

**THESE**  
**présentée à**  
**L'Université d'Artois**  
**pour obtenir le grade de**  
**Docteur**  
**Spécialité : Chimie-Physique**  
**par**  
**Ahmad SAYLAM**

Etudes par modélisation de l'oxydation et de l'autoinflammation d'alcanes et d'aromatiques purs et de mélanges à haute pression entre 600 et 1500 K. Réduction de mécanismes détaillés. Mesure de la formation des suies

**Soutenu le 16 Novembre 2005, devant le jury composé de :**

<b>M. J. VANDOOREN</b>	<b>Rapporteur</b>	<b>Professeur à l'Université Catholique de Louvain</b>
<b>M. P. DAGAUT</b>	<b>Rapporteur</b>	<b>Directeur de Recherches CNRS</b>
<b>M. J. F. PAUWELS</b>	<b>Examineur</b>	<b>Professeur à l'Université de Lille I</b>
<b>M. C. MATHIEU</b>	<b>Examineur</b>	<b>Professeur à l'Université d'Artois</b>
<b>M. R. MINETTI</b>	<b>Directeur de thèse</b>	<b>Professeur à l'Université d'Artois</b>
<b>M. M. RIBAUOUR</b>	<b>Co-Directeur</b>	<b>Maître de Conférences à l'Université de Lille I</b>



A

*mon épouse et mes enfants,  
mes parents et ma grande famille*

*Syrie – aimée et amis*



## Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion (UMR 8522 Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère du CNRS – PC2A) dans l'équipe *Cinétique Chimique et Combustion dans les Moteurs* dirigée par Monsieur Rodolphe Minetti, professeur à l'Université d'Artois. Le co-encadrement de ce travail a été effectué par Marc Ribaucour, maître de conférences, habilité à diriger des recherches à l'Université de Lille I. C'est tout naturellement à ces deux derniers que j'adresse mes premiers remerciements pour m'avoir guidé tout au long de ce travail. J'aimerais leur dire combien j'ai apprécié nos nombreuses discussions scientifiques mais aussi leurs grandes qualités humaines.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Madame Pascale Desgroux, directrice de recherches au CNRS et Monsieur Eric Therssen, maître de conférences, habilité à diriger des recherches pour leur soutien lors de mon travail avec eux dans le domaine des diagnostics laser.

Je remercie également Monsieur Jean-François Pauwels, Professeur à l'Université de Lille I et Directeur du laboratoire, pour l'accueil chaleureux dans le laboratoire.

Je tiens à remercier vivement l'ensemble des membres du jury chargé de juger ce travail : P. Dagaut, J. Vandooren, J-F. Pauwels, C. Mathieu, R. Minetti et M. Ribaucour pour avoir accepté de juger ce travail, ainsi que pour leurs remarques et critiques encourageantes.

Qu'il me soit permis d'exprimer mes sentiments les plus respectueux à l'ensemble du personnel technique du laboratoire pour sa gentillesse et sa grande disponibilité : Mesdames et Messieurs Valérie Vilain, Mariska Lemenu, Patrick Bartier, Jean-Jacques Lédée, Béatrice Lecrenier, Pascal Demaux, Richard Bertaux et Sylvie Gosselin.

J'aimerais dire un grand merci à mes amis au laboratoire : Guillaume Vanhove, Kamal Hadj-Ali, Yoann Bouvier, Gautier Petit, Nicolas Visez et Jérôme Delhay, qui par la diversité de leurs horizons et leur ouverture d'esprit m'ont beaucoup apporté tout au long de cette préparation de thèse.

Je souhaiterais enfin terminer en remerciant ma famille pour le soutien qu'elle m'a apporté durant ces trois années.

Enfin, je tiens à remercier l'ISSAT(Syrie) qui m'a accordé sa confiance et a financé cette thèse.

Un grand merci à tous.

# Table des Matières générale

## Etudes par modélisation de l'oxydation et de l'autoinflammation d'alcane et d'aromatiques purs et de mélanges à haute pression entre 600 et 1500 K. Réduction de mécanismes détaillés. Mesure de la formation des suies

Introduction .....	1
Table des Matières du chapitre I .....	5
Chapitre I : Modélisation de la cinétique chimique de combustion .....	7
I.1 Introduction .....	7
I.2 Rappels de cinétique chimique fondamentale .....	7
I.2.1 Réaction chimique .....	7
I.2.1.1 Réaction élémentaire .....	7
I.2.1.2 Réaction globale .....	8
I.2.2 Vitesse de réaction .....	10
I.2.2.1 Dépendance en température (équation d'Arrhenius) .....	10
I.2.2.2 Dépendance en pression : zone de fall-off .....	11
I.2.2.2.a Théories de Lindemann-Christiansen.....	11
I.2.2.2.b Lissage de Troe.....	13
I.2.2.2.c Lissage de Stewart.....	14
I.3 Mécanisme cinétique d'oxydation et de combustion .....	14
I.3.1 Elaboration des modèles thermocinétiques détaillés pour l'oxydation et la combustion .....	14
I.3.1.1 Construction des mécanismes .....	15
I.3.1.1.a Approche hiérarchique.....	15
I.3.1.1.b Approche modulaire.....	16
I.3.1.1.c Génération automatique de mécanismes .....	17
I.3.1.2 Différents régimes de la chimie de combustion .....	17
I.3.1.3 Détermination des données cinétiques des réactions .....	18
I.3.1.4 Détermination des données thermochimiques des espèces .....	20
I.3.2 Présentation des mécanismes cinétiques d'oxydation et de combustion .....	21
I.3.2.1 Mécanisme d'oxydation du système H <sub>2</sub> /CO .....	22
I.3.2.2 Mécanisme d'oxydation des alcanes en C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> et C <sub>3</sub> .....	22
I.3.2.2.a Le sous-système en C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> .....	22
I.3.2.2.b Le sous-système en C <sub>3</sub> .....	24
I.3.2.3 Mécanisme d'oxydation des alcanes supérieurs .....	26
I.3.2.3.a Etude bibliographique.....	26

I.3.2.3.b Mécanisme général d'oxydation entre 600 et 1000 K.....	29
I.3.2.4 Mécanisme d'oxydation des alcènes .....	32
I.3.2.5 Mécanisme d'oxydation des aromatiques .....	35
I.3.2.6 Mécanisme de formation des suies .....	38
<b>I.4 Simulation numérique de la cinétique chimique dans l'environnement CHEMKIN II .....</b>	<b>42</b>
I.4.1 <i>Format des données cinétiques</i> .....	43
I.4.2 <i>Format des données thermochimiques</i> .....	44
I.4.3 <i>Interpréteur CKINTERP</i> .....	45
I.4.4 <i>Code de calcul SENKIN</i> .....	46
I.4.4.1 <i>Description</i> .....	46
I.4.4.2 <i>Analyse de sensibilité</i> .....	47
I.4.5 <i>Programmes de post-traitement des résultats d'un calcul</i> .....	49
I.4.5.1 <i>Programme TIMTEMP</i> .....	49
I.4.5.2 <i>Programme CKSENS</i> .....	50
I.4.5.3 <i>Programme CKVITE</i> .....	51
I.4.5.4 <i>Programme CKRATE</i> .....	53
I.4.5.5 <i>Programme CKRANA</i> .....	53
I.4.5.6 <i>Programme CKPROF</i> .....	55
I.4.5.7 <i>Programme CKKFKR</i> .....	55
I.4.5.8 <i>Programme CKCPMX</i> .....	56
I.4.6 <i>Réalisation des calculs de modélisation</i> .....	57

## **Table des Matières du chapitre II .....59**

### **Chapitre II : Techniques expérimentales pour l'étude des mécanismes**

#### **d'oxydation .....61**

II.1 Introduction.....	61
II.2 Réacteurs de laboratoire .....	61
II.2.1 <i>Tubes à choc</i> .....	61
II.2.2 <i>Réacteurs ouverts</i> .....	61
II.2.3 <i>Réacteurs fermés</i> .....	62
II.2.4 <i>Moteurs monocylindre entraînés</i> .....	63
II.2.5 <i>Machines à compression rapide (MCR)</i> .....	63
II.2.6 <i>Les flammes</i> .....	64
II.3 La machine à compression rapide de Lille .....	66
II.3.1 <i>Caractéristiques de la MCR de Lille</i> .....	66
II.3.2 <i>Préparation des mélanges</i> .....	68
II.3.3 <i>Mesure de délais d'autoinflammation</i> .....	69
II.3.4 <i>Température du mélange gazeux comprimé</i> .....	70
II.3.5 <i>Echantillonnage et analyse des produits intermédiaires</i> .....	71

**Table des Matières du chapitre III ..... 75**

**Chapitre III : Tentative d'amélioration des performances d'un mécanisme de l'iso-octane..... 77**

III.1 Introduction ..... 77

III.2 Validation du mécanisme dans le domaine de température de la machine à compression rapide ..... 77

III.3 Etude analytique ..... 81

    III.3.1 Analyses de sensibilité ..... 81

    III.3.2 Analyses de vitesse ..... 84

III.4 Tentative d'amélioration du mécanisme ..... 86

    III.4.1 Modifications des paramètres cinétiques ..... 86

        III.4.1.1 D'une réaction prise individuellement ..... 86

        III.4.1.2 D'une famille de réactions ..... 86

        III.4.1.3 De deux familles de réactions ..... 87

    III.4.2 Utilisation de paramètres cinétiques calculés par la chimie quantique ..... 89

III.5 Conclusion ..... 94

**Table des Matières du chapitre IV ..... 95**

**Chapitre IV : Réduction de mécanismes cinétiques détaillés ..... 97**

IV.1 Introduction ..... 97

IV.2 Définition et formalisme liés aux techniques de réduction ..... 100

    IV.2.1 Résolution du système d'équations de conservation des espèces ..... 100

    IV.2.2 Classification des espèces et des réactions ..... 102

IV.3 Techniques de réduction appartenant à la famille "chimique" ..... 102

    IV.3.1 Techniques de recherche des espèces redondantes ..... 103

        IV.3.1.1 Par génération de plusieurs mécanismes réduits ..... 103

        IV.3.1.2 En utilisant la matrice jacobienne normalisée  $J^*$  ..... 104

            IV.3.1.2.a Par une procédure itérative ..... 104

            IV.3.1.2.b Par analyse des composantes principales de la matrice  $J^*$  ..... 105

        IV.3.1.3 Par analyse des flux atomiques inter-espèces ..... 106

    IV.3.2 Techniques de recherche des réactions redondantes ..... 108

        IV.3.2.1 Par analyse de sensibilité des concentrations d'espèces à un changement de constante de vitesse ..... 109

            IV.3.2.1.a En classant les réactions selon la valeur des coefficients  $S^*_{kj}$  ..... 109

            IV.3.2.1.b Analyse des composantes principales de la matrice  $S^*$  ..... 109

IV.3.2.2 Par analyse de sensibilité des vitesses d'espèce à un changement de la constante de vitesse.....	111
IV.3.2.2.a En utilisant la sensibilité générale $B_j$ .....	112
IV.3.2.2.b Analyses des composantes principales de la matrice $F^*$ .....	112
IV.3.3 Analyse de vitesse et d'énergie libérée .....	112
<b>IV.4 Elaboration d'une technique de réduction .....</b>	<b>115</b>
IV.4.1 Principe de la technique .....	115
IV.4.1.1 Analyse de vitesse des réactions .....	116
IV.4.1.2 Analyse de sensibilité des réactions .....	117
IV.4.1.3 Sélection des réactions redondantes .....	119
IV.4.2 Choix des seuils de réduction et performance des mécanismes réduits.....	121
IV.4.2.1 Mécanisme-test .....	121
IV.4.2.2 Influence du seuil $\epsilon_r$ .....	122
IV.4.2.3 Influence du seuil $Nr^{\ell}$ .....	125
IV.4.2.4 Influence de la température d'analyse $T_{ana}$ .....	126
IV.4.3 Validation de la technique .....	131
IV.4.3.1 Mécanisme du <i>n</i> -heptane .....	131
IV.4.3.2 Mécanisme de l' <i>iso</i> -octane .....	144
IV.4.3.3 Mécanisme des isomères du pentane .....	151
IV.4.3.4 Mécanisme du mélange <i>n</i> -heptane/ <i>iso</i> -octane .....	159
IV.4.3.5 Mécanisme du toluène .....	166
IV.4.4 Avantages de la technique .....	176
<b>Table des Matières du chapitre V .....</b>	<b>177</b>
<b>Chapitre V : Construction et validation de mécanismes détaillés .....</b>	<b>179</b>
V.1 Introduction .....	179
V.2 Mécanisme d'oxydation du toluène .....	179
V.2.1 Construction du mécanisme d'oxydation .....	179
V.2.2 Validation .....	182
V.3 Mécanisme d'oxydation du mélange <i>iso</i> -octane/toluène .....	192
V.3.1 Construction du mécanisme d'oxydation .....	192
V.3.2 Validation .....	194
V.4 Mécanisme d'oxydation du mélange <i>n</i> -heptane/toluène .....	202
V.4.1 Construction du mécanisme d'oxydation .....	202
V.4.2 Validation .....	203
V.5 Mécanisme d'oxydation du mélange pentane/toluène.....	206
V.5.1 Construction du mécanisme d'oxydation .....	206
V.5.2 Validation .....	207

V.6 Mécanisme d'oxydation du mélange <i>n</i> -heptane/benzène .....	215
V.6.1 Construction du mécanisme d'oxydation .....	215
V.6.2 Validation .....	216
V.6.3 Analyses de sensibilité.....	219
V.6.3.1 Analyses de sensibilité locales .....	219
V.6.3.2 Analyses de sensibilité brutes .....	226
V.6.3.2.a Effet sur les délais.....	226
V.6.3.2.b Effet sur les concentrations du radical OH, du benzène et du <i>n</i> -heptane.....	230
V.6.4 Rôle de diluant du benzène dans un mélange équimolaire <i>n</i> -heptane/benzène .....	233
V.7 Influence d'un aromatique sur l'autoinflammation du <i>n</i> -heptane .....	235
<b>Table des Matières du chapitre VI.....</b>	<b>245</b>
<b>Chapitre VI : Mesure de la distribution spatiale des fractions volumiques de particules de suies et des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans une flamme .....</b>	<b>247</b>
VI.1 Introduction .....	247
VI.2 Flamme étudiée .....	247
VI.3 Incandescence Induite par Laser (Laser Induced Incandescence - LII).....	248
VI.3.1 Description .....	248
VI.3.2 Dispositif expérimental.....	253
VI.3.3 Détection des HAP .....	254
VI.4 Spectroscopie par temps de déclin d'une cavité optique (Cavity Ring-Down Spectroscopy - CRDS).....	259
VI.4.1 Description .....	259
VI.4.2 Dispositif expérimental.....	261
VI.5 Calibrage du signal LII par le CRDS .....	262
VI.6 Détermination de la distribution spatiale des fractions volumiques de particules de suies et de HAP .....	264
VI.7 Conclusion .....	266
<b>Conclusion .....</b>	<b>267</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>269</b>

**Table des Matières de l'Annexe I.....295**

**Annexe I : Mécanismes d'oxydation des carburants de basse.....297**

I.1 Mécanisme d'oxydation du système CO/H<sub>2</sub>.....297

I.2 Mécanisme d'oxydation des alcanes en C1 - C2 et C3.....299

*I.2.1 Schéma d'oxydation des alcanes en C1-C2 proposé par Warnatz (1981) ..... 299*

*I.2.2 Structure du schéma d'oxydation des alcanes en C1-C2 global ..... 300*

*I.2.3 Structure du mécanisme du gaz naturel GRI.mech, version 2.11 ..... 300*

*I.2.4 Les sous-système en C3 ..... 301*

I.3 Mécanisme d'oxydation des alcanes à plus de trois carbones entre 600 et 1000 K. ....304

I.4 schémas réactionnels de l'oxydation du propène.....305

**Table des Matières de l'Annexe II .....307**

**Annexe II : Techniques de mesure de concentration d'espèces.....309**

II.1 Techniques de mesure avec prélèvement.....309

*II.1.1 Pour des espèces en phase gazeuse ..... 309*

        II.1.1.1 Chromatographie en phase gazeuse (CPG)..... 311

        II.1.1.2 Spectrométrie de masse (SM)..... 312

        II.1.1.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ..... 313

*II.1.2 Pour des particules solides ..... 314*

        II.1.2.1 Gravimétrie ..... 314

        II.1.2.2 Microscopie électronique ..... 315

II.2 Techniques de diagnostic laser .....315

*II.2.1 Fluorescence induite par laser (FIL) ..... 316*

*II.2.2 Absorption laser..... 316*

*II.2.3 Spectroscopie par temps de déclin d'une cavité optique ..... 317*

*II.2.4 Diffusions Raman et Rayleigh ..... 317*

*II.2.5 Incandescence induite par laser (LII) ..... 318*

**Table des Matières de l'Annexe III .....321**

**Annexe III : Exemple d'application de la technique de réduction .....323**

III.1 Mécanisme d'oxydation .....323

*III.1.1 Mécanisme : fichier meca ..... 323*

*III.1.2 Base thermodynamique : fichier thermo..... 324*

III.2 Etapes d'exécution.....325

*III.2.1 Interprétation du mécanisme..... 325*

<i>III.2.2 Simulation : code SENKIN.....</i>	<i>327</i>
<i>III.2.3 Extraction des coefficients de sensibilité : sous-programme CKSENS .....</i>	<i>330</i>
<i>III.2.4 Analyse de vitesse et réduction du mécanisme : sous-programme CKRANA .....</i>	<i>332</i>
<b>III.3 Fichiers sources : CKSENS, CKRANA.....</b>	<b>335</b>
<i>III.3.1 Sous-programme CKSENS .....</i>	<i>335</i>
<i>III.3.2 Sous-programme CKRANA .....</i>	<i>349</i>



## Introduction

Un combustible est un corps qui, mis en présence d'oxygène, possède une énergie chimique potentielle susceptible d'être libérée sous forme thermique par un mécanisme de réactions chimiques, appelé combustion. L'énergie libérée sous forme thermique peut-être utilisée au chauffage ou à la production d'énergie mécanique dans des moteurs thermiques.

La combustion est un phénomène physico-chimique qui couple la chimie d'oxydation, la mécanique des fluides et les transferts de masse et de chaleur. La simulation de ce phénomène nécessite la détermination temporelle des champs de température, de pression, de vecteur de vitesse, de concentrations d'espèces et de l'énergie libérée. La combustion est la source essentielle de certains polluants. L'étude de leur formation est devenue l'une des préoccupations importantes des chercheurs en raison de leur impact direct sur l'environnement et la santé humaine. Parmi ces polluants on distingue : les imbrûlés (méthane, éthylène, propène, benzène, toluène, xylènes, formaldéhyde, acétaldéhyde, benzaldéhyde, etc.), des oxydes gazeux (oxydes d'azote, de soufre et de carbone), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les particules de suies. La formation de ces polluants dépend des conditions de combustion, du type de réacteur, de la pression, de la température, de la richesse et de la composition du combustible. Par exemple, les flammes riches sont des sources de HAP et de particules de suies, les flammes de diffusion sont des sources d'oxyde d'azote. La combustion incomplète qui se produit dans les parties "froides" des moteurs s'accompagne de la formation d'imbrûlés à caractère polluant ou toxique, notamment d'aldéhydes et d'espèces aromatiques. L'autoinflammation conduit à des gradients de pression qui peuvent générer du cliquetis. Si le cliquetis persiste, il peut endommager le moteur.

La formation des polluants et l'autoinflammation sont conditionnées par les propriétés cinétiques du mélange combustible. Celles-ci ne peuvent être décrites valablement que par des mécanismes thermocinétiques détaillés car les domaines de température, de pression, de richesse et de composition du mélange combustible rencontrés sont très larges. La construction de ces mécanismes thermocinétiques représente un travail considérable en raison du nombre très élevé de réactions élémentaires qui contribuent plus ou moins au processus global selon le domaine de

température, de pression ou de concentration. La détection des intermédiaires de réaction permet de mieux établir les schémas réactionnels à la base de la construction des mécanismes détaillés. L'objectif de cette étude est de développer des mécanismes thermocinétiques détaillés pour des hydrocarbures types et de prédire avec ceux-ci la formation de polluants et l'autoinflammation.

La compréhension et la maîtrise des phénomènes de combustion demande un travail interactif d'expérience et de modélisation. Une description de ces deux modes de recherche couplés est un passage nécessaire de la mise en évidence de la complexité des phénomènes étudiés (Chapitres I et II). Cette complexité ne permet pas toujours d'élucider complètement la chimie d'oxydation des hydrocarbures. Une tentative d'améliorer la simulation des résultats expérimentaux d'un mécanisme d'oxydation de l'*iso*-octane montre cet échec (Chapitre III).

L'exploitation des études numériques consiste à déterminer par simulation les conditions de formation et de disparition des espèces intermédiaires clés qui ne sont pas accessibles expérimentalement et à établir des mécanismes thermocinétiques détaillés susceptibles d'être couplés à des modèles de transport et de turbulence. L'oxydation d'un hydrocarbure peut mettre en jeu des centaines d'espèces et des milliers de réactions qui doivent être incorporées dans ces mécanismes détaillés. Le couplage d'un mécanisme détaillé à un modèle de dynamique des fluides s'avère impossible à traiter par les ordinateurs les plus performants. L'assemblage des mécanismes détaillés d'un mélange d'hydrocarbures types, qui permet de se rapprocher d'un carburant réel, conduit à un mécanisme d'une taille considérable, ce qui pose également des problèmes de résolution numérique. La nécessité de réduire les mécanismes détaillés nous a logiquement conduit à élaborer une technique de réduction de ces mécanismes (Chapitre IV). L'étude de mélanges d'hydrocarbures types appartenant à des familles différentes - comme le mélange d'un alcane et d'un aromatique - permet d'une part, de se rapprocher du cas d'un carburant réel et d'autre part, de mettre en évidence un effet de synergie ou d'inhibition entre les composants du mélange, du point de vue de la réactivité (Chapitre V). Des mécanismes thermocinétiques prédictifs sont validés sur des données expérimentales nouvelles et précédemment acquises au laboratoire Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A) ou publiées. Ces données

sont des profils d'espèces intermédiaires et des délais de flamme froide et d'autoinflammation (Chapitre V).

La partie expérimentale de ce travail comporte deux volets. D'une part, sont analysés des intermédiaires de réaction générés pendant le délai d'autoinflammation d'un mélange de deux hydrocarbures : l'un est très réactif, le *n*-heptane et l'autre est peu réactif, le benzène (Chapitre V). D'autre part, des techniques de diagnostic laser sont utilisées pour mesurer in situ des particules de suies et des HAP dans une flamme de méthane (Chapitre VI).



# Table des matières du chapitre I

## Modélisation de la cinétique chimique de combustion

<b>Chapitre I : Modélisation de la cinétique chimique de combustion</b> .....	<b>7</b>
I.1 Introduction .....	7
I.2 Rappels de cinétique chimique fondamentale .....	7
<i>I.2.1 Réaction chimique</i> .....	7
I.2.1.1 Réaction élémentaire.....	7
I.2.1.2 Réaction globale.....	8
<i>I.2.2 Vitesse de réaction</i> .....	10
I.2.2.1 Dépendance en température (équation d'Arrhenius) .....	10
I.2.2.2 Dépendance en pression : zone de fall-off.....	11
I.2.2.2.a Théories de Lindemann-Christiansen.....	11
I.2.2.2.b Lissage de Troe.....	13
I.2.2.2.c Lissage de Stewart.....	14
I.3 Mécanisme cinétique d'oxydation et de combustion.....	14
<i>I.3.1 Elaboration des modèles thermocinétiques détaillés pour l'oxydation et la combustion</i> .....	14
I.3.1.1 Construction des mécanismes .....	15
I.3.1.1.a Approche hiérarchique.....	15
I.3.1.1.b Approche modulaire.....	16
I.3.1.1.c Génération automatique de mécanismes.....	17
I.3.1.2 Différents régimes de la chimie de combustion .....	17
I.3.1.3 Détermination des données cinétiques des réactions .....	18
I.3.1.4 Détermination des données thermochimiques des espèces .....	20
<i>I.3.2 Présentation des mécanismes cinétiques d'oxydation et de combustion</i> .....	21
I.3.2.1 Mécanisme d'oxydation du système H <sub>2</sub> /CO .....	22
I.3.2.2 Mécanisme d'oxydation des alcanes en C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> et C <sub>3</sub> .....	22
I.3.2.2.a Le sous-système en C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> .....	22
I.3.2.2.b Le sous-système en C <sub>3</sub> .....	24
I.3.2.3 Mécanisme d'oxydation des alcanes supérieurs .....	26
I.3.2.3.a Etude bibliographique.....	26
I.3.2.3.b Mécanisme général d'oxydation entre 600 et 1000 K.....	29
I.3.2.4 Mécanisme d'oxydation des alcènes .....	32
I.3.2.5 Mécanisme d'oxydation des aromatiques .....	35
I.3.2.6 Mécanisme de formation des suies .....	38
I.4 Simulation numérique de la cinétique chimique dans l'environnement CHEMKIN II.....	42
<i>I.4.1 Format des données cinétiques</i> .....	43
<i>I.4.2 Format des données thermochimiques</i> .....	44
<i>I.4.3 Interpréteur CKINTERP</i> .....	45

<i>I.4.4 Code de calcul SENKIN.....</i>	<i>46</i>
I.4.4.1 Description.....	46
I.4.4.2 Analyse de sensibilité .....	47
<i>I.4.5 Programmes de post-traitement des résultats d'un calcul .....</i>	<i>49</i>
I.4.5.1 Programme TIMTEMP .....	49
I.4.5.2 Programme CKSENS .....	50
I.4.5.3 Programme CKVITE .....	51
I.4.5.4 Programme CKRATE .....	53
I.4.5.5 Programme CKRANA .....	53
I.4.5.6 Programme CKPROF .....	55
I.4.5.7 Programme CKKFKR.....	55
I.4.5.8 Programme CKCPMX.....	56
<i>I.4.6 Réalisation des calculs de modélisation .....</i>	<i>57</i>

# Chapitre I : Modélisation de la cinétique chimique de combustion

## I.1 Introduction

Un grand nombre de phénomènes de combustion sont régis principalement par la cinétique chimique : l'allumage, l'explosion, la flamme. Un processus de combustion se dit cinétiquement commandé si la vitesse des réactions chimiques est plus lente que la vitesse des processus physiques conduisant au mélange comburant-combustible. Ceux-ci comprennent les mouvements des fluides, les transferts de masse et les transferts de chaleur. Si le système n'est pas cinétiquement commandé, il faut coupler cinétique chimique et processus physiques. Ce couplage implique la détermination temporelle des champs des paramètres physico-chimique du système : concentrations des espèces chimiques, température, pression, énergie libérée, vitesse, etc. L'objectif de la modélisation en cinétique chimique est la détermination de l'évolution temporelle des concentrations d'espèces et de l'énergie libérée dans un volume élémentaire du système qui se trouve à une température et une pression données. La modélisation réaliste des phénomènes de combustion dans l'espace devra tenir compte des interactions physiques entre chaque élément de volume.

## I.2 Rappels de cinétique chimique fondamentale

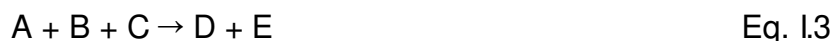
### I.2.1 Réaction chimique

Les réactions chimiques peuvent être décrites de deux façons. Une façon élémentaire lorsque l'équation de la réaction décrit le passage des réactifs aux produits tel qu'il se produit à l'échelle moléculaire et une façon globale lorsque l'équation de la réaction décrit le passage des réactifs initiaux aux produits finaux sans tenir compte des étapes élémentaires de ce passage.

#### I.2.1.1 Réaction élémentaire

Les réactions élémentaires se produisent en une seule étape. Ces réactions sont unimoléculaire (premier ordre), bimoléculaire (second ordre) ou trimoléculaire (troisième ordre). Les équations I.1 à I.3 sont des exemples de chaque type de réaction élémentaire.





Les trois types de réaction élémentaire sont présentes dans les processus complexes : les réactions unimoléculaires dans lesquelles une espèce se décompose en deux produits ou plus (Eq I.1), les réactions bimoléculaires (Eq I.2) qui se produisent lors d'une collision entre deux espèces, les réactions trimoléculaires qui font intervenir la collision de trois espèces pour former les produits (Eq I.3).

La plupart des réactions trimoléculaires sont des réactions de recombinaison entre radicaux qui nécessitent la présence d'un troisième corps. Celui-ci est constitué de molécules inactives dans la réaction qui emportent lors de la collision l'énergie libérée par la formation d'une nouvelle liaison. Ce corps est symbolisé par M comme le montre l'Equation I.4 :

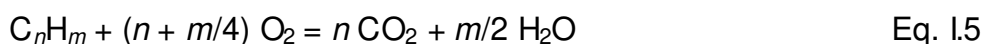


Le troisième corps est caractérisé par son efficacité qui dépend de sa nature. Cette efficacité est égale à 1 si toutes les espèces du système ont une contribution similaire pour la réaction considérée. Par contre, s'il se trouve des espèces qui ont une efficacité différente pour cette réaction, cela doit être pris en compte avec une valeur d'efficacité différente de 1. Si une espèce n'a pas le rôle de troisième corps pour une réaction donnée, son efficacité est égale à zéro.

La description des phénomènes chimiques complexe comme la combustion nécessite la prise en compte de la micro-réversibilité des réactions couplées du mécanisme chimique : une réaction considérée comme irréversible dans des conditions données peut devenir réversible par couplage avec d'autres réactions. Cet aspect est pris en compte dans la modélisation de la cinétique chimique. Dans la librairie CHEMKIN (*paragraphe I.4*) la déclaration d'une réaction réversible s'effectue en utilisant le signe = (ou <=>) entre les réactifs et les produits.

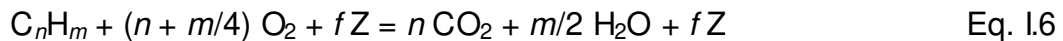
### I.2.1.2 Réaction globale

Une réaction globale correspond au bilan de plusieurs réactions élémentaires. Elle donne une description simple d'un processus compliqué. La réaction ci-dessous entre un combustible hydrocarboné et de l'oxygène, formant le dioxyde de carbone et l'eau comme produits, est l'exemple typique d'un processus chimique de combustion exprimé par une réaction globale.



On suppose que la combustion est complète ce qui sous-entend que la formation éventuelle d'imbrûlés est ignorée.

La stœchiométrie de la réaction de combustion globale d'un hydrocarbure permet de caractériser la composition d'un mélange combustible/O<sub>2</sub>/inerte (Eq. I.6). On utilise pour cela les notions de richesse et de dilution du mélange. Pour les définir, considérons l'équation de combustion ci-dessous où le combustible réagit avec O<sub>2</sub> en présence d'une espèce inerte Z (ou d'un mélange d'espèces inertes) telle que diazote, argon, dioxyde de carbone, etc.



La richesse  $\Phi$  définit la proportion du combustible par rapport au dioxygène en prenant comme référence la stœchiométrie de la réaction de combustion globale. Elle s'exprime en fonction des fractions molaires  $x_i$  par la relation suivante :

$$\Phi = \frac{\left( \frac{\sum x(\text{combustible})}{\sum x(O_2)} \right)_{\text{mélange considéré}}}{\left( \frac{\sum x(\text{combustible})}{\sum x(O_2)} \right)_{\text{mélange stœchiométrique}}} \quad \text{Eq. I.7}$$

Pour le mélange stœchiométrique le rapport des fractions molaires est égal au rapport des nombres stœchiométriques. Dans le cas de la réaction de combustion de l'hydrocarbure C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> décrite par l'Equation I.6, la richesse est exprimée par la relation suivante :

$$\Phi = \frac{\frac{x(C_nH_m)}{x(O_2)}}{\frac{1}{n + m/4}}$$

La dilution  $D$  est définie comme le rapport de la fraction molaire en dioxygène sur celle de l'inerte. Pour l'air cette dilution est égale au rapport de la fraction molaire du dioxygène sur celle de l'azote et vaut  $21/79 = 0,27$ . Dans le cas de la réaction de combustion décrite par l'Equation I.6, la dilution du mélange est exprimée par la relation suivante :

$$D = \frac{n + \frac{m}{4}}{f} \quad \text{Eq. I.8}$$

Une autre définition de la dilution consiste à la prendre égale à la fraction molaire de l'inerte dans le mélange combustible.

## I.2.2 Vitesse de réaction

L'équation d'une réaction chimique élémentaire est une expression de la loi de conservation de la masse et peut être écrite :

$$\sum_{j=1}^{N_s} \nu_j X_j = 0 \quad \text{Eq. I.9}$$

où  $\nu_j$  est le nombre stœchiométrique algébrique (positif pour un produit et négatif pour un réactif) de l'espèce  $X_j$  et  $N_s$  est le nombre d'espèces dans l'équation.

Les réactions chimiques dans un système se produisent à une vitesse définie. Cette vitesse dépend de la concentration des réactifs et de la température. La vitesse  $r$  d'une réaction élémentaire s'exprime en fonction des concentrations des réactifs impliqués dans cette réaction selon l'Equation I.10 :

$$r = k \prod_{j=1}^{N_{s'}} [X_j]^{\nu_j} \quad \text{Eq. I.10}$$

où  $k$  est la constante de vitesse de la réaction (*paragraphe I.2.2.1*),  $N_{s'}$  est le nombre de réactifs pour la réaction.

La vitesse  $R_j$  de l'espèce chimique  $X_j$  est égale à la variation par unité de temps et de volume du nombre de moles de cette espèce. Si l'espèce  $X_j$  est impliquée dans  $N_R$  réactions  $i$ , la vitesse de cette espèce s'écrit :

$$R_j = \sum_{i=1}^{N_R} \nu_{ij} r_i \quad \text{Eq. I.11}$$

### I.2.2.1 Dépendance en température (équation d'Arrhenius)

L'expérience montre que la constante de vitesse d'une réaction varie en fonction de la température suivant l'équation d'Arrhenius :

$$k = A \exp(-E / RT) \quad \text{Eq. I.12}$$

où  $A$  est appelé facteur préexponentiel et  $E$  est appelée énergie d'activation. Une signification physique de ces constantes peut-être donnée en utilisant la théorie élémentaire de la collision. Dans le cas d'une réaction bimoléculaire, la constante  $A$  est assimilable au nombre de collision par unité de volume et par unité du temps entre les

deux réactifs. Le terme  $\exp(-E/RT)$  correspond à la fraction des collisions efficaces c'est-à-dire les collisions pour lesquelles l'énergie mis en jeu est supérieure à un certain seuil  $E$ .

Cette équation empirique n'exprime pas toujours correctement la dépendance en température de la constante de vitesse dans un large domaine de température. C'est pourquoi il est parfois nécessaire d'exprimer la variation de la constante de vitesse en fonction de la température par une forme modifiée de l'équation d'Arrhenius faisant intervenir un troisième paramètre  $n$  :

$$k = AT^n \exp(-E/RT) \quad \text{Eq. I.13}$$

### 1.2.2.2 Dépendance en pression : zone de fall-off

La dépendance en pression des constantes de vitesse joue un rôle important dans la cinétique de combustion. Les codes de cinétique chimique de la combustion prennent en compte cette dépendance en utilisant différents modes de lissage. La librairie CHEMKIN (*paragraphe 1.4*) tient compte de ces dépendances.

#### 1.2.2.2.a Théories de Lindemann-Christiansen

Cette théorie a été développée à partir des publications presque simultanées de Lindemann et de Christiansen [Lindemann (1922), Christiansen (1921)]. Selon cette théorie, une réaction de décomposition unimoléculaire en phase gaz d'une espèce AB implique la collision avec les espèces environnantes symbolisées par M et se déroule selon les étapes élémentaires suivantes :

- activation collisionnelle (réaction 1, constante de vitesse  $k_1$ ) :



- désactivation collisionnelle (réaction -1, constante de vitesse  $k_{-1}$ ) :



- fragmentation moléculaire (réaction 2, constante de vitesse  $k_2$ ) :



où  $AB^*$  représente l'espèce AB dans un état excité.

La constante de vitesse globale d'une réaction unimoléculaire,  $k_{uni}$ , dépend de la concentration de M qui est proportionnelle à la pression totale. Cette dépendance est marquée par trois régions selon le domaine de pression (Figure I.1).

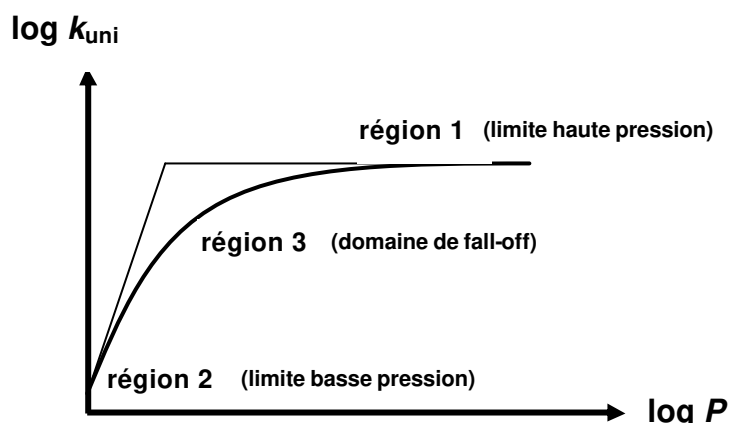


Figure I.1: Courbe caractéristique de la dépendance en pression de la constante de vitesse d'une réaction unimoléculaire.

La loi de dépendance en pression de  $k_{uni}$  peut être établie à partir des vitesses de réaction des étapes d'activation collisionnelle, de désactivation collisionnelle et de fragmentation moléculaire. Une description détaillée de la démarche est présentée dans la thèse de De Persis [De Persis (2001)]. Nous en donnons ici les résultats :

- **Pour des pressions suffisamment élevées (région 1)**, le nombre de collisions entre l'espèce AB et les espèces environnantes est suffisamment grand pour que l'espèce AB\* soit en équilibre avec l'espèce AB. La constante de vitesse unimoléculaire à haute pression appelée limite haute pression et notée  $k_8$  est indépendante de la pression :

$$(k_{uni})_{[M] \rightarrow \infty} \equiv k_{\infty} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \quad \text{Eq. I.17}$$

Dans ce domaine, aucune information sur l'activation et la désactivation collisionnelle n'est nécessaire. La valeur de la constante de vitesse unimoléculaire dépend uniquement de la nature du réactif ainsi que de la température.

- **Pour des pressions faibles (région 2)**, les collisions entre le réactif et le gaz environnant ne sont plus assez nombreuses pour maintenir l'état d'équilibre de la population excitée. En dessous d'une certaine valeur de pression, le processus d'activation collisionnelle devient limitant. La constante de vitesse unimoléculaire à basse pression est alors proportionnelle à la concentration de M donc à la pression totale et à une constante de vitesse dite limite basse pression notée  $k_0$  (celle de la réaction 1) :

$$(k_{uni})_{[M] \rightarrow 0} \equiv k_0[M] = k_1[M] \quad \text{Eq. I.18}$$

- Les domaines de pression se recouvrent dans une région intermédiaire de pression (**région 3**). Dans cette zone de transition dit **zone de fall-off**, la dépendance en pression de la constante de vitesse n'est pas linéaire et peut être exprimée par l'équation :

$$k_{uni} = k_{\infty} \frac{P_r}{1 + P_r} \quad \text{Eq. I.19}$$

où  $\frac{P_r}{1 + P_r}$  est le facteur de Lindemann-Christiansen avec  $P_r = \frac{k_0[M]}{k_{\infty}}$ .

Il est important de disposer d'expressions analytiques des constantes de vitesse en fonction de la pression dans la zone de fall-off. Des expériences ont montré que le modèle Lindemann-Christiansen ne prédit pas bien la dépendance en pression dans cette zone. Cette faiblesse du modèle peut être corrigée grâce à l'introduction d'un facteur correctif  $F$  dans l'Equation I.19 :

$$k_{uni} = k_{\infty} \frac{P_r}{1 + P_r} F \quad \text{Eq. I.20}$$

### I.2.2.2.b Lissage de Troe

Troe a proposé d'introduire un facteur correctif tenant compte du transfert énergétique par collisions fortes [Troë (1977), Troë (1979)]. Il a complété son modèle avec un facteur correctif de collisions faibles. En combinant les facteurs de collisions fortes et faibles dans un seul facteur, la formule suivante est obtenue :

$$\log F = \frac{\log F_{cent}}{1 + \left( \frac{\log P_r + c}{n - d(\log P_r + c)} \right)^2} \quad \text{Eq. I.21}$$

avec

$$F_{cent} = (1 - a) \exp\left(-\frac{T}{T^{**}}\right) + a \exp\left(-\frac{T}{T^*}\right) + \exp\left(-\frac{T}{T}\right) \quad \text{Eq. I.22}$$

$$c = -0.4 - 0.67 \log F_{cent} \quad \text{Eq. I.23}$$

$$n = 0.75 - 1.27 \log F_{cent} \quad \text{Eq. I.24}$$

$$d = 0.14 \quad \text{Eq. I.25}$$

où  $F_{cent}$  est la valeur de  $F$  au centre du domaine de pression caractérisé par la valeur de  $M$  qui vérifie  $k_0[M] = k_\infty$ .

L'évaluation de  $F$  impose donc d'identifier quatre paramètres  $a$ ,  $T^*$ ,  $T^{**}$  et  $T^{***}$ .

### I.2.2.2.c Lissage de Stewart

L'expression à quatre paramètres de Troe décrivant la dépendance en pression de  $F_{cent}$  a été simplifiée par Larson et coll. [Larson (1984)]. Une expression à trois paramètres et deux termes est proposée selon :

$$F = F_{cent}^x \quad \text{Eq. I.26}$$

avec

$$F_{cent} = \left[ a \exp\left(-\frac{b}{T}\right) + \exp\left(-\frac{T}{c}\right) \right] \quad \text{Eq. I.27}$$

et

$$x = \frac{1}{1 + (\log P_r)^2} \quad \text{Eq. I.28}$$

Deux paramètres supplémentaires ( $d$  et  $e$ ) peuvent être ajoutés pour accroître la flexibilité du lissage :

$$F = F_{cent}^x \cdot d \cdot T^e \quad \text{Eq. I.29}$$

## I.3 Mécanisme cinétique d'oxydation et de combustion

Un mécanisme cinétique est une base de données quantitatives représentant un ensemble de réactions chimiques élémentaires qui est sensé décrire toutes les voies réactionnelles du processus chimique étudié en prenant en compte toutes les espèces chimiques intervenant. Un schéma réactionnel est une représentation schématique d'un mécanisme ou d'une partie d'un mécanisme. Une espèce chimique peut-être un réactif, un produit ou un intermédiaire, cet intermédiaire pouvant être une molécule, un radical ou un ion.

### I.3.1 Elaboration des modèles thermocinétiques détaillés pour l'oxydation et la combustion

L'élaboration des mécanismes cinétiques détaillés valables dans une large gamme de conditions paramétriques demande une interaction continue entre la modélisation

théorique et l'expérience tout en tenant compte des imperfections inhérentes aux deux démarches. Cette interaction permet l'optimisation du modèle cinétique élaboré et le choix de l'expérience la mieux adaptée. L'élaboration des mécanismes passe obligatoirement par l'assemblage des réactions élémentaires qui constituent le processus d'oxydation à simuler, par la détermination des données thermocinétiques des réactions élémentaires et des espèces mises en jeu et finalement par une série de mesures expérimentales effectuées dans des conditions strictement contrôlées destinées à la validation du modèle dans les plus larges conditions paramétriques possibles.

### **I.3.1.1 Construction des mécanismes**

La construction des mécanismes cinétiques détaillés d'oxydation est classiquement effectuée par une compilation de réactions élémentaires effectuée manuellement, c'est-à-dire sans automaticité. Cette construction commence par l'identification des espèces chimiques du processus de combustion et la représentation de schémas réactionnels avec un grand nombre d'espèces intermédiaires et de réactions élémentaires. La construction des mécanismes détaillés peut être abordée selon deux approches : une approche hiérarchique et une approche modulaire.

#### ***I.3.1.1.a Approche hiérarchique***

Selon Westbrook et Dagaut, les mécanismes cinétiques de l'oxydation des carburants réels doivent contenir les sous-mécanismes de l'oxydation des molécules les plus simples [Westbrook (1981), Dagaut (2004)]. Par exemple, l'oxydation du monoxyde de carbone en présence d'eau implique la cinétique du système  $H_2/O_2$ . Le mécanisme d'oxydation du système  $CO/H_2$  fait partie du mécanisme d'oxydation du formaldéhyde, et à son tour ce mécanisme fait partie du mécanisme d'oxydation de  $CH_4$ . Cette hiérarchie se poursuit pour l'oxydation des hydrocarbures supérieurs (Figure I.2). Dans cette approche la construction d'un mécanisme détaillé d'un hydrocarbure supérieur est basée sur l'assemblage de plusieurs mécanismes depuis ceux des molécules les plus simples jusqu'à ceux des molécules supérieures. La mise en oeuvre de ce processus simplifie la construction et la validation des mécanismes, puisque seules les réactions des mécanismes ajoutés nécessitent une nouvelle validation.

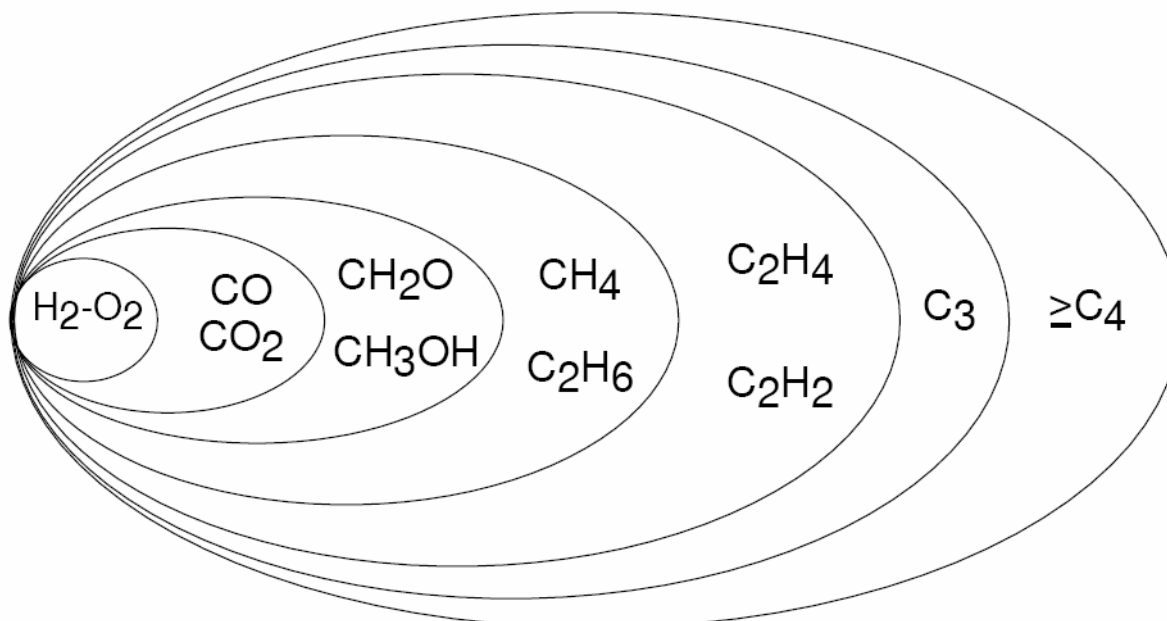


Figure I.2 : Structure hiérarchisée des mécanismes détaillés [Dagaut (2004)].

### I.3.1.1.b Approche modulaire

Cette approche a été utilisée par Ribaucour pour l'élaboration des mécanismes d'oxydation des hydrocarbures entre 600 et 1000 K [Ribaucour (2002b)]. Les mécanismes sont structurés en trois modules. Le premier module est un mécanisme d'oxydation impliquant des espèces contenant de zéro à quatre atomes de carbone, appelé base  $C_0-C_4$ . Il inclut les mécanismes d'oxydation des espèces  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $n-C_4H_{10}$ ,  $i-C_4H_{10}$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $CO$ ,  $CH_2O$ ,  $CH_3CHO$ . Le second module est appelé mécanisme primaire d'oxydation. Les réactions de ce mécanisme aboutissent à la formation de produits primaires d'oxydation. Dans le cas où l'hydrocarbure est un alcane supérieur, les réactions du mécanisme primaire d'oxydation sont les réactions du régime de basse température dans lequel la structure spatiale de la chaîne hydrocarbonée n'est pas détruite et, dans une moindre mesure, celles du régime de haute température dans lequel les ruptures C-C sont fréquentes et conduisent à des espèces plus légères. Le troisième module, qui est appelé mécanisme secondaire d'oxydation, comprend les réactions correspondant à l'oxydation des produits primaires d'oxydation et aboutissant à des espèces du premier module. L'approche modulaire est également utilisée par le Département de Chimie Physique des Réactions (DCPR) de Nancy dans leur système de génération automatique (voir paragraphe suivant).

La construction des mécanismes détaillés d'oxydation des hydrocarbures implique des centaines d'espèces et des milliers de réactions. L'assemblage d'un nombre aussi

important de réactions s'il est effectué manuellement n'est pas à l'abri d'erreurs ou d'omissions au cours de la construction. Pour cette raison, différents groupes de recherche ont proposé l'utilisation de codes numériques pour la génération automatique de mécanismes cinétiques détaillés.

### ***1.3.1.1.c Génération automatique de mécanismes***

La production d'un code de génération automatique général est techniquement très difficile à réaliser et les mécanismes générés automatiquement comportent de nombreuses réactions non significatives. Le code contient obligatoirement trois parties [Pilling (1997)]. La première partie est un stockage des structures des espèces chimiques qui doit être facile à consulter par le générateur de réactions. La deuxième partie est une base de données des paramètres cinétiques pour les réactions et des paramètres thermochimiques pour les espèces. La troisième partie est un générateur de réactions qui construit toutes les réactions élémentaires pour les espèces mises en jeu selon des règles pré-établies. Le DCPR de Nancy a développé un système de génération automatique de mécanismes. Pour les alcanes, les mécanismes générés ont été validés pour le *n*-butane [Warth (1998)], l'*iso*-octane [Côme (1996)] et le *n*-décane [Glaude (1998)].

Malgré sa sophistication apparente, un modèle thermocinétique détaillé (construit manuellement ou automatiquement) n'est qu'une approximation construite sur la base de la reproduction des phénomènes observés [Westbrook (1981)].

### **1.3.1.2 Différents régimes de la chimie de combustion**

Pour qu'un mécanisme soit validé, il faut qu'il ait été testé dans un large domaine de conditions expérimentales, car une même réaction élémentaire peut jouer un rôle très différent pour des régimes expérimentaux de pression, de température, de richesse et de dilution différents. Par exemple, les réactions entre un hydrocarbure et l'hydrogène atomique sont importantes pour les mélanges riches mais moins importantes dans le cas des mélanges pauvres pour lesquels les réactions avec le radical hydroxyle et l'oxygène atomique prédominent [Ribaucour (2002b)]. De même, l'importance relative des différentes réactions peut subir des variations notables en fonction de la température. C'est pourquoi, un mécanisme d'oxydation n'est pas forcément valable dans tous les domaines de combustion en raison de l'extrême complexité de la chimie détaillée et de sa dépendance envers la pression et la température. Dans le cas des alcanes, on peut

distinguer deux régimes de chimie caractérisés par des réactions et des agents de ramification différents :

- un régime de haute température (supérieur à 1000 K) où la réaction de ramification est  $H + O_2 \rightarrow OH + O$ . Cette réaction est en compétition avec la réaction de recombinaison  $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$  qui tend à réduire la vitesse globale d'oxydation à pression élevée.
- un régime de basse température (600 à 1000 K) où les réactions de ramification correspondent à la décomposition de peroxydes organiques : cétohydroperoxydes, dihydroperoxydes, alkylhydroperoxydes. Ces espèces sont générées par des radicaux alkylperoxydes  $RO_2^\circ$  issus de la réaction réversible et exothermique  $R^\circ + O_2 = RO_2^\circ$ . Lorsque la température s'élève, la réaction inverse devient prépondérante ce qui suspend la chimie développée à partir des radicaux  $RO_2^\circ$ . Dans ce régime la **propagation est assurée par le radical OH peu sélectif et très réactif**.

On considère parfois un régime transitoire entre les régimes de haute et basse température. Dans ce régime appelé régime de température intermédiaire (800 à 1000 K) la réaction de ramification est  $H_2O_2 + M \rightarrow 2 OH + M$ . L'agent de ramification  $H_2O_2$  est produit par des réactions du radical  $HO_2$  telles que  $HO_2 + AH \rightarrow H_2O_2 + A^\circ$ . AH peut être l'alcane parent, un produit d'oxydation de l'alcane possédant une liaison C-H faible comme un aldéhyde ou un alcène ou le radical  $HO_2$  lui-même. Dans ce régime la propagation est assurée par le radical  $HO_2$  sélectif et peu réactif.

### I.3.1.3 Détermination des données cinétiques des réactions

Nous reprenons ici l'essentiel d'un travail antérieur réalisé par [Ribaucour (2002b)]. Dans la construction d'un modèle thermocinétique, la détermination des données cinétiques des réactions est une étape délicate et qui exige beaucoup de temps. En effet il n'est pas toujours aisé de trouver dans la littérature les données dont on a besoin et la qualité de ces données, qu'elles résultent de mesures expérimentales ou d'estimations, est une source majeure d'incertitude dans les modélisations. La tâche est rendue compliquée pour le domaine de température basse et intermédiaire (600-1000 K) et de pression (plusieurs bars) d'intérêt pratique. La raison est que les techniques expérimentales de mesure des constantes de vitesse opèrent généralement à des températures et pressions éloignées des conditions des processus pratiques d'oxydation et de combustion. Malgré tout il importe de considérer avec attention toutes les données expérimentales disponibles même si elles ont été déterminées pour des gammes de

pression et température restreintes, car on peut en tirer des informations utiles pour nos conditions d'étude. Interpoler et extrapoler ces données expérimentales aux conditions de nos études est également une solution envisageable.

Les valeurs de constantes de vitesse mesurées expérimentalement sont très dispersées dans la littérature et de qualité variable. Heureusement le modélisateur qui n'est pas forcément un expert en cinétique des réactions élémentaires dispose de différentes sources bibliographiques, et aussi de base d'évaluations critiques de données, pour l'aider à faire un choix parmi plusieurs mesures d'une même constante et le renseigner sur la fiabilité des données disponibles. Les sources principales de données cinétiques sont :

- **des compilations de données** : en terme de compilations de données nous avons surtout eu recours à la base de données de la NIST [Mallard (1998)]. C'est la compilation la plus complète. Elle inclut 37000 réactions, couvre la littérature de la cinétique en phase gazeuse jusqu'à juin 1998 et a l'avantage d'être informatisée. Nous utilisons aussi les compilations de Kerr et Moss qui couvrent la littérature jusqu'en 1977 [Kerr (1981)].
- **des revues** : les revues spécialisés de la chimie physique sont des sources de données cinétiques qu'un modélisateur se doit de consulter régulièrement car la mise à jour des bases de données n'est pas effectuée tous les ans.
- **des articles spécifiques** : la consultation des articles traitant de la modélisation de l'oxydation et de la combustion d'hydrocarbures est également une source majeure de données cinétiques. Les équipes de modélisateurs développant des modèles d'oxydation pour les régimes de basse température et de température intermédiaire étant peu nombreuses, la recherche bibliographique est aisée.
- **un contact direct avec des auteurs** permet souvent d'obtenir la version intégrale et la base thermochimique associée d'un mécanisme publié dans un article. L'inscription aux groupes des utilisateurs de la librairie de programmes CHEMKIN majoritairement utilisée pour la modélisation en combustion à l'URL :

<http://www.reactiondesign.com/cgi-bin/discus/discus.cgi?pg=topics>

est aussi un moyen d'obtenir des modèles thermocinétiques en s'adressant à la communauté internationale des utilisateurs de CHEMKIN. On peut également y poser toute question relative à des problèmes rencontrés lors de l'utilisation des programmes CHEMKIN.

Pour conclure citons la revue "*Kinetics Databases*" extrêmement bien faite de Baulch qui présente une synthèse exhaustive des sources disponibles et aborde aussi les méthodes d'estimation des données cinétiques [Baulch (1997)].

#### I.3.1.4 Détermination des données thermochimiques des espèces

Les données thermochimiques nécessaires pour la modélisation sont (i) les enthalpies standard de formation des espèces  ${}_{f}H^{\circ}_{298}$  pour calculer les enthalpies standard de réaction  ${}_{r}H^{\circ}_{298}$ , (ii) les capacités calorifiques standard à pression constante  $c_{p}^{\circ T}$  à différentes températures pour évaluer les enthalpies standard de réaction  ${}_{r}H^{\circ T}$  à différentes températures, (iii) l'entropie standard absolue  $S^{\circ}_{298}$  pour calculer les constantes d'équilibre  $K$  des réactions par l'intermédiaire de l'enthalpie libre standard de réaction  ${}_{r}G^{\circ}$ . La connaissance de  $K$  permet de trouver  $k_r$ , la constante de vitesse inverse d'une réaction à partir de sa constante de vitesse directe  $k_f$  et de la constante d'équilibre  $K_c$  exprimée en fonction des concentrations des espèces (déduite de  $K$ ).

La recherche dans la littérature des données thermochimiques des espèces est l'un des moyens de la construction d'une base de donnée thermochimique fiable. Le NIST WebBook comporte les données souvent partielles d'environ 6000 espèces et se trouve à l'URL <http://webbook.nist.gov/chemistry>. La base de données thermochimiques développée par Burcat est régulièrement étendue et mise à jour et inclut environ 850 espèces [Burcat (2001)]. Le format adopté pour les données est le format polynomial NASA utilisé par la librairie de programmes CHEMKIN. Ces données sont donc complètes et prêtes pour un travail de modélisation avec l'outil CHEMKIN. La base est téléchargeable à l'URL :

<ftp://ftp.technion.ac.il/pub/supported/aetdd/thermodynamics>

La **méthode d'additivité des groupes** (méthode AG) est une méthode semi-empirique utilisée pour déterminer les données thermochimiques. Beaucoup de modélisateurs, dont les équipes du Lawrence Livermore National Laboratory (USA) et du Département de Chimie Physique des Réactions de Nancy, ont recours à cette méthode. Elle est basée sur la théorie de l'additivité des groupes développée par Benson et Cohen et consiste à découper l'espèce chimique en fragments appelés groupes dont les données thermochimiques ( ${}_{f}H^{\circ}_{298}$ ,  $S^{\circ}_{298}$ ,  $c_{p}^{\circ T}$  à 300, 400, 500, 600, 900, 1000, 1500 K) sont tabulées [Benson (1976), Cohen (1992,1996)]. Un groupe est défini comme un atome polyvalent (valence = 2) avec tous ses ligands. Les données thermochimiques de ces groupes ont été déduites des décompositions en groupes d'un nombre restreint de

molécules dont les propriétés thermochimiques sont bien connues. On additionne les contributions dues aux différents groupes pour obtenir les propriétés thermochimiques de l'espèce chimique concernée.

L'avantage de la méthode AG est qu'elle se prête bien à une informatisation. Trois logiciels de détermination des données thermochimiques basés sur l'utilisation de la méthode AG sont disponibles :

- le logiciel **NIST** Structures & Properties Database and Estimation Program (NIST S&P) développé par Stein et coll. au National Institute of Standards and Technology (Gaithersburg USA) [*Stein (1991, 1994)*].
- le logiciel **THERGAS** développé par Muller et coll. au Département de Chimie Physique des Réactions de Nancy [*Muller (1995)*].
- le logiciel **THERM** développé par Ritter et Bozzelli au New Jersey Institute of Technology (Newark USA) [*Ritter (1991a, 1991b)*].

Citons à l'avantage des logiciels THERGAS et THERM, le fait qu'ils sont dotés d'une fonctionnalité permettant de générer des données au format polynomial NASA utilisé par la librairie de programme CHEMKIN.

### **I.3.2 Présentation des mécanismes cinétiques d'oxydation et de combustion**

Les mécanismes cinétiques détaillés décrivant la chimie de combustion d'hydrocarbures sont généralement structurés d'une façon hiérarchique avec la chimie d'oxydation de l'hydrogène et du monoxyde de carbone à la base. Un mécanisme complet validé pour  $H_2/CO/O_2$  est un point de départ essentiel. Cette chimie est complétée par des réactions élémentaires de plus grandes espèces chimiques ( $C_1$ ,  $C_2$  et plus) et des réactions des espèces azotées pour tenir compte de la production des  $NO_x$  si de l'air est employé comme oxydant. L'addition des mécanismes d'oxydation des hydrocarbures supérieurs concernés est le complément indispensable de la construction du mécanisme détaillé souhaité.

Nous avons partiellement utilisé l'étude bibliographique présentée dans la thèse de Turbiez pour les sous mécanismes  $C_1$ - $C_2$  et  $C_3$  [*Turbiez (1998)*] et celle effectuée par Simmie pour les mécanismes détaillés de combustion des alcanes et des alcènes [*Simmie (2003)*].

### I.3.2.1 Mécanisme d'oxydation du système H<sub>2</sub>/CO

La structure hiérarchique des mécanismes d'oxydation des hydrocarbures montre le rôle essentiel de la chimie des systèmes H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>/CO.

Le mécanisme d'oxydation du système H<sub>2</sub>/CO/O<sub>2</sub> est décrit en détail dans les références suivantes : [Dixon-Lewis (1977), Gardiner (1980), Westbrook (1981,1984), Yetter (1991) et [Kim (1994)]. La conclusion générale de ces études montre que la majorité des réactions et des espèces de ce système est bien identifiée et que les constantes de vitesse des réactions sont raisonnablement connues dans une large gamme de température.

Un mécanisme d'oxydation du système H<sub>2</sub>/CO/O<sub>2</sub> développé par Yetter et Dryer est présenté dans l'Annexe I.1 [Yetter (1991)].

### I.3.2.2 Mécanisme d'oxydation des alcanes en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>

#### I.3.2.2.a Le sous-système en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>

Warnatz a présenté un schéma général d'oxydation du méthane [Warnatz (1981)]. Ce schéma est repris dans l'Annexe I.2.1. Cette présentation fait apparaître la voie d'oxydation en C<sub>1</sub> du méthane qui consiste en l'oxydation progressive de CH<sub>4</sub> en CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>O, HCO et CO. Ce sont les radicaux H, O et OH issus du système H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> qui réagissent principalement avec CH<sub>4</sub> et les produits subséquents. Dans le cas d'un mélange pauvre, cette voie d'oxydation prédomine. Dans les mélanges stœchiométriques et riches, des voies nouvelles d'oxydation en C<sub>2</sub> doivent être considérées à cause de la réaction 2CH<sub>3</sub> → C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Selon les conditions expérimentales de température, richesse et pression, ces voies réactionnelles principales en C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> peuvent se trouver modifiées. Nous n'allons pas détailler l'ensemble des travaux effectués sur ces schémas réactionnels, mais nous présentons ci-après les principales voies réactionnelles ajoutées depuis 1981 au schéma initial proposé par Warnatz (présentées schématiquement dans l'Annexe I.2.2).

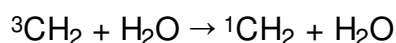
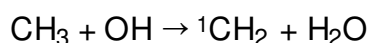
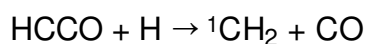
Westbrook et coll. ont proposé deux voies supplémentaires pour l'oxydation du radical méthyle [Westbrook (1981)]. La première voie est son oxydation par l'oxygène moléculaire qui forme CH<sub>3</sub>O, ce dernier se décomposant alors thermiquement ou réagissant avec O<sub>2</sub> pour former le formaldéhyde dans les deux cas. La deuxième voie est la décomposition thermique du radical méthyle qui conduit à la formation du méthylène

CH<sub>2</sub>. Ils développèrent également les voies d'oxydation de l'acétylène avec la formation de C<sub>2</sub>H par attaques radicalaires de H, O et OH.

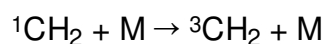
Miller et coll. ont introduit de nouvelles voies d'oxydation de l'acétylène prenant en compte des espèces telles que HCCO et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>OH [Miller (1982)]. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>OH est consommé par les attaques radicalaires de H, O et OH, par décomposition thermique et par oxydation de O<sub>2</sub>, ce qui forme CH<sub>2</sub>CO. De la même façon, HCCO est attaqué par H, O, OH et O<sub>2</sub> ce qui conduit au monoxyde de carbone.

Warnatz et coll. présentent un schéma d'oxydation de l'acétylène moins détaillé que celui proposé par Miller et coll. mais qui prend en compte de nouvelles voies afin d'expliquer la formation de C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>2</sub> et C<sub>4</sub>H<sub>2</sub> [Warnatz (1982)]. Les espèces C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>2</sub> sont formées par réaction de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> avec CH<sub>2</sub> et CH. Le radical CH est également introduit dans ce mécanisme par la réaction CH<sub>2</sub> + H → CH + H<sub>2</sub>. En 1984 Warnatz propose un nouveau schéma réactionnel d'oxydation des hydrocarbures C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> basé sur le schéma proposé initialement en 1981 mais qui rend mieux compte de la chimie de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> [Warnatz (1984)]. Une voie supplémentaire de recombinaison des radicaux méthyles, CH<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub> → C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>, qui conduit à la formation de l'éthylène a également été ajoutée.

Hennessy et coll. ont introduit des voies réactionnelles supplémentaires qui concernent la formation du radical méthylène à partir du radical méthyle et sa consommation par réaction avec O<sub>2</sub> pour former CH<sub>2</sub>O et HCO [Hennessy (1986)]. Miller et coll. montrent l'importance de la prise en compte dans les modèles du radical méthylène singulet <sup>1</sup>CH<sub>2</sub> (noté sCH<sub>2</sub> dans l'Annexe I.2.2) [Miller (1990)]. Le méthylène singulet est formé à partir de HCCO, CH<sub>3</sub> et CH<sub>2</sub> suivant les réactions :



ou <sup>3</sup>CH<sub>2</sub> est le produit de désactivation de <sup>1</sup>CH<sub>2</sub> :



Il participe à la formation de C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> suivant la réaction <sup>1</sup>CH<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> → C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> + H.

Frenklach et coll. en collaboration avec le Gas Research Institute (GRI, 1996) ont développé un mécanisme détaillé comprenant 32 espèces impliquées dans 175 réactions

(Annexe I.2.3), [Frenklach (1992)]. Ce mécanisme prend en compte les voies d'oxydation détaillées en C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub>. C'est le mécanisme qui est choisi à l'heure actuelle comme modèle pour décrire la combustion du gaz naturel. Il est utilisé par un grand nombre d'équipes de recherche et il est testé en utilisant des résultats expérimentaux très variés tels que des délais d'autoinflammation et des structures de flammes. Récemment, une nouvelle version (Gri-Mech 3.0) a été publiée : ce mécanisme comporte 325 réactions et 53 espèces. Il a été optimisé pour couvrir les gammes de 1000 à 2500 K en température, de 0,01 à 10 bar en pression et des richesses qui varient entre 0,1 et 5. Ce mécanisme, ainsi que les données thermochimiques correspondantes, sont disponibles à l'URL [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/).

Récemment, un mécanisme de l'oxydation du gaz naturel a été élaboré à partir de travaux antérieurs réalisés au laboratoire PC2A en partenariat avec Gaz de France et le Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs d'Orléans [El-Bakali (2004)]. Ce mécanisme appelé (GDF-Kin<sup>®</sup>2.0) comporte 99 espèces et 671 réaction. Il a été validé dans un large domaine de conditions expérimentales : profils d'espèces dans une flamme de gaz naturel ( $p = 0,1$  bar et  $\Phi = 1,0$ ) et dans un réacteur à écoulement ( $p = 1$  bar et  $\Phi = 0,75 : 1.0 : 1.5$ ), des vitesses de flammes laminaires du méthane/air, du éthane/air, et du propane/air ( $p = 1$  bar,  $T = 298$  K et  $0,6 = \Phi = 1,6$ ) et des délais d'autoinflammation en tube à choc. Ce mécanisme a servi de base pour une étude expérimentale et de modélisation sur l'influence de la présence de faibles quantités d'éthane et de propane dans la composition du gaz naturel [Pillier (2003)]. Cette présence n'influe pas sur la formation de NO dans les flammes non dopées en espèces azotées.

### **I.3.2.2.b Le sous-système en C<sub>3</sub>**

En 1983, Warnatz propose un schéma réactionnel d'oxydation du propane (18 réactions) mettant en jeu les radicaux propyles (Annexe I.2.4) [Warnatz (1983)]. Jachimowski apporte des modifications au schéma de Warnatz principalement en introduisant des voies de formation du radical allyle C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> par abstraction d'hydrogène sur le propène [Jachimowski (1984)]. Le radical allyle peut alors conduire à la formation de l'éthylène par réaction avec OH.

Plus tard, Refael et Sher considèrent de nouvelles voies d'abstraction d'hydrogène sur le propane par réactions avec HO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> et CH<sub>3</sub>O qui conduisent aux radicaux propyle [Refael (1989)]. Ce modèle cinétique plus détaillé

comporte 5 espèces en C<sub>3</sub> impliquées dans 50 réactions relatives à l'oxydation du propane.

Le mécanisme développé par Sloane est plus complexe : il comprend 63 espèces et 192 réactions [*Sloane (1992)*]. Sa structure plus détaillée (Annexe I.2.5) est la même que celle du mécanisme de Refael. La réaction de consommation du propène  $C_3H_6 + O \rightarrow 2 CH_3 + CO$ , proposée par Warnatz, est prise en compte [*Warnatz (1984)*]. De nouvelles espèces (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H) sont introduites. Le radical propargyle C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> est formé à partir de C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>. Les espèces en C<sub>4</sub> se forment par recombinaison des espèces en C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> et/ou C<sub>3</sub>. Ce mécanisme est "robuste", il a été validé par comparaison avec l'expérience dans différentes conditions (délais d'autoinflammation, vitesses et structures de flammes).

Dagaut et coll. ont proposé un mécanisme très détaillé comportant 391 réactions et 57 espèces [*Dagaut (1992)*]. Le sous-mécanisme d'oxydation des alcanes en C<sub>3</sub> comporte 225 réactions. Il a la même structure que le modèle de Sloane mais il est plus détaillé au niveau de la formation du radical allyle puisque ses différents isomères sont pris en compte (radicaux prop-1-én-1-yle, prop-1-én-2-yle et allyle) ainsi que des différents isomères de C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> (allène, cyclopropène, propyne) et du butène (but-1-ène, cis-but-2-ène, trans-but-2-ène). Les auteurs considèrent également les réactions de recombinaison des hydrocarbures en C<sub>3</sub> formant le radical phényle qui, par recombinaison avec H, conduit au benzène.

Le mécanisme de Dagaut a servi de référence à Tan et coll. pour décrire la combustion du gaz naturel et de mélanges d'alcanes [*Tan (1994a,1994b)*]. Ce mécanisme comprend 65 espèces impliquées dans 453 réactions. Il prend en compte la chimie d'oxydation des alcanes en C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>. Son schéma réactionnel en C<sub>3</sub> est présenté dans l'Annexe I.2.4. Les espèces en C<sub>4</sub> et C<sub>6</sub> (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) sont formées par recombinaison d'espèces hydrocarbonées plus petites. Le mécanisme a été validé dans des conditions expérimentales très variées et complémentaires.

### I.3.2.3 Mécanisme d'oxydation des alcanes supérieurs

La chimie d'oxydation des alcanes supérieurs comportant au moins quatre atomes de carbone fait intervenir des réactions d'isomérisation de radicaux alkylperoxy et hydroperoxyalkylperoxy dans la longue chaîne alkyle qui jouent un rôle important pour les caractéristiques de basse température : autoinflammation en deux stades (voir paragraphe II.4.3) et apparition d'une zone de coefficient négatif de température. Un mécanisme général sera présenté après une brève étude bibliographique.

#### I.3.2.3.a Etude bibliographique

Warth et coll. ont développé un mécanisme d'oxydation du ***n*-butane** comportant 778 réactions et 164 espèces [Warth (1998)]. Ce mécanisme a été validé pour les basses températures 554 K et 737 K et à haute température 937 K avec une bonne reproduction des résultats expérimentaux. Marinov et coll. ont proposé un mécanisme du système *n*-butane/O<sub>2</sub>/Ar en s'intéressant à la formation des aromatiques et des aromatiques polycycliques (benzène, toluène, naphthalène, phénanthrène, anthracène, éthylbenzène, styrène, *o*-xylène, indène et biphényle) [Marinov (1998)]. Une étude en réacteur parfaitement agité de Dagaut et coll. a été concentrée sur la réduction de NO par le *n*-butane [Dagaut (2000)], mais contient également quelques résultats pour l'oxydation stoechiométrique du *n*-butane dans la gamme 1050-1230 K et sous 1 bar pendant des temps de séjour de 160 ms. Une modélisation des concentration des réactifs, intermédiaires et des produits a été effectuée à l'aide d'un mécanisme cinétique comportant 892 réactions et 113 espèces avec un bon accord avec l'expérience.

Ribaucour et coll. ont modélisé l'auto-inflammation en deux stades du ***n*-pentane** et du **1-pentène** en machine à compression rapide dans les conditions suivantes de température et pression : 600 à 900 K et 7,5 bar et avec un mécanisme comportant 975 réactions et 193 espèces [Ribaucour (1998)]. Wang et coll. ont utilisé un mécanisme comportant 1875 réactions et 390 espèces pour la modélisation de l'oxydation du ***neo*-pentane** en réacteur à écoulement entre 620 à 810 K et sous 8 bar [Wang (1999)]. Ribaucour et coll. ont étudié l'influence de la structure des **isomères du pentane** sur l'autoinflammation en machine à compression rapide entre 640 et 900 K et sous 0,4 - 0,53 bar [Ribaucour (2000)]. La simulation a été effectuée avec un mécanisme incluant 1956 réactions et 418 espèces.

Curran et coll. ont étudié la chimie de cinq isomères de l'**hexane** en comparant les résultats d'un mécanisme détaillé avec ceux de mesures en moteur entraîné [Curran

(1995)]. Burcat et coll. ont mesuré les délais d'autoinflammation et la distribution des produits comme le méthane, l'éthylène et le propène pour des mélanges *n*-hexane/O<sub>2</sub>/Ar entre 1020 et 1725 K et sous 1 à 7 bar [Burcat (1996)]. Les résultats expérimentaux ont été modélisés avec succès en utilisant un mécanisme qui compte 386 réactions et 61 espèces. Burcat et coll. ont effectué des mesures et une simulation sur le mélange 2-méthyl-pentane/O<sub>2</sub>/Ar entre 1175 à 1770 K et sous 2 à 4,6 bar [Burcat (1999)]. Un modèle de 430 réactions a été employé pour la simulation.

Lindstedt et Maurice ont proposé un mécanisme d'oxydation du ***n*-heptane** comportant 659 réactions et 109 espèces [Lindstedt (1995)]. Ce mécanisme a été validé pour des profils de concentration d'espèces, en flammes de diffusion et en réacteur à écoulement et pour des vitesses de flamme pré-mélangée. Held et coll. ont également développé un mécanisme de l'oxydation du *n*-heptane [Held (1997)]. Ce mécanisme et le mécanisme de Lindstedt et Maurice ont été testés pour des valeurs de vitesse de flamme laminaire mesurées par Davis et coll. [Davis (1998b)] en donnant de bons résultats pour toute la gamme de stœchiométries. Ce mécanisme avec le mécanisme de Lindstedt et Maurice et un mécanisme de [Curran (1998a)] ont été utilisés pour modéliser les délais d'autoinflammation en tube à choc entre 1400 et 1550 K et sous 1,2 à 2,2 bar de [Davidson (1999)]. Le mécanisme de Curran et coll. du *n*-heptane a été élaboré au "Lawrence Livermore National Laboratory" comportant 545 espèces et 2446 réactions. Sa validation a été effectuée sur des délais de flamme froide, des délais d'auto-inflammation et des profils d'espèce, dans une large gamme de température (650 à 1550 K), de pression (2,2 à 42 bar) et de richesse (0,5 à 2,0), correspondant à des conditions expérimentales rencontrées en machine à compression rapide [Minetti (1995)] et en tube à choc [Vermeer (1972), Ciezki (1993)]. Douté et coll. ont construit et validé un mécanisme détaillé du *n*-heptane [Douté (1999)]. La validation a été effectuée sur des profils de fraction molaire d'espèce mesurés en flammes plates pré-mélangées stabilisées [Douté (1997b)]. Westbrook et coll. ont développé un mécanisme détaillé pour l'oxydation des neuf isomères de l'heptane comportant 3400 réaction et 780 espèces [Westbrook (2001)]. Ce mécanisme a été validé pour des délais d'autoinflammation en tube à choc (1200 à 1500 K, 8 à 15 bar) [Burcat (1971)] et en machine à compression rapide (680 à 870 K) [Westbrook (2002), Griffiths (1997)].

Parmi les 18 isomères de l'octane, deux seulement ont été étudiés : le *n*-octane et l'*iso*-octane. Un mécanisme détaillé de l'oxydation du ***n*-octane** est développé par [Glaude (1998)]. Il a été validé sur des mesures en réacteur à écoulement de [Dryer (1986)].

Ranzi et coll. ont construit un mécanisme semi-détaillé de l'**iso-octane** [Ranzi (1997)]. Ce mécanisme a été validé dans les conditions de mesures en réacteur à écoulement [Dryer (1986)], réacteur parfaitement agité [Dagaut (1994)], machine à compression rapide [Griffiths (1993)] et tube à choc [Fieweger (1994)] en couvrant les gammes de température de 550 à 1500 K et pour une pression supérieure à 40 bar. Curran et coll. ont publié un mécanisme détaillé de l'**iso-octane** [Curran (2002)]. Ce mécanisme a été validé dans des conditions de réacteur parfaitement agité [Dagaut (1994)], de réacteurs à écoulement [Callahan (1996), Chen (2000)], de tube à choc [Fieweger (1997)] et de moteur entraîné [Davis (1998b)] couvrant une large gamme de température (650 à 1300 K), de pression (12,2 à 39 bar) et de richesse (0,5 à 2,0). Il comporte 858 espèces et 3606 réactions.

Dagaut et coll. ont modélisé l'oxydation du **n-décane** dans des conditions de réacteur parfaitement agité : température (550 à 1150 K), pression 10 bar et richesse  $0,1 = \Phi = 1,5$ . Ce mécanisme comporte 88 espèces et 573 réactions [Dagaut (1995b)]. La chimie d'oxydation d'une flamme pré-mélangée *n*-décane/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ( $\Phi = 1,7$ ) stabilisée à pression atmosphérique sur un brûleur plat, a été modélisée par Douté et coll. avec deux mécanismes [Douté (1997a)]. Le premier comporte 78 espèces et 638 réactions et le deuxième est une réduction du premier comportant 62 espèces et 467 réactions. Un mécanisme généré automatiquement de [Glaude (1998)] a été testé pour les profils d'espèces en réacteur parfaitement agité [Bàles-Guéret (1997)] entre 922 et 1033 K, sous 1 bar et pour un temps de séjour de 0,1 à 0,25 s. Un deuxième mécanisme l'oxydation du *n*-décane généré automatiquement est développé par [Battin-Leclerc (2000)]. Ce mécanisme a été validé pour les conditions du réacteur parfaitement agité [Bàles-Guéret (1997)] et de flamme pré-mélangée [Delfau (1990)] dans la gamme de température 550-1600 K. Il comporte 7920 réactions. Un mécanisme réduit partiellement est proposé par [Zeppleri (2000)]. Il a été testé sur des mesures en réacteur parfaitement agité [Bàles-Guéret (1997)] et en tube à choc [Fieweger (1996)]. Un mécanisme détaillé de l'oxydation du *n*-décane a été construit et validé par Bikas et coll. [Bikas (2001)]. La validation a porté sur une flamme pré-mélangée stabilisée sur un brûleur plat [Douté (1997a)], un tube à choc (700-1250 K, 12 et 50 bar) [Pfahl (1996)], un réacteur parfaitement agité [Dagaut (1995b)] et la propagation d'une flamme pré-mélangée [Bradley (1991)]. Le mécanisme comporte 600 réactions et 67 espèces.

Ristori et coll. ont effectué une étude de modélisation pour décrire l'oxydation d'un composant clé d'un carburant Diesel, le **n-hexadécane ou cétane** [Ristori (2001)]. Un

mécanisme de 242 espèces et 1801 réactions a été validé dans des conditions de réacteur parfaitement agité : 1000 à 1250 K, 1 bar,  $0,5 = \Phi = 1$  et temps de séjour de 70 ms. Le DCPR de Nancy a généré automatiquement un mécanisme d'oxydation du *n*-hexadécane de haute température qui comporte 265 espèces et 1787 réactions [Fournet (2001)].

Le Tableau I.1 présente un résumé des mécanismes d'oxydation des alcanes supérieurs avec leur gamme de validation.

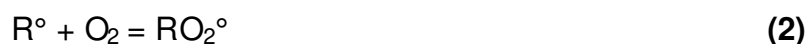
### ***1.3.2.3.b Mécanisme général d'oxydation entre 600 et 1000 K***

Nous allons décrire ci-après un mécanisme général d'oxydation des alcanes comportant au moins quatre atomes de carbone et pour la gamme de température 600-1000 K.

La réaction d'initiation est l'arrachement d'un atome d'hydrogène à l'alcane RH par l'oxygène moléculaire, formant un radical alkyle  $R^\circ$  et le radical hydroperoxyde  $HO_2$ . Cette réaction est lente et endothermique.



Les radicaux  $R^\circ$  additionnent l'oxygène moléculaire et forment des radicaux alkylperoxydes  $RO_2^\circ$  selon la réaction :

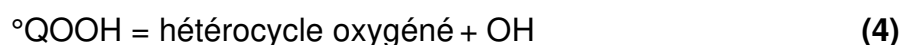


Il s'agit d'un équilibre rapide et exothermique. Lorsque la température s'élève, cet équilibre est déplacé dans le sens de la dissociation du radical alkylperoxyde.

Les radicaux  $RO_2^\circ$  subissent un arrachement d'hydrogène intramoléculaire par la fonction peroxyde  $OO^\circ$  (réaction d'isomérisation), formant des radicaux hydroperoxyalkyles  $^\circ QOOH$  selon la réaction :



Les radicaux  $^\circ QOOH$  peuvent se décomposer de différentes façons selon la position du carbone radicalaire et de la fonction  $OOH$ .



alcane	réactions	espèces	validation	auteur
<i>n</i> -butane	778	164	554, 737 et 937 K	[Warth (1998)]
<i>n</i> -butane	892	113	1050-1230 K 1 bar	[Dagaut (2000)]
<i>n</i> -pentane, 1-pentène	975	193	600 à 900 K 7,5 bar	[Ribaucour (1998)]
<i>neo</i> -pentane	1875	390	620 à 810 K 8 bar	[Wang (1999)]
isomères du pentane	1956	418	640 à 900 K 0,40-0,53 bar	[Ribaucour (2000)]
<i>n</i> -hexane	386	61	1020 à 1725 K 1 à 7 bar	[Burcat (1996)]
2-méthyl-pentane	430	-	1175 à 1770 K 2 à 4,60 bar	[Burcat (1999)]
<i>n</i> -heptane	659	109	flamme	[Lindstedt (1995)]
<i>n</i> -heptane	2446	545	650 à 1550 K 2,2 à 42 bar	[Curran (1998a)]
isomères de l'heptane	3400	780	700-1500 K	[Westbrook (2001)]
<i>iso</i> -octane	2500	145	550 à 1500 K > 40 bar	[Ranzi (1997)]
<i>n</i> -octane	1699	146	1080 K, 1 bar	[Glaude (1998)]
<i>iso</i> -octane	3606	858	650 à 1300 K 12,2 à 39 bar	[Curran (2002)]
<i>n</i> -décane	573	88	550 à 1150 K 10 bar	[Dagaut (1995b)]
<i>n</i> -décane	638	78	flamme	[Douté (1997a)]
<i>n</i> -décane	1807	165	922 à 1033 K 1 Bar	[Glaude (1998)]
<i>n</i> -décane	7920	-	550 à 1600 K	[Battin-Leclerc (2000)]
<i>n</i> -décane	600	67	700 à 1250 K 12 et 50 bar	[Bikas (2001)]
<i>n</i> -hexadecane/cetane	1801	242	1000 à 1250 K, 1 bar	[Ristori (2001)]
<i>n</i> -hexadecane	1787	265	1000-1250 K 1 bar	[Fournet (2001)]

Tableau I.1 : Travaux de modélisation effectués sur des alcanes supérieurs.

L'alcène conjugué est l'alcène homologue de l'alcane. En raison de leur énergie d'activation relativement élevée ces réactions ne prennent de l'importance que durant l'augmentation de température associée à la flamme froide lors d'une autoinflammation en deux stades.

Les radicaux °QOOH vont principalement additionner de l'oxygène comme les radicaux R° :



Cette réaction équilibrée et exothermique est sensible à la température comme la réaction (2). Lorsque la température s'élève, cet équilibre est déplacé dans le sens de la dissociation de l'adduit.

Les radicaux hydroperoxyalkylperoxydes °O<sub>2</sub>QOOH formés par la réaction (7) s'isomérisent comme les radicaux RO<sub>2</sub>° par arrachement intramoléculaire d'un hydrogène. Les espèces radicalaires isomérisées se décomposent en cétohydroperoxydes HO<sub>2</sub>Q'O (CETO) et un radical OH :



Les cétohydroperoxydes CETO sont relativement stables. Leur décomposition intervient entre 800 et 850 K [*Westbrook (2000)*] :



Libérant deux radicaux, dont un radical OH très réactif, cette réaction est la ramification de basse température. Elle se produit lors du développement du phénomène de flamme froide en raison de l'élévation de température. Globalement la séquence (8)-(9) libère deux radicaux OH qui consomment l'alcane par la réaction exothermique :



Les réactions (1) à (10) constituent le mécanisme d'oxydation de basse température. Il reste actif jusqu'au moment où l'élévation de température entraîne un déplacement des équilibres (2) et (7) dans le sens de la dissociation des radicaux RO<sub>2</sub>° et °O<sub>2</sub>QOOH. Ce déplacement explique l'aspect transitoire de l'accélération de la vitesse d'oxydation et du phénomène de flamme froide.

Au-delà de 850 K, intervient le mécanisme d'oxydation de température intermédiaire dont les principales réactions sont :





Le radical  $\text{HO}_2$  est peu réactif comparativement au radical  $\text{OH}$ . La propagation par le radical  $\text{HO}_2$  est moins rapide que celle par  $\text{OH}$ . La conséquence est une diminution de la vitesse du processus d'oxydation.

Les réactions (11) et (12) forment le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  dont la concentration augmente car il est relativement stable. Cette espèce est l'agent de ramification dégénérée de température intermédiaire. Lorsque la température s'est suffisamment élevée (vers 950 K), la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  intervient par la réaction (13) qui est une ramification. La concentration en radicaux  $\text{OH}$  augmente rapidement, l'alcane est consommé par la réaction (10) et la température augmente fortement conduisant à l'autoinflammation durant laquelle intervient la ramification de haute température :



**Résumons :** la ramification dégénérée du mécanisme d'oxydation de basse température correspond à la décomposition de cétohydroperoxydes tandis que celle du mécanisme d'oxydation de température intermédiaire correspond à la décomposition du peroxyde d'hydrogène. Lorsque la température s'élève, la transition entre ces deux mécanismes s'effectue suite au déplacement des équilibres exothermiques (2) et (7) dans le sens de la dissociation des adduits.

L'Annexe I.3 présente schématiquement le mécanisme d'oxydation des alcanes à plus de trois carbones entre 600 et 1000 K [*Ribaucour (2002b)*].

#### I.3.2.4 Mécanisme d'oxydation des alcènes

Comme nous l'avons vu précédemment, les alcènes font partie des premiers produits d'oxydation des alcanes. Ce sont également des composants des carburants essence. L'oxydation des alcènes passe par l'addition des radicaux actifs du système ( $\text{OH}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{HO}_2$ ) à la double liaison. Cette addition peut être suivie par l'addition d'une molécule d'oxygène sur le carbone radicalaire formé. Généralement ces étapes vont être suivies par une décomposition de l'adduit pour donner, selon le domaine de température, des aldéhydes et des éthers cycliques à basse température, des aldéhydes et des alcènes inférieurs à haute température.

L'Annexe I.4 montre par exemple l'oxydation du propène [Heyberger (2001)]. Deux schémas réactionnels d'oxydation sont présentés pour les deux domaines de température haute et basse.

Castaldi et coll. ont effectué une étude expérimentale de l'oxydation de l'**éthylène** dans une flamme pré-mélangée et construit un mécanisme détaillé de 664 réactions et 150 espèces [Castaldi (1996)]. Dans le but de simuler la formation des aromatiques dans des flammes de pré-mélange riches de l'éthylène, D'Anna et coll. ont développé un autre mécanisme détaillé comportant 340 réactions et 90 espèces [D'Anna (1998)]. Hidaka et coll. ont étudié l'oxydation de l'éthylène en tube à choc (1100-2100 K, 1,5-4,5 bar) [Hidaka (1999)]. Un mécanisme comportant 161 réactions et 51 espèces a été utilisé pour la simulation numérique. Varatharajan et coll. a modélisé l'autoinflammation de l'éthylène en tube à choc (1000-2500 K, 0,5-100 bar) [Varatharajan (2002)], le mécanisme employé de 34 espèces et de 148 réactions donne des résultats en bon accord avec l'expérience. Carriere et coll. ont modélisé la combustion de l'éthylène [Carriere (2002)]. Il a été validé sur des données de réacteur à écoulement (850-950 K, 5-10 bar et  $\Phi = 2,5$ ) et des données de flamme pré-mélangée laminaire ( $\Phi = 1,5$ ) en utilisant un mécanisme comportant 737 réactions et 86 espèces.

Un mécanisme détaillé comportant 469 réactions et 71 espèces a été utilisé pour modéliser l'oxydation du **propène** dans un réacteur parfaitement agité à la pression atmosphérique et à une température proche de 1200 K [Davis (1999)]. L'auteur avait aussi discuté les profils d'espèces dans un réacteur à écoulement, des vitesses de flamme laminaire et de délais d'autoinflammation en tube à choc [Burcat (1985)]. Un mécanisme du propène comportant 463 réactions optimisé par [Qin (2000)] a été appliqué par le même auteur [Qin (2001)] pour simuler des délais d'autoinflammation mesurés en tube à choc (1270-1820 K, 1-4,7 bar et  $\Phi = 0,5-2$ ) [Burcat (1985)]. Les résultats obtenus ne sont pas en bon accord avec ceux de l'expérience. Un mécanisme de l'oxydation du propène (1295 réactions et 262 espèces) généré automatiquement a été testé pour des conditions de réacteur parfaitement agité (900-1200 K) [Heyberger (2001)]. Le mécanisme reproduit bien la région du coefficient négatif de température et les profils d'espèces. Ce même mécanisme a été utilisé par Heyberger pour simuler des délais d'autoinflammation en tube à choc [Burcat (1985), Qin (2001)]. Zheng et coll. ont appliqué le mécanisme de Qin pour modéliser leurs résultats en réacteur à écoulement [Zheng (2003)], [Qin (2000,2001)]. Les résultats obtenus avec le mécanisme de Qin sont meilleurs que ceux obtenus avec le mécanisme de Heyberger.

Des résultats de sur l'oxydation de l'**iso-butène** en réacteur parfaitement agité (800-1230 K, 1,5 et 10 bar) [Dagaut (1998a)] ont été modélisés par Curran et coll. avec un mécanisme de 100 espèces et 743 réactions [Curran (1992, 1994)]. Baugé et coll. ont effectué une étude expérimentale et de modélisation de l'oxydation de l'**iso-butène** [Baugé (1998)]. Des mesures en réacteur parfaitement agité (833-913 K, 1 bar, 1-10 s) et des délais d'autoinflammation mesurés en tube à choc (1230-1930 K, 9,5-10,5 bar et  $\Phi = 1-3$ ) ont été modélisés. L'oxydation de l'**iso-butène** dans un réacteur à écoulement (920 K, 6 bar) a été modélisé par Chen et coll. à l'aide d'un mécanisme de 3570 réactions et 850 espèces [Chen (2003)]. Heyberger et coll. ont modélisé l'oxydation du **1-butène** dans un réacteur parfaitement agité [Chakir (1988)] (900-1200 K) et en tube à choc (1200-1670 K, 6,7-9,0 bar et  $\Phi = 0,5-2$ ) en utilisant un mécanisme de 377 réactions et 180 espèces [Heyberger (2002)].

Ribaucour et coll. ont étudié l'autoinflammation du **1-pentène** dans une machine à compression rapide (600-900 K, 6 - 9 bar) avec un mécanisme de 888 réactions et 179 espèces [Ribaucour (1998)].

Ribaucour et coll. ont modélisé l'autoinflammation du **cyclohexène** dans une machine à compression rapide (650-900 K, 7,6–15,8 bar) en utilisant un mécanisme de 1024 réactions et 136 espèces [Ribaucour (2002a)].

L'oxydation du **1,3 butadiène** a été étudié par Dagaut et coll. dans un réacteur parfaitement agité (750-1250 K, 1 et 10 bar et  $\Phi = 0,25 - 2$ ) [Dagaut (1998b)]. Un mécanisme de 91 espèces et 666 réactions a été employé pour simuler les résultats expérimentaux. L'autoinflammation du 1,3 butadiène ainsi que de l'acétylène, du propène et de l'allène en tube à choc (1000-1650 K, 8,5–10,0 bar) a été modélisé par Fournet et coll. [Fournet (1999)]. Le modèle est aussi utilisé pour simuler des profils d'espèces obtenus dans des flammes pré-mélangées laminaires de butadiène [Cole (1984)] et de l'acétylène [Bastin (1988)].

Le Tableau I.2 présente une synthèse des mécanismes d'oxydation des alcènes avec leur gamme de validation.

alcène	réactions	espèces	validation	auteur
éthylène	664	150	flamme	[Castaldi (1996)]
éthylène	340	90	flamme	[D'Anna (1998)]
éthylène	161	51	1100 à 2100 K 1,5 à 4,5 bar	[Hidaka (1999)]
éthylène	148	34	1000 à 2500 K 0,5 à 100 bar	[Varatharajan (2002)]
éthylène	737	86	850 à 950 K 5 à 10 bar	[Carriere (2002)]
propène	469	71	1200 K 1 Bar	[Davis (1999)]
propène	463	-	1270 à 1820 K 0,95 à 4,70 bar	[Qin (2000)]
propène	1295	262	900 à 1200 K	[Heyberger (2001)]
iso-butène	743	100	800 à 1230 K 1,5 et 10 bar	[Curran (1992,1994)]
iso-butène	3570	850	T = 920 K 6 bar	[Chen (2003)]
1-butène	377	180	900 à 1670 K 6,7 à 9,0 bar	[Heyberger (2002)]
1-pentène	888	179	600 à 900 K 6 à 9 bar	[Ribaucour (1998)]
cyclohexène	1024	136	650 à 900 K 7,6 à 15,8 bar	[Ribaucour (2002a)]
1,3 butadiène	666	91	750 à 1250 K 1 et 10 bar	[Dagaut (1998b)]

Tableau I.2 : Travaux de modélisation effectués sur des alcènes.

### I.3.2.5 Mécanisme d'oxydation des aromatiques

Plusieurs travaux de recherche ont été réalisés pour le développement des mécanismes cinétiques chimiques détaillés de l'oxydation du **toluène** et du **benzène**. A notre connaissance le travail le plus récent est celui de Dagaut et coll. qui ont développé un mécanisme détaillé pour l'oxydation du toluène et du benzène comportant 120 espèces et 920 réactions [Dagaut (2002)]. Ils ont validé ce mécanisme sur des profils d'espèces en réacteur parfaitement agité (1000-1375 K, 1 bar et  $\Phi = 0,5-1,5$ ), sur des délais d'autoinflammation mesurés en tube à choc (1339-1797 K, 1,95–8,85 bar et  $\Phi = 0,33-1$ ) [Burcat (1982)] et sur des vitesses de flamme (298 K, 1 bar) [Davis (1996,1998a)]. Un mécanisme d'oxydation du toluène a été élaboré par Pitz et coll. comportant 378 espèces

et 1625 réactions [Pitz (2001)]. Il a été validé sur des profils de concentration d'espèce mesurés en réacteur à écoulement ( $p = 1$  bar,  $T = 1173$  K,  $\Phi = 0,76$  et dilution à 98% dans l'azote) [Klotz (1998)] et sur des délais d'autoinflammation mesurés en tube à choc au DCPR de Nancy (1300-1700 K et  $\Phi = 0,5-1,5$ ) [Pitz (2001)]. Klotz et coll. ont effectué un complément au mécanisme du toluène développé par Brezinsky [Emdee (1992)] pour améliorer les prédictions des intermédiaires suivants : le 1,3-butadiène, l'acétylène et le benzaldéhyde [Klotz (1998)]. Leur mécanisme comporte 97 espèces et 529 réactions. Il a été validé sur des données en réacteur à écoulement ( $T = 1170$  K et  $\Phi = 0,75$  et 1,25) [Emdee (1992)]. Le mécanisme d'Emdee et coll. comporte 130 réactions. Il a été validé sur des données en réacteurs à écoulement ( $T = 1097$  et 1190 K,  $p = 1$  bar et  $\Phi = 0,65$  à 1,38). Zhong et coll. ont développé une description détaillée des additions des radicaux au cyclopentadiène et des associations avec le radical cyclopentadiényle [Zhong (1997,1998a et 1998b)]. Ils ont inclus ces réactions dans un mécanisme de cinétique chimique détaillé pour le toluène qu'ils ont développé. Lindstedt et coll. ont développé un mécanisme très complet du toluène comportant 141 espèces et 743 réactions [Lindstedt (1996)]. Il ont comparé les résultats de simulation à des résultats expérimentaux obtenus par les techniques suivantes : flamme de diffusion à contre-courant, réacteur à écoulement ( $T = 1120$  et 1190 K,  $p = 1$  bar et  $\Phi = 0,65$  et 1,4), tube à choc ( $T = 1515$  à 1655 K et  $p = 1,85$  à 7,01 bar) et flamme pré-mélangée. Une comparaison modélisation-expérience de l'oxydation du toluène et du benzène a été réalisée par Bittker [Bittker (1995,1988)]. Des mesures de délais d'autoinflammation en tube à choc ( $T = 1272$  à 1797 K,  $p = 1,7$  à 7,9 bar et  $\Phi = 0,25$  à 2) et des profils d'espèces dans un réacteur à écoulement ( $T = 1098$  et 1190 K,  $p = 1$  bar et  $\Phi = 0,75$  à 1,36) sont présentées. Un mécanisme de 143 réactions et 46 espèces a été employé pour la modélisation. Une étude détaillée de l'oxydation des aromatiques (toluène, benzène, éthylbenzène et propylbenzène) à haute température (875-1500 K) a été effectuée par Brezinsky [Brezinsky (1986)]. Des schémas réactionnels de l'oxydation de ces aromatiques et des aromatiques substitués par une chaîne alkyle (à plus de deux carbones) ont été présentés. Des mesures expérimentales en réacteur à écoulement ont servi de base à la construction de ces schémas. L'influence de la température et de la pression sur la chimie d'oxydation des aromatiques est discutée. Un travail similaire plus ancien a été réalisé par Venkat et coll. [Venkat (1982)]. La formation du benzaldéhyde comme produit d'oxydation du toluène a été discutée par [Brezinsky (1984)].

Le Tableau I.3 groupe des mécanismes de l'oxydation du toluène et du benzène avec leur gamme de validation.

aromatique	réactions	espèces	validation	auteur
toluène, benzène	920	120	1000 à 1797 K 1 à 8,85 bar	[Dagaut (2002)]
toluène	1625	378	1173 à 1700 K 1 bar	[Pitz (2001)]
toluène	529	97	1170 K, 1 bar	[Klotz (1998)]
toluène, benzène	130	-	1097 et 1190 K 1 bar	[Emdee (1992)]
toluène	743	141	1120 à 1655 K 1 à 7 bar	[Lindstedt (1996)]
toluène, benzène	143 - 191	46	1100 à 1800 K 1 à 8 bar	[Bittker (1995, 1988)]

Tableau I.3 : Travaux de modélisation effectués sur des aromatiques.

Les modèles d'oxydation montrent un processus commun de la destruction d'un seul cycle aromatique (toluène, benzène, phénol, éthylbenzène, propylbenzène méthylphényl'éther et cyclopentadiène....), [Zhong (1998b), Brezinsky (1986), Venkat (1982)]. La réaction d'initiation des aromatiques inclut l'attaque de l'hydrocarbure par un atome d'oxygène ou d'hydrogène pour donner un aromatique oxygéné comme le phénol et cela avant que le cycle aromatique ne se dégrade. Le cycle benzénique se décompose en espèces de C<sub>6</sub> à C<sub>5</sub> puis en C<sub>4</sub> et par la suite en C<sub>2</sub> et C<sub>1</sub>. La dégradation cyclique de C<sub>6</sub> en C<sub>5</sub> se fait en deux étapes. La première est la réaction du phényle avec une molécule d'oxygène en formant le radical phénoxy  $\Phi\text{O}$  et l'oxygène atomique. La deuxième est la dissociation unimoléculaire du phénoxy en radical cyclopentadiényle et en monoxyde de carbone. La dégradation cyclique de C<sub>5</sub> en C<sub>4</sub> est décrite comme l'oxydation du radical cyclopentadiényle. Le radical cyclopentadiényle est un radical stabilisé par résonance. Quand ce radical se combine directement à l'oxygène moléculaire, il forme la vinyl-1,3-cétone et du formaldéhyde. Cette réaction d'oxydation exothermique transforme rapidement les espèces cycliques insaturées en espèces linéaires. L'oxydation des cétones et des aldéhydes conduit à la formation des produits finaux. La

Figure I.3 présente un schéma réactionnel global de l'oxydation des aromatiques.

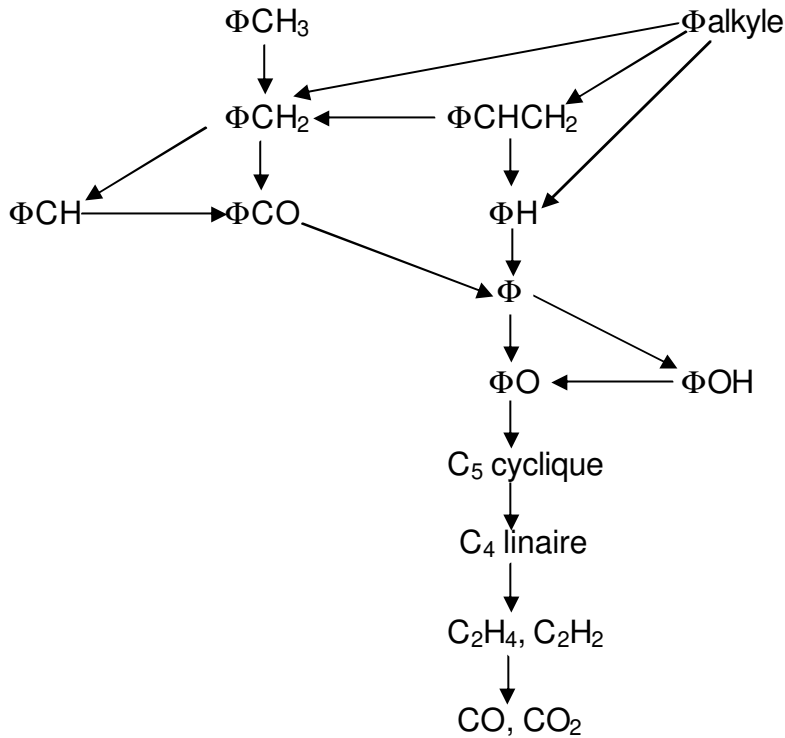


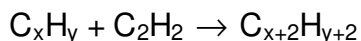
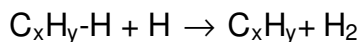
Figure I.3 : Schéma réactionnel global de l'oxydation des aromatiques,  $\Phi$  est le radical phényle.

### I.3.2.6 Mécanisme de formation des suies

De nombreux auteurs présentent les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (ou HAP) comme les précurseurs des suies. La présentation qui suit est extrait du travail de thèse de Moreau [Moreau (2002)]. Les HAP constituent une vaste famille de quelques centaines de composés de structure chimique commune. Ils sont formés de plusieurs noyaux aromatiques (3 à 5 cycles accolés pour la plupart des HAP) et proviennent d'une combustion incomplète. Ils sont à l'état gazeux dans une flamme. Les HAP sont toujours émis sous forme de mélange, avec des proportions liées à la composition initiale du combustible et du type de combustion.

Le mécanisme de formation des HAP le plus connu et le plus utilisé est le mécanisme HACA (Hydrogen Abstraction / Condensation Acetylene) développé par Frenklach [Frenklach (1984)]. Il apparaît que la filière conduisant aux aromatiques, et a fortiori aux polyaromatiques, se trouve sur la voie qui, par déshydrogénation par la chaleur, mène des alcanes (méthane, éthane,...), aux radicaux du type  $\text{CH}_3^\circ$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5^\circ$ , puis aux alcènes ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ...), et aux alcynes ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ...) jusqu'à la formation du premier cycle aromatique. Le mécanisme se poursuit comme indiqué sur l'exemple présenté (Figure I.4).

On y voit se répéter la séquence : addition de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> puis cyclisation permettant la formation de molécules aromatiques de plus en plus grosses. Le mécanisme HACA décrit donc la formation d'un noyau aromatique à partir d'un radical de type C<sub>4</sub>H<sub>5</sub> puis l'arrachement d'hydrogène et addition d'une molécule de type acétylénique. D'une manière générale :



Ce mécanisme permet d'expliquer la formation du premier noyau aromatique et peut-être étendu pour décrire la croissance des HAP voire des suies [Frenklach (1990)].

Pour la formation des suies à partir des HAP, on distingue souvent la phase de **nucléation** correspondant à la formation de premières particules à partir de grosses molécules de HAP se regroupant [Moreau (2002)]. La nucléation correspond à la transformation d'un système moléculaire en un système particulaire (Figure I.5). Ces nuclei peuvent grandir par ajout d'espèces en phase gaz (HAP et /ou acétylène) ou par coagulation entre eux. Les particules passent ensuite d'un état amorphe à une structure graphitique, on assiste à un réarrangement moléculaire par élimination de groupes fonctionnels, cyclisation, condensation et fusion de cycle, déshydrogénation. Cette étape, appelée carbonisation, est parfois englobée sous le terme de nucléation. Certains chercheurs tentent de modéliser la formation des suies, souvent en se basant sur le mécanisme HACA étendu jusqu'aux suies [Frencklach (1990), Appel (2000), Xu (2001)]. Ce mécanisme semble ne pas assez détailler les étapes de nucléation ou de croissance des suies. Pour pallier cette insuffisance certains chercheurs combinent le mécanisme HACA avec un mécanisme de coagulation suie-HAP [Hwang (2001)].

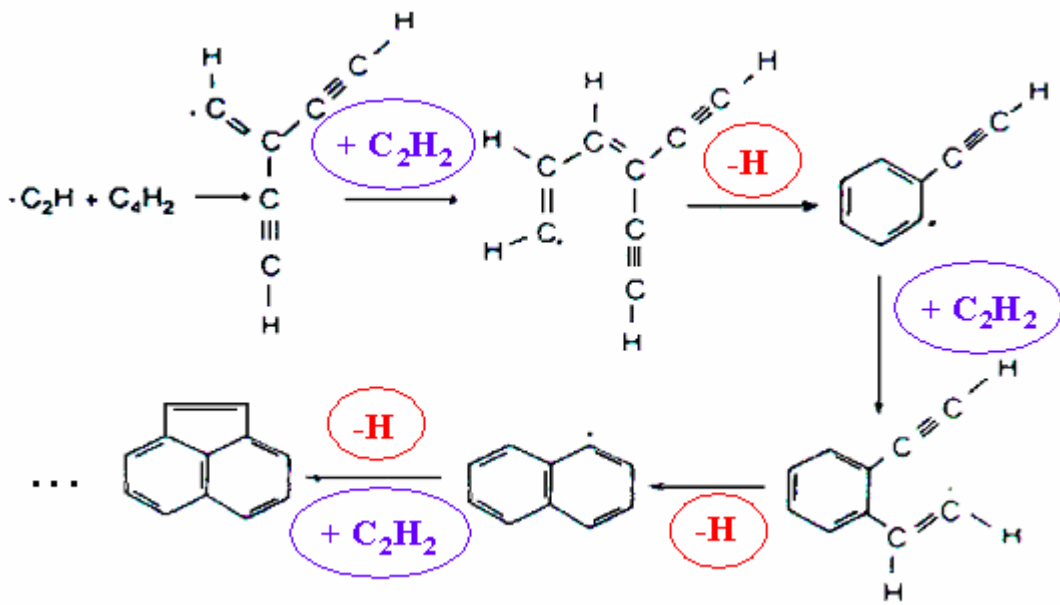


Figure I.4 : Schéma du mécanisme HACA.

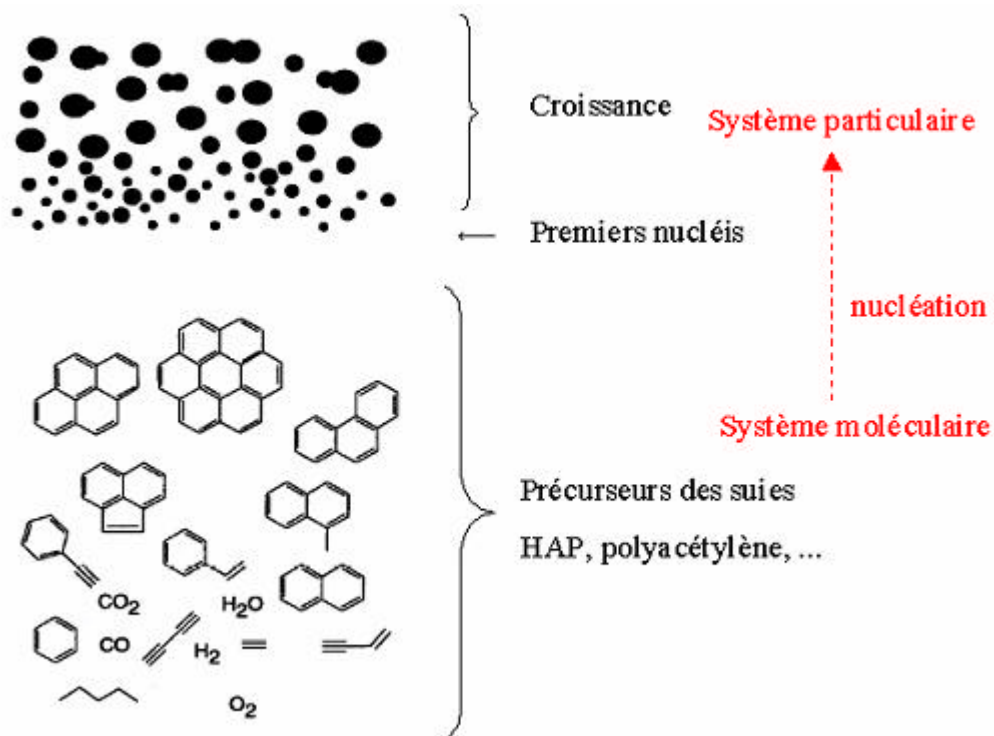


Figure I.5 : Formation des particules primaires de suies à partir des HAP [Moreau (2002)].

La **croissance** des petites particules de suies peut s'effectuer selon trois voies compétitives et (ou) consécutives. On peut distinguer :

- La **croissance de surface** par réactions hétérogènes entre la surface des suies et les espèces hydrocarbonées (HAP) en phase gaz. Elle maintient constant le nombre de particules. Par contre, le diamètre, et par conséquent la fraction volumique augmentent. Ce sont ces réactions hétérogènes qui déterminent essentiellement la quantité de matière carbonée solide produite (jusqu'à 95% de la masse totale).
- La **coagulation** basée sur la fusion de petites particules pour en donner de plus grosses. Ce processus se produit plutôt pour des particules fraîchement formées dans la flamme et mal organisées sur le plan structural. Dans ce cas, la fraction volumique des suies n'est pas modifiée, l'augmentation du diamètre étant compensée par une diminution de leur nombre.
- L'**agrégation** de particules pour former des chapelets de particules de formes et tailles variées sans fusionnement. Ce type de croissance est observable pour des suies plus âgées, plus grosses, car le volume de carbone à réorganiser est plus important.

La croissance de ces premières particules par réaction et/ou coagulation de surface conserve la forme sphérique et s'accompagne d'une déshydrogénation progressive. Le rayon de ces particules est compris entre 10 et 40 nm, ce qui correspond à un million d'atomes de carbone environ. Ces régimes de croissance des suies se produisent plus ou moins simultanément et de ce fait ne sont pas indépendants l'un de l'autre (Figure I.6).

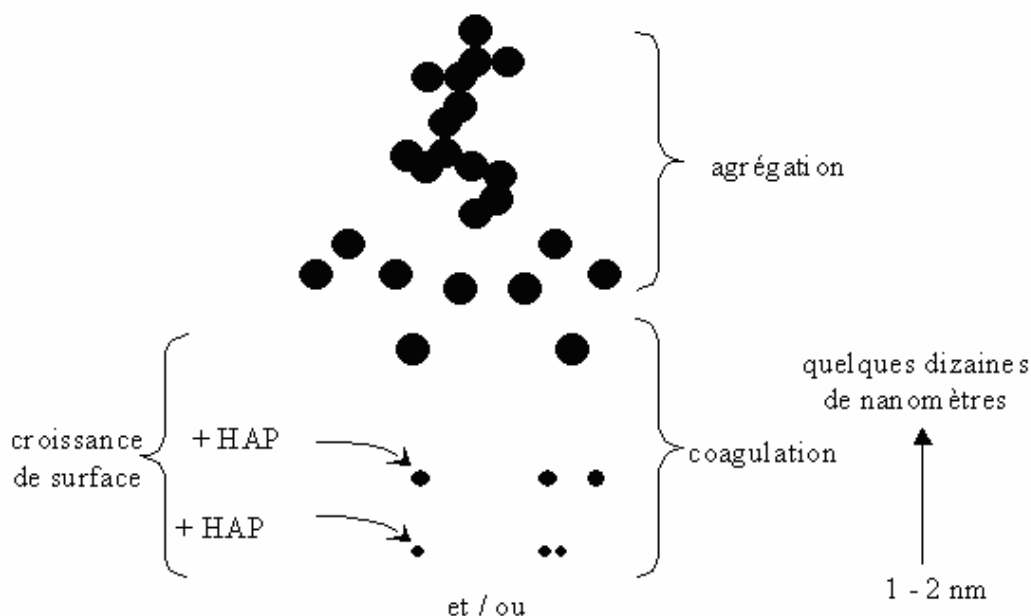


Figure I.6 : Croissance des suies [Moreau (2002)].

## I.4 Simulation numérique de la cinétique chimique dans l'environnement CHEMKIN II

La librairie de programmes **CHEMKIN** développée par SANDIA National Laboratories (USA) est constituée d'un ensemble de programmes écrits en Fortran 77 [Kee (1991)]. Nous utilisons la librairie de l'environnement CHEMKIN II dans sa version 3.3.

Cette librairie rend aisée la formulation d'un problème de cinétique chimique en proposant un formalisme qui n'exige pas de traitement préalable. Les règles d'écriture du mécanisme sont simples et le format des données cinétiques associées est celui des bases de données cinétiques. Le format des données thermochimiques est plus compliqué et ne correspond pas à celui que l'on peut trouver dans les bases de données thermochimiques courantes. Cependant la librairie comporte une base de données thermochimiques [Kee (1992)] et nous avons vu que le logiciel THERM (paragraphe I.3.1.4) permet de générer des données au format CHEMKIN pour les espèces non présentes dans la base. De plus la librairie CHEMKIN étant largement utilisée à travers le monde, il est possible d'obtenir des bases thermochimiques au format voulu auprès des auteurs de mécanismes, certaines bases sont même disponibles sur des sites internet [Burcat (2001)].

Plusieurs codes de cinétique chimique basés sur le formalisme CHEMKIN ont été développés en parallèle par SANDIA National Laboratories. Ces codes permettent de traiter les différents types de réacteur utilisés en recherche : le code **PREMIX** pour le brûleur à flamme plate laminaire, le code **PSR** pour le réacteur parfaitement agité, le code **SENKIN** pour la machine à compression rapide, le tube à choc, la bombe à combustion, le réacteur statique et le réacteur à écoulement piston. La librairie CKLIB offre la possibilité de développer ses propres applications en faisant appel à des programmes de cette librairie. Nous avons exploité cette possibilité pour la création de programmes de post-traitement des résultats de modélisation (voir paragraphe I.4.5).

La Figure I.7 présente un schéma de la structure de l'environnement CHEMKIN et de son rapport avec les codes d'application et les programmes de post-traitement.

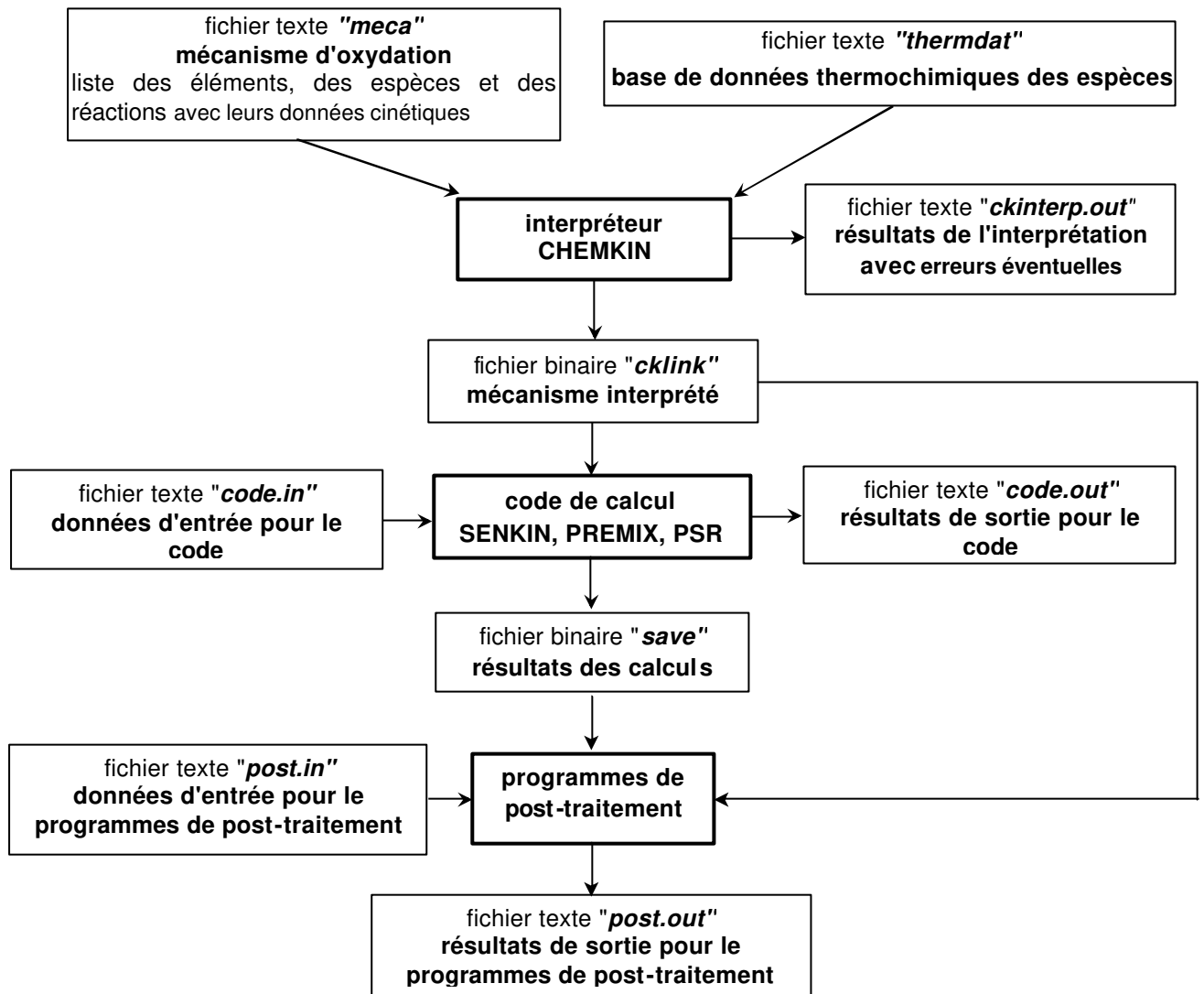


Figure I.7 : Structure de l'environnement CHEMKIN et de sa relation avec un code d'application.

### I.4.1 Format des données cinétiques

L'écriture des réactions du mécanisme est limitée aux réactions élémentaires (ou traitées comme élémentaires), réversibles ou irréversibles, photochimiques ou non, et à celles faisant intervenir un troisième corps avec possibilité de spécifier un coefficient d'efficacité pour des espèces particulières (voir paragraphe 1.2.1.1). Les formalismes de Lindeman, de Troe et du SRI sont disponibles pour la description des zones de "fall-off". Le format standard des données cinétiques est celui de la loi d'Arrhenius à trois paramètres  $A.T^n.exp(-E/RT)$  (voir paragraphe 1.2.2.1). Les valeurs du facteur préexponentiel  $A$ , de l'exposant de température  $n$  et de l'énergie d'activation  $E$  sont

indiquées les unes à la suite des autres après l'équation de la réaction. Les unités utilisées sont  $\text{cm}^3$ , mol, s, cal.

## I.4.2 Format des données thermochimiques

Le format utilisé est celui de la NASA développé par McBride et coll. [McBride (1992)]. Il s'agit d'un format polynomial bien adapté au calcul numérique et utilisant deux jeux de sept coefficients. Le premier jeu dit de "haute température" est valide de 1000 K à 5000 K, le second jeu dit de "basse température" est valide de 298 à 1000 K. Les deux polynômes donnent la même valeur à 1000 K pour toutes les propriétés thermochimiques. Les grandeurs thermochimiques molaires standard sont décrites par les polynômes suivants dans chaque domaine de température :

$$\frac{C_p^\circ}{R} = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4 \quad \text{Eq. I.30}$$

$$\frac{H_T^\circ}{RT} = \frac{1}{T} \int_0^T \frac{C_p^\circ}{R} dT = a_1 + \frac{a_2T}{2} + \frac{a_3T^2}{3} + \frac{a_4T^3}{4} + \frac{a_5T^4}{5} + \frac{a_6}{T} \quad \text{Eq. I.31}$$

$$\frac{S_T^\circ}{R} = \int_0^T \frac{C_p^\circ}{RT} dT = a_1 \ln T + a_2T + \frac{a_3T^2}{2} + \frac{a_4T^3}{3} + \frac{a_5T^4}{4} + a_7 \quad \text{Eq. I.32}$$

$$\frac{G_T^\circ}{RT} = \frac{H_T^\circ}{RT} - \frac{S_T^\circ}{R} = a_1(1 - \ln T) - \frac{a_2T}{2} - \frac{a_3T^2}{6} - \frac{a_4T^3}{12} - \frac{a_5T^4}{20} + \frac{a_6}{T} - a_7 \quad \text{Eq. I.33}$$

La fonction  $H_T^\circ$  n'est pas la fonction  $H_T^\circ - H_{298}^\circ$  souvent tabulée dans les tables comme les tables JANAF mais plutôt :

$$H_T^\circ = \Delta_f H_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{C_p^\circ}{R} dT \quad \text{Eq. I.34}$$

De cette manière, les enthalpies standard de réaction  $\Delta_r H_T^\circ$  peuvent être calculées directement par sommation des valeurs de  $H_{k,T}^\circ$  des espèces de la réaction pondérées par les nombres stœchiométriques algébriques  $\nu_k$  de ces espèces (pris positif pour un produit, négatif pour un réactif) :

$$\Delta_r H_T^\circ = \sum_k \nu_k H_{k,T}^\circ \quad \text{Eq. I.35}$$

De manière similaire la fonction  $G^\circ/RT$  peut être utilisée directement pour calculer la constante d'équilibre  $K_c$  exprimée en fonction des concentrations à travers la relation :

$$K_c = (R'T)^{-\sum_k \nu_k} \exp\left(-\sum_k \nu_k \frac{G_{k,T}^\circ}{RT}\right) \quad \text{Eq. I.36}$$

où  $R$  et  $R'$  sont des constantes du gaz parfait exprimées en  $\text{cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  et en  $\text{atm.cm}^3.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  respectivement.

### I.4.3 Interpréteur CKINTERP

L'environnement CHEMKIN utilise un interpréteur nommé **CKINTERP** pour fournir au code de cinétique chimique un fichier unique binaire contenant les données du modèle thermocinétique (Figure I.7). L'interpréteur CKINTERP utilise pour cela les données fournies par l'utilisateur sous forme de deux fichiers texte. Le premier fichier *meca* contient le mécanisme et les données cinétiques associées. Ce fichier est divisé en trois parties délimitées par les mots clés ELEMENTS et END, SPECIES et END, REACTION et END. La première partie comprend la liste des éléments, la seconde celle des espèces présentes dans le mécanisme et la troisième la liste des réactions avec leurs paramètres cinétiques. Le second fichier *thermdat* renferme les données thermochimiques. Nous utilisons la version 2.8 de CKINTERP.

La première fonction de CKINTERP est de contrôler si les formats d'écriture des réactions, des données cinétiques et des données thermochimiques sont en accord avec le formalisme CHEMKIN. En particulier CKINTERP contrôle la conservation des éléments dans les équations bilan, vérifie que tous les éléments et toutes les espèces du mécanisme ont été listés, s'assure que toutes les espèces ont des données thermochimiques dans le fichier *thermdat* et extrait ces données thermochimiques. La deuxième fonction de CKINTERP, si le formalisme est respecté pour l'ensemble des données, est de transcrire ces données sous forme d'un fichier lien binaire *cklink*. Il génère également un fichier texte *ckinterp.out* rappelant la liste des éléments, la liste des espèces et celle des réactions avec leurs données cinétiques. Si des erreurs ont été détectées lors du contrôle du formalisme, elles sont mentionnées dans *ckinterp.out* et le fichier *cklink* n'est pas créé. Le fichier *ckinterp.out* indique également la taille de trois tableaux de travail : un tableau d'entiers, un tableau de réels et un tableau de caractères. Ces tableaux seront utilisés par le code de calcul et la librairie CKLIB. Leur taille varie en fonction du

nombre d'espèces et de réactions dans le mécanisme. Cette information est importante pour le dimensionnement des tableaux utilisés dans les programmes de post-traitement.

Nous avons utilisé pour les calculs de modélisation le code de cinétique chimique SENKIN qui est associé à la librairie de programmes CHEMKIN II. Les paragraphes qui suivent décrivent leur fonctions et caractéristiques ainsi que celles de programmes servant au post-traitement des résultats des calculs.

## I.4.4 Code de calcul SENKIN

### I.4.4.1 Description

Le code de calcul SENKIN prédit l'évolution temporelle d'un mélange gazeux idéal et homogène dans un réacteur fermé [Lutz (1988)], ceci en relation avec le modèle thermocinétique décrit par le fichier lien *cklink*. Il fournit les profils temporels de pression, de température et des fractions massiques des espèces du modèle. Nous utilisons la version 1.6 de septembre 1990.

SENKIN peut traiter cinq types de problème :

- A. système adiabatique à pression constante.
- B. système adiabatique à volume constant.
- C. système adiabatique où le volume est une fonction du temps spécifiée par l'utilisateur.
- D. système où la pression et la température sont constantes.
- E. système où la pression est constante et où la température est une fonction du temps spécifiée par l'utilisateur.

Les problèmes A à C s'appliquent aux cas des phénomènes d'inflammation spontanée. Ces trois options peuvent être utilisées pour modéliser des expériences effectuées en machine à compression rapide et en tube à choc. L'option C permet de prendre en compte la phase de compression d'une expérience en machine à compression rapide (MCR). Les problèmes D et E s'appliquent aux systèmes dont l'exothermicité est faible, soit parce que le processus chimique est faiblement exothermique, soit parce que le mélange contient une proportion importante de diluant. L'option E convient pour modéliser un réacteur à écoulement piston pour lequel le profil de température est connu précisément.

Nous utilisons l'option B pour modéliser nos expériences d'autoinflammation en MCR. Les conditions initiales sont la pression  $p_1$  mesurée en fin de compression, la température calculée  $T_c$  en fin de compression et la composition initiale du mélange.

L'organigramme de fonctionnement de SENKIN est inclus dans la Figure I.7. SENKIN a besoin du fichier lien *cklink* et d'un fichier d'entrée *senkin.in*. Dans ce dernier sont indiquées les conditions initiales du problème (pression, température, composition initiale du mélange), le type de problème traité, un paramètre TLIM définissant le délai d'autoinflammation (temps pour lequel la température atteint pour la première fois une valeur égale à TLIM : TLIM est généralement pris égal à  $T_c + 400$  K) et des paramètres de contrôle de la précision de la solution. SENKIN fait appel au solveur DASAC et à la librairie de programmes CKLIB. Il fournit en sortie un fichier *senkin.out* contenant la valeur du délai d'autoinflammation et un fichier binaire *save* contenant les résultats des calculs à chaque pas de temps.

#### I.4.4.2 Analyse de sensibilité

Les méthodes d'analyse de sensibilité sont très utiles pour mieux comprendre le comportement d'un processus de cinétique chimique simulé avec un modèle thermocinétique détaillé. Elles permettent l'identification des espèces et des réactions importantes pour le phénomène de combustion. Ainsi les réactions qui ont des grandes valeurs de coefficient de sensibilité sont considérées comme des réactions déterminantes de vitesse (voir paragraphe IV.4.1.2). Ces méthodes ont pour but d'examiner l'effet de la modification d'un paramètre du modèle (donnée d'entrée) sur une grandeur déterminée par le calcul (donnée de sortie). Dans l'analyse de sensibilité dite "locale" cet effet est mesuré par la valeur de la dérivée partielle de la donnée de sortie par rapport à la donnée d'entrée. Lorsqu'il s'agit de la dérivée première on parle de coefficient de sensibilité de premier ordre.

Le code SENKIN peut calculer à la demande de l'utilisateur les coefficients de sensibilité locaux de premier ordre des fractions massiques  $y_k$  des espèces et de la température à une modification des paramètres cinétiques  $A_i$  du modèle. Ces coefficients sont notés  $S_{ji}$  et définis par :

$$S_{ji}(t) = \frac{\partial Z_j(t)}{\partial A_i} \quad \text{Eq. I.37}$$

où  $j$  varie de 1 à  $K + 1$  et  $i$  de 1 à  $I$  ( $I$  est le nombre de réactions du mécanisme),  $Z = (T, y_1, y_2, \dots, y_K)$  est le vecteur de température ( $Z_1 = T$ ) et des fractions massiques ( $Z_2 = y_1$ ,

$Z_3 = y_2, \dots, Z_{K+1} = y_K$ ) de dimension  $K + 1$ , et  $A_i$  est le facteur préexponentiel de la réaction  $i$ . Les coefficients de sensibilité varient en fonction du temps parce que les grandeurs  $Z_j$  sont des variables dépendantes du temps.

Afin de s'affranchir des unités des facteurs  $A_i$  différentes pour les réactions du premier et du second ordre dans le modèle et des ordres de grandeur différents des  $Z_j$ , on utilise des coefficients de sensibilité normalisés (encore appelés coefficients logarithmiques) définis par :

$$\overline{S}_{j,i}(t) = \frac{A_i}{Z_j} \frac{\partial Z_j(t)}{\partial A_i} = \frac{\partial \ln Z_j(t)}{\partial \ln A_i} \quad \text{Eq. I.38}$$

Le code SENKIN calcule les coefficients de sensibilité de premier ordre  $S_{ji}$  à chaque pas de temps et les range dans le fichier binaire de résultats *save*. Le programme de post-traitement CKSENS extrait les coefficients  $S_{ji}$  du fichier *save* et calcule les coefficients de sensibilité normalisés à chaque pas de temps (voir paragraphe I.4.5.2).

Le calcul des coefficients de sensibilité est très coûteux en terme de temps de calcul car il comprend systématiquement le calcul des coefficients de sensibilité relatifs à toutes les espèces et à la température et à chaque pas du temps. Pour les mécanismes de taille importante, l'utilisation de l'option "restart" du code SENKIN est indispensable en suivant la procédure décrite ci-après. La déclaration du mot clé "REST" dans le fichier d'entrée *senkin.in* permet d'utiliser les résultats d'un calcul réalisé sans analyse de sensibilité pour générer des résultats avec ces coefficients. Le fichier binaire de sortie *save* obtenu sans analyse de sensibilité est renommé *rest*. On crée un nouveau fichier d'entrée *senkin.in* dont le contenu est le suivant :

- SENS : réalisation de l'analyse de sensibilité pour cette simulation.
- CON (V, T, P, ...) : décrit le problème à traiter (à volume, température, pression constante ou autre).
- REST : reprendre le calcul à l'aide des conditions (pression, température, concentrations d'espèces) sauvegardées dans le fichier binaire de sortie *rest* au temps choisi.
- TRES : temps du début de calcul avec analyse de sensibilité.
- TIME : temps de fin de calcul.

Avec cette procédure, le calcul des coefficients de sensibilité peut-être limité à deux ou trois pas de temps, ce qui réduit considérablement le temps de calcul.

L'analyse de sensibilité locale fournit des informations pour des petites perturbations des facteurs préexponentiels mais pas pour des variations importantes et pas pour des grandeurs globales de simulation comme les délais d'autoinflammation ou de flamme froide (*voir paragraphe II.4.3*). On est obligé dans ce cas d'avoir recours à une analyse de sensibilité dite brute qui consiste à faire varier tour à tour certains paramètres  $A_i$  du modèle et à calculer la variation induite sur les délais et la concentration de certaines espèces à un temps donné. Ayant déterminé une grandeur  $X$  avec le jeu de paramètres initiaux, on effectue une seconde modélisation avec une valeur  $A'_i$  différente de  $A_i$  et on détermine la nouvelle valeur  $X'$  de la grandeur considérée. Les coefficients de sensibilité bruts normalisés sont alors calculés par la formule :

$$S_i = \frac{X' - X}{X} \cdot \frac{A_i}{A'_i - A_i} \quad \text{Eq. I.39}$$

Si la modification opérée sur  $A_i$  est une multiplication par un facteur  $C$  alors l'Equation I.39 devient :

$$S_i = \frac{X' - X}{X} \cdot \frac{1}{C} \quad \text{Eq. I.40}$$

Cette méthode est très facile à mettre en œuvre. Cependant elle est fastidieuse et coûteuse en temps de calcul, aussi n'est-elle appliquée que sur un nombre restreint de réactions dont on sait par expérience que leurs paramètres cinétiques sont sensibles. Ces réactions auront été préalablement identifiées par une analyse de sensibilité locale.

## I.4.5 Programmes de post-traitement des résultats d'un calcul

### I.4.5.1 Programme TIMTEMP

Le fichier binaire de résultats *save* généré par SENKIN a une taille énorme puisqu'il contient les résultats des calculs à chaque pas de temps, ces pas de temps étant très petits en raison de la raideur du système. La représentation graphique et l'analyse des profils temporels de pression, de température et des espèces ne nécessitent pas un découpage temporel aussi fin que celui exigé par la résolution du système d'équations différentielles couplées.

Le laboratoire PC2A a élaboré un programme de post-traitement TIMTEMP ayant pour première fonction de réduire la taille du fichier *save*, ce programme a été amélioré au cours de la thèse. Le principe de la réduction est basé sur une analyse de l'évolution de la pente du profil temporel de température  $T(t)$ . La réactivité du système et les profils de

concentration des espèces sont intimement liés à l'évolution de la température : lorsque la pente du profil  $T(t)$  est importante la réactivité évolue rapidement et inversement. Le programme TIMTEMP sauvegarde les résultats avec une fréquence, qui est faible lorsque la pente est faible, et qui augmente lorsque le gradient devient plus important, comme lors de l'augmentation de température associée à la flamme froide. La seconde fonction de TIMTEMP est de créer un fichier texte  $tpT$  contenant les profils temporels de pression  $p(t)$  et de température  $T(t)$ . Les valeurs de  $p$  et  $T$  sont enregistrées à la fréquence de sauvegarde déterminée par TIMTEMP. La troisième fonction de TIMTEMP est de déterminer le délai de flamme froide lors d'une autoinflammation en deux stades. Celui-ci est défini comme le temps correspondant à la réactivité maximum durant la flamme froide c'est-à-dire le point pour lequel la pente du profil  $T(t)$  est maximum dans la zone de flamme froide. La fonction de sauvegarde des résultats de TIMTEMP étant associée à un calcul de la pente du profil  $T(t)$ , le programme relève le temps qui précède celui pour lequel la pente diminue pour la première fois. La quatrième fonction de TIMTEMP, ajoutée récemment, est de déterminer le délai d'autoinflammation par la valeur maximale de concentration du radical OH. Les fichiers d'entrée sont le fichier binaire *save* et le fichier *timtemp.in*. Ce dernier contient :

- le nombre minimum de pas de temps à sauvegarder. Ce paramètre est à moduler en fonction de la valeur du délai d'autoinflammation.
- le temps initial de la sauvegarde. Sauf exception ce paramètre est pris égal à zéro.
- le temps final de la sauvegarde. Généralement ce paramètre est pris égal au délai d'autoinflammation mais il peut être plus faible si l'on désire une description plus détaillée d'une période de temps située avant l'autoinflammation (par exemple, la zone de flamme froide).

Les fichiers de sortie sont le fichier binaire réduit de résultats *rsave*, le fichier texte *tpT.xls* contenant les profils  $p(t)$  et  $T(t)$  et le fichier texte *tcf* contenant le délai de flamme froide et le délai d'autoinflammation déterminé par la valeur maximale de concentration du radical OH.

#### I.4.5.2 Programme CKSENS

Le programme de post-traitement CKSENS extrait les coefficients de sensibilité de premier ordre  $S_{j,i}$  du fichier binaire *save* généré avec les mots clés REST et SENS et les normalise. La normalisation se fait selon l'expression suivante tirée de l'Equation I.38 :

$$\overline{S_{j,i}}(t) = \frac{A_i}{Z_j(t)} S_{j,i}(t) \quad \text{Eq. I.41}$$

Les valeurs de  $Z_j(t)$  étaient également sauvegardées dans le fichier *save*, le calcul de coefficient  $S_{j,i}$  est aisé. Le programme CKSENS a été développé au laboratoire et amélioré au cours de la thèse pour réaliser une analyse des coefficients de sensibilité calculés par SENKIN. Ses fonctions sont les suivantes :

- Calculer les coefficients de sensibilité normalisés relatifs à la température ou/et à des espèces données.
- Classer les réactions du mécanisme en fonction de la valeur absolue de leurs coefficients de sensibilité normalisés.

Le fichier d'entrée *cksens.in* contient : (1) le nom du fichier binaire de résultats *rsave*, (2) le temps initial et final de l'analyse, (3) le temps et le numéro l'espèce pour lesquels les réactions sont classées par ordre décroissant de leur coefficients de sensibilité pour effectuer ensuite la réduction du mécanisme (*voir paragraphe IV.4*), (4) les numéros d'espèces pour lesquelles nous souhaitons extraire leurs coefficients de sensibilité et (5) les numéros de réactions pour lesquelles nous demandons d'afficher les coefficients de sensibilité par rapport aux variables étudiées. Les numéros des espèces et des réactions sont accessibles dans le fichier de sortie texte de l'interpréteur CHEMKIN *ckinterp.out*. Les fichiers de sortie sont au nombre de cinq. Le fichier *cksensp* contient les valeurs temporelles de coefficients de sensibilité des vingt premières réactions qui ont les plus grands coefficients de sensibilité positifs par rapport à la température ou/et à des espèces demandées. Le fichier *cksensn* a le même contenu que le fichier *cksensp* mais pour les réactions qui ont des coefficients de sensibilité négatifs. Le fichier *cksensr* contient les valeurs temporelles de coefficients de sensibilité des réactions souhaitées par rapport à la température ou/aux espèces demandées. Le fichier *cksensm* contient les réactions qui ont les plus grands coefficients de sensibilité négatif ou positif par rapport à la température ou/aux espèces demandées. Le fichier *cksens.out* contient le classement de toutes les réactions du mécanisme suivant l'ordre décroissant des valeurs absolues de leurs coefficients de sensibilité. Ce fichier sera utilisé lors la réduction du mécanisme par le programme "CKRANA" (*voir paragraphe I.4.5.5*).

### I.4.5.3 Programme CKVITE

Un mécanisme de cinétique chimique détaillé inclut des réactions consécutives, compétitives, et des réactions réversibles. Il est très difficile de prévoir quelles sont les

réactions prépondérantes du processus chimique ainsi que le sens d'évolution des réactions qui sont supposées réversibles. En effet, dans la majorité des cas la constante de vitesse inverse  $k_r$  des réactions réversibles est calculée par CKLIB à partir de la constante de vitesse directe  $k_f$  et de la constante d'équilibre  $K_c$  de la réaction, on a donc aucune idée de sa valeur.

