



HAL
open science

Elucidation des mécanismes cinétiques d'oxydation d'hydrocarbures, de leurs dérivés oxygénés et interactions avec les oxydes d'azote

Philippe Dagaut

► **To cite this version:**

Philippe Dagaut. Elucidation des mécanismes cinétiques d'oxydation d'hydrocarbures, de leurs dérivés oxygénés et interactions avec les oxydes d'azote. Chimie organique. Université d'Orléans, 2000. tel-04027778

HAL Id: tel-04027778

<https://hal.science/tel-04027778v1>

Submitted on 14 Mar 2023

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

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

Public Domain

Université d'Orléans
HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

***ELUCIDATION DES MECANISMES CINETIQUES
D'OXYDATION D'HYDROCARBURES, DE LEURS
DERIVES OXYGENES ET INTERACTIONS AVEC LES
OXYDES D'AZOTE.***

Philippe DAGAUT

Chargé de Recherche (CR1) au C.N.R.S.

Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs

1C, Avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans Cedex 2

Soutenue publiquement le 5 Juin 2000 à Orléans

devant la Commission d'Examen :

Mme. A. GARO

M. R. MINETTI

M. G. SCACCHI

M. M. CATHONNET

Mme. G. DUPRÉ

Rapporteur, Professeur à l'INSA de Rouen

Rapporteur, Professeur à l'Université d'Artois, Béthune

Rapporteur, Professeur à l'INPL de Nancy

Examineur, Directeur de Recherche au CNRS, Orléans

Examineur, Professeur à l'Université d'Orléans

SOMMAIRE

Résumé.....	1
1. CURRICULUM VITAE.....	2
2. RESUME DE L'ACTIVITE.....	4
2.1 Résumé de l'activité de recherche.....	4
2.1.1 L'oxydation d'hydrocarbures (C ₁ -C ₁₆ , gaz naturel, kérosène, gazole) à haute température.....	4
2.1.2 L'oxydation d'hydrocarbures à "basse" température.....	5
2.1.3 La cinétique chimique des radicaux peroxydes, RO ₂	5
2.1.4 La cinétique des réactions du radical hydroxyle et de l'atome d'oxygène (O ³ P) avec les composés oxygénés.....	6
2.1.5 L'oxydation des composés oxygénés.....	6
2.1.6 L'oxydation des carburants de substitution (DME, RME).....	6
2.1.7 La formation des imbrûlés et le rôle du combustible initial.....	7
2.1.8 L'oxydation dans l'eau supercritique (SWO).....	7
2.1.9 La cinétique de formation/ destruction des oxydes d'azote.....	8
2.1.10 Interactions NO-hydrocarbure à basse température.....	8
2.2 Résumé de l'activité d'encadrement et d'enseignement.....	8
2.3 Collaborations nationales et internationales.....	11
3. CONCLUSIONS ET PROJETS.....	13
Annexe I. Résumé des travaux scientifiques.....	18
1. Initiation à la recherche et formation par la recherche.....	18
1.1 Objectifs.....	18
1.2 Résultats.....	20
1.3 Perspectives.....	20
2. Etudes cinétiques de réactions isolées.....	20
2.1 Cinétique des réactions OH + composés oxygénés.....	20
2.1.1 Objectifs.....	20
2.1.2 Résultats.....	21
2.2 Cinétique des réactions RO ₂ + RO ₂ et RO ₂ + HO ₂	22
2.2.1 Objectifs et motivations.....	22
2.2.2 Résultats.....	22
2.3 Bilan.....	23
3. Etudes cinétiques de systèmes réactionnels complexes.....	23
3.1 Oxydation des hydrocarbures.....	23
3.1.1 Hydrocarbures en C ₁ à C ₅	23
3.1.2 Hydrocarbures supérieurs.....	25
3.1.2.1 Carburant pour moteur à allumage commandé.....	25
3.1.2.2 Carburant pour l'aviation.....	31
3.2 Oxydation des composés oxygénés.....	32
3.2.1 Alcools, aldéhydes et oxydes.....	32
3.2.2 Les éthers cycliques.....	33
3.2.3 Le DME.....	34
3.2.4 Oxydation d'esters.....	35
3.3 Etude de la réduction des oxydes d'azote par les hydrocarbures.....	37
3.4 Interactions NO-hydrocarbure à basse température.....	39
Annexe II. Liste des travaux.....	41
1. Publications dans des journaux internationaux à comité de lecture.....	42
2. Communications (avec actes à diffusion restreinte) à des colloques nationaux et internationaux.....	46
3. Communications invitées.....	49
4. Rapports de fin de contrat.....	49

Résumé

Le thème principal de mes travaux concerne la **cinétique d'oxydation et de combustion des hydrocarbures**, initialement pour des températures supérieures à 800 K, soit dans le domaine de combustion normale. Ces travaux associent des **études expérimentales**, utilisant un réacteur auto-agité par jets gazeux pouvant opérer entre 1 et 40 atm, et des **simulations numériques**, avec la mise au point d'un **mécanisme cinétique détaillé**. J'ai d'abord étudié l'oxydation de l'éthylène (intermédiaire omniprésent dans la combustion des hydrocarbures) et du propane, pour lesquels j'ai tenté d'établir un mécanisme cinétique détaillé dans un large domaine de pression (1-10 atm), de richesse (0.2-4) et de température (800-1200 K). J'ai poursuivi ce travail lors de ma thèse, en le complétant par l'étude de l'oxydation du propène. Le mécanisme cinétique détaillé obtenu a servi de base aux travaux menés ensuite au LCSR sur l'oxydation du n-butane, du 1-butène et du n-heptane.

Ensuite j'ai effectué un stage post-doctoral d'un an au NBS, Gaithersburg. Lors de ce stage, j'ai pu étudier la **cinétique des réactions des radicaux peroxy** : $RO_2 + RO_2$ et $RO_2 + HO_2$. Ces réactions concernent à la fois la combustion des hydrocarbures dans le domaine des flammes froides, intervenant dans les phénomènes de cliquetis et d'auto-allumage, et la chimie atmosphérique. L'étude **cinétique des réactions du radical OH avec des composés oxygénés** (éthers, éthers cycliques, polyéthers, esters, acides carboxyliques, ...) a aussi été entreprise lors de mon séjour au NBS. Des relations structure-réactivité ont aussi été établies lors de ces travaux, complétant et corrigeant les tabulations antérieures obtenues par Atkinson. L'étude **cinétique des réactions de $O(^3P)$** avec des éthers a aussi été entreprise lors de mon séjour au NBS.

De retour de mon stage post-doctoral au NBS, j'ai repris mes travaux portant sur la cinétique d'oxydation des hydrocarbures, en commençant par l'étude de la combustion du méthane et de l'éthane. Nous avons alors développé le premier **mécanisme cinétique détaillé pour la combustion du gaz naturel**, alors que des modèles de combustion du méthane étaient utilisés alors. Ce mécanisme a ensuite servi de base de travail pour la modélisation d'hydrocarbures supérieurs allant jusqu'au n-décane. Parallèlement, mes travaux ont porté sur l'oxydation d'hydrocarbures insaturés ou poly-insaturés (allène, propyne, acétylène, 1,3-butadiène) impliqués dans la **formation des suies et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)**. Les résultats expérimentaux obtenus au laboratoire ont permis le développement d'un mécanisme cinétique détaillé valable dans un nombre très important de conditions expérimentales (domaines étendus de richesses, pression et température, réacteur homogène, tube à choc, flamme de pré-mélange). Les études expérimentales menées sur l'oxydation d'hydrocarbures lourds (C_7 , C_8 , C_{10}) ont montré la nécessité d'explorer les domaines de température en-dessous de 800K, là où l'**oxydation de "basse température"**, faisant intervenir les radicaux peroxy, est importante. Ces études ont été menées sous pression (10-40 atm) entre 500 et 800 K. L'étude de la combustion de composés oxygénés a ensuite été entreprise, ceux-ci intervenant dans la combustion des hydrocarbures comme intermédiaires réactionnels, ou étant utilisés comme additif anti-cliquetis ou carburant de substitution. L'oxydation d'hydrocarbures lourds (alcanes $\square C_{16}$, naphènes, aromatiques et polyaromatiques) a aussi été étudiée afin de modéliser la combustion du gazole. Enfin, la cinétique de **formation et destruction des oxydes d'azote** a été étudiée, par la simulation numérique d'abord puis expérimentalement. Plus récemment, un modèle cinétique a été élaboré pour rendre compte de la **réduction de NO par le gaz naturel** (recombustion des oxydes d'azote ou **reburning**).

1. CURRICULUM VITAE

Philippe Dagaut

Né le 4 Mai 1960 à Châteauroux

Nationalité française

Marié, père de deux enfants

Chargé de Recherche 1^{ère} Classe au CNRS

CNRS, LCSR

1c, Avenue de la Recherche Scientifique
45071 Orléans Cedex 2

tel. 02 38 25 54 66; fax. 02 38 69 60 04

dagaut@cnsr-orleans.fr

Formation, Diplômes et Titres

Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), Option Cinétique Chimique, 1986
"Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation de l'éthylène, du propane et du propène en réacteur auto-agité par jets gazeux"

D.E.A. de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), Option Cinétique Chimique, 1984
"Etude de l'oxydation du propane et de l'éthylène dans un réacteur auto-agité par jets gazeux. Confrontation entre l'expérience et un modèle détaillé de cinétique chimique".

Maîtrise de Chimie, Université d'Orléans, 1983

Fonctions de Recherche

Depuis Mai 1988 : Chargé de Recherche au CNRS (Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs, UPR 4211)

Mars 1987-Mars 1988: Guest Worker au NBS (National Bureau of Standards, actuel National Institute of Science and Technology), Gaithersburg, USA. Détermination de constantes de vitesse pour les réactions OH et O(³P) + composés oxygénés et pour les réactions RO₂ + RO₂ et HO₂.

1984-1986 : Préparation du Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), Option Cinétique Chimique Appliquée au CRCCHT (actuel LCSR), Orléans. Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation de l'éthylène, du propane et du propène en réacteur auto-agité par jets gazeux.

1983-1984 : Préparation du D.E.A. de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), Option Cinétique Chimique Appliquée au CRCCHT, Orléans. Etude de l'oxydation du propane et de l'éthylène dans un réacteur auto-agité par jets gazeux. Confrontation entre l'expérience et un modèle détaillé de cinétique chimique.

Divers

Prix de Thèse Paul Laffite de la *Section Française du Combustion Institute*, 1987

Cité dans le *Who's Who in Science and Engineering*, 4th Edition, 1998-99; 5th Edition.

Cité dans le *Who's Who in the World*, 16th Edition, 1998-99; 17th Edition; 18th Edition.

Cité dans le *Outstanding People of the 20th Century*, International Bibliography Center, Cambridge, GB, 1st Edition; 2nd Edition.

Cité dans le *2000 Outstanding Scientists of the 20th Century*, International Bibliography Center, Cambridge, GB

Cité dans le *Dictionary of International Bibliography*, International Bibliography Center, Cambridge, GB, 27th Edition, 28th Edition

Cité dans le *2000 Outstanding Intellectuals of the 20th Century*, International Bibliography Center, Cambridge, GB

Cité dans l'*ISI 10858 Most Cited Chemists, 1981- 1997* avec 572 citations.

Inclus dans la liste des "Most Cited French Chemist 1981-1997" (<http://pcb4122.univ-lemans.fr/frenchim.html>).

Membre de la *Section Française du Combustion Institute*.

Membre de l'*Association pour la Prévention de la Pollution Atmosphérique (APPA)*

Membre de la *New York Academy of Sciences (1998, 1999)*

Membre du Research Board of Advisors de l'*American Biographical Institute, Inc.*

Membre de l'Editorial Board de l'*International Journal of Chemical Kinetics*, 1996-1998.

