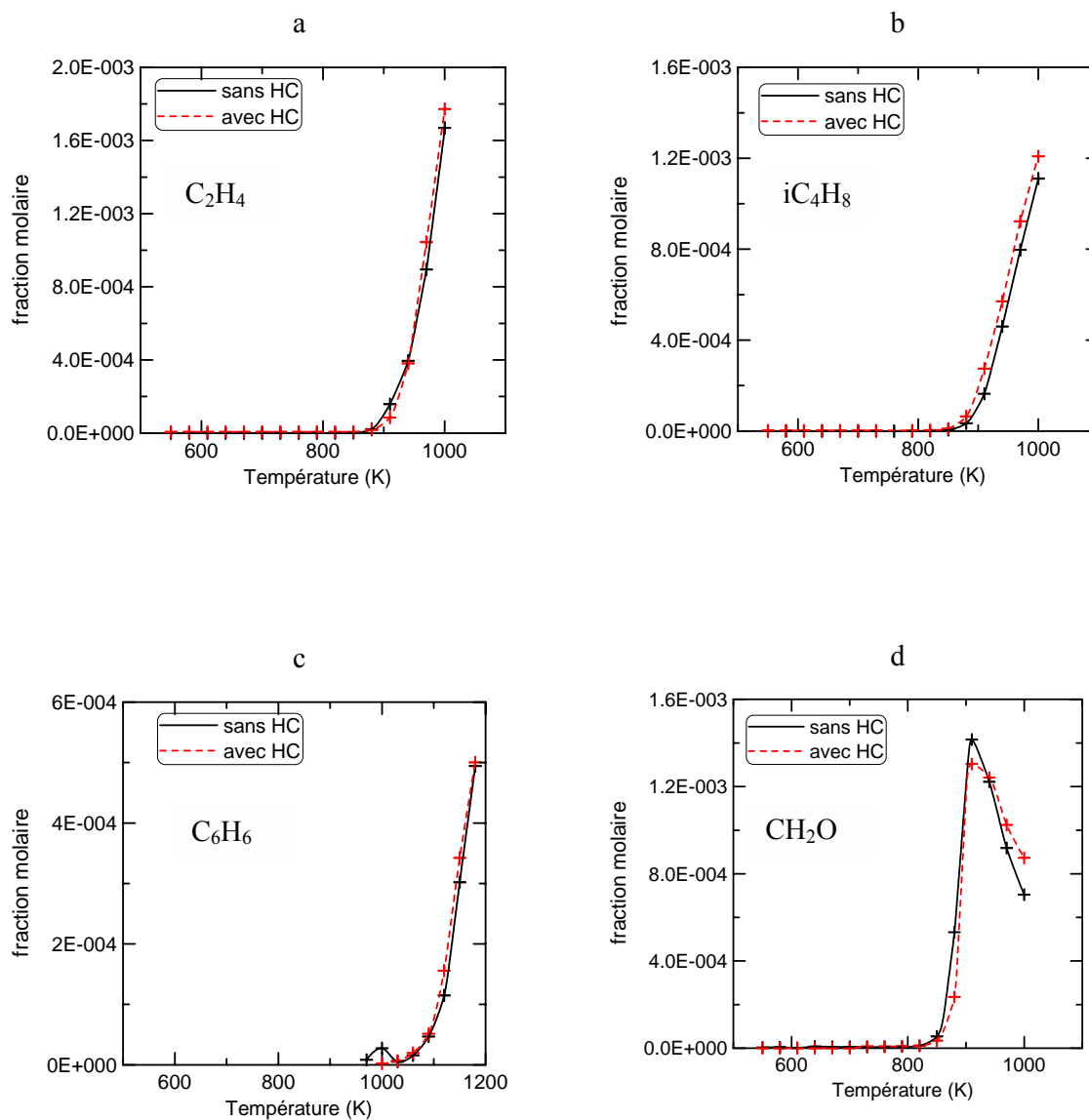
**Figure IV.3-6 :** Comparaison des profils de fraction molaire des réactifs en fonction de la température lors de l'oxydation à 1 atm du n-heptane (a), du toluène (c) et du méthanol (d) avec et sans injection de CO.



**Figure IV.3-7** : Comparaison des profils de fraction molaire des principaux produits en fonction de la température lors de l'oxydation à 1 atm du n-heptane (a), du toluène (c) et du méthanol (d) avec et sans injection de CO.



**Figure IV.3-8 :** Comparaison des profils de fraction molaire des réactifs en fonction de la température lors de l'oxydation à 1 atm du n-heptane (a), de l'iso-octane (b), du toluène (c) et du méthanol (d) avec et sans injection d'un mélange d'hydrocarbures imbrûlés.



**Figure IV.3-9 :** Comparaison des profils de fraction molaire des principaux produits en fonction de la température lors de l'oxydation à 1 atm du n-heptane (a), de l'iso-octane (b), du toluène (c) et du méthanol (d) avec et sans injection d'un mélange d'hydrocarbures imbrûlés.

**CHAPITRE V**  
**LES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX EN RÉACTEUR AUTO-AGITÉ**  
**A 10 ATMOSPÈRES**

***V.1 Introduction***

Suite aux résultats obtenus à pression atmosphérique, nous avons vu que seul NO présentait un effet important sur l'oxydation des hydrocarbures. L'étude menée ici en réacteur auto-agité par jets gazeux à 10 atm porte donc uniquement sur les effets du monoxyde d'azote. Cette étude est plus élaborée et présente également les effets de la richesse. L'approche expérimentale reste similaire : des expériences de références d'oxydation du n-heptane, de l'iso-octane, du toluène et du méthanol ont été réalisées et ont ensuite été perturbées par l'addition de 10 à 500 ppmv de NO pour des températures variant de 550 à 1180 K.

Pour ces essais à 10 atm, l'utilisation d'une pompe HPLC a permis d'obtenir une bonne stabilité à l'injection du combustible liquide. Par rapport aux essais à 1 atm, les données sont donc quantitativement fiables. Par ailleurs, les résultats montrent un effet moindre du NO dans la zone NTC mais plus fort aux températures intermédiaires, particulièrement pour le toluène.



**V.2 Résultats aux conditions expérimentales de base**

Les conditions expérimentales des cas de base sont présentées dans le tableau V-1. La composition et la richesse des mélanges injectés sont déterminées d'après les débits établis pour les divers constituants.

**Tableau V-1** : Les conditions expérimentales en réacteur auto-agité sous pression

cas	Hydrocarbure	T initiale (K)	Hydrocarbure % molaire	O <sub>2</sub> % molaire	$\phi$	t (s)
1	n-heptane	550-1000	0,15	1,65	1	1
2		550-1000	0,15	1,32	1,25	1
3		550-1000	0,15	2,2	0,75	1
4	iso-octane	550-1000	0,125	1,56	1	1
5	toluène	550-1000	0,15	1,5	1	1
6		550-1000	0,15	1.08	1,25	1
7		550-1000	0,15	1,8	0,75	1
8	méthanol	550-1180	1	1,35	1	1
9		550-1180	1	1,2	1,25	1
10		550-1180	1	2	0,75	1

En plus des hydrocarbures injectés, les fractions molaires des espèces suivantes ont été mesurées : CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, l'éthane, l'éthylène, l'acétylène, le propène, l'iso-butène, le 1-pentène, le 1-hexène, le benzène (pour les tests avec le toluène). Les résultats obtenus pour les cas de base sont présentés sur les figures V.3-1 à V.3-4 simultanément avec les résultats obtenus avec addition de NO. Les figures montrent l'évolution de la concentration des espèces en fonction de la température. Seules les concentrations en hydrocarbure injecté, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et hydrocarbure intermédiaire majoritaire sont montrées car elles suffisent à illustrer les principales observations.

En l'absence de NO, les figures V.3-1 a à V.3-5 a montrent qu'à basse température ( $T < 750$  K), le n-heptane réagit à partir de 550 K avec production de CO et CO<sub>2</sub> (figures V.3-2 a et V.3-3 a), CH<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O (non présentés ici), et quelques hydrocarbures saturés et insaturés. L'oxydation de l'iso-octane, du toluène ou du méthanol n'est pas détectée dans ce domaine de température, sous 10 atmosphères. Au-delà de 550 K, l'oxydation du n-heptane devient plus importante. Il y a formation non négligeable d'hydrocarbures intermédiaires, dont l'éthylène qui est majoritaire (figure V.3-5 a) suivi du propène (non montré). La combustion de n-heptane dans le régime intermédiaire commence dès 750 K au lieu de 850 K à pression atmosphérique. Ceci est peut-être dû à l'écart entre le temps de séjour des gaz dans le réacteur à 1 atm et à 10 atm.

L'oxydation de l'iso-octane démarre dès 790 K avec une production rapide de CO, CO<sub>2</sub>, formaldéhyde, eau et des hydrocarbures saturés et insaturés. L'iso-butène est ici l'intermédiaire majoritaire (figure V.3-5 b) suivi par le propène (non montré). A pression atmosphérique, l'oxydation ne commençait qu'à 850 K.

L'oxydation du toluène débute ici à 910 K au lieu de 1030 K lors des expériences à 1 atm. Le benzène est l'hydrocarbure intermédiaire majoritaire (figure V.3-5 c) suivi par le méthane (figure V.3-4 c). La conversion du CO en CO<sub>2</sub> commence à 1000 K. Celle-ci est presque totale à 1180 K. A pression atmosphérique l'oxydation du toluène était beaucoup moins rapide avec seulement 120 ppmv de CO<sub>2</sub> formés à 1180 K comparé à 4000 ppmv à 10 atm.

Pour le méthanol, la réaction d'oxydation s'amorce à 760 K au lieu de 880 K à pression atmosphérique. Comme à pression atmosphérique, le formaldéhyde est l'intermédiaire majoritaire (figure V.3-5 d). Il atteint des concentrations 1,4 à 7 fois plus importantes que lors de l'oxydation des autres hydrocarbures étudiés ici. A des températures intermédiaires ( $T > 760$  K), l'oxydation du méthanol est plus sensible à la température que les autres hydrocarbures. Ceci s'observe clairement en comparant les profils de CO<sub>2</sub>. Entre 800 et 900 K, CO<sub>2</sub> augmente de 4000 ppmv lors de l'oxydation du méthanol alors que des augmentations de seulement 1500 ppmv et 1000 ppmv sont observées respectivement pour le n-heptane et l'iso-octane. La production de dioxyde de carbone étant très exothermique, ce comportement pourrait être un élément à considérer pour expliquer le meilleur fonctionnement du méthanol en mode ATAC sur moteur 2 temps.

### V.3 Etude de l'influence de NO

Alors qu'à 1 atm, la présence de 10 à 500 ppmv de NO dans le réacteur n'altérerait significativement que les taux de réaction du n-heptane et de l'iso-octane, à 10 atm une accélération du taux de réaction des quatre combustibles étudiés est observée. Les effets du monoxyde d'azote dépendent de la température, de la teneur en NO injectée et de la nature du réactif. L'influence de ce composé des gaz brûlés sera présenté en fonction des domaines de température étudiés.

#### V.3.1 Régime des basses températures

Seul le n-heptane réagit dans cette plage de température. A des températures inférieures à 750 K, l'addition de petites quantités de NO (10 à 50 ppmv) reste sans effet sur la réactivité du n-heptane. Les résultats des tests réalisés en présence de 10 ppmv de NO montrent des effets similaires aux résultats obtenus en présence de 50 ppmv de NO et ne sont pas présentés ici. L'absence d'effet peut s'expliquer par le fait que l'oxydation du n-heptane dans ce domaine de flamme froide à 10 atm, est suffisamment rapide pour que le système ne soit pas sensible aux interactions avec NO. Avec l'addition de 50 ppmv de NO, on observe en fait un léger effet inhibiteur qui se caractérise par une augmentation de la température d'amorçage de la combustion (figure V.3-1 a). L'addition d'une quantité plus importante de NO, soit 500 ppmv, accentue d'autant plus cet effet inhibiteur (figures V.3-1 a à V.3-5 a), la température "d'allumage" atteignant 650 K. Ce manque d'effet accélérateur du NO pourrait s'expliquer par le fait que les vitesses de réaction de recombinaison sont favorisées aux pressions élevées. Ces réactions deviendraient donc dominantes, notamment la formation de HONO (Prabhu et al., 1996) :



Les figures V.3-6 a et V.3-7 a montrent un déficit en  $\text{NO}_x$  atteignant 60 à 70 % de la teneur injectée. Ce déficit s'accompagne d'une production importante de  $\text{NO}_2$  et de la disparition quasi complète de NO. Ceci corrèle avec l'amorçage de la réaction vers 580 K avec 50 ppmv de NO et vers 650 K avec 500 ppmv de NO. On peut donc associer la production de  $\text{NO}_2$  avec un certain taux de réaction. La perte d'azote peut s'expliquer par la formation d'acide nitreux (II-31) ou de  $\text{RONO}_2$  :



NO peut également former des nitroalcanes par la réaction II-32 :



Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par d'autres auteurs dans des études portant sur l'oxydation en réacteur tubulaire de 1-pentène à 6 atm en présence de 400 ppmv de NO (Prabhu et al., 1996) ou de n-butane à 12,5 atm en présence de 100 ppmv de NO (Stein et al., 1992). Nous avons également observés ces effets lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique du n-heptane à pression atmosphérique (paragraphe IV.3-1).

Lors des essais réalisés ici, les espèces HONO, RONO<sub>2</sub> et nitroalcanes (nitrométhane ou nitroéthane) n'ont pas été détectées en IRTF (en dépit de les avoir cherchés). Des teneurs en HONO, jusqu'à 25 ppmv, ont été mesurées à pression atmosphérique. HONO était alors détectable car les taux de réaction étaient bien moindres, avec une formation maximale de 200 ppmv d'eau à basse température comparée à 1700 ppmv d'eau à 10 atm. Le domaine d'absorption infra rouge des liaisons constitutives de HONO, RONO<sub>2</sub> et des nitroalcanes est couvert par le spectre infra rouge de l'eau et de certains hydrocarbures. Les teneurs en eau formées lors de ces expériences sont tellement importantes qu'il a été impossible d'observer les petites teneurs en HONO, RONO<sub>2</sub> ou en nitroalcanes qui auraient pu être formées.

Les effets observés avec le n-heptane ne le sont pas avec les autres hydrocarbures, probablement parce que les réactions d'oxydation de ces espèces sont trop lentes pour qu'un effet du NO soit observé. Ainsi, dans nos conditions il n'y a pas de chimie de flamme froide pour l'iso-octane ni en l'absence ni en présence de NO (figures V.3-1 b à V.3-5 b) ce qui n'est pas étonnant si c'est l'aspect inhibiteur du NO qui l'emporte à 10 atm. La même absence de réactivité est notée pour le toluène (figures V.3-1 c à V.3-5 c) et le méthanol (figures V.3-1 d à V.3-5 d) avant respectivement 820 et 850 K. Un déficit en NO<sub>x</sub>, atteignant 80 % de la teneur injectée, est observé lors de l'oxydation de l'iso-octane (figure V.3-6 b). Comme dans le cas du n-heptane, cette perte d'azote s'accompagne d'une production importante en NO<sub>2</sub> et de la diminution de NO. Ceci suggère l'existence d'un très léger taux de réaction pour l'iso-octane dans le régime des basses températures mais qui ne s'observe que sur la formation de NO<sub>2</sub>. Dans le régime de basse température, des mesures d'hydrocarbures n'ont été réalisées qu'à ~630 K. On observe alors une très faible production de CH<sub>4</sub> et iC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>. Il est à regretter l'absence de mesures plus détaillées dans ce régime de température. Le déficit d'azote observé dans le cas des expériences réalisées en présence de méthanol (figure V.3-6 d) ou de toluène (figure V.3-6 c) est bien moindre.

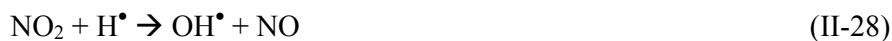
### V.3.2 Régime des températures intermédiaires

A des températures supérieures à 750 K, l'addition de NO accélère l'oxydation du n-heptane. En terme de production de CO<sub>2</sub>, le gain de réactivité en présence de 50 ppmv de NO est équivalent à une diminution de la température d'environ 100 K pour un taux de production donné de CO<sub>2</sub> (figure V.3-3 a). L'effet du NO est plus important à 10 atm qu'à pression atmosphérique, puisqu'une diminution de la température d'environ 30 K est observée pour un taux de production donné de CO<sub>2</sub> (figure IV.3-3 a). Cet effet, plus marqué sous pression, est peut-être dû à une production plus importante de radicaux HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, menant à une plus grande production d'espèces NO<sub>2</sub> (réaction II-29), accélérant ainsi l'effet net de la réaction (IV-1). En présence de 500 ppmv de NO, la réaction est favorisée avec une réduction supplémentaire de 30 K de la température par rapport à l'addition de 50 ppmv de NO. L'effet de l'addition de NO sur l'oxydation du n-heptane dans le domaine des températures intermédiaires n'a donc pas une évolution linéaire en fonction de la teneur ajoutée.

Dans cette plage de température, au-delà de la zone NTC, la production de HO<sub>2</sub><sup>•</sup> devient très importante



L'espèce radicalaire HO<sub>2</sub><sup>•</sup> joue un rôle important dans la cinétique d'oxydation des hydrocarbures. La présence de NO peut accélérer les vitesses de réaction en transformant HO<sub>2</sub><sup>•</sup> en OH<sup>•</sup> à partir des réactions :



avec pour effet net :



De plus, comme indiqué au chapitre II, OH<sup>•</sup> est beaucoup plus réactif avec les hydrocarbures que H<sup>•</sup> ou HO<sub>2</sub><sup>•</sup>.

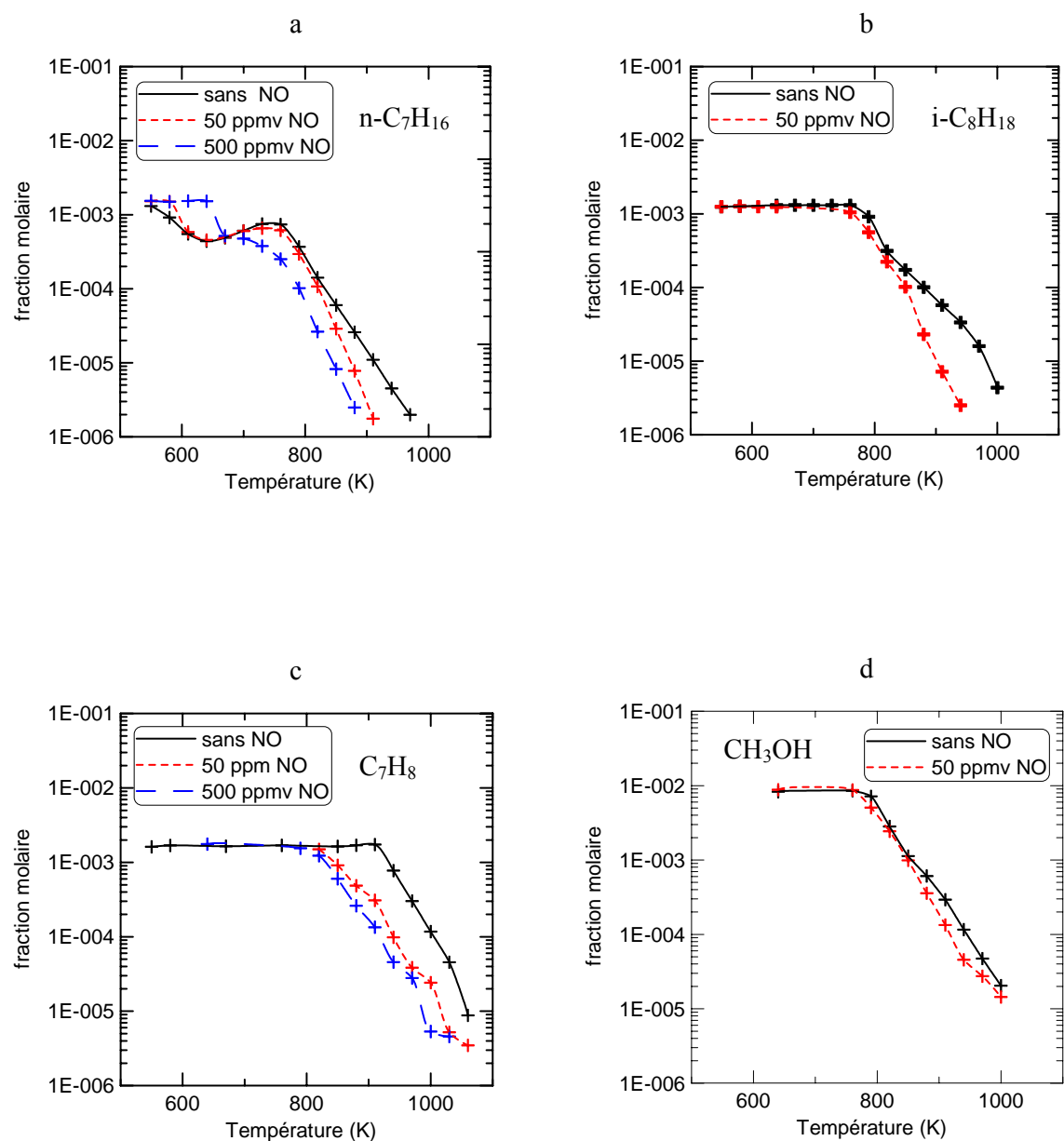
NO favorise l'oxydation de l'iso-octane dans ce domaine de température ; un décalage maximal des profils de fractions molaires de 110 K est observé (figure V.3-3b). NO catalyse la réaction (IV-1). Tout comme dans le cas du n-heptane, on constate que l'effet du NO est plus important à 10 atm qu'à pression atmosphérique. En effet, une diminution de la température d'environ 20 K est observée pour un taux de production donné de CO<sub>2</sub> (figure IV.3-3 b). Ce phénomène de catalyse a déjà été observé lors de l'oxydation d'espèces non-

hydrocarbonées comme CO en mélanges pauvres favorisant la formation de  $\text{HO}_2^\bullet$  (Roesler et al., 1995).

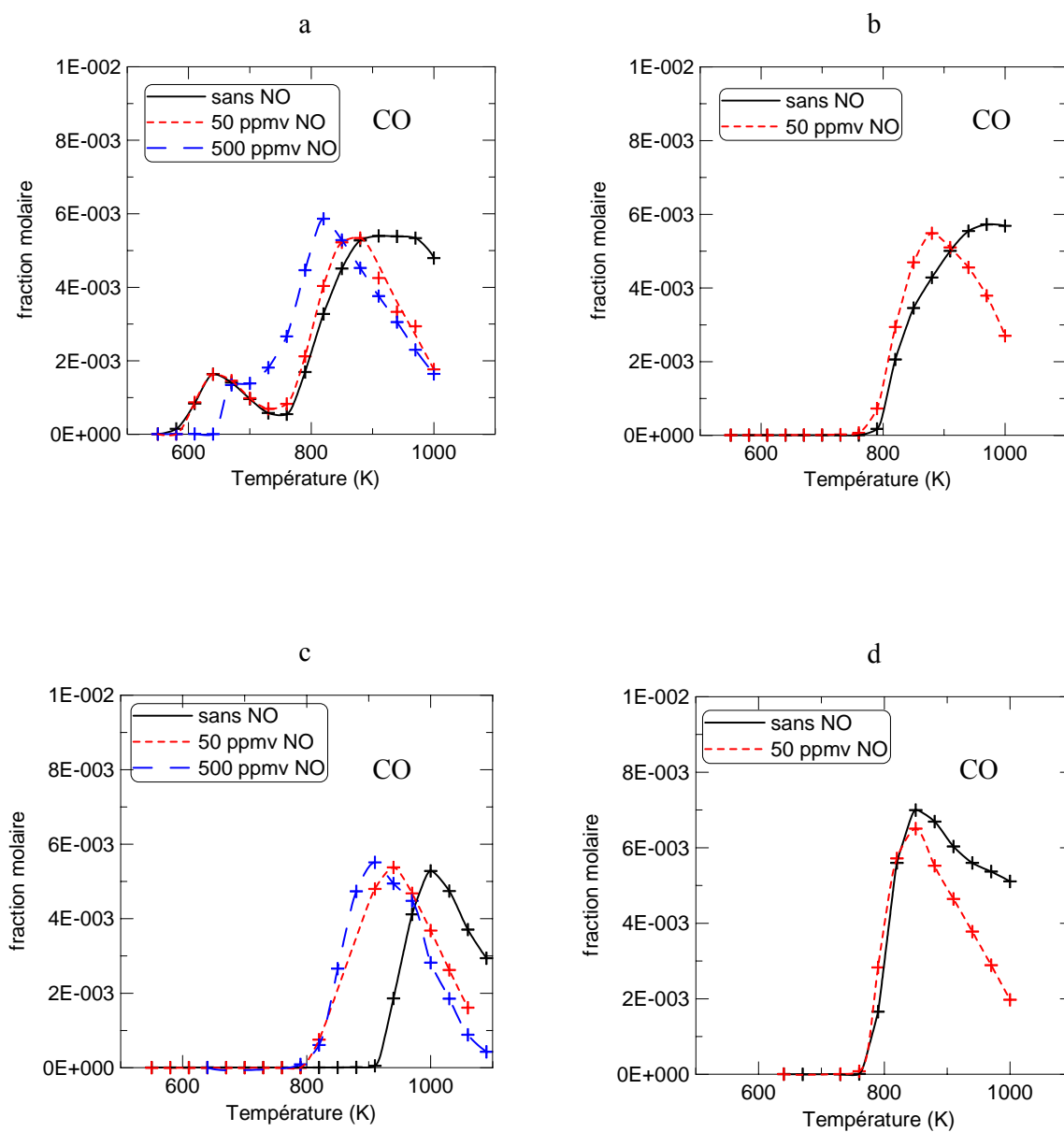
En contradiction avec les observations faites à 1 atm, à 10 atm la présence de NO a un effet promoteur très marqué sur l'oxydation du toluène dans le domaine des températures intermédiaires. A pression atmosphérique, l'oxydation du toluène a lieu dans le régime des hautes températures où  $\text{HO}_2^\bullet$  est peu important, ce qui peut expliquer le manque d'effet du NO. A 10 atm, avec 50 ppmv de NO, la formation des produits démarre un peu avant 820 K au lieu de 920 K sans NO. Une baisse de température de 60 à 90 K est alors observée pour un taux de réaction donné (figures V.3-1 c à V.3-5 c). La conversion de CO en  $\text{CO}_2$  devient rapide à partir de 950 K (au lieu de 1000 K sans NO) et est presque totale à 1100 K. L'addition de 500 ppmv de NO n'apporte qu'une baisse supplémentaire de 30 K. Comme pour le n-heptane, l'effet du NO en fonction de la teneur ajoutée est non-linéaire. Le rôle du NO est ici assez similaire à celui observé lors de l'oxydation des alcanes.

Nos résultats montrent un effet favorable modéré de l'addition de NO sur l'oxydation du méthanol. On constate aux plus hautes températures un décalage maximal de 90 K pour un taux de réaction donné qui ne s'observe pratiquement que sur la courbe du  $\text{CO}_2$ . Ceci laisse supposer que NO n'altère pas la chimie de décomposition du méthanol mais seulement la chimie d'oxydation de CO. Held et al. (1994) ont aussi montré que l'addition en réacteur tubulaire de 50 ppmv de NO augmente la vitesse d'oxydation du méthanol à 12,5 atm entre 780 et 820 K. Un décalage en température de 15 K est observé vers 800 K entre les profils du méthanol en présence et en absence de NO pour un taux de réaction donné (Held et al., 1994).

Au-delà de 750 K, un déficit en  $\text{NO}_x$  par rapport aux teneurs injectées (figures V.3-6 et V.3-7 a et b) est observé dans le cas de l'oxydation du n-heptane et de l'iso-octane en présence de 50 ou de 500 ppmv de NO. Ce déficit est moins important lors de l'oxydation du toluène et du méthanol (figures V.3-6 c et V.3-6 d). Dans ce domaine de température, la perte d'azote peut être due à la réduction de NO en  $\text{N}_2$ . Expérimentalement, nous n'avons pas réussi à détecter les éventuels autres produits : acide nitreux ou nitroalcane.

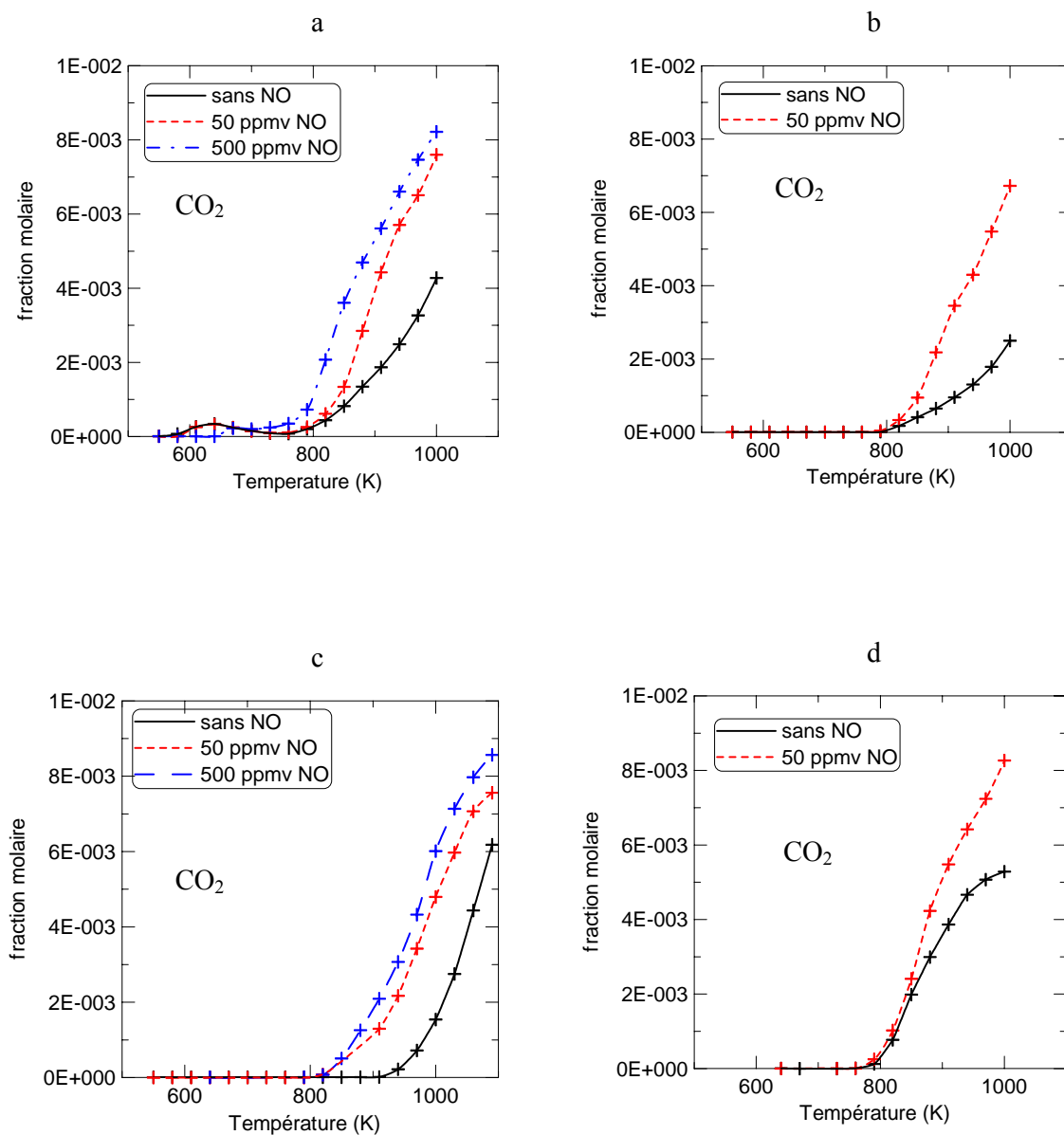


**Figure V.3-1 :** Comparaison des profils de fraction molaire des réactifs en fonction de la température lors de l'oxydation à 10 atm du n-heptane (a), de l'iso-octane (b), du toluène (c) et du méthanol (d) avec et sans injection de NO.

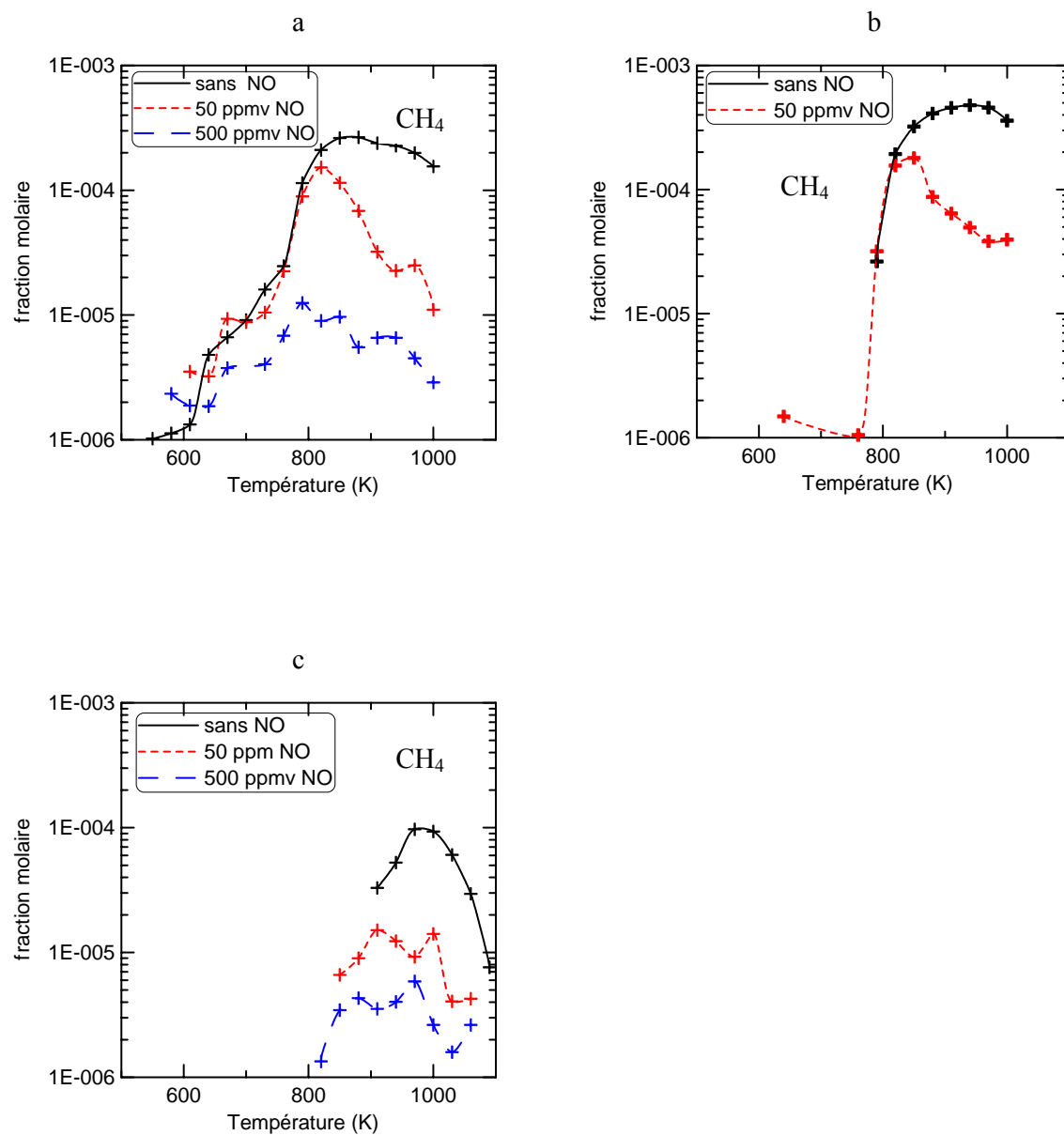


**Figure V.3-2 :** Comparaison des profils de fraction molaire de CO en fonction de la température lors de l'oxydation à 10 atm du n-heptane (a), de l'iso-octane (b), du toluène (c) et du méthanol (d) avec et sans injection de NO.

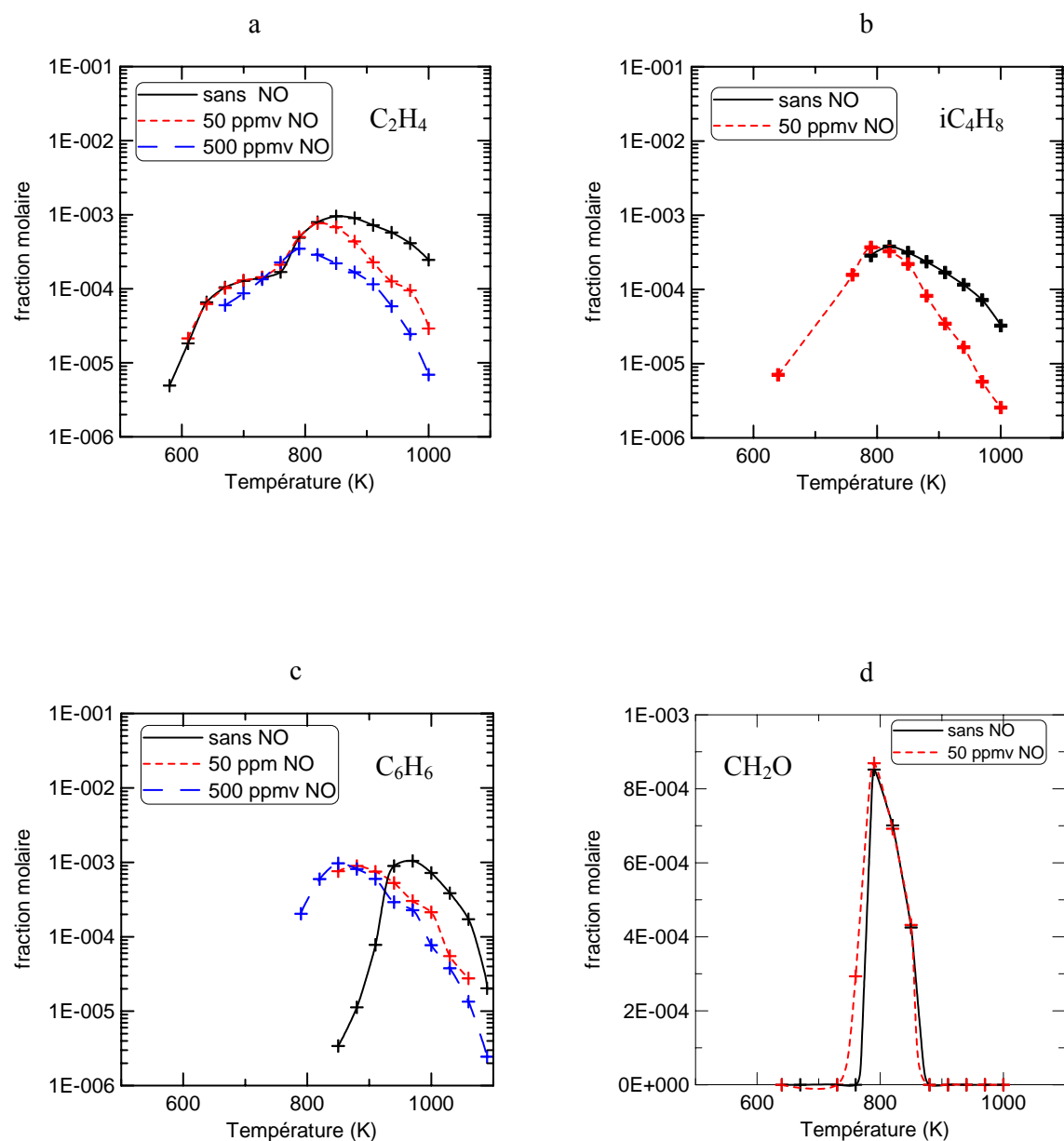




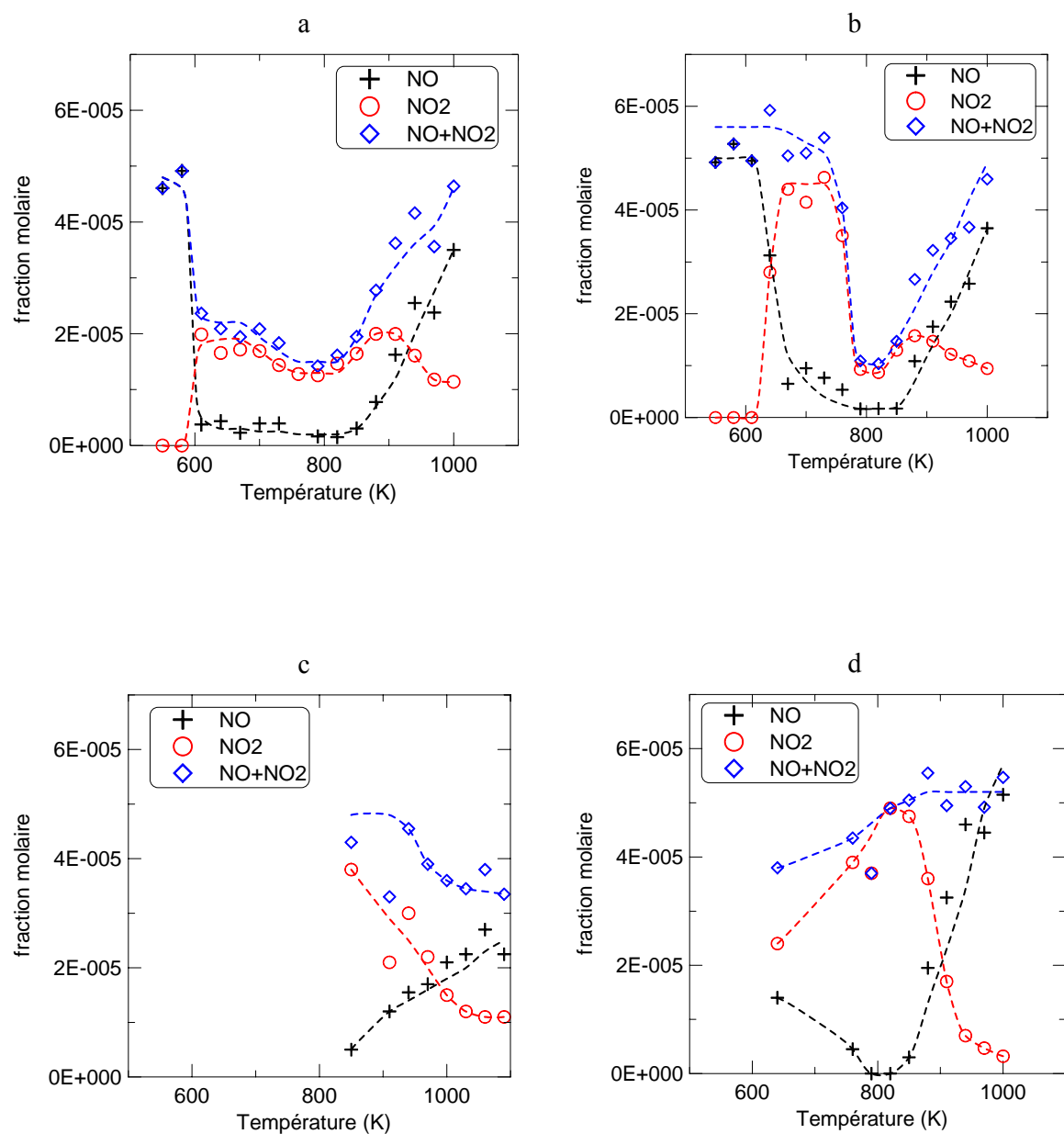
**Figure V.3-3 :** Comparaison des profils de fraction molaire de CO<sub>2</sub> en fonction de la température lors de l'oxydation à 10 atm du n-heptane (a), de l'iso-octane (b), du toluène (c) et du méthanol (d) avec et sans injection de NO.



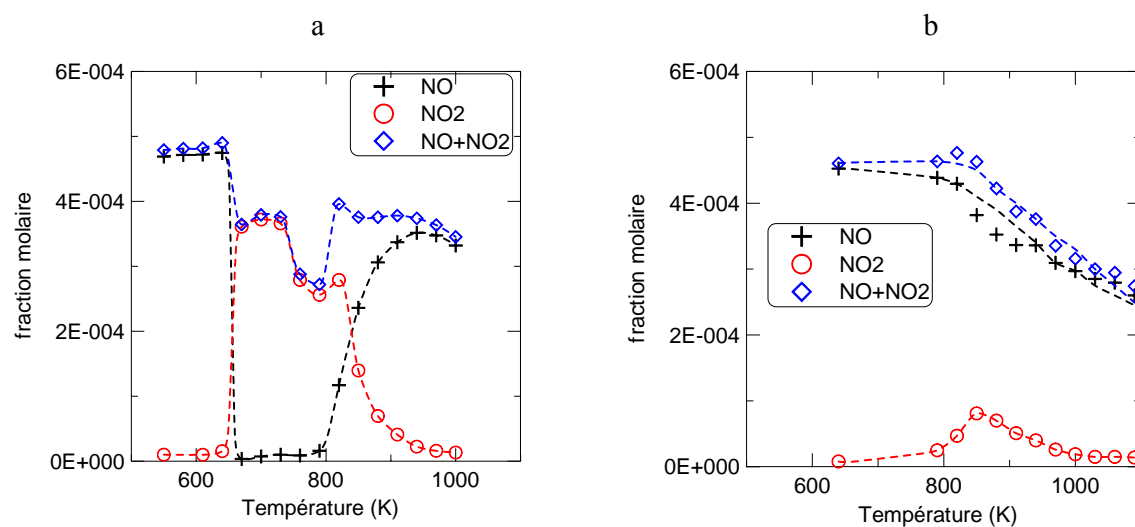
**Figure V.3-4 :** Comparaison des profils de fraction molaire de CH<sub>4</sub> en fonction de la température lors de l'oxydation à 10 atm du n-heptane (a), de l'iso-octane (b) et du toluène (c) avec et sans injection de NO.



**Figure V.3-5 :** Comparaison des profils de fraction molaire des intermédiaires majoritaires en fonction de la température lors de l'oxydation à 10 atm du n-heptane (a), de l'iso-octane (b), du toluène (c) et du méthanol (d) avec et sans injection de NO.



**Figure V.3-6 :** Profils en fraction molaire de NO, NO<sub>2</sub> et de leur somme en fonction de la température lors de l'oxydation à 10 atm du n-heptane (a), de l'iso-octane (b), du toluène (c) et du méthanol (d) en présence de 50 ppmv de NO.



**Figure V.3-7 :** Profils en fraction molaire de NO, NO<sub>2</sub> et de leur somme en fonction de la température lors de l'oxydation à 10 atm du n-heptane (a) et du toluène (b) en présence de 500 ppmv de NO.

#### V.4 Effet de la richesse sur l'influence de NO

Les résultats obtenus à 10 atm pour les variations de richesse sont présentés dans les figures V.4-1 à V.4-4 pour l'oxydation du n-heptane, du toluène et du méthanol. Les figures montrent l'évolution de la concentration en hydrocarbure injecté, CO, hydrocarbure intermédiaire et CO<sub>2</sub> en fonction de la température. Les figures de gauche présentent les résultats sans NO et celles de droite ceux en présence de 50 ppmv de NO. L'étude en fonction de la richesse n'a pas été réalisée avec l'iso-octane.

En mélange pauvre ( $\phi = 0,75$ ), la présence de 50 ppmv de NO inhibe moins l'oxydation du n-heptane, à basse température ( $T < 600$  K), qu'à la stœchiométrie, comme on peut le remarquer sur la figure V.4-1 b. A plus haute température ( $600 \text{ K} < T < 800$  K), l'addition de NO semble avoir un très léger effet accélérateur par rapport à la richesse 1 (figures V.4-1 b et V.4-2 b). Puis, au-delà de 800 K, l'effet de NO est moindre (figure V.4-3 b).

Au-delà de 800 K, l'oxydation en mélange pauvre de toluène en présence de 50 ppmv de NO est moins accélérée par rapport à la stœchiométrie. L'effet est visible sur le profil du toluène (figure V.4-1d). Il est très peu marqué pour les autres espèces mesurées puisque leur formation reste plus importante qu'à la stœchiométrie.

En mélange pauvre et au-delà de 750 K, on observe un effet moindre de NO sur l'oxydation du méthanol par rapport à la stœchiométrie (figures V.4-2 f et V.4-3 f).

Alzueta et al. (2001) montrent qu'en mélange pauvre, l'addition de 345 ppmv de NO a un effet favorable sur l'oxydation à pression atmosphérique du méthanol. En mélange pauvre, la réaction majoritaire de consommation de CH<sub>2</sub>OH• devient :



Les oxydes d'azote présents vont alors réagir avec les radicaux HO<sub>2</sub>• et H• par les réactions :



Les radicaux OH•, très réactifs, vont favoriser l'oxydation du combustible. L'effet en mélange pauvre observé ici reste sensiblement identique à celui observé à la stœchiométrie. Les effets de richesse sur l'oxydation des hydrocarbures en présence de NO peuvent s'expliquer de la même manière que pour le méthanol, exception faite de la réaction (II-34).