L'analyse des flux réactionnels ou analyse de vitesse pour une espèce a justement pour but d'identifier les réactions prépondérantes pour sa formation et sa consommation. En réalisant cette analyse pour plusieurs espèces on peut établir le diagramme des réactions prépondérantes du mécanisme à un instant donné. En répétant cette procédure à différents temps on accède au comportement dynamique du processus chimique. Le programme CKVITE a été développé au laboratoire et amélioré au cours de cette thèse pour réaliser cette analyse. Ses fonctions sont les suivantes :

- calculer pour chaque réaction  $i$  sa contribution  $c_{i,k}$  à la vitesse de formation (si  $c_{i,k} > 0$ ) ou de consommation (si  $c_{i,k} < 0$ ) de l'espèce  $k$ , avec  $c_{i,k} = \nu_{k,i} r_i$  où  $\nu_{k,i}$  est le nombre stœchiométrique de l'espèce  $k$  dans la réaction  $i$  et  $r_i$  la vitesse nette de la réaction  $i$ .
- classer par ordre d'importance les réactions formant et consommant l'espèce  $k$ . Le classement s'effectue sur la valeur absolue de la contribution de la réaction, cumulée entre le temps initial du calcul  $t_0$  et un temps final d'analyse  $t_f$  fixé. La contribution est normée à chaque pas de temps  $j$  en divisant celle-ci par la vitesse de formation ou de consommation de l'espèce concernée.

- pour la formation  $\sum_{t_j=t_0}^{t_f} \frac{c_{i,k}(t_j)}{v_{form,k}(t_j)}$  où  $v_{form,k}(t_j)$  est la vitesse de formation de l'espèce

$k$  au temps  $t_j$  définie par  $v_{form,k}(t_j) = \sum_i c_{i,k}(t_j)$  avec  $c_{i,k}(t_j) > 0$ .

- pour la consommation  $\sum_{t_j=t_0}^{t_f} \frac{c_{i,k}(t_j)}{v_{cons,k}(t_j)}$  où  $v_{cons,k}(t_j)$  est la vitesse de consommation

de l'espèce  $k$  au temps  $t_j$  définie par  $v_{cons,k}(t_j) = \sum_i c_{i,k}(t_j)$  avec  $c_{i,k}(t_j) < 0$ .

Le fichier d'entrée *ckvit.in* contient le nom de l'espèce  $k$  et le temps final d'analyse  $t_f$ . Les autres fichiers d'entrée sont le fichier *cklink* et le fichier *rsave*. Les fichiers de sortie sont au nombre de trois. Le fichier *ckvitf* contient les profils temporels de la vitesse de formation de l'espèce  $v_{form,k}(t)$ , de la vitesse nette de l'espèce  $v_k(t)$  et des contributions

$c_{i,k}(t)$  des réactions formant cette espèce. Le fichier *ckvitd* contient les profils temporels de la vitesse de consommation de l'espèce  $v_{cons,k}(t)$ , de la vitesse nette de l'espèce  $v_k(t)$  et des contributions  $c_{i,k}(t)$  des réactions consommant cette espèce. Le fichier *ckvitr* contient la liste des équations bilan des réactions prépondérantes pour la formation de l'espèce considérée suivie de celle des réactions prépondérantes pour la consommation de l'espèce considérée.

#### I.4.5.4 Programme CKRATE

Le programme CKRATE a été développé au laboratoire et amélioré au cours de cette thèse. Ce programme permet de réaliser l'étude des vitesses directes, inverses et nettes d'une série de réactions pour un intervalle de temps donné. Le calcul de ces vitesses s'effectue à l'aide du sous-programme CKKFKR figurant dans la librairie de programme CKLIB. Ce sous-programme permet le calcul des vitesses directes et inverses des réactions du mécanisme pour des conditions données de température, de pression et de fractions molaires.

Le fichier d'entrée *ckrate.in* contient les numéros de réactions pour lesquelles nous demandons d'étudier les vitesses directes, inverses et nettes ainsi que l'intervalle de temps souhaité. Les autres fichiers d'entrée sont le fichier *cklink* et le fichier *rsave*. Le seul fichier de sortie *ckrate.out* contient une liste des réactions étudiées avec ses vitesses directes, inverses et nettes pendant l'intervalle de temps défini.

#### I.4.5.5 Programme CKRANA

Ce programme a été construit au cours de la thèse pour l'analyse des vitesses nettes de toutes les réactions d'un mécanisme. La vitesse nette d'une réaction varie dans le temps en fonction de l'état du système défini par la température, la pression et les concentrations des espèces. Le classement des réactions du mécanisme par rapport à leurs vitesses nettes est donc différent d'un instant à un autre. La réalisation d'un "plan" des classements des réactions à chaque instant du phénomène simulé donne une vision de la dynamique du mécanisme et identifie les réactions qui conservent une vitesse nette supérieure à un certain seuil pendant toute la durée de simulation (Figure I.8).

L'analyse de vitesse des réactions est à la base d'une technique de réduction de mécanismes détaillés originale élaborée au cours de cette thèse (*voir paragraphe IV.4*). Cependant, la réduction ne peut pas être basée uniquement sur une analyse de vitesse car certaines réactions ayant une vitesse inférieure au seuil appartiennent à une séquence réactionnelle dont elles limitent la vitesse : elles sont déterminantes de vitesse pour cette

séquence. Le couplage de l'analyse de vitesse identifiant les "réactions rapides" avec une analyse de sensibilité identifiant les "réactions déterminantes de vitesse" constitue le principe de la technique de réduction.

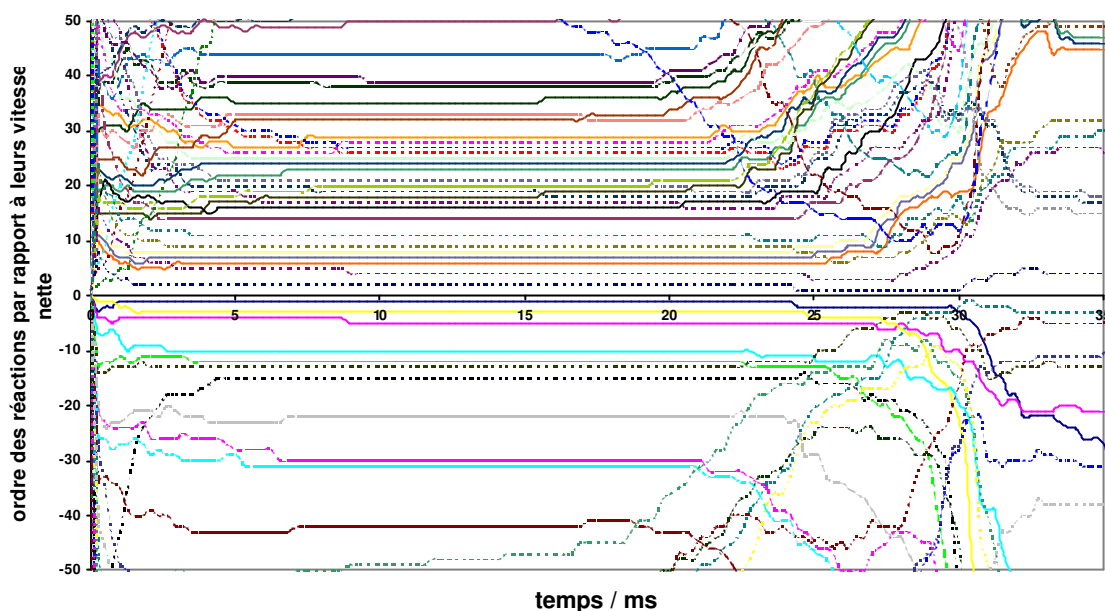


Figure I.8 : Plan des classements des réactions par rapport à leur vitesse nette pour un mécanisme de l'iso-octane, lors d'une simulation d'une autoinflammation, à chaque instant. Les conditions paramétriques sont celles de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 13,22$  bar et  $T = 708$  K.

Le fichier d'entrée *ckrana.in* du programme CKRANA contient le temps défini pour effectuer le plan global des 50 réactions les plus rapides, le seuil de vitesse de réaction, le nombre de réactions déterminantes de vitesse à prendre en compte lors la réduction et les temps initial et final souhaités de l'analyse. Les autres fichiers d'entrée sont le fichier *cklink*, le fichier *rsave* et le fichier *cksens.out* déjà créés par CKSENS (paragraphe 1.4.5.2).

Ce programme a six fichiers de sortie. Le fichier de sortie *ckrana.f* contient une liste temporelles des dix réactions les plus rapides dans le sens direct. Le fichier de sortie *ckrana.c* a le même contenu que le fichier *ckrana.f* mais pour les dix réactions les plus rapides dans le sens inverse. Le fichier de sortie *ckrana.g* contient l'ordre temporel des cinquante réactions les plus rapides dans le sens directe et inverse au temps défini pour le plan. Le fichier de sortie *mech.red* contient le mécanisme réduit construit selon les paramètres de réduction choisis dans *ckrana.in*. Le fichier de sortie *cksup.out* contient deux listes : une liste des réactions lentes et non déterminantes de vitesse et une liste des espèces supprimées du mécanisme original pour construit le mécanisme réduit *mech.red* ainsi que les nombres de ces espèces et réactions. Le fichier de sortie *ckfastrl.red* contient

la liste des réactions rapides identifiées par l'analyse de vitesse et des réactions lentes déterminantes de vitesse identifiées par l'analyse de sensibilité. La Figure I.9 présente un organigramme du programme CKRANA.

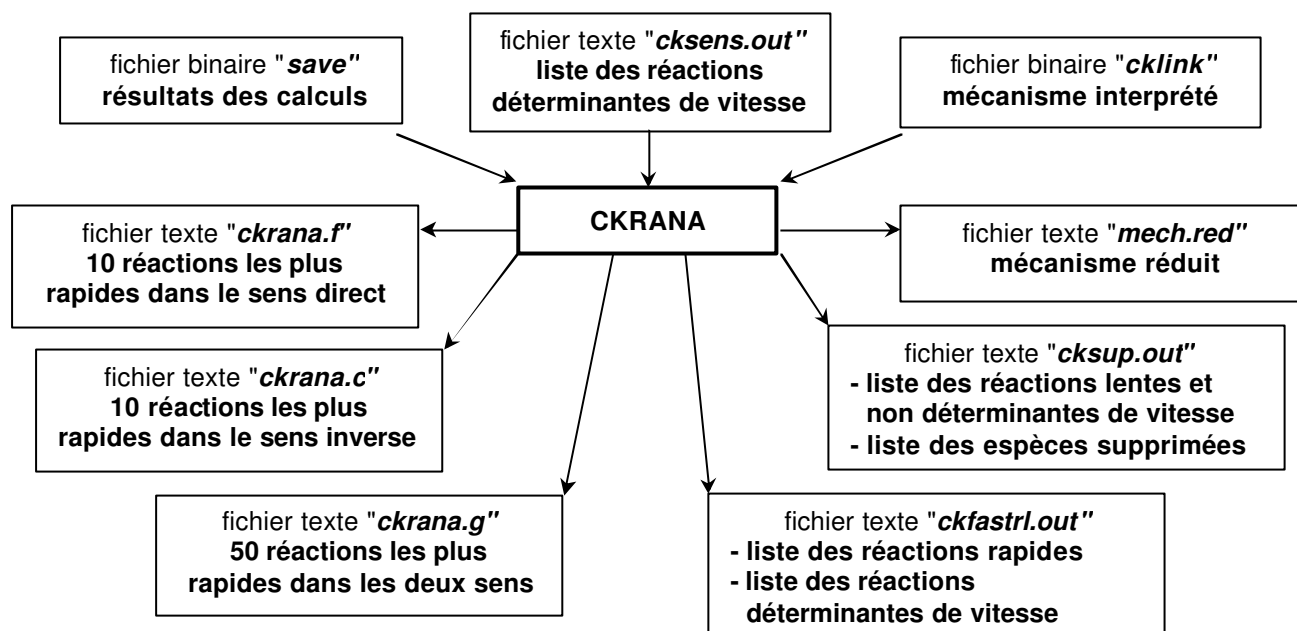


Figure I.9 : Fichiers d'entrée et de sortie du programme CKRANA.

#### I.4.5.6 Programme CKPROF

Ce programme, construit au laboratoire et amélioré au cours de cette thèse, permet de réaliser l'extraction des profils de concentrations d'une série d'espèces pour un intervalle de temps donné à partir du fichier binaire de résultats *rsave*.

Le fichier d'entrée *ckprof.in* contient les numéros d'espèces pour lesquelles les profils de concentration sont souhaités. Les autres fichiers d'entrée sont le fichier *cklink* et le fichier *rsave*. Le fichier de sortie *ckprof.out* contient une liste des concentrations temporelles des espèces demandées. Quatre options de concentrations d'espèces sont accessibles : fraction molaire, fraction massique, concentration molaire (mole/cm<sup>3</sup>) et pourcentage en carbone (voir paragraphe II.4.5).

#### I.4.5.7 Programme CKKFKR

Le programme CKKFKR, construit au cours de cette thèse, permet de calculer les constantes de vitesse directe et inverse pour une série de réactions et dans un intervalle de température donné. Dans le cas où il n'y a pas de paramètres cinétiques déclarés pour le sens inverse, les constantes de vitesse inverse  $k_r$  sont calculées à l'aide des constantes

d'équilibre (référence concentration)  $K_c$  et des constantes de vitesse directe  $k_f$  selon l'expression :

$$k_r = k_f / K_c \quad \text{Eq. I.42}$$

La constante d'équilibre (référence concentration)  $K_c$  est liée à la constante d'équilibre thermodynamique  $K$  par :

$$K_c = K \cdot \left[ \frac{P^o}{RT} \right]^{\sum \nu} \quad \text{Eq. I.43}$$

où  $P^o$  est la pression de référence (1bar),  $T$  la température en K et  $\sum \nu$  la somme des nombres stœchiométriques algébriques de la réaction. La constante  $K$  est calculée en fonction des grandeurs thermodynamiques de la réaction selon :

$$K = \exp \left[ -\frac{\Delta G^o}{RT} \right] = \exp \left[ \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{RT} \right] \quad \text{Eq. I.44}$$

Le calcul de l'entropie et de l'enthalpie de réaction pour une température donnée s'effectue à l'aide des sous-programmes CKSOR et CKHORT inclus dans la librairie CKLIB. Un autre sous-programme CKNU est utilisé pour obtenir les nombres stœchiométriques des réactions.

Le programme CKKFKR nécessite deux fichiers d'entrée. Le premier fichier d'entrée *ckkfr.in* contient les numéros de réaction pour lesquelles on souhaite les constantes de vitesse ainsi que les températures minimale, maximale et l'intervalle de température. Le second fichier d'entrée est le fichier *cklink*. Le fichier de sortie *ckkfr.out* contient la liste des constantes de vitesse directe et inverse des réactions demandées pour chaque pas de l'intervalle de température demandé.

#### I.4.5.8 Programme CKCPMX

Il permet de calculer les capacités calorifiques à pression constante d'un mélange dans un intervalle de température donné. Ce calcul utilise le sous-programme CKCPBL figurant dans la librairie CKLIB. Ce programme a été également construit au cours de cette thèse.

Le programme CKCPMX a besoin de deux fichiers d'entrées. Le premier fichier d'entrée *ckcpmx.in* contient les numéros d'espèces, les fractions molaires du mélange, la température minimale, maximale et l'intervalle de température. Le second fichier d'entrée

est le fichier *cklink*. Le fichier de sortie *ckcpmx.out* contient la liste des capacités calorifiques du mélange pour chaque pas de l'intervalle de température.

#### **I.4.6 Réalisation des calculs de modélisation**

Les calculs de modélisation sont effectués par des supercalculateurs de l'IDRIS (Institut du Développement et des Ressources en Informatique Scientifique). L'IDRIS est une unité propre du CNRS rattachée au département des Sciences et Technologies de l'Information et de la Communication mais dont la vocation est interdépartementale. C'est le centre majeur du CNRS pour le calcul numérique intensif de très haute performance. La connexion avec le supercalculateur s'effectue par un protocole TELNET. Le langage de dialogue avec le supercalculateur est le langage UNIX.

Les calculs correspondant à plusieurs simulations aient des caractéristiques communes sont regroupés et lancés par l'intermédiaire d'une procédure appelée "*job*" dans la terminologie UNIX. Il s'agit d'un fichier contient une série de commandes UNIX qui permet de gérer des calculs successifs. En fonction de son temps total CPU estimé le *job* est mis en file d'attente et est rangé dans une classe définissant un ordre de priorité pour son lancement. Suivant le taux de chargement du supercalculateur les résultats des calculs sont disponibles dans un délai variant de quelques minutes à deux heures.

Les transferts de fichiers entre le micro-ordinateur et le supercalculateur sont réalisés par un protocole FTP (File Transfer Processing). La compilation et l'exécution de CKINTERP, de la librairie de programmes de CHEMKIN, de SENKIN et des programmes de post-traitement ainsi que certaines manipulations sur les fichiers d'entrée et de sortie sont effectuées via des procédures UNIX (suites d'instructions en langage UNIX) analogues aux fichiers BATCH en langage DOS. Le contenu des fichiers de sortie est visualisé sur le micro-ordinateur avec les programmes WORD et EXCEL.

Au cours de cette thèse, une structure de travail a été établie sur le supercalculateur afin de simplifier les tâches. Un classement des fichiers de travail en diverses catégories (modèles, exécution, résultats, scripts, sources) a été réalisé. Le stockage de ces fichiers dans des répertoires définis suivant les catégories est effectué automatiquement par l'intermédiaire de la procédure *job*.



## Table des matières du chapitre II

# Techniques expérimentales pour l'étude des mécanismes d'oxydation

### Chapitre II : Techniques expérimentales pour l'étude des mécanismes

<b>d'oxydation .....</b>	<b>61</b>
II.1 Introduction .....	61
II.2 Réacteurs de laboratoire .....	61
<i>II.2.1 Tubes à choc .....</i>	<i>61</i>
<i>II.2.2 Réacteurs ouverts .....</i>	<i>61</i>
<i>II.2.3 Réacteurs fermés .....</i>	<i>62</i>
<i>II.2.4 Moteurs monocylindre entraînés .....</i>	<i>63</i>
<i>II.2.5 Machines à compression rapide (MCR) .....</i>	<i>63</i>
<i>II.2.6 Les flammes .....</i>	<i>64</i>
II.3 La machine à compression rapide de Lille .....	66
<i>II.3.1 Caractéristiques de la MCR de Lille .....</i>	<i>66</i>
<i>II.3.2 Préparation des mélanges .....</i>	<i>68</i>
<i>II.3.3 Mesure de délais d'autoinflammation .....</i>	<i>69</i>
<i>II.3.4 Température du mélange gazeux comprimé .....</i>	<i>70</i>
<i>II.3.5 Echantillonnage et analyse des produits intermédiaires .....</i>	<i>71</i>



# Chapitre II : Techniques expérimentales pour l'étude des mécanismes d'oxydation

## II.1 Introduction

Les données cinétiques et thermochimiques ainsi que la structure des schémas réactionnels utilisés pour construire les modèles thermocinétiques d'oxydation des hydrocarbures sont souvent incertaines. Il est nécessaire de les tester et les valider sur des données expérimentales. Ces données peuvent être obtenues dans des réacteurs de laboratoire qui couvrent des gammes limitées en pression et température mais qui ont l'avantage par rapport aux réacteurs industriels d'offrir des conditions mieux définies et souvent proche de l'idéalité pour les phénomènes étudiés. Nous allons présenter dans ce chapitre les principaux réacteurs de laboratoire utilisés en précisant leurs gammes de pression et température. Nous indiquerons également leurs principales caractéristiques et leurs éventuelles limitations.

## II.2 Réacteurs de laboratoire

### II.2.1 Tubes à choc

Les tubes à choc ("shock tubes") utilisent la compression par une onde de choc pour porter le mélange à étudier à pression et température élevées. Le domaine de température couvert s'étend de 1200 à 1900 K [Burcat (1971)]. Récemment Adomeit et coll. ont mesuré des délais d'autoinflammation du *n*-heptane compris entre 0,1 et 100 ms, à plus basse température : entre 700 et 1200 K [Ciezki (1993), Fieweger (1994)]. Cependant de telles mesures en dessous de 1000 K sont rarement réalisées car les pertes thermiques deviennent appréciables pour des délais de plusieurs millisecondes et l'idéalité du réacteur n'est plus vérifiée. La température du gaz comprimé par l'onde de choc est calculée en appliquant des méthodes de correction bien établies. Les pressions atteintes varient de trois à plusieurs dizaines de bar. Les grandeurs mesurées se limitent le plus souvent aux délais d'autoinflammation entre 10 et 1000  $\mu$ s.

### II.2.2 Réacteurs ouverts

Deux types de réacteurs ouverts ("flow reactors" ou flow systems") sont largement utilisés pour l'étude de l'oxydation des hydrocarbures : le réacteur à écoulement turbulent ("turbulent flow reactor") et le réacteur parfaitement agité ("perfectly stirred reactor, PSR" ou "constinously stirred tank reactor, CSTR"). Avec ces réacteurs on opère généralement

entre 900 et 1200 K, à des pressions comprises entre 1 et 10 bar avec des temps de séjour variant de plusieurs secondes à basse pression à moins de 100 ms aux pressions les plus élevées. Les études sont généralement effectuées avec une forte dilution par l'azote pour minimiser le dégagement de chaleur de la réaction et ainsi maintenir une température bien définie. Ceci permet de considérer le réacteur comme isotherme mais constitue une différence par rapport aux "conditions moteur".

Dans les réacteurs à écoulement turbulent, la vitesse du flux gazeux est très grande pour éliminer les gradients radiaux et obtenir un écoulement de type piston ("plug flow") dans la zone d'étude. A l'université de Princeton, Dryer et Glassman ont effectué de nombreuses études sur l'oxydation des hydrocarbures dans un réacteur opérant à pression atmosphérique et entre 900 et 1200 K [Dryer (1973)]. Koert a développé un réacteur haute pression fonctionnant jusqu'à 15 bar et dans la gamme de température 600-1000 K [Koert (1994)].

Dans les réacteurs parfaitement agités, l'agitation est obtenue, soit par jets gazeux ("jet stirred reactor, JSR") pour les temps de séjour les plus courts [Dagaut (1988), Lignola (1988) et Ciajolo (1998)], soit par agitation mécanique ("mechanically-stirred flow reactor") pour les temps de séjour supérieurs à plusieurs secondes [Gray (1984)]. La vitesse de mélange doit être infiniment plus rapide que le temps de séjour des gaz dans le réacteur afin que la réactivité soit homogène dans l'ensemble du volume réactionnel. A Orléans a été développé un réacteur parfaitement agité haute pression opérant jusqu'à 40 bar [Dagaut (1995a)]. Les avantages d'un réacteur parfaitement agité sont une uniformité en température et concentration et le maintien d'un état stationnaire ou oscillatoire.

### II.2.3 Réacteurs fermés

Les réacteurs fermés ("closed vessels") ou réacteurs statiques ("static reactors") ont été les premiers réacteurs de laboratoire utilisés. Parmi les travaux des 30 dernières années les articles suivants sont représentatifs des études sur l'oxydation des hydrocarbures effectuées dans ce type de réacteur [Cathonnet (1993), Kaiser (1986), Wilk (1987), Klai (1993)]. Ces réacteurs couvrent la gamme de température 500-900 K et opèrent généralement en dessous de 1 bar avec des enceintes en Pyrex. Ils nécessitent une bonne agitation ("well-stirred conditions") pour obtenir une température homogène dans le réacteur [Griffiths (1971, 1973)] : ceci est un facteur important car les inhomogénéités de température influencent le comportement non isotherme de l'oxydation des hydrocarbures. Les limitations de ce type de réacteur sont liées à l'influence des parois à cause de leur activité cinétique et des pertes thermiques qu'elles engendrent. Les données obtenues

sont surtout intéressantes d'un point de vue qualitatif. Leur utilisation permet uniquement la validation qualitative ou semi-quantitative d'un modèle unidimensionnel à cause de la difficulté à prendre en compte l'influence des parois.

## II.2.4 Moteurs monocylindre entraînés

Les moteurs monocylindre entraînés par un moteur électrique avec ou sans dispositif d'allumage ("fired motored engines" ou "non-fired motored engines" ou "research engines") couvrent les gammes complètes de température et de pression rencontrées par les gaz frais non atteints par la flamme d'un moteur réel. Ils sont souvent couplés avec un système d'échantillonnage, un prélèvement par sonde ou un système d'analyse des gaz d'échappement. On peut donc y mesurer outre des délais d'autoinflammation, des concentrations de produits d'oxydation [*Smith (1984)*, *Øernansky (1986)*, *Leppard (1991)*, *Saetchian (1991)*]. Le temps de réaction est gouverné par la vitesse de rotation du moteur. La température et la pression atteintes en fin de compression dépendent du taux de compression mais aussi de la température et de la pression d'admission. Les limitations de cette technique résident dans la détermination du profil temporel de température et dans les variations de cycle à cycle. Son avantage est qu'elle établit un lien entre les réacteurs de laboratoire conventionnels et les moteurs réels.

## II.2.5 Machines à compression rapide (MCR)

Les machines à compression rapide ("rapid compression machine, RCM") utilisent le principe de la compression comme les tubes à choc, mais ici la compression est de type mécanique : c'est un piston qui porte le mélange étudié à pression et température élevées. Elles ont l'avantage par rapport aux autres techniques de créer pour le mélange étudié des conditions expérimentales très semblables à celles subies par les gaz frais d'un moteur sans les inconvénients. En effet la machine à compression rapide est un dispositif qui reproduit uniquement la phase de compression d'un moteur, ce qui permet de s'affranchir des complications liées à l'ouverture et à la fermeture des soupapes et à la phase de détente. Après la compression, le volume du réacteur reste constant ce qui facilite l'interprétation des phénomènes d'un point de vue cinétique. Le mélange étudié est généralement un prémélange gazeux hydrocarbure/air ce qui constitue une simplification supplémentaire. Le domaine de température couvert par les machines à compression rapide s'étend de 600 à 950 K : il couvre le domaine du régime d'oxydation de "basse température" (environ 600-800 K) et la zone du coefficient négatif de température (zone où vitesse du processus d'oxydation diminue lorsque la température augmente). Il correspond à une zone

où la chimie d'oxydation est très complexe et très variée car très dépendante de la structure de l'hydrocarbure. Les données fournies par les études en machine à compression rapide sont essentielles pour le développement et la validation des mécanismes d'oxydation et d'autoinflammation, qu'ils soient réduits [Halstead (1977), Hu (1987), Griffiths (1994)] ou détaillés [Cox (1996), Westbrook (1998), Ribaucour (1998), Ribaucour (2000a)]. Les pressions atteintes en fin de compression sont très élevées : entre 5 et 25 bar.

Une machine à compression rapide permet de mesurer des délais d'autoinflammation à l'échelle de la milliseconde, entre quelques millisecondes et une centaine de millisecondes : la limite supérieure est liée à la compétition entre la vitesse des pertes thermiques aux parois et celle du dégagement de chaleur de la réaction d'oxydation. D'autres grandeurs globales comme la pression limite d'autoinflammation et la température limite d'autoinflammation, grandeurs qui sont très dépendantes de la structure moléculaire de l'hydrocarbure, sont également fournies par les études en machine à compression rapide [Minetti (1996a), Ribaucour (2000b)]. Si en plus la machine à compression rapide est pourvue d'un système d'échantillonnage permettant d'accéder aux produits intermédiaires d'oxydation formés durant le délai d'autoinflammation [Beeley (1980), Minetti (1994), Minetti (1995)], elle devient un outil parfaitement adapté à l'étude et à la validation des modèles thermocinétiques proposés pour rendre compte de l'oxydation et de l'autoinflammation des hydrocarbures à haute pression et entre 600 et 1000 K.

Une description détaillée de la machine à compression rapide de Lille sera présentée dans le paragraphe II.3.

## II.2.6 Les flammes

La construction des mécanismes dans le domaine dit de haute température (= 1100 K) s'appuie sur des études expérimentales réalisées dans des flammes. Du point de vue chimique une flamme est entretenue par des réactions d'oxydation formant des radicaux très réactifs. Une flamme est le siège d'une émission lumineuse. Cette émission fait suite à des réactions de chimiluminescence (telle la réaction  $\text{CH} + \text{O}_2 = \text{OH(A)} + \text{CO}$  [Gaydon (1957)]) qui produisent des radicaux dans des niveaux électroniques excités. Le retour de ces radicaux vers leur état électronique fondamental s'accompagne d'une émission lumineuse dans un domaine spectral spécifique. En milieu riche, une flamme produit des suies (petites particules carbonées formées lors de la combustion) qui émettent une lumière jaune caractéristique : c'est le cas de la flamme d'une bougie. Les phénomènes physiques qui se produisent dans une flamme sont des transferts de chaleur et de matière

au sein du milieu réactionnel mais aussi avec l'extérieur. La chaleur peut se transférer par conduction, par rayonnement et par convection. La matière peut se déplacer par diffusion.

Nous donnons ci-après quelques termes utilisés pour classer les flammes en différentes catégories.

On définit tout d'abord deux grandes catégories de flamme selon la valeur du nombre de Reynolds  $Re$  de l'écoulement gazeux associé. Ce nombre est défini par :

$$Re = \frac{\rho \cdot u \cdot d}{\mu} \quad \text{Eq. II.1}$$

où  $\rho$  représente la masse volumique du flux gazeux,  $u$  la vitesse du flux,  $d$  le diamètre du brûleur et  $\mu$  la viscosité dynamique du flux.

Si  $Re \leq 2300$ , la flamme est dite laminaire. Si  $Re \geq 2300$ , la flamme est dite turbulente. Les flammes laminaires stabilisées sur un brûleur présentent la caractéristique suivante : les concentrations d'espèces et la température sont stationnaires en un point donné de la flamme. Ces flammes sont utilisées pour la mise au point de mécanismes chimiques d'oxydation. En régime turbulent la vitesse de propagation d'une flamme augmente d'un facteur de 10 à 100. La turbulence permet de brûler une plus grande quantité de combustible ce qui se traduit par une puissance énergétique plus élevée : cet avantage est mis à profit dans les brûleurs industriels et les moteurs automobiles. La turbulence provoque des fluctuations locales des concentrations d'espèces, de la température et de la vitesse de propagation de la flamme.

En ce qui concerne le mélange combustible/comburant, on distingue les **flammes de prémélange** pour lesquelles le comburant et le combustible sont mélangés avant d'être introduits dans le brûleur et les **flammes de diffusion** où le comburant et le combustible se rencontrent par diffusion à la sortie du brûleur alimenté par un flux de combustible.

Pour les flammes de prémélange, la vitesse de propagation est déterminée par les vitesses de réaction d'oxydation régnant dans le front de flamme. Elle est donc contrôlée par les phénomènes chimiques. Dans les flammes de diffusion, la combustion se produit en même temps que le mélange combustible/comburant se réalise. Elle a lieu à la surface de discontinuité entre les réactifs. La vitesse de propagation est essentiellement contrôlée par des phénomènes de diffusion.

L'identification des espèces intermédiaires et finales lors d'un phénomène de combustion est une étape essentielle pour la construction des mécanismes détaillés. L'établissement des profils de concentration des espèces est important pour la validation des mécanismes construits. Une présentation des techniques de mesure de concentration d'espèce est réalisée dans l'Annexe II.

## II.3 La machine à compression rapide de Lille

Le principe d'une MCR est de comprimer à l'aide d'un piston un mélange gazeux inflammable à l'intérieur d'une chambre de combustion fermée de volume constant. La compression s'effectuant en quelques dizaines de millisecondes est quasi-adiabatique. La rapidité de la compression permet d'atteindre des températures comprises entre 600 et 950 K en modifiant le rapport des capacités calorifiques du mélange. L'étendue de cette gamme de température peut varier en fonction du taux de compression, de l'adiabaticité de la compression et de la température initiale de la chambre qui peut être chauffée. Des pressions maximales de plusieurs dizaines de bar peuvent être obtenues en fin de compression avec un taux de compression typique de 10:1. La pression et la température élevées atteintes en fin de compression vont favoriser le développement d'une réactivité chimique pouvant conduire à une autoinflammation du mélange gazeux. L'enregistrement de grandeurs globales telles que la pression et l'émission lumineuse permet de mettre en évidence la réactivité et l'autoinflammation qui se caractérise par une augmentation brutale de la pression et une émission lumineuse intense.

### II.3.1 Caractéristiques de la MCR de Lille

La MCR de Lille (Figure II.1) a été mise au point, testée et automatisée par [Ribaucour (1992a)]. Elle est décrite en détail dans différentes publications [Carlier (1990), Ribaucour (1992b)] et thèses [Ribaucour (1992a), Roubaud (1999), Lemaire (2001), Ribaucour (2002), Vanhove (2004)], seules les caractéristiques importantes des éléments principaux sont rappelées ici. Les grandeurs caractéristiques de cette machine sont les suivantes :

- diamètre de la chambre : 50 cm
- volume de la chambre en fin de compression : environ 40 cm<sup>3</sup>
- hauteur de la chambre en fin de compression : 20 mm
- taux de compression actuel : 9,2:1

La chambre de combustion est équipée d'un capteur de pression piézo-électrique et d'une vanne pour introduire le mélange gazeux dans la chambre. En configuration normale la chambre comporte un hublot latéral en pyrex pour enregistrer l'émission lumineuse des phénomènes à l'aide d'un photomultiplicateur.

La MCR de Lille est originale par sa conception "à angle droit" : les axes des pistons moteur et compresseur font un angle de 90°. Cette conception a l'avantage par rapport aux machines "en ligne" [Affleck (1968), Park (1990), Beeley (1980)] de découpler les mouvements des pistons moteur et compresseur grâce à une came (Figure II.2). Elle assure ainsi un arrêt du piston compresseur sans rebond en fin de course. La hauteur de la chambre de combustion en fin de compression et après compression est parfaitement définie. Cependant la vitesse du piston compresseur est limitée par rapport aux machines en ligne en raison des frottements mécaniques au niveau du chariot-came.

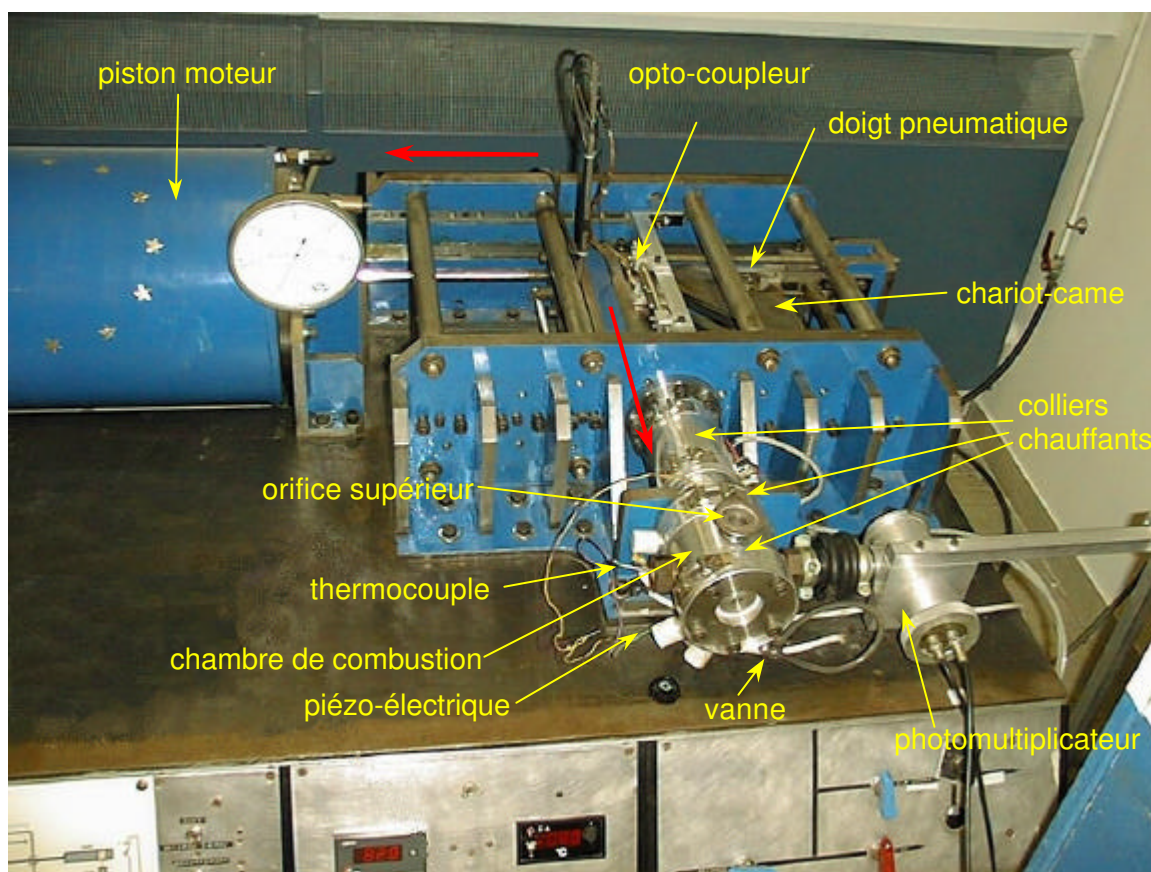


Figure II.1 : Photographie de la machine à compression rapide de Lille. Principaux composants de la machine.

Un second aspect original de la MCR de Lille est l'implantation d'accès sur la chambre pour des dispositifs de diagnostic (Figure II.2). Dès le départ la conception de la chambre a été pensée pour permettre un prélèvement du mélange réactionnel et un dia-

gnostic laser. Le prélèvement s'effectue par adaptation d'un dispositif d'échantillonnage rapide sur l'orifice supérieur de la chambre. Le principe de ce dispositif sera décrit dans le paragraphe II.3.5. Le diagnostic laser est rendu possible par l'implantation de deux hublots latéraux et d'un hublot central en quartz. La machine a été utilisée dans cette configuration pour des mesures de température par diffusion Rayleigh à 532 nm sur un mélange non réactif [Desgroux (1995)]. L'excitation laser était focalisée au centre de la chambre à travers un des hublots latéraux. Le signal Rayleigh était collecté à 90° à travers le hublot central. Malgré le confinement relativement important, une précision de 30 K a été obtenue pour la mesure instantanée de la température.

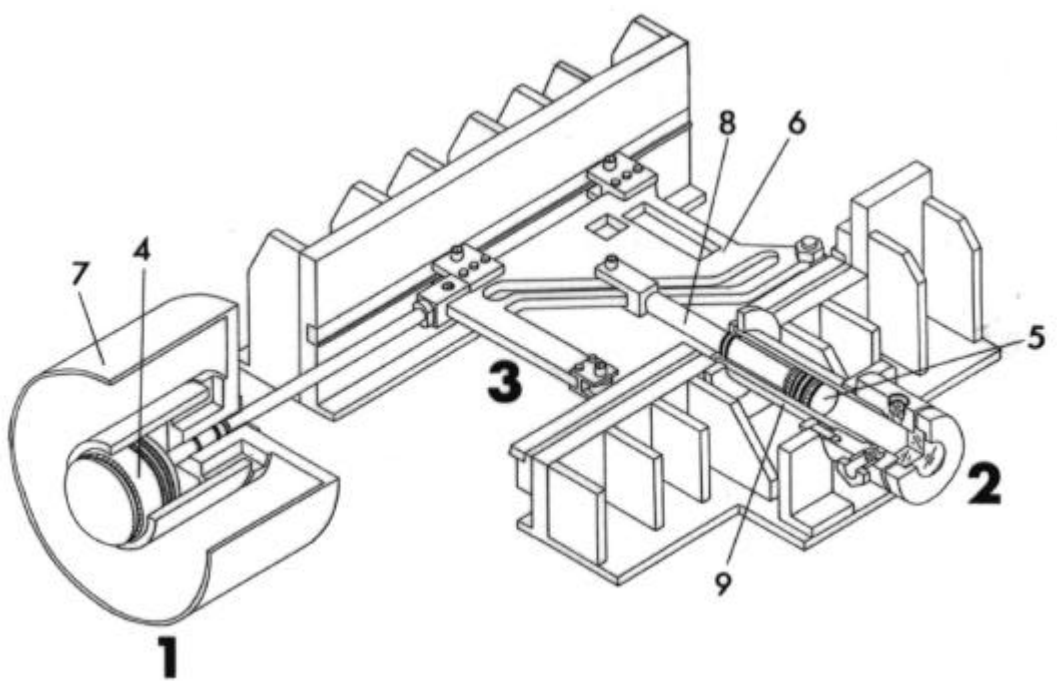


Figure II.2 : Perspective isométrique de la MCR de Lille. 1 : piston moteur, 2 : chambre de combustion, 3 : chariot-came, 4 : tête du piston moteur, 5 : tête du piston compresseur, 6 : came, 7 : réservoir d'air comprimé : 8 : tige du piston compresseur, 9 : cylindre du piston compresseur.

### II.3.2 Préparation des mélanges

Les mélanges gazeux hydrocarbure/O<sub>2</sub>/inerte sont préparés dans un banc par la méthode des pressions partielles. Le dispositif de préparation comporte 13 ballons en Pyrex isolés par des robinets en Téflon (Figure II.3). Ces ballons sont tapissés de feuilles d'aluminium pour protéger les mélanges gazeux des rayons lumineux. L'ensemble est connecté à deux jauges de pression capacitatives (0-13,3 kPa et 0-133 kPa) et à une pompe primaire de mise sous vide. Les constituants des mélanges sont introduits sous forme gazeuse dans l'ordre des pressions partielles croissantes. Les hydrocarbures sont

dégazés à l'azote liquide puis introduits par évaporation spontanée dans les ballons de dilution. Avant d'être utilisés, les mélanges gazeux sont laissés quelques heures à température ambiante pour obtenir une bonne homogénéisation.



Figure II.3 : Dispositif de préparation des mélanges introduits dans la chambre de combustion de la MCR de Lille.

### II.3.3 Mesure de délais d'autoinflammation

Une des applications de la technique de la MCR est la mesure de délais d'autoinflammation. Le délai d'autoinflammation est défini comme l'intervalle de temps entre l'initiation de la réaction d'oxydation dans le mélange réactif et le déclenchement de l'autoinflammation. Il résulte de la compétition entre la vitesse de dégagement de chaleur du processus d'oxydation et la vitesse des pertes thermiques dans le système. Le développement de la réactivité durant la phase de compression est supposé négligeable la compression étant très rapide. Par conséquent le délai est mesuré entre le temps correspondant à la fin de la compression (point mort haut) et le temps correspondant au maximum de la vitesse d'augmentation de la pression associée à l'autoinflammation (Figure II.4).

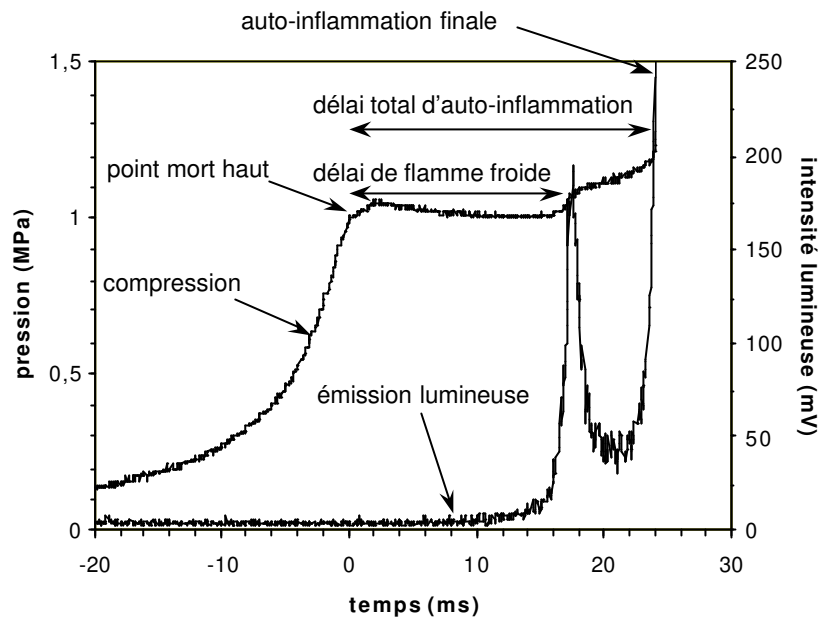


Figure II.4 : Profils temporel de pression et d'intensité lumineuse lors d'une autoinflammation en deux stades.

Au-dessus de 800-850 K l'autoinflammation se produit généralement en un stade. Une autoinflammation en deux stades peut être observée à des températures inférieures lors de l'autoinflammation d'alcanes mais aussi d'autres composés organiques. Le premier stade correspond à un phénomène dit de flamme froide, identifié par une légère augmentation de pression et un pic d'émission lumineuse bleuâtre présentant les bandes caractéristiques du formaldéhyde excité. Il correspond à une accélération transitoire de la réaction d'oxydation du combustible du mélange. L'intensité de ce phénomène est faible par rapport à la flamme dite normale accompagnant l'autoinflammation et correspondant au second stade : les élévations de pression et de température durant la flamme froide sont de l'ordre de 1 bar et 100 K. On mesure alors, en plus du délai global ou délai total, un délai de flamme froide ou délai de premier stade entre la fin de la compression et le maximum du pic d'émission lumineuse (Figure II.4).

### II.3.4 Température du mélange gazeux comprimé

La température du mélange gazeux comprimé ne peut être mesurée que par des techniques difficiles à mettre en œuvre (microthermocouple [Desgroux (1996)], diffusion Rayleigh [Desgroux (1995), Kalghatgi (1995)] ; elle est donc calculée. Initialement le mélange gazeux occupe un volume  $V_0$  à une pression  $p_0$ . En fin de compression le mélange gazeux a été porté à une pression  $p$  et le volume est  $V$ . Selon l'hypothèse dont le mélange gazeux est affecté par les pertes thermiques durant la compression, on aboutit à

différentes expressions de la température  $T$  en fin de compression. Nous décrivons uniquement le principe de calcul de la température du cœur adiabatique notée  $T_c$  qui est la température de référence utilisée pour caractériser le mélange réactionnel en fin de compression.

Le calcul de la température du cœur adiabatique suppose l'existence d'une zone moins affectée par les pertes thermiques que le gaz de la couche limite en contact avec les parois : cette zone appelée le gaz de cœur ("core gas" en anglais). Ayant subi une compression quasi-adiabatique la température du gaz de cœur est plus élevée que celle de la couche limite. On suppose par contre la pression identique dans toute la chambre. La pression du gaz de cœur en fin de compression est donc assimilée à la pression  $p_f$  mesurée expérimentalement. La température  $T_c$  de ce cœur est calculée par un processus itératif en tenant compte de la dépendance en température de  $\gamma$  qui est le rapport des capacités calorifiques à pression et volume constant du gaz. L'équation utilisée est la suivante :

$$\int_{T_0}^{T_c} \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{dT}{T} = \int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = \ln \frac{p}{p_0} \quad \text{Eq. II.2}$$

Le modèle du cœur adiabatique et le calcul de sa température ont été validés par des mesures de températures et des résultats de modélisations [Ribaucour (2002)].

### II.3.5 Echantillonnage et analyse des produits intermédiaires

L'un des aspects originaux de la machine à compression rapide de Lille est la possibilité de coupler la mesure des délais d'autoinflammation avec l'analyse des produits d'oxydation formés durant le délai.

Les produits sont prélevés dans la chambre de combustion à l'aide d'un système d'échantillonnage (Figure II.5). Le système est fixé sur l'orifice supérieur de la chambre de combustion, il est séparé de la chambre par une membrane constituée de plusieurs feuilles d'aluminium. L'étanchéité du dispositif avec le milieu extérieur est assurée par un ensemble de joints en Viton ou en Téflon. Avant l'échantillonnage, l'électro-aimant est alimenté et maintient le pointeau métallique en position haute. La chambre d'échantillonnage est vidée. Lors de l'échantillonnage, un signal électrique envoyé du système d'acquisition informatique à l'électro-aimant coupe son alimentation (étape 1). Le pointeau métallique, qui n'est plus retenu par l'électro-aimant, est entraîné par le ressort vers le bas (étape 2) et perce la membrane (étape 3). Le mélange gazeux de la chambre

de combustion se détend dans la chambre d'échantillonnage (étape 4) dont le contenu peut être isolé, prélevé puis analysé (étape 5).

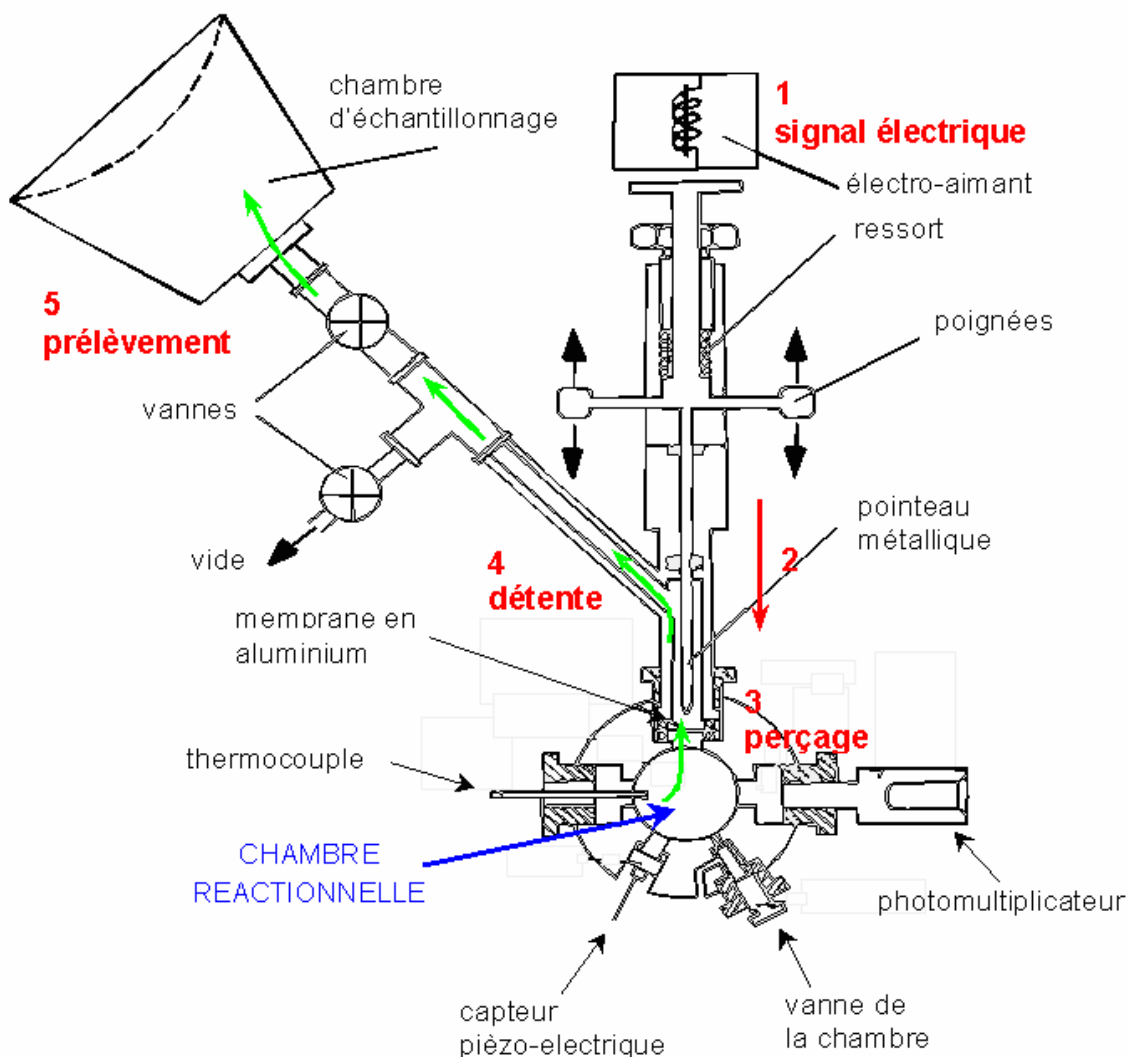


Figure II.5 : Schéma du système d'échantillonnage avec les principales étapes de son fonctionnement.

La Figure II.6 présente un profil de pression avec et sans échantillonnage. La pression chute de 50% en moins de 2 ms. Le rapport volumique avant et après détente est d'environ 1/40. La détente adiabatique provoque un abaissement brutal de la température et de la pression des gaz conduisant à un arrêt instantané de la réactivité.

Avant d'être analysés, les produits gazeux sont transférés de la chambre d'échantillonnage dans un cylindre chauffé, puis comprimés lentement pour être reconcentrés. Un échantillon est prélevé par une seringue à gaz puis est analysé.

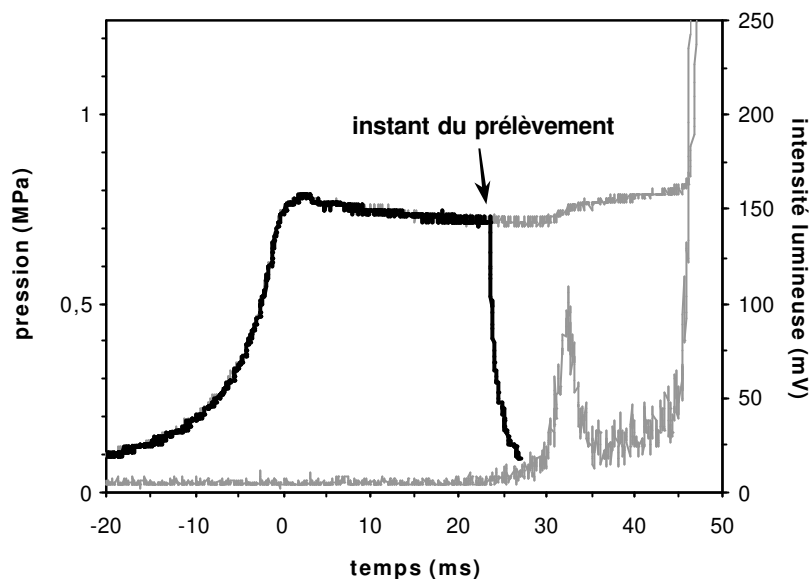


Figure II.6 : Profils de pression avec et sans prélèvement.

La technique analytique choisie est la chromatographie en phase gazeuse sur colonnes capillaires avec détection par spectrométrie de masse, par ionisation de flamme (FID) ou par thermoconductivité (TCD). Du fait de la grande différence de masse molaire entre les intermédiaires récoltés (allant d'un atome de carbone à une dizaine), deux colonnes capillaires différentes sont utilisées : une colonne CP-Porabond Q (copolymère de styrène et de divinylbenzène greffé, épaisseur de phase : 5  $\mu\text{m}$ , longueur : 50 m, diamètre intérieur : 0,32 mm) pour l'identification des hydrocarbures légers ( $\text{C}_1$  à  $\text{C}_7$ ), et une colonne HP-5 (copolymère de diphénylpolsiloxane (5%) et de diméthylpolsiloxane (95%) greffé, épaisseur de phase : 1,05  $\mu\text{m}$ , longueur : 50 m, diamètre intérieur : 0,32 mm) pour l'identification des hydrocarbures plus lourds (à partir de  $\text{C}_7$ ) [Vanhove (2004)]. Les appareils utilisent l'hélium comme gaz vecteur.

L'identification est réalisée par couplage de la chromatographie à la spectrométrie de masse. Les spectres de masse obtenus sont, soit comparés à des spectres de plusieurs bibliothèques ou à des spectres de produits commerciaux ou synthétisés au laboratoire, soit interprétés à partir d'hypothèses sur les structures et les schémas de fragmentation [Minetti (1995) et Lemaire (2001)].



## Table des matières du chapitre III

# Tentative d'amélioration des performances d'un mécanisme de l'iso-octane

### Chapitre III : Tentative d'amélioration des performances d'un mécanisme de

<b>l'iso-octane .....</b>	<b>77</b>
III.1 Introduction .....	77
III.2 Validation du mécanisme dans le domaine de température de la machine à compression rapide .....	77
III.3 Etude analytique .....	81
<i>III.3.1 Analyses de sensibilité.....</i>	<i>81</i>
<i>III.3.2 Analyses de vitesse.....</i>	<i>84</i>
III.4 Tentative d'amélioration du mécanisme.....	86
<i>III.4.1 Modifications des paramètres cinétiques .....</i>	<i>86</i>
III.4.1.1 D'une réaction prise individuellement .....	86
III.4.1.2 D'une famille de réactions .....	86
III.4.1.3 De deux familles de réactions .....	87
<i>III.4.2 Utilisation de paramètres cinétiques calculés par la chimie quantique .....</i>	<i>89</i>
III.5 Conclusion .....	94



# Chapitre III: Tentative d'amélioration des performances d'un mécanisme de l'iso-octane

## III.1 Introduction

Le mécanisme de l'iso-octane élaboré au "Lawrence Livermore National Laboratory" par Curran et coll. comporte 858 espèces et 3606 réactions [Curran (2002)]. Sa validation a été effectuée sur des délais d'autoinflammation et de flamme froide et sur des profils de concentration d'espèces dans une large gamme de température (550 à 1700 K), de pression (1 à 45 bar) et de richesse (0,3 à 1,5). Ces conditions expérimentales sont rencontrées en réacteur à écoulement et en réacteur parfaitement agité [Curran (2002)], en machine à compression rapide (MCR) [Minetti (1996b)] et en tube à choc [Fieweger (1997)].

La validation de ce mécanisme dans le domaine de basse température de la machine à compression rapide montre un désaccord au niveau des délais d'autoinflammation et de flamme froide (*paragraphe III.2*). Une tentative d'amélioration des performances de ce mécanisme dans ce domaine de température est décrite dans ce chapitre.

## III.2 Validation du mécanisme dans le domaine de température de la machine à compression rapide

La validation du mécanisme a été effectuée sur les délais d'autoinflammation et de flamme froide et sur des profils de concentration d'espèces dans les conditions paramétriques de la machine à compression rapide de Lille.

Les Figures III.1 et III.2 présentent une comparaison entre les délais mesurés et ceux prédits par le mécanisme. Les conditions de mesure des délais sont de 10,4 à 15,8 bar pour la pression en fin de compression, de 665 à 885 K pour la température en fin de compression, de 1 pour la richesse et ce pour deux pressions initiales  $p_0 = 220$  et 265 torr. Nous remarquons que le modèle prédit bien les tendances des résultats expérimentaux et surtout la région du coefficient négatif de température, mais le désaccord entre les valeurs de délais expérimentaux et simulés n'est pas négligeable. En particulier, l'écart entre le délai de flamme froide et le délai d'autoinflammation est plus faible dans la simulation que dans l'expérience.

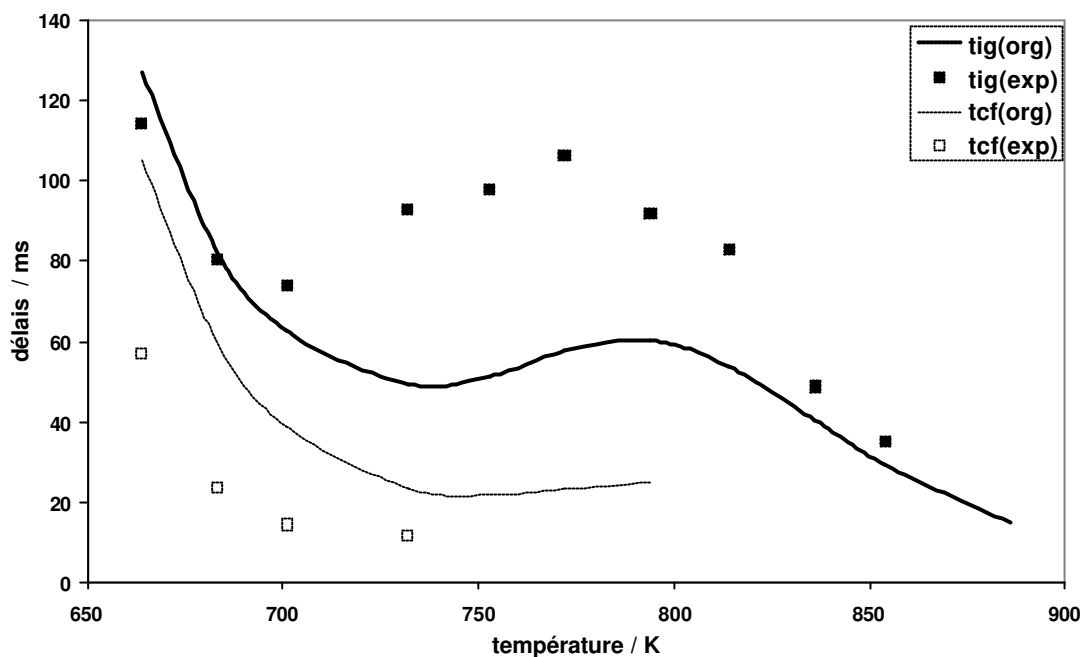


Figure III.1: Comparaison entre les délais d'autoinflammation "tig" et de flamme froide "tcf" de l'*iso*-octane prédits par le mécanisme original "org" et ceux mesurés expérimentalement "exp". Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 10,4 - 14,1$  bar,  $p_0 = 220$  torr.

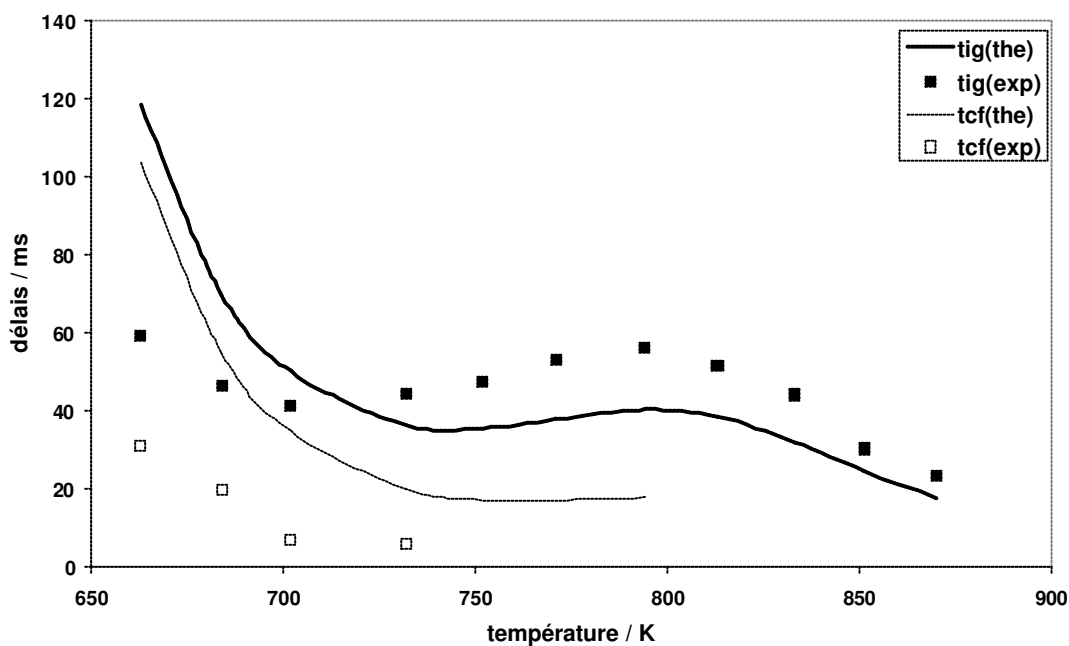


Figure III.2 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation "tig" et de flamme froide "tcf" de l'*iso*-octane prédits par le mécanisme original "org" et ceux mesurés expérimentalement "exp". Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 12,4 - 15,8$  bar,  $p_0 = 265$  torr.

Les Figures III.3 à III.6 présentent une comparaison entre les profils de concentration d'espèces mesurés et ceux prédits par le mécanisme. Les conditions de

mesure sont celles de la machine à compression rapide : pression en fin de compression de 13,4 bar, température en fin de compression de 708 K et richesse de 1.

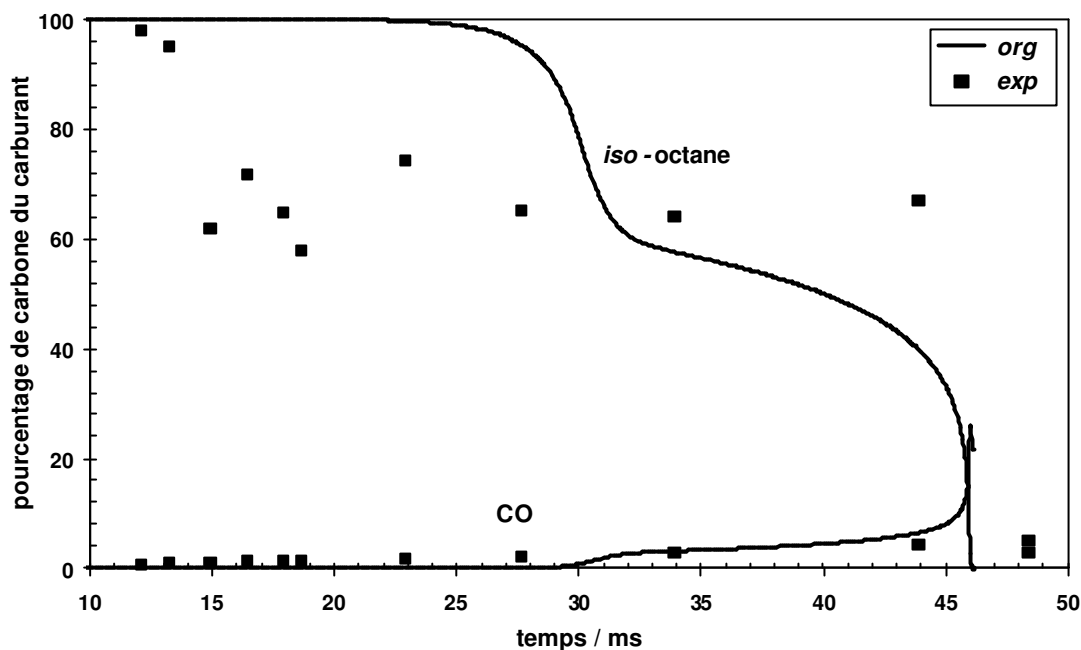


Figure III.3 : Profils de concentration de l'iso-octane et de CO prédits par le mécanisme original "org" et mesurés expérimentalement "exp". Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 13,4$  bar,  $T = 708$  K.

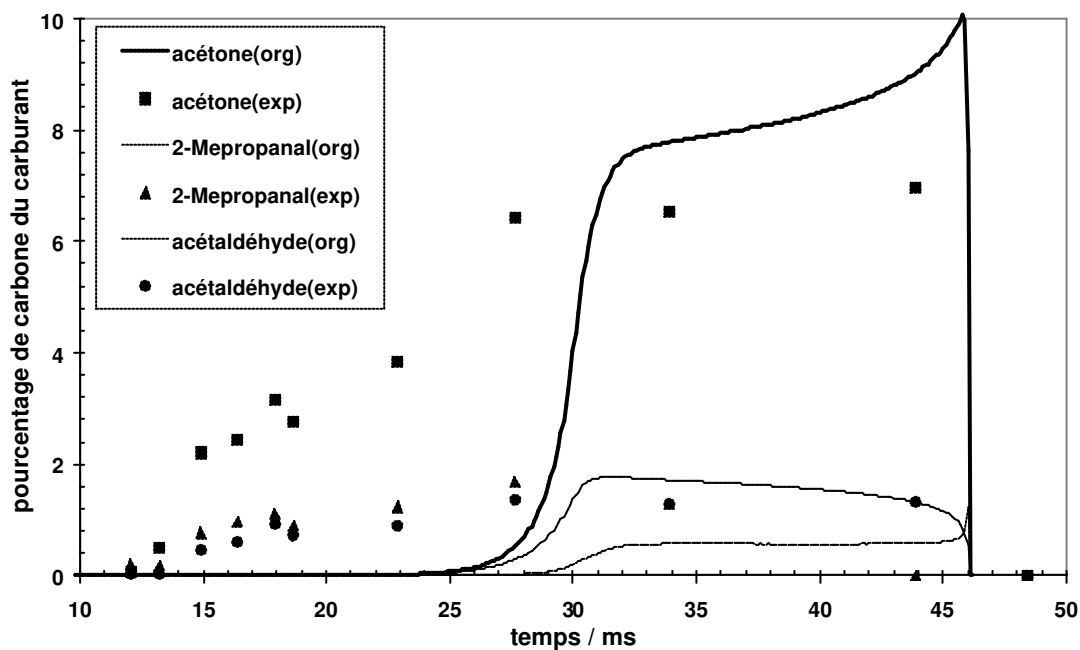


Figure III.4 : Profils de concentration de quelques cétones prédits par le mécanisme original "org" et mesurés expérimentalement "exp". Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 13,4$  bar,  $T = 708$  K.

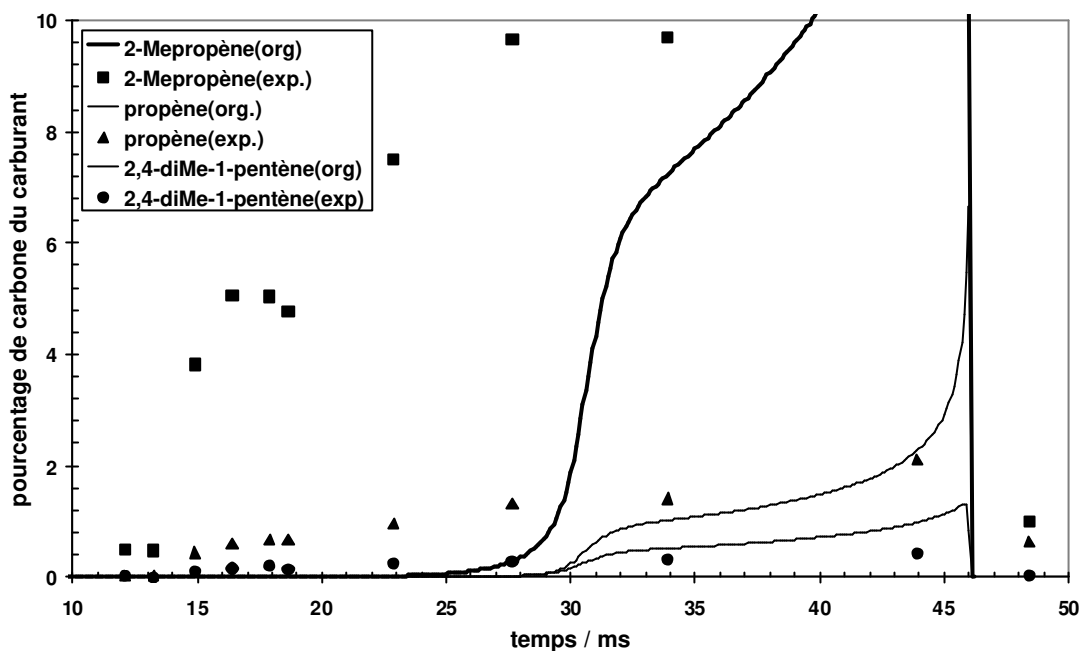


Figure III.5 : Profils de concentration d'alcènes prédits par le mécanisme original "org" et mesurés expérimentalement "exp". Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 13,4$  bar,  $T = 708$  K.

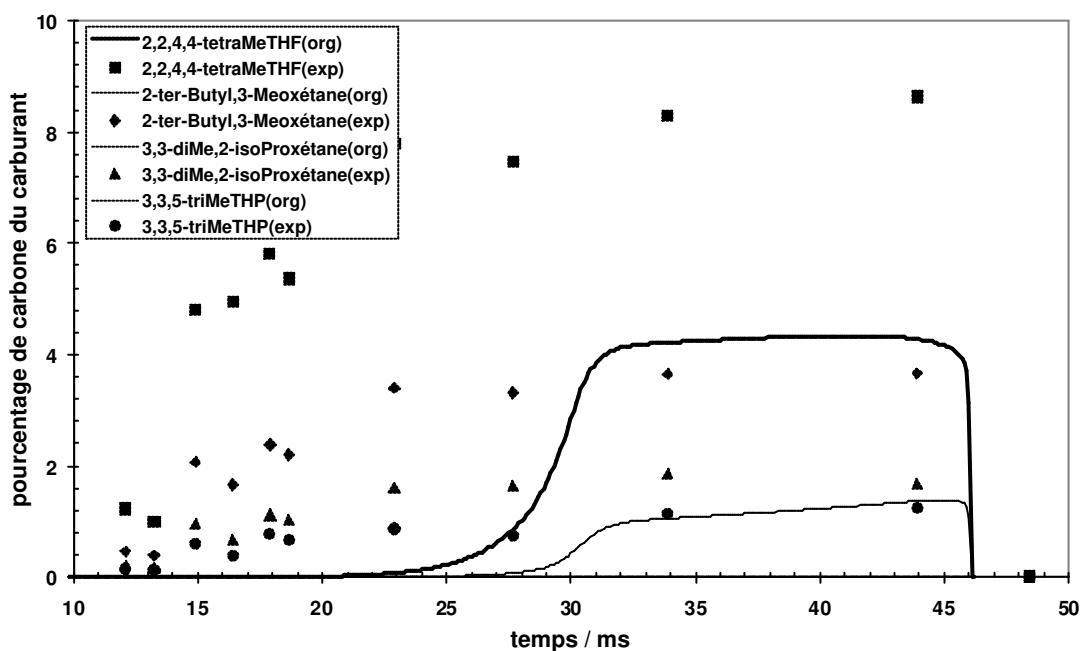


Figure III.6 : Profils de concentration d'éthers cycliques prédits par le mécanisme original "org" et mesurés expérimentalement "exp". Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 13,4$  bar,  $T = 708$  K.

Nous remarquons que le modèle prédit relativement bien les profils de concentration d'espèces, mais il apparaît toujours un décalage par rapport aux délais de flamme froide de l'ordre de 12 ms. Les conditions choisies pour les analyses et les

tentatives d'amélioration de ce mécanisme sont les suivantes :  $\Phi = 1$ ,  $p = 13,4$  bar,  $T = 708$  K.

### III.3 Etude analytique

Nous venons de voir que l'écart entre le délai de flamme froide et le délai d'autoinflammation est plus faible dans la simulation que dans l'expérience. L'objectif de cette étude analytique est essentiellement d'identifier les réactions qui auraient une influence différente sur les deux délais. Les analyses de sensibilité et de vitesse sont un bon indicateur de ces réactions (*voir paragraphes 1.4.4.2 et 1.4.5.3*). Ces analyses ont été réalisées sur des grandeurs jugées essentielles pour les prédictions du mécanisme : la concentration de l'hydrocarbure, la température et la concentration du radical porteur de chaîne OH. Le mauvais accord simulation/expérience surtout au niveau des délais de flamme froide concerne le domaine de la chimie de basse température.

#### III.3.1 Analyses de sensibilité

Nous avons effectué des analyses de sensibilité par rapport à l'iso-octane, la température et le radical OH. Les conditions de calcul sont celles utilisées pour la validation du mécanisme par rapport aux profils d'espèces :  $\Phi = 1$ ,  $p = 13,4$  bar,  $T = 708$  K et à l'instant  $t = 10$  ms qui se situe avant le déclenchement de la flamme froide qui se produit à 30 ms. Les Figures III.7 à III.9 présentent ces résultats.

Les réactions les plus sensibles par rapport à l'iso-octane, la température et le radical OH sont pratiquement les mêmes. Elles peuvent être classées dans l'ordre suivant : 3277, 104, 22, 3275, 3293, 28, 115, 112, 21, 90, 3292, 66 et 3. Ces chiffres représentent les numéros de ces réactions dans le fichier de sortie texte de l'interpréteur. Nous pouvons classer ces réactions selon leur famille dans l'ordre décroissant de sensibilité (RH représente l'iso-octane) :

- (a) Propagation :  $\text{RH} + \text{}^\circ\text{OH} = \text{R}^\circ + \text{H}_2\text{O}$  (3277, 3275).
- (b) 2<sup>ème</sup> isomérisation et formation de cétohydroperoxydes :  $\text{}^\circ\text{O}_2\text{QOOH} = \text{CETO} + \text{}^\circ\text{OH}$  (104, 112).
- (c) 1<sup>ère</sup> isomérisation :  $\text{RO}_2^\circ = \text{}^\circ\text{QOOH}$  (21, 22, 28).
- (d) Initiation :  $\text{RH} + \text{O}_2 = \text{R}^\circ + \text{HO}_2$  (3292, 3293).
- (e) Décomposition des cétohydroperoxydes :  $\text{CETO} = \text{radical carbonylé} + \text{aldéhyde} + \text{}^\circ\text{OH}$  (115).

- (f) Addition d'oxygène aux radicaux hydroperoxyalkyles :  $^{\circ}\text{QOOH} + \text{O}_2 = ^{\circ}\text{O}_2\text{QOOH}$  (90).
- (g) Décomposition des radicaux hydroperoxyalkyles :  $^{\circ}\text{QOOH} = \text{hétérocycle oxygéné} + ^{\circ}\text{OH}$  (66).
- (h) Addition d'oxygène aux radicaux alkyles :  $\text{R}^{\circ} + \text{O}_2 = \text{RO}_2^{\circ}$  (3).

Nous observons que les réactions les plus sensibles dans ces conditions sont les réactions de propagation. Ensuite, viennent les deux isomérisations dont la vitesse dépend du type et du nombre d'hydrogène arraché et de la taille de l'état de transition cyclique impliqué. La réaction d'initiation (3292) lente et endothermique apparaît dans le classement après les réactions d'isomérisation. Enfin, les réactions de décomposition endothermique des cétohydroperoxydes se classent en cinquième position.

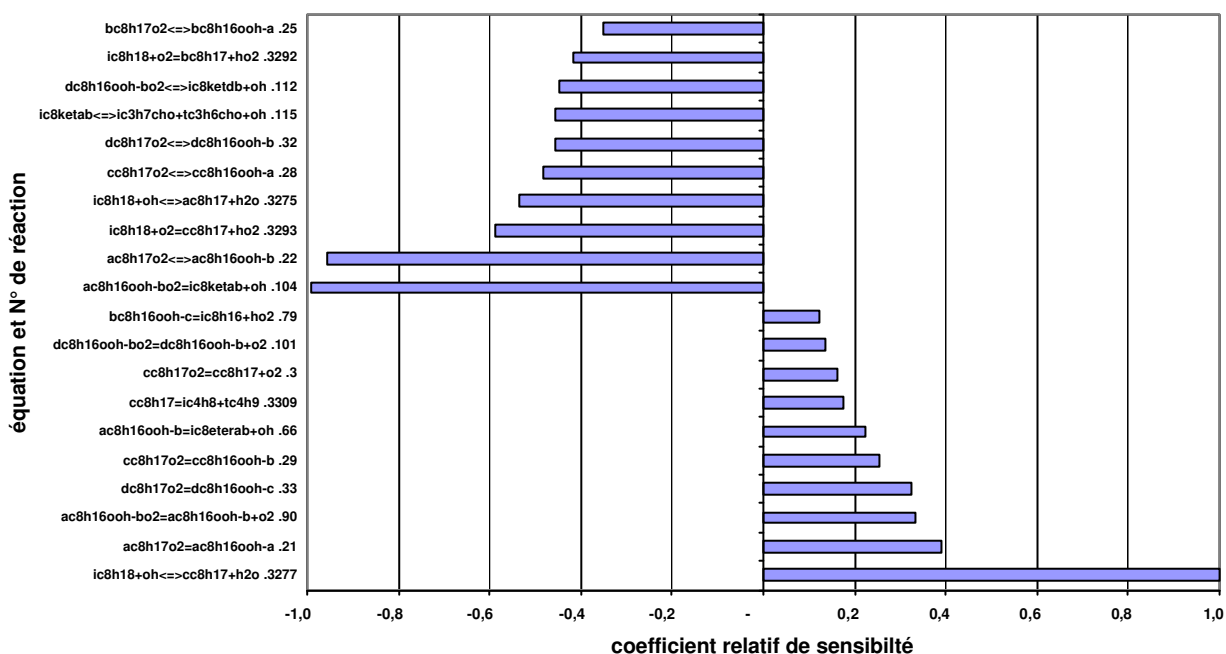


Figure III.7 : Diagramme des réactions les plus sensibles avec leurs coefficients de sensibilité par rapport à l'hydrocarbure (*iso*-octane) à 10 ms. Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 13,4$  bar,  $T = 708$  K.

Chapitre III: Tentative d'amélioration des performances d'un mécanisme de l'iso-octane

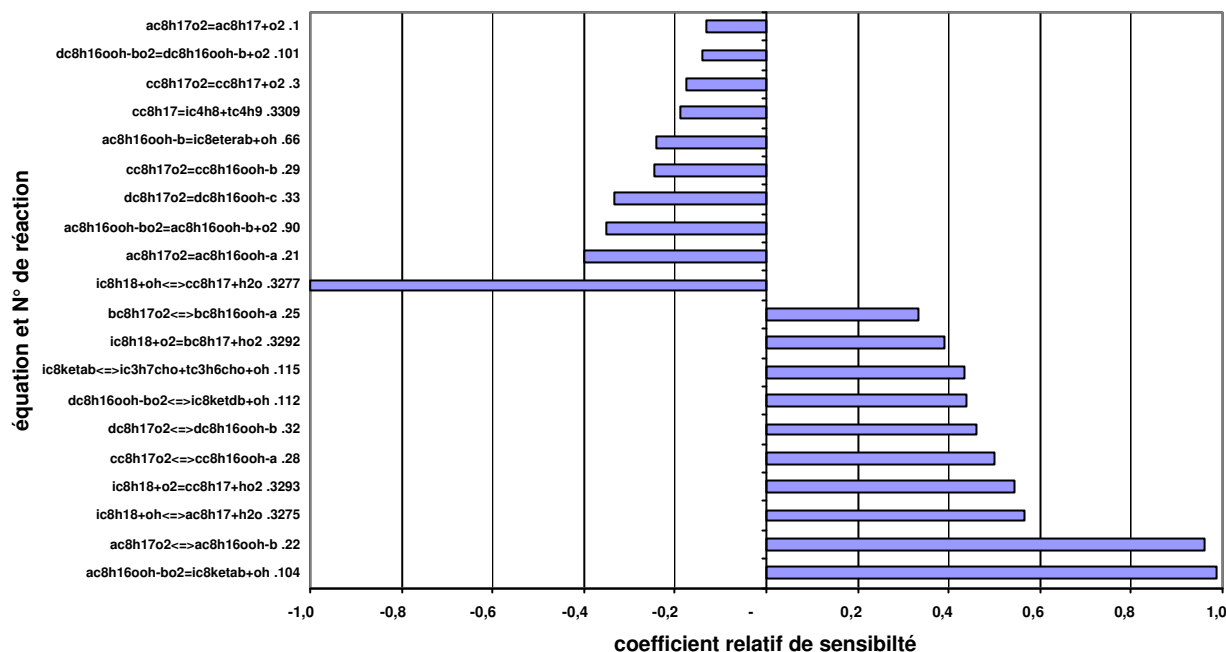


Figure III.8 : Diagramme des réactions les plus sensibles avec leurs coefficients de sensibilité par rapport à la température à 10 ms. Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 13,4$  bar,  $T = 708$  K.

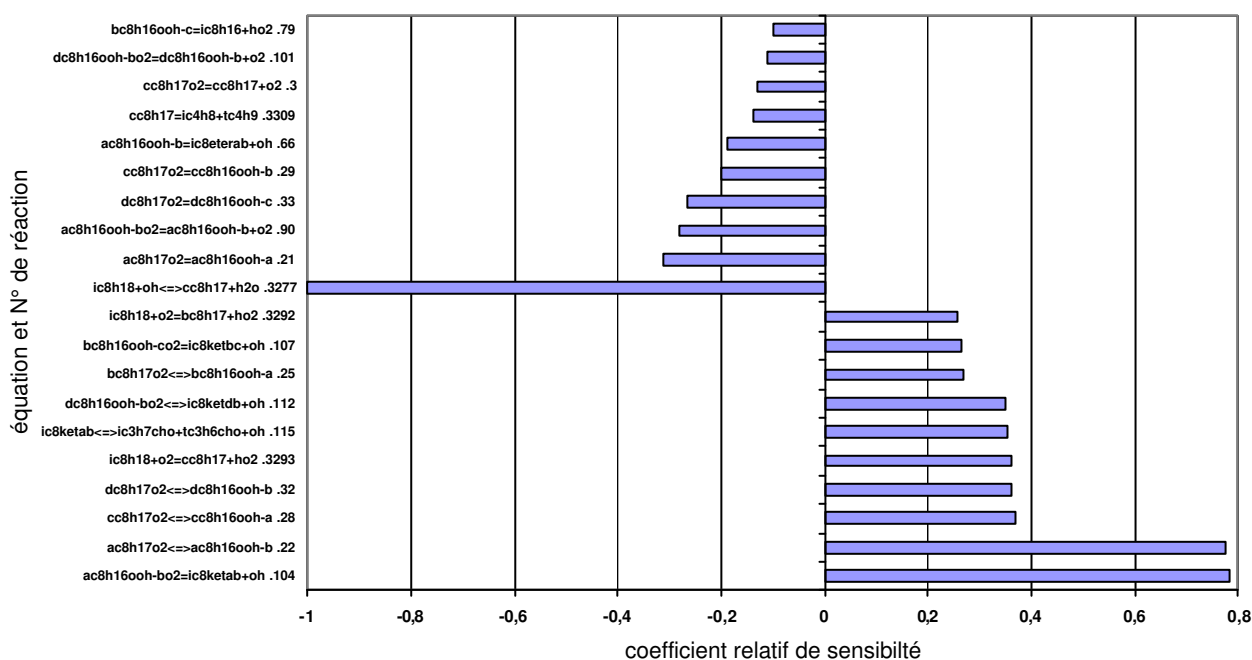


Figure III.9 : Diagramme des réactions les plus sensibles avec leurs coefficients de sensibilité par rapport au radical OH à 10 ms. Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 13,4$  bar,  $T = 708$  K.

### III.3.2 Analyses de vitesse

L'analyse de la contribution des réactions du mécanisme à la formation/consommation de l'hydrocarbure (*iso*-octane) et du radical OH et à l'augmentation/diminution de la température du système a été réalisée dans les conditions de calcul utilisées pour la validation du mécanisme par rapport aux profils de concentration d'espèces (voir paragraphe III.2) :  $\Phi = 1$ ,  $p = 13,4$  bar,  $T = 708$  K. Cette analyse a été effectuée dans l'intervalle du temps 8-12 ms qui se situe avant le déclenchement de la flamme froide qui se produit à 30 ms. Les Figures III.10 à III.12 présentent ces résultats.

Les réactions contribuant le plus à la consommation de l'*iso*-octane, à la variation de la température et à la production du radical OH font partie des mêmes familles identifiées par l'analyse de sensibilité. Aussi, les tentatives d'amélioration du mécanisme vont être basées sur des modifications des paramètres cinétiques des réactions de ces familles.

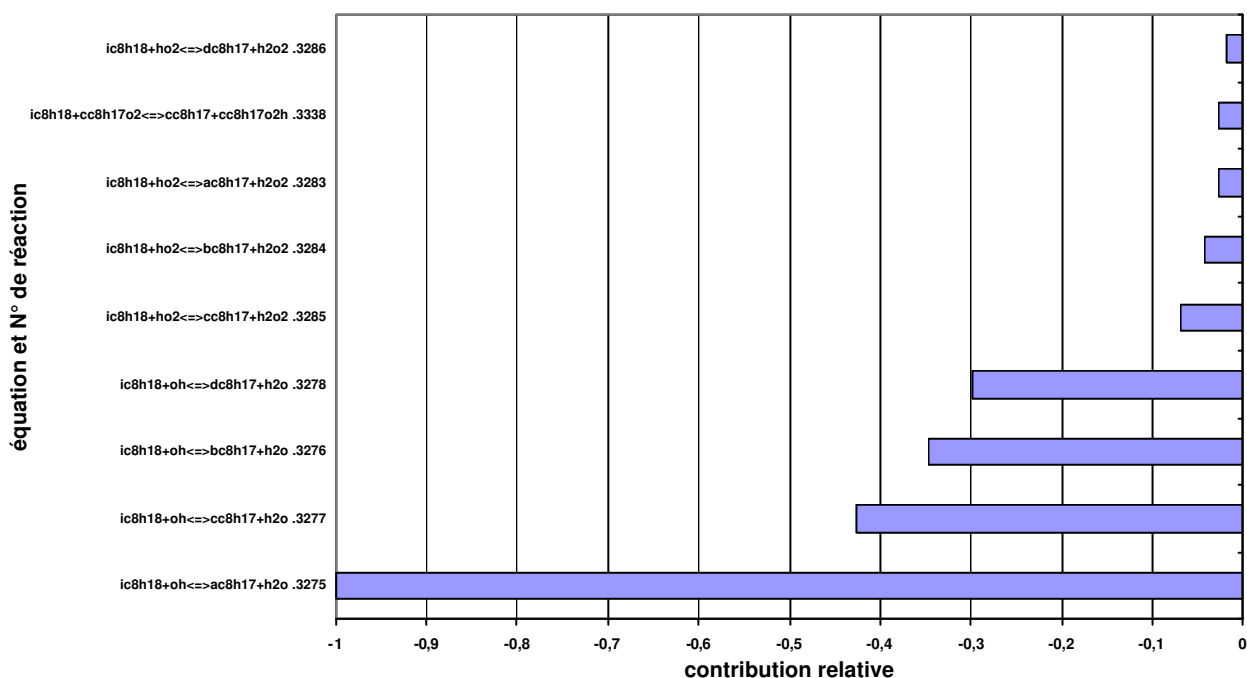


Figure III.10 : Diagramme des réactions contribuant le plus à la formation/consommation de l'*iso*-octane dans l'intervalle 8-12 ms. Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 13,4$  bar,  $T = 708$  K.

Chapitre III: Tentative d'amélioration des performances d'un mécanisme de l'iso-octane

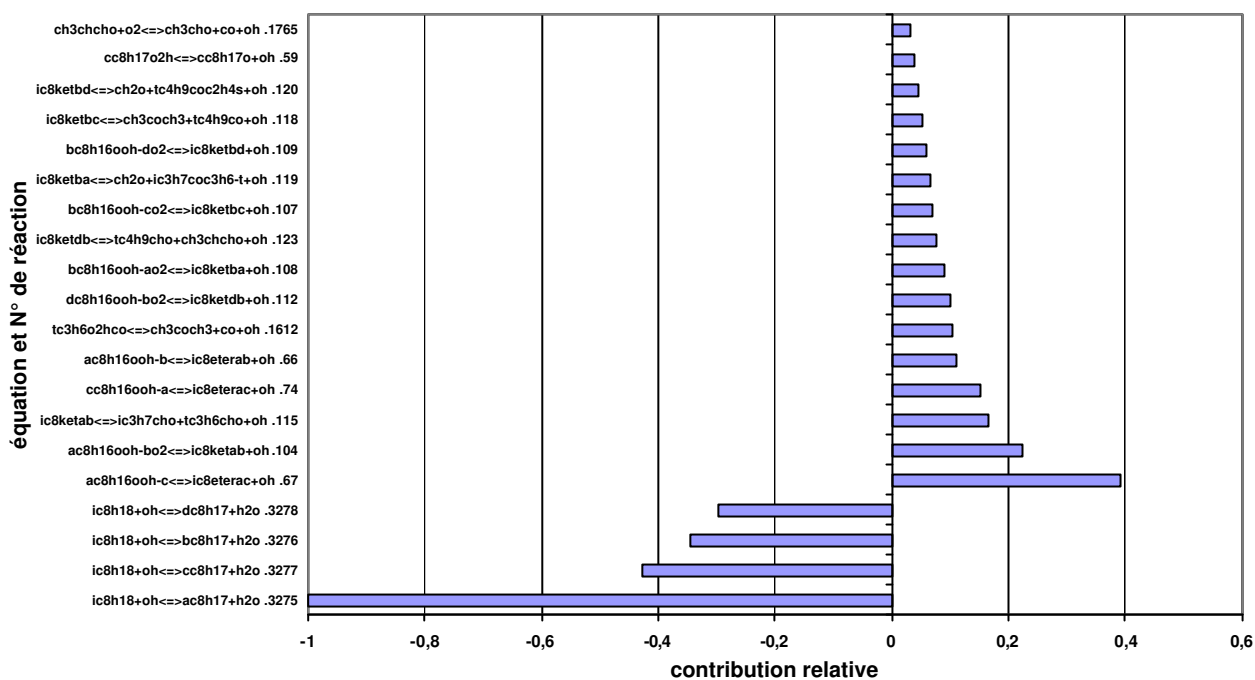


Figure III.11 : Diagramme des réactions contribuant le plus à la formation/consommation du radical OH dans l'intervalle 8-12 ms. Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 13,4$  bar,  $T = 708$  K.

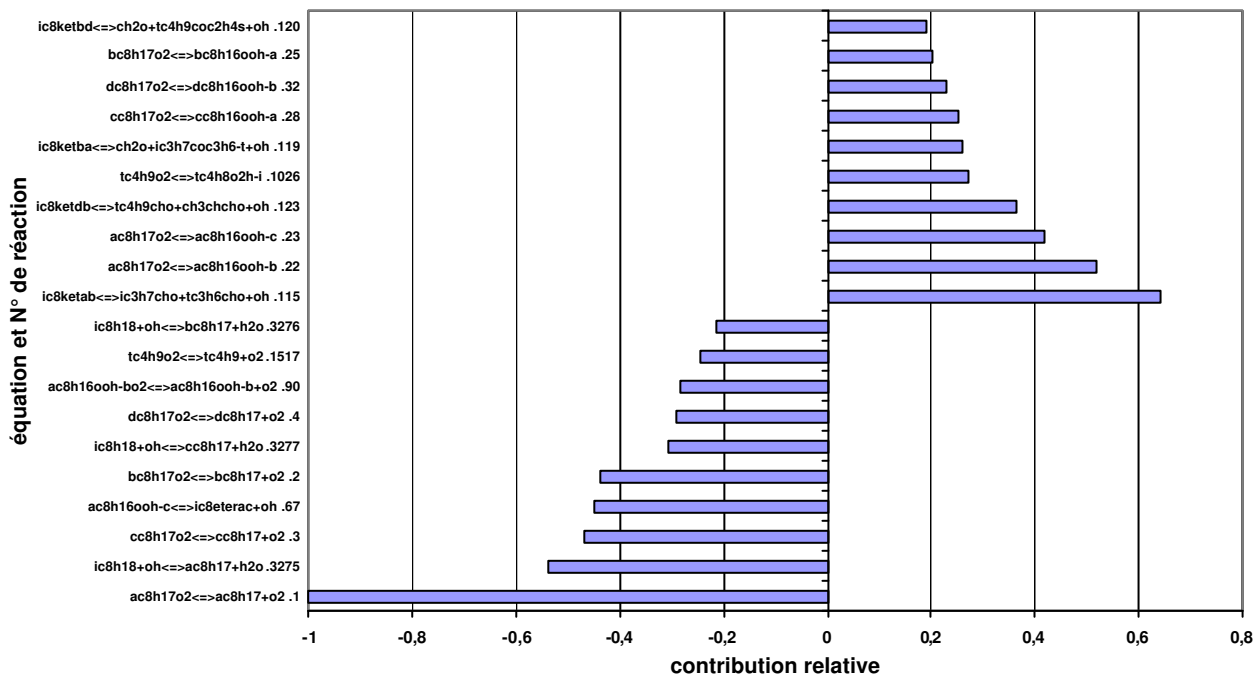


Figure III.12 : Diagramme des réactions contribuant le plus à l'augmentation/diminution de la température du système dans l'intervalle 8-12 ms. Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 13,4$  bar,  $T = 708$  K.

## III.4 Tentative d'amélioration du mécanisme

Nous avons tenté d'améliorer le mécanisme en modifiant les paramètres cinétiques des réactions les plus sensibles identifiées dans les paragraphes III.3.1 et III.3.2. Ces modifications peuvent être classées en deux catégories. La première catégorie groupe toutes les modifications relatives aux paramètres cinétiques des réactions les plus sensibles. La deuxième catégorie concerne l'utilisation pour certaines réactions sensibles de paramètres cinétiques déterminés par des méthodes de chimie quantique [Chan (1998, 1999)].

### III.4.1 Modifications des paramètres cinétiques

Les modifications des paramètres cinétiques ont été réalisées de trois manières différentes : pour une réaction prise individuellement, une famille de réactions et deux familles simultanées.

#### III.4.1.1 D'une réaction prise individuellement

Nous avons multiplié ou divisé par trois le facteur préexponentiel des réactions suivantes prises individuellement : 3277, 104, 22, 3293, 115, 90, 66 et 3. Chacune de ces réactions appartient à une famille différente : a, b, c, d, e, f et g respectivement. La Figure III.13 présente les délais d'autoinflammation et de flamme froide calculés en utilisant le mécanisme avec la modification effectuée sur le facteur préexponentiel des réactions choisies. Les délais calculés sont normalisés par rapport aux délais mesurés expérimentalement. Les modifications n'ont pas amélioré les résultats du mécanisme original. Toute diminution des délais de flamme froide est suivie d'une diminution des délais d'autoinflammation. L'objectif de découpler les deux délais n'est pas atteint.

#### III.4.1.2 D'une famille de réactions

Des modifications de paramètres cinétiques ont été effectuées pour des familles entières de réactions identifiées par l'étude analytique précédente. La Figure III.14 présente les délais d'autoinflammation et de flamme froide calculés en utilisant le mécanisme modifié. Les délais calculés sont normalisés par rapport aux délais mesurés expérimentalement. Les modifications appliquées n'ont pas amélioré les résultats du mécanisme original : la diminution du délai de flamme froide est toujours suivie d'une diminution du délai d'autoinflammation.

### III.4.1.3 De deux familles de réactions

Nous avons ensuite apporté des modifications simultanément aux paramètres cinétiques de deux familles de réactions. La Figure III.15 présente les délais d'autoinflammation et de flamme froide calculés en utilisant le mécanisme modifié. Les modifications appliquées ont permis d'obtenir des délais de flamme froide similaires à ceux de l'expérience, mais les délais d'autoinflammation sont diminués de moitié et sont éloignés des valeurs expérimentales.

En **conclusion** de ces tentatives de modifications de paramètres cinétiques, aucune réaction ou famille de réaction n'influence les délais de flamme froide sans influencer dans le même sens les délais d'autoinflammation.

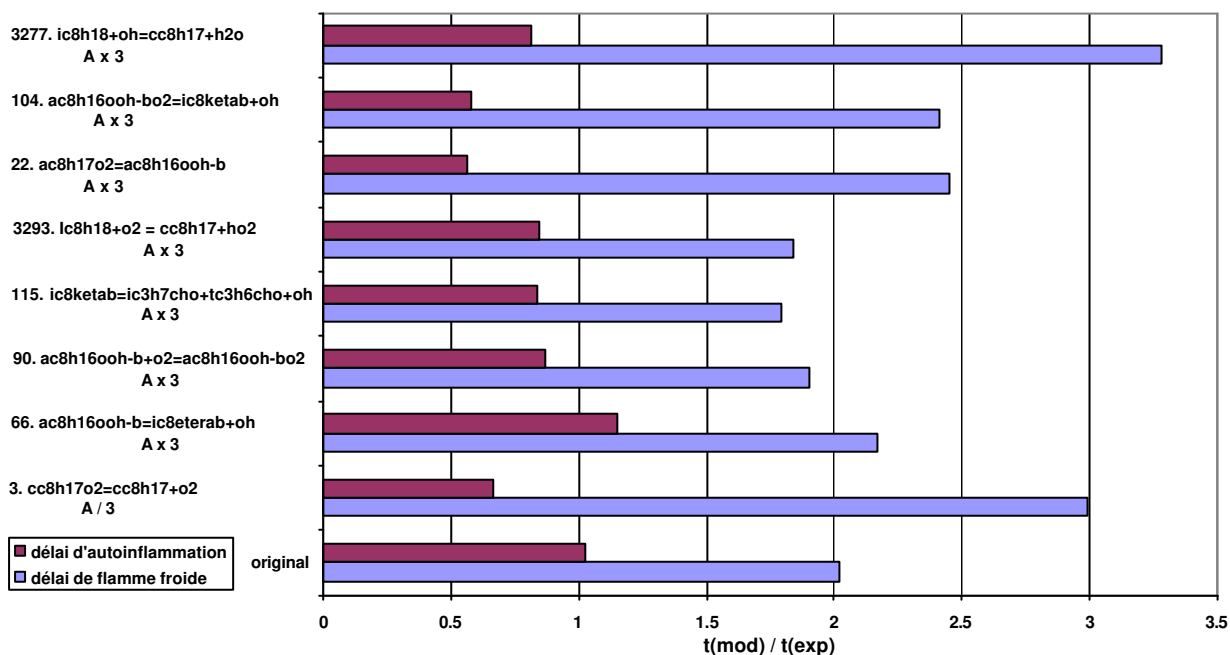


Figure III.13 : Réponse du mécanisme aux modifications "mod" effectuées sur les paramètres cinétiques de quelques réactions par rapport aux délais d'autoinflammation et de flamme froide mesurés "exp". Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 13,4$  bar et  $T = 708$  K. A : facteur préexponentiel.

III.4 : Tentative d'amélioration du mécanisme

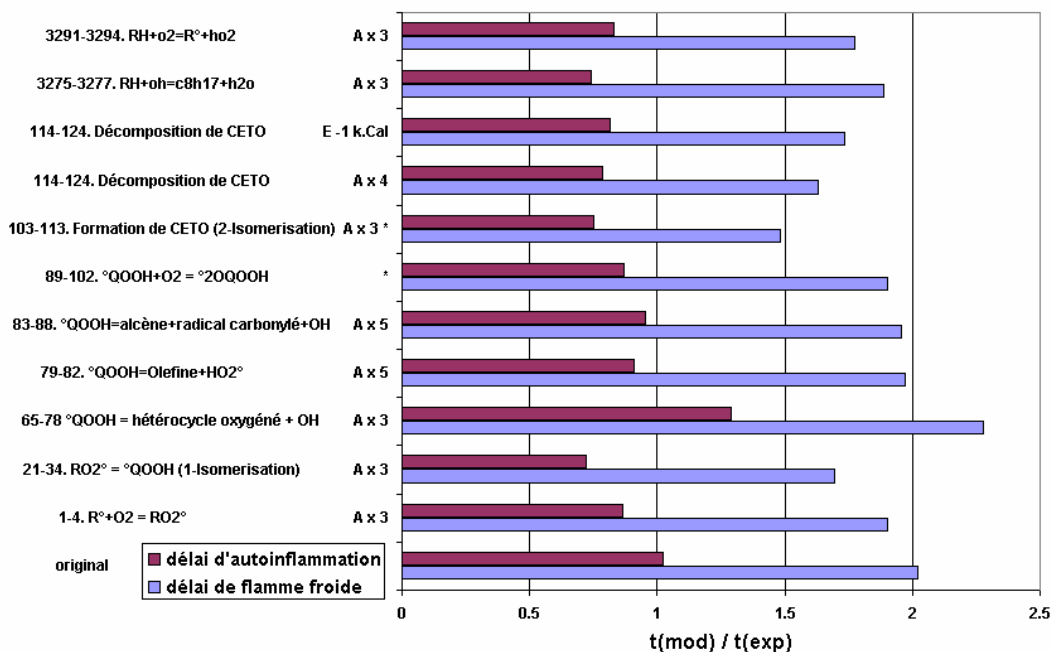


Figure III.14 : Réponse du mécanisme aux modifications "mod" effectuées sur les paramètres cinétiques des familles de réactions par rapport aux délais d'autoinflammation et de flamme froide mesurés "exp". Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 13,4$  bar et  $T = 708$  K. A : facteur préexponentiel, E : énergie d'activation. \* indique que les paramètres cinétiques des réactions inverses sont calculés par le thermodynamique au lieu d'être imposés.

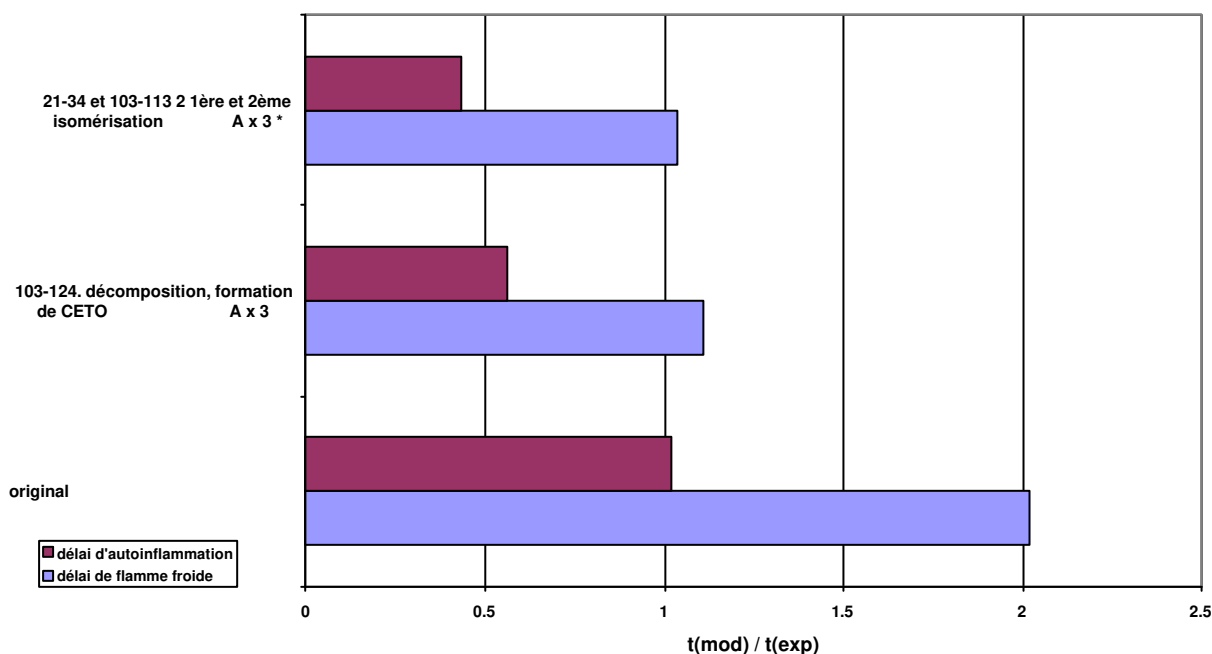


Figure III.15 : Réponse du mécanisme aux modifications "mod" effectuées sur les paramètres cinétiques de combinaison de familles de réactions par rapport aux délais d'autoinflammation et de flamme froide mesurés "exp". Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 13,4$  bar et  $T = 708$  K. A : facteur préexponentiel, \* indique que les paramètres cinétiques des réactions inverses sont calculés par le thermodynamique au lieu d'être imposés.

### III.4.2 Utilisation de paramètres cinétiques calculés par la chimie quantique

Des calculs utilisant des méthodes basées sur la théorie des orbitales moléculaires, couplée avec la formulation statistique de la théorie de l'état de transition ont fourni des données cinétiques pour des réactions clés de la chimie d'oxydation de basse température des hydrocarbures. Il s'agit des réactions d'isomérisation des radicaux  $RO_2^\circ$ ,  $RO_2^\circ = QOOH$  [Chan (1998)], et des réactions de décomposition des radicaux hydroperoxyalkyles produisant un hétérocycle oxygéné,  $^\circ QOOH = QO + OH$  [Chan (1999)].

Les réactions d'isomérisation  $RO_2^\circ = QOOH$  sont des réactions de transfert interne d'un hydrogène arraché par la fonction peroxy. Le radical hydroperoxyalkyle formé est généralement noté  $^\circ QOOH$ . Les transferts sont repérés par une abréviation  $(1,np)$ ,  $(1,ns)$  ou  $(1,nt)$  où :

- le numéro 1 correspond à l'oxygène radicalaire et le numéro  $n$  au carbone sur lequel l'hydrogène est arraché.
- les lettres  $p$ ,  $s$ ,  $t$  désignent la nature primaire, secondaire ou tertiaire de l'hydrogène arraché.

On peut également caractériser le transfert par la taille de l'état de transition cyclique (ETC) impliqué : on parle ainsi d'ETC à 4, 5, 6, 7 et 8 centres.

Les constantes de vitesse de ce type de réactions dépendent (1) de l'énergie de tension de l'ETC, (2) du type d'hydrogène arraché (primaire, secondaire ou tertiaire), et (3) du nombre d'atomes d'hydrogène pouvant être arrachés. Le facteur préexponentiel diminue avec la taille de l'ETC en raison de la perte de rotateurs internes et proportionnel au nombre d'atomes d'hydrogène pouvant être arrachés. Une valeur de  $1,80 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$  est utilisée pour le transfert 1,4p. Cette valeur est réduite d'un facteur 8 à chaque augmentation d'une unité de la taille de l'ETC en relation avec la variation d'entropie liée à la perte d'un rotateur interne [Curran (1998,2002)].

Le Tableau III.1 présente les valeurs de paramètres cinétiques adoptées dans ce travail et celles proposées par Chan et coll. pour les réactions  $RO_2^\circ = ^\circ QOOH$ .

type de transfert	ce travail		[Chan (1999)]	
	A	E	A	E
1,4 <i>p</i>	$1,80 \cdot 10^{11}$	29400	$5,00 \cdot 10^{12}$	43947
1,4 <i>s</i>	$6,00 \cdot 10^{10}$	26850	$3,16 \cdot 10^{12}$	39887
1,4 <i>t</i>	$3,00 \cdot 10^{10}$	24100	$5,00 \cdot 10^{12}$	37737
1,5 <i>p</i>	$2,25 \cdot 10^{10}$	24400	$1,00 \cdot 10^{12}$	30572
1,5 <i>s</i>	$7,50 \cdot 10^9$	20850	$7,94 \cdot 10^{11}$	27945
1,6 <i>p</i>	$4,22 \cdot 10^9$	22350	$4,00 \cdot 10^{11}$	30100
1,6 <i>t</i>	$4,69 \cdot 10^8$	17050	-	-
1,7 <i>p</i>	$5,27 \cdot 10^8$	25550	$1,59 \cdot 10^{11}$	29139

Tableau III.1 : Valeurs des paramètres cinétiques adoptées dans ce travail pour l'*iso*-octane et celles proposées par Chan et coll. pour les réactions d'isomérisation  $RO_2^\circ = ^\circ QOOH$ . Les unités sont :  $cm^3$ , mol, s et cal [Chan (1999)].

Les réactions de cyclisation  $^\circ QOOH = QO + OH$  sont des réactions de rupture de la liaison O-O. Ce type de rupture est possible pour tous les radicaux  $^\circ QOOH$ . Elle libère un radical OH et est suivie d'une cyclisation avec formation d'une nouvelle liaison C-O. Les produits formés sont des hétérocycles oxygénés de différentes tailles suivant les positions respectives de la fonction OOH et du carbone radicalaire et par conséquent du type d'isomérisation ayant formé le radical  $^\circ QOOH$ . Le Tableau III.2 présente les différents hétérocycles oxygénés formés selon le type d'isomérisation.




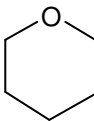
isomérisation précédente	structure de l'hétérocycle oxygéné générique	nom générique de l'hétérocycle oxygéné
(1,4)		oxirane
(1,5)		oxétane
(1,6)		tétrahydrofurane (THF)
(1,7)		tétrahydropyrane(THP)

Tableau III.2 : Nature des hétérocycles oxygénés formés par rupture  $QO$  suivie d'une cyclisation selon le type de l'isomérisation précédente.

Les cyclisations sont repérées par une abréviation (2,np), (2,ns) ou (2,nt) où :

- le numéro 2 est celui de l'oxygène radicalaire formé après la rupture de la liaison O-O et la libération du radical OH, et le numéro *n* est celui du carbone sur lequel la cyclisation va se produire (le numéro 1 est attribué à l'oxygène de la fonction OOH porteur de l'hydrogène).
- les lettres *p*, *s*, *t* désignent la nature primaire, secondaire ou tertiaire du carbone sur lequel la cyclisation va se produire.

Le Tableau III.3 présente les valeurs des paramètres cinétiques adoptées dans le mécanisme en fonction de la taille du cycle [Curran (1998,2002)]. Les paramètres cinétiques des réactions inverses sont nuls. Le Tableau III.4 donne les valeurs proposées par Chan et coll. pour chaque cyclisation et pour les réactions inverses [Chan (1998)].

taille du cycle	A	E
3	$6,00.10^{11}$	22000
4	$1,00.10^{11}$	14250
5	$9,38.10^9$	7000
6	$1,17.10^9$	1800

Tableau III.3 : Valeurs des paramètres cinétiques des réactions de cyclisation °QOOH = QO + OH adoptées dans le mécanisme original de l'iso-octane. Les unités sont : cm<sup>3</sup>, mol, s et cal.

cyclisation	taille du cycle	réaction directe		réaction inverse	
		A	E	A	E
2,4s	3	$4,00.10^{13}$	14980	$1,99.10^{11}$	22430
2,5s	4	$5,00.10^{12}$	22090	$3,16.10^{10}$	11060
2,6s	5	$1,26.10^{12}$	16310	$2,00.10^{10}$	10150
2,4p	3	$1,00.10^{14}$	16530	$2,00.10^{11}$	22280
2,5p	4	$1,26.10^{13}$	24410	$7,94.10^{10}$	10460
2,6p	5	$1,00.10^{12}$	16410	$2,00.10^{10}$	9434
2,7p	6	$5,00.10^{11}$	17720	$1,26.10^{10}$	9028
2,4t	3	$7,94.10^{13}$	2986	$1,00.10^{11}$	23170
2,5t	4	$3,16.10^{12}$	20420	$1,58.10^{10}$	11390

Tableau III.4 : Valeurs de paramètres cinétiques des réactions de cyclisation °QOOH = QO + OH proposées par Chan et coll.. Les unités sont : cm<sup>3</sup>, mol, s et cal [Chan (1998)].

Les Figures III.16 et III.19 présentent des comparaisons de délais d'autoinflammation et de flamme froide prédits par le mécanisme original noté "org", le mécanisme modifié avec les paramètres cinétiques proposés par [Chan (1999)] "ch1" pour les réactions  $RO_2^\circ = ^\circ QOOH$  et le mécanisme modifié avec les paramètres cinétiques proposés par [Chan (1998)] "ch2" pour les réactions  $^\circ QOOH = QO + OH$ . Les résultats des calculs sont comparés aux délais mesurés.

Nous remarquons que les délais d'autoinflammation prédits par le mécanisme original donnent le meilleur accord avec ceux de l'expérience. Le mécanisme modifié "ch1" prédit des délais de flamme froide voisins de ceux du mécanisme original. Il prédit des délais d'autoinflammation plus courts que ceux du mécanisme original sauf pour les températures inférieures à 690 K. Le mécanisme modifié "ch2" prédit des délais de flamme froide plus courts que ceux du mécanisme original mais qui restent plus élevés que les délais expérimentaux. Il prédit des délais d'autoinflammation plus courts que ceux du mécanisme original sur tout le domaine de température.

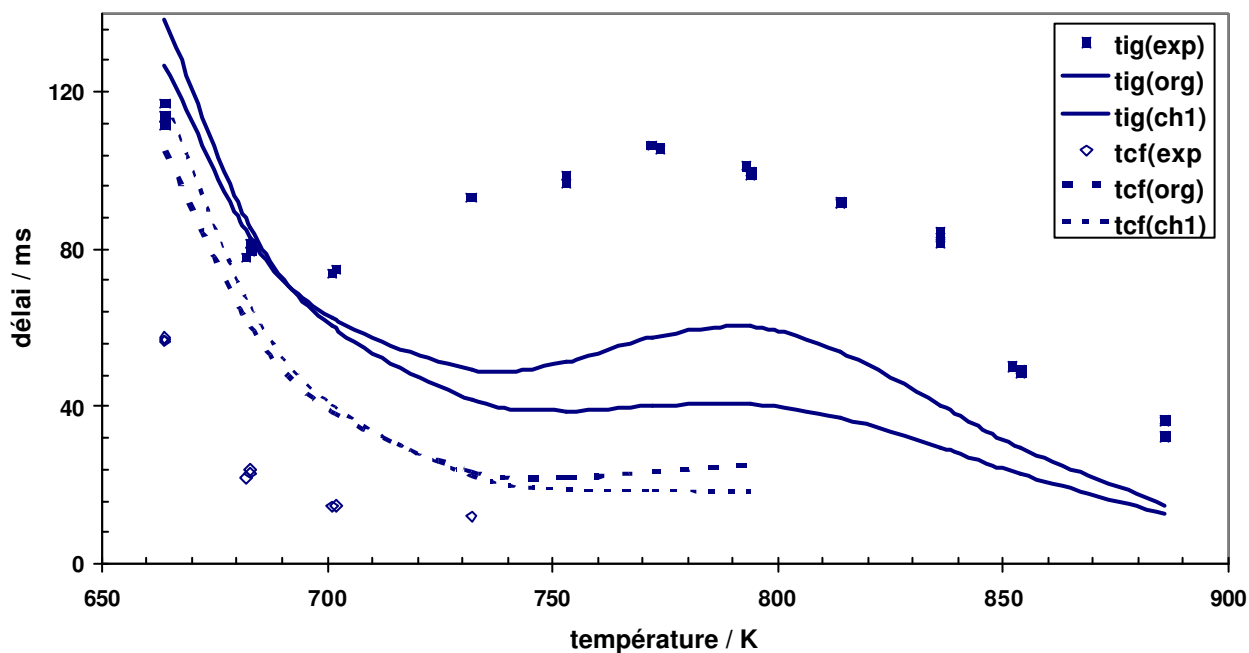


Figure III.16 : Comparaison de délais d'autoinflammation "tig" et de flamme froide "tcf" de l'iso-octane prédits par le mécanisme original "org", modifié selon [Chan (1999)] "ch1" et mesurés "exp". Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 10,4 - 14,1$  bar,  $p_0 = 220$  torr.

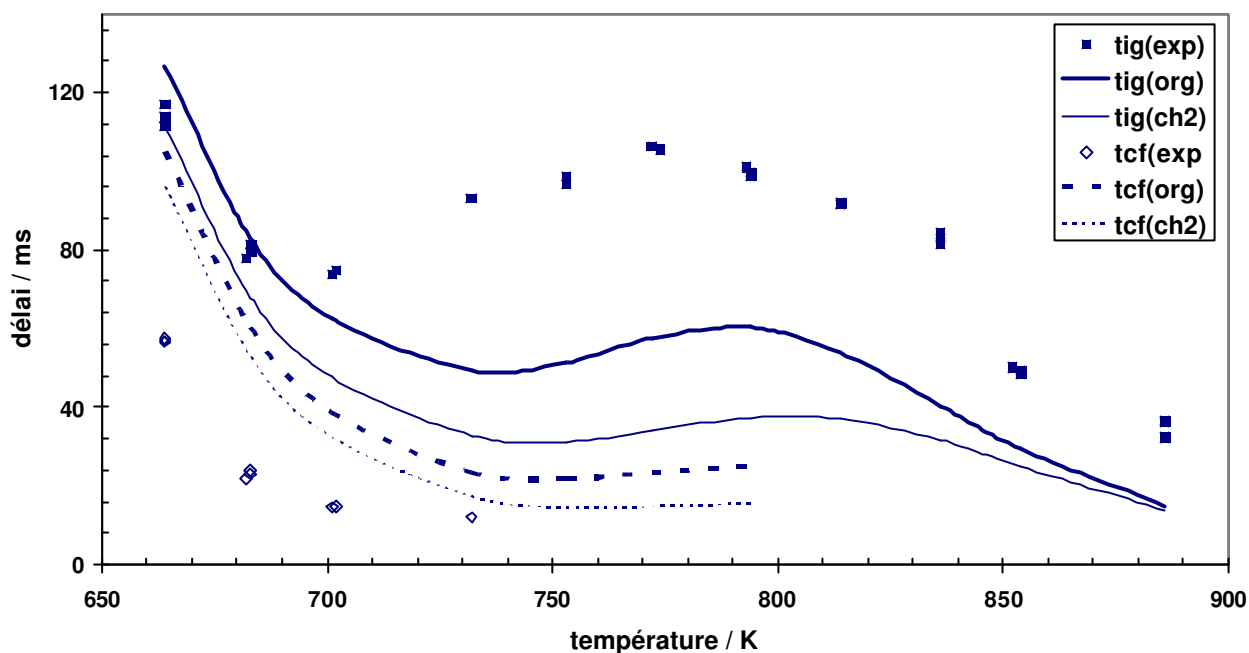


Figure III.17 : Comparaison de délais d'autoinflammation "tig" et de flamme froide "tcf" de l'iso-octane prédits par le mécanisme original "org", modifié selon [Chan (1998)] "ch2" et mesurés "exp". Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 10,4 - 14,1$  bar,  $p_0 = 220$  torr.

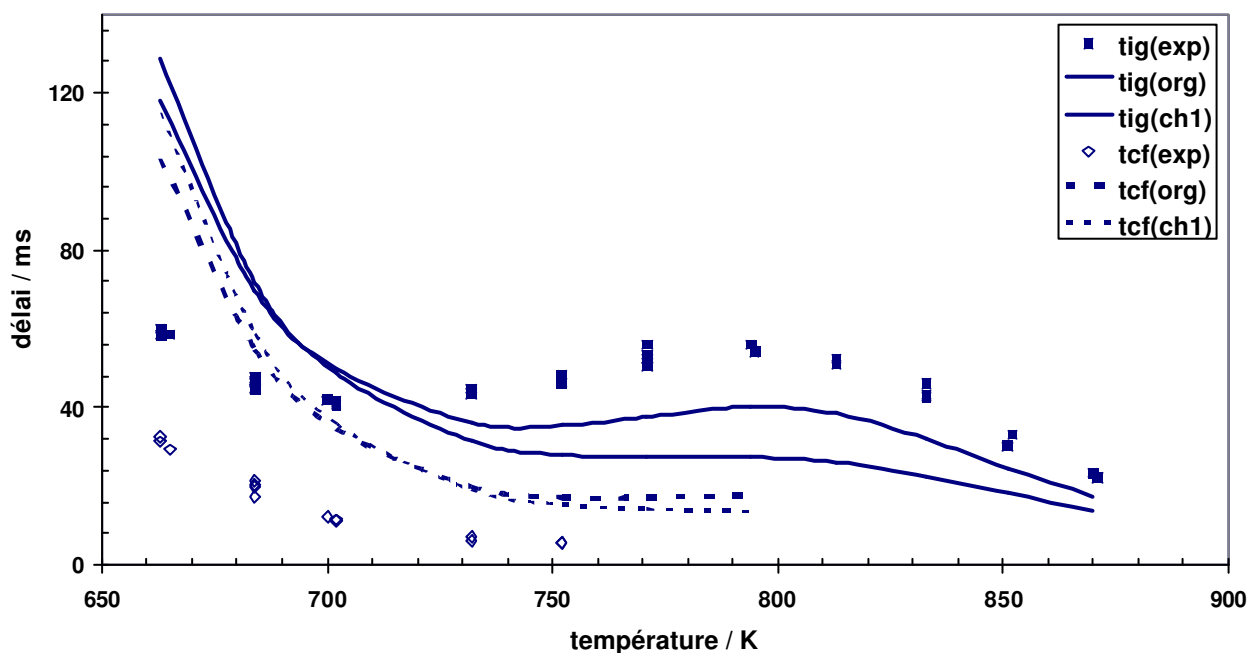


Figure III.18 : Comparaison de délais d'autoinflammation "tig" et de flamme froide "tcf" de l'iso-octane prédits par le mécanisme original "org", modifié selon [Chan (1999)] "ch1" et mesurés "exp". Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 12,4 - 15,8$  bar,  $p_0 = 265$  torr.

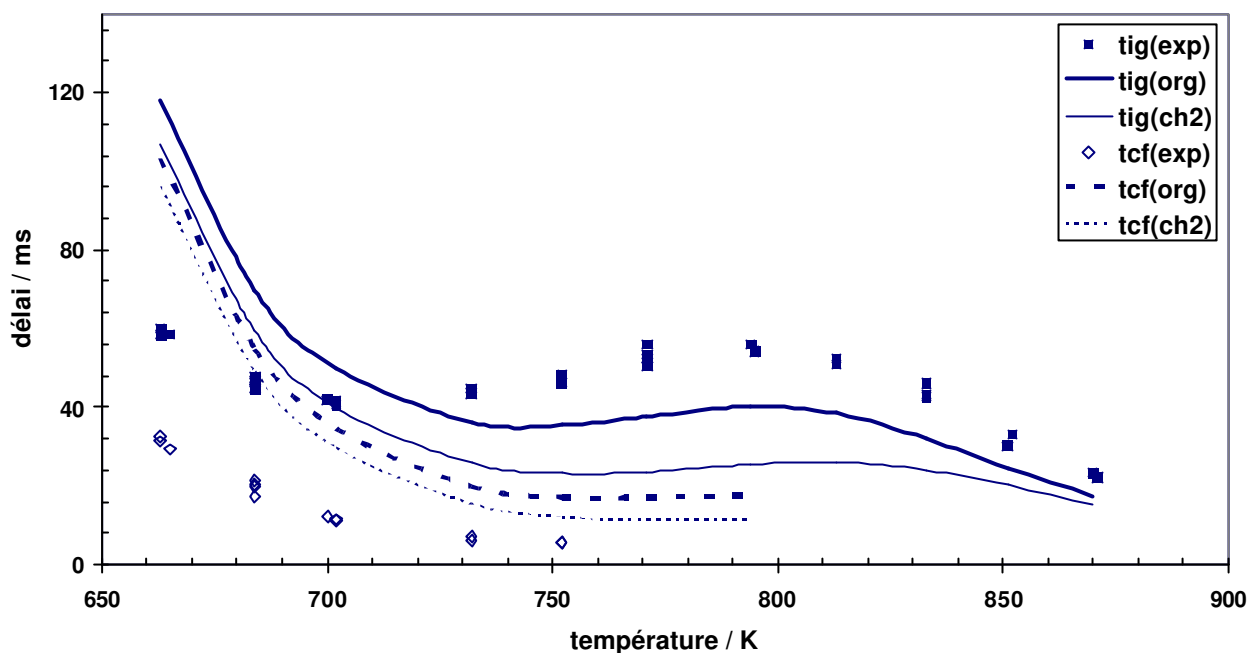


Figure III.19 : Comparaison de délais d'autoinflammation "tig" et de flamme froide "tcf" de l'iso-octane prédits par le mécanisme original "org", modifié selon [Chan (1998)] "ch2" et mesurés "exp". Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 12,4 - 15,8$  bar,  $p_0 = 265$  torr.

### III.5 Conclusion

Les analyses de sensibilité et de vitesse ont permis d'identifier les réactions et les familles de réaction les plus sensibles et prépondérantes concernant la consommation de l'hydrocarbure, la formation du radical porteur de chaîne OH et la variation de la température. Les modifications des paramètres cinétiques de ces réactions prises individuellement ou de leurs familles ont généré de nouvelles valeurs de délais d'autoinflammation et de flamme froide. Les deux délais varient toujours dans le même sens. Il n'a pas été possible de trouver une réaction ou une famille de réactions qui ait un effet découplé sur les valeurs simulées des délais d'autoinflammation et de flamme froide. L'utilisation de paramètres cinétiques calculés par des méthodes de chimie quantique pour des réactions importantes du mécanisme de basse température n'a pas amélioré les résultats. La question de la validité du schéma réactionnel et du mécanisme de basse température de l'iso-octane est posée. Des études approfondies de la chimie de basse température de l'iso-octane sont indispensables pour découvrir d'éventuelles nouvelles voies réactionnelles.

## Table des matières du chapitre IV

## Réduction de mécanismes cinétiques détaillés

<b>Chapitre IV : Réduction de mécanismes cinétiques détaillés .....</b>	<b>97</b>
IV.1 Introduction .....	97
IV.2 Définition et formalisme liés aux techniques de réduction .....	100
IV.2.1 Résolution du système d'équations de conservation des espèces .....	100
IV.2.2 Classification des espèces et des réactions .....	102
IV.3 Techniques de réduction appartenant à la famille "chimique" .....	102
IV.3.1 Techniques de recherche des espèces redondantes .....	103
IV.3.1.1 Par génération de plusieurs mécanismes réduits .....	103
IV.3.1.2 En utilisant la matrice jacobienne normalisée $J^*$ .....	104
IV.3.1.2.a Par une procédure itérative .....	104
IV.3.1.2.b Par analyse des composantes principales de la matrice $J^*$ .....	105
IV.3.1.3 Par analyse des flux atomiques inter-espèces .....	106
IV.3.2 Techniques de recherche des réactions redondantes .....	108
IV.3.2.1 Par analyse de sensibilité des concentrations d'espèces à un changement de constante de vitesse .....	109
IV.3.2.1.a En classant les réactions selon la valeur des coefficients $S^*_{kj}$ .....	109
IV.3.2.1.b Analyse des composantes principales de la matrice $S^*$ .....	109
IV.3.2.2 Par analyse de sensibilité des vitesses d'espèce à un changement de la constante de vitesse .....	111
IV.3.2.2.a En utilisant la sensibilité générale $B_j$ .....	112
IV.3.2.2.b Analyses des composantes principales de la matrice $F^*$ .....	112
IV.3.3 Analyse de vitesse et d'énergie libérée .....	112
IV.4 Elaboration d'une technique de réduction .....	115
IV.4.1 Principe de la technique .....	115
IV.4.1.1 Analyse de vitesse des réactions .....	116
IV.4.1.2 Analyse de sensibilité des réactions .....	117
IV.4.1.3 Sélection des réactions redondantes .....	119
IV.4.2 Choix des seuils de réduction et performance des mécanismes réduits .....	121
IV.4.2.1 Mécanisme-test .....	121
IV.4.2.2 Influence du seuil $\varepsilon_r$ .....	122
IV.4.2.3 Influence du seuil $Nr^l$ .....	125
IV.4.2.4 Influence de la température d'analyse $T_{ana}$ .....	126
IV.4.3 Validation de la technique .....	131
IV.4.3.1 Mécanisme du <i>n</i> -heptane .....	131
IV.4.3.2 Mécanisme de l' <i>iso</i> -octane .....	144
IV.4.3.3 Mécanisme des isomères du pentane .....	151

IV.4.3.4 Mécanisme du mélange <i>n</i> -heptane/ <i>iso</i> -octane.....	159
IV.4.3.5 Mécanisme du toluène.....	166
<i>IV.4.4 Avantages de la technique.....</i>	<i>176</i>

# Chapitre IV: Réduction de mécanismes cinétiques détaillés

## IV.1 Introduction

La compréhension des processus physico-chimiques survenant lors de l'oxydation et de la combustion des carburants est indispensable pour prédire l'autoinflammation dans les moteurs Diesel, le cliquetis dans les moteurs à allumage commandé et les émissions de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone, d'imbrûlés, d'oxydes d'azote et de suies dans les systèmes de combustion pratiques. La description des processus chimiques peut être faite par une chimie "détaillée" qui est sensée prendre en compte toutes les réactions intervenant lors de la combustion. Pour un hydrocarbure donné, celle-ci peut mettre en jeu des centaines d'espèces et des milliers de réactions incorporées dans des mécanismes de cinétique chimique détaillé. Les nombres d'espèces et de réactions croissent avec la taille de l'hydrocarbure. Par exemple, le mécanisme GRI-Mech 3.0 du méthane, développé par le Gaz Research Institut, comporte 52 espèces et 325 réactions [Smith et coll. (2004)], le mécanisme du *n*-butane élaboré par Wilk et coll. comporte 140 espèces et 807 réactions [Wilk (1990)]. Dans le mécanisme d'oxydation des isomères du pentane élaboré par Pitz et coll., le sous-mécanisme du *n*-pentane comporte 193 espèces et 975 réactions [Ribaucour (1998)]. Le mécanisme d'oxydation du *n*-heptane, développé par Curran et coll., comporte 545 espèces et 2446 réactions [Curran (1998a)]. Quant à celui de l'*iso*-octane du même auteur, il contient 858 espèces et 3606 réactions [Curran (2002)].

Malgré l'amélioration constante des performances des calculateurs, l'utilisation d'une chimie détaillée augmente très rapidement le temps de calcul et l'espace mémoire nécessaire lors d'une simulation numérique. Ceci interdit le couplage d'une chimie détaillée avec la mécanique des fluides et les transferts de masse et de chaleur. Le Tableau IV.1 [Luche (2003)] présente des exemples de temps de calcul obtenus avec différents types de calculateurs, pour différents cas de combustion turbulente simulée en deux et trois dimensions (2D et 3D) où une chimie plus ou moins détaillée a été introduite. La dernière colonne du Tableau IV.1 contient les temps de calcul nécessaires à la simulation. Les simulations en 2D ont été réalisées à l'aide d'un seul processeur (NPE), celles en 3D ont été effectuées en utilisant simultanément plusieurs processeurs (PE). Afin d'établir une comparaison entre les temps de calcul des simulations 2D et 3D, les temps de calcul de simulations 3D qui utiliseraient un seul processeur ont été estimés en appuyant sur les

travaux de Lange et coll. [Lange (2002)]. Ces temps sont indiqués dans la dernière colonne du Tableau IV.1 avec la mention 1\*/NPE. Les résultats obtenus montrent que le couplage entre les processus physiques et une chimie même peu détaillée, entraîne des temps de calcul élevés (jusqu'à 26 ans). Ce handicap a conduit les chercheurs à développer, depuis une vingtaine d'années, des techniques de réduction de mécanisme détaillé dans le but de minimiser le nombre de réactions et surtout le nombre d'espèces (le nombre d'équations différentielles à résoudre et par suite le temps de calcul et la mémoire nécessaire étant fixés par le nombre d'espèces) incorporées dans les mécanismes, et ce tout en gardant le caractère prédictif des mécanismes.

mécanisme	nb espèces	nb réactions	type de simulation	calculateur	temps de calcul
H <sub>2</sub> /air [Baum (1994)]	9	19	FT (2D)	CRAY-C98	~ 100 h (1*/NPE)
Gri Mech 3.0 [Herrmann (2001)]	52	325	FTP (2D)	AMD Athlon 700	qq j à qq sem. (1*/NPE)
propane/air [Haworth (2000), Jiménez (2000)]	29	73	PFT (2D)	CRAY C-90 NEC SX5	> 25 h (1*/NPE) 2 à 3 j (1*/NPE)
CH <sub>4</sub> /air [Lange (2002)]	15	84	CT (3D)	CRAY T3E	~ 23 h (256*/PE) 180 j (1*/NPE)
CH <sub>4</sub> /air [Bell (2002)]	20	84	FTP (3D)	IBM SP3	~ 750 h (64-96*/PE) 5 à 8 ans (1*/NPE)
H <sub>2</sub> /air [Tanahashi (2000)]	12	27	PFT (3D)	SR2201	~ 3600 h (64*/PE) ~ 26 ans (1*/NPE)

Tableau IV.1 : Estimation des temps de calcul de la combustion turbulente [Luche (2003)].

\* = nombre de processeurs utilisés, PE = simulation parallèle, NPE = simulation non-parallèle, FT = flammes turbulentes, PFT = propagation d'une flamme turbulente, FTP = flammes turbulentes prémélangées, CT = combustion turbulente, qq = quelque, j = jour, sem = semaine, h = heure, 2D = simulation en deux dimensions, 3D = simulation en trois dimensions.

Il est important d'avoir à l'esprit qu'un mécanisme réduit ne peut être meilleur que l'original et que le choix des phénomènes à représenter et les conditions de validation influent fortement sur la taille du mécanisme réduit. Il est évident que plus on s'impose de contraintes à respecter, plus la taille du mécanisme réduit se rapprochera de celle du mécanisme détaillé et moins le gain en temps de calcul sera important.

Selon Androulakis et Luche, les techniques de réduction de mécanismes de cinétique chimique détaillés peuvent être classées en trois familles en fonction des caractéristiques de la technique utilisée [Androulakis (2001)] et [Luche (2003)]. La première famille dite "chimique" utilise des analyses telles que l'analyse des flux atomiques, les analyses de sensibilité, l'analyse de vitesse et d'énergie libérée et l'analyse des composantes principales des matrices de sensibilité. La deuxième famille dite "chimico-mathématique" repose sur des analyses d'échelle de temps : approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS), Approximation des équilibres partiels (AEP), technique "Computational Singular Perturbation" (CSP) et technique basée sur le temps de vie des espèces. Cette approche laisse encore une place importante à la cinétique. Quand les données à reproduire par le mécanisme réduit sont limitées ou ont un caractère global (délai d'autoinflammation, vitesse de flamme, concentration d'un polluant...), on utilise des techniques appartenant à la famille dite "mathématique". Les techniques de cette famille remplacent la cinétique chimique détaillée par un ensemble de paramètres déterminés en fonction des objectifs à atteindre : toutes les informations cinétiques sont perdues. Dans cette approche les données à reproduire sont représentées par des équations polynomiales, méthode du "Repro-Modelling", ou des tableaux multi-entrées, méthode "Intrinsic Low-Dimensional Manifold" (ILDm).

Avant de présenter la technique de réduction élaborée lors de cette thèse, qui se classe dans la famille "chimique", nous proposons une synthèse des différentes techniques appartenant à cette famille.

## IV.2 Définition et formalisme liés aux techniques de réduction

### IV.2.1 Résolution du système d'équations de conservation des espèces

Considérons un mécanisme de cinétique chimique détaillé contenant  $N_s$  espèces et  $N_r$  réactions. L'ensemble des équations de conservation des espèces constitue un système d'équations différentielles (ED) couplées décrit par l'équation suivante :

$$\frac{dc_k}{dt} = f_k(c_1, \dots, c_{N_s}, k_1, \dots, k_{N_r}) \text{ avec } k = 1, \dots, N_s \quad \text{Eq. IV. 1}$$

où  $t$  est le temps,  $c_k$  est la concentration de l'espèce  $k$ ,  $k_1, \dots, k_{N_r}$  sont les constantes de vitesse de réactions et  $f_k$  est la fonction décrivant la vitesse d'espèce  $k$ .

La fonction  $f_k$  dépend des vitesses nettes de réactions par l'expression :

$$f_k = \sum_{j=1}^{N_r} \nu_{kj} \cdot r_j \quad \text{Eq. IV. 2}$$

où  $\nu_{kj}$  est le nombre stœchiométrique de l'espèce  $k$  dans la réaction  $j$  et  $r_j$  est la vitesse nette de cette réaction.

Dans certains codes de cinétique chimique les équations de conservation des espèces sont exprimées non pas en fonction de la concentration de l'espèce mais en fonction de sa fraction massique,  $y_k$ , ou molaire,  $x_k$ , ce qui donne les expressions suivantes pour le système d'ED :

$$\frac{dy_k}{dt} = f_k \quad \text{ou} \quad \frac{dx_k}{dt} = f_k \quad \text{Eq. IV. 3}$$

En différentiant l'équation IV. 1 par rapport à la constante de vitesse  $k_j$ , on obtient le système d'ED suivant :

$$\frac{\partial}{\partial k_j} \frac{dc_k}{dt} = \frac{\partial}{\partial k_j} f_k(c_1, \dots, c_{N_s}, k_1, \dots, k_{N_r}) \quad k = 1, \dots, N_s \quad \text{Eq. IV. 4}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{dc_k}{dk_j} \right) = \frac{\partial}{\partial k_j} f_k(c_k, k_j) \quad \text{Eq. IV. 5}$$

Dans cette équation  $c_k$  est une fonction de  $k_j$  donc :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{dc_k}{dk_j} \right) = \frac{\partial f_k}{\partial c_k} \frac{\partial c_k}{\partial k_j} + \frac{\partial f_k}{\partial k_j} \quad \text{Eq. IV. 6}$$

Les termes  $\frac{\partial f_k}{\partial c_k}$  définissent la matrice jacobienne  $J$  contenant  $Ns$  lignes et  $Ns$  colonnes dont les éléments  $J_{kk'}$  sont donnés par :

$$J_{kk'} = \frac{\partial f_k}{\partial c_{k'}} \quad \text{avec } k = 1, \dots, Ns \text{ et } k' = 1, \dots, Ns \quad \text{Eq. IV. 7}$$

L'élément  $J_{kk'}$  mesure l'effet d'un changement absolu de la concentration  $c_{k'}$  de l'espèce  $k'$  sur la vitesse d'espèce  $f_k$  de l'espèce  $k$ .

Les termes  $\frac{\partial c_k}{\partial k_j}$  définissent la matrice de sensibilité  $S$  contenant  $Nr$  lignes et  $Ns$  colonnes.

Les éléments  $S_{kj}$  de cette matrice sont appelés coefficients de sensibilité locaux de premier ordre :

$$S_{kj} = \frac{\partial c_k}{\partial k_j} \quad \text{Eq. IV. 8}$$

Le coefficient  $S_{kj}$  mesure l'effet d'un changement absolu de la constante de vitesse  $k_j$  (paramètre du mécanisme) sur la concentration de l'espèce  $k$  (grandeur prédite par le mécanisme).