Rapporteur régulier auprès de journaux internationaux (*Combustion and Flame, Combustion Science and Technology, International Journal of Chemical Kinetics, Journal de Chimie Physique, Progress in Energy and Combustion Science*)

Chargé de l'évaluation de projets de recherche pour le *Department of Energy, USA*.

Chargé de l'évaluation de projets de recherche pour le *National Council*, Grande-Bretagne.

Membre du Comité de Lecture du "*Symposium International on Combustion*" (Combustion Institute), depuis 1992.

Coordinateur du projet "*Etude cinétique de la formation de polluants lors de la combustion d'additifs oxygénés utilisés dans les essences et le gazole*" dans le programme PRIMEQUAL-PREDIT (ADEME, Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement).

Responsable scientifique de contrats avec l'industrie (Gie PSA Peugeot-Citroën, Gaz de France)

Chairman au 27^{ème} Symposium International sur la Combustion, 1998.

2. RESUME DE L'ACTIVITE

2.1 Résumé de l'activité de recherche

2.1.1 L'oxydation d'hydrocarbures (C₁-C₁₆, gaz naturel, kérosène, gazole) à haute température

Depuis la préparation de mon DEA de Cinétique Chimique Appliquée, le thème principal de mes travaux concerne l'oxydation des hydrocarbures, tout d'abord pour des températures supérieures à 800 K, soit dans le domaine de combustion normale. Mes premières études ont concerné l'oxydation de l'éthylène et du propane, pour lesquels j'ai tenté d'établir un mécanisme cinétique détaillé dans un large domaine de pression (1-10 atm), de richesse (0.2-4) et de température (800-1200 K). J'ai poursuivi ce travail lors de ma thèse en le complétant par l'étude de l'oxydation du propène. Le mécanisme cinétique détaillé obtenu a été utilisé pour la modélisation de chambres de combustion à la SNECMA et a servi de base aux travaux menés ensuite au laboratoire sur l'oxydation du n-butane et du 1-butène, puis des hydrocarbures supérieurs (C₅-C₁₀).

De retour d'un stage post-doctoral au NBS, j'ai repris ces travaux en étudiant l'oxydation du méthane et de l'éthane au moyen d'un réacteur homogène pressurisable (800-1250 K, 1-10 atm). Ces études, partiellement financées par le Programme de Recherches Coordonnées CNES/CNRS/SEP "Combustion dans les Moteurs Fusées" ont ensuite été poursuivies dans le cadre de la thèse de Y. Tan (GdF/ADEME), portant sur l'oxydation du gaz naturel. Nous avons alors développé le premier mécanisme cinétique détaillé pour la combustion du gaz naturel. Ce mécanisme a ensuite servi de base de travail pour la modélisation d'hydrocarbures supérieurs allant jusqu'au n-décane et est utilisé par Gaz de France. Parallèlement, mes travaux ont porté sur l'oxydation d'hydrocarbures insaturés ou poly-insaturés (allène, propyne, acétylène, 1,3-butadiène). Les résultats expérimentaux obtenus au laboratoire ont permis le développement d'un mécanisme cinétique détaillé valable dans un nombre très important de conditions expérimentales (domaines étendus de richesse, pression et température, réacteur homogène, tube à choc, flamme de pré-mélange). Ces travaux ont été complétés par l'étude de la cinétique d'oxydation d'alcanes ramifiés (isobutène, neopentane et iso-octane) pour lesquels des études expérimentales d'oxydation ont été menées. Un modèle cinétique détaillé a aussi été proposé pour rendre compte de nos résultats.

L'étude cinétique de l'oxydation du kérosène TR0 a aussi été menée dans le cadre de contrats avec la DRET ou la DGA (1997) puis avec le CEA (1999). Pour la première fois, des résultats expérimentaux ont ainsi été obtenus en réacteur pour l'oxydation de ce carburant entre 10 et 40 atm. Les similitudes de réactivité du kérosène et du n-décane nous ont amené à modéliser la combustion du kérosène au moyen d'un mécanisme mis au point pour la combustion du n-décane. La prise en compte des fractions aromatiques et naphthéniques du kérosène, dans des études ultérieures (Contrats DRET et CEA), nous a permis d'améliorer les performances du modèle. Son application à la modélisation de flammes de kérosène (DLR,

Stuttgart) a été menée en collaboration avec A. El Bakali et l'équipe de P. Frank au DLR de Stuttgart (1999).

Les cinétiques d'oxydation d'hydrocarbures aromatiques, naphthéniques, naphthéno-aromatiques et polyaromatiques ont été étudiées expérimentalement au laboratoire entre 10 et 40 atm (Contrat avec PSA Peugeot-Citroën, 1994-97). Ces travaux expérimentaux nous ont amené à proposer des corrélations nature du carburant-émission de polluant par les moteur Diesel. Ces travaux se poursuivent dans le cadre d'un nouveau contrat avec PSA (Thèse d'A. Ristori, 1997-2000), dont je suis le responsable scientifique, et d'une ARC associant plusieurs laboratoires (LC3 de Lille, DCPR de Nancy, LCSR d'Orléans), PSA, Total et ECODEV. Un mécanisme cinétique de combustion du Gazole doit être mis au point à l'issue de ces travaux. Des modèles cinétiques détaillés sont développés au LCSR pour simuler la combustion du n-hexadécane, du propyl-cyclohexane et du propyl-benzène.

Les études expérimentales menées sur l'oxydation d'hydrocarbures lourds (C₇, C₈, C₁₀) ont montré la nécessité d'explorer les domaines de température en-dessous de 900 K, là où l'oxydation de "basse température", faisant intervenir les radicaux peroxy, est importante.

2.1.2 L'oxydation d'hydrocarbures à "basse" température

Au-dessous de 900K, l'oxydation des hydrocarbures mène à l'apparition de flammes froides. La chimie qui y est associée est responsable, au moins en partie, à l'apparition du cliquetis dans les moteurs à allumage commandés et à l'auto-inflammation dans les moteurs Diesel. L'étude de l'oxydation de basse température du n-heptane et de l'iso-octane a été menée dans un réacteur auto-agité par jets gazeux entre 10 et 40 atm et de 550 à 900K. L'amélioration de nos systèmes analytiques a permis de doser les intermédiaires oxygénés formés lors de l'oxydation de basse température de ces hydrocarbures. De nombreuses données expérimentales ont alors été obtenues dont certaines portant sur des mélanges n-heptane/iso-octane. L'évolution de la réactivité des mélanges en fonction de l'indice d'octane (RON) a aussi été étudiée. Ces résultats ont servi de base de travail pour l'établissement de mécanismes cinétiques détaillés ou semi-détaillés (Curran, Pitz et Westbrook au Lawrence Livermore National Laboratory, USA; Ranzi et coll. à l'Institut Polytechnique de Milan; Côme et coll. au Département de Chimie Physique des Réactions, INPL-ENSIC de Nancy).

Ces travaux se sont poursuivis par l'étude de l'oxydation du n-décane et du kérosène, dans les mêmes conditions.

2.1.3 La cinétique chimique des radicaux peroxy, RO₂

La dégradation atmosphérique des hydrocarbures se fait principalement selon le schéma suivant : $RH + OH \rightleftharpoons R + H_2O$; $R + O_2 \rightleftharpoons RO_2$; $2 RO_2 \rightleftharpoons \text{produits}$; $RO_2 + HO_2 \rightleftharpoons \text{produits}$; $RO_2 + NO \rightleftharpoons RO + NO_2$. Lors de mon séjour au NBS, j'ai pu étudier la cinétique de

plusieurs réactions des radicaux peroxy et hydroperoxydes: $RO_2 + RO_2$ et $RO_2 + HO_2$. Ces réactions concernent à la fois la combustion des hydrocarbures dans le domaine des flammes froides et la dégradation atmosphérique des composés organiques volatils (COV).

Les résultats de ces travaux ont été publiés dans *Chemical Review* : T.J. Wallington, P. Dagaut, M.J. Kurylo (1992). *Ultraviolet absorption cross sections and reaction kinetics and mechanisms for peroxy radicals in the gas phase*, *Chem. Rev.*, **92**, 667).

2.1.4 La cinétique des réactions du radical hydroxyle et de l'atome d'oxygène (O^3P) avec les composés oxygénés

L'oxydation des composés hydrocarbonés se fait souvent par arrachement d'un atome d'hydrogène par le radical hydroxyle (OH). Ceci est vrai en combustion et dans l'atmosphère. Pour cette raison, de nombreux travaux concernent la cinétique des réactions de OH. La revue d'Atkinson, portant sur la cinétique des réactions du radical OH en phase gazeuse, publiée en 1986 (*Chem. Rev.* **86**, 69-201, 1986) démontrait le manque de données de ce type pour les composés oxygénés. Ainsi, l'étude cinétique des réactions de OH avec des composés oxygénés a été entreprise (éthers, éthers cycliques, poly-éthers, esters, acides carboxyliques, ...). Les résultats de ces travaux ont été inclus dans une revue publiée dans le *Journal de Chimie Physique* (P. Dagaut (1989). *Kinetics of oxygen-containing organic compounds with hydroxyl radicals in the gas phase: a review for modeling combustion and atmospheric chemistry*, *J. Chim. Phys.*, **89**, 595). Des relations structure-réactivité ont aussi été établies lors de ces travaux, complétant les tabulations antérieures obtenues par Atkinson.

La revue de Herron, portant sur la cinétique des réactions de l'atome d'oxygène (O^3P) en phase gazeuse, publiée en 1988 (*J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 967-1026, 1988) démontrait le manque de données de ce type pour les composés oxygénés. Ainsi, l'étude cinétique des réactions de O^3P avec des éthers a été entreprise juste avant de quitter le NBS.

2.1.5 L'oxydation des composés oxygénés

A mon retour au CNRS, j'ai initié des études portant sur l'oxydation d'éthers utilisés ou utilisables comme additif anti-cliquetis (MTBE, ETBE, DIPE, TAME). En collaboration avec l'équipe de J. Simmie, nous avons étudié la cinétique d'oxydation d'éthers cycliques (oxyde d'éthylène, oxétane, THF, THP). J'ai alors proposé un modèle cinétique détaillé rendant compte des résultats expérimentaux obtenus en réacteur agité et en tube à choc. La modélisation de la combustion du méthanol, de l'éthanol et de l'acétaldéhyde a aussi été menée à bien, par validation d'un modèle cinétique en réacteur homogène et en tube à choc. Nous avons aussi étudié l'oxydation du diméthoxyméthane en réacteur (LCSR) et en tube à choc (U. Galway). La modélisation cinétique de ces résultats est en cours.

2.1.6 L'oxydation des carburants de substitution (DME, RME)

Récemment, le diméthyl éther (DME) a été utilisé comme carburant dans des moteurs Diesel, avec un succès tapageur, grâce aux faibles émissions d'imbrûlés et de particules obtenues. Afin de développer un mécanisme cinétique détaillé pour son oxydation, j'ai mené une étude cinétique en réacteur agité (1-10 atm, 800-1200 K). J'ai alors pu proposer un modèle cinétique détaillé pour l'oxydation de cet éther. En collaboration avec l'équipe de Simmie (U. Galway, Irlande), nous avons étendu l'étude de l'oxydation du DME aux délais d'auto-inflammation et au domaine de basse température (500-800 K). J'ai alors développé un modèle cinétique incluant la chimie de basse température. Puis, en collaboration avec le Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), nous avons proposé un mécanisme cinétique pour l'auto-inflammation du DME en tube à choc et son oxydation en réacteur agité.

Plus récemment, nous avons entrepris l'étude de la cinétique d'oxydation d'esters simples et d'esters méthyliques d'huile de colza (RME). Ces derniers sont utilisables comme carburant Diesel purs ou en mélange avec du gazole (Diester). J'ai développé un modèle cinétique pour l'oxydation de l'acétate de méthyle, l'ester le plus simple étudié au laboratoire. Ces travaux, soutenus par la CEE et l'ADEME, doivent permettre l'extension du modèle cinétique à la combustion de RME.