En mélange riche ( $\phi = 1,25$ ), NO présente un effet similaire sur la réactivité du n-heptane à basse température ( $T < 650$  K) que celui observé à la stœchiométrie. A plus haute température, l'effet du NO est moins promoteur qu'aux conditions stœchiométriques. En présence de NO les écarts de température entre le milieu riche et le milieu stœchiométrique à taux de réaction donné, au delà de 830 K, sont d'environ 90 K (figures V.4-2 b et V.4-3 b).

A cette richesse, NO présente un effet légèrement moins promoteur sur l'oxydation du toluène (figures V.4-1 d et V.4-2 d). La consommation de toluène est quasi-identique à celle observée à la stœchiométrie (figure V.4-1 c). La consommation de CO est légèrement accélérée de 800 à 900 K. Puis, dès 950 K la réactivité devient moins importante qu'à la stœchiométrie avec un écart en température, à taux de réaction donné, entre les valeurs observées à la stœchiométrie et en milieu riche de 20 K en présence de NO (figure V.4-2 d).

L'addition de NO a un effet moins promoteur sur l'oxydation en mélange riche de méthanol qu'à la stœchiométrie. On observe un écart de réactivité entre le milieu stœchiométrique et le milieu riche en présence de NO (environ 120 K sur la figure V.4-3 f).

Alzueta et al. (2001) montrent qu'en mélange riche, l'addition de 505 ppmv de NO a un effet moins favorable sur l'oxydation du méthanol pour des températures supérieures à 900 K. A cette richesse, NO va interagir avec les radicaux  $\text{HO}_2^\bullet$  (réaction II-29), mais également avec  $\text{CH}_2\text{OH}^\bullet$  par une importante réaction de ramification :



Les radicaux  $\text{HNO}^\bullet$  vont réagir par une séquence de réactions qui sera responsable de l'inhibition de la réaction d'oxydation du méthanol :



Ici un effet moins promoteur de 50 ppmv de NO sur l'oxydation du méthanol en mélange riche qu'à la stœchiométrie a été observé. Les effets de richesse sur l'oxydation des hydrocarbures en présence de NO peuvent s'expliquer de la même manière que pour le méthanol, exception faite de la réaction (II-35).

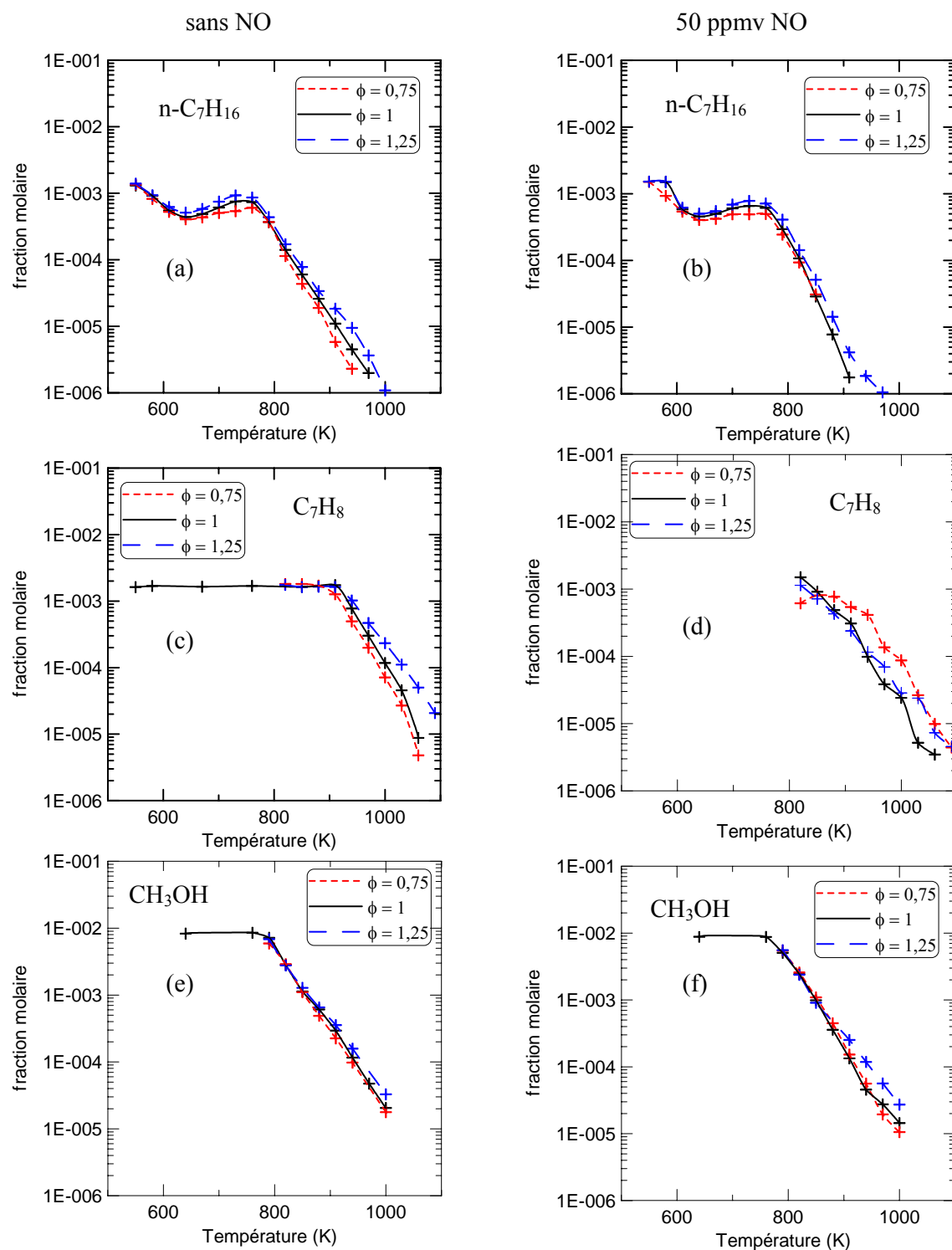
Les effets de richesse sur l'oxydation à 10 atm, en présence de NO, de ces quatre combustibles sont très faibles et restent difficilement identifiables. On constate qu'en milieu pauvre, dans le domaine des températures intermédiaires, NO semble avoir un effet moindre qu'à la stœchiométrie sur l'oxydation des trois réactifs testés. En milieu riche, l'effet du NO

## V- LES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX OBTENUS À 10 ATMOSPÈRES

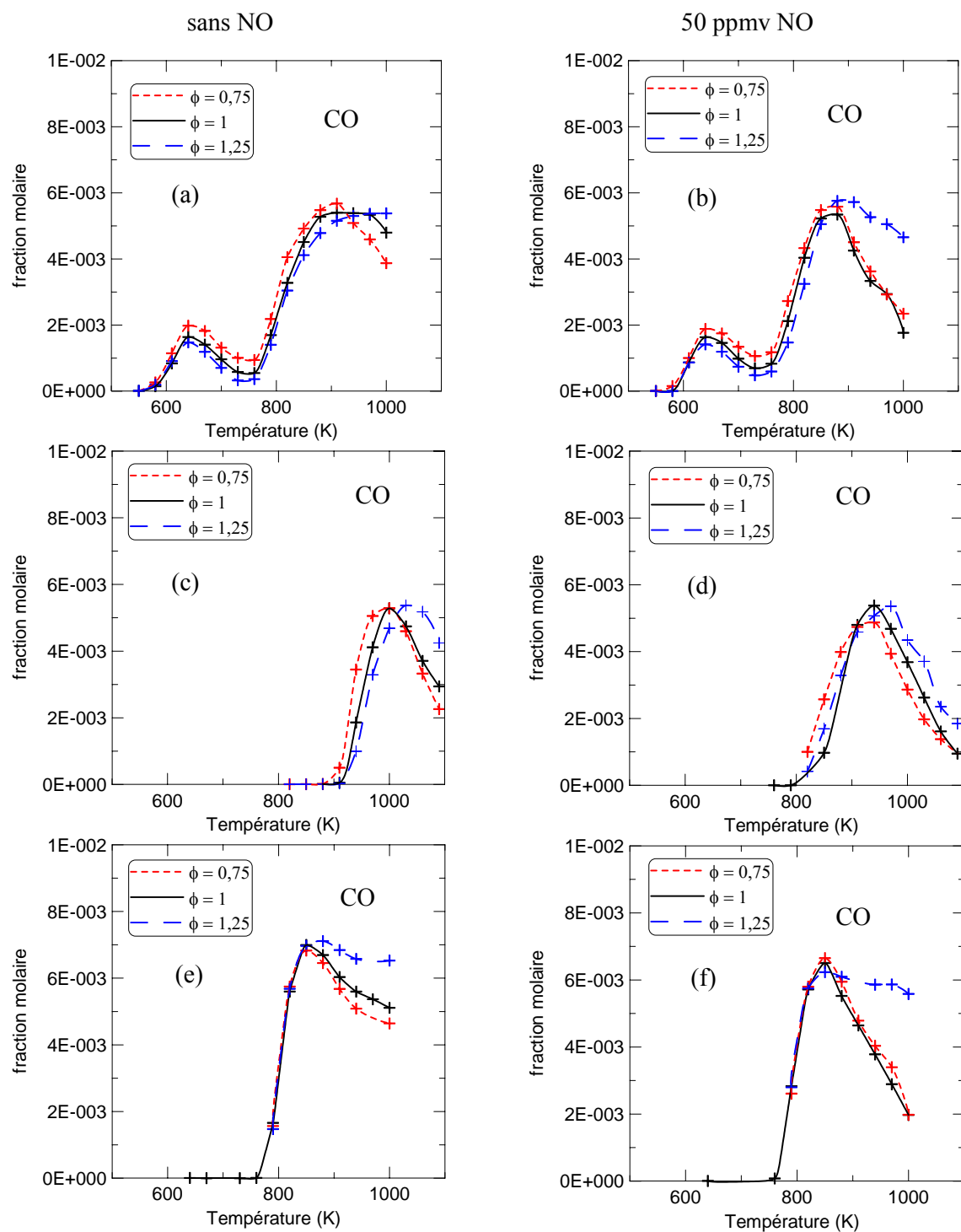
---

est légèrement moins promoteur qu'à la stœchiométrie dans le cas de l'oxydation de ces trois hydrocarbures.

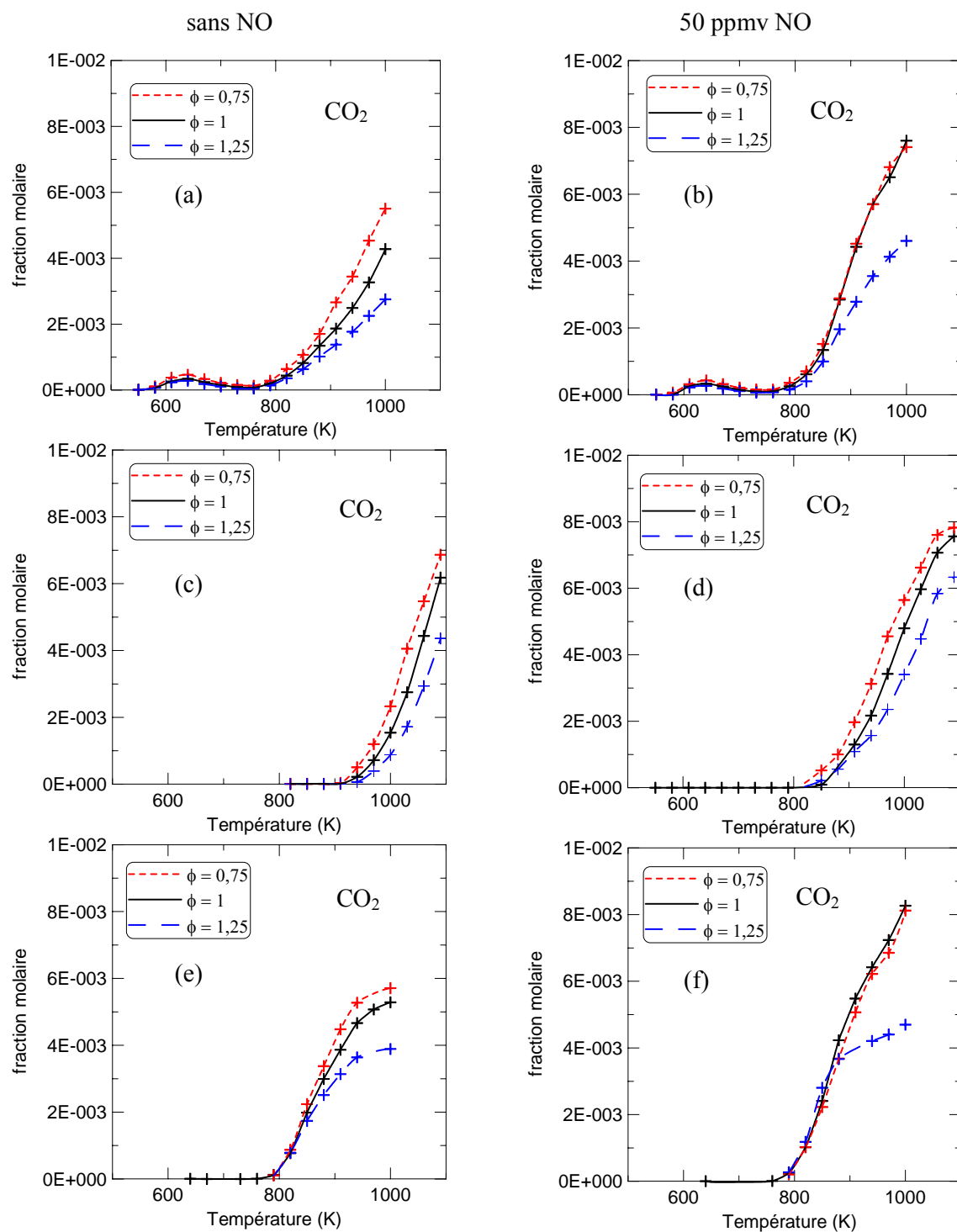




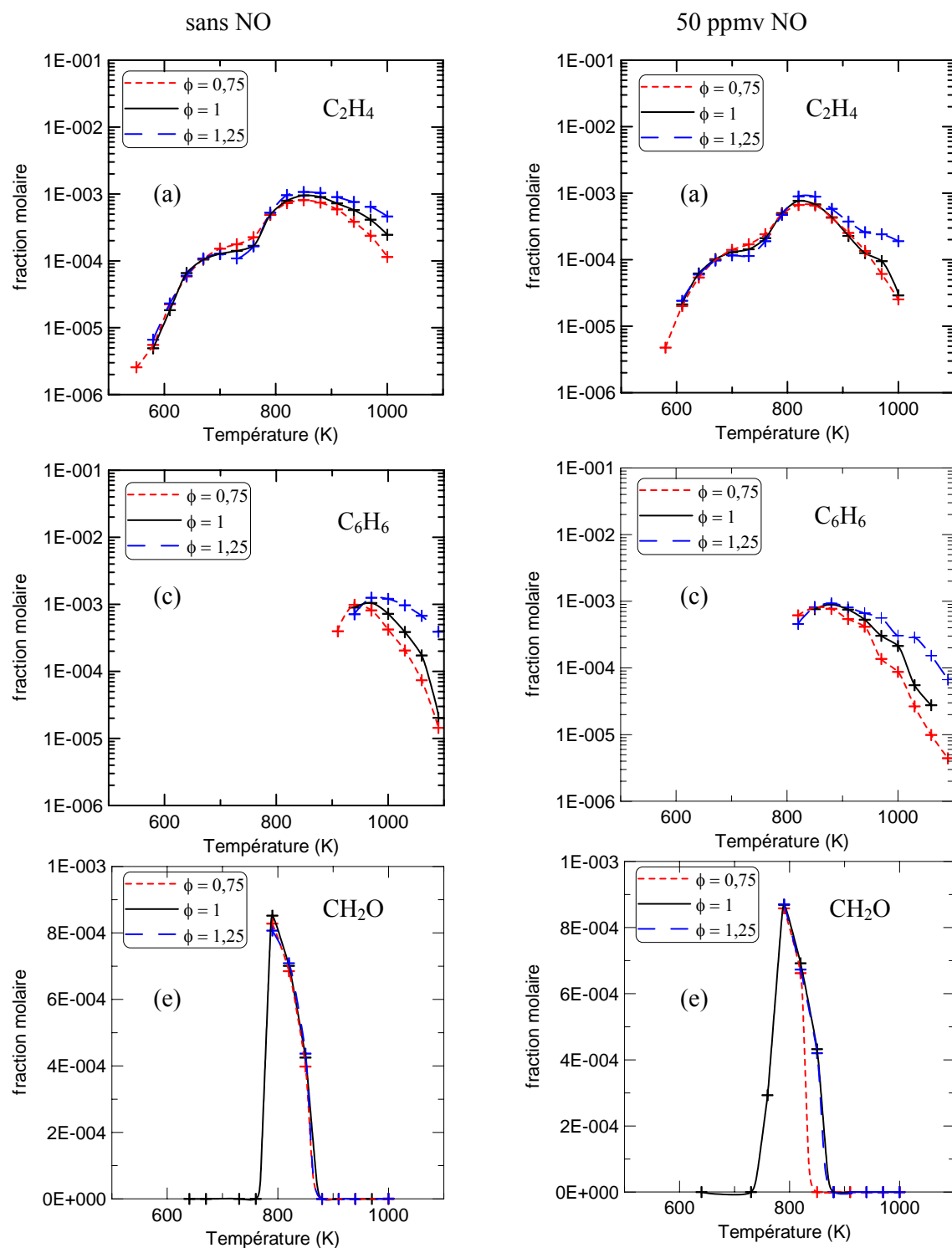
**Figure V.4-1:** Comparaison des profils de fraction molaire des réactifs en fonction de la température pour plusieurs richesses lors de l'oxydation à 10 atm du n-heptane (a et b), du toluène (c et d) et du méthanol (e et f) en absence de NO à gauche et en présence de 50 ppmv de NO à droite.



**Figure V.4-2 :** Comparaison des profils de fraction molaire du CO en fonction de la température pour plusieurs richesses lors de l'oxydation à 10 atm du n-heptane (a et b), du toluène (c et d) et du méthanol (e et f) en absence de NO à gauche et en présence de 50 ppmv de NO à droite.



**Figure V.4-3 :** Comparaison des profils de fraction molaire de CO<sub>2</sub> en fonction de la température pour plusieurs richesses lors de l'oxydation à 10 atm du n-heptane (a et b), du toluène (c et d) et du méthanol (e et f) en absence de NO à gauche et en présence de 50 ppmv de NO à droite.



**Figure V.4-4 :** Comparaison des profils de fraction molaire des intermédiaires majoritaires en fonction de la température pour plusieurs richesses lors de l'oxydation à 10 atm du n-heptane (a et b), du toluène (c et d) et du méthanol (e et f) en absence de NO à gauche et en présence de 50 ppmv de NO à droite.

### V.5 Conclusions

Afin de compléter la base de données expérimentales établie à pression atmosphérique sur les effets des gaz brûlés sur l'oxydation des hydrocarbures, nous avons effectué une série d'expériences en réacteur auto-agité par jets gazeux à 10 atm. Nous avons étudié l'oxydation du n-heptane, de l'iso-octane, du toluène et du méthanol en présence de NO. Les autres constituants des gaz brûlés n'ont pas été étudiés car ils montrent des effets négligeables sur l'oxydation de ces combustibles à pression atmosphérique.

A basse température ( $T < 750$  K), seul le n-heptane présente un taux de réaction notable en l'absence de NO. Contrairement aux essais menés à pression atmosphérique, l'addition de 50 ppmv de NO est sans effet accélérateur sur les réactions de basse température du n-heptane. Par contre, avec 500 ppmv de NO l'oxydation est inhibée. On retrouve donc l'effet inhibiteur de grandes quantités de NO qui avait été observé à pression atmosphérique. Pour les autres hydrocarbures étudiés, la présence de monoxyde d'azote reste sans effet dans ce domaine de température.

A plus haute température ( $T > 750$  K), la présence de NO favorise de manière prononcée l'oxydation des quatre combustibles. Ceci contraste avec les essais réalisés à pression atmosphérique où NO n'avait que peu d'effet sur l'oxydation du toluène et voire aucun sur celle du méthanol. Ce résultat suggère que l'effet du NO soit générique dans ces conditions, avec un mécanisme lié aux réactions de transformation de  $\text{HO}_2^\bullet$  en  $\text{OH}^\bullet$  via les réactions :



avec un effet net :



L'effet plus important du NO à 10 atm qu'à 1 atm, provient probablement des plus fortes teneurs en  $\text{HO}_2^\bullet$  qui accélèrent ce processus catalytique.

Nous avons constaté un déficit en  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) assez important par rapport aux teneurs injectées dans le cas de l'oxydation du n-heptane et de l'iso-octane. Ce déficit est moins important dans le cas de l'oxydation du toluène ou du méthanol et il diminue progressivement avec des teneurs croissantes en NO. Cette perte d'azote serait due à la formation d'espèces azotées non mesurées (nitroalcanes, HONO) ou à la conversion de NO en  $\text{N}_2$ .

L'effet de NO à différentes richesses a également été observé lors de l'oxydation du n-heptane, du toluène et du méthanol. En milieu pauvre, dans le domaine des températures intermédiaires, NO semble avoir un effet moindre qu'à la stœchiométrie sur l'oxydation des trois combustibles testés. En milieu riche, cet effet de NO persiste dans le cas de l'oxydation du méthanol, tandis qu'un effet légèrement moins promoteur est observé dans le cas de l'oxydation du n-heptane et du toluène aux plus hautes températures.

Le développement de mécanismes détaillés de cinétique chimique décrivant l'oxydation des hydrocarbures et incluant les réactions d'interactions NO-hydrocarbures permettra de mieux comprendre ces processus d'interaction à 10 atmosphères. Les résultats de modélisation utilisant de tels mécanismes seront traités dans le chapitre suivant.



## CHAPITRE VI

### MODELISATION EN REACTEUR PARFAITEMENT AGITE

Nous avons établi expérimentalement une base de données sur l'oxydation du n-heptane, de l'iso-octane, du toluène et du méthanol à la fois qualitative, avec les tests effectués à pression atmosphérique et quantitative avec les expériences réalisées sous 10 atmosphères. Suite à cette étude expérimentale, nous avons cherché à modéliser les interactions de NO avec l'oxydation de ces hydrocarbures grâce au code de calcul PSR du logiciel Chemkin (détaillé en annexe D). Pour cela nous avons utilisé des mécanismes détaillés de cinétique chimique décrivant l'oxydation des quatre carburants que nous avons étudiés ici. Ces mécanismes ont été développés dans la littérature et sont présentés dans le paragraphe II.2. Ce sont des mécanismes qui décrivent de façon assez satisfaisante les résultats expérimentaux, que ce soient les profils de concentration des réactifs et produits ou les délais d'auto-inflammation. Afin de tenir compte de l'influence de NO, nous avons cherché à mettre en évidence les réactions-clés de ces interactions avec les hydrocarbures (cf. chapitre II.3-2). Puis nous avons intégré ces réactions au mécanisme d'oxydation de chaque carburant.

Ce chapitre présente les résultats de comparaison calcul/expérience ainsi que les analyses de sensibilités et des voies réactionnelles utilisées pour identifier les réactions clés et les voies potentielles d'amélioration du modèle.

#### **VI.1 Les schémas cinétiques détaillés**

##### VI.1.1 Mécanismes pour l'oxydation des combustibles

Dans un premier temps, nous avons cherché à modéliser l'oxydation du n-heptane en l'absence puis en présence de NO. Pour cela, nous avons utilisé le modèle d'oxydation du n-heptane développé par Curran et al. (1998 a et b) qui décrit aussi bien le domaine des basses températures que celui des températures intermédiaires et des plus hautes températures. Ce mécanisme de cinétique chimique détaillé comporte 544 espèces et 2446 réactions élémentaires. Ce modèle a été validé grâce à des données expérimentales obtenues de 1 à 42 atm pour un domaine de température de 550 à 1700 K en réacteur auto-agité par jets gazeux, en réacteur à écoulement, en tube à choc et en machine à compression rapide.



Pour la simulation de l'oxydation de l'iso-octane, nous avons utilisé le mécanisme développé par Curran et al. (2002). Ce mécanisme englobe les réactions de basse température ainsi que celles de plus haute température. Il se compose de 857 espèces et de 3606 réactions. Le modèle reproduit bien les délais d'auto-inflammation obtenus expérimentalement en tube à choc. Il prédit également correctement les profils des produits de combustion mesurés en réacteur auto-agité par jets gazeux et en réacteur à écoulement.

Held et al. (1998) ont développé un schéma cinétique détaillé décrivant l'oxydation du méthanol comprenant 22 espèces et 97 réactions. Ce mécanisme a été validé grâce à des expériences réalisées en réacteur statique, à écoulement, en tube à choc et en flamme laminaire sur une gamme variée de conditions expérimentales (633-2050 K; 0,26-20 atm;  $0,05 \leq \phi \leq 2,6$ ). Le modèle prédit correctement l'oxydation du méthanol.

Pour le toluène, nous avons utilisé le mécanisme de Dagaut et al. (2002) qui comprend 920 réactions et 120 espèces. Ce mécanisme avait déjà été validé pour l'oxydation du benzène dans une large gamme de conditions expérimentales (0,46 à 10 atm ;  $0,19 \leq \phi \leq 1,5$  ; 950-1350 K). Le modèle reproduit correctement les résultats expérimentaux obtenus en réacteur auto-agité à 1 atm pour l'oxydation du toluène, les délais d'auto-inflammation de mélanges toluène-oxygène-argon et les vitesses de flammes de mélanges toluène-air. Ce mécanisme a été validé à pression atmosphérique, mais pas à des pressions plus élevées.

### VI.1.2 Développement du mécanisme pour la chimie de l'azote

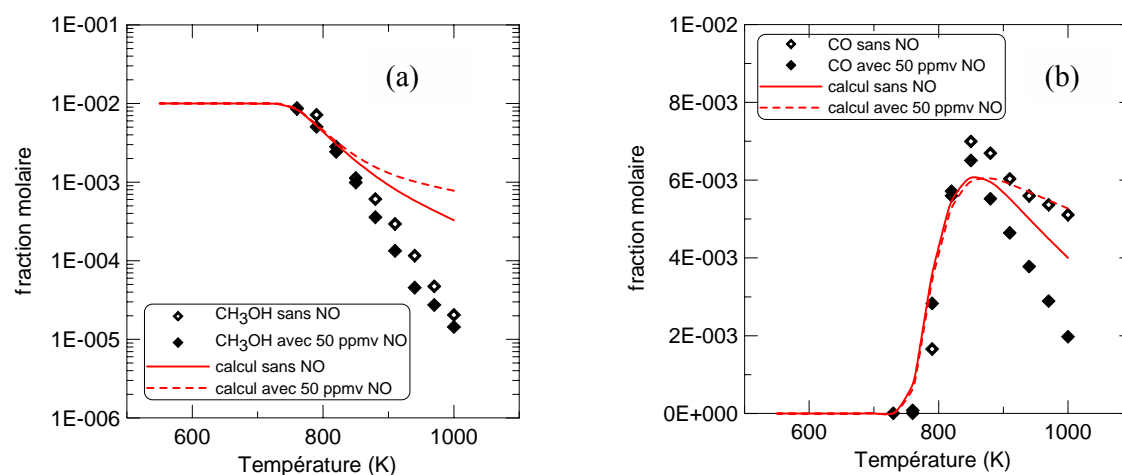
Un mécanisme décrivant la chimie de l'azote a été greffé à ceux des hydrocarbures pour décrire les effets du NO. Le mécanisme choisi a été développé par Dagaut et al. (1999b) pour décrire la recombustion du NO par le gaz naturel et les effets de NO sur l'oxydation de l'éthane à basse température. Le sous-mécanisme de basse température est basé sur les schémas de cinétique chimique développés par Bromly et al. (1996) complété par les données cinétiques d'Atkinson et al. (1992) et Wallington et al. (1992). Il inclut certaines réactions décrivant les interactions de radicaux hydrocarbonés avec NO et NO<sub>2</sub> à basse température, mais seulement pour des espèces en C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub>. Ceci est suffisant pour décrire l'oxydation du méthanol en présence de NO. Des modifications ont néanmoins du être apportées aux paramètres cinétiques de certaines réactions, à partir des données de la littérature, afin de

mieux prédire les résultats expérimentaux obtenus avec le méthanol. Pour décrire les interactions du NO dans l'oxydation du n-heptane, de l'iso-octane et du toluène, des réactions supplémentaires sont nécessaires. Nous nous sommes attachés à rajouter et à estimer des paramètres cinétiques pour certaines de ces réactions. L'ensemble des modifications sera spécifié dans cette section. Le mécanisme final est constitué de 35 espèces et 239 réactions.

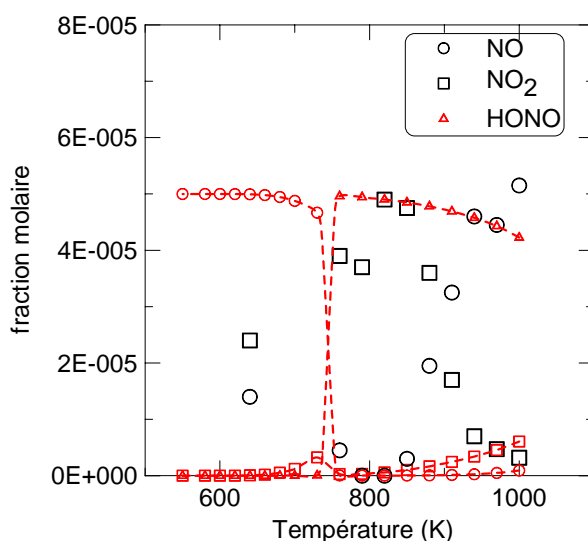
### VI.1.2.1 Le couplage méthanol-NO

Le mécanisme utilisé pour l'oxydation du méthanol est celui de Held et al. (1998) auquel ont été ajoutées les réactions pour la chimie de l'azote. Ce mécanisme d'interaction méthanol-NO est présenté en annexe E. Cet alcool est le combustible de cette étude dont le mécanisme d'oxydation est le moins complexe. Son oxydation s'amorce dans le domaine des températures intermédiaires ce qui laisse supposer que les réactions d'interactions entre  $RO_2$  et NO sont négligeables. Ceci permet de centrer la validation sur un nombre plus restreint de réactions. Les figures VI.1-1 et VI.1-2 présentent les profils de concentration de  $CH_3OH$ , CO, NO,  $NO_2$  et HONO en fonction de la température lors de l'oxydation stœchiométrique à 10 atm du méthanol en présence et en absence de NO.

Contrairement aux expériences, le mécanisme de base ainsi constitué montre un effet inhibiteur de l'addition de 50 ppmv de NO sur l'oxydation du méthanol à 10 atm. A 1000 K, les teneurs en méthanol en présence de NO atteignent jusqu'à 2,5 fois les teneurs calculées en l'absence de NO et la consommation de CO calculée est jusqu'à 1,2 fois moins importante en présence de NO. Les profils de concentration de NO,  $NO_2$  et HONO présentés en figure VI.1-2 soulignent l'existence de problèmes et sont plus à même de permettre de cibler ces problèmes. En effet, les teneurs calculées de  $NO_2$  et de NO sont très largement sous-estimées, jusqu'à 8 fois inférieures aux mesures pour  $NO_2$  et 50 fois inférieures pour NO. Enfin, le modèle prédit que NO est transformé quasi-intégralement en HONO, alors que les mesures indiquent une conversion de NO en  $NO_2$ .



**Figure VI.1-1 :** Profils en fraction molaire de  $\text{CH}_3\text{OH}$  (a) et de CO (b) en fonction de la température lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique de méthanol à 10 atm en absence de NO (symboles vides) et en présence de 50 ppmv de NO (symboles pleins). Les valeurs calculées (lignes) sont comparées aux valeurs expérimentales (symboles). Version initiale du mécanisme.



**Figure VI.1-2 :** Profils en fraction molaire de NO, de  $\text{NO}_2$  et de HONO en fonction de la température lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique de méthanol à 10 atm en présence de 50 ppmv de NO. Les valeurs calculées (lignes+petits symboles) sont comparées aux valeurs expérimentales (symboles). Version initiale du mécanisme.

Des problèmes analogues se sont révélés dans la modélisation de l'oxydation du n-heptane. Nous avons donc décidé dans un premier temps d'améliorer le mécanisme d'interactions hydrocarbures-NO à partir du mécanisme d'oxydation du méthanol. Les

réactions discutées dans ce paragraphe sont nommées (R1) à (R336) et figurent en annexe E. Les améliorations du mécanisme ont été essentiellement basées sur l'étude des profils de concentration des espèces azotées (NO et NO<sub>2</sub>) qui sont les plus révélateurs des problèmes.

Une analyse des flux de formation des espèces azotées a d'abord été réalisée, en raison de la formation trop importante de HONO. La formation de l'acide nitreux se fait essentiellement par la réaction (R171) :



La consommation de HONO se fait via trois réactions menant soit à la formation de NO<sub>2</sub> :



soit à la formation de NO :



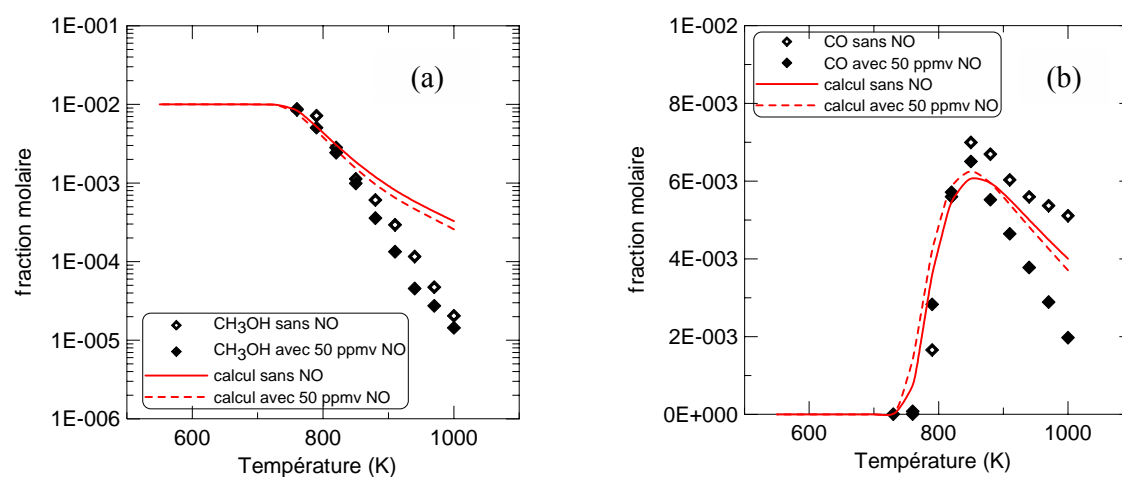
Le modèle prédit une formation trop importante de HONO et pas assez importante de NO, de 800 à 1000 K, par rapport aux données expérimentales. Une analyse de sensibilité du modèle a montré qu'une augmentation de la constante de vitesse de la réaction (R163) permettrait de diminuer les teneurs en acide nitreux en faveur de celles en NO. Les paramètres cinétiques de cette réaction ont donc été modifiés. Les paramètres cinétiques de la réaction (R163) dans le mécanisme initial correspondent à ceux développés par Glarborg et al. (1994) :  $A=2,00E+12$  (système d'unités en mole-cm-sec-K) ;  $b = -0,05$  et  $E_A = -721$  cal/mole. Dans un mécanisme plus récent, Glarborg et al. (1998) ont proposé des paramètres cinétiques différents :  $A=5,10E+23$  (système d'unités en mole-cm-sec-K) ;  $b = -2,51$  ;  $E_A = -68$  cal/mole. Nous avons donc décidé d'utiliser les paramètres les plus récents. Les variations de la constante de vitesse de la réaction  $k_{R163}$  à 700 K et à 900 K avec les anciens puis les nouveaux paramètres cinétiques utilisés dans le mécanisme sont présentés ci-dessous :

$k_{R163}$ (cm <sup>3</sup> /mol.s)		Référence
700 K	900 K	
2,42E+12	2,13E+12	Glarborg et al. (1994)
3,87E+16	2,04E+16	Glarborg et al. (1998)

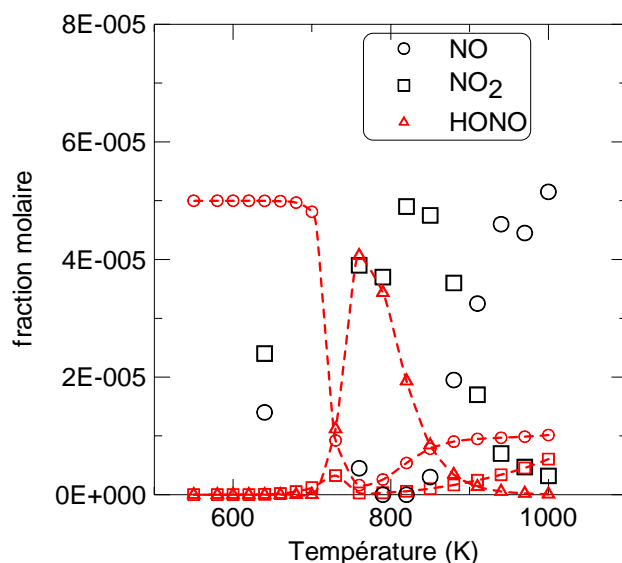
En adoptant les nouveaux paramètres cinétiques, le modèle prédit correctement un effet promoteur du monoxyde d'azote pour l'oxydation du méthanol à 10 atm (figure VI.1-3). Toutefois, l'effet reste bien inférieur à celui mesuré expérimentalement, comme le montrent clairement les profils de CO. Nous avons également comparé les nouveaux profils calculés

des espèces azotées NO et NO<sub>2</sub> aux valeurs expérimentales (figure VI.1-4). On constate de grandes teneurs calculées en HONO alors que cette espèce n'a pas été détectée lors de nos expériences entre 700 et 850 K. Dans ce même domaine de température, le modèle surestime d'un facteur 2 les teneurs en NO mesurées et ne prédit que de très faibles teneurs en NO<sub>2</sub>, alors que celles-ci ont été mesurées entre 40 et 50 ppmv. On remarque donc un déficit important en NO<sub>2</sub>. Aucune autre espèce azotée calculée ne présente une fraction molaire importante. Le déficit d'azote calculé aux températures supérieures à 700 K est donc lié à la réduction du NO en N<sub>2</sub>.

Nous avons réalisé une analyse de sensibilité du modèle ainsi qu'une analyse des voies réactionnelles à différentes températures afin de mieux comprendre le flux d'azote. Ces analyses sont en partie présentées dans la suite de la discussion. Notons que ces analyses effectuées dans le cas de l'oxydation à 10 atm du méthanol en présence de 50 ppmv de NO présentent des tendances similaires à celles observées dans le cas de l'oxydation à 10 atm du n-heptane en présence de 50 ppmv de NO.



**Figure VI.1-3 :** Profils en fraction molaire calculés et mesurés de CH<sub>3</sub>OH (a) et de CO (b) lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique de méthanol à 10 atm en présence de 50 ppmv de NO. Les valeurs calculées (lignes) sont comparées aux valeurs expérimentales (symboles). Version intermédiaire du mécanisme.



**Figure VI.1-4 :** Profils en fraction molaire calculés et mesurés de NO, de NO<sub>2</sub> et de HONO lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique de méthanol à 10 atm en présence de 50 ppmv de NO. Les valeurs calculées (lignes+petits symboles) sont comparées aux valeurs expérimentales (symboles). Version intermédiaire du mécanisme.

L'analyse des flux d'azote a été réalisée à partir des vitesses normalisées de production (ROP, rate of production) et de consommation (ROC, rate of consumption). Dans cette version du mécanisme, à 1000 K, la formation d'azote moléculaire se fait à 76 % par la réaction :



et à 14 % par la réaction



A cette température, NH<sub>2</sub> est principalement formé, à 78 %, par la réaction :



et H<sub>2</sub>NO est formé par les réactions :



respectivement à 62 % et 38 %. On constate donc qu'une diminution de la vitesse de la réaction (R-258) pourrait diminuer la formation de H<sub>2</sub>NO ce qui entraînerait une diminution de NH<sub>2</sub> et donc de N<sub>2</sub>. Ceci est confirmé par l'analyse de sensibilité des espèces à la constante de vitesse de la réaction (-R258).

Suite à ces analyses, nous avons cherché dans la littérature des paramètres cinétiques plus adaptés pour la réaction (R258). Initialement les paramètres développés par Glarborg et al. (1994) étaient utilisés :  $A = 5,0E+16$  (système d'unités en mole-cm-sec-K) ;  $b=0$  ;  $E_A=50000$  cal/mole. Dans un mécanisme plus récent de Glarborg et al. (1998), le facteur pré-exponentiel est diminué d'un facteur 20 à  $2,5E+15$  (système d'unités en mole-cm-sec-K). L'adaptation de cette nouvelle valeur a légèrement amélioré la qualité du modèle. Toutefois, les résultats n'étant toujours pas satisfaisants, nous avons procédé à d'autres analyses qui nous ont orienté vers une ré-évaluation des paramètres cinétiques des réactions (R164) et (R167) :



en cherchant dans la littérature des constantes de vitesse plus faibles. Ainsi, nous avons utilisé les paramètres cinétiques proposés par Glarborg et al. (1998) pour la réaction de décomposition de HNO (R164) au lieu de ceux de Clyne et Thrush (1962). Nous avons également changé les paramètres de Ko et Fontijn (1991) par ceux de Wagner et al. (1976) pour la réaction (R167). Les paramètres cinétiques de ces différentes réactions sont donnés ci-dessous :

réaction	A	b	$E_A$	référence
(R164) $\text{NO} + \text{H}^\bullet + \text{M} = \text{HNO}^\bullet + \text{M}$	2,34E+18	-0,9	0	Clyne et Thrush, 1962
(R164) $\text{NO} + \text{H}^\bullet + \text{M} = \text{HNO}^\bullet + \text{M}$	2,70E+15	0	-600	Glarborg et al., 1998
(R167) $\text{NO}_2 + \text{H}^\bullet = \text{NO} + \text{OH}^\bullet$	1,00E+14	0	362	Ko et Fontijn, 1991
(R167) $\text{NO}_2 + \text{H}^\bullet = \text{NO} + \text{OH}^\bullet$	4,30E+14	0	-1004	Wagner et al., 1976

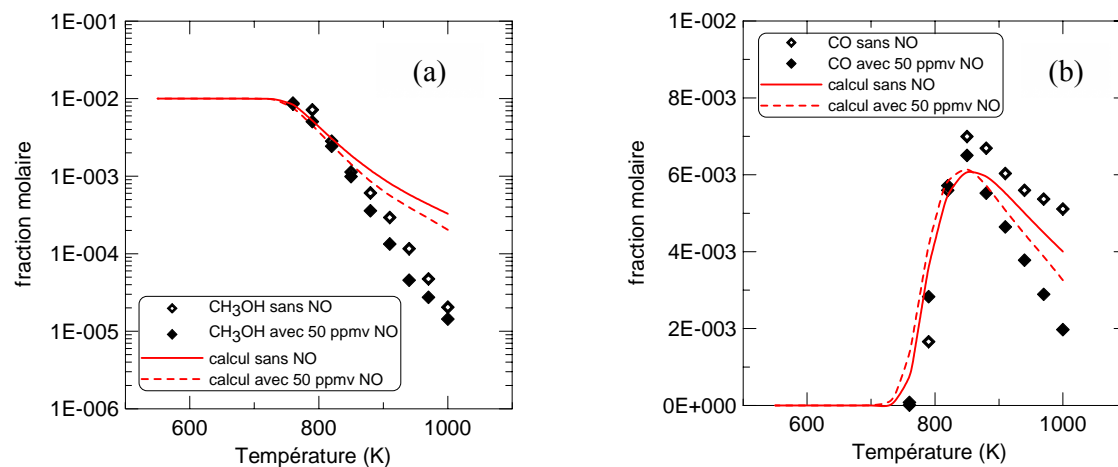
Une autre réaction :



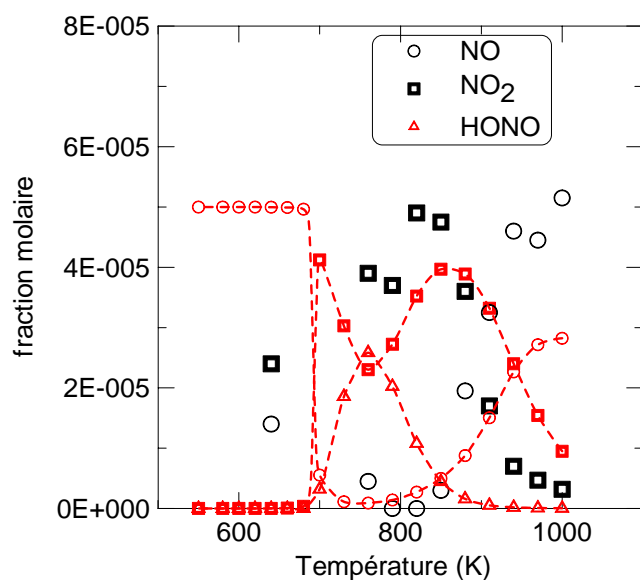
joue un rôle très important dans la conversion de  $\text{NO}_2$  en HONO. Une vitesse trop élevée de cette réaction contribuerait au déficit en  $\text{NO}_2$  à basse température et la production non négligeable d'acide nitreux. Nous avons diminué la vitesse de cette réaction en remplaçant les paramètres cinétiques utilisés par Zabarnick et al. (1992) par ceux développés par Hori et al. (1998) :

	A	b	$E_A$	référence
(R171) $\text{NO}_2 + \text{HO}_2^\bullet = \text{HONO} + \text{O}_2$	4,640E+11	0	-480	Zabarnick et al. (1992)
	6,31E+08	1,25	5000	Hori et al. (1998)

Cette nouvelle constante de vitesse est 3 fois plus faible que la précédente à 900 K et 10 fois plus faible à 700 K. L'ensemble des modifications, présentées précédemment, ont permis d'obtenir les résultats présentés sur les figures VI.1-5 et VI.1-6 :



**Figure VI.1-5 :** Profils en fraction molaire calculés et mesurés de  $\text{CH}_3\text{OH}$  (a) et de CO (b) lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique de méthanol à 10 atm en présence de 50 ppmv de NO. Les valeurs calculées (lignes) sont comparées aux valeurs expérimentales (symboles). Version finale du mécanisme.



**Figure VI.1-6 :** Profils en fraction molaire calculés et mesurés de NO, de  $\text{NO}_2$ , de HONO lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique de méthanol à 10 atm en présence de 50 ppmv de NO. Les valeurs calculées (lignes+petits symboles) sont comparées aux valeurs expérimentales (symboles). Version finale du mécanisme



On constate une meilleure prise en compte des effets du NO, surtout pour les profils de NO et NO<sub>2</sub>. Toutefois, la concentration calculée en HONO reste toujours surestimée puisque la somme de celle-ci avec la concentration mesurée en NO<sub>2</sub> excède la teneur en NO injectée. La comparaison calcul-expérience pourrait être améliorée en réduisant davantage la vitesse de la réaction (R164) et en augmentant celle de la réaction (R167).



Une autre réaction (R165)



pourrait jouer un rôle important dans la production de HNO. Il faudrait sans doute diminuer la constante de vitesse de cette réaction qui est actuellement indépendante de la température avec une valeur de  $7,2 \times 10^{12} \text{ cm}^3 / \text{mole} \cdot \text{s}$  (Glarborg et al., 1994). A défaut de trouver dans la littérature des paramètres cinétiques qui vont dans le sens recherché, aucune modification supplémentaire n'a été apportée.

#### VI.1.2.2 Couplage n-heptane-NO, iso-octane-NO et toluène-NO

Le mécanisme de la chimie de l'azote tel que développé dans la section précédente, à l'aide des données obtenues pour l'oxydation du méthanol, a été couplé directement à celui du n-heptane, de l'iso-octane et du toluène.

Un tel mécanisme est potentiellement adéquat pour le régime des températures intermédiaires. Pour le régime de basse température, la modélisation des interactions entre les hydrocarbures supérieurs, comme le n-heptane et l'iso-octane, et NO demande la prise en compte d'un grand nombre de réactions du type :



Dans ce domaine de température, les radicaux alkylperoxy RO<sub>2</sub><sup>•</sup> sont largement formés lors de l'oxydation des hydrocarbures et peuvent donc interagir avec NO et NO<sub>2</sub>. Le tableau VI.1-1 présente des réactions de ce type déjà présentes dans le mécanisme de Dagaut et al. (1999b). Nous avons ajouté d'autres réactions qui sont données dans le tableau VI.1-2. Nous n'avons pas intégré les réactions faisant intervenir des radicaux constitués de plus de 4 atomes de carbone car la vitesse des réactions d'interaction de ces radicaux avec NO ou NO<sub>2</sub> est plus

faible que celle des réactions d'isomérisation ou de décomposition de ces radicaux. En effet, ces radicaux contenant plus de 4 atomes de carbone s'isomériseront ou à se décomposeront plus rapidement qu'ils ne réagiront avec les espèces azotées. En l'absence de données dans la littérature, les paramètres cinétiques utilisés pour ces réactions sont ceux des réactions analogues du tableau VI.1-1 faisant intervenir des radicaux plus petits. En ce qui concerne l'oxydation du toluène, nous n'avons pas ajouté de telles réactions car cette espèce ne présente pas de réactivité à basse température aux conditions étudiées.