Des équations IV.6, IV.7 et IV.8 nous déduisons :

$$\frac{\partial S_{kj}}{\partial t} = J \cdot S_{kj} + \frac{\partial f_k}{\partial k_j} \quad \text{Eq. IV. 9}$$

Nous verrons dans les paragraphes suivants que certaines méthodes de réduction sont basées sur le calcul des éléments de la matrice jacobienne normalisée  $J^*$ . Les éléments de cette matrice correspondent à la dérivée logarithmique de la vitesse d'espèce  $f_k$  par rapport à la concentration  $c_{k'}$ , c'est-à-dire :

$$J_{kk'}^* = \frac{c_{k'}}{f_k} \frac{\partial f_k}{\partial c_{k'}} = \frac{\partial \ln f_k}{\partial \ln c_{k'}} \quad \text{Eq. IV. 10}$$

L'élément  $J_{kk'}^*$  mesure l'effet d'un changement relatif de la concentration de l'espèce  $k$  sur la vitesse relative de l'espèce  $k$ .

La résolution du système d'ED couplées (Equation IV. 1) nécessite l'inversion de la matrice jacobienne qui comporte  $Ns$  lignes et  $Ns$  colonnes. Cette opération est donc coûteuse en temps de calcul pour les mécanismes détaillés de grande taille. De plus le pas de temps d'intégration est imposé par le temps de vie des espèces les plus réactives (celles

qui possèdent les temps de vie les plus courts). On dit que le système d'ED est raide et on parle de sa raideur.

## IV.2.2 Classification des espèces et des réactions

Selon la méthodologie proposée par Turányi, la réduction d'un mécanisme nécessite d'abord l'identification des espèces non indispensables avant celles des réactions non indispensables [Turányi (1990)]. Turányi classe les espèces en trois catégories :

- **Les espèces importantes** : ce sont celles dont la reproduction du profil de concentration est un des objectifs de la simulation. Le choix de ces espèces dépend des objectifs de la simulation.
- **Les espèces nécessaires** : ce sont celles qui doivent être présentes dans le mécanisme pour simuler avec précision le profil des espèces importantes ou pour reproduire des caractéristiques importantes du phénomène simulé (délai d'autoinflammation, période d'une réaction oscillante, concentration maximale de certaines espèces, vitesse de flamme, température et limite d'extinction ...).
- **Les espèces redondantes** : ce sont les espèces prouvées être éliminées du mécanisme sans perturber notablement les objectifs fixés à la simulation.

Une fois les espèces redondantes identifiées, la seconde étape dans la méthodologie de réduction présentée par Turányi est d'éliminer les réactions non importantes qualifiées de redondantes. D'après Turányi, une réaction est redondante si sa contribution à la vitesse de formation de chaque espèce nécessaire est petite. Il distingue ensuite les réactions importantes (elles sont incluses dans des voies réactionnelles importantes), dont la stœchiométrie et les paramètres cinétiques sont indispensables pour reproduire les objectifs de simulation et les réactions nécessaires dont seule la stœchiométrie est indispensable.

## IV.3 Techniques de réduction appartenant à la famille "chimique"

L'ordre de présentation des techniques décrites ci-après suit la méthodologie proposée par Turányi en abordant d'abord les techniques de recherche des espèces redondantes (*paragraphe IV.3.1*) puis les techniques de recherche des réactions redondantes (*paragraphe IV.3.2*).

### IV.3.1 Techniques de recherche des espèces redondantes

La recherche des espèces redondantes implique que le choix des espèces importantes ait été fait, comme le montre les deux exemples suivants. Pour le mécanisme de pyrolyse du propane à basse température et faible conversion, le propane et ses principaux produits de pyrolyse –  $C_3H_8$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$  – sont choisis comme espèces importantes parmi les 36 espèces du mécanisme original [Turányi (1990)]. Pour le mécanisme d'oxydation du dihydrogène appliqué à la simulation d'un comportement oscillatoire en réacteur statique à agitation parfaite, les réactifs  $H_2$  et  $O_2$  et le produit  $H_2O$  sont choisis comme espèces importantes parmi les neuf espèces du mécanisme original [Turányi (1997)].

#### IV.3.1.1 Par génération de plusieurs mécanismes réduits

Dans cette technique, l'identification d'une espèce redondante est basée sur la propriété suivante : une espèce est redondante si l'élimination des réactions qui la produisent et la consomment n'a pas d'effet notable sur les profils de concentration des espèces importantes. La technique consiste à générer autant de pseudo mécanismes réduits qu'il existe d'espèces potentiellement redondantes (le nombre d'espèces potentiellement redondantes est égale au nombre total d'espèces moins le nombre d'espèces importantes). Un pseudo mécanisme réduit est construit en éliminant du mécanisme original toutes les réactions où figure l'espèce potentiellement redondante. Les prédictions du pseudo mécanisme réduit sont ensuite comparées à celles du mécanisme original : si les écarts sont faibles l'espèce est redondante et est éliminée du mécanisme, sinon elle est nécessaire et est gardée dans le mécanisme. De Persis et coll. ont identifié par cette méthode 95 espèces redondantes sur les 111 espèces d'un mécanisme d'oxydation du propane développé par Marinov et coll. [De Persis (2002)] : le mécanisme réduit obtenu a été utilisé pour modéliser le processus de dépôt en phase vapeur d'une couche de SiC à partir de la réactivité de la phase vapeur dans les mélanges  $SiH_4/C_3H_8/H_2$ .

Cette technique est coûteuse en temps de calcul et en effort humain : chaque pseudo mécanisme réduit est généré manuellement et nécessite le lancement d'une simulation. Elle s'avère inapplicable aux mécanismes détaillés à grand nombre d'espèces puisque le nombre de simulations à réaliser est de l'ordre de grandeur du nombre total d'espèces. Une méthode plus efficace et pouvant être automatisée est basée sur l'utilisation de la matrice jacobienne normalisée  $J^*$ .

### IV.3.1.2 En utilisant la matrice jacobienne normalisée $J^*$ .

#### IV.3.1.2.a Par une procédure itérative

Dans cette technique, l'identification d'une espèce redondante est basée sur la propriété suivante : une espèce est redondante si un changement de sa concentration n'a pas d'effet notable sur la vitesse des espèces importantes et nécessaires. Or un élément  $J^*_{kk'}$  de la matrice  $J^*$  mesure l'effet d'un changement relatif de concentration d'une espèce  $k'$  sur la vitesse relative de l'espèce  $k$ . L'influence du changement de la concentration de l'espèce  $k'$  sur les vitesses d'un groupe de  $N$  espèces peut être mesurée par la somme des carrés des  $J^*_{kk'}$  qui s'écrit :

$$B_{k'} = \sum_{k=1}^N \left( \frac{\partial \ln f_k}{\partial \ln c_{k'}} \right)^2 = \sum_{k=1}^N (J^*_{kk'})^2 \quad \text{Eq. IV. 11}$$

La grandeur  $B_{k'}$  est appelée sensibilité générale relative à l'espèce  $k'$  pour un groupe de  $N$  espèces  $k$ . Si la valeur de  $B_{k'}$  est grande, l'espèce  $k'$  est nécessaire, sinon elle est redondante. En pratique ce sont les espèces nécessaires qui vont être identifiées à l'aide de  $B_{k'}$ . Cependant, une espèce nécessaire peut influencer la concentration d'une espèce importante, non seulement de manière directe, mais aussi de manière indirecte, au travers d'une autre espèce nécessaire avec laquelle elle est couplée. Le groupe d'espèces nécessaires doit donc être identifié par une procédure itérative décrite par la Figure IV.1.

On définit dans un premier temps le jeu initial d'espèces importantes et pour chaque espèce du mécanisme on calcule  $B_{k'}$ . Les valeurs de  $B_{k'}$  sont classées dans l'ordre décroissant. Le classement fait apparaître une séparation ou coupure (plus ou moins nette) dans les valeurs de  $B_{k'}$ . Les espèces dont la valeur de  $B_{k'}$  est supérieure à la valeur de coupure et qui ne font pas partie du jeu initial d'espèces importantes sont des espèces nécessaires à introduire dans le jeu d'espèces importantes de la seconde itération. Les valeurs de  $B_{k'}$  sont calculées pour le nouveau jeu d'espèces importantes puis classées par ordre décroissant. La procédure est répétée tant qu'il reste des espèces dont la valeur de  $B_{k'}$  est supérieure à la valeur de coupure et qui ne font pas partie du jeu d'espèces importantes de la précédente itération. Les espèces qui n'ont pas été introduites dans le jeu d'espèces importantes lors de l'itération finale sont les espèces redondantes.

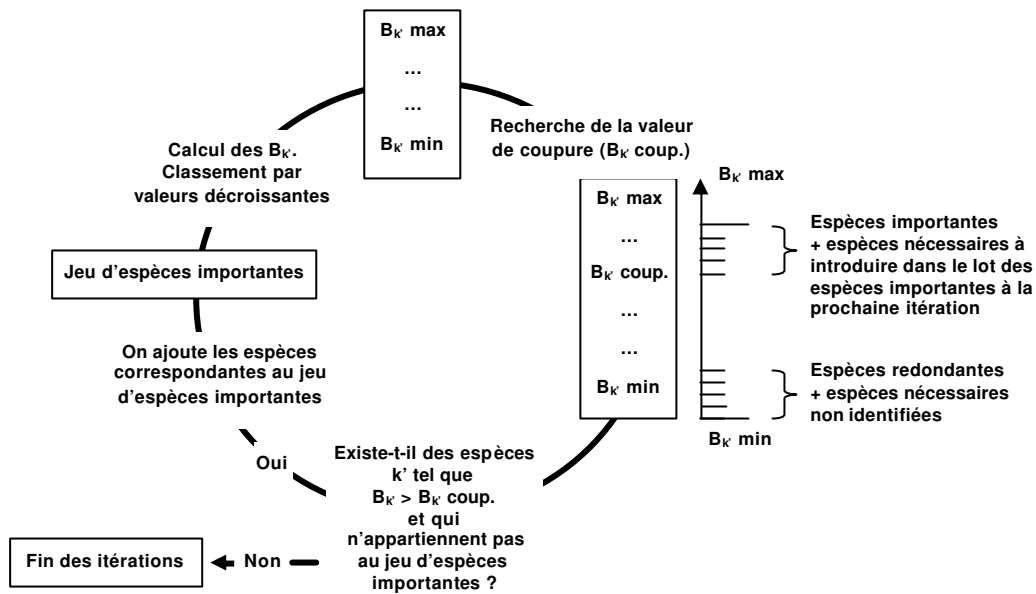


Figure IV.1 : Procédure itérative pour l'identification des espèces redondantes. [Lepage (2000)].

#### IV.3.1.2.b Par analyse des composantes principales de la matrice $J^*$

Une autre technique utilisant la sensibilité générale  $B_k$  peut être utilisée pour sélectionner les espèces redondantes. Elle est basée sur l'expression suivante de  $B_k$  :

$$B_k = \sum_{k=1}^N \lambda_{kk'} \cdot u_{kk'}^2 \quad \text{Eq. IV. 12}$$

où  $\lambda_{kk'}$  est une valeur propre du produit de matrices  $J_{k'}^{*T} \cdot J_{k'}^*$  et  $u_{kk'}$  est un vecteur propre du produit  $J_{k'}^{*T} \cdot J_{k'}^*$ .  $J_{k'}^{*T}$  est la transposée de  $J_{k'}^*$ , qui est le  $k^{\text{ème}}$  vecteur colonne de la matrice jacobienne  $J^*$ .

La sélection des espèces redondantes s'effectue en considérant les valeurs propres et les vecteurs propres du produit  $J_{k'}^{*T} \cdot J_{k'}^*$ . En fait, ce sont les espèces nécessaires qui sont identifiées par la technique, les espèces redondantes étant les espèces restantes après application de la technique. L'identification des espèces nécessaires s'appuie sur les considérations suivantes :

- A chaque valeur propre est associée un vecteur propre.
- Les composantes d'un vecteur propre correspondent chacune à une espèce différente. Les composantes ayant une valeur élevée définissent un groupe d'espèces à conserver.

- Plus l'importance relative de la valeur propre est grande, plus le groupe d'espèces associées au vecteur propre est important.
- Au sein du groupe d'espèces, l'importance relative d'une espèce est donnée par la valeur de sa composante. Plus cette valeur est importante, plus l'espèce a d'importance dans le groupe.

Comme l'illustre la Figure IV.2, les espèces nécessaires sont les espèces  $k'$  associées à des valeurs propres  $\lambda_{kk'}$  élevées et à des composantes élevées du vecteur propre  $u_{kk'}$ . Des valeurs de seuil distinctes sont employées pour la sélection par rapport aux valeurs propres et aux composantes des vecteurs propres.

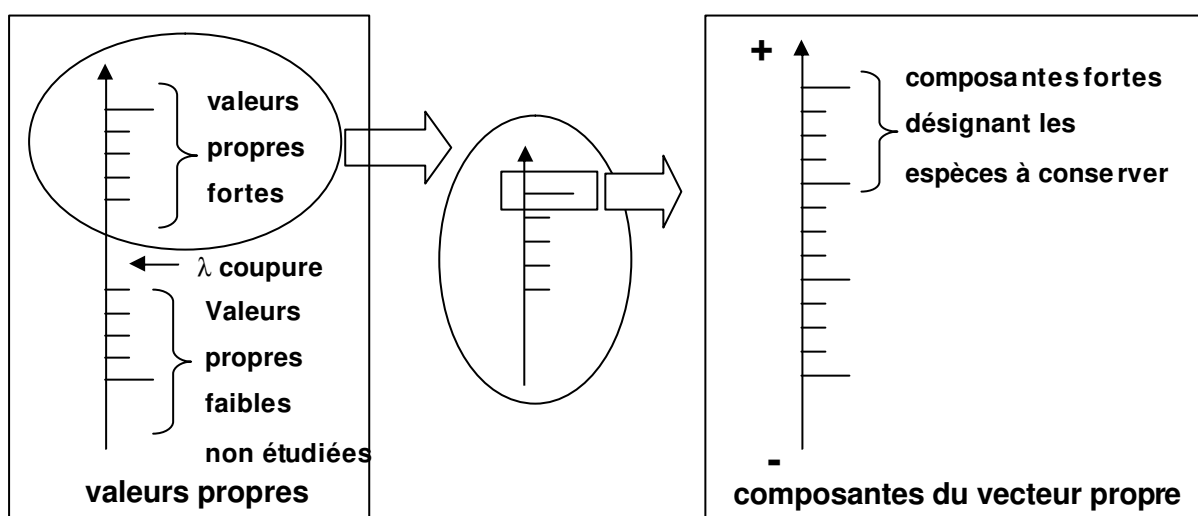


Figure IV.2 : Identification d'espèces nécessaires associées à des valeurs propres  $\lambda_{kk'}$  élevées et à des composantes élevées du vecteur propre  $u_{kk'}$  [Lepage (2000)].

Cette technique a été développée par Lepage [Lepage (2000)]. Par analogie avec la technique PCAS (de l'anglais Principal Component Analysis of Sensitivity matrix) qui est utilisée pour la recherche des réactions redondantes [Vajda (1985)] et sera présentée au paragraphe IV.3.2.1.b. Elle est nommée technique PCAJ (de l'anglais Principal Component Analysis of Jacobian matrix).

#### IV.3.1.3 Par analyse des flux atomiques inter-espèces

Cette analyse permet de distinguer les espèces importantes et d'établir les relations entre espèces du mécanisme [Soyhan (2002)]. L'analyse est faite par le calcul de la vitesse de transfert de certains atomes comme C, O, H et N entre les espèces. La comparaison des diagrammes de flux inter-espèce (molécules stables et radicaux) pour des conditions paramétriques données (temps de séjour, pression, température d'entrée et richesse du mélange) permet de déduire les réactions significatives pour chaque espèce.

Cette opération doit être répétée pour un grand nombre de temps de séjour : en effet, une espèce peut être négligeable à un temps de réaction  $t_1$ , puis devenir importante à un temps  $t_2$ . Il faut donc regarder l'influence de cette espèce pour l'ensemble des conditions paramétriques avant de l'écartier définitivement du mécanisme.

Le flux atomique  $\phi(A)_{j,kk'}$  symbolise le flux de l'atome  $A$  (C, H, O ou N) circulant entre deux espèces (depuis l'espèce  $k$  vers l'espèce  $k'$ ) à un temps de séjour donné  $t$ , pour une réaction  $j$ . Ce flux s'exprime par la formule [Luche (2003)] :

$$\phi(A)_{j,kk'} = \frac{q_j \cdot n_{A,k} \cdot n_{A,k'}}{N_{A,j}} \quad \text{Eq. IV. 13}$$

où,  $q_j$  est la vitesse nette de la réaction  $j$ ,  $n_{A,k}$  est le nombre d'atomes  $A$  dans l'espèce  $k$ ,  $n_{A,k'}$  est le nombre d'atome  $A$  dans l'espèce  $k'$  et  $N_{A,j}$  est le nombre d'atomes  $A$  dans le membre de gauche de la réaction  $j$ .

Le flux net de l'atome  $A$  échangé entre deux espèces (flux net de l'espèce  $k'$  vers l'espèce  $k$ ) à un temps  $t$ , est donné par :

$$\phi_{k'k,t}^{net} = \phi_{k'k} - \phi_{kk'} \quad \text{Eq. IV. 14}$$

Par conséquent, le flux entrant de l'atome  $A$  dans l'espèce  $k$  et qui contribue à la formation de cette espèce  $k$  à partir de toutes les autres espèces  $k'$  à l'instant  $t$  est donné par :

$$\phi_{k,t}^+(A) = \sum_{i=1}^{N_k} \phi_{k'k,t}^{net} \quad \text{Eq. IV. 15}$$

Ce flux est défini comme la somme des flux nets de l'ensemble des espèces  $k'$  vers l'espèce  $k$ . Par contre, le flux de l'atome  $A$  sortant dans l'espèce  $k$  et qui contribue à la consommation de cette espèce vers les espèces  $k'$  est donné par :

$$\phi_{k,t}^-(A) = \sum_{i=1}^{N_k} \phi_{kk',t}^{net} \quad \text{Eq. IV. 16}$$

Ce flux est défini comme la somme des flux nets de l'ensemble des espèces  $k$  vers toutes les autres espèces  $k'$ .

Les flux totaux entrant et sortant sont calculés en intégrant les flux instantanés  $\phi_{k,t}^+$  et  $\phi_{k,t}^-$  sur l'intervalle de temps  $[t_1, t_2]$  du phénomène simulé. Ils sont donnés par :

$$\phi_{k,tot}^+(A) = \int_{t_1}^{t_2} \phi_{k,t}^+(A).dt \quad \text{Eq. IV. 17}$$

$$\phi_{k,tot}^{-}(A) = \int_{t_1}^{t_2} \phi_{k,t}^{-}(A).dt \quad \text{Eq. IV. 18}$$

De la même façon les flux atomique nets inter-espèces (de l'espèce  $k$  vers l'espèce  $k'$  et de l'espèce  $k'$  vers l'espèce  $k$ ) intégrés sur tout l'intervalle de temps sont donnés par :

$$\phi_{k,k'}^{net}(A) = \int_{t_1}^{t_2} \phi_{kk',t}^{net}(A).dt \quad \text{Eq. IV. 19}$$

$$\phi_{k',k}^{net}(A) = \int_{t_1}^{t_2} \phi_{k',k}^{net}(A).dt \quad \text{Eq. IV. 20}$$

Le terme  $\phi_{k'k}^{+}$  représente la proportion pour l'atome  $A$  du flux entrant dans l'espèce  $k$  qui provient de l'espèce  $k'$  et  $\phi_{kk'}^{-}$  représente la proportion pour l'atome  $A$  du flux sortant de l'espèce  $k$  qui aboutit à l'espèce  $k'$ .

Une espèce est redondante pour l'élément  $A$  si :

$$\phi_{k,tot}^{+}(A) < (\text{seuil}) \phi_{k,tot}^{-}(A) \quad \text{Eq. IV. 21}$$

C'est-à-dire si le flux total sortant pour cette espèce est très grand par rapport au flux total entrant.

Soyhan et coll. ont appliqué une technique de réduction basée sur des analyses de flux atomique inter-espèces et de sensibilité sur un mécanisme détaillé du mélange *iso*-octane/*n*-heptane comportant 74 espèces et 510 réactions [Soyhan (2002)]. Un mécanisme réduit a été généré comportant 63 espèces et 386 réactions.

### IV.3.2 Techniques de recherche des réactions redondantes

Une fois que les espèces redondantes ont été détectées et éliminées du mécanisme ainsi que les réactions où elles apparaissent, la seconde étape dans la méthodologie de réduction préconisée par Turanyi, est l'élimination des réactions redondantes. Deux méthodes basées sur des analyses de sensibilité sont utilisables, chacune pouvant être couplée avec une analyse des composantes principales des matrices correspondantes :

- l'analyse de sensibilité des concentrations d'espèce.
- l'analyse de sensibilité des vitesses d'espèce.

La sensibilité est mesurée suite à un changement de la constante de vitesse d'une réaction du mécanisme. En pratique, ce changement concerne uniquement le facteur préexponentiel.

#### IV.3.2.1 Par analyse de sensibilité des concentrations d'espèces à un changement de constante de vitesse

Les techniques de réduction basées sur une analyse de sensibilité des concentrations d'espèce utilisent les éléments de la matrice de sensibilité  $S$ . On rappelle que ces éléments sont les coefficients de sensibilités locaux  $S_{kj}$  définis par l'expression IV. 8. Cependant, afin de s'affranchir des unités des constantes de vitesse  $k_j$  différentes pour les réactions du premier et du second ordre dans le mécanisme et des ordres de grandeur différents des  $c_k$ , on utilise des coefficients de sensibilité normalisés (encore appelés coefficients logarithmiques) définis par :

$$S_{kj}^* = \frac{k_j}{c_k} \frac{\partial c_k}{\partial k_j} = \frac{\partial \ln c_k}{\partial \ln k_j} \quad \text{Eq. IV. 22}$$

Le coefficient  $S_{kj}^*$  mesure la variation relative de concentration de l'espèce  $k$  provoquée par une variation relative de la constante  $k_j$ . Les coefficients  $S_{kj}^*$  sont les éléments de la matrice de sensibilité normalisée de concentration  $S^*$ .

##### IV.3.2.1.a En classant les réactions selon la valeur des coefficients $S_{kj}^*$

Selon Hwang, une réaction  $j$  est redondante si les coefficients  $S_{kj}^*$  sont petits pour toutes les espèces  $k$  du mécanisme à tous les instants de la simulation [Hwang (1982)]. Les coefficients  $S_{kj}^*$  peuvent donc servir à classer les réactions et à éliminer celles dont la valeur de  $S_{kj}^*$  est inférieure à un seuil. Ce travail est fastidieux et est loin d'être évident car les réactions doivent être examinées une par une. Une technique plus cohérente et tirant plus d'information des coefficients  $S_{kj}^*$  consiste à considérer les réactions non plus individuellement mais en groupes, en se basant sur l'analyse des composantes principales de la matrice  $S^*$ .

##### IV.3.2.1.b Analyse des composantes principales de la matrice $S^*$

L'analyse des composantes principales de la matrice  $S^*$ , appelée en abrégé technique PCAS (de l'anglais Principal Component Analysis of Sensitivity matrix), a été développée par Vajda et coll. [Vajda (1985)]. Elle consiste à analyser les valeurs propres et les composantes des vecteurs propres du produit  $S^{*T} \cdot S^*$  où  $S^{*T}$  désigne la transposée de la matrice  $S^*$ . Le principal avantage de cette technique est sa capacité à mettre en évi-

dence des groupes de réactions qui sont en forte interaction et à indiquer leur importance à l'intérieur du mécanisme. Elle permet de séparer les réactions du mécanisme en réactions importantes et réactions non importantes (c'est-à-dire redondantes).

La séparation s'effectue sur la base d'une fonction statistique  $Q$  qui quantifie la variation des concentrations des espèces provoquées par une variation du jeu de constantes de vitesse du mécanisme.  $Q$  s'exprime sous la forme d'une somme des carrées des variations relatives de concentration pour toutes les espèces et pour tous les temps de réaction (ou une sélection de temps de réaction) :

$$Q(\alpha) = \sum_{i=1}^{N_r} \sum_{k=1}^{N_s} \left[ \frac{c_k(t_j, \alpha) - c_k(t_j, \alpha^0)}{c_k(t_j, \alpha^0)} \right]^2 \quad \text{Eq. IV. 23}$$

où  $\alpha^0$  est le vecteur  $(\ln k_1^0, \dots, \ln k_{N_r}^0)$  avec  $k_1^0, \dots, k_{N_r}^0$  les constantes de vitesse originales,  $\alpha$  est le vecteur  $(\ln k_1, \dots, \ln k_{N_r})$  après variation du jeu de constantes de vitesse,  $t_j$  est un temps de réaction et  $c_k$  est la concentration de l'espèce  $k$ .

On montre que  $Q$  s'exprime sous une forme approchée en fonction du produit  $S^{*T} \cdot S^*$  selon :

$$Q(\alpha) \cong (\Delta\alpha)^T S^{*T} \cdot S^* (\Delta\alpha) \quad \text{Eq. IV. 24}$$

où  $\Delta\alpha$  est le vecteur  $(\Delta\alpha_1, \dots, \Delta\alpha_{N_r})$  avec  $\Delta\alpha_j = \ln k_j - \ln k_j^0$ .

En introduisant la matrice  $U$  des vecteurs propres normés  $u_i$  (où  $i$  varie de 1 à  $N_r$ ) du produit  $S^{*T} \cdot S^*$  et les valeurs propres correspondantes  $\lambda_1, \dots, \lambda_{N_r}$ , ainsi que la matrice  $\Psi$  des **vecteurs**  $\Psi_i$  (appelés composants principaux) définie par :

$$\Psi = U^T \alpha \quad \text{avec} \quad \Delta\Psi = U^T \Delta\alpha \quad \text{Eq. IV. 25}$$

on montre finalement que :

$$Q(\Psi) = \sum_{i=1}^{N_r} \lambda_i \Delta\Psi_i^T \cdot \Delta\Psi_i = \sum_{i=1}^{N_r} \lambda_i \Delta\Psi_i^2 \quad \text{Eq. IV. 26}$$

La contribution d'une réaction  $i$  à la valeur de  $Q$  dépend donc de la valeur propre associée  $\lambda_i$  et des composantes du vecteur propre associé  $u_i$ . Une réaction redondante sera caractérisée à la fois par une valeur de  $\lambda_i$  très petite et des composantes par rapport à la coordonnée  $k_i$  très petite pour chacun des vecteurs propres. Vajda et coll. ont appliqué cette méthode pour réduire un mécanisme d'oxydation du formaldéhyde en présence

de CO et ont pu ainsi éliminer huit réactions sur les 25 du mécanisme original [Vadja (1985)].

L'inconvénient de cette technique est que le calcul des éléments de la matrice  $S^*$  est très coûteux en temps de calcul. Pour les mécanismes de grande taille elle ne peut être appliquée en raison de la taille énorme de la matrice  $S^*$ , sauf à limiter le calcul des coefficients  $S^*_{kj}$  à un nombre restreint de temps de réaction. Une technique alternative proposée par Turanyi est basée sur une analyse de sensibilité des vitesses d'espèce à un changement de constante de vitesse [Turanyi (1989)].

#### IV.3.2.2 Par analyse de sensibilité des vitesses d'espèce à un changement de la constante de vitesse

Cette technique est basée sur le calcul des coefficients de sensibilité normalisés de la vitesse de l'espèce  $k$  à un changement de la constante de vitesse de la réaction  $j$ . Ces coefficients notés  $F^*_{kj}$  sont les éléments de la matrice  $F^*$ . L'expression de  $F^*_{kj}$  est la suivante :

$$F^*_{kj} = \frac{k_j}{f_k} \frac{\partial f_k}{\partial k_j} = \frac{\partial \ln f_k}{\partial \ln k_j} \quad \text{Eq. IV. 27}$$

où  $k_j$  est la constante de vitesse de la réaction  $j$  et  $f_k$  est la vitesse d'espèce de l'espèce  $k$ .

Le coefficient  $F^*_{kj}$  mesure la variation relative de la vitesse d'espèce de l'espèce  $k$  provoquée par la variation relative de la constante  $k_j$ . Il s'exprime encore en fonction de la vitesse de la réaction  $j$  sous la forme :

$$F^*_{kj} = v_{kj} \frac{r_j}{f_k} \quad \text{Eq. IV. 28}$$

où  $v_{kj}$  est le nombre stœchiométrique de l'espèce  $k$  dans la réaction  $j$  et  $r_j$  est la vitesse nette de la réaction  $j$ .

Sous la forme de l'équation IV. 28 les coefficients  $F^*_{kj}$  sont rapidement calculables puisque les variables dont dépendent les valeurs des grandeurs  $r_j$  et  $f_k$  sont évaluées lors d'une simulation. C'est la différence par rapport aux techniques basées sur la matrice  $S^*$ , techniques qui nécessitent la résolution supplémentaire d'un système d'équations différentielles pour évaluer les éléments de  $S^*$  (équation IV. 9).

**IV.3.2.2.a En utilisant la sensibilité générale  $B_j$** 

De la même manière que pour la matrice  $S^*$ , on peut définir une sensibilité générale  $B_j$  relative à la réaction  $j$  pour un groupe de  $N_{\text{test}}$  espèces  $k$  (celles qui ont fait l'objet de mesure par exemple), sous la forme :

$$B_j = \sum_{k=1}^{N_{\text{test}}} (F_{kj}^*)^2 \quad \text{Eq. IV. 29}$$

$B_j$  mesure l'effet d'un changement de la constante  $k_j$  sur la vitesse des  $N_{\text{test}}$  espèces  $k$  choisies. Grâce aux valeurs de  $B_j$  on peut classer les réactions par ordre d'importance à chaque temps de réaction. Les réactions caractérisées par de petites valeurs de  $B_j$  à tous les temps de réaction sont considérées redondantes.

**IV.3.2.2.b Analyses des composantes principales de la matrice  $F^*$** 

Une technique plus sophistiquée pour tirer profit des éléments de la matrice  $F^*$  est de procéder à une analyse des composantes principales du produit  $F^{*T} \cdot F^*$ . La méthode de correspondante est désignée en abrégé par technique PCAF (de l'anglais Principal Component Analysis of  $F^*$  matrix). Le principe est similaire à celui de la technique PCAS, il fait appel à l'analyse des valeurs propres et des vecteurs propres du produit de matrices  $F^{*T} \cdot F^*$ . Les réactions importantes sont identifiées par des coordonnées de vecteurs propres élevées, vecteurs propres eux même caractérisés par des valeurs propres associées élevées. Une réaction redondante est identifiée par une valeur propre  $\lambda_i$  très petite et des composantes par rapport à la coordonnée très petite  $k_i$  pour tous les vecteurs propres. Turányi et coll. ont appliqué cette méthode pour réduire un mécanisme d'oxydation du formaldéhyde en présence de CO et un mécanisme de pyrolyse du propane : les nombres de réactions ont été réduits respectivement de 25 à 13 et de 66 à 23 réactions [Turányi (1989)].

**IV.3.3 Analyse de vitesse et d'énergie libérée**

Selon Warnatz, Turányi et Nowak, l'analyse de vitesse de réaction est un outil essentiel pour l'identification des réactions importantes [Warnatz (1992), Turányi (1989), Nowak (1987)]. Cette analyse est considérée comme une méthode possible de réduction de mécanismes.

La méthodologie de réduction proposée par Wang, Zhao et Conley vise à créer un mécanisme réduit reproduisant les délais d'autoinflammation ainsi que le profil de température durant le délai d'autoinflammation [Wang (1991), Zhao (2002), Conley 2002)].

Très schématiquement, un processus de combustion est gouverné, dans un premier temps, par des réactions en chaînes ramifiées puis, dans un second temps, par des réactions exothermiques. Le délai d'autoinflammation est ainsi une mesure de la dynamique des réactions en chaînes, tandis que le profil de température est le résultat de la libération d'énergie. Un mécanisme réduit qui reproduit ces deux grandeurs reproduira, a priori, les autres grandeurs du mécanisme comme les profils de concentration. Deux critères ont été choisis pour identifier les réactions ayant une faible contribution au mécanisme :

$$|r_i| < \varepsilon_R \cdot |r_{\max}| \quad \text{Eq. IV. 30}$$

$$|r_i \cdot \Delta_r H_i| < \varepsilon_Q \cdot Q_{\max} \quad \text{Eq. IV. 31}$$

où  $r_i$  est la vitesse de la réaction  $i$ ,  $r_{\max}$  est la valeur maximale pour toutes les vitesses de réaction,  $\Delta_r H_i$  est la variation d'enthalpie de la réaction  $i$ ,  $Q_{\max}$  est la valeur maximale pour toutes les valeurs des termes  $|r_i \cdot \Delta_r H_i|$  et  $\varepsilon_R$ ,  $\varepsilon_Q$  sont les seuils de sélection.

Wang et Frenklach ont utilisé cette technique pour réduire un mécanisme d'oxydation du méthane (GRI-Mech) [Wang (1991)]. Le mécanisme original comporte 32 espèces et 163 réactions. Sa réduction à un mécanisme comportant cinq espèces et 77 réactions a permis une réduction du temps de calcul de l'ordre de 50% avec des différences de résultats de calcul pour des vitesses de flamme de l'ordre de 7%.

Conley et coll. ont utilisé cette méthode pour réduire le mécanisme du  $n$ -heptane de Curran et coll. [Conley (2002), Curran (1998a)]. Le mécanisme original comporte 2446 réactions et 545 espèces. La validation des mécanisme réduits est faite sur des résultats obtenus en réacteur parfaitement agité (12,5 bar, 500-900 K et  $\Phi = 0,6$  à 1). Plusieurs mécanismes réduits sont générés selon le seuil  $\varepsilon = \varepsilon_R = \varepsilon_Q$  (Tableau IV.2). Les résultats du mécanisme réduit comportant 308 espèces et 778 réactions sont en bon accord avec ceux du mécanisme original.

Zhao et coll. ont appliqué cette technique sur le mécanisme de mélange  $n$ -heptane/ $iso$ -octane élaboré par Curran et coll. [Zhao (2002), Curran (1998b)]. Les mécanismes réduits générés ont été testés sur des vitesses de flamme.

#### IV.3 : Techniques de réduction appartenant à la famille "chimique"

<b>seuil <math>\varepsilon</math></b>	<b>réactions</b>	<b>espèces</b>
0,0001	1111	385
0,001	778	308
0,01	443	216
0,1	196	131

Tableau IV.2 : Caractéristiques des mécanismes réduits du *n*-heptane obtenus par Conley et coll. [Conley (2002)].

Nous avons élaboré une technique de réduction dont le principe est analogue à la technique précédente mais l'analyse de l'énergie libérée est remplacée par une analyse de sensibilité.

## IV.4 Elaboration d'une technique de réduction

Nous allons présenter dans ce qui suit le principe d'une technique de réduction élaborée dans le cadre de cette thèse, une étude de l'influence de différents paramètres sur la performance des mécanismes réduits et une validation de ceux-ci sur des délais d'autoinflammation et de flamme froide et sur des profils d'espèces. La réduction sera appliquée aux mécanismes d'oxydation des hydrocarbures suivants : le *n*-heptane, l'*iso*-octane, les isomères du pentane, le toluène et le mélange *n*-heptane/*iso*-octane. Les conditions paramétriques des validations sont celles d'expériences réalisées en machine à compression rapide, en tube à choc, en réacteur à écoulement et en réacteur parfaitement agité.

### IV.4.1 Principe de la technique

La technique de réduction sélectionne dans un premier temps des réactions considérées comme redondantes parce que leur suppression ne change pas de manière significative les résultats des simulations. Les réactions redondantes sont identifiées par deux méthodes d'analyse : une analyse de vitesse des réactions et une analyse de sensibilité. L'analyse de vitesse des réactions sépare les réactions du mécanisme original en réactions lentes et réactions rapides, en utilisant un critère basé sur un seuil prédéfini. De manière similaire l'analyse de sensibilité sépare les réactions du mécanisme original en réactions déterminantes de vitesse et réactions non déterminantes de vitesse. Les réactions déterminantes de vitesse sont définies relativement à une espèce jouant un rôle significatif dans le déroulement du processus global d'oxydation. Les résultats des deux analyses sont couplés pour sélectionner les réactions lentes mais non déterminantes de vitesse du mécanisme original. Ces réactions constituent les réactions redondantes qui seront éliminées du mécanisme original. Dans un second temps les espèces appartenant seulement aux équations des réactions redondantes sont identifiées : elles constituent les espèces redondantes et sont retirées du mécanisme original.

Le premier objectif de cette technique de réduction est de réduire les mécanismes détaillés capables de prévoir la chimie de l'autoinflammation des hydrocarbures. En conséquence, les deux analyses sont réalisées sur les résultats d'une simulation unique de l'autoinflammation d'un mélange hydrocarbure/O<sub>2</sub>/diluant en machine à compression rapide (ou en tube à choc) en utilisant le mécanisme détaillé. Les simulations sont effectuées avec le code de cinétique chimique SENKIN en considérant un système adiabatique et homogène de volume constant (*voir paragraphe 1.4*).

### IV.4.1.1 Analyse de vitesse des réactions

L'objectif de l'analyse de vitesse des réactions est d'identifier les réactions rapides parmi les milliers de réactions du mécanisme original. L'analyse est réalisée à chaque pas de temps de la simulation. Comme les vitesses de réaction changent constamment pendant le délai d'autoinflammation, l'analyse est réalisée selon une "**approche intégrale**" c'est-à-dire à chaque pas de temps de la simulation. L'analyse de vitesse des réactions est basée sur la vitesse nette de réaction qui est égale à la différence entre les vitesses des réactions directe et inverse et est calculée par le sous-programme CKQYP de la librairie CHEMKIN-II. Comme les vitesses nettes de réaction diffèrent de plusieurs ordres de grandeur, nous employons une vitesse normalisée de réaction notée  $\overline{r}_i$ . Cette vitesse est définie comme la valeur absolue du rapport de la vitesse nette  $r_i$  de la réaction  $i$  sur la vitesse nette la plus élevée  $\text{Max}(r_i(t))$ .

$$\overline{r}_i(t) = \left| \frac{r_i(t)}{\text{Max}(r_i(t))} \right| \quad \text{Eq. IV. 32}$$

Sa valeur est comprise entre 0 et 1 et varie en fonction du changement de la réactivité du système avec le temps  $t$ .

La grandeur  $\overline{r}_i$  est facilement déterminée à chaque pas de temps à partir des fractions massiques des espèces et de la température, qui sont calculées par le programme SENKIN et sauvegardées dans le fichier binaire de résultats *save* (voir Figure IV.5). Le groupe des réactions rapides appelé *Gfast* est identifié par le critère suivant utilisant le seuil  $\varepsilon_r$  :

**Si  $\overline{r}_i(t) \geq \varepsilon_r$  à chaque pas de temps, la réaction appartient au groupe *Gfast*.**

L'analyse de vitesse des réactions est réalisée automatiquement par le programme de post-traitement CKRANA (voir Figure IV.5). Il calcule les vitesses normalisées lors du délai d'autoinflammation *tign* et identifie les réactions rapides selon des valeurs de  $\varepsilon_r$  égales à 0,1 ; 0,01 ; et 0,001.

Les réactions rapides doivent être maintenues dans le mécanisme réduit pour maintenir la dynamique de la vitesse globale du processus d'oxydation. Les réactions lentes ont une vitesse normalisée inférieure à  $\varepsilon_r$  au moins à un pas de temps. Elles sont inutiles et devraient être supprimées. Cependant, certaines réactions lentes ont la propriété de limiter la vitesse globale du processus d'oxydation parce qu'aucune réaction compétitive

n'offre une voie plus rapide. Elles sont déterminantes de vitesse et doivent être identifiées et maintenues dans le mécanisme réduit. C'est l'objet de la seconde analyse : l'analyse de sensibilité.

#### IV.4.1.2 Analyse de sensibilité des réactions

L'objectif de l'analyse de sensibilité est d'identifier les réactions déterminantes de vitesse du mécanisme original. Novak et coll. ont montré que des réactions aux sensibilités élevées pouvaient être assimilées à des réactions déterminantes de vitesse [Novak (1987)]. Celles-ci peuvent être identifiées en recherchant des réactions qui possèdent une sensibilité élevée par rapport à une espèce (ou un groupe d'espèces) déterminante pour la vitesse globale de réaction [Ray (1983), Tomlin (1997)]. Le radical OH est le porteur de chaîne principal de la chimie d'oxydation des hydrocarbures à basse température et à température intermédiaire. Il a été montré que la vitesse globale de réaction pendant une autoinflammation en deux stades est étroitement liée à la vitesse de production du radical OH [Minetti (1994)]. Il a donc été choisi comme espèce cible pour l'analyse de sensibilité.

Le programme SENKIN calcule les coefficients locaux absolus de sensibilité (voir paragraphe I.4.4.2). Il sauvegarde ces coefficients dans le fichier de résultats *save* sous forme d'une très grande matrice comportant  $1 + N_s$  lignes et  $N_r$  colonnes, où  $N_s$  et  $N_r$  sont respectivement le nombre d'espèces et le nombre de réactions dans le mécanisme original et le chiffre 1 tenant compte de la variable température. Les coefficients de sensibilité locaux normalisés sont plus appropriés dans l'optique d'une comparaison. Un programme de post-traitement peut facilement calculer les coefficients normalisés à partir des coefficients absolus générés par SENKIN (voir paragraphe I.4.5.2).

Le radical OH ayant été choisi comme espèce cible, le programme de post-traitement CKSENS calcule le coefficient de sensibilité relatif à OH,  $\overline{S_{OH,i}(t^*)}$ , à un temps choisi  $t^*$  et classe toutes les réactions par ordre décroissant des valeurs de  $\overline{S_{OH,i}(t^*)}$ . Le rang d'une réaction dans le classement est noté  $k$ . Les valeurs des coefficients  $\overline{S_{OH,k}(t^*)}$  peuvent couvrir plusieurs ordre de grandeur, la fixation d'un seuil relatif à la valeur de  $\overline{S_{OH,k}(t^*)}$  pour identifier les réactions déterminantes de vitesse n'est pas donc aisée. Il est plus commode de raisonner en terme de nombre de réactions déterminantes de vitesse, noté  $Nr^\ell$ . Le groupe des réactions déterminantes de vitesse  $Gr^\ell$  est donc identifié par le critère suivant :

**Si le rang  $k$  de la réaction est tel que  $k = Nr^\ell$ , la réaction appartient au groupe  $Gr^\ell$ .**

La valeur optimale de  $Nr\ell$  est déterminée en traçant l'évolution de  $\log \overline{S_{OH,k}(t^*)} - \log \overline{S_{OH,k+1}(t^*)}$  en fonction du rang  $k$ . La Figure IV.3 montre que le tracé met en évidence un maximum bien marqué qui correspond à un écart important entre deux valeurs successives de  $\overline{S_{OH,k}(t^*)}$ . La valeur correspondante du rang  $k$  est appelé **rang de coupure** et est notée  $k_{coup}$ . Le rang  $k_{coup}$  est un indicateur de l'ordre de grandeur de  $Nr\ell$ . La valeur optimale de  $Nr\ell$  est déterminée en variant  $Nr\ell$  par pas de 100 autour de la valeur de  $k_{coup}$  et en testant les mécanismes réduits obtenus.

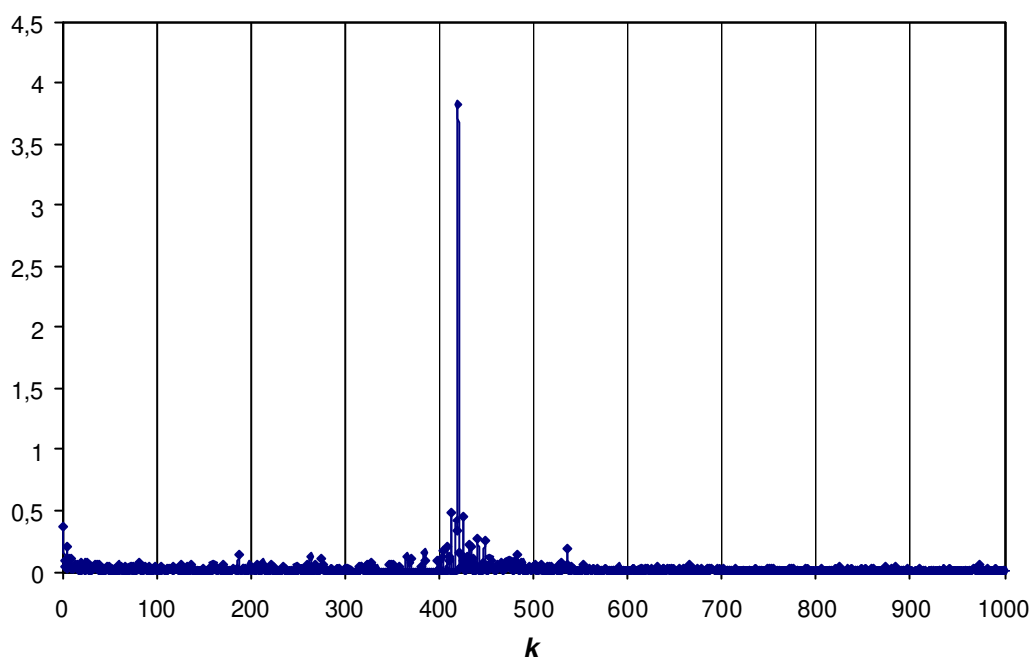


Figure IV.3 : Exemple d'évolution de  $\log \overline{S_{OH,k}(t^*)} - \log \overline{S_{OH,k+1}(t^*)}$  en fonction du rang  $k$ . La valeur de  $k_{coup}$  est 420.

Contrairement à l'analyse de vitesse, une "**approche intégrale**" n'est pas utilisée pour l'analyse de sensibilité car le calcul des coefficients de sensibilité à chaque pas de temps est coûteux en temps de calcul et nécessite une mémoire importante pour le stockage en raison de la taille des matrices correspondantes. Plusieurs essais ont indiqué que l'identification des réactions déterminantes de vitesse dépend peu du pas de temps choisi : l'analyse de sensibilité est donc exécutée à un seul pas de temps noté  $t^*$ . Le temps  $t^*$  est choisi égal à la moitié du délai d'autoinflammation. Le mot clé REST est inséré dans le fichier d'entrée du programme SENKIN pour effectuer la simulation avec analyse de sensibilité au temps  $t^*$  en utilisant comme données initiales celles qui figurent dans le fichier de résultats *save* correspondant à la simulation sans analyse de sensibilité (*voir paragra-*

phé 1.4.4.2). Cette procédure limite la taille de la mémoire utilisée puisque le calcul de la matrice de sensibilité est limité à quelques pas de temps.

Le programme CKSENS crée le fichier *cksens.out* contenant les réactions classées suivant l'ordre décroissant des valeurs de  $\overline{S_{OH,i}(t^*)}$  (Figure IV.5). Il utilise trois fichiers d'entrée : (1) le fichier *cksens.in* contenant le numéro d'espèce du radical OH dans le mécanisme original et le temps  $t^*$  choisi pour l'analyse de sensibilité, (2) le fichier binaire *cklink* contenant le mécanisme interprété, et (3) le fichier binaire *save\** contenant les résultats de la simulation avec l'analyse de sensibilité au temps  $t^*$ . Un exemple d'application de ce programme est présenté dans l'Annexe III.

#### IV.4.1.3 Sélection des réactions redondantes

La Figure IV.4 illustre le principe de sélection des réactions redondantes à partir des résultats des deux analyses. Les réactions à maintenir dans le mécanisme réduit appartiennent à l'union du groupe des réactions rapides *Gfast* et du groupe des réactions déterminantes de vitesse *Gr $\ell$* . Les réactions redondantes sont les réactions lentes et non déterminantes de vitesse. Le nombre de réactions dans le mécanisme réduit est toujours supérieur ou égal au nombre *Nr $\ell$*  de réactions déterminantes de vitesse.

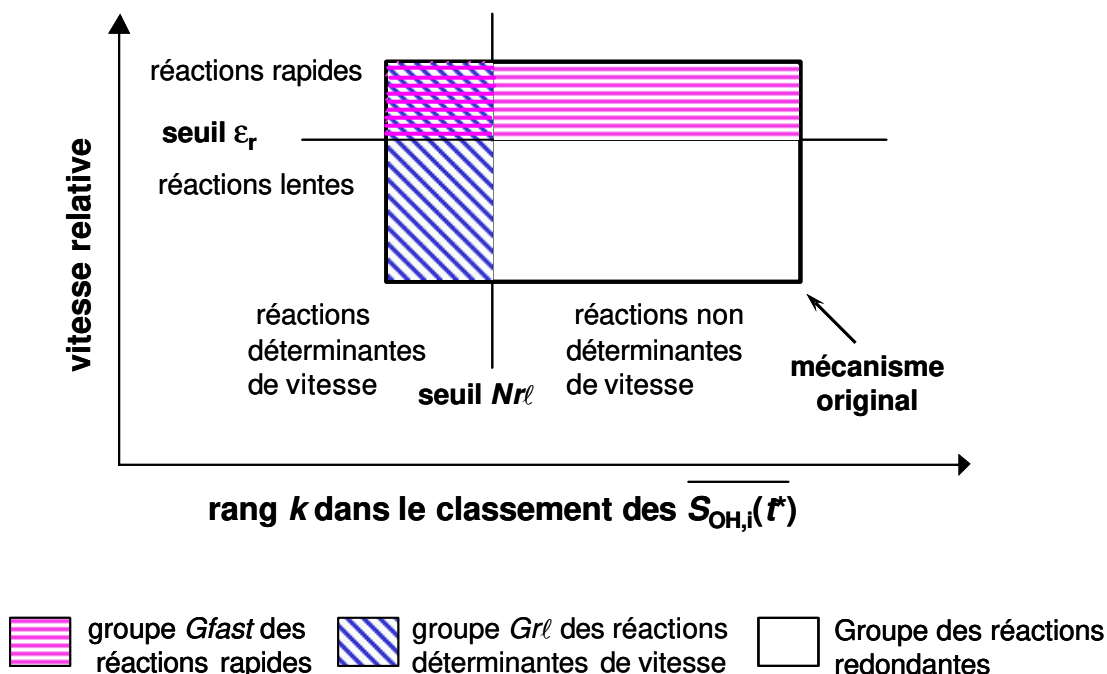


Figure IV.4 : Principe de sélection des réactions redondantes.

La Figure IV.5 montre l'organigramme de la procédure de réduction. Le programme CKRANA construit automatiquement le mécanisme réduit. Il utilise comme fichiers d'entrée le fichier *cksens.out*, le fichier binaire *cklink*, le fichier *ckrana.in* contenant les valeurs de  $\varepsilon_r$  et  $Nr_\ell$ , et le fichier binaire *save* contenant les résultats de la simulation sans analyse de sensibilité. Il écrit les listes de réactions rapides et des réactions lentes et déterminantes de vitesse dans le fichier *ckfastrl.out*. Il crée également le fichier *cksup.out* contenant les listes de réactions et des espèces redondantes. Le mécanisme réduit est écrit dans le fichier *mech.red* en maintenant les espèces qui apparaissent dans les réactions rapides et déterminantes de vitesse et en ajoutant les équations et les paramètres cinétiques des réactions correspondantes. Le contenu des fichiers *cksup.out* et *ckfastrl.out* est utile pour analyser le processus de réduction.

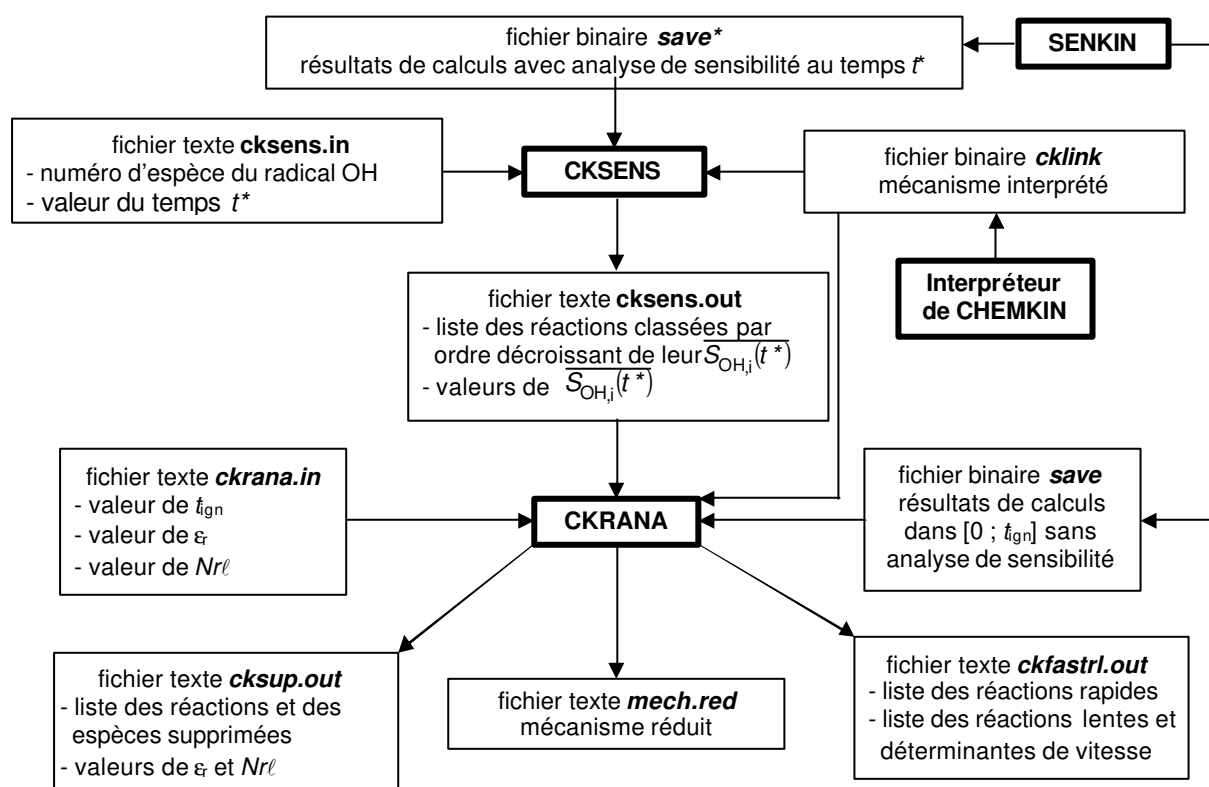


Figure IV.5 : Relation entre les programmes de post-traitement CKSENS et CKRANA, le code SENKIN, l'interpréteur de CHEMKIN et les fichiers associés d'entrée et de sortie.

## IV.4.2 Choix des seuils de réduction et performance des mécanismes réduits

La taille et la performance du mécanisme réduit (MR) dépendent du choix des seuils  $\varepsilon_r$  et  $Nr_l$ . La température choisie pour la simulation dont les résultats sont employés pour réaliser les deux analyses influe également sur la taille et la performance du MR. Cette température sera appelée température d'analyse et notée  $T_{ana}$  dans la suite du texte. Les valeurs de chacun des paramètres  $\varepsilon_r$ ,  $Nr_l$  et  $T_{ana}$  ont été changées successivement en gardant les deux autres paramètres constants et les délais d'autoinflammation prédits par les MRs ont été comparés à ceux du mécanisme original (MO).

La performance d'un MR à reproduire les résultats du MO est mesurée par l'**erreur moyenne**  $\Delta$  sur les délais d'autoinflammation définie par :

$$\Delta = \frac{\sum_1^N \frac{t_{ign}(MR) - t_{ign}(MO)}{t_{ign}(MO)}}{N} \quad \text{Eq. IV. 33}$$

où  $t_{ign}(MR)$  est le délai d'autoinflammation prédit par le MR,  $t_{ign}(MO)$  est le délai d'autoinflammation prédit par le MO et  $N$  est le nombre de simulations effectuées, chacune correspondant à une température différente.

### IV.4.2.1 Mécanisme-test

Le mécanisme détaillé d'oxydation du *n*-heptane développé par Curran et coll. a été choisi comme mécanisme-test pour notre technique de réduction [Curran (1998a)]. Le *n*-heptane est un hydrocarbure primaire de référence pour la mesure de l'indice d'octane des carburants pour moteurs à allumage commandé et son indice de cétane est proche de celui des carburants pour moteurs Diesel. Une meilleure compréhension de sa cinétique d'oxydation est utile pour prévoir l'autoinflammation et la formation des polluants dans les moteurs. Le mécanisme de Curran décrit la chimie d'oxydation d'espèces de C<sub>0</sub> à C<sub>7</sub> dans les domaines de basse, moyenne, et haute températures. Il contient 2446 réactions impliquant 545 espèces. La Figure IV.6 montre les principaux types de réaction d'espèces en C<sub>7</sub> incluses dans ce mécanisme pour les domaines de basse et moyenne température. Ce mécanisme a été validé dans une gamme étendue de conditions paramétriques (650-1550 K, 2,2-42 bar, 0,5-2,0 pour la richesse, 70%–98% pour la dilution), en utilisant des données expérimentales obtenues en machine de compression rapide (MCR) [Griffiths (1993), Minetti (1995)], en tube à choc [Vermeer (1972), Coats (1978), Ciezki (1993)], en réacteur à écoulement [Callahan (1996)] et en réacteur parfaitement agité (RPA) [Da-

gaut (1994, 1995a)]. Ces données incluent des délais d'autoinflammation et des profils de concentration d'espèces. Ce mécanisme nous a permis de mesurer la performance des MRs dans une gamme étendue de conditions paramétriques et pour différentes données.

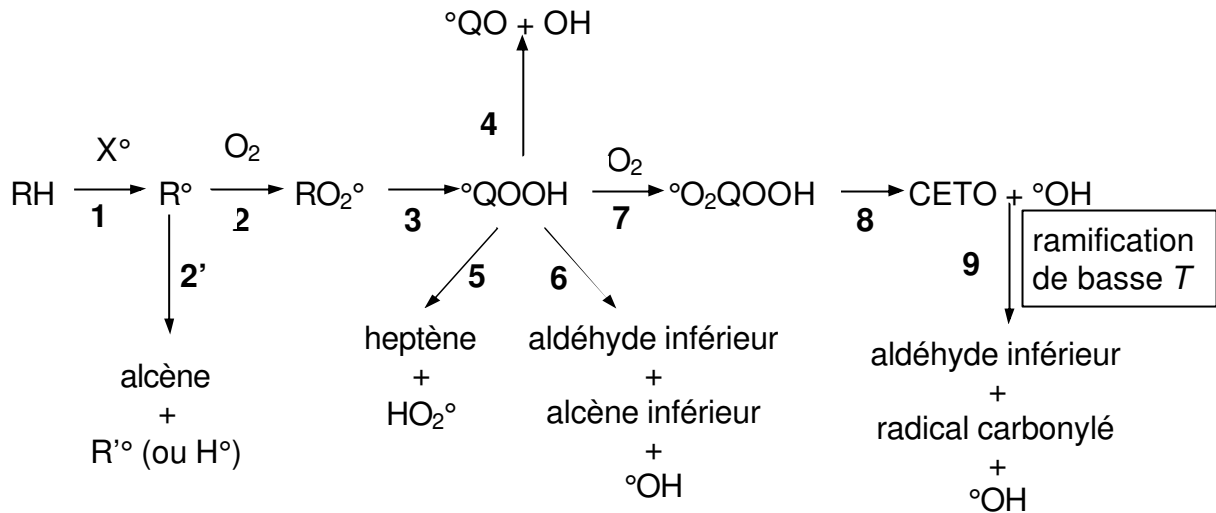


Figure IV.6 : Schéma des réactions des espèces en C<sub>7</sub> du mécanisme primaire d'oxydation du *n*-heptane pour les domaines de basse et moyenne température. RH désigne le *n*-heptane, R<sup>°</sup> un radical heptyle, Q une structure C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>, Q' une structure C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>, QO un O-hétérocycle, CETO un cétohydroperoxyde ou un aldohydroperoxyde de structure OQ'OOH et X<sup>°</sup> = <sup>°</sup>OH, CH<sub>3</sub><sup>°</sup>, CH<sub>3</sub>O<sup>°</sup>, CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>°</sup>, HO<sub>2</sub><sup>°</sup>, H<sup>°</sup>.

#### IV.4.2.2 Influence du seuil $\varepsilon_r$

L'influence de  $\varepsilon_r$  a été examinée pour des délais d'autoinflammation calculés dans les conditions paramétriques de l'étude en MCR [Minetti (1995)] : gamme de basses températures 650-900 K, pressions variant de 3,3 à 4,5 bar,  $\Phi = 1$  et dilution = 70%. Les MRs ont été générés en utilisant le jeu de conditions de simulation suivantes :  $T_{ana} = 710$  K, pression de 3,7 bar, mélange stœchiométrique *n*-heptane/O<sub>2</sub>/diluant, dilution = 70%. Ces conditions sont celles d'un mélange comprimé en MCR et  $T_{ana}$  appartient à la gamme de basses températures (BT) caractérisée par  $T < 1000$  K.

La Figure IV.7 montre l'influence du seuil  $\varepsilon_r$  sur la performance des MRs. Quatre valeurs de  $\varepsilon_r$  (1, 0,1; 0,01 et 0,001) ont été employées pour générer quatre MRs : red270, red278, red290 et red318 contenant 270, 278, 290, et 318 espèces et 496, 526, 604 et 788 réactions respectivement. Le seuil  $Nr_{\ell}$  a été maintenu constant égal à 500. L'accord entre les résultats du MR et ceux du MO est meilleur quand  $\varepsilon_r$  est plus petit. C'est un com-

portement attendu étant donné que les nombres d'espèces et de réactions maintenues dans le MR augmentent quand  $\varepsilon_r$  diminue. Le MR red318 ( $\varepsilon_r = 0,001$ ) produits des résultats en accord parfait avec ceux du MO comme l'atteste la valeur faible de l'erreur moyenne :  $\Delta = 0,7\%$ . Le MR red290 ( $\varepsilon_r = 0,01$ ) peut être considéré comme un compromis acceptable entre le niveau de la réduction et la performance : ses prédictions sont en bon accord avec celles du MO :  $\Delta = 3,9\%$  dans ce cas. Le MR red278 ( $\varepsilon_r = 0,1$ ) reproduit bien la forme de la courbe, mais les délais sont en moyenne 42,9% trop longs. Le MR red270 ( $\varepsilon_r = 1$ ) échoue à reproduire les prédictions du MO. Seules quatre réactions rapides sont maintenues dans le MR red270, les 496 autres réactions étant des réactions lentes et déterminantes de vitesse ; la dynamique du processus global d'oxydation a été perdue. Ce résultat montre qu'un procédé de réduction ne peut pas être basé seulement sur un critère relatif aux réactions déterminantes de vitesse.

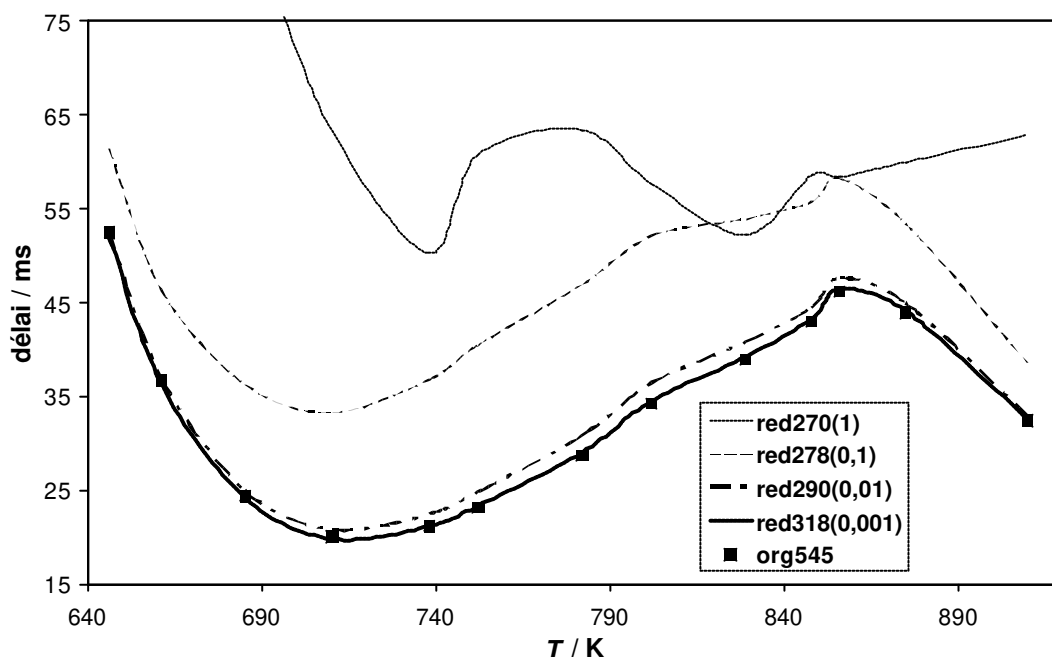


Figure IV.7 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation du *n*-heptane prédits par le MO org545 et des MRs générés avec un seuil  $\varepsilon_r$  égal à 1 ; 0,1 ; 0,01 et 0,001 et un seuil  $N_{rel}$  égal à 500. Le nom d'un MR est red suivi du nombre d'espèces, la valeur de  $\varepsilon_r$  est mentionnée entre parenthèse. Conditions de l'étude en MCR :  $p = 3,3$  à 4,5 bar,  $\Phi = 1$ , dilution = 70%.

Le Tableau IV.3 présente les espèces de  $C_2$  à  $C_6$  qui sont supprimées du MO quand  $\varepsilon_r$  est passé de 0,01 à 0,1 et de 0,001 à 0,01. Douze espèces supplémentaires sont supprimées quand  $\varepsilon_r$  est passé de 0,01 à 0,1. La plupart d'entre elles sont des espèces en  $C_4$  : les radicaux *sec*-butyle (s-c4h9), *sec*-butylperoxy (s-c4h9o2), 2-hydroperoxybut-3-yl

IV.4 : Elaboration d'une technique de réduction

(c4h8ooh2-3), le but-2-ène et les radicaux but-2-ol-1-yl (c4h8oh-1) et but-2-ol-1-peroxy (o2c4h8oh-1) provenant du but-1-ène. La diminution correspondante de l'erreur moyenne  $\Delta$ , de 42,9% pour le MR red278 à 3,9% pour le MR red290, montre que la chimie d'oxydation des butènes et du radical *sec*-butyle est déterminante pour la vitesse globale d'oxydation du *n*-heptane. Dix-huit espèces supplémentaires sont supprimées quand  $\epsilon_r$  est passé de 0,001 à 0,01 (voir Tableau IV.3). Une fois encore, le nombre d'espèces en C<sub>4</sub> est le plus élevé : cinq d'entre elles concernent la chimie d'oxydation du radical *sec*-butyle (c4h8ooh2-4, c4h8ooh2-4o2, c4h8ooh2-3o2, nc4ket23 et nc4ket24) et deux d'entre elles sont des radicaux provenant du but-2-ène (c4h8oh-2, o2c4h8oh-2).

<b>espèces absentes du MR red278 (<math>\epsilon_r = 0,1</math>) par rapport à celles du MR red290 (<math>\epsilon_r = 0,01</math>)</b>				
<b>C<sub>2</sub></b>	<b>C<sub>3</sub></b>	<b>C<sub>4</sub></b>	<b>C<sub>5</sub></b>	<b>C<sub>6</sub></b>
o2c2h4oh pc2h4oh	ic3h7 ic3h7o2 ch3coch3	sc4h9 sc4h9o2 c4h8ooh2-3 c4h8-2 c4h8oh-1 o2c4h8oh-1		nc4h9coch3
<b>espèces absentes du MR red290 (<math>\epsilon_r = 0,01</math>) par rapport à celles du red318 (<math>\epsilon_r = 0,001</math>)</b>				
c2h c2h3o1-2 sc2h4oh	c3h3 c3h8 c3h4-a c3h4-p ic3h7o ch3chco ch2cch2oh	c4h8ooh2-4 c4h8ooh2-3o2 c4h8ooh2-4o2 nc4ket23 nc4ket24 c4h8oh-2 o2c4h8oh-2 ic4h8 c4h10 c3h8coch3-2	ic5h9 bc5h10 cc5h10 bc5h11 dc5h11 c2h5coc2h5 c3h6coch3-2	c6h12-3

Tableau IV.3 : Type d'espèces absentes des MRs lorsque  $\epsilon_r$  passe de 0,01 à 0,1 et de 0,001 à 0,01.

#### IV.4.2.3 Influence du seuil $Nr\ell$

L'influence de  $Nr\ell$  a été étudiée pour des délais d'autoinflammation calculés dans les conditions paramétriques de l'étude en MCR de Minetti et coll. [Minetti (1995)], comme pour l'étude de l'influence du seuil  $\varepsilon_r$ . Les analyses de vitesse et de sensibilité ont été réalisées avec le jeu de conditions de simulation où  $T_{ana} = 710$  K.

La Figure IV.8 montre l'influence de  $Nr\ell$  sur la performance des MRs. La valeur de  $\varepsilon_r$  est maintenue constante égale à 0,01. Six valeurs de  $Nr\ell$  (0, 100, 200, 300, 400, et 500) ont été employées pour générer six MRs contenant 185, 194, 213, 236, 263 et 290 espèces et 384, 396, 435, 497, 570 et 604 réactions respectivement. L'accord entre les résultats du MR et ceux du MO est meilleur quand  $Nr\ell$  est plus grand. L'addition de réactions déterminantes de vitesse au groupe des réactions rapides réduit la valeur de  $\Delta$  de 28% ( $Nr\ell = 0$ ) à 3% ( $Nr\ell = 500$ ). Les écarts sont plus importants dans la zone du coefficient négatif de température (CNT) qui s'étend de 700 à 860 K et dans la gamme 860-910 K avec un écart maximum à la fin de la zone de CNT. Même lorsque  $Nr\ell$  est pris égal à 0 et qu'aucune réaction déterminante de vitesse n'est ajoutée au groupe des réactions rapides, la forme de la courbe est préservée. Ceci montre qu'un procédé de réduction basé seulement sur l'analyse de vitesse des réactions produit un MR assez satisfaisant, à l'inverse d'un procédé de réduction basé seulement sur l'analyse de sensibilité.

Il faut noter qu'une valeur plus élevée de  $Nr\ell$  augmente la performance plus spécifiquement dans la gamme de température 700-910 K. Quand  $Nr\ell$  passe de 200 à 0, la plupart des réactions supprimées du MO sont du type suivant (voir Figure IV.6) : décomposition des radicaux hydroperoxyheptyles produisant un O-hétérocycle et OH (type 4), l'addition de  $O_2$  aux radicaux hydroperoxyheptyles (type 7), l'isomérisation des radicaux hydroperoxyheptylperoxydes en cétohydroperoxydes (type 8), et la décomposition de cétohydroperoxydes (type 9). Les résultats de l'analyse de sensibilité brute des paramètres de vitesse par rapport aux délais d'autoinflammation, réalisée à 800 et 910 K, montrent que les réactions de type 4, 7, 8 et 9 sont parmi les plus sensibles [Curran (1998)]. Les réactions de type 4 ont des coefficients de sensibilité positifs, tandis que les réactions de type 7 à 9 ont des coefficients de sensibilité négatifs. Ceci indique une forte compétition, dans la zone du CNT et jusqu'à 910 K, entre la voie conduisant à la décomposition du cétohydroperoxyde CETO et les réactions de propagation correspondant à la décomposition du radical hydroperoxyheptyle °QOOH. L'équilibre du bilan entre ramification et propagation est précaire ce qui explique que la suppression des réactions appartenant à ces voies ré-

actionnelles a un grand effet sur la vitesse globale d'oxydation et sur les délais d'autoinflammation. Ces considérations permettent de mieux comprendre la grande amélioration des prévisions du MR quand  $Nr\ell$  passe de 0 à 200.

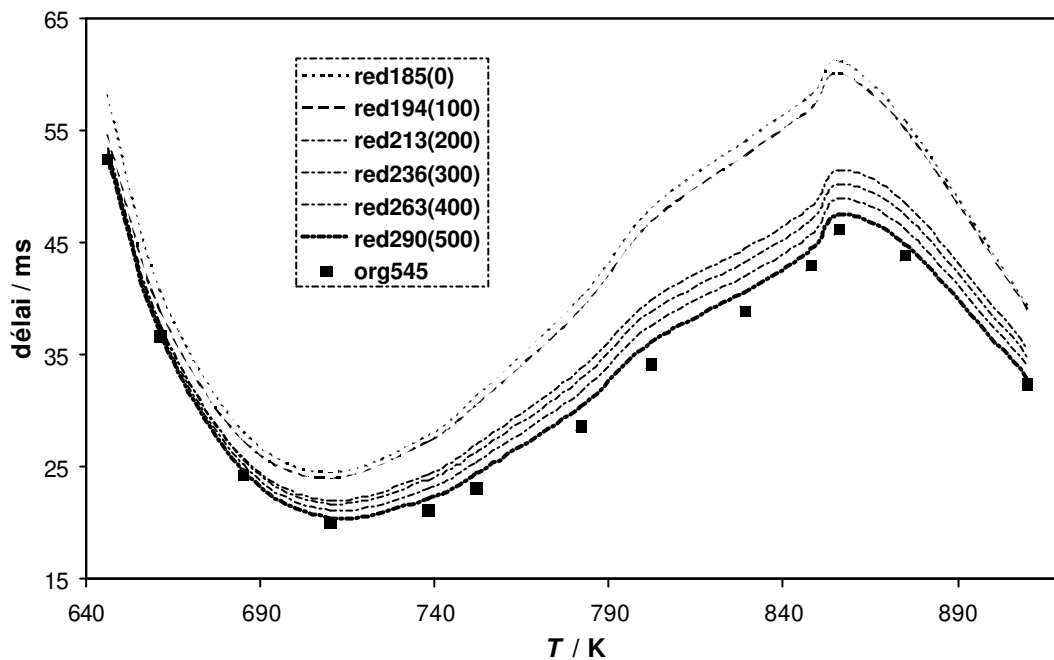


Figure IV.8 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation du *n*-heptane prédits par le MO org545 et les MRs obtenus avec  $Nr\ell$  égal à 0, 100, 200, 300, 400 et 500 et  $\varepsilon_r$  égal à 0,01. Le nom d'un MR est red suivi du nombre d'espèces, la valeur de  $Nr\ell$  est mentionnée entre parenthèse. Conditions de l'étude en MCR : 3,3 à 4,5 bar,  $\Phi = 1$ , dilution = 70%.

#### IV.4.2.4 Influence de la température d'analyse $T_{ana}$

Afin d'examiner l'influence de  $T_{ana}$  sur la performance des MRs, un autre jeu de conditions de simulation a été utilisé :  $T_{ana} = 1270$  K, pression de 2,2 bar, mélange stoechiométrique *n*-heptane/ $O_2$ /diluant, dilution = 70% dans l'argon. Ce jeu correspond aux conditions d'un mélange comprimé par onde de choc et est caractérisé par une température d'analyse appartenant à la gamme des hautes températures (HT) caractérisée par  $T > 1000$  K.

L'influence de  $T_{ana}$  est testée sur les délais d'autoinflammation calculés pour les conditions en tube à choc de Vermeer et coll. : gamme de température 1270-1560 K, pression 2,2 bar,  $\Phi = 1$  ; dilution = 70% dans l'argon [Vermeer (1972)]. La valeur  $T_{ana} = 1270$  K génère le MR red(227) contenant 227 espèces et 540 réactions. Les seuils de réduction de ces deux MRs sont  $\varepsilon_r = 0,01$  et  $Nr\ell = 500$ . Le MR red(290) généré avec

$T_{\text{ana}} = 710 \text{ K}$ ,  $\varepsilon_r = 0,01$  et  $Nr\ell = 500$  ainsi que le MR red(318) généré avec  $T_{\text{ana}} = 710 \text{ K}$ ,  $\varepsilon_r = 0,001$  et  $Nr\ell = 500$  sont également utilisés dans cette étude.

La Figure IV.9 montre comment la performance des MRs change selon que  $T_{\text{ana}}$  appartient à la gamme de BT (ici 710 K) ou à la gamme de HT (ici 1270 K). Les prédictions de red(290) sont mauvaises avec  $\Delta = 36,4\%$ , alors que celles de red(227) sont très bonnes avec  $\Delta = 2,7\%$ . L'écart en performance peut être expliqué en analysant les espèces supprimées dans red(290) mais présentes dans red(227). Parmi celles-ci on trouve les radicaux CH, C<sub>2</sub>H, allyle, et propargyle, dont on sait qu'ils sont essentiels dans la chimie de haute température. Leur suppression induit des délais d'autoinflammation plus courts dans le cas de red(290). Bien que red(290) possède un nombre d'espèces plus important que red(227), il est moins performant que red(227) parce que sa température d'analyse (710 K) n'appartient pas à la gamme de température des délais simulés (1270-1650 K). Cependant, si le niveau de réduction est diminué en utilisant  $\varepsilon_r = 0,001$ , le MR correspondant red(318) reproduit correctement les délais à hautes températures avec  $\Delta = 1,7\%$  (voir Figure IV.9), et ceci bien que la température d'analyse utilisée (710 K) appartienne à la gamme de BT.

Un MR généré avec une température d'analyse appartenant à la gamme de BT, tel que red(290), est capable de reproduire une autoinflammation dans la gamme de HT mais l'inverse n'est pas vrai. Ainsi, red(227) ( $T_{\text{ana}} = 1270 \text{ K}$ ) n'est pas capable de prédire une autoinflammation dans la gamme de BT correspondant aux conditions de l'étude en MCR : l'examen du Tableau IV.4 en donne l'explication. Toutes les espèces °O<sub>2</sub>QOOH et CETO en C<sub>7</sub> de la Figure IV.6 et beaucoup d'espèces similaires en C<sub>6</sub> et C<sub>5</sub> ont été supprimées lors de la génération de red(227). Les réactions de type 7, 8 et 9, dans lesquelles ces espèces sont impliquées, sont lentes et non déterminantes de vitesse à hautes températures. Ceci a pour effet de couper la voie menant à la ramification de basse température et la vitesse globale d'oxydation reste alors trop faible pour promouvoir une autoinflammation.

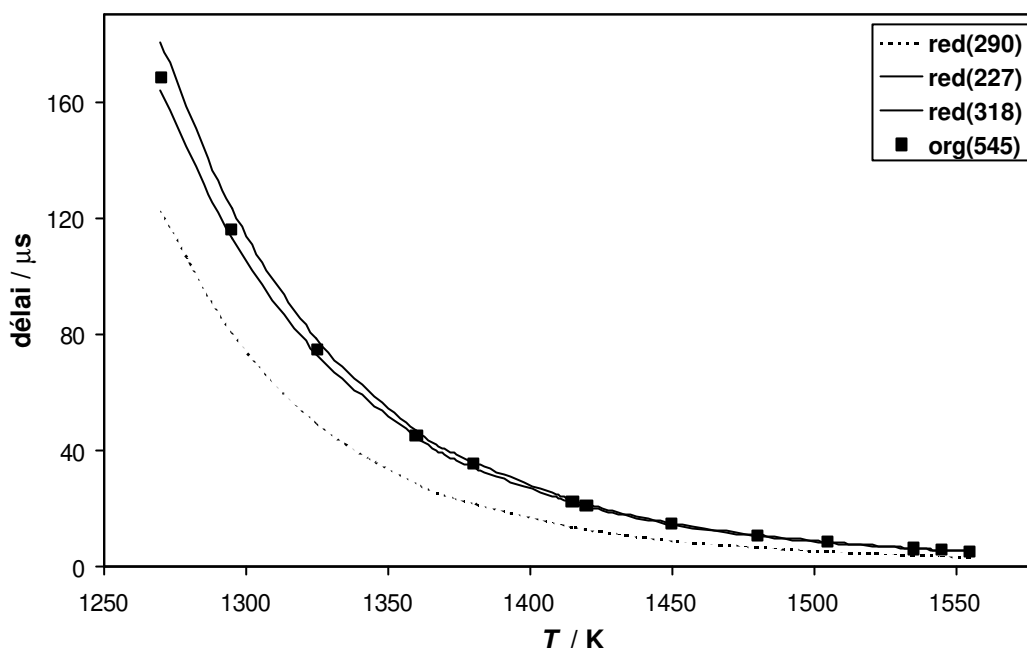


Figure IV.9 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation du *n*-heptane prédits par le MO org(545) et les MRs red(227), red(290), and red(318) générés avec  $Nr^l = 500$ ,  $\varepsilon_r = 0,01$ ,  $T_{ana} = 1270$  K ;  $Nr^l = 500$ ,  $\varepsilon_r = 0,01$ ,  $T_{ana} = 710$  K ;  $Nr^l = 500$ ,  $\varepsilon_r = 0,001$ ,  $T_{ana} = 710$  respectivement. Conditions de l'étude en tube à choc : 2,2 bar,  $\Phi = 1$ , dilution = 70% dans Ar [Vermeer (1972)].

Il faut souligner que lorsque la réduction est effectuée avec une température d'analyse appartenant à la gamme de HT, le niveau de la réduction est plus élevé que celui atteint avec une température d'analyse appartenant à la gamme de BT. Ainsi, la taille de red(227) est plus petite que celle de red(290) : 227 espèces et 540 réactions pour le premier contre 290 espèces et 604 réactions pour le second. Dans la gamme de HT, les radicaux °QOOH se décomposent plus aisément par des réactions de type 4, 5, et 6 plutôt que de subir l'addition de O<sub>2</sub> par des réactions de type 7 (voir Figure IV.6). Les réactions de décomposition sont plus accessibles parce que leurs énergies d'activation sont surmontées plus facilement à haute température alors que les réactions de type 7 qui ont une énergie d'activation nulle sont peu sensibles à la température. De plus les équilibres O<sub>2</sub> + °QOOH = °O<sub>2</sub>QOOH sont exothermiques et se déplacent dans le sens inverse lorsque la température est dans la gamme de HT. Ainsi, les contributions des réactions de type 7, 8, et 9 à la vitesse globale deviennent négligeables. Les réactions de type 4 et 6 sont lentes et déterminantes de vitesse alors que les réactions de type 5 sont rapides ; elles sont donc conservées dans le MR. Par contre, les réactions de type 7, 8, et 9 sont lentes et non déterminantes de vitesse ; elles sont éliminées. En relation avec ces réactions les espèces en C<sub>7</sub> symbolisées par °O<sub>2</sub>QOOH et CETO et certains produits de

décomposition des CETO sont supprimés (voir Tableau IV.4) : ce sont des espèces redondantes dans la gamme de HT, mais essentielles dans la gamme de BT. Comme les symboles °O<sub>2</sub>QOOH et CETO représentent plusieurs isomères, cette suppression mène à une réduction très importante du nombre d'espèces. Le Tableau IV.4 indique que 18 °O<sub>2</sub>QOOH et CETO en C<sub>7</sub> mais également sept espèces similaires en C<sub>6</sub> et C<sub>5</sub> sont supprimés dans le MR red(227).

<b>CETO</b>	nc7ket12 nc7ket13 nc7ket14	nc6ket12	nc5ket13
	nc7ket15 nc7ket21 nc7ket23	nc6ket13	nc5ket14
	nc7ket24 nc7ket25 nc7ket26	nc6ket14	nc5ket15
	nc7ket31 nc7ket32 nc7ket34	nc6ket21	nc5ket21
	nc7ket35 nc7ket36 nc7ket37	nc6ket23	nc5ket24
	nc7ket41 nc7ket42 nc7ket43	nc6ket24 nc6ket25	nc5ket25
<b>°O<sub>2</sub>QOOH</b>	c7h14ooh1-2o2 c7h14ooh1-3o2	c6h12ooh1-2o2	c5h10ooh1-3o2
	c7h14ooh1-4o2 c7h14ooh1-5o2	c6h12ooh1-3o2	c5h10ooh1-4o2
	c7h14ooh2-1o2 c7h14ooh2-3o2	c6h12ooh1-4o2	c5h10ooh1-5o2
	c7h14ooh2-4o2 c7h14ooh2-5o2	c6h12ooh2-1o2	c5h10ooh2-1o2
	c7h14ooh2-6o2 c7h14ooh3-1o2	c6h12ooh2-3o2	c5h10ooh2-4o2
	c7h14ooh3-2o2 c7h14ooh3-4o2	c6h12ooh2-4o2	c5h10ooh2-5o2
	c7h14ooh3-5o2 c7h14ooh3-6o2	c6h12ooh2-5o2	
	c7h14ooh3-7o2 c7h14ooh4-1o2		
	c7h14ooh4-2o2 c7h14ooh4-3o2		
<b>produits de décomposition des CETO</b>	nc5h11cho nc5h11co nc4h9cho nc4h9co ch2ch2coch3		
	c3h6coch3-1 nc4h9coch2 c2h5coc2h4p c3h6coc2h5-1 nc3h7coc2h4p		

Tableau IV.4 : Liste partielle des espèces supprimées dans red(227) mais présentes dans red(290).

Il faut souligner qu'à haute température les réactions 2 et 2' du radical R° (voir Figure IV.6) sont classées parmi les réactions rapides par la technique de réduction. La réaction 2 est pourtant un équilibre exothermique comme la réaction 7 mais la compétition pour les radicaux R° entre la réaction d'addition 2 et la réaction de décomposition 2' n'est pas aussi importante que celle qui existe pour les radicaux °QOOH entre les réactions 4, 5, 6 et 7. Deux types de réactions sont en compétition pour les radicaux R° contre quatre pour les radicaux °QOOH.

Les **conclusions** à tirer de l'influence de la température d'analyse sur la taille et la performance des MRs sont les suivantes :

(1) Un MR généré avec une température d'analyse dans la haute température a une taille plus petite qu'un MR généré avec une température d'analyse de la basse température ; la suppression des nombreux isomères des espèces  $^{\circ}\text{O}_2\text{QOOH}$  et CETO réduit considérablement le nombre d'espèces.

(2) Un MR généré avec une température d'analyse dans la basse température peut reproduire les résultats du MO aux hautes températures, si le niveau de réduction n'est pas trop élevé. L'inverse n'est pas vrai : un MR généré avec une température d'analyse dans la haute température est incapable de prédire une autoinflammation aux basses températures.

### IV.4.3 Validation de la technique

Nous avons appliqué la technique de réduction aux mécanismes détaillés des hydrocarbures suivants : *n*-heptane, *iso*-octane, isomères du pentane et toluène. La validation de la réduction est effectuée par rapport aux résultats des mécanismes originaux et dans les conditions pour lesquelles chacun de ces mécanismes originaux ont été validés.

#### IV.4.3.1 Mécanisme du *n*-heptane

La technique a été appliquée au mécanisme du *n*-heptane décrit précédemment. La validation a été effectuée sur les délais de flamme froide, les délais d'autoinflammation et des profils d'espèce, dans une très large gamme de température (650 à 1550 K); de pressions (2,2 à 42 bar) et de richesse (0,5 à 2,0), correspondant à des conditions expérimentales rencontrées en machine à compression rapide (MCR) [Minetti (1995)] et en tube à choc [Vermeer (1972), Ciezki (1993)] et en réacteur parfaitement agité [Dagaut (1995a)].

Les MRs testés dans ce paragraphe sont générés dans les conditions d'analyses de la gamme de BT. Le Tableau IV.5 présente les différentes caractéristiques du MO "org" et de trois MRs générés "red". Les valeurs des critères de réduction sont : 500 pour  $Nr^{\ell}$  et  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  et  $10^{-3}$  pour  $\varepsilon_r$ . Les MRs obtenus comportent respectivement 278, 290 et 318 espèces.

Nous remarquons qu'au-delà d'un seuil  $\varepsilon_r$  de  $10^{-2}$  le gain sur le nombre d'espèces est faible. Ceci se confirme lorsque nous analysons les temps de calcul. En fait, les valeurs de  $\varepsilon_r$  supérieures à  $10^{-2}$  ne permettent pas d'augmenter quantitativement les gains sur le nombre d'espèce et le temps CPU. Le MR généré avec  $\varepsilon_r = 10^{-2}$  donne un gain de 47% sur le nombre d'espèce et de 83% sur le temps CPU.

Les Figures IV.10 et IV.11 présentent une comparaison de délais d'autoinflammation et de flamme froide prédits par les MRs et MO. Les conditions sont celles de la MCR [Minetti (1995)]. L'accord entre les délais d'autoinflammation prédits par red(278) et ceux du MO n'est pas bon. Par contre, l'accord pour les délais de flamme froide est parfait pour les trois MRs.

mécanisme	org(545)	red(318)	red(290)	red(278)
nb espèces	545	318	290	278
nb réactions	2446	788	604	526
temps CPU	100%	24%	17%	14%
$\varepsilon_r$	-	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$
$Nr_\ell$	-	500	500	500

Tableau IV.5 : Caractéristiques des MRs du *n*-heptane générés avec des seuils de vitesse relative  $\varepsilon_r$  égaux à  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  et  $10^{-3}$  et un nombre de réactions déterminantes de vitesse  $Nr_\ell$  égal à 500.

Les Figures IV.12 à IV.14 présentent une comparaison des délais d'autoinflammation prédits par red(318) généré dans la gamme de BT et par red(227) généré dans la gamme de HT et par org(545). Les données simulées sont situées dans la gamme de HT : il s'agit de délais mesurés en tube à choc par Coats et coll. [Coats (1978)]. Le MR généré dans la gamme de BT prédit des délais en meilleur accord ( $\Delta = 0,73-1,43\%$ ) par rapport à ceux prédits par celui généré dans la gamme de HT ( $\Delta = 2,74-6,97\%$ ). Dans la suite, seuls red(318), red(290) et red(278), générés dans la gamme de BT, vont être testés dans diverses conditions.

La Figure IV.15 présente une comparaison entre les délais d'autoinflammation prédits par les MRs et le MO dans des conditions de mesures en tube à choc [Vermeer (1972)]. Les Figures IV.16 à IV.20 présentent une comparaison entre les délais d'autoinflammation prédits par les MRs et le MO dans des conditions de mesures en tube à choc et pour différentes richesses (0,5, 1 et 2) et pression (6,5 ; 13,5 et 42 bar) [Ciezki (1993)].

Les Figures IV.10 à IV.20 présentant la validation des MRs sur des délais d'autoinflammation montrent un excellent accord entre les prédiction de red(318) et celles du MO et un bon accord entre les prédiction de red(290) et celles du MO. Par contre l'accord entre les prédiction de red(278) et celles du MO n'est pas satisfaisant. Le MR red(278) constitue le meilleur compromis entre le taux de réduction et la capacité à reproduire les délais du MO.

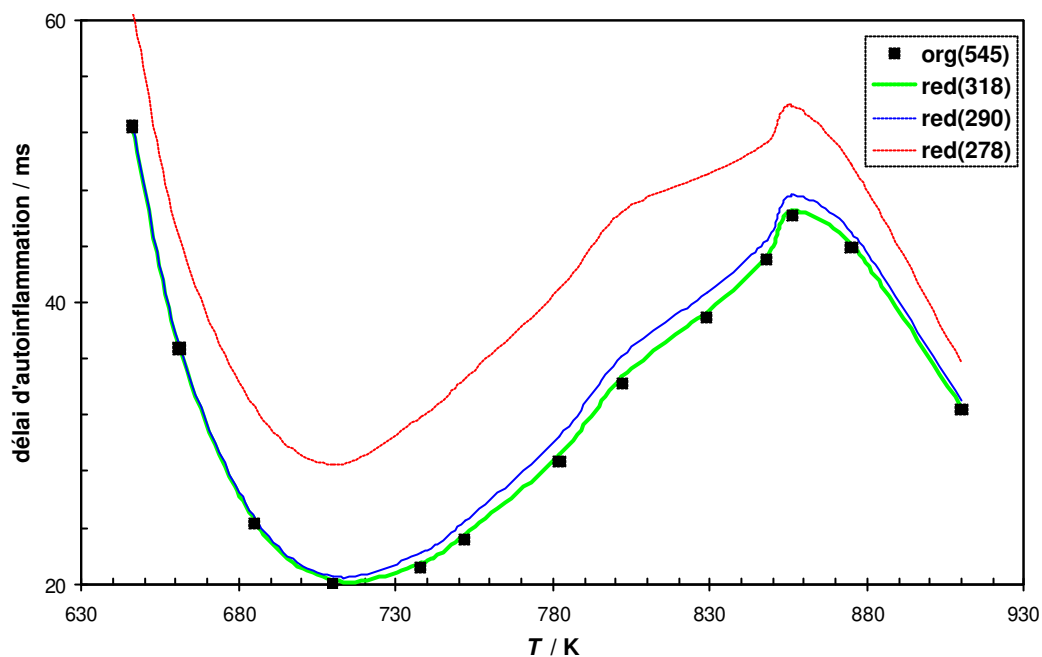


Figure IV.10 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation du *n*-heptane prédits par le MO "org" et les trois MRs "red". Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 3$  à 4,5 bar et dilution comme dans l'air.

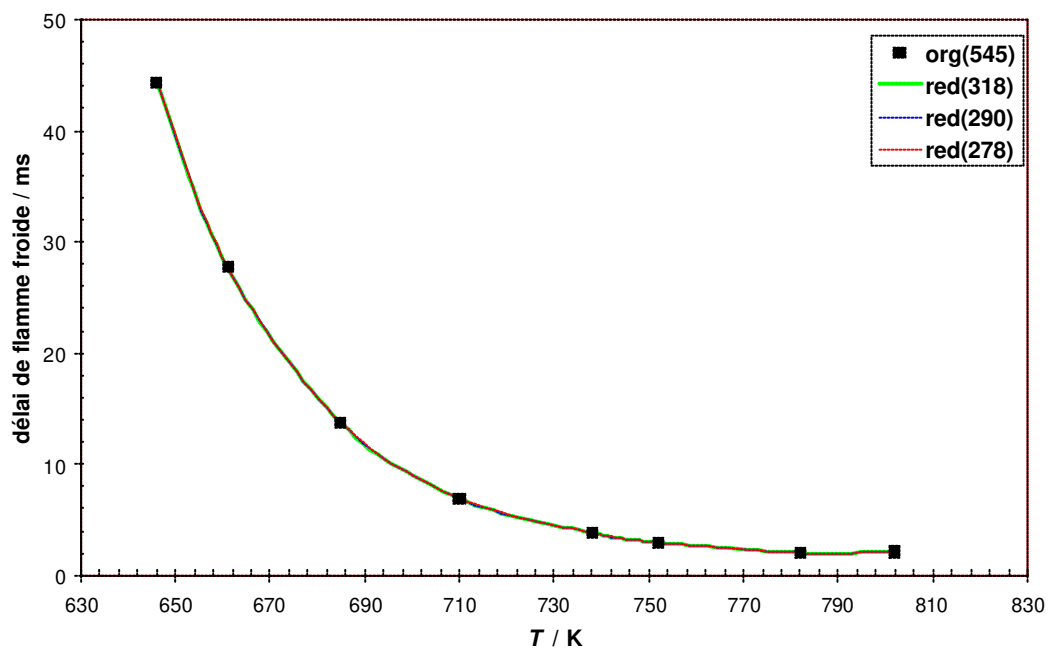


Figure IV.11 : Comparaison entre les délais de flamme froide du *n*-heptane prédits par le MO "org" et les trois MRs "red". Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 3$  à 4,5 bar et dilution comme dans l'air.

#### IV.4 : Elaboration d'une technique de réduction

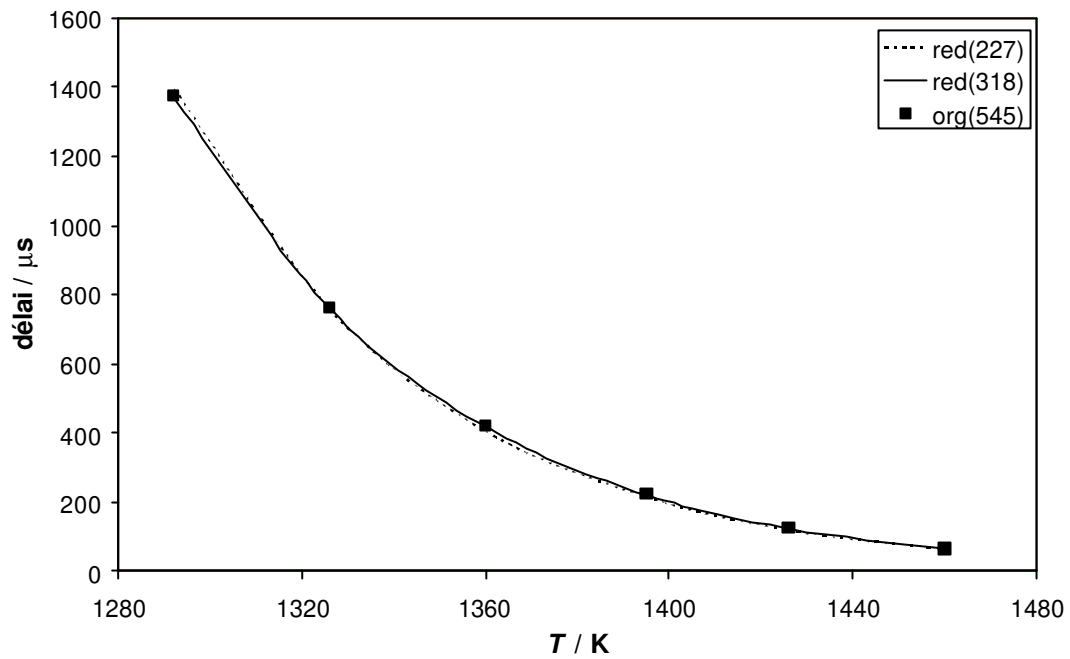


Figure IV.12 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation du *n*-heptane prédits par le MO "org" et les MRs "red". Conditions du tube à choc :  $\Phi = 0,5$  ;  $p = 1,6$  bar et dilution 98%.

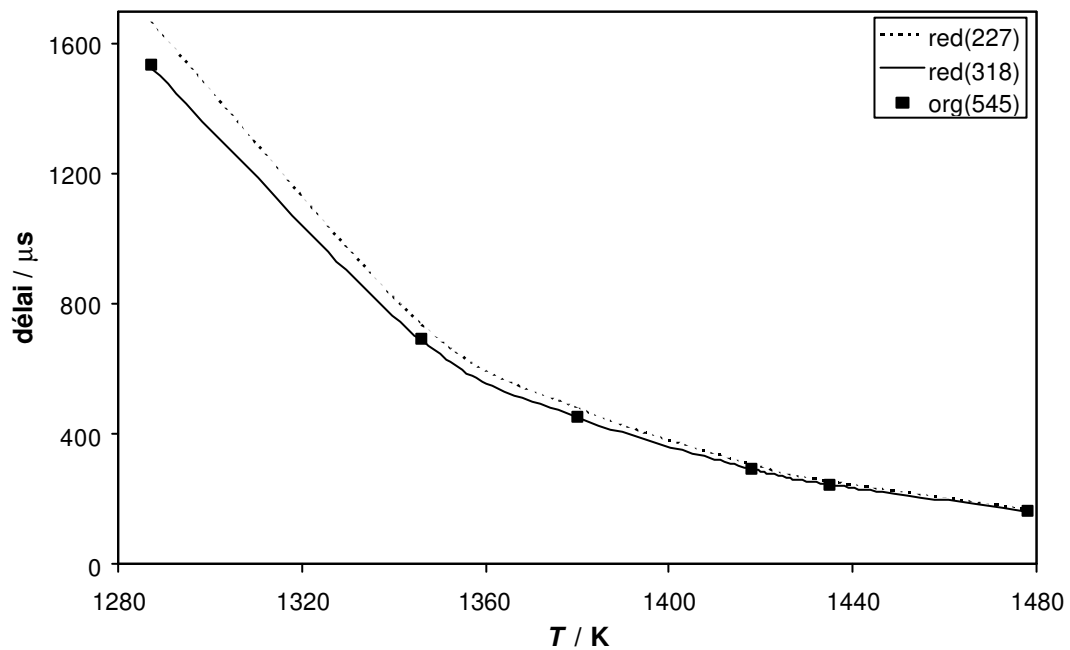


Figure IV.13 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation du *n*-heptane prédits par le MO "org" et les MRs "red". Conditions du tube à choc :  $\Phi = 1$  ;  $p = 1,6$  bar et dilution 98%.

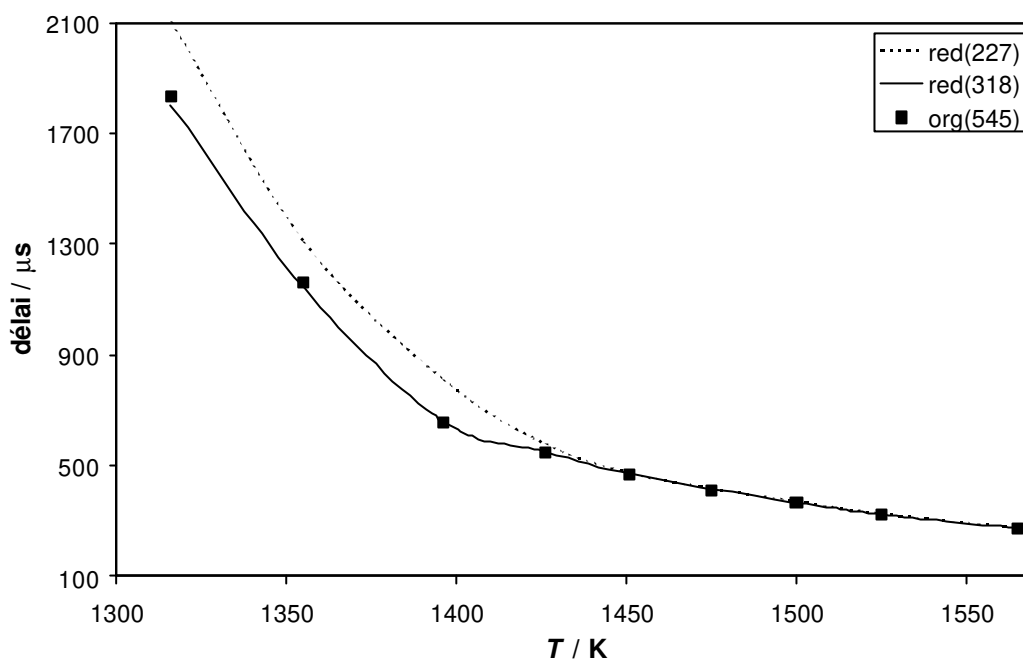


Figure IV.14 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation du *n*-heptane prédits par le MO "org" et les MRs "red". Conditions du tube à choc :  $\Phi = 2$  ;  $p = 1,6$  bar et dilution 98%.

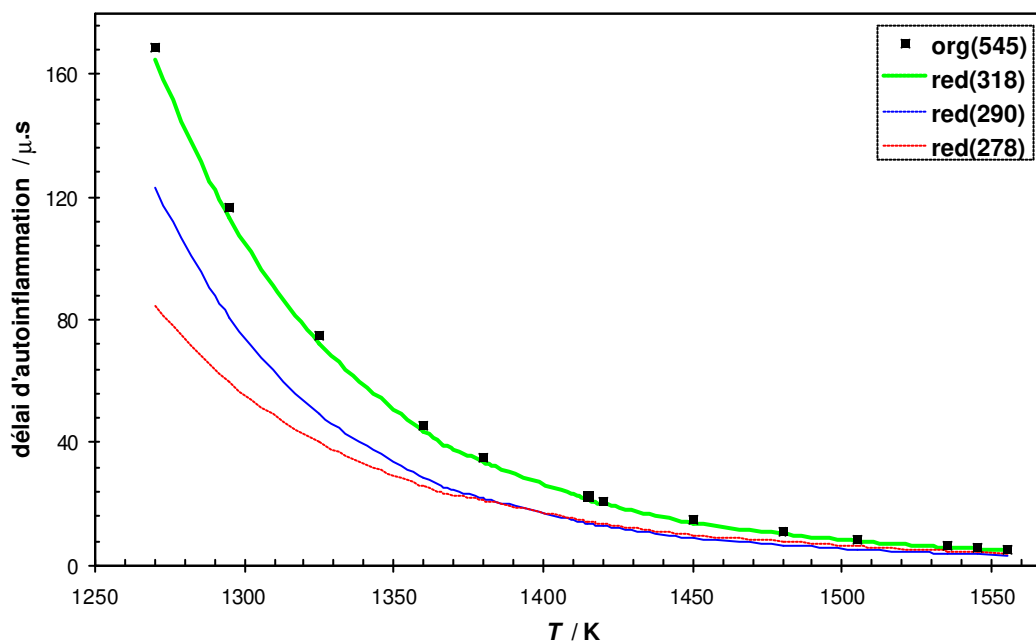


Figure IV.15 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation du *n*-heptane prédits par le MO "org" et les MRs "red". Conditions du tube à choc :  $\Phi = 1$  ;  $p = 2,2$  bar et dilution 70%.

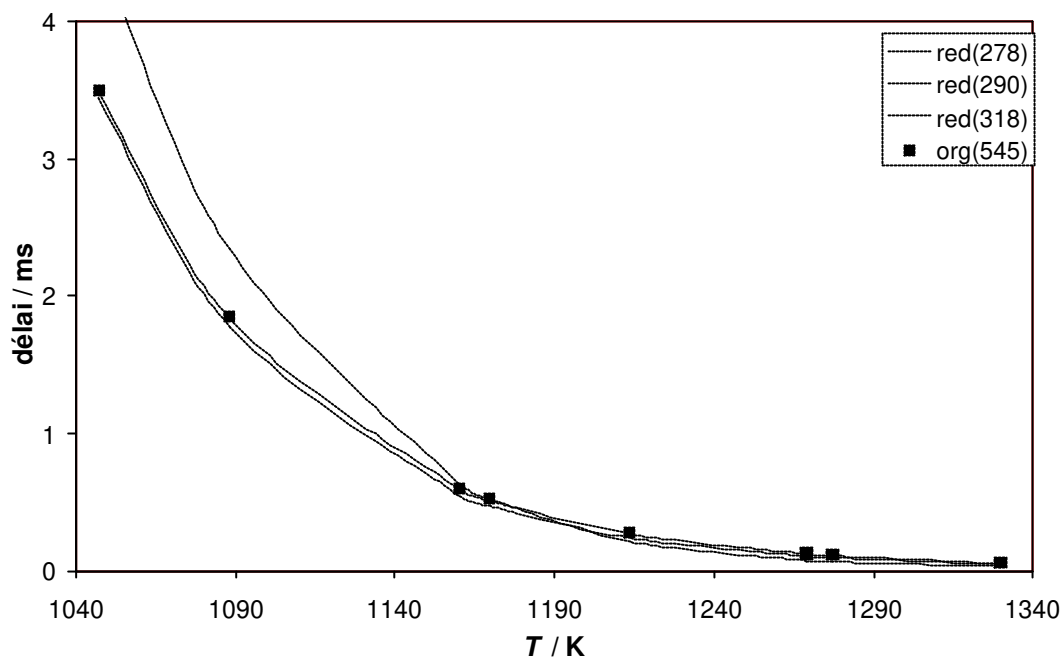


Figure IV.16 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation du *n*-heptane prédits par le MO "org" et les MRs "red". Conditions du tube à choc :  $\Phi = 1$  ;  $p = 6,5$  bar et dilution 78%.

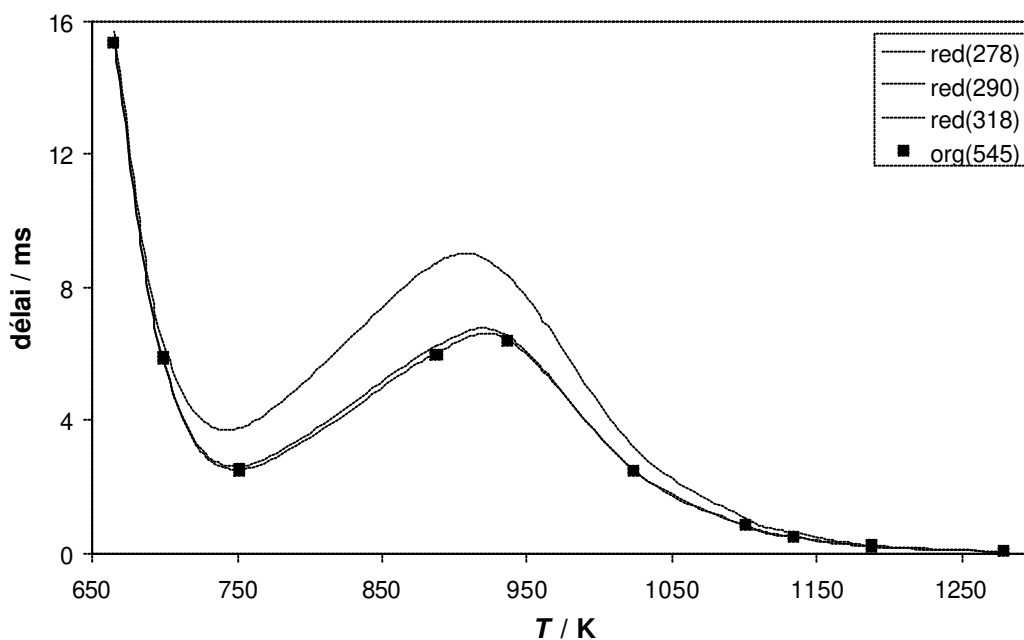


Figure IV.17 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation du *n*-heptane prédits par le MO "org" et les MRs "red". Conditions du tube à choc :  $\Phi = 1$  ;  $p = 13,5$  bar et dilution 78%.

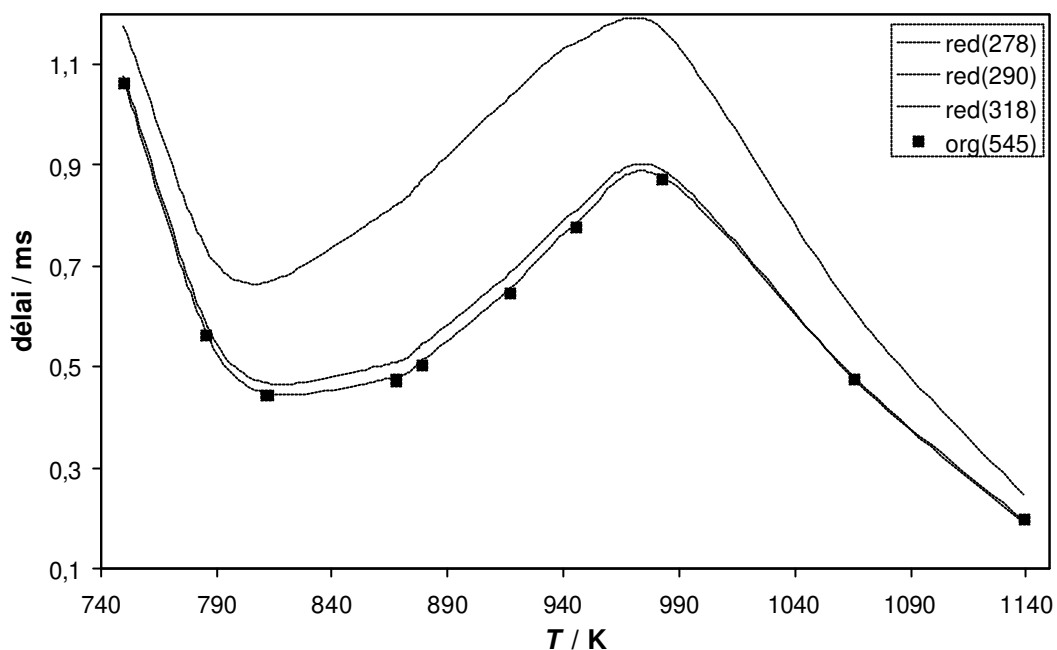


Figure IV.18 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation du *n*-heptane prédits par le MO "org" et les MRs "red". Conditions du tube à choc :  $\Phi = 1$  ;  $p = 42$  bar et dilution 78%.

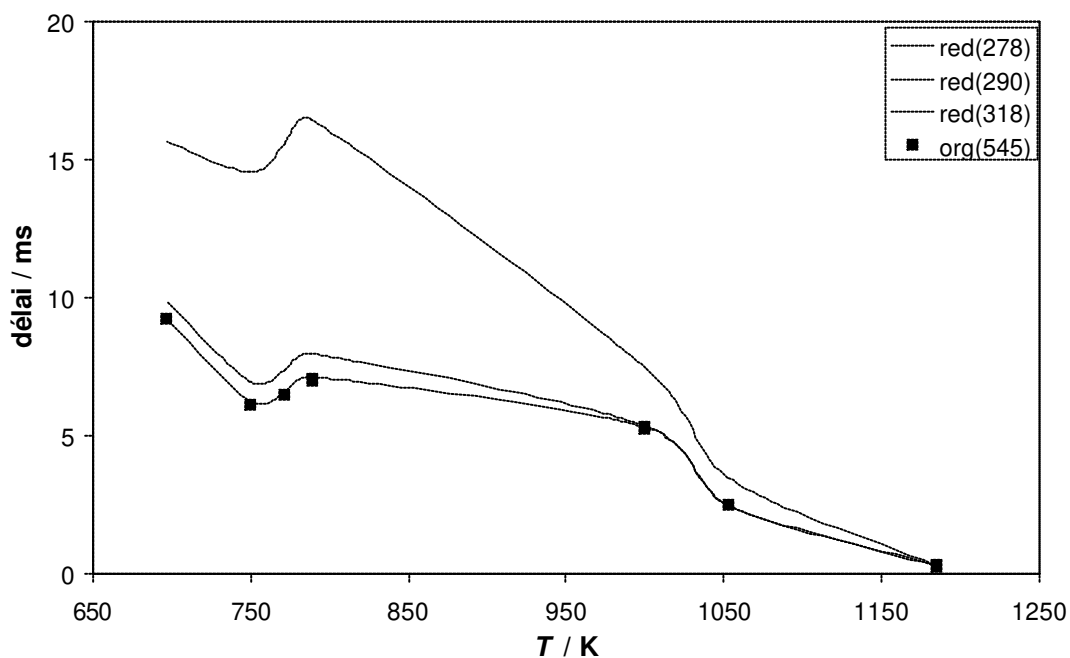


Figure IV.19 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation du *n*-heptane prédits par le MO "org" et les MRs "red". Conditions du tube à choc :  $\Phi = 0,5$  ;  $p = 13,5$  bar et dilution 79%.

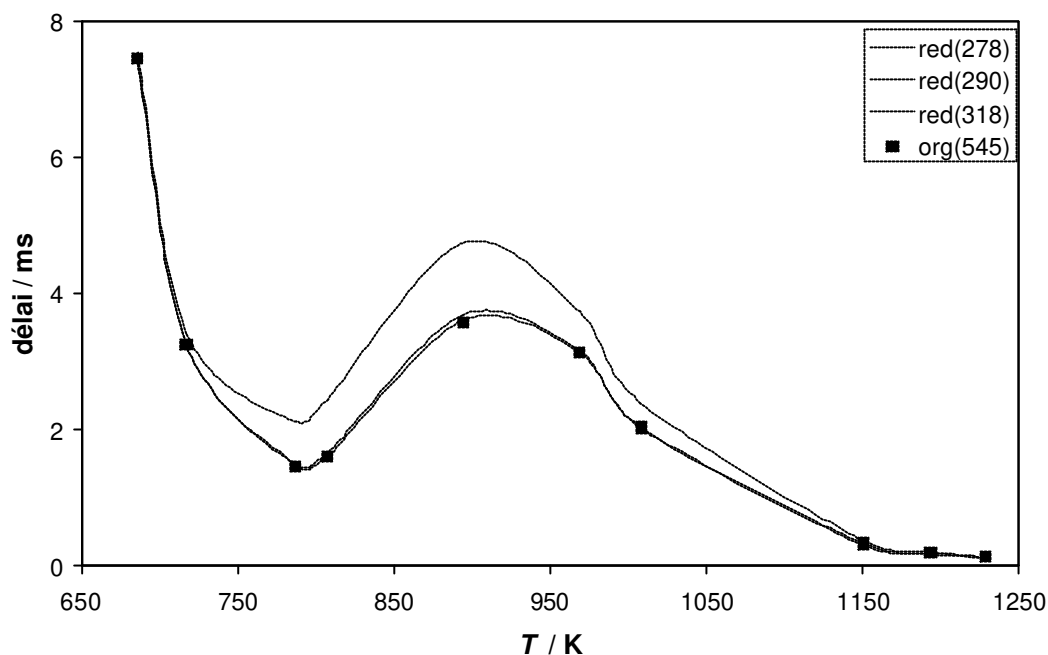


Figure IV.20 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation du *n*-heptane prédits par le MO "org" et les MRs "red". Conditions du tube à choc :  $\Phi = 2$  ;  $p = 13,5$  bar et dilution 77%.

Les Figures IV.21 à IV.26 présentent la comparaison entre des profils d'espèces et un profil de température prédits par les MRs et le MO dans les conditions de la MCR [Minnetti (1995)]. Elles montrent le bon accord entre les profils du MO et ceux des MRs de 318 et 290 espèces. L'accord est mauvais pour red(278) en raison de l'écart important entre le délais d'autoinflammation prédit par ce mécanisme et celui prédit par le MO.

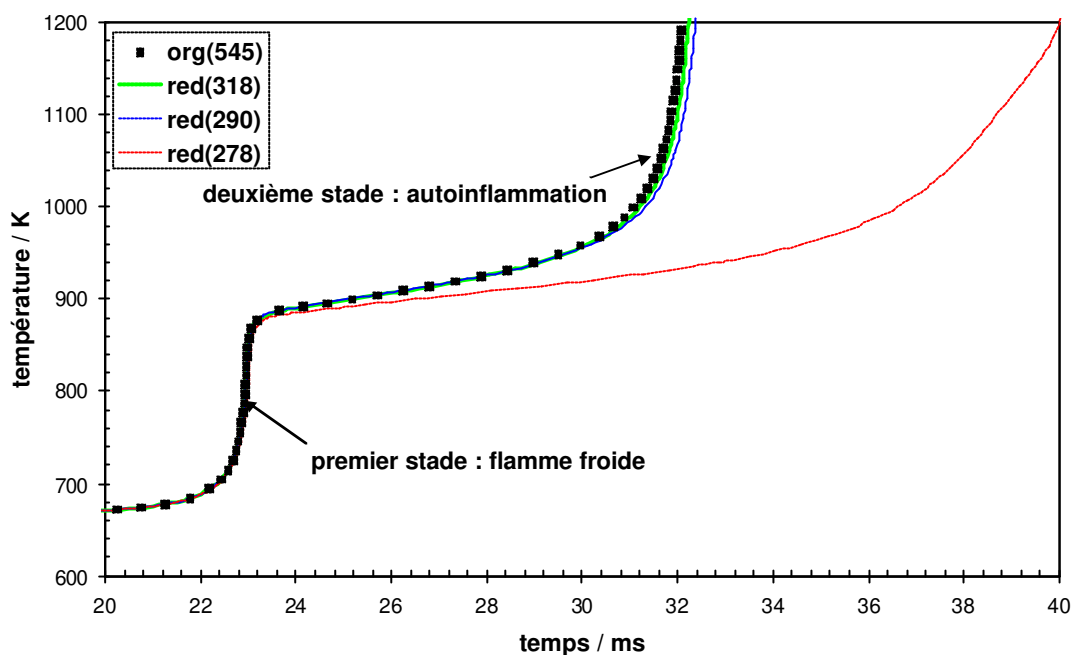


Figure IV.21 : Profils de température prédits par les MRs "red" et le MO "org" durant une autoinflammation en deux stade du *n*-heptane. Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$  ;  $p = 3,35$  bar ;  $T = 667$  K et dilution comme dans l'air.

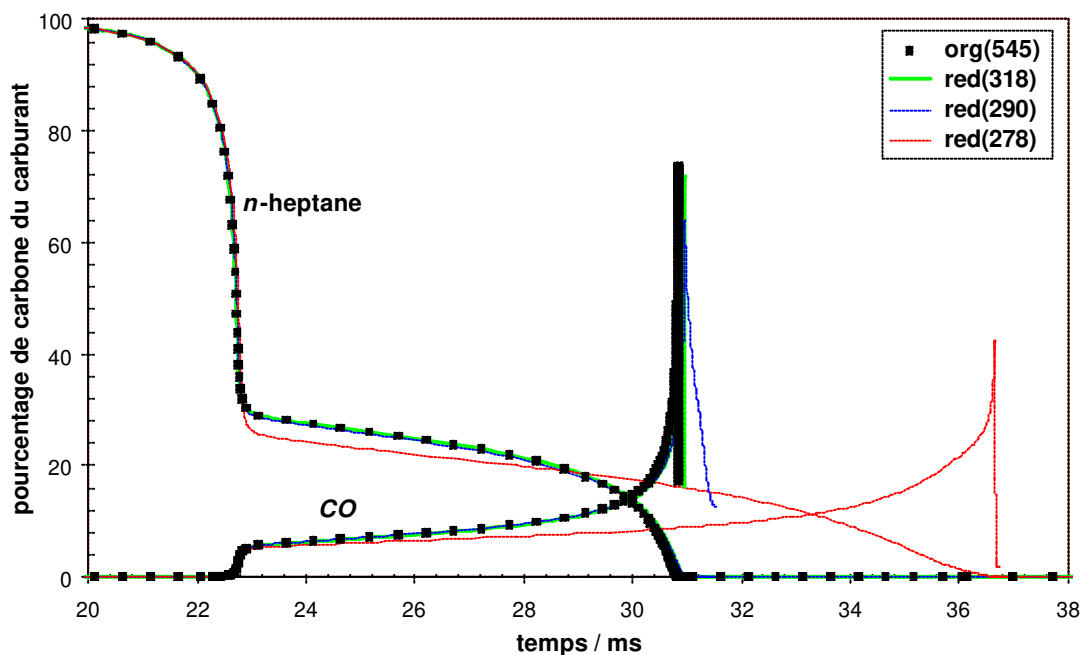


Figure IV.22 : Profils du *n*-heptane et CO prédits par les MRs "red" et le MO "org". Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$  ;  $p = 3,35$  bar ;  $T = 667$  K et dilution comme dans l'air.

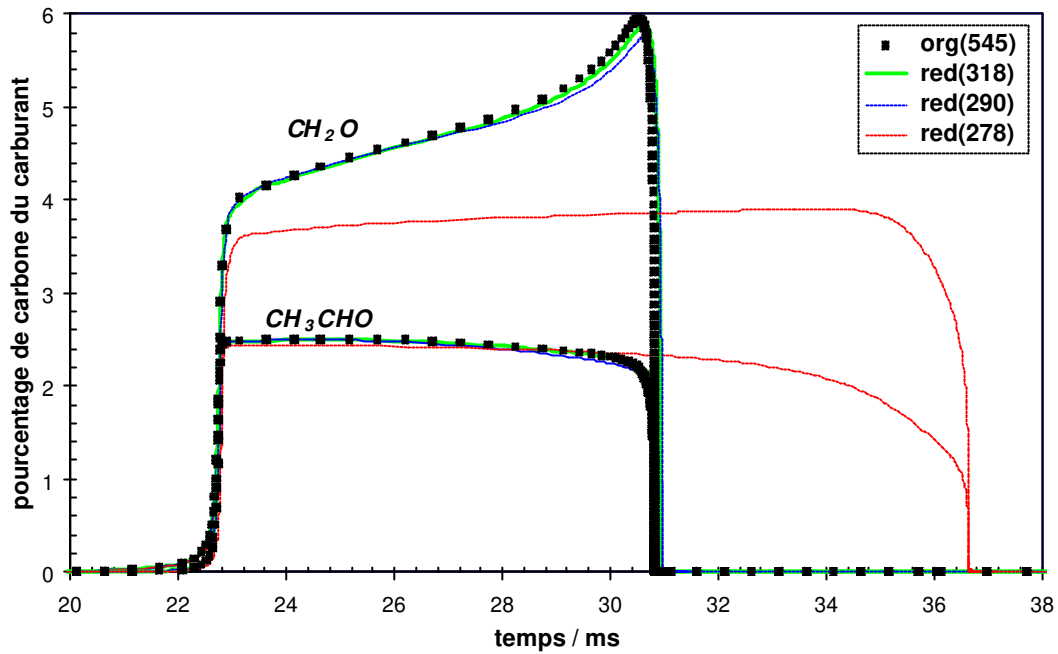


Figure IV.23 : Profils de l'acétaldéhyde et du formaldéhyde prédits par les MRs "red" et le MO "org" d'oxydation du *n*-heptane. Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$  ;  $p = 3,35$  bar ;  $T = 667$  K et dilution comme dans l'air.

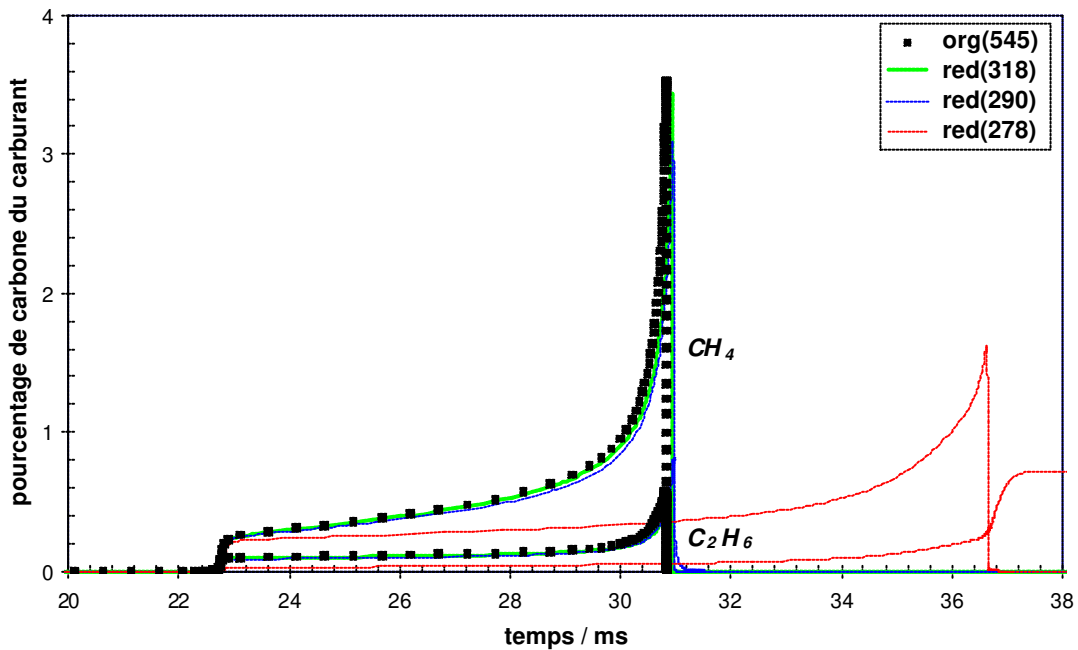


Figure IV.24 : Profils du méthane et d'éthane prédits par les MRs "red" et le MO "org" d'oxydation du *n*-heptane. Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$  ;  $p = 3,35$  bar ;  $T = 667$  K et dilution comme dans l'air.

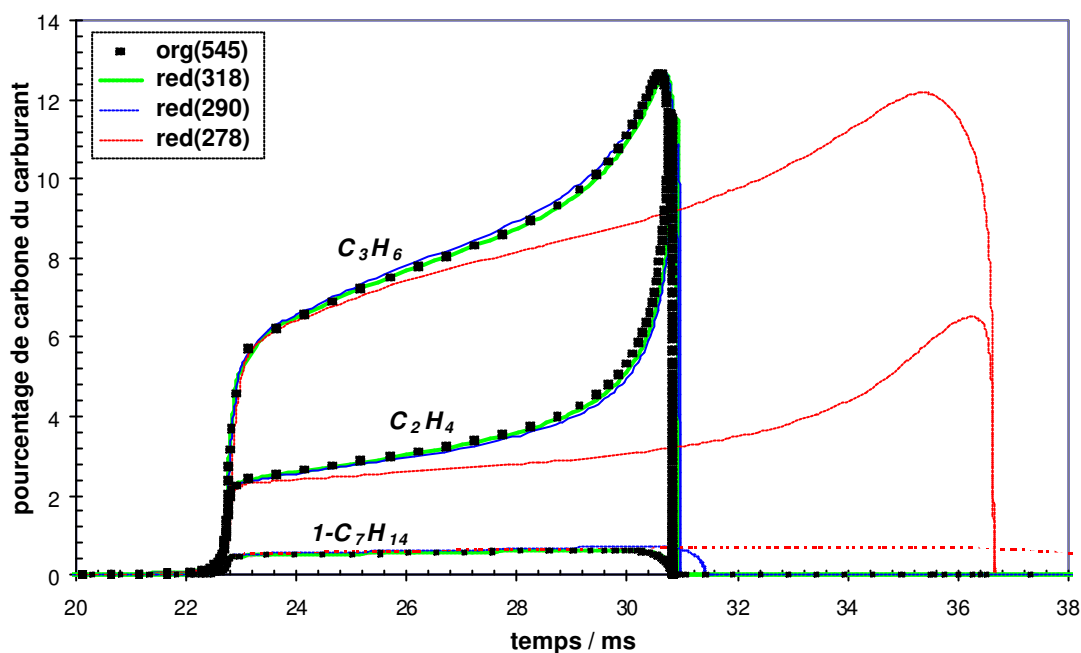


Figure IV.25 : Profils d'alcènes (éthylène, propène, hep-1-ène) prédits par les MRs "red" et le MO "org" d'oxydation du *n*-heptane. Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$  ;  $p = 3,35$  bar ;  $T = 667$  K et dilution comme dans l'air.

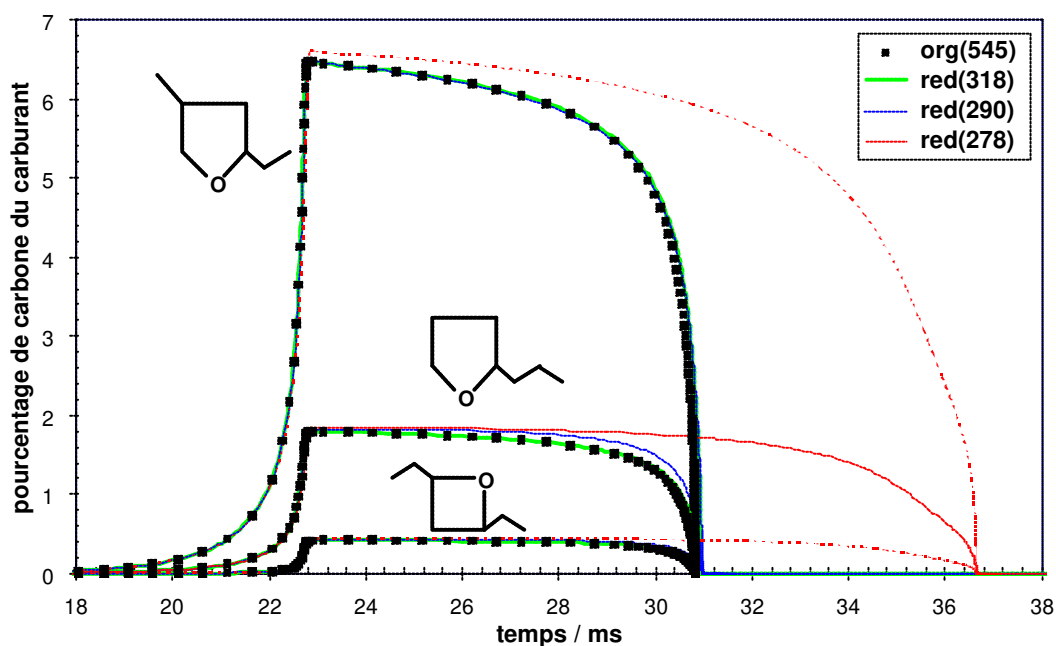


Figure IV.26 : Profils d'éthers cycliques prédits par les MRs "red" et le MO "org" d'oxydation du *n*-heptane. Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$  ;  $p = 3,35$  bar ;  $T = 667$  K et dilution comme dans l'air.

Les Figures IV.27 à IV.30 présentent la comparaison entre des profils d'espèce prédits par le MO et les MRs dans les conditions du réacteur à agitation parfaite d'Orléans

[Dagaut (1995a)]. La gamme de température explorée (600-1200 K) recouvre celles de la chimie de basse et de haute température. Ces Figures montrent le très bon accord entre les profils prédits par le MO et ceux prédits par red(318) et red(290). Cet accord est moins bon pour red(278).

Nous pouvons conclure de l'application de la technique de réduction au mécanisme détaillé du *n*-heptane que :

- généralement les prédictions de red(318) sont en très bon accord avec celles du MO, celles de red(290) sont en bon accord avec celles du MO et celles de red(278) ne sont pas satisfaisantes.
- le gain en temps de calcul est appréciable. Il est respectivement de 76% et de 86% pour les MRs de 318 et 290 espèces.
- le MR de 290 espèces constitue un bon compromis entre le taux de réduction et la capacité à reproduire les résultats du MO.

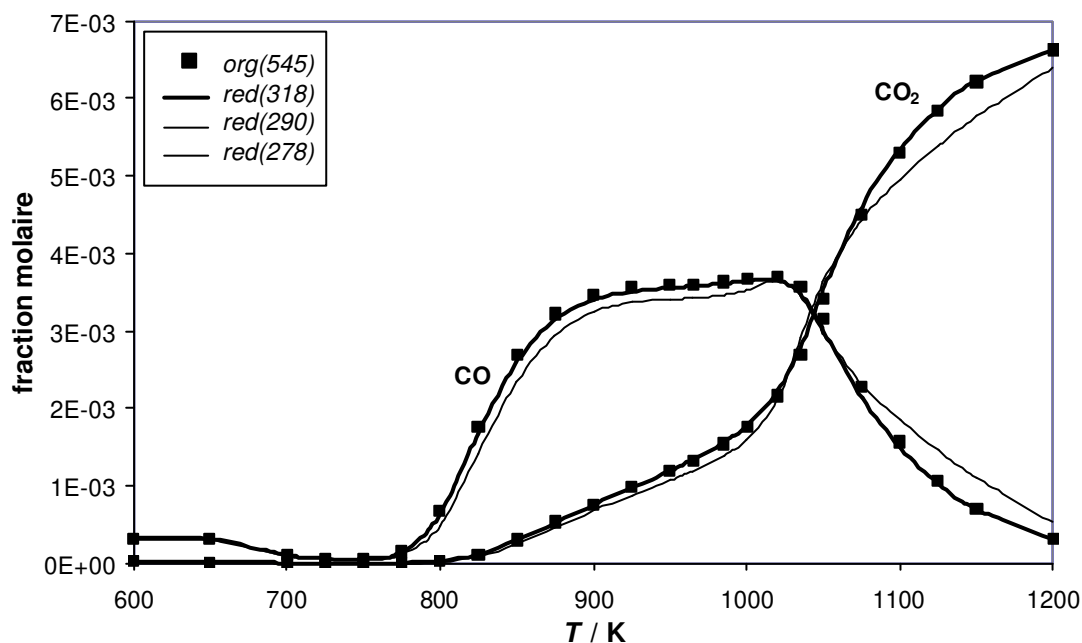


Figure IV.27 : Profils de CO et de CO<sub>2</sub> prédits par les MRs "red" et le MO "org" d'oxydation du *n*-heptane. Conditions du réacteur parfaitement agité d'Orléans :  $\Phi = 1$ ,  $p = 1$  bar, temps de séjour = 1 s et dilution 99%.

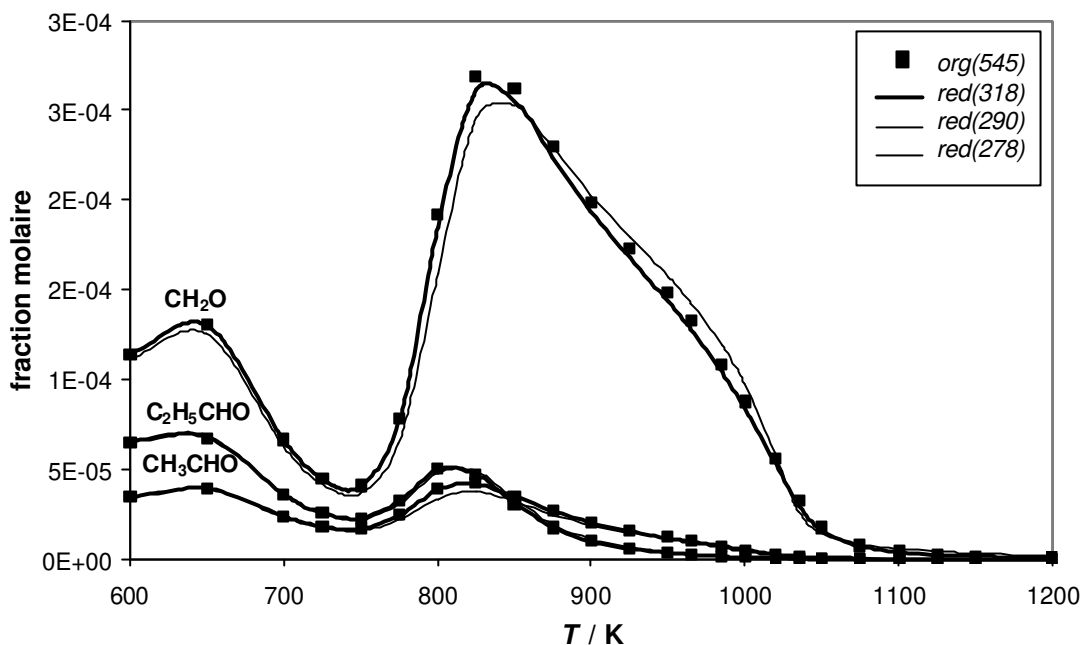


Figure IV.28 : Profils des aldéhydes prédits par les MRs "red" et le MO "org" d'oxydation du *n*-heptane. Conditions du réacteur parfaitement agité d'Orléans :  $\Phi = 1$ ,  $p = 1$  bar, temps de séjour = 1 s et dilution 99%.

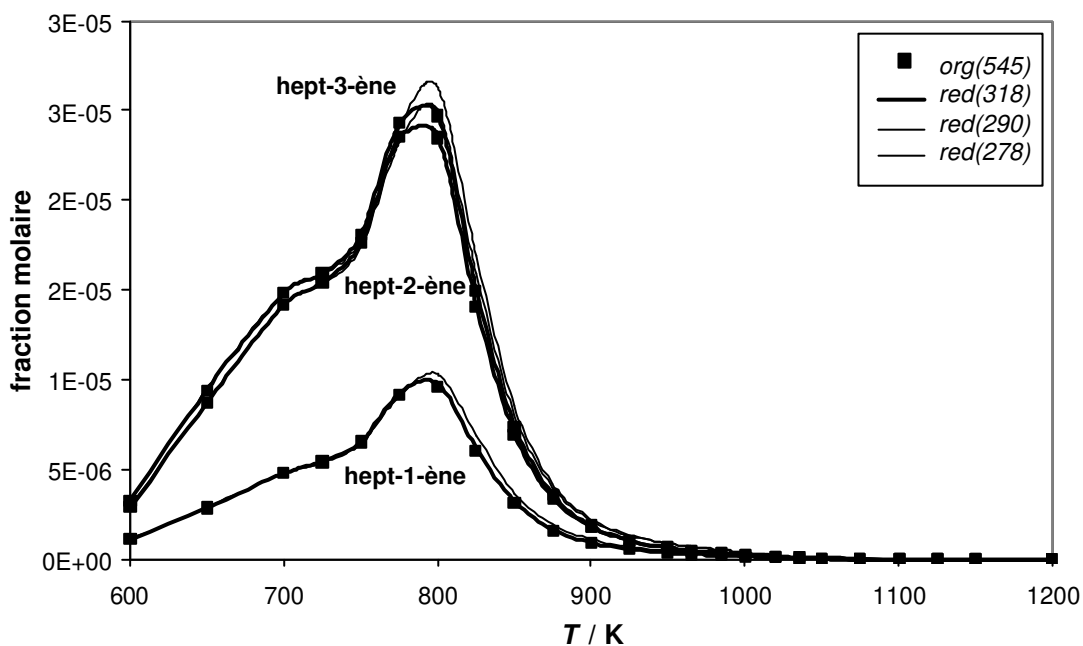


Figure IV.29 : Profils des alcène conjugués prédits par les MRs "red" et le MO "org" d'oxydation du *n*-heptane. Conditions du réacteur parfaitement agité d'Orléans :  $\Phi = 1$ ,  $p = 1$  bar, temps de séjour = 1 s et dilution 99%.