2.1.7 La formation des imbrûlés et le rôle du combustible initial

La formation de suie ne peut être étudiée aisément dans notre système expérimental. Toutefois, il nous est possible d'étudier la formation de précurseurs simples (benzène, cyclopentadiène, HAP). J'ai étudié la formation du benzène lors de l'oxydation de mélange riches d'hydrocarbures insaturés (acétylène, propène, propyne, allène, 1,3-butadiène). Les résultats expérimentaux obtenus au LCSR montrent des évolutions importantes de la formation du benzène avec la nature du combustible. Une modélisation cinétique des systèmes étudiés a aussi été menée. Ces travaux montrent que l'importance des réactions de recombinaison des radicaux propargyles évolue selon la structure du combustible initial et que les voies $C_2 + C_4$ et $C_3 + C_3$ doivent être prises en compte dans les modèles cinétiques. Ces travaux ont été publiés dans *Combustion and Flame* (1998).

Dans le cadre d'un contrat avec BP (1996), nous avons aussi étudié l'influence de la structure du combustible initial (C_7 - C_8) sur la formation du 1,3-butadiène et du benzène.

2.1.8 L'oxydation dans l'eau supercritique (SWO)

L'incinération est un moyen très répandu de traitement des déchets, bien qu'il pose des problèmes de pollution engendrés par les fumées (émissions de suies, d'oxydes de soufre et d'azote, d'acide chlorhydrique, dioxines, ...). Un procédé très séduisant a été imaginé : oxyder les déchets dans de l'eau supercritique à température modérée et pression élevée ($T > T_c=374.3^\circ\text{C}$ et $P > P_c=221$ bar). Ainsi les oxydes de soufre forment des sulfates, les oxydes d'azote des nitrates et HCl reste en solution.

Nous avons, dans le cadre de deux contrats avec le CEA, modélisé la cinétique d'oxydation de composés simples (H_2 , CO , CH_4 , méthanol) dans l'eau supercritique. Pour cela des mécanismes cinétiques détaillés développés au laboratoire pour l'oxydation de combustibles simples en phase gazeuse ont été adaptés. Ces travaux ont montré qu'il était relativement aisé de prévoir la cinétique d'oxydation de composés simples dans l'eau supercritique.

2.1.9 La cinétique de formation/ destruction des oxydes d'azote

La pollution par les oxydes d'azote est un problème majeur de nos sociétés industrielles où l'énergie est largement produite par la combustion de matériaux fossiles. C'est pourquoi nous avons recherché un mécanisme cinétique pour modéliser la formation et la destruction des oxydes d'azote dans des flammes de laboratoire. Ce travail a fait l'objet du DEA de S. Dumont, en collaboration avec GdF. La re-combustion des oxydes d'azote est aussi un processus prometteur de réduction des émissions d'oxydes d'azote basé sur le principe d'une combustion étagée. Une étude expérimentale a été initiée au LCSR afin de modéliser ces processus. Ce travail est soutenu par GdF et fait l'objet d'une thèse (F. Lecomte, 1999). Nous avons étudié la cinétique de réduction du monoxyde d'azote (NO) par le gaz naturel ainsi que par d'autres hydrocarbures (CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_6 , C_3H_8 , n- et i- C_4H_{10} , le gaz naturel et le GPL) et HCN . Un modèle cinétique pour la recombustion de NO par le gaz naturel a été proposé sur la base de nos résultats expérimentaux.

2.1.10 Interactions NO-hydrocarbure à basse température

L'étude de la réduction des polluants issus de la combustion Diesel par l'utilisation de réacteur à décharge plasma qui se fait en collaboration avec plusieurs équipes du Pôle EPEE (GREMI d'Orléans, LCSR) met en jeu des interactions hydrocarbures- NO_x . Ces travaux sont soutenus par PSA-Peugeot-Citroën, Renault et ECODEV (Application de plasmas froids à la dépollution des gaz d'échappement). Nous intervenons en étudiant au LCSR la cinétique des interactions NO -hydrocarbures, en dessous de 1000K (modèles et expériences).

2.2 Résumé de l'activité d'encadrement et d'enseignement

L'activité d'encadrement dont j'ai été chargé consiste à former par la recherche des étudiants préparant des diplômes universitaires (BTS, DUT, Diplôme d'IUP, Maîtrise de Chimie, Diplôme d'Ingénieur, DEA, Doctorat). Le tableau suivant récapitule cette activité.

Je donne des cours dans le cadre du DEA de Cinétique Chimique de l'Université d'Orléans, Option Combustion, depuis 1998.

J'ai participé à l'Ecole de Combustion du GFC (Mont-Sainte Odile, 2000) où je suis intervenu sur le thème "Mécanismes de Combustion".

Année	Stagiaire	Formation	Sujet
Depuis 1990	Groupes d'étudiants	Maîtrise de Chimie, Orléans	Initiation à l'étude de la cinétique de réactions complexes : oxydation d'hydrocarbures
Depuis 1994	Groupes d'étudiants	IUP de Chimie, Orléans	Initiation à l'étude de la cinétique de réactions complexes : oxydation d'hydrocarbures
1992	Mickael Pelletier	DUT Chimie, Orléans	Dosage d'hydrocarbures par chromatographie en phase gazeuse et couplage CPG/SM.
1995	Sonia Morin	DUT Chimie, Orsay	Combustion des hydrocarbures. Dosage d'hydrocarbures par chromatographie en phase gazeuse.
1994-95	Muriel Coupier	ESEM, Année Spéciale Génie de l'Environnement	Modélisation de l'oxydation du méthanol dans l'eau supercritique.
1994	B. Daney de Marcillac	ESEM, Stage de fin d'études	Modélisation de l'oxydation du méthanol dans l'eau supercritique.
1994	Denis Presvots	ENSC Rennes, Stage de 2 ^e année	Analyse d'échantillons gazeux par chromatographie en phase gazeuse et couplage CPG/SM.
<i>Diplômes d'Etudes Approfondies</i>			
1988-89	M. Evina-Abossolo	DEA Cinétique Chimique, Orléans	Etude expérimentale de l'oxydation du méthane entre 1 et 5 atm en réacteur auto-agité par jets gazeux.
1991-92	Chaïbia Lmoumène	DEA Cinétique Chimique, Orléans	Etude de la combustion de l'isooctane à haute pression et à haute température.
1992-93	Eléonore Alain	DEA Cinétique Chimique, Orléans	Etude expérimentale et approche de la modélisation de l'oxydation de l'isobutène dans un réacteur auto-agité par jets gazeux.
1992-93	David Voisin	DEA Cinétique Chimique, Orléans	Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation du n-décane et du kérosène.
1993-94	Stéphane Dumont	DEA Cinétique Chimique, Orléans	Evaluation et optimisation d'un mécanisme de formation/ destruction des oxydes d'azote dans la combustion du gaz naturel.
1993-94	Florence Prompteau	DEA Cinétique Chimique, Orléans	Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation du propyne et de l'allène dans un réacteur auto-agité par jets gazeux.
1996	N. Guerassimoff	DEA Cinétique Chimique, Orléans	Oxydation du propène.
1996	Nicolas Smoucovit	DEA Cinétique Chimique, Orléans	Cinétique d'oxydation d'esters.
1997	Fabrice Pascolo	DEA Cinétique Chimique, Paris 6	Modélisation de la recombustion des oxydes d'azote : Etude de mélanges CH ₄ /C ₂ H ₆ /H ₂ O/NO/O ₂ /N ₂ .

1998	Sébastien Chevailler	DEA Cinétique Chimique, Orléans	Etude de la recombustion des oxydes d'azote en réacteur auto-agité par jets gazeux
1999	Jocelyn Luche	DEA Cinétique Chimique, Orléans	Cinétique de réduction de NO par des hydrocarbures légers et interactions à basse température
<i>Thèses de Doctorat</i>			
1990-94	Yewen Tan	Thèse, Paris 6 ADEME-GdF	Cinétique de combustion du gaz naturel : Etude expérimentale et modélisation.
1993-96	M. McGuinness	Thèse, U. Galway, Irlande	The medium to high temperature combustion of a series of cyclic ethers in a high pressure jet stirred reactor and shock waves.
1994-97	Alexandre Marchal	Thèse CIFRE PSA	Etude expérimentale de l'oxydation de gazoles et d'hydrocarbures représentatifs.
1994-97	David Voisin	Thèse, DRET	Modélisation de l'oxydation du kérosène.
Depuis 1995	Catherine Daly	Thèse, U. Galway, Irlande	The medium to high temperature combustion of a series of ethers and acetals in a high pressure jet stirred reactor and shock waves.
1996-99	Franck Lecomte	Thèse Région Centre-GdF	Mécanisme cinétique de la recombustion des oxydes d'azote.
1996-99	Céline Morin	Thèse CNRS-Région Centre	La combustion de l'huile de colza et de ses esters méthyliques.
Depuis 1997	Alain Ristori	Thèse CIFRE PSA	Modélisation de la cinétique de combustion du gazole.
Depuis 1998	Gaëlle Pengloan	Thèse ADEME-Région Centre	Cinétique d'oxydation d'intermédiaires réactionnels de la combustion du gazole
Depuis 1999	Jocelyn Luche	Thèse Région Centre	Obtention d'un modèle réduit pour la combustion du kérosène
Depuis 1999	Gladys Moréac	Thèse IFP	Cinétique des interactions gaz de combustion-NOx
<i>Stages Post-Doctoraux</i>			
1994-95	Dr. Ralf Koch	Post-Doc, Bourse CEE	Etude de l'oxydation d'additifs oxygénés : MTBE, ETBE.
1995-96	Dr. David Gregory	Post-Doc Contrat BP	The high temperature oxidation of C ₆ -C ₈ hydrocarbons in a jet-stirred reactor between 850-1200K and 2-5 atm.
Depuis 1998	Dr. A. El Bakali	Post-Doc Contrat CEA Post-Doc Contrat GdF	Modélisation de la combustion du kérosène Modélisation de la combustion du gaz naturel, modèle GDF-Kin

2.3 Collaborations nationales et internationales

2.3.1 Collaborations nationales

Laboratoire de Cinétique Chimique de la Combustion, Lille, J.F. Pauwels, L.R. Sochet :

Etude de la cinétique de combustion du gaz naturel, formulation d'un mécanisme cinétique détaillé (Dans le cadre de contrats successifs avec Gaz de France).

Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs, Orléans, C. Vovelle et J.L. Delfau : Etude de la cinétique de combustion du kérosène, mise au point d'un mécanisme cinétique détaillé (Contrats DRET).

Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs, Orléans, C. Vovelle et J.L. Delfau : Etude de la cinétique de recombustion des oxydes d'azote par le gaz naturel (Contrat GdF, Programme PROCOPE).

Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs, Orléans, I. Gokalp, C. Chauveau : Etude de la combustion des huiles végétales et esters dérivés (Programme Européen FAIR, Contrat ACREVO et Contrat ADEME). Plusieurs communications communes.

Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs, Orléans, W. Mellouki, G. Le Bras : Etude de la formation de polluants lors de la combustion des combustibles oxygénés pour le moteur à allumage commandé et le moteur Diesel (Programme PRIMEQUAL-PREDIT de l'ADEME et du MATE).

Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, X. Montagne : Etude de la formation de polluants lors de la combustion des combustibles oxygénés pour le moteur à allumage commandé et le moteur Diesel (Programme PRIMEQUAL-PREDIT de l'ADEME et du MATE).

Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, J. Roesler : Etude des interactions gaz de combustion-NO_x (Thèse de G. Moréac)

I.N.P.L., E.N.S.I.C., Département de Chimie Physique des Réactions, F. Battin-Leclerc, G.M. Côme et coll. : Etude de la cinétique de combustions d'hydrocarbures lourds (ARC Formation des polluants automobiles). Plusieurs publications communes.