Les résultats de calcul n'ont montré que très peu d'effet de la présence de ces réactions d'interactions dans le mécanisme, sur l'oxydation calculée du n-heptane ou de l'iso-octane en présence de NO. En l'absence de paramètres cinétiques plus appropriés dans la littérature pour améliorer la simulation de l'oxydation de ces combustibles en présence de NO nous n'avons rien modifié de plus.

Les résultats de comparaison des profils calculés et mesurés sont présentés dans les paragraphes suivants.

**Tableau VI.1-1** : Réactions issues du mécanisme pour la chimie de l'azote de Dagaut et al. (1999b)

réaction	A	b	E <sub>A</sub>	référence
$\text{CH}_3\text{O}^\bullet + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2^\bullet$	2,35E+10	0	1788	DeMore et al., 1987
$\text{C}_2\text{H}_5^\bullet + \text{NO}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\bullet + \text{NO}$	1,00E+13	0	0	Baulch et al., 1984 /2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2^\bullet + \text{NO} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\bullet + \text{NO}_2$	3,00E+12	0	-358	Atkinson et al. 1992

**Tableau VI.1-2** : Réactions ajoutées au mécanisme d'oxydation du n-heptane et de l'isooctane couplé à la chimie de l'azote pour rendre compte des interactions hydrocarbure-NO<sub>x</sub>

réaction	A	b	E <sub>A</sub>
$nC_3H_7^\bullet + NO_2 = nC_3H_7O^\bullet + NO$	1,00E+13	0	0
$nC_3H_7O_2^\bullet + NO = nC_3H_7O^\bullet + NO_2$	3,00E+12	0	-358
$nC_3H_7O^\bullet + O_2 = C_2H_5CHO + HO_2^\bullet$	2,35E+10	0	1788
$pC_4H_9^\bullet + NO_2 = pC_4H_9O^\bullet + NO$	1,00E+13	0	0
$pC_4H_9O_2^\bullet + NO = pC_4H_9O^\bullet + NO_2$	3,00E+12	0	-358
$pC_4H_9O^\bullet + O_2 = nC_3H_7CHO + HO_2^\bullet$	2,35E+10	0	1788
$iC_4H_9^\bullet + NO_2 = iC_4H_9O^\bullet + NO$	1,00E+13	0	0
$iC_4H_9O_2^\bullet + NO = iC_4H_9O^\bullet + NO_2$	3,00E+12	0	-358

## VI.2 Les résultats de calculs

### VI.2.1 Validité des modèles cinétiques aux conditions de base

Des calculs ont été effectués avec les différents mécanismes d'oxydation de nos quatre combustibles en absence de NO afin de vérifier la validité de ces mécanismes dans nos conditions expérimentales. Les résultats de calcul sont d'abord comparés aux données à 10 atm, puis à celles obtenues à 1 atm.

#### VI.2.1.1 Comparaison à 10 atm

L'oxydation en mélange stœchiométrique des quatre carburants à 10 atm a été modélisée de 550 à 1000 K (1400 K pour le toluène) avec un temps de séjour de 1 s. Les résultats de calcul sont comparés aux résultats expérimentaux décrits au chapitre V et sont présentés sur les figures VI.2-1 à VI.2-4. Ces figures comparent l'évolution des concentrations des espèces calculées à celles mesurées en fonction de la température. Seules les concentrations en hydrocarbure injecté, CO, hydrocarbure intermédiaire et en CO<sub>2</sub> sont montrées car elles suffisent à illustrer les principales observations.

Le modèle d'oxydation du n-heptane utilisé prédit correctement les profils de concentration du réactif et des produits de combustion. On constate une bonne corrélation pour les profils de CO (figure VI.2-1 b) et de CO<sub>2</sub> (figure VI.2-1 d), avec toutefois un manque de réactivité à basse température. De 640 à 700 K, l'écart modèle-expérience pour le n-heptane, CO et CO<sub>2</sub> atteint environ 60 %. Au-delà de cette zone, la concordance des profils pour ces espèces est meilleure. On observe une faible surestimation des concentrations en n-heptane au-delà de 800 K (figure VI.2-1 a). Les concentrations calculées pour C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (figure VI.2-1 c) sont jusqu'à 2,6 fois plus faibles que celles mesurées expérimentalement. Globalement, le mécanisme reproduit de manière satisfaisante les profils expérimentaux de concentration du n-heptane et des produits de combustion. Seules les concentrations des intermédiaires hydrocarbonés sont difficilement reproduites.

Les résultats pour l'iso-octane sont présentés sur la figure VI.2-2. Le mécanisme développé par Curran et al. (2002) reproduit de façon très satisfaisante les profils de concentration des différentes espèces mesurées dans le régime des températures intermédiaires. Dans le régime des basses températures, aucun taux de réaction n'est observé, on peut donc difficilement conclure pour cette région. Toutefois, l'éthylène (non montré) est très largement sous-estimé par ce modèle dans ce domaine de température. En effet les concentrations calculées sont jusqu'à deux fois moins importantes que celles mesurées.

Les résultats pour le méthanol sont présentés sur la figure VI.2-3. On constate que le modèle reproduit bien les différents profils observés. Les écarts entre le modèle et l'expérience sont de l'ordre de 20 % au-delà de 850 K.

La figure VI.2-4 présente les résultats de comparaison pour l'oxydation du toluène. On remarque des problèmes majeurs avec ce mécanisme : expérimentalement, l'oxydation démarre à 900 K alors que les calculs montrent un amorçage à 1000 K. Un tel écart de température génère des fortes incertitudes sur la possibilité d'observer ne serait-ce que des tendances qualitatives. Le modèle n'a pas été préalablement validé pour l'oxydation du toluène à 10 atm. Le modèle ne reproduisant pas de façon satisfaisante l'oxydation du toluène de 550 à 1000 K, nous n'utiliserons pas ce mécanisme pour modéliser les effets des composants des gaz résiduels sur l'oxydation du toluène.

## VI.2.1.2 1 atm

L'oxydation en mélange stœchiométrique des quatre carburants à 1 atm a été modélisée de 550 à 1000 K (1400 K pour le toluène) avec un temps de séjour de 0,2 s. Les résultats de calcul sont comparés aux résultats expérimentaux présentés dans le chapitre IV et sont présentés sur les figures VI.2-5 à VI.2-8. Ces figures comparent l'évolution des concentrations des espèces calculées à celles mesurées en fonction de la température. Seules les concentrations en hydrocarbure injecté, CO, hydrocarbure intermédiaire et CO<sub>2</sub> sont montrées car elles suffisent à illustrer les principales observations.

L'oxydation du n-heptane est assez bien décrite par le mécanisme de Curran et al. (1998). Le calcul ne prédit aucune réactivité à basse température, comme observé expérimentalement. Au-delà de 900 K, les concentrations calculées de CO (figure VI.2-5b) et de CO<sub>2</sub> (figure VI.2-5d) sont surestimées d'un facteur 3 par rapport aux teneurs expérimentales.

Les résultats expérimentaux obtenus pour l'oxydation de l'iso-octane sont bien reproduits par le modèle et présentés sur la figure VI.2-6. Aucune réactivité n'est mise en évidence dans le domaine des basses températures, tout comme expérimentalement. On peut remarquer une sous-estimation de la formation de l'isobutène (figure VI.2-6c), de CO (figure VI.2-6b) et une surestimation de CO<sub>2</sub> (figure VI.2-6d).

Les profils de concentration des différentes espèces issues de l'oxydation du méthanol sont bien reproduits (figure VI.2-7). Au-delà de 850 K, la consommation de méthanol est sous estimée d'un facteur 2 par rapport aux valeurs expérimentales (figure VI.2-7a).

La figure VI.2-8 présente les résultats de comparaison pour l'oxydation du toluène. On remarque les mêmes problèmes majeurs avec ce mécanisme que ceux observés à 10 atm. Nous n'utiliserons pas ce mécanisme pour modéliser les effets des composants des gaz résiduels sur l'oxydation du toluène à 1 atm, pour les mêmes raisons qu'à 10 atm.

## VI.2.2 Modélisation de l'effet de NO

Nous venons de voir que les mécanismes d'oxydation du n-heptane, de l'iso-octane et du méthanol reproduisent correctement les profils de concentration des espèces issues de la combustion de ces trois carburants. Nous allons donc vérifier la validité des mécanismes

réactionnels couplés avec la chimie de l'azote en comparant les résultats de calcul aux données expérimentales obtenues en présence de NO à pression atmosphérique et à 10 atm. Il s'agira de vérifier d'une part que les effets relatifs liés à l'ajout de NO et d'autre part que les taux de production des espèces azotées mesurés sont bien reproduits.

### VI.2.2.1 Confrontation des modèles aux expériences à 10 atm

L'oxydation en mélange stœchiométrique du n-heptane, de l'iso-octane et du méthanol à 10 atm a été modélisée de 550 à 1000 K pour un temps de séjour de 1 s en présence de 0 à 500 ppmv de NO. Les résultats de calcul sont comparés aux résultats expérimentaux présentés dans le chapitre V et sont présentés sur les figures VI.2-9 à VI.2-20. Une première série de figures compare l'évolution des concentrations des espèces calculées en présence de 0 à 500 ppmv de NO. Ces figures sont présentées en vis-à-vis des profils de concentrations mesurés des mêmes espèces en fonction de la température. Seules les concentrations en hydrocarbure injecté, CO et en CO<sub>2</sub> sont montrées car elles suffisent à illustrer les principales observations.

#### Le n-heptane

Les résultats de calcul pour l'oxydation du n-heptane à basse température avec l'addition de 50 ppmv et de 500 ppmv de NO montrent un léger effet inhibiteur du NO sur l'oxydation du n-heptane pour  $T < 650$  K (figures VI.2-9 a et VI.2-9 b). Cet effet est plus important avec de fortes teneurs en NO (500 ppmv). L'effet inhibiteur a été observé expérimentalement et peut être attribué à la formation d'acide nitreux ou de nitroalcanes qui sont des réactions de terminaison. Ici, le modèle ne permet pas de prédire la formation de nitroalcanes excepté le nitrométhane. On constate dans ce domaine de température que le modèle prédit la formation de HONO (figure VI.2-10 f) en quantité importante (200 ppmv). Cette formation est due à la réaction (R171) :



Nous n'avons pas mesuré de telles teneurs expérimentalement. Au-delà d'environ 650 K, on constate que l'addition de NO commence à accélérer l'oxydation du n-heptane et la production du CO, cet effet continue dans le régime des températures intermédiaires (figure VI.2-9). Ces changements de réactivité sont observés expérimentalement. Le profil de concentration de NO<sub>2</sub> est sous-estimé par rapport aux valeurs mesurées expérimentalement

dans ce domaine de température. Ceci pourrait s'expliquer par une vitesse trop élevée de la réaction (R171) qui favoriserait la consommation de NO<sub>2</sub>. Selon le modèle, au-delà de 800 K, l'addition de 50 ppmv de NO favorise l'oxydation du n-heptane, mais ce gain en réactivité est plus faible que celui obtenu expérimentalement comme on peut le constater sur la figure VI.2-9.

De 750 à 900 K, le calcul indique un déficit en NO<sub>x</sub>, comme observé expérimentalement (figure VI.2-10 e). Au delà de 825 K, le modèle prédit que l'addition de 500 ppmv de NO inhibe l'oxydation du n-heptane (figure VI.2-9 e). Expérimentalement, nous avons constaté qu'au-delà de 825 K, l'addition d'une telle teneur en NO avait un effet promoteur sur l'oxydation du n-heptane aux températures intermédiaires (figure VI.2-9 f). Le modèle ne prédit pas de formation importante d'acide nitreux ou de nitrométhane dans ce domaine de température. Par conséquent, le déficit en NO<sub>x</sub> calculé à 1000 K, peut être attribué à une trop grande conversion des espèces azotées en N<sub>2</sub> par les réactions



Dans le cas de l'iso-octane (ci-dessous) le déficit en NO<sub>x</sub> au-delà de 800 K est plus prononcé. L'inhibition calculée de l'addition de 500 ppmv de NO est peut-être due à des vitesses de conversion des espèces azotées en N<sub>2</sub> trop importantes par rapport aux vitesses des réactions (R162) et (R167) convertissant HO<sub>2</sub><sup>•</sup> ou H<sup>•</sup> en radical OH<sup>•</sup>.

### L'iso-octane

La figure VI.2-11 compare les profils calculés et expérimentaux de concentration des espèces issues de l'oxydation de l'iso-octane. A basse température l'addition de 50 ppmv de NO par le calcul lors de l'oxydation de l'iso-octane révèle une réactivité de flamme froide. En effet on constate une faible consommation de l'iso-octane (figure VI.2-11 a) et la production de CO (figure VI.2-11 c). Nous n'avons pas observé un tel effet expérimentalement sur ces espèces, mais une faible réactivité sur les profils du méthane et de l'iso-butane avait été détectée vers 650 K, en présence de 50 ppmv de NO (figures V.3-4 b et V.3-5 b). Les réactions responsables de cet effet dans le modèle sont les réactions (R162) et (R167) transformant HO<sub>2</sub><sup>•</sup> ou H<sup>•</sup> en radical OH<sup>•</sup>, les réactions de NO ou NO<sub>2</sub> avec RO<sub>2</sub><sup>•</sup> n'ayant qu'un effet faible. La figure VI.2-12 présente les évolutions des espèces azotées calculées et mesurées. Dans ce domaine de température, le modèle prédit une forte production de HONO. On constate une formation de NO<sub>2</sub> moins importante que celle observée expérimentalement

(figure VI.2-11 c). Il est possible que ces phénomènes soient liés à une constante de vitesse trop élevée de la réaction (R171) :



Cette réaction est la voie principale de formation de HONO dans le mécanisme actuel. Il serait intéressant d'étudier plus en détail la cinétique de cette réaction.

Toujours dans le régime de basse température, l'addition de 500 ppmv de NO par calcul présente un effet inhibiteur sur l'oxydation de l'iso-octane. Avec de telles teneurs, la réactivité de flamme froide qui avait été mise en évidence par calcul en présence de 50 ppmv de NO disparaît (figures VI.2-11 a et c). Par contre, à partir de 700 K, le modèle prédit une accélération du taux de réaction. Ce comportement est analogue à celui observé dans le cas de l'oxydation du n-heptane à 10 atm.

Dans le régime des températures intermédiaires, selon le modèle, l'addition de 50 ppmv de NO favorise l'oxydation de l'iso-octane ; cet effet est inférieur à celui observé expérimentalement (figure VI.2-11). Dans les deux cas, un déficit en  $\text{NO}_x$  est constaté (figure VI.2-12). Les teneurs calculées en acide nitreux et en nitrométhane sont négligeables, par conséquent, ce déficit peut être attribué à une trop forte conversion des espèces azotées en  $\text{N}_2$ . Cette différence entre les déficits de  $\text{NO}_x$  calculé et expérimental est symptomatique des déficiences du modèle. Il est cohérent avec le problème de déficit en  $\text{NO}_x$  observé à 1000 K dans le cas du n-heptane, ainsi qu'avec les problèmes à forte teneur en NO (500 ppmv) observés à ces températures. Au delà de 900 K, nous constatons que la réduction calculée de NO en  $\text{N}_2$  reste trop importante par rapport aux expériences (figures VI.2-12 a et e). La conversion de NO en  $\text{N}_2$  est telle à 1000 K que les concentrations calculées en NO sont 4 fois inférieures aux mesures. S'il était possible de réduire cette conversion dans le modèle il est possible que les teneurs élevées en NO permettrait alors d'observer un effet accélérateur plus important. Avec plus de NO, la réaction qui est à l'origine de l'effet promoteur de NO :



serait favorisée.

### Le méthanol

L'oxydation du méthanol en présence de 50 ppmv de NO à 10 atm est convenablement prédite par le modèle de Held et al. (1998) couplé au mécanisme d'oxydation des oxydes d'azote. Les profils de concentration du méthanol (figure VI.2-13 a), du CO (figure VI.2-13 c) et du  $\text{CO}_2$  (figure VI.2-13 e) sont correctement calculés.



Les résultats de calcul montrent que l'addition de 50 ppmv de NO favorise légèrement l'oxydation du méthanol dès 700 K en accord avec les faits expérimentaux. La conversion calculée de CO en CO<sub>2</sub> est moins rapide que celle mesurée (figures VI.2-13 c et VI.2-13 e). Comme pour l'iso-octane, la trop grande conversion de NO en N<sub>2</sub> (figure VI.2-14) serait à l'origine de l'effet moindre de NO obtenu par calcul par rapport aux expériences et pourrait expliquer le déficit en NO<sub>x</sub> calculé de 900 à 1000 K. Le profil de concentration de NO<sub>2</sub> est sous-estimé par rapport aux valeurs expérimentales dans ce domaine de température. De plus, la formation dans le modèle de fortes teneurs en HONO de 750 à 850 K peut s'expliquer par une trop forte conversion de NO<sub>2</sub> en acide nitreux :



L'addition calculée de 500 ppmv de NO à un effet très favorable sur l'oxydation du méthanol jusqu'à 900 K. Puis cet effet devient progressivement inhibiteur (Figure VI.2-13). On notera que la même tendance a été observée dans le cas de l'oxydation du n-heptane et de l'iso-octane dans ce domaine de température.

#### VI.2.2.2 1 atm

Lors des essais menés à pression atmosphérique des instabilités du débit d'injection n'ont pas permis l'exploitation quantitative de nos résultats. Malgré les incertitudes, nous avons tout de même tenté de modéliser les effets du NO observés expérimentalement.

##### Le n-heptane

Les résultats de calcul pour le n-heptane sont comparés aux résultats expérimentaux présentés au chapitre IV dans les figures VI.2-15 à VI.2-16. A basse température le modèle montre que l'addition de 50 ppmv de NO accélère l'oxydation du n-heptane. Cet effet est moins important que celui observé expérimentalement (figure VI.2-15). Le modèle prévoit, comme observé expérimentalement, que l'addition de 500 ppmv de NO inhibe l'oxydation du n-heptane à basse température (figures VI.2-15 a et b). A plus haute température, l'effet de 50 ppmv de NO est bien reproduit par le modèle. L'addition d'une plus forte teneur en NO (500 ppmv) induit une réactivité moins importante que l'addition de 50 ppmv de NO (figures VI.2-15 a et c), contrairement aux observations expérimentales qui montrent un effet accélérateur qui augmente avec la teneur en NO. Les profils de concentration de NO, NO<sub>2</sub> et HONO lors de l'addition de 50 ou de 500 ppmv de NO sont bien reproduits par le modèle

(figure VI.2-16). Globalement on retrouve les mêmes problèmes avec le modèle que ceux identifiés à 10 atm.

### L'iso-octane

Les résultats de calcul pour l'iso-octane sont comparés aux résultats expérimentaux présentés au chapitre IV dans les figures VI.2-17 à VI.2-18. Le modèle montre que l'addition de 50 ppmv de NO accélère l'oxydation de l'iso-octane à pression atmosphérique. Les productions de CO et de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> calculées s'observent vers 900 K avec 20 à 30 K de retard par rapport à l'expérience. Cet effet favorable du NO est sous-estimé par le calcul (figures VI.2-17 a et c). Les profils de concentration de NO et de NO<sub>2</sub> sont correctement prédits et la faible conversion de NO en NO<sub>2</sub> démarre vers 950 K comme observée expérimentalement (figure VI.2-18). Le modèle prédit donc correctement l'oxydation de l'iso-octane en présence de NO même s'il a tendance à légèrement sous-estimer la réactivité. Contrairement aux calculs avec le n-heptane ou avec l'iso-octane à 10 atm, l'addition de 500 ppmv de NO présente un effet très favorable sur l'oxydation de l'iso-octane à 1 atm (figures VI.2-17 a et c).

### Le méthanol

Les résultats de calcul pour le méthanol sont comparés aux résultats expérimentaux présentés au chapitre IV dans les figures VI.2-19 à VI.2-20. Le modèle du méthanol montre que l'addition de 50 ppmv de NO accélère très légèrement l'oxydation du méthanol. Expérimentalement, l'effet de NO sur l'oxydation du méthanol observé est très faible voire négligeable (figure VI.2-19). La conversion de NO en NO<sub>2</sub> calculée démarre vers 820 K avec 70 K de retard par rapport aux valeurs expérimentales (figure VI.2-20). Le profil de concentration de NO<sub>2</sub> est sous-estimé jusqu'à 880 K. Vers 900 K, le modèle prédit la formation de HONO. Cette espèce n'a pas été détectée expérimentalement. Comme nous l'avons vu à 10 atm, il est probable que le modèle prévoit une trop forte conversion de NO<sub>2</sub> en acide nitreux :



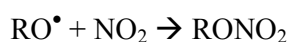
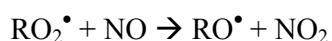
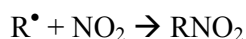
Contrairement aux résultats de calculs à 10 atm, l'addition de 500 ppmv de NO a un effet favorable sur l'oxydation du méthanol. Globalement, le modèle reproduit correctement les effets de NO, même s'il sous-estime très légèrement la formation des produits et qu'il ne

reproduit pas correctement les profils des espèces azotées aux températures intermédiaires. Ces problèmes sont identiques à ceux soulevés à 10 atm.

### VI.2.2.3 Conclusions

Les mécanismes d'oxydation du n-heptane, de l'iso-octane et du méthanol reproduisent correctement les profils de concentration des espèces issues de la combustion de ces trois carburants en l'absence de NO. Le mécanisme utilisé pour modéliser l'oxydation du toluène de 550 à 1200 K ne permet pas de reproduire correctement les valeurs mesurées expérimentalement.

En présence de NO, dans le domaine de température compris entre 600 et 850 K, le modèle reproduit généralement bien l'oxydation du n-heptane et de l'iso-octane et ce en dépit de l'absence de réactions, à priori importantes, pour de nombreuses espèces puisque l'on a négligé les réactions des espèces supérieures à C<sub>4</sub> dans le mécanisme :



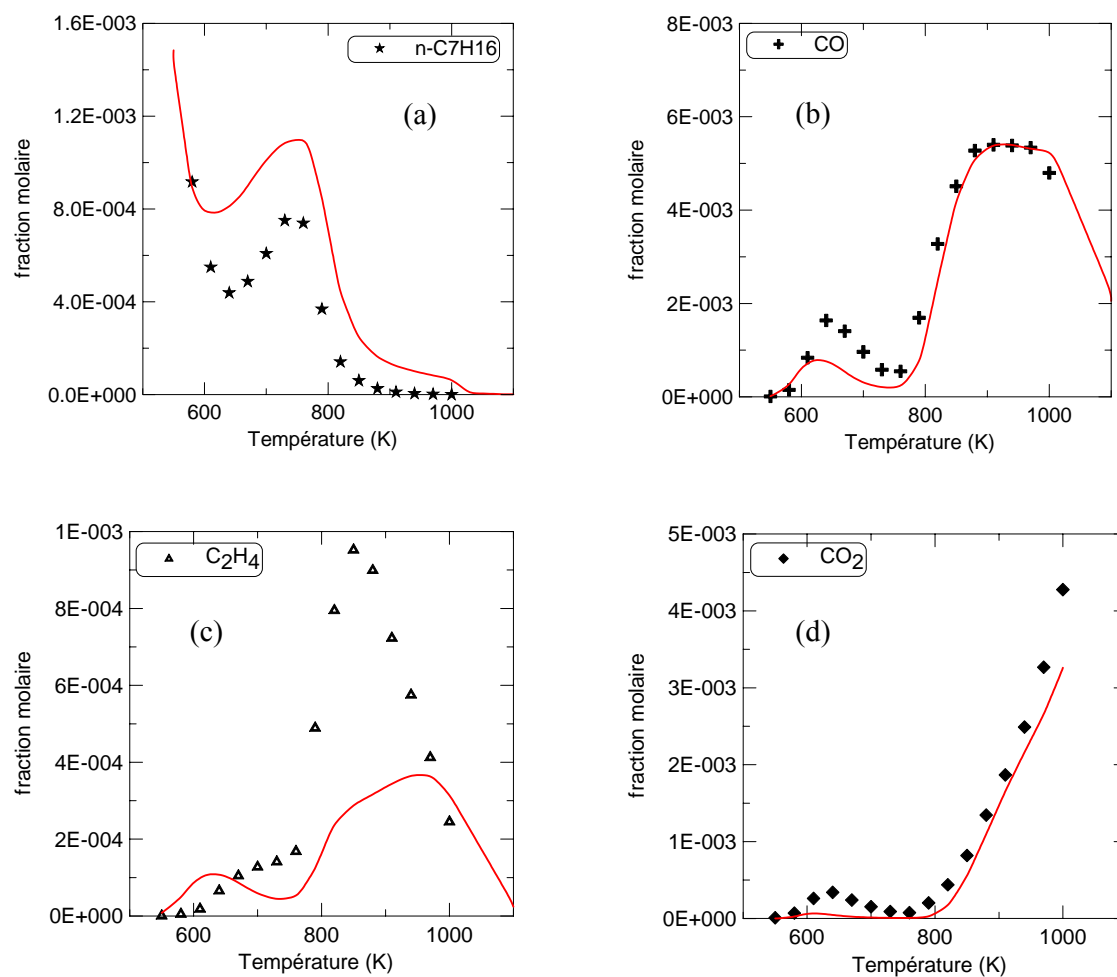
Ces réactions ne sont peut-être pas aussi importantes que ne le laissent supposer l'étude bibliographique. En ce qui concerne l'oxydation du méthanol, les effets de NO sont bien reproduits dans ce domaine de température.

L'un des problèmes des modèles utilisés dans ce domaine de température concerne les profils des espèces azotées. En effet, pour tous ces hydrocarbures, la formation de HONO est trop importante. Les teneurs calculées auraient en général pu être détectées expérimentalement à 10 atm, mais cela n'a pas été le cas. A 1 atm, l'acide nitreux a été mesuré lors de l'oxydation du n-heptane, mais à des teneurs plus faibles d'un facteur 2 par rapport aux valeurs calculées. Dans ce domaine de température, l'inhibition calculée par de fortes teneurs en NO (500 ppmv) aux températures les plus faibles n'est pas aussi importante que celle mesurée expérimentalement dans le cas du n-heptane. Comparées aux données expérimentales, on constate que la conversion calculée de NO en NO<sub>2</sub> démarre à plus basse température (640 K). On calcule pour tous les hydrocarbures un déficit en NO<sub>x</sub> de 10 à 60 % de la teneur injectée. Dans ce domaine de température, ce déficit en NO<sub>x</sub> calculé peut être jusqu'à 6 fois plus important que celui observé expérimentalement (figure VI.2-12 c), ce qui peut s'expliquer par une production trop importante de HONO.

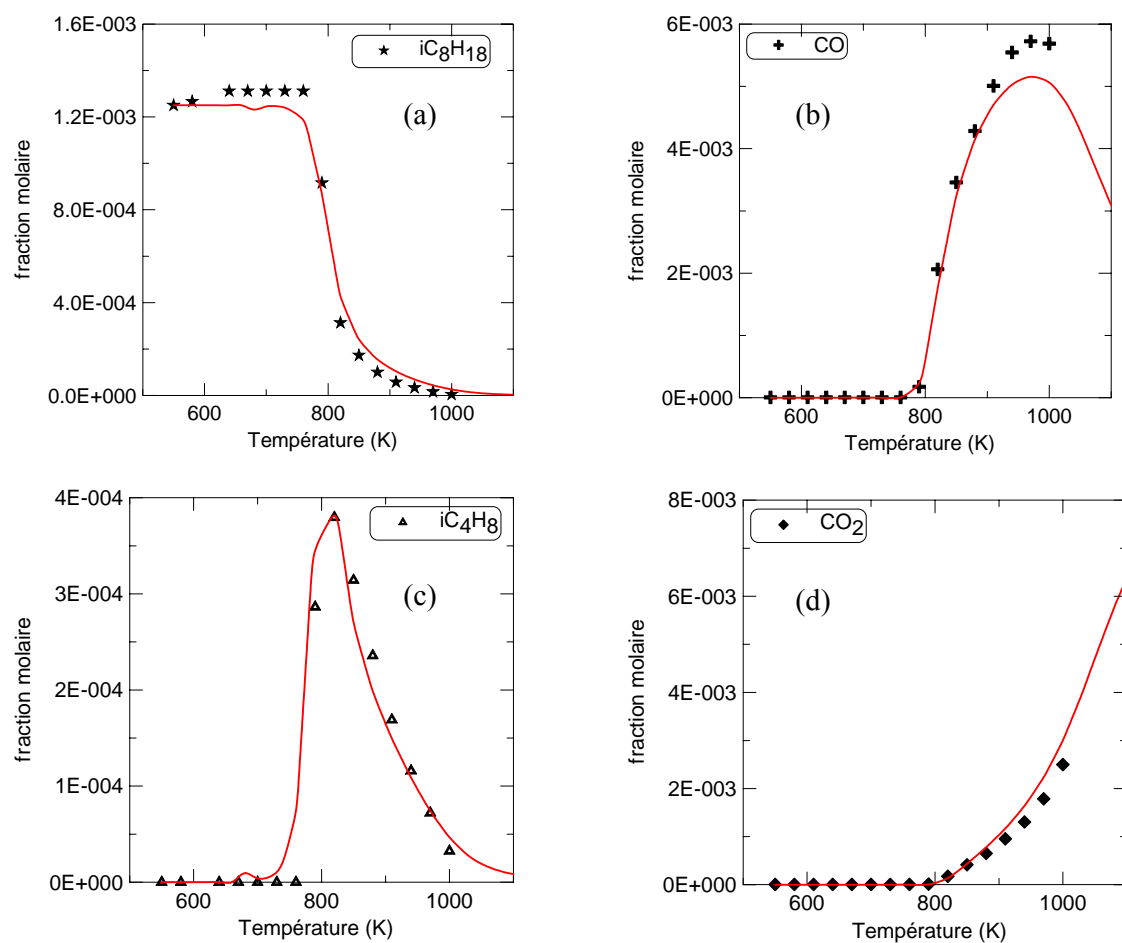
Aux températures intermédiaires ( $T > 850$  K), l'addition calculée de 50 ppmv de NO accélère l'oxydation des trois combustibles, mais cet effet n'est pas aussi important que celui observé expérimentalement. D'après le calcul, l'addition de 500 ppmv de NO inhibe l'oxydation du n-heptane ce qui est contraire aux résultats expérimentaux. Le même effet inhibiteur a été calculé dans le cas de l'oxydation de l'iso-octane et du méthanol à 10 atm. Par contre, d'après le calcul, l'addition de 500 ppmv de NO favorise l'oxydation de l'iso-octane et du méthanol à 1 atm. De plus, un déficit en  $\text{NO}_x$  est calculé lors de l'oxydation des trois carburants ; il est plus important que celui mesuré expérimentalement. La conversion des espèces azotées en  $\text{N}_2$  doit être trop importante.

Pour tous ces hydrocarbures, les problèmes de corrélation entre les modélisations et les résultats expérimentaux, dans le cas d'oxydation en présence de NO, restent liés à la chimie de petites espèces azotées indépendantes des interactions entre les radicaux hydrocarbonés supérieurs et NO ou  $\text{NO}_2$ . Les modèles d'oxydation de ces hydrocarbures en présence de monoxyde d'azote pourraient être améliorés en étudiant d'avantage les réactions des petites espèces communes à tous les hydrocarbures et ce sur toute la gamme de température puisque trop de HONO est produit, mais également en rajoutant les réactions d'interactions entre  $\text{R}^\bullet$  ou  $\text{RO}^\bullet$  et NO ou  $\text{NO}_2$ . L'amélioration pourrait aussi porter sur la diminution de la conversion de NO en  $\text{N}_2$ .

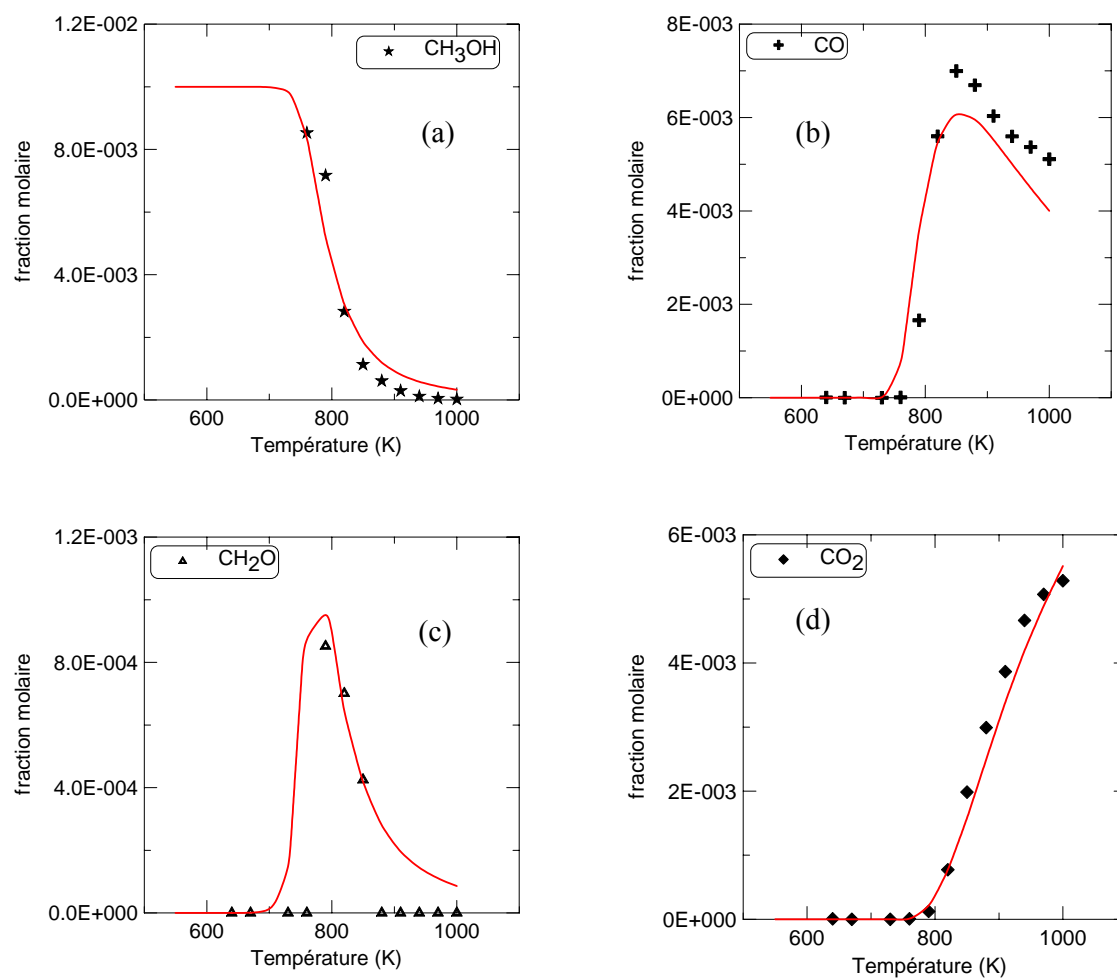
Dans le contexte moteur, ce sont les petites teneurs en NO qui nous intéressent, là où le modèle reproduit au mieux les effets. Nous utiliserons donc ces mécanismes détaillés de cinétique chimique afin de tester les effets potentiels en moteur, bien que les effets du NO n'aient pas été testés sur les délais d'auto-inflammation.



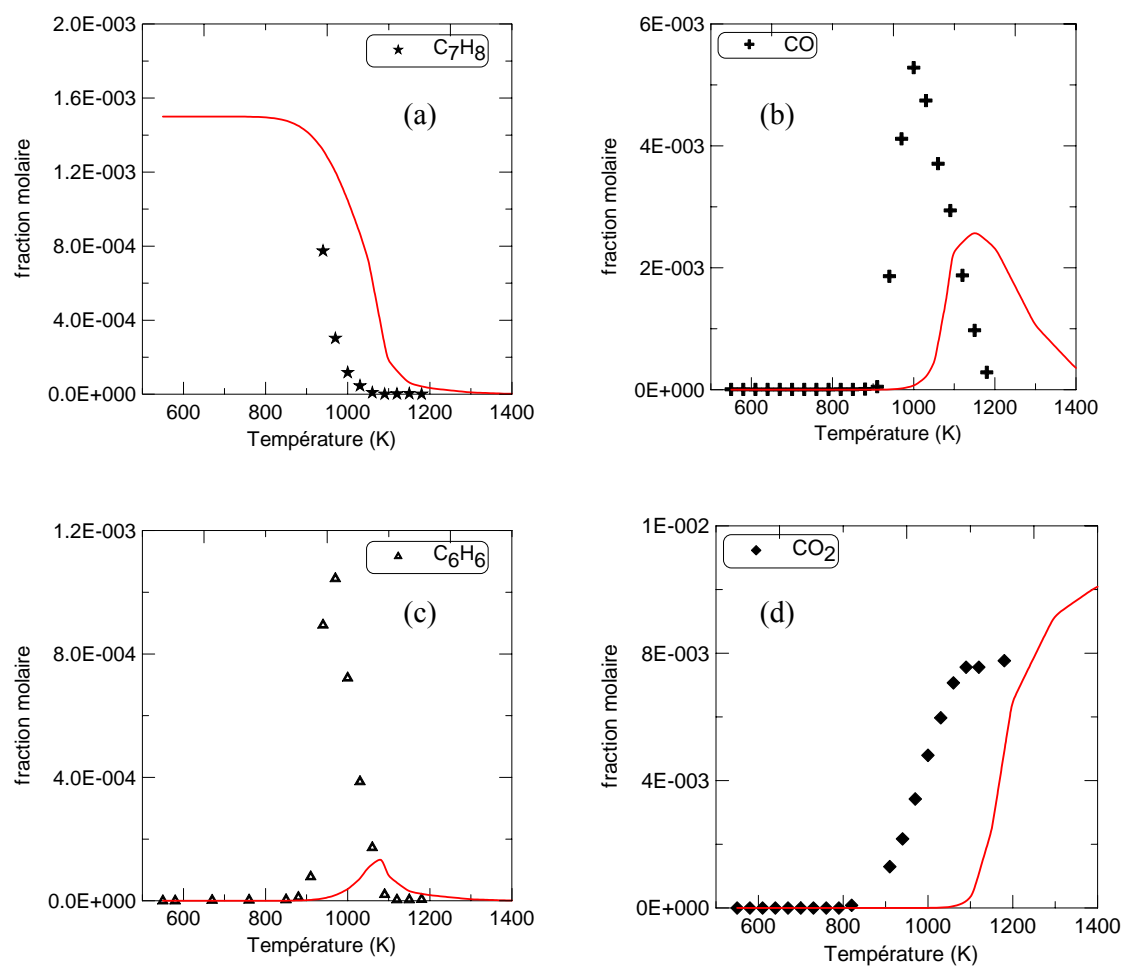
**Figure VI.2-1 :** Profils en fraction molaire de nC<sub>7</sub>H<sub>16</sub> (a), CO (b), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (c) et CO<sub>2</sub> (d) en fonction de la température lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique de n-heptane à 10 atm en absence de NO. Les valeurs calculées (lignes) sont comparées aux valeurs expérimentales (symboles)



**Figure VI.2-2 :** Profils en fraction molaire de  $iC_8H_{18}$  (a), CO (b),  $iC_4H_8$  (c) et  $CO_2$  (d) en fonction de la température lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique d'iso-octane à 10 atm en absence de NO. Les valeurs calculées (lignes) sont comparées aux valeurs expérimentales (symboles)

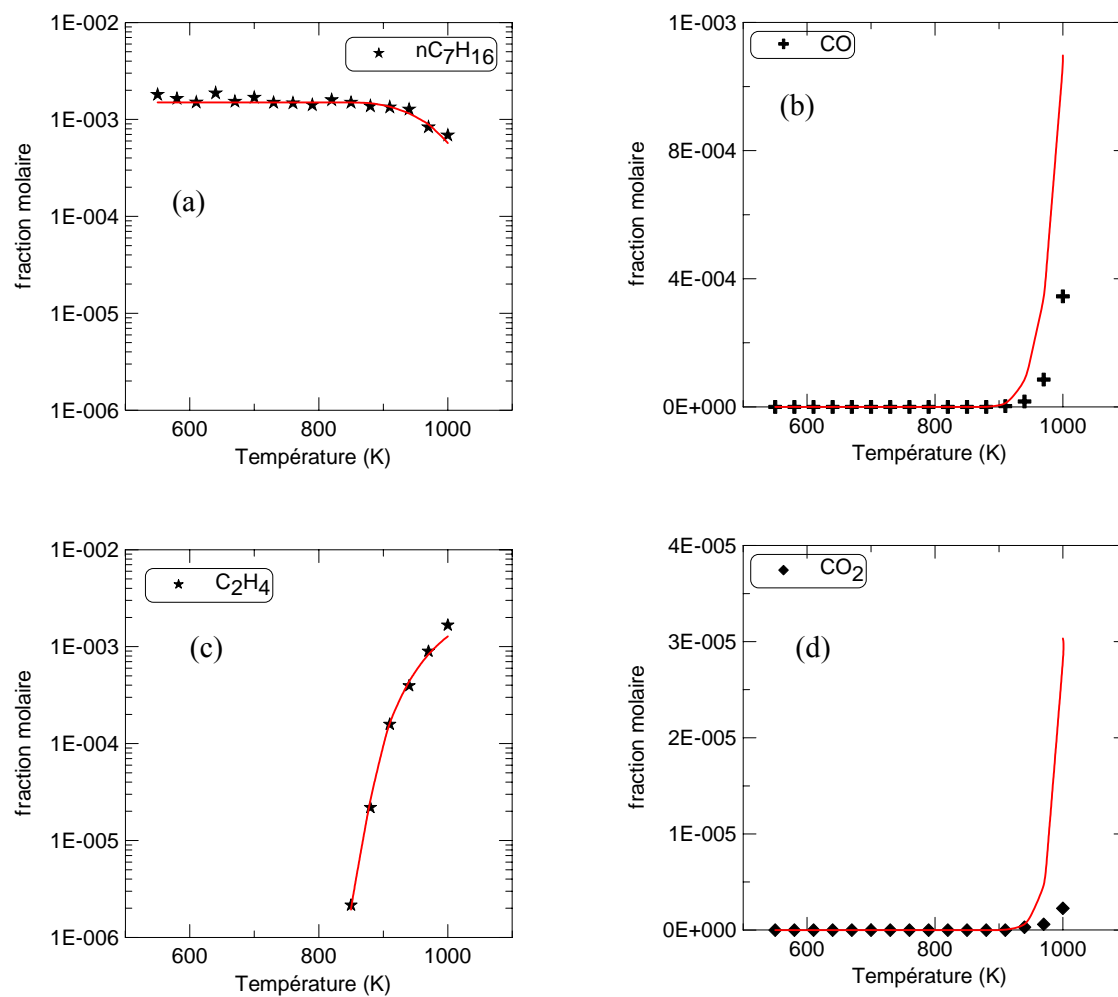


**Figure VI.2-3 :** Profils en fraction molaire de  $\text{CH}_3\text{OH}$  (a),  $\text{CO}$  (b),  $\text{CH}_2\text{O}$  (c) et  $\text{CO}_2$  (d) en fonction de la température lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique de méthanol à 10 atm en absence de  $\text{NO}$ . Les valeurs calculées (lignes) sont comparées aux valeurs expérimentales (symboles)

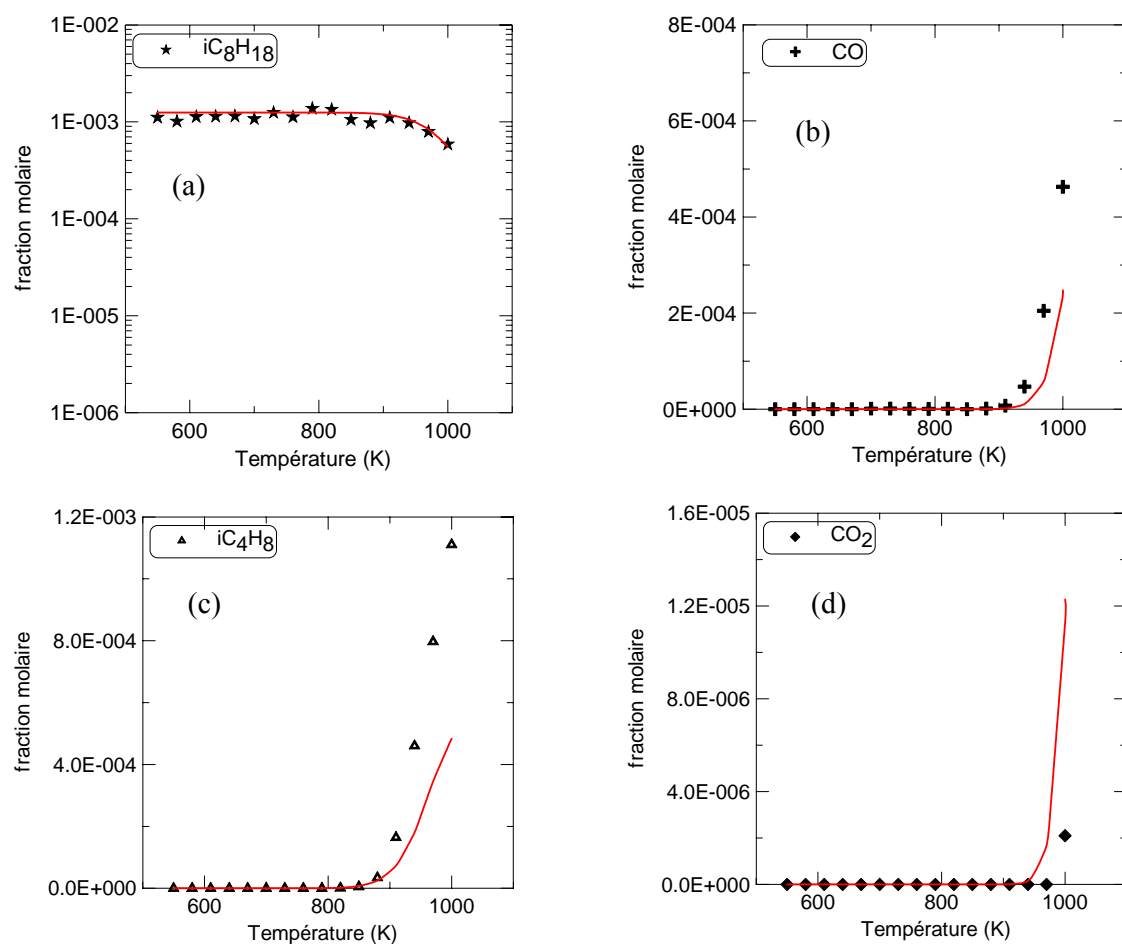


**Figure VI.2-4 :** Profils en fraction molaire de  $C_7H_8$  (a),  $CO$  (b),  $C_6H_6$  (c) et  $CO_2$  (d) en fonction de la température lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique de toluène à 10 atm en absence de  $NO$ . Les valeurs calculées (lignes) sont comparées aux valeurs expérimentales (symboles)