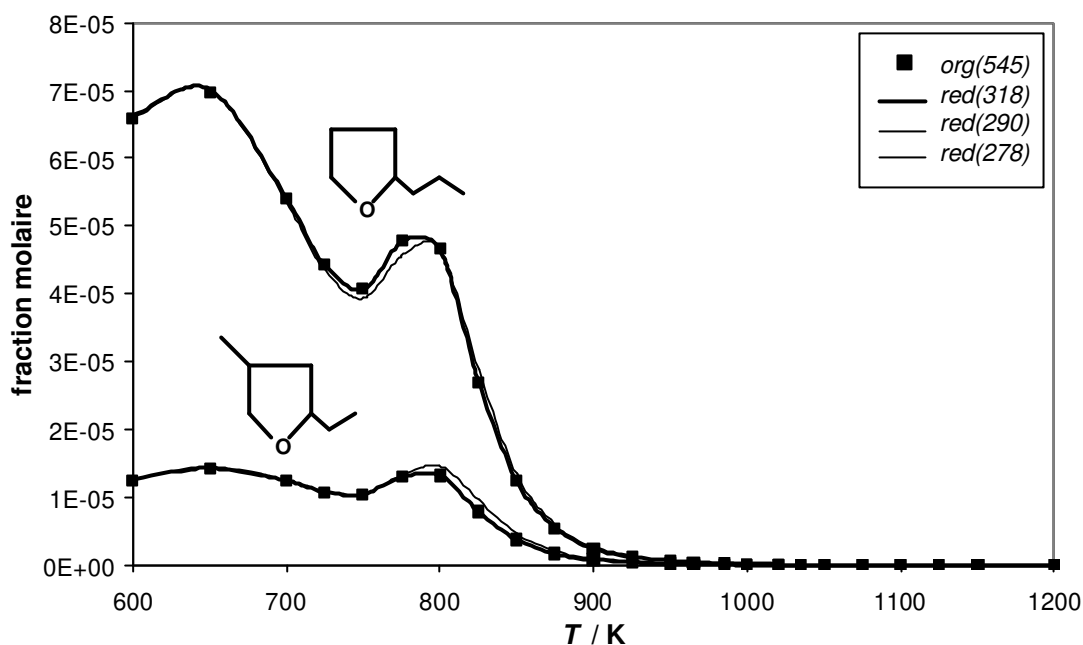


Figure IV.30 : Profils d'éthers cycliques prédits par les MRs "red" et le MO "org" d'oxydation du *n*-heptane. Conditions du réacteur parfaitement agité d'Orléans :  $\Phi = 1$ ,  $p = 1$  bar, temps de séjour = 1 s et dilution 99%.

#### IV.4.3.2 Mécanisme de l'*iso*-octane

La technique de réduction a été aussi appliquée au mécanisme de l'*iso*-octane élaboré au Lawrence Livermore National Laboratory par Curran et coll. et comportant 858 espèces et 3606 réactions [Curran (2002)]. La validation des MRs a été effectuée sur des délais de flamme froide, des délais d'autoinflammation et des profils d'espèce, dans une large gamme de température (650 - 1300 K), de pression (12,2 - 39 bar) et de richesse (0,5 à 2,0), correspondant à des conditions expérimentales rencontrées en réacteur à écoulement [Curran (2002)], en machine à compression rapide (MCR) [Minetti (1996b)] et en tube à choc [Fieweger (1997)].

Trois MRs ont été générés dans la gamme de BT avec une température d'entrée de 702 K pour les analyses de vitesse et de sensibilité. Le Tableau IV.6 présente les caractéristiques du MO et de trois MRs. Les valeurs des critères de réduction sont : 500 pour  $Nr_{\ell}$  et  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  et  $10^{-3}$  pour  $\varepsilon_r$ . Les MRs obtenus comportent respectivement 300, 325 et 392 espèces. Nous remarquons qu'au-delà d'un seuil  $\varepsilon_r$  de  $10^{-2}$  le gain sur le nombre d'espèces est faible. Le MR généré avec  $\varepsilon_r = 10^{-2}$  donne un gain de 62% sur le nombre d'espèce et de 88% sur le temps CPU.

mécanisme	org(858)	red(392)	red(325)	red(300)
nb espèces	858	392	325	300
nb réactions	3606	1039	731	550
temps CPU	100%	18%	12%	7%
$\varepsilon_r$	-	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$
$Nr^\ell$	-	500	500	500

Tableau IV.6 : Caractéristiques des MRs générés pour l'*iso*-octane avec des seuils de vitesse relative  $\varepsilon_r$  égaux à  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  et  $10^{-3}$  et un nombre de réactions déterminantes de vitesse  $Nr^\ell$  égale à 500.

Les Figures IV.31 et IV.32 présentent des comparaisons de délais d'autoinflammation et de flamme froide prédits par les MRs et MO dans les conditions de la MCR [Minetti (1996b)]. Elles montrent un excellent accord entre les prédictions de red(392) et celle du MO. L'accord entre les délais de flamme froide prédit par red(300) et ceux du MO est bon mais il est mauvais pour les délais d'autoinflammation.

Les Figures IV.33 à IV.36 présentent des comparaisons de délais d'autoinflammation prédits par les MRs et MO, pour des conditions paramétriques en tube à choc [Fieweger (1997)]. Elles montrent un excellent accord entre les prédictions de red(392) et red(325) et celle du MO. L'accord n'est pas bon pour red(300) en particulier pour les conditions de la Figure IV.33.

Les Figures IV.37 à IV.40 présentent la comparaison entre des profils d'espèces prédits par les MRs et le MO dans les conditions de réacteur à écoulement [Chen (2000)]. Elles montrent un excellent accord entre les profils du MO et ceux de red(392). Cet accord est bon pour red(325). Il est mauvais pour red(300).

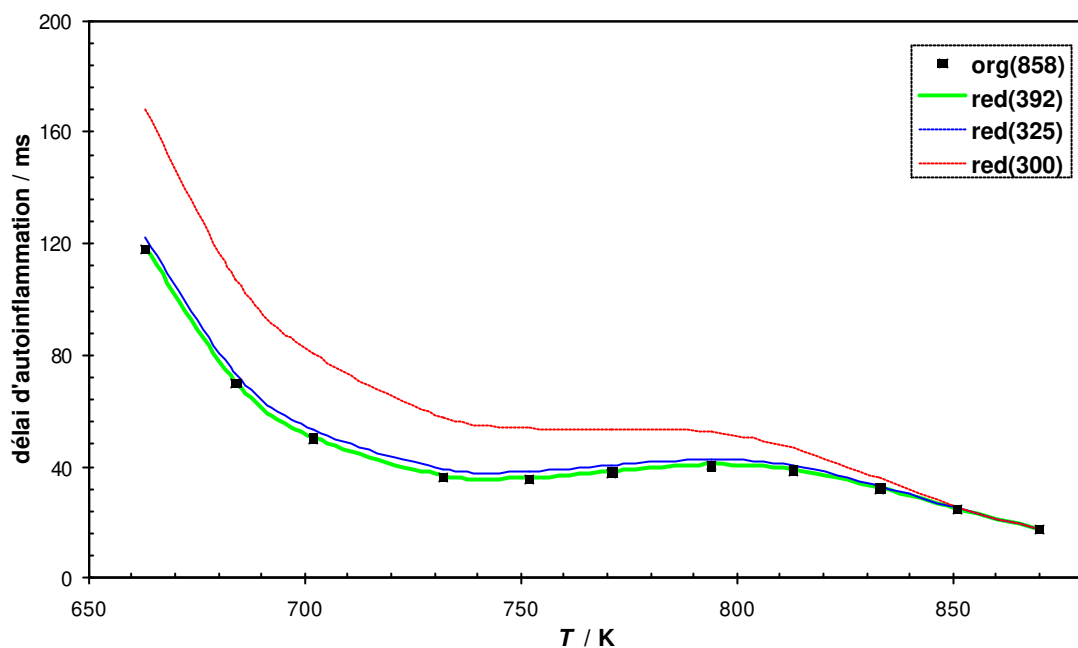


Figure IV.31 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation de l'*iso*-octane prédits par le MO "org" et les trois MRs "red". Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 12,55$  à 16 bar et dilution comme dans l'air.

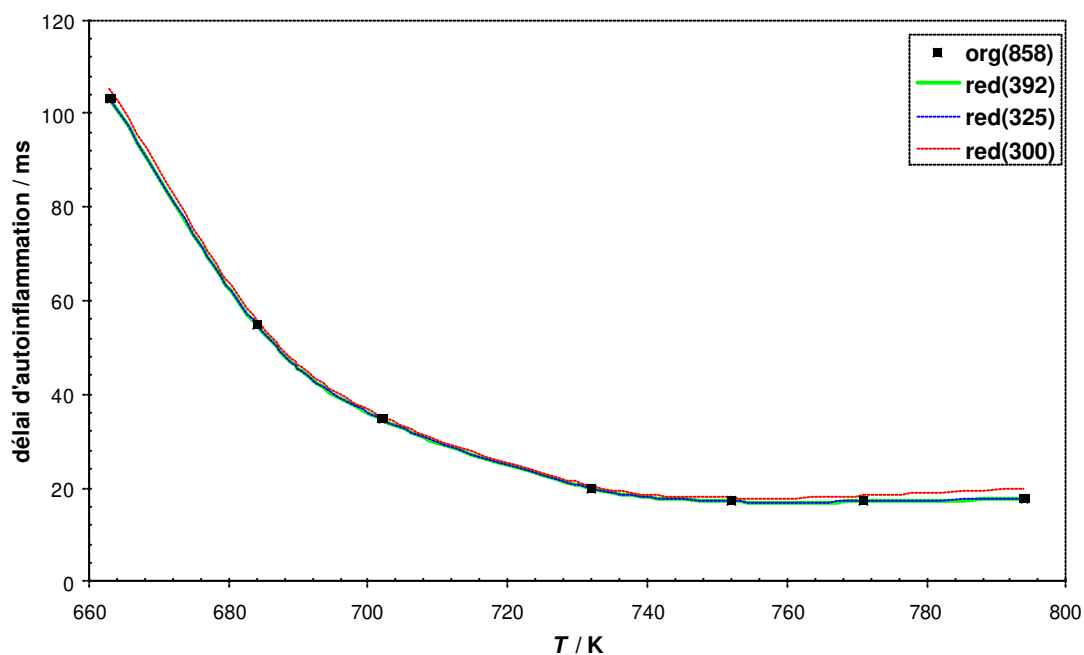


Figure IV.32 : Comparaison entre les délais de flamme froide de l'*iso*-octane prédits par le MO "org" et les trois MRs "red". Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 12,55$  à 16 bar et dilution comme dans l'air.

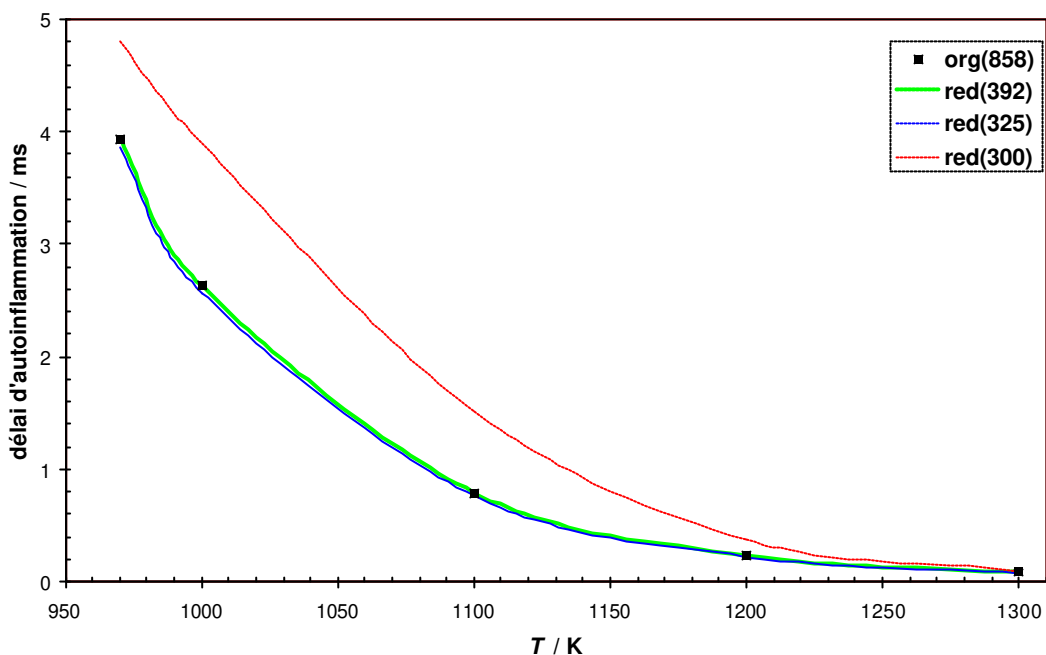


Figure IV.33 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation de l'*iso*-octane prédits par le MO "org" et les MRs "red". Conditions du tube à choc :  $\Phi = 1$ ,  $p = 13$  bar et dilution 78%.

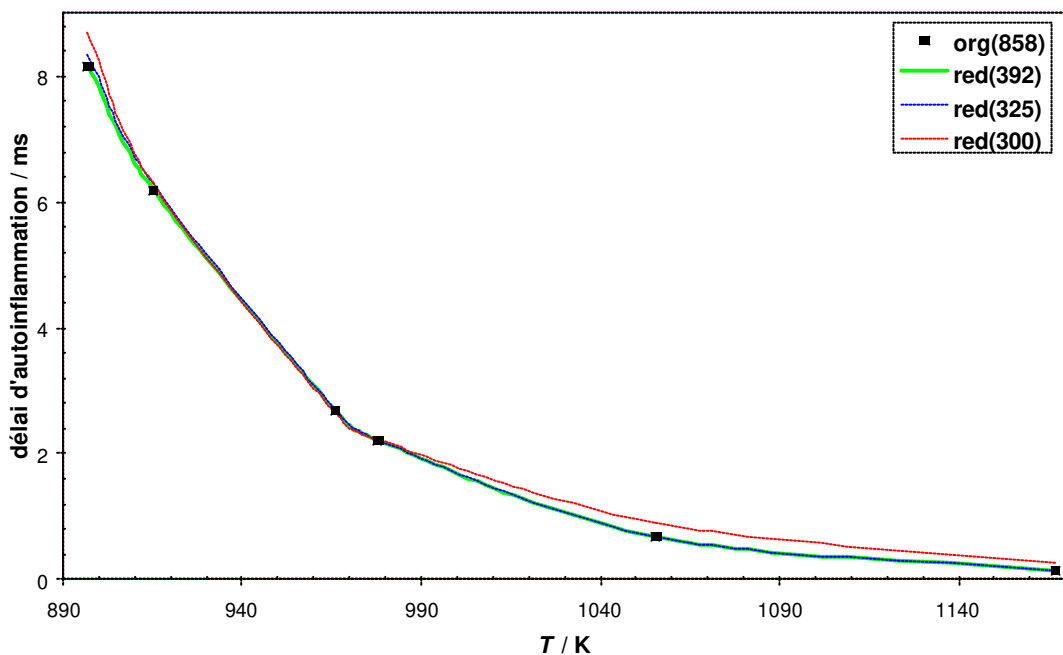


Figure IV.34 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation de l'*iso*-octane prédits par le MO "org" et les MRs "red". Conditions du tube à choc :  $\Phi = 0,5$ ,  $p = 40$  bar et dilution 78%.

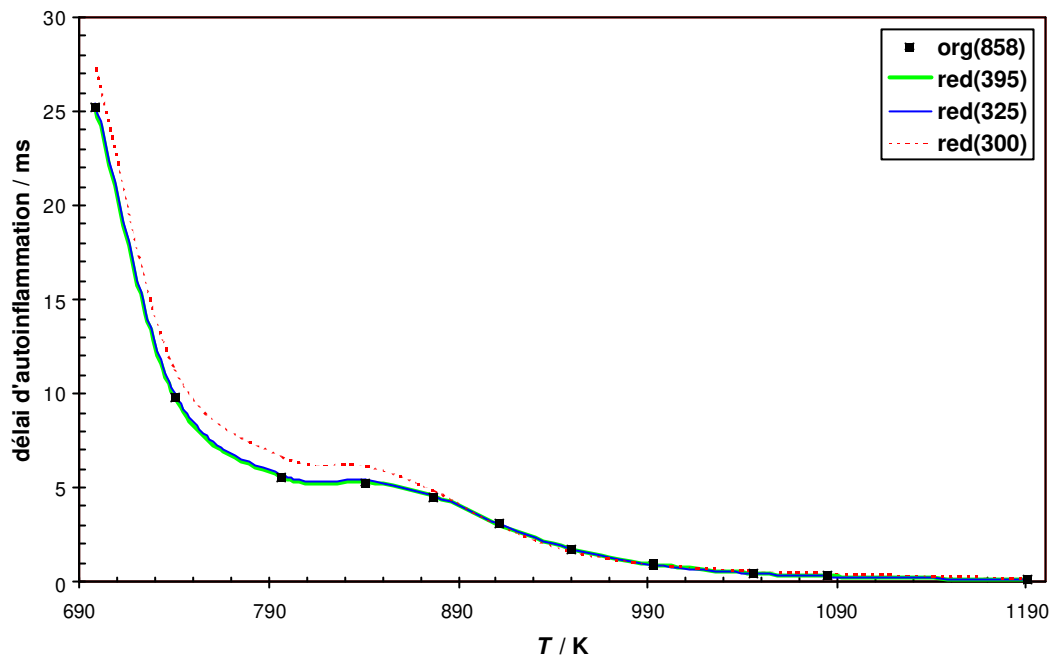


Figure IV.35 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation de l'*iso*-octane prédits par le MO "org" et les MRs "red". Conditions du tube à choc :  $\Phi = 1$ ,  $p = 40$  bar et dilution 78%.

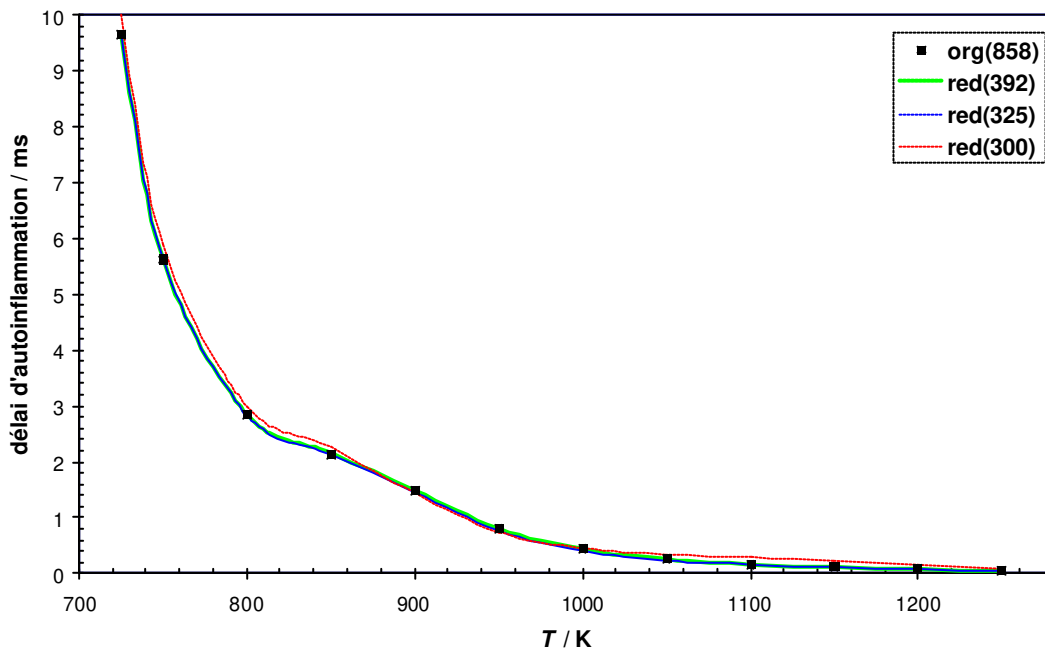


Figure IV.36 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation de l'*iso*-octane prédits par le MO "org" et les MRs "red". Conditions du tube à choc :  $\Phi = 2$ ,  $p = 40$  bar et dilution 76%.

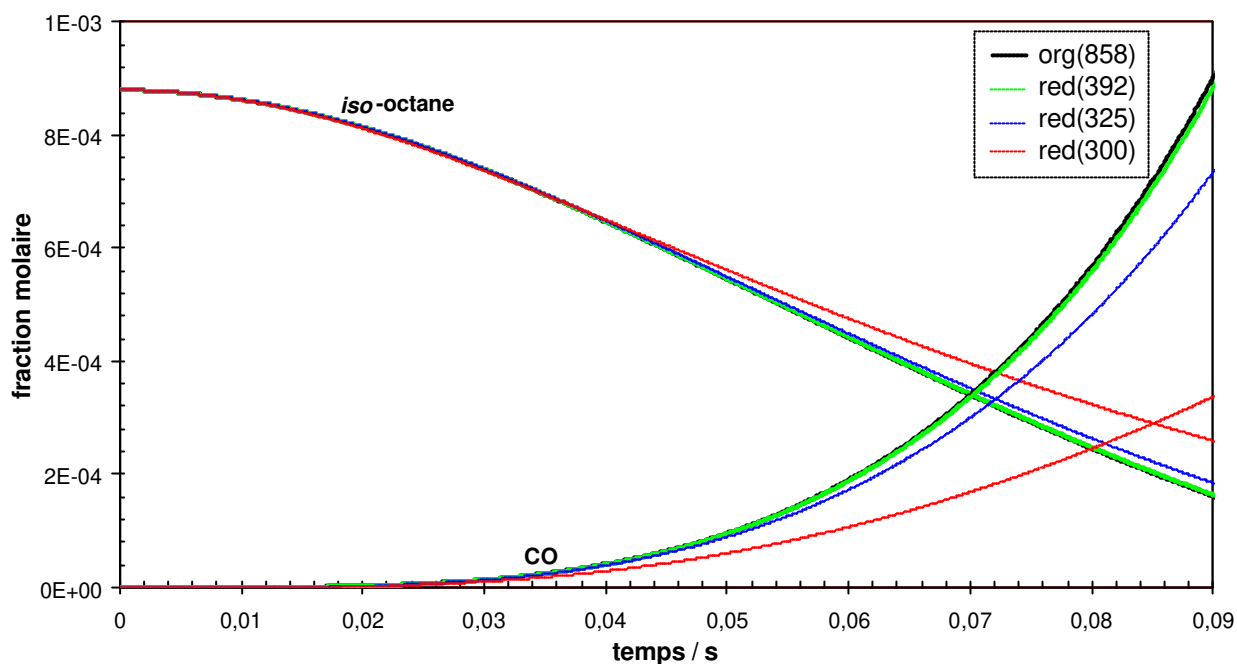


Figure IV.37 : Profils de l'*iso*-octane et du CO prédits par les mécanismes réduits "red" et le mécanisme original "org". Conditions du réacteur à écoulement :  $\Phi = 0,05$ ,  $p = 6$  bar,  $T = 945$  K et dilution 80%.

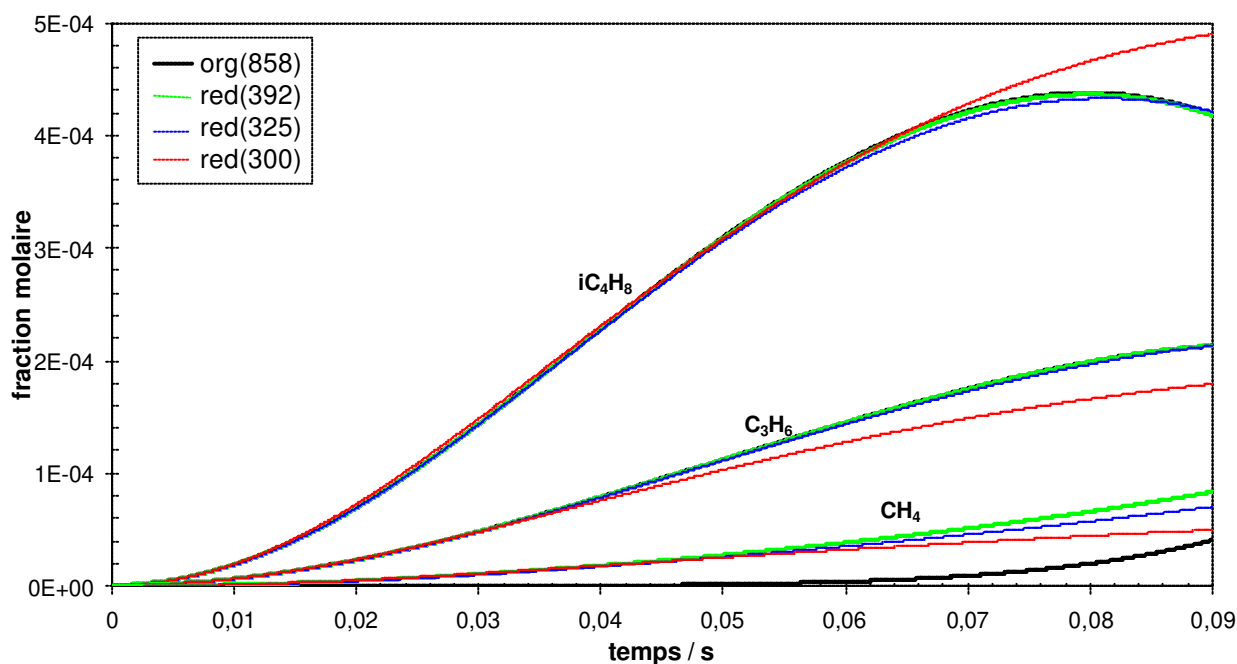


Figure IV.38 : Profils de l'*iso*-butène, du propène et du méthane prédits par les mécanismes réduits "red" et le mécanisme original "org" d'oxydation d'*iso*-octane. Conditions du réacteur à écoulement :  $\Phi = 0,05$ ,  $p = 6$  bar,  $T = 945$  K et dilution 80%.

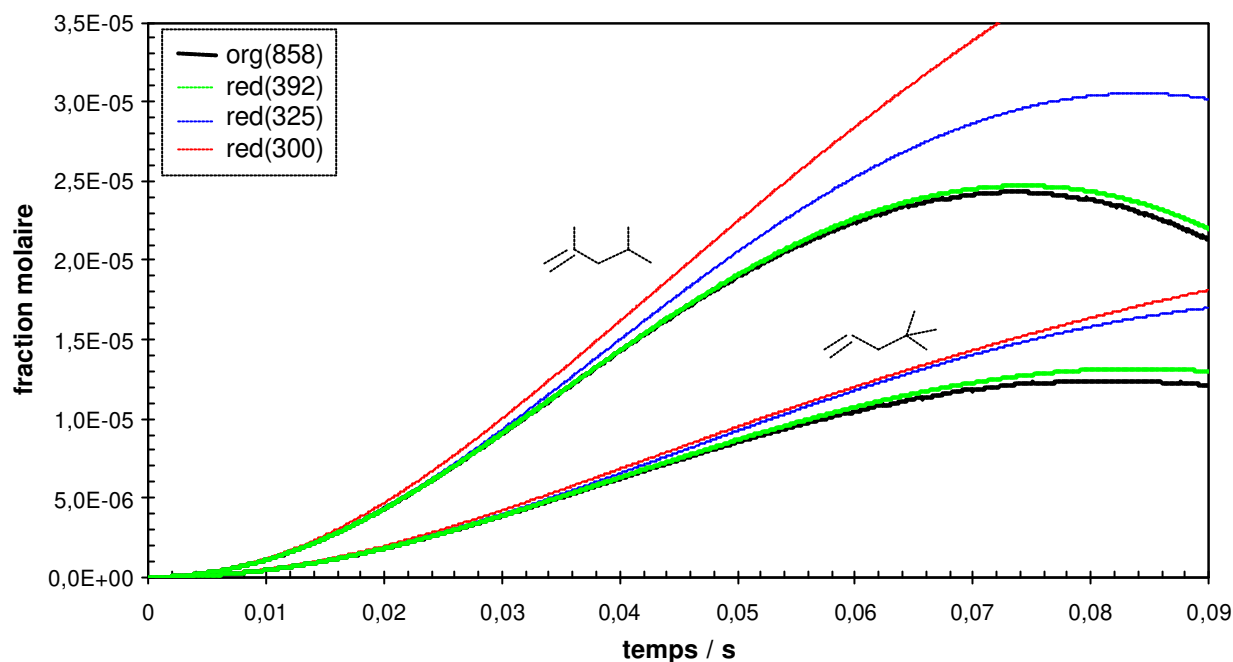


Figure IV.39 : Profils d'alcènes prédits par les mécanismes réduits "red" et le mécanisme original "org" d'oxydation d'*iso*-octane. Conditions du réacteur à écoulement :  $\Phi = 0,05$ ,  $p = 6$  bar,  $T = 945$  K et dilution 80%.

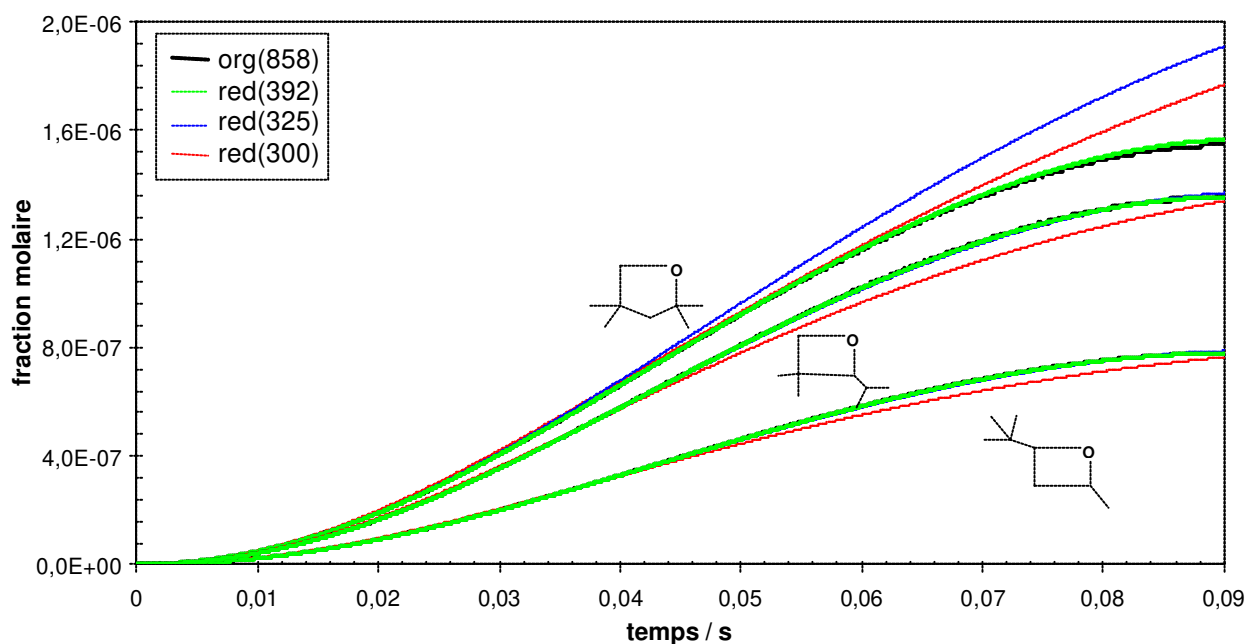


Figure IV.40 : Profils d'éthers cycliques prédits par les mécanismes réduits "red" et le mécanisme original "org" d'oxydation d'*iso*-octane. Conditions du réacteur à écoulement :  $\Phi = 0,05$ ,  $p = 6$  bar,  $T = 945$  K et dilution 80%.

Nous pouvons conclure de l'application de la technique de réduction au mécanisme détaillé de l'*iso*-octane que :

- généralement, les MRs de 392 et 325 espèces prédisent des résultats en excellent accord avec ceux du MO. Les prédictions de  $\text{red}(300)$  ne sont pas satisfaisantes.
- les délais de flamme froide obtenus par tous les MRs générés sont en très bon accord avec ceux prédits par le MO.
- le gain du temps de calcul est appréciable. Il est de 88% et 82% pour les mécanismes réduits de 392 et 325 espèces respectivement.
- le MR de 325 espèces constitue un compromis entre le taux de réduction et la capacité à reproduire les délais d'autoinflammation du MO. Concernant les profils d'espèces l'utilisation de  $\text{red}(392)$  préconise que l'accord entre les prédictions de  $\text{red}(325)$  et celles du MO était moins bon.

#### IV.4.3.3 Mécanisme des isomères du pentane

Dans ce paragraphe nous présentons la capacité de cette technique à réduire un mécanisme détaillé unique décrivant l'oxydation de plusieurs d'hydrocarbures et à en extraire le sous-mécanisme d'un ou plusieurs composants du mélange. Le mécanisme choisi pour tester cette capacité est un mécanisme d'oxydation des trois isomères du pentane : *n*-pentane, *neo*-pentane et *iso*-pentane. Ce mécanisme a été développé par Pitz et coll. [Ribaucour (2000a)]. Il est constitué de toutes les réactions qui décrivent la chimie de basse et de haute température d'espèces de  $C_0$  à  $C_5$ . Il comporte 418 espèces et 1956 réactions. Il a été validé dans les conditions de la MCR (600–900 K, 4,11–10,7 bar,  $\Phi = 1$  et dilution comme dans l'air) [Ribaucour (2000a)].

Trois MRs sont générés à partir du mécanisme original des trois isomères :

- Un mécanisme réduit pour l'oxydation du *n*-pentane. Les réactions de l'*iso*-pentane et du *neo*-pentane sont écartées automatiquement en imposant leur concentration initiale égale à zéro.
- Un mécanisme réduit pour l'oxydation de mélanges *n*-pentane/*iso*-pentane. Les réactions du *neo*-pentane sont écartées automatiquement en imposant sa concentration initiale égale à zéro.
- Un mécanisme réduit pour l'oxydation de mélange inclut les trois isomères.

Les conditions d'analyses pour la réduction sont choisies dans le domaine de basse température : 706 K, 8,72 bar,  $\Phi = 1$ . Les seuils de réduction sont :  $Nr_{\ell} = 300$  et  $\varepsilon_r = 10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  et  $10^{-3}$ . Les trois fichiers binaires de résultats *save* analysés sont générés en prenant en compte les mélanges stœchiométriques suivants :

- *n*-pentane/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (2,5/20,5/77)
- *n*-pentane/*iso*-pentane/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (1,25/1,25/20,5/77)
- *n*-pentane/*iso*-pentane/*neo*-pentane/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (0,83/0,83/0,83/20,5/77)

Les Tableaux de IV.7 à IV.9 présentent les caractéristiques des mécanismes réduits générés.

mécanisme	org(418)	n(210)	n(184)	n(162)
<b>nb espèces</b>	418	210	184	162
<b>nb réactions</b>	1956	696	480	342
<b>temps CPU</b>	100%	22%	20%	9%
$\varepsilon_r$	-	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$
<b><i>Nr<sub>ℓ</sub></i></b>	-	300	300	300

Tableau IV.7 : Caractéristiques des mécanismes réduits générés du *n*-pentane avec des seuils de vitesse relative  $\varepsilon_r$  égaux à  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  et  $10^{-3}$  et un nombre de réactions déterminantes de vitesse *Nr<sub>ℓ</sub>* égale à 300.

mécanisme	org(418)	ni(304)	ni(276)	ni(237)
<b>nb espèces</b>	418	304	276	237
<b>nb réactions</b>	1956	971	621	374
<b>temps CPU</b>	100%	37,5%	25,5%	20%
$\varepsilon_r$	-	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$
<b><i>Nr<sub>ℓ</sub></i></b>	-	300	300	300

Tableau IV.8 : Caractéristiques des mécanismes réduits générés du *n*-pentane/*iso*-pentane avec des seuils de vitesse relative  $\varepsilon_r$  égaux à  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  et  $10^{-3}$  et un nombre de réactions déterminantes de vitesse *Nr<sub>ℓ</sub>* égale à 300.

mécanisme	org(418)	nin(317)	nin(287)	nin(252)
<b>nb espèces</b>	418	317	287	252
<b>nb réactions</b>	1956	1014	640	380
<b>temps CPU</b>	100%	41%	32%	26%
$\varepsilon_r$	-	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$
<b><i>Nr<sub>ℓ</sub></i></b>	-	300	300	300

Tableau IV.9 : Caractéristiques des mécanismes réduits générés du *n*-pentane, *neo*-pentane et *iso*-pentane avec des seuils de vitesse relative  $\varepsilon_r$  égaux à  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  et  $10^{-3}$  et un nombre de réactions déterminantes de vitesse *Nr<sub>ℓ</sub>* égale à 300.

La capacité de la technique à réduire des mécanismes d'oxydation de plusieurs hydrocarbures a été traitée de deux manières. La première consiste à examiner la capacité des trois mécanismes réduits  $n(210)$ ,  $ni(304)$  et  $nin(317)$  à reproduire les résultats prédits par le MO pour le  $n$ -pentane. Les Figures de IV.41 à IV.46 présentent l'excellent accord entre les résultats prédits par ces trois MRs et le MO concernant l'oxydation du  $n$ -pentane. Les conditions de validations sont celles de la MCR [Ribaucour (2000a)]. Le temps CPU estimé dans les Tableaux IV.7 à IV.9 concerne cette approche. La deuxième consiste à examiner la capacité de  $nin(317)$ , qui contient les trois isomères, à reproduire les résultats prédits par le MO concernant l'oxydation de chacun des isomères seul. Les Figures de IV.47 à IV.51 présentent l'excellent accord entre les délais d'autoinflammation prédits par  $nin(317)$  et le MO concernant l'oxydation de chacun des isomères du pentane. Les conditions de validations sont encore celles de la MCR [Ribaucour (2000a)].

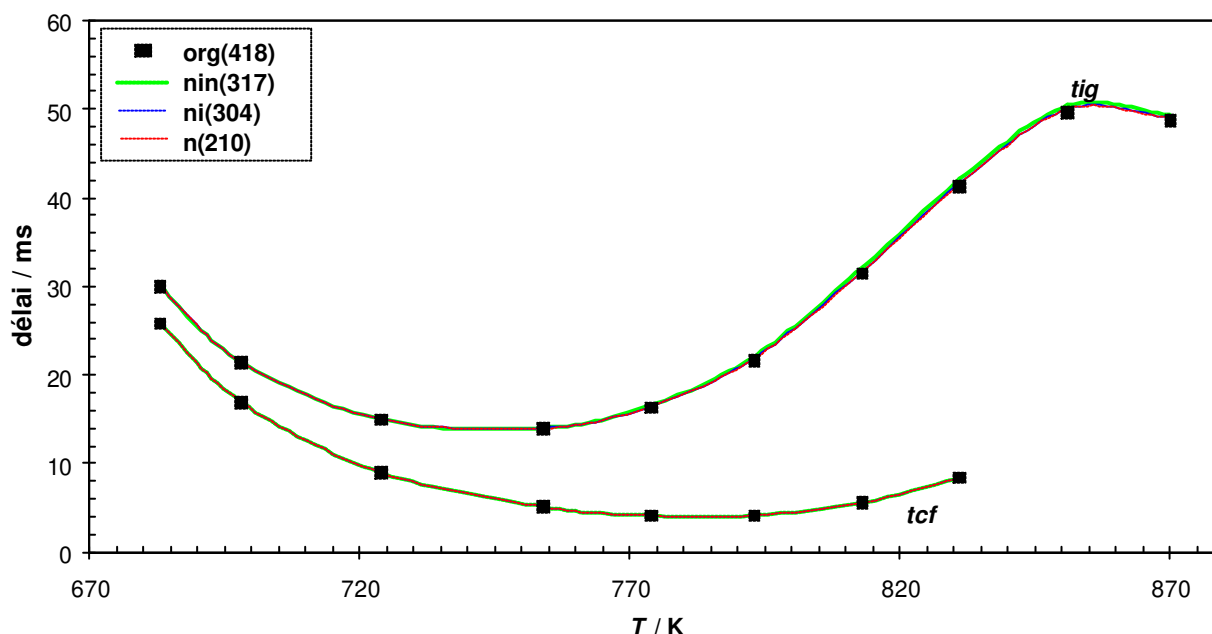


Figure IV.41 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation " $t_{ig}$ " et de flamme froide " $t_{cf}$ " du  $n$ -pentane prédits par le MO "org" et les trois MRs. Conditions de la MCR:  $\Phi = 1$ ,  $p = 4,11$  à  $5,15$  bar,  $p_0 = 200$  torr et dilution comme dans l'air.

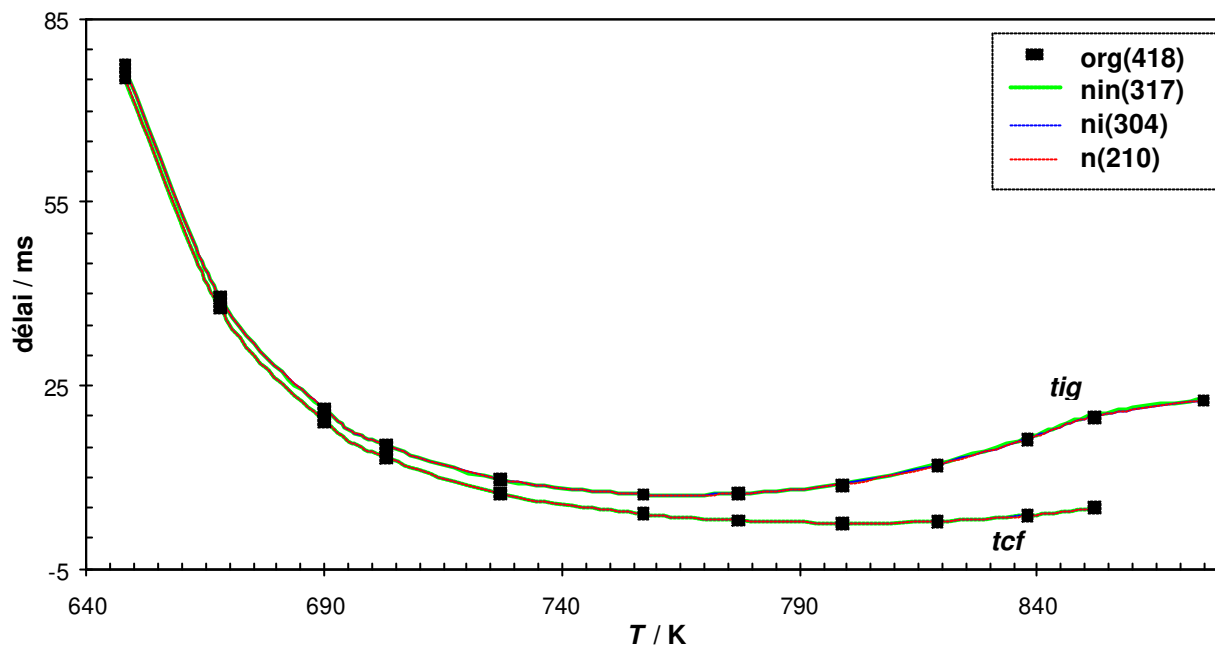


Figure IV.42 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation "*tig*" et de flamme froide "*tcf*" du *n*-pentane prédits par le MO "org" et les trois MRs. Conditions de la MCR:  $\Phi = 1$ ,  $p = 6,0$  à  $7,85$  bar,  $p_0 = 300$  torr et dilution comme dans l'air.

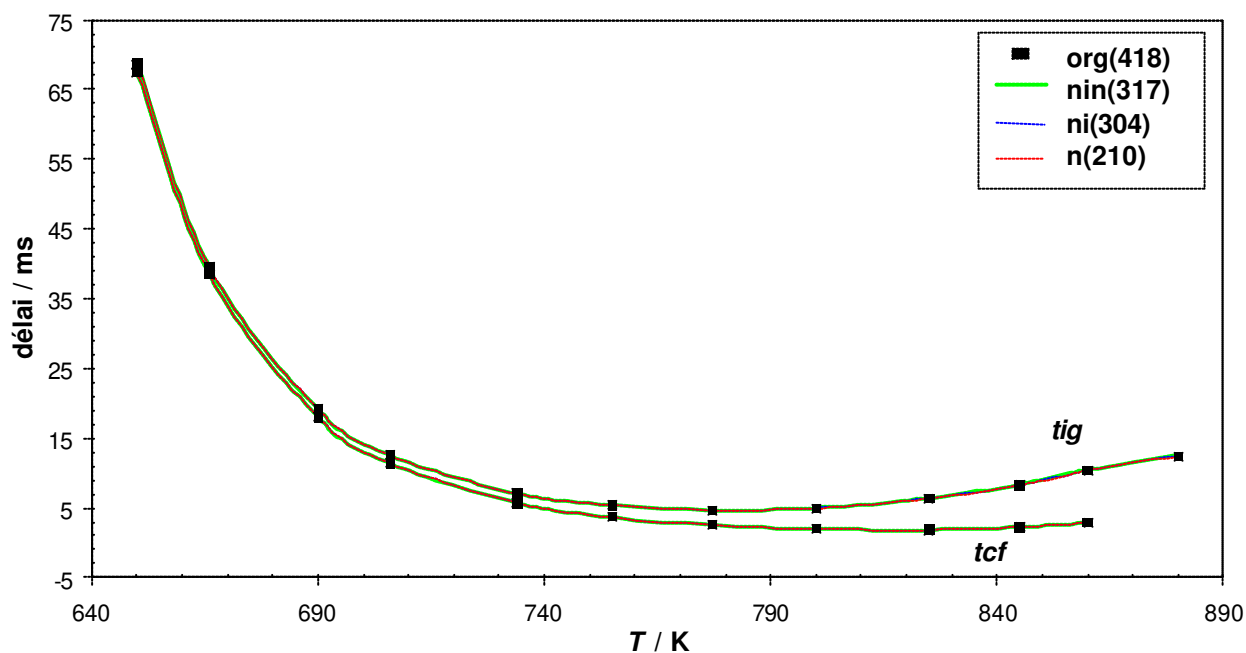


Figure IV.43 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation "*tig*" et de flamme froide "*tcf*" du *n*-pentane prédits par le MO "org" et les trois MRs. Conditions de la MCR:  $\Phi = 1$ ,  $p = 8,13$  à  $10,7$  bar,  $p_0 = 400$  torr et dilution comme dans l'air.

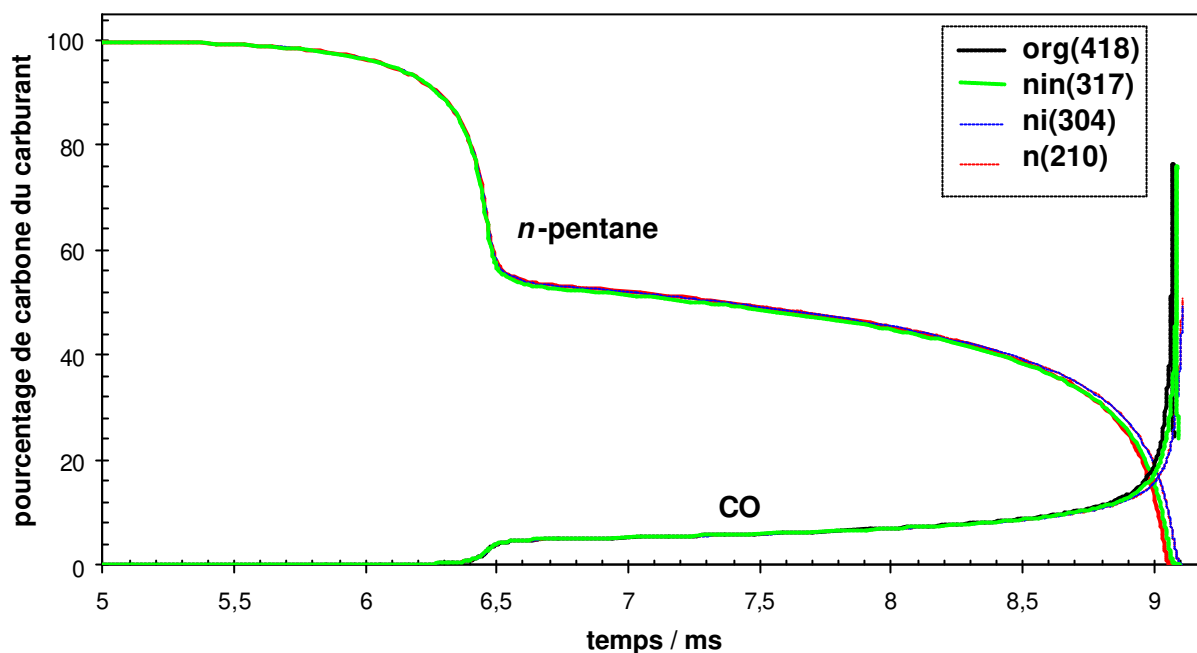


Figure IV.44 : Profils du *n*-pentane et du CO prédits par les MRs et le MO "org" durant une autoinflammation en deux stades du *n*-pentane. Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $T = 732$  K,  $p = 6,86$  bar et dilution comme dans l'air.

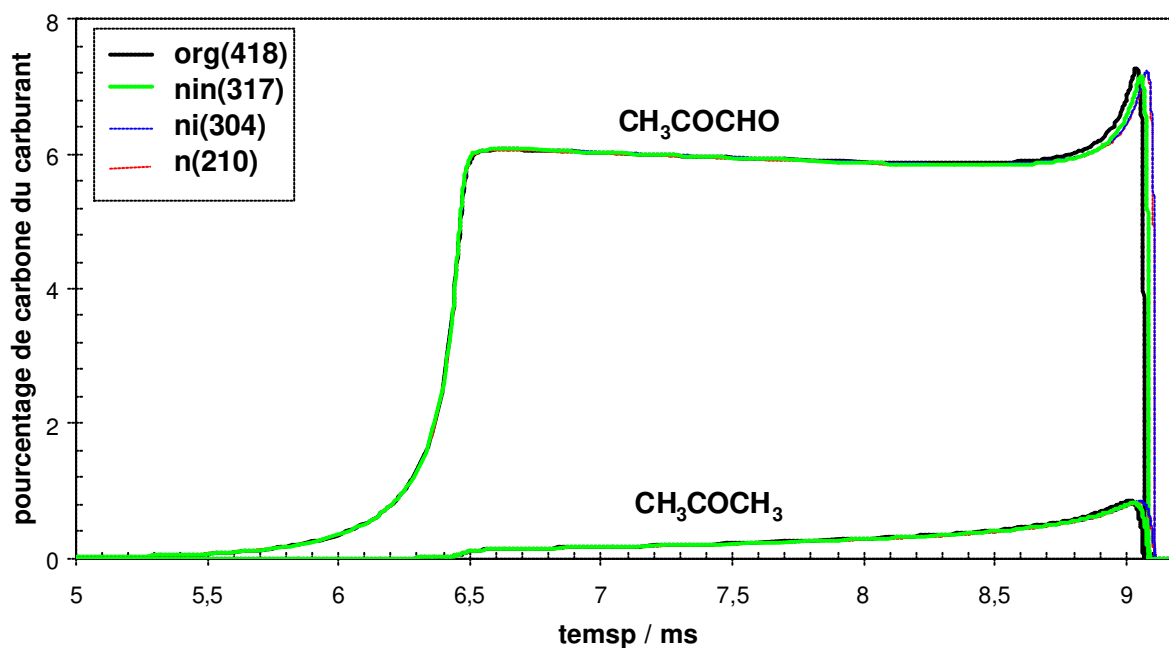


Figure IV.45 : Profils de cétones prédits par les MRs et le MO "org" durant une autoinflammation en deux stades du *n*-pentane. Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $T = 732$  K,  $p = 6,86$  bar et dilution comme dans l'air.

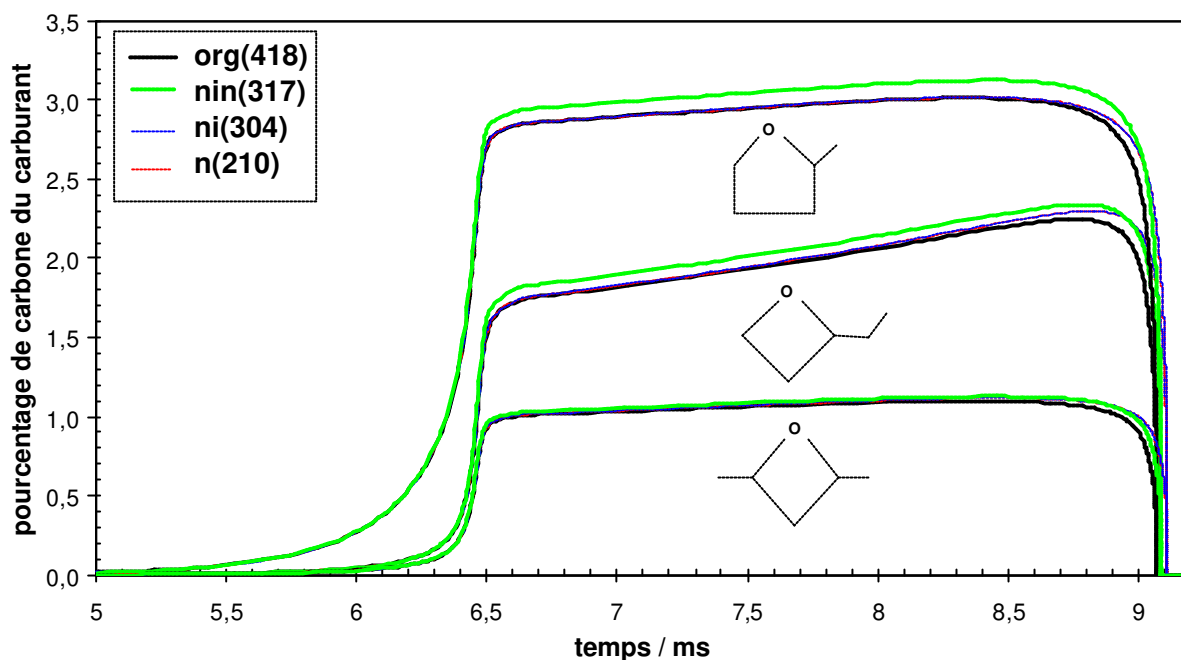


Figure IV.46 : Profils d'éthers cycliques prédits par les MRs et le MO "org" durant une autoinflammation en deux stades du *n*-pentane. Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $T = 732$  K,  $p = 6,86$  bar et dilution comme dans l'air.

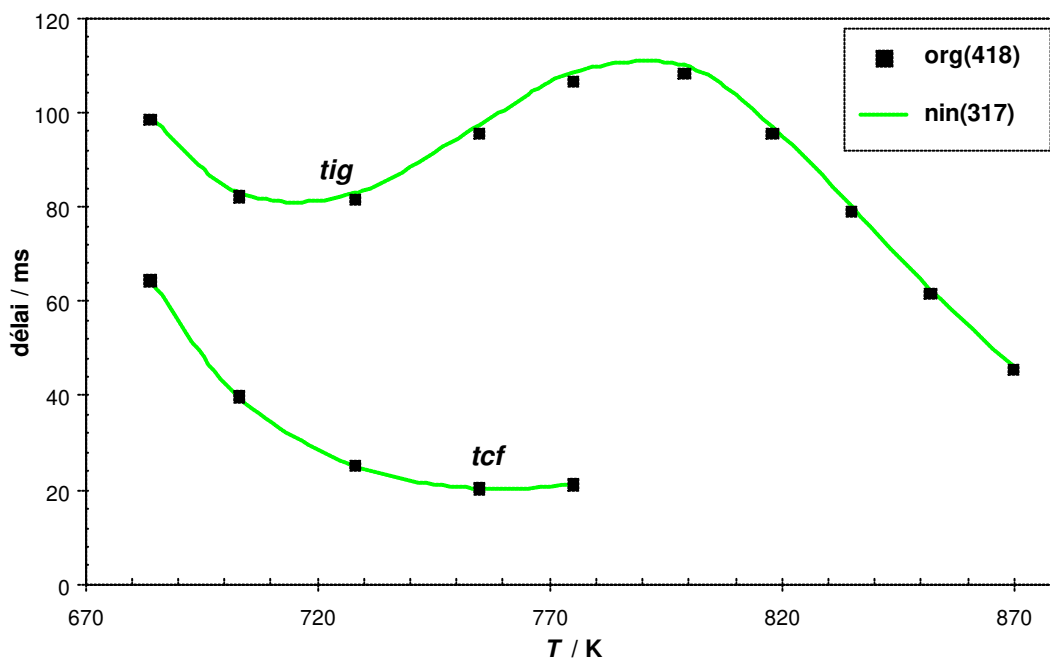


Figure IV.47 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation "tig" et de flamme froide "tcf" de l'*iso*-pentane prédits par le MO "org" et le MR des trois isomères "nin". Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 6,3$  à  $7,85$  bar,  $p_0 = 300$  torr et dilution comme dans l'air.

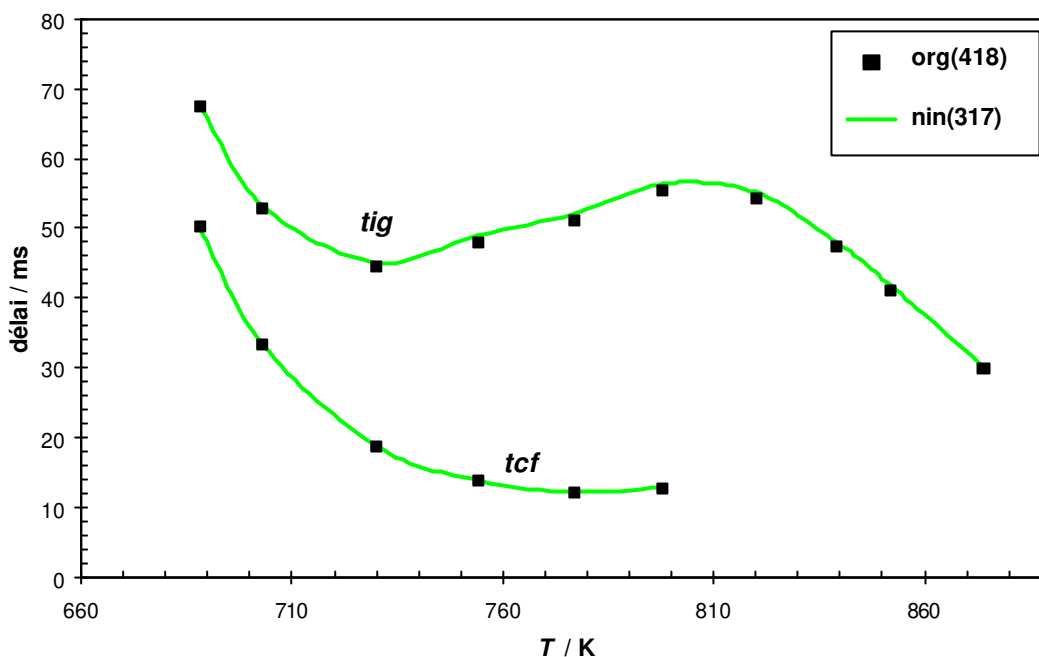


Figure IV.48 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation "*tig*" et de flamme froide "*tcf*" de l'*iso*-pentane prédits par le MO "org" et le MR des trois isomères "nin". Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 8,4$  à  $10,6$  bar,  $p_0 = 400$  torr et dilution comme dans l'air.

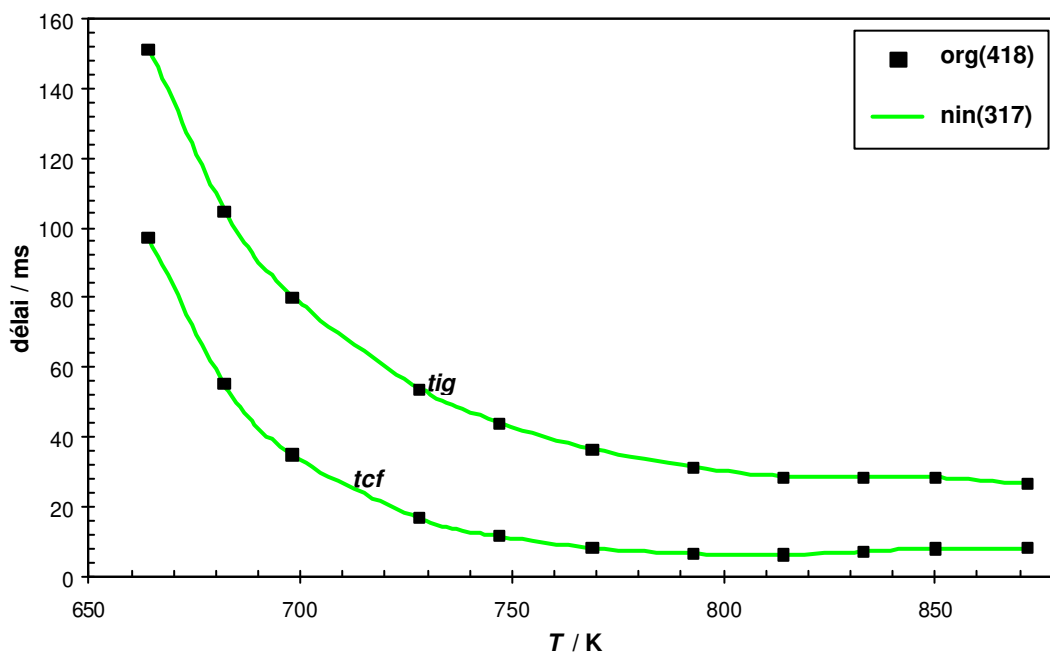


Figure IV.49 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation "*tig*" et de flamme froide "*tcf*" du *neo*-pentane prédits par le MO "org" et le MR des trois isomères "nin". Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 4$  à  $5,3$  bar,  $p_0 = 200$  torr et dilution comme dans l'air.

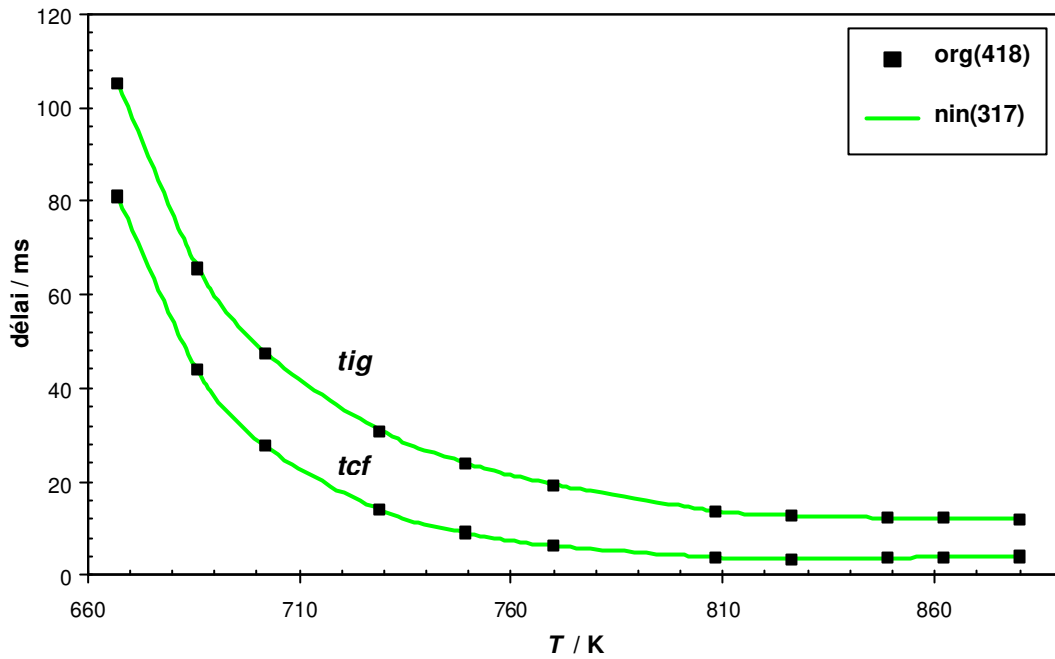


Figure IV.50 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation "*tig*" et de flamme froide "*tcf*" du *neo*-pentane prédits par le MO "org" et le MR des trois isomères "nin". Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 6,22$  à  $8,19$  bar,  $p_0 = 300$  torr et dilution comme dans l'air.

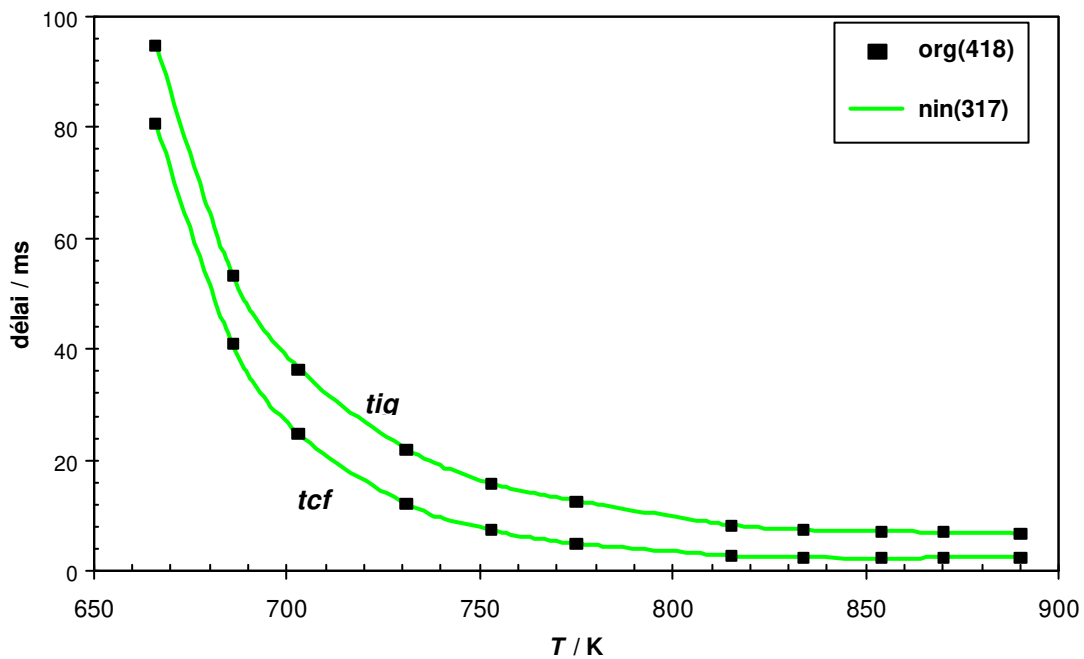


Figure IV.51 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation "*tig*" et de flamme froide "*tcf*" du *neo*-pentane prédits par le MO "org" et le MR des trois isomères "nin". Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 8,22$  à  $11,38$  bar,  $p_0 = 400$  torr et dilution comme dans l'air.

#### IV.4.3.4 Mécanisme du mélange *n*-heptane/*iso*-octane

La capacité de la technique à réduire des mécanismes détaillés décrivant l'oxydation d'un mélange d'hydrocarbures est examinée dans ce paragraphe. Un mécanisme détaillé du mélange *n*-heptane/*iso*-octane comportant 1034 espèces et 4236 réactions a été élaboré au Lawrence Livermore National Laboratory [Curran (2005)]. Ce mécanisme a été construit en rassemblant les deux mécanismes de l'*iso*-octane et du *n*-heptane [Curran (1998a), (2002)] validés dans une large gamme de conditions paramétriques rencontrées en réacteur à écoulement, en réacteur parfaitement agité en machine à compression rapide et en tube à choc (paragraphe IV.4.3.1 et IV.4.3.2).

Les MRs sont générés pour un mélange équimolaire *n*-heptane/*iso*-octane et dans la gamme de BT ( $T = 700$  K) pour les analyses de vitesse et de sensibilité. Le Tableau IV.10 présente les caractéristiques du MO "org" et de trois MRs "red". Les valeurs des seuils de réduction sont :  $Nr_{\ell} = 700$  et  $\varepsilon_r = 10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$ . Les MRs obtenus comportent respectivement 481, 575 et 696 espèces.

Nous remarquons qu'au-delà d'un seuil  $\varepsilon_r$  de  $10^{-3}$  le gain sur le nombre d'espèces est faible. Le mécanisme réduit généré avec  $\varepsilon_r = 10^{-3}$  donne un gain de 44% sur le nombre d'espèce et de 77% sur le temps CPU.

mécanisme	org(1034)	red(696)	red(575)	red(481)
nb espèces	1034	696	575	481
nb réactions	4236	2225	1561	1129
temps CPU	100%	50%	23%	15%
$\varepsilon_r$	-	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$
$Nr_{\ell}$	-	700	700	700

Tableau IV.10 : Caractéristiques des RMs du mélange *n*-heptane/*iso*-octane avec des seuils de vitesse relative  $\varepsilon_r$  égaux à  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$  et un nombre de réactions déterminantes de vitesse  $Nr_{\ell}$  égal à 700.

Les Figures IV.52 et IV.55 présentent des comparaisons entre les délais d'autoinflammation et de flamme froide prédits par le MO et ceux mesurés pour deux valeurs de pression initiale  $p_0$ . Les conditions de mesures étaient celles de la MCR: 10,3 à 16,1 bar, 631 à 909 K,  $\Phi = 1$  et dilution comme dans l'air [Minetti (1992, 1996b)]. Ces Figures rassemblent les résultats concernant des mélanges *n*-heptane/*iso*-octane contenant 100%, 95%, 90% et 75% d'*iso*-octane. Un bon accord est observé pour les délais d'autoinflammation avec une bonne reproduction du coefficient négatif de température. Les délais de

flamme froide sont surestimés par le mécanisme, ce problème est déjà observé pour le mécanisme de l'*iso*-octane (voir Chapitre III).

Les Figures IV.56 et IV.59 présentent les comparaisons entre les délais d'autoinflammation et de flamme froide prédits par red(696) et ceux prédits par le MO pour les deux valeurs de pression initiale  $p_0$  dans les conditions de la MCR présentés précédemment. Un très bon accord est observé entre les résultats du MO et ceux de red(696) pour les différents mélanges et pressions initiales.

Les Figures IV.60 à IV.63 présentent la comparaison entre les résultats des MRs et du MO sur des profils d'espèces dans les conditions de la MCR : un mélange équimolaire *n*-heptane/*iso*-octane,  $\Phi = 1$ , 700 K, 11 bar et dilution comme dans l'air. Nous remarquons le bon accord entre les profils de concentration d'espèces prédits par le mécanisme original et ceux prédits par les mécanismes réduits de 696 et 575 espèces, le mécanisme réduit de 481 espèces ne prédit pas bien les profils d'espèces surtout pour les éthers cycliques de l'oxydation de l'*iso*-octane.

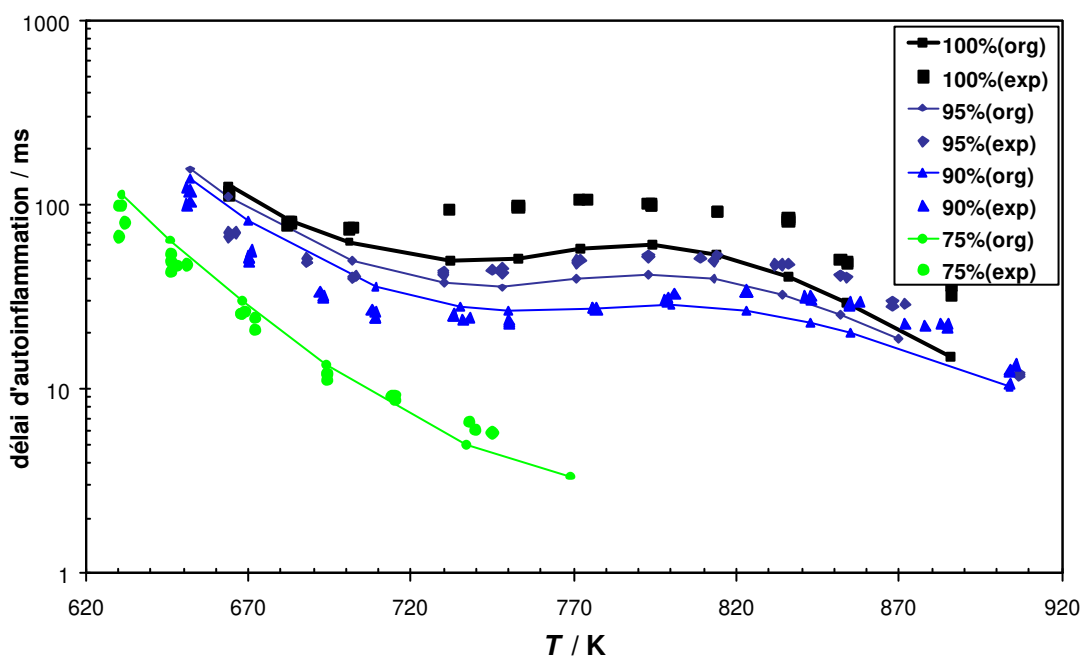


Figure IV.52 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation des mélanges *n*-heptane/*iso*-octane contenant 100%, 95%, 90% et 75% d'*iso*-octane prédits par le MO "org" et ceux mesurés "exp". Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 10,4$  à  $14,1$  bar,  $p_0 = 500$  torr et dilution comme dans l'air.

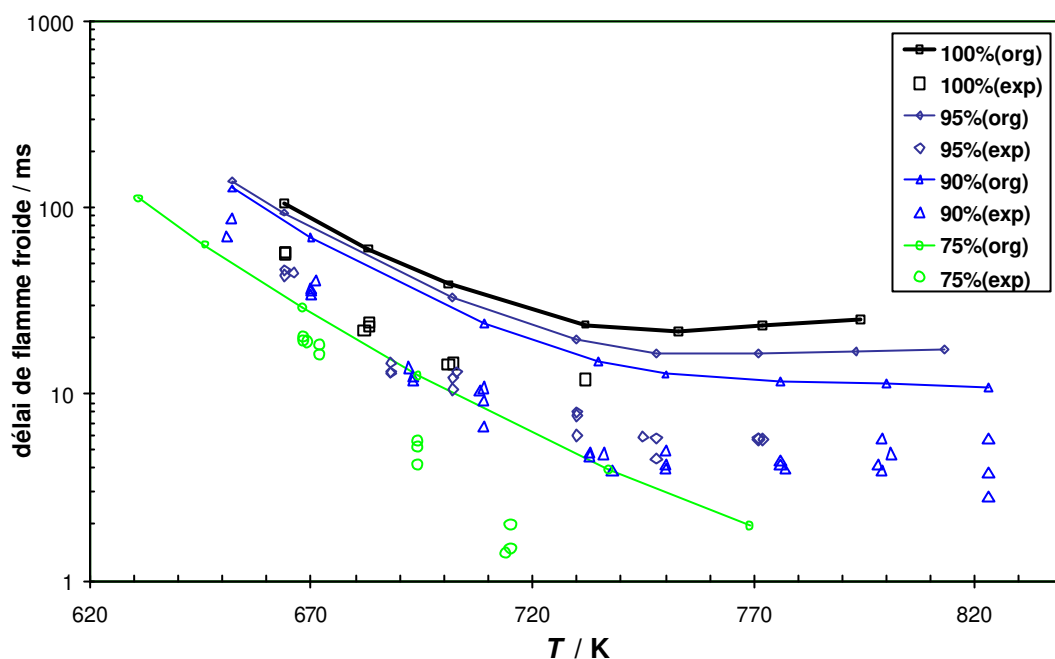


Figure IV.53 : Comparaison entre les délais de flamme froide des mélanges *n*-heptane/*iso*-octane contenant 100%, 95%, 90% et 75% d'*iso*-octane prédits par le MO "org" et ceux mesurés "exp". Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 10,4$  à  $14,1$  bar,  $p_0 = 500$  torr et dilution comme dans l'air.

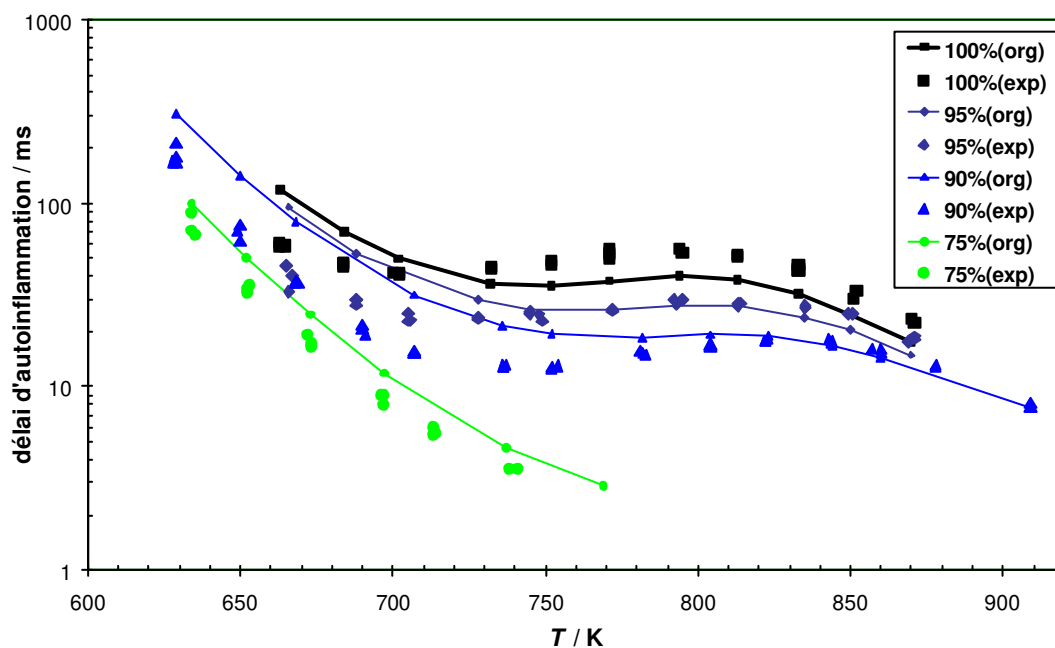


Figure IV.54 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation des mélanges *n*-heptane/*iso*-octane contenant 100%, 95%, 90% et 75% d'*iso*-octane prédits par le MO "org" et ceux mesurés "exp". Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 12,24$  à  $15,9$  bar,  $p_0 = 600$  torr et dilution comme dans l'air.

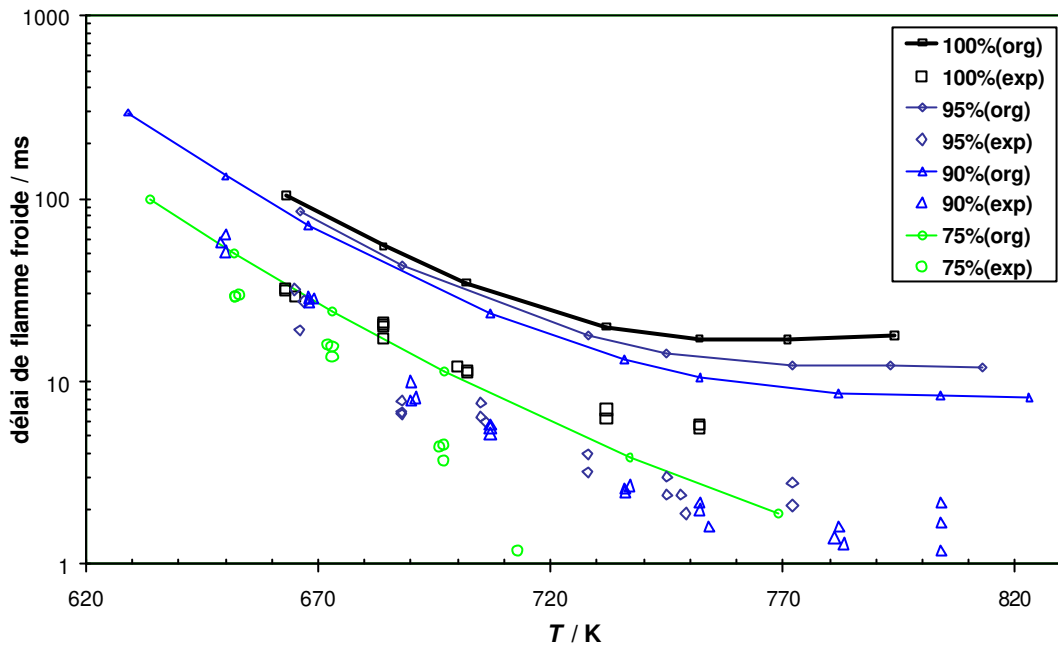


Figure IV.55 : Comparaison entre les délais  $d$  de flamme froide des mélanges  $n$ -heptane/ $iso$ -octane contenant 100%, 95%, 90% et 75% d' $iso$ -octane prédits par le MO "org" et ceux mesurés "exp". Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 12,24$  à  $15,9$  bar,  $p_0 = 600$  torr et dilution comme dans l'air.

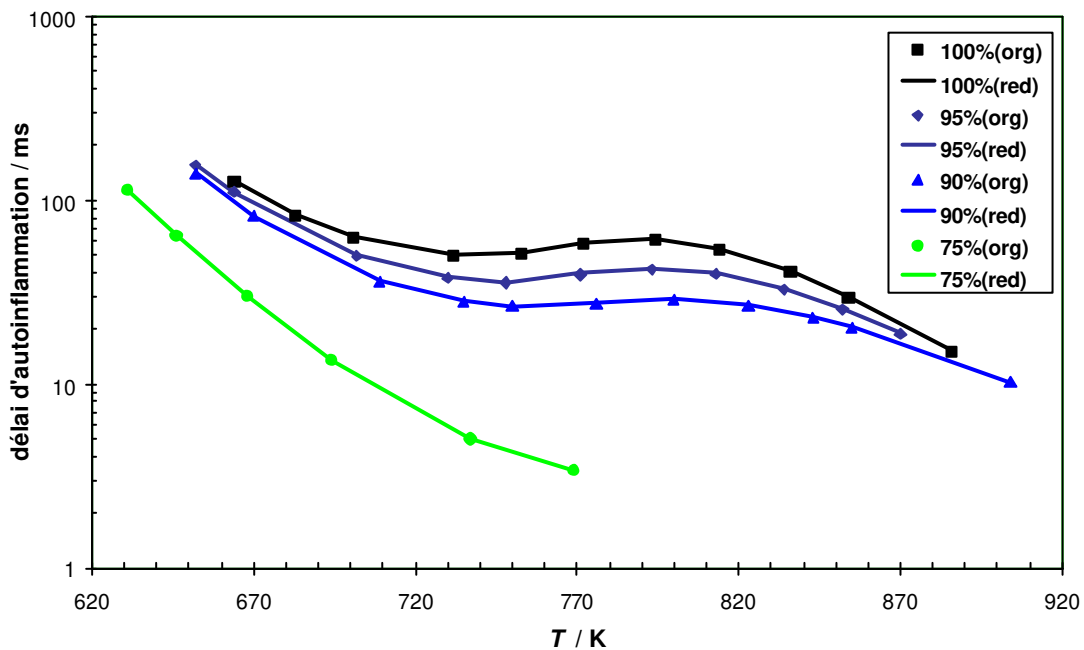


Figure IV.56 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation des mélanges  $n$ -heptane/ $iso$ -octane contenant 100%, 95%, 90% et 75% d' $iso$ -octane prédits par le MO "org" et red(696) "red". Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 10,4$  à  $14,1$  bar,  $p_0 = 500$  torr et dilution comme dans l'air.

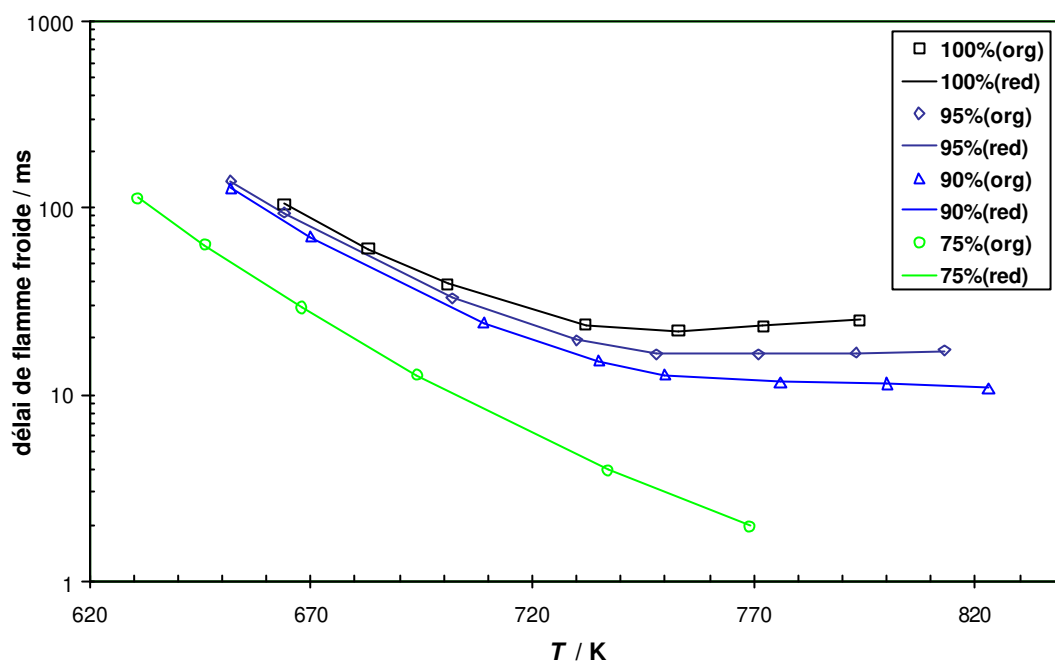


Figure IV.57 : Comparaison entre les délais de flamme froide des mélanges *n*-heptane/*iso*-octane contenant 100%, 95%, 90% et 75% d'*iso*-octane prédits par le MO "org" et red(696) "red". Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 10,4$  à  $14,1$  bar,  $p_0 = 500$  torr et dilution comme dans l'air.

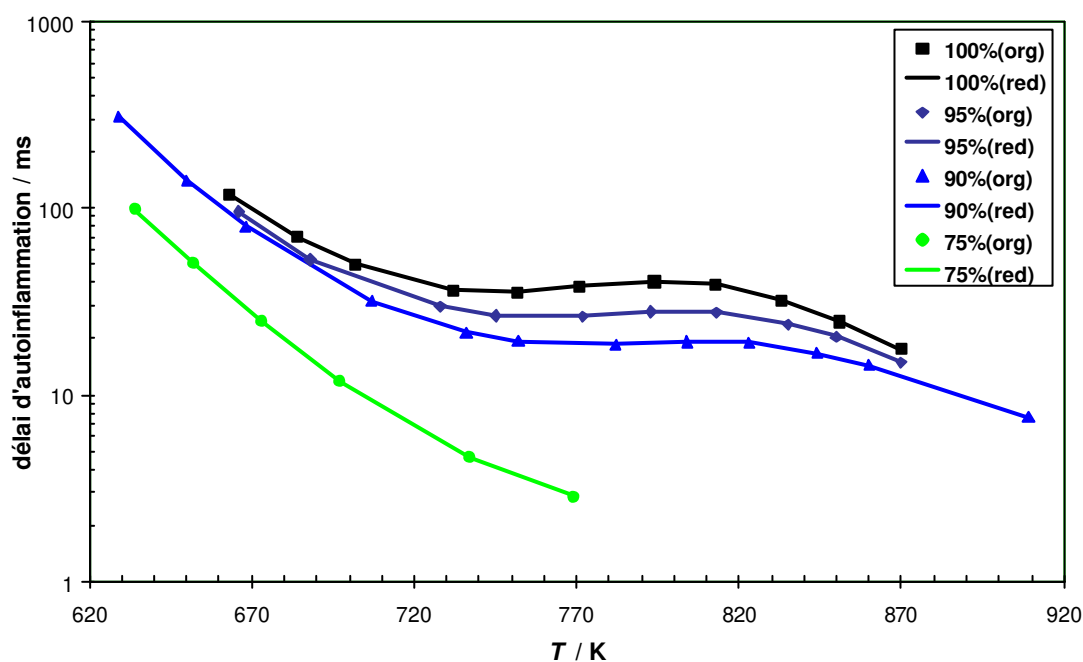


Figure IV.58 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation des mélanges *n*-heptane/*iso*-octane contenant 100%, 95%, 90% et 75% d'*iso*-octane prédits par le MO "org" et red(696) "red". Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 12,24$  à  $15,9$  bar,  $p_0 = 600$  torr et dilution comme dans l'air.

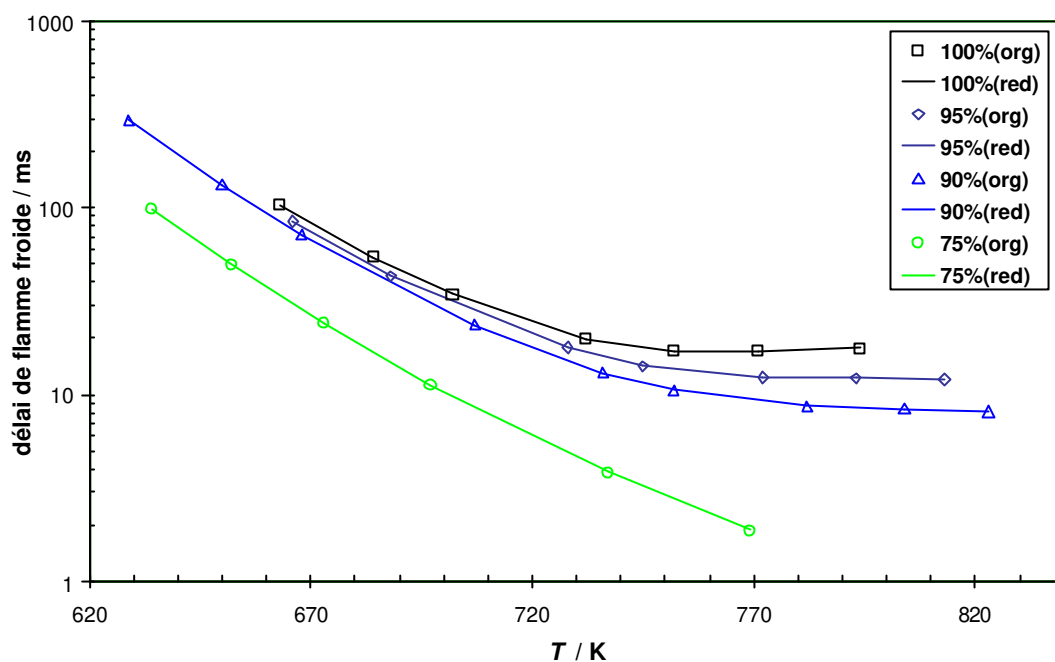


Figure IV.59 : Comparaison entre les délais de flamme froide des mélanges *n*-heptane/*iso*-octane contenant 100%, 95%, 90% et 75% d'*iso*-octane prédits par le MO "org" et red(696) "red". Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 12,24$  à  $15,9$  bar,  $p_0 = 600$  torr et dilution comme dans l'air.

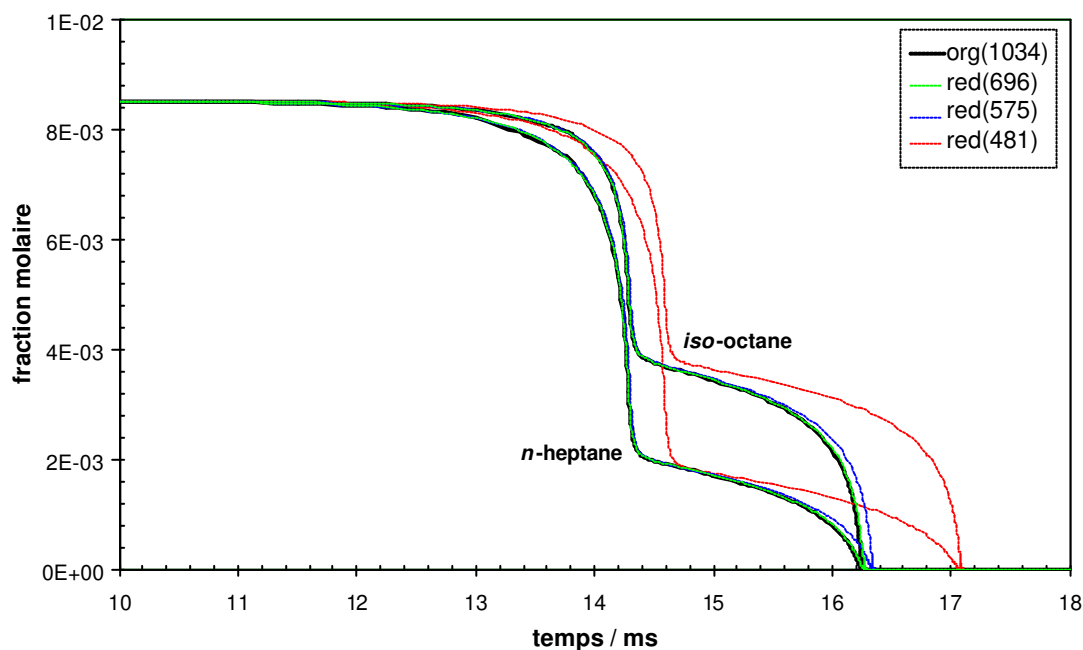


Figure IV.60 : Profils de concentration de l'*iso*-octane et du *n*-heptane prédits par les MRs et le MO durant une autoinflammation en deux stades d'un mélange équimolaire du *n*-heptane/*iso*-octane. Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $T = 700$  K,  $p = 11$  bar et dilution comme dans l'air.

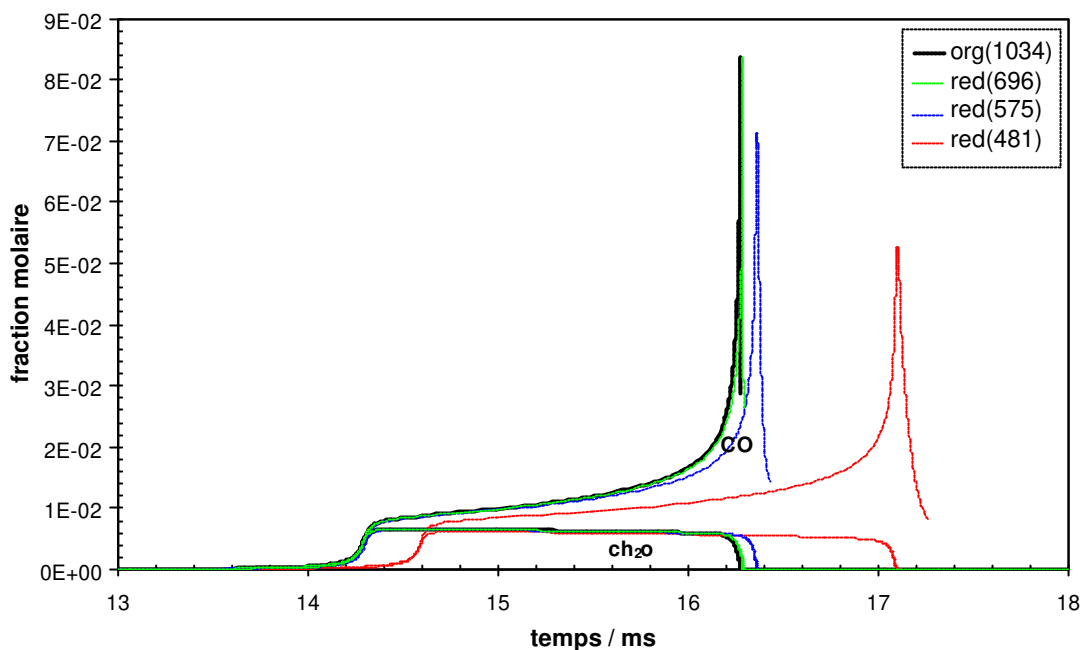


Figure IV.61 : Profils de concentration du monoxyde de carbone et du formaldéhyde prédits par les MRs et le MO durant une autoinflammation en deux stades d'un mélange équimolaire du *n*-heptane/*iso*-octane. Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $T = 700$  K,  $p = 11$  bar et dilution comme dans l'air.

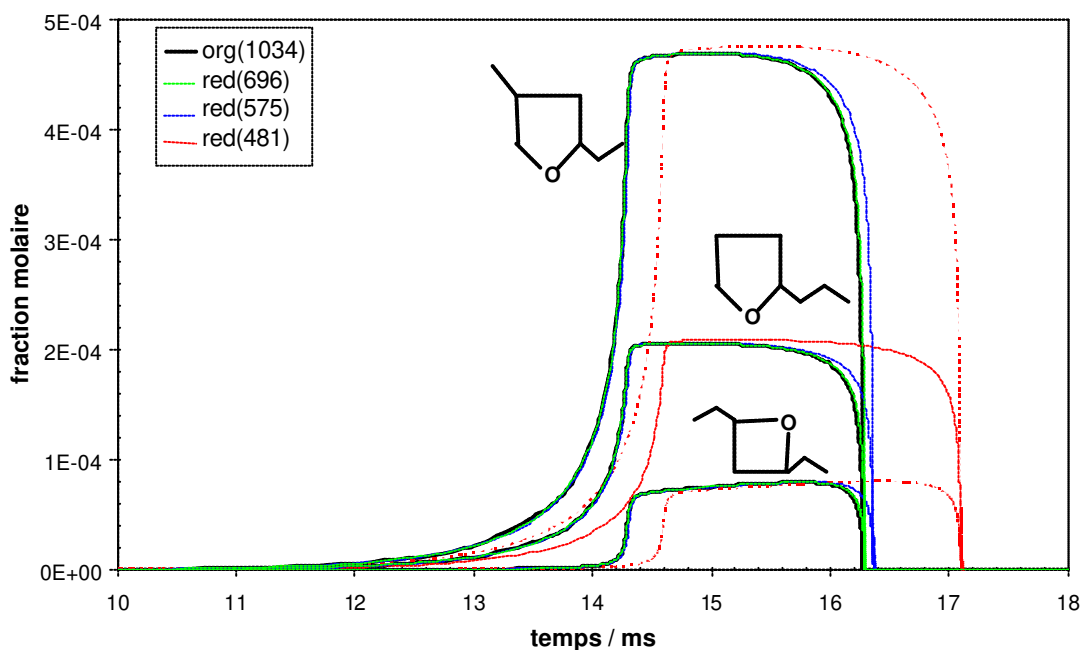


Figure IV.62 : Profils de concentration d'éthers cycliques de l'oxydation du *n*-heptane prédits par les MRs et le MO durant une autoinflammation en deux stades d'un mélange équimolaire du *n*-heptane/*iso*-octane. Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $T = 700$  K,  $p = 11$  bar et dilution comme dans l'air.

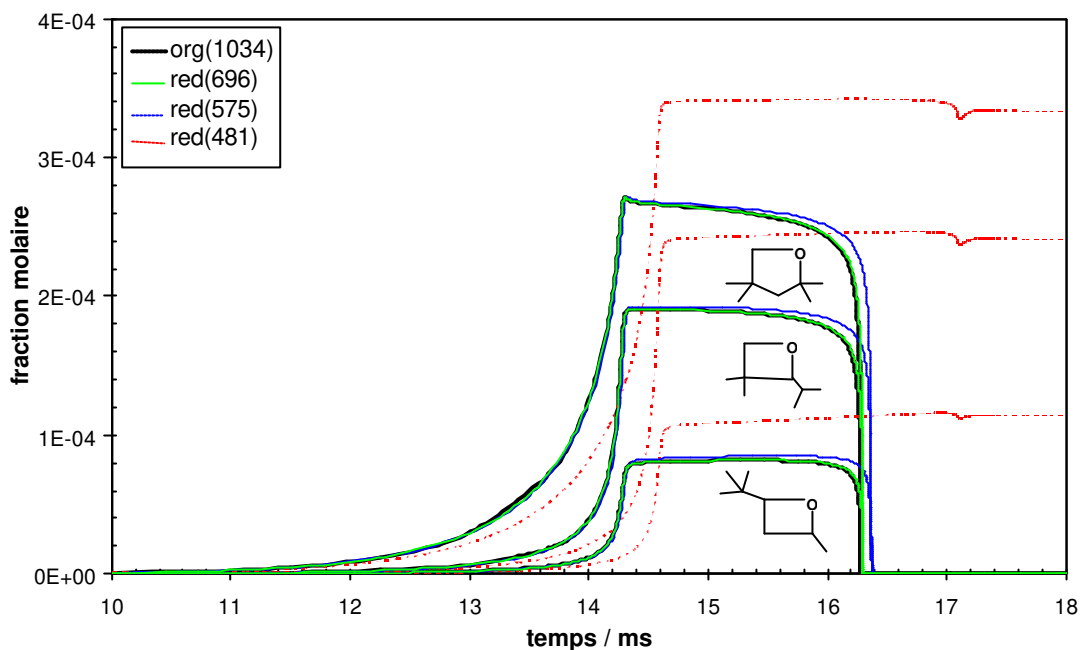


Figure IV.63 : Profils de concentration d'éthers cycliques de l'oxydation de l'*iso*-octane prédits par les MRs et le MO durant une autoinflammation en deux stades d'un mélange équimolaire du *n*-heptane/*iso*-octane. Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $T = 700$  K,  $p = 11$  bar et dilution comme dans l'air.

Globalement, les MRs de 696 et 575 espèces générés pour le mélange *n*-heptane/*iso*-octane donnent des résultats en bon accord avec ceux du MO. Ceci montre la capacité de la technique à bien réduire les mécanismes des mélanges d'hydrocarbures. Le gain en terme du temps de calcul est de 50% à 77% pour les mécanismes réduits de 696 et 575 espèces respectivement.

#### IV.4.3.5 Mécanisme du toluène

La technique de réduction a été appliquée au mécanisme du toluène développé au laboratoire dans le cadre de cette thèse (voir paragraphe V.2). Ce mécanisme comporte 387 espèces et 1697 réactions. La validation a été effectuée sur des délais d'autoinflammation et des profils d'espèce, dans une large gamme de température (916 à 1780 K), de pression (1 à 23 bar) et de richesse (0,5 à 1,5), correspondant à des conditions expérimentales rencontrées en machine à compression rapide [Roubaud (1999)], en tube à choc [Burcat (1986)], en réacteur à écoulement [Emdee (1992)] et en réacteur parfaitement agité [Dagaut (2002)].

Les mécanismes réduits sont générés dans la gamme de BT ( $T = 918$  K,  $p = 17$  bar et  $\Phi = 1$ ). Le Tableau IV.11 présente les caractéristiques du MO "org" et de trois MRs gé-

nés "red". Les valeurs des seuils de réduction sont :  $Nr\ell = 200$  et  $\varepsilon_r = 10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  et  $10^{-3}$ . Les mécanismes réduits obtenus comportent respectivement 79, 99 et 118 espèces.

mécanisme	org(387)	red(118)	red(99)	red(79)
nb espèces	387	118	99	79
nb réactions	1697	350	270	214
temps CPU	100%	5%	4%	3%
$\varepsilon_r$	-	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$
$Nr\ell$	-	200	200	200

Tableau IV.11 : Caractéristiques des mécanismes réduits du toluène générés avec des seuils de vitesse relative  $\varepsilon_r$  égaux à  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  et  $10^{-3}$  et un nombre de réactions déterminantes de vitesse  $Nr\ell$  égal à 200.

Les MRs ont été testés sur des délais d'autoinflammation mesurés en tube à choc [Burcat (1986)]. Les quatre conditions paramétriques (A, B, C et D) de ces mesures sont présentées dans le Tableau IV.12. Les Figures IV.64 à IV.67 montrent un très bon accord entre les délais d'autoinflammation prédits par red(99) et red(118) et ceux prédits par le MO.

mélange	toluène	O <sub>2</sub>	Ar	$p$ / bar	$T$ / K	$\Phi$
A	1,495	13,452	85,05	2,33-3,61	1358-1758	1
B	0,497	13,514	85,99	1,93-2,74	1339-1642	0,331
C	0,497	4,476	95,03	5,58-8,2	1387-1765	1
D	0,497	4,476	95,03	1,96-2,81	1430-1797	1

Tableau IV.12 : Gammes de pression et température couverte et composition en pourcentage molaire des mélanges toluène/oxygène/argon des mesures en tube à choc [Burcat (1986)].

La validation des MRs a été complétée par sur des délais d'autoinflammation mesurés par Roubaud dans la MCR en fonction de la pression [Roubaud (1999)]. Les conditions paramétriques de mesures sont : mélange toluène/oxygène/néon/argon de composition égale à 2,28/20,521/4,0/73,199 en pourcentage molaire, dilution comme dans l'air, richesse  $\Phi$  égale à 1,0, pression initiale  $p_0$  de 600 à 800 torr, pression en fin de compression  $p$  variant de 17,3 à 23,0 bar et température en fin de compression  $T$  égale à  $916 \pm 5$  K. La Figure IV.68 montre un bon accord entre les délais d'autoinflammation prédits par red(118) et ceux prédits par le MO.

Les MRs ont été aussi testés sur des profils d'espèces mesurés en réacteur parfaitement agité par [Dagaut (2002)]. Les conditions paramétriques de mesures sont présentées au Tableau IV.13. Les Figures IV.69 à V.74 montrent un très bon accord entre les profils d'espèces prédits par red(118) et ceux prédits par le MO.

mélange	toluène	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	p / bar	Φ
A	0,15	2,7	97,15	1	0,5
B	0,15	1,35	98,5	1	1,0
C	0,15	0,9	98,95	1	1,5

Tableau IV.13 : Conditions paramétriques des mesures en réacteur parfaitement agité de l'oxydation du toluène [Dagaut (2002)].

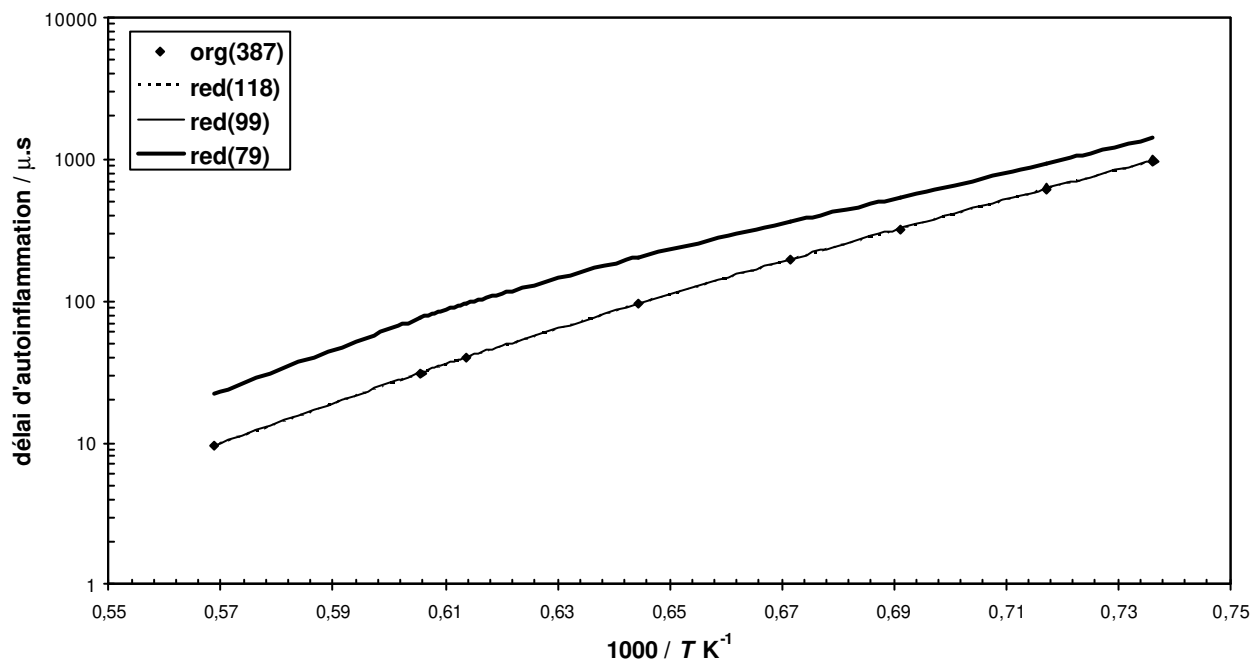


Figure IV.64 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation prédits par le MO et ceux prédits par red(79), red(99) et red(118), mélange A.

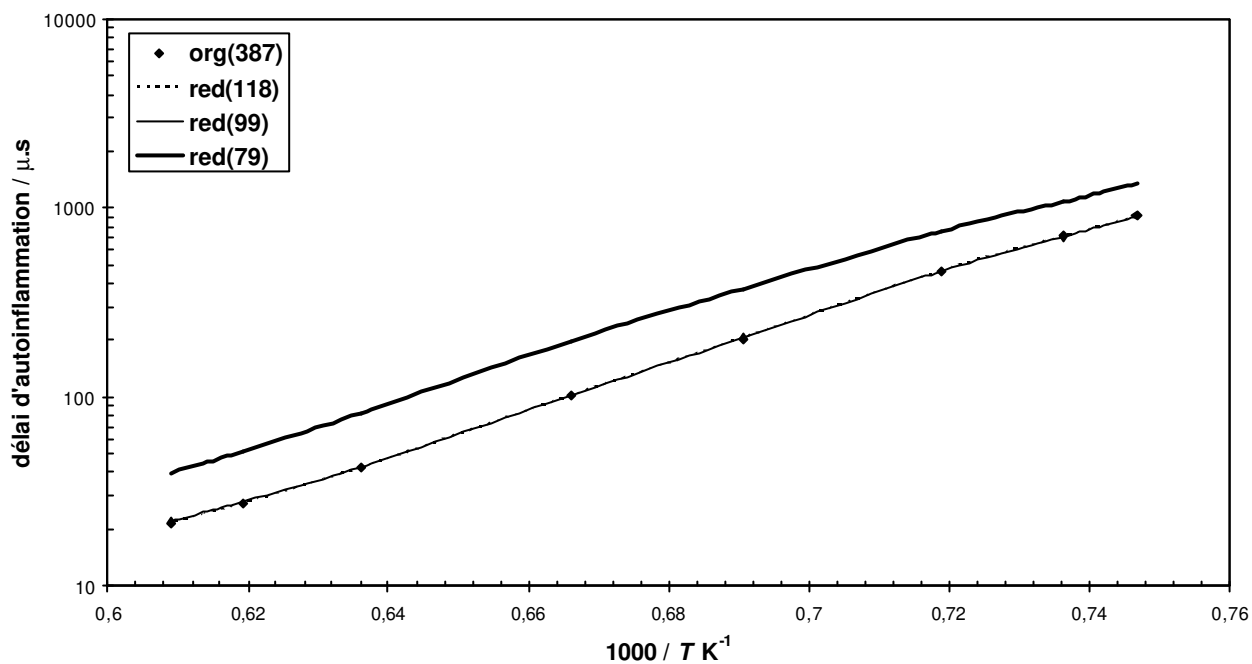


Figure IV.65 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation prédits par le MO et ceux prédits par red(79), red(99) et red(118), mélange B.

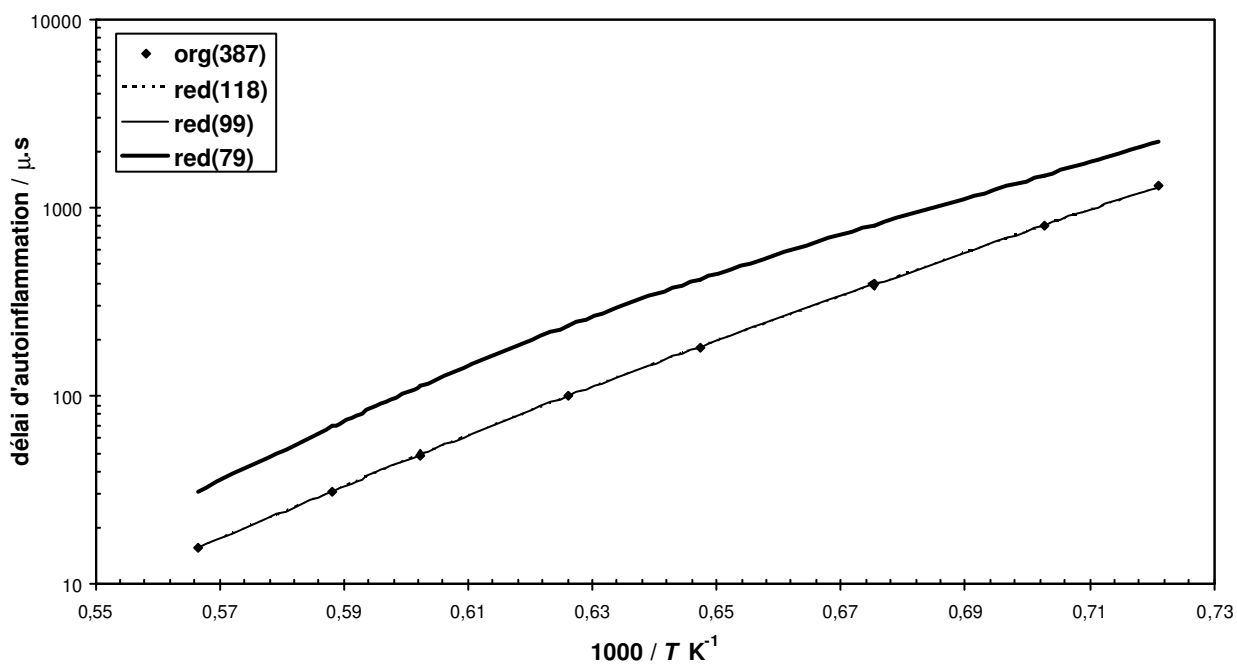


Figure IV.66 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation prédits par le MO et ceux prédits par red(79), red(99) et red(118), mélange C.

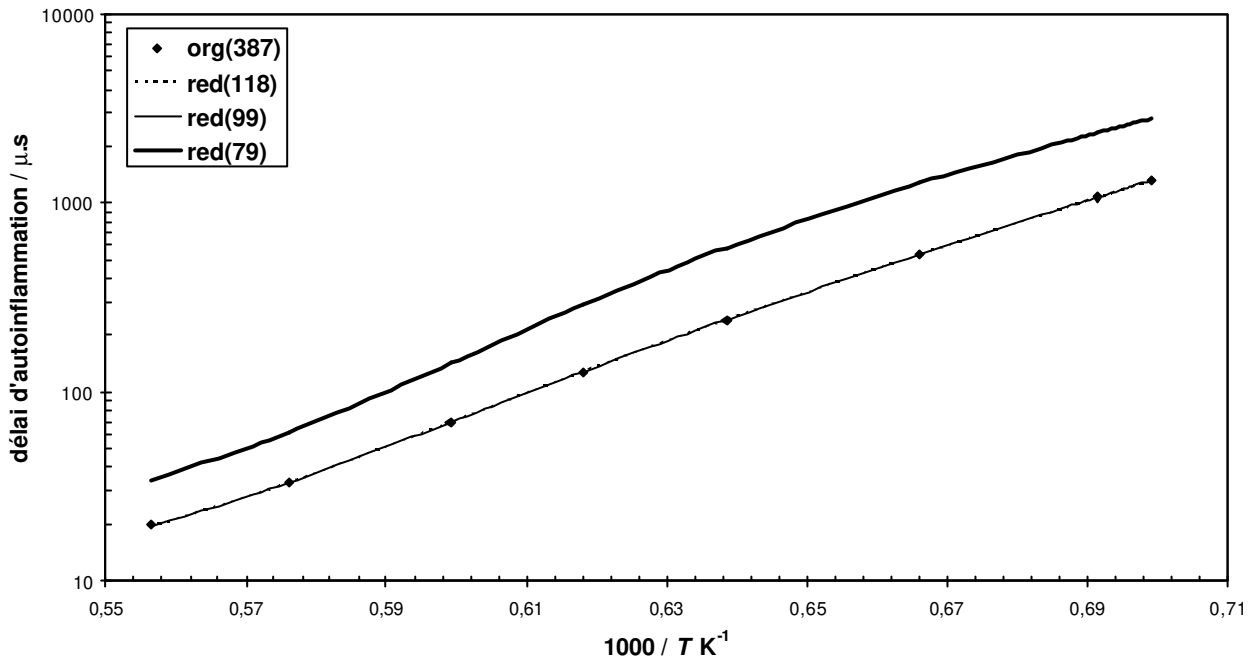


Figure IV.67 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation prédits par le MO et ceux prédits par red(79), red(99) et red(118), mélange D.

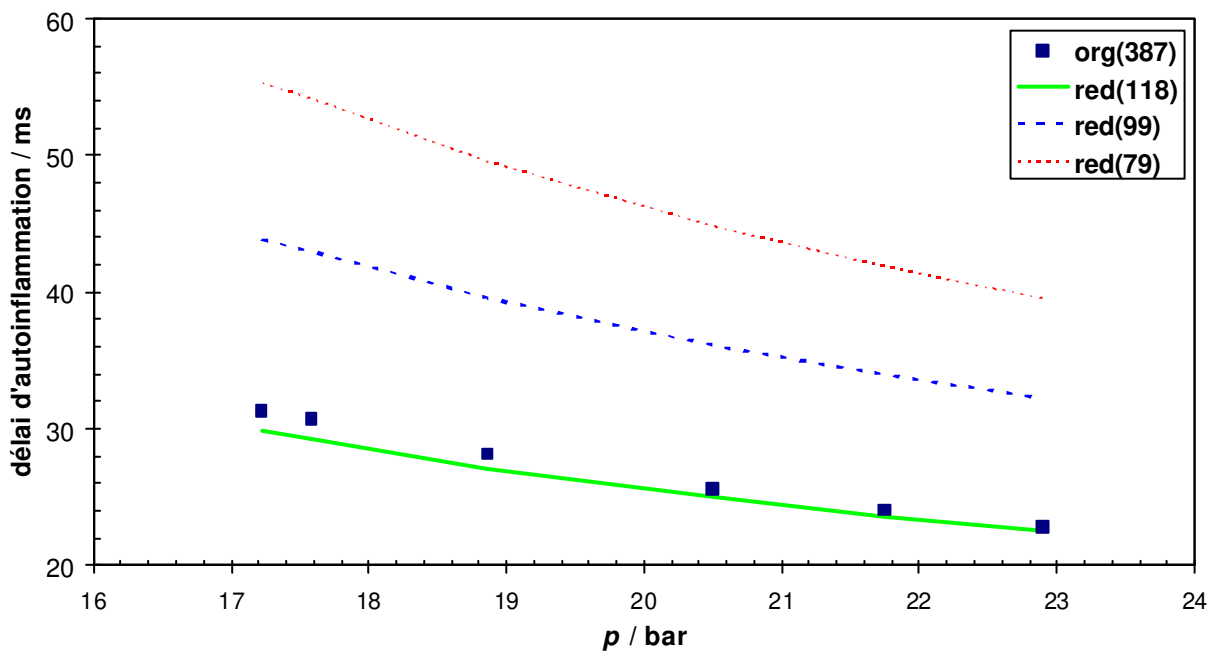


Figure IV.68 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation prédits par le MO et ceux prédits par red(79), red(99) et red(118), mesurés en MCR :  $T = 916 \pm 5 \text{ K}$ .

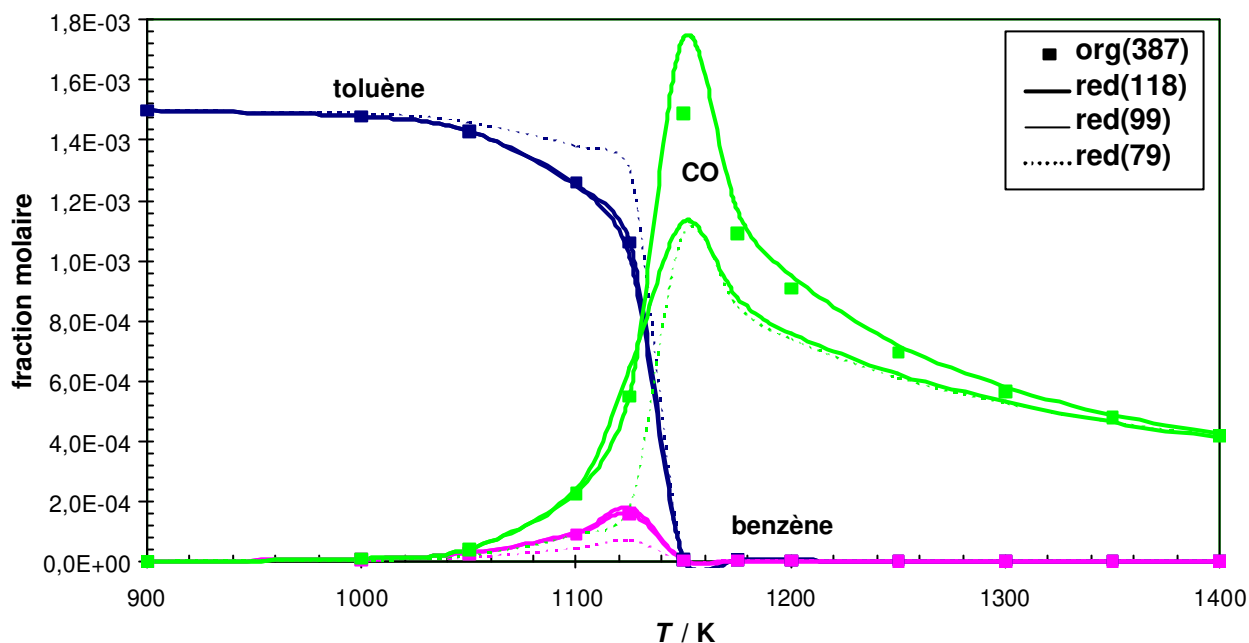


Figure IV.69 : Comparaison entre les profils de concentration du toluène, du monoxyde de carbone et du benzène prédits par le MO et ceux prédits par red(79), red(99) et red(118) durant l'oxydation du toluène en réacteur parfaitement agité :  $p = 1$  bar et  $\Phi = 0,5$ .

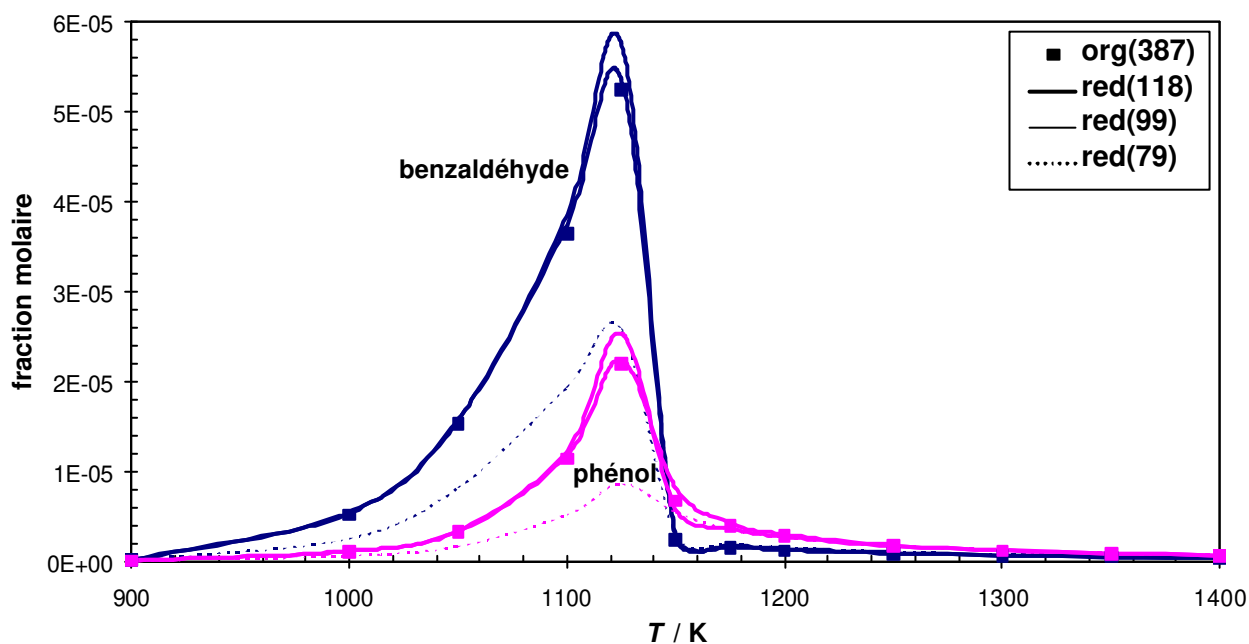


Figure IV.70 : Comparaison entre les profils de concentration du benzaldéhyde et du phénol prédits par le MO et ceux prédits par red(79), red(99) et red(118) durant l'oxydation du toluène en réacteur parfaitement agité :  $p = 1$  bar et  $\Phi = 0,5$ .

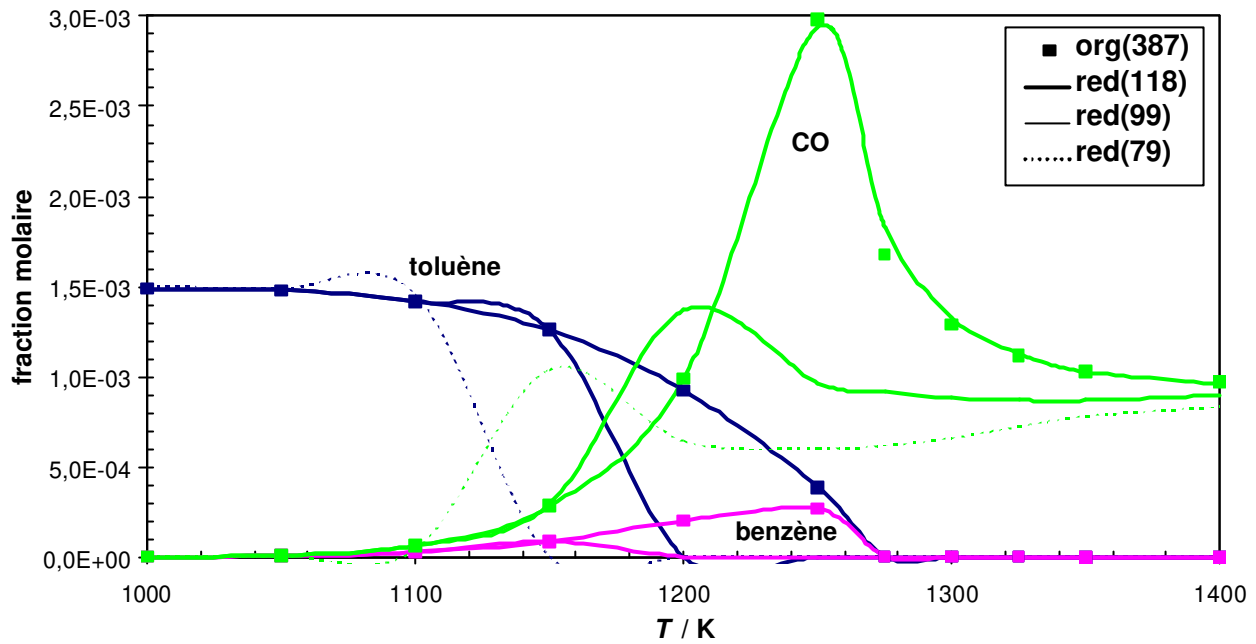


Figure IV.71 : Comparaison entre les profils de concentration du toluène, du monoxyde de carbone et du benzène prédits par le MO et ceux prédits par red(79), red(99) et red(118) durant l'oxydation du toluène en réacteur parfaitement agité :  $p = 1$  bar et  $\Phi = 1$ .

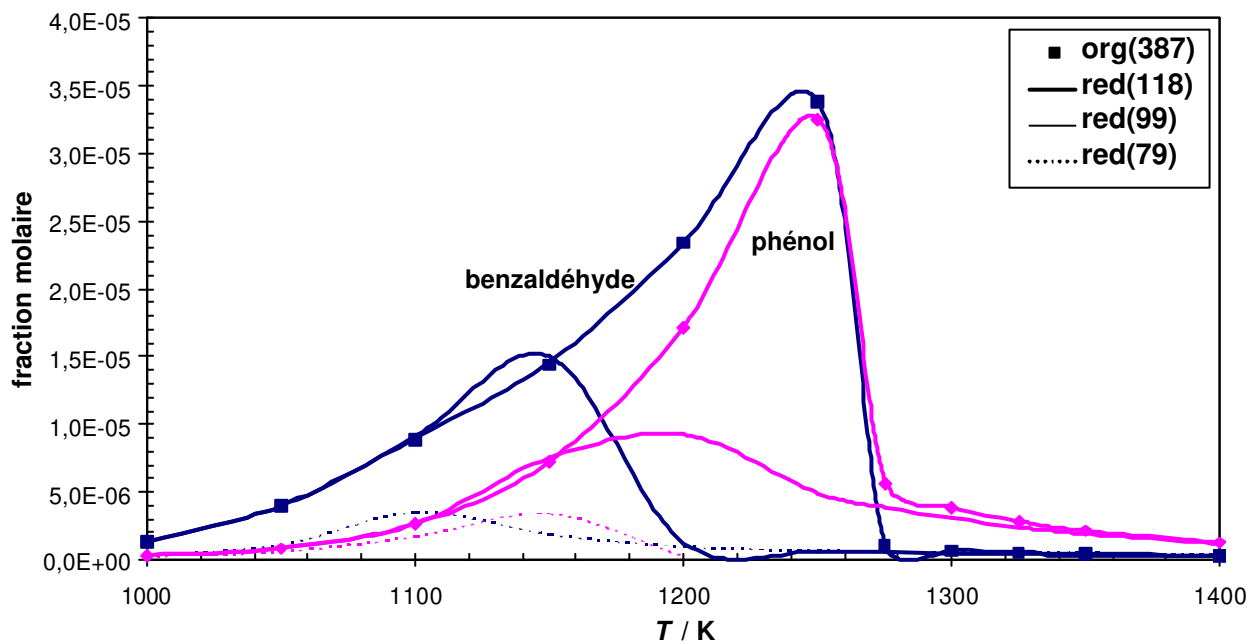


Figure IV.72 : Comparaison entre les profils de concentration du benzaldéhyde et du phénol prédits par le MO et ceux prédits par red(79), red(99) et red(118) durant l'oxydation du toluène en réacteur parfaitement agité :  $p = 1$  bar et  $\Phi = 1$ .

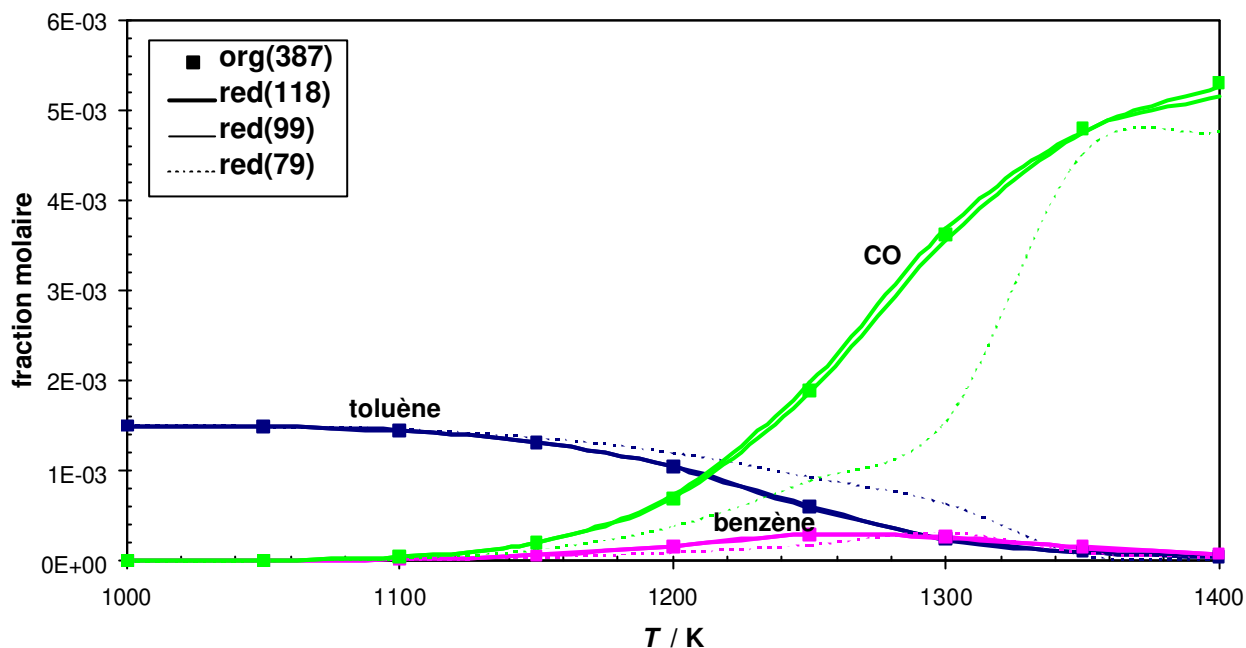


Figure IV.73 : Comparaison entre les profils de concentration du toluène, du monoxyde de carbone et du benzène prédits par le MO et ceux prédits par red(79), red(99) et red(118) durant l'oxydation du toluène en réacteur parfaitement agité :  $p = 1$  bar et  $\Phi = 1,5$ .

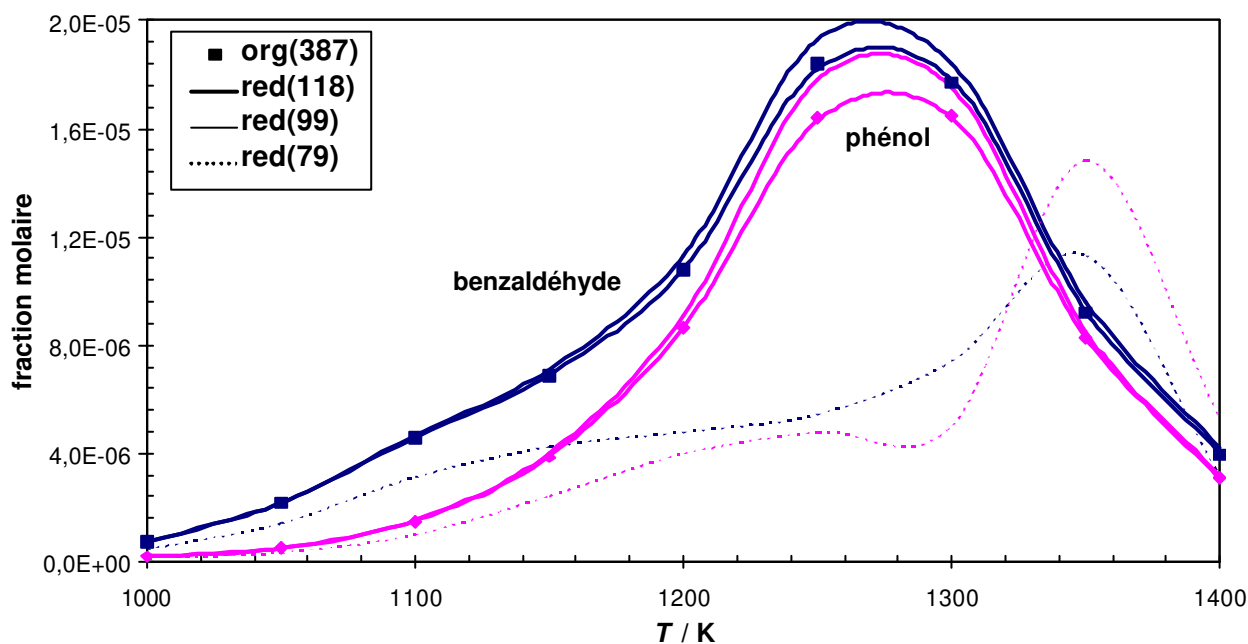


Figure IV.74 : Comparaison entre les profils de concentration du benzaldéhyde et du phénol prédits par le MO et ceux prédits par red(79), red(99) et red(118) durant l'oxydation du toluène en réacteur parfaitement agité :  $p = 1$  bar et  $\Phi = 1,5$ .

La validation des mécanismes réduits sur des profils d'espèces a été appliquée aussi sur les conditions de mesures en réacteur à écoulement [Emdee (1992)]. Les condi-

tions paramétriques de mesures sont présentées au Tableau IV.14. Les Figures IV.75 à IV.78 montrent un très bon accord entre les profils d'espèces prédits par red(118) et ceux prédits par le MO.

mélange	toluène	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	p / bar	T / K	Φ
A	0,1540	2,0015	98,7445	1	1188	0,69
B	0,1616	1,0907	98,7477	1	1190	1,33

Tableau IV.14 : Conditions paramétriques des mesures en réacteur à écoulement de l'oxydation du toluène [Emdee (1992)].

Le MR red(118) a prédit des résultats en très bon accord avec ceux prédits par le MO. Ce mécanisme a été désigné dans le paragraphe V.2.2 comme **le mécanisme opérationnel du toluène**. Nous allons utiliser ce mécanisme pour la construction des mécanismes de mélanges toluène/alcane dans le chapitre V.

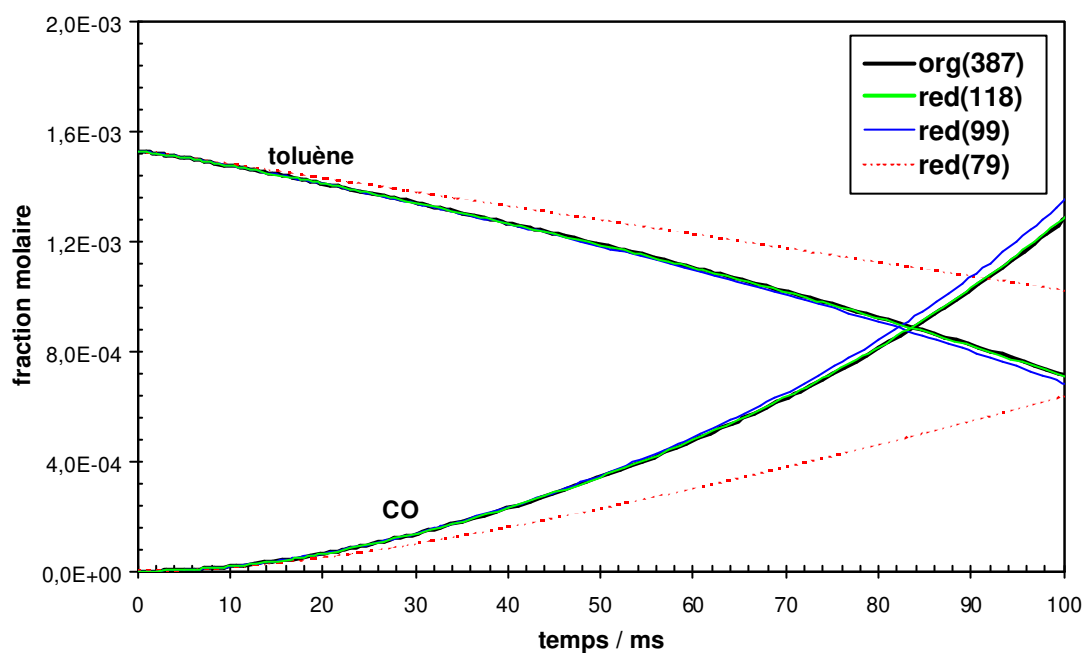


Figure IV.75 : Comparaison entre les profils de concentration du toluène et du monoxyde de carbone prédits par le MO et ceux prédits par red(79), red(99) et red(118) durant l'oxydation du toluène en réacteur à écoulement :  $p = 1$  bar,  $T = 1188$  K,  $\Phi = 0,69$  et dilution 99%.

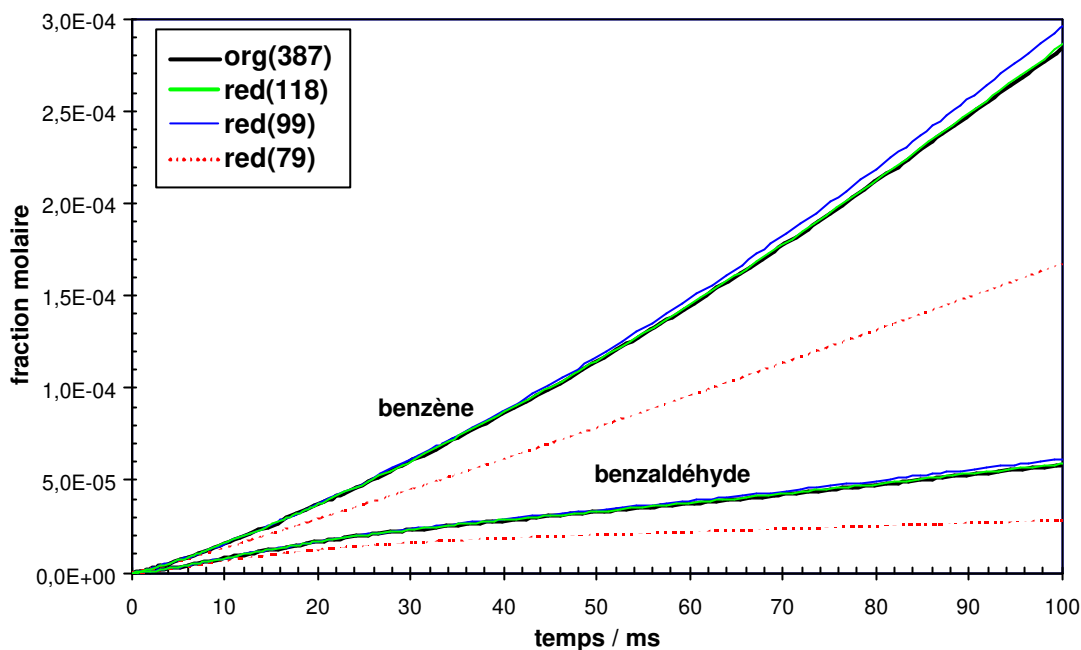


Figure IV.76 : Comparaison entre les profils de concentration du benzaldéhyde et du benzène prédits par le MO et ceux prédits par red(79), red(99) et red(118) durant l'oxydation du toluène en réacteur à écoulement :  $p = 1$  bar,  $T = 1188$  K,  $\Phi = 0,69$  et dilution 99%.