2.3.2 Collaborations internationales

Université de Galway, Irlande, Dr. John Simmie : Etude de l'oxydation d'éthers cycliques, du DME et du diméthoxyméthane. Six publications communes.

Université de York, GB, Prof. David Waddington et Dr. Moray Stark : Etude de l'oxydation du propène à basse température. Echange de données expérimentales et échange de mécanismes cinétiques. Financement par le programme d'échanges Franco-Britannique ALLIANCE. Séjour d'une semaine à York.

NIST, Gaithersburg, USA, Dr. Michael J. Kurylo : Mise au point bibliographique concernant la cinétique des radicaux peroxydes. Plusieurs publications communes.

Ford Motor Company, Dearborn, USA, Dr. Timothy J. Wallington : Mise au point bibliographique concernant la cinétique des radicaux peroxydes. Etude de l'oxydation du DME. 1 publication après mon stage post-doctoral.

DLR, Stuttgart, Allemagne, Drs. Peter Frank et Marina Braun-Unkloff: Etude de la cinétique de la recombustion des oxydes d'azote; Combustion du kérosène. Financement par le programme d'échanges Franco-Allemand PROCOPE. Plusieurs communications et publication communes.

Lawrence Livermore Laboratory, USA, Drs. Henry Curran, William Pitz, Charles K. Westbrook: Modélisation de la combustion de l'allène, du propyne et du DME. Communication de données expérimentales (oxydation du gaz naturel, n-heptane, iso-octane, mélanges n-heptane/iso-octane, DME). Echange de mécanismes détaillés. 1 Communication et deux publications communes.

Université de Princeton, Dr. Kenneth Brezinsky : Etude de l'oxydation d'hydrocarbures légers. Communication de mécanismes cinétiques établis au LCSR.

Université de Princeton, Prof. Frederick L. Dryer : Cinétique d'oxydation de composés oxygénés. Communication de mécanismes cinétiques établis au LCSR.

Université de Lyngby, Danemark, Dr. Peter Glarborg : Cinétique d'oxydation d'hydrocarbures et de composés oxygénés. Communication de mécanismes cinétiques établis au LCSR. Etude de la cinétique de la recombustion des oxydes d'azote, échange de mécanismes cinétiques.

Institut Polytechnique de Milan, Prof. Eliseo Ranzi : Modélisation de la combustion du n-heptane (1 publication commune). Communication de données expérimentales (oxydation du gaz naturel, n-heptane, iso-octane, mélanges n-heptane/iso-octane, MTBE, ETBE, DIPE, TAME). 1 publication commune concernant l'oxydation des éthers (MTBE, ETBE, DIPE, TAME).

Université Catholique de Louvain, Dr. Vandooren : Cinétique d'oxydation d'hydrocarbures légers. Communication de mécanismes cinétiques établis au LCSR.

Collaboration avec les autres groupes membres du programme de recherche "Gas/Surface Interactions Damaging Mechanisms in Knocking Combustion" financé par la CEE : Daimler-Benz, Stuttgart, Dr. R. Maly ; Université de Leeds, Prof. D. Bradley et J.F. Griffiths ; Université de Trondheim, Norvège, Prof. B. Magnussen ; Thornton Shell Research Center, GB, Dr. C. Morley; Université de Stuttgart, Prof. Warnatz.

Collaboration avec les autres groupes membres du programme de recherche ACREVO financé par la CEE (FAIR-CT 95-0627) : Instituto di Recerche sulla Combustione, Naples, Dr. F. Beretta ; Instituto Motori CNR, Naples, Dr. P. Massoli; University of Wales, Prof. P. Cadman; Université de Karlsruhe et Kaiserslautern, Prof. H. Bockhorn; Université de Kaiserslautern, Prof. M. Regitz.

Université de Zaragoza, Espagne, Profs. M.U. Alzueta et R. Bilbao : Etude de la cinétique de la recombustion des oxydes d'azote. Financement par le programme d'échanges Franco-Espagnol PICASSO 2000.

3. CONCLUSIONS ET PROJETS

3.1 Conclusions

Trois **thèmes principaux** de recherche ont été abordés à ce jour :

- L'étude cinétique de systèmes complexes faisant intervenir des **hydrocarbures** et leurs **dérivés oxygénés** (études expérimentales et modélisation),
- L'étude cinétique de **réactions isolées**, à température modérée (études expérimentales),
- L'étude cinétique de systèmes complexes faisant intervenir des **espèces azotées**, avec ou sans hydrocarbures présents (études expérimentales et modélisation).

Le premier thème est déjà très avancé mais doit se poursuivre avec des études complémentaires incluant des mesures expérimentales et des modélisations. Celles-ci porteront sur :

- **L'oxydation des composés aromatiques et poly-cycliques (saturés ou insaturés).** Des études expérimentales des cinétiques d'oxydation du benzène, du n-propylbenzène, du cyclohexane et du n-propylcyclohexane ont été menées au laboratoire entre 1 et 10 atm en utilisant la technique du réacteur auto-agité par jets gazeux et des analyses en ligne des produits lourds par couplage CPG-SM. Des modèles cinétiques ont été élaborés pour rendre compte des faits expérimentaux. Ces modèles sont actuellement en phase d'affinement. Les versions optimisées serviront à la modélisation de la combustion du gazole et du kérosène.
- **La modélisation de la formation des imbrûlés et des suies.** En utilisant la technique du réacteur auto-agité par jets gazeux et des analyses en ligne des produits lourds par couplage CPG-SM nous disposons de nouvelles données expérimentales permettant la mise au point de modèles cinétiques pour la formation des imbrûlés et des suies. Des modèles cinétiques ont été élaborés pour rendre compte des faits expérimentaux observés lors de l'oxydation d'hydrocarbures simple (<C₅). Ces sous-modèles seront utilisés pour la modélisation de la combustion du gazole et du kérosène.
- **La modélisation de la combustion des carburants oxygénés d'origine pétrolière et agricole.** Nous avons étudié les cinétiques d'oxydation d'éthers utilisés comme

additif anti-cliquetis (MTBE, ETBE, DIPE et TAME) dans un réacteur auto-agité par jets gazeux entre 800 et 1200K à 10 atm. Ces résultats expérimentaux ont été utilisés afin d'élaborer des modèles cinétiques, en collaboration avec les équipes de Ranzi (Milan) et Côme (Nancy). L'étude de l'oxydation de mélanges n-heptane/ether (MTBE, ETBE) a aussi été menée au laboratoire. Une modélisation de ces expériences a aussi été faite en collaboration avec Milan et Nancy. Les modèles cinétiques obtenus prenant en compte la chimie des paraffines, des aromatiques et des éthers doivent permettre à terme une modélisation de la combustion des essences commerciales. Un modèle cinétique d'oxydation du diméthoxyméthane sera recherché. Nous avons étudié les cinétiques de combustion des esters méthyliques d'huiles végétales (colza et tournesol) en réacteur auto-agité entre 1 et 10 atm. Des modèles cinétiques semi-détaillés seront recherchés pour rendre compte de nos résultats.

- **La recherche de mécanismes cinétiques de taille adaptée aux problèmes industriels pour la combustion de carburants réels (kérosène, gazole, ...).** Des modèles cinétiques ont été et seront élaborés pour représenter la cinétique de combustion de carburants commerciaux. Ces modèles cinétiques de taille et de complexité variables sont mis au point afin de mieux répondre aux évolutions des besoins industriels. Ainsi, des travaux visant à modéliser le re-allumage des réacteurs d'avions en altitude sont envisagés afin de répondre aux besoins d'industriels français dans ce domaine. La modélisation de la cinétique de combustion du kérosène a fait l'objet d'un contrat avec le CEA (1998-99). A l'issue de ce contrat, nous avons fourni au CEA un modèle cinétique adapté à la modélisation d'incendies de kérosène.
- **GDF-Kin : Modèle cinétique de la combustion du gaz naturel.** Des modèles cinétiques détaillés ont été élaborés pour représenter la cinétique de combustion du gaz naturel dans un large domaine de conditions opératoires au LCSR et au LC3 de Lille, avec le soutien financier de Gaz de France. Cette société souhaite disposer d'un mécanisme cinétique unique de combustion du gaz naturel permettant de prévoir les émissions de polluants, dont les NOx, et applicable dans un très large domaine de configurations industrielles, dont la recombustion. L'élaboration de GDF-Kin a débuté dans le cadre de deux contrats associant Gaz de France, le LC3 de Lille (P. Desgroux, L. Pillet) et le LCSR (P. Dagaut, A. El Bakali).
- **L'étude de la réduction des polluants issus de la combustion Diesel** par l'utilisation de réacteur à décharge plasma se fait en collaboration avec plusieurs équipes du Pôle EPEE (GREMI d'Orléans, LCSR). Ces travaux sont soutenus par PSA-Peugeot-Citroën, Renault et ECODEV (Application de plasmas froids à la dépollution des gaz d'échappement). Ils doivent se poursuivre en 2000.

Le deuxième thème est aussi très avancé mais devra se poursuivre par des études de réactions isolées à haute température. Ce thème a été défini comme une priorité de recherche au LCSR. Des interactions fortes entre les "composantes chimiques" du laboratoire devraient permettre de progresser rapidement dans ce domaine. La cinétique de réaction importantes pour nos modèles pourra être étudiée au LCSR et les modèles développés au LCSR pourront aider à l'interprétation des mesures cinétiques, en particulier par la prise en compte des processus secondaires prenant de l'importance à haute température.

Le troisième thème est encore relativement peu exploré et semble très porteur :

- **Les processus cinétiques intervenant dans la recombustion des oxydes d'azote** ne sont pas connus de manière très précise. De nombreux travaux à la fois expérimentaux et théoriques sont encore nécessaires, particulièrement dans le domaine des températures inférieures à 1500K. C'est dans ce domaine que nous travaillons actuellement et poursuivrons nos travaux. Des collaborations nationales (C. Vovelle et J.L. Delfau au LCSR d'Orléans) et internationales (P. Glarborg, Université de Lyngby, Danemark, P. Frank, DLR Stuttgart, Allemagne, M.U. Alzueta, U. Zaragoza, Espagne) ont été initiées sur ce thème et doivent se poursuivre. Un modèle cinétique de recombustion de NO par le gaz naturel a été mis au point au LCSR et sert de base à l'élaboration de GDF-Kin. Un programme de recherches a été élaboré et soumis à la CEE pour financement. Ce programme ABRICOS (Advanced biomass reburning in coal combustion systems: Combined study of its effect on nitrogen and sulfur oxides emissions and on dust capture by electro-static precipitator) comporte treize participants dont EDF, ENEL, et le CEA. J'ai eu pour tâche de coordonner le sous-groupe "reburning à l'échelle du laboratoire" constitué par l'Université de Zaragoza, l'Université de Louvain, l'Université de Lyngby, et l'Université de Wuppertal. A ce jour il n'a pas été retenu par la CEE pour financement. J'ai obtenu un financement pour collaborer avec l'université de Zaragoza (Dr. M.U. Alzueta) dans le cadre de l'action intégrée Franco-Espagnole PICASSO, sur le thème "Recombustion des NOx en milieu pauvre".

3.2 Place de ces recherches dans l'unité de rattachement UPR 4211

L'oxydation des hydrocarbures est un des thèmes principaux du LCSR. De nombreuses collaborations existent entre notre équipe et les autres équipes du LCSR.

Dans le cadre de l'ARC "Formation des polluants automobiles" associant plusieurs laboratoires (LC3 de Lille, DCPR de Nancy, LCSR d'Orléans), PSA, Total et ECODEV, nous menons des recherches en collaboration avec l'équipe de C.E. Paillard (LCSR). G. Pengloan prépare sa thèse dans nos deux équipes. J'ai encadré ses travaux expérimentaux en

réacteur agité et ses modélisation cinétiques.