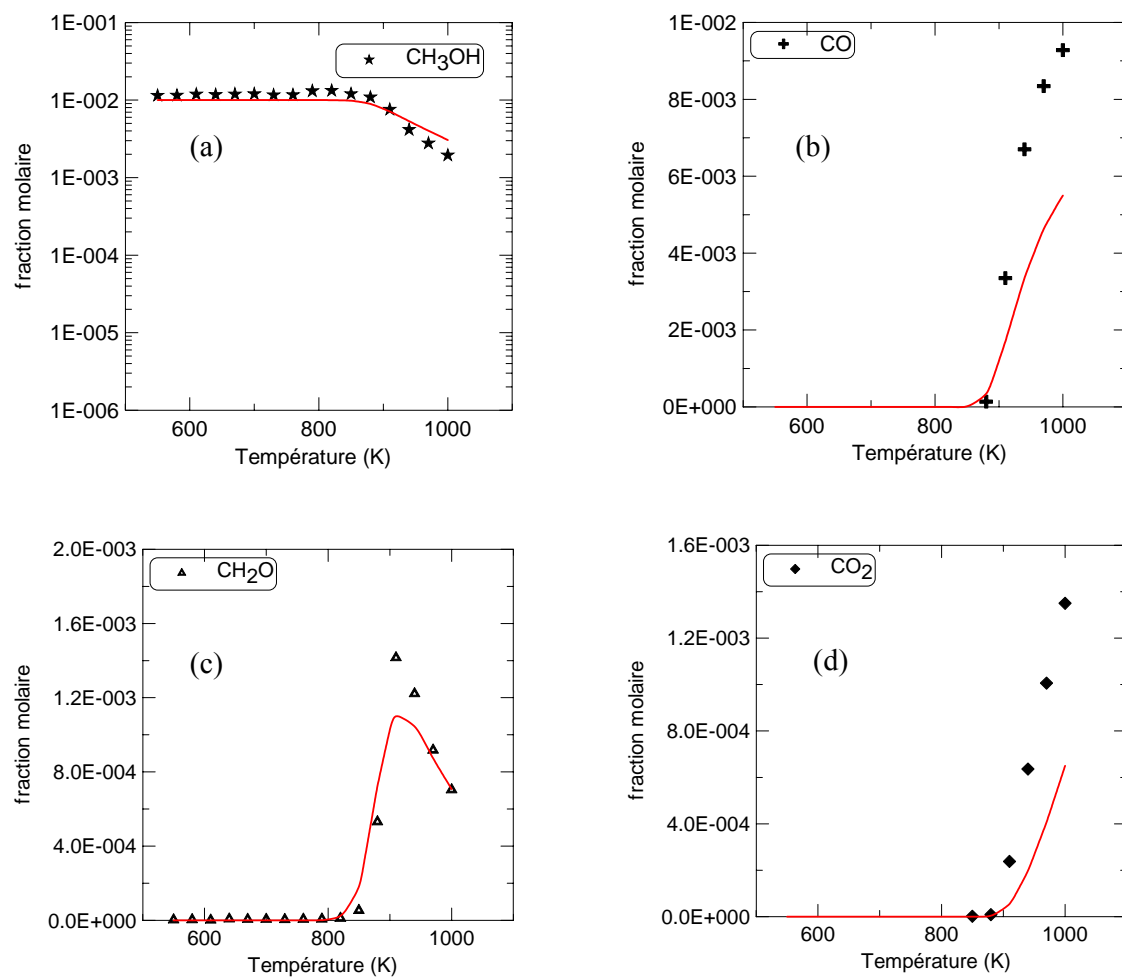




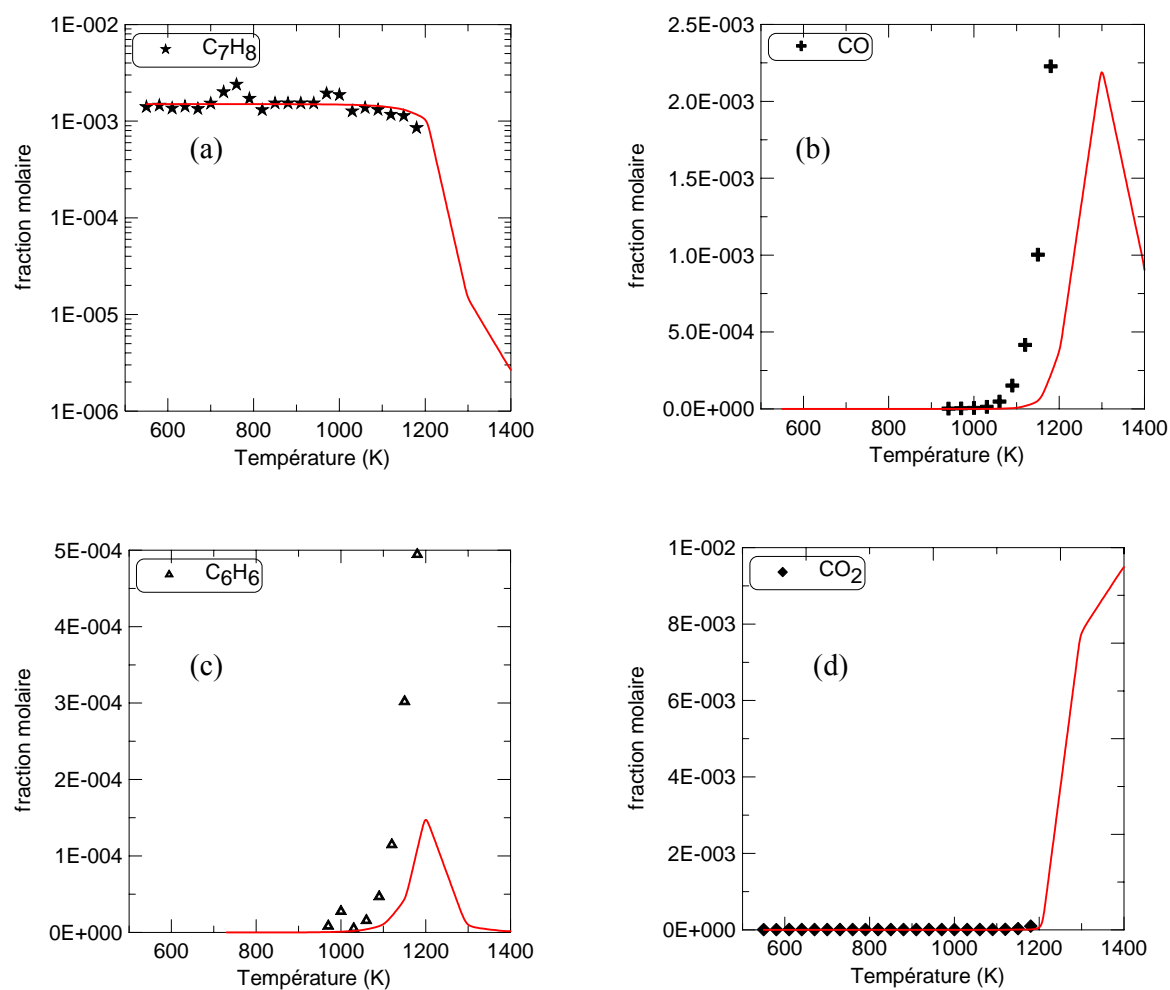
**Figure VI.2-5 :** Profils en fraction molaire de  $nC_7H_{16}$  (a), CO (b),  $C_2H_4$  (c) et  $CO_2$  (d) en fonction de la température lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique de n-heptane à 1 atm en absence de NO. Les valeurs calculées (lignes) sont comparées aux valeurs expérimentales (symboles)



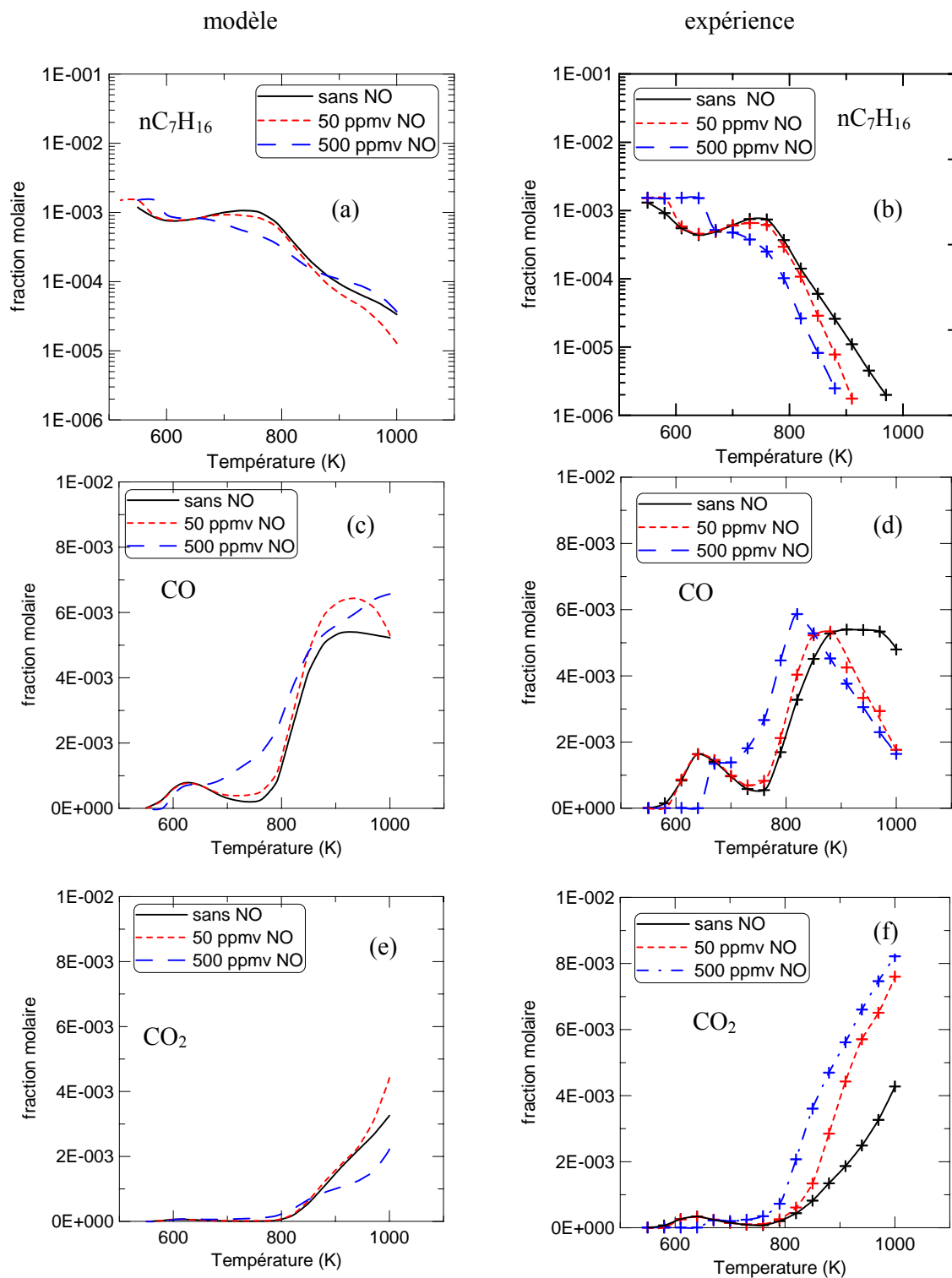
**Figure VI.2-6 :** Profils en fraction molaire de  $iC_8H_{18}$  (a), CO (b),  $iC_4H_8$  (c) et  $CO_2$  (d) en fonction de la température lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique d'iso-octane à 1 atm en absence de NO. Les valeurs calculées (lignes) sont comparées aux valeurs expérimentales (symboles)



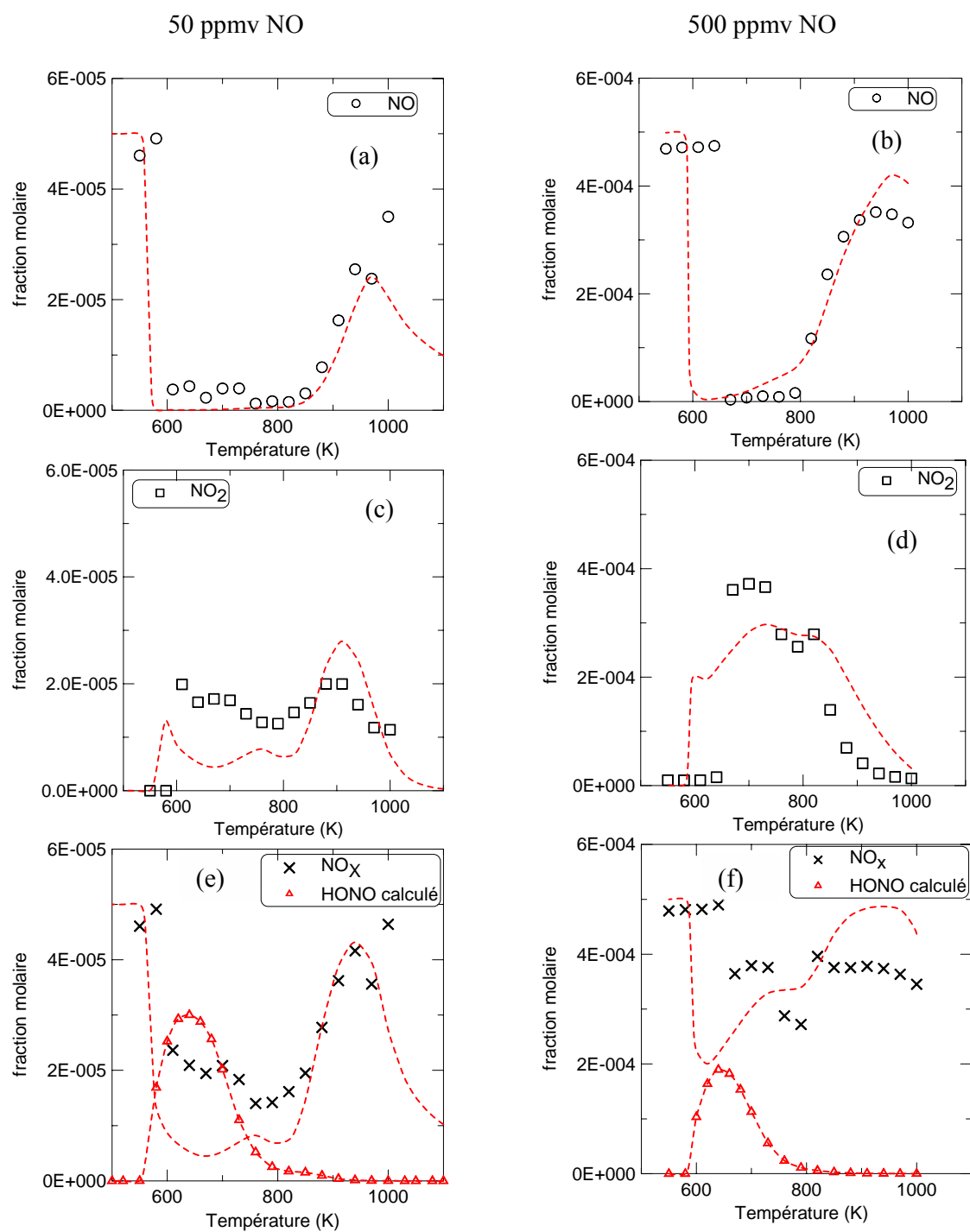
**Figure VI.2-7 :** Profils en fraction molaire de  $\text{CH}_3\text{OH}$  (a),  $\text{CO}$  (b),  $\text{CH}_2\text{O}$  (c) et  $\text{CO}_2$  (d) en fonction de la température lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique de méthanol à 1 atm en absence de  $\text{NO}$ . Les valeurs calculées (lignes) sont comparées aux valeurs expérimentales (symboles)



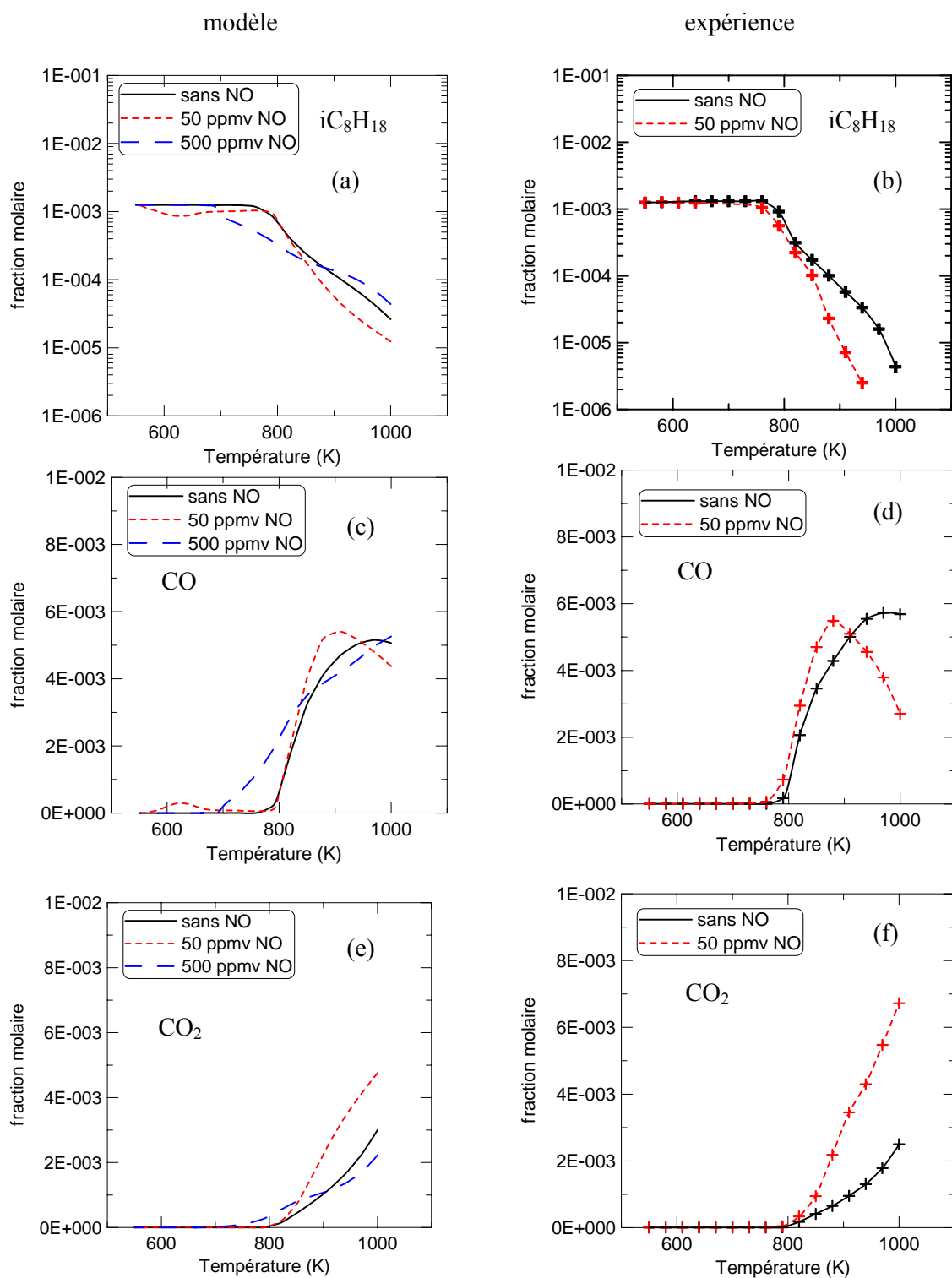
**Figure VI.2-8 :** Profils en fraction molaire de  $C_7H_8$  (a),  $CO$  (b),  $C_6H_6$  (c) et  $CO_2$  (d) en fonction de la température lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique de toluène à 1 atm en absence de  $NO$ . Les valeurs calculées (lignes) sont comparées aux valeurs expérimentales (symboles)



**Figure VI.2-9 :** Profils en fraction molaire de  $nC_7H_{16}$  (a et b), CO (c et d) et  $CO_2$  (e et f) en fonction de la température lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique de n-heptane à 10 atm en présence de 0 à 500 ppmv de NO. Les valeurs calculées à gauche sont comparées aux valeurs expérimentales à droite

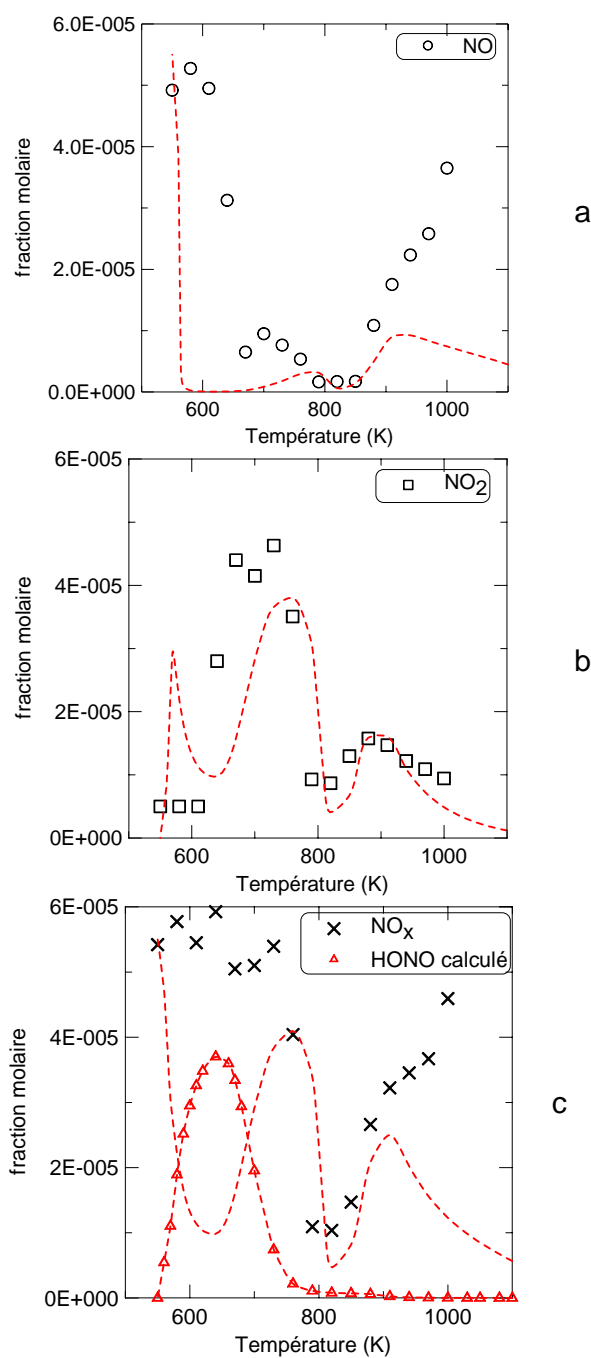


**Figure VI.2-10 :** Profils en fraction molaire de NO (a et b), NO<sub>2</sub> (c et d), HONO (e et f) et NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>) en fonction de la température lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique de n-heptane à 10 atm en présence de 50 ppmv de NO à gauche et de 500 ppmv de NO à droite. Les valeurs calculées (lignes) sont comparées aux valeurs expérimentales (symboles). HONO n'a pas été mesuré.



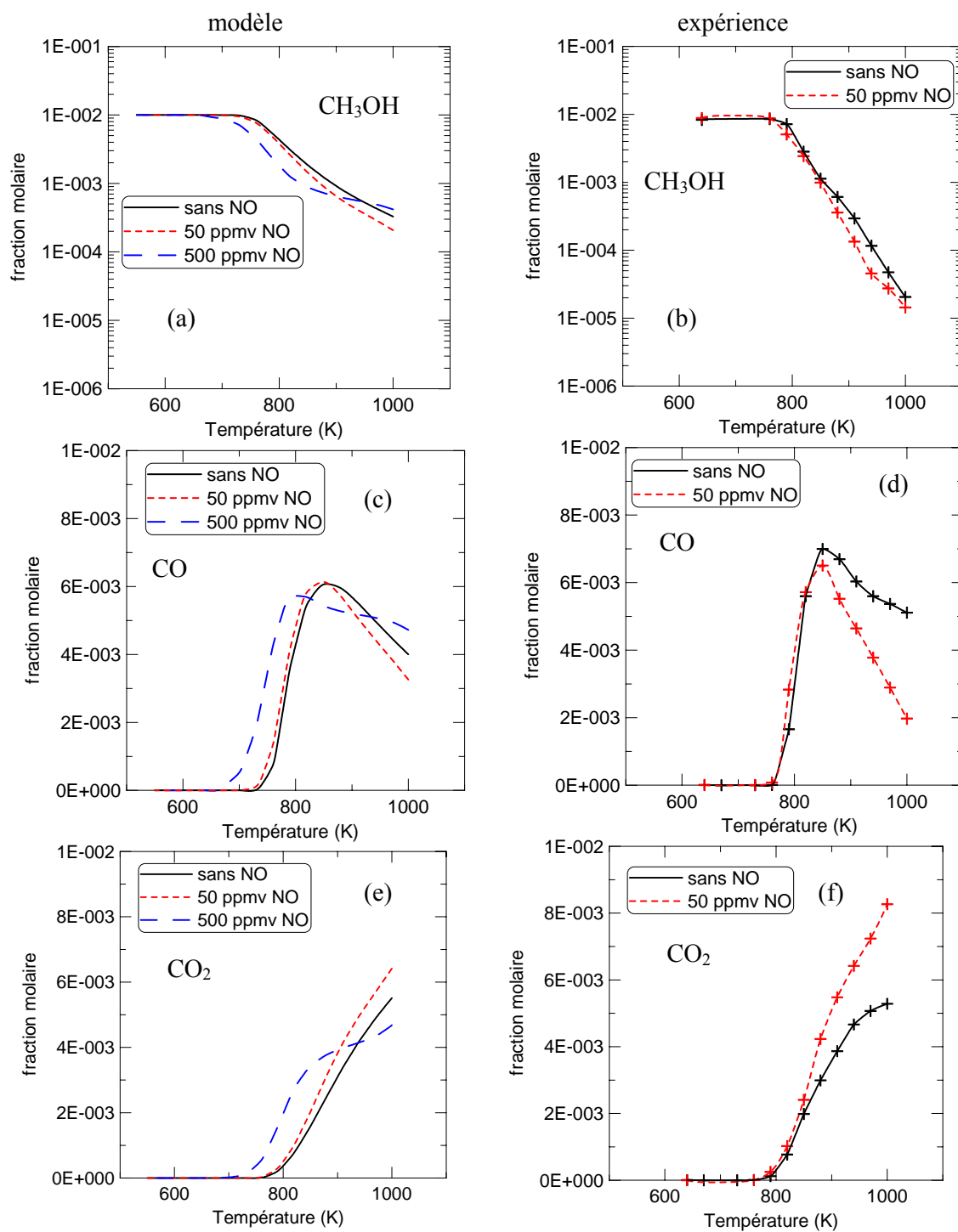
**Figure VI.2-11 :** Profils en fraction molaire de  $iC_8H_{18}$  (a et b), CO (c et d) et  $CO_2$  (e et f) en fonction de la température lors de l'oxydation en mélange stoechiométrique d'iso-octane à 10 atm en présence de 0 à 500 ppmv de NO. Les valeurs calculées à gauche sont comparées aux valeurs expérimentales à droite

50 ppmv NO

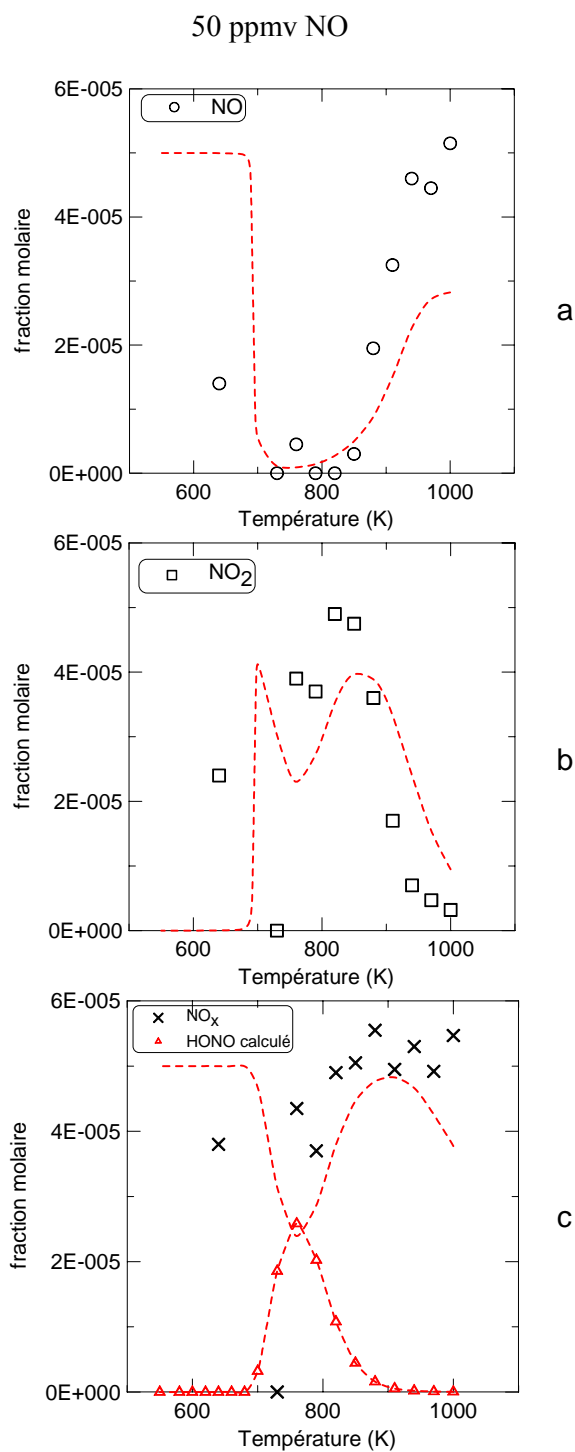


**Figure VI.2-12 :** Profils en fraction molaire de NO, NO<sub>2</sub> et NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>) en fonction de la température lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique d'iso-octane à 10 atm en présence de 55 ppmv de NO. Les valeurs calculées (lignes) sont comparées aux valeurs expérimentales (symboles). HONO n'a pas été mesuré.

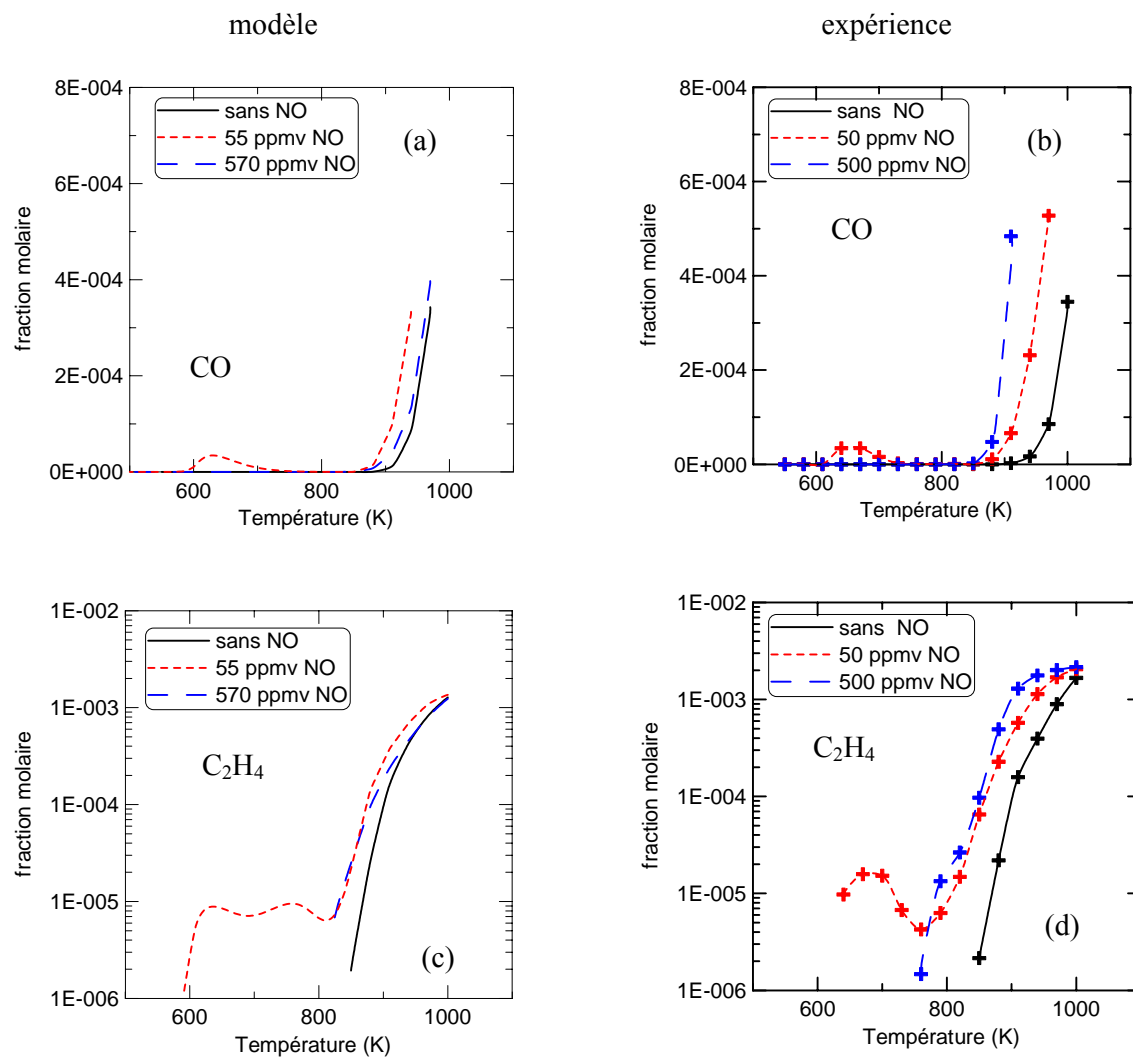




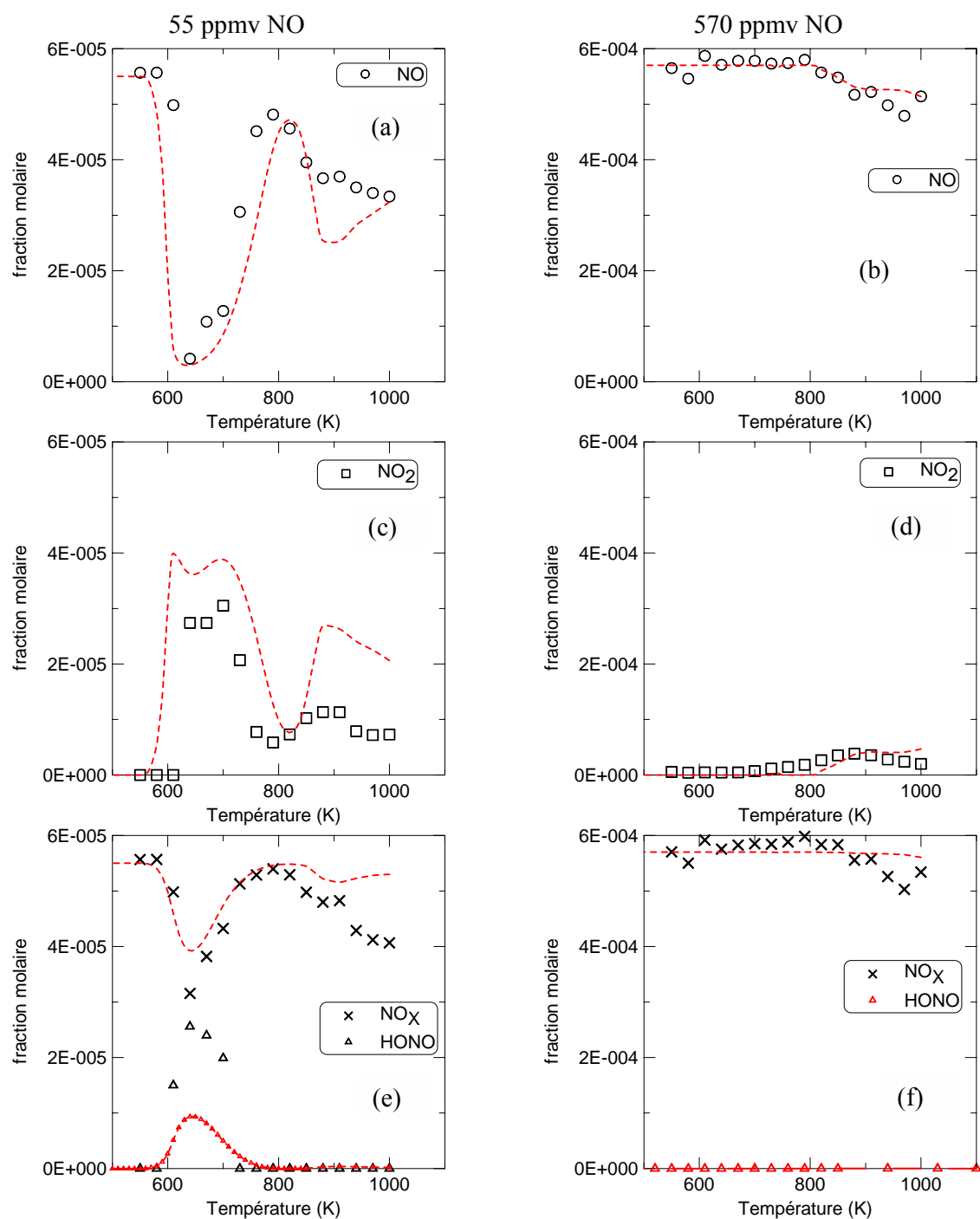
**Figure VI.2-13 :** Profils en fraction molaire de CH<sub>3</sub>OH (a et b), CO (c et d) et CO<sub>2</sub> (e et f) en fonction de la température lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique de méthanol à 10 atm en présence de 0 à 500 ppmv de NO. Les valeurs calculées à gauche sont comparées aux valeurs expérimentales à droite



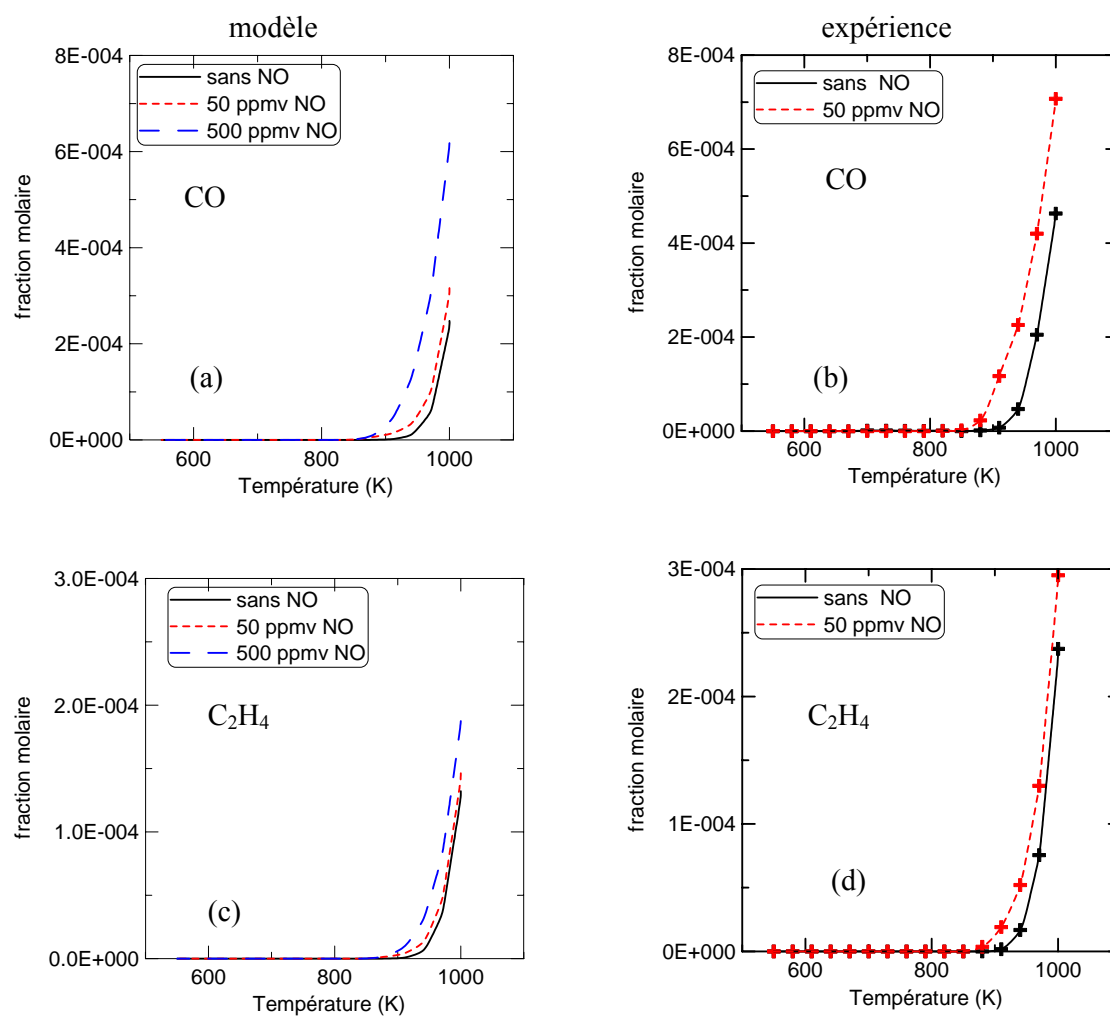
**Figure VI.2-14** : Profils en fraction molaire de NO, NO<sub>2</sub> et NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>) en fonction de la température lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique de méthanol à 10 atm en présence de 50 ppmv de NO. Les valeurs calculées (lignes) sont comparées aux valeurs expérimentales (symboles). HONO n'a pas été mesuré.



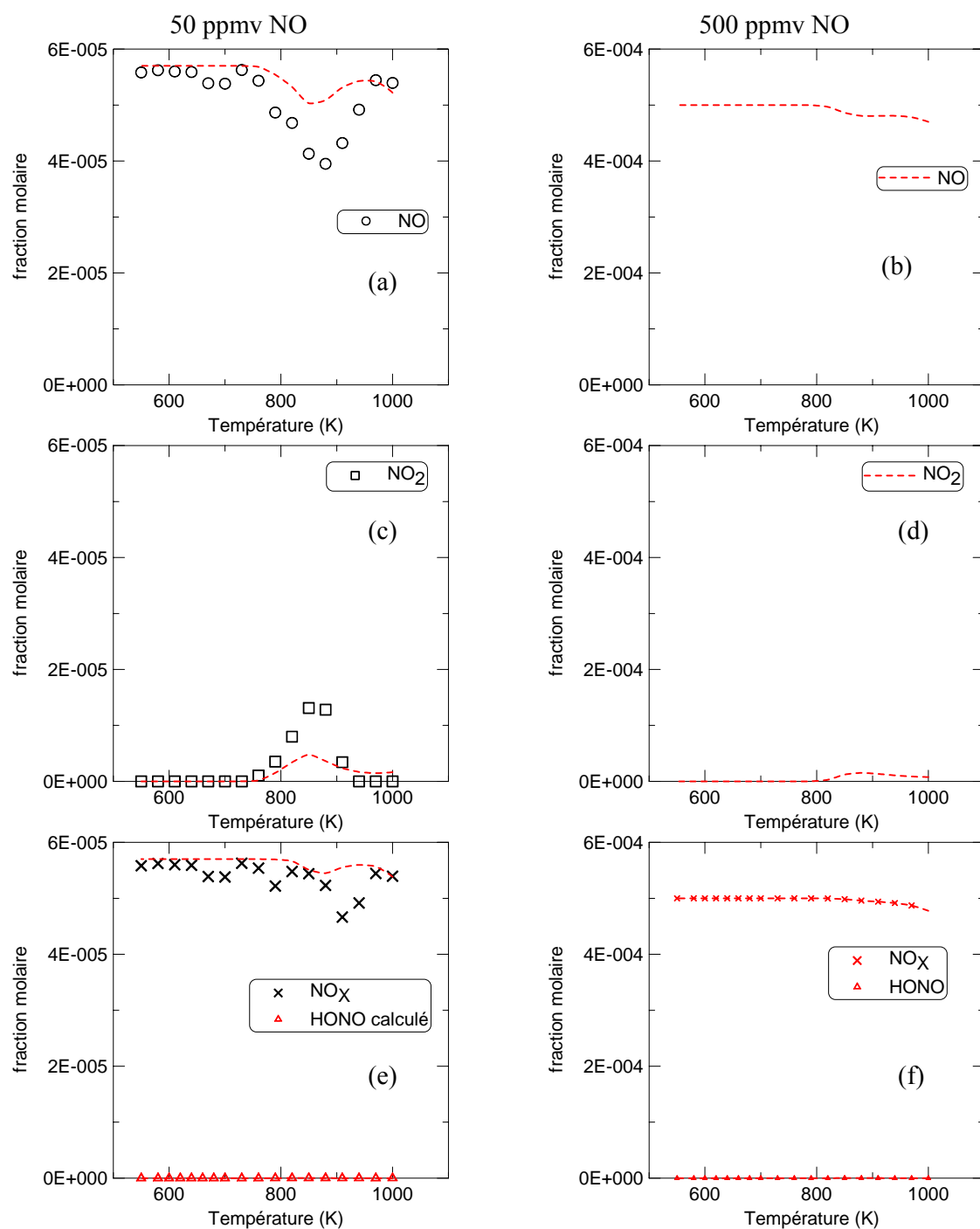
**Figure VI.2-15 :** Profils en fraction molaire de CO et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> en fonction de la température lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique de n-heptane à 1 atm en présence de 0 à 570 ppmv de NO. Les valeurs calculées à gauche sont comparées aux valeurs expérimentales à droite



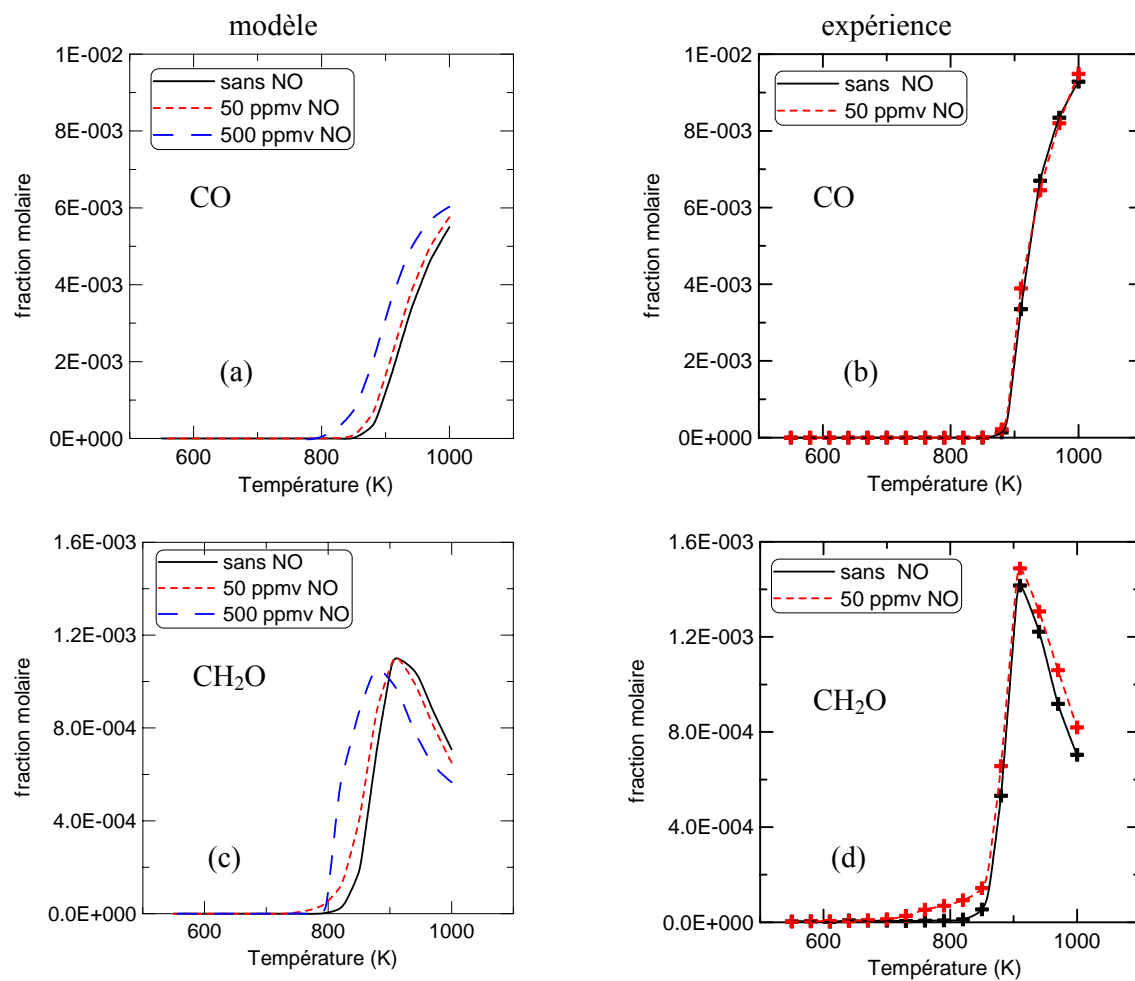
**Figure VI.2-16 :** Profils en fraction molaire de NO (a et b), NO<sub>2</sub> (c et d), HONO et NO<sub>x</sub> (e et f) en fonction de la température lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique de n-heptane à 1 atm en présence de 55 ppmv de NO à gauche et 570 ppmv à droite. Les valeurs calculées (lignes) sont comparées aux valeurs expérimentales (symboles)



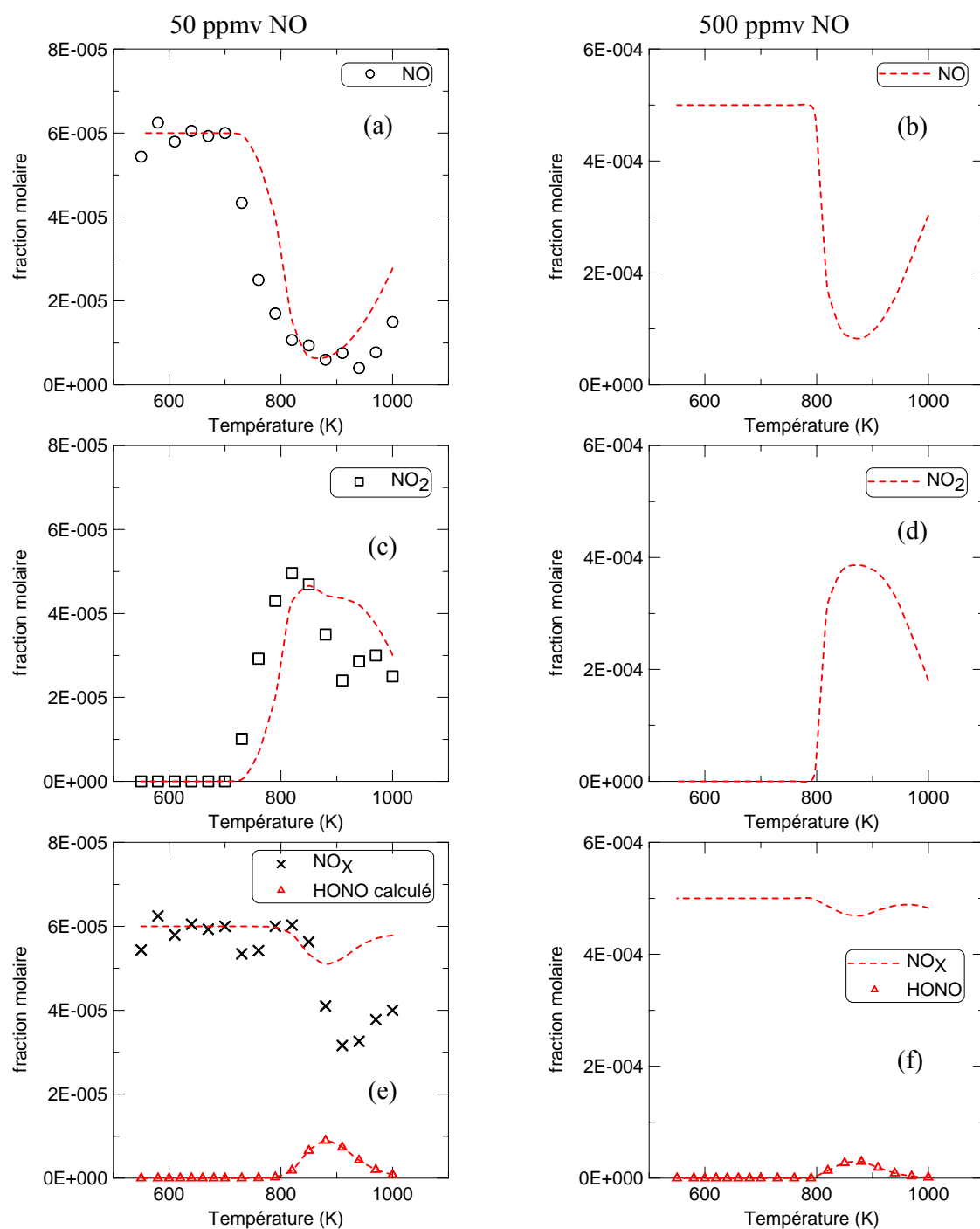
**Figure VI.2-17 :** Profils en fraction molaire de CO (a et b) et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (c et d) en fonction de la température lors de l'oxydation stœchiométrique de l'iso-octane à 1 atm en présence de 0 à 500 ppmv de NO. Les valeurs calculées à gauche sont comparées aux valeurs expérimentales à droite



**Figure VI.2-18 :** Profils en fraction molaire de NO (a et b), NO<sub>2</sub> (c et d), HONO et NO<sub>x</sub> (e et f) en fonction de la température lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique d'iso-octane à 1 atm en présence de 57 ppmv de NO (a) et 500 ppmv (b). Les valeurs calculées (lignes) sont comparées aux valeurs expérimentales (symboles)



**Figure VI.2-19** : Profils en fraction molaire de CO (a et b) et CH<sub>2</sub>O (c et d) en fonction de la température lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique de méthanol à 1 atm en présence de 0 à 500 ppmv de NO. Les valeurs calculées à gauche sont comparées aux valeurs expérimentales à droite.