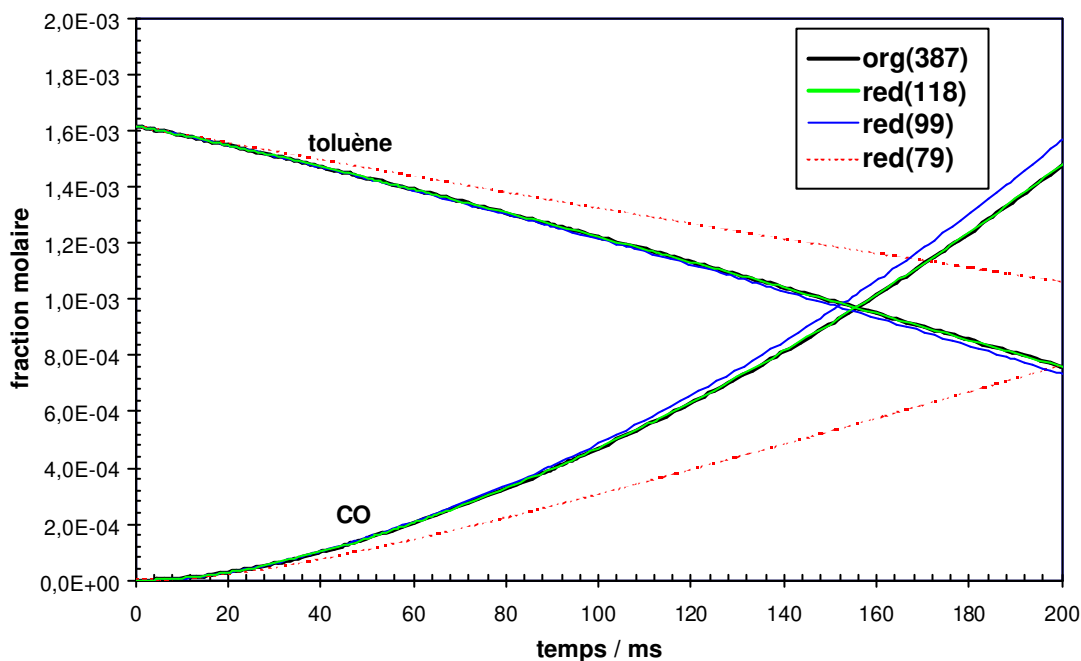


Figure IV.77 : Comparaison entre les profils de concentration du toluène et du monoxyde de carbone prédits par le MO et ceux prédits par red(79), red(99) et red(118) durant l'oxydation du toluène en réacteur à écoulement :  $p = 1$  bar,  $T = 1190$  K,  $\Phi = 1,33$  et dilution 99%.

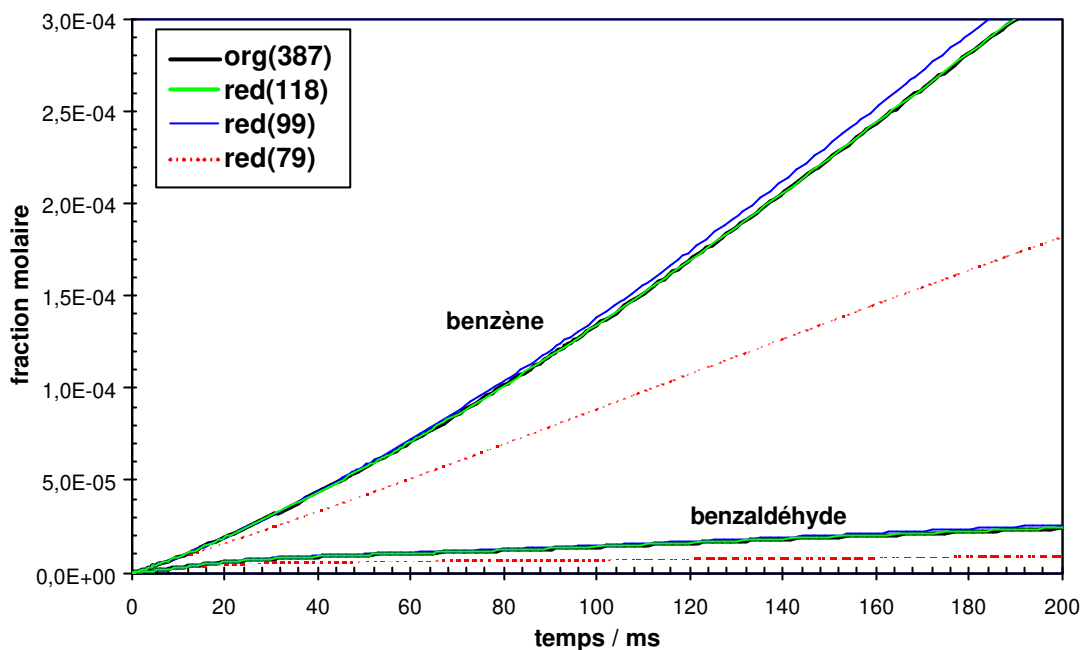


Figure IV.78 : Comparaison entre les profils de concentration du benzaldéhyde et du benzène prédits par le MO et ceux prédits par red(79), red(99) et red(118) durant l'oxydation du toluène en réacteur à écoulement :  $p = 1$  bar,  $T = 1190$  K,  $\Phi = 1,33$  et dilution 99%.

#### IV.4.4 Avantages de la technique

Les avantages de la technique se résument par les points suivants :

- **Performance** : les résultats des MRs générés sont en bon accord avec ceux du MO, quelles que soient les conditions d'application et pour toutes les grandeurs simulées.
- **Taux de réduction appréciable** : le taux de réduction par rapport au nombre d'espèces est de 47%, 62% et 70% ce qui permet un gain en temps de calcul de 83%, 88% et 95% pour les MRs du *n*-heptane à 290 espèces, de l'*iso*-octane à 325 espèces et du toluène à 118 espèces.
- **Utilisation simple** : Le processus de réduction est simple et automatisé. Il ne demande pas de connaissance particulière relative au MO. L'utilisateur fixe les valeurs des deux seuils de réduction et un programme génère automatiquement le MR.
- **Mise en œuvre rapide** : la réduction s'effectue en un temps de l'ordre de la minute.
- **Aspect important** : La capacité de cette technique à réduire des mécanismes détaillés décrivant l'oxydation d'un mélange de carburants et à en extraire les sous-mécanismes d'un ou de plusieurs composants du mélange.

## Table des matières du chapitre V

# Construction et validation de mécanismes détaillés

<b>Chapitre V : Construction et validation de mécanismes détaillés.....</b>	<b>179</b>
V.1 Introduction.....	179
V.2 Mécanisme d'oxydation du toluène.....	179
V.2.1 Construction du mécanisme d'oxydation.....	179
V.2.2 Validation.....	182
V.3 Mécanisme d'oxydation du mélange <i>iso</i> -octane/toluène.....	192
V.3.1 Construction du mécanisme d'oxydation.....	192
V.3.2 Validation.....	194
V.4 Mécanisme d'oxydation du mélange <i>n</i> -heptane/toluène.....	202
V.4.1 Construction du mécanisme d'oxydation.....	202
V.4.2 Validation.....	203
V.5 Mécanisme d'oxydation du mélange pentane/toluène.....	206
V.5.1 Construction du mécanisme d'oxydation.....	206
V.5.2 Validation.....	207
V.6 Mécanisme d'oxydation du mélange <i>n</i> -heptane/benzène.....	215
V.6.1 Construction du mécanisme d'oxydation.....	215
V.6.2 Validation.....	216
V.6.3 Analyses de sensibilité.....	219
V.6.3.1 Analyses de sensibilité locales.....	219
V.6.3.2 Analyses de sensibilité brutes.....	226
V.6.3.2.a Effet sur les délais.....	226
V.6.3.2.b Effet sur les concentrations du radical OH, du benzène et du <i>n</i> -heptane.....	230
V.6.4 Rôle de diluant du benzène dans un mélange équimolaire <i>n</i> -heptane/benzène.....	233
V.7 Influence d'un aromatique sur l'autoinflammation du <i>n</i> -heptane.....	235



# Chapitre V : Construction et validation de mécanismes détaillés

## V.1 Introduction

Jusqu'à présent les études expérimentales et de modélisation concernant l'oxydation et l'autoinflammation des hydrocarbures ont essentiellement porté sur des hydrocarbures purs. L'étude de mélanges d'hydrocarbures types appartenant à des familles différentes - comme le mélange d'un alcane et d'un aromatique - présente deux intérêts. D'une part, elle permet de se rapprocher d'un carburant réel, d'autre part, elle peut mettre en évidence un effet de synergie ou d'inhibition entre les composants du mélange, du point de vue de la réactivité. La première étape de cette étude passe par la construction des mécanismes d'oxydation des hydrocarbures purs. L'oxydation des alcanes est supposée bien connue. Par contre, l'oxydation des aromatiques est mal connue dans le domaine de basse température (600 à 900 K). L'un des objectifs de cette étude est la construction et la validation d'un mécanisme du toluène dans une large domaine de température couvrant les domaines de haute et de basse température. La deuxième étape sera la construction des mécanismes de mélanges alcane/aromatique : *iso*-octane/toluène, *n*-heptane/toluène, isomère du pentane/toluène et *n*-heptane/benzène. La validation des mécanismes construits s'effectue de deux manières : sur les produits intermédiaires de réaction, si leurs concentrations sont connues et sur des délais d'autoinflammation.

## V.2 Mécanisme d'oxydation du toluène

Plusieurs travaux de recherche ont été réalisés pour le développement des mécanismes cinétiques chimiques détaillés de l'oxydation du toluène et du benzène. Une étude bibliographique a été présentée au paragraphe I.3.2.5.

Les paragraphes suivants présentent la construction, le test et l'analyse d'un mécanisme d'oxydation du toluène. Ce mécanisme est testé sur des délais d'autoinflammation mesurés dans un tube à choc et dans la machine à compression rapide de Lille.

### V.2.1 Construction du mécanisme d'oxydation

Le mécanisme de base du toluène provient d'un assemblage réalisé par Pitz et coll. [Pitz (2001)] des réactions du mécanisme du toluène et du benzène de Zhong et coll.

[Zhong (1997,1998a,1998b)] et des réactions qui décrivent la chimie d'oxydation d'espèces de C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> de Curran et coll. [Curran (1998a)]. Il comporte 378 espèces et 1625 réactions. Il a été validé sur des profils de concentration d'espèce mesurés en réacteur à écoulement [Klotz (1998)] ( $p = 1$  bar,  $T = 1173$  K, richesse 0,76 et dilution à 98% dans l'azote) et sur des délais d'autoinflammation mesurés en tube à choc au Département de Chimie Physique des Réactions de Nancy (1300 à 1700 K et richesse de 0,5 à 1,5). Un autre mécanisme d'oxydation du toluène et du benzène, comportant 163 espèces et 1074 réactions, élaboré au laboratoire par Dupont et El-Bakali et coll. [Dupont (2001), El-Bakali (2005)] a également été utilisé pour la construction et la validation de notre mécanisme.

Nous avons ajouté au mécanisme de Pitz et coll. les réactions présentées au Tableau V.1. Ces réactions sont proposées par les auteurs suivants : Emdee et coll. [Emdee (1992)], Lemaire et coll. [Lemaire (2001b)], Tan et coll. [Tan (1996)], Lindstedt et coll. [Lindstedt (1996)], Dupont et El-Bakali et coll. [Dupont (2001), El-Bakali (2005)]. Ces réactions mettent en jeu les espèces présentées dans le Tableau V.2. Les propriétés thermodynamiques de ces espèces ont été tirées du mécanisme du toluène de Dupont et El-Bakali et coll. [Dupont (2001), El-Bakali (2005)].

Notre mécanisme complet comporte 387 espèces et 1698 réactions. Il a été réduit par la technique de réduction (paragraphe IV.4.3.5). Plusieurs critères de réduction ont été utilisés et le mécanisme réduit dont les prédictions étaient en meilleur accord avec celles du mécanisme complet a été adopté comme mécanisme opérationnel pour le toluène (voir paragraphe IV.4.3.5). Ce mécanisme réduit comporte 118 espèces et 350 réactions. Il a été validé sur les mêmes données que le mécanisme complet. Nous allons utiliser ce nouveau mécanisme pour construire les mécanismes des mélanges toluène/alcane.

Chapitre V : Construction et validation de mécanismes détaillés

réaction	A	n	E	référence
c6h5ch3+h=c6h4ch3+h2	2.83E+13	0.0	15999	Dupont (2001), El-Bakali (2005)
c6h5ch3+o=bzch2o.+h	1.55E+13	0.0	3978.0	Lindstedt (1996)
c6h5ch3+o=bzoch3	3.1E+12	0.0	3978.0	Lindstedt (1996)
c6h5ch3+o=oc6h4ch3+h	3.1E+13	0.0	3978.0	Lindstedt (1996)
c6h5ch3+oh=bzch2o.+h2	2.29E+12	0.0	-358.9	Lindstedt (1996)
c6h5ch3+oh=c6h4ch3+h2o	0.724	0.0	-1238	Dupont (2001), El-Bakali (2005)
c6h5ch3+oh=hoc6h4ch3+h	2.29E+12	0.0	-358.9	Lindstedt (1996)
c6h5ch3+ho2=c6h4ch3+h2o2	5.48E+12	0.0	28839.7	Lindstedt (1996)
c6h5ch3+c2h3=c6h5ch2.+c2h4	3.98E+12	0.0	8012.0	Lindstedt (1996)
c6h5ch3+c2h5=c6h5ch2.+c2h6	1.20E+11	0.0	9608	Dupont (2001), El-Bakali (2005)
c6h5ch3+c3h5-a=c6h5ch2.+c3h6	5.0E+12	0.0	14019.1	Lindstedt (1996)
c6h5ch3+c6h5ch2.=c14h14+h	3.00E09	0.0	28000.0	Lemaire (2001b)
c6h5ch2.+o2=bzch2o.+o	6.31E+12	0.0	43040.6	Lindstedt (1996)
c6h5ch2.+h= c6h5ch3	1.04E+14	0.0	90	Dupont (2001), El-Bakali (2005)
c6h5ch2.+o=c6h6+hco	3.5E+13	0.0	0.0	Lindstedt (1996)
c6h5ch2.+ho2=c6h5cho+h+oh	3.5E+13	0.0	0.0	Lindstedt (1996)
c6h5ch2.+ho2=c6h6+hco+oh	3.5E+13	0.0	0.0	Lindstedt (1996)
c6h5ch2.+ho2=c6h5+ch2o+oh	3.00E10	0.0	0.0	Lemaire (2001b)
c6h5ch2.+c6h5oh=c6h5o.+c6h5ch3	1.05E+11	0.0	9514.4	Emdee (1992)
c6h5ch2.+c6h5cho=c6h5+c6h5ch3+co	2.77E+03	2.81	5773	Lemaire (2001b)
c6h5ch2.+c6h5cho=c6h5c.o+c6h5ch3	2.77E+03	2.81	5773	Emdee (1992)
c6h5ch2.+bzch2oh=c6h5cho+c6h5ch3+h	2.11E+11	0.0	9514.4	Emdee (1992)
c6h5ch2.+ch2=bzc2h3+h	7.0E+13	0.0	8971.3	Lindstedt (1996)
c6h5ch2.+ch3=bzch2ch3	1.0E+13	0.0	0.0	Lindstedt (1996)
c6h5ch2.+c6h5ch2.=c14h14	2.51E+11	0.4	0.0	Emdee (1992)
c6h5ch2.+c6h4ch3=c14h14	2.00E+08	0.0	0.0	Lemaire (2001b)
c6h4ch3=c6h5ch2.	1.5E+8	0.0	0.0	Dupont (2001), El-Bakali (2005)
c6h4ch3+h=c6h5ch3	1.0E+14	0.0	0.0	Dupont (2001), El-Bakali (2005)
c6h5ch2+hoc6h4ch3=oc6h4ch3+c6h5ch3	1.05E+11	0.0	9514.4	Emdee (1992)
bzch2oh+h=bzch2o.+h2	8.00E+13	0.0	280	Dupont (2001), El-Bakali (2005)
bzch2oh+h=c6h6+ch2oh	1.20E+13	0.0	5155.5	Emdee (1992)
bzch2oh+h=c6h5cho+h2+h	8.00E+13	0.0	8235	Emdee (1992)
bzch2oh+o2=c6h5cho+ho2+h	2.00E+14	0.0	41459.3	Emdee (1992)
bzch2oh+oh=bzch2o.+h2o	5.00E+12	0.0	0.0	Lindstedt (1996)
bzch2oh+oh=c6h5cho+h2o+h	8.43E+12	0.0	2583	Emdee (1992)
bzch2oh+c6h5=c6h5cho+c6h6+h	1.4E+12	0.0	4406.7	Emdee (1992)
bzch2o.+M=c6h5cho+h+M	2.5E+11	0.0	0.0	Lindstedt (1996)
bzch2o.+h=bzch2oh	2.5E+13	0.0	0.0	Lindstedt (1996)
bzch2o.=c6h6+h+co	2.51E+14	0.0	45215.3	Lindstedt (1996)
bzch2o.+h2o=bzch2oh+oh	6.88E+12	0.36	32595.7	Emdee (1992)
c6h5cho=c6h5+hco	3.98E+14	0.0	88950	Dupont (2001), El-Bakali (2005)
c6h5cho+o2=c6h5c.o+ho2	1.02E+13	0.0	39007.2	Emdee (1992)
c6h5cho+h =c6h6+hco	1.2E+13	0.0	5148	Emdee (1992)
c6h5cho+o=c6h5c.o+oh	9.04E+12	0.0	3080	Emdee (1992)
c6h5cho+o=c6h5+oh+co	1.00E+10	0.0	3000	Lemaire (2001b)
c6h5cho+ho2=c6h5c.o+h2o2	2.0E+12	0.0	11677	Lindstedt (1996)
c6h5cho+ch3=c6h5c.o+ch4	2.77E+03	2.81	5782.3	Emdee (1992)
c6h5cho+c6h5=c6h5c.o+c6h6	7.01E+11	0.0	4406.7	Emdee (1992)
c6h5c.o+h=c6h6+co	3.0E+13	0.0	0.0	Lindstedt (1996)
c6h5oh+c2h3=c6h5o.+c2h4	6.0E+12	0.0	0.0	Emdee (1992)
c6h5o.+h=c6h5oh	2.00E+10	0.0	0.0	Lemaire (2001b)
c6h5o.+oh=c6h5+ho2	5.00E+09	0.0	0.0	Lemaire (2001b)
oc6h4ch3+h=hoc6h4ch3	2.5E+14	0.0	0.0	Emdee (1992)
oc6h4ch3=c6h6+h+co	2.51E+14	0.0	43900	Emdee (1992)
oc6h4ch3+h2o=hoc6h4ch3+oh	6.88E+12	0.36	32595.7	Emdee (1992)
hoc6h4ch3+h=oc6h4ch3+h2	1.15E+14	0.0	12400	Emdee (1992)
hoc6h4ch3+h=c6h5oh+ch3	1.2E+13	0.0	5155.5	Emdee (1992)
hoc6h4ch3+oh=oc6h4ch3+h2o	6.0E+12	0.0	0.0	Emdee (1992)
hoc6h4ch3+h=c6h5ch3+oh	2.21E+13	0.0	7910.0	Emdee (1992)
c6h6= c4h4 + c2h2	1.00E+15	0.0	107553	Dupont (2001), El-Bakali (2005)
c6h6 + oh = c6h5oh + h	6.6E+12	0.0	10994	Tan (1996)
c6h6 + o = c6h5 + oh	1.00E+01	3.8	1790	Dupont (2001), El-Bakali (2005)
c6h6 + o = c6h5oh	17.8	3.8	940	Lindstedt (1996)
c6h6 + c3h5-a = c6h5 + c3h6	5.0E+12	0.0	14019	Dupont (2001), El-Bakali (2005)
c6h6 + c2h5 = c6h5 + c2h6	1.3E+12	0.0	14866	Dupont (2001), El-Bakali (2005)
c6h6 + ch2 = c6h5ch3	5.00E+13	0.0	8971.3	Lindstedt (1996)

## V.2 : Mécanisme d'oxydation du toluène

$c_6h_6 + c_6h_5 = c_{12}h_{10} + h$	2.0E+12	0.0	4002.4	Lindstedt (1996)
$c_6h_5 + c_2h_2 = bzc_2h_2$	3.6E+12	0.0	80765	Lindstedt (1996)
$c_6h_5 + c_2h_3 = bzc_2h_3$	5.0E+12	0.0	0.0	Lindstedt (1996)
$c_6h_5 + c_2h_5 = bzch_2ch_3$	5.0E+12	0.0	0.0	Anal $c_6h_5 + c_2h_3$
$c_6h_5 + c_6h_5 = c_{12}h_{10}$	3.16E+12	0.0	0.0	Lindstedt (1996)
$c_6h_5 + o_2 \Rightarrow c_6h_4o_2 + h$	3.00E+13	0.0	8981	Tan (1996)
$c_6h_4o_2 = c_5h_4o + co$	7.40E+11	0.0	59014	Tan (1996)

Tableau V.1 : Réactions rajoutées au mécanisme d'oxydation du toluène de [Pitz (2001)]. Les unités sont : mole, cm, s, cal et K.

nomenclature	nom d'espèce
c6h4ch3	radical méthyle phényle
oc6h4ch3	radical 3-méthylphénoxy
hoc6h4ch3	3-méthylphénol
bzoch3	méthoxybenzène
bzc2h3	éthénylbenzène
bzc2h2	radical 1-phényléthen-1-yle
bzch2ch3	éthylbenzène
c4h4	but-1-én-3-yne
c12h10	diphényle
c14h14	dibenzyle

Tableau V.2 : Espèces rajoutées au mécanisme d'oxydation du toluène de Pitz [Pitz (2001)].

### V.2.2 Validation

Notre mécanisme complet a été testé sur des données de délais d'autoinflammation en tube à choc et en machine à compression rapide. Les résultats ont été comparés avec les prédictions des mécanismes de Pitz et coll. [Pitz (2001)], de Dupont et El-Bakali et coll. [Dupont (2001), El-Bakali (2005)] et de Dagaut et coll. [Dagaut (2002)]. Ce dernier mécanisme détaillé élaboré pour l'oxydation du toluène et du benzène comporte 121 espèces et 921 réactions. Il a été validé sur des profils d'espèces mesurés en réacteur parfaitement agité (1000-1375 K, 1 bar et  $\Phi = 0,5-1,5$ ), sur des délais d'autoinflammation mesurés en tube à choc (1339-1797 K, 1,95–8,85 bar et  $\Phi = 0,33-1$ ) [Burcat (1982)] et sur des vitesses de flamme (298 K, 1 bar) [Davis (1996, 1998a)].

Les délais d'autoinflammation mesurés en tube à choc sont tirés de [Burcat (1986)]. Le Tableau V.3 présente les conditions paramétriques de ces mesures.

mélange	toluène	O <sub>2</sub>	Ar	$p$ / bar	$T$ / K	$\Phi$
A	1,495	13,452	85,05	2,33-3,61	1358-1758	1
B	0,497	13,514	85,99	1,93-2,74	1339-1642	0,331
C	0,497	4,476	95,03	5,58-8,2	1387-1765	1
D	0,497	4,476	95,03	1,96-2,81	1430-1797	1

Tableau V.3 : Gammes de pression et température couverte et composition en pourcentage molaire des mélanges toluène/oxygène/argon des mesures en tube à choc [Burcat (1986)].

Les Figures V.1 à V.4 présentent des comparaisons entre des délais d'autoinflammation expérimentaux [Burcat (1986)] et ceux prédits par les quatre mécanismes proposés pour les quatre mélanges A, B, C et D. Pour les mélanges A et B le meilleur accord est obtenu avec notre mécanisme complet. Les délais d'autoinflammation calculés avec le mécanisme de Dupont et El-Bakali sont généralement inférieurs aux délais mesurés, par contre ceux qui sont prédits par le mécanisme de Dagaut sont toujours supérieurs aux délais mesurés.

Des délais d'autoinflammation mesurés dans la MCR sont également utilisés pour le test de ce mécanisme [Roubaud (1999)]. Ils ont été obtenus dans les conditions paramétriques suivantes : mélange toluène/oxygène/néon/argon de composition égale à 2,28/20,521/4,0/73,199 en pourcentage molaire, dilution comme dans l'air, richesse  $\Phi$  égale à 1,0, pression initiale  $p_0$  de 600 à 800 torr, pression en fin de compression  $p$  variant de 17,3 à 23,0 bar et température en fin de compression  $T$  égale à  $916 \pm 5$  K. La Figure V.5 présente la comparaison entre les délais d'autoinflammation expérimentaux et prédits par notre mécanisme complet, ainsi que par ceux de Pitz, de Dagaut et de Dupont et El-Bakali en fonction de la pression  $p$ .

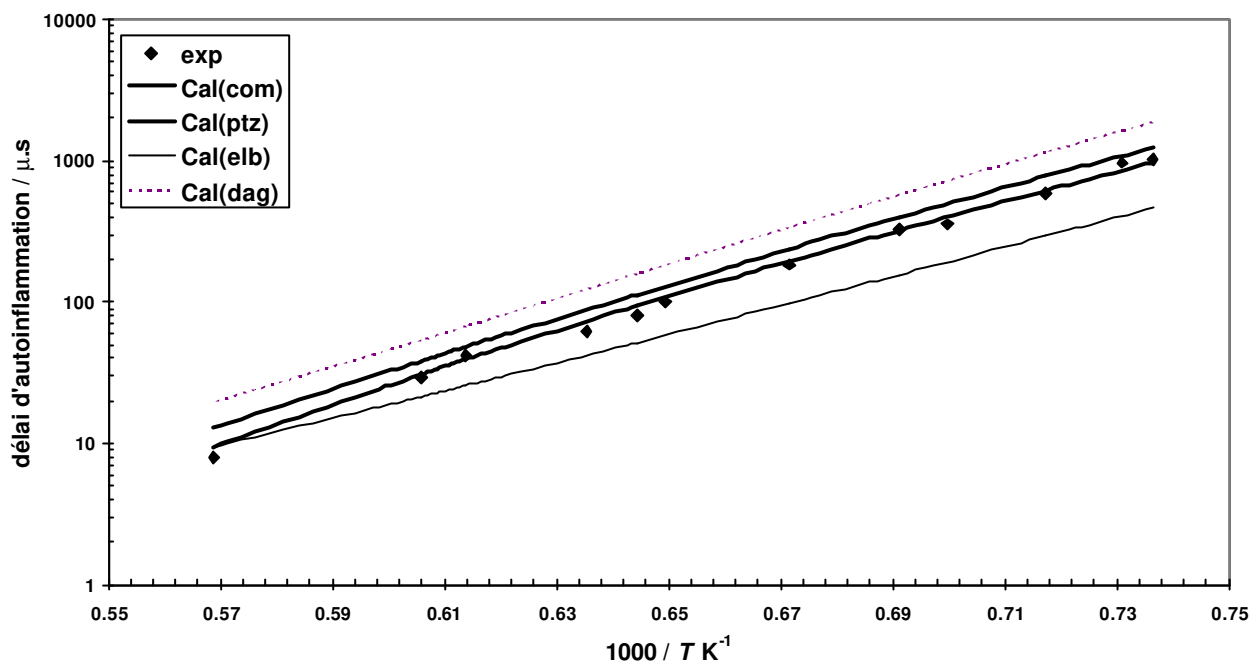


Figure V.1: Comparaison entre les délais d'autoinflammation expérimentaux (exp) et calculés par notre mécanisme complet (com), le mécanisme de Pitz (ptz), le mécanisme de Dupont et El-Bakali (elb) et le mécanisme de Dagaut (dag), mélange A.

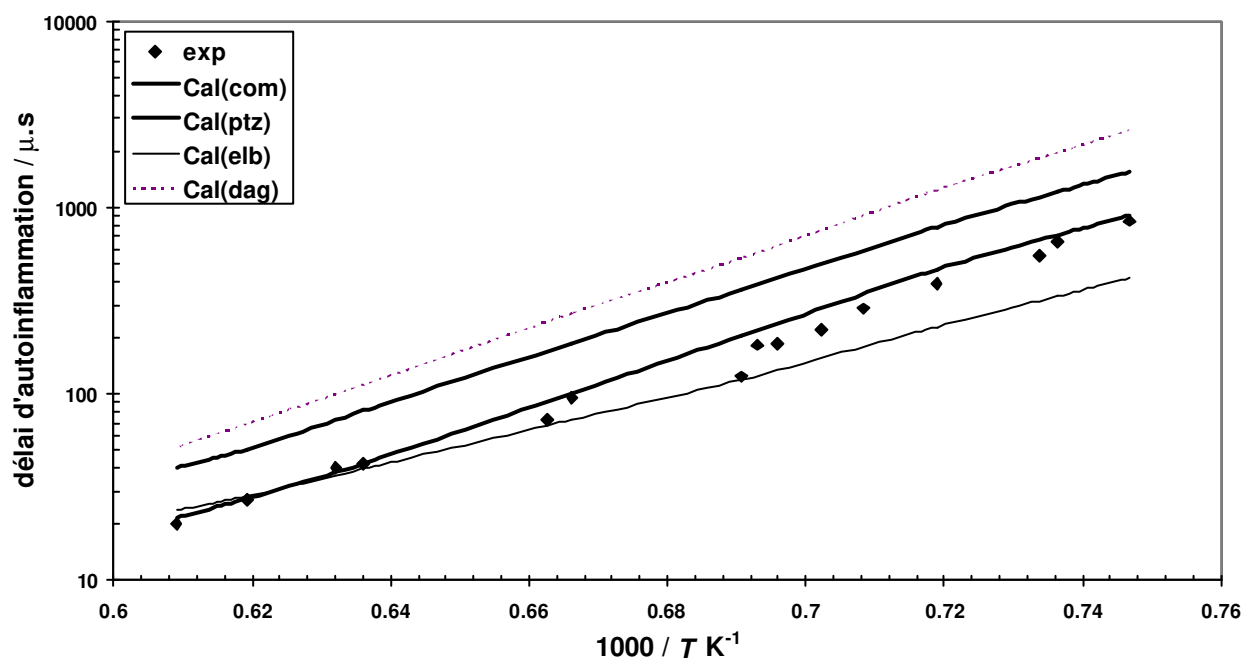


Figure V.2: Comparaison entre les délais d'autoinflammation expérimentaux (exp) et calculés par notre mécanisme complet (com), le mécanisme de Pitz (ptz), le mécanisme de Dupont et El-Bakali (elb) et le mécanisme de Dagaut (dag), mélange B.

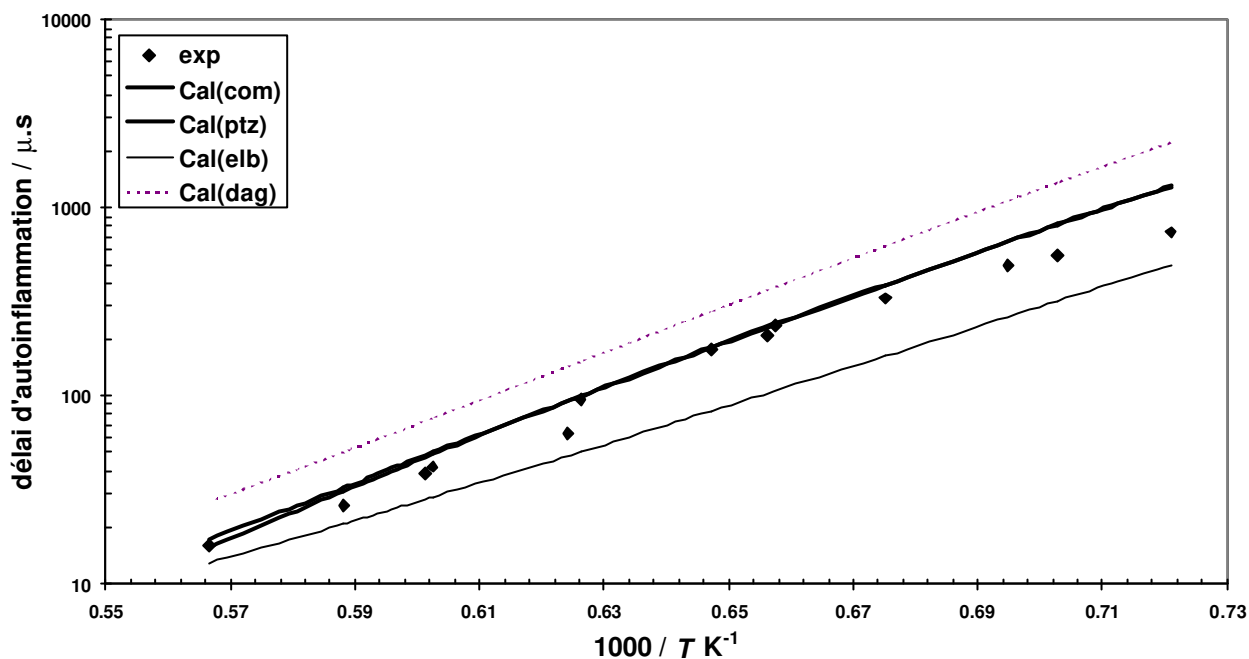


Figure V.3: Comparaison entre les délais d'autoinflammation expérimentaux (exp) et calculés par notre mécanisme complet (com), le mécanisme de Pitz (ptz), le mécanisme de Dupont et El-Bakali (elb) et le mécanisme de Dagaut (dag), mélange C.

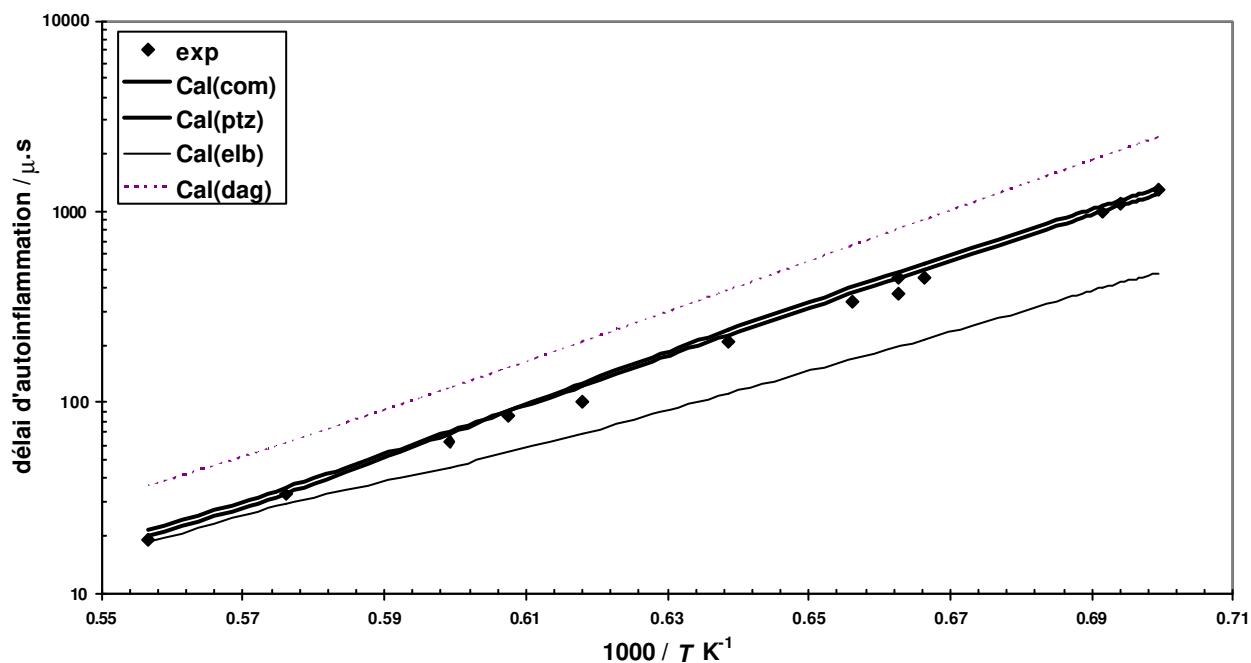


Figure V.4 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation expérimentaux (exp) et calculés par notre mécanisme complet (com), le mécanisme de Pitz (ptz), le mécanisme de Dupont et El-Bakali (elb) et le mécanisme de Dagaut (dag), mélange D.

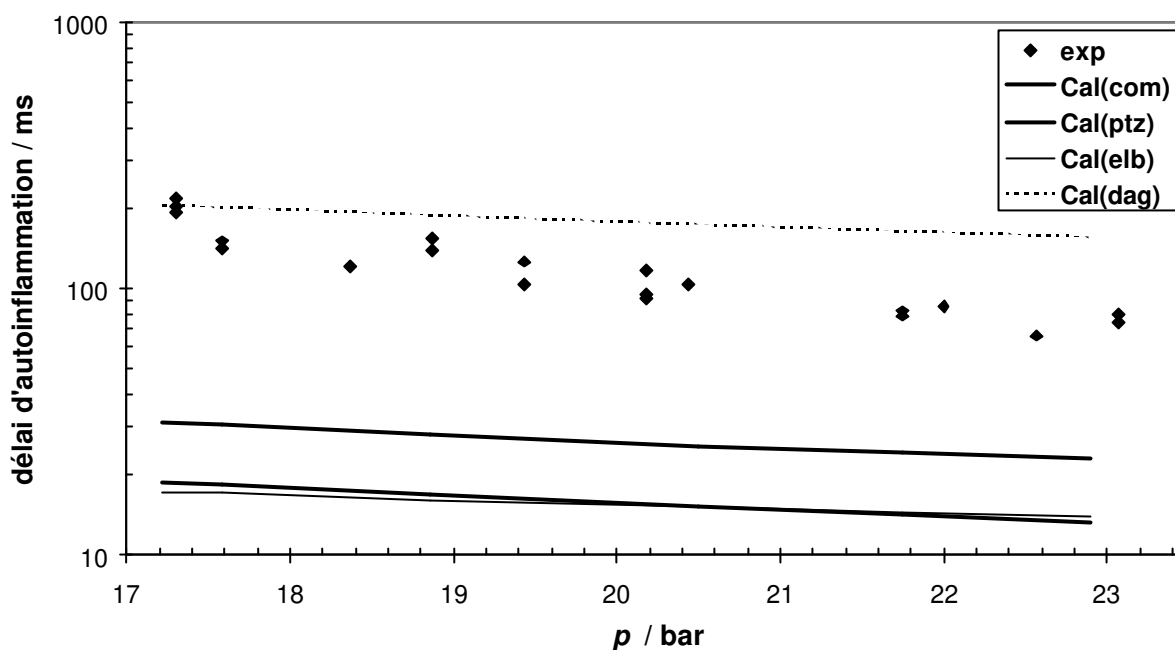


Figure V.5 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation expérimentaux (exp) et calculés par notre mécanisme complet (com), le mécanisme de Pitz (ptz), le mécanisme de Dupont et El-Bakali (elb) et le mécanisme de Dagaut (dag),  $T = 916 \pm 5$  K.

Notre mécanisme complet, celui de Pitz et de Dupont et El-Bakali sous-estiment les délais d'autoinflammation mesurés en machine à compression rapide. Une explication possible est la non adiabaticité du système constitué par la chambre de combustion de la machine. Les pertes thermiques aux parois ne peuvent plus être négligées pour les longs délais et l'hypothèse d'un coeur adiabatique n'est plus valide. L'introduction d'une loi de perte thermique dans l'équation de conservation de l'énergie du code SENKIN permettrait de se rapprocher des valeurs des délais mesurés. La surestimation des délais par le mécanisme de Dagaut traduit une réactivité trop faible déjà observée à plus haute température.

Le mécanisme complet a été testé sur des profils d'espèces mesurés en réacteur parfaitement agité [Dagaut (2002)] dans les conditions paramétriques présentées dans le Tableau V.4. Ces données ont été simulées avec le mécanisme de Dagaut et un bon accord a été obtenu entre les résultats expérimentaux et modélisés.

mélange	toluène	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	p / bar	Φ
A	0,15	2,7	97,15	1	0,5
B	0,15	1,35	98,5	1	1,0
C	0,15	0,9	98,95	1	1,5

Tableau V.4 : Conditions paramétriques des mesures en réacteur parfaitement agité de l'oxydation du toluène [Dagaut (2002)].

Les Figures V.6 à V.11 présentent les comparaisons entre des profils d'espèces expérimentaux et ceux prédits par notre mécanisme complet. Ce mécanisme est trop réactif. Un accord relativement bon entre les profils expérimentaux et modélisés est obtenu en décalant les résultats du modèle de +70 K. Le mécanisme complet prédit correctement les profils décalés de concentration du toluène (c6h5ch3), benzène (c6h6) et du monoxyde de carbone (CO) pour les trois richesses. Il prédit assez bien les profils décalés de concentration du formaldéhyde (ch2o), du benzaldéhyde (c6h5cho), de l'éthylbenzène (c6h5c2h5), de l'éthane (c2h6), de l'éthylène (c2h4), de l'acétylène (c2h2), du propène (c3h6) et du cyclopentadiène (CPD). Les concentrations de l'éthénylbenzène (c6h5c2h3) et du dibenzyle (diBZ) sont sous-estimées.

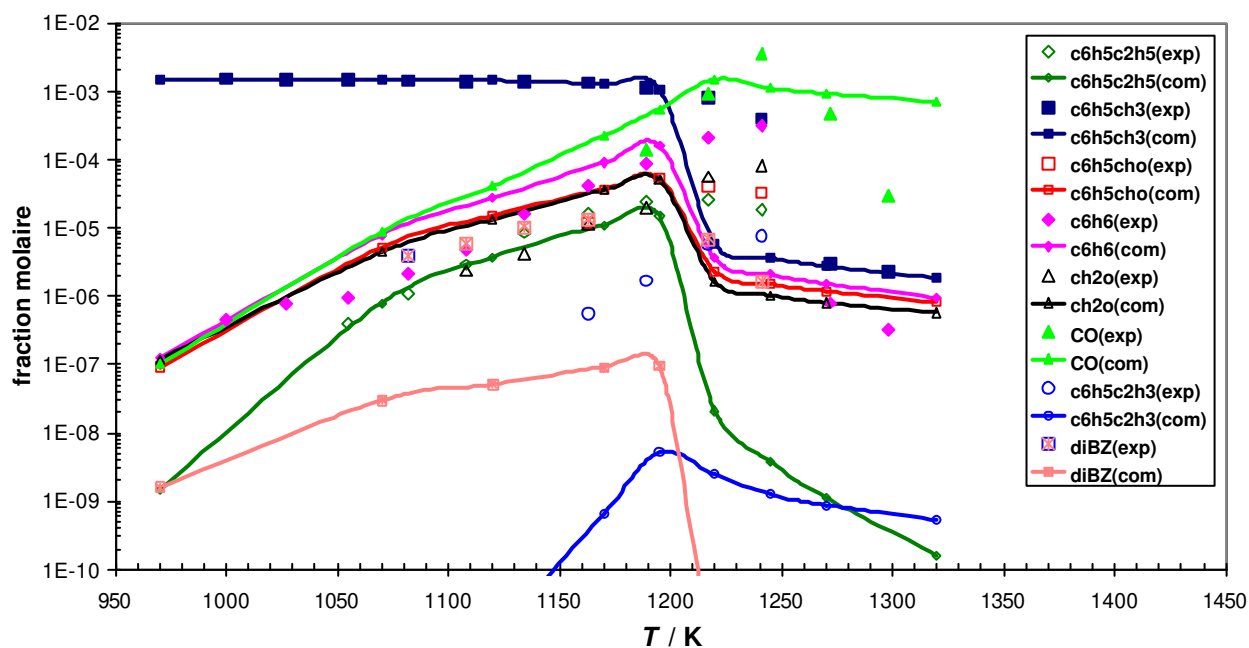


Figure V.6 : Comparaison entre les profils décalés de concentration d'espèces expérimentaux (exp) et calculés par notre mécanisme complet (com), mesures en réacteur parfaitement agité : 1 bar et  $\Phi = 0,5$ .

V.2 : Mécanisme d'oxydation du toluène

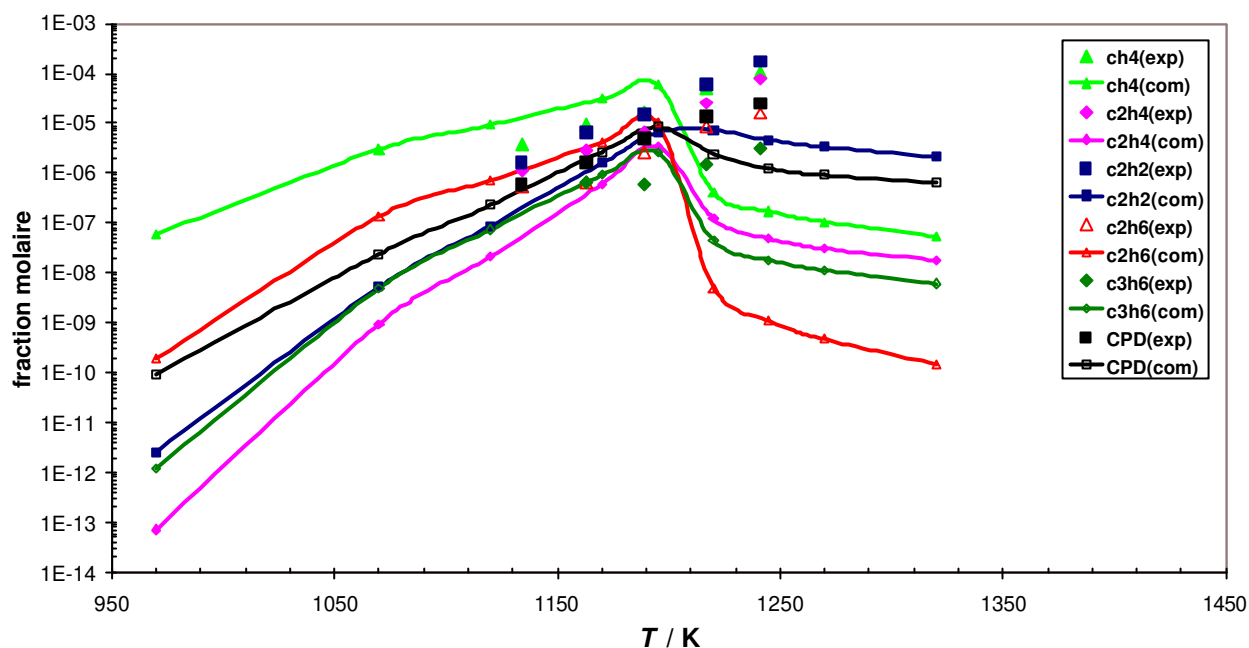


Figure V.7 : Comparaison entre des profils de concentration d'espèces expérimentaux (exp) et calculés par notre mécanisme complet (com), mesures en réacteur parfaitement agité : 1 bar et  $\Phi = 0,5$ .

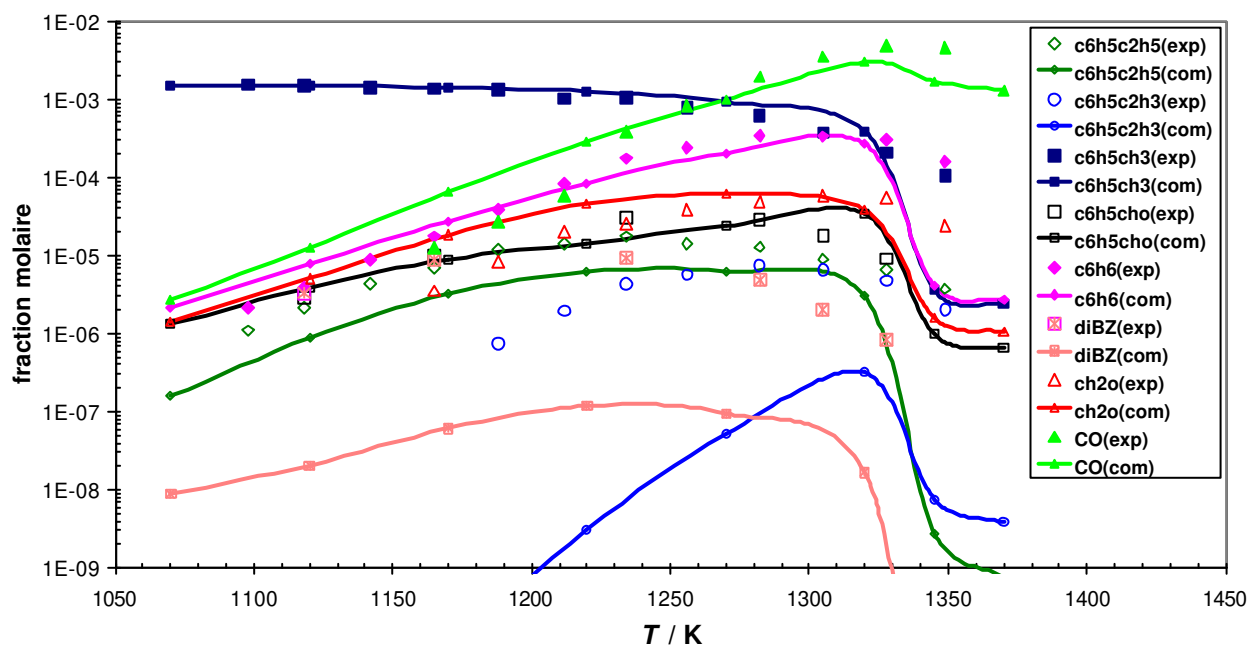


Figure V.8 : Comparaison entre des profils de concentration d'espèces expérimentaux (exp) et calculés par notre mécanisme complet (com), mesures en réacteur parfaitement agité : 1 bar et  $\Phi = 1,0$ .

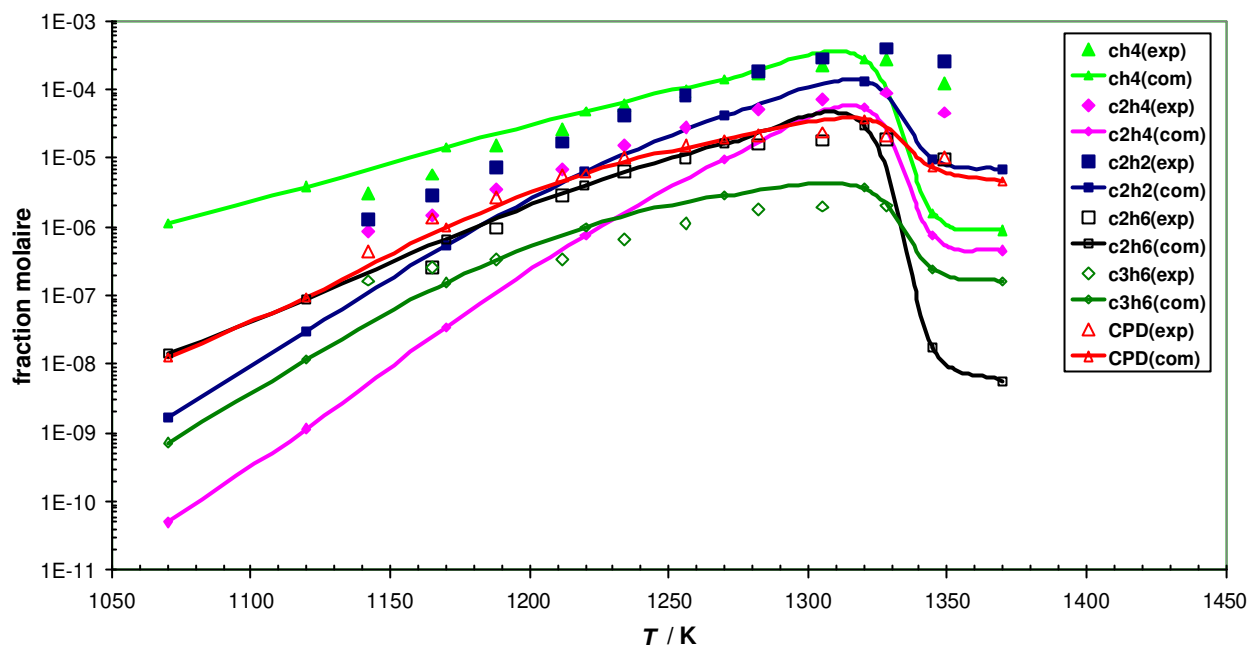


Figure V.9 : Comparaison entre des profils de concentration d'espèces expérimentaux (exp) et calculés par notre mécanisme complet (com), mesures en réacteur parfaitement agité : 1 bar et  $\Phi = 1,0$ .

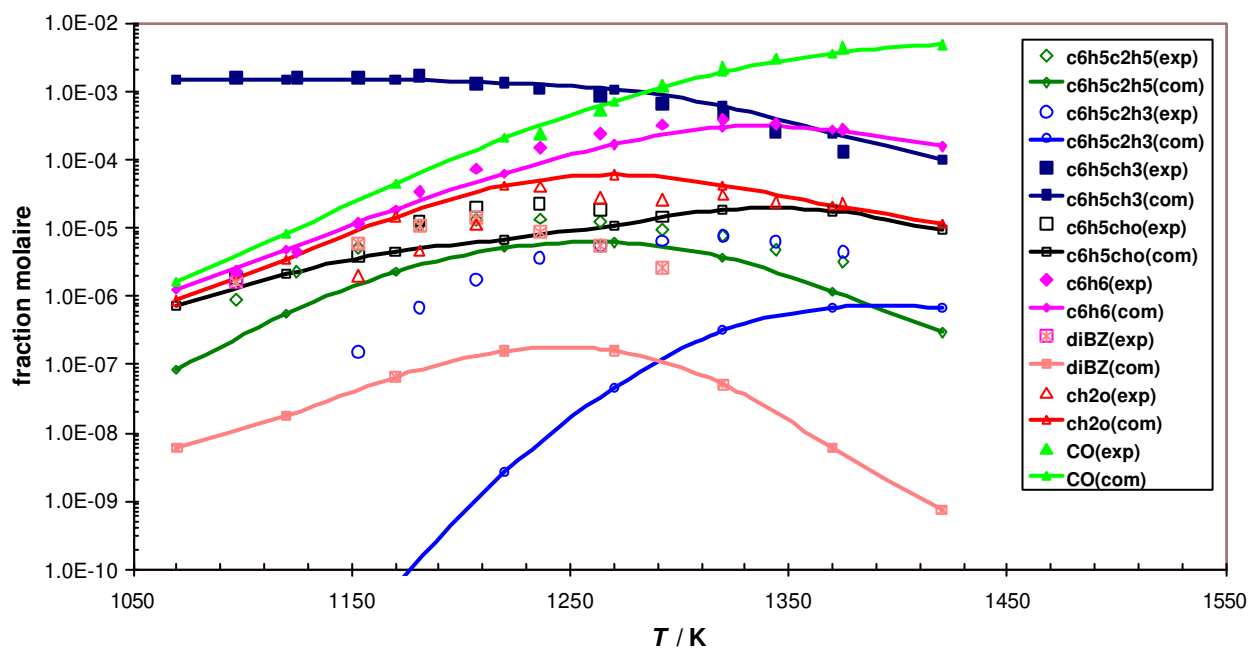


Figure V.10 : Comparaison entre des profils de concentration d'espèces expérimentaux (exp) et calculés par notre mécanisme complet (com), mesures en réacteur parfaitement agité : 1 bar et  $\Phi = 1,5$ .

## V.2 : Mécanisme d'oxydation du toluène

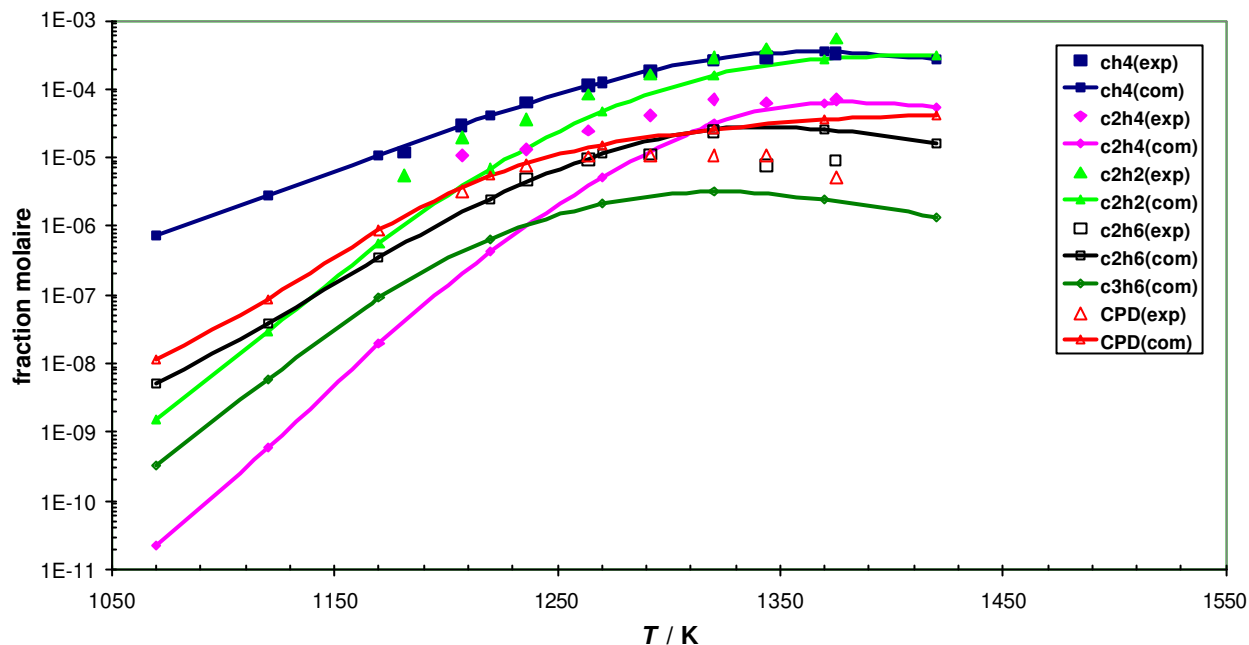


Figure V.11 : Comparaison entre des profils de concentration d'espèces expérimentaux (exp) et calculés par notre mécanisme complet (com), mesures en réacteur parfaitement agité : 1 bar et  $\Phi = 1,5$ .

Le mécanisme a été aussi testé sur des profils d'espèces mesurés en réacteur à écoulement [Emdee (1992)] dans les conditions paramétriques présentées dans le Tableau V.5.

mélange	toluène	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	p / bar	T / K	$\Phi$
A	0,1540	2,0015	98,7445	1	1188	0,69
B	0,1616	1,0907	98,7477	1	1190	1,33

Tableau V.5 : Conditions paramétriques des mesures en réacteur à écoulement de l'oxydation du toluène [Emdee (1992)].

Les Figures V.12 à V.14 présentent des comparaisons entre des profils d'espèces expérimentaux et ceux prédits par le mécanisme complet. Il prédit correctement les profils de concentration du toluène, du benzène et du monoxyde de carbone. Il sous-estime les concentrations de l'alcool benzylique, de l'éthylbenzène, du phénol et du benzaldéhyde. La concentration du méthane est surestimée.

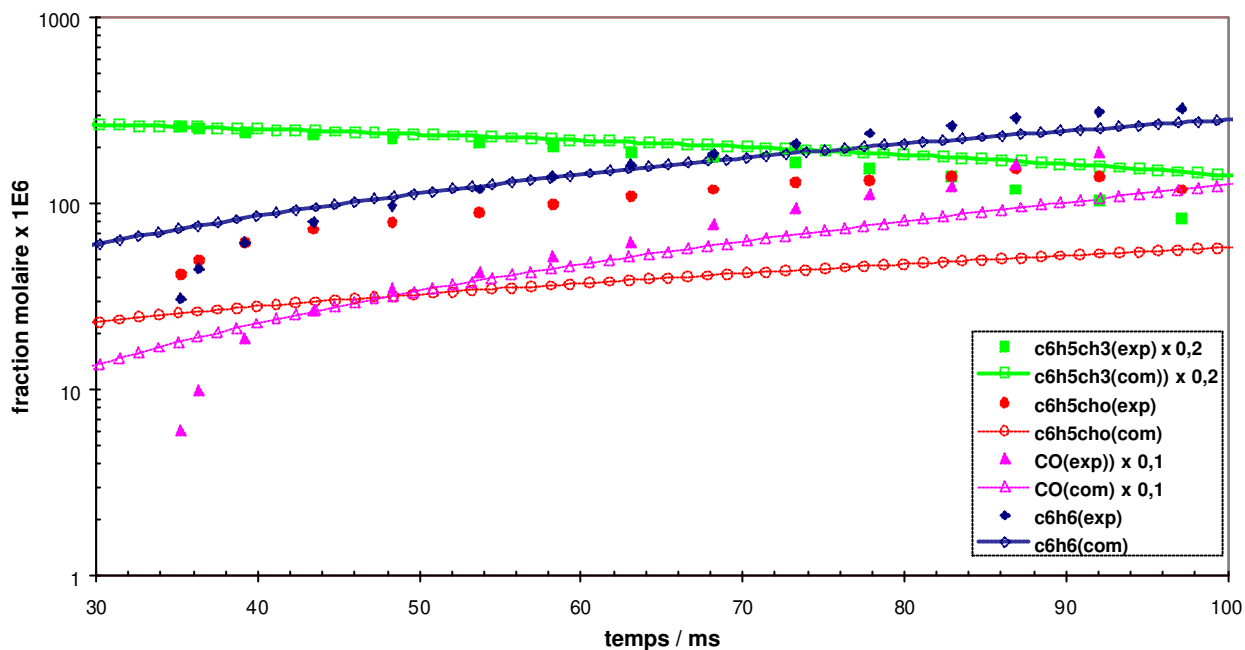


Figure V.12 : Comparaison entre les profils de concentration expérimentaux (exp) du toluène, du monoxyde de carbone, du benzène et du benzaldéhyde et ceux calculés par notre mécanisme complet (com), mesures en réacteur à écoulement : 1188 K, 1 bar,  $\Phi = 0,69$ .

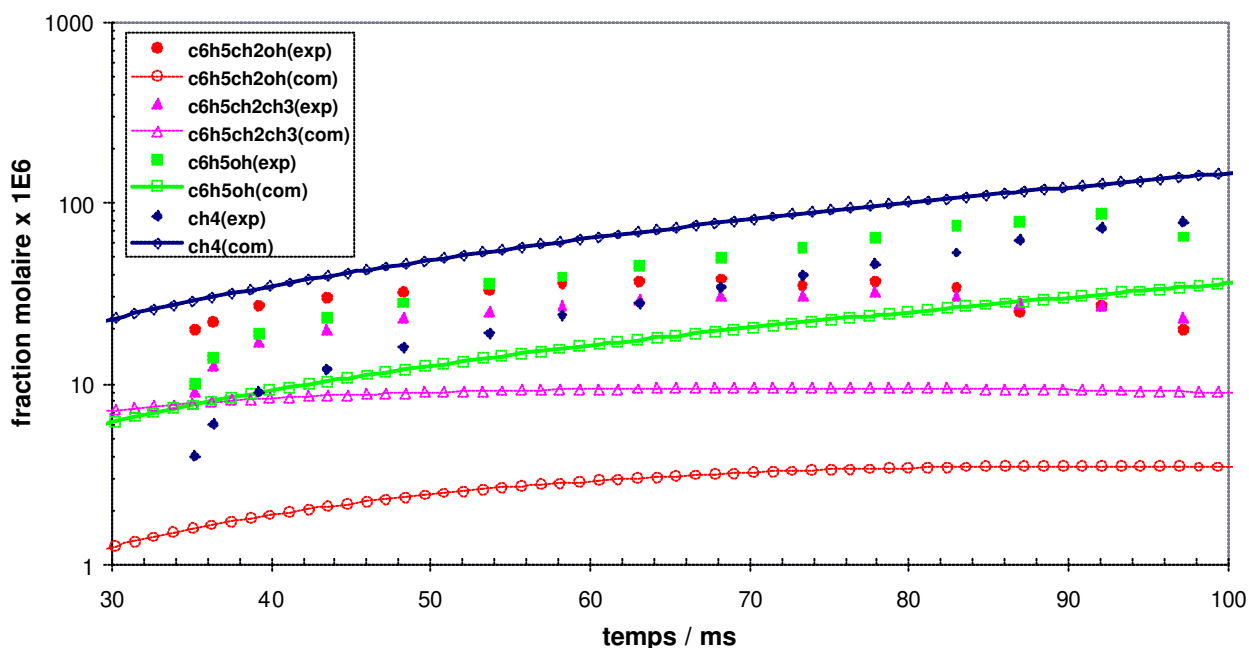


Figure V.13 : Comparaison entre les profils de concentration expérimentaux (exp) de l'alcool benzylique, de l'éthylbenzène, du phénol et du méthane et ceux calculés par notre mécanisme complet (com), mesures en réacteur à écoulement : 1188 K, 1 bar,  $\Phi = 0,69$ .

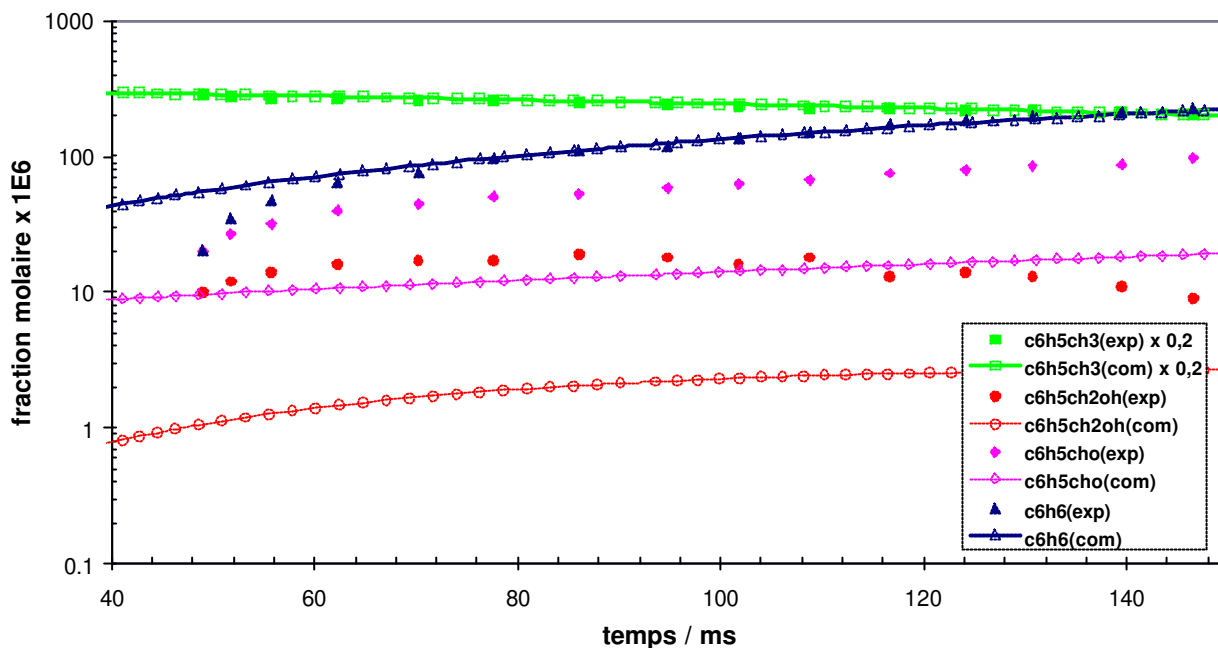


Figure V.14 : Comparaison entre les profils de concentration expérimentaux (exp) du toluène, de l'alcool benzylique, du benzaldéhyde et du benzène et ceux calculés par notre mécanisme complet (com), mesures en réacteur à écoulement : 1190 K, 1 bar,  $\Phi = 1,33$ .

En conclusion un mécanisme complet du toluène a été développé qui prédit bien les délais d'autoinflammation en tube à choc et les profils de concentration d'espèces majoritaires. Ceci a été obtenu sans modifications de paramètres cinétiques. La réduction de ce mécanisme nous a fourni un mécanisme opérationnel de 118 espèces et 350 réactions dont la validation est présentée dans le paragraphe IV.4.3.5.

## V.3 Mécanisme d'oxydation du mélange iso-octane/toluène

Ce paragraphe présente la construction et la validation d'un mécanisme d'oxydation pour le mélange d'un alcane peu réactif, l'iso-octane (RON=100) et d'un hydrocarbure aromatique peu réactif, le toluène. Ce mécanisme a été validé sur des délais de flamme froide et d'autoinflammation mesurés dans la machine à compression rapide et sur les délais d'autoinflammation mesurés en tube à choc à Orléans [Yahyaoui (2003)].

### V.3.1 Construction du mécanisme d'oxydation

Le mécanisme du mélange iso-octane/toluène a été construit par assemblage de deux mécanismes :

- le mécanisme réduit de l'iso-octane comportant 392 espèces et 1039 réactions (paragraphe IV.4.3.2). Le mécanisme d'origine est celui de Curran et coll. [Curran (2002)]. Il est constitué de toutes les réactions qui décrivent la chimie de basse et de

haute température d'espèces de C<sub>0</sub> à C<sub>8</sub>. Il comporte 858 espèces et 3606 réactions. Il a été validé dans une large gamme de conditions paramétriques correspondant à des mesures en tube à choc, en réacteur parfaitement agité, en réacteur à écoulement et en MCR : pressions de 1 à 45 bar, températures de 550 à 1700 K, richesses de 0,3 à 1,5 et dilutions de 70 à 99 % [Curran (2002)]. En particulier, il a été validé à basse température sur des délais de flamme froide et d'autoinflammation obtenus dans la MCR.

- le mécanisme opérationnel du toluène comportant 118 espèces et 350 réactions (paragraphe V.2). Ce mécanisme contient des réactions d'oxydation d'espèces de C<sub>0</sub> à C<sub>7</sub>.

L'assemblage a pris en compte les particularités suivantes :

- Les deux mécanismes contenaient des réactions identiques (163 réactions). Ces réactions ont été supprimées du mécanisme du toluène : il s'agit de réactions d'oxydation d'espèces de C<sub>0</sub> jusqu'à C<sub>3</sub>.
- Les deux mécanismes contenaient des espèces identiques (53 espèces). La liste suivante donne leurs noms selon la nomenclature du mécanisme de l'*iso*-octane.

h	h2	o	o2	oh	h2o	n2	ch3chcho
ch3	ch4	ho2	h2o2	ch2o	ch3o	c2h6	ch3chco
ch2	c2h	c2h2	c2h3	ch3oh	ch2oh	ch2co	c2h3o1-2
c3h4-a	ch3o2	ch3o2h	c2h3co	ch2cho	c3h5o	c3h5-a	c2h3cho
c3h4-p	c3h6	hco2	ch3co	c2h5	hco	ch	sc2h4oh
c3h5-t	c3h2	co	co2	c2h4	hcco	ar	ch2cch2oh
c3h3	ho2cho	o2cho	ocho	hoch2o			

Lorsque des espèces identiques sont nommées différemment dans les deux mécanismes, la nomenclature du mécanisme du toluène a alors été adoptée.

- La détection expérimentale d'une nouvelle espèce, le 3-méthyl-3-buténylbenzène nommé bzc5h9 par Vanhove [Vanhove (2004)] lors de ses études sur l'autoinflammation du mélange *iso*-octane/toluène a nécessité l'introduction des réactions de croisement entre les deux mécanismes :



Par analogie, les paramètres cinétiques de l'attaque du radical phényle et du radical benzyle par les radicaux isobutényle et isopentényle respectivement ont été considérés

comme identiques à ceux des réactions  $C_6H_5CH_2 + CH_3 = BZCH_2CH_3$  et  $C_6H_5 + CH_3 = C_6H_5CH_3$ .

Le mécanisme obtenu comporte 456 espèces et 1226 réactions dont 64 espèces et 187 réactions appartiennent au mécanisme du toluène.

### V.3.2 Validation

Les données expérimentales utilisées pour la validation du mécanisme sont des délais de flamme froide et d'autoinflammation mesurés dans la MCR [Vanhove (2004)] et en tube à choc à Orléans [Yahyaoui (2003)].

Les Figures V.15 à V.17 présentent des comparaisons entre les délais simulés et ceux mesurés en MCR dans les conditions paramétriques suivantes : mélanges équimolaires *iso*-octane/toluène ; dilution comme dans l'air ; richesse  $\Phi$  égale à 1,0 ; pression initiale  $p_0$  de 600, 700 et 800 torr ; pression en fin de compression  $p$  variant de 11,85 à 19,25 bar [Vanhove (2004)]. La Figure V.18 présente la même comparaison mais pour les conditions paramétriques suivantes : mélanges *iso*-octane/toluène 80/20 ; dilution comme dans l'air ; richesse  $\Phi$  égale à 1,0 ; pression en fin de compression  $p$  variant de 14,14 à 16,9 bar [Vanhove (2004)]. Nous remarquons que le mécanisme sous-estime les délais d'autoinflammation pour les températures supérieures à 700 K et surtout pour les faibles pressions initiales, par contre pour les plus basses températures les délais de flammes froides et d'autoinflammation sont surestimés. Ce comportement a été déjà observé pour le mécanisme original de l'*iso*-octane (Figures V.19 et V.20) (voir Chapitre III).

La validation du mécanisme dans le domaine de la haute température a été effectuée sur des délais d'autoinflammation mesurés en tube à choc pour des mélanges 50%*iso*-octane/50%toluène et 59%*iso*-octane/41%toluène dans les conditions suivantes : forte dilution de 97-99%, richesse  $\Phi$  égale à 1, 2 et 10 bar et 1420 à 1780 K [Yahyaoui (2003)]. Les Figures V.21 à V.23 présentent des comparaisons entre les délais simulés et ceux mesurés en tube à choc. Les délais prédits sont en bon accord avec les résultats expérimentaux surtout pour les conditions correspondant à la dilution de 99% et à 10 bar.

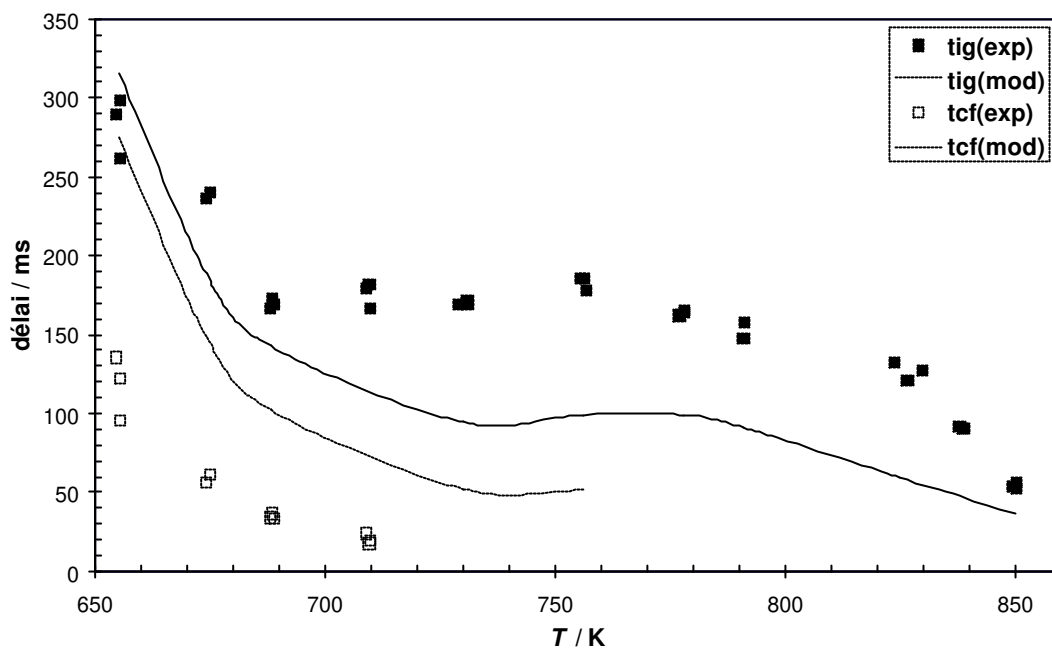


Figure V.15 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation (tig) et de flamme froide (tcf) du mélange *iso*-octane/toluène 50/50 prédits par le mécanisme (mod) et les délais expérimentaux (exp). Condition de la MCR:  $\Phi = 1$ ,  $p_0 = 600$  torr,  $p = 11,84$  à  $14,41$  bar.

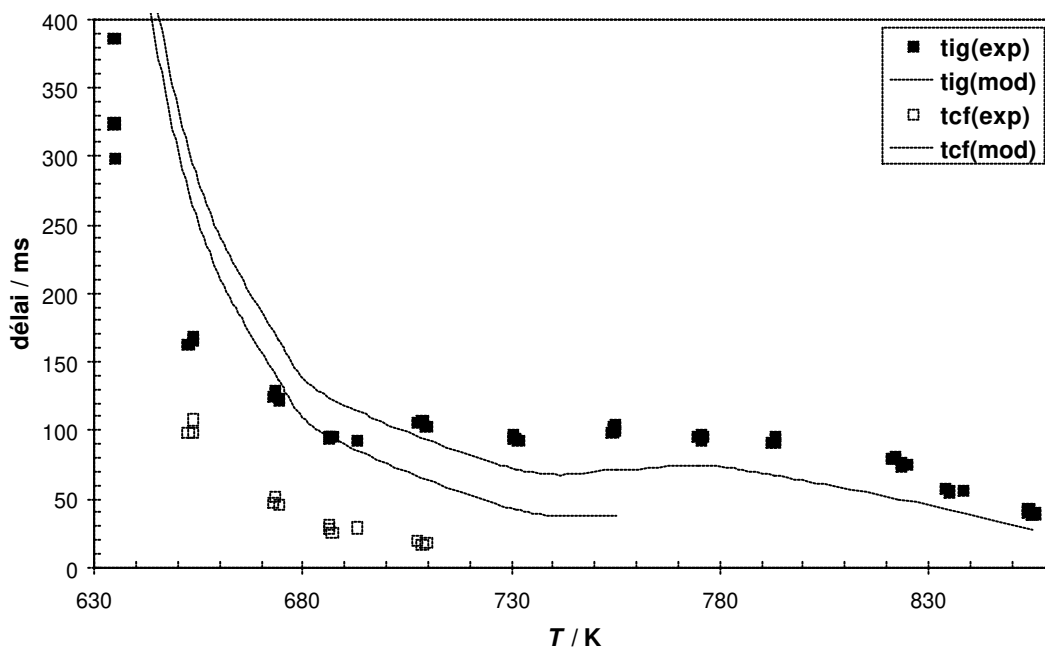


Figure V.16 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation (tig) et de flamme froide (tcf) du mélange *iso*-octane/toluène 50/50 prédits par le mécanisme (mod) et les délais expérimentaux (exp). Condition de la MCR:  $\Phi = 1$ ,  $p_0 = 700$  torr,  $p = 13,35$  à  $16,9$  bar.

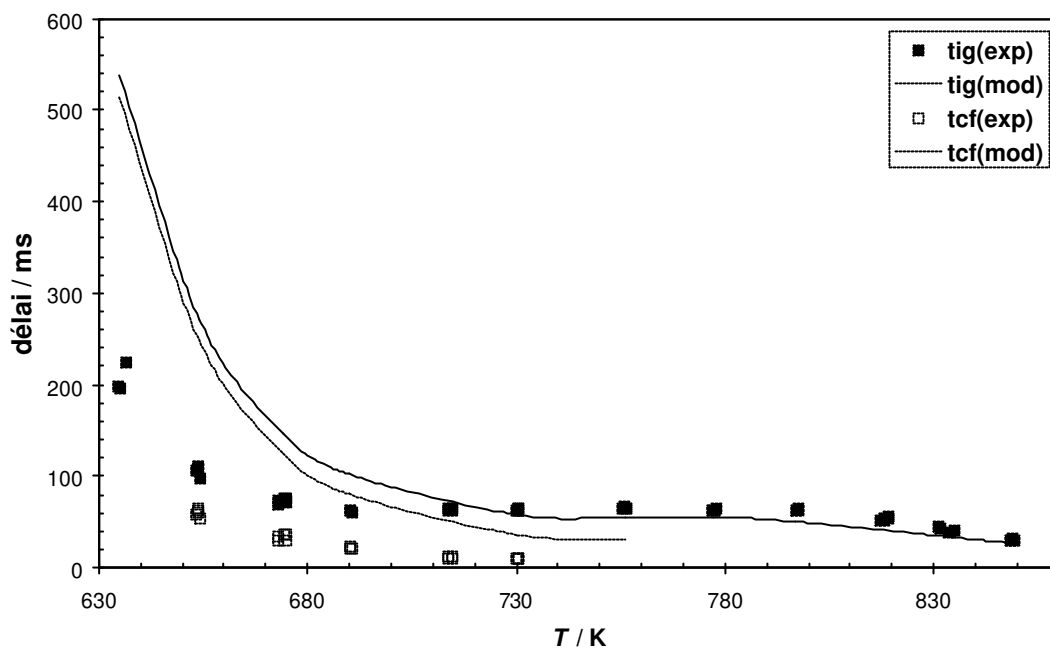


Figure V.17 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation (tig) et de flamme froide (tcf) du mélange *iso*-octane/toluène 50/50 prédits par le mécanisme (mod) et les délais expérimentaux (exp). Condition de la MCR:  $\Phi = 1$ ,  $p_0 = 800$  torr,  $p = 15,27$  à  $19,23$  bar.

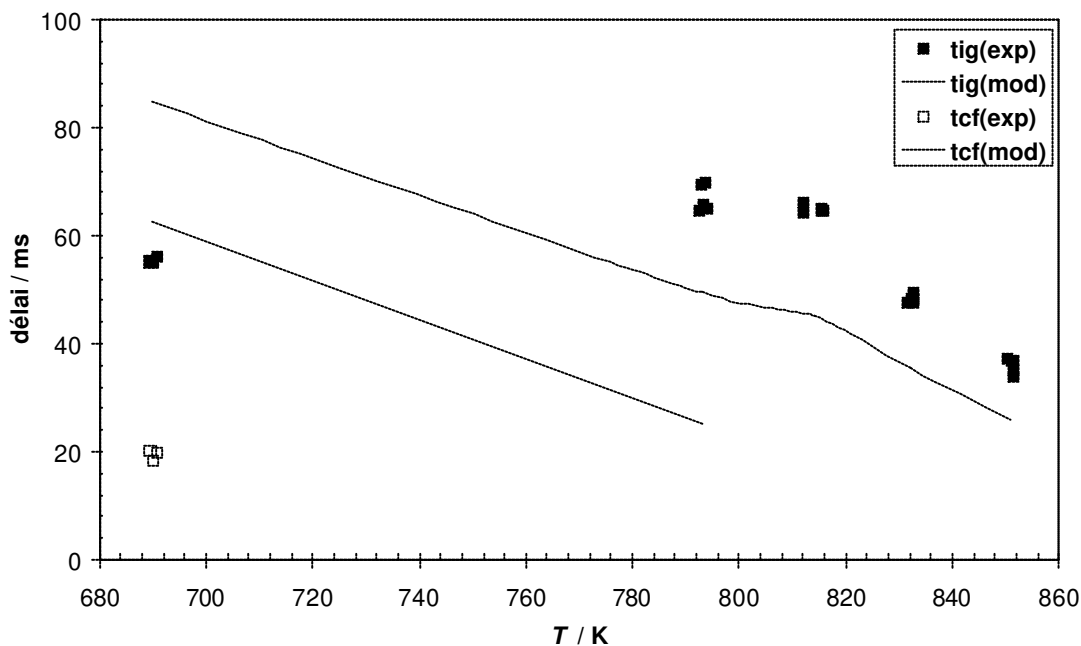


Figure V.18 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation (tig) et de flamme froide (tcf) du mélange *iso*-octane/toluène 80/20 prédits par le mécanisme (mod) et les délais expérimentaux (exp). Condition de la MCR:  $\Phi = 1$ ,  $p = 14,14$  à  $16,9$  bar.

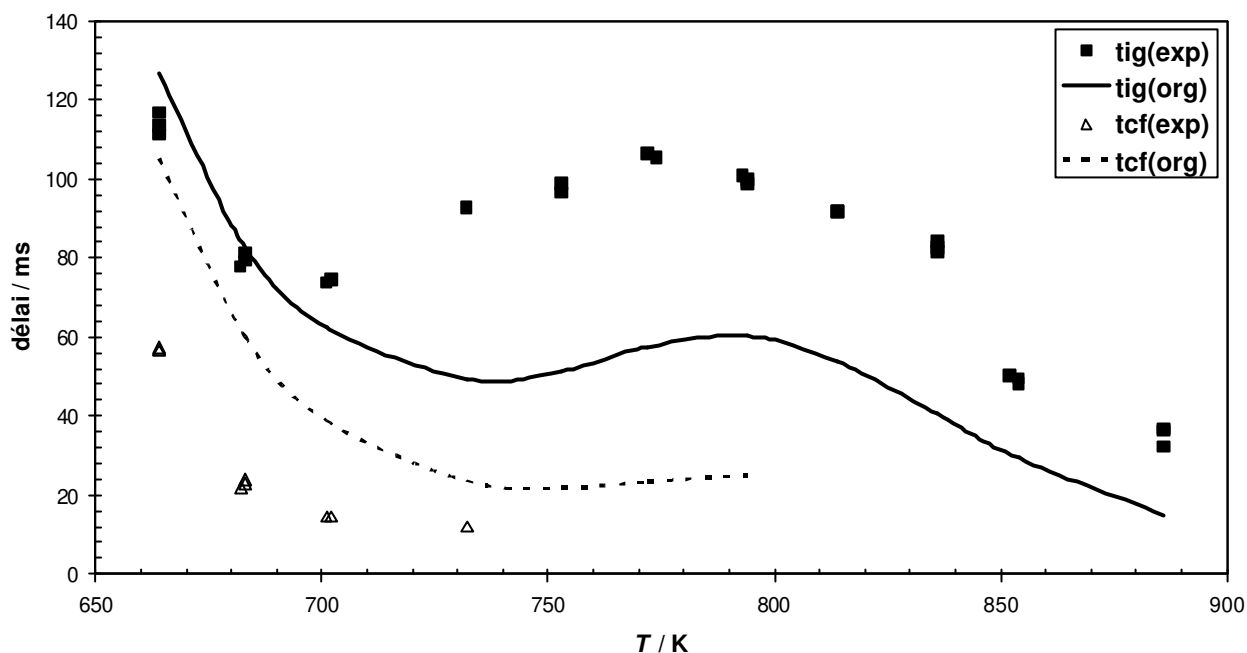


Figure V.19 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation (tig) et de flamme froide (tcf) de l'iso-octane prédits par le mécanisme original (org) et les délais expérimentaux (exp). Condition de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p_0 = 500$  torr,  $p = 10,5$  à 14 bar.

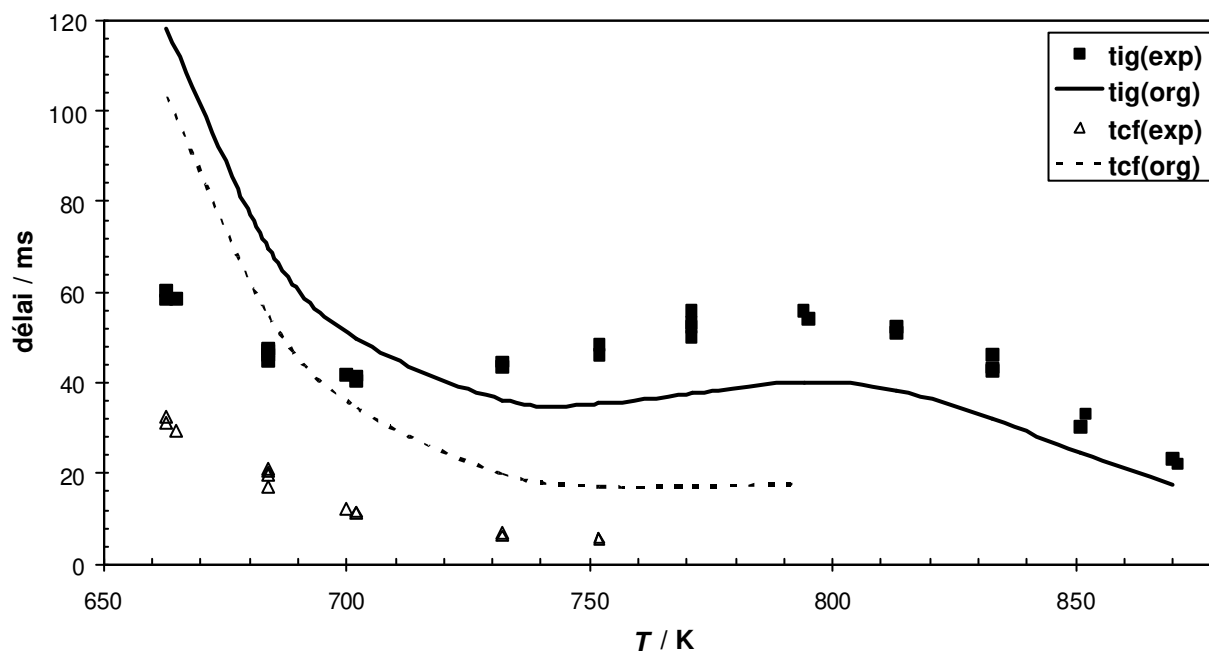


Figure V.20 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation (tig) et de flamme froide (tcf) de l'iso-octane prédits par le mécanisme original (org) et les délais expérimentaux (exp). Condition de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p_0 = 600$  torr,  $p = 12,5$  à 16 bar.

V.3 : Mécanisme d'oxydation du mélange iso-octane/toluène

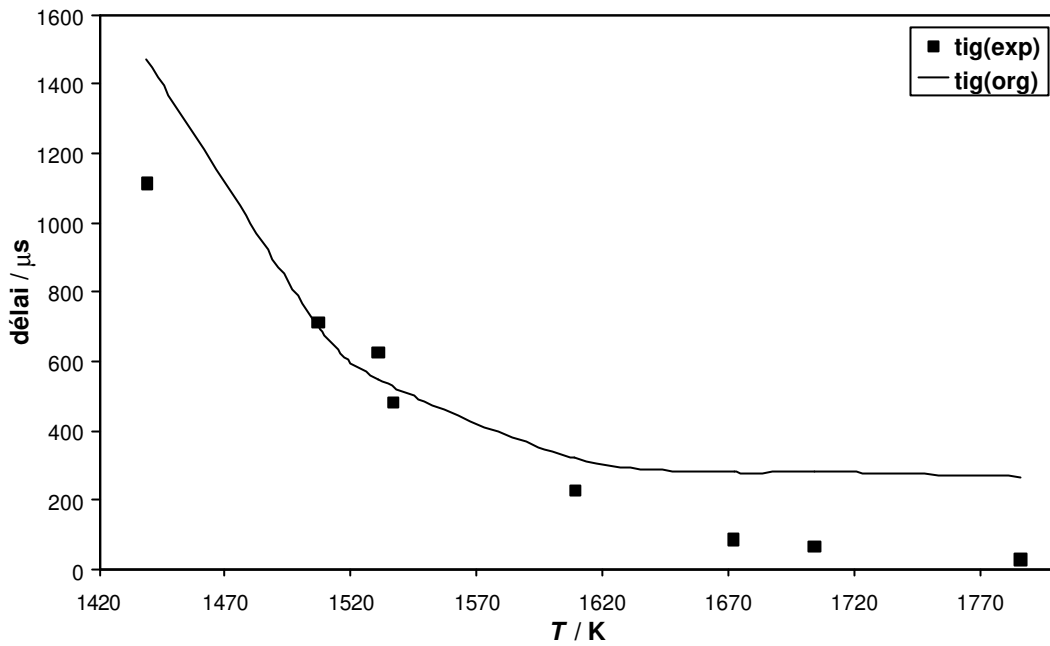


Figure V.21 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation du mélange *iso*-octane/toluène 50/50 prédits par le mécanisme (mod) et les délais expérimentaux (exp). Conditions de tube à choc : dilution 97,65%,  $\Phi = 1$  et  $p = 2$  bar.

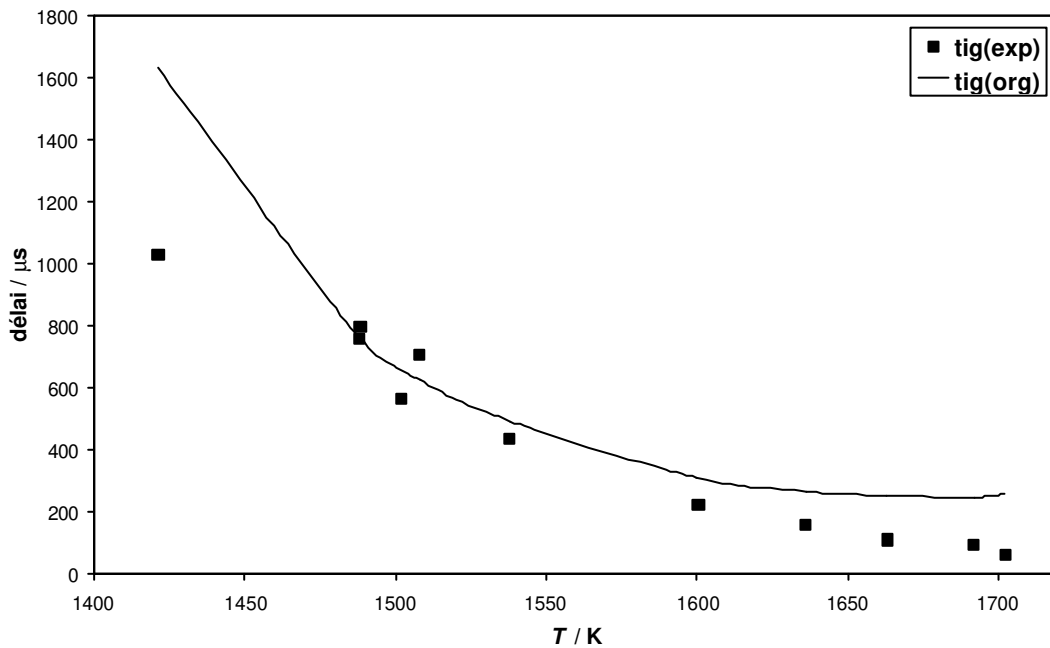


Figure V.22 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation du mélange *iso*-octane/toluène 59/41 prédits par le mécanisme (mod) et les délais expérimentaux (exp). Conditions de tube à choc : dilution 97,65%,  $\Phi = 1$  et  $p = 2$  bar.

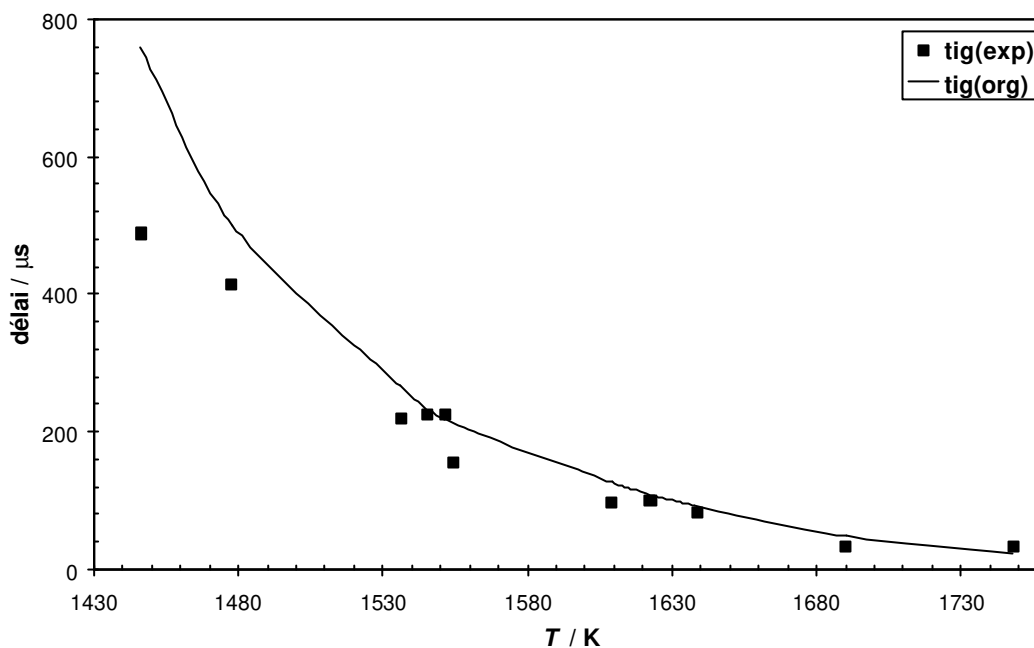


Figure V.23 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation du mélange *iso*-octane/toluène 59/41 prédits par le mécanisme (mod) et les délais expérimentaux (exp). Conditions de tube à choc : dilution 98,82%,  $\Phi = 1$  et  $p = 10$  bar.

La validation du mécanisme du mélange sur des profils d'espèces de la MCR est présentée par les Figures V.24 à V.26 pour le mélange *iso*-octane/toluène 65/35, dilution comme dans l'air,  $\Phi = 1$  ; température et pression en fin de compression de 714 K et 16,85 bar [Vanhove (2004)]. La concentration d'espèce a été présentée en pourcentage de carbone (C%) : c'est le nombre d'atomes de carbone de l'espèce pour 100 atomes de carbone de l'hydrocarbure initial.

La consommation de deux hydrocarbures est bien prédite par le mécanisme malgré les mauvaises prédictions de délais de flamme froide du mécanisme original de l'*iso*-octane (Chapitre III). La prédiction des profils de produits d'oxydation de l'*iso*-octane est aussi bonne mais celle du temps de démarrage de flamme froide ne l'est pas. Le mécanisme sous-estime les concentrations du 3-méthyl-3-buténylbenzène et surestime celles du benzène et du benzaldéhyde ; ce désaccord est en relation avec un mécanisme du toluène qui n'a pas été validé dans le domaine des basses températures. Néanmoins, le mécanisme du mélange *iso*-octane/toluène prédit des résultats satisfaisants compte tenu des défauts du mécanisme original de l'*iso*-octane dans le domaine de basse température et du fait que le mécanisme du toluène n'a pas été testé en dessous de 900 K.

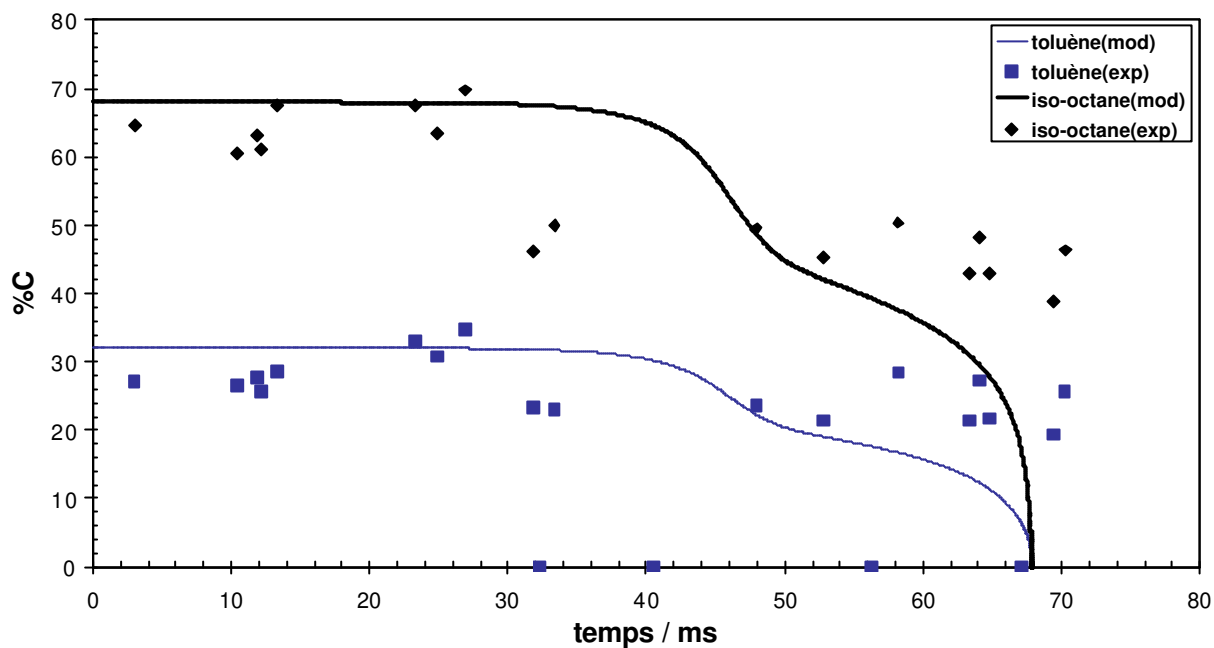


Figure V.24 : Comparaison des profils de concentration de l'iso-octane et du toluène prédits par le mécanisme (mod) et mesurés (exp).

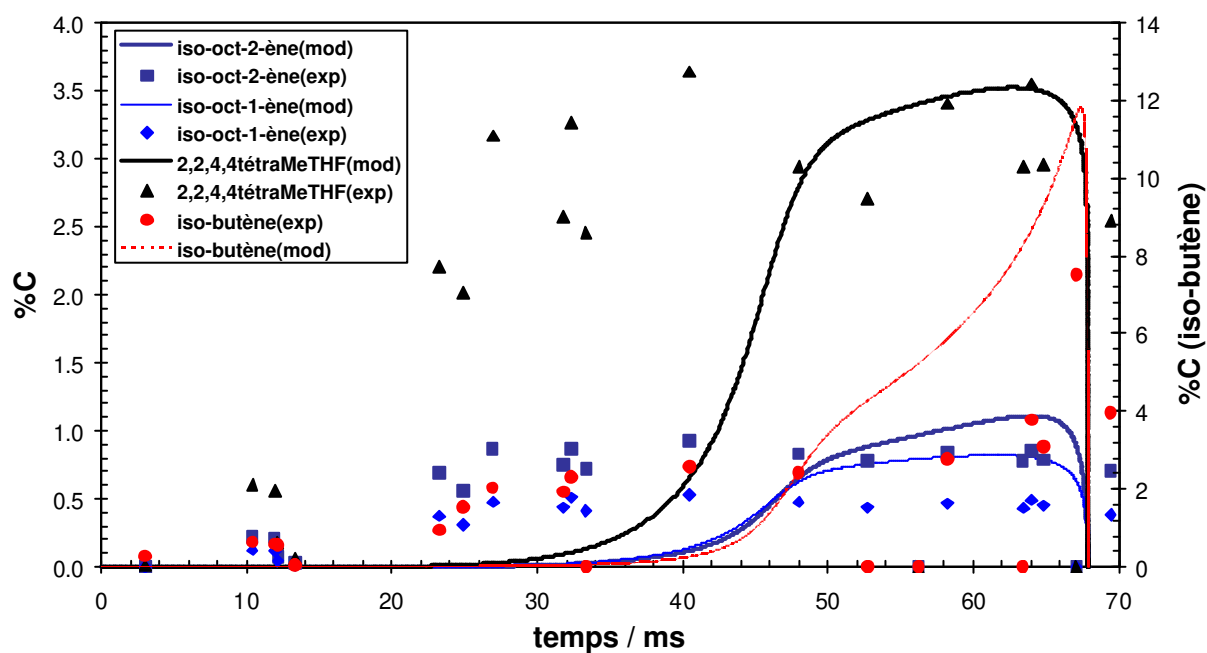


Figure V.25 : Comparaison des profils de concentration des produits d'oxydation de l'iso-octane prédits par le mécanisme (mod) et mesurés (exp).

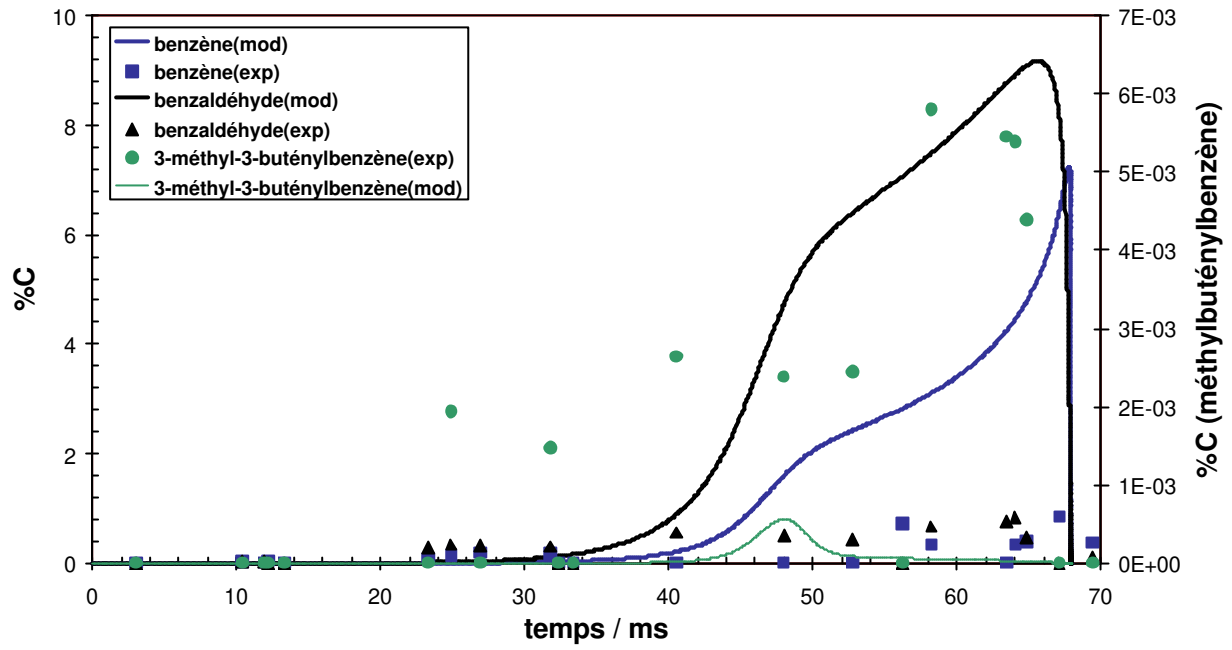


Figure V.26 : Comparaison des profils de concentration des produits d'oxydation aromatiques prédits par le mécanisme (mod) et mesurés (exp).

## V.4 Mécanisme d'oxydation du mélange *n*-heptane/toluène

Dans ce paragraphe nous présentons la construction et la validation d'un mécanisme d'oxydation pour un mélange d'un alcane très réactif (RON = 0), le *n*-heptane, et un hydrocarbure aromatique très peu réactif, le toluène. Ce mécanisme a été validé sur des délais de flamme froide et d'autoinflammation de mélange équimolaire *n*-heptane/toluène mesurés dans la MCR de Lille.

### V.4.1 Construction du mécanisme d'oxydation

Le mécanisme du mélange *n*-heptane/toluène a été construit par assemblage de deux mécanismes :

- un mécanisme réduit du *n*-heptane comportant 318 espèces et 788 réactions (*voir paragraphe IV.4.3.1*). Le mécanisme d'origine a été élaboré par Curran et coll. [Curran (1998a)]. Ce mécanisme comprend toutes les réactions qui décrivent la chimie de basse et de haute température d'espèces de C<sub>0</sub> à C<sub>7</sub>. Il comporte 545 espèces et 2446 réactions. Il a été validé dans une large gamme de conditions paramétriques correspondant à des mesures en tube à choc, en réacteur parfaitement agité, en réacteur à écoulement et en MCR : pression de 1 à 42 bar, température de 550 à 1700 K, richesse de 0,3 à 1,5 et dilution de 70 à 99%. En particulier, il a été validé sur des délais de flamme froide et d'autoinflammation mesurés dans la MCR de Lille.
- le mécanisme opérationnel du toluène déjà utilisé qui comporte 118 espèces et 350 réactions (*voir paragraphe V.2*).

Cet assemblage a pris en compte les particularités suivantes :

- Les deux mécanismes contenaient des réactions d'oxydation d'espèces de C<sub>0</sub> jusqu'à C<sub>4</sub>. Ces réactions au nombre de 165, ont été supprimées du mécanisme du toluène et celles du mécanisme du *n*-heptane ont été conservées.
- Les deux mécanismes contenaient 48 espèces identiques. La liste suivante donne leurs noms selon la nomenclature du mécanisme du *n*-heptane.

h	h2	o	o2	oh	h2o	n2	ch3chcho
ch3	ch4	ho2	h2o2	ch2o	ch3o	c2h6	ch3chco
ch2	c2h	c2h2	c2h3	ch3oh	ch2oh	ch2co	c2h3o1-2
c3h4-a	ch3o2	ch3o2h	ch3cho	ch2cho	c3h5o	c3h5-a	c2h3cho
c3h4-p	c3h6	c3h5-t	ch3co	c2h5	hco	c3h3	sc2h4oh
c2h3co	hco2	co	co2	c2h4	hcco	ar	ch2cch2oh

Parmi les espèces identiques, certaines sont nommées différemment dans les deux mécanismes. La nomenclature du mécanisme du toluène a été adoptée. Deux espèces sont concernées :  $c_2h_3o_{1-2}$  et  $hco_2$ . Elles sont renommées  $c_2h_3o_{1,2}$  et  $ocho$ .

Le mécanisme obtenu comporte 381 espèces et 973 réactions dont 63 espèces et 185 réactions appartiennent au mécanisme du toluène.

## V.4.2 Validation

La validation du mécanisme du mélange *n*-heptane/toluène a été effectuée sur des délais de flamme froide et d'autoinflammation mesurés dans la MCR [Vanhove (2004)]. Les Figures V.27 à V.30 présentent des comparaisons entre les délais simulés par le mécanisme du mélange et ceux mesurés en MCR dans les conditions paramétriques suivantes : mélanges équimolaires *n*-heptane/toluène ; dilution comme dans l'air ; richesse  $\Phi$  égale à 1 ; pression initiale  $p_0$  de 200, 250, 300 et 350 torr ; pression en fin de compression  $p$  variant de 3,82 à 8,53 bar.

Les délais simulés sont en bon accord avec ceux de l'expérience pour les températures supérieures à 750 K. Le mécanisme surestime les délais pour les plus basses températures, domaine dans lequel le mécanisme du toluène n'a pu être testé faute de données expérimentales. La validation du mécanisme du mélange dans le domaine des hautes températures et sur des profils de concentration d'espèces n'a pas pu être effectuée en raison du manque de données expérimentales.

Des mesures qualitatives des produits d'oxydation du mélange *n*-heptane/toluène en MCR, ont montré la présence du benzène, du benzaldéhyde, et de l'éthylbenzène, ainsi que des produits d'oxydation du *n*-heptane [Vanhove (2004)]. Il apparaît donc que le toluène réagit dans ces conditions contrairement au benzène (voir paragraphe V.6.4).

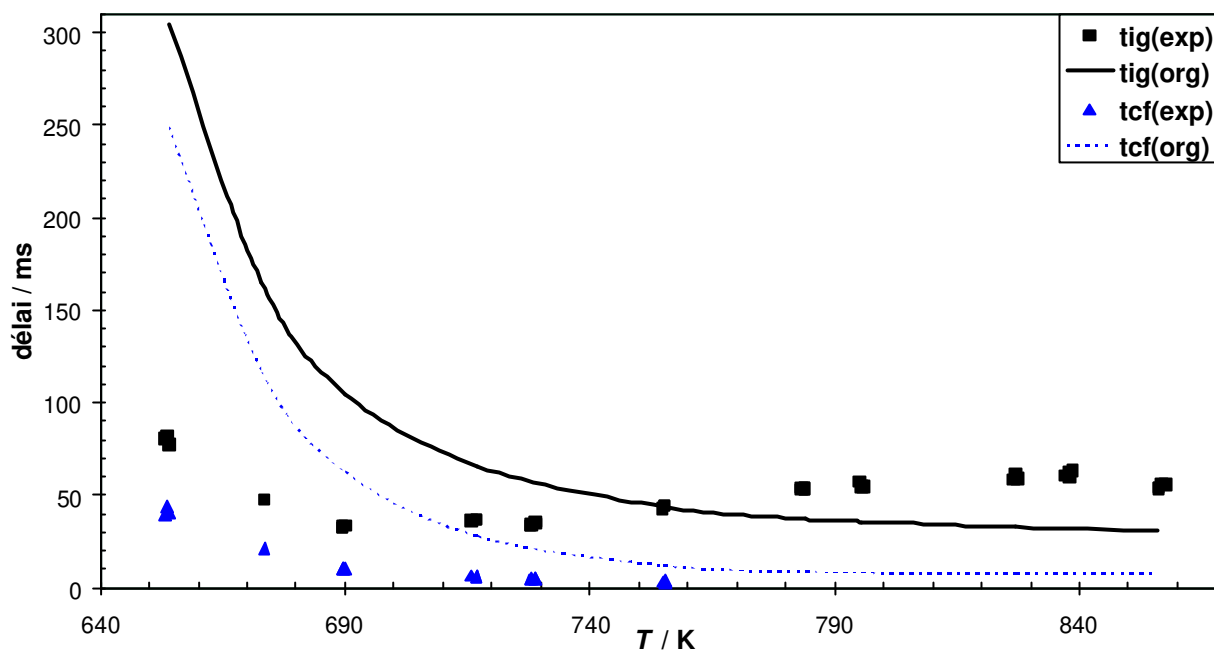


Figure V.27 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation (tig) et de flamme froide (tcf) du mélange *n*-heptane/toluène 50/50 prédits par le mécanisme original (org) et les délais expérimentaux (exp). Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p_0 = 200$  torr,  $p = 3,82$  à  $4,85$  bar.

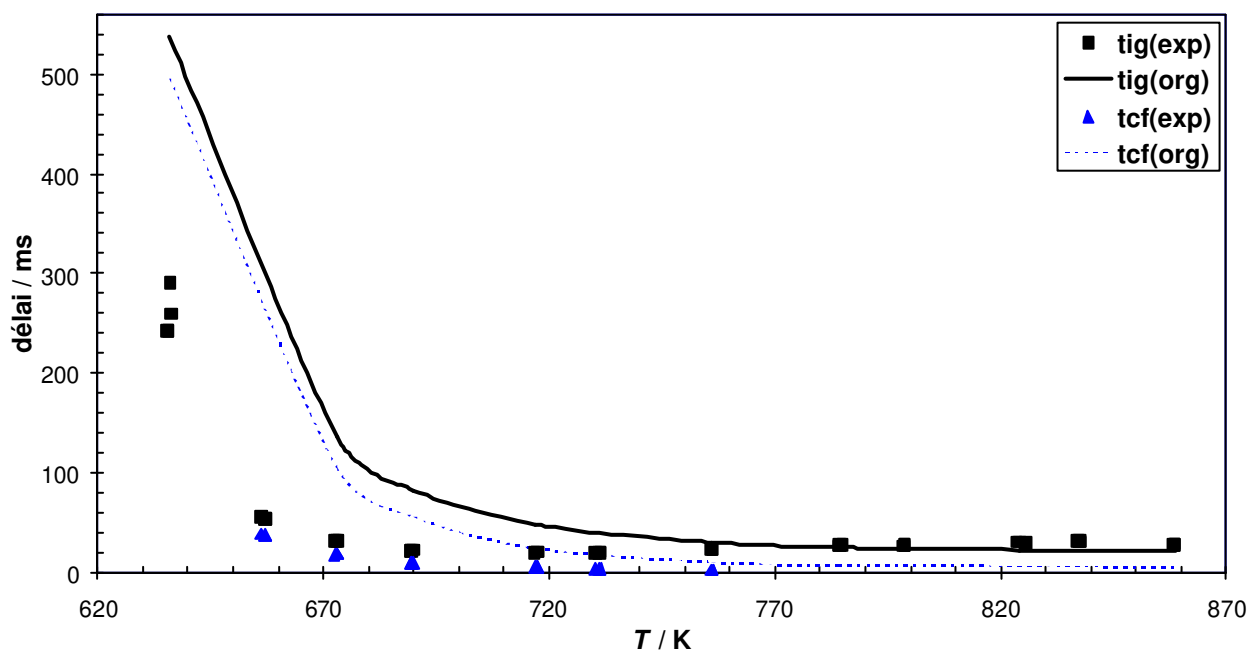


Figure V.28 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation (tig) et de flamme froide (tcf) du mélange *n*-heptane/toluène 50/50 prédits par le mécanisme original (org) et les délais expérimentaux (exp). Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p_0 = 250$  torr ;  $p = 4,71$  à  $6,1$  bar.

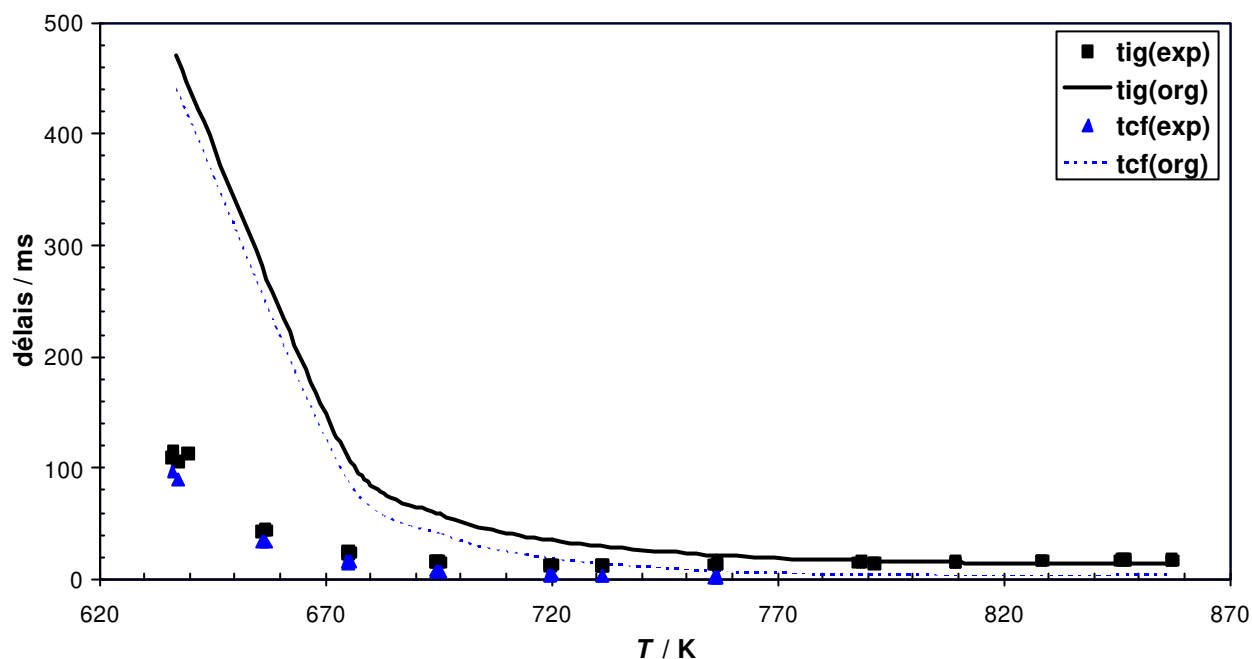


Figure V.29 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation (tig) et de flamme froide (tcf) du mélange *n*-heptane/toluène 50/50 prédits par le mécanisme original (org) et les délais expérimentaux (exp). Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p_0 = 300$  torr ;  $p = 5,67$  à  $7,3$  bar.

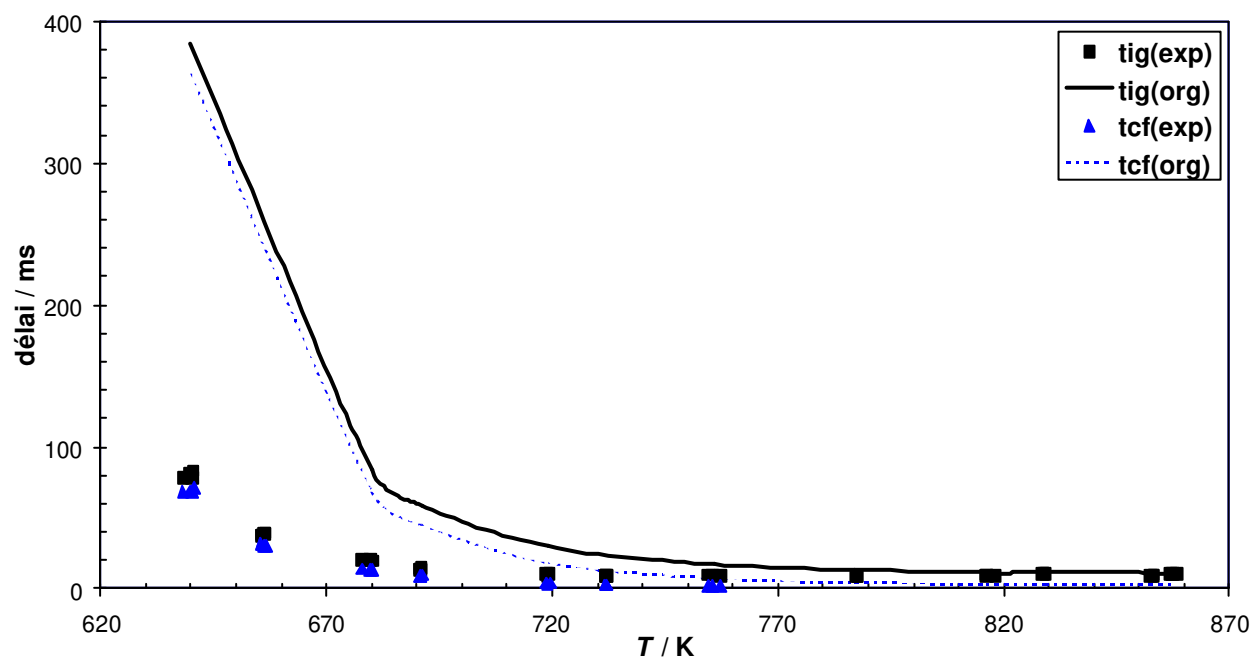


Figure V.30 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation (tig) et de flamme froide (tcf) du mélange *n*-heptane/toluène 50/50 prédits par le mécanisme original (org) et les délais expérimentaux (exp). Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p_0 = 350$  torr ;  $p = 6,68$  à  $8,53$  bar.

## V.5 Mécanisme d'oxydation du mélange pentane/toluène

Ce paragraphe présente la construction et la validation d'un mécanisme d'oxydation pour le mélange d'un alcane peu réactif, le *n*-pentane (RON = 62) et d'un hydrocarbure aromatique peu réactif, le toluène (RON = 124) [ASTM (1916)]. Ce mécanisme a été validé sur des délais de flamme froide et d'autoinflammation de mélanges équimolaires *n*-pentane/toluène mesurés en MCR.

### V.5.1 Construction du mécanisme d'oxydation

Le mécanisme du mélange pentane/toluène a été construit par assemblage de deux mécanismes :

- le mécanisme des isomères du pentane a été obtenu par réduction d'un mécanisme détaillé de l'oxydation des trois isomères du pentane : *n*-pentane, *neo*-pentane et *iso*-pentane. Ce mécanisme réduit d'isomères du pentane comporte 317 espèces et 1014 réactions (voir paragraphe IV.4.3.3). Le mécanisme d'origine contient des réactions qui décrivent la chimie de base et de haute température d'espèces de C<sub>0</sub> à C<sub>5</sub>. Il comporte 418 espèces et 1956 réactions. Ce mécanisme d'origine a été validé sur des délais de flamme froide et d'autoinflammation mesurés dans la MCR dans le domaine de température 640 à 900 K [Ribaucour (2000a)].
- Le mécanisme du toluène est le mécanisme opérationnel qui comporte 118 espèces et 350 réactions (paragraphe V.2).

Cet assemblage a pris en compte les particularités suivantes :

- Les deux mécanismes contenaient des espèces identiques (54 espèces). La liste suivante donne leurs noms selon la nomenclature du mécanisme des isomères du pentane.

h	h2	o	o2	oh	h2o	n2	ch3chcho
ch3	ch4	ho2	h2o2	ch2o	ch3o	c2h6	ch3chco
ch2	c2h	c2h2	c2h3	ch3oh	ch2oh	ch2co	c2h3o1-2
c3h4-a	ch3o2	ch3o2h	ch3cho	ch2cho	c3h5o	c3h5-a	c2h3cho
c3h4-p	c3h6	ho2cho	ch3co	c2h5	hco	ch	sc2h4oh
c3h5-t	c3h2	co	co2	c2h4	hcco	ar	ch2cch2oh
c3h3	o2cho	hoch2o	hocho	ocho	ch2(s)		

- Les deux mécanismes contenaient des réactions communes d'oxydation d'espèces de  $C_0$  à  $C_4$ . Ces réactions au nombre de 165 ont été supprimées du mécanisme du toluène et celles du mécanisme des isomères du pentane ont été conservées.

Le mécanisme obtenu comporte 380 espèces et 1199 réactions dont 63 espèces et 185 réactions appartiennent au mécanisme du toluène.

## V.5.2 Validation

Les données expérimentales utilisées pour le test du mécanisme du mélange sont les délais de flamme froide et d'autoinflammation mesurés dans la MCR [Roubaud (1999)]. Elles ont été obtenues dans les deux conditions paramétriques suivantes :

- Mélange équimolaire *n*-pentane/toluène, dilution comme dans l'air, richesse  $\Phi$  égale à 1,0 ; pression initiale  $p_0$  égale à 250, 300 et 350 torr et pression en fin de compression  $p$  variant de 4 à 9 bar.
- Mélange du *n*-pentane/toluène 80/20, dilution comme dans l'air, richesse  $\Phi$  égale à 1,0 et une température en fin de compression autour de 755 K.

Les Figures V.31 à V.33 présentent des comparaisons entre les délais expérimentaux et prédits du mélange *n*-pentane/toluène 50/50 aux trois valeurs de  $p_0$ . Nous remarquons que le mécanisme sous-estime les délais d'autoinflammation pour les températures supérieures à 700-730 K et surtout pour les faibles pressions initiales. Cette faiblesse a été déjà observée pour le mécanisme original du *n*-pentane (Figures V.34 et V.35) [Ribaucour (2000a)]. Les délais de flammes froides sont un peu surestimés par le modèle pour les températures inférieures à 750 K. La Figure V.37 présente une comparaison entre les délais du mélange *n*-pentane/toluène 80/20 prédits par le mécanisme et ceux mesurés dans la MCR en fonction de la pression en fin de compression  $p$ . Ces délais sont bien prédits par le mécanisme pour le mélange *n*-pentane/toluène 80/20, par contre les délais d'autoinflammation sont sous-estimés particulièrement à basse pression.

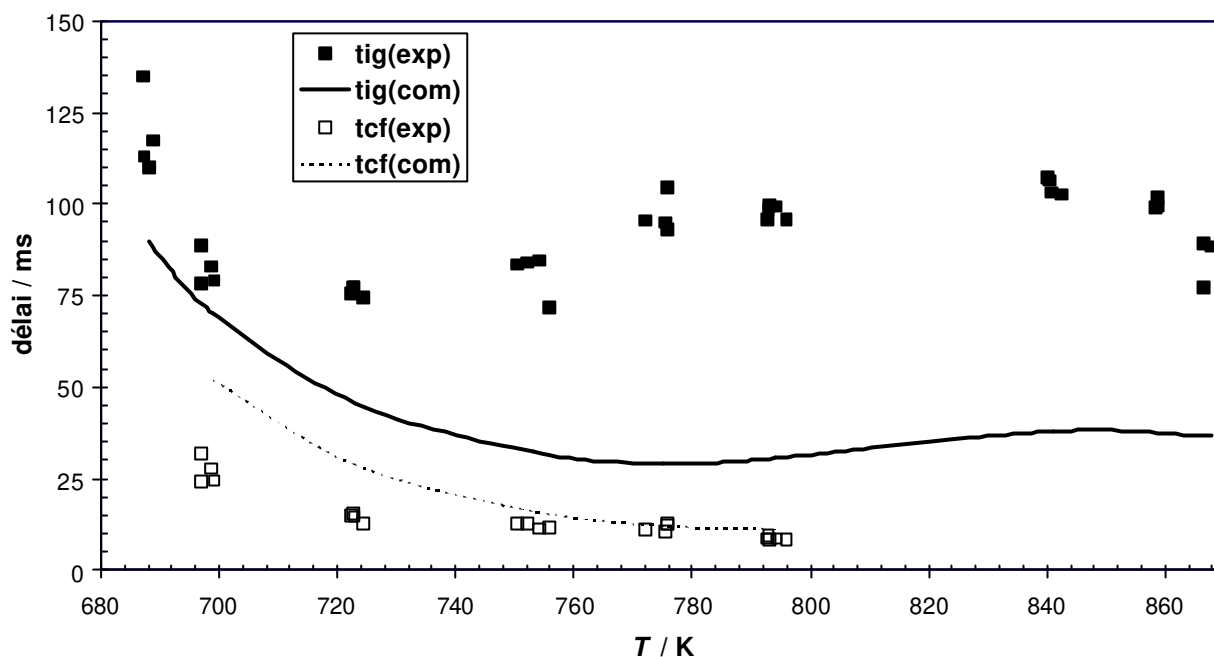


Figure V.31 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation (tig) et de flamme froide (tcf) du mélange *n*-pentane/toluène 50/50 prédits par le mécanisme (mod) et les délais expérimentaux (exp). Conditions de la MCR:  $\Phi = 1$ ,  $p_0 = 250$  torr,  $p = 4,93$  à  $6,05$  bar.

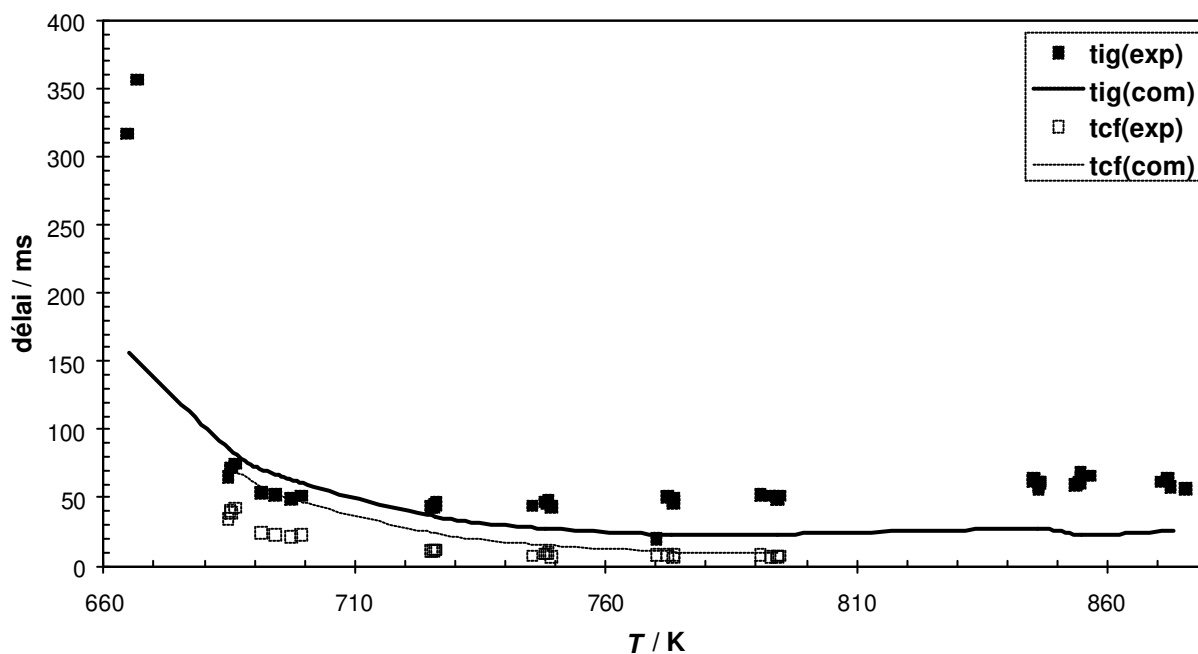


Figure V.32 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation (tig) et de flamme froide (tcf) du mélange *n*-pentane/toluène 50/50 prédits par le mécanisme (mod) et les délais expérimentaux (exp). Conditions de la MCR:  $\Phi = 1$ ,  $p_0 = 300$  torr,  $p = 5,92$  à  $8,64$  bar.

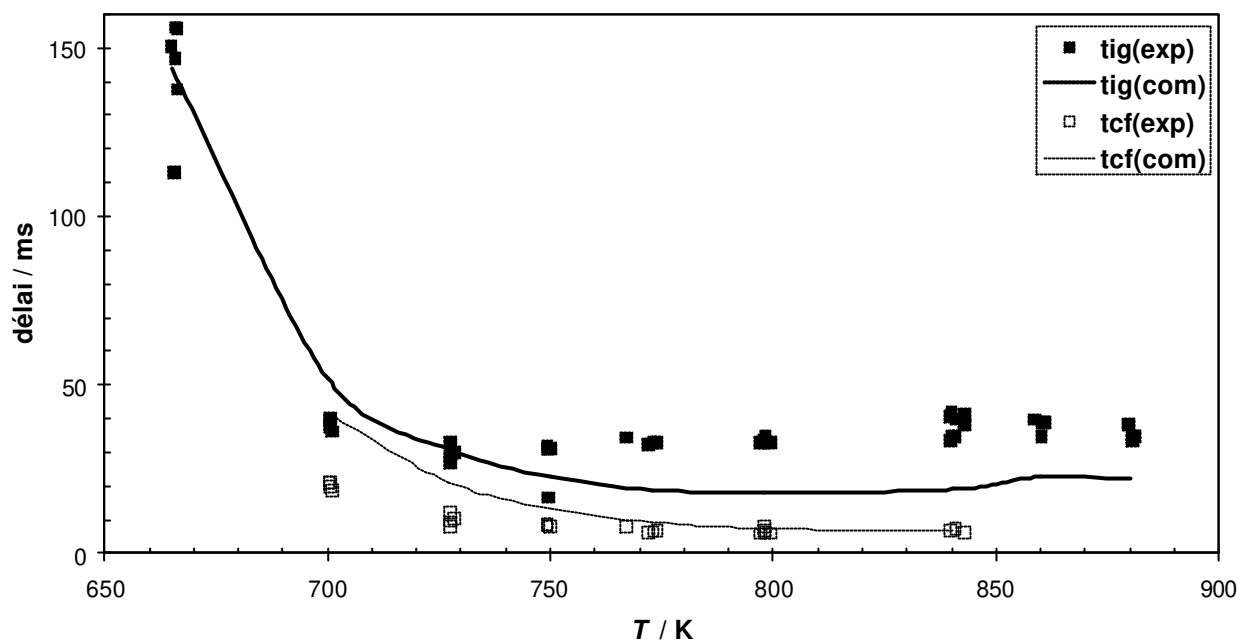


Figure V.33 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation (tig) et de flamme froide (tcf) du mélange *n*-pentane/toluène 50/50 prédits par le mécanisme (mod) et les délais expérimentaux (exp). Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p_0 = 350$  torr,  $p = 7,16$  à  $8,65$  bar.

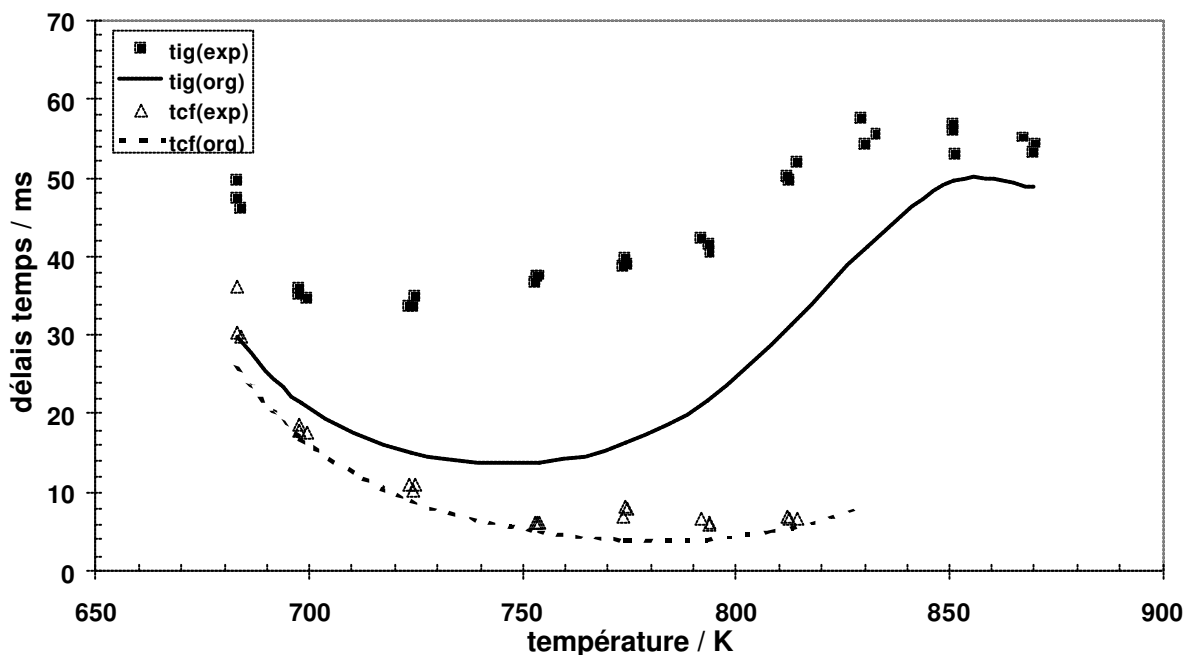


Figure V.34 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation (tig) et de flamme froide (tcf) du *n*-pentane prédits par le mécanisme original (org) et les délais expérimentaux (exp). Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p_0 = 200$  torr,  $p = 4,11$  à  $5,15$  bar.

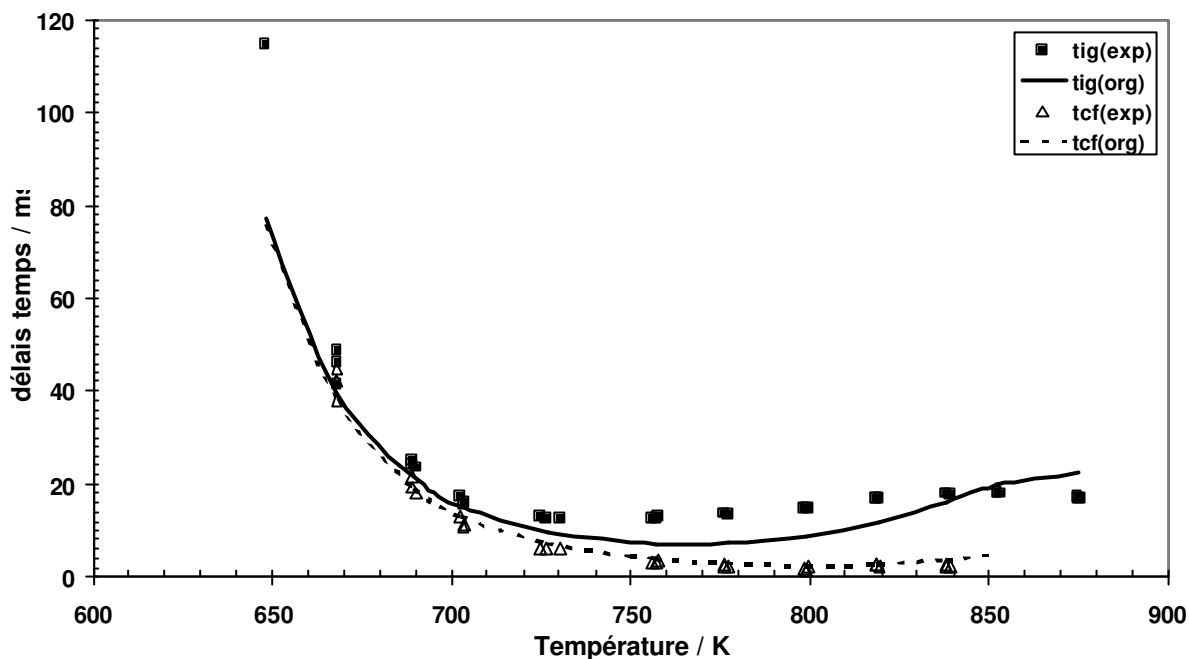


Figure V.35 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation (tig) et de flamme froide (tcf) du *n*-pentane prédits par le mécanisme original (org) et les délais expérimentaux (exp). Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p_0 = 300$  torr,  $p = 6,0$  à  $7,85$  bar.

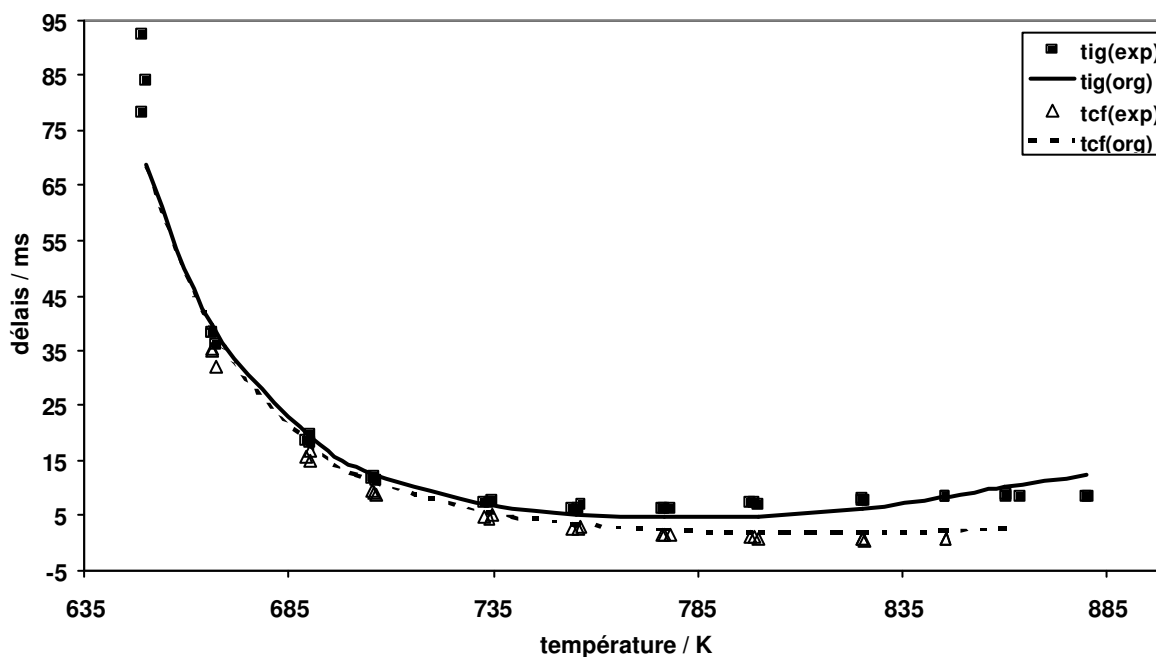


Figure V.36 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation (tig) et de flamme froide (tcf) du *n*-pentane prédits par le mécanisme original (org) et les délais expérimentaux (exp). Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p_0 = 400$  torr,  $p = 8,13$  à  $10,7$  bar.