L'étude cinétique de recombustion de NO menée dans le cadre d'un contrat avec GdF s'est faite au LCSR en collaboration avec C. Vovelle et J.L. Delfau. F. Lecomte a effectué ses travaux de thèse à la fois avec moi (expériences en réacteur auto-agité et modélisation) et avec l'équipe de C. Vovelle (étude expérimentale de flammes et modélisation).

L'étude de l'oxydation des esters méthyliques d'huiles végétales a été menée en collaboration avec l'équipe de I. Gökalp au LCSR, dans le cadre de trois programmes (FAIR-ACREVO/CEE, AGRICE, ECODEV). C. Morin a réalisé une partie de ses travaux de thèse sous mon encadrement (études expérimentales d'oxydation d'esters).

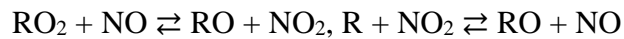
Dans le cadre du programme PRIMEQUAL-PREDIT (ADEME, Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement), j'ai mené des travaux sur l'*Etude cinétique de la formation de polluants lors de la combustion d'additifs oxygénés utilisés dans les essences et le gazole*". L'équipe de G. Le Bras (LCSR) était aussi impliquée dans ce programme. A cette occasion, nous avons échangé les résultats de nos travaux. En particulier j'ai indiqué à cette équipe quels étaient les polluants formés par oxydation des additifs oxygénés en réacteur agité afin qu'ils en étudient la dégradation atmosphérique.

3.3 Projets

Les **nouveaux thèmes** de recherche suivant sont projetés :

- L'allumage dans les moteurs à essence classiques est commandé par décharge électrique à la bougie. De nouvelles techniques d'allumage sont à l'étude, notamment l'auto inflammation contrôlée (AIC). Cette technique utilise le fait que lorsque le taux de gaz résiduels dans un moteur est élevé, la combustion peut s'initier par auto-inflammation spontanée, en plusieurs sites, de la charge compressée. Le taux élevé de gaz résiduels favorise l'application de ce mode d'allumage dans les moteurs deux-temps. L'application aux moteurs à quatre-temps devient possible grâce au fonctionnement avec recirculation des gaz brûlés (EGR), mis en place pour réduire les émissions de NOx. Ce mode d'allumage est attractif puisqu'il permet une plus grande stabilité de combustion, une amélioration du rendement du moteur, et une diminution des émissions d'hydrocarbures imbrûlés et de NOx. Afin de mieux en comprendre les mécanismes chimiques, nous avons étudié la cinétique des interaction-NO hydrocarbures simples (<C₄). Ces travaux ont été menés en collaboration avec F. Lecomte (thèse, 1999) et J. Luche (DEA, 1999). Dans le cadre d'une thèse financée par l'IFP (1999-2002), nous étudierons **la cinétique d'interaction NO-hydrocarbures lourds** dans un large domaine de conditions expérimentales. Des

modèles cinétiques seront recherchés pour rendre compte de nos mesures. Ce travail a commencé en collaboration avec l'IFP (J. Roesler, Rueil-Malmaison). Il fait l'objet de la thèse de G. Moréac qui a débuté en octobre 1999. Des études préliminaires ont été initiées au LCSR en étudiant les interactions entre NO et plusieurs hydrocarbures simples entre 900 et 1500K. Ces études montrent que NO peut, à l'état de trace, promouvoir l'oxydation des hydrocarbures entre 900 et 1100K. Un modèle cinétique est en cours d'élaboration pour rendre compte du phénomène. L'effet promoteur de NO dérive de l'enchaînement réactionnel suivant



- Il est envisagé de **combiner des études d'oxydation en réacteur agité (oxydation de carburants réels ou de composés représentatifs) à des études en chambre de simulation atmosphérique** (photolyse, réactions avec les oxydes d'azote) afin de mieux comprendre le devenir des polluants dans l'atmosphère. Ce projet fait suite aux travaux menés dans le cadre du Programme PRIMEQUAL-PREDIT (ADEME-MATE) et d'études de la cinétique d'oxydation du gazole (contrat avec PSA) et du kérosène (contrats DRET et CEA). Un projet de recherche a été déposé dans le cadre de l'Appel à Propositions Supersonique du MENRT.
- **L'étude de la formation des NOx dans la combustion du charbon pulvérisé** sera étudiée en collaboration avec EdF dans le cadre d'un DEA débutant en février 2000, puis d'une thèse.
- **L'étude de l'oxydation de composés représentatifs de structures complexes rencontrées dans les fiouls lourds, les résidus pétroliers et les charbons** est envisagée. En effet très peu de données cinétiques concernant la combustion de ces combustibles sont disponibles alors qu'elles sont nécessaires pour optimiser les brûleurs actuels et éventuellement élargir l'utilisation des résidus pétroliers encore sous-exploités.

Annexe I

Résumé des travaux scientifiques

1. Initiation à la recherche et formation par la recherche

Ces travaux concernent la préparation du Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), Option Cinétique Chimique Appliquée : "*Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation de l'éthylène, du propane et du propène en réacteur auto-agité par jets gazeux*". Ce travail a été mené au CRCCHT (actuel LCSR), sous la direction de M. Cathonnet.

La cinétique chimique est une auberge espagnole : on y trouve ce qu'on y apporte. P.G. de Gennes, 1988

Although combustion has a long history and great economic and technical importance, its scientific investigation is of relatively recent origin. Combustion science can be defined as the science of exothermic chemical reactions in flows with heat and mass transfer. As such it involves thermodynamics, chemical kinetics, fluid mechanics, and transport processes.
A. Linan et F.A. Williams, 1993

1.1 Objectifs

Les motoristes français (aviation, véhicules terrestres), afin de rester compétitifs sur le plan mondial et pour proposer des produits répondant aux nouvelles normes nationales et étrangères (nuisance sonore, pollution) ont dû mettre sur pied des programmes à moyen et long terme, afin d'améliorer leurs technologies. Pour atteindre leurs objectifs, les industriels français doivent en premier lieu améliorer les modèles (codes de calcul) actuellement utilisés pour le dimensionnement des chambres de combustion, la prédiction et l'optimisation de leurs performances. En effet, de plus en plus, les essais en vraie grandeur, trop coûteux, ne seront plus que le moyen de vérifier la validité des prévisions issues d'une modélisation toujours plus fine, plus complexe et plus déterminante.

Etant donnée la complexité des phénomènes physiques à considérer pour modéliser la combustion dans un moteur à explosion ou une turbo machine, on comprendra que la part prise par la cinétique chimique au sein du modèle industriel doit être la plus réduite possible. Ainsi, ont été développés des modèles utilisant un mécanisme cinétique global puis semi global, ne reflétant qu'imparfaitement la cinétique de combustion des hydrocarbures.

L'insuffisance des modèles globaux et semi globaux conduit à rechercher l'établissement de mécanismes cinétiques détaillés, dont la supériorité est de fournir une représentation, par un mécanisme unique, de la combustion d'un hydrocarbure dans des conditions opératoires très différentes. Toutefois, on ne peut actuellement envisager l'utilisation des mécanismes détaillés, directement dans tous les modèles industriels. On devra alors opérer une simplification du schéma cinétique détaillé, afin de l'intégrer plus facilement au sein du modèle industriel. Cette simplification, souvent indispensable, ne peut être envisagée que sur la base d'une bonne connaissance de la cinétique détaillée de l'oxydation des hydrocarbures.

Les carburants que l'on brûle étant trop complexes pour être directement impliqués dans les études cinétiques, on doit s'orienter vers l'étude de l'oxydation de leurs principaux produits de

dégradation, ou d'hydrocarbures montrant des caractéristiques proches de celles des combustibles pratiques. Il a alors été choisi d'étudier l'oxydation du propane, combustible gazeux industriel, celle du propène et celle de l'éthylène, importants produits intermédiaires de l'oxydation des produits pétroliers. De plus, ces trois hydrocarbures présentent l'avantage d'avoir fait l'objet de nombreuses études cinétiques permettant le développement d'un mécanisme cinétique détaillé fiable. Toutefois, aucune étude expérimentale de l'oxydation du propène, aux alentours de 1000 K, comprenant une mesure des principales espèces moléculaires rencontrées au cours de l'évolution réactionnelle, n'est disponible dans la littérature à cette date.

C'est au moyen d'un réacteur pressurisable, auto-agité par jets gazeux, que l'étude expérimentale de l'oxydation de l'éthylène, du propane et du propène a été menée, visant à suivre l'évolution réactionnelle dans sa quasi intégralité. L'établissement du mécanisme cinétique détaillé fait appel à l'utilisation d'une technique d'analyse de sensibilité et la prise en compte des résultats de nombreux travaux de détermination de constantes de vitesse publiés dans la littérature. Le schéma cinétique est validé par la confrontation des prévisions du modèle avec les résultats expérimentaux obtenus dans la présente étude. Enfin, le mécanisme détaillé, développé pour représenter l'oxydation du propane, du propène et de l'éthylène devra pouvoir servir de base à l'établissement d'un schéma cinétique rendant compte de l'oxydation d'hydrocarbures supérieurs.

1.2 Résultats

Le premier volet de ce travail a consisté en une étude expérimentale de l'oxydation de l'éthylène, du propane et du propène, dans un domaine de température compris entre 900 et 1200 K et pour des richesses variant entre 0,15 et 4,0. De plus la technique expérimentale utilisée nous a permis de travailler dans un large domaine de pression, compris entre 1 et 10 bars. On notera que la présente étude de l'oxydation du propène est la seule, à l'heure actuelle, qui ait fourni des profils de concentration pour les principales espèces moléculaires, en fonction de l'avancement réactionnel. Ces données expérimentales sont indispensables à la mise au point d'un mécanisme cinétique détaillé devant rendre compte de l'oxydation du propane et du propène. Une bonne connaissance du mécanisme cinétique d'oxydation des hydrocarbures en C₃ (principalement le propène) est nécessaire à l'établissement de mécanismes détaillés pour l'oxydation des hydrocarbures supérieurs (jusqu'en C₁₀).

Dans le second volet de ce travail, nous avons tenté d'établir un schéma cinétique unique devant rendre compte de nos résultats expérimentaux, en nous imposant comme contraintes de produire un mécanisme détaillé fiable, ne contredisant pas les données de la littérature mais en les intégrant autant que faire se peut et enfin, d'éviter l'utilisation d'espèces non-indispensables à notre modèle, dans un souci de simplicité.

Le schéma cinétique obtenu est constitué de 278 réactions (majoritairement réversibles) faisant intervenir 47 espèces chimiques et rend globalement compte de nos résultats expérimentaux.

1.3 Perspectives

A l'issue de cette thèse, nous devons envisager de préciser certains points particuliers du mécanisme cinétique proposé, à savoir :

- les réactions intervenant dans la formation et la consommation de l'acétylène
- le sous-mécanisme des espèces chimiques intermédiaires issues de l'oxydation du propène (allène et propyne)
- une meilleure prise en compte de l'effet de la pression.

Enfin, nous devons envisager la validation du présent mécanisme détaillé dans d'autres conditions opératoires : délais d'auto-inflammation mesurés en tube à choc, pyrolyse de l'éthylène et du propane. Ces études ont été menées pendant la période suivant la soutenance de ma thèse et mon stage post-doctoral au NBS.

Parallèlement, la modélisation de l'oxydation du n-butane en réacteur auto-agité par jets gazeux, dans des conditions opératoires proches de celles choisies pour ce travail, a alors débuté (Thèse de A. Chakir) et utilise le mécanisme cinétique proposé dans ma thèse comme point de départ.

2. Etudes cinétiques de réactions isolées

Simple combustion measurements (like determination of flame velocities, species profiles in flame fronts, ignition delay times, flammability limits) are suitable only for developing new mechanism ideas, and are also necessary for validation at typical combustion situations. Rate coefficients, however, have to be determined from direct measurements of isolated elementary reactions. J. Warnatz, 1992.