**Figure VI.2-0** : Profils en fraction molaire de NO (a et b), NO<sub>2</sub> (c et d), HONO et NO<sub>x</sub> (e et f) en fonction de la température lors de l'oxydation stœchiométrique en mélange de méthanol à 1 atm en présence de 50 ppmv de NO (a) et de 500 ppmv de NO (b). Les valeurs calculées (lignes) sont comparées aux valeurs expérimentales (symboles).



### VI.2.3 Modélisation de l'addition de CO

Nous avons simulé l'addition de CO lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique de nos quatre carburants à pression atmosphérique et à 10 atm. Les résultats de calcul montrent que l'addition de 0,1 % de CO est sans effet sur l'oxydation du n-heptane, de l'iso-octane, du méthanol et du toluène. Ces résultats sont similaires à ceux observés expérimentalement à pression atmosphérique (chapitre IV.4). Puisque aucun effet n'a été observé, les résultats de calculs ne sont pas présentés.

### VI.2.4 Modélisation de l'addition d'un mélange représentatif d'hydrocarbures imbrûlés

La modélisation de l'oxydation en mélange stœchiométrique, du n-heptane, de l'iso-octane, et du toluène avec addition d'un mélange d'hydrocarbures imbrûlés a été réalisée à pression atmosphérique et à 10 atm. Les conditions correspondent à celles des expériences présentées en chapitre IV-5 en réacteur auto-agité à pression atmosphérique.

La composition des constituants du mélange d'imbrûlés dans le réacteur est la suivante :

$$\text{CH}_4 = 4 \text{ ppmv}$$

$$\text{C}_2\text{H}_4 = 5 \text{ ppmv}$$

$$\text{C}_2\text{H}_6 = 0,4 \text{ ppmv}$$

$$\text{C}_2\text{H}_2 = 4 \text{ ppmv}$$

$$\text{C}_3\text{H}_6 = 1,5 \text{ ppmv}$$

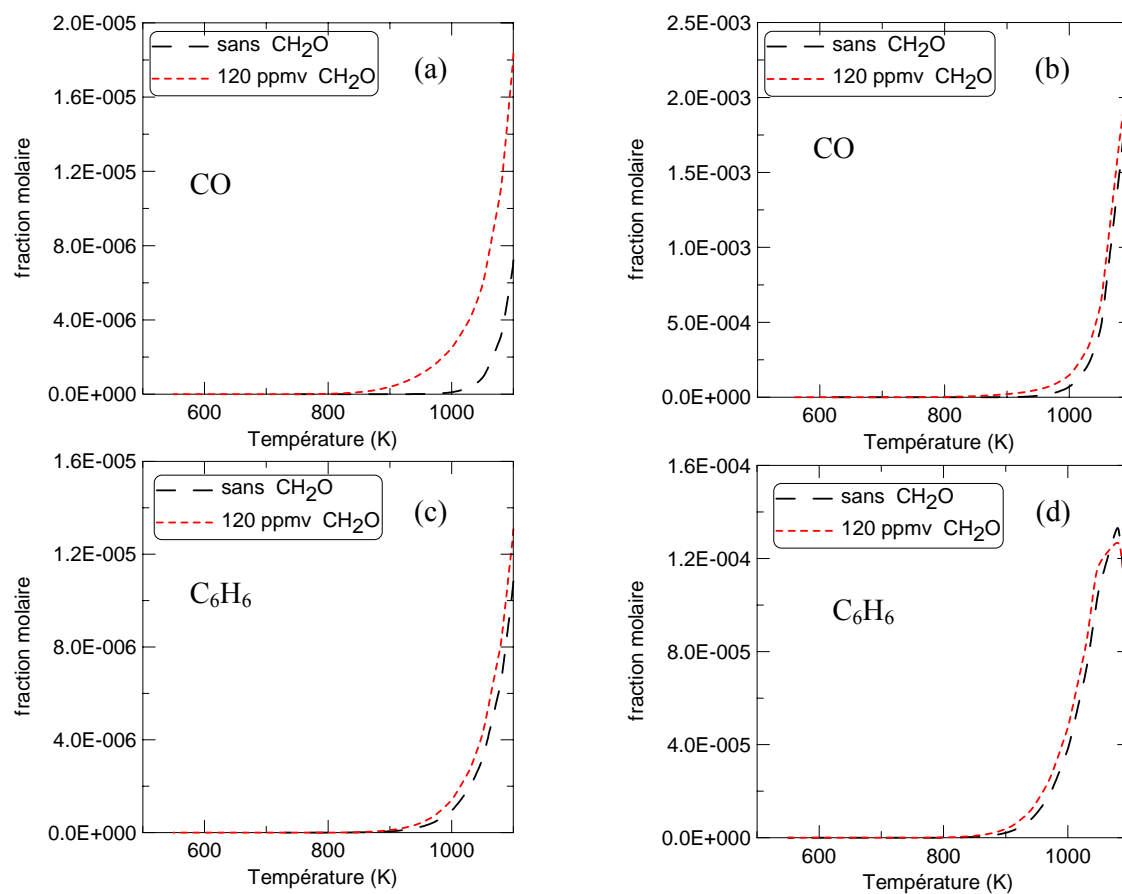
$$\text{i-C}_4\text{H}_8 = 1,2 \text{ ppmv}$$

Par calcul, aucun effet de l'addition de ce mélange d'hydrocarbures sur les vitesses d'oxydation du n-heptane, de l'iso-octane et du toluène n'a été observé. Expérimentalement, nous avons constaté que l'addition d'un tel mélange est sans effet sur l'oxydation du n-heptane et présente un léger effet favorable sur l'oxydation de l'iso-octane et du toluène. Par conséquent, les résultats calculés ne sont pas montrés.

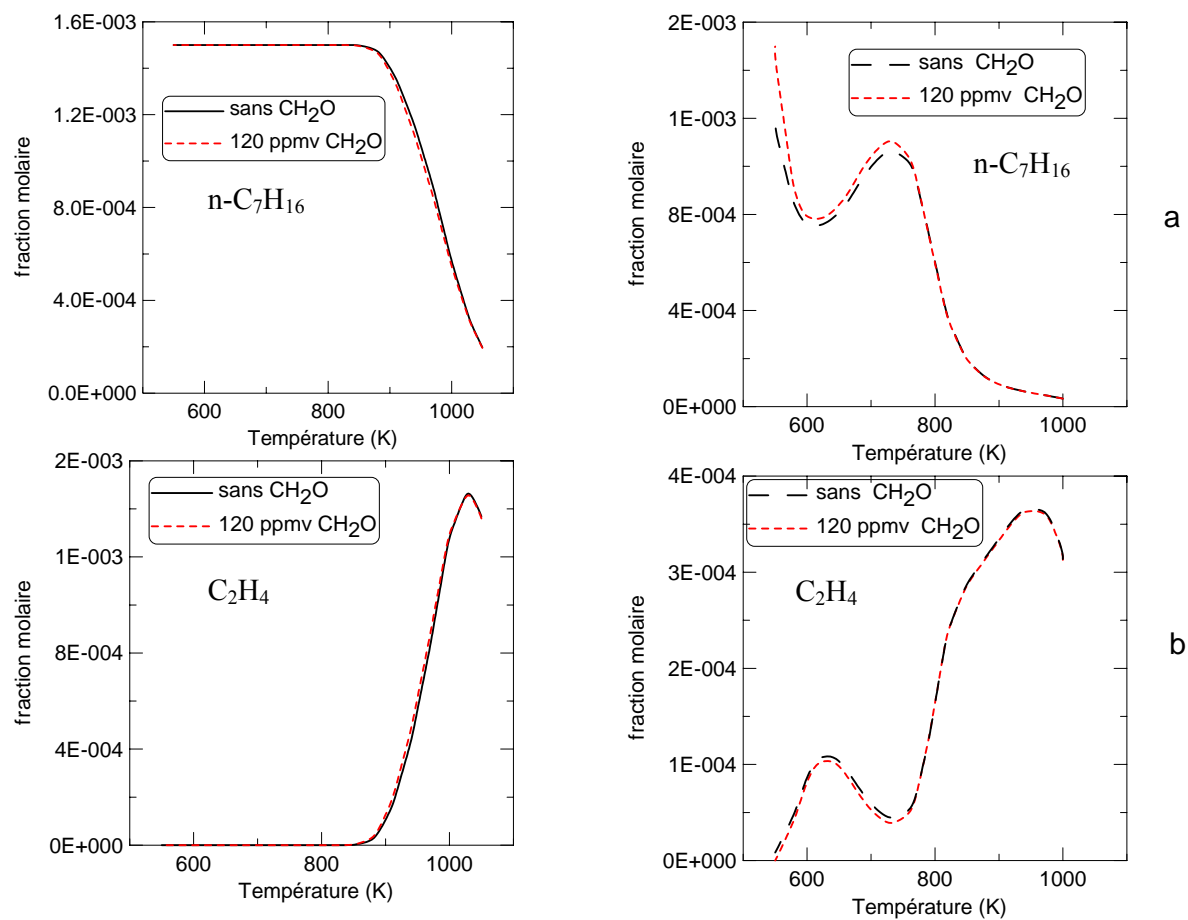
VI.2.5 Modélisation de l'addition de CH<sub>2</sub>O

Nous n'avons pas réalisé de tests expérimentaux en réacteur auto-agité en présence de formaldéhyde, mais nous avons tout de même effectué des calculs pour voir les effets de l'addition de CH<sub>2</sub>O qui a un potentiel accélérateur important. Les conditions de calcul ont été déterminées à partir des conditions de base pour les expériences en réacteur auto-agité. La modélisation de l'oxydation en mélange stœchiométrique du n-heptane, de l'iso-octane, du méthanol et du toluène a été réalisée à pression atmosphérique et à 10 atm en présence de 120 ppmv de formaldéhyde. Aucun effet n'est observé à pression atmosphérique sur l'oxydation du n-heptane, de l'iso-octane et du méthanol. Les résultats de calcul ne sont par conséquent pas présentés. Un effet favorable est cependant constaté dans le cas de l'oxydation du toluène pour lequel les résultats de calcul sont présentés dans la figure VI.2-21 b. A 1 atm, on observe une production plus importante de CO à haute température, provenant en grande partie de la décomposition du formaldéhyde. Dès 900 K, les concentrations de CO sont quasiment doublées en présence de 120 ppmv de formaldéhyde. La décomposition du toluène en est ainsi accélérée comme l'illustre la formation du benzène qui apparaît avec 30 K d'avance (figure VI.2-21 c).

Le calcul n'indique aucun effet de l'addition de 120 ppmv de formaldéhyde sur un mélange stœchiométrique à 10 atm de méthanol ou d'iso-octane. Par contre, on constate toujours un très léger effet favorable du formaldéhyde sur l'oxydation du toluène à haute température (figures VI.2-21 b et d), ainsi qu'un léger effet inhibiteur sur l'oxydation du n-heptane à basse température ( $T < 750$  K) comme le montre la figure VI.2-22. Cet effet reste toutefois faible par rapport à celui de l'addition en teneur équivalente de NO.



**Figure VI.2-21** : Profils en fraction molaire calculés de CO (a et b) et C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (c et d) en fonction de la température lors de l'oxydation stœchiométrique du toluène en présence de 120 ppmv de CH<sub>2</sub>O à 1 atm à gauche et à 10 atm à droite.



**Figure VI.2-22** : Profils de fractions molaires calculés de  $n\text{C}_7\text{H}_{16}$  et  $\text{C}_2\text{H}_4$  en fonction de la température lors de l'oxydation stœchiométrique du n-heptane en présence de 120 ppmv de  $\text{CH}_2\text{O}$  à 1 atm à gauche et à 10 atm à droite.

### VI.3 Conclusions

Des modèles de la littérature pour l'oxydation des hydrocarbures ont été testés par confrontation aux données expérimentales de cette étude. Ces mécanismes reproduisent bien l'oxydation du n-heptane, de l'iso-octane et du méthanol à 10 atm comme à pression atmosphérique. Par contre, le modèle utilisé pour modéliser l'oxydation du toluène pose problème car les vitesses d'oxydation sont trop lentes. Il est donc mal adapté à notre domaine d'étude.

Afin de pouvoir décrire les effets de NO, ces modèles ont été couplés avec un mécanisme décrivant la chimie de l'azote. Les tendances initiales calculées étaient inverses aux observations expérimentales. Des modifications ont été apportées, elles ont été détectées par des analyses des flux de réaction et des analyses de sensibilité. Les constantes cinétiques de certaines réactions-clés ont été mises à jour. Par ailleurs, des réactions d'interactions entre NO et les hydrocarbures ont été rajoutées, mais limitées à des hydrocarbures constitués de 4 carbones au plus. Les mécanismes pour le n-heptane et l'iso-octane couplés à la chimie de l'azote restent donc incomplets, principalement dans le régime de basse température où ces réactions sont potentiellement importantes.

Les modèles reproduisent les tendances expérimentales de l'effet du NO dans les différentes plages de température à 1 atm et à 10 atm, même à basse température en l'absence de certaines réactions à priori importantes. Toutefois, l'addition de 500 ppmv de NO aux températures intermédiaires montre un effet inhibiteur contraire à celui observé expérimentalement. Il prédit également la formation d'une forte teneur en HONO et un déficit en NO<sub>x</sub> par rapport aux teneurs en NO injectés. Le calcul montre une trop forte conversion de NO en N<sub>2</sub>.

Des améliorations de la chimie de l'azote sont à apporter au mécanisme, indépendamment des réactions d'interactions entre les hydrocarbures intermédiaires et les NO<sub>x</sub>. Les réactions à regarder plus en détail seraient



car elles jouent un rôle indirect important dans la production de N<sub>2</sub>.

Pour les autres constituants des gaz brûlés, CO, le mélange d'hydrocarbures imbrûlés et CH<sub>2</sub>O, les effets négligeables sont reproduits par le modèle.

NO reste clairement le constituant des gaz brûlés qui a le plus d'effet sur l'oxydation des hydrocarbures.



## CHAPITRE VII

### APPLICATION AUX CALCULS 0-D MOTEURS

#### ***VII.1 Introduction***

Suite aux données de la littérature et à nos résultats expérimentaux, des études ont été menées afin de tester les effets de NO, en mode EGR (Exhaust gas recirculation), sur la combustion de carburant en moteur dans des conditions de fonctionnement HCCI (Homogeneous Charge Compression Ignition) ou CAI (Controlled Auto-Ignition). Des résultats expérimentaux obtenus sur moteur monocylindre par certains auteurs sont présentés (Docquier et al., 2003). Nous avons cherché à reproduire les tendances observées à l'aide des mécanismes de cinétiques détaillés développés au chapitre VI. Pour cela nous avons utilisé le code de calcul Senkin du logiciel Chemkin 3.6 (détaillé en annexe D) qui permet dans cette version de décrire la chimie au cours d'un cycle thermodynamique moteur en conditions adiabatiques. Enfin, dans l'objectif d'aboutir à une meilleure compréhension des effets des carburants en moteur CAI, nous avons utilisé ces outils pour évaluer l'importance de la température et la composition des gaz résiduels sur les délais d'auto-inflammation en moteurs en conditions d'auto-inflammation contrôlée (CAI).

#### ***VII.2 Applications aux moteurs HCCI***

##### VII.2.1 Résultats expérimentaux

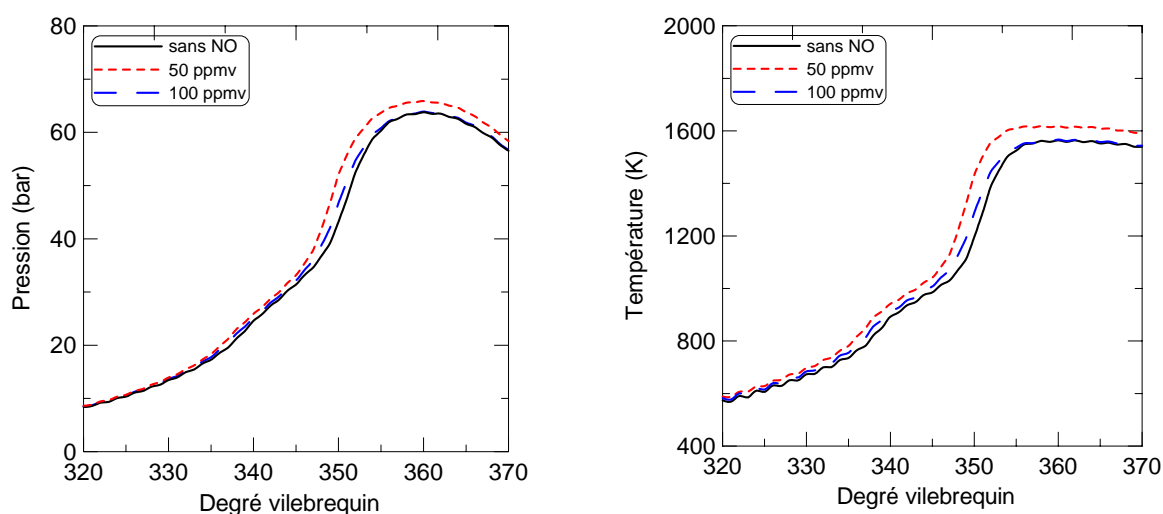
Une étude expérimentale de l'influence du NO sur les délais d'auto-inflammation en moteur de type HCCI a été réalisée par Angelberger et al. (2002) et Docquier et al. (2003). Le carburant utilisé est constitué de 90 % de n-décane et de 10 %  $\alpha$ -méthyl-naphtalène. Les mesures ont été effectuées en présence de 50 % d'EGR et de différentes teneurs en NO. Les résultats obtenus sont présentés sous forme de profils de pression ou de température mesurés en fonction du degré vilebrequin (figure VII.2-1).

Le moteur utilisé dans cette étude expérimentale présente les caractéristiques regroupées dans le tableau VII-1 :



**Tableau VII-1** : Caractéristiques du moteur en fonctionnement HCCI  
utilisé par Docquier et al. (2003)

Régime moteur (tr/min)	1200
Taux de compression	13,5
Rapport bielle/manivelle	3,295
Cylindrée (cc)	500



**Figure VII.2-1** : Profils de pression (à gauche) et de température (à droite) lors de l'oxydation d'un mélange constitué de 90 % de n-décane et de 10 %  $\alpha$ -méthylnaphtalène ( $\phi = 0,6$ ) avec 50 % d'EGR en fonction du degré vilebrequin en absence et en présence de 50 ou 100 ppmv de NO. (Angelberger et al, 2002 ; Docquier et al, 2003)

Les résultats montrent que l'addition de 50 ppmv de NO présente un effet favorable sur le délai d'allumage du combustible. En effet un gain d'environ 2 à 3° vilebrequin est observé en présence de NO vers 350° vilebrequin, là où la combustion principale a lieu. Lorsque 100 ppmv de NO sont injectées dans le moteur, l'effet favorable est moins important (gain de 1 à 2° vilebrequin) qu'en présence de plus faibles teneurs. En outre, la combustion est plus complète puisque la température maximale atteint 1600 K en présence de 50 ppmv de

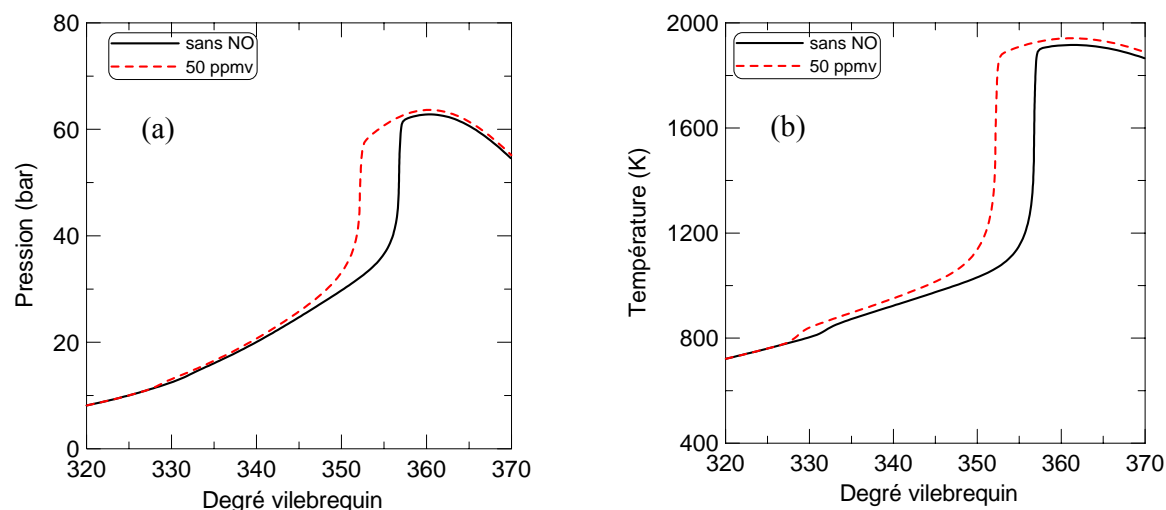
NO. Ce résultat est cohérent avec les résultats expérimentaux obtenus en réacteur auto-agité par jets gazeux à 1 atm et à basse température qui montre que de faibles teneurs en NO accélèrent puis inhibent. Nous n'avons pas observé ce phénomène à 10 atm. Cela est sans doute dû au fait que cette étude a été menée en réacteur auto-agité et non en tube à choc où il aurait été possible d'observer des délais d'auto-inflammation. Les mêmes observations ont pu être faites avec le même mélange et en présence de 60 % d'EGR.

### VII.2.2 Résultats de calcul

#### VII.2.2.1 Cas du n-heptane

Nous avons observé expérimentalement (chapitres IV et V) et par calcul (chapitre VI) que l'addition de 50 ppmv de NO pouvait favoriser l'oxydation du n-heptane à basse température ainsi qu'aux températures intermédiaires. Ne disposant pas du mécanisme d'oxydation du mélange n-décane et  $\alpha$ -méthylnaphtalène couplé à la chimie de l'azote, nous avons cherché à reproduire les tendances observées par Angelberger et al. (2002) et Docquier et al. (2003) en utilisant un autre alcane linéaire, le n-heptane. La combustion de cet hydrocarbure a été calculée dans des conditions moteur similaires aux expériences et présentées dans le tableau VII-1.

Les résultats sont présentés sous forme de graphes représentant l'évolution de la pression ou de la température en fonction du degré vilebrequin (figure VII.2-2). Nous avons dû augmenter la température initiale de plus de 150 K par rapport aux tests expérimentaux réalisés avec le mélange de n-décane, à 300° vilebrequin, afin d'observer la combustion du n-heptane. Ceci peut s'expliquer par les indices de cétane très différents entre le mélange n-décane et  $\alpha$ -méthylnaphtalène (CN de 76) et le n-heptane (CN de 56). Les résultats de calcul obtenus dans le cas de la combustion du n-heptane montrent que l'addition de 50 ppmv de NO présente un effet favorable sur le délai d'auto-inflammation du n-heptane. En effet la combustion s'amorce avec  $\sim 4^\circ$  vilebrequin d'avance en présence de 50 ppmv de NO (figure VII.2-2).

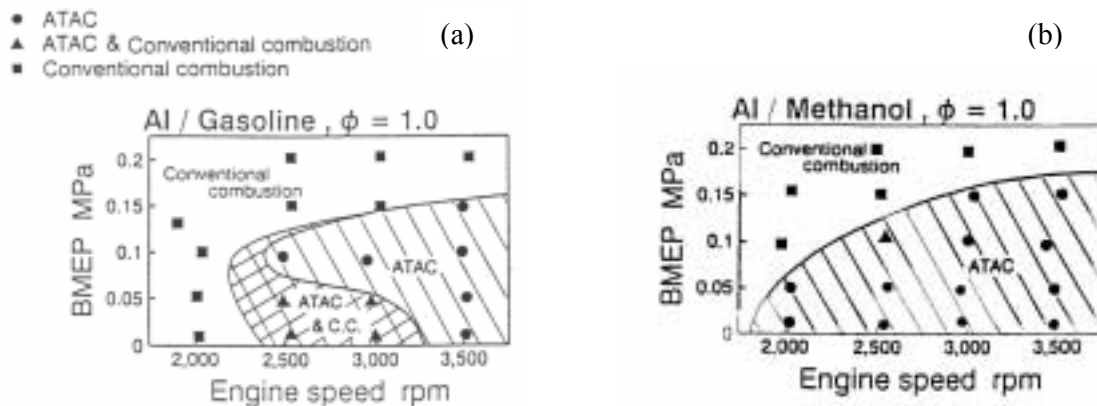


**Figure VII.2-2 :** Profils de pression (a) et de température (b) lors de l'oxydation du n-heptane ( $\phi = 0,6$ ) avec 50 % d'EGR en fonction du degré vilebrequin en absence et en présence de 50 ppmv de NO. ( $T_i=600\text{K}$ ,  $P_i=3,99\text{Bar}$  à  $300^\circ$  vilebrequin)

Pour des teneurs supérieures en NO (100 ppmv de NO), le mécanisme d'oxydation du n-heptane ne reproduit pas correctement les effets observés avec le moteur. Ceci concorde avec les résultats de modélisation du chapitre VI qui ont montré qu'avec l'addition de 500 ppmv de NO, le mécanisme ne reproduisait pas les résultats expérimentaux. Nous n'avons pas pu observer par le calcul l'effet inhibiteur de l'addition de 100 ppmv de NO par rapport à l'addition de 50 ppmv de NO sur la combustion du n-heptane dans des conditions moteur. Il faut ajouter jusqu'à 2000 ppmv de NO pour observer un effet inhibiteur sur le délai d'auto-inflammation. Ceci confirme qu'il y a un réel manque de données expérimentales concernant les effets de NO sur les délais d'auto-inflammation et que des améliorations doivent être apportées au mécanisme de la chimie de l'azote pour décrire les effets de l'addition de teneur en NO plus importantes ( $>100$  ppmv). Certaines réactions de rupture devraient être intégrées au mécanisme.

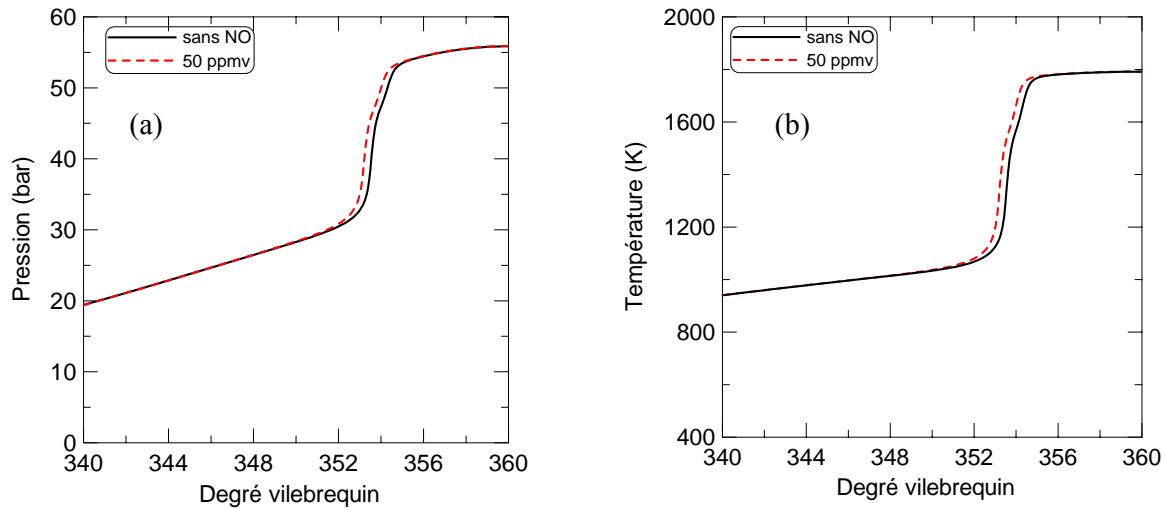
## VII.2.2.2 Cas du méthanol

Nous avons vu dans la littérature (Iida, 1997) que le méthanol possédait une gamme de conditions opératoires plus étendue que celle de l'essence en mode ATAC, comme nous pouvons le constater sur la figure VII.2-3. D'autre part, Pucher et al. (1996) ont montré que le méthanol apparaissait comme le carburant le mieux adapté au mode HCCI.



**Figure VII.2-3 :** Identification de la plage de fonctionnement en mode ATAC d'un moteur deux temps opérant avec de l'essence (a) et du méthanol (b). (D'après Iida, 1997)

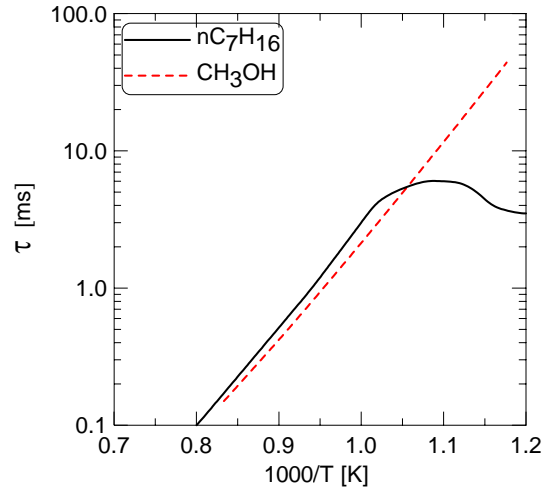
Nous avons essayé à l'aide des mécanismes réactionnels, de comprendre pourquoi le méthanol est un carburant bien adapté au mode de fonctionnement CAI. Dans un premier temps, nous avons observé les effets de l'addition du NO sur la combustion du méthanol dans des conditions moteurs similaires à celles que nous avons utilisé dans le cas du n-heptane (Tableau VII-1). Les résultats sont présentés sur la figure VII.2.4. Tout comme avec le n-heptane, nous observons que l'addition de 50 ppmv de NO a un effet favorable sur le délai d'auto-inflammation du méthanol. Toutefois, on notera que cet effet est bien moins important que dans le cas de l'alcane linéaire. En effet, alors que le gain est de  $\sim 4^\circ$  vilebrequin pour le n-heptane (figure VII.2-2), il n'est que de moins d'un degré vilebrequin dans le cas de la combustion du méthanol. Les variations de composition des gaz brûlés recirculés ne peuvent pas expliquer la meilleure adaptabilité du méthanol, par rapport au n-heptane, au mode de fonctionnement CAI en dépit d'un indice d'octane plus élevé.



**Figure VII.2-4 :** Profils de pression (a) et de température (b) lors de l'oxydation du méthanol ( $\phi = 0,6$ ) avec 50 % d'EGR en fonction du degré vilebrequin en absence et en présence de 50 ppmv de NO. ( $T_i=630\text{K}$ ,  $P_i=3,99\text{Bar}$  à  $300^\circ\text{vilebrequin}$ ).

### VII.2.2.3 La sensibilité des carburants à la température

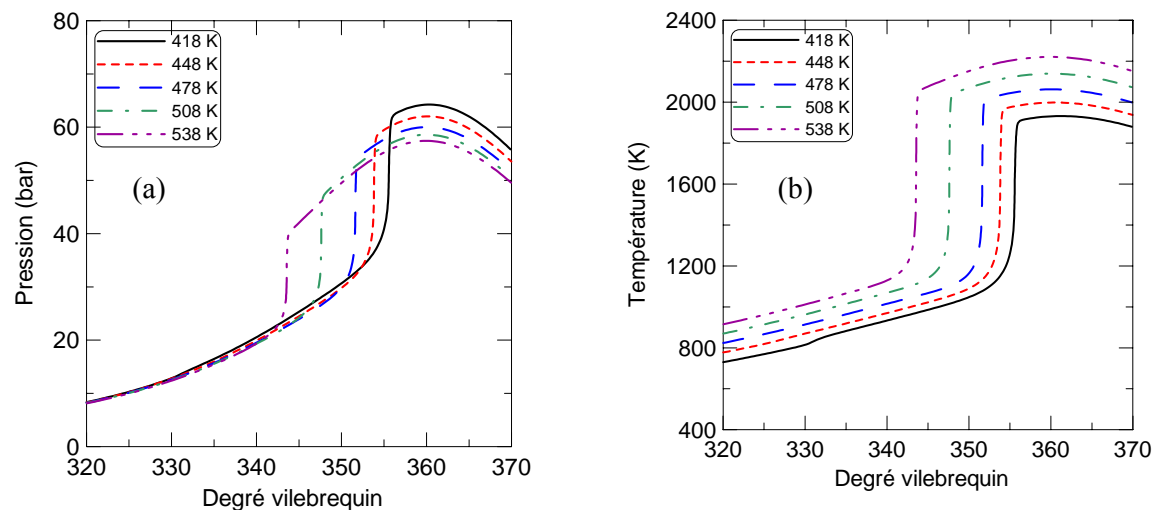
Dans le fonctionnement ATAC ou CAI, les gaz brûlés recirculés sont souvent chauds, surtout lorsqu'il s'agit de fortes teneurs résiduelles. Afin de mieux comprendre l'étendue de la gamme de fonctionnement en mode CAI du méthanol par rapport au n-heptane, nous avons donc cherché à effectuer des calculs de sensibilité à la température de l'inflammation du n-heptane et du méthanol. Dans un premier temps, nous avons cherché à comparer l'évolution des délais d'auto-inflammation du méthanol calculés en mélange stœchiométrique à 13,5 bar en tube à choc en fonction de la température (d'après le mécanisme de Held et al., 1998) à ceux issus de la littérature pour le n-heptane (Curran et al., 1998 a et b). Les résultats de comparaison sont présentés sur la figure VII.2-5. Les résultats de calcul montrent que les courbes d'évolution des délais d'auto inflammation du n-heptane et du méthanol se croisent vers 1100 K. On constate que pour les températures les plus basses et jusqu'à 1100 K, les délais d'auto-inflammation du méthanol sont plus longs que ceux du n-heptane. Puis au-delà de cette limite de température, le méthanol présente des délais d'auto inflammation plus court que ceux du n-heptane.



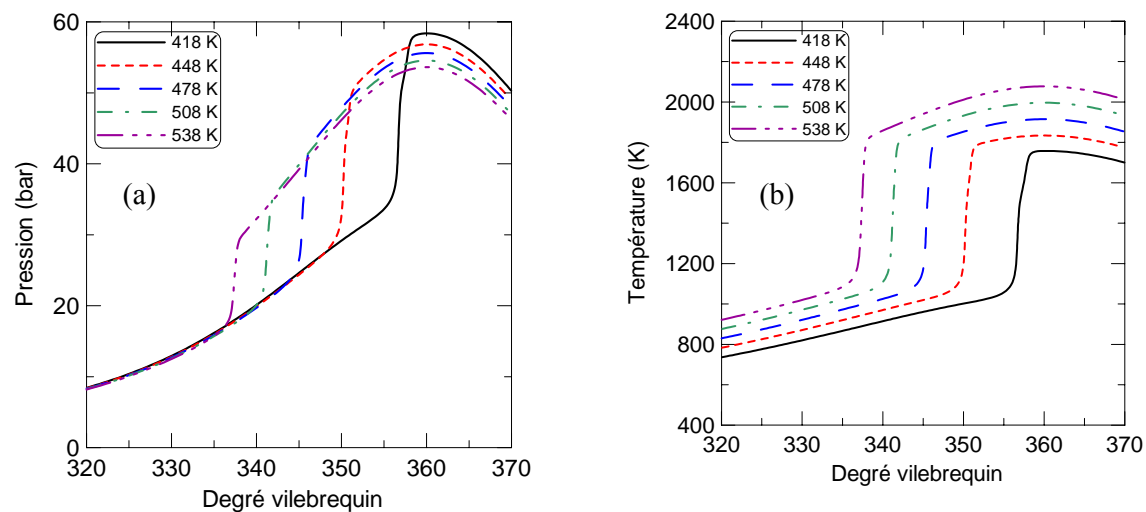
**Figure VII.2-5 :** Comparaison entre l'évolution des délais d'auto-inflammation du n-heptane calculés (Curran et al., 1998 a) et des délais d'auto-inflammation du méthanol calculés (mécanisme de Held et al., 1998) en fonction de la température à 13,5 Bar et avec 80 % de N<sub>2</sub>.

Dans un deuxième temps, nous avons effectué différents calculs de combustion du n-heptane et du méthanol dans des conditions moteurs similaires et en faisant varier la température initiale à 180° vilebrequin. Les résultats de calculs sont présentés pour le n-heptane sur la figure VII.2-6 et pour le méthanol sur la figure VII.2-7. Ces graphes représentent l'évolution de la pression et de la température lors de la variation de la température initiale par saut de 30 K en fonction du degré vilebrequin. Chaque calcul représente une poche de gaz plus chaude. On constate que le délai d'auto-inflammation du méthanol présente une plus grande sensibilité à la température initiale que celui du n-heptane. En effet, une augmentation de la température initiale de 30 K engendre une avance à l'allumage de ~1,8° vilebrequin pour le n-heptane et de ~6,5° vilebrequin pour le méthanol. L'augmentation progressive de la température par saut de 30 K permet de voir l'avance à l'allumage augmenter progressivement de 2 à 4 degrés vilebrequin dans le cas du n-heptane. Cette sensibilité du délai d'allumage à la température pour le méthanol est peut être une explication au fait que ce combustible présente une gamme de conditions opératoires plus étendue que celle des autres carburants en moteur en conditions d'auto-inflammation contrôlée. En effet, dans un moteur en fonctionnement CAI, il y a recirculation interne des gaz brûlés chauds. On se trouve donc dans un système constitué de poches de gaz chauds (EGR interne) côtoyant des poches de gaz frais. Le méthanol présente une plus grande

sensibilité aux poches de gaz chauds. Ce sont les gaz les plus chauds qui vont porter le reste du système plus rapidement vers un état explosif.



**Figure VII.2-6 :** Profils de pression (a) et de température (b) lors de l'oxydation du n-heptane ( $\phi = 0,6$ ) avec 50 % d'EGR en fonction du degré vilebrequin pour différentes températures initiales.



**Figure VII.2-7 :** Profils de pression (a) et de température (b) lors de l'oxydation du méthanol ( $\phi = 0,6$ ) avec 50 % d'EGR en fonction du degré vilebrequin pour différentes températures initiales.

### **VII.3 Conclusions**

Suite aux données de la littérature et à nos résultats expérimentaux, des études ont été menées afin de tester les effets du NO lors de la combustion de carburants en présence d'EGR (Exhaust gas recirculation) en moteur dans des conditions de fonctionnement HCCI. Les résultats expérimentaux montrent que l'addition de 50 ppmv de NO permet d'observer une avance à l'allumage d'un mélange n-décane et  $\alpha$ -méthylnaphtalène de  $\sim 5$  degrés vilebrequin et une avance très nettement moins prononcée ( $\sim 2^\circ$  vilebrequin) avec l'addition de 100 ppmv de NO.

Nous avons cherché à modéliser les effets du NO sur les délais d'auto-inflammation en moteur dans des conditions de fonctionnement HCCI ou CAI. Ne disposant pas du mécanisme d'oxydation du n-décane couplé à la chimie de l'azote, nous avons donc utilisé les mécanismes d'oxydation du n-heptane et du méthanol en présence de NO, développés précédemment, pour évaluer l'importance de la teneur en monoxyde d'azote dans les gaz résiduels et de la température sur les délais d'auto-inflammation en moteurs en conditions d'auto-inflammation contrôlée (CAI). Les modèles utilisés permettent d'observer un effet favorable de l'addition de 50 ppmv de NO sur le délai d'allumage du n-heptane et du méthanol. Cet effet est plus important dans le cas de l'alcane linéaire. Cependant l'addition de plus fortes teneurs en NO (100 ppmv) n'a pas d'effet inhibiteur sur le délai d'auto-inflammation du n-heptane et du méthanol. Il faut ajouter jusqu'à 2000 ppmv de NO pour observer un effet inhibiteur dans le cas du n-heptane et des teneurs encore plus importantes (10000 ppmv) pour le méthanol. Ceci confirme qu'il y a un manque de données expérimentales sur les effets de NO sur les délais d'auto-inflammation et que des améliorations doivent être apportées au mécanisme de la chimie de l'azote pour décrire les effets de l'addition de teneur en NO plus importantes ( $>100$  ppmv).

Nous avons ensuite comparé la sensibilité calculée du délai d'auto-inflammation du n-heptane et du méthanol à la température initiale. Le délai d'auto-inflammation du méthanol présente une sensibilité plus importante que celui du n-heptane à la température. Le méthanol est donc plus sensible à la présence de poches de gaz chauds dans le moteur que le n-heptane. Cette sensibilité pourrait peut être expliquer que le méthanol est un carburant qui présente une meilleure aptitude que les autres carburants pour une utilisation en mode d'auto-inflammation contrôlée.





## CHAPITRE VIII

### CONCLUSION GÉNÉRALE

Avec les nouveaux moteurs (petits moteurs suralimentés) ou avec l'émergence de nouveaux procédés de combustion homogène en diesel (HCCI) ou d'auto-inflammation contrôlée (CAI) en essence, les phénomènes liés à l'auto-inflammation nécessitent une meilleure compréhension et un meilleur contrôle. Le but de ce travail était de mieux appréhender les interactions chimiques entre les gaz brûlés et les mélanges frais air-carburant pendant l'oxydation de divers combustibles.

Ce travail a établi une base de données expérimentales décrivant les effets des composants des gaz brûlés (CO, NO, UHC, CH<sub>2</sub>O) sur l'oxydation de composés modèles des carburants moteur : le n-heptane, l'iso-octane, le toluène et le méthanol à pression atmosphérique ainsi qu'à 10 atm. Ces résultats expérimentaux ont permis de tester et d'améliorer des mécanismes de cinétique chimique détaillée issus de la littérature pour leur capacité à reproduire les effets des gaz brûlés, dont notamment ceux du NO qui sont les plus prononcés.

L'oxydation de ces carburants seuls (sans additifs) a été étudiée en réacteur auto-agité par jets gazeux à 1 atm et à 10 atm pour des richesses comprises entre  $\phi = 0,75$  et  $\phi = 1,25$  ; dans un domaine de température compris entre 550 et 1200 K. Puis les effets qualitatifs de l'addition des composés des gaz résiduels sur l'oxydation des carburants à pression atmosphérique ont été observés. Il a été constaté que l'addition de CO ou d'un mélange d'hydrocarbures imbrûlés était sans grand effet sur l'oxydation à 1 atm des hydrocarbures testés ici. Le formaldéhyde testé en réacteur tubulaire s'est révélé sans effet sur l'oxydation du n-heptane et de l'iso-octane à 1 atm. Des tests avec le CO ou le mélange d'hydrocarbures imbrûlés n'ont pas été réalisés à 10 atm du fait du manque d'effets à 1 atm.

Les données précédentes peuvent être modélisées sans description de la chimie du NO. Des schémas cinétiques détaillés, spécifiques à chaque carburant, ont été pris dans la littérature comme base de départ et confrontés aux données de base. Le mécanisme développé par Curran et al. (1998 a et b) a été retenu pour reproduire l'oxydation du n-heptane et celui de Curran et al. (2002) pour simuler l'oxydation de l'iso-octane. Pour décrire l'oxydation du méthanol le mécanisme de Held et al. (1998) a été utilisé et pour le toluène celui développé par Dagaut et al. (2002). Les trois premiers reproduisent correctement les données de base. Par contre, le dernier mécanisme présente des difficultés dans ce domaine d'étude, en sous-

estimant considérablement les vitesses de réaction : une augmentation relative de la température de 100 K est requise pour atteindre les taux de réaction expérimentaux. Pour les constituants des gaz brûlés dont le CO, le mélange d'hydrocarbures imbrûlés et CH<sub>2</sub>O, les schémas cinétiques retenus reproduisent les observations expérimentales dans la mesure où les effets restent négligeables.

Les effets du NO sont complexes et varient avec le régime de température. Des tests d'oxydation en présence de NO ont été réalisés avec chacun des combustibles à 1 atm et à 10 atm. A basse température ( $T < 750$  K), l'iso-octane, le toluène et le méthanol ne réagissent pas aux conditions observés, ni avec ni sans NO. Seul le n-heptane montre des taux de réactions mesurables. A pression atmosphérique, l'addition de NO, en petites quantités (25 à 50 ppmv), accélère l'oxydation du n-heptane, tandis qu'en plus forte concentration (500 ppmv), une inhibition est observée. A 10 atm, l'addition de faibles teneurs en NO (50 ppmv) présente un léger effet inhibiteur sur l'oxydation du n-heptane à des température inférieures à 650 K. Au-delà de cette température l'effet disparaît. Un effet clairement inhibiteur est observé lors de l'addition de plus fortes teneurs en NO (500 ppmv) sur l'oxydation à 10 atm du n-heptane à basse température. Aux températures intermédiaires, l'addition de 50 ppmv de NO présente un effet promoteur sur l'oxydation des quatre combustibles à 1 atm et 10 atm.