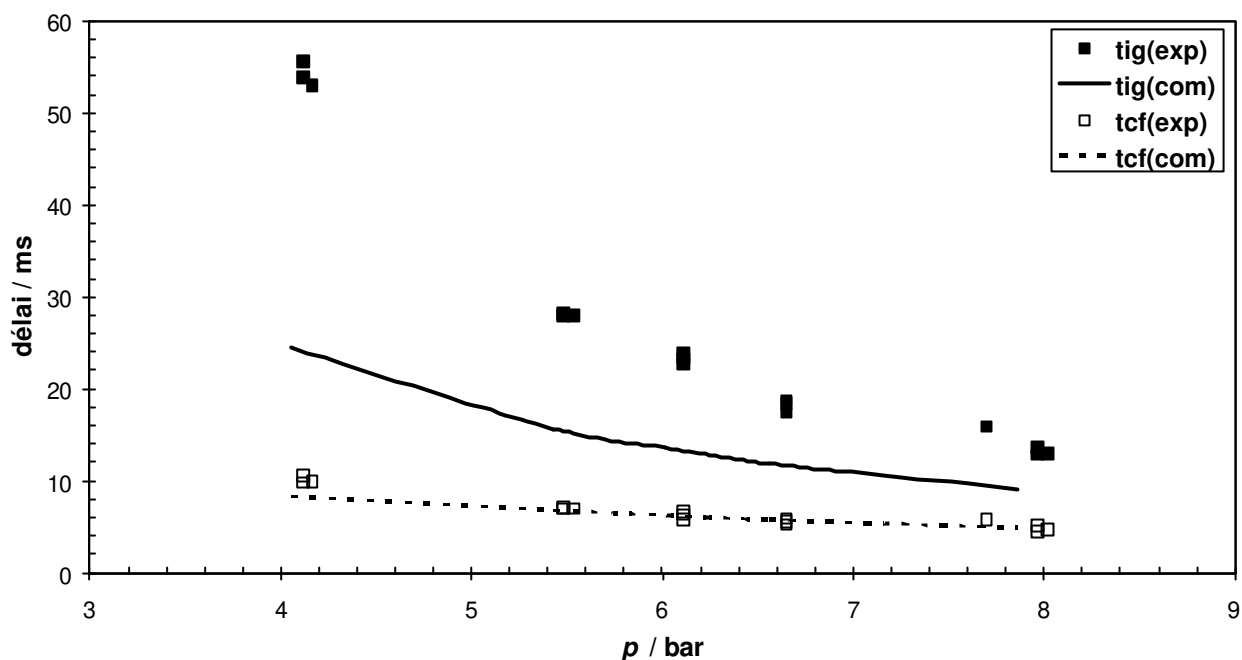


Figure V.37 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation (tig) et de flamme froide (tcf) du mélange *n*-pentane/toluène 80/20 prédits par le mécanisme (mod) et les délais expérimentaux (exp). Conditions de la MCR:  $\Phi = 1$ ,  $T = 755$  K.

La validation du mécanisme sur des profils d'espèces est présentée dans les Figures V.38 à V.42. Les profils ont été obtenus dans les conditions suivantes : mélange équimolaire *n*-pentane/toluène, dilution comme dans l'air, richesse  $\Phi$  égale à 1, température et pression en fin de compression de 750 K et 6,12 bar [Roubaud (1999)]. En raison de la grande différence entre les valeurs des délais de flammes froides et d'autoinflammation simulés (27,67 et 15,12 ms) par rapport à ceux mesurés (67 et 10,7 ms), nous avons choisi l'échelle de temps expérimentale pour cette comparaison et adopté le temps  $t.Z - Y$  pour les résultats de simulation, avec  $Z = (67 - 10,7)/(27,37 - 15,12)$ ,  $Y = 15,12.Z - 10,7$  où  $t$  est le temps de simulation.

V.5 : Mécanisme d'oxydation du mélange pentane/toluène

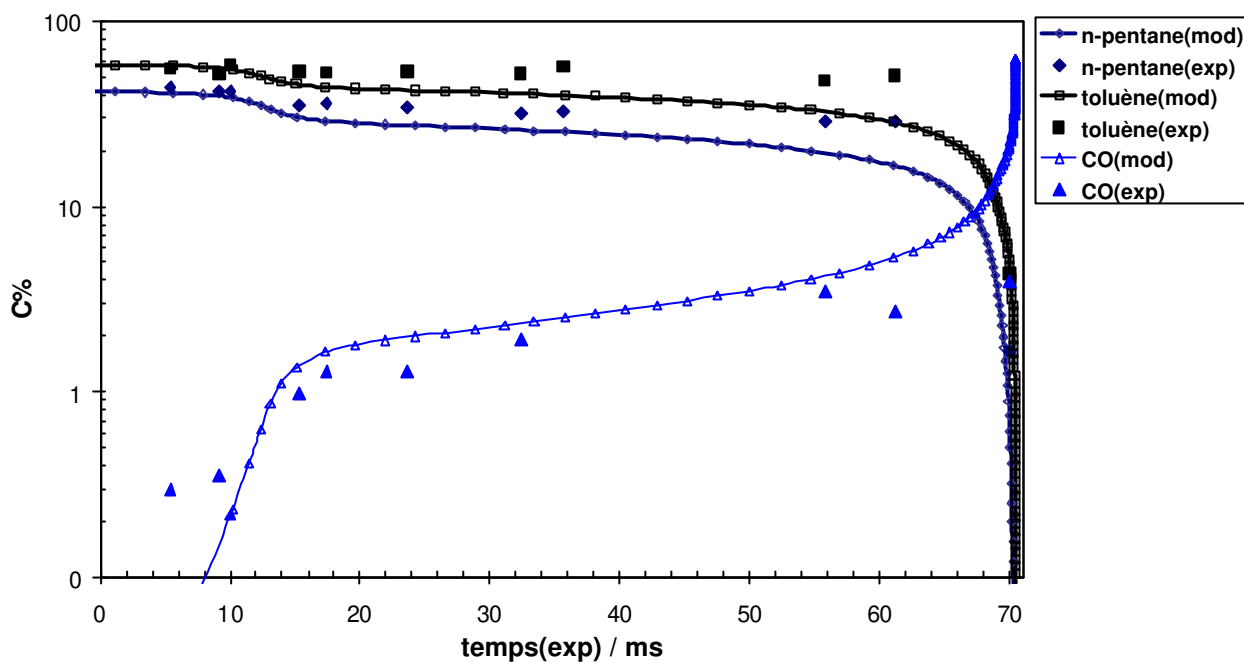


Figure V.38 : Comparaison des profils de concentration du *n*-pentane, du toluène et du CO prédits par le mécanisme (mod) et expérimentaux (exp). Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 6,12$  bar et  $T = 750$  K.

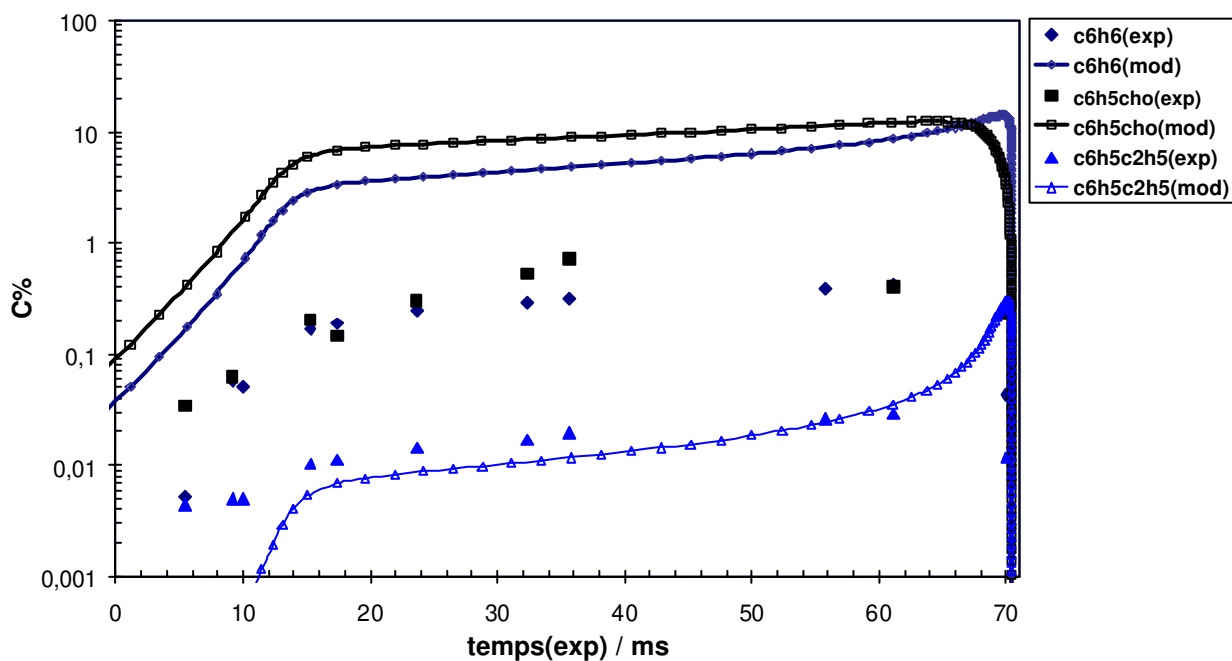


Figure V.39 : Comparaison des profils de concentration du benzène (c6h6), du benzaldéhyde (c6h5cho) et de l'éthylbenzène (c6h5c2h5) prédits par le mécanisme (mod) et expérimentaux (exp). Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 6,12$  bar et  $T = 750$  K.

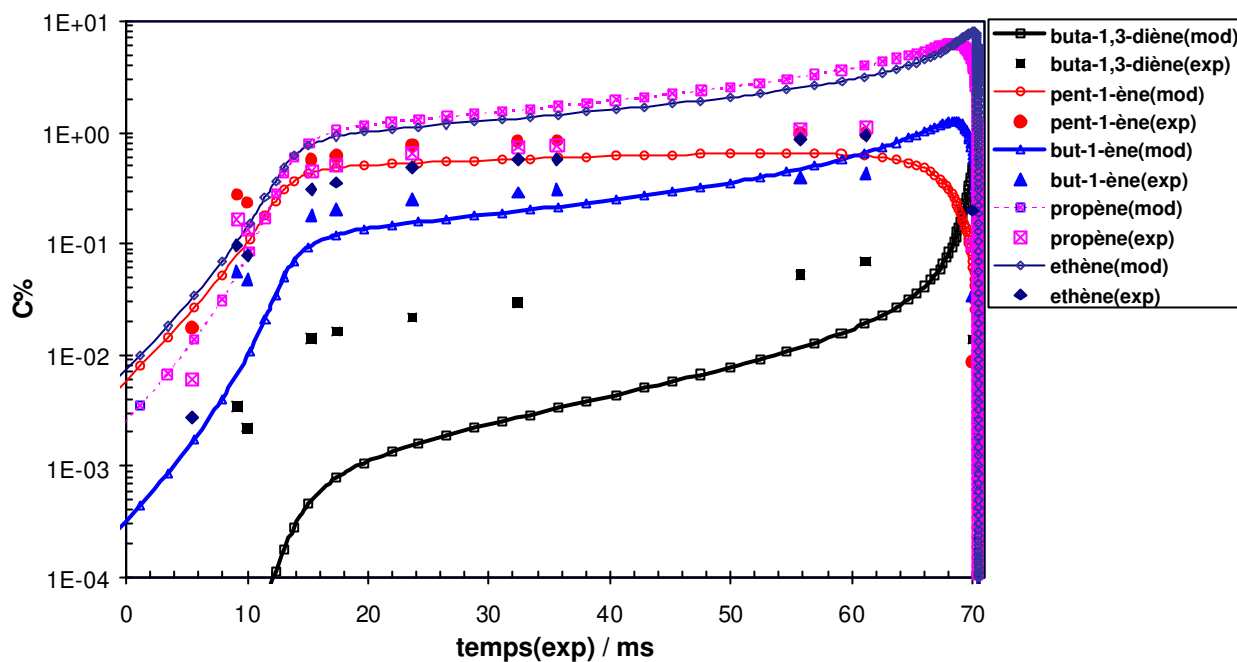


Figure V.40 : Comparaison des profils de concentration des alcènes prédits par le mécanisme (mod) et expérimentaux (exp). Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 6,12$  bar et  $T = 750$  K.

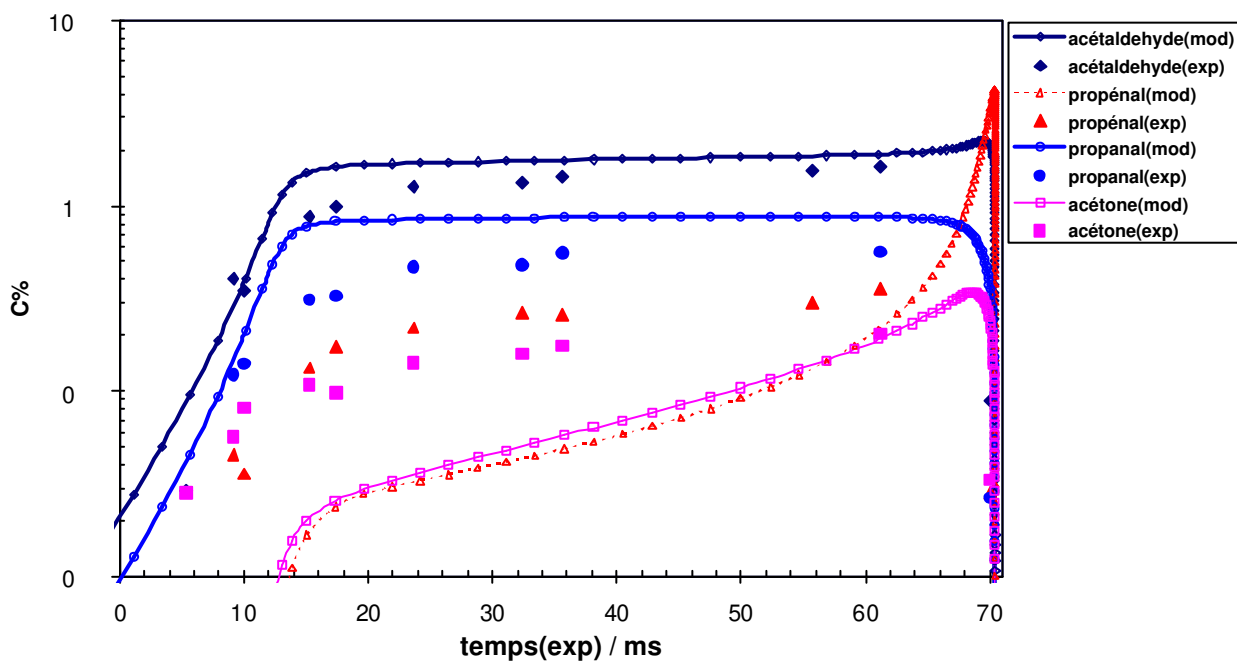


Figure V.41 : Comparaison des profils de concentration des cétones prédits par le mécanisme (mod) et expérimentaux (exp). Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 6,12$  bar et  $T = 750$  K.

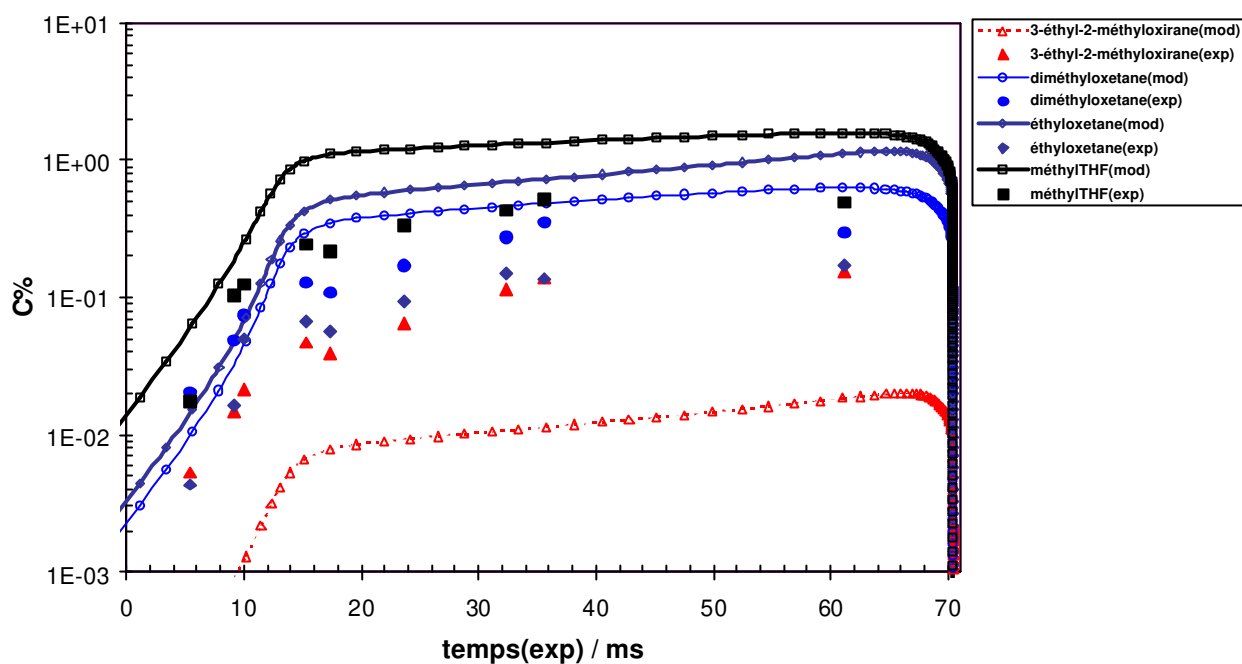


Figure V.42 : Comparaison des profils de concentration des éthers cycliques prédits par le mécanisme (mod) et expérimentaux (exp). Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 6,12$  bar et  $T = 750$  K.

Le mécanisme prédit assez bien la consommation des deux hydrocarbures et la formation des produits suivants : monoxyde de carbone, éthylbenzène, but-1-ène, pent-1-ène, acétaldéhyde, propanal et diméthylloxétane.

Il sous-estime les produits suivants : buta-1,3-diène, propène, acétone, propenal et éthylméthylloxirane. Le benzène, le benzaldéhyde, le propène, l'éthylméthyltétrahydrofurane et l'éthylloxétane sont surestimés.

En **conclusion**, le mécanisme du mélange *n*-pentane/toluène prédit des délais en bon accord avec l'expérience compte tenu des défauts du mécanisme original du *n*-pentane surtout pour les faibles pressions initiales. Les profils d'espèces sont également en assez bon accord avec ceux de l'expérience.

## V.6 Mécanisme d'oxydation du mélange *n*-heptane/benzène

L'étude de mélanges d'hydrocarbures types appartenant à des familles différentes, comme le mélange d'un alcane et d'un aromatique, présente deux intérêts. D'une part, elle permet de se rapprocher du cas d'un carburant réel, d'autre part, elle peut mettre en évidence un effet de synergie ou d'inhibition entre les composants du mélange, du point de vue de la réactivité. Cet effet sera analysé et interprété théoriquement et expérimentalement pour un mélange *n*-heptane/benzène. La construction, la validation et l'analyse d'un mécanisme d'oxydation pour un mélange d'un hydrocarbure très réactif, le *n*-heptane, et d'un hydrocarbure peu réactif, le benzène, seront présentées dans ce paragraphe. Ce mécanisme a été validé sur des délais de flamme froide et d'autoinflammation d'un mélange équimolaire *n*-heptane/benzène mesurés dans la MCR.

### V.6.1 Construction du mécanisme d'oxydation

Le mécanisme du mélange *n*-heptane/benzène a été construit par assemblage de deux mécanismes des constituants du mélange :

- le mécanisme du *n*-heptane a été élaboré par Curran et coll. [Curran (1998a)]. Ce mécanisme comprend toutes les réactions qui décrivent la chimie de basse et de haute température d'espèces de C<sub>0</sub> à C<sub>7</sub>. Il comporte 545 espèces et 2446 réactions. Il a été validé dans une large gamme de conditions paramétriques correspondant à des mesures en tube à choc, réacteur parfaitement agité, réacteur à écoulement et MCR : pression de 1 à 42 bar ; température de 550 à 1700 K, richesse de 0,3 à 1,5 et dilution de 70 à 99%. En particulier, il a été validé sur des délais de flamme froide et d'autoinflammation mesurés dans la MCR.
- le mécanisme du benzène et du toluène a été développé par Dupont et El-Bakali et coll. au laboratoire. Ce mécanisme contient des réactions d'oxydation d'espèces de C<sub>0</sub> à C<sub>7</sub>. Il comporte 163 espèces et 1074 réactions [Dupont (2001), El-Bakali (2005)].

Cet assemblage a pris en compte les particularités suivantes :

- Les deux mécanismes contenaient des espèces identiques. La liste suivante donne leurs noms selon la nomenclature du mécanisme du benzène.

ch4	c2h6	c2h2	c2h4	c3h6	c3h8	o2	ic4h7ch3o2
n2	h2	co	co2	h	o	oh	c2h2oh
ho2	h2o	h2o2	hco	ch3	ch2o	c2h5	nc4h10
ch2	ch3o	ch2oh	c3h3	ic3h7	nc3h7	c2h3	Pc4h9

## V.6 : Mécanisme d'oxydation du mélange n-heptane/benzène

ch3oh	c4h6	c2h	ch2co	hcco	ch3co	c3h2	Sc4h9
ch	ic4h10	nc5h12	ic5h12	nc6h14	ic4h9	ic4h8	Tc4h9
c3h5o	c2h5cho	c2h5co	c2h3cho	c2h3co	ch3hco	c2h4o	c5h11_1
Pc3h4	Ac3h5	Ac3h4	Tc3h5	Sc3h5	c3h6o	Uc4h8	c5h11_2
c5h11_3	c5h10_1	c5h10_2	c5h9_1	ic5h11_1	ic5h11_2	ic5h11_3	ic5h11_4
c4h7_3	c6h13_1	c6h13_2	c6h13_3	c6h11_1	c6h12_1		

Parmi ces espèces identiques, certaines espèces de C<sub>2</sub> à C<sub>6</sub> sont nommées différemment dans les deux mécanismes. La nomenclature du mécanisme du benzène a alors été adoptée. Le Tableau V.6 présente ces espèces identiques en donnant leur nomenclature dans les deux mécanismes.

- Les deux mécanismes contenaient des réactions identiques. Ces réactions ont été supprimées du mécanisme du *n*-heptane : il s'agit de réactions d'oxydation d'espèces de C<sub>0</sub> jusqu'à C<sub>6</sub>.
- Les réactions proposées par Tan et Frank faisant intervenir l'espèce benzoquinone (c6h4o2) ont été ajoutées [*Tan (1996)*] :



Le mécanisme obtenu comporte 627 espèces et 3074 réactions dont 163 espèces et 1074 réactions appartiennent au mécanisme du benzène. Après suppression des réactions et des espèces identiques, le mécanisme du *n*-heptane ne comporte plus que 464 espèces et 2000 réactions.

### V.6.2 Validation

Les données expérimentales utilisées pour le test du mécanisme sont des délais de flamme froide et d'autoinflammation [*Vanhove (2004)*]. Elles ont été obtenues dans les conditions paramétriques suivantes : mélanges *n*-heptane/benzène/oxygène/inerte de composition en pourcentage molaire égale à 1,0284/1,0284/20,568/77,8 ; dilution comme dans l'air ; richesse  $\Phi$  égale à 1 ; pression initiale  $p_0$  égale à 200, 250, 300 et 350 torr ; pression en fin de compression  $p$  variant de 3,67 à 8,87 bar ; température en fin de compression  $T$  variant de 617 à 865 K.

Les Figures V.43 à V.46 présentent la comparaison entre les délais de flamme froide et d'autoinflammation expérimentaux et calculés pour les quatre valeurs de  $p_0$ .

<i>n</i> -heptane	benzène	<i>n</i> -heptane	benzène	<i>n</i> -heptane	benzène
ch3cho	ch3hco	c5h11-1	c5h11_1	c2h3o1-2	c2h2oh
c2h4o1-2	c2h4o	c5h11-2	c5h11_2	c4h10	nc4h10
c3h5-s	Tc3h5	c5h11-3	c5h11_3	sc4h9	Sc4h9
c3h5-t	Tc3h5	c5h10-1	c5h10_1	pc4h9	Pc4h9
c3h5-a	Ac3h5	c5h10-2	c5h10_2	tc4h9	Tc4h9
c3h4-a	Ac3h4	c5h9	c5h9_1	c6h13-1	c6h13_1
c3h4-p	Pc3h4	ac5h11	ic5h11_1	c6h13-2	c6h13_2
c3h6o1-2	c3h6o	bc5h11	ic5h11_2	c6h13-3	c6h13_3
c4h7	c4h7_3	cc5h11	ic5h11_3	c6h11	c6h11_1
c4h8-1	Uc4h8	dc5h11	ic5h11_4	c6h12-1	c6h12_1
c4h8-2	T2c4h8,C2c4h8				

Tableau V.6 : Nomenclature des espèces identiques de C<sub>2</sub> à C<sub>6</sub> dans les mécanismes du *n*-heptane et du benzène.

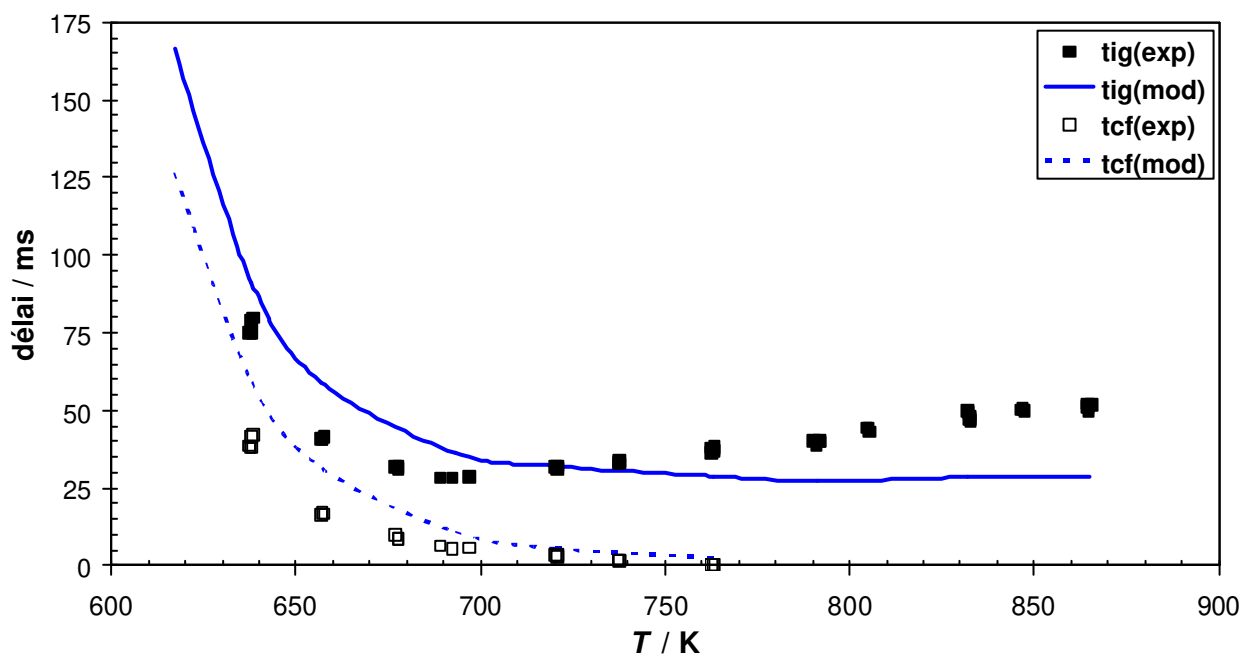


Figure V.43 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation (tig) et de flamme froide (tcf) d'un mélange équimolaire *n*-heptane/benzène prédits par le mécanisme (mod) et les délais expérimentaux (exp). Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p_0 = 200$  torr,  $p = 3,62$  à  $4,85$  bar.

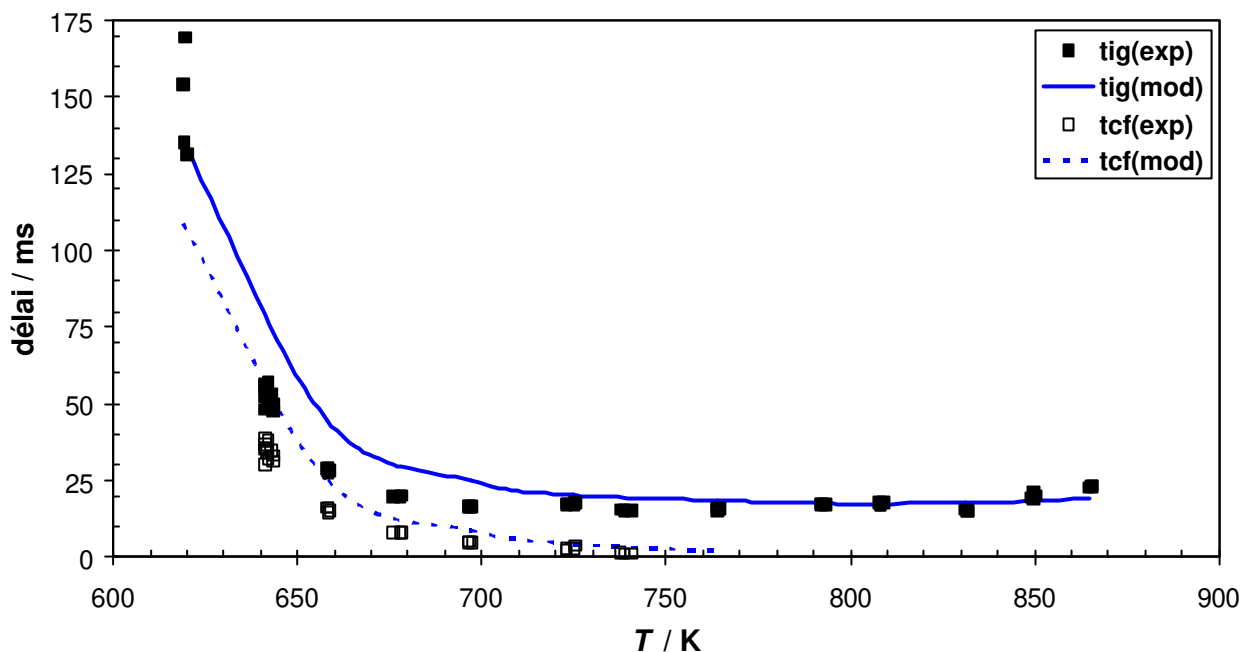


Figure V.44 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation (tig) et de flamme froide (tcf) d'un mélange équimolaire *n*-heptane/benzène prédits par le mécanisme (mod) et les délais expérimentaux (exp). Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p_0 = 250$  torr,  $p = 4,57$  à  $6,1$  bar.

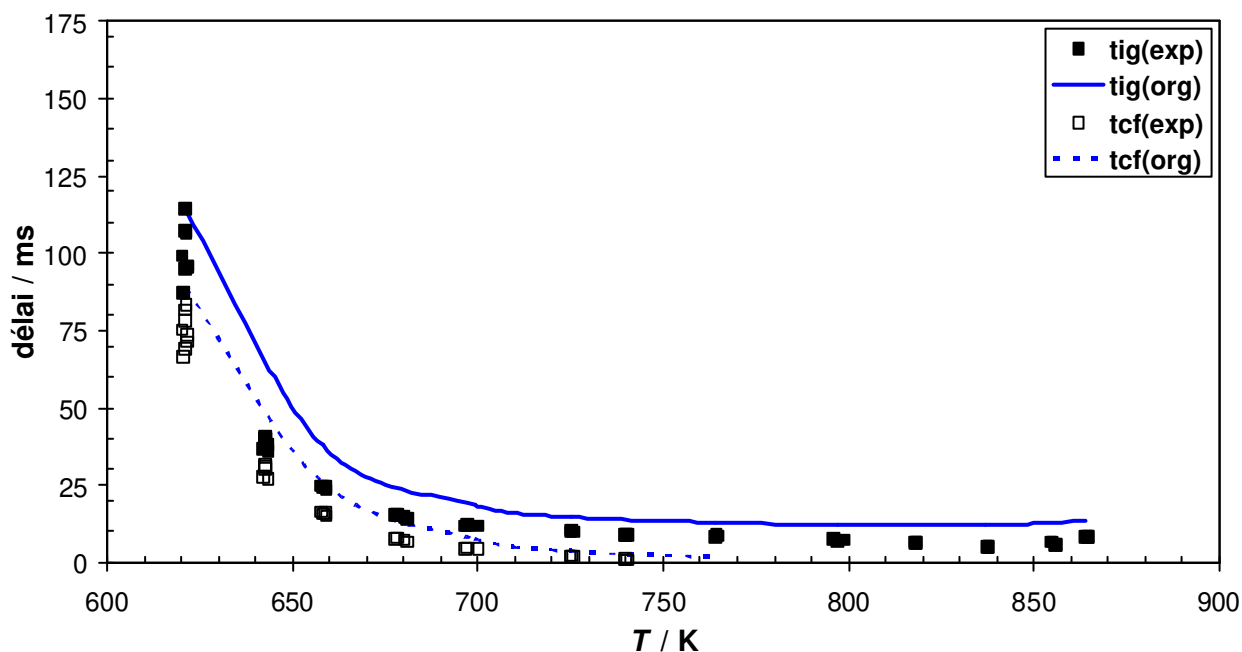


Figure V.45 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation (tig) et de flamme froide (tcf) d'un mélange équimolaire *n*-heptane/benzène prédits par le mécanisme (mod) et les délais expérimentaux (exp). Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p_0 = 300$  torr,  $p = 5,57$  à  $7,3$  bar.

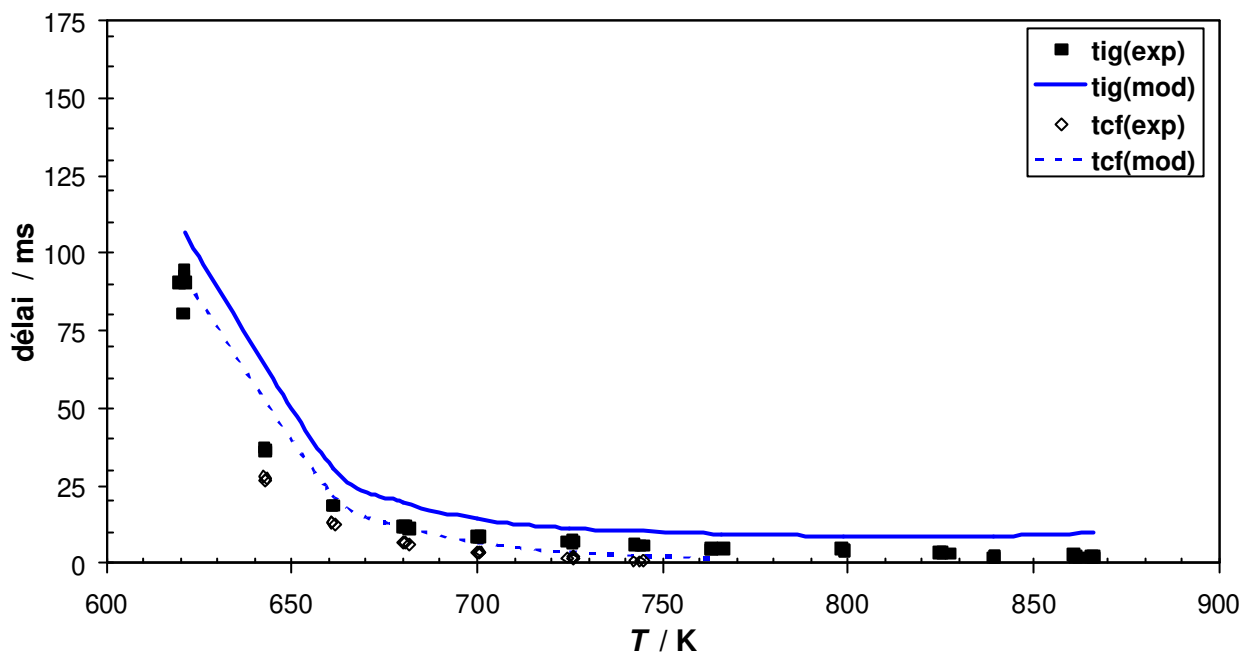


Figure V.46 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation (tig) et de flamme froide (tcf) d'un mélange équimolaire *n*-heptane/benzène prédits par le mécanisme (mod) et les délais expérimentaux (exp). Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p_0 = 350$  torr,  $p = 6,48$  à  $8,56$  bar.

Globalement, la comparaison entre les délais expérimentaux et calculés montre un bon accord. Cependant, à 200 torr l'amplitude du coefficient négatif de température de la courbe des délais d'autoinflammation calculés est plus faible que celle de la courbe des délais expérimentaux.

### V.6.3 Analyses de sensibilité

Dans le but d'analyser l'influence des réactions de chacun des hydrocarbures sur la réactivité du mélange, nous avons effectué des analyses de sensibilité locales puis brutes par rapport au radical OH, au benzène et au *n*-heptane (voir paragraphe 1.4.4.2).

#### V.6.3.1 Analyses de sensibilité locales

Ces analyses ont été effectuées dans les conditions paramétriques suivantes :  $p_0 = 250$  torr,  $T = 725$  K et  $p = 5,33$  bar.

La Figure V.47 présente les profils temporels de température et de concentration des deux hydrocarbures simulés dans ces conditions. La concentration est exprimée en pourcentage d'atomes de carbone provenant du combustible. Pour le combustible constitué du mélange *n*-heptane/benzène, ces pourcentages sont initialement de 54% pour le *n*-heptane et 46% pour le benzène. On remarque que le benzène est consommé

uniquement dans la phase d'autoinflammation : sa concentration reste pratiquement constante jusqu'à 19 ms. La consommation du *n*-heptane démarre à 3 ms et se termine à 20,3 ms.

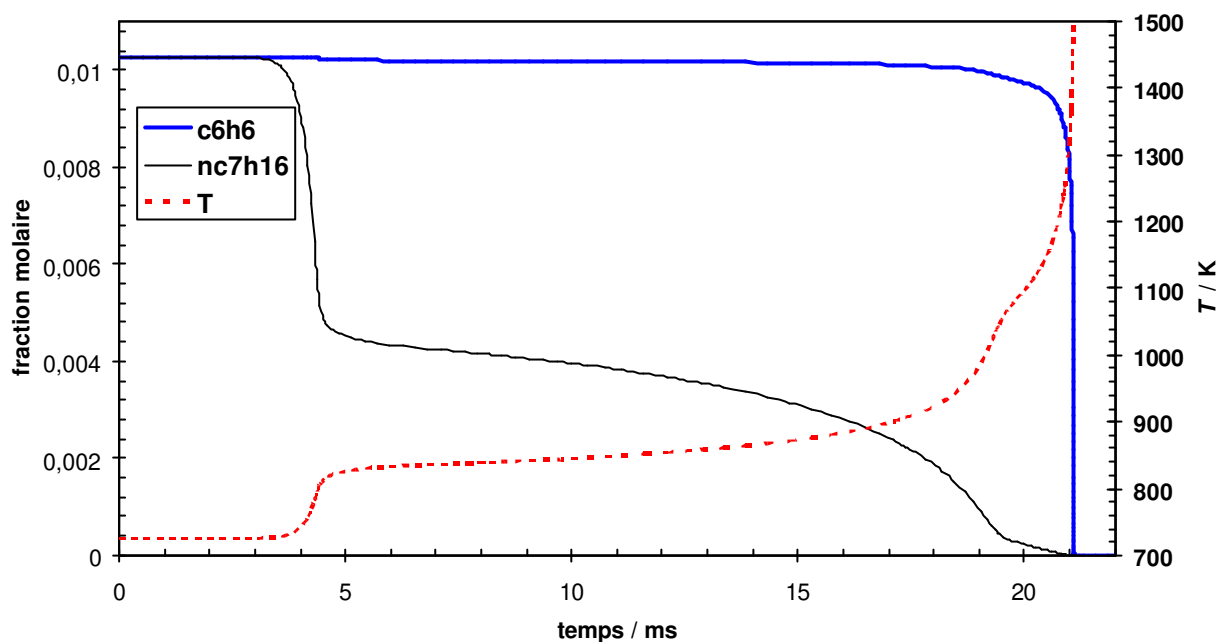


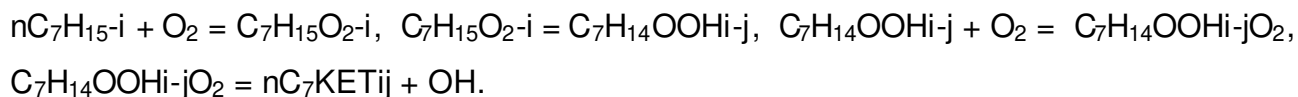
Figure V.47 : Profils simulés de température (T) et des concentrations du *n*-heptane (nc7h16) et du benzène (c6h6) en fonction du temps :  $p = 5,33$  bar,  $T = 725$  K.

Les analyses de sensibilité locales ont été effectuées aux temps 3 et 19 ms par rapport au porteur de chaîne principal, le radical OH, et par rapport aux hydrocarbures *n*-heptane et benzène. Un programme de post-traitement calcule les coefficients de sensibilité normalisés selon l'équation 1.38 (voir paragraphes 1.4.4.2 et 1.4.5.2). Les réactions sont séparées en deux groupes : celles qui ont des coefficients de sensibilité positifs contribuent positivement aux concentrations, celles qui ont des coefficients de sensibilité négatifs contribuent négativement aux concentrations. Dans chaque groupe les réactions sont classées dans l'ordre décroissant de la valeur absolue de leur coefficient.

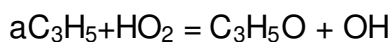
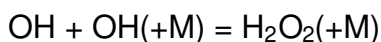
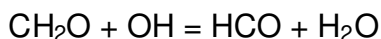
Les Figures V.48 et V.49 présentent les résultats des analyses de sensibilité locales par rapport au radical OH. Au temps 3 ms (Figure V.48), les réactions les plus sensibles appartiennent aux quatre familles de réaction suivantes :

- (1)  $n\text{C}_7\text{H}_{16} + \text{OH} = \text{C}_7\text{H}_{15-i} + \text{H}_2\text{O}$
- (2)  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{OOHi-jO}_2 = n\text{C}_7\text{KETij} + \text{OH}$
- (3)  $n\text{C}_7\text{KETij} = \text{espèce carbonylée} + \text{radical carbonylé} + \text{OH}$
- (4)  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{OOHi-j} = \text{C}_7\text{H}_{14}\text{Ok-l} + \text{OH}$

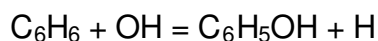
où  $C_7H_{15-i}$  désigne un radical heptyle,  $C_7H_{14}OOHi-jO_2$  désigne un radical hydroperoxyheptylperoxy,  $nC_7KETij$  désigne un cétohydroperoxyde,  $C_7H_{14}OOHi-j$  désigne un radical hydroperoxyheptyle, et  $C_7H_{14}Ok-l$  désigne un hétérocycle oxygéné. Ces quatre familles de réaction appartiennent au mécanisme de basse température du *n*-heptane. Les réactions des familles (2) correspondent à la formation de cétohydroperoxydes qui sont des agents de ramification dégénérée de basse température. Les réactions de la famille (3) sont des étapes de ramification associées au déclenchement du phénomène de flamme froide. Elles sont l'aboutissement de la séquence réactionnelle suivante :



Les réactions de la famille (4) sont des réactions compétitives de l'addition de  $O_2$  sur les radicaux  $C_7H_{14}OOHi-j$ . Au temps 19 ms (Figure V.49), ce sont les réactions suivantes, liées à la chimie de température intermédiaire, qui occupent les premières places du classement :



Parmi les vingt premières réactions les plus sensibles par rapport au radical OH, la seule réaction du mécanisme du benzène qui apparaît au temps 3 ms est la réaction suivante produisant le phénol :



Son coefficient de sensibilité positif ( $1,24 \cdot 10^{-8}$ ) est trois ordres de grandeur plus faible que ceux des réactions de la famille (1) du mécanisme du *n*-heptane. Ceci donne une première indication du faible rôle joué par le benzène dans la réactivité du mélange.

Les Figures V.50 et V.51 présentent les résultats des analyses de sensibilité locale par rapport au *n*-heptane. Les réactions possédant des coefficients de sensibilité négatifs ont des valeurs de coefficient plusieurs ordres de grandeur plus faibles que celles ayant des coefficients positifs, elles n'ont pas été présentées. Les réactions les plus sensibles possédant des coefficients positifs sont des réactions d'arrachement d'un hydrogène au *n*-heptane du type  $RH + X = R^\circ + XH$  où X est l'un des radicaux suivants : OH,  $HO_2$ , H, O,  $CH_3$  et  $CH_3O_2$ . Les deux réactions les plus sensibles correspondent à l'arrachement d'un hydrogène secondaire par le radical OH et forment les radicaux hept-2-yle et hept-3-yle et

V.6 : Mécanisme d'oxydation du mélange *n*-heptane/benzène

une molécule d'eau. Cette caractéristique confirme le rôle essentiel du radical OH dans la consommation du *n*-heptane et donc dans la réactivité du mélange.

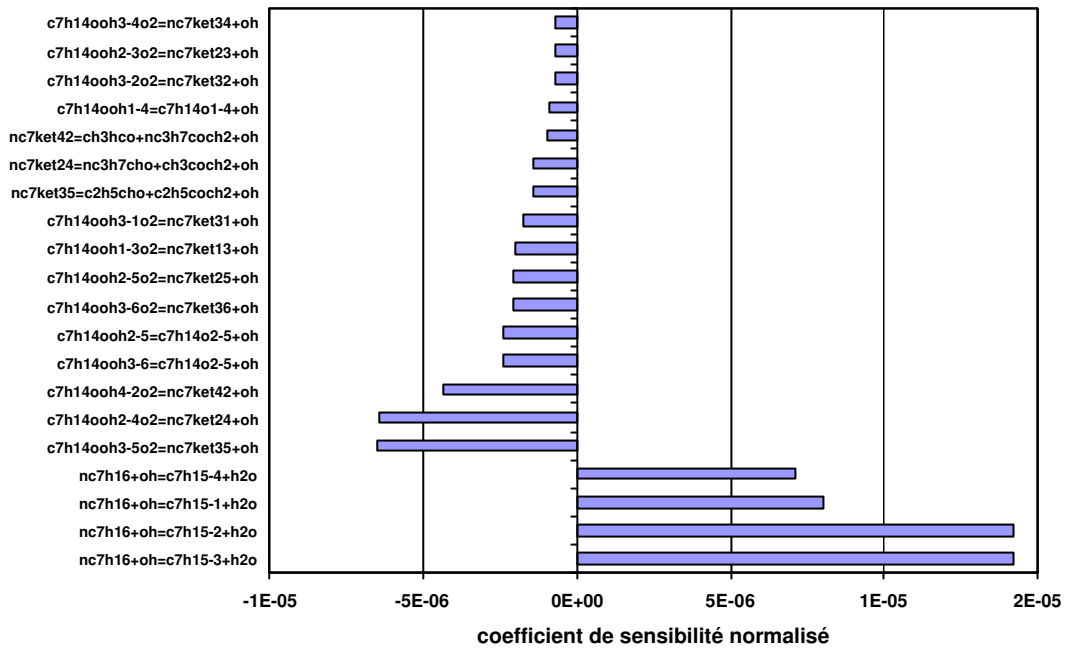


Figure V.48 : Coefficients normalisés de sensibilité par rapport au radical OH au temps 3 ms :  $p = 5,33$  bar,  $T = 725$  K.

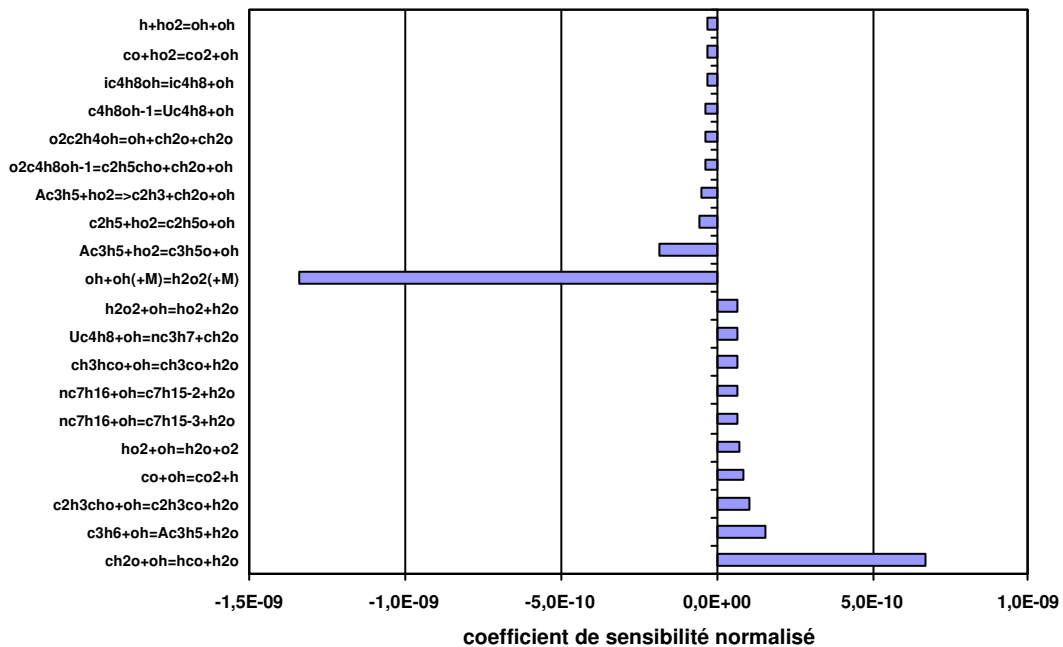


Figure V.49 : Coefficients normalisés de sensibilité par rapport au radical OH au temps 19 ms :  $p = 5,33$  bar,  $T = 725$  K.

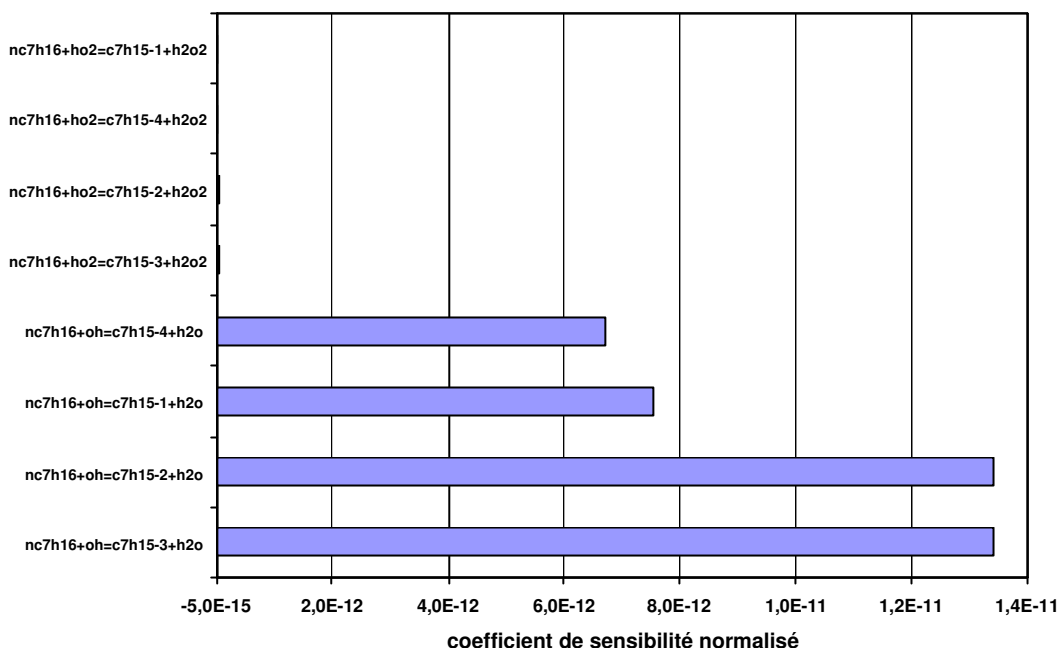


Figure V.50 : Coefficients normalisés de sensibilité par rapport au *n*-heptane au temps 3 ms :  $p_1 = 5,33$  bar,  $T_1 = 725$  K.

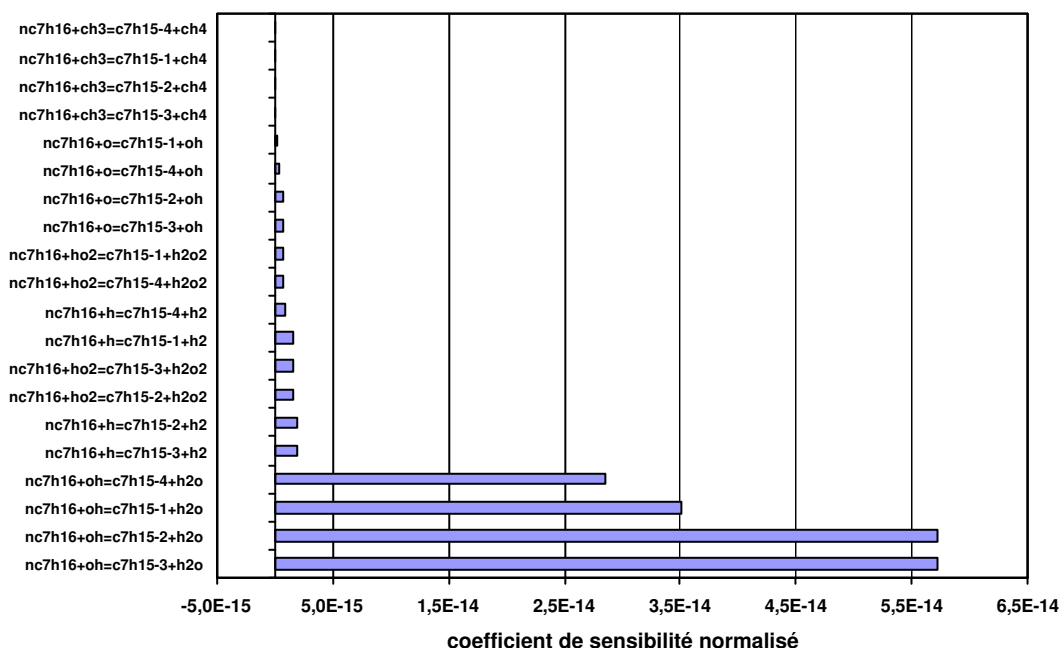


Figure V.51 : Coefficients normalisés de sensibilité par rapport au *n*-heptane au temps 19 ms :  $p = 5,33$  bar,  $T = 725$  K.

Les Figures V.52 et V.53 présentent les résultats des analyses de sensibilité locale par rapport au benzène. Comme dans le cas du *n*-heptane, les réactions possédant des coefficients de sensibilité négatifs ont des valeurs de coefficient qui sont plusieurs ordres de grandeur plus faibles que celles ayant des coefficients positifs, elles n'ont pas été

présentées. La réaction la plus sensible au temps 3 ms est la réaction  $C_6H_6 + OH = C_6H_5OH + H$ . La réaction la plus sensible au temps 19 ms est la réaction  $C_6H_6 + a-C_3H_5 = C_6H_5 + C_3H_6$  correspondant à un arrachement d'hydrogène par le radical allyle et formant le radical phényle. Les autres réactions sensibles sont des réactions avec l'oxygène et l'hydrogène atomiques ainsi que la réaction  $C_7H_8 + H = C_6H_6 + CH_3$  ; une analyse de vitesse de cette dernière réaction montre qu'elle se déroule dans le sens inverse correspondant à une attaque du benzène par le radical méthyle. En résumé, les réactions sensibles pour la consommation du benzène sont des réactions du benzène avec les espèces OH, allyle, CH<sub>3</sub>, O et H.

Il faut souligner l'écart entre les ordres de grandeur des coefficients de sensibilité des réactions du benzène et du *n*-heptane : entre deux et trois ordres de grandeur selon le temps d'analyse. Ceci montre également que le benzène joue un très faible rôle dans la réactivité du mélange *n*-heptane/benzène.

Les analyses de sensibilité locales nous ont permis d'identifier les réactions les plus sensibles pour la concentration du radical OH et des deux hydrocarbures. Pour diverses raisons (caractère local de ces analyses, sens préférentiel des réactions différent du sens direct, mode de calcul des paramètres cinétiques indirects ...), les résultats des analyses de sensibilité locales ne permettent pas à coup sûr, de prédire le rôle favorable ou défavorable de ces réactions sensibles. Des analyses de sensibilité brutes ont donc été effectuées pour mesurer l'influence de ces réactions sur les délais d'autoinflammation et les concentrations du radical OH et des deux hydrocarbures.

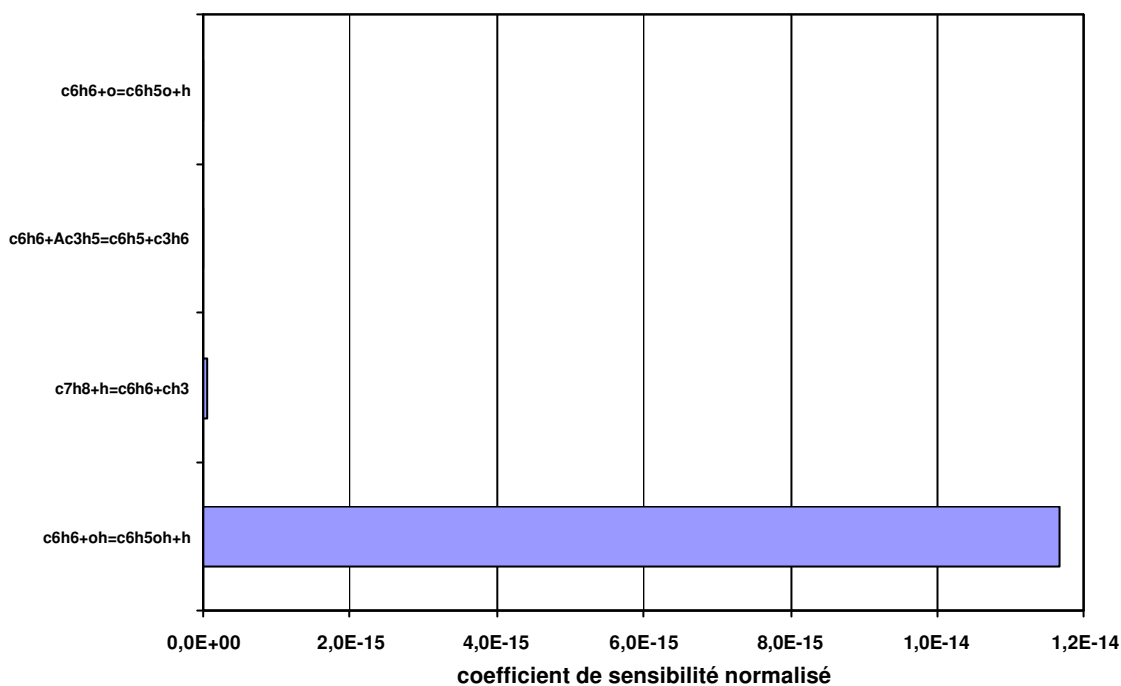


Figure V.52 : Coefficients normalisés de sensibilité par rapport au benzène au temps 3 ms :  $p = 5,33$  bar,  $T = 725$  K.

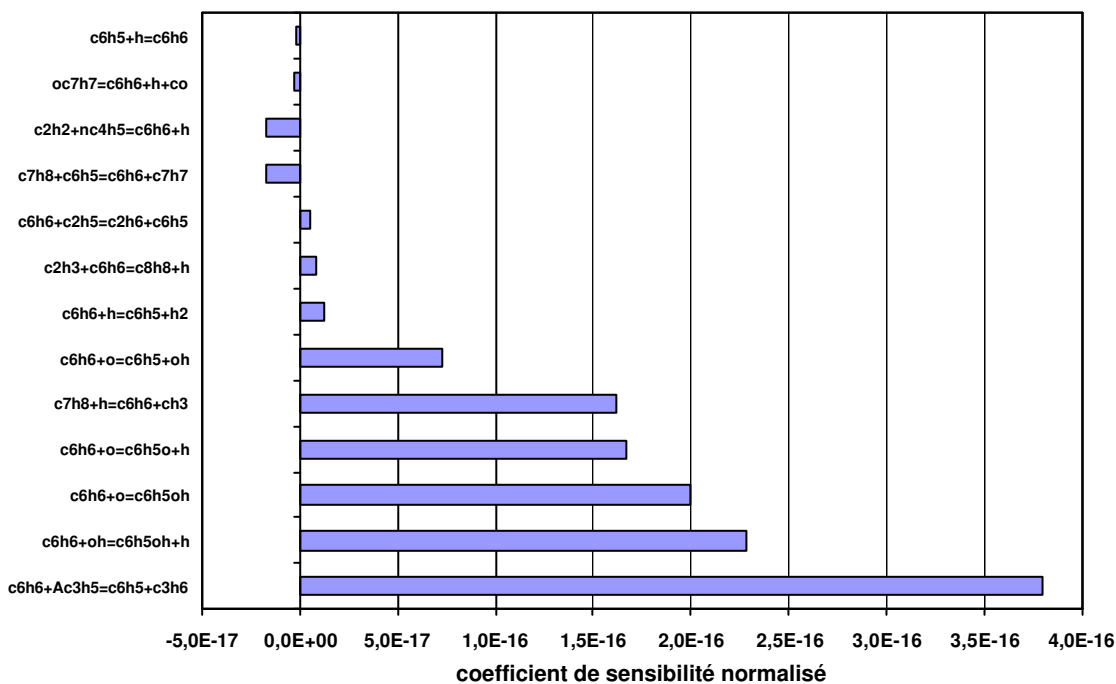
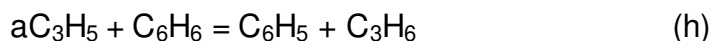
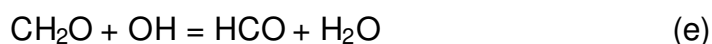
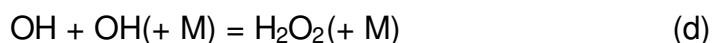
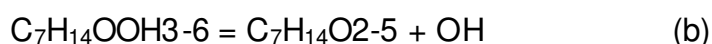
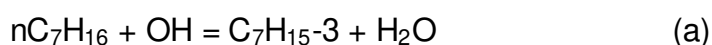


Figure V.53 : Coefficients normalisés de sensibilité par rapport au benzène au temps 19 ms :  $p = 5,33$  bar,  $T = 725$  K.

### V.6.3.2 Analyses de sensibilité brutes

Les analyses de sensibilité brute consistent à multiplier le facteur préexponentiel direct des réactions choisies par un coefficient donné et à observer l'effet de cette modification sur les délais d'autoinflammation et sur les concentrations des espèces étudiées (radical OH, n-heptane et benzène) à un temps choisi. Pour ces analyses de sensibilité brute, nous avons généralement choisi les réactions occupant la première place dans le classement des réactions sensibles et ce dans chaque groupe (le groupe des réactions ayant des coefficients de sensibilité positifs et le groupe de celles ayant des coefficients de sensibilité négatifs) et pour chacune des espèces (le radical OH et les combustibles). Ces réactions sont les suivantes :



Notons qu'une analyse de vitesse a montré que les réactions (a), (b), (c), (e), (f) et (h) ont globalement des vitesses nettes positives, par contre les réactions (d) et (g) ont des vitesses nettes négatives. La réaction (d) s'effectue donc dans le sens de décomposition du peroxyde d'hydrogène et la réaction (g) dans celui de l'attaque du radical méthyle sur le benzène.

#### V.6.3.2.a Effet sur les délais

L'effet sur les délais d'autoinflammation a été étudié pour les réactions (a) à (e) avec un coefficient multiplicatif égal à 10. La pression initiale choisie est identique à celle des analyses de sensibilité locales : 250 torr. Les Figures V.54 à V.58 présentent la comparaison entre les résultats obtenus avec le mécanisme original et ceux obtenus avec le mécanisme modifié.

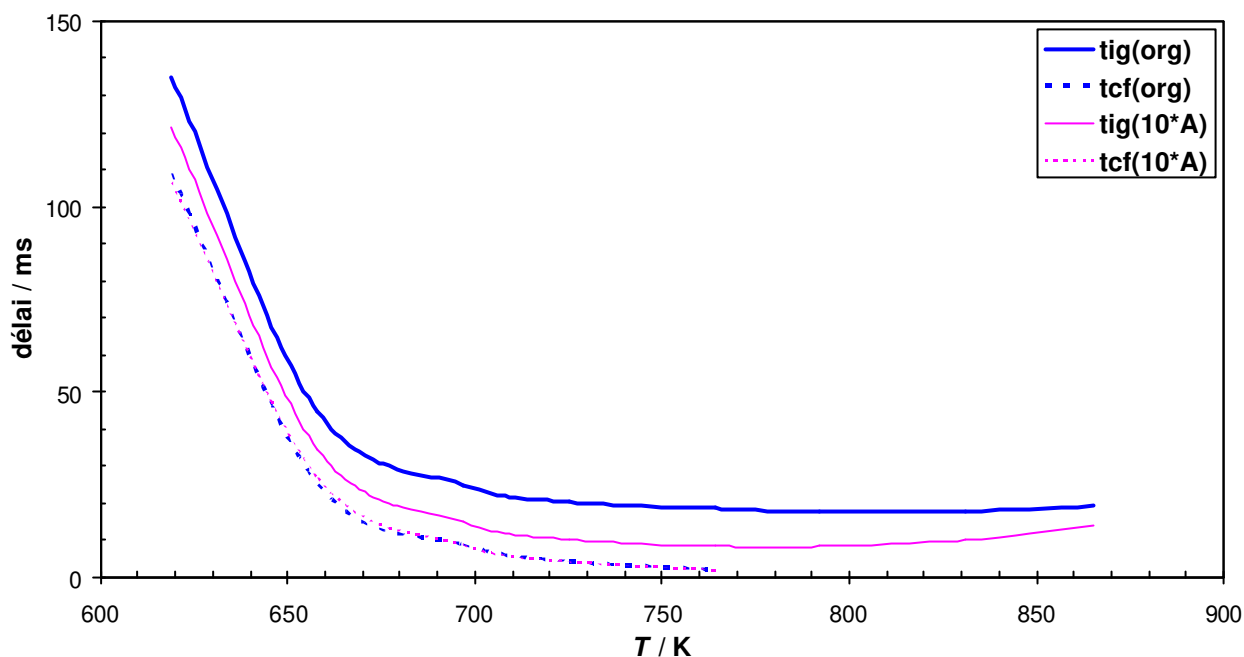


Figure V.54 : Comparaison entre les délais de flamme froide (tcf) et d'autoinflammation (tig) simulés avec le mécanisme original (org) et ceux simulés avec le mécanisme modifié en multipliant le facteur préexponentiel de la réaction (a) :  $n\text{C}_7\text{H}_{16} + \text{OH} = \text{C}_7\text{H}_{15-2} + \text{H}_2\text{O}$  par 10 ( $10^*A$ ),  $p_0 = 250$  torr.

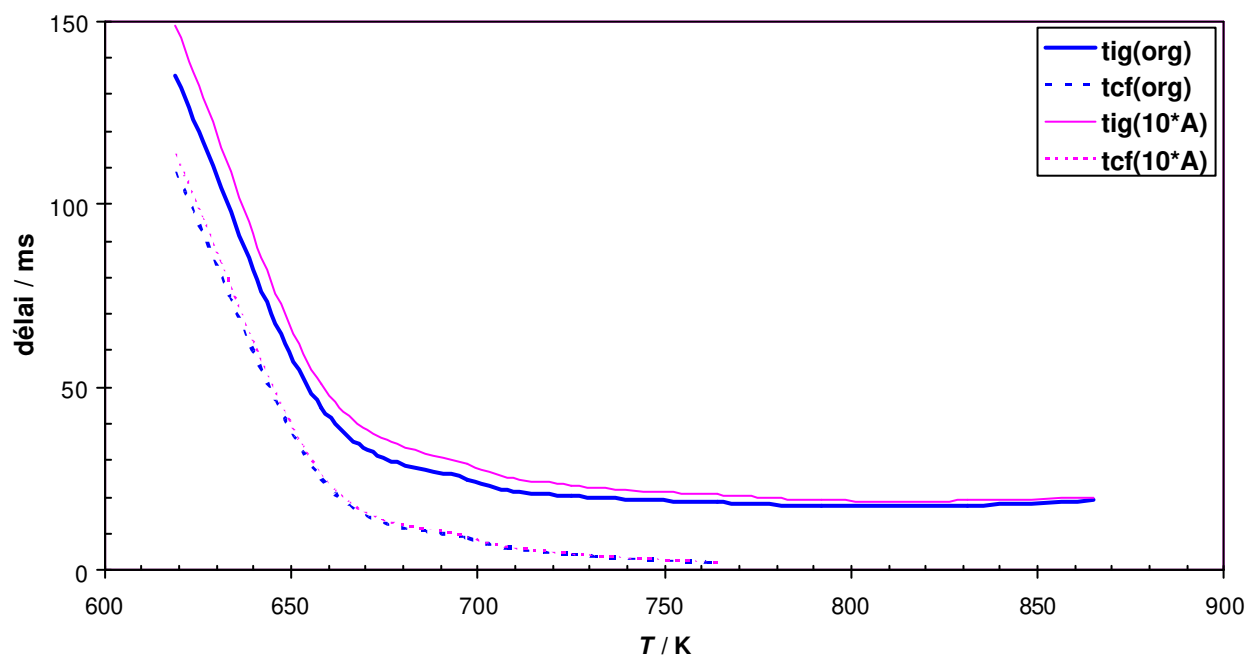


Figure V.55 : Comparaison entre les délais de flamme froide (tcf) et d'autoinflammation (tig) simulés avec le mécanisme original (org) et ceux simulés avec le mécanisme modifié en multipliant le facteur préexponentiel de la réaction (b) :  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{OOH}_{3-6} = \text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_{2-5} + \text{OH}$  par 10 ( $10^*A$ ),  $p_0 = 250$  torr.

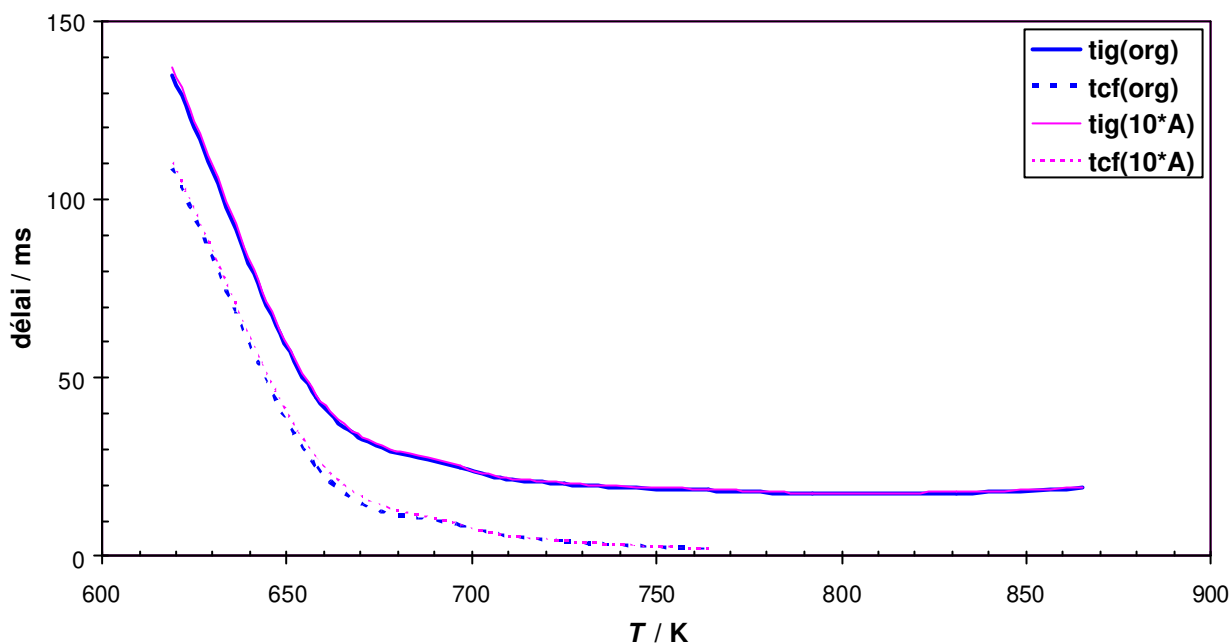


Figure V.56 : Comparaison entre les délais de flamme froide (tcf) et d'autoinflammation (tig) simulés avec le mécanisme original (org) et ceux simulés avec le mécanisme modifié en multipliant le facteur préexponentiel de la réaction (c) :  $C_6H_6 + OH = C_6H_5OH + H$  par 10 ( $10^*A$ ),  $p_0 = 250$  torr.

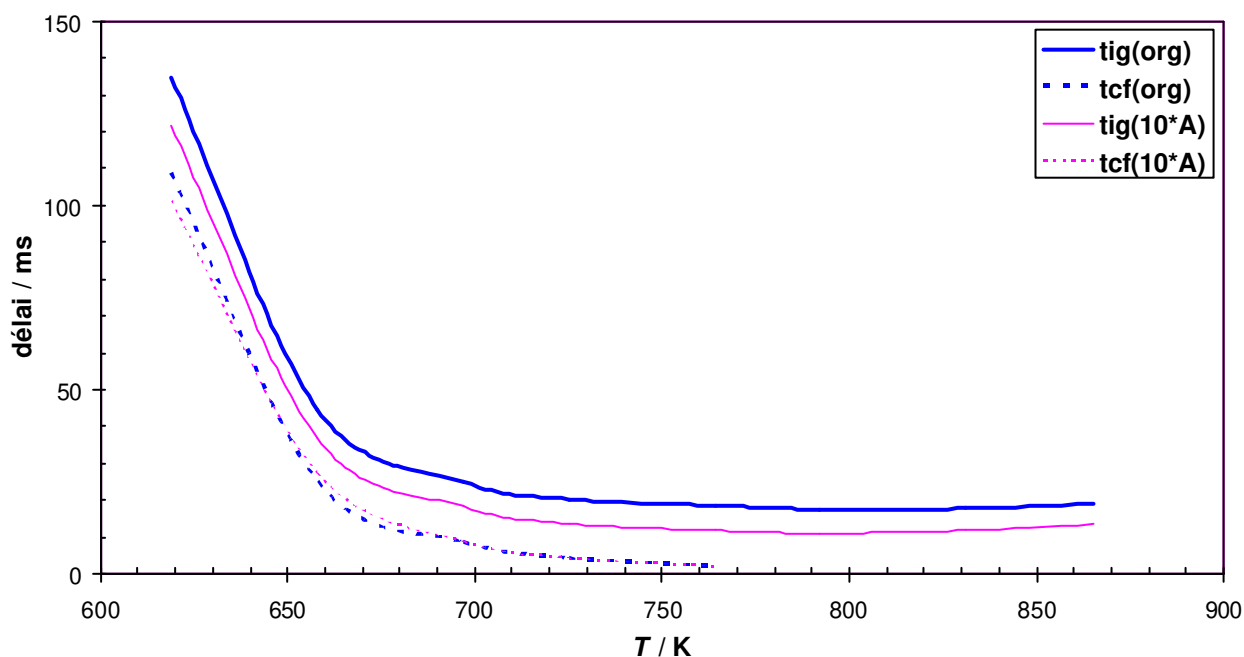


Figure V.57 : Comparaison entre les délais de flamme froide (tcf) et d'autoinflammation (tig) simulés avec le mécanisme original (org) et ceux simulés avec le mécanisme modifié en multipliant le facteur préexponentiel de la réaction (d) :  $OH + OH (+M) = H_2O_2 (+M)$  par 10 ( $10^*A$ ),  $p_0 = 250$  torr.

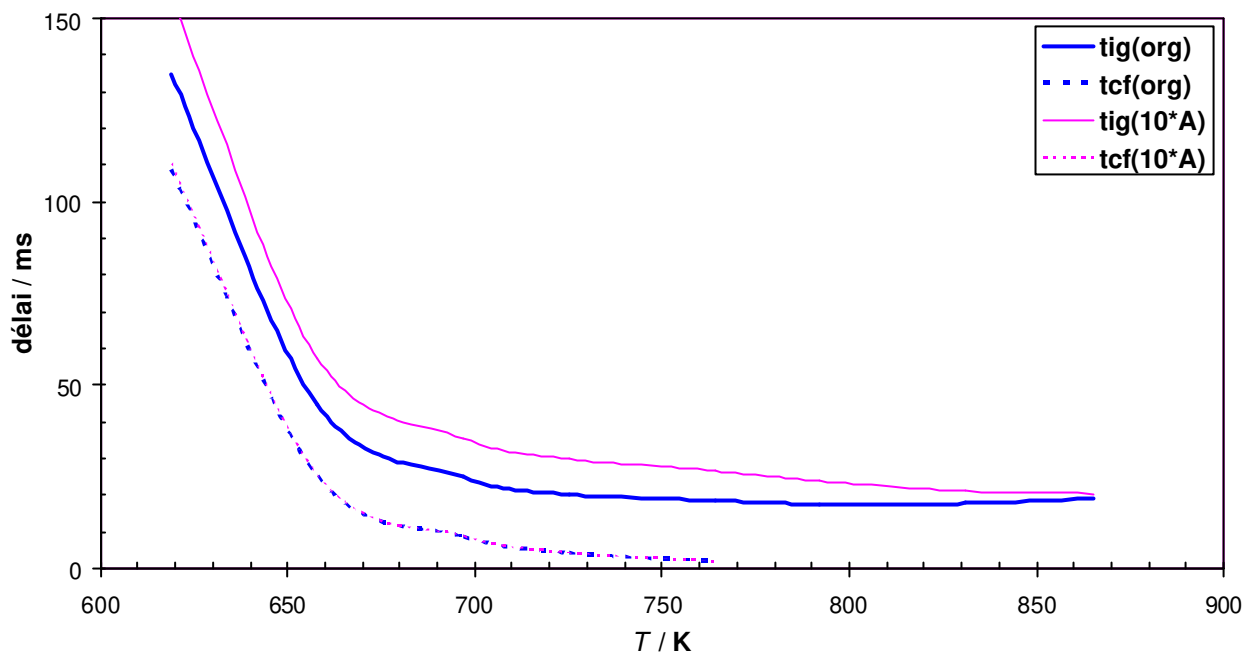


Figure V.58 : Comparaison entre les délais de flamme froide (tcf) et d'autoinflammation (tig) simulés avec le mécanisme original (org) et ceux simulés avec le mécanisme modifié en multipliant le facteur préexponentiel de la réaction (e) :  $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$  par 10 ( $10^*A$ ),  $p_0 = 250$  torr.

Les Figures V.54 et V.55 montrent que l'accélération de la réaction (a) a pour effet de diminuer les délais d'autoinflammation alors que l'accélération de la réaction (b) a un effet inverse. Ce comportement est cohérent avec les signes opposés des coefficients de sensibilité de ces réactions. L'accélération de la réaction (a), qui a le plus grand coefficient de sensibilité positif par rapport au radical OH, augmente la concentration du radical OH ce qui se traduit par une augmentation de la réactivité, et par conséquent une diminution des délais d'autoinflammation. Par contre, l'accélération de la réaction (b), qui a un coefficient de sensibilité négatif par rapport au radical OH, diminue la concentration du radical OH ce qui se traduit par une diminution de la réactivité, et par conséquent une augmentation des délais d'autoinflammation. Les résultats de l'analyse relative à ces deux réactions sont en accord avec ceux obtenus par Curran et coll. dans le cas d'un mélange *n*-heptane/"air" comprimé dans la MCR de Lille [Curran (1998a)]. Curran explique que les réactions de la famille (4) ralentissent la réactivité parce qu'elles sont compétitives des réactions  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{OOHi-j} + \text{O}_2 = \text{C}_7\text{H}_{14}\text{OOHi-jO}_2$  conduisant aux étapes de ramification de basse température (réaction de la famille (3)).

La Figure V.56 met en évidence une faible influence de la réaction (c) sur les délais ce qui est en adéquation avec la faible valeur (par comparaison à ceux des réactions (a) et (b)) de son coefficient de sensibilité par rapport au radical OH.

Les Figures V.57 et V.58 indiquent un effet opposé de l'accélération des réactions (d) et (e) sur les délais d'autoinflammation. Ceci est cohérent avec les signes opposés de leur coefficient de sensibilité par rapport au radical OH. L'effet est plus marqué pour la réaction (d) dont le coefficient de sensibilité ( $-1,34 \cdot 10^{-9}$ ) est plus élevé que celui de la réaction (e) ( $6,68 \cdot 10^{-10}$ ).

**En conclusion**, lors des analyses de sensibilité brutes, les modifications opérées sur les facteurs préexponentiels produisent des effets sur les délais dont l'amplitude est généralement en accord avec les écarts entre les valeurs relatives des coefficients de sensibilité locaux des réactions. Ces analyses de sensibilité brutes relatives aux délais nous confirment le faible rôle joué par les réactions liées au benzène (réaction (c), (f), (g) et (h)) dans la détermination des délais d'autoinflammation du mélange n-heptane/benzène et donc dans sa réactivité.

#### **V.6.3.2.b Effet sur les concentrations du radical OH, du benzène et du n-heptane**

L'effet sur les concentrations du radical OH, du benzène, du n-heptane a été mesuré pour les réactions (a) à (e) après multiplication de leur facteur préexponentiel par un coefficient égal à 10. Pour les réactions (f) à (h) qui possèdent des coefficients de sensibilité locaux plus faibles que ceux des réactions (a) à (e), le coefficient multiplicatif a été choisi égal à 100 pour avoir des effets mesurables. Nous avons choisi d'effectuer ces calculs au temps  $t = 9$  ms. Afin de mesurer l'effet de la modification sur la fraction massique de l'espèce, nous calculons un écart relatif défini par l'expression suivante :

$$Ecart\ relatif = \frac{Y_m - Y_o}{Y_o} \quad \text{Eq. V.1}$$

où  $Y_m$  est la fraction massique calculée après modification du facteur préexponentiel et  $Y_o$  est la fraction massique calculée avec le mécanisme original.

Les Figures V.59 à V.61 présentent la comparaison des écarts relatifs obtenus pour les réactions (a) à (h). Les conditions paramétriques des simulations sont :  $p = 5,33$  bar et  $T = 725$  K. Les valeurs de l'écart relatif sont calculées au temps 9 ms.

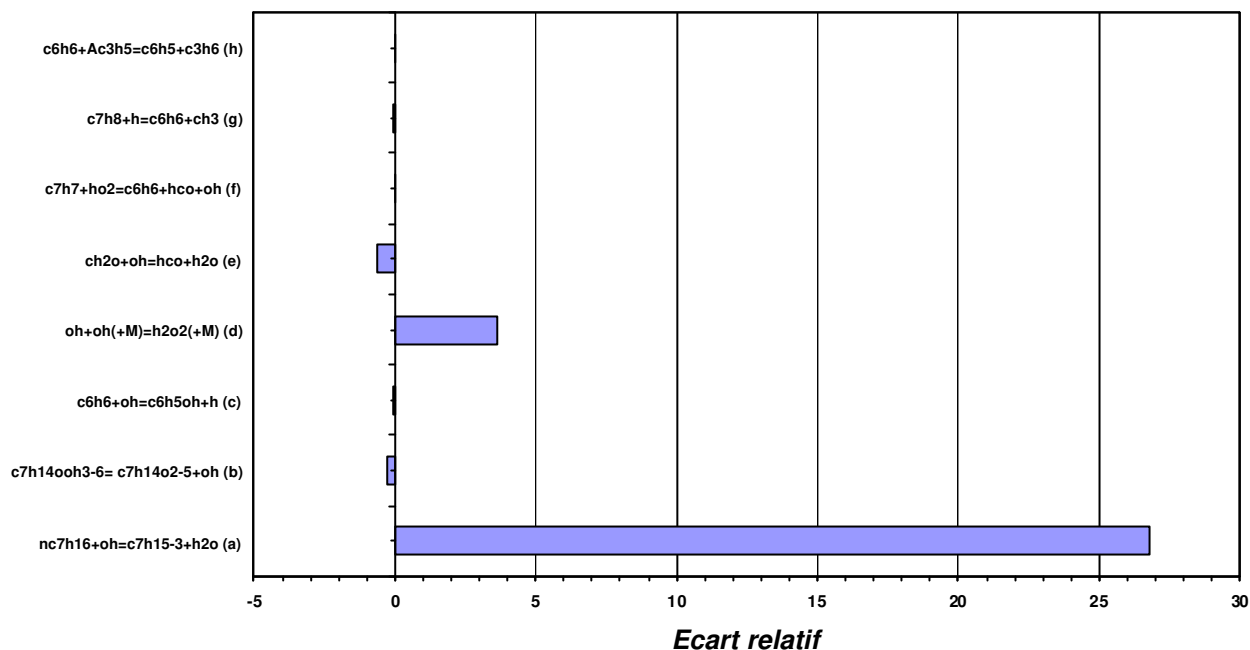


Figure V.59 : Comparaison des écarts relatifs par rapport à la fraction massique du radical OH,  $p = 5,33$  bar,  $T = 725$  K,  $t = 9$  ms.

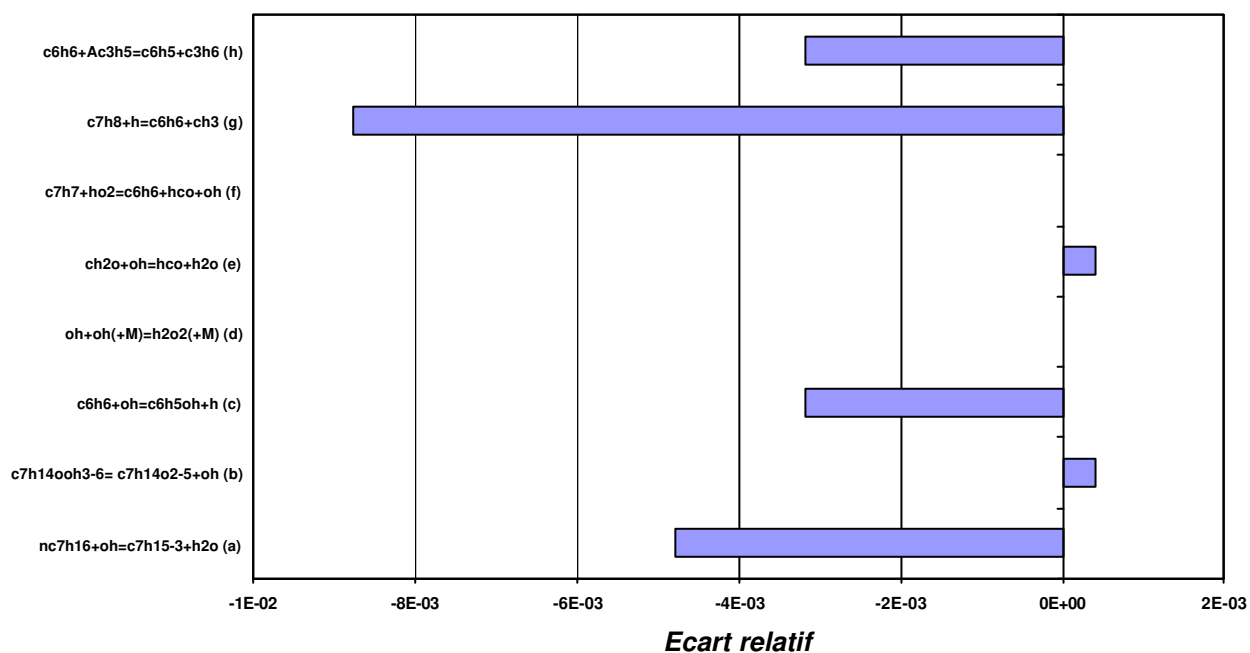


Figure V.60 : Comparaison des écarts relatifs par rapport à la fraction massique du benzène,  $p = 5,33$  bar,  $T = 725$  K,  $t = 9$  ms.

### V.6 : Mécanisme d'oxydation du mélange *n*-heptane/benzène

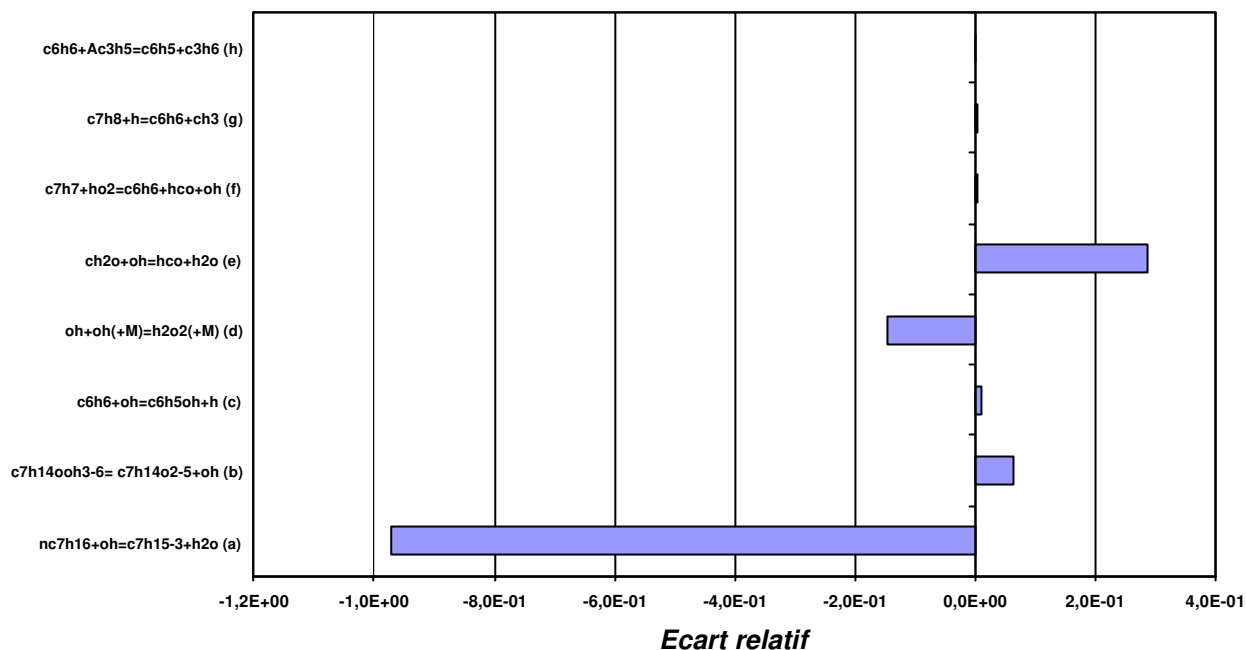


Figure V.61 : Comparaison des écarts relatifs par rapport à la fraction massique du *n*-heptane,  $p = 5,33$  bar,  $T = 725$  K,  $t = 9$  ms.

Nous remarquons que l'accélération de la réaction (a) augmente la fraction massique du radical OH (Figure V.59), et par suite va accroître la consommation des deux hydrocarbures ce qui est en accord avec la diminution de leur fraction massique (Figures V.60 et V.61). Par contre l'accélération de la réaction (b) donne des effets opposés comme prévu par les analyses de sensibilité locales. L'accélération des réactions (c), (f), (g) et (h), qui appartiennent au mécanisme du benzène, diminuent la fraction massique du radical OH et augmentent la fraction massique du *n*-heptane ; ces effets sont cependant négligeables par rapport à ceux des réactions (a) et (b) du mécanisme du *n*-heptane. On peut en conclure que les réactions du mécanisme du benzène ont tendance à diminuer la réactivité du *n*-heptane et donc celle du mélange (qui est liée à la concentration du radical OH) mais de manière négligeable. Une analyse de contribution à la formation et à la consommation du radical OH, effectuée pour une période temporelle avant l'autoinflammation (0 à 8 ms), montre que les réactions (c), (f), (g) et (h) ont des contributions inférieures à 0,1%. Ce résultat confirme que la contribution des réactions du benzène à la réactivité du mélange est négligeable. Cette conclusion nous a amenés à vérifier l'hypothèse selon laquelle le benzène joue un rôle de diluant dans l'autoinflammation en MCR du mélange équimolaire *n*-heptane/benzène.

### V.6.4 Rôle de diluant du benzène dans un mélange équimolaire *n*-heptane/benzène

Pour vérifier que le benzène joue le rôle de diluant dans l'autoinflammation du mélange équimolaire *n*-heptane/benzène, nous avons effectué des simulations en donnant au benzène le comportement d'un inerte. Nous avons créé une espèce fictive "benz" possédant les mêmes propriétés thermodynamiques que celles du benzène mais cinétiquement inactive. Les simulations effectuées avec un benzène inerte ont été comparées à celles réalisées avec le benzène réactif. Les Figures V.62 et V.63 présentent ces comparaisons pour les deux pressions initiales extrêmes : 200 et 350 torr. Les délais calculés sont identiques et le benzène se comporte comme un diluant inerte dans le mélange équimolaire *n*-heptane/benzène.

Dans le cadre de cette thèse, l'inertie chimique du benzène a été vérifiée expérimentalement par des mesures en MCR. Des analyses qualitatives ont été effectuées lors du délai d'autoinflammation d'un mélange équimolaire *n*-heptane/benzène :  $T = 725 \text{ K}$ ,  $p = 5 \text{ bar}$  et  $\Phi = 1$ . Les délais d'autoinflammation et de flamme froide mesurés sont respectivement 18 et 4 ms. Les prélèvements sont effectués aux instants 17,9 et 13 ms. Aucun produit d'oxydation du benzène n'a pu être mis en évidence.

Si le benzène se comporte comme un diluant pendant le délais d'autoinflammation, il est tout de même consommé pendant la phase finale de l'autoinflammation. Les simulations illustrées à la Figure V.47 montrent que le début de la consommation du benzène intervient vers 900 K et est marqué par un changement de pente sur les profils du *n*-heptane et de température, à 19,5 ms, pendant la phase de croissance exponentielle de la température. Ce changement de pente est associé à un premier stade dans la consommation du benzène. Durant ce premier stade la consommation du benzène est très faible : environ 2% et s'accompagne d'un ralentissement de la consommation du *n*-heptane.

En **conclusion**, nous avons construit un mécanisme du mélange *n*-heptane/benzène qui comporte 627 espèces et 3074 réactions. Ce mécanisme a été testé dans des conditions paramétriques correspondant à des mesures de délais d'autoinflammation en MCR pour un mélange équimolaire *n*-heptane/benzène. Globalement, la comparaison entre les délais expérimentaux et calculés montre un bon accord.

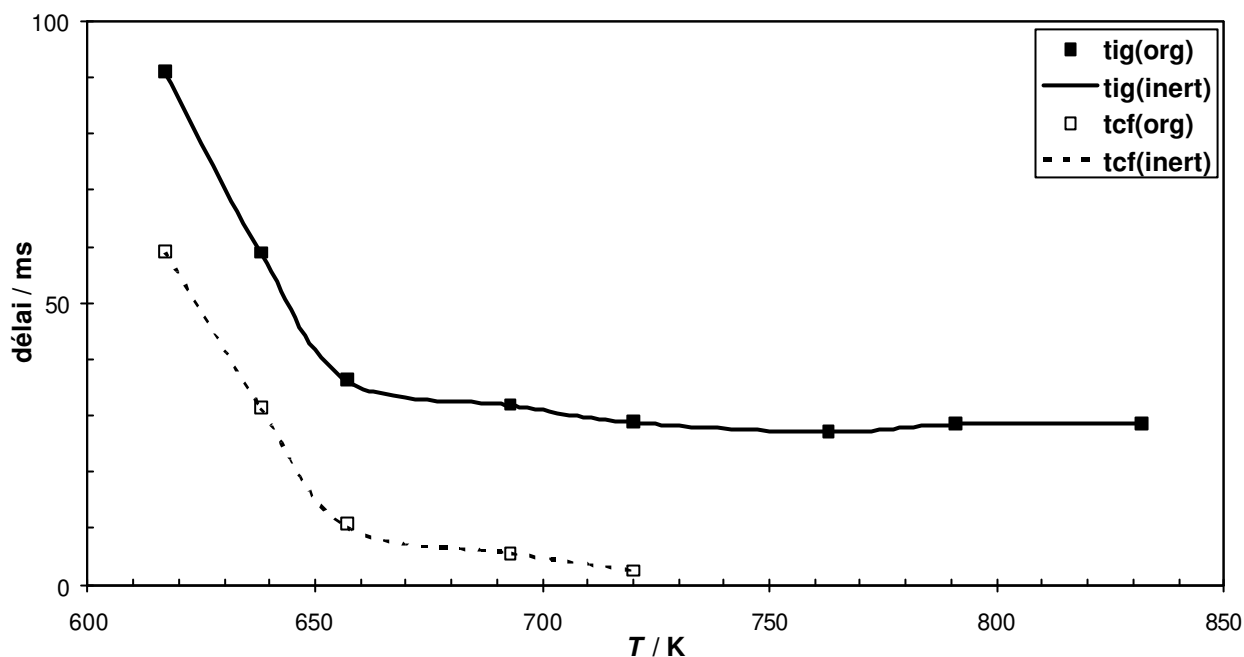


Figure V.62 : Comparaison entre les délais de flamme froide (tcf) et d'autoinflammation (tig) simulés avec le benzène réactif (org) et avec le benzène inerte (inert),  $p_0 = 200$  torr.

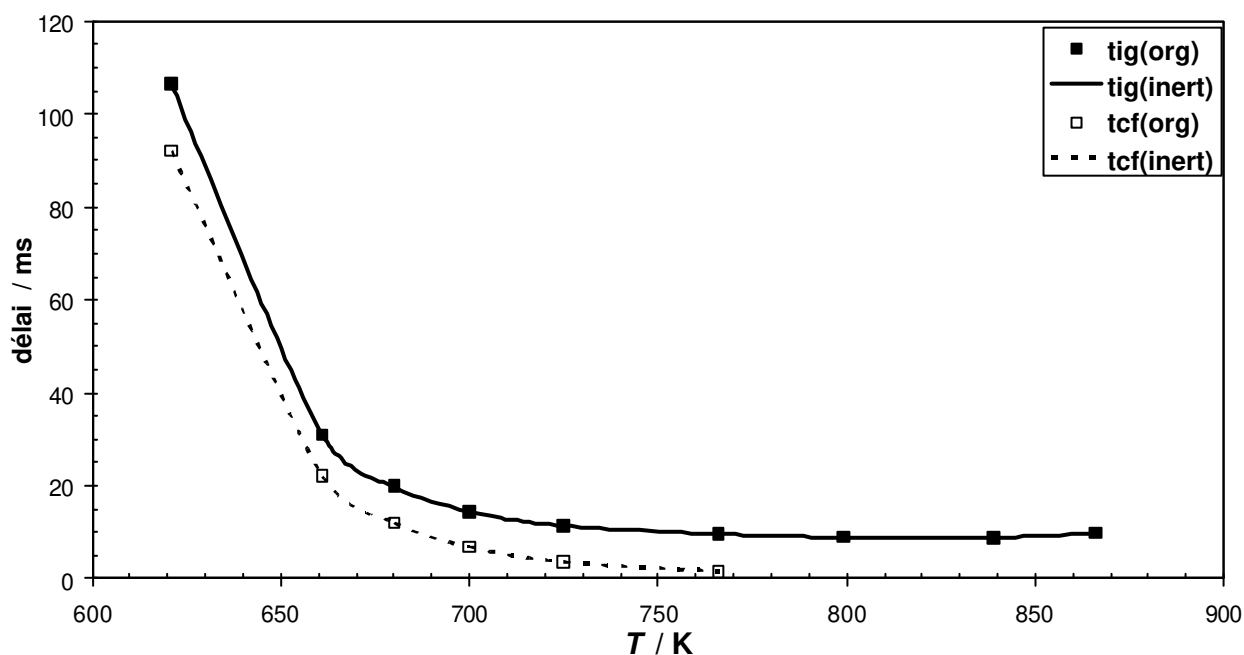


Figure V.63 : Comparaison entre les délais de flamme froide (tcf) et d'autoinflammation (tig) simulés avec le benzène réactif (org) et avec le benzène inerte (inert),  $p_0 = 350$  torr.

Des analyses de sensibilité locales ont confirmé le rôle essentiel du radical OH dans la consommation du *n*-heptane et donc dans la réactivité du mélange. Elles ont aussi montré que les réactions sensibles pour la consommation du benzène sont des réactions du benzène avec les espèces OH, allyle, CH<sub>3</sub>, O et H.

Des analyses de sensibilité brutes ont indiqué que l'amplitude des effets d'une modification du facteur préexponentiel d'une réaction sensible sur les délais est généralement en accord avec les écarts observés entre les valeurs relatives des coefficients de sensibilité locaux des réactions. Elles ont confirmé le faible rôle joué par les réactions liées au benzène dans la détermination des délais d'autoinflammation du mélange *n*-heptane/benzène et donc dans sa réactivité. Les réactions du mécanisme du benzène ont tendance à diminuer la réactivité du *n*-heptane et donc celle du mélange, mais de manière négligeable.

Nous avons ensuite montré par expérience et la modélisation que le benzène se comporte comme un diluant et non comme inhibiteur dans le mélange équimolaire *n*-heptane/benzène. Il est malgré tout consommé pendant la phase d'autoinflammation lorsque la température atteint 900 K.

Dans le cas d'un mélange de deux hydrocarbures qui présentent une différence importante de réactivité, la réactivité du mélange est gérée par le mécanisme d'oxydation de l'hydrocarbure le plus réactif : dans le cas présent il s'agit du mécanisme du *n*-heptane.

## V.7 Influence d'un aromatique sur l'autoinflammation du *n*-heptane

Nous venons de voir dans le paragraphe précédent que le benzène ne formait pas de produits d'oxydation en présence du *n*-heptane. Par contre, le toluène forme des produits d'oxydation lorsqu'il est mélangé avec des alcanes comme l'*iso*-octane, le *n*-heptane et le *n*-pentane (*paragraphes V.3, V.4 et V.5*).

Dans le but d'étudier l'influence de l'aromatique (toluène et benzène) dans un mélange alcane/aromatique, les délais d'autoinflammation et de flamme froides du *n*-heptane seul ont été mesurés dans le cadre de cette thèse. Ces mesures ont été effectués dans les mêmes conditions expérimentales que celles des mélanges *n*-heptane/toluène et *n*-heptane/benzène déjà réalisés au laboratoire [*Vanhove (2004)*] en remplaçant l'aromatique par de l'azote :  $\Phi = 1$ ,  $p = 3,56$  à  $7,16$  bar et  $p_0 = 200, 300$  et  $350$  torr. Dans le cas des pressions  $p_0$  égales à 300 et 350 torr, nous n'avons pas pu mesurer les délais du *n*-heptane seul au-delà de 730 K en raison de la réactivité des mélanges pendant la phase de compression.

Les Figures V.64 à V.69 présentent sous la forme d'un diagramme Arrhenius les délais d'autoinflammation et de flamme froide mesurés pour les deux mélanges

*n*-heptane/toluène, *n*-heptane/benzène et le *n*-heptane seul. Le coefficient de température  $E$  observé pour les délais de flamme froide est identique pour les trois combustibles. La même remarque peut être faite pour les délais d'autoinflammation dans le domaine de température situé avant la zone du coefficient négatif de température ( $\approx 700$  K). La présence d'un aromatique influence seulement le facteur préexponentiel  $A$  de la loi d'Arrhenius : celle-ci diminue dans l'ordre *n*-heptane/toluène, *n*-heptane/benzène et le *n*-heptane seul. Au-delà de 700 K, nous observons que les délais d'autoinflammation du *n*-heptane seul deviennent plus importants que ceux des mélanges *n*-heptane/toluène et *n*-heptane/benzène. Ce comportement est particulièrement évident pour les mesures effectués à  $p_0 = 200$  torr où les délais ont pu être mesurés jusqu'à 760 K. Ceci indique qu'à plus haute température l'aromatique influence la vitesse globale du processus d'oxydation et modifie le facteur  $E$ . Nous constatons également que les délais du mélange *n*-heptane/toluène restent supérieurs à ceux du mélange *n*-heptane/benzène. Pour les pressions  $p_0$  égales à 300 et 350 torr, l'écart entre ces délais s'accroît lorsque la température augmente : ceci indique une réactivité croissante avec la température du mélange *n*-heptane/benzène, alors que pour le mélange *n*-heptane/toluène la réactivité décroît avec la température (présence d'un coefficient négatif de température). Pour la pression  $p_0$  égale à 200 torr, l'écart entre les délais des mélanges *n*-heptane/toluène et *n*-heptane/benzène est par contre conservé : le coefficient  $E$  reste identique. On en conclut qu'au dessus de 700 K la pression influe différemment sur la réactivité des trois combustibles.

Les Figures V.70 à V.75 présentent des comparaisons sous la forme d'un diagramme Arrhenius des délais d'autoinflammation et de flamme froide simulés pour les trois mélanges *n*-heptane/toluène, *n*-heptane/benzène et du *n*-heptane seul :  $\Phi = 1$ ,  $p = 5,4$  à  $7,16$  bar et  $p_0 = 200, 300$  et  $350$  torr. L'accord expérience-modélisation a déjà été présenté dans les paragraphes V.4.2 et V.6.2.

Le coefficient de température  $E$  observé pour les délais simulés de flamme froide est identique pour les trois combustibles. La même remarque peut être faite pour les délais d'autoinflammation dans le domaine de température situé avant la zone du coefficient négatif de température ( $\approx 700$  K). La présence d'un aromatique influence le facteur préexponentiel  $A$  de la loi d'Arrhenius uniquement dans le cas du toluène. L'ajout du benzène au *n*-heptane ne modifie pas les délais simulés par rapport à ceux du *n*-heptane seul. Ceci montre que la chimie d'oxydation du mélange *n*-heptane/benzène n'est pas bien reproduite par le mécanisme.

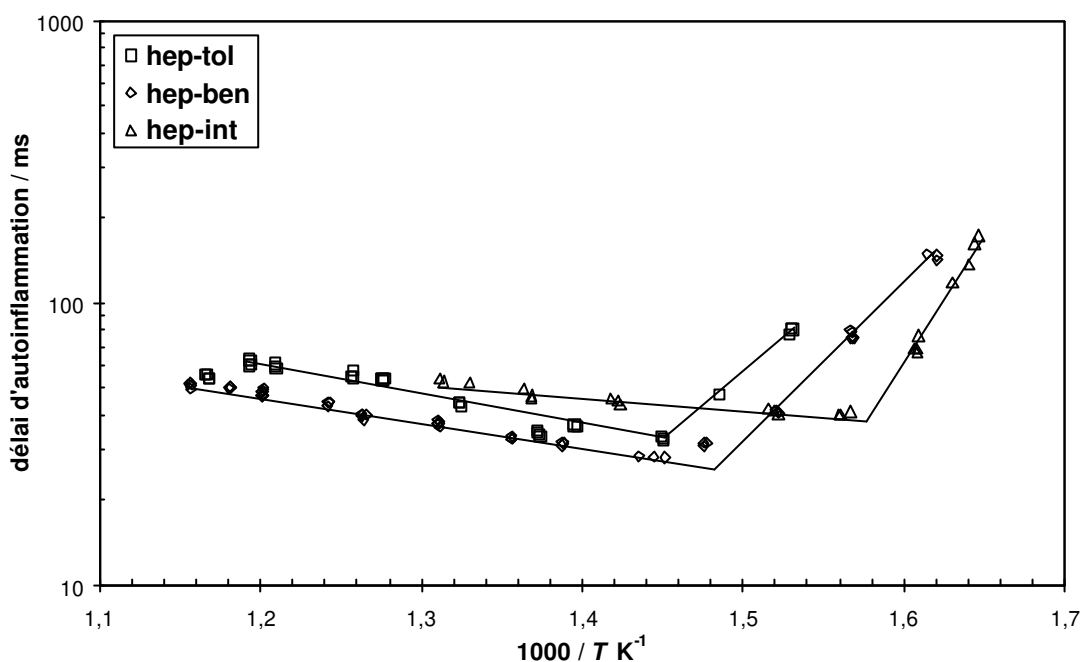


Figure V.64 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation expérimentaux mesurés lors de l'autoinflammation des mélanges *n*-heptane/toluène (hep-tol), *n*-heptane/benzène (hep-ben) et *n*-heptane/inerte (hep-int). Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 3,56$  à  $4,67$  bar et  $p_0 = 200$  torr.

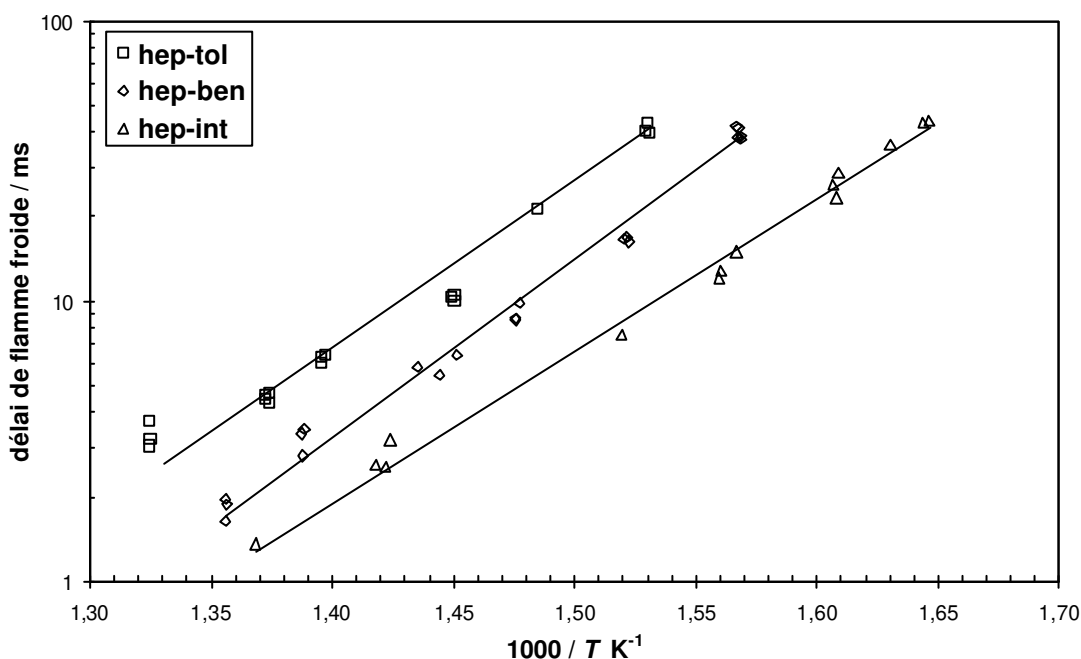


Figure V.65 : Comparaison entre les délais de flamme froide expérimentaux mesurés lors de l'autoinflammation des mélanges *n*-heptane/toluène (hep-tol), *n*-heptane/benzène (hep-ben) et *n*-heptane/inerte (hep-int). Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 3,56$  à  $4,67$  bar et  $p_0 = 200$  torr.

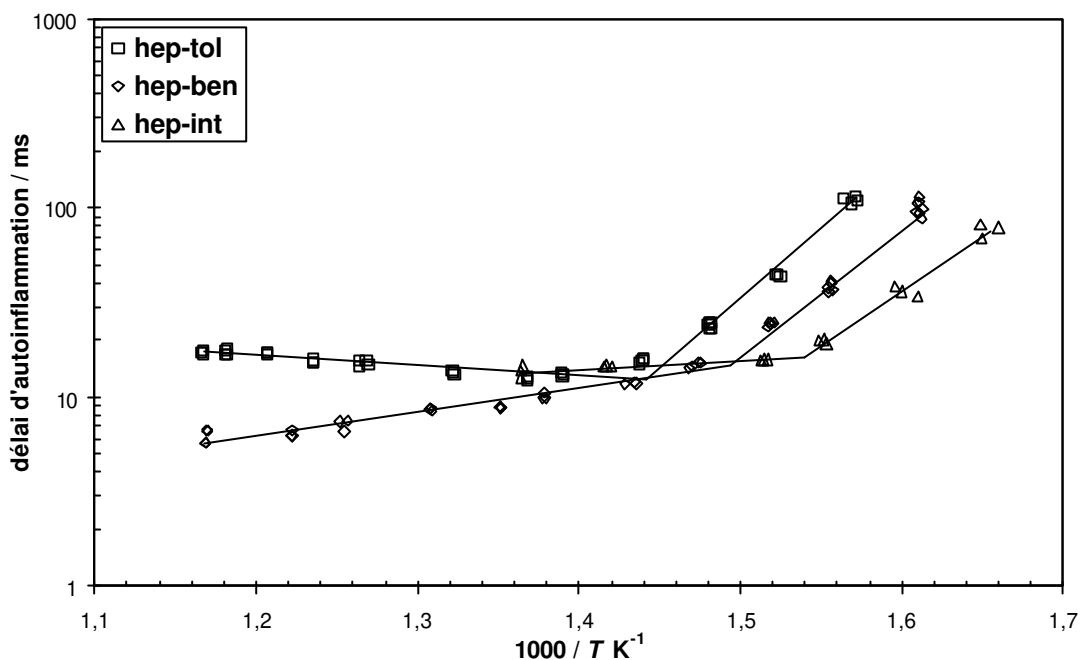


Figure V.66 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation expérimentaux mesurés lors de l'autoinflammation des mélanges *n*-heptane/toluène (hep-tol), *n*-heptane/benzène (hep-ben) et *n*-heptane/inerte (hep-int). Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 5,4$  à  $6,1$  bar et  $p_0 = 300$  torr.

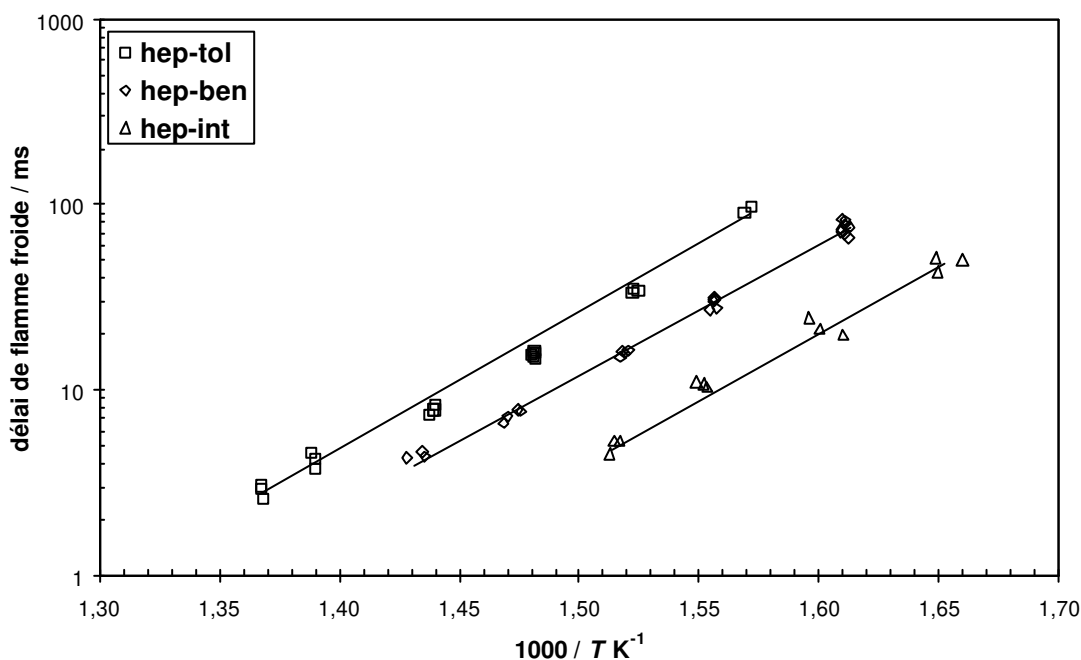


Figure V.67 : Comparaison entre les délais de flamme froide expérimentaux mesurés lors de l'autoinflammation des mélanges *n*-heptane/toluène (hep-tol), *n*-heptane/benzène (hep-ben) et *n*-heptane/inerte (hep-int). Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 5,4$  à  $6,1$  bar et  $p_0 = 300$  torr.

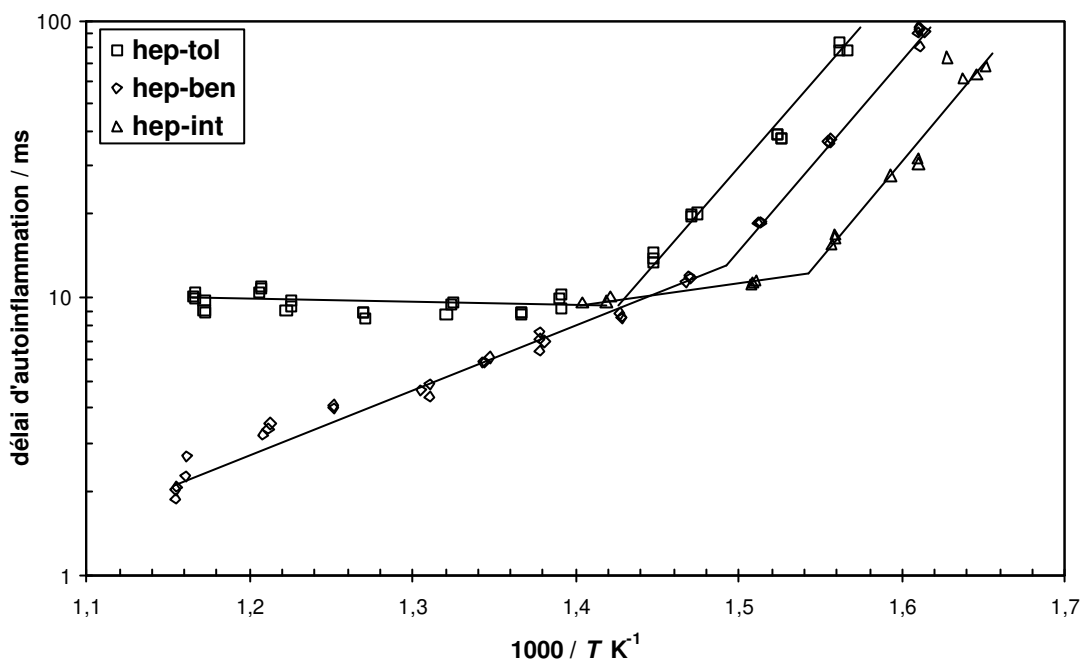


Figure V.68 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation expérimentaux mesurés lors de l'autoinflammation des mélanges *n*-heptane/toluène (hep-tol), *n*-heptane/benzène (hep-ben) et *n*-heptane/inerte (hep-int). Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 6,38$  à  $7,16$  bar et  $p_0 = 350$  torr.

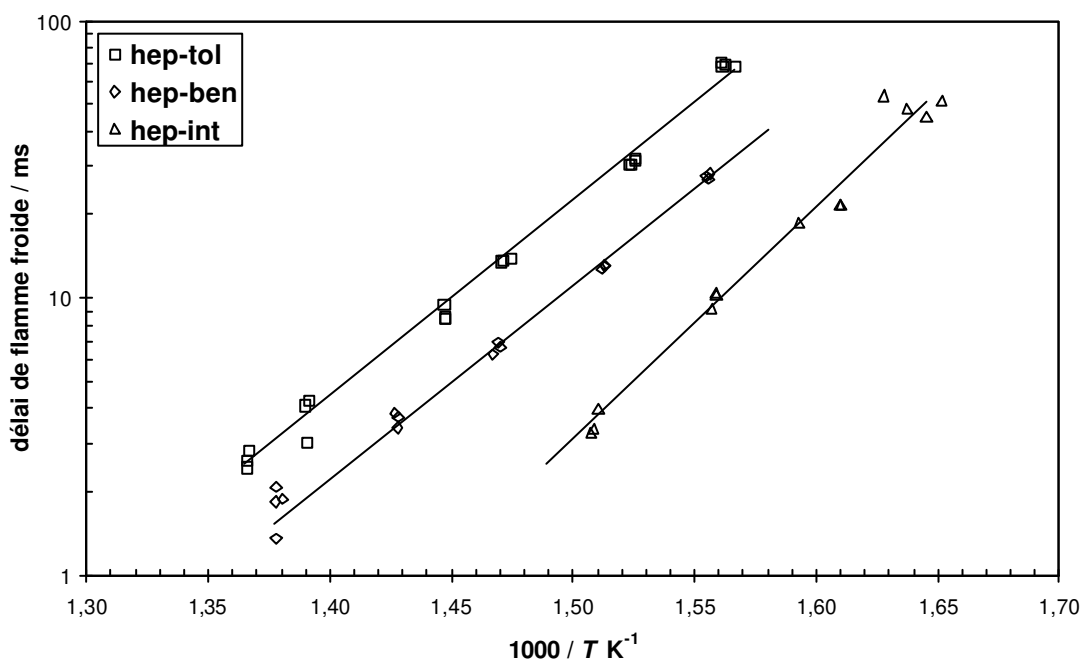


Figure V.69 : Comparaison entre les délais de flamme froide expérimentaux mesurés lors de l'autoinflammation des mélanges *n*-heptane/toluène (hep-tol), *n*-heptane/benzène (hep-ben) et *n*-heptane/inerte (hep-int). Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 6,38$  à  $7,16$  bar et  $p_0 = 350$  torr.

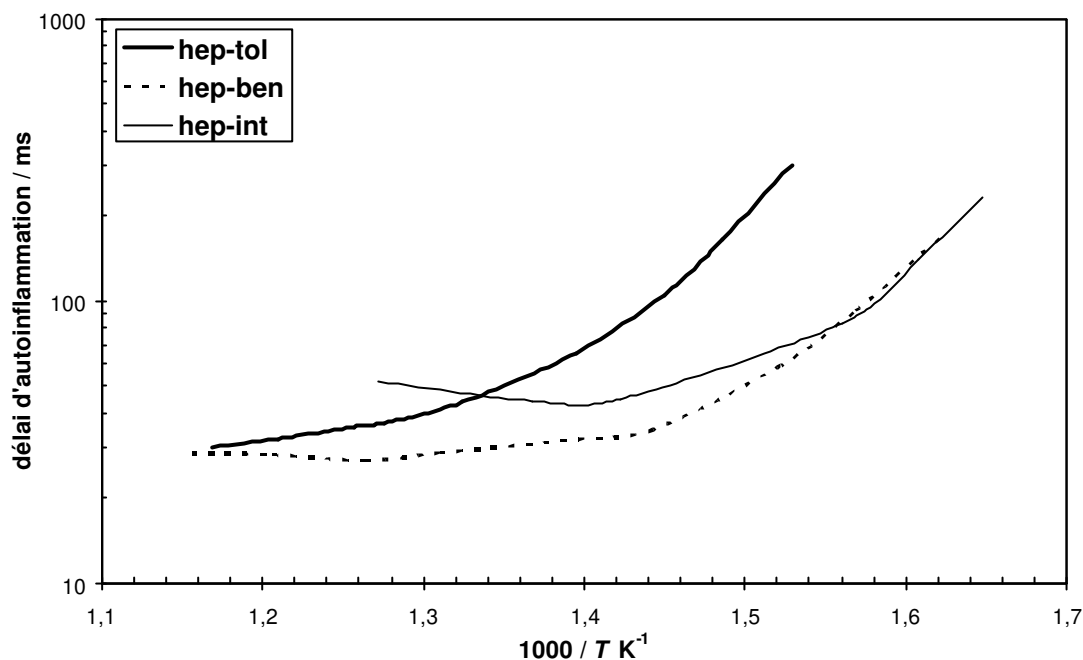


Figure V.70 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation simulés pour les mélanges *n*-heptane/toluène (hep-tol), *n*-heptane/benzène (hep-ben) et *n*-heptane/inerte (hep-int). Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 3,56$  à  $4,67$  bar et  $p_0 = 200$  torr.

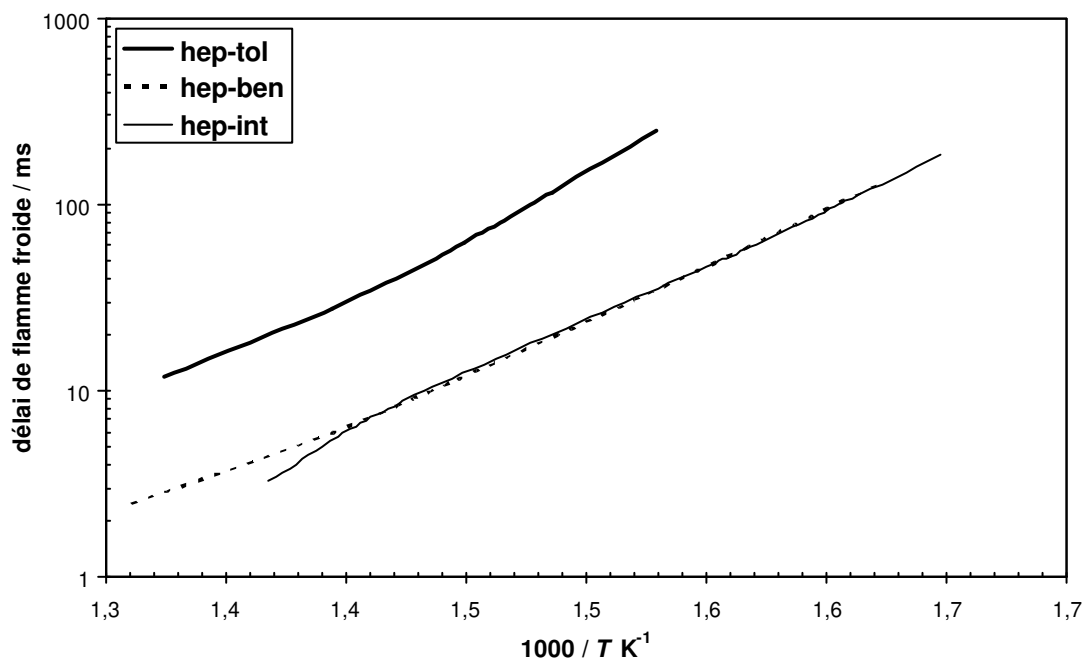


Figure V.71 : Comparaison entre les délais de flamme froide simulés pour les mélanges *n*-heptane/toluène (hep-tol), *n*-heptane/benzène (hep-ben) et *n*-heptane/inerte (hep-int). Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 3,56$  à  $4,67$  bar et  $p_0 = 200$  torr.

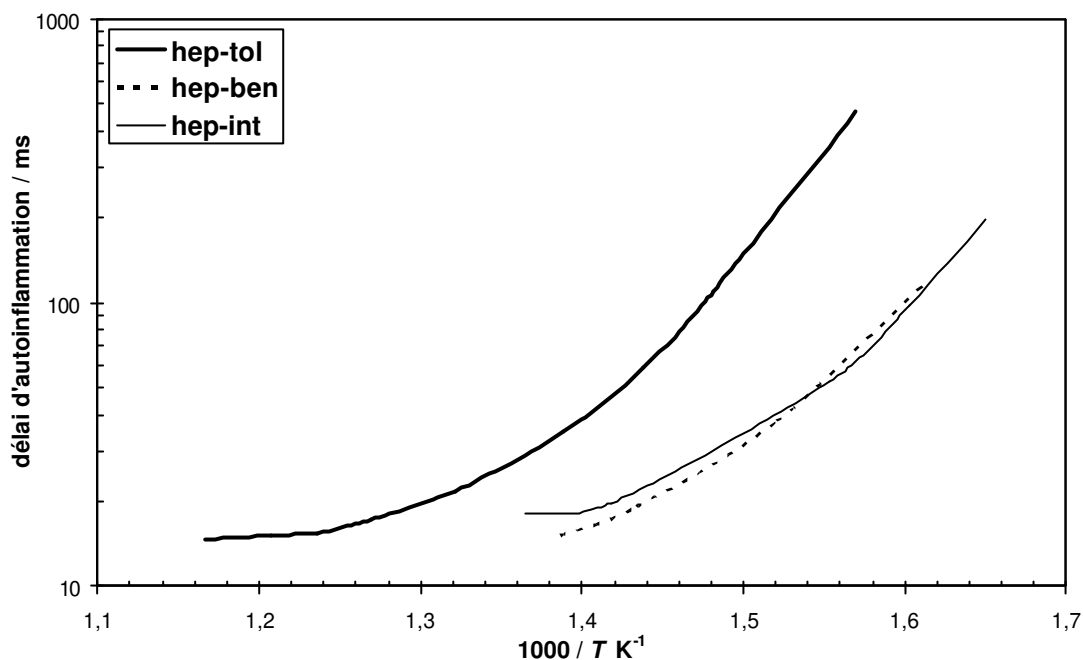


Figure V.72 Comparaison entre les délais d'autoinflammation simulés pour les mélanges *n*-heptane/toluène (hep-tol), *n*-heptane/benzène (hep-ben) et *n*-heptane/inerte (hep-int). Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 5,4$  à  $6,1$  bar et  $p_0 = 300$  torr.

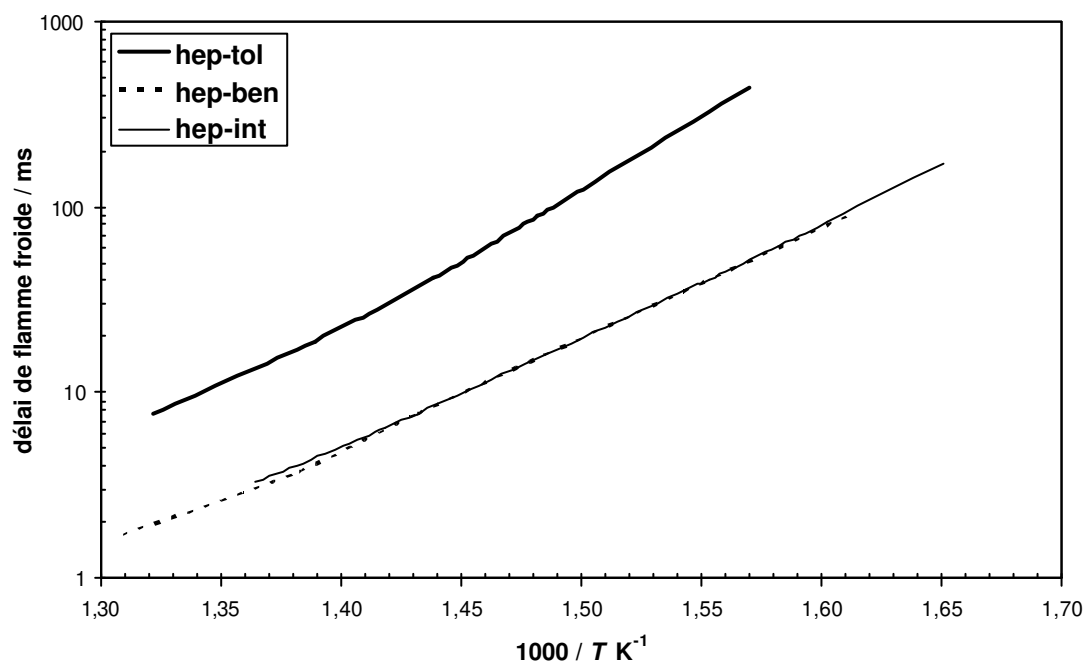


Figure V.73 : Comparaison entre les délais de flamme froide simulés pour les mélanges *n*-heptane/toluène (hep-tol), *n*-heptane/benzène (hep-ben) et *n*-heptane/inerte (hep-int). Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 5,4$  à  $6,1$  bar et  $p_0 = 300$  torr.

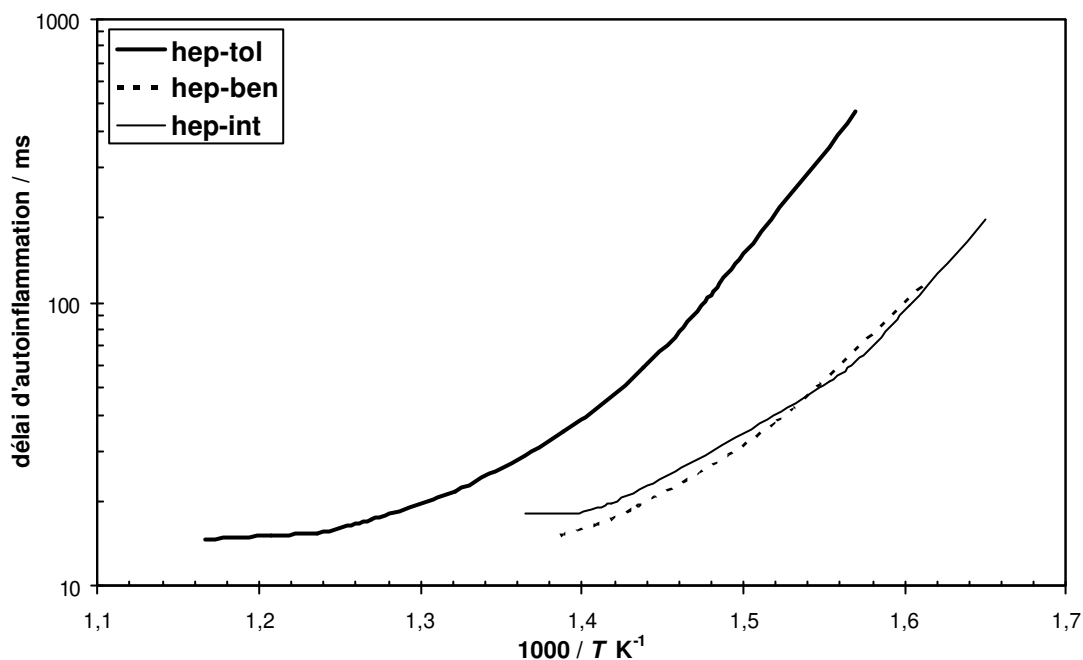


Figure V.74 : Comparaison entre les délais d'autoinflammation simulés pour les mélanges *n*-heptane/toluène (hep-tol), *n*-heptane/benzène (hep-ben) et *n*-heptane/inerte (hep-int). Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 6,38$  à  $7,16$  bar et  $p_0 = 350$  torr.

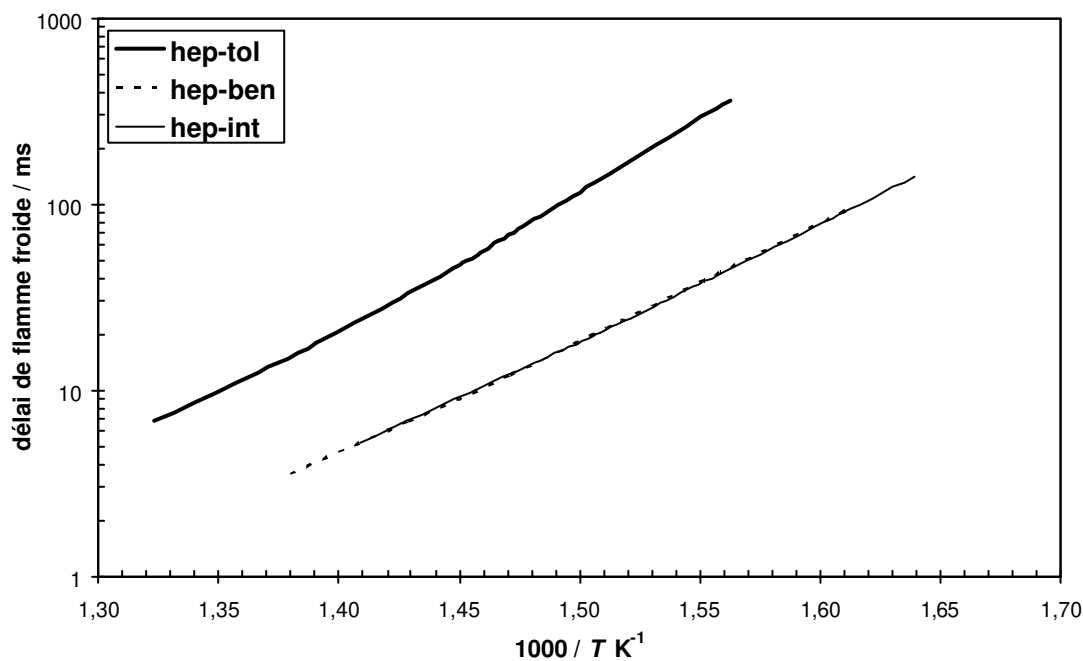


Figure V.75 : Comparaison entre les délais de flamme froide simulés pour les mélanges *n*-heptane/toluène (hep-tol), *n*-heptane/benzène (hep-ben) et *n*-heptane/inerte (hep-int). Conditions de la MCR :  $\Phi = 1$ ,  $p = 6,38$  à  $7,16$  bar et  $p_0 = 350$  torr.

Nous **concluons** que l'aromatique ne modifie pas le mécanisme d'oxydation prépondérant du *n*-heptane puisque le coefficient  $E$  reste identique. Par contre, la présence de l'aromatique modifie la richesse du mélange et par conséquent les délais mesurés : le facteur préexponentiel  $A$  diminue lorsque la richesse du mélange augmente par l'ajout des aromatiques. Cet effet de la richesse est également observé dans les cas des alcanes purs dans le domaine de basse température ce qui confirme le rôle prépondérant du mécanisme du *n*-heptane [*Ribaucour (2002b)*].



## Table des matières du chapitre VI

# Mesure de la distribution spatiale des fractions volumiques de particules de suies et des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans une flamme

Chapitre VI : Mesure de la distribution spatiale des fractions volumiques de particules de suies et des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans une flamme.....	247
VI.1 Introduction .....	247
VI.2 Flamme étudiée .....	247
VI.3 Incandescence Induite par Laser (Laser Induced Incandescence - LII) .....	248
VI.3.1 Description .....	248
VI.3.2 Dispositif expérimental .....	253
VI.3.3 Détection des HAP .....	254
VI.4 Spectroscopie par temps de déclin d'une cavité optique (Cavity Ring-Down Spectroscopy - CRDS) .....	259
VI.4.1 Description .....	259
VI.4.2 Dispositif expérimental .....	261
VI.5 Calibrage du signal LII par le CRDS .....	262
VI.6 Détermination de la distribution spatiale des fractions volumiques de particules de suies et de HAP .....	264
VI.7 Conclusion .....	266



# Chapitre VI: Mesure de la distribution spatiale des fractions volumiques de particules de suies et des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans une flamme

## VI.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons une étude destinée à la détermination des distributions spatiales de suies et d'HAP dans une flamme de diffusion de méthane. La technique d'Incandescence Induite par Laser (LII) est capable de déterminer les fractions volumiques relatives des particules de suies dans un système de combustion avec une très bonne résolution spatiale. Un calibrage par extinction (Cavity Ring-Down Spectroscopy – CRDS) est indispensable pour obtenir les concentrations absolues de suies mesurées par le LII. L'évolution instantanée du signal LII tout le long du trajet du faisceau laser permet la construction de cartographies bidimensionnelles de la distribution spatiale des particules de suies et des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans le réacteur (flamme dans notre cas).

## VI.2 Flamme étudiée

La flamme de diffusion du méthane a servi de support à la plupart des expérimentations préliminaires portant sur l'Incandescence Induite par Laser. Afin d'obtenir une flamme suffisamment riche (milieu favorable pour la formation des particules de suies), il est nécessaire d'injecter le combustible pur dans l'orifice central du brûleur McKenna hybride (Figure VI.1). Le débit de méthane est de 0,1 L/min ce qui correspond à une vitesse d'injection des gaz frais de 15 cm/s. La flamme est stabilisée par le collecteur placé à 50 mm au dessus du brûleur. Le débit d'aspiration de la pompe est réglé à 9,4 L/min ( $v = 2$  m/s) et aucun gaz de dilution n'est introduit à la base du collecteur (Figure VI.1).