Ces travaux ont été menés lors d'un stage post-doctoral au NBS (National Bureau of Standards, actuel National Institute of Science and Technology), Gaithersburg, USA. J'ai principalement travaillé, sous la responsabilité de M.J. Kurylo et de W. Braun, à la détermination de constantes de vitesse pour les réactions OH et O(³P) + composés oxygénés et pour les réactions RO₂ + RO₂ et RO₂ + HO₂.

2.1 Cinétique des réactions OH + composés oxygénés

2.1.1 Objectifs

A cette époque peu de données cinétiques étaient disponibles pour les réactions de OH avec les composés oxygénés. C'est d'ailleurs ce qu'Atkinson soulignait dans sa revue des constantes de vitesse de OH en 1986. Les réactions du radical OH sont parmi les plus importantes voies de consommation des espèces hydrocarbonées à la fois dans l'atmosphère et en combustion. C'est au moyen de la technique de photolyse-flash et fluorescence résonante (FP-RF), développée au NBS par W. Braun, que nous avons mené ces travaux.

2.1.2 Résultats

Les constantes de vitesse de OH avec plusieurs séries de composés oxygénés ont été mesurées. Il s'agit d'alcools, d'éthers, d'esters, d'acides carboxyliques, d'hydroxy-éthers, d'hydroxy-cétones, de céto-éthers, de poly-éthers, d'éthers cycliques et de cétones cycliques. Les résultats de ces études ont permis de déterminer des relations structure-réactivité, principalement pour les composés contenant les fonctions éther et alcool, de fiabilité accrue par rapport au système développé par Atkinson.

Groupe	$10^{12} \times$ Réactivité à 298 K	
Réactivité de groupe pour les alcools :		
CH ₃		0.8
t-CH ₃ ^b		0.35
CH ₂		2.5
CH		4.8
OH		0.036 ^c
Réactivité de groupe pour les éthers :		
CH ₃		1.25
t-CH ₃ ^b		0.7
CH ₂		4.5
c-CH ₂ ^e		2.6
CH		6
c-CH ^e		2.7
Réactivité de groupe pour les cétones aliphatiques :		
	Position α de C=O	Position β de C=O
CH ₃	0.11	0.37
CH ₂	0.91	3.46
C ₂ H ₅	1.21	
n-C ₃ H ₇	3.89	
n-C ₄ H ₉	6.53	
n-C ₅ H ₁₁	8.56	
n-C ₆ H ₁₃	10.89	
n-C ₇ H ₁₅	12.09	
n-C ₈ H ₁₇	13.09	

(a) Ces réactivités de groupe sont utilisables pour les groupes CH_n jusqu'à 5 liaisons du groupe OH; au-delà on retrouve la réactivité d'un alcane. Celle-ci peut être calculée avec les coefficients d'Atkinson (1988). (b) CH₃ dans un groupement tertiaire tel que le tert-butyle ou le tert-amyle. (c) Atkinson (1988). (d) Ces réactivités de groupe sont utilisables pour les groupes CH_n jusqu'à 5 liaisons de la fonction éther; au-delà on retrouve la réactivité d'un alcane. Celle-ci peut être calculée avec les coefficients d'Atkinson (1988). (e) c-CH_n indique un groupe dans un cycle.

Une corrélation entre les constantes de vitesse du radical OH en phase gazeuse et en phase liquide a aussi été obtenue pour les composés saturés. Elle peut permettre d'estimer une constante de vitesse en phase gazeuse pour une espèce très peu volatile pour laquelle des

mesures ont été obtenue en solution.

Les résultats de ces travaux sont rassemblés dans une revue de constantes cinétiques que j'ai publié en 1989 (*J. Chim. Phys.*, **89**, 595).

2.2 Cinétique des réactions $\text{RO}_2 + \text{RO}_2$ et $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$.

Une cause très petite, qui nous échappe, détermine un effet considérable que nous ne pouvons pas ne pas voir, et alors nous disons que cet effet est dû au hasard. H. Poincaré.

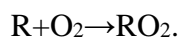
La technique de photolyse flash couplée à l'absorption UV a permis d'étudier des réactions radical-radical dans une cellule de White.

2.2.1 Objectifs et motivations

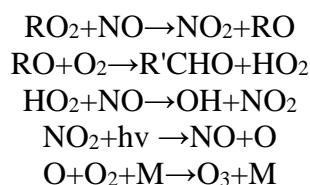
Plusieurs objectifs ont été recherchés ici : obtenir les spectres d'absorption UV de radicaux RO_2 en phase gazeuse, mesurer les constantes de vitesse des réactions de radicaux RO_2 avec eux-mêmes et avec HO_2 . Ces études étaient principalement motivées par le besoin de données nouvelles pour la modélisation de la chimie atmosphérique. En effet les composés volatils qui sont émis dans l'atmosphère subissent généralement des réactions d'arrachement d'un atome d'hydrogène et forment un radical :



Le radical R, aux températures rencontrées dans l'atmosphère, va pouvoir s'oxyder selon la réaction suivante :



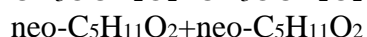
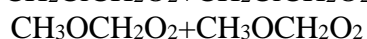
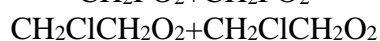
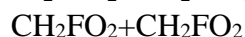
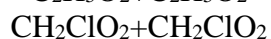
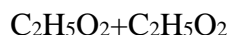
Les radicaux RO_2 sont très peu réactifs à température ambiante et réagissent avec des atomes et des radicaux. Dans la troposphère, les réactions importantes des radicaux peroxydes sont celles avec RO_2 , HO_2 , NO , NO_2 , et NO_3 . Enfin, les radicaux RO_2 sont responsables de la formation de l'ozone troposphérique :



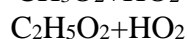
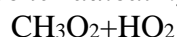
2.2.2 Résultats

Les études menées au cours de mon séjour ont permis d'établir, ou de préciser, les spectres d'absorption UV de CH_3O_2 , HO_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$, CH_2ClO_2 , CH_2FO_2 , $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{O}_2$, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2$, et neo- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2$ ainsi que la cinétique, entre 230 et 380 K, des réactions suivantes :

Réactions mutuelles :



Réactions avec le radical hydroperoxyde:



Les résultats de ces travaux sont rassemblés dans une revue de constantes cinétiques que j'ai publié en 1992 avec mes collaborateurs T.J. Wallington et M.J. Kurylo (*Chem. Rev.*, **92**, 667).

2.3 Bilan

Mon séjour au NIST m'a permis de me familiariser avec des techniques de mesure directe de paramètres cinétiques pour des classes de réactions importantes à la fois en chimie de la combustion et en chimie troposphérique. Ce séjour m'a aussi permis de lier des contacts durables avec des groupes américains. Enfin ce travail a fait l'objet de 24 publications (Annexe II).

3. Etudes cinétiques de systèmes réactionnels complexes

Ce domaine de recherche reste mon activité principale, combinant l'obtention de résultats expérimentaux et la recherche de mécanismes cinétiques détaillés au travers de la modélisation. L'oxydation de plusieurs familles de composés organiques (hydrocarbures, alcools, aldéhydes, éthers, esters) à été menée et les interactions entre cette chimie et celle des oxydes d'azote a aussi été étudiée. Les motivations de ces études sont vastes. Seulement quelques-unes d'entre elles seront citées.

3.1 Oxydation des hydrocarbures

3.1.1 Hydrocarbures en C₁ à C₃.

Ces travaux concernent principalement la combustion du gaz naturel et des hydrocarbures insaturés formés intermédiairement lors de la combustion des carburants pétroliers. La cinétique d'oxydation d'hydrocarbures légers (CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈) a été étudiée expérimentalement en réacteur auto-agité par jets gazeux entre 1 et 10 atm et pour des températures comprises entre 800 et 1300 K environ. Dans ces expériences, des échantillons gazeux sont prélevés dans le réacteur au moyen d'une sonde sonique en silice fondue. Ces échantillons sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. Ces données expérimentales sont collectées pour différents degrés d'avancement réactionnel. Ce dernier est modifié, soit en jouant sur le temps de passage des gaz dans le réacteur, quand la température de l'étude est gardée constante, soit en variant la température et en gardant le temps de passage des gaz dans le réacteur constant.

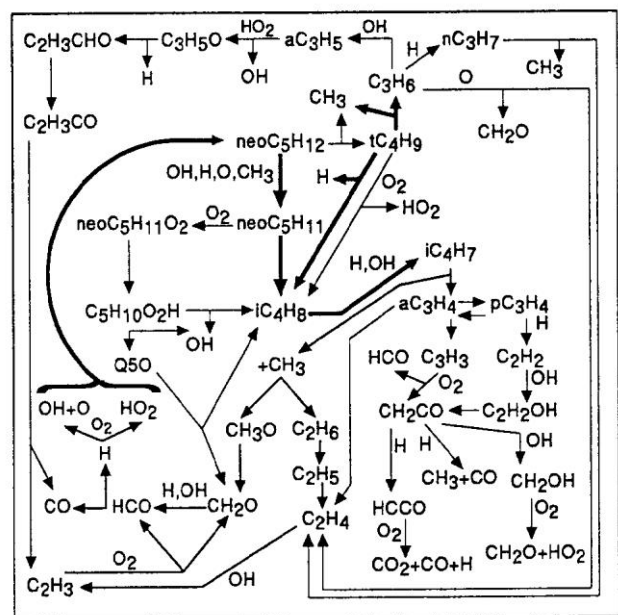
Ces résultats expérimentaux ont été utilisés pour construire un mécanisme cinétique détaillé

l'isobutène entre 1 et 10 atm et de 800 à 1300 K dans un réacteur homogène. Ces travaux visent à mieux comprendre l'effet inhibiteur des nouveaux additifs utilisés dans les carburants reformulés (essence sans plomb). Ainsi, le MTBE et l'ETBE utilisés comme additifs anti-cliquetis conduisent à la formation de l'isobutène à indice d'octane élevé. De plus l'isobutène est un intermédiaire important de la combustion des alcanes ramifiés, comme l'iso-octane ou le néopentane. La combustion de l'isobutène conduit à la formation du propadiène et du propyne en quantités importantes. Il était donc nécessaire d'étudier aussi l'oxydation de ces composés. Ceci a été mené dans les mêmes conditions que pour l'isobutène, lors d'un stage de DEA que j'ai encadré et d'un stage post-doctoral. Un modèle cinétique a été mis au point pour rendre compte de nos résultats et de délais d'auto-inflammation mesurés en tube à choc par H. Curran (U. Galway). Le mécanisme cinétique d'oxydation de l'isobutène rend bien compte de nos résultats expérimentaux obtenus en réacteur auto-agité par jets gazeux et des délais d'auto-inflammation mesurés par Curran à Galway.

Notre analyse cinétique nous a permis de mieux comprendre le schéma réactionnel de l'isobutène. Celui-ci est illustré sur la figure ci-dessus.

Un modèle cinétique d'oxydation a aussi été proposé pour le néopentane, basé sur nos résultats expérimentaux obtenus en réacteur auto-agité par jets gazeux entre 1 et 10 atm et de 800 à 1200 K environ. La figure ci-après résume les chemins réactionnels les plus importants intervenant dans l'oxydation du néopentane, d'après le modèle cinétique que j'ai mis au point au LCSR. Le succès de ce modèle tient en grande partie à la validation des

sous-mécanismes développés au LCSR pour l'oxydation de l'allène, du propyne et de l'isobutène dans un large domaine de richesse, de température et de pression.



Le sous mécanisme de l'isobutène développé au LCSR a aussi été utilisé pour modéliser l'oxydation de l'iso-octane dans le domaine de haute température. Il servira de base aux modélisations de l'oxydation d'autres alcanes ramifiés, représentatifs des isoparaffines du gazole, pour lesquels aucun modèle cinétique n'a été proposé à ce jour.

3.1.2 Hydrocarbures supérieurs

3.1.2.1 Carburant pour moteur à allumage commandé

The early low-temperature reactions in combustion are more important than had been previously thought. If we can limit these reactions by fuel design, we may be able to increase engine efficiency while lowering the risk of knocking.
C.K. Westbrook et W.J. Pitz, 1991.