Les mécanismes d'oxydation des hydrocarbures pris de la littérature ne contiennent pas les réactions et les espèces nécessaires pour décrire les effets du NO. Peu d'études ont porté sur les effets de l'addition du NO sur l'oxydation d'alcane, d'alcène ou d'alcool constitués de plus de quatre atomes de carbone. De plus, les quelques mécanismes existants présentent des lacunes en ce qui concerne les paramètres cinétiques de certaines réactions d'interactions entre les radicaux hydrocarbonés et les espèces azotées. Pour développer des mécanismes appropriés, les trois mécanismes des carburants purs sélectionnés précédemment ont été couplés au schéma réactionnel décrivant la chimie de l'azote et développé par Dagaut et al. (1999 b). Afin d'améliorer le modèle, des analyses de flux et de sensibilité ont été réalisées. Ces analyses ont permis d'identifier dans la littérature des paramètres cinétiques plus adaptés. Les modifications apportées ont permis d'obtenir trois mécanismes détaillés pour reproduire en partie les effets observés lors de l'addition de 50 ou de 500 ppmv de NO sur l'oxydation, à 10 atm et à pression atmosphérique, du n-heptane, de l'iso-octane et du méthanol.

Dans le domaine des basses températures et jusqu'à 850 K le modèle reproduit convenablement l'oxydation du n-heptane en présence de NO et ce en dépit de l'absence de réactions d'interaction entre les espèces azotées et les radicaux hydrocarbonés de plus de

quatre carbones :  $R + NO_2 \rightarrow RNO_2$  ou  $RO + NO_2 \rightarrow RONO_2$ . Cependant, la production de HONO est généralement surestimée par le modèle. De plus, dans ce domaine de température, l'inhibition calculée de fortes teneurs en NO aux températures les plus faibles, n'est pas aussi importante que celle mesurée expérimentalement. Aux températures intermédiaires, l'effet promoteur du NO sur l'oxydation des trois carburants à 1 atm et à 10 atm est sous-estimé par le modèle. De plus, le déficit en  $NO_x$  calculé est plus important que celui mesuré expérimentalement. La conversion des espèces azotées en  $N_2$  est trop importante dans les modèles utilisés. Selon le modèle, l'addition de fortes teneurs en NO à  $T > 850$  K, présente un effet inhibiteur sur l'oxydation du n-heptane ; ceci est contraire aux observations expérimentales. Il en va de même pour l'oxydation de l'iso-octane ou du méthanol.

Pour tous ces combustibles, des désaccords entre les simulations et les résultats expérimentaux ont été constatés en présence de NO et restent liés à la chimie de petites espèces azotées. Ils sont indépendants des interactions entre les radicaux hydrocarbonés et NO ou  $NO_2$ . Le modèle développé ici contient certainement des réactions de conversion des espèces azotées en  $N_2$  ou de  $NO_2$  en HONO qui ont des vitesses de réaction trop importantes. Ce modèle pourra être amélioré en étudiant les paramètres cinétiques de ces réactions ou en rajoutant des réactions d'interactions entre les espèces azotées et les hydrocarbures.

En dépit de leurs incertitudes, les modèles développés ont été utilisés pour tester les effets du monoxyde d'azote lors de la combustion de carburants en moteur dans des conditions de fonctionnement HCCI en présence d'EGR. Dans le contexte moteur, ce sont les petites teneurs en NO qui présentent un intérêt, ce qui coïncide fortuitement au domaine où les modèles reproduisent le mieux les effets observés au laboratoire. L'intensité des effets du NO varie selon la nature du combustible et est donc un facteur à considérer pour interpréter des différences de comportement entre carburants à l'allumage. Les modèles détaillés peuvent et doivent servir à la compréhension des comportements des carburants à l'allumage dans les moteurs HCCI et CAI. Ils permettront à terme d'aider à la formulation de carburants plus adaptés à ces nouveaux modes de combustion. Des calculs en conditions de fonctionnement HCCI ont donc été réalisés. Ils montrent que l'addition de 50 ppmv de NO permet à un mélange n-heptane/air de s'oxyder avec une avance de 2 à 3° vilebrequin par rapport au même mélange sans NO. Pour l'oxydation du méthanol l'effet est moins important puisque dans les mêmes conditions, l'écart est à peine d'un demi degré vilebrequin. D'autres tests ont permis de constater, en l'absence de NO, une sensibilité plus importante des délais d'auto-inflammation à la température dans le cas du méthanol comparé au n-heptane. Cette sensibilité à la température pourrait expliquer la plus grande gamme de conditions opératoires

observée pour le méthanol en mode d'auto-inflammation contrôlée, comparée à celles des autres carburants. Les mécanismes actuels ne sont pas rigoureusement validés pour les délais d'auto-inflammation. Il faudrait étendre les données expérimentales en incluant des études sur l'effet de NO sur les délais d'auto-inflammation, par exemple en tube à choc ou en machine à compression rapide.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Alzueta M. U., Glarborg P. et Dam-Johansen K. (1997). Low Temperature Interactions Between Hydrocarbons and Nitric Oxide: An experimental Study, *Combustion and Flame*, **109**, 25-36.

Alzueta M. U., Muro J., Bibao R. et Glarborg P. (1999). Oxidation of Dimethyl Ether and its Interactions with Nitrogen Oxides, *Israel J. Chem.*, **39**, 73-86.

Alzueta M. U., Bibao R. et Finestra M. (2001). Methanol Oxidation and Its Interactions with Nitric Oxide, *Energy and Fuels*, **15**, 724-729.

Alzueta M. U. et Hernández J. M. (2002). Ethanol Oxidation and its Interactions with Nitric Oxide, *Energy and Fuels*, **16**, 166-171.

Angelberger C., Lisbona M. G., Maly R., König G. et Bauer C. (2002). PLANET - 24 months progress report: EC Growth Contract GR3D-CT-1999-0019, *Rapport IFP 56810*.

Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A., Hampson R. F., Kerr J. A. et Troe J. (1992). Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. Supplement IV. IUPAC Subcommittee on gas kinetic evaluation for atmospheric chemistry, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **21**, 1125.

Axelsson E. et Rosengren L.-G. (1985). Iso-octane Combustion in a Flat flame. *Combustion and Flame*, **62**, 91-93.

Axelsson E. I., Brezinsky K., Dryer F. L., Pitz W. J. et Westbrook C. K. (1986). Chemical Kinetic Modeling of the Oxidation of Large Alkane Fuels : n-Octane and Iso-octane, *Proc. Combust. Inst.*, **21**, 783-93.

Barney W. S., Wingen L. M., Lakin M. J., Brauers T., Stutz J. et Finlayson-Pitts B. J. (2000). Infrared Absorption Cross-Section Measurements for Nitrous Acid (HONO) at Room Temperature, *J. Phys. Chem.*, **104**, 1692-99.

Baulch D.L., Campbell I.M. et Chappel, J.M. (1984). Formation of organic nitro-compounds in flowing H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + NO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> + organic vapour systems. Part 3.-Effects of O<sub>2</sub> addition on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + NO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> + alkane systems, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **80**, 617.

Behrendt F., Chevalier C. et Warnatz J. (1993). Reaction Mechanism of Ignition and Combustion of some Compounds Relevant to Engine Knock, *Proc. 26th ISATA/Supercomputer Applications in the Automotive Industries, Aachen, Paper 93SC023*, 147-154.

Bendtsen A. B., Glarborg P. et Dam-Johansen K. (2000). Low Temperature Oxidation of Methane: The Influence of Nitrogen Oxides, *Combust. Sci. Tech.*, **151**, 31-71.

Brezinsky K., Lovell A. B. et Glassman I. (1990). The Oxidation of Toluene Perturbed by NO<sub>2</sub>. *Combust. Sci. and Tech*, **70**, 33-46.

- Brezinsky K., Egolfopoulos F. N., Emdee J. L., Law, C. K. et Glassman, I. (1991). Benzene/Toluene oxidation models : Studies based on Flow-Reactor and Laminar Flame speed data, *ACS 202<sup>nd</sup> National Meeting – Division of Fuel Chemistry Preprints*, vol. **36**, N 4, 1478-85.
- Bromly J. H., Barnes F. J., Mandyczewsky R., Edwards T. J. et Haynes B. S. (1992). An Experimental Investigation of the Mutually Sensitised Oxidation of Nitric Oxide and n-Butane, *Proc. Combust. Inst.*, **24**, 899-907.
- Bromly J. H., Barnes F. J., Muris S., You X. et Haynes B. S. (1996). Kinetic and Thermodynamic Sensitivity Analysis of the NO-sensitised Oxidation of Methane, *Combust. Sci. Tech.*, **115**, 259-296.
- Cavaliere A., Ciajolo A., D'Anna A., Mercogliano R. et Ragucci R. (1993). Autoignition of n-Heptane and Tetradecane in Engine-like Conditions, *Combustion and Flame*, **93**, 279-286.
- Chakir A., Bellimam M., Boettner J. C. et Cathonnet M. (1992). Kinetic study of n-heptane oxidation, *Int. J. Chem. Kinet.*, **24**, 385-410.
- Chen J. S., Litzinger T. A. et Curran H. J. (2000). The lean oxidation of iso-octane in the intermediate temperature regime at elevated pressures, *Combust. Sci. Tech.*, **156**, 49-79.
- Chevalier C., Pitz W. J., Warnatz J., Westbrook C. K. et Melenk H. (1992). Hydrocarbon Ignition : Automatic Generation of Reaction Mechanisms and Applications to Modeling of Engine Knock, *Proc. Combust. Inst.*, **24**, 93-101.
- Chu L., Diao G. et Chu L. T. (2000). Heterogeneous Interaction and Reaction of HONO on ice Films between 173 and 230 K, *J. Phys. Chem.*, **104**, 3150-58.
- Ciajolo A., D'Anna A. et Mercogliano R. (1993). Slow-Combustion of n-Heptane, iso-Octane and a Toluene / n-Heptane Mixture, *Combust. Sci. Tech.*, **90**, 357-371.
- Ciajolo A. et D'Anna A. (1998). Controlling Steps in the Low Temperature Oxidation of n-Heptane and iso-Octane, *Combustion and Flame*, **112**, 617-622.
- Ciezki H. K. et Adomeit G. (1993). Shock-Tube Investigation of Self-Ignition of n-Heptane-Air Mixtures Under Engine Relevant Conditions, *Combustion and Flame*, **93**, 421-433.
- Clyne M. A. A. et Thrush B. A. (1962). Mechanism of chemiluminescent reactions involving nitric oxide-the H + NO reaction, *Discuss. Faraday Soc.*, **33**, 139-148.
- Coats C. M. et Williams A. (1978). Investigation of the ignition and combustion of n-heptane-oxygen mixtures, *Proc. Combust. Inst.*, **17**, 611-621.
- Colket M. B. et Spadaccini L. J. (2001). Scramjet Fuels Autoignition Study, *Journal of Propulsion*, **17**, 315-327.
- Côme G. M., Warth V., Glaude P. A., Fournet R., Battin-Leclerc F. et Scacchi G. (1996). Computer-aided design of gas-phase oxidation mechanisms: Application to the modeling of n-heptane and iso-octane oxidation, *Proc. Combust. Inst.*, **26**, 755.

Cox A., Curran H. J., Griffiths J. F., Mohamed C., Pitz W. J. et Westbrook C. K. (1996). Extents of Alkane Combustion during Rapid Compression Leading to Single and Two Stage Ignition, *Proc. Combust. Inst.*, **26**, 2685-92.

Cribb P. H., Dove J. E. et Yamazaki S. (1992). A Kinetic Study of the Oxidation of Methanol Using Shock Tube and Computer Simulation Techniques, *Combustion and Flame*, **88**, 186-200.

Curran H. J., Gaffuri P., Pitz W. J. et Westbrook C. K. (1998 a). A Comprehensive Modeling Study of n-Heptane Oxidation, *Combustion and Flame*, **114**, 149-177.

Curran H. J., Pitz W. J., Westbrook C. K., Callahan C. V. et Dryer F. L. (1998 b). Oxidation of Automotive Primary Reference Fuels at Elevated Pressures, *Proc. Combust. Inst.*, **27**, 379-387.

Curran, H. J., Gaffuri P., Pitz W. J. et Westbrook C. K. (2002). A Comprehensive Modeling Study of iso-Octane Oxidation, *Combustion and Flame*, **129**, 253-280.

Dagaut P., Reuillon M. et Cathonnet M. (1994). High-Pressure Oxidation of Liquid Fuel from Low to High Temperature. 1 . n-Heptane and Iso-Octane, *Combust. Sci. Tech.*, **95**, 233-260.

Dagaut P., Reuillon M. et Cathonnet M. (1995). Experimental Study of the Oxidation of n-Heptane in a Jet-Stirred Reactor from Low to High Temperature and Pressures up to 40 Atm, *Combustion and Flame*, **101**, 132-140.

Dagaut P., Koch R. et Cathonnet M. (1997). The Oxidation of n-Heptane in the Presence of Oxygenated Octane Improvers : MTBE and ETBE, *Combust. Sci. Tech.*, **122**, 345-361.

Dagaut P., Lecomte F., Chevailler S. et Cathonnet M. (1998). Experimental and Detailed Kinetic Modeling of Nitric Oxide Reduction by a Natural Gas Blend in Simulated Reburning Conditions, *Combust. Sci. Tech.*, **139**, 329-363.

Dagaut P., Lecomte F., Chevailler S. et Cathonnet M. (1999 a). Experimental and Kinetic Modeling of Nitric Oxide Reduction by Acetylene in an Atmospheric Pressure Jet-Stirred Reactor, *Fuel*, **78**, 1245-1252.

Dagaut P., Lecomte F., Chevailler S. et Cathonnet M. (1999 b). Mutual Sensitization of the Oxidation of Nitric Oxide and Simple Fuels Over an Extended Temperature Range: Experimental and Detailed Kinetic Modeling, *Combust. Sci. Tech.*, **148**, 27-57.

Dagaut P., Lecomte F., Chevailler S. et Cathonnet M. (1999 c). The Reduction of NO by Ethylene in a Jet-Stirred Reactor at 1 Atm: Experimental and Kinetic Modelling, *Combustion and Flame*, **119**, 494-504.

Dagaut P., Luche J. et Cathonnet M. (2000 a). Reduction of NO by n-Butane in a JSR: Experiments and Kinetic Modeling, *Energy and Fuel*, **14**, 712-719.

Dagaut P., Luche J. et Cathonnet M. (2000 b). Experimental and Kinetic Modeling of the Reduction of NO by Isobutane in a JSR at 1 Atm, *Int. J. Chem. Kinet.*, **32**, 365-377.



Dagaut P., Luche J. et Cathonnet M. (2000 c). The Kinetics of C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> hydrocarbons/NO Interactions in Relation with Reburning, *Proc. Combust. Inst.*, **28**, 2459-2465.

Dagaut P., Luche J. et Cathonnet M. (2001 a). Reduction of NO by propane in a JSR at 1 atm: experimental and kinetic modeling, *Fuel*, **80**, 979-986.

Dagaut P., Luche J. et Cathonnet M. (2001 b). The Low Temperature Oxidation of DME and Mutual Sensitization of the Oxidation of DME and Nitric Oxide: Experimental and Detailed Kinetic Modeling, *Combust. Sci. Tech.*, **165**, 61-84.

Dagaut P., Pengloan G., Ristori A. (2002). Oxidation, Ignition and Combustion of Toluene: Experimental and Detailed Chemical Kinetic Modeling, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **4**, 1846-1854.

Davis S. G., Wang H., Brezinsky K. et Law C. K. (1996). Laminar Flame Speeds and Oxidation Kinetics of Benzene-Air and Toluene-Air Flames, *Proc. Combust. Inst.*, **26**, 1025-1033.

DeMore W.B., Golden D.M., Hampson R.F., Howard C.J., Kurylo M.J., Molina M.J., Ravishankara A.R., et Sander S.P. (1987). *JPL Publication 87-41*, Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, CA.

Docquier N. (2003). Experimental investigations in an optical HCCI Diesel engine about the influence of fresh charge preparation and composition on auto-ignition delays and combustion development., *19<sup>th</sup> International colloquium on the dynamics of explosions and reactive systems, Hakone, Japon.*

Doughy A., Barnes F. J., Bromly J. H. et Haynes B. S. (1996). The Mutually Sensitized Oxidation of Ethylene and NO : an Experimental and Kinetic Modeling Study, *Proc. Combust. Inst.*, **26**, 589-596.

Duret P. (2002). A new generation of engine combustion processes for the future?, *Proceedings of the international congress*, IFP, Rueil-Malmaison, November 26-27.

Duret P. et Lavy J. (2000). Gasoline Controlled Auto-Ignition (CAI<sup>TM</sup>) : potential and prospects for future automotive application, *IMEchE - 21st century emissions technologies, Institution of Mechanical Engineers international conference*, London, Dec. 4-5 2000, Proceedings, 1-15.

Egolfopoulos F. N., Du D. X. et Law C. K. (1992). A Study on Ethanol Oxidation Kinetics in Laminar Premixed Flames, Flow reactors, and Shock Tubes, *Proc. Combust. Inst.*, **24**, 833-841.

El Bakali A. E., Delfau J.-L. et Vovelle C. (1998). Experimental study of 1 atmosphere, rich, premixed n-heptane and iso-octane flames, *Combust. Sci. Tech.*, **140**, 69-91.

Emdee J. L., Brezinsky K. et Glassman I. (1992). A Kinetic Model for the Oxidation of Toluene near 1200 K, *J. Phys. Chem.*, **96**, 2151-2161.

Glarborg P. et Miller J. A. (1994). Mechanism and modeling of hydrogen cyanide oxidation in a flow reactor, *Combustion and Flame*, **99**, 475-483.

Glarborg P., Alzueta M. U., Dam-Johansen K. et Miller J. A. (1998). Kinetic Modeling of Hydrocarbon/Nitric Oxide Interactions in a Flow Reactor, *Combustion and Flame*, **115**, 1-27.

Glassman I. (1996). Combustion. Academic Press, 3<sup>ème</sup> édition,.

Glaude P. A., Battin-Leclerc F., Fournet R., Warth V., Côme G. M. et Scacchi G. (2000 a). Construction and simplification of a model for the oxidation of alkanes, *Combustion and Flame*, **122**, 451.

Glaude P. A., Warth V., Fournet R., Battin-Leclerc F., Côme G. M., Scacchi G., Dagaut P. et Cathonnet M. (2000 b). Modélisation de l'oxydation de mélanges de n-heptane et d'iso-octane à l'aide du mécanisme généré automatiquement, *Combustion*, **1**, 123.

Griffiths J. F. et Barnard J. A. (1995). Flame and Combustion, Edition Blackie Academic and Professional.

Habchi C., Baritaud T., Monnier G. et Keribin Ph. (1993). 3D Modelling of Direct Injected Two-Stroke Engine. *A New Generation of Two-Stroke Engines for the Future ?* P. Duret and Editions Technip, 37-50.

Han L.-B., Tsubota S. et Haruta M. (1995). Effect of the Addition of Nitrogen Dioxide on the Gas-Phase Partial Oxidation of Methane with Oxygen under Normal Pressures, *Chemistry Letters*, 931-932.

Held T. J., Callahan C. V. et Dryer F. L. (1994 a). The Effect of NO Addition on Methanol Oxidation at 12.5 Atm, 700-820 K, *Chem. Phys. Processes Combust.*, 270-273.

Held T. J. et Dryer F. L. (1994 b). An Experimental and Computational Study of Methanol Oxidation in the Intermediate- and High-Temperature regimes, *Proc. Combust. Inst.*, **25**, 901-908.

Held T. J., Marchese A. J. et Dryer F. L. (1997). A Semi-Empirical Reaction Mechanism for n-Heptane Oxidation and Pyrolysis, *Combust. Sci. Tech.*, **123**, 107-146.

Held T. J. et Dryer F. L. (1998). A Comprehensive mechanism for Methanol Oxidation, *Int. J. Chem. Kinet.*, **30**, 805-830.

Heywood J. B. (1988). Internal Combustion Engine Fundamentals, McGraw-Hill, Inc., New York.

Hori M., Matsunaga N., Marinov N., Pitz W. et Westbrook C. (1998). An experimental and kinetic calculation of the Promotion effect of Hydrocarbons on the NO-NO<sub>2</sub> conversion in a Flow reactor, *Proc. Combust. Inst.*, **27**, 389-396.

Iida N. (1994). Combustion Analysis of Methanol-Fueled Active Thermo-Atmosphere Combustion (ATAC) Engine Using a Spectroscopic Observation, *SAE paper 940684*.

Iida N. (1997). Alternative Fuels and Homogeneous Charge Compression Ignition technology, *SAE paper 972071*.

Klotz S., Brezinsky K. et Glassman I. (1998). Modeling The Combustion of Toluene-Butane Blends, *Proc. Combust. Inst.*, **27**, 337-344.

Ko T. et Fontijn A. (1991). High-temperature photochemistry kinetics study of the reaction  $H + NO_2 = OH + NO$  from 296 to 760 K, *J. Phys. Chem.*, **95**, 3984-3987.

Koda S. et Tanaka M. (1986). Ignition of Premixed Methanol/Air in a heated Flow Tube and the Effect of  $NO_2$  Addition, *Combust. Sci. Tech.*, **47**, 165-176.

Kowalski S. P., Held T. J., Stein Y. S. et Dryer F. L. (1991). Oxidation of Primary Reference Fuels and of an Unleaded Test gasoline at High Pressures in a Variable Pressure Flow Reactor, *Présenté au Fall Eastern Section Meeting of the Combustion Institute Cornell University, Ithaca, NY*.

Kowalski S. P., Held T. J., Stein Y. S. et Dryer F. L. (1992). Reactivity of an 87 Octane Number blend of the Primary Reference Fuels with Added Nitric Oxide, *Présenté au Western States Section Meeting of the Combustion Institute Fall Meeting, Berkeley, CA*.

Laster, W. R. et Sojka P. E. (1989). Autoignition of  $H_2$ -air: The effect of  $NO_x$  addition, *J. Propulsion*, **5**, 385-390.

Lavy J., Dabadie J.C., Duret P., Angelberger C., Le Coz J.F., Chérel J. (2001). Controlled Auto-Ignition (CAI): A New Highly Efficient and Near-Zero  $NO_x$  Emissions Combustion Process for Gasoline Engine Application, *A New Generation of Engine Combustion Processes for the Future ? P. Duret and Editions Technip*, 101-114.

Lavy J. et Duret P. (1995-1997). International Consortium Project on the Effects of Fuels and Additives on Controlled Auto-Ignition, *Consortium reports, Rapport IFP*.

Lecomte F., Chevailler S., Dagaut P. et Cathonnet M. (1999). La recombustion de NO par le gaz naturel et le GPL à pression atmosphérique : étude expérimentale dans un réacteur auto-agité par jets gazeux jusqu'à 1500 K, *Combustion*, **1**, 1-20.

Li H., Prabhu S. K., Miller D. L. et Cernansky N. P. (1994). The effects of Octane Enhancing Ethers on the Reactivity of a Primary Reference Fuel Blend in a Motored Engine, *SAE paper 940478*.

Lindstedt R. P. et Skevis G. (1994). Detailed Kinetic Modelling of Premixed benzene flames, *Combustion and Flame*, **99**, 551-561.

Lindstedt R. P. et Maurice L. Q. (1995). Detailed Kinetic Modelling of n-heptane Combustion, *Combust. Sci. Tech.*, **107**, 317-353.

Lindstedt R. P. et Maurice L. Q. (1996). Detailed Kinetic Modelling of Toluene Combustion, *Combust. Sci. Tech.*, **120**, 119-167.

Marchal A. (1997). Etude de la contribution des familles chimiques constitutives des gazoles à la formation de polluants non réglementés, Thèse, Orléans.

Minetti R., Carlier M., Ribaucour M., Therssen E. et Sochet L. R. (1995). A Rapid Compression Machine Investigation of Oxidation and Auto-Ignition of n-heptane: Measurements and modeling, *Combustion and Flame*, **102**, 298-309.

Moréac G., Dagaut P., Roesler J. F. et Cathonnet M. (2000). Trace NO Interactions with the Oxidation of Piston Engine Reference Fuels : n-Heptane and Iso-Octane, *Work-In-Progress Poster, Proc. Combust. Inst.* **28**, Edinburgh, August.

Moréac G., Dagaut P., Roesler J. F. et Cathonnet M. (2002). Impact of Trace NO and other residual burnt gas components from piston engines on the oxidation of various hydrocarbons in a jet stirred reactor at atmospheric pressure, *Proc. 2<sup>nd</sup> Symp. (Med.) on Comb.*, The Combustion Institute, **2**, 240-251.

Morley C. (1987). A Fundamentally based correlation between alkane structure and reactivity, *Combust. Sci. Tech.*, **55**, 115.

Nelson P. F. et Haynes B. S. (1994). Hydrocarbon-NO<sub>x</sub> Interactions at Low Temperatures-1. Conversion of NO to NO<sub>2</sub> Promoted by propane and the Formation of HNCO, *Proc. Combust. Inst.*, **25**, 1003-1010.

Norton T. S. et Dryer F. L. (1990 a). The Flow Reactor Oxidation of C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> Alcohols and MTBE, *Proc. Combust. Inst.*, **23**, 179-185.

Norton T. S. et Dryer F. L. (1990 b). Toward a Comprehensive Mechanism for Methanol Pyrolysis, *Int. J. Chem. Kinet.*, **22**, 219-241.

Petit A. et Montagne X. (1993). Effects of the gasoline Composition on Exhaust Emissions of Regulated and Speciated Pollutants, *SAE paper 932681*.

Prabhu S. K., Li H., Miller D. L. et Cernansky N. P. (1993). The Effect of Nitric Oxide on Autoignition of Primary Reference Fuel Blend in a Motored Engine, *SAE paper 932757*.

Prabhu S. K., Bhat R. K., Miller D. L. et Cernansky P. (1996). 1-pentene Oxidation and its Interaction with Nitric oxide in the Low and Negative Temperature Coefficient Regions, *Combustion and Flame*, **104**, 377-390.

Pucher G. R., Gardiner D. P., Bardon M. F. et Battista V. (1996). Alternative Combustion Systems for Piston Engines Involving Homogeneous Charge Compression Ignition Concepts – A Review of Studies Using Methanol, Gasoline and Diesel Fuel, *SAE paper 962063*.

Ranzi E., Gaffuri P., Faravelli T. et Dagaut P. (1995). A Wide-Range Modeling Study of n-Heptane Oxidation, *Combustion and Flame*, **103**, 91-106.

Ranzi E., Faravelli T., Gaffuri P. et Sogaro A. (1997). A Wide-Range Modeling Study of Iso-Octane Oxidation, *Combustion and Flame*, **108**, 24-42.

Roesler J. F., Yetter R. A. et Dryer F. L. (1995). Kinetic Interactions of CO, NO<sub>x</sub> and HCl Emissions in Postcombustion Gases, *Combustion and Flame*, **100**, 495-504.

Roesler J. F. (1998). An experimental and two-dimensional modeling investigation of combustion chemistry in a laminar non plug-flow reactor, *Proc. Combust. Inst.*, **27**, 287-293.

Roesler J. F., Thorat P., Auphan de Tesson M. et Montagne X. (2000). Développement et Validation d'un Dispositif Expérimental pour l'Étude de la Cinétique Chimique de la combustion. Application à la Formation des Suies, *Rapport IFP 55568*.

Roubaud A., Minetti R. et Sochet L. R. (2000). Oxidation and Combustion of Low Alkylbenzenes at High Pressure: Comparative Reactivity and Auto-ignition, *Combustion and Flame*, **121**, 535-541.

Simon Y., Scacchi G. et Baronnet F. (1996). Etudes des réactions d'oxydation du n-heptane et de l'iso-octane, *Can. J. Chem.*, **74**, 1391-1402.

Stein Y. S., Held T. J. et Dryer F. L. (1992). Reaction Studies on n-Butane and Oxygen Systems at 12.5 Atmospheres and 500-800 K, *the 1992 Western States Combustion Meeting, Berkeley, CA*.

Tan Y., Fotache C. G. et Law C. K. (1999). Effects of NO on the ignition of hydrogen and hydrocarbons by heated counterflowing air, *Combustion and Flame*, **119**, 346-355.

Taylor P. H., Cheng L. et Dellinger B. (1998). The Influence of the Nitric Oxide on the Oxidation of Methanol and Ethanol, *Combustion and Flame*, **115**, 561-567.

Venkat C., Brezinsky K. et Glassman I. (1982). High Temperature Oxidation of Aromatic Hydrocarbons, *Proc. Combust. Inst.*, **19**, 143-152.

Wagner H. Gg., Welzbacher U. et Zellner R. (1976). Rate Measurements for the Reactions H + NO<sub>2</sub> = OH + NO and H + NOCl = HCl + NO by Lyman-«alpha» Fluorescence. *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.*, **80**, 1023.

Wallington T. J., Dagaut P. et Kurylo M. J. (1992), Ultraviolet absorption cross sections and reaction kinetics and mechanisms for peroxy radicals in the gas phase, *Chem. Rev.*, **92**, 667.

Westbrook C. K., Warnatz J. et Pitz W. J. (1988). A detailed Chemical Kinetic Reaction Mechanism for the Oxidation of Iso-octane and n-Heptane over an Extended Temperature Range and its Application to Analysis of Engine Knock, *Proc. Combust. Inst.*, **22**, 893-901.

Zabarnick S. (1992). A Comparison of CH<sub>4</sub>/NO/O<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>O flames by LIF Diagnostics and Kinetic Modeling, *Combust. Sci. Tech.*, **83**, 115-134.

**ANNEXE A****LE REACTEUR TUBULAIRE A ECOULEMENT LAMINAIRE****A.1.1 Le dispositif expérimental**

Le système expérimental a été initialement développé pour l'étude de la formation des HAP et des suies (Roesler et al., 1998 et 2000). Un schéma global du dispositif est donné sur la figure A.1-1.

Le réacteur est un tube en quartz d'un diamètre interne de 30 mm placé dans un four à trois zones de chauffe. Les différentes zones de chauffe permettent d'obtenir une température homogène dans le réacteur. Un préchauffage de l'azote primaire en mélange avec l'oxygène est réalisé dans la première zone de chauffe par un serpentin d'un diamètre interne de 3 mm et de 2,8 m de long (figure A.1-2). Parallèlement à cette ligne, l'hydrocarbure est injecté dans un tube horizontal de 3 mm de diamètre interne et long de 61,8 cm. Les deux tubes se rejoignent formant alors une zone de mélange pour l'hydrocarbure et l'oxygène d'un diamètre interne de 3 mm et longue de 50 mm.

L'injection des gaz se fait grâce à des rotamètres pour les gaz secondaires et un col sonique pour l'azote primaire. Les réactifs sont injectés fortement dilués dans de l'azote afin de garder un bon contrôle de la température. Ceci limite les augmentations de température dues aux réactions exothermiques. Le débit d'hydrocarbure liquide est contrôlé à l'aide d'une pompe pousse seringue équipée d'une seringue Harvard en acier inoxydable de 9,5 mm de diamètre interne et d'un volume de 8 cm<sup>3</sup>. L'hydrocarbure traverse alors une tige en quartz de quelques cm munie d'un fritté à son extrémité pour faciliter son évaporation. Une chemise de refroidissement en acier inoxydable est placée autour de la ligne d'injection du réactif. Une circulation d'eau y est maintenue à 50 °C ce qui évite la pyrolyse de l'hydrocarbure. Un cylindre de matière isolante sépare les deux lignes d'injection de gaz.

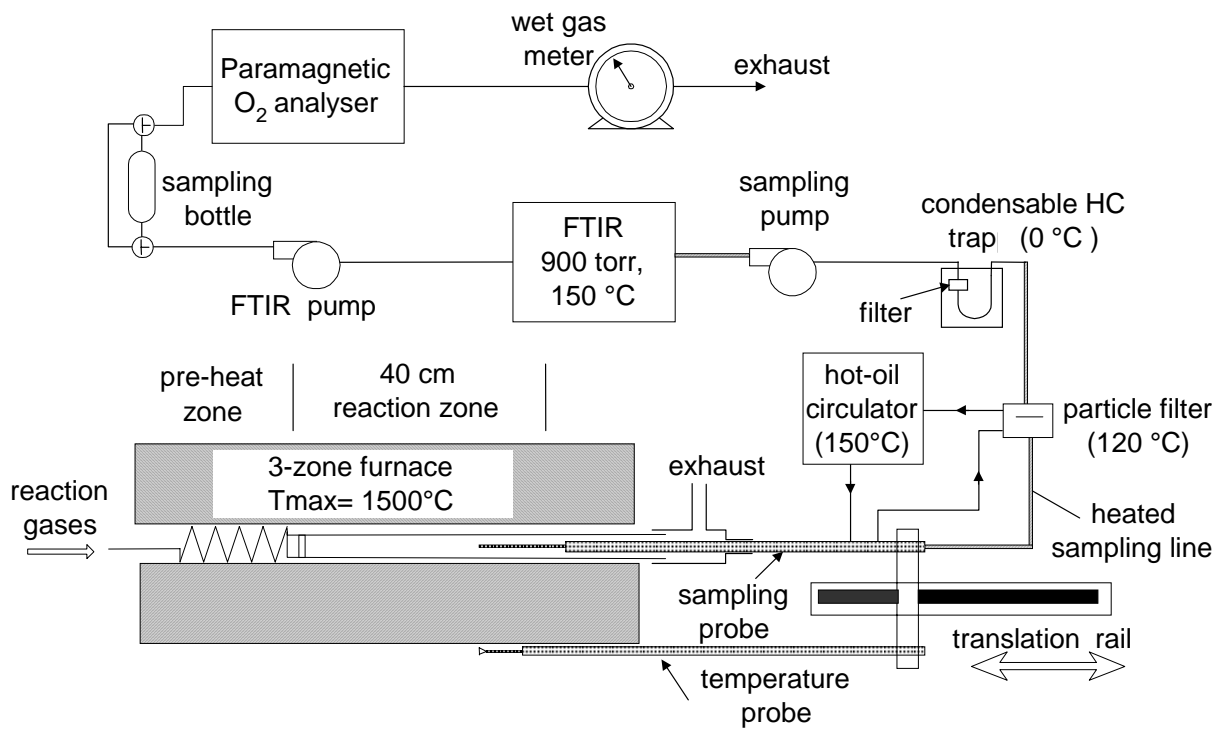
L'entrée tangentielle des gaz dans le réacteur génère un jet qui induit une forte turbulence. Le mélange est alors homogène. L'écoulement est ensuite laminarisé en passant à travers un fritté en quartz de 4 mm d'épaisseur. Les conditions du système en sortie du fritté sont ainsi homogènes en vitesse, en température et en concentrations. La section d'essai où la température est constante est longue de 30 cm.

### A.1.2 Les techniques de prélèvement et d'analyses des gaz

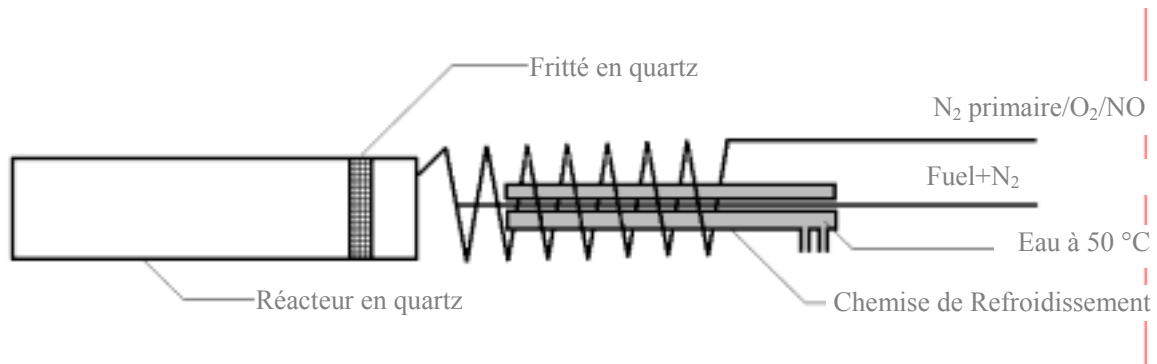
Les gaz issus de la réaction sont prélevés le long de l'axe central du réacteur à l'aide d'une sonde refroidie à 150 °C par circulation d'huile. Le refroidissement rapide permet de figer la réaction au point de prélèvement. Le débit de prélèvement de la sonde est de 20 cm<sup>3</sup>/s ce qui correspond à 20 % du débit total pour les conditions des essais réalisés dans cette étude. La sonde porte en son extrémité une tige en céramique dépassant de 100 mm et de diamètre interne 1,5 mm. Cette tige est raccordée à une ligne en Téflon. Ce système permet d'éviter une perturbation du milieu lors de la phase de prélèvement. En effet, les parois du réacteur en amont de la sonde sont refroidies par rayonnement de celle-ci en dépit du chauffage du four. Les gaz réactifs sont alors refroidis par diffusion thermique ce qui ralentit la vitesse de la réaction. Les gaz prélevés à 100 mm en amont de la sonde ne sont pas perturbés par ce refroidissement. Le temps de résidence des gaz dans ce tube en céramique non refroidi est suffisamment faible pour négliger les réactions qui pourraient s'y produire.

La mesure de la température s'effectue dans l'axe central du réacteur par une sonde non refroidie supportant une gaine en céramique pour les fils de thermocouple de type R (Pt/Pt-Rh 13%) et le diamètre de la jonction est de 50 µm. Afin d'éviter les réactions catalytiques qui pourraient fausser la mesure de la température, le thermocouple est revêtu d'une couche de SiO<sub>2</sub>.

Comme pour les expériences menées en réacteur auto-agité, deux techniques d'analyse des gaz sont mises en place : la spectrométrie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) et la Chromatographie en phase Gazeuse (CG). Une ligne chauffée prolonge la sonde de prélèvement des gaz vers un spectromètre IRTF. La cellule optique, d'un volume de 750 cm<sup>3</sup>, est maintenue à 900 mbar et 150 °C. Le trajet optique a une longueur de 4 m et la résolution est de 0,5 cm<sup>-1</sup>. Le spectromètre IRTF peut mesurer les composés oxygénés ainsi que les hydrocarbures majoritaires (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub>...). La fréquence de mesure et d'analyse de la composition des gaz est de 45 secondes ce qui permet l'analyse en temps réel du milieu réactif pour les espèces majoritaires. Les gaz passent ensuite dans une ampoule en inox où ils sont collectés et stockés à 2,5 bars absolus afin d'être analysés ultérieurement par chromatographie. Le chromatographe utilisé au laboratoire est un VARIAN 3400 équipé d'une colonne capillaire et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). La colonne Plot Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl d'une longueur de 50 m et d'un diamètre interne de 0,32 mm permet de séparer les composés hydrocarbonés (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, iC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>...). La teneur en oxygène est mesurée par un analyseur paramagnétique.



**Figure A.1-1 :** Schéma du système expérimental



**Figure A.1-2:** Le réacteur tubulaire à écoulement laminaire





**ANNEXE B****RESULTATS EN REACTEUR TUBULAIRE****B.1.1 Introduction**

Des expériences de référence sur l'oxydation du n-heptane, de l'iso-octane, du toluène et du méthanol ont été réalisées. Des essais avec les mêmes mélanges ont ensuite été réalisés avec addition de différents constituants des gaz brûlés : NO, CO, un mélange d'hydrocarbures imbrûlés et CH<sub>2</sub>O. Les conditions expérimentales des essais ont été identifiées grâce aux expériences réalisées en réacteur auto-agité par jets gazeux à pression atmosphérique (Chapitre IV) et sont décrites dans le tableau B.1-1. Les mélanges ont des compositions similaires à ceux des essais réalisés en réacteur auto-agité par jets gazeux. La concentration en hydrocarbure est fixée pour obtenir 1 % de carbone dans le réacteur. Le débit volumétrique total à température et pression normales est de 100 cm<sup>3</sup>/s ou 150 cm<sup>3</sup>/s selon les cas.

Au cours de ces essais en réacteur tubulaire, il s'est avéré que les mélanges en entrée de la section d'essai n'étaient pas parfaitement homogènes, et que les combustibles s'oxydaient partiellement par réactions catalytiques dans la zone de préchauffe. Ces perturbations nuisent à la valeur quantitative des résultats mais n'altèrent pas les observations qualitatives qui restent intéressantes et sont donc présentées.

En plus des hydrocarbures injectés, les fractions molaires des espèces suivantes ont été mesurées : CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, éthane, éthylène, acétylène, propène, iso-butène, 1-pentène, 1-hexène, benzène (pour les tests avec le toluène). Les résultats pour ces cas de base sont présentés dans les figures B.1-1 à B.1-14 simultanément avec les résultats obtenus avec addition de NO, CO, d'un mélange d'hydrocarbures imbrûlés ou de CH<sub>2</sub>O. Les figures montrent l'évolution de la concentration des espèces en fonction du temps de séjour moyen des gaz dans le réacteur. Plus la sonde de prélèvement est éloignée du fritté, plus le temps de séjour dans le réacteur est long. Seules les concentrations en hydrocarbure injecté, CO et CH<sub>4</sub> sont montrées car elles suffisent à illustrer les principales observations. Les espèces ont été mesurées par IRTF avec une incertitude de  $\pm 25\%$  pour les alcanes et par CPG avec une grande précision.

**Tableau B.1-1** : Conditions expérimentales en réacteur tubulaire

combustible	combustible % molaire	$\phi$	O <sub>2</sub> % molaire	Débits molaires (cm <sup>3</sup> /s)	température initiale (K)	temps de séjour à 40 cm (s)
n-heptane	0,14	1	1,54	100	630	1,34
				150	660	0,85
				150	680	0,83
				150	910	0,93
				150	980	0,57
iso-octane	0,125	1	1,56	150	910	0,93
méthanol	1	1	1,5	150	880	0,96
toluène	0,15	1	1,35	150	1120	0,75

### B.1.2 Etude de l'influence de NO

Les résultats regroupant les effets de l'addition de 50 ppmv de NO sont présentés dans les figures B.1-1 à B.1-5 et B.1-13 à B.1-14 pour les fractions molaires de combustible et de CO, et dans la figure B.1-9 pour les mêmes fractions molaires et CH<sub>4</sub>. Les profils de fraction molaire en NO et NO<sub>2</sub> lors de l'oxydation du n-heptane de 630 à 680 K en présence de 50 ppmv de NO sont présentés en figure B.1-2. Globalement on observe que la présence de NO dans le réacteur modifie la vitesse d'oxydation des hydrocarbures. Les effets du NO varient selon la température et la nature du réactif. Ces effets seront présentés en fonction des domaines de température.

#### B.1.2.1 Régime des basses températures

Pour les essais entre 630 et 680 K, l'addition de 50 ppmv de NO accélère l'oxydation du n-heptane (figure B.1-1), tel qu'observé à 1 atm en réacteur auto-agité par jets gazeux (chapitre IV). Cette oxydation est mise en évidence principalement par la formation de CO

(figure B.1-1 b). Le délai diminue lorsque la température augmente. Le délai est visible dans le profil de NO ou NO<sub>2</sub>. Il est de d'environ 0,2 s à 630 K ; 0,1 s à 660 K et 0,05 s à 680 K. Par contre, les vitesses d'oxydation et de production de CO diminuent lorsque la température augmente dans le domaine des basses températures. Au-delà d'un temps de séjour de 0,45 s, plus la température augmente, plus la formation de produits de combustion est lente. En effet, la production de CO lors de l'oxydation du n-heptane à 630 K augmente jusqu'à atteindre des valeurs environ 2 fois plus importantes qu'à 660 K et environ 4 fois plus importantes qu'à 680 K pour un temps de séjour de 0,57 s. On observe aussi que la réaction semble s'arrêter : la production de CO atteint un maximum et la décomposition du n-heptane aussi.

L'effet accélérateur de NO est attribué à la création d'une voie rapide de conversion de H<sup>•</sup> en OH<sup>•</sup> menant à la régénération de NO, comme nous l'avons vu dans le chapitre II :



On observe que la somme de NO et NO<sub>2</sub> au-delà de la période d'induction est inférieure à la teneur en NO injecté. Ce déficit en azote démontre l'existence d'autres espèces azotées telles que les nitroalcanes ou l'acide nitreux lesquels n'ont pas été mesurés. La formation de ces espèces, à basse température, provient de réactions du type :



ou



Une autre cause du déficit en azote est probablement une conversion de NO en N<sub>2</sub>.

Afin de mieux comprendre les effets du NO sur les délais d'auto-inflammation et les vitesses d'oxydation de ces hydrocarbures, il faudrait étendre la base de données expérimentale en tube à choc ou en machine à compression rapide.

### B.1.2.2 Régime des températures intermédiaires

L'addition de 50 ppmv de NO a été testée sur l'oxydation du n-heptane à 910 K (figure B.1-3) et à 980 K (figure B.1-5). Cet additif a également été testé sur l'oxydation de l'iso-octane aux mêmes températures (figures B.1-4 et B.1-9), sur l'oxydation du toluène à 1120 K (figure B.1-13) et du méthanol à 880 K (figure B.1-14).

A ces températures, l'addition de NO accélère l'oxydation des hydrocarbures, comme nous l'avons vu lors des essais réalisés à pression atmosphérique en réacteur auto-agité par jets gazeux. Les figures B.1-3 et B.1-5 présentent les profils expérimentaux des fractions molaires de n-heptane et de CO, à 910 K et à 980 K, en fonction du temps de séjour. L'addition de NO favorise la production de CO, et la vitesse d'oxydation du n-heptane est deux fois plus rapide à 980 K, en présence de 50 ppmv de NO (figure B.1-5). A un taux de consommation de n-heptane de 80%, la vitesse de production de CO est environ 3 fois plus importante en présence de NO (figure B.1-3 b).

Dans ce domaine de températures, la production de HO<sub>2</sub><sup>•</sup> devient importante (voir Chapitre II). En présence de NO, la réaction (II-29) transforme HO<sub>2</sub><sup>•</sup> en radical OH<sup>•</sup> encore plus réactif. De plus NO<sub>2</sub> transforme les atomes H<sup>•</sup> en radicaux OH<sup>•</sup> via la réaction (II-28) :



A 910 K le NO a un effet plus marqué qu'à 980 K. Ceci s'explique par une importance moindre du rôle de HO<sub>2</sub><sup>•</sup> à température plus élevée.

Nous avons fait les mêmes constatations en ce qui concerne l'oxydation de l'isooctane à 910 et 980 K. L'addition de 50 ppmv de NO accélère la vitesse de décomposition du combustible d'un facteur 3 à 910 K mais s'atténue à 980 K (figures B.1-4 et B.1-9).

Le toluène est une espèce moins réactive que les alcanes. L'addition de 50 ppmv de monoxyde d'azote n'a que peu d'effet sur son oxydation, quel que soit le domaine de température testé en réacteur auto-agité par jets gazeux. Selon les résultats expérimentaux présentés sur la figure B.1-13, à 1120 K, l'oxydation du toluène en présence de 50 ppmv de NO est très légèrement favorisée. Ceci est perceptible sur les profils de CO et de consommation du toluène. L'effet reste faible, probablement dû à la température élevée où l'importance de HO<sub>2</sub><sup>•</sup> est faible.

Un léger effet favorable du NO a été observé sur l'oxydation du méthanol à 880 K (Figure B.1-14). En effet, la vitesse de consommation du méthanol est légèrement plus importante en présence de NO (1,16 fois plus importante). La production de CO est également accélérée (figure B.1-14 b), tout comme celle de CO<sub>2</sub> (non montré). Toutefois, les incertitudes des conditions initiales ne permettent pas de conclure avec certitude.

### B.1.3 Addition de CO

Afin de confirmer les résultats obtenus en réacteur auto-agité par jets gazeux, l'addition de 0,1 % de CO a été testée sur l'oxydation des mêmes composés en réacteur tubulaire à écoulement laminaire. Une telle addition est sans effet sur l'oxydation du n-heptane à 910 et 980 K (figures B.1-3 et B.1-5), du toluène à 1120 K (figure B.1-13) et de l'iso-octane à 980 K (figure B.1-10). Un léger effet inhibiteur est observé sur l'oxydation de l'iso-octane à 910 K (figure B.1-4), tandis qu'un effet promoteur est observé pour le méthanol à 880 K (figure B.1-14). Les effets observés pour les différents combustibles sont faibles et pourraient être dus aux incertitudes expérimentales.

### B.1.4 Effet des hydrocarbures imbrûlés

Le mélange d'hydrocarbures imbrûlés (UHC) utilisé ici est moins dilué que celui utilisé en réacteur auto-agité, afin de mieux percevoir les effets. Toutefois, ce mélange garde la même répartition des composés :

CH<sub>4</sub> : 10,4 ppmv

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> : 13 ppmv

C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> : 1,04 ppmv

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> : 10,4 ppmv

C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> : 3,9 ppmv

i-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> : 3,12 ppmv

Les tests ont été menés uniquement avec les alcanes à 980 K, pour un temps de séjour pouvant atteindre 0,57 s à pression atmosphérique. Les résultats sont présentés sur la figure B.1-7 pour le n-heptane et CO. La présence du mélange d'hydrocarbures imbrûlés à 980 K, a un effet négligeable sur l'oxydation du n-heptane ainsi que sur l'oxydation de l'iso-octane.