Par ailleurs l'allumage du jet, ainsi que sa stabilisation sont assurées par une flamme plate stabilisée juste au-dessus de la surface du poreux. Il s'agit d'une flamme prémélangée de méthane/air de richesse 0,8 avec un débit de méthane de 1,46 L/min, un débit air de 18,2 L/min et une vitesse d'injection de 11 cm/s.

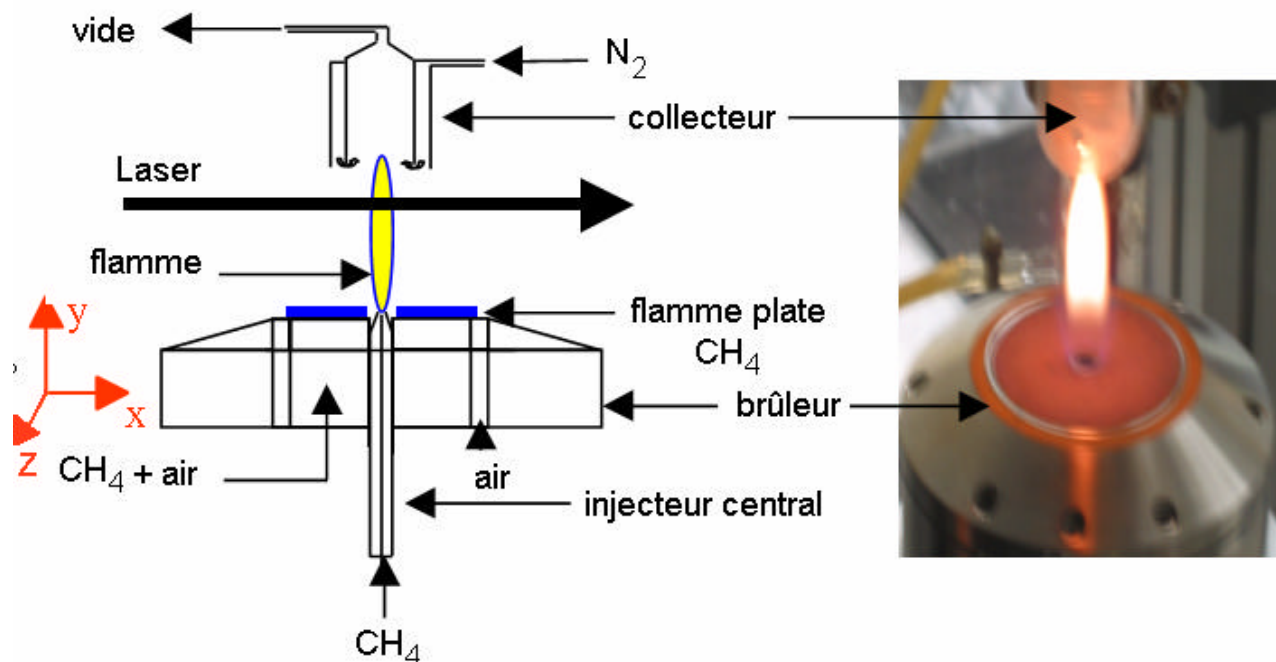


Figure VI.1: Brûleur McKenna hybride utilisé pour les mesures.

Nous allons présenter dans les paragraphes suivants les deux dispositifs expérimentaux (LII et CRDS) utilisés pour permettre la construction des cartographies bidimensionnelles de la distribution spatiale des particules de suies et des HAP dans la flamme de diffusion de méthane.

## VI.3 Incandescence Induite par Laser (Laser Induced Incandescence - LII)

### VI.3.1 Description

Lorsque l'on expose des suies contenues dans une flamme à un faisceau laser pulsé suffisamment intense, celles-ci absorbent une partie de l'énergie du faisceau en s'échauffant fortement. Les particules peuvent atteindre des températures très supérieures (= 4000 K) à celle du milieu environnant, elles émettent alors une radiation lumineuse que l'on appelle Incandescence Induite par Laser ou Laser Induced Incandescence dont on utilisera l'acronyme anglais LII.

Sur la Figure VI.2, on schématise l'interaction laser-particule en mettant en évidence les différents modes de transfert de chaleur au niveau de la particule.

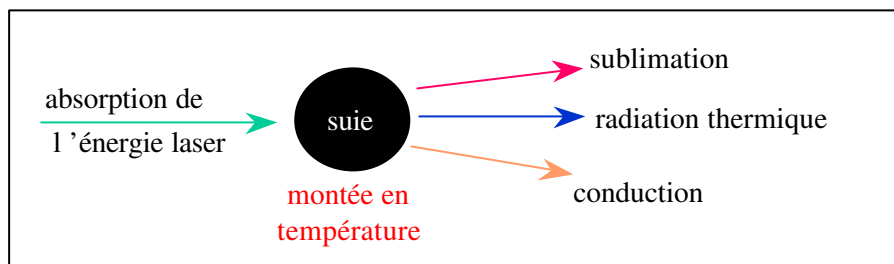


Figure VI.2 : Représentation schématique des échanges d'énergie lors de la LII.

Pendant la durée de l'impulsion laser, la particule absorbe une partie de l'énergie laser en augmentant son énergie interne. La particule s'échauffe rapidement puis se refroidit selon trois types de transfert de chaleur :

- la conduction vers le milieu gazeux environnant.
- la sublimation de la matrice solide de la suie.
- la radiation vers le milieu extérieur.

Dans ces conditions, pendant et après l'exposition à l'impulsion laser, la température de la particule évolue au cours du temps. Les suies se comportant comme un corps noir (plus précisément gris), une radiation lumineuse sera émise par la particule en corrélation avec l'évolution de la taille et de la température des particules. De plus, l'intensité du signal lumineux émis est proportionnelle à la fraction volumique de suie présente dans le volume sondé par le faisceau laser au sein de la flamme.

L'incandescence totale émise par la surface de la particule varie avec la puissance quatrième de la température des suies (loi de Stefan). La forme spectrale de l'incandescence est déterminée par la loi de Planck. Un exemple de spectre LII est donné sur la Figure VI.3 (l'absence de signal vers 530 nm est lié à l'utilisation d'un filtre).

A cette émission radiative large bande type corps gris, il faut ajouter des émissions spectralement spécifiques d'espèces présentes dans la flamme. On peut mettre en évidence des émissions par fluorescence large bande des HAP ou des émissions d'espèces radicalaires carbonées (type  $C_n$ ) produites durant la sublimation des suies et / ou de la photodissociation des HAP [Moreau (2002)].

Lors de l'interaction laser-particule, les suies sont le siège de différents flux de chaleur compétitifs. Ainsi, la température des particules passe par une valeur maximale et décroît de manière exponentielle. L'intensité de la radiation totale ou monochromatique (loi de Stefan ou Planck) étant fonction de la température de la particule, on observe une évolution temporelle du processus LII (Figure VI.4). La montée en température lors de

l'impulsion laser s'accompagne d'une augmentation rapide du signal LII. Le refroidissement de ces particules est associé à une diminution du signal LII dans le temps. Le temps du refroidissement est lié à la taille des particules et à l'énergie emmagasinée par les particules lors de l'impulsion laser.

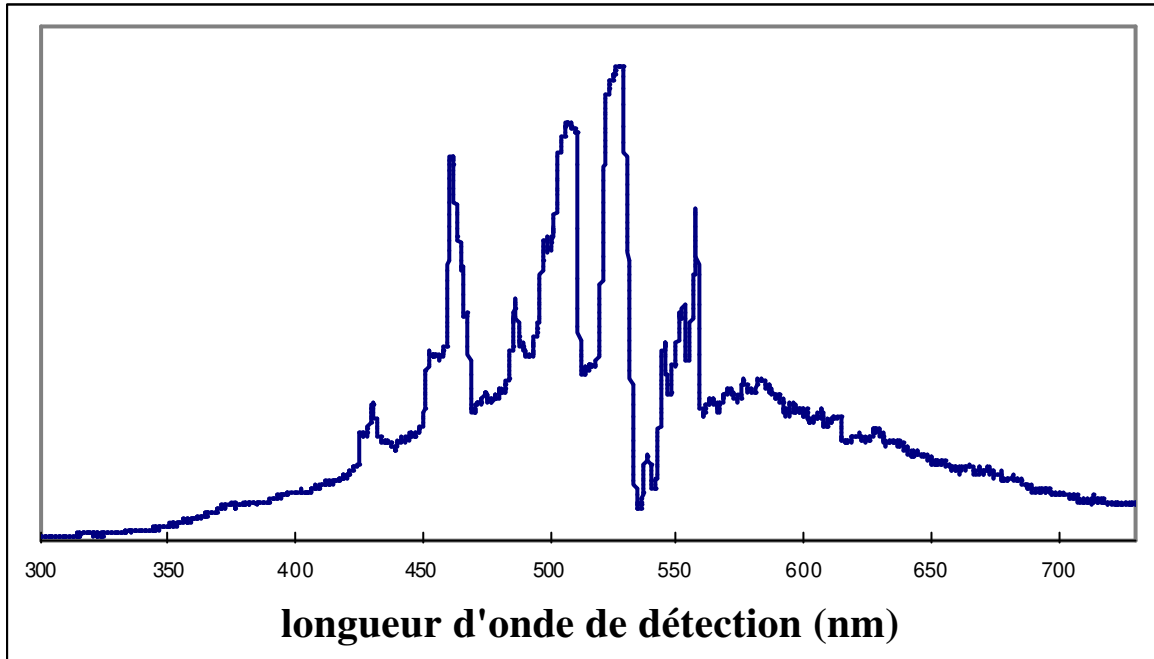


Figure VI.3 : Spectre du signal LII à  $\lambda_{ex} = 532$  nm [Moreau (2002)].

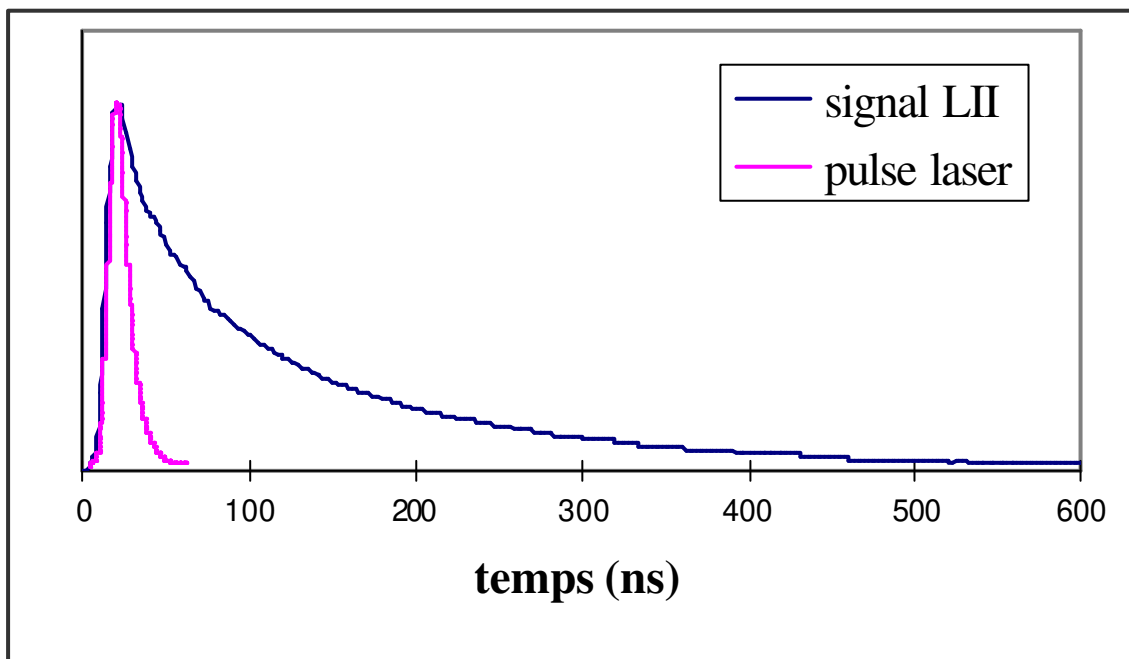


Figure VI.4 : Décroissance temporelle du signal LII.

Plus une particule est grosse, plus elle se refroidit lentement car la vitesse de refroidissement est fonction du rapport surface/volume. La durée totale du signal LII peut donc être d'une à plusieurs centaines de nanosecondes selon la taille des particules rencontrées sur le trajet du faisceau laser.

Différents chercheurs ont proposé une modélisation du phénomène d'Incandescence Induite par Laser ([Eckbreth (1977)], [Melton (1984)], [Filippov (1996)], [Dasch (1984)]. D'une manière générale, les mises en équation du phénomène consistent à formaliser mathématiquement les transferts de chaleur entre un faisceau laser, une particule supposée sphérique et le milieu environnant. Ces transferts sont donc modélisés au niveau de la sphérule de la particule de suie. Dans le cas où la particule de suie est un agrégat constituée de  $n$  sphérules, on considère implicitement que le signal LII de cette particule est égale à  $n$  fois le signal d'une sphérule individuelle. L'équation du bilan énergétique comporte souvent cinq termes dont les expressions peuvent varier selon les hypothèses et les théories considérées. Une expression du signal LII est également souvent proposée. Dans la plupart des cas, le but de la modélisation est d'accéder aux tailles de particules. Afin d'exprimer mathématiquement le signal LII, on considère que le bilan des apports et des pertes d'énergie donne l'état énergétique de la particule, c'est-à-dire la chaleur qu'elle emmagasine (accumulation de chaleur interne notée  $H_{AC}$ ). On peut dénombrer quatre phénomènes liés à des échanges d'énergie :

- l'absorption du flux laser par la particule ( $H_A$ ).
- la radiation thermique ( $H_R$ ).
- la sublimation de la particule ( $H_S$ ).
- le transfert de chaleur par conduction avec le milieu extérieur à la particule ( $H_C$ ).

On postule qu'à chaque instant  $t$ , on a conservation d'énergie au sein de la particule étudiée. On peut écrire que la somme des puissances transférées est égale à l'état calorifique de la particule.

$$H_A + H_C + H_S + H_R = H_{AC} \quad \text{Eq. VI.1}$$

Les calculs des différents termes du bilan énergétique (Eq. VI.1) et le développement détaillé de l'expression du signal LII ont été présentés par [Moreau (2002)]. Cet auteur montre que le signal LII  $S_{LII}$  à un temps  $t$  est proportionnel à une expression du type :

$$\begin{aligned}
 S_{LII}(t) &\propto \frac{2\pi \cdot h \cdot c^2}{\lambda_{em}^6} \cdot \frac{6 \cdot n \cdot k}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4 \cdot n^2 \cdot k^2} \cdot \left[ \frac{1}{\left( \exp\left( \frac{h \cdot c}{\lambda_{em} \cdot k \cdot T_p(t)} \right) - 1 \right)} \right] \cdot 8 \cdot \pi^2 \cdot N_p \cdot r(t)^3 \\
 &\propto E(m) \cdot \frac{1}{\lambda_{em}^6} \cdot \left( \exp\left( \frac{h \cdot c}{\lambda_{em} \cdot k \cdot T_p(t)} \right) - 1 \right)^{-1} \cdot N_p \cdot r_p(t)^3
 \end{aligned}
 \tag{Eq. VI.2}$$

où,  $\lambda_{em}$  est la longueur d'onde d'émission,  $h$  la constante de Planck,  $c$  la vitesse de lumière,  $T_p$  la température de la particule,  $N_p$  le nombre de particules de rayon  $r$  et  $E(m)$  est appelé fonction d'absorption et dépend des propriétés optiques des particules de suies par leur indice de réfraction complexe  $m$  :

$$m = n - ik \tag{Eq. VI.3}$$

La fonction d'absorption  $E(m)$  a pour l'expression :

$$E(m) = -\text{Im} \cdot \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} = \frac{6 \cdot n \cdot k}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4 \cdot n^2 \cdot k^2} \tag{Eq. VI.4}$$

La constante d'extinction  $K_e$  des particules de suies s'exprime en fonction du coefficient d'extinction spécifique massique  $\sigma_s$  (en  $\text{m}^2/\text{g}$ ) et de la masse volumique des particules de suies  $\rho$  (en  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) et de la longueur d'onde  $\lambda$  (en  $\mu\text{m}$ ), selon l'équation :

$$K_e = 6\pi \cdot E(m) = \sigma_s \cdot \lambda \cdot \rho \tag{Eq. VI.5}$$

Peu de travaux ont été consacrés à la détermination des propriétés optiques de suie. La dépendance de ces propriétés en fonction du type de flamme et de la nature de combustible n'est pas clairement établie. Nous avons fait le choix d'utiliser les données de Dalzell et Sarofim pour notre étude [Dalzell (1969)]. En l'absence de valeurs pour le méthane nous avons pris celles de l'acétylène. Les indices de réfraction cités par cet auteur sont présentés dans le Tableau VI.1. Pour nos mesures à 532 nm nous avons utilisé les valeurs de  $n$  et  $k$  les plus souvent citées dans la communauté de la combustion pour des longueurs d'onde dans le visible :  $m = 5,57 - 0,56i$  [Smyth (1996)], ce qui conduit à une constante d'extinction de 4,9.

L'expression (Eq. VI.2) indique que le signal LII est proportionnel à la fraction volumique ( $\propto N_p \cdot r^3$ ) des particules. Cependant, l'allure de la décroissance temporelle du signal LII est représentative du diamètre de la particule.

$\lambda$ / nm	combustible	$n$	$k$
435,8	propane	1,6	0,6
435,8	acétylène/ propane	1,56 / 1,57	0,46 / 0,46
450	"	1,56 / 1,56	0,48 / 0,5
550	"	1,56 / 1,57	0,46 / 0,53
650	"	1,57 / 1,56	0,44 / 0,52
806,5	"	1,57 / 1,57	0,46 / 0,49
$2,5 \cdot 10^3$	"	2,31 / 2,04	1,26 / 1,15
$3 \cdot 10^3$	"	2,62 / 2,21	1,62 / 1,23
$4 \cdot 10^3$	"	2,74 / 2,38	1,64 / 1,44
$5 \cdot 10^3$	"	2,88 / 2,07	1,82 / 1,72
$6 \cdot 10^3$	"	3,22 / 2,62	1,84 / 1,67
$7 \cdot 10^3$	"	3,49 / 3,05	2,17 / 1,91
$8,5 \cdot 10^3$	"	4,22 / 3,26	3,46 / 2,1
$10 \cdot 10^3$	"	4,8 / 3,48	3,82 / 2,46

Tableau VI.1 : Valeurs des indices de réfraction à différentes longueurs d'onde  $\lambda$  [Dalzell (1969)].

### VI.3.2 Dispositif expérimental

La Figure VI.5 représente le dispositif expérimental utilisé pour la réalisation des mesures par LII.

La détection par la caméra CCD (Coupled Charge Device) est à angle droit alors que la détection par le photomultiplicateur (PM) s'effectue à environ 70° par rapport à l'axe laser. Le signal d'incandescence émis au cours du refroidissement des particules est focalisé sur la photocathode de la caméra grâce à un système constitué de deux lentilles. La décroissance temporelle du signal LII émis par les suies ayant interagi avec le faisceau laser est recueillie par le photomultiplicateur et visualisée sur un oscilloscope numérique. Le système d'excitation est un laser Quantel Brilliant 10 Hz. C'est un laser solide pulsé à 10 Hz délivrant une longueur d'onde de 1064 nm. Un cristal doubleur de fréquence placé en sortie de la longueur d'onde fondamentale permet de générer la première harmonique à 532 nm. L'énergie des faisceaux laser est modulable grâce à un module BAM (composé d'une lame  $\lambda/2$  et d'un prisme de Glan). L'énergie des faisceaux varie de 1 à 400 mJ/impulsion pour la longueur d'onde de 1064 nm et de 1 à 200 mJ/impulsion pour le faisceau à 532 nm. Le mélange des faisceaux est effectué grâce à des prismes et des lames dichroïques de telle manière que leur point d'impact dans la flamme soit

parfaitement coïncident (vérifié au papier thermique). Le faisceau laser incident étant polarisé verticalement, une lame  $\lambda/2$  en position horizontale permet de supprimer les signaux de diffusion Raman des espèces stables des produits de combustion et d'atténuer le signal de diffusion Rayleigh à 532 nm. Un diaphragme de 1 mm de diamètre est utilisé pour mettre en forme le faisceau incident. La distance flamme-diaphragme est ajustable ce qui permet d'obtenir différents profils spatiaux en jouant sur la figure de diffraction obtenue. L'énergie laser est mesurée grâce à un calorimètre. Les enregistrements des décroissances par le PM et les images 2D de la caméra CCD sont simultanés. Les données sont stockées dans des fichiers pour être traitées et analysées.

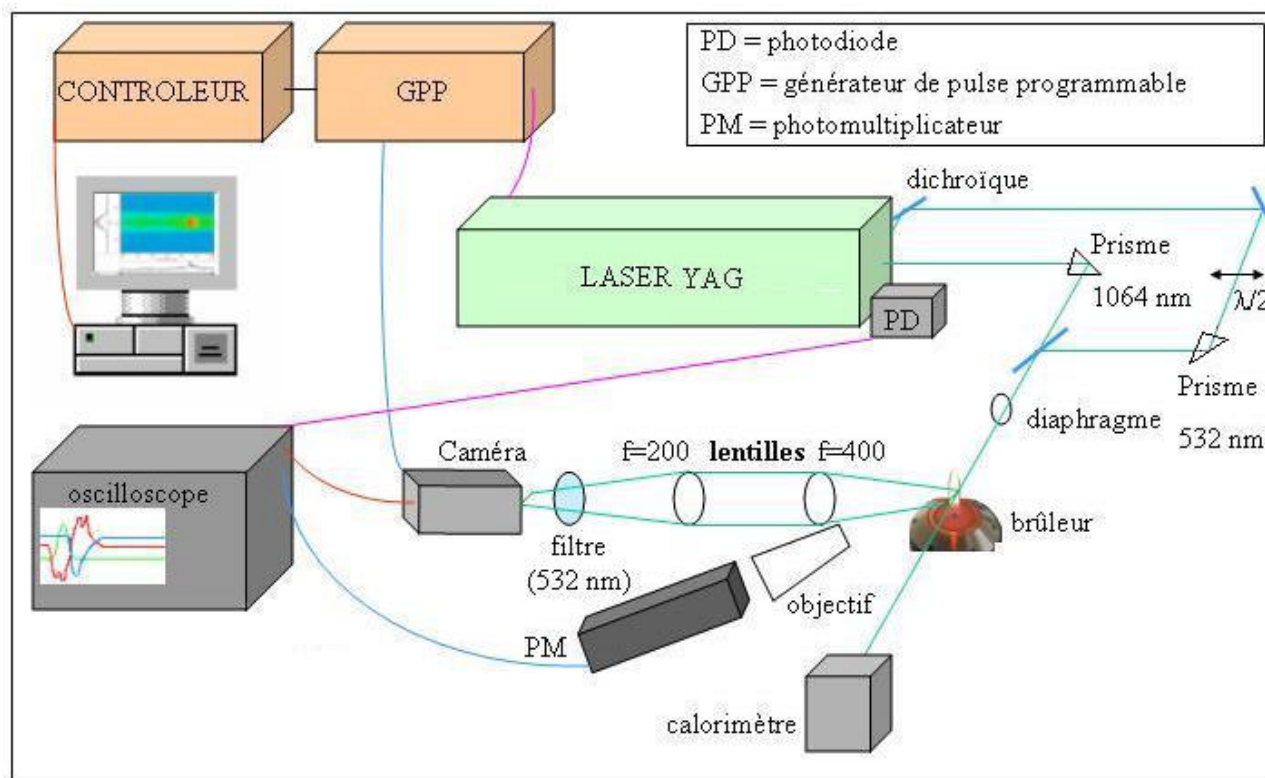


Figure VI.5 : Dispositif expérimental utilisé pour les mesures par LII.

### VI.3.3 Détection des HAP

Les HAP sont des précurseurs des particules de suies (*voir paragraphe 1.3.2.6*), on les retrouve à faible hauteur de la flamme et au centre [Vander Wal (1996)]. Lorsque la radiation est issue à la fois des HAP et des particules de suies, on peut donc admettre que sur les ailes du profil le signal ne provient que des suies. Sur cette base nous décrivons les méthodes utilisées pour localiser les HAP.

Deux méthodes sont disponibles pour l'identification des HAP. La première méthode est basée sur l'observation de l'évolution des signaux d'émission (fluorescence,

incandescence...) récoltés après excitation laser à deux longueurs d'onde d'excitation. En effet, l'utilisation d'un faisceau laser à 532 nm permet l'excitation des HAP et des suies, alors qu'à 1064 nm seules les suies interagissent avec le faisceau laser. La comparaison des deux signaux LII à deux longueurs d'onde, pour les différentes zones d'une flamme, peut permettre l'identification de la présence des HAP avec les particules de suies. Cette méthode nécessite une très bonne précision au niveau de la zone à explorer par le faisceau laser pour les deux longueurs d'onde, ce qui n'est pas facile à gérer et d'autre part elle est très coûteuse en temps de réalisation. Ceci nous a conduit à utiliser la deuxième méthode qui est basée sur l'aspect temporel des signaux détectés (fluorescence (FIL), incandescence (LII) et diffusions Rayleigh/Mie (DRM)). La Figure VI.6 illustre les durées de ces processus. La diffusion Rayleigh est un phénomène rapide : durée de vie  $\approx 6$  ns, la fluorescence induite par laser FIL émise par les HAP à pression atmosphérique peut atteindre 30-40 ns, par contre l'émission thermique du LII est relativement lente et dépend de la taille des particules : temps de vie  $> 500$  ns. Une détection sélective des signaux émis, par rapport au temps de passage de l'impulsion laser, nous permet l'identification des espèces concernées (HAP + suies ou suies uniquement). En utilisant une détection pendant l'impulsion laser, le signal (appelé **prompt**) est représentatif de la LII des suies et de la FIL (acronyme anglais LIF) des HAP : la diffusion Rayleigh à 532 nm a été éliminée grâce à des filtres.

$$S_{\text{prompt}} = S_{\text{LII}} + S_{\text{LIF}} \quad \text{Eq. VI.6}$$

Par contre, en ouvrant la fenêtre de la caméra CCD 50 ns après le passage de l'impulsion laser, seule la LII des suies est visualisable (signal **décalé**).

$$S_{\text{décalé}} = S_{\text{LII}} \quad \text{Eq. VI.7}$$

Il est donc possible d'isoler le signal de fluorescence des HAP en soustrayant les signaux. Un coefficient de normalisation est cependant nécessaire afin de rendre compte de la diminution du signal LII détecté 50 ns après l'impulsion laser. Ce coefficient est estimé en normalisant les signaux sur les ailes du profil du signal LII + LIF collecté. Les Figures VI.7 à VI.9 présentent des exemples de normalisation des signaux prompt et décalé obtenus dans le plan central de la flamme de diffusion du méthane aux hauteurs 26, 35 et 40 mm. Les signaux ont été obtenus en utilisant une fluence de  $0,2 \text{ J/cm}^2$  à 532 nm. L'émissivité de la flamme est soustraite des profils pour chaque hauteur. La colonne gauche présente les profils bruts obtenus en prompt et décalé. La colonne de droite présente ces mêmes profils normalisés sur les ailes selon la méthode précédemment décrite. La normalisation de ces profils conduit à l'obtention des profils des HAP. Nous

remarquons que les HAP se forment aux faibles hauteurs (26 et 35 mm). Ils se consomment à plus haute hauteur (40 mm) en se transformant en suies. Ainsi, à la hauteur 26 mm et au centre du jet, l'essentiel du signal recueilli en prompt provient des HAP, seulement 10% du signal est dû au suies. Le facteur de normalisation (décalé/prompt) utilisé pour faire coïncider les profils prompt et décalé est un indicateur de la taille des particules. Plus la valeur de ce facteur est grande, plus la décroissance du signal LII est rapide et la taille des particules est petite. La Figure VI.10 présente l'évolution de ce facteur en fonction de l'hauteur de la flamme. Cette évolution est cohérente avec un processus de croissance de la taille de sphérule, suivi d'une stabilisation de sa taille vers 30 mm. Aucune analyse qualitative par gravimétrie n'a été effectuée dans le cadre de ce travail. Ceci nécessite une analyse par modélisation de la décroissance des signaux LII exprimés par l'équation VI.2. Aux faibles hauteurs, les particules sont petites et leur signal LII est faible et d'une durée de vie courte par rapport à celui de grosses particules, ce qui nécessite des coefficients de normalisation plus grands.

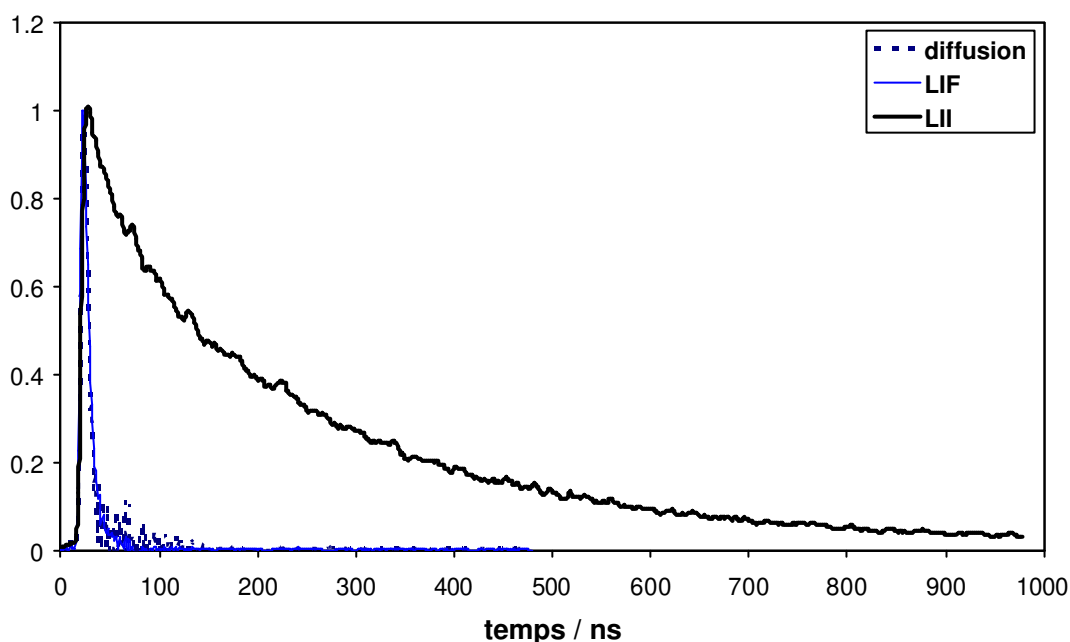


Figure VI.6 : Evolution temporelle des signaux normalisés liés aux phénomènes : fluorescence (LIF), incandescence (LII) et diffusions Rayleigh/Mie.

La Figure VI.11 présente une comparaison des signaux LII mesurés au PM aux hauteurs 26, 35 et 40 mm pour la flamme de diffusion de méthane. La lente décroissance temporelle des signaux LII montre la croissance de la taille des particules avec la hauteur de la flamme.

Chapitre VI : Mesure de la distribution spatiale des fractions volumiques de particules de suies et des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans une flamme

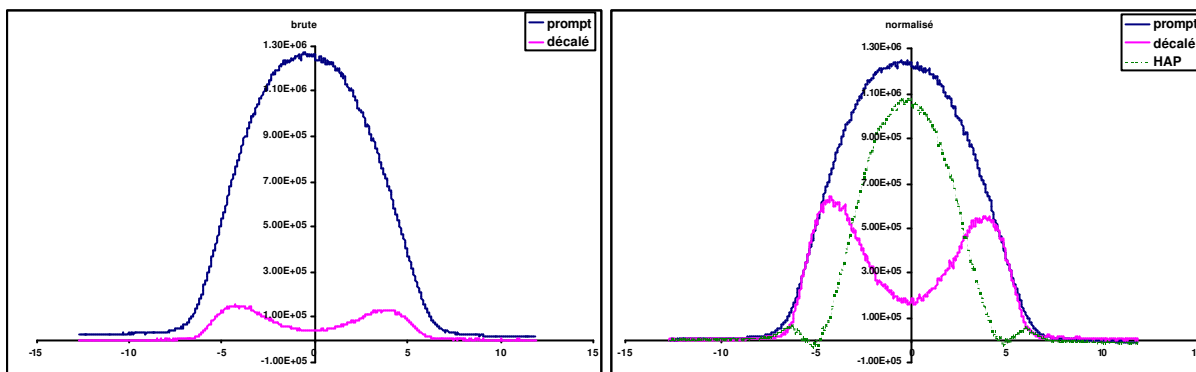


Figure VI.7 : Signaux prompt et décalé (brute et normalisé) pour une flamme de diffusion de méthane à une hauteur 26 mm.

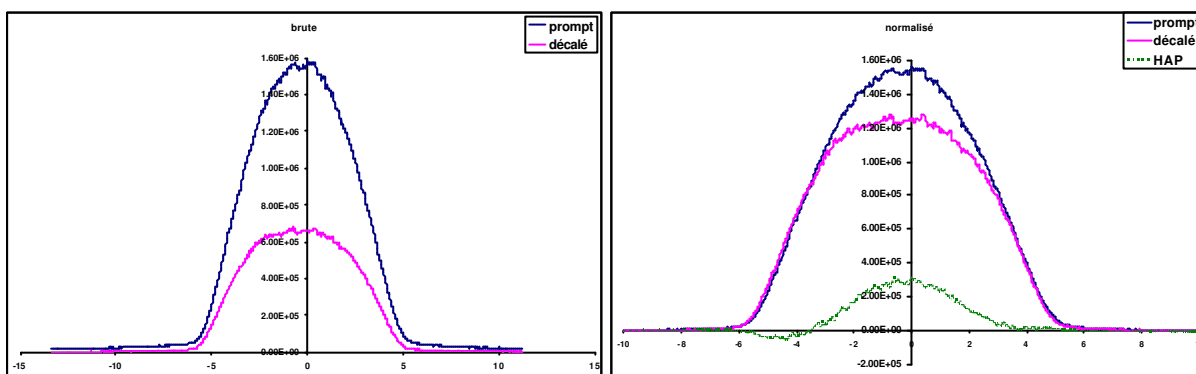


Figure VI.8 : Signaux prompt et décalé (brute et normalisé) pour une flamme de diffusion de méthane à une hauteur 35 mm.

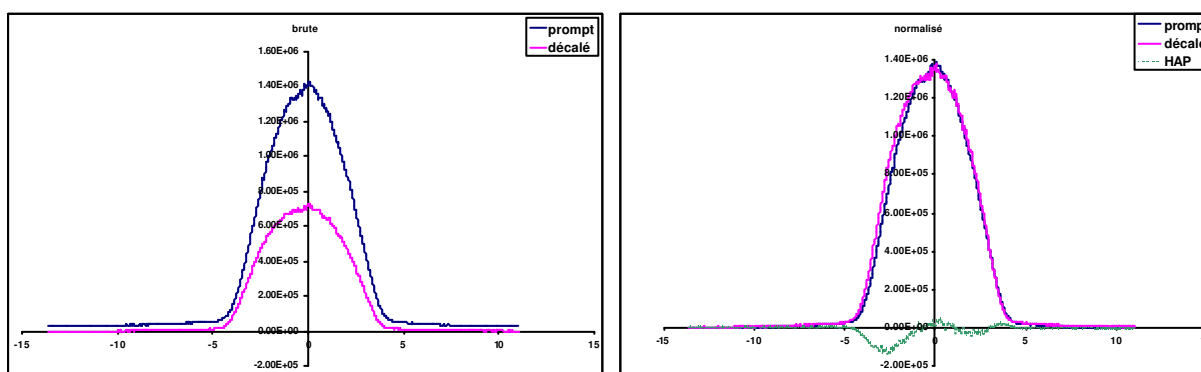


Figure VI.9 : Signaux prompt et décalé (brute et normalisé) pour une flamme de diffusion de méthane à une hauteur 40 mm.

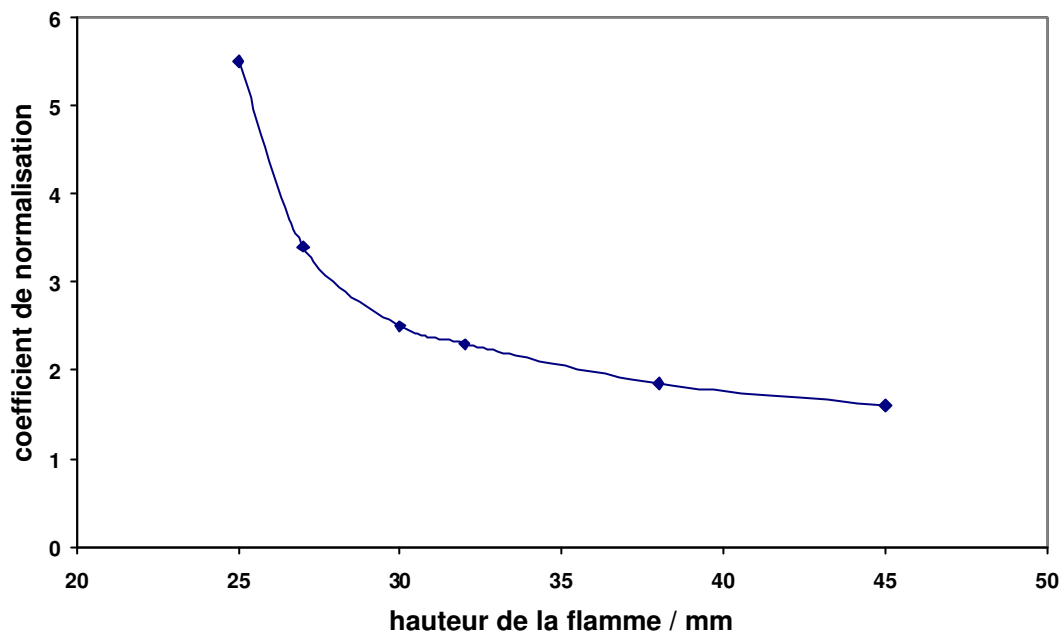


Figure VI.10 : Variation du coefficient de normalisation des signaux prompt et décalé en fonction de la hauteur de la flamme.

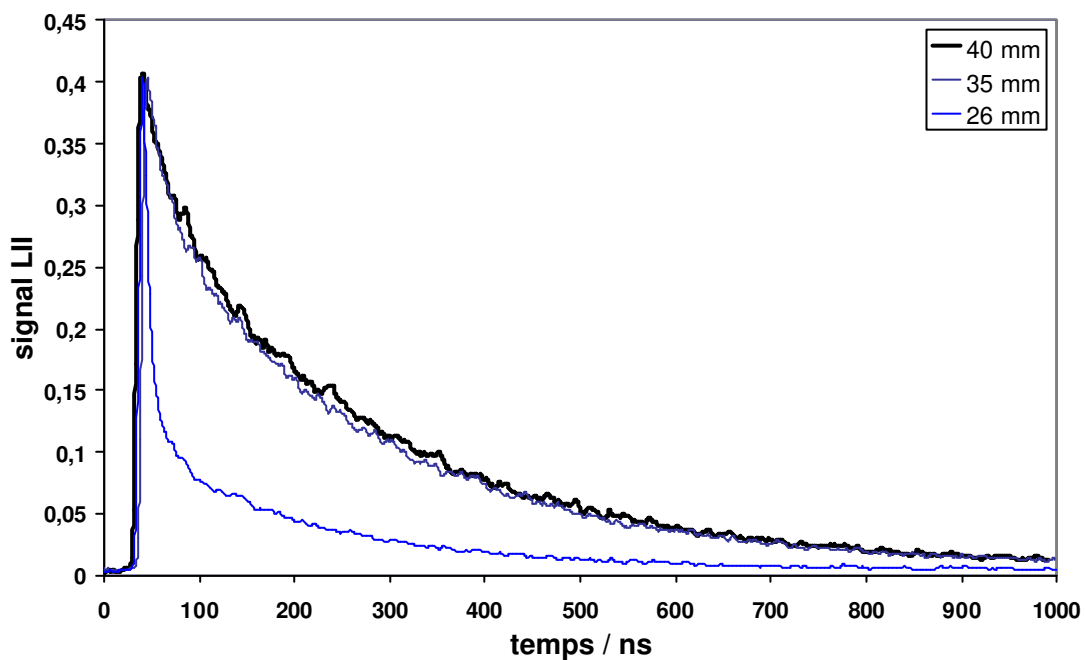


Figure VI.11 : Comparaison des signaux LII mesurés au PM pour des hauteurs de 26, 35 et 40 mm et dans une flamme de diffusion de méthane.

## VI.4 Spectroscopie par temps de déclin d'une cavité optique (Cavity Ring-Down Spectroscopy - CRDS)

### VI.4.1 Description

Le calibrage en valeur absolue des profils relatifs de fractions volumiques de suies obtenus par LII a été effectué par la technique CRDS. Son principe de base est relativement simple (Figure VI.12). Une impulsion laser est injectée au sein d'une cavité optique résonante constituée de deux miroirs hautement réfléchissants ( $M_1$  et  $M_2$ ) au centre de laquelle est placé un milieu absorbant (ici, la flamme). Cette impulsion effectue alors des centaines, voire des milliers d'allers et retours (selon le coefficient de réflexion  $R$  des miroirs) dans la cavité, traversant à chaque passage l'échantillon absorbant. A la sortie du deuxième miroir, est placé un détecteur qui enregistre l'intensité de l'énergie transmise après chaque passage. Cette intensité diminue au cours du temps : les pertes sont dues aux miroirs mais aussi à la diffusion et à l'absorption de l'échantillon.

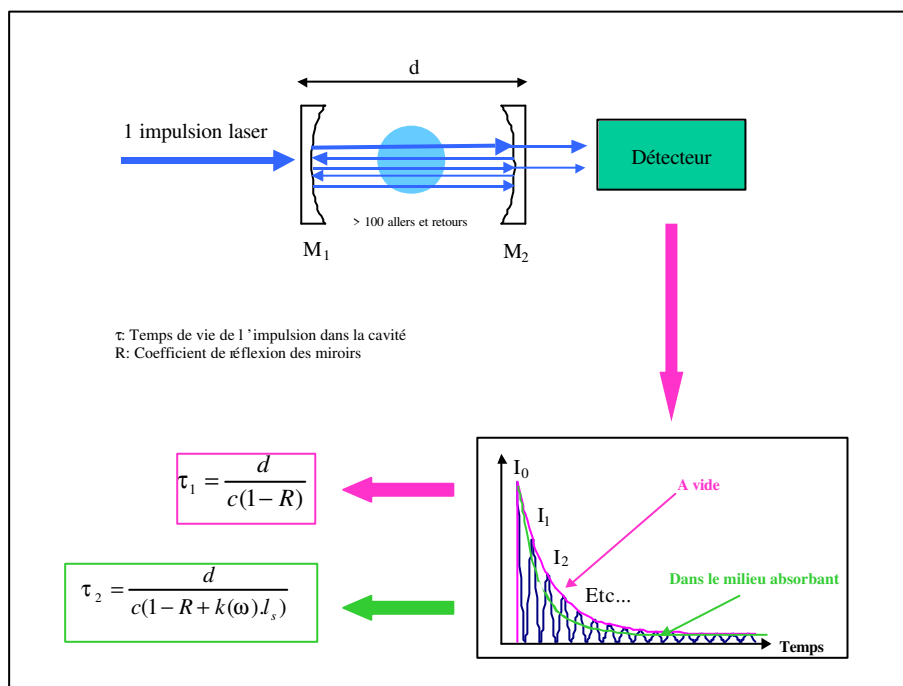


Figure VI.12 : Schéma de principe de la technique Cavity Ring-Down Spectroscopy, [Pillier (2003)].

On enregistre alors la décroissance de l'intensité transmise en fonction du temps  $t$ , qui, moyennant la prise en compte d'un certain nombre de paramètres expérimentaux, peut être assimilée à une exponentielle décroissante de type :

$$I_t = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{Eq. VI.8}$$

ou  $I_0$ ,  $I_t$ ,  $\tau$ , sont respectivement l'intensité initiale (1<sup>ère</sup> impulsion transmise), l'intensité transmise au temps  $t$  et le temps de vie de l'impulsion dans la cavité.

Dans le cas de l'absence d'absorption ou si le laser se trouve à une fréquence hors résonance avec le milieu absorbant, le temps de vie de l'impulsion dans la cavité est appelé "temps de vie à vide" et s'exprime sous la forme :

$$\tau_{vide} = \frac{d}{c \cdot (1 - R)}$$

$$\frac{1}{\tau_{vide}} = \frac{c}{d} (1 - R) \quad \text{Eq. VI.9}$$

où  $d$ ,  $c$  et  $R$  sont respectivement la longueur de la cavité, la vitesse de la lumière et le coefficient de réflexion des miroirs.

En général, la technique CRDS est utilisée pour sonder une transition spectroscopique de très faible intensité d'espèces moléculaires. Une autre application de cette technique est consacrée aux mesures des coefficients d'extinction  $K_{ext}$  des particules de suies présentes dans un réacteur. En présence de suies, la durée de vie de la cavité décroît et s'exprime de la façon suivante :

$$\tau = \frac{d}{c(1 - R + K_{ext}(\lambda) \cdot L)}$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{c}{d} \left(1 - R + \frac{K_e(\lambda) \cdot f_v \cdot L}{\lambda}\right) \quad \text{Eq. VI.10}$$

où  $L$  et  $f_v$  sont la longueur du milieu absorbant et la fraction volumique des espèces absorbantes.

La différence entre les expressions VI.9 et VI.10 permet d'accéder à la fraction volumique des suies :

$$K_{ext} \cdot L = \frac{K_e(\lambda)}{\lambda} \cdot f_v \cdot L = \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_{vide}} \right) \frac{d}{c} \quad \text{Eq. VI.11}$$

où  $K_{ext}$  est le coefficient d'extinction par unité de longueur et  $K_e$  est la constante d'extinction (Eq. VI.5).

## VI.4.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour réaliser les mesures par CRDS est représenté sur la Figure VI.13. La cavité CRDS utilisée dans ce travail est constituée de deux miroirs plan-concaves (25 mm de diamètre et 250 mm de rayon de courbure) séparés par une distance  $d = 40,4$  cm. Le coefficient de réflexion à 532 nm de ces miroirs,  $R_1$  vaut 0,996. Ce coefficient de réflexion correspond à des temps de vie hors flamme de l'ordre de 330 ns. Les miroirs sont installés sur des montures permettant un réglage micrométrique de leur position par rapport à l'axe laser en angle et en translation verticale et horizontale.

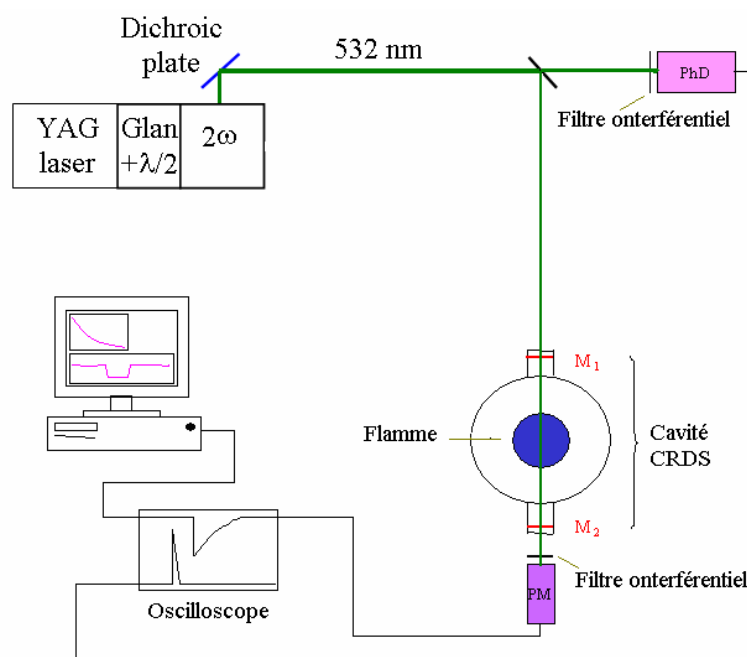


Figure VI.13 : Dispositif expérimental utilisé pour les mesures par CRDS.

L'alignement de la cavité est effectué par autocollimation en jouant sur la position et l'orientation angulaire de chaque miroir. L'optimisation est réalisée à partir de l'analyse de la trace temporelle CRDS. On vérifie le caractère exponentiel du profil CRDS. L'ajustement des miroirs permet d'améliorer le rapport signal/bruit et d'augmenter la durée de vie de la cavité.

Un PM placé directement derrière le miroir  $M_2$ , recueille les photons transmis par la cavité. Des filtres interférentiels (de type Schott ou Corion) centrés sur les longueurs d'onde des espèces sondées sont placés devant le photomultiplicateur afin de limiter le fond continu de l'ensemble des lumières parasites pouvant interférer avec celle issue de la cavité. Le signal temporel CRDS est recueilli, numérisé et moyenné par l'oscilloscope.

L'ensemble du signal est alors envoyé vers le micro-ordinateur permettant le traitement des données et la détermination du temps de vie de l'impulsion dans la cavité.

La mesure du temps de vie de l'impulsion est réalisée par une méthode de régression non linéaire à l'aide d'un programme écrit en QuickBasic, développé au laboratoire lors de la thèse de [Mercier (2000)]. La détermination du temps de vie est automatisée et ne nécessite que quelques centaines de millisecondes. Le signal CRDS est généralement moyenné (moyenne "glissante") sur 25 tirs lasers par l'oscilloscope. Le logiciel, après l'acquisition, stocke dans un fichier la valeur du temps de vie de l'impulsion. Ces fichiers sont directement transférables sous Excel pour y être traités.

La résolution spatiale de la technique CRDS est imposée par la géométrie de la cavité utilisée. En choisissant un système optique adéquat, on peut obtenir une résolution spatiale de l'ordre de quelques centaines de micromètres [Moreau (2002)].

## VI.5 Calibrage du signal LII par le CRDS

Le déplacement latéral (selon l'axe  $z$ , voir Figure VI.1) du brûleur nous permet d'avoir des profils transversaux du signal CRDS. La largeur de la flamme a été déterminée en déplaçant latéralement le brûleur jusqu'à la disparition du signal CRDS sur les bords de la flamme (8 mm à la hauteur 40 mm). La comparaison des profils CRDS et LII mesurés pour la même hauteur de la flamme permet la calibration du signal LII par le signal CRDS.

Pour une hauteur donnée ( $y = 40$  mm), les profils CRDS sont obtenus en déplaçant le brûleur selon l'axe  $z$ . Le temps de vie mesuré à une position  $z$  (Figure VI.14) est représentatif de la quantité de suies présente à cette position le long du trajet du faisceau laser suivant l'axe  $x$ . Nous pouvons écrire :

$$\frac{1}{\tau_z} = \frac{c}{d} \left( 1 - R + \int \frac{K_e(\lambda) \cdot f_v(x)_z \cdot dx}{\lambda} \right) \quad \text{Eq. VI.12}$$

Sur la base des équations VI.4, VI.5 et VI.11, on peut calculer le rapport  $K_{\text{ext(int)}} = \int (K_e(\lambda) \cdot f_v(x)_z \cdot dx) / \lambda$  en fonction du rayon de la flamme (Figure VI.15).

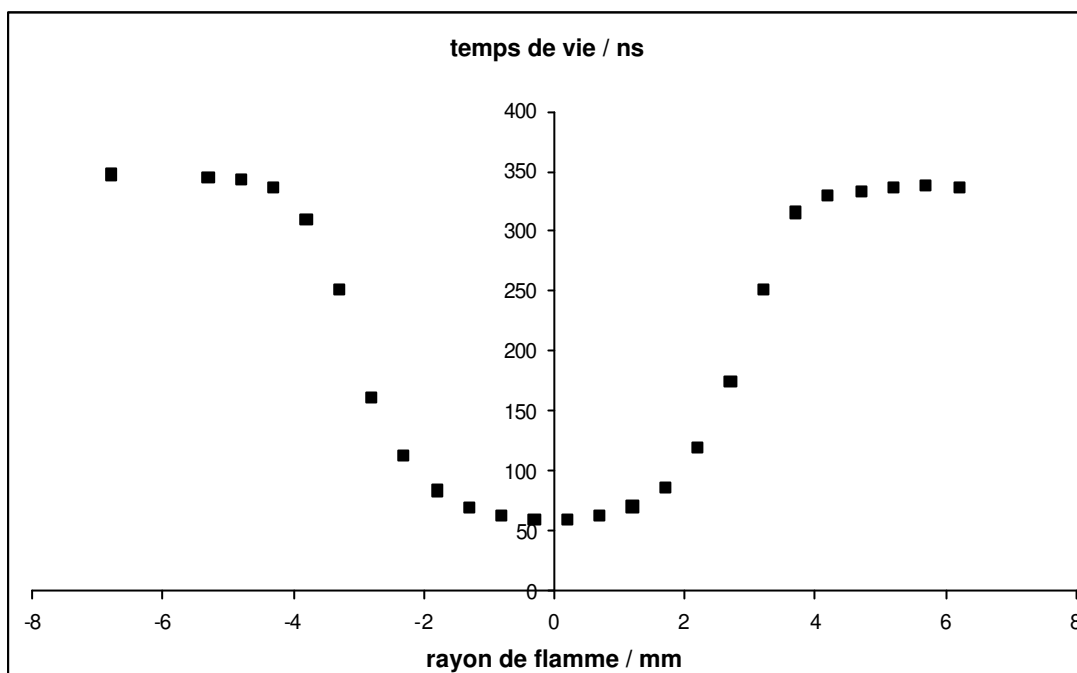


Figure VI.14 : Temps de vie mesuré par la technique CRDS en déplaçant le brûleur selon l'axe z pour la hauteur 40 mm dans la flamme de diffusion de méthane.

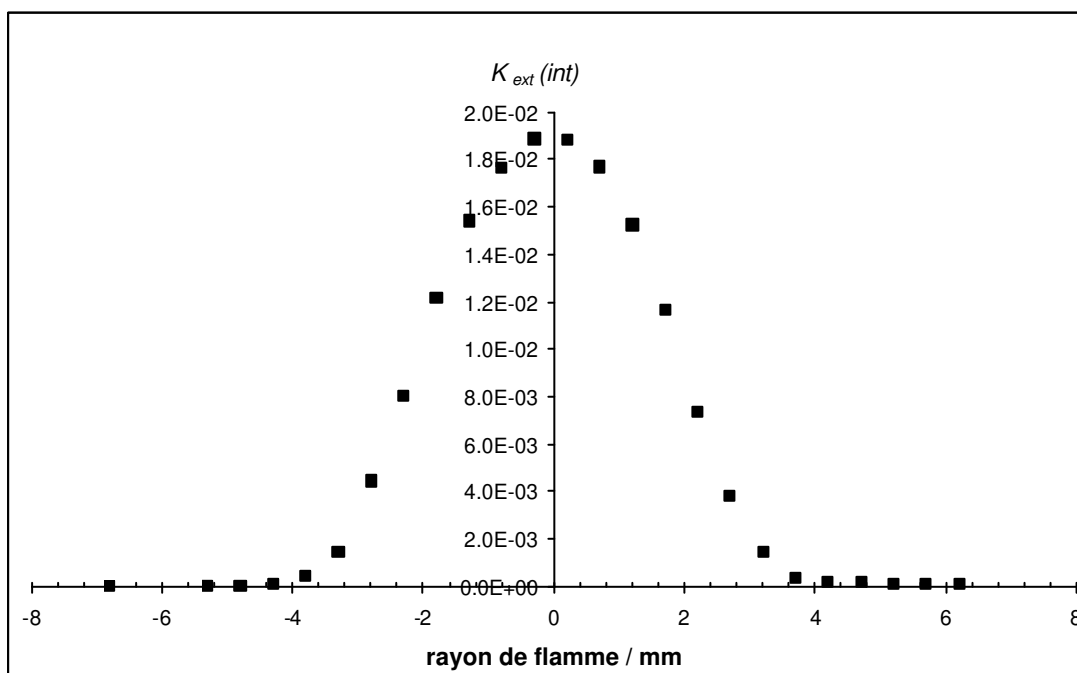


Figure VI.15 : Valeur de  $K_{ext}(int)$  à la hauteur 40 mm dans la flamme de diffusion de méthane.

Les profils LII (VI.7 à VI.9) ont été effectués dans le plan central du brûleur ( $z = 0$ ). Afin de procéder au calibrage des profils LII par CRDS, il a fallu comparer les profils CRDS à des profils LII intégrés également selon l'axe  $x$  pour la même position  $z$  du brûleur.

Dans ce but, nous avons collecté et sommé les signaux LII obtenus, en déplaçant le brûleur selon  $z$  pour la même hauteur choisie de calibration : 40 mm, une zone où il n'y a pas de HAP (voir paragraphe VI.3.3).

La Figure VI.16 présente une comparaison des profils normalisés obtenus par CRDS et LII à 532 nm pour la flamme de diffusion de méthane et à la hauteur 40 mm. L'ordonnée représente le rapport  $Ke \cdot f_v \cdot L / \lambda$  pour le profil du signal CRDS et la somme des signaux LII pour le profil du signal LII. Un accord satisfaisant est observable entre ces deux profils. Le facteur de normalisation permet de faire le lien entre le signal LII dans le plan central du brûleur ( $z = 0$ ) et le coefficient d'extinction  $K_{ext}$  correspondant. On en déduit ce coefficient  $K_{ext} = 3,96 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ , soit une fraction volumique  $f_v = 430 \text{ ppb}$  en utilisant les valeurs d'indices de réfraction de Smyth et coll. (voir paragraphe VI.3.1). Cette valeur de fraction volumique peut nous servir pour l'estimation des fractions volumiques des particules de suies dans la cartographie bidimensionnelle construite ci-après (VI.6).

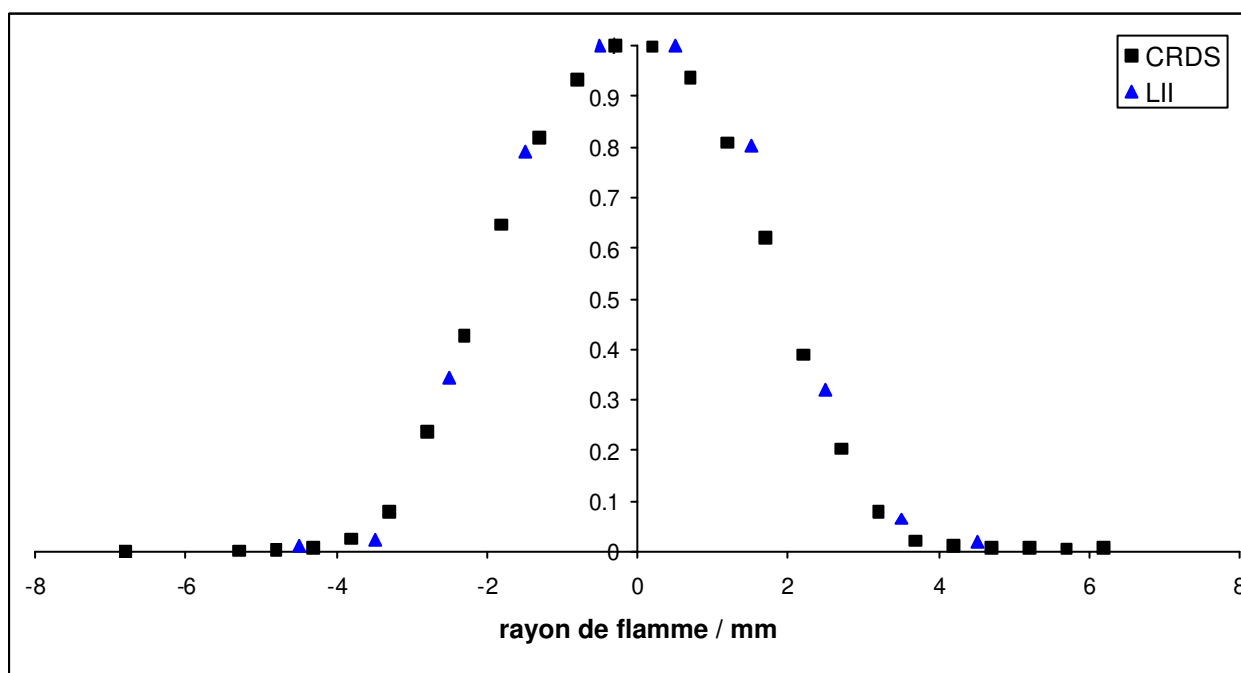


Figure VI.16 : Comparaison des profils du CRDS et du LII à 532 nm au centre de la flamme de diffusion de méthane à la hauteur 40 mm.

## VI.6 Détermination de la distribution spatiale des fractions volumiques de particules de suies et de HAP

Nous allons nous intéresser à la construction des cartographies bidimensionnelles des fractions volumiques de suies dans une flamme de diffusion de méthane déjà décrite (paragraphe VI.2). La technique LII décrite ci-dessus (paragraphe VI.3) a été appliquée

sur l'axe de la flamme pour mesurer les signaux LII prompt, décalé et LIF de HAP à chaque hauteur  $y$  de la flamme (8–45 mm) en déplaçant le brûleur par pas de 1 mm (*paragraphe VI.3.3*). L'obtention de ces profils permet la construction des cartographies des particules de suies et/ou des HAP, moyennant un traitement matriciel sur MATLAB (Figure VI.17 et Figure VI.18). Le calibrage par CRDS a été effectué afin d'obtenir les valeurs absolues des fractions volumiques des particules de suies (*paragraphe VI.5*).

Nous remarquons que le maximum de quantité des HAP est localisé à  $y = 26$  mm. Le maximum de concentration des suies est observé vers 40 mm, lorsque les HAP deviennent négligeables. Les HAP se situent dans la zone centrale et basse de la flamme ce qui est en accord avec la structure chimique attendue de cette flamme. La concentration des suies et des HAP est maximale au centre de la flamme et elle décroît vers les côtés. Ceci est conforme avec la nature de cette flamme (flamme de diffusion).

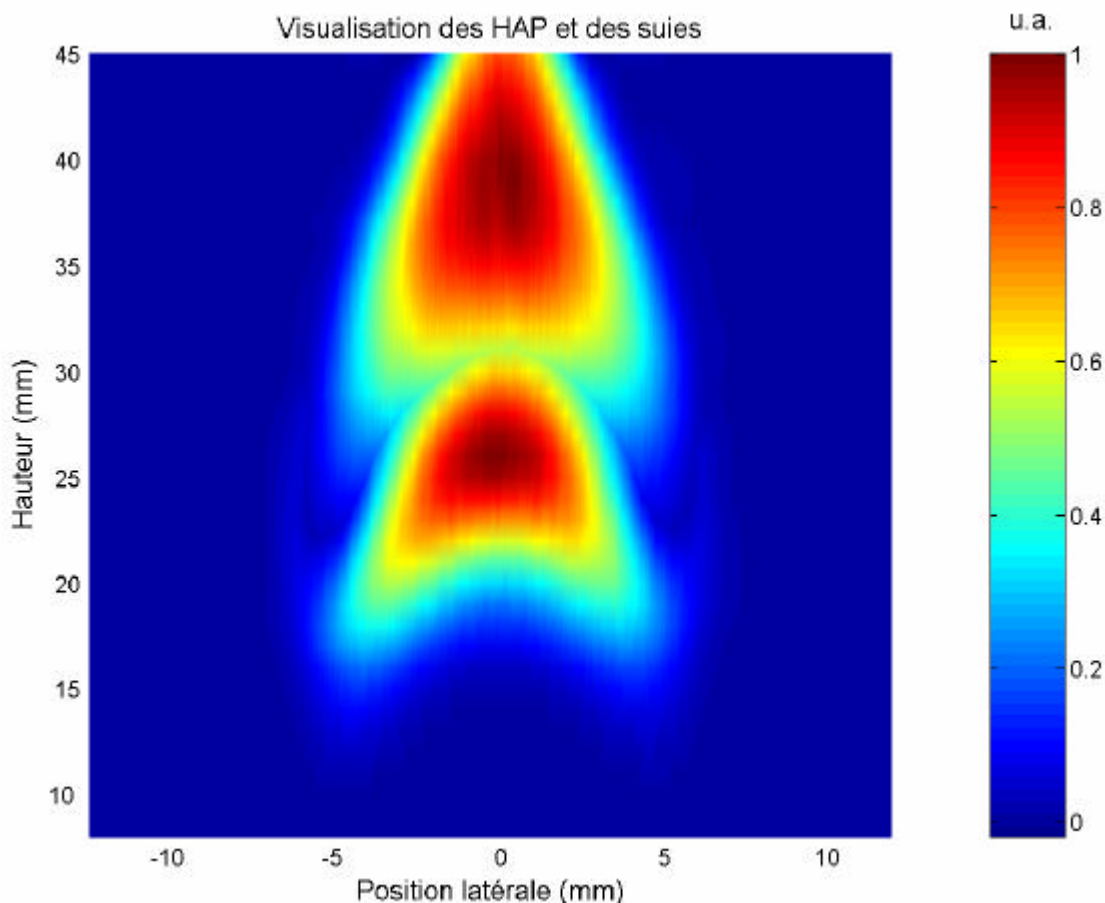


Figure VI.17 : Cartographie des particules de suies (cône haut) et des HAP (cône bas) de la flamme de diffusion de méthane.

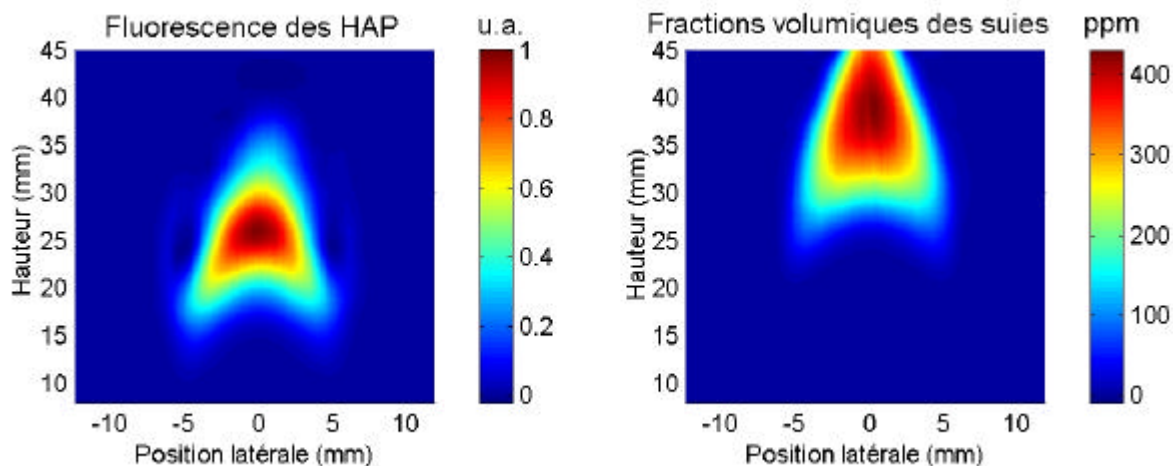


Figure VI.18 : Cartographie des particules des suies (LII) et des HAP (LIF) de la flamme de diffusion de méthane.

## VI.7 Conclusion

Nous avons construit une cartographie bidimensionnelle des particules de suie et de HAP dans le plan central d'une flamme de diffusion de méthane. Ce travail a été réalisé en utilisant deux techniques de diagnostic laser : l'incandescence induite par laser (LII) et la spectroscopie par temps de déclin d'une cavité optique (CRDS). La technique LII a permis des mesures relatives des concentrations de suie et de HAP, la technique CRDS a fourni une valeur absolue de référence utiles et de HAP lors de l'autoinflammation des hydrocarbures. En effet, la chambre de combustion de celle-ci peut être équipée de deux hublots latéraux et d'un hublot central en quartz permettant le passage des faisceaux laser incident et collecté (*voir paragraphe II.3.1*). Cependant ce travail sera délicat à mettre en œuvre en raison des vibrations accompagnant la compression : ces vibrations risquent de perturber les dispositifs de mesure et donc les résultats obtenus. Par contre les deux techniques sont parfaitement applicables sur un moteur entraîné, tel celui du Laboratoire de Mécanique et d'Energétique de l'Université de Valenciennes avec lequel le PC2A est engagé dans l'action de recherche concertée "Energie" associant le CNRS et le Ministère de la Recherche.

## Conclusion

Dans ce travail, une technique originale et d'application commode pour la réduction des mécanismes détaillés de cinétique chimique a été élaborée. Elle est basée sur des analyses de vitesse et de sensibilité de réactions. La technique a été d'abord appliquée avec succès sur les mécanismes détaillés d'oxydation des hydrocarbures suivants : toluène, *n*-heptane, *iso*-octane, isomères du pentane, et le mélange *iso*-octane/*n*-heptane. Les mécanismes réduits générés prédisent des résultats en bon accord avec ceux des mécanismes originaux. Le test des mécanismes réduits a été effectué dans la même gamme de conditions paramétriques que la validation des mécanismes originaux, généralement pour des délais de flamme froide et d'autoinflammation et des profils de concentration d'espèces intermédiaires. Cette technique est simple à utiliser, rapide, efficace en terme de réduction, capable de réduire des mécanismes de mélange d'hydrocarbures et d'en extraire les sous-mécanismes d'un ou plusieurs composants du mélange. Les mécanismes réduits peuvent être utilisés pour simuler le comportement d'espèces clés qui ne sont pas directement mesurables.

L'application de la technique à des mécanismes de différents auteurs est une perspective intéressante : elle permettrait de comparer et d'analyser les espèces et les réactions essentielles de chacun des mécanismes. La combinaison et la comparaison des performances de cette technique avec d'autres techniques de réduction est une suite intéressante à donner à ce travail.

L'étude de mélanges d'hydrocarbures types appartenant à des familles différentes présente deux intérêts. D'une part, elle permet de se rapprocher d'un carburant réel, d'autre part, elle peut mettre en évidence un effet de synergie ou d'inhibition de réactivité entre les composants du mélange. Quatre mélanges ont été modélisés : *n*-heptane/benzène, *n*-heptane/toluène, *iso*-octane/toluène et le *n*-pentane/toluène. A cette occasion, un mécanisme d'oxydation du toluène a été élaboré. Les mécanismes des mélanges ont été validés à basse température sur des délais de flamme froide et d'autoinflammation et sur des profils de concentration d'espèces dans les plus larges conditions paramétriques possibles. La chimie d'oxydation des hydrocarbures purs à basse température est encore incomplètement élucidée, ceci a été mis en évidence par un désaccord entre les résultats simulés et

ceux de l'expérience. Cet aspect a été confirmé par une tentative d'amélioration d'un mécanisme de l'*iso*-octane. L'effet d'un aromatique peu réactif comme le toluène ou le benzène sur la réactivité du *n*-heptane très réactif est étudié pour une quantité du *n*-heptane maintenue constante dans les mélanges alcane/aromatique. Expérimentalement, l'aromatique ne modifie pas le mécanisme d'oxydation du *n*-heptane. Par contre, sa présence modifie la richesse du mélange et par conséquent les délais mesurés. Numériquement, ces effets ont été reproduits pour le toluène mais pas pour le benzène.

L'exploitation de la quantité importante de données expérimentales obtenues en machine à compression rapide, pour la construction et la compréhension des mécanismes cinétiques dans le domaine de basse température, est une perspective à long terme de ce travail. La connaissance de la chimie d'oxydation du benzène à basse température sera peut-être la clé de la résolution du problème de non-validation du mécanisme du benzène. Ceci demande des études plus approfondies des éventuelles interactions entre le benzène et un pool de petits radicaux.

L'élaboration de modèles cinétiques réduits et validés devrait permettre, à terme, de modéliser la formation des polluants imbrûlés en tenant compte du mouvement turbulent des gaz.

En complément à cette étude les mesures de la distribution spatiale des particules de suie et des HAP dans une flamme de diffusion de méthane ont montré que les HAP se situent dans la zone centrale et inférieure de la flamme. Ceci est en accord avec la structure chimique de cette flamme (flamme de diffusion) : la concentration de suie et de HAP est maximale au centre de la flamme, elle décroît sur les bords.

L'application de la technique de l'incandescence induite par laser (LII) et de la technique de la spectroscopie par temps de déclin d'une cavité optique (CRDS) sur la machine à compression rapide de Lille et le moteur entraîné de Valenciennes, est une autre perspective qui permettrait d'étudier la formation de suie et de HAP lors de l'autoinflammation des hydrocarbures.

## Bibliographie

---

◀ ◀ A ▶ ▶

---

Affleck W. S. and Thomas A., "An Opposed Piston Rapid Compression Machine for Pre-flame Reaction Studies", Proc. Inst. Mech. Eng., 183:365-385 (1968).

Androulakis I. P., "Design of Flexible Reduced Kinetic Mechanisms", AIChE, 47:2461-2473 (2001).

Appel J., Bockhorn H., and Frenklach M., "Kinetic Modeling of Soot Formation with Detailed Chemistry and Physics : Laminar Premixed Flames of C<sub>2</sub> Hydrocarbons", Combust. Flame, 121:122-136 (2000).

ASTM, "Knocking Characteristics of Pure Hydrocarbons", ASTM, No. 225 (1916).

---

◀ ◀ B ▶ ▶

---

Bàles-Guéret C., Cathonnet M., Boettner J. C., and Gaillard F., "Experimental study and kinetic modeling of higher hydrocarbon oxidation in a jet-stirred flow reactor", Energy Fuels, 6:189–94 (1997).

Barlow R. S. and Carter C. D., "Raman /Rayleigh / LIF Measurements of Nitric Oxide Formation in Turbulent Hydrogen Jet Flame", Combust. Flame, 97:261-280 (1994).

Bastin E., Delfau J. L., Reuillon M., Vovelle C., and Warnatz J., "Experimental and computational investigation of the structure of a sooting C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar flame", Proc. Combust. Inst., 22:313–22 (1988).

Battin-Leclerc F., Fournet R., Glaude P. A., Judenherc B., Warth V., Côme G. M., and Scacchi G., "Modelling of the gas-phase oxidation of n-decane from 550 to 1,600 K", Proc. Combust. Inst., 28:1597–605 (2000).

Bauge´ J. C., Battin-Leclerc F., and Baronnet F., "Experimental and modelling study of the oxidation of isobutene", Int. J. Chem. Kin., 30:629–40 (1998).

Baulch D.L., "Kinetics Databases, in Comprehensive Chemical Kinetics", vol. 35 Low-Temperature Combustion and Autoignition, R.G. Compton and G. Hancock, Eds., Elsevier, Chap. 3:235-292 (1997).

## Bibliographie

- Baum M., Poinso T. J., Haworth D. C., and Darabiha N., "Direct Numerical Simulation of  $H_2/O_2/N_2$  Flames with Complex Chemistry in two Dimensional Turbulent Flows, J. Fluid. Mech. 281:1-32 (1994).
- Beeley P., Griffiths J. F., and Gray P., "Rapid Compression Studies on Spontaneous Ignition of Isopropyl Nitrate. Part I: Non Explosive Decomposition, Explosive Oxidation and Conditions for Safe Handling", Combust. Flame, 39:255-268 (1980).
- Bell J. B., Day M. S., and Grcar J. F., "Mumerical Simulation of Premixed Turbulent Methane Combustion, Proc. Comb. Inst., 29:1987-1993 (2002).
- Bengtsson P-E, and Alden M., "Optical Investigation of Laser-Produced  $C_2^{\circ}$  in Premixed Sooty Ethylene Flames", Combust. Flame, 80: 322-328 (1990).
- Benson S.W., "*Thermochemical Kinetics*", Second Edition, Wiley, New York (1976).
- Bikas G. and Peters N., "Kinetic modelling of n-decane combustion and autoignition", Combust. Flame, 126:1456–75 (2001).
- Biophy Research, "Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) ", <http://www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf>.
- Bittker D. A., " Detailed Mechanisms of Toluene Oxidation and Comparison with Benzene", National Aeronautics and Space Administration, Lewis Research Center, NASA-TM-100261 (1988).
- Bittker D. A., " Detailed Mechanisms of Toluene Oxidation and Comparison with Benzene", National Aeronautics and Space Administration, Lewis Research Center, NASA-TM-100261 (1988).
- Bittker D. A., "Oxidation Mechanisms of Toluene and Benzene", National Aeronautics and Space Administration, Lewis Research Center, NASA-TM-3546 (1995).
- Bradley D., Habik S. El-Din, and El-Sharif S. A., "A generalization of laminar burning velocities and volumetric heat release rates", Combust. Flame, 87:336–46 (1991).
- Brand U., Hippler H., Lindemann L., Troe J., " C-C and C-H Bond Splits of Laser Excited Aromatic Molecules. I. Specific and Thermally Averaged Rate Constants ", J. Phys. Chem., 94:6305-6316 (1990).

Brezinsky K., Litzinger T. A., and Glassman I., "The High Temperature Oxidation of the Methyl side Chain of Toluene", *Inter. J. Chem. Kin.*, 16:1053-1074 (1984).

Brezinsky K., "The High Temperature Oxidation of Aromatic Hydrocarbons", *Prog. Energy Combust. Sci.*, 21:1-24 (1986).

Brockhinke A., Hartlieb A. T., Kohse-Höinghaus K., and Crosley D. R., "Tunable KrF laser-induced fluorescence of  $C_2^o$  in a sooting flame", *Appl. Phys.*, 67:659-665 (1998).

Burcat A., Scheller K., and Lifshitz A., "Shock-Tube Investigation of Comparative Ignition Delay Times for  $C_1$ - $C_5$  Alkanes", *Combust. Flame*, 16:29-33 (1971).

Burcat A. and Radhakrishnan K., "High temperature oxidation of propene", *Combust. Flame*, 60:157-69 (1985).

Burcat A., Snyder C., and Brabbs T., "Ignition Delay Times of Benzene and Toluene with Oxygen in Argon Mixtures", National Aeronautics and Space Administration, Lewis Research Center, NASA-TM-87312 (1986).

Burcat A., Olchanski E., and Sokolinski C., "Kinetics of hexane combustion in a shock tube", *J. Chem.*, 36:313-20 (1996).

Burcat A., Olchanski E., and Sokolinski C., "2-methyl-pentane ignition kinetics in a shock-tube", *Combust. Sci. and Tech.*, 147:1-37 (1999).

Burcat A., "*Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion*", TAE Report N° 867 (2001).

---

◀ ◀ C ▶ ▶

---

Callahan C. V., Held T. J., Dryer F. L., Minetti R., Ribaucour M., Sochet L. R., et al., "Experimental data and kinetic modelling of primary reference fuel mixtures", *Proc. Combust. Inst.*, 26:739-46 (1996).

Carlier M., Corre C., Minetti R., Pauwels J. F., Ribaucour M., and Sochet L. R., "Autog ignition of Butane: a Burner and a Rapid Compression Machine Study", *Proc. Combust. Inst.*, 23: 1753-1758 (1990).

Carriere T., Westmoreland P. R., Kazakov A., Stein Y. S., and Dryer F. L., "Modelling ethylene combustion from low to high pressure", *Proc. Combust. Inst.*, 29:1257-66 (2002).

## Bibliographie

- Castaldi M. J., Marinov N. M., Melius C. F., Huang J., Senkan S. M., Pitz W. J., et al., "Experimental and modelling investigation of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a premixed ethylene flame", *Proc. Combust. Inst.*, 26:693–702 (1996).
- Cathonnet M. and James H., "Etude cinétique de l'oxydation de haute température de l'éthane", *J. Chim. Phys.*, 74:156-167 (1993).
- Cattolica R. J., "Laser Absorption Measurements of OH in an Atmospheric Pressure Methane-Air Flat Flame", Sandia Laboratories Energy Report SAND79-8717 (1979).
- Cernansky N. P., Green R. M., Pitz W. J., and Westbrook C. K., "Chemistry of Fuel Oxidation Preceding End-Gas Autoignition", *Combust. Sci. and Tech.*, 50: 3-27 (1986).
- Chakir A., Cathonnet M., Boettner J. C., and Gaillard F., "Kinetic study of 1-butene oxidation in a jet-stirred flow reactor", *Proc. Combust. Inst.*, 22:873–81 (1988).
- Chakir A., Belliman M., Boettner J.C., and Cathonnet M., *Int. J. Chem. Kin.*, 24:385 (1992).
- Chan W., Hamilton I. P., and Pritchard H. O., "Self-abstraction in aliphatic hydroperoxyl radicals", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94(16):2303-2306 (1998).
- Chan W., Pritchard H. O., and Hamilton I. P., "Dissociative ring-closure in aliphatic hydroperoxyl radicals", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1:3715-3719 (1999).
- Chen J. S., Litzinger T. A., and Curran H. J., "The lean oxidation of isooctane in the intermediate temperature regime at elevated pressures", *Combust. Sci. and Tech.*, 156:49–79 (2000).
- Chen J. S., Litzinger T. A., and Curran H. C., "The lean oxidation of isobutene in the intermediate temperature regime at elevated pressure", *Proceedings of the Third Joint Meeting of the US Sections of the Combustion Institute, Chicago* (2003).
- Christiansen J. A., ph.D. Thesis, University of Copenhagen, Oct.(1921).
- Ciajolo A. and D'anna A., "Controlling steps in the Low-Temperature Oxidation of n-Heptane and iso-Octane", *Combust. Flame*, 112:617-622 (1998).
- Ciezki H. K. and Adomeit G., "Shock-tube Investigation of Self-Ignition of n-heptane-Air Mixtures under Engine Relevant Conditions", *Combust. Flame*, 93:421-433 (1993).

Coats C. M. and Williams A., Investigation of the ignition and combustion of n-heptane-oxygen mixtures, Proc. Comb. Inst., 17:611-621 (1978).

Cohen N., "*Thermochemistry of Alkyl Free Radicals*", J. Phys. Chem., 96:9052-9058 (1992).

Cohen N., "Revised Group Additivity Values for Enthalpies of Formation (at 298 K) of Carbon-Hydrogen and Carbon-Hydrogen-Oxygen Compounds", J. Phys. Chem. Ref. Data, 25(6):1411-1481 (1996).

Cole J. A., Bittner J. D., Longwell J. P., and Howard J. B., "Formation mechanisms of aromatic compounds in aliphatic flames", Combust. Flame, 56:51-70 (1984).

Côme G. M., Warth V., Glaude P. A., Fournet R., Battin-Leclerc F., and Scacchi G., "Computer-Aided design of Gas-phase Oxidation Mechanisms - Application to the Modeling of n-Heptane and Iso-octane Oxidation", Proc. Comb. Inst., 26:755-762 (1996).

Conaire M. O., Curran H. J., Simmie J. M., Pitz W. J., Westbrook C. K., "A Comprehensive Modeling Study of Hydrogen Oxidation", [http://www-cms.llnl.gov/combustion/combustion2.html#H2\\_2004](http://www-cms.llnl.gov/combustion/combustion2.html#H2_2004) (2004).

Conley J. P., Kazakov A., and Dryer F. L., "Experimental and Numerical Observation on n-Heptane Oxidation: Mechanism comparison and Minimisation", Third Joint Meeting of the U.S. Sections of the Combustion Institute, Book of Abstracts, PL06, Chicago, March (2003).

Côme G. M., Warth V., Glaude P. A., Fournet R., Battin-Leclerc F., and Scacchi G., "Computer-Aided design of Gas-phase Oxidation Mechanisms - Application to the Modeling of n-heptane and Iso-octane Oxidation", Proc. Comb. Inst., 26:755-762 (1996).

Cox, J. F. Griffiths, C. Mohamed, H. J. Curran, W. J. Pitz, and C. K. Westbrook, "Extents of Alkane Combustion during Compression Leading to Single- and Two-Stage Ignition", Proc. Combust. Inst., 26:2685-2692 (1996).

Curran H. J., Dunphy M. P., Simmie J. M., Westbrook C. K., and Pitz W. J., "Shock tube ignition of ethanol, isobutene and MTBE: experiments and modelling", Proc. Combust. Inst., 24:769-76 (1992).

Curran H. J., PhD Thesis, National University of Ireland, Galway (1994).

## Bibliographie

Curran H. J., Gaffuri P., Pitz W. J., Westbrook C. K., and Leppard W. R., "Autoignition chemistry of the hexane isomers: an experimental and kinetic modelling study", SAE-952406 (1995).

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

Curran H. J., Pitz W. J., Westbrook C. K., Callahan C. V., and Dryer F. L., "Oxidation of automotive primary reference fuels at elevated pressures", Proc. Combust. Inst., 27:379-387 (1998b).

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

Curran H. J., Gaffuri P., Pitz W. J., and Westbrook C. K.,  
<http://www.cms.llnl.gov/combustion/combustion2.html#PRF> (2005).

---

◀ ◀ D ▶ ▶

---

Dagaut P., Boettner J. C., and Gaillard F., "Kinetic Modeling of Propane Oxidation", Combust. Flame, 71:295-312 (1988).

Dagaut P., Cathonnet M., and Boettner J.C., "Kinetic modeling of propane oxidation and pyrolysis", Int. J. of Chem. Kin., 24:813-837 (1992).

Dagaut P., Reuillon M., and Cathonnet M., "High-pressure oxidation of liquid fuels from low to high-temperature. n-heptane and iso-octane", Combust. Sci. and Tech., 95:233-60 (1994).

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

Dagaut P., Reuillon M., Cathonnet M., and Voisin D., "High pressure oxidation of normal decane and kerosene in dilute conditions from low to high temperature", J. Chim. Phys., 92: 47-76 (1995b).

Dagaut P. and Cathonnet M., "Isobutene oxidation and ignition: experimental and detailed kinetic modelling study", Combust. Sci. and Tech., 137:237-75 (1998a).

Dagaut P. and Cathonnet M., "The oxidation of 1,3-butadiene: experimental results and kinetic modelling", *Combust. Sci. and Tech.*, 140:225–57 (1998b).

Dagaut P., Luche J., Cathonnet M., "Reduction of NO by n-butane in a JSR: experiments and kinetic modeling", *Energy Fuels*;14:712–9 (2000).

Dagaut P., Pengloan G., and Ristori A., "Oxidation, ignition and combustion of toluene: Experimental and detailed chemical kinetic modeling", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4 :1846–1854 (2002).

Dagaut P., "Formation et réduction des polluants en combustion", *Ecole de combustion 2004*, LaVieille Perrotine, CAES du CNRS, Oléran, 9-14 Mai (2004).

Dalzell W. H. and Sarofim A. F., "Optical Constants of Soot and Their Application to Heat-Flux Calculations", *Journal of Heat Transfer*, p. 100-104 (1969).

D'Anna A. and Violi A., "A kinetic model for the formation of aromatic hydrocarbons in premixed laminar flames", *Proc. Combust. Inst.*, 27:425–33 (1998).

Dasch C. J., "Continuous-wave probe laser investigation of laser vaporization of small soot particles in a flame", *Appl. Opt.*, 23:2209-2215 (1984).

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

Davis S. G. and Law C. K., "Determination of and fuel structure effects on laminar flame speeds of C<sub>1</sub> to C<sub>8</sub> hydrocarbons", *Combust. Sci. Tech.*, 140:427-449 (1998a).

Davis S.G. and Law C. K., "Laminar flame speeds and oxidation kinetics of iso-octane–air and n-heptane–air flames", *Proc. Combust. Inst.*, 27:521–7 (1998b).

Davis S. G., Law C. K., and Wang H., "Propene pyrolysis and oxidation kinetics in a flow reactor and laminar flames", *Combust. Flame*, 119:375–99 (1999).

Davidson D. F., Horning D. C., Hanson R. K., and Hitch B., "Shock tube ignition time measurements for n-heptane/O<sub>2</sub>/Ar mixtures with and without additives", *22th Internat. Sympos. on Shock Waves*; [paper 360] ( 1999).

## Bibliographie

Delfau J. L., Bouhria M., Reuillon M., Sanogo O., Akrich R., and Vovelle C., "Experimental and computational investigation of the structure of a decane–O<sub>2</sub>–Ar flame", *Proc. Combust. Inst.*, 23:1567–75 (1990).

De Persis S., "Cinétique chimique en phase homogène appliquée au dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse : Evaluation des données, interprétation et réduction de systèmes complexes", Thèse, Université de Perpignan, Décembre (2001).

De Persis S., Dollet A., and Teyssandier F., "Gas-phase kinetics analysis and reduction of large reaction mechanisms exemplified in the case of SiC deposition", *J. Anal. Appl.*, 70:55-71 (2003).

Desenne D., Buntinx G., Crunelle-Cras M., Bridoux M., Sawerysyn J. P., and Sochet L. R., "La spectrométrie Raman multicanale pulsée comme technique de diagnostic dans les moteurs", *Revue Inter. Sci. Tech. Energ.*, N°134 (1987).

Desgroux P., Gasnot L., and Sochet L. R., "Instantaneous Temperature Measurement in a Rapid Compression Machine Using Laser Rayleigh Scattering", *Appl. Phys.*, B61:69-72 (1995).

Desgroux P., Mnetti R., and Sochet L. R., "Temperature Distribution Induced by Rapid Compression", *Combust. Sci. and Tech.*, 113-114:193-203 (1996).

Dibble R. W., Masri A. R. and Bilger R. W., "The Spontaneous Raman Scattering Technique Applied to Nonpremixed Flames of Methane", *Combust. Flame*, 67:189-206 (1987).

Dixon-Lewis G. and Williams D. J., "Comprehensive chemical kinetic (C. H. Branford and C. F. H. Tipper) ", Elsevier, Amsterdam, 17:1-248 (1977).

Doute´ C., Delfau J. L., and Vovelle C., "Modeling of the structure of a premixed n-decane flame", *Combust. Sci. and Tech.*, 130:269–313 (1997a).

Doute´ C. , Delfau J. L., Akrich R., and Vovelle C., "Experimental study of the chemical structure of low-pressure premixed n-heptane–O<sub>2</sub>–Ar and iso-octane–O<sub>2</sub>–Ar flames", *Combust. Sci. and Tech.*, 124:249–76 (1997b).

Doute´ C., Delfau J. L., and Vovelle C., "Detailed reaction mechanisms for low pressure premixed n-heptane flames", *Combust. Sci. and Tech.*, 147:61–109 (1999).

Dryer F.I., and Glassman I., "High-Temperature Oxidation of CO and CH<sub>4</sub>", Proc. Combust. Inst., 14:987-1003 (1973).

Dryer F. L. and Brezinsky K., "A flow reactor study of the oxidation of n-octane and isooc-tane", Combust. Sci. and Tech., 45:199–212 (1986).

Dupont L., "Etude expérimentale et modélisation cinétique de la dégradation thermique des composés organiques volatils aromatique benzène, toluène et para-xylène dans des flammes de méthane", Thèse de doctorat soutenue à l'Université des Sciences et Technologies de Lille (2001).

---

◀ ◀ E ▶ ▶

---

Eckbreth A. C., "Effects of laser-modulated particulate incandescence on Raman scattering diagnostics", J. Appl. Phys, 48:4473-4479 (1997).

El-Bakali A., Dagaut P., Pillier L., Desgroux P., Pauwels J.-F., Rida A., and Meunier P., "Experimental and modeling study of the oxidation of natural gas in a premixed flame, shock tube, and jet-stirred reactor", Combust. Flame, 137:109–128 (2004).

El-Bakali A., Ribaucour M., Saylam A., Vanhove G., Therssen E., and Pauwels J-F., "Benzene addition to a fuel-stoichiometric methane/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> flat flame and to n-heptane/air mixtures under rapid compression machine", Fuel (acceptée) (2005).

Emdee J. L., Brezinsky K., and Glassman I., "A Kinetic Model for the Oxidation of Toluene Near 1200 K", J. Phys. Chem., 96:2151-2161 (1992).

---

◀ ◀ F ▶ ▶

---

Fieweger K., Blumenthal R., and Adomeit G., "Shock-Tube Investigations on the Self-Ignition of Hydrocarbon-Air Mixtures at High Pressures", Proc. Combust. Inst., 25:1579-1585 (1994).

Fieweger K., Blumenthal R., and Adomeit G., "Self-Ignition of S.I. Engine Model Fuels: A Shock Tube Investigation at High Pressure", Combust. Flame, 109:599-619 (1997).

Fieweger K., Pfahl U., Blumenthal R., and Adomeit G., Kolloquium des Sonderforschungsbereich 224, "Motorische Verbrennung", (Pischings, F., ED), RWTH Aachen, March 19-20 (1996).

## Bibliographie

Filippov A. V. and Rosner D. E., "Energy transfer between an aerosol particle and gas at high temperature ratios in the Knudsen transition regime", *Int. J. Heat and Mass*, 43:127-138 (2000).

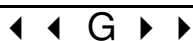
Fournet R., Bauge´ J. C., and Battin-Leclerc F., "Experimental and modeling of oxidation of acetylene, propyne, allene and 1,3-butadiene", *Int. J. Chem. Kin.*, 31:361–79 (1999).

Fournet R., Battin-Leclerc F., Glaude P. A., Judenherc B., Warth V., Côme G. M., et al., "The gas-phase oxidation of n-hexadecane", *Int. J. Chem. Kin.*, 33:574–86 (2001).

Frenklach M. and Clary D. W., Gardiner W. C., and Stein S. E., "Detailed Kinetic Modeling of Soot Formation in Shock-tube Pyrolysis of Acetylene", *Proc. Combust. Inst.*, 20:887-901 (1984)

Frenklach M. and Wang H., "Detailed modeling of soot particle nucleation and growth", *Proc. Combust. Inst.*, 23:1559-1566 (1990).

Frenklach M., Wang H., and Rabinowitz M. J., "Optimization and analysis of large chemical kinetic mechanisms using the solution mapping method. Combustion of methane", *Prog. Energy Combust. Sci.*, 18:47-73 (1992).



---

Gail S., "Étude cinétique de l'oxydation de composés aromatiques en relation avec la combustion du gazole et de l'essence : Approche expérimentale et modélisation cinétique détaillée", Thèse de doctorat soutenue à l'université d'Orléans (2003).

Gardiner W. C. and Olson D. B., "Chemical Kinetics of Hight Temperature Combustion", *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 31:377 (1980).

Gasnot L. "Structures de flammes plates laminaires et prémélangées : analyses par techniques de prélèvement", 7<sup>ème</sup> Ecole de combustion, Mont Saint Odile, 24 - 30 Mai (2000).

Gaydon A. G., "the spectroscopy of flames", Chapman and hall (1957).

Glaude P. A., Warth V., Fournet R., Battin-Leclerc F., Scacchi G., and Côme G. M., "Modeling of the Oxidation of n-Octane and n-Decane Using an Automatic Generation of Mechanisms", *Int. J. Chem. Kin.*, 30:949-959 (1998).

Gray P., Griffiths J. F., and Hasko S. M., "Ignition, Extinction and Thermokinetic Oscillations Accompanying the Oxidation of Ethane in an Open System", Proc. Roy. Soc. Lond., A396:227-255 (1984).

Griffiths J. F., Gray B. F., and Gray P., "Multistage Ignition in Hydrocarbon Combustion: Temperature Effects and Theories of Nonisothermal Combustion", Proc. Combust. Inst., 13:239-2482 (1971).

Griffiths J. F., Felton P. G., and Gray P., "Heat-Release Rates Accompanying the Nonisothermal Oxidation of Organic Compounds", Proc. Combust. Inst., 14:454-462 (1973).

Griffiths J. F., Halford-Maw P. A., and Rose D. J., "Fundamental features of hydrocarbon autoignition in a rapid compression machine", Combust. Flame, 95: 291-306 (1993)

Griffiths J. F. and Barnard J. A., Flame and Combustion, 3<sup>rd</sup> edition, Blackie Academic and Profesional, Chapman and Hall, Chapitre 7:125-144 (1995).

Grünefeld G., Beuhausen V. and Andresen P., "Interference-free UV-Laser-Induced Raman and Rayleigh Measurements in Hydrocarbon Combustion Using Polarisation Properties", Applied Physics, 61:473-478 (1995).

Griffiths J. F., Halford-Maw P. A., and Rose D. J. , "Fundamental features of hydrocarbon autoignition in a rapid compression machine", Combust. Flame, 95: 291-306 (1993).

Griffiths J. F., Hughes K. J., Schreiber M. and Poppe C., "An Unified Approach to the Reduced Kinetic Modeling of Alkane Combustion", Combust. Flame, 99:533-540 (1994).

Griffiths J. F., Mohamed C., Curran H. J., Pitz W. J., and Westbrook C. K., "Extents of Alkane Combustion during Compression Leading to Single- and Two-Stage Ignition", Proc. Combust. Inst., 26:2685-2692 (1996).

Griffiths J. F., Halford-Maw P. A., and Mohamed C., "Spontaneous ignition delays as a diagnostic of the propensity of alkanes to cause engine knock", Combust. Flame, 111:327–37 (1997).

---

◀ ◀ H ▶ ▶

---

Halstead M. P., Kirsh L. J., and Quinn C. P., "The Autoignition of Hydrocarbon Fuels at High Temperatures and Pressures – Fitting of a Mathematical Model", Combust. Flame, 30:45-60 (1977).

## Bibliographie

- Haworth D. C., Blint R. J., Cuenot B., and Poinso T. J., "Numerical Simulation of Turbulent Propane-Air Combustion with Nonhomogeneous reactants, *Combust. Flame*, 121:395-417 (2000).
- Heard D. E., Jeffries J. B., Smith G. P., and Crosley D. R., "LIF Measurements in Methane/Air Flames of Radicals Important in Prompt-NO Formation", *Combust. Flame*, 88:137-148 (1992).
- Held T.J., Marchese A. J., and Dryer F. L., "A semi-empirical reaction mechanism for n-heptane oxidation and pyrolysis", *Combust. Sci. and Tech.*, 123:107–46 (1997).
- Hennessy R.J., Robinson C., and Smith D.B., "A comparative study of methane and ethane flame chemistry by experiment and detailed modelling", *Proc. Comb. Inst.*, 21 : 761-772 (1986).
- Herrmann M. G., "Numerical Simulation of Premixed Turbulent Combustion Based on a level Set Flamelet Model, Ph.D Thesis, RWHT Aachen (2001).
- Heyberger B., Battin-Leclerc F., Warth V., Fournet R., Côme G. M., and Scacchi G., "Comprehensive mechanism for the gasphase oxidation of propene", *Combust. Flame*, 126:1780–802 (2001).
- Heyberger B., Belmekki N., Conraud V., Glaude P. A., Fournet R., and Battin-Leclerc F., "Oxidation of small alkenes at high temperature", *Int. J. Chem. Kin.*, 34:666–77 (2002).
- Herbelin J. M., McKay J. A., Kwok M. A., Ueunten R. H., Urevig D. S., Spencer D. J., and Bernard D. J., "*Sensitive Measurements of Photon Lifetime and True Reflectances in an Optical Cavity by a Phase-Shift Method*", *Journal of Applied Physics*, 19:144 (1980).
- Hidaka Y., Nishimori T., Sato K., Henmi Y., Okuda R., Inami K., et al., "Shock-tube and modeling study of ethylene pyrolysis and oxidation", *Combust. Flame*, 117:755–76 (1999).
- Hu H. and Keck J. C., "Autoignition of Adiabatically Compressed Combustible Gas Mixtures", *Society of Automotive Engineers Paper 872110* (1987).
- Hwang J. Y., *Proc. Natl. Sci. Counc. B. ROC*, 6:270-278 (1982).
- Hwang J. Y. and Chung S. H., "Growth of Soot Particles in Counterflow Diffusion Flames of Ethylene", *Combust. Flame*, 125:752-762 (2001).

Jachimowski C.J., "Chemical kinetic reaction mechanism for the combustion of propane", *Combust. Flame*, 55:213-224 (1984).

Jiménez C., Haworth D. C., Poinot T. J., Cuenot B., and Blint R. J., "Numerical Simulation of Combustion in a lean Stratified Propane-Air Mixture, Proceedings of Summer Program, Center for Turbulence Research, 133-144 (2000).

Kaiser E. W., Westbrook C. K. and Pitz W. J., "Acetaldehyde Oxidation in the Negative Temperature Coefficient Regime: Experimental and Modeling Results", *Int. J. Chem. Kin.*, 18:655-688 (1986).

Kalghatgi G. T., Snowdon P. and Donald C. R., "Studies of Knock in a Spark Ignition Engine with CARS Temperature Measurements and Using Different Fuels", *Society of Automotive Engineers Paper 950690* (1995).

Kee R. J., Rupley F. M., and Miller J. A., "CHEMKIN-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics", *SANDIA Report SAND89-8009B* (1991).

Kee R. J., Rupley F. M., and Miller J. A., "The CHEMKIN Thermodynamic Data Base", *SANDIA Report SAND87-8215B UC-4* (1992).

Kerr J.A. and Moss S.J., "Handbook of Bimolecular and Termolecular Gas Reactions", Vols I and II, *CRC Press, Boca Raton Florida* (1981).

Kienle R., Lee M. P., and Kohse-Höinghaus K., "A Detailed Rate Equation Model for the Simulation of Energy Transfer in OH Laser-Induced Fluorescence", *Applied Physics B*, 62:583 (1996).

Kim T. J., Yetter R. A., and Dryer F. L., "New Results on moist CO Oxidation: High Pressure, High Temperature Experiments and Comprehensive Kinetic Modeling", *Proc. Comb. Inst.*, 25:759-766 (1994).

Klaï S. E. and Baronnet F., "Etude de l'oxydation homogène du cyclohexane en phase gazeuse. I. Etude expérimentale", *J. Chim. Phys.*, 90:1951-1998 (1993).

## Bibliographie

Klotz S. D., Brezinsky K., and Glassman I., " Modeling the combustion of toluene-butane blends", Proc. Combust. Inst., 27:337-344 (1998).

Koert D.N., Miller D.L., and Cernansky N.P., "Experimental Studies of Propane Oxidation through the Negative Temperature Coefficient Region at 10 and 15 Atmospheres", Combust. Flame, 96:34-49 (1994).

Kohse-Höinghaus K., Jeffries J. B., Copeland R. A., Smith G. P., Crosley D. R., "The Quantitative LIF Determination of OH Concentrations in Low-Pressure Flames", Proc. Combust. Inst., 22:1857-1866 (1988).

Kohse-Höinghaus K. and Jeffries J. B. "Applied combustion diagnostics", Laser-Induced Incandescence, Chap. 9, Taylor&Francis (2002).



---

Lange M. and Warnatz J., "Massively Parallel Direct Numerical Simulation of Turbulent Combustion", NIC Symposium, 9: 419-429 (2002).

Lapp M. and Penney C. M., "Raman Measurements on flames Advances in Infrared and Raman Spectroscopy", 3:204-261 (1977).

Larson C. W., Patrick R., and Golden D. M., "Pressure and temperature dependence of unimolecular bond fission reactions: An approach for combustion modelers", Combust. Flame, 58:229-237 (1984).

Lemaire O., Ribaucour M., Carlier m., and Minetti R., "The Low Temperature Oxidation of Cyclohexane, Cyclohexene, and Cyclohexa-1,3-diene into Benzene", Combust. Flame, soumise (2001a).

Lemaire O., Cocq R., Roubaud A., Minetti R., Faravelli T., and Ranzi E., "Oxidation and Combustion of Toluene and Paraffine Mixtures Ignition Delay Times and kinetic Modeling", Combustion and Environment, 24th event of the Italian section of the Combustion Institute, September 16-19, book of Abstracts p. IV-15 (2001b).

Lemaire O., "Etude expérimentale et par modélisation de la cinétique d'oxydation et d'autoinflammation à haute pression d'hydrocarbures alicycliques", Thèse de doctorat soutenue à l'Université des Sciences et Technologies de Lille (2001c).

Lepage V., "Elaboration d'une méthode de réduction de schémas cinétiques détaillés : Application aux mécanisme de combustion du gaz naturel et du *n*-décane", Thèse, Université Paris VI, Septembre (2000).

Leppard W. R., "The Autoignition Chemistries of Octane-Enhancing Ethers and Cyclic Ethers: A Motored Engine Study", Society of Automotive Engineers Paper 912313 (1991).

Lignola P. G., Di maio F. P., A. Marzocchella, and Mercogliano R., "JSFR Combustion Process of *n*-Heptane and Isooctane", Proc. Combust. Inst., 22: 1625-1633 (1988).

Lindemann F. A., "the radiation theory of chemical action", Trans. Faraday Soc., 17, 598 (1922).

Lindstedt R. P. and Maurice L. Q., "Detailed kinetic modelling of *n*-heptane combustion", Combust. Sci. and Tech., 107:317-53 (1995).

Lindsted R. P. and Maurice L. Q., "Detailed Kinetic Modelling of Toluene Combustion", Combust. Sci. and Tech., 120:119-167 (1996).

Luche J., "Obtention de modèles cinétiques réduits de combustion Application à un mécanisme du kérosène", Thèse de l'Université d'Orléans (2003).

Lucht R. P., Peterson R. C., and Laurendeau N. M., "Fundamentals of Absorption Spectroscopy for Selected Diatomic Flame Radicals", National Science Fundation, Report N° PURDU CL 78 06 (1978).

Luque J., and Crosley D. R., "LIFBASE : Database and Spectral Simulation Program, Version 1.2", SRI International Report MP 98-021 (1998).

Lutz A. E., Kee R. J., and Miller J. A., "SENKIN: A Fortran Program for Predicting Homogeneous Gas Phase Chemical Kinetics with Sensitivity Analysis", SANDIA Report SAND87-8248 (1988).

---

◀ ◀ M ▶ ▶

---

Mallard W.G., Westley F., Herron J.T., Hampson R.F., and Frizzell D.H., "*NIST Chemical Kinetics Database - version 2Q98*", National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899 (1998).

## Bibliographie

- Marinov N. M., Pitz W. J., Westbrook C. K., Vincitore A. M., Castaldi M. J., and Senkan S. M., "Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in a Laminar Premixed *n*-Butane Flame", *Combust. Flame* 114:192-213 (1998).  
[http://www.cms.llnl.gov/combustion/combustion\\_home.html](http://www.cms.llnl.gov/combustion/combustion_home.html).
- Masri A.R., Bilger R. W. and Dibble R. W., "Fluorescence » Interference with Raman Measurements in Nonpremixed Flames of Methane", *Combust. Flame* 68:109-119 (1987).
- Mcbride B. J. and Gordon S., "Computer Program for Calculating and Fitting Thermodynamic Functions", NASA RP 1271 (1992).
- Meier W., Barlow R. S., Chen Y. L., and Chen J. Y., "Raman/Rayleigh/LIF Measurements in a Turbulent CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Jet Diffusion Flame : Experimental Techniques and Turbulence Chemistry Interaction", *Combust. Flame*, 123:326-343 (2000).
- Melton L.Y., "Soot diagnostics based on laser heating", *Applied Optics*, Vol. 23, Nb. 13 (1984).
- Mercier X., "Mesure de Concentrations Absolues d'Espèces Réactives Minoritaires dans les Flamme par la Technique d'Absorption Cavity Ring-Down Spectroscopy", Thèse de doctorat soutenue à l'Université des Sciences et Technologies de Lille (2000).
- Miles P. C., "Raman line imaging for spatially and temporally resolved mole fraction measurements in internal combustion engines", *Applied Optics*, 38:1714-1732 (1999).
- Miller J.A., Mitchell R.E., Smooke M.D., and Kee R.J., "Toward a comprehensive chemical kinetic mechanism for the oxidation of acetylene: comparison of model predictions with results from flame and shock tube experiments", *Proc. Comb. Inst.*, 19 :181-196 (1982).
- Miller J.A., Volponi J.V., Durant J.L., Goldsmith J.E.M, Fisk G.A., and Kee R.J., "The structure and reaction mechanism of rich, non-sooting C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar flames", *Proc. Comb. Inst.*, 23:187-194 (1990).
- Minetti R., Ribaucour M., and Sochet L.R., "Gas/surface Interactions and Damaging Mechanisms in knocking Combustion. Collection of global reaction kinetic data for high C fuels", 5<sup>th</sup> Periodic Report CEC JOUE-0028-D(MB), 77-88 (1992).

Minetti R., Ribaucour M., Carlier M., Fittschen C., and Sochet L. R., "Experimental and Modeling Study of Oxidation and Autoignition of Butane at High Pressure," *Combust. Flame*, 96:201-211 (1994).

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

Minetti R., Ribaucour M., Carlier M., and Sochet L. R., "Autoignition Delays of a Series of Linear and Branched Chain Alkanes in the Intermediate Range of Temperature", *Combust. Sci. and Tech.*, 113-144:179-192 (1996a).

Minetti R., Carlier M., Ribaucour M., Therssen E., and Sochet L. R., "Comparison of Oxidation and Autoignition of the two Primary Reference Fuels by Rapid Compression", *Proc. Combust. Inst.*, 26:747-753 (1996b).

Miller J.A., Volponi J.V., Durant J.L., Goldsmith J.E.M, Fisk G.A., and Kee R.J., "The structure and reaction mechanism of rich, non-sooting C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar flames", *Proc. Comb. Inst.*, 23 :187-194 (1990).

Moreau C. S., "Diagnostics laser dans une flamme de diffusion : imagerie quantitative de nanoparticules de suies et d'espèces majoritaires et minoritaires", Thèse de doctorat soutenue à l'Université des Sciences et Technologies de Lille (2002).

Muller C., Michel V., Scacchi G., and Côme G.M., "*THERGAS: A Computer Program for the Evaluation of Thermochemical Data of Molecules and Free Radicals in the Gas Phase*", *J. Chim. Phys.*, 92:1154-1178 (1995).

---

◀ ◀ N ▶ ▶

---

Nehse M., Warnatz J., and Chevalier C., "Kinetic modeling of the oxidation of large aliphatic hydrocarbons", *Proc. Combust. Inst.*, 26:773–80 (1996).

Nooren P. A., Versluis M., Van der Meer T. H., Barlow R. S., and Franck J. H., "Raman-Rayleigh-LIF measurements of temperature and species concentrations in the Delft piloted turbulent jet diffusion flame", *Applied Physics*, 71:95-111 (2000).

Nowak U. and Warnatz J., "Sensitivity Analysis in Aliphatic Hydrocarbon Combustion", *Proress in Astronmotics and Aeronautics*, 113:87-103 (1987).

## Bibliographie

---



---

O'Keefe A., and Deacon D. A. G., "Cavity Ring-Down Optical Spectrometer for Absorption Measurements Using Pulsed Laser Sources", Review of Scientific Instrumentation, 59, p. 2544 (1988).



---

Park P. and Keck J. C., "Rapid Compression Machine Measurements of Ignition Delays for Primary Reference Fuels", Society of Automotive Engineers Paper 900027 (1990).

Pauwels J. F., "Etude expérimentale et modélisation de flammes de prémélange CH<sub>3</sub>OH-Air influence de H<sub>2</sub>S", Thèse de doctorat de l'université des sciences et techniques de Lille Flandres Artois (1990).

Peeters J. and Mahnen G., "Reaction mechanisms and rate constants of elementary steps in methane-oxygen flames", Proc. Combust. Inst., 14:133 (1973).

Penner S. S., "Quantitative Molecular Spectroscopy and Gas Emissivities", Addison-Wesley, London (1959).

Peters N., "Reduced kinetic mechanisms and Asymptotic Approximations for Methane-air Flame", SMOKE, 384:48-67 (1991).

Pillier L., "Formation de monoxyde d'azote dans les flammes prémélangées CH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> : Etude expérimentale par diagnostics laser et modélisation", Thèse de doctorat soutenue à l'USTL (2003).

Pilling M. J., Compton R. G., and Hancock G., "Low-Temperature Combustion and Autoignition", University of Leeds, Vol. 35 (1997).

Pitz W. J., Seiser R., Bozzelli J. W., Da Costa I., Fournet R., Billaud F., Battin Leclerc F., Seshadri K., and Westbrook C. K., "Chemical Kinetic Study of Toluene Oxidation", Fall Meeting of the Western States Section of the Combustion Institute, University of Utah, October 15-16 (2001).

Pfahl U., Fieweger K., and Adomeit G., "Shock tube investigation of ignition delay times of multi-component fuel/air mixtures under engine relevant conditions", Final report, subprogramme FK4, IDEA-EFFECT (1996).

---

◀ ◀ Q ▶ ▶

---

Qin Z., Lissianski V., Yang H., Gardiner W. C., Davis S. G., and Wang H., "Combustion chemistry of propane: a case study of detailed reaction mechanism optimization", Proc. Combust. Inst., 28:1663–9 (2000).

<http://ignis.me.udel.edu/propane>.

Qin Z. W., Yang H. X., and Gardiner W. C., "Measurement and modeling of shock-tube ignition delay for propene", Combust. Flame, 124:246–54 (2001).

---

◀ ◀ R ▶ ▶

---

Rabenstein F. and Leipertz A., "One-dimensional, time-resolved Raman measurements in a sooting flame made with 355-nm excitation", Applied Optics, 37:4937-4943 (1998).

Ranzi E., Faravelli T., Gaffuri P., Sogaro A., Danna A., and Ciajolo A., "A wide-range modelling study of *iso*-octane oxidation", Combust. Flame, 108:24–42 (1997).

Ray, W. J., Rate-limiting steps: a quantitative definition. Application to steady-state enzymatic reactions, Biochemistry, 22, 4625-4637 (1983).

Refael S. and Sher E., "Reaction kinetics of hydrogen-enriched methane-air and propane-air flames", Combust. Flame, 78:326-338 (1989).

Reisel J. R., Laurendeau N. M., "Laser-Induced Fluorescence Measurements and Modeling of Nitric Oxide Formation in High-Pressure Flames", Comb. Sci. and Tech., 98:137-160 (1994).

Ribaucour M., "Autoinflammation et cliquetis dans les moteurs : Etude en machine à compression rapide de l'influence de la structure de l'hydrocarbure sur les délais d'autoinflammation", Thèse soutenue à l'USTL (1992a).

Ribaucour M., Minetti R., Carlier M., and Sochet L. R., "Autoinflammation à haute pression. Conception, réalisation et test d'une machine à compression rapide", J. Chim. Phys., 89:2127-2152 (1992b).

## Bibliographie

Ribaucour M., Minetti R., and Sochet L. R., "Autoignition of n-Pentane and 1-Pentene: Experimental Data and Kinetic Modeling", Proc. Combust. Inst., 27:345-351 (1998).

Ribaucour M., Minetti R., Sochet L. R., Curran H. J., Pitz W. J., and Westbrook C. K., "Ignition of Isomers of Pentane: An Experimental and Kinetic Modeling Study", Proc. Combust. Inst., 28:1671-1678 (2000a).

Ribaucour M., Roubaud A., Minetti R., and Sochet L. R., "The Low-temperature Autoignition of Alkylaromatics: Experimental Study and Modelling of the Oxidation of n-Butylbenzene", Proc. Combust. Inst., 28:1701-1707 (2000b).

Ribaucour M., Lemaire O., and Minetti R., "Low temperature oxidation and autoignition of cyclohexene: a modelling study", Proc. Combust. Inst., 29:1303-10 (2002a).

Ribaucour M., "Autoinflammation et oxydation de divers hydrocarbures entre 600 et 1000 K à haute pression : Etude expérimentale en machine à compression rapide et modélisation", HDR soutenue à l'USTL (2002b).

Ristori A., Dagaut P., and Cathonnet M., "The oxidation of nhexadecane: experimental and detailed kinetic modelling", Combust. Flame, 125:1128-37 (2001).

Ritter E.R. and Bozzelli J.W., "*THERM: Thermodynamic Properties Estimation for Gas Phase Radical and Molecules*", Int. J. Chem. Kin., 23:767-778 (1991a).

Ritter E.R., "*THERM: A Computer Code for Estimating Thermodynamic Properties for Species Important to Combustion and Modeling*", J. Chem. Inf. Comput. Sci., 31(3):400-408 (1991b).

Romanini D., Katachanov A. A., Morville J., Chenevier M., "Measurement of Trace Gases by Diode Laser Cavity Ring-Down Spectroscopy", Procs. Of EUROPTO, Munich (1999).

Roubaux-Bernard A., "Etudes de l'oxydation et la combustion de quelques hydrocarbures aromatiques entrant dans la composition des carburants automobiles", Thèse de doctorat soutenue à l'université des sciences et techniques de Lille (1999)

Rouessac F., Rouessac A. and Ourisson G., "Analyse chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes", Dunod, Paris (2000).

Saetchian K. A., Rigny R., and Circan N. P., "Identification of the Hydroperoxide Formed by Isomerization Reactions during the Oxidation of n-Heptane in a Reactor and CFR Engine", *Combust. Flame*, 85:511-514 (1991).

Simmie J. M., "Detailed chemical kinetic models for the combustion of hydrocarbon fuels", *Prog. Energy Combust. Sci.*, 29 :599–634 (2003).

Sloane T.M., "Ignition and flame propagation modeling with an improved propane oxidation mechanism", *Combust. Sci. and Tech.*, 83:77-96 (1992).

Smith J. R., Green R. M., Westbrook C. K., and Pitz W. J., "An Experimental and Modeling Study of Engine Knock", *Proc. Combust. Inst.*, 20:91-100 (1984).

Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., Moriarty N. W., Eiteneer B., Goldenberg M., et al. [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/). Versions 1.2 et 2.11 et autres mécanismes sont valables sur l'URL : [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/)

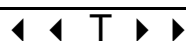
Smyth K. C. and Shaddix C. R., "The elusive history of  $\tilde{n} = 1.57 - 0.56i$  for the refractive index of soot", *Combust. Flame*, 107:314-320 (1996).

Soyhan H. S., Lovas T., and Mauss F., "A Stochastic Simulation of an HCCI Engine using an Automatically Reduced Mechanism", *ICE*, 37:83-95 (2001).

Soyhan H. and Mauss F., "Chemical Kinetic Modeling of Combustion in Internal Combustion Engines", *Combust. Sci. and Tech.*, 174:73-91 (2002).

Stein S.E., Rukkers J.M., and Brown R.L., "*NIST Structures & Properties Database and Estimation Program Version 1.2*", *NIST Standard Reference Database 25*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg (1991).

Stein S.E., "NIST Structures & Properties Database and Estimation Program Version 2.02", *NIST Standard Reference Database 25*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, (1994).



---

Tanahashi M., Fujimura M., and Miyauchi T., "Coherent Fine-Scale Eddies in Turbulent Premixed Flames", *Proc. Comb. Inst.*, 28:529-535 (2000).

## Bibliographie

Tan Y., "Cinétique de combustion du gaz naturel : Etude expérimentale et modélisation", Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie, Paris VI (1994a).

Tan Y., Dagaut P., Cathonnet M., and Boettner J.C., "Acetylene oxidation in a JSR from 1 to 10 Atm and comprehensive kinetic modeling", *Combust. Sci. and Tech.*, 102:21-55 (1994b).

Tan T. and Frank P., "A Detailed Comprehensive Kinetic Model for Benzene Oxidation Using the Recent Kinetic Results", *Proc. Comb. Inst.*, 26:677-684 (1996).

Tokmakov I. V., Park J., Gheyas S.; and Lin M. C., "Experimental and theoretical studies of the reaction of the phenyl radical with methane", *J. Phys. Chem*, 103:3636-3645 (1999).

Tomlin A. S., Turányi T., and Pilling M. J., "Mathematical Tools for the Construction, Investigation and Reduction of Combustion Mechanisms, in *Comprehensive Chemical Kinetics*", Vol.35, Low-Temperature combustion and autoignition, R.G. Compton and G. Hancock, Eds., Elsevier, Chap. 4: 293-437 (1997).

Troe J., "Theory of thermal unimolecular reactions at low pressures: I. solution of the Master Equation. II. Strong collision rate constants", *J. Chim. Phys.*, 66:4745-4775 (1977).

Troe J., "Predictive Possibilities of Unimolecular rate Theory", *J. Chim. Phys.*, 83(1):114-126 (1979).

Turányi T., Berces T., and Vajda S. "Reaction Rate Analysis of Complex Kinetic Systems", *Int. J. Chem. Kin.*, 21:83-99 (1989).

Turányi T., "Reduction of large reaction mechanisms", *New J. Chem.*, 14:795-803 (1990).

Turányi T., "Applications of sensitivity analysis to combustion chemistry", *Reliability Engineering and System Safety*, 57:41-48 (1997).

Turbiez A., "Etude expérimentale et modélisation de la combustion du gaz naturel dans des flammes laminaires prémélangées", Thèse soutenue à l'Université des Sciences et Technologies de Lille (1998).



Vajda S., Valko P. and Turányi T., "Principal Component Analysis of Kinetic Models", Int. J. Chem. Kin., 17:55-81 (1985).

Vander Wal R. L., "Soot precursor material: visualisation via simultaneous LF-LII and characterization via tem", Proc. Comb. Inst., 26:2269-2275 (1996).

Vanhove G., "Oxydation, co-oxydation et auto-inflammation à basses températures d'alcènes et aromatiques types. Etude expérimentale des interactions au sein d'un carburant modèle", Thèse de doctorat soutenue à l'USTL (2004).

Varatharajan B. and Williams F. A., "Ethylene ignition and detonation chemistry. Part 1. Detailed modelling and experimental comparison", J. Propul. Power, 18:344–51(2002).

Venkat C., Brezinsky K., and Glassman I., "Hight Temperature Oxidation of Aromatic Hydrocarbons", Proc. Combust. Inst., 9:143-152 (1982).

Vermeer D. J., Meyer J. W., and Oppenheim A. K., "Auto-Ignition of Hydrocarbons Behind Reflected Shock Waves", Combust. Flame, 18:327-336 (1972).

---

◀ ◀ W ▶ ▶

---

Wang H. and Frenklach M., "Detailed Reduction of Reaction Mechanisms for Flame Modeling", Combust. Flame , 87:365-370 (1991).

Wang S. Q., Miller D. L., Cernansky N. P., Curran H.J., Pitz W.J., and Westbrook C. K., "A flow reactor study of *neo*-pentane oxidation at 8 atmospheres: experiments and modeling", Combust. Flame, 118:415–30 (1999).

Warnatz J., "The structure of laminar alkane, alkene, and acetylene flames". Proc. Comb. Inst., 18:369 (1981).

Warnatz J., Bockorn H., Möser A., and Wenz H. W., "Experimental investigations and computational simulation of acetylene-oxygen flames from near stoichiometric to sooting conditions", Proc. Comb. Inst., 19 :197-209 (1982).

Warnatz J., "Chemistry of high temperature combustion of alkanes up to octane", Proc. Comb. Inst., 20 :845-856 (1984).

Warnatz J., "The mechanism of high temperature combustion of propane and butane", Combust. Sci. and Tech., 34:177-200 (1983).

## Bibliographie

Warnatz J., "Resolution of gas phase and surface combustion chemistry into elementary reactions", *Proc. Comb. Inst.*, 24:553-579 (1992).

Warth V., Stef N., Glaude P. A., Battin-Leclerc F., Scacchi G., and Côme G. M., "Computer-Aided derivation of Gas-phase Oxidation Mechanisms : Application to the Modeling of Oxidation of n-Butane", *Combust. Flame*, 114:81-102 (1998).

Wehrmeyer J., Hartfield R., Trinh H., Dobson C., and Eskridge R., "Raman Gas Species Measurements in Hydrocarbon-Fueled Rocket Engine Injector Flows", AIAA 2000-3391 (2000).

Westbrook C.K. and Dryer F. L., "Chemical kinetics and modeling of combustion processes", *Proc. Comb. Inst.*, 18:749-767 (1981).

Westbrook C. K. and Dryer F. L., "Chemical Kinetics Modeling of Hydrocarbon Combustion", *Prog. Energy Combust. Sci.*, 10:1(1984).

Westbrook C. K., Curran H. J., Pitz W. J., Griffiths J. F., Mohamed C., and Wo S. K., "The Effects of Pressure, Temperature and Concentration on the Reactivity of Alkanes: Experiments and Modeling in a Rapid Compression Machine", *Proc. Combust. Inst.*, 27:371-378 (1998).

Westbrook C. K., "Chemical Kinetics of Hydrocarbons Ignition in Practical Combustion Systems", *Proc. Comb. Inst.*, 28:1563-1577 (2000).

Westbrook C. K., Pitz W. J., Curran H. C., Boercker J., and Kunrath E., "Chemical kinetic modelling study of shock tube ignition of heptane isomers", *Int. J. Chem. Kin.*, 33:868–77 (2001).

Westbrook C. K., Pitz W. J., Curran H. C., Boercker J., Griffiths J. F., Mohamed C., and Ribaucour M., "Detailed chemical kinetic reaction mechanisms for autoignition of isomers of heptane under rapid compression", *Proc. Combust. Inst.*, 29:1311–8 (2002).

Wilk R. D., Cernansky N. P., Cohen R. S., "An Experimental Study of Propene Oxidation at Low and Intermediate Temperatures", *Combust. Sci. and Tech.*, 52:39-58 (1987).

Wilk R. D., Green R. M., Pitz W. J., Westbrook C. K., Addagarla S., Millze D. L., and Cernansky N. P., "An Experimental and Kinetic Modeling Study of the Combustion of n-Butane

and Isobutane in an Internal Combustion Engine", Society of Automotive Engineers, Paper 900028 (1990).

Williams B. A., Fleming J. W., "Comparative Species Concentrations in CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Ar Flames Doped with N<sub>2</sub>O, NO and NO<sub>2</sub>", Combust. Flame, 98:93-106 (1994).

---

◀ ◀ X ▶ ▶

---

Xu F. and Faeth G.M., "Soot formation in Laminar Acetylene / Air Diffusion Flames at Atmospheric Pressure", Combust. Flame, 125:804-819 (2001).

---

◀ ◀ Y ▶ ▶

---

Yahyaoui M., Djebaïli-Chaumeix N., Dagaut P., Cathonnet M., and Paillard C. E., "Shock Tube Study of Oxidation of Gasoline Fuel Type hydrocarbons", Proceedings of the European Combustion Meeting, Orléans-France, 192 (2003).

Yetter R. A. and Dryer F. L., "A Comprehensive Reaction Mechanism For Carbon Monoxide/Hydrogen/Oxygen Kinetics", Combust. Sci. and Tech., 79:97-128 (1991).

---

◀ ◀ Z ▶ ▶

---

Zeppieri S. P., Klotz S. D., and Dryer F. L., "Modeling concepts for larger carbon number alkanes: a partially reduced skeletal mechanism for n-decane oxidation and pyrolysis", Proc. Combust. Inst., 28:1587-95 (2000).

Zheng L., Kazakov A., and Dryer F. L., "Experimental study of propene oxidation at low and intermediate temperatures", Proceedings of the Third Joint Meeting of the US Sections of the Combustion Institute, Chicago (2003).

Zhao Z., Conley J. P., Kazakov A., and Frederick L. D., "Burning Velocities of Real Gasoline Fuel at 353 K and 500 K", SAE paper 2003-01-3265 (2003).

Zhong X., Bozzelli J. W., and Joseph W., " Thermochemical and kinetic analysis on the addition reactions of H, O, OH, and HO<sub>2</sub> with 1,3-cyclopentadiene", Int. J. Chem. Kin., 29:893-913 (1997).

Zhong X., Bozzelli J. W., and Joseph W., "Thermochemical and Kinetic Analysis of the H, OH, HO<sub>2</sub>, O, and O<sub>2</sub> Association Reactions with Cyclopentadienyl Radical", J. Phys. Chem., 102:3537 (1998a).

## Bibliographie

Zhong X., Thesis, "Molecular Beam Mass Spectrometry Measurement of 1-Butene Pyrolysis and Combustion Products: Stable and active Species Profiles, and , Combustion Modelling", New Jersey Institute of Technology, Newark, NJ (1998b).

Zhu J., Irrera A., Choi M. Y., Mulholland G. W., Suro-Anttila J., Gritzo L. A., "Measurement of light extinction constant of JP-8 soot in the visible and near-infrared spectrum", *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 47:3643-3648 (2004).

## Table des matières de l'Annexe I

# Mécanismes d'oxydation des carburants de base

<b>Annexe I : Mécanismes d'oxydation des carburants de basse .....</b>	<b>297</b>
I.1 Mécanisme d'oxydation du système CO/H <sub>2</sub> .....	297
I.2 Mécanisme d'oxydation des alcanes en C1 - C2 et C3 .....	299
<i>I.2.1 Schéma d'oxydation des alcanes en C1-C2 proposé par Warnatz (1981).....</i>	<i>299</i>
<i>I.2.2 Structure du schéma d'oxydation des alcanes en C1-C2 global .....</i>	<i>300</i>
<i>I.2.3 Structure du mécanisme du gaz naturel GRI.mech, version 2.11 .....</i>	<i>300</i>
<i>I.2.4 Les sous-système en C3.....</i>	<i>301</i>
I.3 Mécanisme d'oxydation des alcanes à plus de trois carbones entre 600 et 1000 K. ....	304
I.4 schémas réactionnels de l'oxydation du propène .....	305



# Annexe I : Mécanismes d'oxydation des carburants de basse

## I.1 Mécanisme d'oxydation du système CO/H<sub>2</sub>

Le Tableau suivant présente le mécanisme d'oxydation du système H<sub>2</sub>/CO/O<sub>2</sub> développé par [Yetter (1991)]. Les unités sont cm<sup>3</sup>, mole, s et kcal.

Réaction	log(A)	n	E
Réactions en chaîne H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>			
1. H + O <sub>2</sub> = O + OH	14,28	0,0	16,44
2. O + H <sub>2</sub> = H + OH	4,71	2,67	6,29
3. OH + H <sub>2</sub> = H + H <sub>2</sub> O	8,33	1,51	3,43
4. O + H <sub>2</sub> O = OH + OH	6,47	2,02	13,4
Réactions de Dissociation/Recombinaison H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>			
5. H <sub>2</sub> + M = ?H + H + M	19,66	-1,40	104,38
H <sub>2</sub> + Ar = ?H + H + Ar	18,77	-1,10	104,38
6. O + O + M = O <sub>2</sub> + M	15,79	-0,50	0,00
O + O + Ar = O <sub>2</sub> + Ar	13,28	0,0	-1,79
7. O + H + M = OH + M	18,67	-1,0	0,00
8. H + OH + M = H <sub>2</sub> O + M	22,35	-2,0	0,00
H + OH + Ar = H <sub>2</sub> O + Ar	21,92	-2,0	0,00
Formation et consommation de HO <sub>2</sub>			
9. H + O <sub>2</sub> + M = HO <sub>2</sub> + M	19,79	-1,42	0,00
H + O <sub>2</sub> + Ar = HO <sub>2</sub> + Ar	15,18	0,0	-1,00
H + O <sub>2</sub> = HO <sub>2</sub>	13,65	0,0	0,0
10. HO <sub>2</sub> + H = H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	13,82	0,0	2,13
11. HO <sub>2</sub> + H = OH + OH	14,23	0,0	0,87
12. HO <sub>2</sub> + O = OH + O <sub>2</sub>	13,24	0,0	-0,4
13. HO <sub>2</sub> + OH = H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	16,28	-1,00	0,00
Formation et consommation de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			
14. HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	14,62	0,0	11,98
15. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + M = OH + OH + M	17,08	0,0	45,50
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Ar = OH + OH + Ar	16,28	0,0	43,00
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = OH + OH	14,47	0,0	48,40
16. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H = H <sub>2</sub> O + OH	13,00	0,0	3,59

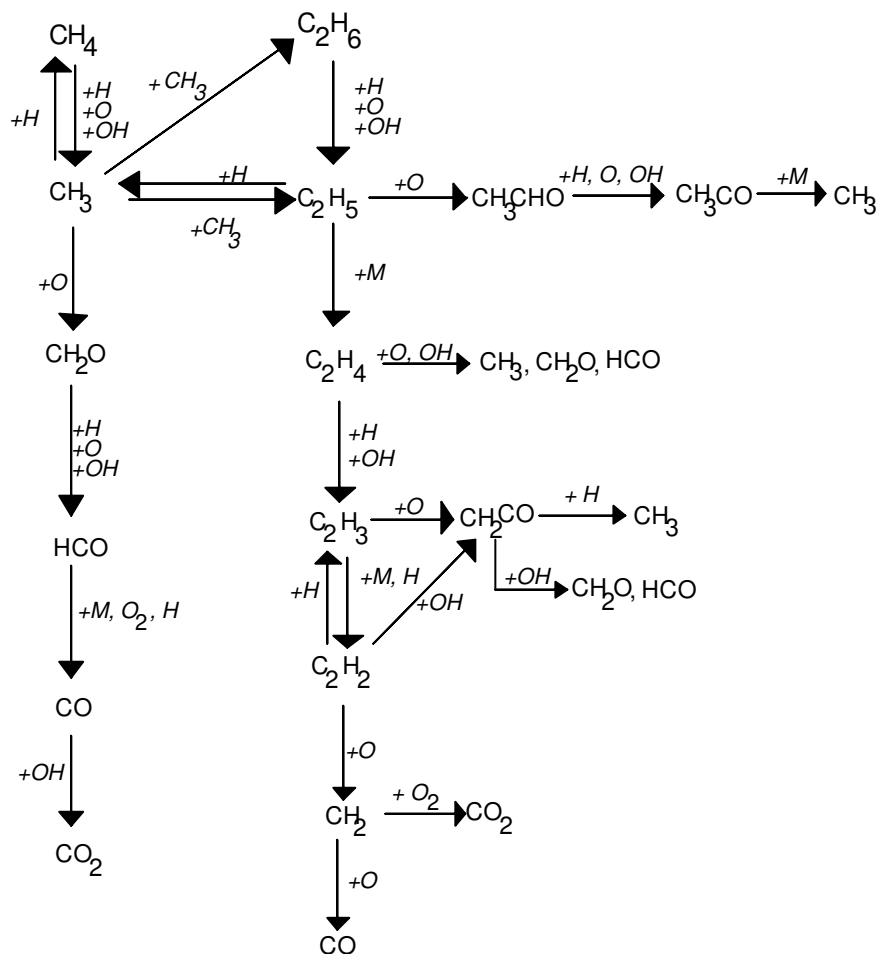
I.1 : Mécanisme d'oxydation du système CO/H2

17. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{H}_2 + \text{HO}_2$	13,68	0,0	7,95
18. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} = \text{OH} + \text{HO}_2$	6,98	2,0	3,97
19. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	12,00	0,0	0,0
Oxydation de CO			
20. $\text{CO} + \text{O} + \text{M} = \text{CO}_2 + \text{M}$	13,40	0,0	-4,54
$\text{CO} + \text{O} + \text{Ar} = \text{CO}_2 + \text{Ar}$	13,34	0,0	-4,54
21. $\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{O}$	12,40	0,0	47,69
22. $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$	7,176	1,3	-0,765
23. $\text{CO} + \text{HO}_2 = \text{CO}_2 + \text{OH}$	13,78	0,0	22,95
Formation et consommation de HCO			
24. $\text{HCO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	17,27	-1,0	17,00
25. $\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{CO}$	12,88	0,0	0,41
26. $\text{HCO} + \text{H} = \text{H}_2 + \text{CO}$	13,86	0,0	0,00
27. $\text{HCO} + \text{O} = \text{OH} + \text{CO}$	13,48	0,0	0,00
28. $\text{HCO} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	13,48	0,0	0,00

## I.2 Mécanisme d'oxydation des alcanes en C1 - C2 et C3

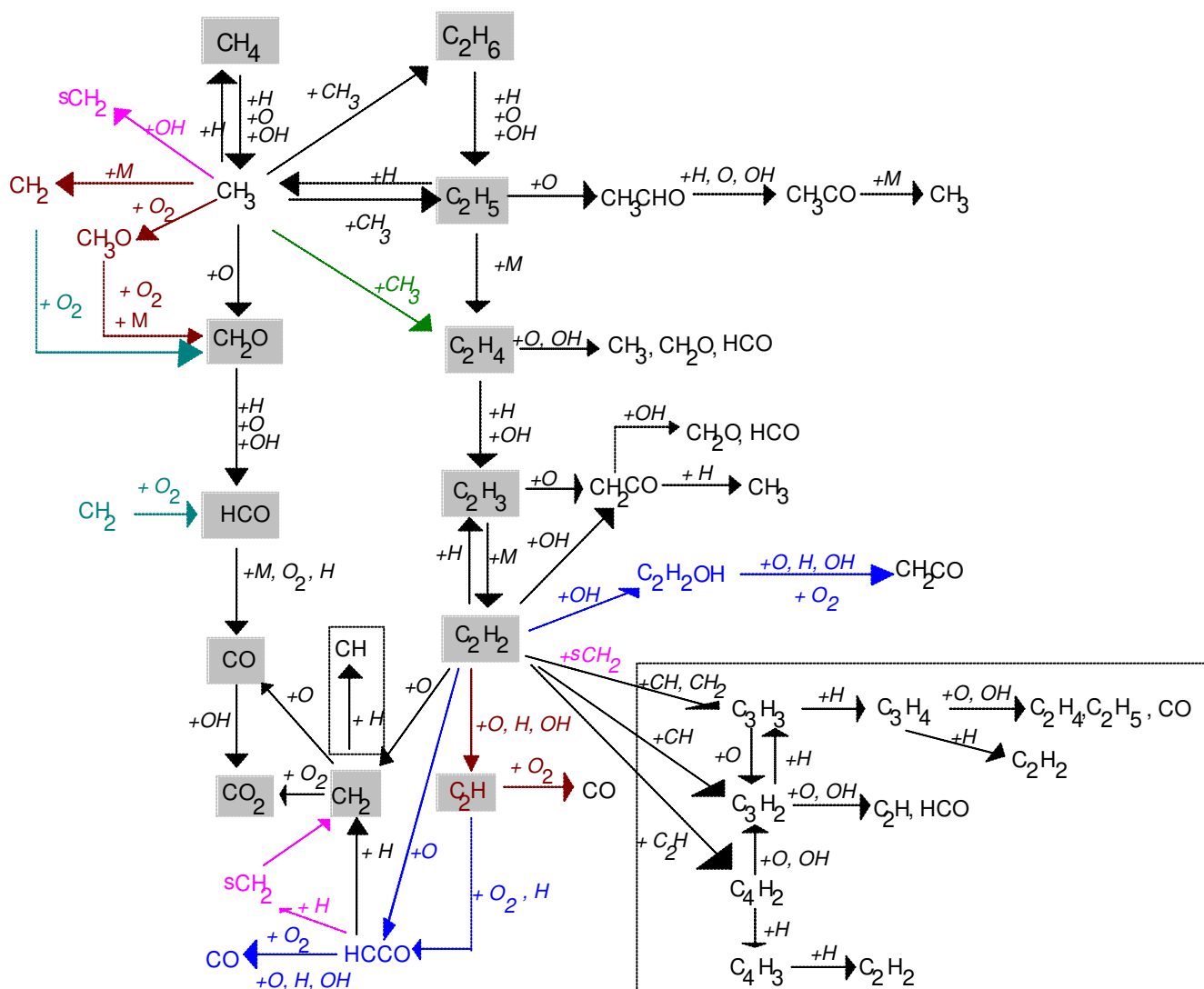
### I.2.1 Schéma d'oxydation des alcanes en C1-C2 proposé par Warnatz (1981)

La Figure suivante présente le schéma général d'oxydation du méthane proposé par [Warnatz (1981)].



## I.2.2 Schéma global d'oxydation des alcanes en C1-C2

Nous présentons dans ce paragraphe les principales voies réactionnelles ajoutées depuis 1981 au schéma initial proposé par Warnatz (*voire paragraphe 1.3.2.2.a*). On distingue les voies ajoutées selon :  $\rightarrow$ , Warnatz (1981),  $\rightarrow$ , Westbrook (1981),  $\square$ , Warnatz (1982),  $\rightarrow$ , Miller (1982),  $\rightarrow$ , Warnatz (1984),  $\rightarrow$ , Hennessy (1986),  $\rightarrow$ , Miller (1990).

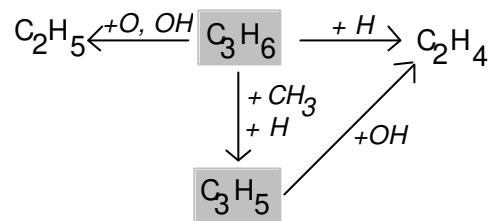


## I.2.3 Structure du mécanisme du gaz naturel GRI.mech, version 2.11

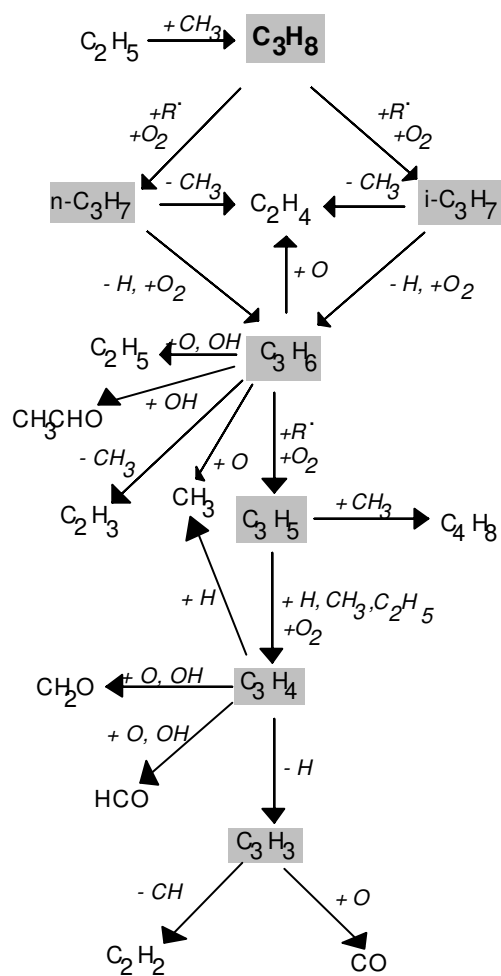
Le schéma d'oxydation du méthane développé par [Frenklach (1992)], en collaboration avec le Gas Research Institute (GRI, 1996).