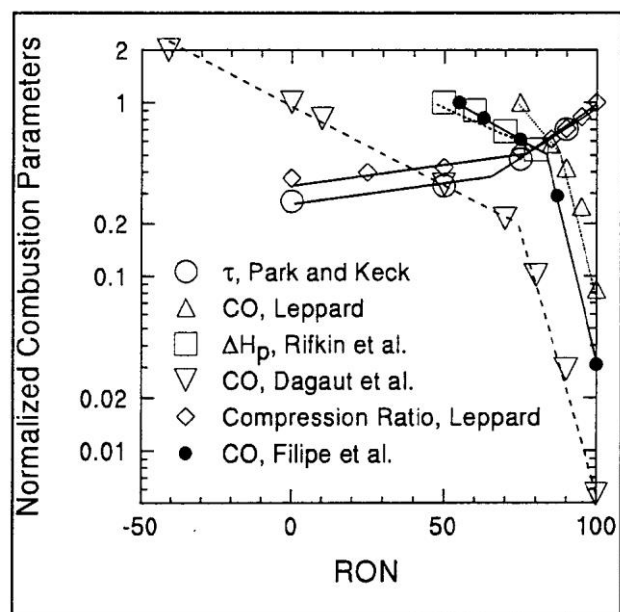
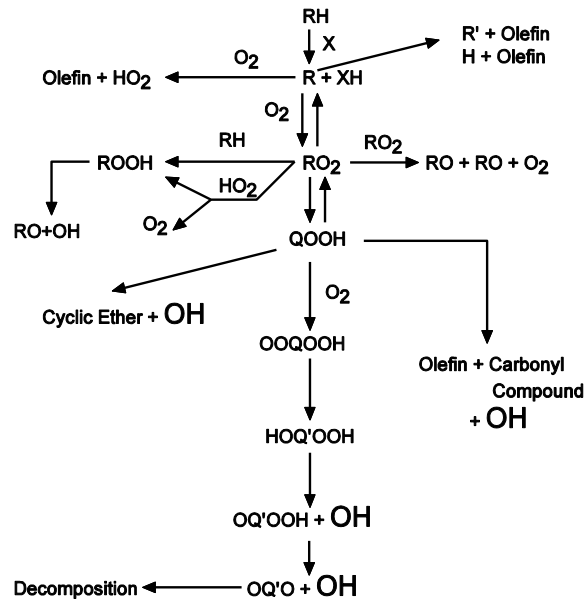
Dans le cadre du programme européen de recherche JOULE (JOUE-0028-D-(MB)) portant sur la chimie du cliquetis, la cinétique d'oxydation du n-heptane a été menée de 1 à

40atm et celle de l'iso-octane et de mélanges iso-octane-n-heptane a été menée à 10atm en réacteur homogène. Ce travail qui concerne le cliquetis dans les moteurs s'est fait en collaboration avec les universités de Lille, Leeds et Stuttgart et d'industriels (Shell et Daimler-Benz). Lors de ces travaux, l'oxydation de basse température (flamme froide) a été étudiée et les composés issus de cette combustion "anormale" identifiés par CPG-SM et dosés. L'amélioration de nos systèmes analytiques a permis de doser les intermédiaires oxygénés (aldéhydes, cétones, oxiranes, tétrahydrofuranes) formés lors de l'oxydation de basse température de ces hydrocarbures. Les voies réactionnelles invoquées sont résumées dans la figure ci-dessus. De nombreuses données expérimentales ont alors été obtenues dont certaines portent sur des mélanges n-heptane / iso-octane.

L'évolution de la réactivité des mélanges en fonction de l'indice d'octane (RON) a aussi été étudiée. Des corrélations entre le RON et des paramètres chimiques ont été obtenues. La figure ci-contre résume les résultats obtenus au moyen de diverses techniques. On observe que l'évolution des paramètres considérés avec le RON détermine deux domaines dont la frontière est proche de RON=70. Ces expériences ont été modélisées en collaboration avec le DCPR (INPL-ENSIC) de Nancy.

Nous avons étudié la cinétique de formation de polluants lors de la combustion d'hydrocarbures représentatifs des essences de type super. L'étude, financée par British Petroleum, a principalement porté sur la recherche de corrélations structure-émissions pour le butadiène et le benzène.

Dans le cadre du stage post-doctoral de R. Koch (Bourse Capital Humain et Mobilité, CEE), nous avons étudié l'influence des **additifs anti-cliquetis** sur la combustion du n-heptane en réacteur homogène à 10atm. Des mélanges n-heptane-MTBE et n-heptane-ETBE ont ainsi été étudiés. Cette étude a montré l'effet inhibiteur de ces éthers sur la combustion du n-heptane dans le seul domaine de combustion de basse température (régime des flammes froides supposées responsables du cliquetis dans les moteurs à allumage commandé). Ces



résultats semblent donc confirmer le rôle important des réactions de basse température dans le phénomène de cliquetis.

Une étude plus fine de la formation de polluants a été menée dans le cadre du programme de recherche PRIMEQUAL-PREDIT du Ministère de l'Environnement et de l'ADEME. Ainsi, le MTBE, l'ETBE, le TAME et le DIPE ont été oxydés en réacteur auto agité par jets gazeux à 10 bars et à haute température (800-1300 °K) pour des rapports stoechiométriques variables (0.5, 1 et 2) et une fraction molaire initiale de 0.1%. Les concentrations en réactifs, intermédiaires et produits ont été mesurées par prélèvement suivi d'analyses. Les prélèvements ont été effectués par une sonde sonique en quartz à basse pression (30 torrs) afin d'obtenir un bon piégeage des réactions. Les analyses ont été faites par chromatographie en phase gazeuse (CPG). Plusieurs détecteurs sont utilisés : catharomètre, ionisation de flamme et spectrométrie de masse (couplage CPG-SM). L'hydrogénation catalytique des composés carbonylés en sortie de colonne est utilisée afin d'améliorer la sensibilité des dosages. Des colonnes capillaires de type approprié sont utilisées. Les polluants recherchés sont des aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde, acroléine, méthacroléine, ...), des alcènes, des diènes (1,3-butadiène, propadiène, ...), des composés aromatiques (benzène et dérivés).

● Le méthyl tertiobutyléther (MTBE)

L'étude menée en réacteur auto-agité par jets gazeux au LCSR a montré que lors de sa combustion, le MTBE forme des composés pouvant être considérés comme polluants. Ces résultats sont résumés dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1. Formation de polluants lors de l'oxydation du MTBE en réacteur (0.1%, phi=1, t=0.5s, 10atm, 800-1100K). Une augmentation des émissions par rapport à celle d'un mélange stœchiométrique de n-heptane est notée +; une diminution est notée -.

Polluant	Fraction molaire maximale en ppm
méthanol +	250
isobutène +	300
formaldéhyde +	300
acétone +	40
acétaldéhyde +	20
méthacroléine +	20
2,2-diméthoxypropane □	10
2-méthylpropanal +	10
acroléine	3
2-méthyl-1-butène +	6
1,3-butadiène -	1

On note un effet positif de l'introduction du MTBE dans les essences essentiellement pour deux polluants : l'acétaldéhyde et le 1,3-butadiène.

● **L'éthyltertiobutyl éther (ETBE)**

L'étude menée en réacteur a montré que l' ETBE forme, lors de sa combustion, des composés pouvant être considérés comme polluants (Tableau 3.2).

On note un effet positif de l'introduction de l'ETBE dans les essences essentiellement pour un polluant : le 1,3-butadiène. Les émissions en acétaldéhyde ne sont que faiblement augmentées par rapport à celles mesurées lors de l'oxydation du n-heptane dans les mêmes conditions.

Tableau 3.2. Formation de polluants lors de l'oxydation du ETBE en réacteur (0.1%, phi=1, t=0.5s, 10atm, 800-1100K). Une augmentation des émissions par rapport à celle d'un mélange stœchiométrique de n-heptane est notée +; une diminution est notée -.

Polluant	Fraction molaire maximale en ppm
éthanol +	250
isobutène +	300
formaldéhyde + (modéré)	200
acétaldéhyde +	200
acétone +	70
méthacroléine +	40
2,2-diméthylloxirane +	10
2-méthylpropanal +	10
acroléine	7
2-méthyl-1-butène +	20
1,3-butadiène -	1

● **Mélanges MTBE/n-Heptane et ETBE/n-Heptane**

Cette étude montre l'influence des éthers sur les émissions de polluants. On retrouve les résultats présentés plus haut. En particulier, on notera que le MTBE tend à augmenter la formation du formaldéhyde et fortement réduire celle de l'acétaldéhyde.

Tableau 3.3. Fraction molaire maximale d'intermédiaires observés lors de l'oxydation de n-heptane (0.1%), n-heptane-MTBE (0.05%-0.05%), n-heptane-ETBE (0.05%-0.05%), MTBE (0.1%) et ETBE (0.1%) en réacteur (10 atm, τ =0.5s, τ =1, 800-1200 K).

Espèce	Carburant				
	n-Heptane	n-Heptane-MTBE	n-Heptane-ETBE	MTBE	ETBE
CH ₄	1.22×10 ⁻⁴	1.55×10 ⁻⁴	2.72×10 ⁻⁴	2.51×10 ⁻⁴	3.09×10 ⁻⁴
CH ₂ O	1.75×10 ⁻⁴	2.14×10⁻⁴	2.13×10⁻⁴	3.12×10 ⁻⁴	2.23×10 ⁻⁴
CH ₃ OH	-	1.67×10 ⁻⁴	-	2.70×10 ⁻⁴	-
C ₂ H ₄	6.24×10 ⁻⁴	3.75×10 ⁻⁴	4.74×10 ⁻⁴	1.27×10 ⁻⁴	1.95×10 ⁻⁴
C ₂ H ₅ OH	-	-	1.51×10 ⁻⁴	-	2.38×10 ⁻⁴
CH ₃ CHO	1.32×10 ⁻⁴	6.1×10⁻⁵	1.77×10⁻⁴	2.05×10 ⁻⁵	2.04×10 ⁻⁴
C ₃ H ₆	2.06×10 ⁻⁴	1.27×10 ⁻⁴	1.40×10 ⁻⁴	8.27×10 ⁻⁵	7.02×10 ⁻⁵
i-C ₄ H ₈	-	1.94×10 ⁻⁴	1.87×10 ⁻⁴	3.67×10 ⁻⁴	3.07×10 ⁻⁴
1-C ₄ H ₈	7.78×10 ⁻⁵	4.00×10 ⁻⁵	4.63×10 ⁻⁵	1.70×10 ⁻⁶	3.0×10 ⁻⁶
1,3-C ₄ H ₆	1.93×10 ⁻⁵	9.5×10⁻⁶	1.05×10⁻⁵	6.70×10 ⁻⁷	1.5×10 ⁻⁶

L'introduction d'ETBE a pour effet d'augmenter la formation d'acétaldéhyde. La formation de 1,3-butadiène est réduite par l'addition de MTBE ou de ETBE. Le Tableau 3.3 récapitule ces résultats.

● Le diisopropyléther (DIPE)

A ce jour, le DIPE n'est pas utilisé en France comme additif anti-cliquetis toutefois des études américaines ont démontré son caractère antidétonant, semblable à celui du MTBE. L'étude menée en réacteur auto-agité par jets gazeux au LCSR a montré que, lors de sa combustion, le DIPE forme des composés pouvant être considérés comme polluants atmosphériques (Tableau 3.4).

Tableau 3.4. Formation de polluants lors de l'oxydation du DIPE en réacteur (0.1%, phi=1, t=0.5s, 10atm, 800-1100K). Une augmentation des émissions par rapport à celle d'un mélange stœchiométrique de n-heptane est notée +; une diminution est notée -.