A cette température le mélange d'hydrocarbures imbrûlés favorise l'oxydation de l'iso-octane (Figure B.1-11). On observe une production plus importante de CO. Mais elle apparaît dès le premier point de mesure et semble représenter plutôt un problème de pré-réaction dans la zone de préchauffe.

### B.1.5 Effet du formaldéhyde

L'injection de formaldéhyde dans le système a été réalisée par un écoulement d'azote dans un saturateur contenant du paraformaldéhyde et placé dans un bain thermostaté. Tout comme pour le mélange d'hydrocarbures imbrûlés, les tests n'ont été effectués que sur les deux alcanes à une température de 980 K, à pression atmosphérique, et pour un temps de séjour maximal de 0,57 s. Dans les deux cas, les vitesses de réaction semblent très légèrement accélérées.

Toutefois, cet effet reste moins important que celui du NO.

### B.1.6 Conclusion

Les résultats obtenus en réacteur tubulaire à écoulement laminaire, confirment les observations faites en réacteur auto-agité à 1 atm. Vers 650 K, dans le domaine des basses températures, la présence de 50 ppmv de NO fait apparaître une flamme froide pour le n-heptane. Dans le domaine des températures intermédiaires, la présence de 50 ppmv de NO augmente la vitesse d'oxydation des hydrocarbures testés. Par exemple, à 910 K, la consommation des alcanes est alors deux à trois fois plus importante. Par contre, à ces températures, l'addition de NO ne présente qu'un faible effet sur l'oxydation du méthanol. L'oxydation du toluène dans le réacteur tubulaire n'étant observable qu'à des températures élevées (1100 K), l'effet du NO reste faible en raison de l'importance réduite de la chimie de HO<sub>2</sub><sup>•</sup>. A plus basse température (vers 900 K) avec des temps de séjour plus longs, l'effet promoteur de NO aurait sans doute pu être observé comme le suggèrent les résultats expérimentaux réalisés à 10 atm en réacteur auto-agité par jets gazeux (chapitre V) où l'oxydation du toluène est observable à partir de 850 K et où NO a un effet promoteur aussi prononcé que sur le n-heptane.

L'addition de 0,1 % de CO a été testée sur l'oxydation de ces combustibles à des températures supérieures à 880 K. Cet additif n'a pas d'effet prononcé sur l'oxydation des hydrocarbures et du méthanol. Ces résultats concordent avec ceux obtenus en réacteur auto-agité par jets gazeux.

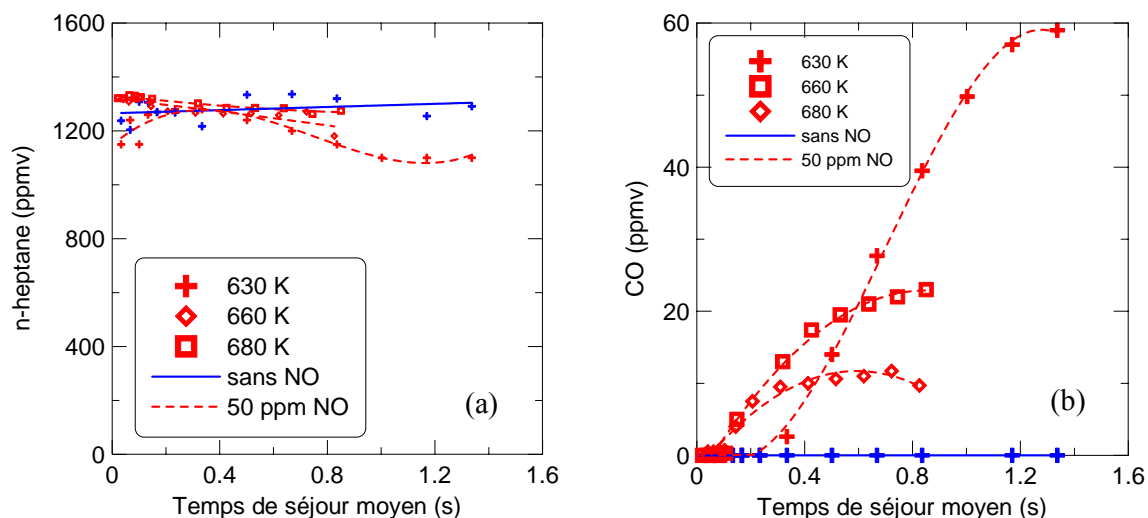
Afin d'approfondir l'étude sur les effets d'additifs, des tests d'oxydation du n-heptane et de l'iso-octane ont été effectués en présence d'un mélange d'hydrocarbures imbrûlés ou de

formaldéhyde. L'addition d'hydrocarbures imbrûlés présente un effet quasi-négligeable sur les vitesses d'oxydation à 980 K.

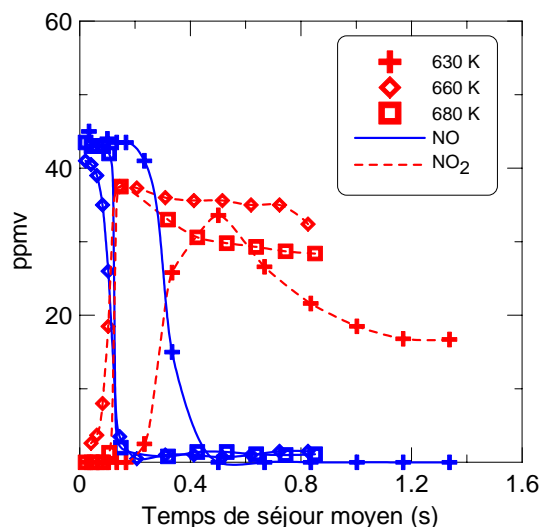
Enfin, en présence de 120 ppmv de formaldéhyde, un effet légèrement accélérateur sur les vitesses d'oxydation des alcanes est observé.

Tout comme pour les essais en réacteur auto-agité, le NO reste l'espèce des gaz brûlés qui présente le plus d'effet.

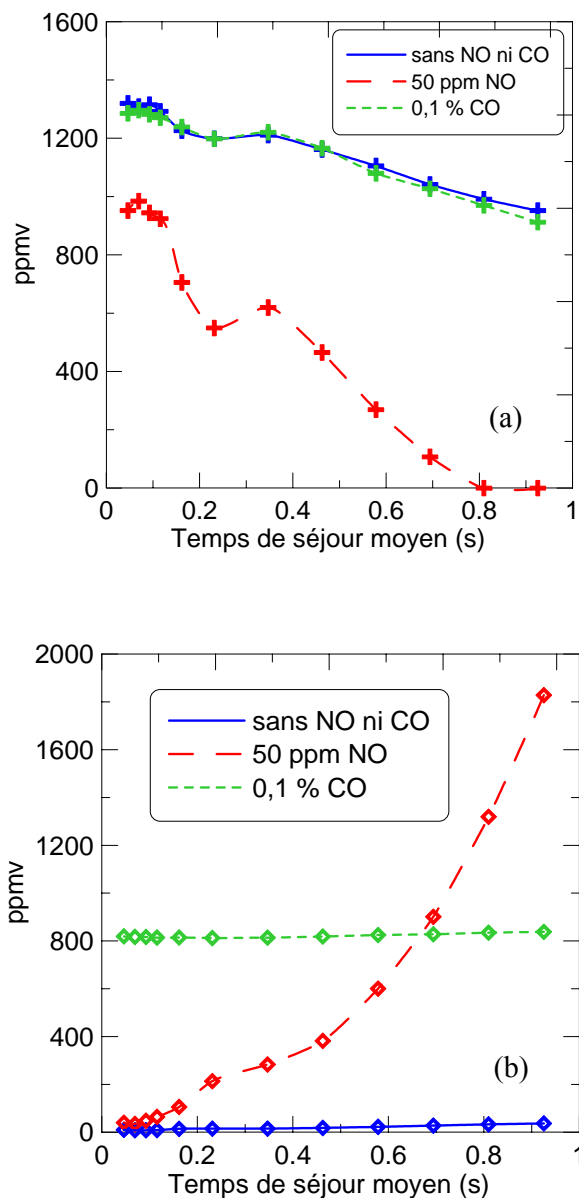




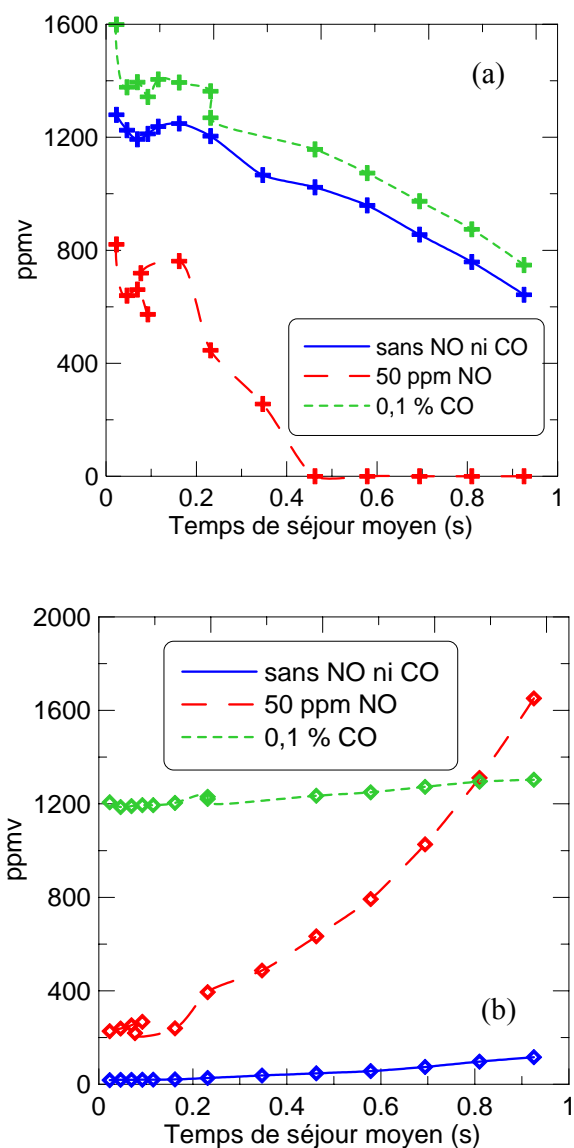
**Figure B.1-1** : Influence du NO sur les profils de fraction molaire de  $nC_7H_{16}$  (a) et de CO (b) lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique du n-heptane en réacteur tubulaire entre 630 et 680 K à 1 atm et pour un mélange initial à 0,14 % molaire de n-heptane. En l'absence de NO, il n'y a pas de réaction. L'addition de 50 ppmv de NO fait apparaître l'oxydation de basse température.



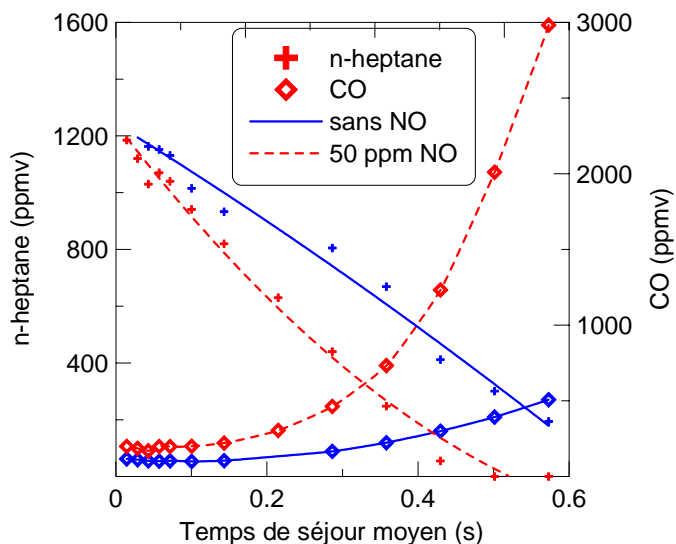
**Figure B.1-2** : Profils de fraction molaire de NO et NO<sub>2</sub> lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique du n-heptane en réacteur tubulaire entre 630 et 680 K à 1 atm et pour un mélange initial à 0,14 % molaire de n-heptane.



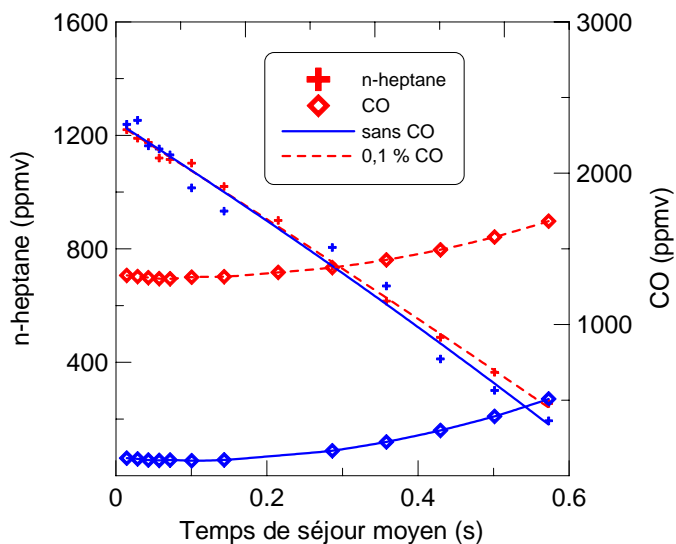
**Figure B.1-3 :** Influence du NO et du CO sur les profils de fraction molaire de  $nC_7H_{16}$  (a) et du CO (b) lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique du n-heptane en réacteur tubulaire à 910 K à 1 atm et pour un mélange initial à 0,14 % molaire de n-heptane. L'addition de 50 ppmv de NO accélère l'oxydation du n-heptane. L'addition de 0,1 % de CO n'a pas d'effet sur la vitesse d'oxydation du n-heptane.



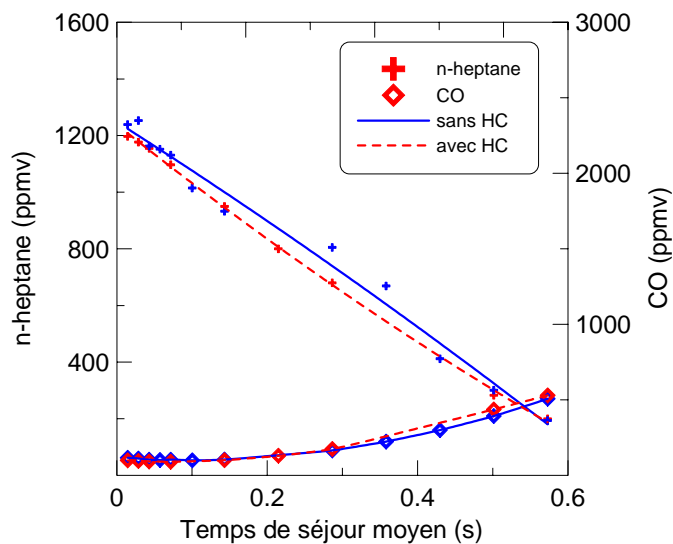
**Figure B.1-4 :** Influence du NO et du CO sur les profils de fraction molaire de  $iC_8H_{18}$  (a) et du CO (b) lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique de l'iso-octane en réacteur tubulaire à 910 K à 1 atm et pour un mélange initial à 0,125 % molaire d'iso-octane. L'addition de 50 ppmv de NO accélère l'oxydation de l'iso-octane. L'addition de 0,1 % de CO n'a que peu d'effet sur la vitesse d'oxydation de l'iso-octane.



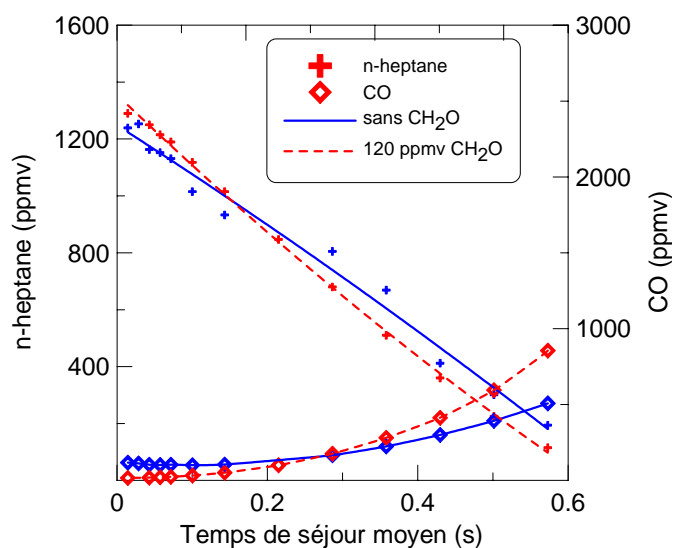
**Figure B.1-5 :** Influence du NO sur les profils de fraction molaire de  $nC_7H_{16}$  et du CO lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique du n-heptane en réacteur tubulaire à 980 K à 1 atm et pour un mélange initial à 0,14 % molaire de n-heptane. L'addition de 50 ppmv de NO accélère l'oxydation du n-heptane.



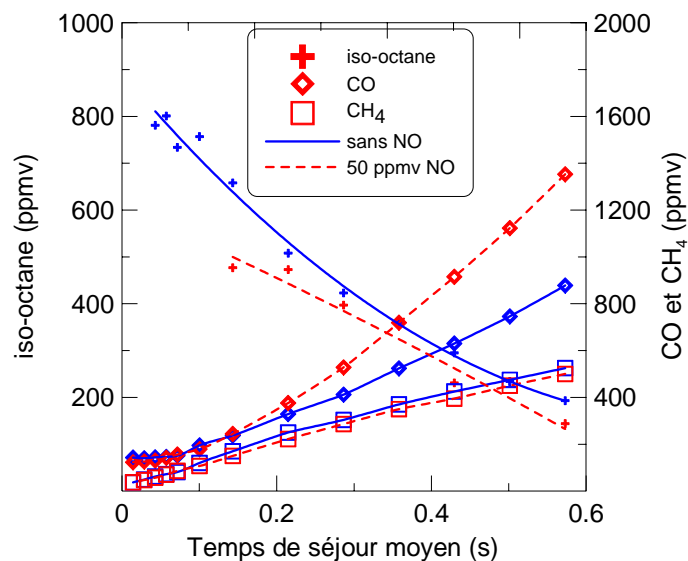
**Figure B.1-6:** Influence du CO sur les profils de fraction molaire de  $nC_7H_{16}$  et du CO lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique du n-heptane en réacteur tubulaire à 980 K à 1 atm et pour un mélange initial à 0,14 % molaire de n-heptane. L'addition de 0,1 % de CO n'a pas d'effet sur la vitesse d'oxydation du n-heptane.



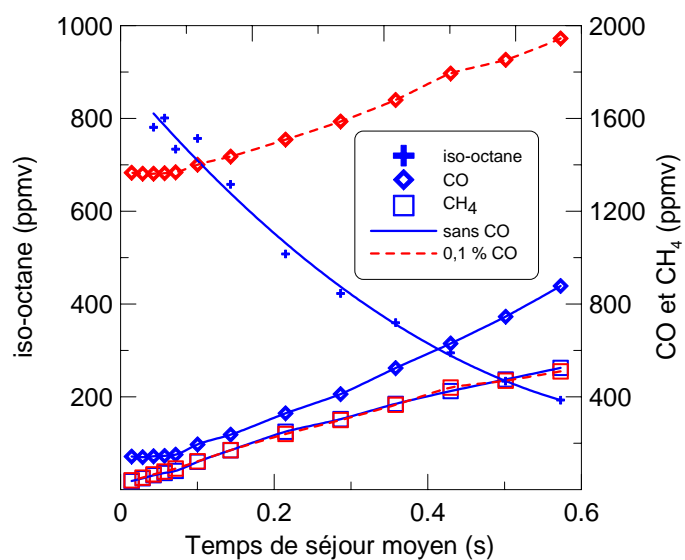
**Figure B.1-7:** Influence d'un mélange d'hydrocarbures imbrûlés sur les profils de fraction molaire de  $nC_7H_{16}$  et du CO lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique du n-heptane en réacteur tubulaire à 980 K à 1 atm et pour un mélange initial à 0,14 % molaire de n-heptane. L'addition d'un mélange d'hydrocarbures imbrûlés n'a pas d'effet sur la vitesse d'oxydation du n-heptane.



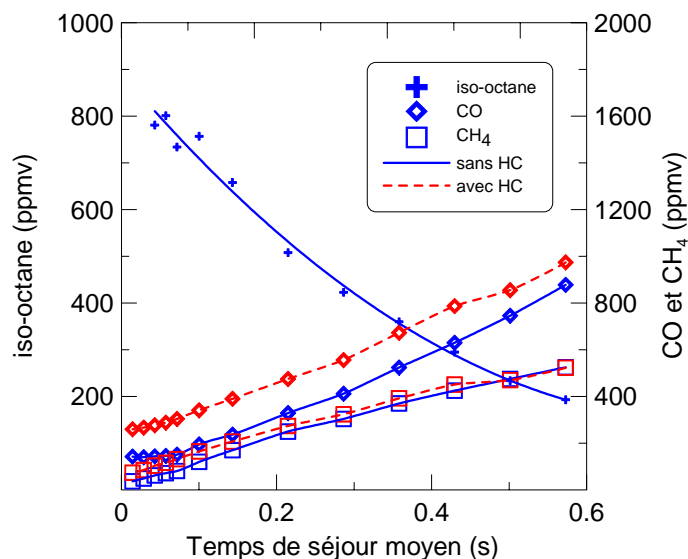
**Figure B.1-8:** Influence du formaldéhyde sur les profils de fraction molaire de  $nC_7H_{16}$  et du CO lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique du n-heptane en réacteur tubulaire à 980 K à 1 atm et pour un mélange initial à 0,14 % molaire de n-heptane. L'addition de 120 ppmv de  $CH_2O$  n'a pas d'effet sur la vitesse d'oxydation du n-heptane.



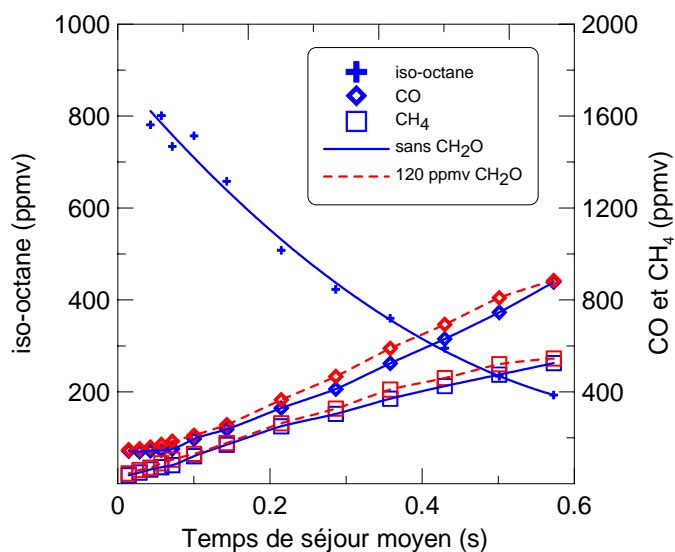
**Figure B.1-9:** Influence du NO sur les profils de fraction molaire de  $iC_8H_{18}$ , du CO et du  $CH_4$  lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique de l'iso-octane en réacteur tubulaire à 980 K à 1 atm et pour un mélange initial à 0,125 % molaire d'iso-octane. L'addition de 50 ppmv de NO accélère l'oxydation de l'iso-octane.



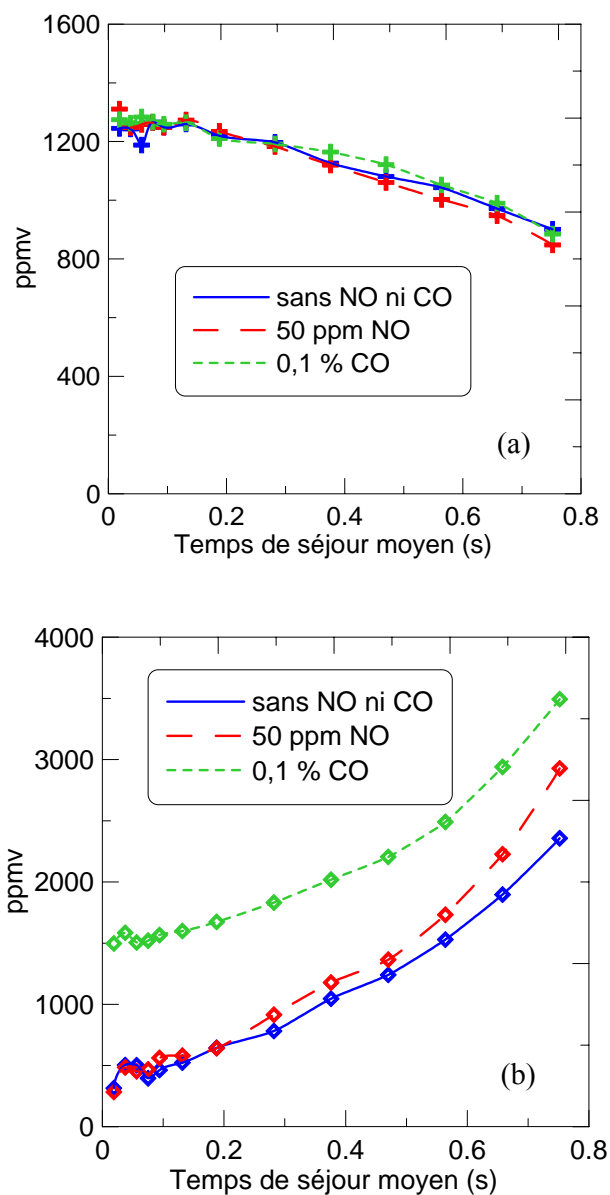
**Figure B.1-10:** Influence du CO sur les profils de fraction molaire de  $iC_8H_{18}$ , du CO et du  $CH_4$  lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique de l'iso-octane en réacteur tubulaire à 980 K à 1 atm et pour un mélange initial à 0,125 % molaire d'iso-octane. L'addition de 0,1 % de CO n'a pas d'effet sur la vitesse d'oxydation de l'iso-octane.



**Figure B.1-11:** Influence d'un mélange d'hydrocarbures imbrûlés sur les profils de fraction molaire de  $iC_8H_{18}$ , du CO et du  $CH_4$  lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique de l'iso-octane en réacteur tubulaire à 980 K à 1 atm et pour un mélange initial à 0,125 % molaire d'iso-octane. L'addition du mélange d'hydrocarbures imbrûlés n'a pas d'effet sur l'oxydation de l'iso-octane.

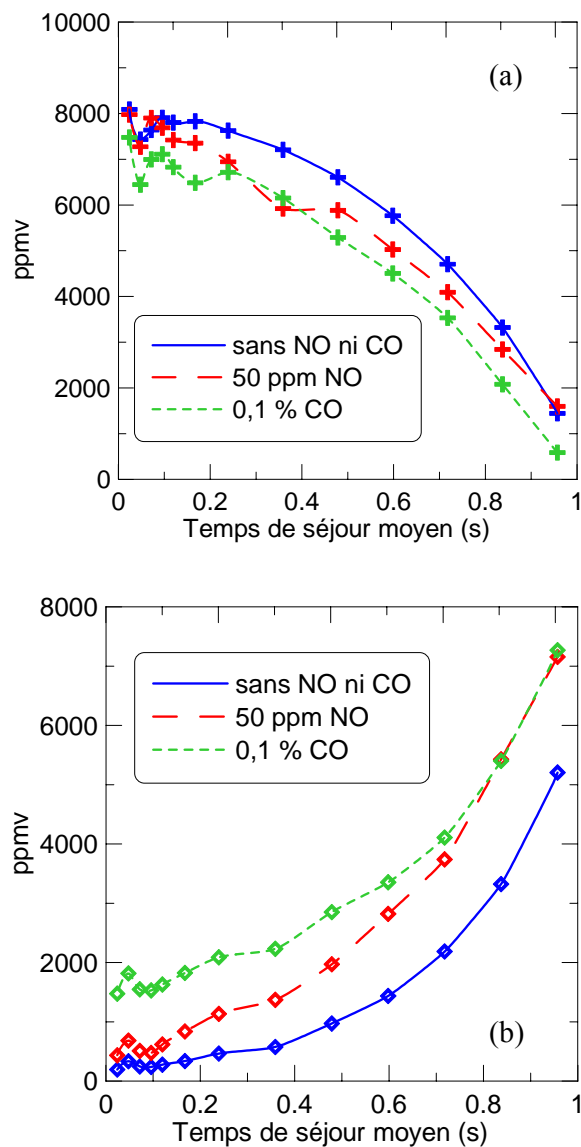


**Figure B.1-12 :** Influence du formaldéhyde sur les profils de fraction molaire de  $iC_8H_{18}$ , du CO et du  $CH_4$  lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique de l'iso-octane en réacteur tubulaire à 980 K à 1 atm et pour un mélange initial à 0,125 % molaire d'iso-octane. L'addition de 120 ppmv de  $CH_2O$  n'a pas d'effet sur l'oxydation de l'iso-octane.



**Figure B.1-13 :** Influence du NO et du CO sur les profils de fraction molaire de  $C_7H_8$  (a) et du CO (b) lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique du toluène en réacteur tubulaire à 1120 K à 1 atm et pour un mélange initial à 0,15 % molaire de n-heptane. L'addition de 50 ppmv de NO accélère faiblement l'oxydation du toluène. L'addition de 0,1 % de CO n'a pas d'effet sur la vitesse d'oxydation du toluène.





**Figure B.1-14 :** Influence du NO et du CO sur les profils de fraction molaire de  $\text{CH}_3\text{OH}$  (a) et du CO (b) lors de l'oxydation en mélange stœchiométrique du méthanol en réacteur tubulaire à 880 K à 1 atm et pour un mélange initial à 1 % molaire de méthanol. L'addition de 50 ppmv de NO accélère l'oxydation du méthanol. L'addition de 0,1 % de CO semble avoir un effet favorable sur la vitesse d'oxydation du méthanol. Cet effet pourrait être dû aux incertitudes expérimentales.

## ANNEXE C

### ETALONNAGE DE HONO

Une première quantification de l'acide nitreux a été effectuée par calcul du coefficient de réponse de cette espèce par IRTF, lors des tests réalisés en réacteur auto-agité par jets gazeux à pression atmosphérique.

Une deuxième quantification de cette espèce en IRTF a été réalisée en réacteur à écoulement. Pour cela un dispositif de synthèse chimique de cette espèce a été mis en place.

#### C.1.1 Quantification du HONO : calcul du coefficient de réponse

Le calcul du coefficient de réponse du HONO en IRTF a été effectué en se basant sur un article de Barney et al. (2000). Le spectre IR montre la transition de la liaison HON à  $1263 \text{ cm}^{-1}$ . A cette longueur d'onde, la section efficace de HONO est calculée par Barney et al. à une valeur de  $3,64 \pm 0,36 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$ .

On utilise la loi de Beer-Lambert pour calculer l'absorption de HONO à  $1263 \text{ cm}^{-1}$  :

$$A(\lambda) = \varepsilon \times L \times C \quad (\text{C-1})$$

où :

- A absorption pour une longueur d'onde spécifique ( $\lambda$ )
- $\varepsilon$  la section efficace ( $\text{cm}^2 \times \text{molécule}^{-1}$ )
- L la longueur du trajet optique du rayon infrarouge dans la cellule (ici  $L=200 \text{ cm}$ )
- C la concentration du composé ( $\text{mol} \times \text{m}^{-3}$ )

On obtient donc  $A \approx 43,8 \cdot C \text{ (mol} \cdot \text{m}^{-3}\text{)}$ .

Comme nous considérons notre mélange gazeux comme étant parfait, on a  $PV = nRT$ , ce qui nous mène à  $C = P/RT$

et la concentration du mélange gazeux total contenu dans la cellule infrarouge

$$C_{\text{TOT}} = P_{\text{TOT}}/RT_{\text{TOT}}$$

$$X = C / C_{\text{TOT}} \approx 1470 \cdot A \text{ en ppmv.}$$

La concentration de HONO en ppmv est alors égale à 1470 fois l'absorption à  $1263 \text{ cm}^{-1}$ .

Une partie du spectre de HONO est présentée en figure C.2-1.

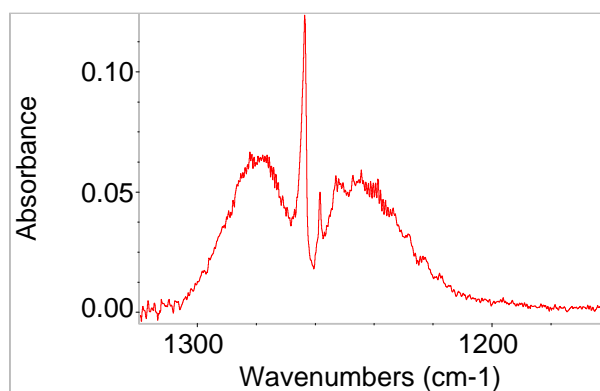
### C.1.2 Préparation d'acide nitreux et calibration en réacteur à écoulement

Pour une analyse plus complète des produits de réaction, quelques nitroalcanes ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$  ou  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ) et le formaldéhyde ont été ajoutés à la méthode d'analyse de l'IRTF utilisé avec le réacteur à écoulement de l'IFP. Une autre espèce importante, l'acide nitreux HONO, a été détectée et mesurée par IRTF lors des expériences réalisées en réacteur auto-agité par jets gazeux à pression atmosphérique au LCSR du CNRS d'Orléans. Pour réaliser des étalons de cette espèce qui n'est pas commercialisée, un dispositif de synthèse a été mis en place. Un schéma de ce montage est représenté en figure C.2-2.

L'acide nitreux a été préparé par mélange de  $\text{NaNO}_2$  et de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Une solution normale de 100 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Prolabo, 1M) est portée à  $0^\circ\text{C}$  dans un ballon tricol au moyen d'un bain d'eau et de glace. 0,172 g de  $\text{NaNO}_2$  (Aldrich, 97 %) sont dissous dans 5 mL d'eau distillée. Cette solution est placée dans une burette. Un volume fini est versé en goutte-à-goutte dans la solution d'acide sulfurique. Un agitateur magnétique placé dans le ballon permet d'homogénéiser le mélange. Un flux d'azote balaye le ballon et conduit les vapeurs de HONO et d'eau jusque dans le réacteur. La teneur en HONO produite n'est pas stable dans le temps à cause de la consommation des réactifs, mais cette décroissance est suffisamment lente pour permettre l'étalonnage de HONO.

Initialement, un piège à acide constitué d'une solution de KOH et un piège à eau formé de granulés de  $\text{CaCl}_2$  étaient placés en série à la sortie du ballon tricol. Mais les pièges capturaient l'acide nitreux. Les pièges ont donc été supprimés du montage. Nous avons vérifié qu'aucun acide sulfurique n'était mesuré par l'analyseur infra rouge à transformé de Fourier.

Les mesures des étalons de HONO ont été obtenues en passant directement à travers l'analyseur IRTF puis en soustrayant le spectre de l'eau. Si on se réfère à la littérature (Chu et al., 2000 ; Barney et al., 2000), le spectre IR montre la transition de la liaison HON à  $1263\text{ cm}^{-1}$ . Une partie du spectre de HONO est présentée en figure C.2-1. La grande majorité des impuretés mesurées avec le spectre de HONO sont  $\text{NO}_2$ , NO et l'eau qui sont des gaz formés simultanément au HONO. Les impuretés ( $\text{NO}_2$  et NO) ont été évaluées par IRTF à des concentrations 2 et 4 fois plus importantes que celles de HONO.



**Figure C.2-1** : Spectre infra rouge de 30 ppmv de HONO après soustraction d'eau à 298 K.

La quantification de l'acide nitreux a été obtenue en faisant passer le mélange gazeux dans le réacteur à 923 K. A cette température, HONO est intégralement pyrolysé, tout l'azote contenu dans l'acide nitreux est donc mesuré sous forme de NO ou de NO<sub>2</sub>. Ces deux espèces étant facilement quantifiables par IRTF, la concentration de HONO peut donc être calculée par la relation :

$$\text{HONO} = (\text{NO} + \text{NO}_2)_{\text{réacteur}} - (\text{NO} + \text{NO}_2)_{\text{court-circuit}}$$

Nous avons ainsi réalisé un étalonnage du IRTF pour des teneurs en HONO jusqu'à 38 ppmv.

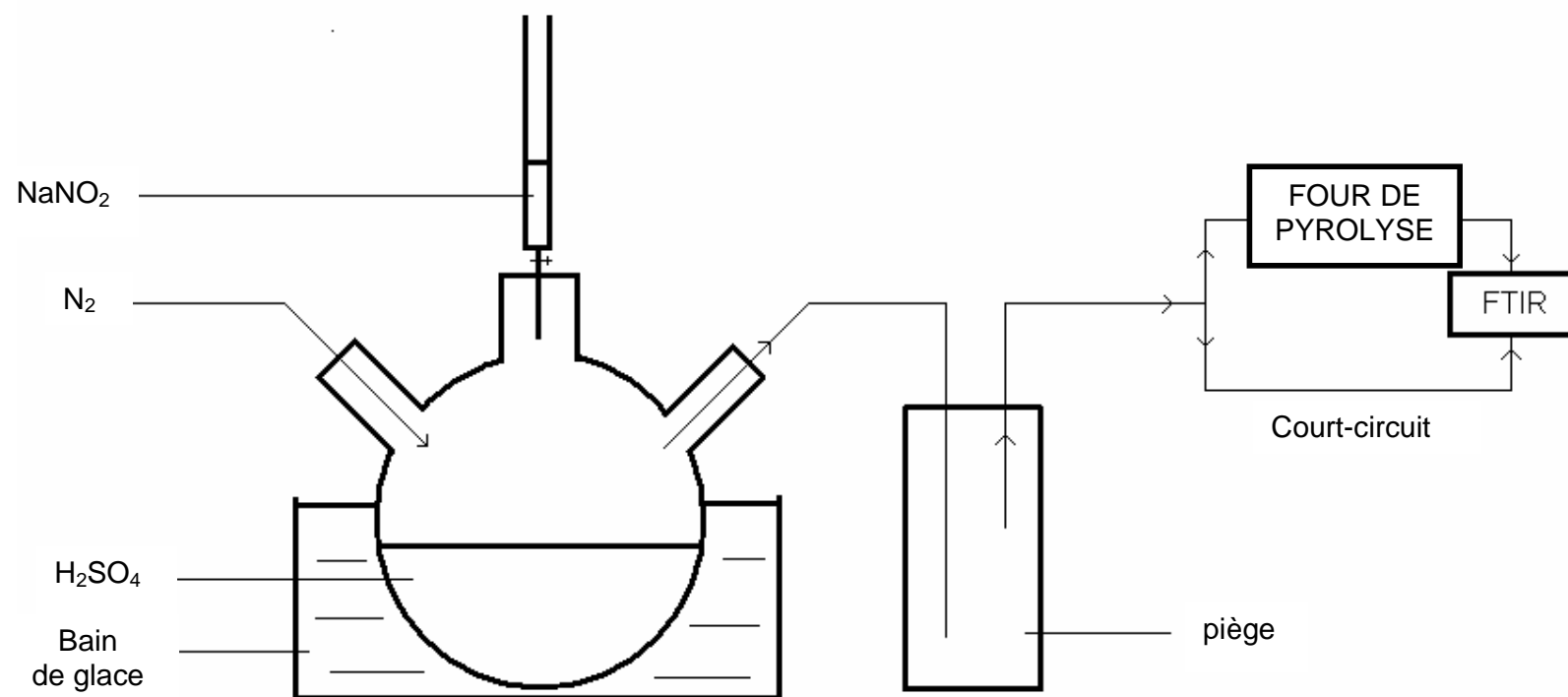
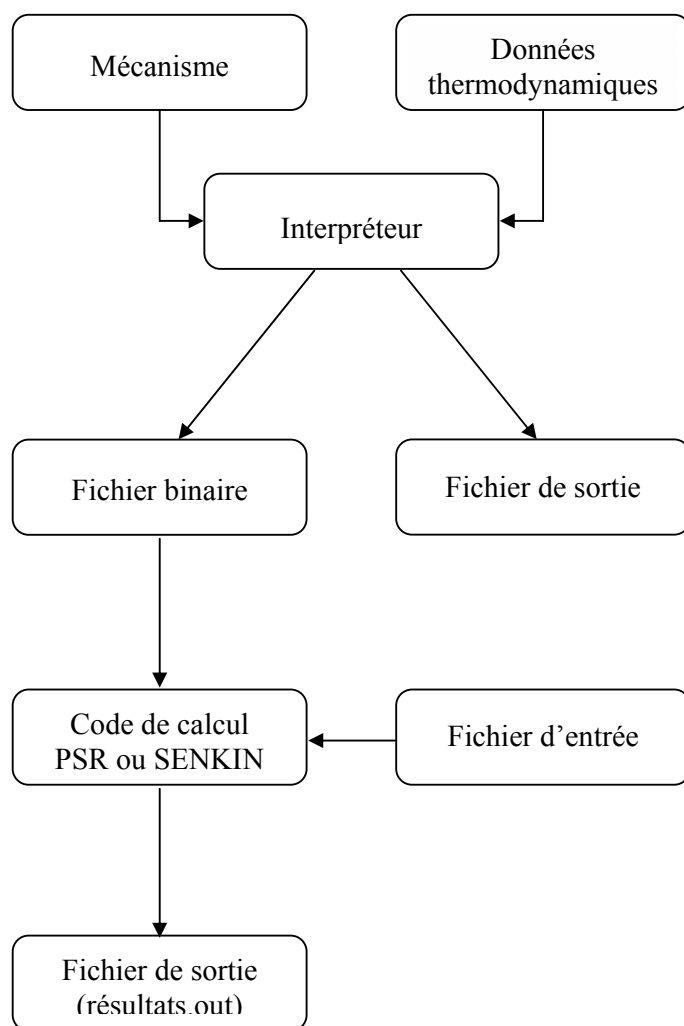


Figure C.2-2 : préparation de l'acide nitreux

**ANNEXE D****LES OUTILS DE CALCULS**

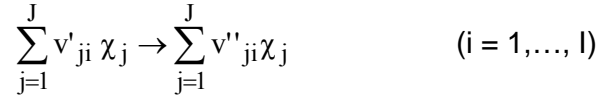
Le logiciel CHEMKIN-II a été élaboré au Sandia National Laboratories (Kee et al., 1991). Il se compose d'une bibliothèque de programmes permettant de simuler des réactions chimiques dans différents types de systèmes réactifs.

Le programme CHEMKIN sert à interpréter le mécanisme réactionnel utilisé. Il doit lire les données thermodynamiques associées à chaque espèce, lire les réactions et leurs paramètres cinétiques, vérifier le bilan atomique des réactions, calculer les constantes de vitesse des réactions inverses et générer un fichier de liaison binaire qui sera utilisé par la suite par les codes de calcul PSR ou SENKIN.



### D.1.1 Le mécanisme cinétique détaillé

Un mécanisme de cinétique chimique détaillé est un ensemble de I réactions élémentaires réversibles ou non comprenant J espèces.



où  $v'_{ji}$  et  $v''_{ji}$  sont les coefficients stœchiométriques associés à l'espèce j représentée par son symbole chimique  $X_j$ .

La vitesse nette de la réaction i est définie par

$$q_i = k_{fi} \prod_{j=1}^J [X_j]^{v'_{ji}} - k_{ri} \prod_{j=1}^J [X_j]^{v''_{ji}}$$

où  $[X_j]$  est la concentration molaire de la j<sup>ième</sup> espèce et  $k_{fi}$  et  $k_{ri}$  sont les constantes de vitesse de la réaction directe et inverse de la i<sup>ème</sup> réaction.

La constante cinétique directe de la réaction i s'exprime sous la forme d'Arrhénius :

$$k_{fi} = A_i \cdot T^{\beta_i} \cdot \exp(-E_i / RT)$$

La constante inverse s'écrit :

$$k_{ri} = k_{fi} / K_{Ci}$$

Les constantes d'équilibre en unité de pression  $K_{Pi}$  et de concentration  $K_{Ci}$  sont reliées par l'expression :

$$K_{Ci} = K_{Pi} \left( \frac{P_{atm}}{RT} \right)^{\sum_{j=1}^J v_{ji}}$$

avec  $K_{Pi} = (-\Delta G_i^\circ / RT)$

Le calcul de la constante de vitesse d'une réaction inverse se fera en ayant connaissance des données thermodynamiques des espèces intervenant dans le mécanisme.

La composition à l'équilibre thermodynamique est calculée en minimisant la fonction d'énergie libre de Gibbs.

Le calcul est effectué par le sous-programme STANJAN.

## D.1.2 Les données thermodynamiques

Une base de données thermodynamiques est livrée avec CHEMKIN, mais on peut utiliser sa propre base de données. L'important est de présenter cette base de données thermodynamiques sous la forme de deux séries de sept coefficients polynomiaux. La première série correspond à un domaine de haute température (1000-5000 K), la seconde au domaine de basse température (300-1000 K). Les relations liant ces facteurs aux grandeurs thermodynamiques pour une espèce donnée  $j$ , sont les suivantes :

$$\text{Chaleur spécifique : } C_p^\circ = a_{1,j} + a_{2,j} T + a_{3,j} T^2 + a_{4,j} T^3 + a_{5,j} T^4$$

$$\text{Enthalpie : } H^\circ/RT = a_{1,j} + a_{2,j} (T/2) + a_{3,j} (T^2/3) + a_{4,j} (T^3/4) + a_{5,j} (T^4/4) + a_{6,j}/T$$

$$\text{Entropie : } S^\circ/R = a_{1,j} \ln(T) + a_{2,j} T + a_{3,j} T^2/2 + a_{4,j} T^3/3 + a_{5,j} T^4/4 + a_{7,j}$$

$$\text{Enthalpie libre : } G^\circ = H^\circ - TS^\circ$$

La variation d'enthalpie libre de Gibbs et la constante d'équilibre  $K_{pi}$  sont reliées par les expressions suivantes :

$$K_{pi} = \exp(-\Delta G_i^\circ / RT)$$

$$\text{Et } \Delta G_i^\circ = G_{\text{produits}}^\circ - G_{\text{réactifs}}^\circ = -RT \ln(K_{pi})$$

Grâce au calcul de la constante d'équilibre  $K_{pi}$ , on peut déterminer la constante inverse  $k_{ri}$ .

La base de données CHEMKIN a été enrichie au fur et à mesure des besoins, par les données thermodynamiques des nouvelles espèces intégrées au mécanisme.

Les données thermodynamiques des espèces présentes dans le mécanisme de Held et al. (1998) couplé à celui de la chimie de l'azote (Dagaut et al., 1999) que nous avons utilisé lors de notre étude pour décrire l'oxydation du méthanol en présence de NO sont présentées en annexe E.



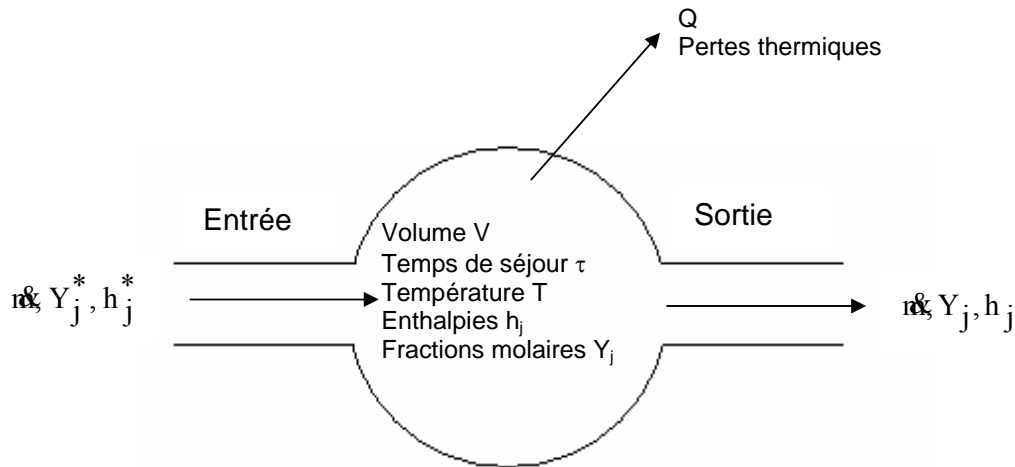
## D.1.3 Le code de calcul PSR

Le programme en fortran utilisé pour simuler les expériences en réacteur parfaitement agité a été développé par Glarborg et al., 1986.

Le réacteur agité est un volume où un flux stationnaire de combustible et d'oxydant prémélangé est introduit. Le mélange réactionnel doit être fortement turbulent afin que la composition et la température soient les plus homogènes possibles. Dans ces conditions idéales, le réacteur fonctionne en régime stationnaire c'est-à-dire que la composition et la température ne varient pas. La vitesse de conversion des réactifs en produits est uniquement contrôlée par les processus chimiques. Le temps de séjour moyen ( $\tau$ ) des gaz dans le réacteur varie selon le débit gazeux entrant dans le réacteur.