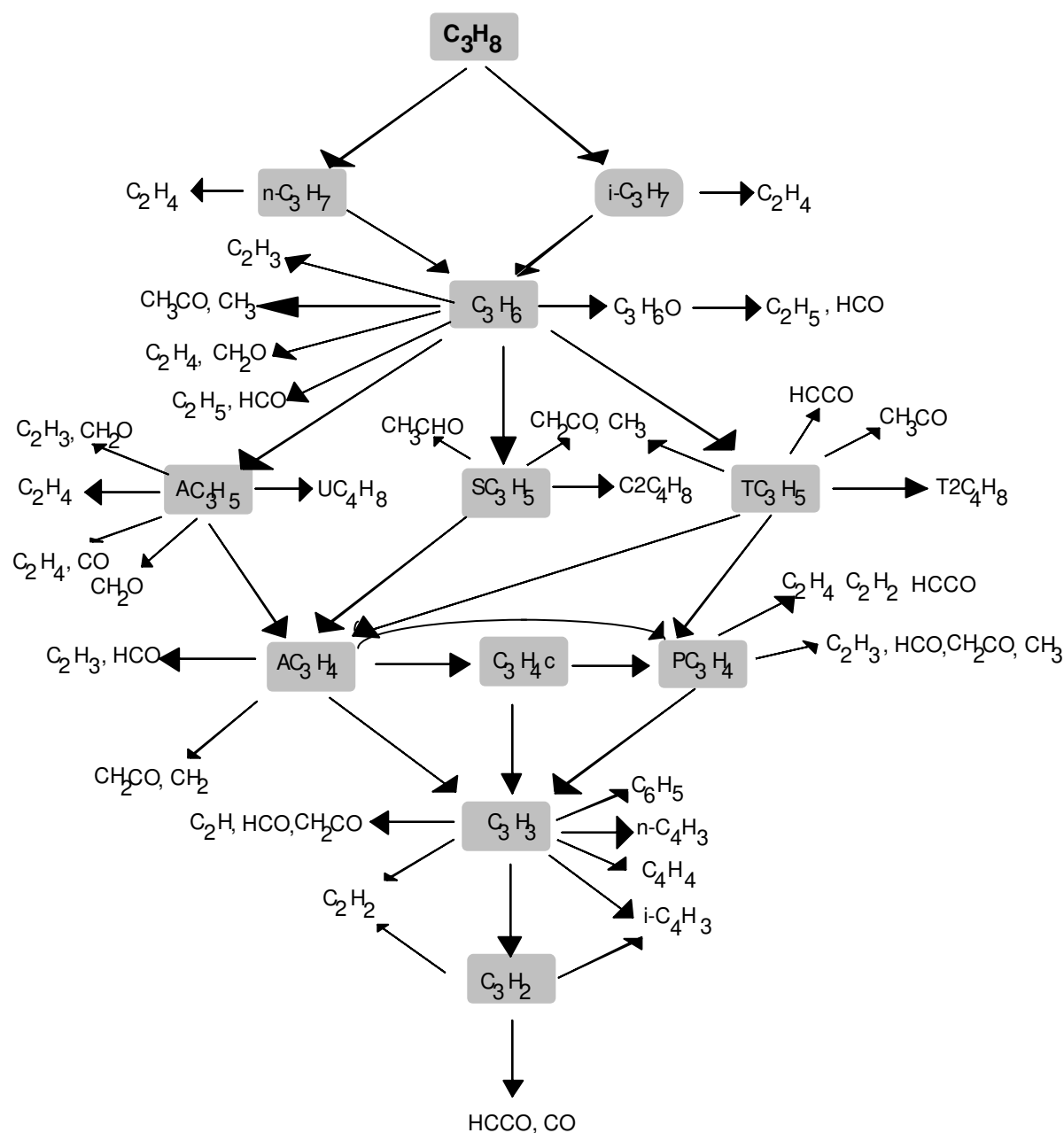
- Jachimowski (1984)



- Sloane (1992)



- Tan et col. (1994)

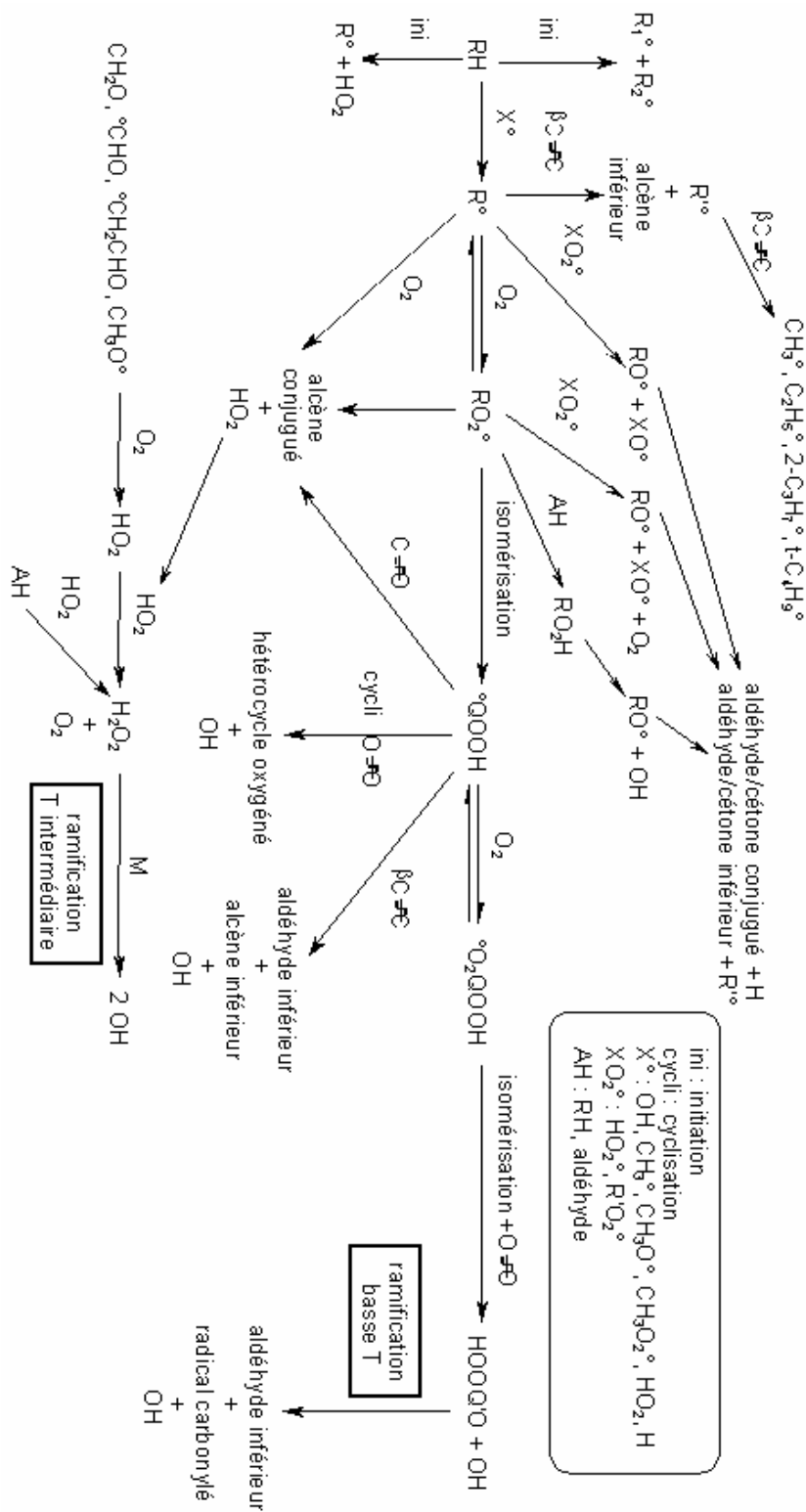


Abréviations

UC4H8 : but-1-ène	AC3H5 : radical allyle	AC3H4 : allène
T2C4H8 : but-2-ène (trans)	TC3H5 : radical prop-1-én-1-yle	C3H4c : cyclopropène
C2C4H8 : but-2-ène (cis)	SC3H5 : radical prop-1-én-2-yle	PC3H4 : propyne

## I.3 Mécanisme d'oxydation des alcanes à plus de trois carbones entre 600 et 1000 K.

Une présentation schématique du mécanisme d'oxydation des alcanes à plus de trois carbones entre 600 et 1000 K [Ribaucour (2002)] (voir paragraphe I.3.2.3).







## Table des matières de l'Annexe II

# Techniques de mesure de concentration d'espèces

<b>Annexe II : Techniques de mesure de concentration d'espèces .....</b>	<b>309</b>
II.1 Techniques de mesure avec prélèvement .....	309
II.1.1 <i>Pour des espèces en phase gazeuse</i> .....	309
II.1.1.1 Chromatographie en phase gazeuse (CPG) .....	311
II.1.1.2 Spectrométrie de masse (SM) .....	312
II.1.1.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	313
II.1.2 <i>Pour des particules solides</i> .....	314
II.1.2.1 Gravimétrie .....	314
II.1.2.2 Microscopie électronique.....	315
II.2 Techniques de diagnostic laser.....	315
II.2.1 <i>Fluorescence induite par laser (FIL)</i> .....	316
II.2.2 <i>Absorption laser</i> .....	316
II.2.3 <i>Spectroscopie par temps de déclin d'une cavité optique</i> .....	317
II.2.4 <i>Diffusions Raman et Rayleigh</i> .....	317
II.2.5 <i>Incandescence induite par laser (LII)</i> .....	318



## Annexe II : Techniques de mesure de concentration d'espèces

Différentes techniques sont utilisées pour la mesure de concentration d'espèces. Certaines techniques sont basées sur des prélèvements d'échantillons à l'intérieur du milieu réactionnel. Ces échantillons sont ensuite analysés par différentes techniques. Les techniques de diagnostic laser offrent la possibilité de mesures in situ. Nous allons présenter dans les paragraphes suivants certaines de ces techniques.

### II.1 Techniques de mesure avec prélèvement

Les techniques de mesure avec prélèvement peuvent être classées en deux catégories : les techniques de mesure d'espèces en phase gazeuse et les techniques de mesure des particules solides. Les techniques de mesure des espèces en phase gazeuse comme la chromatographie en phase gazeuse (CPG) et/ou spectrométrie de masse (SM) ou spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier utilisent un prélèvement par sonde ou par système d'échantillonnage. Les techniques de mesure des particules solides utilisent un prélèvement par sonde associé à une analyse par pycnométrie ou un prélèvement thermophorétique associé à une analyse par microscopie électronique.

#### II.1.1 Pour des espèces en phase gazeuse

Nous allons présenter successivement les techniques de prélèvement utilisées dans les flammes, la MCR de Lille et le réacteur parfaitement agité d'Orléans.

Les prélèvements dans les flammes peuvent s'effectuer par microsonde, sonde ou cône d'extraction [Peeters (1973)]. Pour que la composition de l'échantillon ne varie pas au cours du prélèvement, il faut soit le refroidir, soit abaisser sa pression. Une microsonde est un tube généralement en quartz, effilé à son extrémité, dont l'angle au sommet est faible au contraire de la sonde et du cône d'extraction qui présente un angle au sommet compris entre 40° et 60° (Figure 1). Une sonde présente une géométrie intermédiaire entre la microsonde et le cône.

Dans le cas de la microsonde, les perturbations hydrodynamiques et thermiques sont faibles. Par contre il se produit des réactions de recombinaison des atomes et des radicaux, ce qui modifie la concentration de ces espèces lors du prélèvement. Ce type de sonde est généralement associé à une détection par CPG, CPG/SM ou spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Le cône d'extraction entraîne des perturbations

hydrodynamiques et thermiques plus importantes. Cependant l'angle au sommet autorise la formation d'une détente isentropique grâce à un pompage différentiel puissant, qui bloque les réactions au moment du prélèvement, y compris les réactions entre espèces labiles (phénomène de "gel" par faisceau moléculaire). Par conséquent, le prélèvement ne modifie pas directement la composition chimique du gaz prélevé. La détection est ensuite généralement réalisée par SM. La sonde (ou sonde intermédiaire) est un compromis entre la microsonde et le cône d'extraction. Les perturbations hydrodynamiques et thermiques sont plus faibles que dans le cas du cône, et plus importantes que dans le cas de la microsonde. Comme pour la microsonde, la composition chimique du gaz prélevé est susceptible d'être modifiée si le temps de vol des espèces entre le point de prélèvement et la détection est long et/ou si la pression en aval de la sonde est trop élevée (destruction des espèces réactives par réactions de recombinaison et/ou de rupture à la paroi). Ces effets sont néanmoins moins prononcés que dans le cas du prélèvement par microsonde. Ce type de sonde peut notamment être associé à une analyse par CPG, CPG/SM et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

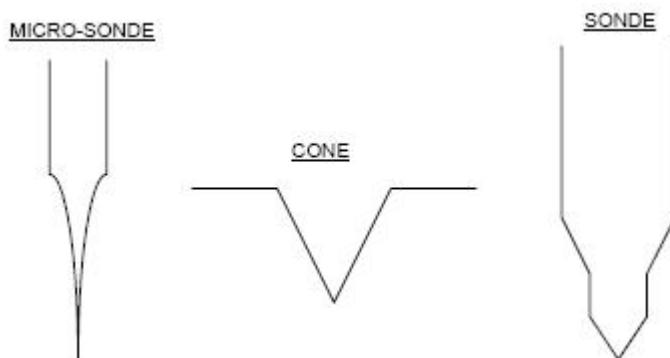


Figure 1 : Microsonde, cône et sonde [*Gasnot (2000)*].

La technique de prélèvement dans la MCR de Lille est basée sur un refroidissement brutal du mélange réactionnel grâce à une détente très rapide dans une chambre d'échantillonnage. Ce refroidissement gèle les réactions en cours. Ce système est présenté en détails dans le paragraphe II.4.5.

Dans le réacteur parfaitement agité d'Orléans, les prélèvements se font à l'aide d'une sonde sonique en quartz maintenue sous vide durant l'expérience [*Gail (2003)*]. Le maintien d'une différence de pression importante entre les gaz dans le réacteur et ceux dans la sonde de prélèvement permet de figer la réaction. On prélève ainsi les produits issus de l'oxydation de l'hydrocarbure dans les conditions régnant dans le réacteur. Les gaz prélevés par la sonde sont :

- soit injectés directement (en ligne) dans un chromatographe en phase gazeuse (détection par SM ou par ionisation de flamme) via une ligne chauffée à 300 °C.
- soit détendus dans des ballons en pyrex, à température ambiante, dont le contenu sera analysé par chromatographie gazeuse (détection SM, ionisation de flamme ou par conductibilité thermique).

### II.1.1.1 Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

La chromatographie est un procédé de séparation des constituants d'un mélange. Elle est devenue une méthode analytique de tout premier plan pour identifier et quantifier les composés d'une phase liquide ou gazeuse homogène. Le principe de base repose sur les équilibres de concentration des composés présents, entre deux phases non miscibles dont l'une, dite stationnaire, est emprisonnée dans une colonne placée dans une enceinte à température régulée et l'autre, dite mobile (il s'agit d'un gaz appelé gaz vecteur, qui est l'hélium ou l'azote), se déplace à un débit contrôlé au contact de la première. L'entraînement à des vitesses différentes des composés présents par la phase mobile conduit à leur séparation. La séparation effectuée est conservée sur un enregistrement particulier appelé chromatogramme, qui n'est autre qu'une trace écrite des variations de composition de la phase éluée au cours du temps. Cet enregistrement s'obtient grâce à un capteur situé à l'extrémité aval de la colonne. Un constituant est caractérisé par un temps de rétention, qui représente le temps écoulé entre l'instant de l'injection et celui déterminé quand le pic qui lui correspond sur le chromatogramme passe par un maximum. Dans le cas idéal ce temps est indépendant de la quantité injectée. Différents détecteurs peuvent être utilisés à la sortie de la colonne pour l'identification des mélanges gazeux. Le principe de fonctionnement du détecteur à conductibilité thermique (TCD) ou catharomètre repose sur la mesure de la conductibilité thermique des mélanges gazeux à laquelle on accède à partir de la variation de résistance ohmique d'un filament (thermistor). Ce détecteur est universel, c'est-à-dire qu'il peut détecter n'importe quelle molécule pourvu qu'elle présente une différence de conductibilité thermique suffisante avec le gaz vecteur. En revanche, le TCD n'offre qu'une sensibilité modeste comparée à celle de détecteurs "spécifiques" tels que le Détecteur à Ionisation de Flamme (FID). Cette dernière technique repose sur la combustion du courant gazeux issu de la colonne dans un petit brûleur (flamme H<sub>2</sub>/air). La combustion des composés élués produit des ions négatifs qui sont collectés par une anode circulaire. Ce courant d'ions est transformé par un électromètre en tension. Celle-ci est amplifiée et constitue le signal enregistré. C'est un détecteur qui a une très grande sensibilité, il est considéré comme pratiquement universel pour les composés organiques.

La spectrométrie de masse qui nous allons décrire dans le paragraphe suivant est une autre technique de détection de la CPG.

### II.1.1.2 Spectrométrie de masse (SM)

La spectrométrie de masse (SM) désigne une méthode d'analyse qui repose sur la détermination des masses des espèces atomiques ou moléculaires individuelles de l'échantillon analysé, ce qui permet de recueillir des informations sur sa nature et sa composition.

Son principe est résumé dans ce qui suit. Une très petite quantité du composé à analyser, sous forme convenable (gazeuse ou assimilée), est ionisée. Les espèces porteuses de charges électriques qui en résultent sont soumises à l'action d'un champ électrique et/ou magnétique suivant l'appareil. L'étude des trajectoires suivies, dans une enceinte où règne un très bon vide, permet de déterminer le rapport masse/charge des ions, donc éventuellement leur nature. Cette méthode détruit le composé analysé, mais il n'en faut qu'une quantité infime, tant sa sensibilité est grande. Le résultat de l'analyse est représenté par un graphe appelé spectre de masse qui représente l'abondance statique de chaque type d'ion formé, suivant son rapport masse/charge dans l'ordre croissant des masses. Dans le spectromètre de masse, l'analyse passe par les étapes suivantes :

- Ionisation : l'espèce étudiée est vaporisée et ionisée dans la source de l'appareil par un des très nombreux procédés existants. A ce stade, tout composé formé de molécules conduit à un mélange statistique d'ions de fragmentation.
- Accélération : aussitôt formés, les ions sont extraits de la source, focalisés et accélérés par des lentilles électroniques, pour accroître leur énergie cinétique.
- Séparation : les ions sont "filtrés" suivant leur rapport masse/charge par l'analyseur, certains appareils combinant plusieurs types d'analyseurs en série.
- Détection : après séparation les ions terminent leur course en venant frapper un détecteur qui amplifie le courant ionique très faible.
- Affichage du spectre de masse issu du traitement du signal envoyé par le détecteur.

La spectrométrie de masse peut être étendue à l'étude des échantillons comportant des mélanges moléculaires, à condition de séparer les composés en amont du spectromètre de masse avec un chromatographe par exemple.

Le couplage en ligne CPG/SM fait partie des meilleures méthodes d'analyse des mélanges (infimes quantités d'échantillons complexes) [Rouessac (2000)]. Ce couplage a

été utilisé lors des mesures effectuées dans la MCR de Lille pour l'identification des produits d'oxydation du benzène (*paragraphe V.6.4*).

### II.1.1.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ("Fourier Transformed. InfraRed spectroscopy, FTIR") est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [*Biophy Research*]. Lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $2,5 - 25\text{ }\mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La Figure 2 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier. Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

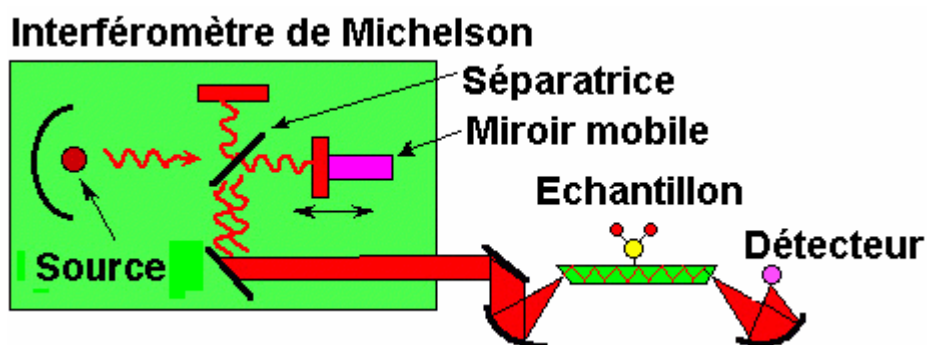


Figure 2 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier, [Biophy Research].

La spectroscopie infrarouge est un outil puissant utilisé principalement pour identifier les composés organiques et inorganiques puisque à l'exception de quelques molécules homonucléaires telles que  $O_2$ ,  $N_2$  et  $Cl_2$  toutes les espèces moléculaires absorbent dans l'infrarouge de façon spécifique [Gasnot (2000)]. Les spectromètres à transformée de Fourier pour l'infrarouge ont comme avantage une sensibilité, une résolution et une vitesse d'acquisition de données particulièrement élevées (spectre complet en moins d'une seconde). Ils peuvent donc permettre un dosage en continu des produits de combustion tels que  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , les hydrocarbures, les oxydes d'azote ...

## II.1.2 Pour des particules solides

### II.1.2.1 Gravimétrie

Cette technique est basée sur la mesure de la masse  $M_s$  des particules de suie prélevées au sein d'une flamme par une sonde qui peut être un simple tube (à débit de gaz connu et durant un temps donné) et recueillies sur un filtre en fibres de verre [Zhu (2004)]. On en déduit la concentration massique de suies  $M_s$  par la relation [Moreau (2002)] :

$$M_s = \frac{m_s}{V} \cdot \frac{T_0}{T_s} \quad \text{Eq. 1}$$

où  $T_0$ ,  $T_s$  et  $V$  désignent respectivement la température ambiante, la température à l'entrée de la sonde et le volume de gaz échantillonné.

La masse volumique des particules  $\rho_s$  est déterminée par pycnométrie. Pour cela, il faut collecter une quantité importante de particules (environ 1 g) dans une cellule que l'on remplit d'hélium. En comparant le volume d'hélium injecté et le volume de la cellule, on en déduit la masse volumique des suies  $\rho_s$ . La fraction volumique  $f_v$  des suies (le volume

occupé par les suies rapporté au volume de gaz échantillonné) est ensuite déduite par la relation :

$$f_v = \frac{M_s}{\rho_s} \quad \text{Eq. 2}$$

Cette méthode, longue et contraignante n'est pas utilisée pour des mesures régulières. Elle est davantage adaptée aux particules assez grosses (de l'ordre de la centaine de nanomètre) en raison de l'efficacité de collecte des filtres. Elle a été surtout utilisée pour étudier la validité de mesures d'extinction (*paragraphe III.2.2*) en réalisant au même endroit des mesures de gravimétrie.

### II.1.2.2 Microscopie électronique

Cette technique consiste à analyser les particules de suies, prélevées dans les flammes, à l'aide d'un microscope électronique. Elle permet d'obtenir des informations sur la taille des particules et leur morphologie. La difficulté repose sur la qualité du prélèvement qui doit être représentatif du milieu étudié [Moreau (2002)]. Pour cela, on insère très rapidement dans la flamme une lame contenant une grille de microscopie puis on la retire. Le fait d'insérer un objet froid dans un milieu chaud crée un phénomène de thermophorèse : les suies présentes dans la flamme se collent sur la grille. Les grilles sont ensuite analysées par microscopie et on peut déduire des clichés des tailles des particules.

## II.2 Techniques de diagnostic laser

La mesure des fractions volumiques de particules de suie dans les moteurs diesel et les flammes peut être réalisée par des techniques de diagnostics laser [Kohse-Hoinghaus (2002)]. Les profils de concentration d'espèces radicalaires ou stables (OH, CH, NO, ...) ainsi que le profil de température sont aussi mesurables par des techniques de diagnostic laser. Parmi les techniques les plus courantes, on peut citer la fluorescence induite par laser, l'incandescence induite par laser et les techniques de diffusion Raman et Rayleigh.

L'absorption laser et la spectroscopie par temps de déclin d'une cavité optique sont des méthodes spatialement intégrées qui permettent de calibrer en absolu les profils relatifs de concentrations obtenues par les techniques précédentes.

## II.2.1 Fluorescence induite par laser (FIL)

La fluorescence induite par laser (FIL) ("laser-induced fluorescence, LIF") est une méthode locale et non intrusive permettant la mesure d'espèces radicalaires et minoritaires ainsi que de la température. Elle est basée sur l'excitation des espèces (NO, OH, CH, ...) présentes dans une flamme exposée à des pulses laser. Leur désexcitation vers leur état fondamental sera accompagnée par une émission lumineuse appelée fluorescence. Dans le cas des particules de suies la FIL sur le radical  $C_2^\circ$  permet de localiser les suies. La méthode consiste à vaporiser les particules de suie avec un laser de flux supérieur à  $10^7 \text{ W/cm}^2$ . La vaporisation s'accompagne alors de la formation de radicaux  $C_2^\circ$  détecter ensuite. La FIL est devenue dans de nombreuses équipes une technique prédominante pour la mesure d'espèces minoritaires (espèces réactives, radicalaires comme OH, CH, NO et les HAP) dans les flammes laminaires ou turbulentes [Kohse-Hoinghaus (1988), Heard (1992), Reisel (1994), Williams (1994), Meier (2000)]. En 1998, au 27<sup>e</sup> Symposium en Combustion, 20% des publications impliquaient des applications par FIL. Ceci est dû à la facilité de mise en œuvre de cette technique, à l'existence de bases de données spectroscopiques détaillées permettant l'interprétation des résultats (LIFBASE [Luque (1998)], LASKIN, [Kienle (1996)]) et à la possibilité d'effectuer des images en deux dimensions (cartographies bidimensionnelles).

Cette technique a été utilisée au laboratoire, dans des flammes stabilisées à basse pression de gaz naturel, pour mesurer les profils de concentration relative des espèces CH et NO ainsi que les profils de température [Pillier (2003)]. Elle a également permis d'effectuer des cartographies bidimensionnelles des espèces OH et CH.

## II.2.2 Absorption laser

La spectroscopie d'absorption laser est une technique optique non intrusive, utilisée depuis de nombreuses années pour l'étude de flammes. Sa mise en œuvre et l'interprétation des résultats sont relativement simples. Les fondements de cette méthode sont détaillés dans plusieurs ouvrages [Penner (1959), Lucht (1978), Cattolica (1979)]. Le principe de l'absorption est basé sur la loi de Beer-Lambert. Un faisceau de lumière est envoyé dans un milieu absorbant qui va absorber une partie de l'intensité. L'intensité  $I$  après absorption est donnée par l'expression suivante :

$$I = I_0 \cdot \exp(-k(\lambda) \cdot L) \quad \text{Eq. 3}$$

où  $I_0$ ,  $k(\lambda)$  et  $L$  désignent respectivement l'intensité incidente (avant absorption), le coefficient d'absorption à la longueur d'onde  $\lambda$  et la longueur d'absorption de l'échantillon.

Ce coefficient est supposé constant le long du trajet  $L$  du faisceau.

Une lame séparatrice est positionnée avant l'entrée du faisceau dans le milieu absorbant, ce qui permet de prélever une fraction de l'intensité du faisceau incident (de l'ordre de 4%) qui sera la référence  $I_0$ . On mesure alors simultanément  $I_0$  et  $I$ , de préférence avec deux détecteurs identiques (photodiodes par exemple).

La technique d'Absorption Laser ne permet l'obtention que de mesures spatialement intégrées sur toute la longueur d'absorption du milieu absorbant, ce qui nécessite de travailler dans des milieux homogènes. Elle a surtout été utilisée en combustion pour l'étude de flammes plates, sur des espèces radicalaires en quantité relativement importante telles que OH dans des flammes CH<sub>4</sub>/air, NH dans des flammes CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>O et NO dans des flammes NH<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>/air [Pillier (2003)].

### II.2.3 Spectroscopie par temps de déclin d'une cavité optique

La spectroscopie par temps de déclin d'une cavité optique ("Cavity Ring-Down Spectroscopy, CRDS") est une technique d'absorption laser récente, qui offre la possibilité de mesurer quantitativement des espèces minoritaires (espèces réactives, radicalaires et les HAP), fluorescentes ou non, avec une grande sensibilité. Cette technique s'inspire des travaux d'Herbelin qui a cherché à déterminer précisément le coefficient de réflexion de miroirs hautement réfléchissants en suivant le temps de déclin d'une cavité optique [Herbelin (1980)]. C'est en 1988 que O'Keefe a pour la première fois montré l'applicabilité de cette technique à la spectroscopie moléculaire mais aussi sa grande sensibilité en sondant des transitions spectroscopiques interdites de l'oxygène moléculaire [O'Keefe (1988)]. Depuis, la technique CRDS a connu un essor considérable associé à un nombre conséquent de publications. Le principe de base de la technique CRDS est présenté en détail dans le chapitre VI.

### II.2.4 Diffusions Raman et Rayleigh

Les techniques de dosage d'espèces gazeuses majoritaires (CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> ...) et de mesure de la température dans une flamme reposent sur l'interaction entre un rayonnement laser et un milieu moléculaire en utilisant les propriétés particulières de polarisation de certaines transitions pour avoir de la diffusion Raman/Rayleigh.

La diffusion Raman et la diffusion Rayleigh furent utilisées dès 1977 pour réaliser des mesures quantitatives dans les flammes. Eckbreth et Lapp entre autres, présentent la potentialité de ces techniques mais également leurs limitations (signal faible, nombreuses interférences) [Eckbreth (1977), Lapp (1977)]. L'évolution des lasers et des systèmes de

détection a permis de rendre ces techniques encore intéressantes actuellement pour des mesures simultanées de concentration et de température. Elles permettent des études de flammes turbulentes par mono-coup (nappe) et détection par photomultiplicateur ou une (voire plusieurs) caméra et sont souvent couplées à d'autres techniques telle que la fluorescence [Barlow (1994), Nooren (2000)]. Un système de diagnostic optique basé sur la diffusion Raman a été développé pour étudier les processus de mélange dans des moteurs à combustion interne [Desenne (1987)]. Le système permet des mesures de fractions volumiques de CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> et de H<sub>2</sub>O avec une résolution spatiale inférieure au millimètre [Miles (1999)]. Wehrmeyer a développé une technique qui permet l'élimination des interfaces des signaux de fluorescence avec ceux de diffusion Raman des HAP dans un écoulement d'un injecteur d'un moteur de fusée [Wehrmeyer (2000)]. On assiste aussi au développement de dispositifs expérimentaux de plus en plus complexes composés de plusieurs lasers et caméras ou photomultiplicateurs afin de recueillir le maximum d'informations. Le principal problème reste cependant l'interférence avec d'autres signaux issus des HAP [Dibble (1987)] et/ou des suies [Masri (1987), Rabenstein (1998)]. Certains essaient de mesurer et de soustraire ces signaux et d'autres, plus rarement, utilisent les propriétés de polarisation [Grünefeld (1995), Wehrmeyer (2000)]. L'avantage principal des techniques de diffusion Raman/Rayleigh est qu'elles restent les seules méthodes non intrusives à fournir simultanément autant de données [Moreau (2002)].

### II.2.5 Incandescence induite par laser (LII)

Le développement de l'incandescence induite par laser ("Laser-Induced Incandescence, LII") a ajouté une nouvelle technique efficace pour la détermination de la fraction volumique des suies dans les écoulements de combustion par sa capacité à donner un signal spatial et temporel [Kohse-Höinghaus (2002)]. En 1974 la capacité de la technique LII à déterminer les tailles des particules a été prouvée [Kohse-Höinghaus (2002)]. La technique LII a été appliquée par Dec à des mesures qualitatives dans des écoulements transitoires dans le cadre de travaux sur la formation des suies dans les moteurs diesel [Kohse-Höinghaus (2002)]. En 1993, Hofeldt propose l'utilisation de la technique LII pour mesurer les fractions volumiques et les tailles des particules dans les moteurs diesel [Kohse-Höinghaus (2002)], ses premières expériences sont publiées en 1996. Récemment les applications de la technique LII dans ce domaine se sont multipliées. L'une des occupations actuelles des chercheurs est le développement de la

résolution temporelle en deux couleurs de la technique LII pour les mesures des tailles de particules de suies.

La LII permet la construction de cartographies bidimensionnelle des fractions volumiques de suies. Cette technique ne permet d'accéder qu'à des mesures relatives de fractions volumiques, un calibrage est donc nécessaire pour obtenir des mesures absolues.

Cette technique, mis en place au laboratoire dans le cadre de la thèse de Moreau [Moreau (2002)], est présentée en détail dans le chapitre VI.



## Table des matières de l'Annexe III

# Exemple d'application de la technique de réduction

<b>Annexe III : Exemple d'application de la technique de réduction.....</b>	<b>323</b>
III.1 Mécanisme d'oxydation .....	323
<i>III.1.1 Mécanisme : fichier meca.....</i>	<i>323</i>
<i>III.1.2 Base thermodynamique : fichier thermo .....</i>	<i>324</i>
III.2 Etapes d'exécution .....	325
<i>III.2.1 Interprétation du mécanisme .....</i>	<i>325</i>
<i>III.2.2 Simulation : code SENKIN .....</i>	<i>327</i>
<i>III.2.3 Extraction des coefficients de sensibilité : sous-programme CKSENS .....</i>	<i>330</i>
<i>III.2.4 Analyse de vitesse et réduction du mécanisme : sous-programme CKRANA .....</i>	<i>332</i>
III.3 Fichiers sources : CKSENS, CKRANA .....	335
<i>III.3.1 Sous-programme CKSENS .....</i>	<i>335</i>
<i>III.3.2 Sous-programme CKRANA .....</i>	<i>349</i>



## Annexe III : Exemple d'application de la technique de réduction

Nous avons choisi le mécanisme d'oxydation de l'hydrogène de Conaire et coll. [Conaire (2004)] pour présenter un exemple d'application de la technique de la réduction (voir Chapitre IV). Ce mécanisme comporte 10 espèces et 21 réactions. Il a été testé sur une large gamme de températures, de pressions et de richesses : 298 à 2700 K, 0,05 à 87 bar, et 0,2 à 6. Les données de validation ont été des délais d'autoinflammation, des vitesses de flamme et des profils d'espèces. De façon générale, une bonne concordance a été observée entre les résultats de modélisation et expérimentaux.

### III.1 Mécanisme d'oxydation

Le mécanisme d'oxydation et sa base thermodynamique sont contenus dans les fichiers *meca* et *thermo*.

#### III.1.1 Mécanisme : fichier *meca*

```

elements
h c o n ar
end
species
h          h2          o          o2          oh
h2o       n2          ho2         h2o2        ar
end
reactions
                                cal/mole
h+o2 = o+oh    1.915E+14    0.00    1.644E+04
              rev /    5.481E+11    0.39   -2.930E+02 /
o+h2 = h+oh    5.080E+04    2.67    6.292E+03
              rev /    2.667E+04    2.65    4.880E+03 /
oh+h2 = h+h2o  2.160E+08    1.51    3.430E+03
              rev /    2.298E+09    1.40    1.832E+04 /
o+h2o = oh+oh  2.970E+06    2.02    1.340E+04
              rev /    1.465E+05    2.11   -2.904E+03 /
h2+m = h+h+m   4.577E+19   -1.40    1.044E+05
              rev /    1.146E+20   -1.68    8.200E+02 /
h2/2.5/ h2o/12.0/
o2+m = o+o+m   4.515E+17   -0.64    1.189E+05
              rev /    6.165E+15   -0.50    0.000E+00 /
h2/2.5/ h2o/12.0/ ar/0.83/
oh+m = o+h+m   9.880E+17   -0.74    1.021E+05
              rev /    4.714E+18   -1.00    0.000E+00 /
h2/2.5/ h2o/12.0/ ar/0.75/
h2o+m = h+oh+m 1.912E+23   -1.83    1.185E+05
              rev /    4.500E+22   -2.00    0.000E+00 /
h2/0.73/ h2o/12.0/ ar/0.38/
h+o2(+m) = ho2(+m) 1.475E+12  0.60  0.000E+00
!              rev /    3.090E+12  0.53  4.887E+04 /
              low /    3.4820E+16 -4.1100E-01 -1.1150E+03 /
troe/0.5 1.0000E-30 1.0000E+30 1.0000E+100 /
h2/1.3/ h2o/14.0/ ar/0.67/
ho2+h = h2+o2  1.660E+13    0.00    8.230E+02

```

### III.1 : Mécanisme d'oxydation

```

      rev / 3.164E+12 0.35 5.551E+04 /
ho2+h = oh+oh 7.079E+13 0.00 2.950E+02
      rev / 2.027E+10 0.72 3.684E+04 /
ho2+o = oh+o2 3.250E+13 0.00 0.000E+00
      rev / 3.252E+12 0.33 5.328E+04 /
ho2+oh = h2o+o2 2.890E+13 0.00 -4.970E+02
      rev / 5.861E+13 0.24 6.908E+04 /
h2o2+o2 = ho2+ho2 4.634E+16 -0.35 5.067E+04
      rev / 4.200E+14 0.00 1.198E+04 /
DUPLICATE
h2o2+o2 = ho2+ho2 1.434E+13 -0.35 3.706E+04
      rev / 1.300E+11 0.00 -1.629E+03 /
DUPLICATE
h2o2(+m) = oh+oh(+m) 2.951E+14 0.00 4.843E+04
!      rev / 3.656E+08 1.14 -2.584E+03 /
      low / 1.202E+17 0.00 45500. /
      troe /0.5 1.0e-30 1.0e+30 1.0e+100/
      h2/2.5/ h2o/12.0/ ar/0.64/
h2o2+h = h2o+oh 2.410E+13 0.00 3.970E+03
      rev / 1.269E+08 1.31 7.141E+04 /
h2o2+h = h2+ho2 6.025E+13 0.00 7.950E+03
      rev / 1.041E+11 0.70 2.395E+04 /
h2o2+o = oh+ho2 9.550E+06 2.00 3.970E+03
      rev / 8.660E+03 2.68 1.856E+04 /
h2o2+oh = h2o+ho2 1.000E+12 0.00 0.000E+00
      rev / 1.838E+10 0.59 3.089E+04 /
DUPLICATE
h2o2+oh = h2o+ho2 5.800E+14 0.00 9.557E+03
      rev / 1.066E+13 0.59 4.045E+04 /
DUPLICATE
end

```

### III.1.2 Base thermodynamique : fichier *thermo*

```

THERMO
300.000 1000.000 5000.000
h 120186h 1 g 0300.00 5000.00 1000.00 1
0.025000000e+02 0.000000000e+00 0.000000000e+00 0.000000000e+00 0.000000000e+00 2
0.02547163e+06-0.04601176e+01 0.025000000e+02 0.000000000e+00 0.000000000e+00 3
0.000000000e+00 0.000000000e+00 0.02547163e+06-0.04601176e+01 4
h2 121286h 2 g 0300.00 5000.00 1000.00 1
0.02991423e+02 0.07000644e-02-0.05633829e-06-0.09231578e-10 0.01582752e-13 2
-0.08350340e+04-0.01355110e+02 0.03298124e+02 0.08249442e-02-0.08143015e-05 3
-0.09475434e-09 0.04134872e-11-0.01012521e+05-0.03294094e+02 4
o 120186o 1 g 0300.00 5000.00 1000.00 1
0.02542060e+02-0.02755062e-03-0.03102803e-07 0.04551067e-10-0.04368052e-14 2
0.02923080e+06 0.04920308e+02 0.02946429e+02-0.01638166e-01 0.02421032e-04 3
-0.01602843e-07 0.03890696e-11 0.02914764e+06 0.02963995e+02 4
o2 121386o 2 g 0300.00 5000.00 1000.00 1
0.03697578e+02 0.06135197e-02-0.01258842e-05 0.01775281e-09-0.01136435e-13 2
-0.01233930e+05 0.03189166e+02 0.03212936e+02 0.01127486e-01-0.05756150e-05 3
0.01313877e-07-0.08768554e-11-0.01005249e+05 0.06034738e+02 4
oh 7/13/ 0 rucich 1o 1 0 0g 300.000 5000.000 1710.000 01
2.85376040e+00 1.02994334e-03-2.32666477e-07 1.93750704e-11-3.15759847e-16 2
3.69949720e+03 5.78756825e+00 3.41896226e+00 3.19255801e-04-3.08292717e-07 3
3.64407494e-10-1.00195479e-13 3.45264448e+03 2.54433372e+00 4
h2o 20387h 2o 1 g 0300.00 5000.00 1000.00 1
0.02672146e+02 0.03056293e-01-0.08730260e-05 0.01200996e-08-0.06391618e-13 2
-0.02989921e+06 0.06862817e+02 0.03386842e+02 0.03474982e-01-0.06354696e-04 3
0.06968581e-07-0.02506588e-10-0.03020811e+06 0.02590233e+02 4
n2 121286n 2 g 0300.00 5000.00 1000.00 1
0.02926640e+02 0.01487977e-01-0.05684761e-05 0.01009704e-08-0.06753351e-13 2
-0.09227977e+04 0.05980528e+02 0.03298677e+02 0.01408240e-01-0.03963222e-04 3

```

### Annexe III : Exemple d'application de la technique de réduction

```

0.05641515e-07-0.02444855e-10-0.01020900e+05 0.03950372e+02      4
ho2      L 5/89h  1o  2      g  200.000  3500.000  1000.000      1
 4.01721090e+00 2.23982013e-03-6.33658150e-07 1.14246370e-10-1.07908535e-14 2
 1.11856713e+02 3.78510215e+00 4.30179801e+00-4.74912051e-03 2.11582891e-05 3
-2.42763894e-08 9.29225124e-12 2.94808040e+02 3.71666245e+00      4
h2o2     120186h  2o  2      g  0300.00  5000.00  1000.00      1
 0.04573167e+02 0.04336136e-01-0.01474689e-04 0.02348904e-08-0.01431654e-12 2
-0.01800696e+06 0.05011370e+01 0.03388754e+02 0.06569226e-01-0.01485013e-05 3
-0.04625806e-07 0.02471515e-10-0.01766315e+06 0.06785363e+02      4
ar       120186ar  1      g  0300.00  5000.00  1000.00      1
 0.02500000e+02 0.00000000e+00 0.00000000e+00 0.00000000e+00 0.00000000e+00 2
-0.07453750e+04 0.04366001e+02 0.02500000e+02 0.00000000e+00 0.00000000e+00 3
 0.00000000e+00 0.00000000e+00-0.07453750e+04 0.04366001e+02      4
end

```

## III.2 Etapes d'exécution

### III.2.1 Interprétation du mécanisme

L'interprétation du mécanisme s'effectue à l'aide du programme CKINTERP (*voir paragraphe I.4.3*). Les fichiers d'entrée sont *meca* et *thermo* qui contiennent le mécanisme et les données thermodynamique respectivement. Les fichiers de sortie sont le fichier binaire *cklink* contenant le mécanisme interprété et le fichier texte *ckinterp.out* dont le contenu est présenté ci-après.

CHEMKIN INTERPRETER OUTPUT: CHEMKIN-II Version 2.8 Jun. 1991  
SINGLE PRECISION

```

-----
ELEMENTS      ATOMIC
CONSIDERED    WEIGHT

```

```

-----
1. h          1.00797
2. c          12.0112
3. o          15.9994
4. n          14.0067
5. ar         39.9480
-----

```

```

-----
C
P H
H A
A R
SPECIES      S G MOLECULAR TEMPERATURE      ELEMENT COUNT
CONSIDERED   E E WEIGHT      LOW      HIGH      h c o n ar
-----
1. h         G 0   1.00797   300.0 5000.0   1 0 0 0 0
2. h2        G 0   2.01594   300.0 5000.0   2 0 0 0 0
3. o         G 0  15.99940   300.0 5000.0   0 0 1 0 0
4. o2        G 0  31.99880   300.0 5000.0   0 0 2 0 0
5. oh        G 0  17.00737   300.0 5000.0   1 0 1 0 0
6. h2o       G 0  18.01534   300.0 5000.0   2 0 1 0 0
7. n2        G 0  28.01340   300.0 5000.0   0 0 0 2 0
8. ho2       G 0  33.00677   200.0 3500.0   1 0 2 0 0
9. h2o2      G 0  34.01474   300.0 5000.0   2 0 2 0 0
10. ar       G 0  39.94800   300.0 5000.0   0 0 0 0 1
-----

```

### III.2 : Etapes d'exécution

REACTIONS CONSIDERED				(k = A T**b exp(-E/RT))		
				A	b	E
1.	h+o2=o+oh			1.92E+14	0.0	16440.0
	Reverse Arrhenius coefficients:			5.48E+11	0.4	-293.0
2.	o+h2=h+oh			5.08E+04	2.7	6292.0
	Reverse Arrhenius coefficients:			2.67E+04	2.6	4880.0
3.	oh+h2=h+h2o			2.16E+08	1.5	3430.0
	Reverse Arrhenius coefficients:			2.30E+09	1.4	18320.0
4.	o+h2o=oh+oh			2.97E+06	2.0	13400.0
	Reverse Arrhenius coefficients:			1.46E+05	2.1	-2904.0
5.	h2+m=h+h+m			4.58E+19	-1.4	104400.0
	Reverse Arrhenius coefficients:			1.15E+20	-1.7	820.0
	h2	Enhanced by	2.500E+00			
	h2o	Enhanced by	1.200E+01			
6.	o2+m=o+o+m			4.52E+17	-0.6	118900.0
	Reverse Arrhenius coefficients:			6.16E+15	-0.5	0.0
	h2	Enhanced by	2.500E+00			
	h2o	Enhanced by	1.200E+01			
	ar	Enhanced by	8.300E-01			
7.	oh+m=o+h+m			9.88E+17	-0.7	102100.0
	Reverse Arrhenius coefficients:			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			
8.	h2o+m=h+oh+m			1.91E+23	-1.8	118500.0
	Reverse Arrhenius coefficients:			4.50E+22	-2.0	0.0
	h2	Enhanced by	7.300E-01			
	h2o	Enhanced by	1.200E+01			
	ar	Enhanced by	3.800E-01			
9.	h+o2 (+m)=ho2 (+m)			1.48E+12	0.6	0.0
	Low pressure limit:	0.34820E+17	-0.41100E+00	-0.11150E+04		
	TROE centering:	0.50000E+00	0.10000E-29	0.10000E+31	0.10000+101	
	h2	Enhanced by	1.300E+00			
	h2o	Enhanced by	1.400E+01			
	ar	Enhanced by	6.700E-01			
10.	ho2+h=h2+o2			1.66E+13	0.0	823.0
	Reverse Arrhenius coefficients:			3.16E+12	0.3	55510.0
11.	ho2+h=oh+oh			7.08E+13	0.0	295.0
	Reverse Arrhenius coefficients:			2.03E+10	0.7	36840.0
12.	ho2+o=oh+o2			3.25E+13	0.0	0.0
	Reverse Arrhenius coefficients:			3.25E+12	0.3	53280.0
13.	ho2+oh=h2o+o2			2.89E+13	0.0	-497.0
	Reverse Arrhenius coefficients:			5.86E+13	0.2	69080.0
14.	h2o2+o2=ho2+ho2			4.63E+16	-0.3	50670.0
	Reverse Arrhenius coefficients:			4.20E+14	0.0	11980.0
	Declared duplicate reaction...					
15.	h2o2+o2=ho2+ho2			1.43E+13	-0.3	37060.0
	Reverse Arrhenius coefficients:			1.30E+11	0.0	-1629.0
	Declared duplicate reaction...					
16.	h2o2 (+m)=oh+oh (+m)			2.95E+14	0.0	48430.0
	Low pressure limit:	0.12020E+18	0.00000E+00	0.45500E+05		
	TROE centering:	0.50000E+00	0.10000E-29	0.10000E+31	0.10000+101	
	h2	Enhanced by	2.500E+00			
	h2o	Enhanced by	1.200E+01			
	ar	Enhanced by	6.400E-01			
17.	h2o2+h=h2o+oh			2.41E+13	0.0	3970.0
	Reverse Arrhenius coefficients:			1.27E+08	1.3	71410.0
18.	h2o2+h=h2+ho2			6.02E+13	0.0	7950.0
	Reverse Arrhenius coefficients:			1.04E+11	0.7	23950.0
19.	h2o2+o=oh+ho2			9.55E+06	2.0	3970.0
	Reverse Arrhenius coefficients:			8.66E+03	2.7	18560.0
20.	h2o2+oh=h2o+ho2			1.00E+12	0.0	0.0
	Reverse Arrhenius coefficients:			1.84E+10	0.6	30890.0

### Annexe III : Exemple d'application de la technique de réduction

```
Declared duplicate reaction...
21. h2o2+oh=h2o+ho2          5.80E+14    0.0    9557.0
    Reverse Arrhenius coefficients: 1.07E+13    0.6    40450.0
Declared duplicate reaction...
```

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

NO ERRORS FOUND ON INPUT...CHEMKIN LINKING FILE WRITTEN.

WORKING SPACE REQUIREMENTS ARE

```
INTEGER:      556
REAL:         548
CHARACTER:    15
```

## III.2.2 Simulation : code SENKIN

Le fichier d'entrée suivant présente les conditions de simulation choisies pour cette application avec le code SENKIN. Le fichier binaire de sortie de l'interpréteur *cklink* est le deuxième fichier d'entrée nécessaire au code SENKIN.

```
SENS          !effectuer l'analyse de sensibilité
CONP          !type de simulation :CONP:P CTE; CONV:V CT; CONT:P et T CTES
PRES 1        !pression /atm 1 bar =.987 atm
TEMP 1000     !température /K
TIME 3.E-4    !temps d'arrêt des calculs /s
DELT 1.E-4    !pas de temps pour l'affichage des résultats dans tigndat /s
!TLIM 1500    !température seuil (K) fixant la valeur du délai d'autoinflammation
              (sinon température initiale + 400K)
REAC h2 0.29586 !fraction molaire du réactif
REAC o2 0.14793
REAC n2 0.55621
```

Dans le cas des mécanismes de taille importante, l'utilisation des mots clés REST et TRES est nécessaire pour le calcul des coefficients de sensibilité (*voir paragraphe I.4.4.2*). Le fichier d'entrée ci-dessus donne un exemple.

```
SENS
CONV
REST
TRES 2.00E-4 !temps initial des calculs /s
TIME 2.001E-4
END
```

Les fichiers de sortie sont le fichier binaire des résultats des calculs *save*, le fichier texte *senkin.out* et le fichier texte *tigndat*. Les contenus des fichiers *senkin.out* et *tigndat* sont présentés ci-après.

#### - Fichier *senkin.out*

```
SENKIN:  Sensitivity Analysis
         Author: Andy Lutz
         CHEMKIN-II Version 1.6, September 1990
         SINGLE PRECISION
```

Enter keyword:

```
SENS, CONP, CONV, VTIM, CONT, TTIM
SENS
```

Sensitivity analysis will be performed.

Enter keyword:

### III.2 : Etapes d'exécution

SENS, CONP, CONV, VTIM, CONT, TTIM  
CONP

	Working Space Requirements	
	Provided	Required
Integer	4500000	839
Real	60000000	3971
Character	2100	26

CKLIB: Chemical Kinetics Library  
CHEMKIN-II Version 3.2, June 1991  
SINGLE PRECISION

Enter keywords:

PRES, TEMP, REAC, TIME, DELT, TLIM, REST,  
RTOL, ATOL, RTLS, ATLS, or END

Keyword input:

```
PRES 1 !ATM lbar=.987 atm
TEMP 1000 !K
TIME 3.E-4 !TEMPS LIMITE EN S
DELT 1.E-4 !PAS D'AFFICHAGE EN S
!TLIM 1500 !Temperature limite en K sinon To+400K
REAC h2 0.29586
REAC o2 0.14793
!REAC ar .7161
REAC n2 0.55621
END
```

Pressure is held constant.

Initial Conditions:

TIME / ms = 0.0000

Pressure / atm = 1.0000E+00

Temperature / K = 1.0000E+03

Density / gm/cc = 2.5485E-04

Mole Fractions:

```
h = 0.0000E+00
h2 = 2.9586E-01
o = 0.0000E+00
o2 = 1.4793E-01
oh = 0.0000E+00
h2o = 0.0000E+00
n2 = 5.5621E-01
ho2 = 0.0000E+00
h2o2 = 0.0000E+00
ar = 0.0000E+00
```

Time Integration:

Integration completed:

Ignition Time(ms) = 2.0636E-01

Temp criteria (K) = 1.4000E+03

Binary file has 720 time datasets.

#### - Fichier *tigndat*

SENKIN: Sensitivity Analysis

### Annexe III : Exemple d'application de la technique de réduction

Author: Andy Lutz  
CHEMKIN-II Version 1.6, September 1990  
SINGLE PRECISION

Sensitivity analysis will be performed.

Pressure is held constant.

Initial Conditions:

TIME / ms = 0.0000

Pressure / atm = 1.0000E+00

Temperature / K = 1.0000E+03

Density / gm/cc = 2.5485E-04

Mole Fractions:

h = 0.0000E+00  
h2 = 2.9586E-01  
o = 0.0000E+00  
o2 = 1.4793E-01  
oh = 0.0000E+00  
h2o = 0.0000E+00  
n2 = 5.5621E-01  
ho2 = 0.0000E+00  
h2o2 = 0.0000E+00  
ar = 0.0000E+00

Time Integration:

t(sec)= 0.0000E+00 P(atm)= 1.0000E+00 T(K)= 1.0000E+03  
h = 0.00E+00 h2 = 2.96E-01 o = 0.00E+00  
o2 = 1.48E-01 oh = 0.00E+00 h2o = 0.00E+00  
n2 = 5.56E-01 ho2 = 0.00E+00 h2o2 = 0.00E+00  
ar = 0.00E+00

t(sec)= 1.0042E-04 P(atm)= 1.0000E+00 T(K)= 1.0000E+03  
h = 5.10E-07 h2 = 2.96E-01 o = 5.15E-08  
o2 = 1.48E-01 oh = 1.80E-08 h2o = 1.03E-06  
n2 = 5.56E-01 ho2 = 4.69E-07 h2o2 = 1.60E-09  
ar = 0.00E+00

t(sec)= 2.0017E-04 P(atm)= 1.0000E+00 T(K)= 1.1204E+03  
h = 1.53E-02 h2 = 2.58E-01 o = 1.73E-03  
o2 = 1.32E-01 oh = 1.08E-03 h2o = 3.16E-02  
n2 = 5.60E-01 ho2 = 7.59E-05 h2o2 = 9.21E-07  
ar = 0.00E+00

t(sec)= 3.0000E-04 P(atm)= 1.0000E+00 T(K)= 2.6368E+03  
h = 1.31E-02 h2 = 3.85E-02 o = 4.91E-03  
o2 = 1.39E-02 oh = 2.46E-02 h2o = 2.77E-01  
n2 = 6.28E-01 ho2 = 4.97E-06 h2o2 = 4.70E-07  
ar = 0.00E+00

Integration completed:

Ignition Time(ms)= 2.0636E-01

Temp criteria (K) = 1.4000E+03

Binary file has 720 time datasets.

### III.2.3 Extraction des coefficients de sensibilité : sous-programme CKSENS

Ce sous-programme est présenté en détails au paragraphe I.4.5.2. Le fichier des résultats des calculs avec analyse de sensibilité *save*, le fichier *cklink* et le fichier *cksens.in* présenté ci-après sont les fichiers d'entrées de ce sous-programme.

```
save      !nom du fichier binaire de résultats avec analyse de sensibilité
0 0.3    !temps initial et final de l'analyse /ms
0.1 5    !données pour le classement des réactions du mécanisme selon l'ordre
          décroissant de leur coefficients de sensibilité : temps (ms) auquel
          les coefficients de sensibilité sont calculés, suivi du numéro de
          l'espèce OH (dans le fichier ckinterp.out)
0 5      !numéros d'espèces (0 pour la température) pour les quelles les
          coefficients de sensibilité seront extraits *
y        !confirmation du choix des numéros d'espèce *
1 2      !numéros de réactions particulières pour lesquelles les
          coefficients de sensibilité seront extraits par rapport aux espèces
          choisies *
y        !confirmation du choix des numéros de réactions *
```

Lorsque le symbole \* figure, les informations demandées ne sont pas utilisées par la technique de réduction.

Ce programme s'exécute également en mode interactif. Dans ce cas, les messages apparaissant à l'écran sont les suivants :

```
Enter the name of the binary solution file (rsave for example):
save

Enter initial and final time / ms for analysis separated by a space
0 0.3

Enter time(ms) and species numbers for reduction analysis, separated by a space
0.1 5

Enter the species numbers (shown in ckinterp.out)
and/or species groups for which you want the analysis
Example: 1,2-4,6,9-10
Notes: Don't put any space.
Enter 0 if you want the analysis for the temperature variation
To end the selection tape return
0 5

Do the printed species correspond to your choice (Y/N)
Y

Enter the reaction numbers (shown in ckinterp.out)
and/or species groups for which you want the analysis
Example: 1,2-4,6,9-10
Notes: Don't put any space.
Enter 0 if you want the analysis for the temperature variation
To end the selection tape return
1 2

Do the printed reactions correspond to your choice (Y/N)
Y
```

Le fichier de sortie *cksens.out* contient le classement des réactions du mécanisme selon l'ordre décroissant de la valeur absolue de leur coefficient de sensibilité normalisé (voir paragraphe I.4.4.2). Le contenu du fichier est présenté ci-après. Le premier chiffre est le numéro de la réaction dans le mécanisme (voir fichier *ckinterp.out*), le second chiffre est le coefficient de sensibilité de la réaction.

```
1 0.1073E+01
3 -.8865E+00
2 0.2365E+00
9 -.1708E-02
11 0.4797E-06
16 0.1209E-06
5 0.3325E-07
10 -.3976E-08
13 -.3782E-08
12 0.1536E-08
6 -.5892E-11
14 -.6718E-13
15 -.2011E-13
17 -.1044E-14
18 -.3378E-15
7 -.3378E-15
8 -.3378E-15
21 -.3378E-15
19 -.3378E-15
4 -.3378E-15
20 -.3378E-15
```

### III.2.4 Analyse de vitesse et réduction du mécanisme : sous-programme CKRANA

Les fichiers d'entrée de ce sous-programme sont le fichier binaire des résultats des calculs *save*, le fichier binaire *cklink*, le fichier texte *cksens.out* et le fichier d'entrée *ckrana.in* présenté ci-après. Ce sous-programme est présenté au paragraphe I.4.5.5.

```
save          !nom du fichier binaire de résultats
0.1          !temps (ms) auquel le plan des classements des réactions est établi
0.1          !seuil d'analyse de vitesse
10           !nombre de réactions déterminantes de vitesse
0 0.2       !temps initial et final (ms) de l'analyse de vitesse des réactions
```

Ce programme s'exécute également en mode interactif. Les messages apparaissant à l'écran sont les suivants :

```
Enter the name of the binary solution file (rsave for example):
save
```

```
Enter the time(ms) of globale planning majors reactions
0.1
```

```
Enter the threshold of reaction rate ratio for reduction
0.1
```

```
Enter the number of sensible reactions for the reduction analysis
10
```

```
Enter the initial and final times in ms for the analysis, separated by a space
0 0.2
```

Les fichiers de sortie sont :

- le fichier *mech.red* contenant le mécanisme réduit dont le contenu est présenté ci-après.

ELEMENTS

```
h c o n ar
END
```

SPECIES

```
h                h2                o                o2
oh               h2o                n2                ho2
h2o2
ar
END
```

REACTIONS

```
h+o2<=>o+oh      1.915E+14    0.00    1.644E+04
  rev / 5.481E+11    0.39 -2.930E+02 /
o+h2<=>h+oh      5.080E+04    2.67    6.292E+03
  rev / 2.667E+04    2.65  4.880E+03 /
oh+h2<=>h+h2o    2.160E+08    1.51    3.430E+03
  rev / 2.298E+09    1.40  1.832E+04 /
o+h2o<=>2oh      2.970E+06    2.02    1.340E+04
  rev / 1.465E+05    2.11 -2.904E+03 /
h2+M<=>2h+M      4.577E+19   -1.40    1.044E+05
  rev / 1.146E+20   -1.68  8.200E+02 /
h2 / 2.5/ h2o /12.0/
```

**Annexe III : Exemple d'application de la technique de réduction**

```

oh+M<=>o+h+M          9.880E+17  -0.74  1.021E+05
  rev /  4.714E+18  -1.00  0.000E+00 /
  h2 /  2.5/  h2o /12.0/  ar /  0.8/
h2o+M<=>h+oh+M        1.912E+23  -1.83  1.185E+05
  rev /  4.500E+22  -2.00  0.000E+00 /
  h2 /  0.7/  h2o /12.0/  ar /  0.4/
h+o2 (+M) <=>ho2 (+M)  1.475E+12   0.60  0.000E+00
  low /  3.4820E+16 -4.1100E-01 -1.1150E+03 /
  troe/0.5  1.0000E-30  1.0000E+30  1.0000E+100 /
  h2/1.3/  h2o/14.0/  ar/0.67/
ho2+h<=>h2+o2         1.660E+13   0.00  8.230E+02
  rev /  3.164E+12   0.35  5.551E+04 /
ho2+h<=>2oh           7.079E+13   0.00  2.950E+02
  rev /  2.027E+10   0.72  3.684E+04 /
ho2+o<=>oh+o2        3.250E+13   0.00  0.000E+00
  rev /  3.252E+12   0.33  5.328E+04 /
ho2+oh<=>h2o+o2     2.890E+13   0.00 -4.970E+02
  rev /  5.861E+13   0.24  6.908E+04 /
h2o2 (+M) <=>2oh (+M)  2.951E+14   0.00  4.843E+04
  low /  1.202E+17  0.00  45500. /
  troe /0.5  1.0e-30  1.0e+30  1.0e+100/
  h2/2.5/  h2o/12.0/  ar/0.64/
END

```

- le fichier *cksup.out* contenant les numéros et équations des réactions supprimées, les numéros et noms des espèces supprimées et les nombres de réactions et d'espèces supprimées. Son contenu est présenté ci-après.

Initial conditions:

---

Temperature: 1000.00 / K  
 Pressure : 1.000 / atm

Mixture composition:

Species	Mole fraction
h2	0.2959E+00
o2	0.1479E+00
n2	0.5562E+00

First and last time steps for the analysis:

0.000 to 0.300 / ms

Threshold of the analysis of reaction rates: 1.000E-01

Number of rate-limiting reactions (threshold Nrl): 10

List of suppressed reactions

N	Reaction
6	o2+M<=>2o+M
14	h2o2+o2<=>2ho2
15	h2o2+o2<=>2ho2
17	h2o2+h<=>h2o+oh
18	h2o2+h<=>h2+ho2
19	h2o2+o<=>oh+ho2
20	h2o2+oh<=>h2o+ho2
21	h2o2+oh<=>h2o+ho2

### III.2 : Etapes d'exécution

List of suppressed species

Number of suppressed reactions: 8

Number of suppressed species: 0

- le fichier *ckfastrl.out* contenant les numéros et équations des réactions rapides et des réactions déterminantes de vitesse dont le contenu est présenté ci-après.

This file contains the fast and the rate-limiting reactions

Initial conditions:

---

Temperature: 1000.00 / K  
Pressure : 1.000 / atm

Mixture composition:

Species	Mole fraction
h2	0.2959E+00
o2	0.1479E+00
n2	0.5562E+00

---

First and last time steps for the analysis:  
0.000 to 0.300 / ms

Threshold of the analysis of reaction rates: 1.000E-01

Number of rate-limiting reactions (threshold Nrl): 10

N	Fast reaction
1	$\text{h}+\text{o}_2 \rightleftharpoons \text{o}+\text{oh}$
2	$\text{o}+\text{h}_2 \rightleftharpoons \text{h}+\text{oh}$
3	$\text{oh}+\text{h}_2 \rightleftharpoons \text{h}+\text{h}_2\text{o}$
4	$\text{o}+\text{h}_2\text{o} \rightleftharpoons 2\text{oh}$
5	$\text{h}_2+\text{M} \rightleftharpoons 2\text{h}+\text{M}$
7	$\text{oh}+\text{M} \rightleftharpoons \text{o}+\text{h}+\text{M}$
8	$\text{h}_2\text{o}+\text{M} \rightleftharpoons \text{h}+\text{oh}+\text{M}$
9	$\text{h}+\text{o}_2 (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{ho}_2 (+\text{M})$
10	$\text{ho}_2+\text{h} \rightleftharpoons \text{h}_2+\text{o}_2$
11	$\text{ho}_2+\text{h} \rightleftharpoons 2\text{oh}$

Number of fast reactions: 10

N	Rate-limiting reaction
16	$\text{h}_2\text{o}_2 (+\text{M}) \rightleftharpoons 2\text{oh} (+\text{M})$
13	$\text{ho}_2+\text{oh} \rightleftharpoons \text{h}_2\text{o}+\text{o}_2$
12	$\text{ho}_2+\text{o} \rightleftharpoons \text{oh}+\text{o}_2$

Number of rate-limiting reactions: 3

### III.3 Fichiers sources : CKSENS, CKRANA

#### III.3.1 Sous-programme CKSENS

##### PROGRAM CKSENS

```

C
CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC
C   Program CKSENS: obtenir du fichier binaire solution les coefficients
C   de sensibilites pour une serie d'especes et de reactions en fonction
C   du temps.
C'
C   Unites gerees par CKSENS:
C   nom de variable   N° d'unite  nature de l'unite ou du fichier
C   LIN               5           lecteur clavier
C   LOUT              6           affichage ecran
C   LSAVE1            7           fichier binaire solution (rsave)
C   LSAVE2            8           fichier ascii cksensP
C   LSAVE3            9           fichier ascii cksensR
C   LSAVE4            10          fichier ascii cksensN
C   LSAVE5            11          fichier ascii cksensM
C   LSAVE6            12          fichier ascii cksens.out
C   LINK              25          fichier lien cklink par exemple
C
C   NNN   : nombre de points dans le fichier binaire solution
C   NMM   : nombre d'elements dans le mecanisme
C   NKK   : nombre d'especes dans le mecanisme
C   NII   : nombre de reactions dans le mecanisme
C   TAB   : tableau des numeros d'especes choisies pour l'analyse
C   KSYM  : tableau des symboles des especes
C   TAB_REACTION : tableau des numeros de reactions choisies pour l'analyse
C   IC    : nombre de reactions a retenir apres l'analyse
C
CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC

IMPLICIT REAL (A-H, O-Z), INTEGER (I-N)

PARAMETER (LENIWK=3500000, LENRWK=45000000, LENCWK=2000, LENSYM=16)
PARAMETER (NMM=5, NKK=1050, NII=4300, IC=20)
PARAMETER (NSYSM=NKK+1)

INTEGER KI

LOGICAL LSENS, KERR, EXISTE

CHARACTER VERS*(LENSYM)
CHARACTER PREC*(LENSYM)
CHARACTER CWORK(LENCWK)*(LENSYM)
CHARACTER KSYM(NKK)*(LENSYM), LINE*((NKK)*(LENSYM))
CHARACTER TAB_REACTION(NII)*60 !60 taille max d'une equation

DIMENSION Y(NKK), X(NKK), W(NSYSM, NII), YMAX(NKK)
DIMENSION WP(NII), WN(NII), AW(NII), WW(NSYSM, NII)
DIMENSION IUN(NII), IUP(NII), RA(NII), RB(NII), RE(NII)
DIMENSION TIMMAX(NII), TIMMAXP(NII), TIMMAXN(NII)
DIMENSION VALEURMAXP(NII), VALEURMAXN(NII), VALEURMAX(NII)
DIMENSION IWORK(LENIWK), RWORK(LENRWK)
DIMENSION TAB(NKK), IU(NII), RAC(NKK), IS(NII), IRP(NII), IRN(NII)

DATA LIN/5/, LOUT/6/, LSAVE1/7/, LSAVE2/8/, LSAVE3/9/,
1  LSAVE4/10/, LSAVE5/11/, LSAVE6/12/, LINK/25/
C

```

### III.3 : Fichiers sources : CKSENS, CKRANA

```

C-----
C   Affichage sur l'ecran du role du programme
C'
      WRITE (LOUT,10)
10  FORMAT('Postprocessor CKSENS :'/,/,
1    'Extracting from the binary solution file the normalized ',
2    'sensibility coefficients'/',,
3    'for a list of species and / or for the',
4    ' temperature at a selected time.'/,/)
C
C-----
C   test de l'existence du fichier cklink
C   S'il existe pas le programme est stoppe
C
      INQUIRE(FILE='cklink',EXIST=EXISTE)
      IF (.NOT.(EXISTE)) THEN
          WRITE(LOUT,*) 'File cklink not found'
          STOP
      ENDIF
      OPEN (LINK, STATUS='OLD', FORM='UNFORMATTED', FILE = 'cklink')
C
C-----
C   Saisie du nom du fichier binaire de resultats et test
C   de son existence.
C   S'il n'existe pas, une nouvelle saisie est demandee
C
20  WRITE(LOUT,25)
25  FORMAT('Enter the name of the binary solution file',
1    ' (rsave for example):')
      WRITE(LOUT,*) ' '
      READ(LIN,'(A)') LINE
      WRITE(LOUT,*) ' '
      INQUIRE(FILE=LINE,EXIST=EXISTE)
      IF (.NOT.(EXISTE)) THEN
          WRITE (LOUT,*) 'File doesn''t exist'
          GOTO 20
      ENDIF
      OPEN (LSAVE1, STATUS='OLD', FORM='UNFORMATTED', FILE = LINE)
C
C-----
C   On teste si le fichier binaire permet une analyse de
C   sensibilité. Si ce n'est pas le cas on demande un autre
C   fichier a l'utilisateur.
      READ (LSAVE1) LSENS
      IF (.NOT.(LSENS)) THEN
          WRITE(LOUT,30)
30  FORMAT('This binary file does not allow a sensitivity ',
1    ' analysis.')
          WRITE(LOUT,35)
35  FORMAT('Do you want to choose an another binary file',
1    ' results ? (Y/N)')
          READ(LIN,'(A)') LINE
          IF (LINE(1:1).EQ.'Y') THEN
              GOTO 20
          ENDIF
          STOP
      ENDIF
C
C   OUTPUT UNITS
C-----
C   On teste si le fichier cksensP existe.
C   Si c'est le cas, on le supprime
C'

```

### Annexe III : Exemple d'application de la technique de réduction

```

INQUIRE (FILE='cksensP',EXIST=EXISTE)
IF (EXISTE) THEN
  OPEN (LSAVE2, STATUS='OLD',FILE = 'cksensP')
  CLOSE (LSAVE2,STATUS='DELETE')
ENDIF
OPEN (LSAVE2, STATUS='NEW',FORM='FORMATTED',FILE = 'cksensP')
WRITE (LSAVE2,10)
C
C-----
C   On teste si le fichier cksensR existe.
C   Si c'est le cas, on le supprime
C'
  INQUIRE (FILE='cksensR',EXIST=EXISTE)
  IF (EXISTE) THEN
    OPEN (LSAVE3, STATUS='OLD',FILE = 'cksensR')
    CLOSE (LSAVE3,STATUS='DELETE')
  ENDIF
  OPEN (LSAVE3, STATUS='NEW',FORM='FORMATTED',FILE = 'cksensR')
  WRITE (LSAVE3,10)
C
C-----
C   On teste si le fichier cksensn existe.
C   Si c'est le cas, on le supprime
C'
  INQUIRE (FILE='cksensN',EXIST=EXISTE)
  IF (EXISTE) THEN
    OPEN (LSAVE4, STATUS='OLD',FILE = 'cksensN')
    CLOSE (LSAVE4,STATUS='DELETE')
  ENDIF
  OPEN (LSAVE4, STATUS='NEW',FORM='FORMATTED',FILE = 'cksensN')
  WRITE (LSAVE4,10)
C
C-----
C   On teste si le fichier cksensM existe.
C   Si c'est le cas, on le supprime
C'
  INQUIRE (FILE='cksensM',EXIST=EXISTE)
  IF (EXISTE) THEN
    OPEN (LSAVE5, STATUS='OLD',FILE = 'cksensM')
    CLOSE (LSAVE5,STATUS='DELETE')
  ENDIF
  OPEN (LSAVE5, STATUS='NEW',FORM='FORMATTED',FILE = 'cksensM')
  WRITE (LSAVE5,10)
C
C-----
C   On teste si le fichier cksens.out existe.
C   Si c'est le cas, on le supprime
C'
  INQUIRE (FILE='cksens.out',EXIST=EXISTE)
  IF (EXISTE) THEN
    OPEN (LSAVE6, STATUS='OLD',FILE = 'cksens.out')
    CLOSE (LSAVE6,STATUS='DELETE')
  ENDIF
  OPEN (LSAVE6, STATUS='NEW',FORM='FORMATTED',FILE = 'cksens.out')
C
C-----
C   Verification des parametres liés a la taile du mecanisme
C   Lecture de ces parametres dans le fichier cklink
C
  REWIND (LINK)
  READ (LINK) VERS, PREC, KERR
  READ (LINK) LENICK, LENRCK, LENCCK, MM, KK, II, MAXSP,
1     MAXTB, MAXTP, NPC, NPAR, NTAR, NFAR, NREV, NFAL,

```

### III.3 : Fichiers sources : CKSENS, CKRANA

```

2      NTHB, NTEL, NRTL, NWL, NCHRG
C
C-----
C      Marc et Ahmed Modification 25/2/2003
C      Modifications sur la forme de presentation des erreurs
C      On teste si les nombres d'elements (NMM), d'especes (NKK)
C      et de reactions (NII) sont >= a ceux du mecanisme (MM, KK, II).
C      Sinon on stoppe le programme
C
      IF (NMM.GE.MM .AND. NKK.GT.KK .AND. NII.GT.II) GOTO 40
      WRITE (LOUT, 50)
      WRITE (LOUT, 60)
      WRITE (LOUT, 70)
      WRITE (LOUT, 80) NMM, MM
      WRITE (LOUT, 90) NKK, KK
      WRITE (LOUT, 100) NII, II
      STOP
40     CONTINUE

50     FORMAT(/, 2X, 'test of numbers of elements, species, and reactions')
60     FORMAT(/, 15X, 'parameters', /, 11X, 'used required')
70     FORMAT(/, 2X, 'at least one number is too small')
80     FORMAT(2X, 'elements ', I8, I8)
90     FORMAT(2X, 'species ', I8, I8)
100    FORMAT(2X, 'reactions', I8, I8)
C
C-----
C      On teste si les tailles des tableaux de travail
C      (LENIWK, LENRWK, LENCWK) utilises dans le programme sont >=
C      a celles requises par le mecanisme (LENICK, LENRCK, LENCCK)
C
      IF (LENIWK.GE.LENICK .AND. LENRWK.GE.LENRCK .AND.
1      LENCWK.GE.LENCCK) GOTO 110
      WRITE (LOUT, 120)
      WRITE (LOUT, 60)
      WRITE (LOUT, 70)
      WRITE (LOUT, 130) LENIWK, LENICK
      WRITE (LOUT, 140) LENRWK, LENRCK
      WRITE (LOUT, 150) LENCWK, LENCCK
      STOP
110    CONTINUE

120    FORMAT(/, 2X, 'test of size of work arrays')
130    FORMAT(2X, 'integer ', I8, I8)
140    FORMAT(2X, 'real', I8, I8)
150    FORMAT(2X, 'character', I8, I8)
C
C-----
C      Intialisation de CHEMKIN
C
      WRITE (LOUT, 155)
155    FORMAT(/, 'Please wait for the initiation of CHEMKIN library ...')
      CALL CKINIT (LENIWK, LENRWK, LENCWK, LINK, LOUT, IWORK, RWORK, CWORK)
      CALL CKINDX (IWORK, RWORK, MM, KK, II, NFIT)
      CALL CKSYMS (CWORK, LOUT, KSYM, KERR)
      CALL CKRP (IWORK, RWORK, RU, RUC, PATM)
C
C-----
C      On appelle la subroutine CKSYMR pour lire les reactions du mecaniseme.
C      On appelle la subroutine CKABE pour lire les parametres cinetiques
C      A, n et E des reactions du mecaniseme.
C
      DO 160, I=1, II
      CALL CKSYMR (I, LOUT, IWORK, RWORK, CWORK, LT, TAB_REACTION (I), KERR)

```

**Annexe III : Exemple d'application de la technique de réduction**

```

160 CONTINUE
C
CALL CKABE(IWORK, RWORK, RA, RB, RE)
C
C -----
C Recuperation des conditions initiales par lecture du premier
C pas de temps du fichier binaire solution
C
REWIND(LSAVE1)
READ (LSAVE1) LSENS
READ (LSAVE1) NSYS, KK, II
READ (LSAVE1, END=170) TIMES, P, TEMP, (Y(K), K=1, KK)
IF (LSENS) THEN
    READ (LSAVE1) ((W(J, I), J=1, NSYS), I=1, II)
ENDIF
DO 165, K=1, KK
    YMAX(K)=Y(K)
165 CONTINUE
TIMEMIN = TIMES
GOTO 180
170 WRITE (LOUT,*) 'Binary solution file does''nt contain any data'
STOP
180 CONTINUE
C
C -----
C Appel a CKYTX pour calculer les fractions molaires X
C a partir des fractions massiques Y.
C
CALL CKYTX (Y, IWORK, RWORK, X)
C
C -----
C Affichage a l'ecran et ecriture dans cksensp, cksensr
C des conditions initiales
C Rm : 1'unite de pression dans SENKIN est dyne/cm2
C 1 atm = 1.01295 E+6 dyne/cm2
C
WRITE (LSAVE2,183)
WRITE (LSAVE3,187)
WRITE (LSAVE4,185)
WRITE (LSAVE5,189)
183 FORMAT('Listing of Major Reactions (M.R.) for the Positive ',
1 'Sensibility Coefficients (P.S.C.)',
2 ' of species/temperature',
3 ' during a time interval')
185 FORMAT('Listing of Major Reactions (M.R.) for the Negative ',
1 'Sensibility Coefficients (N.S.C.)',
2 ' of species/temperature',
3 ' during a time interval')
187 FORMAT('Listing of Sensibility Coefficients (S.C.) of',
1 ' species/temperature'/,
2 'for some reactions and during a time interval'/)
189 FORMAT('Listing of the Maximum Sensibility Coefficients (M.S.C.)',
1 ' for species/temperature'/)
WRITE (LOUT,190) TEMP, P/1012950
WRITE (LSAVE2,190) TEMP, P/1012950
WRITE (LSAVE3,190) TEMP, P/1012950
WRITE (LSAVE4,190) TEMP, P/1012950
WRITE (LSAVE5,190) TEMP, P/1012950
WRITE (LOUT,200)
WRITE (LSAVE2,200)
WRITE (LSAVE3,200)
WRITE (LSAVE4,200)
WRITE (LSAVE5,200)
190 FORMAT (/,/'Initial conditions:'/,

```

### III.3 : Fichiers sources : CKSENS, CKRANA

```

1          '_____ ' / / /
2          'Temperature:  ',F7.2,' / K' / /
3          'Pressure   :  ',F7.3,' / atm'
200 FORMAT(/'Mixture composition:' / / /
1          'Specie           Mole fraction',
2          /'-----' /)
210 FORMAT(A16,' ',E10.4)
C
C -----
C recherche des reactifs par recherche des Y non nulles
C
DO 220,I=1, KK
  IF(Y(I).EQ.0) GOTO 220
  WRITE(LOUT,210) KSYM(I),X(I)
  WRITE(LSAVE2,210) KSYM(I),X(I)
  WRITE(LSAVE3,210) KSYM(I),X(I)
  WRITE(LSAVE4,210) KSYM(I),X(I)
  WRITE(LSAVE5,210) KSYM(I),X(I)
220 CONTINUE
  WRITE(LOUT,230)
  WRITE(LSAVE2,230)
  WRITE(LSAVE3,230)
  WRITE(LSAVE4,230)
  WRITE(LSAVE5,230)
230 FORMAT ('_____ ' /)
C
C -----
C Affichage a l'ecran du premier et du dernier pas du temps sauvegardes
C dans le fichier binaire
C
240 READ (LSAVE1,END=250) TIMES,P,TEMP,(Y(K),K=1, KK)
  IF (LSENS) THEN
    READ (LSAVE1) ((W(J,I),J=1,NSYS), I=1,II)
  ENDIF
  DO 245, K=1, KK
    IF (YMAX(K).LT.Y(K)) THEN
      YMAX(K)=Y(K)
    ENDIF
245 CONTINUE
  GOTO 240
250 TIMEMAX = TIMES
  WRITE(LOUT,*) ' '
  WRITE(LOUT,260) TIMEMIN*1000, TIMEMAX*1000
260 FORMAT(/'First and last time steps in the binary solution ',
1          'file :',/,F14.10,' to ',F14.10,' / ms')
C
C -----
C Lecture du temps initial et du temps final pour la prise en
C compte de l'analyse
C'
  WRITE (LOUT,*) ''
  WRITE (LOUT,270)
270 FORMAT ('Enter initial and final time / ms for analysis',
1          ' separated by a space')
  READ (LIN,*) TINI, TFIN
  WRITE (LOUT,*) ''
  TINI=TINI/1000
  TFIN=TFIN/1000
C
C -----
C Lecture du temps, nombre de reactions et le nomero d'espese
C pour la prise en compte de l'analyse de reduction
C'
  WRITE (LOUT,*) ''

```

### Annexe III : Exemple d'application de la technique de réduction

```

WRITE (LOUT,275)
275 FORMAT ('Enter time(ms) and species numbers ',
1         'for reduction analysis, separated by a space')
READ (LIN,*) TRED, KRED
WRITE (LOUT,*) ''

C
C -----
C On verifie que le temps final est inferieur au dernier pas de temps
C Sinon le temps final est egal au dernier pas de temps
C
IF(TFIN.GT.TIMEMAX) THEN
    TFIN=TIMEMAX
ENDIF

C
C -----
C Affichage a l'ecran et ecriture dans cksenr et cksensp du temps
C initial et du temps final
C'
WRITE (LOUT,*) ' '
WRITE (LOUT, 280) TINI*1000,TFIN*1000
WRITE (LSAVE2, 280) TINI*1000,TFIN*1000
WRITE (LSAVE3, 280) TINI*1000,TFIN*1000
WRITE (LSAVE4, 280) TINI*1000,TFIN*1000
WRITE (LSAVE5, 280) TINI*1000,TFIN*1000
280 FORMAT ('Analysis from ', F7.3,' to ',F7.3,' / ms',/)
C
C -----
C Afficher les entete sur l'ecran et le fichier cksensm
C'
WRITE(LSAVE5,287)
WRITE(LSAVE5,285)
285 FORMAT('Maximum Sensibility Coefficients for called ',
1         'reactions and for each species')
WRITE(LSAVE5,287)
287 FORMAT('-----',
1         '-----')
C
C -----
C Saisie des numeros d'especes (0 pour T) pour lesquelles on veut l'analyse
C
290 WRITE(LOUT,300)
300 FORMAT(/,/'Enter the species numbers (shown in ckinterp.out)'
1         ',/, ' and/or species groups for which you want ',
2         'the analysis'
3         ',/, ' Example: 1,2-4,6,9-10'
4         ',/,/, 'Notes:'
5         ',/, ' - Don't put any space.'
6         ',/, ' - Enter 0 if you want the analysis',
7         ' for the temperature variation'
8         ',/, ' - To end the selection tape return')
WRITE (LOUT,*)''
READ(LIN,'(A)') LINE

C
C -----
C Analyse de la saisie (chaine LINE) pour obtenir les numeros
C et rangement dans le vecteur TAB.
C
C Initialisation des valeurs de TAB a -1
C
DO 310, I=1,NKK
    TAB(I)= -1
310 CONTINUE
C
C On teste si le premier caractere de LINE est numerique.

```

### III.3 : Fichiers sources : CKSENS, CKRANA

```

C      Si oui appel du sous-programme ANALYSE ecrit par
C      Thomas GRECA et Maxime TRIQUUENEAU pour extraire
C      les numeros de la chaine LINE.
C      ANALYSE fait partie du programme libchaine.f
C
      IF (ISNUMERIC(LINE(1:1)).EQ.1) THEN
          CALL ANALYSE(LINE,TAB)
      ELSE
          GOTO 290
      END IF

C
C      Determination de la taille NF du vecteur TAB
C      i.e. du nombre de donnees a analyser
C
      NF=1
320  IF (TAB(NF).GE.0) THEN
          NF=NF+1
          GOTO 320
      ENDIF
      NF=NF-1
      IF (NF.EQ.0) THEN
          WRITE (LOUT,*) 'No especes were chosen?'
          GOTO 290
      ENDIF

C
C-----
C      Affichage des numeros d'especes
C'
      WRITE (LOUT,*) ''
      WRITE (LOUT,*) ' N°      species'
      WRITE (LOUT,*) '-----'
      DO 330, I=1,NF
          KS=TAB(I)
          IF (KS .EQ. 0) THEN
              WRITE (LOUT,*)'', KS, ' temperature'
          ELSE
              WRITE (LOUT,340) KS,KSYP(KS)
          ENDIF
330  CONTINUE
      WRITE (LOUT,*) '-----'
340  FORMAT (I4,A20)
      WRITE (LOUT,345)
345  FORMAT (/,/'Do the printed species correspond to your choice ',
1      ' (Y/N)?')
      READ (LIN, ' (A) ') LINE
      IF ((LINE(1:1).EQ.'Y').OR.(LINE(1:1).EQ.'y')) THEN
          GOTO 350
      ELSE
          GOTO 290
      ENDIF

C
C-----
C      Saisie des numeros de reactions pour lesquelles on veut l'analyse
C      de sensibility (cksenr)
C'
350  WRITE (LOUT,360)
360  FORMAT (/,/'Option:',/
1      ,/, 'Enter the reaction numbers (shown in ckinterp.out)'
2      ,/, ' and/or reaction groups for which you want ',
3      'the sensibility analysis'
4      ,/, ' Example: 1,2-4,6,9-10'
5      ,/,/, 'Notes:'
6      ,/, ' - Don't put any space.'
7      ,/, ' - To end the selection tape return'

```

### Annexe III : Exemple d'application de la technique de réduction

```

8      ,/, ' - If you don't want this option tape return.')
WRITE (LOUT,*)''
READ(LIN,'(A)') LINE
C
C-----
C      Analyse de la saisie (chaine LINE) pour obtenir les numeros
C      et rangement dans le vecteur RAC.
C
C      Initialisation des valeurs de RAC a -1
C
      DO 370, I=1,NKK
          RAC(I)= -1
370  CONTINUE
C
C-----
C      On teste si le premier caractere de LINE est numerique
C      Si oui appel du sous-programme ANALYSE ecrit par
C      Thomas GRECA et Maxime TRIQUUENEAU pour extraire
C      les numeros de la chaine LINE
C      ANALYSE fait partie du programme libchaine.f
C
      IF (ISNUMERIC(LINE(1:1)).EQ.1) THEN
          CALL ANALYSE(LINE,RAC)
      END IF
C
C      Determination de la taille NR du vecteur NRAC
C      i.e. du nombre de reaction traiter
C
      NR=1
380  IF (RAC(NR).GE.0) THEN
          NR=NR+1
          GOTO 380
      ENDIF
      NR=NR-1
C
C-----
C      Affichage des numeros de reaction
C
      IF (NR.EQ.0) THEN
          GOTO 410
      ENDIF
      WRITE (LOUT,*)''
      WRITE (LOUT,*)' N°                reaction'
      WRITE (LOUT,*)'-----'
      DO 390, I=1,NR
          IS(I)=RAC(I)
          WRITE (LOUT,400) IS(I), TAB_REACTION(IS(I))
390  CONTINUE
      WRITE (LOUT,*)'-----'
400  FORMAT (I4,13X,A40)
      WRITE(LOUT,405)
405  FORMAT(/,/, 'Do the printed reactions correspond to your choice ',
1      '(Y/N)?')
      READ(LIN,'(A)') LINE
      IF ((LINE(1:1).EQ.'Y').OR.(LINE(1:1).EQ.'y')) THEN
          GOTO 410
      ELSE
          GOTO 350
      ENDIF
C
C-----
C      Boocle sur toutes les especes ou la temperature
C
410  DO 600,Kr=1,NF

```

### III.3 : Fichiers sources : CKSENS, CKRANA

```

KI=TAB(Kr)
C
C-----
C Afficher les entete sur l'ecran et le fichier cksensp,cksensn
C'
    WRITE(LSAVE2,420)
    WRITE(LSAVE4,420)
    IF (KI.EQ.0) THEN
        WRITE(LSAVE2,*) 'temperature '
        WRITE(LSAVE4,*) 'temperature '
        INDICEESP = 1
    ELSE
        INDICEESP =KI+1
        WRITE(LSAVE2,413) KI, KSYM(KI)
        WRITE(LSAVE4,413) KI, KSYM(KI)
    ENDIF
    WRITE(LSAVE2,415)
    WRITE(LSAVE4,417)
413    FORMAT(I4,'. ',A)
415    FORMAT(/,'Time / ms, M.R. N 1, P.S.C., M.R. N 2, P.S.C., ... ',
1      '. ,M.R. N n, P.S.C.')
417    FORMAT(/,'Time / ms, M.R. N 1, N.S.C., M.R. N 2, N.S.C., ... ',
1      '. ,M.R. N n, N.S.C.')
        WRITE(LSAVE2,420)
        WRITE(LSAVE4,420)
420    FORMAT(' _____',
1      ' _____')
C
C-----
C Afficher les entete sur l'ecran et le fichier cksensr
C'
    IF (NR.EQ.0) THEN
        GOTO 445
    ENDIF
    WRITE(LSAVE3,425)
425    FORMAT(' _____',
1      ' _____')
    IF (KI.EQ.0) THEN
        WRITE(LSAVE3,*) ' temperature '
    ELSE
        WRITE(LSAVE3,430) KI, KSYM(KI)
    ENDIF
430    FORMAT(I4,'. ',A )
    WRITE(LSAVE3,440) (IS(I),I=1,NR)
440    FORMAT(/,'Time / ms, ',4X,15('N :',I4,',',7X))
    WRITE(LSAVE3,425)
C
C-----
C Boocle sur le temps
C
445    NT=0
        REWIND(LSAVE1)
        READ(LSAVE1) LSENS
        READ(LSAVE1) NSYS, KK, II
450    READ(LSAVE1,END=515) TIMES, P, TEMP, (Y(K),K=1, KK)
        IF (LSENS) THEN
            READ(LSAVE1) ((WW(J, I), J=1, NSYS), I=1, II)
        ENDIF
        IF ((TIMES.LT.TINI).OR.(TIMES.GT.TFIN)) THEN
            GOTO 450
        ENDIF
        NT=NT+1
C
C-----

```

### Annexe III : Exemple d'application de la technique de réduction

```

C      Calcul les coefficeints de sensibilite normalises W a partir des
C      coefficeints de sensibilite absolus WW
C
      DO 457, I=1, II
          W(1, I)=RA(I)*WW(1, I)/TEMP
          DO 455, K=1, KK
              W(K+1, I)=RA(I)*WW(K+1, I)/(Y(K)+1E-20)
455      CONTINUE
457  CONTINUE
C
C-----
C      Recherche de la valeurs maximales de coefficeint de sensibilite
C      pour chaque reaction demandee et pour chaque espece/temperature.
C
      DO 460, J=1, NR
          IF (ABS(VALEURMAX(J)).LT.ABS(W(INDICEESP, IS(J)))) THEN
              VALEURMAX(J) =W(INDICEESP, IS(J))
              TIMMAX(J)=TIMES*1000
          ENDIF
460  CONTINUE
C
C-----
C      Clalcul de valeurs absolues des coefficients de sensibilites
C      et chercher les valeurs maximales des coefficients de sensibilites
C      pour chaque espece/temperature et pour toutes les reactions.
C
      DO 465, I=1, II
          AW(I)=ABS(W(INDICEESP, I))
          IF (VALEURMAXN(INDICEESP).GT.W(INDICEESP, I)) THEN
              VALEURMAXN(INDICEESP)=W(INDICEESP, I)
              TIMMAXN(INDICEESP)=TIMES*1000
              IRN(INDICEESP)=I
          ENDIF
          IF (VALEURMAXP(INDICEESP).LT.W(INDICEESP, I)) THEN
              VALEURMAXP(INDICEESP)=W(INDICEESP, I)
              TIMMAXP(INDICEESP)=TIMES*1000
              IRP(INDICEESP)=I
          ENDIF
465  CONTINUE
C
C-----
C      Classement des valeur absolues des coefficients de sensibilites
C
      CALL TRIER (AW, II, IU, IDUM)
C
C-----
C      Trie les valeurs negatives et les valeurs positives relative %
C      a la valeur maximale de sensibilite
C
      IN=0
      IP=0
      DO 490, I=1, II
          IF (W(INDICEESP, IU(I))) 470, 490, 480
C      Recherche des valeurs negatives (W<0)
470      IN=IN+1
          IUN(IN)=IU(I)
          WN(IN)=W(INDICEESP, IU(I))
          GOTO 490
C      Recherche des valeurs positives (W>0)
480      IP=IP+1
          IUP(IP)= IU(I)
          WP(IP)= W(INDICEESP, IU(I))
490      CONTINUE
C

```

### III.3 : Fichiers sources : CKSENS, CKRANA

```

C-----
C
C          Sortie des resultats
C
C-----
C  Affichage des reactions preponderentes avec leur
C  coefficient de sensibilite positive. (cksensp)
C
C          WRITE (LSAVE2,500) TIMES*1000, (IUP (J) ,WP (J) ,J=1, IC)
C
C-----
C  Affichage des reactions preponderentes avec leur
C  coefficient de sensibilite negative. (cksensn)
C
C          WRITE (LSAVE4,500) TIMES*1000, (IUN (J) ,WN (J) ,J=1, IC)
500      FORMAT (F8.4,50 (I5, ' ',E10.4))
C-----
C  Affichage des reactions preponderentes (cksens.out)
C
C          IF ((TIMES*1000.GE.TRED).AND.(NRED.NE.5)
C          IF ((NRED.NE.5).AND.(IU(1).NE.II)
1          .AND.(INDICEESP.EQ.KRED+1)) THEN
          NRED=5
          DO 505, I=1,II
              WRITE (LSAVE6,507) IU (I) ,W (INDICEESP, IU (I))
505      CONTINUE
          ENDIF
507      FORMAT (I5, ' ',E10.4)
C-----
C  Affichage des coefficients de sensibilite pour les reactions demandees
C  cksensr
C
C          IF (NR.EQ.0) THEN
C              GOTO 450
C          ENDIF
C          WRITE (LSAVE3,510) TIMES*1000, (W (INDICEESP, IS (J) ) ,J=1,NR)
510      FORMAT (F7.3, ' ',5X,10 (E10.4, ' ',4X))
C-----
C  neveu pas du temps
C
C          GOTO 450
C-----
C  Affichage les coefficients de sensibilite maximal et le temps dans
C  le quel ces valeurs sont prises pour les reactions demandees
C  cksensm
C
515      IF (NR.EQ.0) THEN
C              GOTO 600
C          ENDIF
C          WRITE (LSAVE5,*)
C          IF (KI.EQ.0) THEN
C              WRITE (LSAVE5,*) ' temperature '
C          ELSE
C              WRITE (LSAVE5,430) KI, KSYM(KI)
C          ENDIF
C          WRITE (LSAVE5,425)
C          WRITE (LSAVE5,520)
520      FORMAT (/ ' N . Reaction | '
1          ' Time / ms | Coeff max.',/,

```

### Annexe III : Exemple d'application de la technique de réduction

```

2      '-----|-----',
3      '-|-----')
      DO 530, I=1,NR
          IS(I)=RAC(I)
          WRITE (LSAVE5,540) IS(I), TAB_REACTION(IS(I)),
1          TIMMAX(I),VALEURMAX(I)
          VALEURMAX(I)=0
530     CONTINUE
540     FORMAT(I4,'. ',A30,' | ',F9.5,' | ',E10.4)
          WRITE (LSAVE5,550)
550     FORMAT ('-----',
1          '-----',/)
C
C-----
C     Espece/temperature suivant
C
600    CONTINUE
C
C-----
C     Affichage les coefficients de sensibilite maximal et le temps
C     dans le quel ces valeurs et les reactions concernees et pour
C     les especes demandees : cksensm
C
      WRITE(LSAVE5,287)
      WRITE(LSAVE5,640)
      WRITE(LSAVE5,287)
      WRITE(LSAVE5,650)
      WRITE(LSAVE5,670)
610    DO 620,Kr=1,NF
          KI=TAB(Kr)
          IF (KI.EQ.0) THEN
              WRITE(LSAVE5,680)0, 'Temp          ', VALEURMAXP(1), TIMMAXP(1),
1              IRP(1),TAB_REACTION(IRP(1))
          ELSE
              WRITE(LSAVE5,680) KI, KSYM(KI), VALEURMAXP(KI+1), TIMMAXP(KI+1),
1              IRP(KI+1),TAB_REACTION(IRP(KI+1))
          ENDIF
620    CONTINUE
          WRITE(LSAVE5,690)
          WRITE(LSAVE5,660)
          WRITE(LSAVE5,670)
          DO 630,Kr=1,NF
              KI=TAB(Kr)
              IF (KI.EQ.0) THEN
                  WRITE(LSAVE5,680)0, 'Temp          ', VALEURMAXN(1), TIMMAXN(1),
1                  IRN(1),TAB_REACTION(IRN(1))
              ELSE
                  WRITE(LSAVE5,680) KI, KSYM(KI), VALEURMAXN(KI+1), TIMMAXN(KI+1),
1                  IRN(KI+1),TAB_REACTION(IRN(KI+1))
              ENDIF
630    CONTINUE
          WRITE(LSAVE5,690)
640    FORMAT('Maximum Sensibility Coefficients of all the reactions',
1          ' and for each species')
650    FORMAT(/,'          *** Species with positive sensitivity',
1          ' coefficient ***',/)
660    FORMAT(/,'          *** Species with negative sensitivity',
1          ' coefficient ***',/)
670    FORMAT(/'      N Name          |      Coeff max.  |',
1          '      Time / ms          |      N Reaction  ',/,
2          '-----|-----',
3          '--|-----')
680    FORMAT(I4,'. ',A, ' | ',E10.4,' | ',F12.10,' | ',
1          I4,'. ',A)

```

### III.3 : Fichiers sources : CKSENS, CKRANA

```
690  FORMAT (' -----',  
1      ' -----' /, /)  
      END
```

## III.3.2 Sous-programme CKRANA

```

PROGRAM CKRANA

C
CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC
C   Programme CKRANA: Analyse des vitesses de toutes les reactions
C
C           du mecanisme
C
C   Unites gerees par CKRANA:
C   nom de variable   N° d'unite   nature de l'unite ou du fichier
C   LIN                5           lecture clavier
C   LOUT               6           affichage ecran
C   LSAVE1             8           fichier binaire solution (rsave)
C   LSAVE2             9           fichier ascii cksup.out
C   LSAVE3            10           fichier ascii ckrana.f
C   LSAVE4            11           fichier ascii ckrana.c
C   LSAVE5            12           fichier ascii ckrana.g
C   LSAVE6            13           fichier ascii mech.red
C   LSAVE7             7           fichier ascii cksens.out
C   LSAVE9            14           fichier ascii ckfastrl.out
C   LINK              25           fichier lien cklink par exemple
C
C   NNN   : nombre de points dans le fichier binaire solution
C   NMM   : nombre d'elements dans le mecanisme
C   NKK   : nombre d'especes dans le mecanisme
C   NII   : nombre de reactions dans le mecanisme
C   TAB   : tableau des numeros de vecteur a traiter
C   TAB-REACTION : tableau des equations de reaction
CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC'
C'

IMPLICIT REAL (A-H, O-Z), INTEGER (I-N)

```

### III.3 : Fichiers sources : CKSENS, CKRANA

```
PARAMETER ( LENIWK = 5000000, LENRWK = 50000000, LENCWK = 2000,
1          LENSYM = 16)
PARAMETER (NMM=5,NKK=1500,NII=5000)
PARAMETER (NSYSM=NKK+1)

LOGICAL  LSENS, KERR, EXISTE

CHARACTER VERS*(LENSYM),PREC*(LENSYM)
CHARACTER CWORK(LENCWK)*(LENSYM)
CHARACTER KSYM(NKK)*(LENSYM),LINE*150
CHARACTER TAB_REACTION(NII)*60

DIMENSION Y(NKK),X(NKK),W(NSYSM,NII),NS(NII,LENCWK),NESPK(NKK)
DIMENSION IWORK(LENIWK),RWORK(LENRWK),NUKI(NKK,NII)
DIMENSION TIMEN(LENCWK)
DIMENSION Q(NII),QF(NII),QR(NII),AQ(NII),QN(NII,LENCWK),NRADS(NII)
DIMENSION IU(NII),IR(NII),IDUM(NII),IUF(NII),IUD(NII),IDF(NII)
DIMENSION NRRED(NII),NRNON(NII),NENON(NKK),NDK(NKK),ADK(NKK)
DIMENSION RFA(NII),RFB(NII),RFE(NII),AKI(NKK,NII),NRSEN(NII)
DIMENSION RRA(NII),RRB(NII),RRE(NII),IFOP(NII),FPAR(8,NII)

DATA LIN/5/,LOUT/6/,LSAVE1/8/,LSAVE2/9/,LSAVE3/10/,
1  LSAVE4/11/,LSAVE5/12/,LSAVE6/13/,LSAVE7/7/,LSAVE9/14/,
2  LINK/25/,R/1.987/,INDICE/10/,NRPG/50/

C
C-----
C  Affichage du role du programme
C
WRITE (LOUT, 10)
10  FORMAT('Program CKRANA:',/,/,
1'- Mechanism reduction based on analysis rates and sensibility',
2'  of reaction(mech.red, cksup.out, ckfastrl.out).'/,
```

### Annexe III : Exemple d'application de la technique de réduction

```
3'- Drawing a rate planning (formation, consumption)for all the',
4' reactions of the mechanism over a time interval',
5' (ckrana.f, ckrana.c).'/,
6'- Drawing a general rate planning for the major ',
7'reactions rates over a time interval(ckrana.g).'/,/,
8'- Rates are in mole/s.cm3'//)

C
C-----
C   Test de l'existence du fichier cklink.
C   S'il existe pas le programme est stoppe
C
C   INQUIRE(FILE='cklink',EXIST=EXISTE)
C   IF (.NOT.(EXISTE)) THEN
C       WRITE(LOUT,*) 'File cklink not found'
C       STOP
C   ENDIF
C   OPEN (LINK, STATUS='OLD', FORM='UNFORMATTED', FILE = 'cklink')
C
C-----
C   Saisie du nom du fichier binaire de resultats et test
C   de son existence.
C   S'il n'existe pas une nouvelle saisie est demandee
C
20  WRITE(LOUT,30)
30  FORMAT(/,/'Enter the name of the binary solution file',
1    ' (rsave for example):')
    WRITE(LOUT,*) ' '
    READ(LIN,'(A)') LINE
    WRITE(LOUT,*) ' '
    WRITE(LOUT,*) ' '
    IF (LINE.EQ.'') LINE='rsave'
    INQUIRE(FILE=LINE,EXIST=EXISTE)
```

### III.3 : Fichiers sources : CKSENS, CKRANA

```
IF (.NOT.(EXISTE)) THEN
    WRITE (LOUT,*)'File doesn't exist'
    GOTO 20
ENDIF
OPEN (LSAVE1, STATUS='OLD', FORM='UNFORMATTED', FILE = LINE)
C
C OUTPUT UNITS
C-----
C On teste si le fichier cksup.out existe.
C Si c'est le cas, on le supprime, car sinon il y a generation
C d'une erreur car il est ouvert a l'etat NEW
C'
INQUIRE(FILE='cksup.out',EXIST=EXISTE)
IF (EXISTE) THEN
    OPEN (LSAVE2, STATUS='OLD',FILE = 'cksup.out')
    CLOSE(LSAVE2,STATUS='DELETE')
ENDIF
OPEN (LSAVE2, STATUS='NEW',FORM='FORMATTED',FILE = 'cksup.out')
C
C-----
C On teste si le fichier ckрана.f existe.
C Si c'est le cas, on le supprime, car sinon il y a generation
C d'une erreur car il est ouvert a l'etat NEW
C'
INQUIRE(FILE='ckрана.f',EXIST=EXISTE)
IF (EXISTE) THEN
    OPEN (LSAVE3, STATUS='OLD',FILE = 'ckрана.f')
    CLOSE(LSAVE3,STATUS='DELETE')
ENDIF
OPEN (LSAVE3, STATUS='NEW',FORM='FORMATTED',FILE = 'ckрана.f')
C
C-----
```

### Annexe III : Exemple d'application de la technique de réduction

```
C      On teste si le fichier ckrana.c existe.
C      Si c'est le cas, on le supprime, car sinon il y a generation
C      d'une erreur car il est ouvert a l'etat NEW
C'
      INQUIRE(FILE='ckrana.c',EXIST=EXISTE)
      IF (EXISTE) THEN
          OPEN (LSAVE4, STATUS='OLD',FILE = 'ckrana.c')
          CLOSE(LSAVE4,STATUS='DELETE')
      ENDIF
      OPEN (LSAVE4, STATUS='NEW',FORM='FORMATTED',FILE = 'ckrana.c')
C
C-----
C      On teste si le fichier ckrana.g existe.
C      Si c'est le cas, on le supprime, car sinon il y a generation
C      d'une erreur car il est ouvert a l'etat NEW
C'
      INQUIRE(FILE='ckrana.g',EXIST=EXISTE)
      IF (EXISTE) THEN
          OPEN (LSAVE5, STATUS='OLD',FILE = 'ckrana.g')
          CLOSE(LSAVE5,STATUS='DELETE')
      ENDIF
      OPEN (LSAVE5, STATUS='NEW',FORM='FORMATTED',FILE = 'ckrana.g')
C
C-----
C      On teste si le fichier mech.red existe.
C      Si c'est le cas, on le supprime, car sinon il y a generation
C      d'une erreur car il est ouvert a l'etat NEW
C'
      INQUIRE(FILE='mech.red',EXIST=EXISTE)
      IF (EXISTE) THEN
          OPEN (LSAVE6, STATUS='OLD',FILE = 'mech.red')
          CLOSE(LSAVE6,STATUS='DELETE')
```

### III.3 : Fichiers sources : CKSENS, CKRANA

```
ENDIF

OPEN (LSAVE6, STATUS='NEW',FORM='FORMATTED',FILE = 'mech.red')

C
C-----
C   On teste si le fichier cksens.out existe.
C   Si c'est le cas, on l'ouvre
C
C
IRR=1

INQUIRE(FILE='cksens.out',EXIST=EXISTE)

IF (EXISTE) THEN

    OPEN (LSAVE7, STATUS='OLD',FILE = 'cksens.out')

32    READ (LSAVE7,*,END=35)NRSEN(IRR),CSR

    IRR=IRR+1

    GOTO 32

ENDIF

C
C-----
C   On teste si le fichier ckfastrl.out existe.
C   Si c'est le cas, on le supprime, car sinon il y a generation
C   d'une erreur car il est ouvert a l'etat NEW
C'
35 INQUIRE(FILE='ckfastrl.out',EXIST=EXISTE)

IF (EXISTE) THEN

    OPEN (LSAVE9, STATUS='OLD',FILE = 'ckfastrl.out')

    CLOSE(LSAVE9,STATUS='DELETE')

ENDIF

OPEN (LSAVE9, STATUS='NEW',FORM='FORMATTED',FILE = 'ckfastrl.out')

C
C-----
C   Saisie du temps des reactions majoritaires qui particibe au
C   planning globale.
C
C
```

### Annexe III : Exemple d'application de la technique de réduction

```
WRITE (LOUT,38)
READ (LIN,*) TPLN
WRITE (LOUT,*) ''
38 FORMAT('Enter the time(ms) of globale planning majors reactions')
C
C-----
C   Saisie de la valeur seuil du taux de vitesse pour la suppression
C   des reactions
C
WRITE (LOUT,39)
READ (LIN,*) SEL
WRITE (LOUT,*) ''
39 FORMAT('Enter the threshold of reaction rate ratio for reduction')
C
C-----
C   Saisie du nombre de reactions sensibles a retenir pour l''analyse
C   de reduction (IRED)
C
WRITE (LOUT,40)
READ (LIN,*) IRED
WRITE (LOUT,*) ''
IF (IRED.GT.IRR-1) THEN
    IRED=IRR-1
    WRITE (LOUT,42) IRED
ENDIF
40 FORMAT('Enter the number of sensible reactions for the reduction',
1' analysis')
42 FORMAT('/the number of sensible reactions for the',
1      ' reduction analysis is= ',I5,/)
C
C-----
C   Verification des parametres liés a la taile du mecanisme
```

### III.3 : Fichiers sources : CKSENS, CKRANA

```
C   Lecture de ces parametres dans le fichier cklink
C
      REWIND(LINK)
      READ (LINK) VERS, PREC, KERR
      READ (LINK) LENICK, LENRCK, LENCCK, MM, KK, II, MAXSP,
1     MAXTB, MAXTP, NPC, NPAR, NTAR, NFAR, NREV, NFAL,
2     NTHB, NTEL, NRTL, NWL, NCHRG
C
C-----
C   On teste si les nombres d'elements (NMM), d'especes (NKK)
C   et de reactions (NII) sont >= a ceux du mecanisme (MM, KK, II)
C   Sinon on stoppe le programme
C
      IF (NMM.GE.MM .AND. NKK.GT.KK .AND. NII.GT.II) GOTO 45
      WRITE(LOUT,50)
      WRITE(LOUT,60)
      WRITE(LOUT,70)
      WRITE(LOUT,80) NMM,MM
      WRITE(LOUT,90) NKK, KK
      WRITE(LOUT,100) NII, II
      STOP
45  CONTINUE
C
50  FORMAT(/,2X,'test of numbers of elements, species, and reactions')
60  FORMAT(/,15X,'parameters',/,11X,'used required')
70  FORMAT(/,2X,'at least one number is too small')
80  FORMAT(2X,'elements ',I8,I8)
90  FORMAT(2X,'species ',I8,I8)
100 FORMAT(2X,'reactions',I8,I8)
C
C-----
C   On teste si les tailles des tableaux de travail
```

### Annexe III : Exemple d'application de la technique de réduction

```
C      (LENIWK,LENRWK,LENCWK) utilises dans le programme sont >=
C      a celles requises par le mecanisme (LENICK,LENRCK,LENCCK)
C
      IF (LENIWK.GE.LENICK .AND. LENRWK.GE.LENRCK .AND.
1      LENCWK.GE.LENCCK) GOTO 110
      WRITE (LOUT,120)
      WRITE (LOUT,60)
      WRITE (LOUT,70)
      WRITE (LOUT,130) LENIWK,LENICK
      WRITE (LOUT,140) LENRWK,LENRCK
      WRITE (LOUT,150) LENCWK,LENCCK
      STOP
110  CONTINUE
      120  FORMAT(/,2X,'test of size of work arrays')
      130  FORMAT(2X,'integer ',I8,I8)
      140  FORMAT(2X,'real ',I8,I8)
      150  FORMAT(2X,'character ',I8,I8)
C
C-----
C      Initialisation de CHEMKIN
C
      WRITE (LOUT,155)
155  FORMAT('Please wait for the initiation of CHEMKIN library ...')
      CALL CKINIT (LENIWK,LENRWK,LENCWK,LINK,LOUT,IWORK,RWORK,CWORK)
      CALL CKINDX (IWORK,RWORK,MM,KK,II,NFIT)
      CALL CKSYMS (CWORK,LOUT,KSYS,KERR)
      CALL CKRP (IWORK,RWORK,RU,RUC,PATM)
      CALL CKNU (NKK,IWORK,RWORK,NUKI)
      CALL CKTHB (NKK,IWORK,RWORK,AKI)
C      CALL CKFAL (8,IWORK,RWORK,IFOP,KFAL,FPAR)
C
```

### III.3 : Fichiers sources : CKSENS, CKRANA

```
C-----
C      Lecture des parametres cinetique directes et inverses
C      pour les reactions du mecanisme
C
C      CALL CKABE(IWORK, RWORK, RFA, RFB, RFE)
C      CALL CKRABE(IWORK,RWORK, RRA, RRB, RRE)
C
C-----
C      Lecture des chaines de reactions du mecanisme
C
C      DO 160, I=1, II
C      CALL CKSYMR(I, LOUT, IWORK, RWORK, CWORK, LT, TAB_REACTION(I), KERR)
160 CONTINUE
C
C-----
C      Eciture des elements dans le mech reduit.
C
C      WRITE (LSAVE6,*) 'ELEMENTS'
C      WRITE (LSAVE6,*) 'h c o n a r'
C      WRITE (LSAVE6,*) 'END'
C      WRITE (LSAVE6,*)
C      WRITE (LSAVE6,*) 'SPECIES'
C
C-----
C      Recuperation des conditions initiales par lecture du premier
C      pas de temps du fichier binaire solution
C
C      REWIND(LSAVE1)
C      READ (LSAVE1) LSENS
C      READ (LSAVE1) NSYS, KK, II
C      READ (LSAVE1, END=170) TIMES, P, TEMP, (Y(K), K=1, KK)
C      IF (LSENS) THEN
```

### Annexe III : Exemple d'application de la technique de réduction

```
      READ (LSAVE1) ((W(J,I),J=1,NSYS), I=1,II)

      ENDIF

      TIMEMIN=TIME

      GOTO 180

170  WRITE (LOUT,*) 'Binary solution file does''nt contain any data'

      STOP

180  CONTINUE

C

C-----

C      Appel a CKYTX pour calculer les fractions molaires X
C      a partir des fractions massiques Y.
C
C      CALL CKYTX (Y,IWORK,RWORK,X)

C

C-----

C      Affichage a l'ecran et ecriture dans ckvitr des conditions
C      initiales.
C
C      Rm : l' unite de pression dans SENKIN est le dyne/cm2
C
C      1 atm = 1.0325 E+6 dyne/cm2

C

      WRITE (LOUT,190) TEMP, P/1013250

      WRITE (LSAVE2, 190) TEMP, P/1013250

      WRITE (LSAVE3, 190) TEMP, P/1013250

      WRITE (LSAVE4, 190) TEMP, P/1013250

      WRITE (LSAVE5, 190) TEMP, P/1013250

      WRITE (LSAVE9, 190) TEMP, P/1013250

      WRITE (LOUT,200)

      WRITE (LSAVE2,200)

      WRITE (LSAVE3,200)

      WRITE (LSAVE4,200)

      WRITE (LSAVE5,200)

      WRITE (LSAVE9,200)
```

### III.3 : Fichiers sources : CKSENS, CKRANA

```
190  FORMAT (/,/'Initial conditions:',//,
1' _____'//,/,
2    'Temperature:  ',F7.2,' / K'//,
3    'Pressure   :  ',F7.3,' / atm')
200  FORMAT(/'Mixture composition:',//,/,
1    'Species           Mole fraction',
2    /,'-----')
210  FORMAT(A16,' ',E10.4)
220  FORMAT (' _____')
C
C-----
C    recherche des reactifs par recherche des Y non nuls
C
DO 230,I=1, KK
    IF (Y(I).EQ.0) GOTO 230
    WRITE (LOUT,210) KSYM(I),X(I)
    WRITE (LSAVE2,210) KSYM(I),X(I)
    WRITE (LSAVE3,210) KSYM(I),X(I)
    WRITE (LSAVE4,210) KSYM(I),X(I)
    WRITE (LSAVE5,210) KSYM(I),X(I)
    WRITE (LSAVE9,210) KSYM(I),X(I)
230  CONTINUE
    WRITE (LOUT,220)
    WRITE (LSAVE2,220)
    WRITE (LSAVE3,220)
    WRITE (LSAVE4,220)
    WRITE (LSAVE5,220)
    WRITE (LSAVE9,220)
C
C-----
C    Affichage a l'ecran du premier et du dernier pas de temps
C    sauvgardes dans le fichier binaire
```

### Annexe III : Exemple d'application de la technique de réduction

```
C'  
240 READ (LSAVE1,END=250) TIME,P,TEMP,(Y(K),K=1,KK)  
    IF (LSENS) THEN  
        READ (LSAVE1) ((W(J,I),J=1,NSYS), I=1,II)  
    ENDIF  
    GOTO 240  
250 TIMEMAX = TIME  
    WRITE(LOUT,*) ' '  
    WRITE(LOUT,260) (TIMEMIN*1000), (TIMEMAX*1000)  
260 FORMAT(/,'First and last time steps in the binary solution ',  
1      'file :',/,F5.2,' to ',F6.2,' / ms')
```

C

C-----

C Lecture du temps initial et du temps final pour l'analyse

C'

```
    WRITE (LOUT,*) ''  
    WRITE (LOUT,270)  
270 FORMAT ('Enter the initial and final times in ms for the ',  
1          '')  
    READ (LIN,*) TIMIN, TIMFI
```

C

C-----

C Verifie le temps du planning globale ne depasse pas le temps

C final.

C

```
    IF (TPLN.GT.TIMFI) THEN
```

```
        TPLN=TIMFI
```

```
    ENDIF
```

```
    IF (TPLN.LT.TIMIN) THEN
```

```
        TPLN=TIMIN
```

```
    ENDIF
```

C

### III.3 : Fichiers sources : CKSENS, CKRANA

```
C-----
C      Si le temps saisi est plus grand que le dernier pas
C      de temps, alors on choisit le dernier pas de temps.
C
      IF (TIMFI.GT.(TIMEMAX*1000)) THEN
          TIMFI = (TIMEMAX*1000)
      ENDIF
C
C-----
C      Affichage a l'ecran du premier et du dernier pas de temps
C      a retenir pour l'analyse
C
      WRITE (LOUT,*) ' '
      WRITE (LOUT,275) TIMIN, TIMFI
      WRITE (LSAVE2,275) TIMIN, TIMFI
      WRITE (LSAVE3,275) TIMIN, TIMFI
      WRITE (LSAVE4,275) TIMIN, TIMFI
      WRITE (LSAVE5,275) TIMIN, TIMFI
      WRITE (LSAVE9,275) TIMIN, TIMFI
275  FORMAT(/'First and last time steps for the analysis:',
1      /,F6.3,' to ',F6.3,' / ms'/,/)
      WRITE (LSAVE2,277) SEL
      WRITE (LSAVE9,277) SEL
277  FORMAT(/'Threshold of the analysis of reaction rates:',
1      1PE10.3,/,/)
      WRITE (LSAVE2,279) IRED
      WRITE (LSAVE9,279) IRED
279  FORMAT(/'Number of rate-limiting reactions',
1      ' (threshold Nrl):',I5,/)
      WRITE (LSAVE9,300)
300  FORMAT(/'List of suppressed reactions'/)
      WRITE (LOUT,310)
```

### Annexe III : Exemple d'application de la technique de réduction

```
310 FORMAT('Please wait for the calcul ...')
C
C-----
C   Ecriture des entetes a l''ecran et dans les fichiers ckрана.f
C   et ckрана.c
C
350 WRITE (LSAVE3,*) '      Formation reactions:'
      WRITE (LSAVE4,*) '      Consumption reactions:'
      WRITE (LSAVE3,*) '      -----'
      WRITE (LSAVE4,*) '      -----'
      WRITE (LSAVE3,370)
      WRITE (LSAVE4,370)
      WRITE (LSAVE3,360)
      WRITE (LSAVE4,360)
      WRITE (LSAVE3,370)
      WRITE (LSAVE4,370)
360 FORMAT(/,'Time / ms, M.R. N°1, Rate, M.R. N°2, Rate, ... ',
1      ' . ,M.R. N°n, Rate')
370 FORMAT(' _____',
1      ' _____')
C
C-----
C   Eciture des numeros et des equations de reaction dans
C   ckрана.red et ckfastrl.out.
C
      WRITE (LSAVE2,*) 'N      Reaction'
      WRITE (LSAVE9,*) 'N      Fast reactions'
C
C
C-----
C   Lecture sequentielle des donnees du fichier binaire
C
```

### III.3 : Fichiers sources : CKSENS, CKRANA

```
REWIND (LSAVE1)

READ (LSAVE1) LSENS

READ (LSAVE1) NSYS, KK, II

400 READ (LSAVE1, END=473) TIME, P, TEMP, (Y(K), K=1, KK)

IF (LSENS) THEN

    READ (LSAVE1) ((W(J, I), J=1, NSYS), I=1, II)

ENDIF

C

C-----

C   Condition pour le calcul dans l'interval de temps choisi
C'

    IF (TIME*1000.LT.TIMIN) THEN

        GOTO 400

    ENDIF

    N=N+1

    TIMEN(N)=TIME*1000

C

C-----

C   Saisie le pas du temps pour les reactions du planning globale
C

    IF ((TIMEN(N).GE.TPLN).AND.(NPLN.EQ.0)) THEN

        NPLN=N

    ENDIF

C

C-----

C   Appel a CKQ pour calculer la vitesse directe, inverse et nette
C   de la reaction.
C   voir la fin du programme pour CKQ

C

    CALL CKQ (P, TEMP, Y, IWORK, RWORK, QF, QR, Q)

C

C-----
```

### Annexe III : Exemple d'application de la technique de réduction

C Recherche de la valeur maximale AQMAX de vitesse nette (en  
C valeur absolue) des reactions du mecanisme au pas de temps N  
C

```
AQMAX=0.
```

```
DO 410 I = 1,II
```

```
IF (AQMAX.LT.ABS(Q(I))) THEN
```

```
    AQMAX=ABS(Q(I))
```

```
ENDIF
```

```
410 CONTINUE
```

C

C-----

C Calcul des taux de vitesse AQ (valeur absolue) et QN  
C de toutes les reactions du mecanisme par rapport a AQMAX

C

```
DO 415 I = 1,II
```

```
    AQ(I) = 100*ABS(Q(I))/AQMAX
```

```
    QN(I,N)=100*Q(I)/AQMAX
```

C

C-----

C Selection des reactions qui ont un taux de vitesse inferieur  
C au seuil SEL

C

```
IF (AQ(I)/100.LT.SEL) THEN
```

```
    NS(I,N)=1
```

```
ENDIF
```

```
415 CONTINUE
```

C

C-----

C Classement des taux de vitesse AQ des reactions

C

```
CALL TRIER (AQ,II,IU,IDUM)
```

C

### III.3 : Fichiers sources : CKSENS, CKRANA

```
C-----
C      Creation de IUF et IUD, vecteurs des nombres de reactions de
C      formation
C      et de destruction
C
C          ID=0
C          IB=0
C          DO 440, I=1, II
C              IF (N.EQ.NPLN) IR(I)=IU(I)
C              IF (Q(IU(I))) 420,440,430
C      Reaction de destruction (Q<0)
C      420          ID=ID+1
C                  IUD(ID)=IU(I)
C                  IDF(IU(I))=-ID-IB
C                  GOTO 440
C      Reaction de formation (Q>0)
C      430          IB=IB+1
C                  IUF(IB)=IU(I)
C                  IDF(IU(I))=ID+IB
C      440          CONTINUE
C
C-----
C      Le nombre de reactions a analyser est limite par la valeur INDICE.
C      Gestion des cas ou les nombres de reactions sont < a INDICE
C
C          INDF=0
C          INDD=0
C          DO 450 I=1, INDICE
C              IF (IUF(I).GT.0) THEN
C                  INDF=INDF+1
C              ENDIF
C              IF (IUD(I).GT.0) THEN
```

### Annexe III : Exemple d'application de la technique de réduction

```

                                INDD=INDD+1

                                ENDIF

450          CONTINUE

C
C-----
C      Ecriture des resultats pour les reactions de formation,
C      destruction.
C      Numero de reaction - Rate sur ckrana.f, ckrana.c
C
                                WRITE (LSAVE3,460) TIME*1000, (IUF(I), I=1, INDF)
                                WRITE (LSAVE4,460) TIME*1000, (IUD(I), I=1, INDD)
460          FORMAT(F8.4, ', ', 50(I6, ', '))

C
C-----
C      Lecture des donnees du pas de temps suivant
C
                                IF (TIME*1000.LT.TIMFI) THEN
                                    GOTO 400
                                ENDIF

C
C-----
C      Ecriture des entetes a l'ecran et dans le fichier ckrana.g
C
                                WRITE (LSAVE5,462) (IR(I), I=1, NRPG)
462          FORMAT('Time / ms', ', ', 4000(I5, ', '))

C
C-----
C      Eciture dans ckrana.g des resultats
C
                                DO 465, J=1,N
                                    WRITE (LSAVE5,470) TIMEN(J), (QN(IR(I), J), I=1, NRPG)
465          CONTINUE
```

### III.3 : Fichiers sources : CKSENS, CKRANA

```
470  FORMAT (F8.4, ', ', ', 5000 (F10.5, ', '))
C
C-----
C      Ecriture dans ckрана.g des reaction etudiees
C
473  WRITE (LSAVE5,500)
      DO 471, I=1,NRPG
          IS=IR(I)
          WRITE (LSAVE5,330) IS, TAB_REACTION(IS)
471  CONTINUE
500  FORMAT (/,/, 'N ',10X, 'Reaction')
330  FORMAT (I5,2X,A)
C
C-----
C      Selection des reactions qui ont un taux de vitesse inferieur
C      a la valeur SEL pour toute la duree du calcul (NOUI=0), sinon
C      NOUI=1.
C
      DO 480, I=1,II
          NOUI=0
          DO 475, J=1,N
              IF (NS(I,J).EQ.0) THEN
                  NOUI=1
              ENDIF
475      CONTINUE
C
C-----
C      Ecriture dans ckfastrl.out des reactions conservees par l'analyse
C      de vitesse (NOUI=1)
C
      IF (NOUI.EQ.1) THEN
          NVIT=NVIT+1
```

### Annexe III : Exemple d'application de la technique de réduction

```
WRITE (LSAVE9,485) I,TAB_REACTION(I)

ENDIF

C-----
C Selection des reactions qui ont pas de sensibilit majoritaire
C (NOUI=0), sinon NOUI=1.
C
      IF (EXISTE) THEN
            DO 477,JJ=1,IRED
                  IF (NRSEN(JJ).EQ.I) THEN
C
C Selection des reactions rajoutees au mecanisme reduit par
C l'analyse de sensibilite.
C
                        IF (NOUI.EQ.0) THEN
                                NRAD=NRAD+1
                                NRADS (NRAD) =I
                        ENDIF
                                NOUI=1
                        ENDIF
            CONTINUE
    477
    ENDIF

C-----
C Ecriture dans ckрана.red des reactions a supprimer (NOUI=0)
C Ranger les numeros de reaction a supprimer dans NRRED
C Ranger les numeros de reaction a conserver dans NRNON
C ND, NO sont les nombres de reactions a supprimer et a conserver.
C
      IF (NOUI.EQ.0) THEN
            WRITE (LSAVE2,485) I,TAB_REACTION(I)
            ND=ND+1
```

### III.3 : Fichiers sources : CKSENS, CKRANA

```
NRRED (ND) =I

ELSE

NO=NO+1

NRNON (NO) =I

ENDIF

480 CONTINUE

WRITE (LSAVE9, *)

WRITE (LSAVE9, *) 'Number of fast reactions:', NVIT

485 FORMAT (I5, 3X, A)

C

C-----

C Initialisation de tableau des numero des especes a conservees a-1

C Selection des especes a supprimer

C

DO 488, K=1, KK

NESPK (K) = -1

488 CONTINUE

C

C-----

C Selection des especes qui doivent etre conservees : elles

C interviennent dans les reactions non supprimant

C

DO 490, J=1, NO

DO 489, K=1, KK

IF (ABS (NUKI (K, NRNON (J))) .GT. 0) THEN

NESPK (K) = K

ENDIF

489 CONTINUE

490 CONTINUE

C

C-----

C Ecriture dans cksup.out des especes a supprimer (NESPK (K) = -1)
```

### Annexe III : Exemple d'application de la technique de réduction

```
C      NSS est le nombre d'especes a supprimer
C
      WRITE (LSAVE9,300)
300  FORMAT(/'List of suppressed species'/)
      DO 493, K=1, KK
          IF ((NESPK(K).EQ.-1).AND.(KSYM(K).NE.'n2')
1          .AND.(KSYM(K).NE.'ar')) THEN
              WRITE (LSAVE2,494) K, KSYM(K)
              NSS=NSS+1
          ELSE
              NEO=NEO+1
              NENON (NEO) =K
          ENDIF
493  CONTINUE
      WRITE (LSAVE2,487) ND
      WRITE (LSAVE2,505) NSS
487  FORMAT(/,/, 'Number of suppressed reactions:', I5)
494  FORMAT (I5, '.', A20)
505  FORMAT(/,/, 'Number of suppressed species:', I5)
C
C-----
C      Ecriture dans mech.red les noms des especes.
C
      KSYM(KK+1) = " "
      DO 506, J=1, 3
          NENON (NEO+J) =KK+1
506  CONTINUE
      DO 509, J=1, NEO, 4
          MK=J+3
          IF (MK.GT.KK) THEN
              MK=KK
          ENDIF
```

### III.3 : Fichiers sources : CKSENS, CKRANA

```
WRITE (LSAVE6, 507) (KSYM(NENON(K)), K=J, MK)

509 CONTINUE

WRITE (LSAVE6, *) 'END'

WRITE (LSAVE6, *)

507 FORMAT(4(A20))

C
C-----
C   Ecriture dans mech.red les chaines des reactions.
C

WRITE (LSAVE6, *)

WRITE (LSAVE6, *) 'REACTIONS'

DO 510, J=1, NO

    N=NRNON(J)

    NK=0

    DO 520, K=1, KK

        IF (AKI(K, N) .NE. 1) THEN

            NK=NK+1

            NDK(NK) =K

            ADK(NK) =AKI(K, N)

        ENDIF

520 CONTINUE

WRITE (LSAVE6, 511) TAB_REACTION(N), RFA(N), RFB(N)/10, RFE(N)*R

IF (IFOP(N) .EQ. 0) THEN

    WRITE (LSAVE6, 512) RRA(N), RRB(N)/10, RRE(N)*R

ENDIF

IF (IFOP(N) .EQ. 1) THEN

WRITE (LSAVE6, 513) FPAR(1, N), FPAR(2, N)/10, FPAR(3, N)*R

ENDIF

IF (IFOP(N) .EQ. 2) THEN

    IF ((FPAR(1, N) .NE. 0)

1      .AND. (FPAR(2, N) .NE. 0)

2      .AND. (FPAR(3, N) .NE. 0)) THEN
```

### Annexe III : Exemple d'application de la technique de réduction

```
WRITE (LSAVE6, 513) FPAR(1, N), FPAR(2, N) / 10, FPAR(3, N) * R
      ENDIF
      WRITE (LSAVE6, 514) (FPAR(K, N), K=4, 8)
ENDIF
IF (IFOP(N) .EQ. 3) THEN
      IF ((FPAR(1, N) .NE. 0)
1      .AND. (FPAR(2, N) .NE. 0)
2      .AND. (FPAR(3, N) .NE. 0)) THEN
WRITE (LSAVE6, 513) FPAR(1, N), FPAR(2, N) / 10, FPAR(3, N) * R
      ENDIF
      WRITE (LSAVE6, 515) (FPAR(K, N), K=4, 6)
ENDIF
IF (IFOP(N) .EQ. 4) THEN
      IF ((FPAR(1, N) .NE. 0)
1      .AND. (FPAR(2, N) .NE. 0)
2      .AND. (FPAR(3, N) .NE. 0)) THEN
WRITE (LSAVE6, 513) FPAR(1, N), FPAR(2, N) / 10, FPAR(3, N) * R
      ENDIF
      WRITE (LSAVE6, 516) (FPAR(K, N), K=4, 7)
ENDIF
IF (NK.NE.0) THEN
      WRITE (LSAVE6, 517) (KSYM(NDK(K)), ADK(K), K=1, NK)
ENDIF
510 CONTINUE
      WRITE (LSAVE6, *) 'END'
511 FORMAT(A45, 1PE10.3, 1X, F7.2, 1X, 1PE10.3)
512 FORMAT(7X, 'rev / ', 1PE10.3, 1X, F7.2, 1X, 1PE10.3, ' /')
513 FORMAT(7X, 'low / ', 1PE10.3, 1X, F7.2, 1X, 1PE10.3, ' /')
514 FORMAT(7X, 'sri / ', 5(1PE10.3, 2X), ' /')
515 FORMAT(7X, 'troe / ', 3(1PE10.3, 2X), ' /')
516 FORMAT(7X, 'troe / ', 4(1PE10.3, 2X), ' /')
517 FORMAT(7X, 10(A5, '/ ', F4.1, '/ ', 2X))
```

### III.3 : Fichiers sources : CKSENS, CKRANA

```
C
C
C   Ecriture dans ckfastrl.out des reactions conservees par l'analyse de
C   sensibilite (reactions determinantes de vitesse).
C
WRITE (LSAVE9,*)
WRITE (LSAVE9,*) '      N Rate-limiting reaction'
WRITE (LSAVE9,*)
      WRITE (LSAVE9,*) ''
DO 540, JJ=1, IRED
      DO 530, IA=1, NRAD
            IF (NRSEN(JJ).EQ.NRADS(IA)) THEN
                  WRITE (LSAVE9,485) NRADS(IA), TAB_REACTION(NRADS(IA))
            ENDIF
530      CONTINUE
540 CONTINUE
      WRITE (LSAVE9,*)
      WRITE (LSAVE9,*) 'Number of rate-limiting reactions:', NRAD
END

C-----
C
      SUBROUTINE CKQ (P, T, Y, ICKWRK, RCKWRK, QF, QR, Q)
C
C   START PROLOGUE
C
C   SUBROUTINE CKQ (P, T, Y, ICKWRK, RCKWRK, QF, QR, Q)
C   Returns the forward, reverse and net rates for the reactions given
pressure,
C   temperature and mass fractions
C
C   INPUT
C
C   P      - Pressure.
```

### Annexe III : Exemple d'application de la technique de réduction

```
C          cgs units - dynes/cm**2
C          Data type - real scalar
C  T      - Temperature.
C          cgs units - K
C          Data type - real scalar
C  Y      - Mass fractions of the species.
C          cgs units - none
C          Data type - real array
C          Dimension Y(*) at least KK, the total number of
C          species.
C  ICKWRK - Array of integer workspace.
C          Data type - integer array
C          Dimension ICKWRK(*) at least LENIWK.
C  RCKWRK - Array of real work space.
C          Data type - real array
C          Dimension RCKWRK(*) at least LENRWK.
C
C  OUTPUT
C
C  QF      - Forward Rates for the reactions.
C          cgs units - moles/(cm**3*sec)
C          Data type - real array
C          Dimension QF(*) at least II, the total number of
C          reactions.
C  QR      - Reverse Rates for the reactions.
C          cgs units - moles/(cm**3*sec)
C          Data type - real array
C          Dimension QR(*) at least II, the total number of
C          reactions.
C  Q      - Net Rates for the reactions.
C          cgs units - moles/(cm**3*sec)
C          Data type - real array
```

### III.3 : Fichiers sources : CKSENS, CKRANA

```
C          Dimension Q(*) at least II, the total number of
C          reactions.
C
C          END PROLOGUE
C
          IMPLICIT REAL (A-H, O-Z), INTEGER (I-N)
          DIMENSION Y(*), ICKWRK(*), RCKWRK(*), Q(*), QF(*), QR(*)
          COMMON /CKSTRT/ NMM , NKK , NII , MXSP, MXTB, MXTP, NCP , NCP1,
1          NCP2, NCP2T, NPAR, NLAR, NFAR, NLAN, NFAL, NREV,
2          NTHB, NRLT, NWL,  IcMM, IcKK, IcNC, IcPH, IcCH,
3          IcNT, IcNU, IcNK, IcNS, IcNR, IcLT, IcRL, IcRV,
4          IcWL, IcFL, IcFO, ICKF, IcTB, IcKN, IcKT, NcAW,
5          NcWT, NcTT, NcAA, NcCO, NcRV, NcLT, NcRL, NcFL,
6          NcKT, NcWL, NcRU, NcRC, NcPA, NcK1, NcK2, NcK3,
7          NcK4, NcI1, NcI2, NcI3, NcI4
C
          CALL CKYTCP (P, T, Y, ICKWRK, RCKWRK, RCKWRK(NcK1))
          CALL CKRAT (RCKWRK, ICKWRK, NII, NKK, MXSP, MXTB, RCKWRK(NcRU),
1          RCKWRK(NcPA), T, RCKWRK(NcK1), ICKWRK(IcNS),
2          ICKWRK(IcNU), ICKWRK(IcNK), NPAR+1, RCKWRK(NcCO),
3          NREV, ICKWRK(IcRV), RCKWRK(NcRV), NFAL, ICKWRK(IcFL),
4          ICKWRK(IcFO), ICKWRK(IcKF), NFAR, RCKWRK(NcFL), NLAN,
5          NLAR, ICKWRK(IcLT), RCKWRK(NcLT), NRLT, ICKWRK(IcRL),
6          RCKWRK(NcRL), NTHB, ICKWRK(IcTB), ICKWRK(IcKN),
7          RCKWRK(NcKT), ICKWRK(IcKT), RCKWRK(NcK2),
8          RCKWRK(NcI1), RCKWRK(NcI2), RCKWRK(NcI3),
9          RCKWRK(NcI4))
C
          DO 100 I = 1, NII
              QF(I) = RCKWRK(NcI1 + I - 1)
              QR(I) = RCKWRK(NcI2 + I - 1)
              Q(I) = RCKWRK(NcI1 + I - 1) - RCKWRK(NcI2 + I - 1)
```

Annexe III : Exemple d'application de la technique de réduction

```
100 CONTINUE
      RETURN
      END
C
C-----C
C
      SUBROUTINE CKRABE (ICKWRK, RCKWRK, A, B, E)
C
C START PROLOGUE
C
C SUBROUTINE CKABE (ICKWRK, RCKWRK, RA, RB, RE)
C Returns the reverse Arrhenius coefficients of the reactions;
C see Eq. (52).
C
C INPUT
C RCKWRK - Array of real work space.
C Data type - real array
C Dimension RCKWRK(*) at least LENRWK.
C
C OUTPUT
C RA - Pre-exponential constants for the reactions.
C cgs units - mole-cm-sec-K
C Data type - real array
C Dimension RA(*) at least II, the total number of
C reactions.
C RB - Temperature dependence exponents for the reactions.
C cgs units - none
C Data type - real array
C Dimension RB(*) at least II, the total number of
C reactions.
C RE - Activation energies for the reactions.
C cgs units - Kelvins
```

### III.3 : Fichiers sources : CKSENS, CKRANA

```
C          Data type - real array
C          Dimension RE(*) at least II, the total number of
C          reactions.
C      NcCO - Starting address of an array of NPAR Arrhenius parameters
C          for the NII reactions.
C          RCKWRK(NcCO+(I-1)*NPAR+(L-1)) is the Lth parameter of the
C          Ith reaction, where
C              L=1 is the pre-exponential factor (mole-cm-sec-K),
C              L=2 is the temperature exponent, and
C              L=3 is the activation energy (Kelvins).
C      NcRV - Starting address of an array of NPAR reverse Arrhenius
C          parameters for the NREV reactions.
C          RCKWRK(NcRV+(N-1)*NPAR+(L-1)) is the Lth reverse
C          parameter for the Nth reaction with reverse parameters
C          defined, where
C              L=1 is the pre-exponential factor (mole-cm-sec-K),
C              L=2 is the temperature exponent, and
C              L=3 is the activation energy (Kelvins).
C          The reaction number is ICKWRK(IcRV+N-1).
C
C      END PROLOGUE
C
C*****double precision
C          IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H, O-Z), INTEGER (I-N)
C*****END double precision
C*****single precision
C          IMPLICIT REAL (A-H, O-Z), INTEGER (I-N)
C*****END single precision
C
C          DIMENSION A(*), B(*), E(*),ICKWRK(*),RCKWRK(*)
C          COMMON /CKSTRT/ NMM , NKK , NII , MXSP, MXTB, MXTP, NCP , NCP1,
1          NCP2, NCP2T,NPAR, NLAR, NFAR, NLAN, NFAL, NREV,
```

### Annexe III : Exemple d'application de la technique de réduction

```
2           NTHB, NRLT, NWL,  IcMM, IcKK, IcNC, IcPH, IcCH,  
3           IcNT, IcNU, IcNK, IcNS, IcNR, IcLT, IcRL, IcRV,  
4           IcWL, IcFL, IcFO, IcKF, IcTB, IcKN, IcKT, NcAW,  
5           NcWT, NcTT, NcAA, NcCO, NcRV, NcLT, NcRL, NcFL,  
6           NcKT, NcWL, NcRU, NcRC, NcPA, NcK1, NcK2, NcK3,  
7           NcK4, NcI1, NcI2, NcI3, NcI4
```

C

```
DO 100 N = 1, NREV  
  
    I=ICKWRK(IcRV+N-1)  
  
    IND = NcRV+ (N-1) * (NPAR+1)  
  
    A(I) = RCKWRK(IND)  
  
    B(I) = RCKWRK(IND+1)  
  
    E(I) = RCKWRK(IND+2)  
  
100 CONTINUE  
  
    RETURN  
  
    END
```