Le temps de résidence nominal dépend du volume du réacteur, du flux massique  $\dot{m}$ , et de la densité massique  $\rho$  obtenue par l'équation des gaz parfaits :

$$\tau = \rho V / \dot{m} \quad \text{avec} \quad \rho = P \bar{m} / RT \quad (\bar{m} \text{ est la masse molaire moyenne})$$



Réacteur ouvert parfaitement agité

Pour une espèce  $j$ , on peut écrire la loi de conservation de la masse de la manière suivante :

$$\dot{m}(Y_j - Y_j^*) - \dot{m}_j V = 0 \quad (\text{avec } m_j : \text{masse molaire de l'espèce } j)$$

Et une loi de conservation de l'énergie :

$$\dot{m} \sum_{k=1}^k (Y_k h_k - Y_k^* h_k^*) + Q = 0$$

Dans nos expériences en réacteur parfaitement agité, la température expérimentale est connue avec une précision de (+/- 5 K), il n'a jamais été nécessaire de résoudre l'équation de conservation de l'énergie.

La résolution du système de J équations algébriques non linéaires dont les solutions sont les fractions molaires se fera grâce :

- aux concentrations initiales des réactifs
- à la température et à la pression dans le réacteur
- au débit massique total

Ce système est résolu par la méthode de Newton-Raphson.

#### D.1.4 Le code de calcul SENKIN

Le programme en fortran utilisé pour prédire la cinétique chimique des phases gazeuses homogènes a été développé par Lutz et al., 1988. Ce code de calcul détermine l'évolution d'un mélange gazeux homogène au cours du temps. Tout comme le code PSR, celui-ci tient compte des réactions élémentaires et réalise une analyse de sensibilité cinétique sur les vitesses de réaction.

Cinq configurations de réacteur peuvent être envisagées.

- un réacteur ouvert adiabatique avec une pression constante
- un réacteur fermé adiabatique avec un volume constant
- un réacteur adiabatique avec un volume variable en fonction du temps
- un réacteur ouvert où la pression et la température sont constantes
- un réacteur où la pression est constante et la température est une variable en fonction du temps

Les équations de conservation de la masse et de l'énergie sont réduites en fonction du système étudié.

Le réacteur utilisé pour cette étude est sensiblement isotherme avec une pression constante.

Dans ce cas le système d'équations peut s'écrire :

$$\text{Les équations de masse : } \frac{dY_j}{dt} = v \sum_k \nu_{kj} W_j \quad j = 1, \dots, J$$

Où  $Y_j = m_j / m$  est la fraction molaire de la  $j^{\text{ième}}$  espèce

et  $v = V / m$  est le volume spécifique.

## D.1.5 Les analyses de sensibilité et des voies réactionnelles

### D.1.5.1 Analyse de sensibilité

Une analyse de sensibilité permet de mettre en évidence l'influence d'un paramètre du modèle sur les résultats du calcul. Il est possible de déterminer l'importance de la variation des constantes de vitesse des réactions sur les fractions massiques des espèces.

Le coefficient de sensibilité d'une espèce  $j$  par rapport à une réaction  $i$  peut s'écrire :

$$\alpha_{j,i} = \frac{\partial \ln Y_j}{\partial \ln k_i} = \frac{k_i}{Y_j} \left[ \frac{\partial Y_j}{\partial k_i} \right]$$

Ce coefficient représente la fraction de changement de la concentration d'une espèce à une fraction de changement de la valeur d'une constante cinétique. A l'aide de ces coefficients, on peut déterminer quelles sont les réactions qui ont un impact sur les concentrations calculées. Le coefficient de sensibilité porte un signe positif si l'augmentation de la constante de vitesse considérée entraîne une augmentation de l'espèce considérée. Et inversement, un signe négatif indique une diminution de la teneur de cette espèce.

### D.1.5.2 Analyse des voies réactionnelles

L'analyse des voies réactionnelles s'appuie sur les contributions relatives des différentes réactions  $i$  sur la formation ou la consommation d'une espèce  $j$ . Pour cette détermination, il faut calculer les vitesses globales de consommation et de formation de l'espèce  $j$ .

La vitesse globale de consommation peut s'écrire 
$$V_{GCj} = \sum_i V_{Cj,i}$$

La vitesse globale de formation peut s'écrire 
$$V_{GFj} = \sum_i V_{Fj,i}$$

L'importance d'une réaction  $i$  dans la formation ou la consommation de l'espèce  $j$  est définie par le rapport entre la vitesse de consommation ou de formation et la vitesse globale de consommation ou de formation de l'espèce  $j$ .

Cette analyse permet de construire des schémas cinétiques mettant en évidence les principales voies de formation ou de consommation des espèces du mécanisme.

## ANNEXE E

**MECANISME REACTIONNEL POUR LE SYSTEME COUPLE METHANOL/O<sub>2</sub>/NO**

Le mécanisme d'oxydation du méthanol développé par Held et al. (1998) couplé au mécanisme de la chimie de l'azote de Dagaut et al. (1999b) et les données thermodynamiques qui lui sont associées sont présentés dans cette annexe. Dans un premier temps, les données thermodynamiques des 35 espèces du mécanisme sont présentées. Puis, le mécanisme réactionnel pour le système couplé méthanol/O<sub>2</sub>/NO comportant 336 réactions est présenté.

**Données thermodynamiques associées au mécanisme de Held et al. (1998) couplé à celui de Dagaut et al. (1999b)**

Espèce	H <sub>f</sub> <sup>o</sup>	S <sub>f</sub> <sup>o</sup>	Cp						
	298K (kcal/mol)	298 K (cal/mol)	300 K	500 K	800 K	1000 K	1200 K	1500 K	2000 K
			(Cal/mol/K)						
CH3OH	-48,05	57,25	10,51	14,25	19,07	21,39	23,03	25,01	27,24
O2	0,00	48,99	7,01	7,43	8,07	8,35	8,50	8,72	9,03
CO	-26,41	47,19	6,95	7,13	7,61	7,95	8,16	8,40	8,67
H2O	-57,78	45,08	8,00	8,44	9,22	9,87	10,48	11,25	12,22
H2	0,00	31,20	6,90	6,99	7,07	7,21	7,42	7,73	8,18
CO2	-94,03	51,06	8,91	10,65	12,32	12,99	13,43	13,93	14,44
CH2O	-27,70	52,23	8,40	10,50	13,36	14,88	15,85	16,96	18,11
CH3	34,81	46,36	9,23	10,83	12,87	14,12	15,10	16,26	17,55
CH4	-17,89	44,45	8,42	11,14	14,99	17,24	18,81	20,62	22,58
H2O2	-32,52	55,63	10,41	12,34	14,29	15,21	15,95	16,84	17,87
C2H6	-20,04	54,70	12,57	18,61	25,82	29,29	31,70	34,60	37,91
O	59,54	38,45	5,23	5,08	5,01	5,00	4,99	4,98	4,97
HOC2H4OH	-92,95	72,87	18,59	26,21	34,20	37,92	40,92	44,03	47,66
HCOOH	-90,45	59,45	10,95	14,95	19,44	21,36	22,37	23,46	24,44
OH	9,31	43,86	7,15	7,06	7,13	7,33	7,56	7,87	8,28
HO2	3,00	54,73	8,35	9,46	10,77	11,38	11,85	12,48	13,32
CH2OH	-2,13	58,86	11,27	14,58	18,03	19,58	20,76	21,92	23,25
H	52,08	27,38	4,97	4,97	4,97	4,97	4,97	4,97	4,97
HCO	10,40	53,64	8,24	9,27	10,74	11,52	12,00	12,55	13,13
CH3O	3,89	54,58	9,08	12,43	16,62	18,59	19,92	21,50	23,25
AR	0,00	36,97	4,97	4,97	4,97	4,97	4,97	4,97	4,97
N2	0,00	45,75	6,95	7,08	7,50	7,83	8,05	8,32	8,60
HCN	31,88	48,20	8,60	9,97	11,31	12,00	12,57	13,22	13,93
NO	21,57	50,32	7,10	7,30	7,82	8,14	8,33	8,54	8,76
HNCO	-28,21	57,04	11,22	13,19	15,37	16,32	16,95	17,63	18,46
N2O	19,61	52,53	9,26	10,94	12,51	13,12	13,51	13,93	14,35
NO2	7,91	57,32	8,83	10,33	11,89	12,49	12,81	13,17	13,50
HCNO	38,42	53,77	11,63	14,25	16,55	17,32	17,92	18,68	19,56
NCN	107,56	54,75	10,58	12,22	13,52	13,95	14,29	14,45	14,63
NH3	-10,97	46,02	8,48	10,08	12,21	13,53	14,60	15,89	17,40
HNO	23,79	52,70	8,25	9,35	10,76	11,48	11,95	12,49	13,04
HONO	-18,34	59,57	10,88	13,39	15,67	16,55	17,17	17,89	18,63

## ANNEXE E

H2NO Espèce	15,81 H° <sub>f</sub> 298K (kcal/mol)	55,66 S° <sub>f</sub> 298 K (cal/mol)	9,29 300 K	11,36 500 K	13,67 800 K	14,83 Cp 1000 K (Cal/mol/K)	15,94 1200 K	16,77 1500 K	17,83 2000 K
N	112,92	36,60	4,97	4,97	4,97	4,97	4,97	4,97	4,96
H2CN	59,09	53,57	9,16	11,42	14,24	15,42	16,17	17,13	18,24
NNH	58,55	53,61	8,32	9,35	10,84	11,52	11,92	12,44	13,04
NH2	45,49	46,49	8,01	8,50	9,49	10,21	10,79	11,53	12,52
NH	85,18	43,28	6,96	7,00	7,21	7,47	7,73	8,06	8,47
N2H2	50,88	52,19	8,69	10,90	13,53	14,87	15,79	16,85	17,98
CN	103,97	48,39	6,97	7,15	7,71	8,01	8,20	8,49	9,01
NCO	31,50	54,12	9,65	11,25	12,90	13,53	13,85	14,14	14,48
C2N2	73,85	57,70	13,63	15,59	17,45	18,24	18,79	19,40	20,01
HOCN	-3,53	59,24	10,55	12,27	14,25	15,18	15,86	16,54	17,38
CH3NO	18,94	63,45	12,05	16,11	20,73	22,98	25,01	26,32	27,96
CH3NO2	-17,84	65,72	13,76	19,53	25,57	28,15	29,80	31,76	33,94
CH3ONO2	-26,05	71,61	17,71	24,62	31,22	34,01	36,48	37,80	39,38
H2CNO2	36,46	65,56	15,20	20,14	24,32	25,91	27,30	28,10	29,09
CH3ONO	-15,25	66,85	15,42	20,86	26,25	28,65	30,84	32,28	34,07
NO3	17,00	60,34	11,31	14,89	17,59	18,26	18,66	19,09	19,47
HONO2	-30,17	63,14	12,34	16,59	20,29	21,69	22,89	23,44	24,08
C	171,24	37,76	4,98	4,97	4,97	4,97	4,96	4,97	5,01
CH	141,96	43,70	6,95	7,05	7,36	7,78	8,22	8,75	9,36
SCH2	101,47	45,08	8,07	8,60	9,85	10,60	11,14	11,82	12,63
CH2	92,46	46,70	8,24	8,88	9,93	10,56	11,08	11,73	12,53
CH2HCO	3,17	63,61	13,60	17,80	21,97	23,87	25,23	26,87	28,77
CH3O2	4,30	66,52	13,91	16,94	20,66	22,62	24,33	25,94	27,75
CH3O2H	-31,79	66,30	15,90	20,47	25,35	27,61	29,43	31,04	32,84
CH3HCO	-39,50	63,02	13,24	18,31	24,16	26,88	28,70	30,87	33,26
C2H6	-20,04	54,70	12,57	18,61	25,82	29,29	31,70	34,60	37,91
C2H2	54,18	48,00	10,62	13,08	15,27	16,30	17,20	18,27	19,51
C2H3	71,75	56,21	9,70	13,00	16,75	18,59	19,99	21,70	23,74
C2H4	12,53	52,36	10,23	14,94	20,05	22,50	24,22	26,21	28,32
C2H5	27,97	57,90	11,53	17,28	23,17	25,87	27,78	30,06	32,68
C2H5O	-4,24	65,61	14,48	20,94	27,79	30,96	33,50	35,79	38,37
C2H5O2	-4,53	74,75	18,28	25,05	32,09	35,37	38,16	40,60	43,32
C3H3	82,99	61,36	15,86	19,45	23,38	25,12	26,29	27,65	29,11
O3	34,09	57,06	9,41	11,27	12,74	13,15	13,39	13,66	13,94
HCCO	42,43	60,72	12,65	14,22	16,07	16,83	17,34	17,98	18,73

MECANISME REACTIONNEL POUR LE SYSTEME COUPLE METHANOL/O<sub>2</sub>/NO

ELEMENTS

C H O N

AR

END

SPECIES

CH3OH	O2	CO	H2O	H2	CO2	CH2O
CH3	CH4	H2O2	C2H6	O	HOC2H4OH	
OH	HO2	CH2OH	H	HCO	CH3O	AR
N2	HCN	NO	HNCO	N2O	NO2	HCNO
NCN	NH3	HNO	HONO	H2NO	N	H2CN
NNH	NH2	NH	N2H2	CN	NCO	C2N2
HOCN	CH3NO	CH3NO2	CH3ONO2	H2CNO2	HCOOH	
HONO2	C	CH	SCH2	CH2	CH2HCO	
CH3O2	CH3ONO					
CH3O2H	CH3HCO	C2H	C2H2	C2H3	C2H4	
C2H5O	C2H5O2	C3H3	O3	HCCO	C2H5	
NO3						

END

REACTIONS

REACTIONS CONSIDERED	A	b	E
1. H+O2=O+OH	1.92E+14	0.0	16439.0
2. O+H2=H+OH	5.08E+04	2.7	6290.0
3. H2+OH=H2O+H	2.16E+08	1.5	3430.0
4. O+H2O=OH+OH	2.97E+06	2.0	13400.0
5. H2+M=H+H+M	4.58E+19	-1.4	104380.0
H2	Enhanced by 2.500E+00		
H2O	Enhanced by 1.200E+01		
CO	Enhanced by 1.900E+00		
CO2	Enhanced by 3.800E+00		
AR	Enhanced by 0.000E+00		
6. H2+AR=H+H+AR	5.84E+18	-1.1	104380.0
7. O+O+M=O2+M	6.16E+15	-0.5	0.0
H2	Enhanced by 2.500E+00		
H2O	Enhanced by 1.200E+01		
AR	Enhanced by 0.000E+00		
CO	Enhanced by 1.900E+00		
CO2	Enhanced by 3.800E+00		
8. O+O+AR=O2+AR	1.89E+13	0.0	-1788.0
9. O+H+M=OH+M	4.71E+18	-1.0	0.0
H2	Enhanced by 2.500E+00		
H2O	Enhanced by 1.200E+01		
AR	Enhanced by 7.500E-01		
CO	Enhanced by 1.900E+00		
CO2	Enhanced by 3.800E+00		
10. H+OH+M=H2O+M	2.21E+22	-2.0	0.0
H2	Enhanced by 2.500E+00		
H2O	Enhanced by 6.300E+00		
AR	Enhanced by 3.800E-01		
CO	Enhanced by 1.900E+00		
CO2	Enhanced by 3.800E+00		

## ANNEXE E

11. H+O2(+M)=HO2(+M)	4.52E+13	0.0	0.0
Low pressure limit:	0.670E+20	-0.1420E+01	0.00E+00
H2 Enhanced by	2.500E+00		
H2O Enhanced by	1.200E+01		
AR Enhanced by	6.670E-01		
CO Enhanced by	1.900E+00		
CO2 Enhanced by	3.800E+00		
12. H+O2(+AR)=HO2(+AR)	4.52E+13	0.0	0.0
Low pressure limit:	0.6167E+18	-0.8000E+00	0.00E+00
TROE centering:	0.5000E+00	0.10000E-29	0.10E+31
13. HO2+H=H2+O2	6.63E+13	0.0	2130.0
14. HO2+H=OH+OH	1.69E+14	0.0	874.0
15. HO2+O=O2+OH	1.81E+13	0.0	-397.0
16. HO2+OH=H2O+O2	1.90E+16	-1.0	0.0
Declared duplicate reaction...			
17. HO2+OH=H2O+O2	5.00E+16	0.0	22000.0
Declared duplicate reaction...			
18. HO2+HO2=H2O2+O2	4.20E+14	0.0	11982.0
Declared duplicate reaction...			
19. HO2+HO2=H2O2+O2	1.30E+11	0.0	-1629.3
Declared duplicate reaction...			
20. H2O2(+M)=OH+OH(+M)	2.95E+14	0.0	48430.0
Low pressure limit:	0.1202E+18	0.00E+00	0.455E+05
TROE centering:	0.5000E+00	0.10E-29	0.100E+31
H2 Enhanced by	2.500E+00		
H2O Enhanced by	1.200E+01		
CO Enhanced by	1.900E+00		
CO2 Enhanced by	3.800E+00		
AR Enhanced by	0.000E+00		
21. H2O2(+AR)=OH+OH(+AR)	2.95E+14	0.0	48430.0
Low pressure limit:	0.1904E+17	0.000E+00	0.43000E+05
TROE centering:	0.5000E+00	0.100E-29	0.10000E+31
22. H2O2+H=H2O+OH	1.00E+13	0.0	3590.0
23. H2O2+H=HO2+H2	4.82E+13	0.0	7950.0
24. H2O2+O=OH+HO2	9.55E+06	2.0	3970.0
25. H2O2+OH=HO2+H2O	1.00E+12	0.0	0.0
Declared duplicate reaction...			
26. H2O2+OH=HO2+H2O	5.80E+14	0.0	9557.0
Declared duplicate reaction...			
27. CO+O+M=CO2+M	2.51E+13	0.0	-4540.0
H2 Enhanced by	2.500E+00		
H2O Enhanced by	1.200E+01		
AR Enhanced by	8.700E-01		
CO Enhanced by	1.900E+00		
CO2 Enhanced by	3.800E+00		
28. CO+O2=CO2+O	2.53E+12	0.0	47700.0
29. CO+OH=CO2+H	1.50E+07	1.3	-765.0
30. CO+HO2=CO2+OH	6.02E+13	0.0	23000.0
31. HCO+M=H+CO+M	1.86E+17	-1.0	17000.0
H2 Enhanced by	2.500E+00		
H2O Enhanced by	3.000E+00		
CO Enhanced by	1.900E+00		
CO2 Enhanced by	3.000E+00		
32. HCO+O2=CO+HO2	7.58E+12	0.0	410.0
33. HCO+H=CO+H2	7.23E+13	0.0	0.0
34. HCO+O=CO+OH	3.02E+13	0.0	0.0
35. HCO+OH=CO+H2O	3.02E+13	0.0	0.0
36. HCO+O=CO2+H	3.00E+13	0.0	0.0
37. HCO+HO2=CO2+OH+H	3.00E+13	0.0	0.0
38. HCO+CH3=CO+CH4	1.20E+14	0.0	0.0

## ANNEXE E

39.	HCO+HCO=CH2O+CO	1.80E+13	0.0	0.0	
40.	HCO+HCO=H2+CO+CO	3.00E+12	0.0	0.0	
41.	CH2O+M=HCO+H+M	4.00E+23	-1.7	91470.0	
42.	CH2O+M=CO+H2+M	8.25E+15	0.0	69540.0	
43.	CH2O+H=HCO+H2	1.14E+08	1.7	1834.0	
44.	CH2O+O=HCO+OH	1.81E+13	0.0	3080.0	
45.	CH2O+OH=HCO+H2O	3.43E+09	1.2	-447.0	
46.	CH2O+O2=HCO+HO2	2.00E+13	0.0	39000.0	
47.	CH2O+HO2=HCO+H2O2	2.00E+12	0.0	11660.0	
48.	CH2O+CH3=HCO+CH4	5.54E+03	2.8	5862.0	
49.	CH3+O=CH2O+H	8.43E+13	0.0	0.0	
50.	CH3+O2=CH3O+O	1.99E+18	-1.6	29230.0	
51.	CH3+HO2=CH3O+OH	2.00E+13	0.0	1076.0	
52.	CH3+CH3(+M)=C2H6(+M)	9.03E+16	-1.2	654.0	
	Low pressure limit:	0.318E+42	-0.703E+01	0.2762E+04	
	TROE centering:	0.619E+00	0.732E+02	0.118E+04	
53.	CH4(+M)=CH3+H(+M)	3.70E+15	0.0	103800.0	
	Low pressure limit:	0.721E+31	-0.349E+01	0.1059E+06	
54.	CH4+H=CH3+H2	5.47E+07	2.0	11210.0	
55.	CH4+O=CH3+OH	6.93E+08	1.6	8484.0	
56.	CH4+OH=CH3+H2O	5.72E+06	2.0	2639.0	
57.	CH4+O2=CH3+HO2	4.00E+13	0.0	56910.0	
58.	CH4+HO2=CH3+H2O2	1.81E+11	0.0	18580.0	
59.	HCOOH+M=CO+H2O+M	2.09E+14	0.0	40400.0	
60.	HCOOH+M=CO2+H2+M	1.35E+15	0.0	60600.0	
61.	HCOOH+OH=H2O+CO2+H	3.00E+11	0.0	0.0	
62.	CH2OH(+M)=CH2O+H(+M)	2.80E+14	-0.7	32820.0	
	Low pressure limit:	0.6005E+34	-0.5386E+01	0.362E+05	
	TROE centering:	0.96000E+00	0.67600E+03	0.18550E+04	0.75430E+04
	H2O	Enhanced by	4.000E+00		
	CH3OH	Enhanced by	4.000E+00		
	CH2O	Enhanced by	4.000E+00		
	CH4	Enhanced by	4.000E+00		
63.	CH2OH+H=CH2O+H2	6.00E+12	0.0	0.0	
64.	CH2OH+H=CH3+OH	9.64E+13	0.0	0.0	
65.	CH2OH+O=CH2O+OH	4.20E+13	0.0	0.0	
66.	CH2OH+OH=CH2O+H2O	2.40E+13	0.0	0.0	
67.	CH2OH+O2=CH2O+HO2	2.41E+14	0.0	5017.0	
	Declared duplicate reaction...				
68.	CH2OH+O2=CH2O+HO2	1.51E+15	-1.0	0.0	
	Declared duplicate reaction...				
69.	CH2OH+HO2=CH2O+H2O2	1.20E+13	0.0	0.0	
70.	CH2OH+HO2=HCOOH+OH+H	2.00E+13	0.0	0.0	
71.	CH2OH+HCO=CH3OH+CO	1.20E+14	0.0	0.0	
72.	CH2OH+HCO=CH2O+CH2O	1.80E+14	0.0	0.0	
73.	2CH2OH=HOC2H4OH	6.00E+12	0.0	0.0	
74.	2CH2OH=CH3OH+CH2O	3.00E+12	0.0	0.0	
75.	CH2OH+CH3O=CH3OH+CH2O	2.40E+13	0.0	0.0	
76.	CH3O+M=CH2O+H+M	8.30E+17	-1.2	15500.0	
77.	CH3O+H=CH2O+H2	2.00E+13	0.0	0.0	
78.	CH3O+O=CH2O+OH	6.00E+12	0.0	0.0	
79.	CH3O+OH=CH2O+H2O	1.80E+13	0.0	0.0	
80.	CH3O+O2=CH2O+HO2	9.03E+13	0.0	11980.0	
	Declared duplicate reaction...				
81.	CH3O+O2=CH2O+HO2	2.20E+10	0.0	1748.0	
	Declared duplicate reaction...				
82.	CH3O+HO2=CH2O+H2O2	3.00E+11	0.0	0.0	
83.	CH3O+CO=CH3+CO2	1.60E+13	0.0	11800.0	
84.	CH3O+HCO=CH3OH+CO	9.00E+13	0.0	0.0	
85.	2CH3O=CH3OH+CH2O	6.00E+13	0.0	0.0	



## ANNEXE E

86. CH3OH(+M)=CH3+OH(+M)	1.90E+16	0.0	91730.0
Low pressure limit:	0.2953E+45	-0.7354E+01	0.9546E+05
TROE centering:	0.4140E+00	0.2790E+03	0.54585E+04
87. CH3OH(+M)=CH2OH+H(+M)	2.69E+16	-0.1	98940.0
Low pressure limit:	0.2340E+41	-0.6327E+01	0.10310E+06
TROE centering:	0.7730E+00	0.6931E+03	0.53326E+04
88. CH3OH+H=CH2OH+H2	1.44E+13	0.0	6095.0
89. CH3OH+H=CH3O+H2	3.60E+12	0.0	6095.0
90. CH3OH+O=CH2OH+OH	3.88E+05	2.5	3080.0
91. CH3OH+OH=CH3O+H2O	1.00E+06	2.1	496.7
92. CH3OH+OH=CH2OH+H2O	7.10E+06	1.8	-596.0
93. CH3OH+O2=CH2OH+HO2	2.05E+13	0.0	44900.0
94. CH3OH+HCO=CH2OH+CH2O	9.64E+03	2.9	13110.0
95. CH3OH+HO2=CH2OH+H2O2	7.76E+12	0.0	15820.0
96. CH3OH+CH3=CH2OH+CH4	3.19E+01	3.2	7172.0
97. CH3OH+CH3O=CH3OH+CH2OH	3.00E+11	0.0	4060.0
98. N2+M=N+N+M	1.89E+18	-0.8	224950.0
H2O    Enhanced by	1.625E+01		
CO     Enhanced by	1.875E+00		
CO2    Enhanced by	3.750E+00		
CH4    Enhanced by	1.625E+01		
C2H6   Enhanced by	1.625E+01		
99. N+O+M=NO+M	7.60E+14	-0.1	-1770.0
H2O    Enhanced by	1.625E+01		
CO     Enhanced by	1.875E+00		
CO2    Enhanced by	3.750E+00		
CH4    Enhanced by	1.625E+01		
C2H6   Enhanced by	1.625E+01		
100. N2+O=N+N+O	1.00E+14	0.0	75490.0
101. N+NO2=N2O+O	1.80E+12	0.0	0.0
102. N+O2=NO+O	6.40E+09	1.0	6280.0
103. N+OH=NO+H	3.80E+13	0.0	0.0
104. NH+O2=HNO+O	4.60E+05	2.0	6500.0
105. NH+O2=NO+OH	1.30E+06	1.5	100.0
106. NH+OH=HNO+H	2.00E+13	0.0	0.0
107. NH+OH=N+H2O	5.00E+11	0.5	2000.0
108. NH+OH=NO+H2	2.00E+13	0.0	0.0
109. NH+H=N+H2	3.00E+13	0.0	0.0
110. NH+O=NO+H	9.20E+13	0.0	0.0
111. NH+N=N2+H	3.00E+13	0.0	0.0
112. NH+NH=N2+H+H	2.54E+13	0.0	0.0
113. NH+NO=N2O+H	4.30E+14	-0.5	0.0
114. NH+NO=N2+OH	2.20E+13	-0.2	0.0
115. NH+NO2=N2O+OH	1.00E+13	0.0	0.0
116. NH2+O2=HNO+OH	4.50E+12	0.0	25000.0
117. NH2+O=NH+OH	6.80E+12	0.0	0.0
118. NH2+O=H2+NO	1.30E+08	1.0	-627.0
119. NH2+O=HNO+H	6.60E+14	-0.5	0.0
120. NH2+OH=NH+H2O	4.00E+06	2.0	1000.0
121. NH2+H=NH+H2	4.00E+13	0.0	3650.0
122. NH2+NO=NNH+OH	2.80E+13	-0.6	0.0
123. NH2+NO=N2+H2O	5.00E+12	0.0	0.0
124. NH2+NO=N2O+H2	3.90E+13	0.0	20160.0
125. NH2+N=N2+H+H	7.20E+13	0.0	0.0
126. NH2+NH=N2H2+H	5.00E+13	0.0	0.0
127. NH2+NH2=N2H2+H2	8.50E+11	0.0	0.0
128. NH2+NH2=NH3+NH	4.00E+13	0.0	10000.0
129. NH2+HO2=H2NO+OH	5.00E+13	0.0	0.0
130. NH2+HO2=NH3+O2	1.00E+13	0.0	0.0
131. NH2+NO2=N2O+H2O	3.20E+18	-2.2	0.0

## ANNEXE E

132. NH <sub>3</sub> +M=NH+H <sub>2</sub> +M		6.31E+14	0.0	93400.0
H <sub>2</sub> O	Enhanced by	1.625E+01		
CO	Enhanced by	1.875E+00		
CO <sub>2</sub>	Enhanced by	3.750E+00		
CH <sub>4</sub>	Enhanced by	1.625E+01		
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Enhanced by	1.625E+01		
133. NH <sub>3</sub> +M=NH <sub>2</sub> +H+M		2.51E+16	0.0	93800.0
H <sub>2</sub> O	Enhanced by	1.625E+01		
CO	Enhanced by	1.875E+00		
CO <sub>2</sub>	Enhanced by	3.750E+00		
CH <sub>4</sub>	Enhanced by	1.625E+01		
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Enhanced by	1.625E+01		
134. NH <sub>3</sub> +OH=NH <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O		2.04E+06	2.0	566.0
135. NH <sub>3</sub> +H=NH <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>		6.36E+05	2.4	10171.0
136. NH <sub>3</sub> +O=NH <sub>2</sub> +OH		9.40E+06	1.9	6460.0
137. NH <sub>3</sub> +HO <sub>2</sub> =NH <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		3.00E+11	0.0	22000.0
138. NNH+M=N <sub>2</sub> +H+M		2.00E+14	0.0	20000.0
H <sub>2</sub> O	Enhanced by	1.625E+01		
CO	Enhanced by	1.875E+00		
CO <sub>2</sub>	Enhanced by	3.750E+00		
CH <sub>4</sub>	Enhanced by	1.625E+01		
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Enhanced by	1.625E+01		
139. NNH+NO=N <sub>2</sub> +HNO		5.00E+13	0.0	0.0
140. NNH+H=N <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>		1.00E+14	0.0	0.0
141. NNH+OH=N <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O		5.00E+13	0.0	0.0
142. NNH+NH <sub>2</sub> =N <sub>2</sub> +NH <sub>3</sub>		5.00E+13	0.0	0.0
143. NNH+NH=N <sub>2</sub> +NH <sub>2</sub>		5.00E+13	0.0	0.0
144. NNH+O=N <sub>2</sub> O+H		1.00E+14	0.0	0.0
145. HNO+O=NO+OH		1.00E+13	0.0	0.0
146. HNO+OH=NO+H <sub>2</sub> O		3.60E+13	0.0	0.0
147. HNO+H=NO+H <sub>2</sub>		4.40E+11	0.7	650.0
148. HNO+NH <sub>2</sub> =NO+NH <sub>3</sub>		2.00E+13	0.0	1000.0
149. HNO+N=NO+NH		1.00E+13	0.0	1990.0
150. HNO+NO <sub>2</sub> =NO+HONO		6.00E+11	0.0	2000.0
151. HNO+O <sub>2</sub> =NO+HO <sub>2</sub>		1.00E+13	0.0	25000.0
152. HNO+HNO=N <sub>2</sub> O+H <sub>2</sub> O		3.95E+12	0.0	5000.0
153. HNO+NO=N <sub>2</sub> O+OH		2.00E+12	0.0	26000.0
154. N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +M=NNH+H+M		1.00E+17	0.0	50000.0
H <sub>2</sub> O	Enhanced by	1.625E+01		
CO	Enhanced by	1.875E+00		
CO <sub>2</sub>	Enhanced by	3.750E+00		
CH <sub>4</sub>	Enhanced by	1.625E+01		
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Enhanced by	1.625E+01		
155. N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H=NNH+H <sub>2</sub>		5.00E+13	0.0	1000.0
156. N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +O=NH <sub>2</sub> +NO		1.00E+13	0.0	1000.0
157. N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +O=NNH+OH		2.00E+13	0.0	1000.0
158. N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +OH=NNH+H <sub>2</sub> O		1.00E+13	0.0	1000.0
159. N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +NO=N <sub>2</sub> O+NH <sub>2</sub>		3.00E+12	0.0	0.0
160. N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +NH=NNH+NH <sub>2</sub>		1.00E+13	0.0	1000.0
161. N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +NH <sub>2</sub> =NH <sub>3</sub> +NNH		1.00E+13	0.0	1000.0
162. NO+HO <sub>2</sub> =NO <sub>2</sub> +OH		2.10E+12	0.0	-480.0
163. NO+OH+M=HONO+M		5.10E+23	-2.5	-68.0
H <sub>2</sub> O	Enhanced by	1.625E+01		
CO	Enhanced by	1.875E+00		
CO <sub>2</sub>	Enhanced by	3.750E+00		
CH <sub>4</sub>	Enhanced by	1.625E+01		
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Enhanced by	1.625E+01		
164. NO+H+M=HNO+M		2.70E+15	0.0	-600.0
H <sub>2</sub> O	Enhanced by	1.625E+01		
CO	Enhanced by	1.875E+00		

## ANNEXE E

CO2	Enhanced by	3.750E+00		
CH4	Enhanced by	1.625E+01		
C2H6	Enhanced by	1.625E+01		
165. NO+HCO=HNO+CO			7.20E+12	0.0
166. NO2+H2=HONO+H			2.40E+13	0.0
167. NO2+H=NO+OH			4.30E+14	0.0
168. NO2+O=NO+O2			1.00E+13	0.0
169. NO2+M=NO+O+M			1.10E+16	0.0
H2O	Enhanced by	1.625E+01		
CO	Enhanced by	1.875E+00		
CO2	Enhanced by	3.750E+00		
CH4	Enhanced by	1.625E+01		
C2H6	Enhanced by	1.625E+01		
170. NO2+NO2=NO+NO+O2			2.00E+12	0.0
171. NO2+HO2=HONO+O2			6.31E+08	1.25
172. NO2+HCO=CO+NO+OH			9.45E+12	0.0
173. NO2+HCO=H+CO2+NO			5.55E+12	0.0
174. NO2+CO=NO+CO2			2.19E+13	0.0
175. NO2+NO=N2O+O2			1.00E+12	0.0
176. N2O+OH=N2+HO2			2.00E+12	0.0
177. N2O+H=N2+OH			2.08E-06	5.6
178. N2O+M=N2+O+M			3.00E+14	0.0
H2O	Enhanced by	1.625E+01		
CO	Enhanced by	1.875E+00		
CO2	Enhanced by	3.750E+00		
CH4	Enhanced by	1.625E+01		
C2H6	Enhanced by	1.625E+01		
179. N2O+O=N2+O2			1.40E+12	0.0
180. N2O+O=NO+NO			2.90E+13	0.0
181. N2O+N=N2+NO			1.00E+13	0.0
182. N2O+CO=N2+CO2			2.70E+11	0.0
183. C+NO=CN+O			6.60E+13	0.0
184. CH+NO=HCN+O			1.10E+14	0.0
185. SCH2+NO=HCN+OH			2.00E+13	0.0
186. CH2+NO=HCNO+H			1.30E+12	0.0
187. CH2+NO=HCN+OH			2.20E+12	0.0
188. CH3+NO=HCN+H2O			1.50E-01	3.5
189. CH3+NO=H2CN+OH			1.50E-01	3.5
190. HCCO+NO=HCNO+CO			3.84E+13	0.0
191. HCCO+NO=HCN+CO2			2.80E+13	0.0
192. HCNO+H=HCN+OH			5.70E+12	0.0
193. HCNO+O=NO+HCO			2.00E+14	0.0
194. HCNO+OH=NO+CH2O			4.00E+13	0.0
195. HOCN+OH=NCO+H2O			6.40E+05	2.0
196. HOCN+O=NCO+OH			1.50E+04	2.6
197. HOCN+H=HNCO+H			2.00E+07	2.0
198. HNCO+M=NH+CO+M			1.10E+16	0.0
199. HNCO+HO2=NCO+H2O2			3.00E+11	0.0
200. HNCO+O2=HNO+CO2			1.00E+12	0.0
201. HNCO+NH2=NH3+NCO			5.00E+12	0.0
202. HNCO+NH=NH2+NCO			3.00E+13	0.0
203. HNCO+H=NH2+CO			2.20E+07	1.7
204. HNCO+CN=NCO+HCN			2.50E+12	0.0
205. HNCO+O=NCO+OH			2.20E+06	2.1
206. HNCO+O=CO2+NH			9.65E+07	1.4
207. HNCO+O=HNO+CO			1.50E+08	1.6
208. HNCO+OH=NCO+H2O			4.20E+05	2.0
209. HCN+OH=CN+H2O			3.20E+06	1.8
210. HCN+OH=HOCN+H			5.85E+04	2.4
211. HCN+OH=HNCO+H			4.00E-03	4.0

## ANNEXE E

212.	HCN+OH=NH <sub>2</sub> +CO	7.83E-04	4.0	4000.0
213.	HCN+O=NCO+H	1.38E+04	2.6	4980.0
214.	HCN+O=NH+CO	3.45E+03	2.6	4980.0
215.	HCN+O=CN+OH	2.70E+09	1.6	29200.0
216.	CN+OH=NH+CO	6.00E+12	0.0	0.0
217.	CN+OH=HNCO	6.00E+12	0.0	0.0
218.	CN+OH=NCO+H	6.00E+13	0.0	0.0
219.	CN+NO=NCO+N	9.64E+13	0.0	42100.0
220.	CN+NO=CO+N <sub>2</sub>	9.64E+13	0.0	42100.0
221.	CN+HNO=HCN+NO	1.80E+13	0.0	0.0
222.	CN+HONO=HCN+NO <sub>2</sub>	1.20E+13	0.0	0.0
223.	CN+H <sub>2</sub> =HCN+H	3.00E+05	2.5	2237.0
224.	CN+O=CO+N	7.70E+13	0.0	0.0
225.	CN+O <sub>2</sub> =NCO+O	7.50E+12	0.0	-389.0
226.	CN+N=C+N <sub>2</sub>	1.04E+15	-0.5	0.0
227.	CN+HCN=C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> +H	1.50E+07	1.7	1530.0
228.	CN+NO <sub>2</sub> =NCO+NO	2.40E+13	0.0	-370.0
229.	CN+N <sub>2</sub> O=NCO+N <sub>2</sub>	1.00E+13	0.0	0.0
230.	CN+N <sub>2</sub> O=NCN+NO	3.80E+03	2.6	3700.0
231.	CN+CO <sub>2</sub> =NCO+CO	3.70E+06	2.2	26900.0
232.	CN+CH <sub>2</sub> O=HCN+HCO	4.22E+13	0.0	0.0
233.	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> +O=NCO+CN	4.57E+12	0.0	8880.0
234.	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> +OH=HOCN+CN	1.86E+11	0.0	2900.0
235.	NCO+H=NH+CO	5.00E+13	0.0	0.0
236.	NCO+CH <sub>2</sub> O=HNCO+HCO	6.02E+12	0.0	0.0
237.	NCO+HCO=HNCO+CO	3.62E+13	0.0	0.0
238.	NCO+NO=N <sub>2</sub> O+CO	5.23E+17	-1.7	763.0
239.	NCO+NO=CO <sub>2</sub> +N <sub>2</sub>	4.11E+17	-1.7	763.0
240.	NCO+NO <sub>2</sub> =CO+NO+NO	1.39E+13	0.0	0.0
241.	NCO+NO <sub>2</sub> =CO <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> O	5.40E+12	0.0	0.0
242.	NCO+HNO=HNCO+NO	1.80E+13	0.0	0.0
243.	NCO+HONO=HNCO+NO <sub>2</sub>	3.60E+12	0.0	0.0
244.	NCO+N <sub>2</sub> O=N <sub>2</sub> +NO+CO	9.00E+13	0.0	27800.0
245.	NCO+NCO=N <sub>2</sub> +CO+CO	1.80E+13	0.0	0.0
246.	NCO+O=NO+CO	2.00E+13	0.0	0.0
247.	NCO+N=N <sub>2</sub> +CO	2.00E+13	0.0	0.0
248.	NCO+OH=HCO+NO	5.00E+12	0.0	15000.0
249.	NCO+M=N+CO+M	3.10E+16	-0.5	48000.0
	H <sub>2</sub> O	Enhanced by 1.625E+01		
	CO	Enhanced by 1.875E+00		
	CO <sub>2</sub>	Enhanced by 3.750E+00		
	CH <sub>4</sub>	Enhanced by 1.625E+01		
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Enhanced by 1.625E+01		
250.	NCO+H <sub>2</sub> =HNCO+H	7.60E+02	3.0	4000.0
251.	NCO+O <sub>2</sub> =NO+CO <sub>2</sub>	2.00E+12	0.0	20000.0
252.	NCO+CN=NCN+CO	1.80E+13	0.0	0.0
253.	NCN+H=HCN+N	1.00E+14	0.0	0.0
254.	NCN+O=CN+NO	1.00E+14	0.0	0.0
255.	NCN+OH=HCN+NO	5.00E+13	0.0	0.0
256.	NCN+O <sub>2</sub> =NO+NCO	1.00E+13	0.0	0.0
257.	H <sub>2</sub> NO+O=NH <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	4.00E+13	0.0	0.0
258.	H <sub>2</sub> NO+M=HNO+H+M	2.50E+15	0.0	50000.0
	H <sub>2</sub> O	Enhanced by 1.625E+01		
	CO	Enhanced by 1.875E+00		
	CO <sub>2</sub>	Enhanced by 3.750E+00		
	CH <sub>4</sub>	Enhanced by 1.625E+01		
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Enhanced by 1.625E+01		
259.	H <sub>2</sub> NO+H=HNO+H <sub>2</sub>	3.00E+07	2.0	2000.0
260.	H <sub>2</sub> NO+H=NH <sub>2</sub> +OH	5.00E+13	0.0	0.0
261.	H <sub>2</sub> NO+O=HNO+OH	3.00E+07	2.0	2000.0

## ANNEXE E

262.	H2NO+OH=HNO+H2O	2.00E+07	2.0	1000.0
263.	H2NO+NO=HNO+HNO	2.00E+07	2.0	13000.0
264.	H2NO+NH2=HNO+NH3	3.00E+12	0.0	1000.0
265.	HONO+O=NO2+OH	1.20E+13	0.0	6000.0
266.	HONO+OH=NO2+H2O	1.30E+10	1.0	135.0
267.	CH2+N2=HCN+NH	1.00E+13	0.0	74000.0
268.	CH+N2=HCN+N	3.00E+11	0.0	13600.0
269.	CH2+N=HCN+H	5.00E+13	0.0	0.0
270.	CH+N=CN+H	1.30E+13	0.0	0.0
271.	CO2+N=CO+NO	1.90E+11	0.0	3400.0
272.	CH3+N=H2CN+H	3.00E+13	0.0	0.0
273.	C2H3+N=HCN+CH2	2.00E+13	0.0	0.0
274.	C3H3+N=HCN+C2H2	1.00E+13	0.0	0.0
275.	H2CN+N=N2+CH2	2.00E+13	0.0	0.0
276.	H2CN+M=HCN+H+M	3.00E+14	0.0	22000.0
	H2O	Enhanced by 1.625E+01		
	CO	Enhanced by 1.875E+00		
	CO2	Enhanced by 3.750E+00		
	CH4	Enhanced by 1.625E+01		
	C2H6	Enhanced by 1.625E+01		
277.	CH2O+NO2=HCO+HONO	8.00E+02	2.8	13730.0
278.	HCO+HNO=CH2O+NO	6.00E+11	0.0	2000.0
279.	HONO+HONO=H2O+NO+NO2	3.49E-01	3.6	12140.0
280.	NCO+CH4=HNCO+CH3	1.00E+13	0.0	8126.0
281.	NCO+C2H6=HNCO+C2H5	1.45E-09	6.9	2916.0
282.	CH3O+HNO=CH3OH+NO	3.16E+13	0.0	0.0
283.	CH2HCO+NO2=CH2O+HCO+NO	8.90E+12	0.0	-159.0
284.	CH3+NO(+M)=CH3NO(+M)	2.20E+11	0.6	0.0
	Low pressure limit:	0.206E+28	-0.350E+01	0.000E+00
285.	CH3NO2(+M)=CH3+NO2(+M)	1.78E+16	0.0	59000.0
	Low pressure limit:	0.126E+18	0.000E+00	0.420E+05
286.	CH3+NO2=CH3O+NO	1.51E+13	0.0	0.0
287.	CH3O+NO2=CH2O+HONO	6.02E+12	0.0	2285.0
288.	CH3O+NO2(+M)=CH3ONO2(+M)	1.20E+13	0.0	0.0
	Low pressure limit:	0.140E+31	-0.450E+01	0.00E+00
289.	CH3O+NO=CH2O+HNO	1.30E+14	-0.7	0.0
290.	CH3O2+NO=CH3O+NO2	2.53E+12	0.0	-358.0
291.	CH3NO2+O=H2CNO2+OH	1.51E+13	0.0	5350.0
292.	CH3NO2+OH=H2CNO2+H2O	1.49E+13	0.0	5740.0
293.	CH3NO2+H=H2CNO2+H2	7.50E+12	0.0	10000.0
294.	CH3NO2+H=HONO+CH3	3.27E+12	0.0	3730.0
295.	CH3NO2+H=CH3NO+OH	1.40E+12	0.0	3730.0
296.	CH3NO2+CH3=H2CNO2+CH4	7.08E+11	0.0	11140.0
297.	CH3NO2+CH3O=H2CNO2+CH3OH	3.00E+11	0.0	7000.0
298.	CH3NO2+C2H5=H2CNO2+C2H6	3.00E+11	0.0	11700.0
299.	CH3NO2+HO2=H2CNO2+H2O2	1.50E+11	0.0	15000.0
300.	H2CNO2=CH2O+NO	1.00E+13	0.0	36000.0
301.	H2CNO2+HONO=CH3NO2+NO2	1.00E+12	0.0	0.0
302.	CH3O+NO(+M)=CH3ONO(+M)	1.21E+13	0.0	-332.0
	Low pressure limit:	0.270E+28	-0.350E+01	0.0E+00
303.	CH3NO2=CH3ONO	2.90E+14	0.0	67000.0
304.	C2H5+NO2=C2H5O+NO	1.00E+13	0.0	0.0
305.	C2H5O+NO2=CH3HCO+HONO	4.00E+11	0.0	0.0
306.	C2H5O+NO=CH3HCO+HNO	1.30E+14	-0.7	0.0
307.	C2H5O2+NO=C2H5O+NO2	3.00E+12	0.0	-358.0
308.	HO2+NO+M=HONO2+M	2.23E+12	-3.5	2200.0
309.	NO2+OH(+M)=HONO2(+M)	3.61E+13	0.0	0.0
	Low pressure limit:	0.144E+26	-0.290E+01	0.0E+00
310.	HONO2+OH=H2O+NO3	1.03E+10	0.0	-1240.0
311.	NO3+OH=HO2+NO2	1.38E+13	0.0	0.0

## ANNEXE E

---

312. NO3+O=O2+NO2	1.02E+13	0.0	0.0
313. NO3+H=NO2+OH	6.00E+13	0.0	0.0
314. NO3+HO2=O2+HONO2	5.60E+11	0.0	0.0
315. NO3+HO2=O2+OH+NO2	2.00E+12	0.0	0.0
316. NO3+NO3=O2+NO2+NO2	5.12E+11	0.0	4840.0
317. NO3+M=O2+NO+M	2.05E+08	1.0	12122.0
318. NO3+NO2=NO2+NO+O2	2.35E+10	0.0	2960.0
319. NO3+NO=NO2+NO2	1.08E+13	0.0	-219.0
320. NO2+O(+M)=NO3(+M)	1.20E+13	0.0	0.0
Low pressure limit:	0.294E+22	-0.200E+01	0.0E+00
321. NO2+O3=NO3+O2	7.23E+10	0.0	4870.0
322. O+O2+M=O3+M	1.88E+21	-2.8	0.0
323. O+O3=O2+O2	4.80E+12	0.0	4090.0
324. H+O3=OH+O2	8.43E+13	0.0	950.0
325. OH+O3=HO2+O2	1.14E+12	0.0	2000.0
326. NO+O3=NO2+O2	1.08E+12	0.0	2720.0
327. HO2+O3=OH+O2+O2	8.43E+09	0.0	1200.0
328. CH3+O3=CH3O+O2	1.57E+12	0.0	0.0
329. CH3+HONO=CH4+NO2	8.10E+05	1.9	5504.0
330. C2H5+HONO=C2H6+NO2	8.10E+05	1.9	5504.0
331. C2H3+HONO=C2H4+NO2	8.10E+05	1.9	5504.0
332. CH3O+HONO=CH3OH+NO2	8.10E+05	1.9	5504.0
333. CH3O2H+H=CH3O2+H2	8.80E+10	0.0	1860.0
334. CH3O2H+H=CH3O+H2O	8.20E+10	0.0	1860.0
335. CH3O2H+O=CH3O2+OH	1.00E+12	0.0	3000.0
336. CH3O2H+OH=CH3O2+H2O	1.80E+12	0.0	-378.0

NOTE: A units mole-cm-sec-K, E units cal/mole