Polluant	Fraction molaire maximale en ppm
2-propanol +	40
propène +	500
acétone +	300
formaldéhyde + (faible)	200
acétaldéhyde +	150
acroléine +	40
méthyloxirane +	20
propanal +	20
1,3-butadiène -	3

On note toutefois un effet positif de l'introduction du DIPE dans les essences essentiellement pour un polluant : le 1,3-butadiène. En effet, la concentration de ce polluant est sensiblement réduite par l'introduction du DIPE.

● **Le tertioamyleméthyléther (TAME)**

A ce jour, le TAME n'est pas utilisé en France comme additif anti-cliquetis toutefois des études américaines ont démontré son caractère antidétonant, semblable à celui du MTBE. L'étude menée en réacteur a montré que le TAME forme, lors de sa combustion, des composés pouvant être considérés comme polluants (Tableau 3.5).

Toutefois, on note un effet positif de l'introduction du TAME dans les essences essentiellement pour deux polluants : l'acétaldéhyde et le 1,3-butadiène. En effet, la concentration de ces polluants est sensiblement réduite par l'introduction du TAME.

Tableau 3.5. Formation de polluants lors de l'oxydation du TAME en réacteur (0.1%, phi=1, t=0.5s, 10atm, 800-1100K). Une augmentation des émissions par rapport à celle d'un mélange stœchiométrique de n-heptane est notée +; une diminution est notée -.

Polluant	Fraction molaire maximale en ppm
méthanol +	100
isobutène +	200
formaldéhyde +	400
2-méthyl-1-butène +	200
2-méthyl-2-butène +	80
acétone +	70
acétaldéhyde -	60
méthacroléine +	30
2,2-diméthylloxirane +	6
2-méthylpropanal +	8
2-butanone +	7
1,3-butadiène -	4
isoprène +	20

3.1.2.2 Carburant pour l'aviation

Dans le cadre d'un contrat de recherche financé par la DRET, nous avons étudié la cinétique d'oxydation du n-décane et du kérosène TR0 en réacteur auto-agité par jets gazeux, entre 10 et 40 atm. Une modélisation de ces résultats a donné lieu à une communication au 25ème Symposium International sur la Combustion. On a montré que la combustion du kérosène pouvait être représenté, dans les conditions de nos études, par celle du n-décane, composé dont la cinétique d'oxydation est beaucoup plus simple à modéliser. Toutefois seuls les composés principaux sont bien simulés par un tel modèle. C'est pourquoi nous avons ensuite recherché un modèle plus réaliste, mais plus complexe, rendant mieux compte des faits expérimentaux.

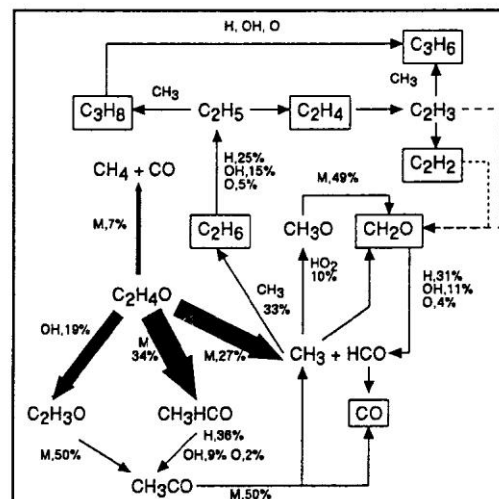
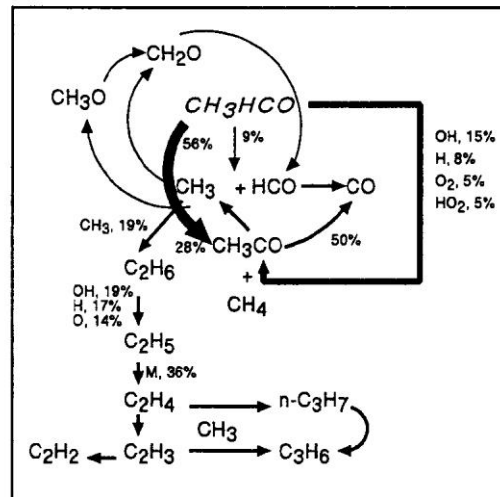
Dans le cadre de la thèse de D. Voisin (bousier DRET), le mécanisme de combustion du kérosène a été remis à jour. Les sous-mécanismes C₁-C₁₀ ont été revalidés individuellement et la modélisation d'hydrocarbures cycliques a été menée (benzène, cyclohexane). Le kérosène est représenté par un mélange de n-décane, de cyclohexane et de

toluène représentant les fractions paraffiniques, naphthéniques et aromatiques du carburant. Le mécanisme détaillé développé pour l'oxydation du kérosène en réacteur auto-agité a été utilisé avec succès pour modéliser des flammes de kérosène étudiée au LCSR dans l'équipe de C. Vovelle et J.L. Delfau. Dans le cadre d'un contrat avec le CEA, nous tenterons d'améliorer ce modèle cinétique du kérosène en utilisant des représentants plus lourds des fractions naphthéniques et aromatiques (propyl-cyclohexane, propyl-benzène). Ce modèle, développé au LCSR en collaboration avec A. El Bakali, a aussi été utilisé pour modéliser des flammes de kérosène, en collaboration avec le DLR de Stuttgart.

3.2 Oxydation des composés oxygénés

3.2.1. Alcools, aldéhydes et oxydes.

Les résultats expérimentaux obtenus au laboratoire par B. Aboussi (Thèse, 1991) sur l'oxydation de l'éthanol en réacteur auto-agité (profils de concentrations) ont été utilisés avec les délais d'auto-inflammation de Simmie et coll. (1991), Bhaskaran et Natarajan (1981) et les vitesses de flammes éthanol-air de Gülder (1984) pour établir un mécanisme cinétique détaillé. Les résultats de ces travaux ont été publiés dans *J. Chim. Phys.* **89**, 867, 1992. L'étude de l'oxydation de l'acétaldéhyde a aussi été menée au laboratoire entre 1 et 10 atm. Les résultats de cette étude ont été utilisés avec des mesures de délais d'auto-inflammation, mesurés en tube à choc, pour bâtir un mécanisme cinétique détaillé de l'oxydation de l'acétaldéhyde. Les principales voies réactionnelles, selon le modèle, sont indiquées dans la figure ci-dessus. Une fois ce mécanisme mis au point, nous en avons étendu la validité à la cinétique d'oxydation de l'oxyde d'éthylène. En effet l'oxyde d'éthylène s'isomérise facilement en acétaldéhyde par ouverture du cycle et transfert d'un atome d'hydrogène. L'oxydation de l'oxyde d'éthylène a été menée pour la première fois en réacteur auto-agité par jets gazeux entre 1 et 10 atm, 800-1200K et pour des richesses variant de 0.2 à 2. Les résultats expérimentaux ainsi obtenus ont permis le développement d'un mécanisme cinétique détaillé également validé



pour l'auto-inflammation de l'oxyde d'éthylène à haute température (1200-1800 K). Les voies réactionnelles principales sont représentées dans la figure ci-contre.

3.2.2 Les éthers cycliques

Les éthers cycliques liquides sont des additifs anti-cliquetis potentiels. L'étude de l'oxydation d'éthers cycliques à deux, trois, quatre et cinq atomes de carbone, en réacteur homogène entre 1 et 10 atm a été menée en collaboration avec l'université de Galway où les délais d'auto-inflammation de ces éthers ont été mesurés (Thèse de M. McGuinness).

Les corrélations obtenues à Galway pour les délais d'auto-inflammation de ces éthers cycliques sont les suivantes (unités : s, mole/dm³, K) :

$$t_{CO-O} = 10^{-12.40 \pm 0.208} \exp(11,547 \pm 135/T_5) [C_2H_4O]^{-0.178 \pm 0.024} [O_2]^{-1.13 \pm 0.03} [Ar]^{0.673 \pm 0.048} \quad (a)$$

$$t_P = 10^{-13.90 \pm 0.28} \exp(14,221 \pm 197/T_5) [C_2H_4O]^{-0.264 \pm 0.034} [O_2]^{-1.12 \pm 0.032} [Ar]^{0.685 \pm 0.066} \quad (b)$$

$$t_{OH} = 10^{-12.70 \pm 0.41} \exp(12,554 \pm 236/T_5) [C_2H_4O]^{-0.174 \pm 0.050} [O_2]^{-1.02 \pm 0.06} [Ar]^{0.548 \pm 0.079} \quad (c),$$

$$t_{CO-O} = 10^{-12.90 \pm 0.24} \exp(12,440 \pm 183/T_5) [C_3H_6O]^{-0.359 \pm 0.028} [O_2]^{-0.639 \pm 0.027} [Ar]^{0.202 \pm 0.049} \quad (d)$$

$$t_P = 10^{-14.60 \pm 0.25} \exp(15,060 \pm 182/T_5) [C_3H_6O]^{-0.368 \pm 0.026} [O_2]^{-0.468 \pm 0.028} [Ar]^{-0.172 \pm 0.050} \quad (e)$$

$$t_{OH} = 10^{-12.90 \pm 0.24} \exp(12,773 \pm 663/T_5) [C_3H_6O]^{-0.277 \pm 0.033} [O_2]^{-0.500 \pm 0.039} [Ar]^{-0.067 \pm 0.046} \quad (f),$$

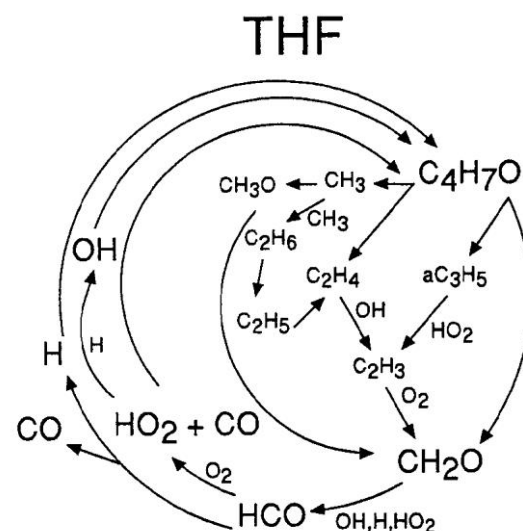
$$t_{CO-O} = 10^{-14.10 \pm 0.197} \exp(18612 \pm 213/T_5) [C_4H_8O]^{0.229 \pm 0.024} [O_2]^{-0.951 \pm 0.025} [Ar]^{-0.175 \pm 0.044} \quad (g)$$

$$t_P = 10^{-14.70 \pm 0.201} \exp(20562 \pm 202/T_5) [C_4H_8O]^{0.330 \pm 0.023} [O_2]^{-0.998 \pm 0.024} [Ar]^{-0.241 \pm 0.043} \quad (h),$$

$$t_{CO-O} = 10^{-13.30 \pm 0.215} \exp(14890 \pm 205/T_5) [C_5H_{10}O]^{0.0187 \pm 0.030} [O_2]^{-0.894 \pm 0.029} [Ar]^{0.0509 \pm 0.048} \quad (i)$$

$$t_P = 10^{-13.80 \pm 0.218} \exp(15840 \pm 203/T_5) [C_5H_{10}O]^{0.05 \pm 0.031} [O_2]^{-0.842 \pm 0.029} [Ar]^{0.0036 \pm 0.048} \quad (j).$$

J'ai alors pu mettre au point des mécanismes cinétiques détaillés rendant compte des résultats expérimentaux obtenus pour l'oxydation, en réacteur auto-agité par jets gazeux, et l'auto inflammation, en tube à choc, de l'oxyde d'éthylène, de l'oxétane, du tétrahydrofuranne et du tétrahydropyrane. La figure ci-contre indique les principales voies réactionnelles mises en jeu, selon le modèle, lors de l'oxydation du THF. Ces travaux ont donné lieu à plusieurs publication communes dans des journaux internationaux (Combustion & Flame, Combustion Science and Technology) et de communications à des congrès internationaux.

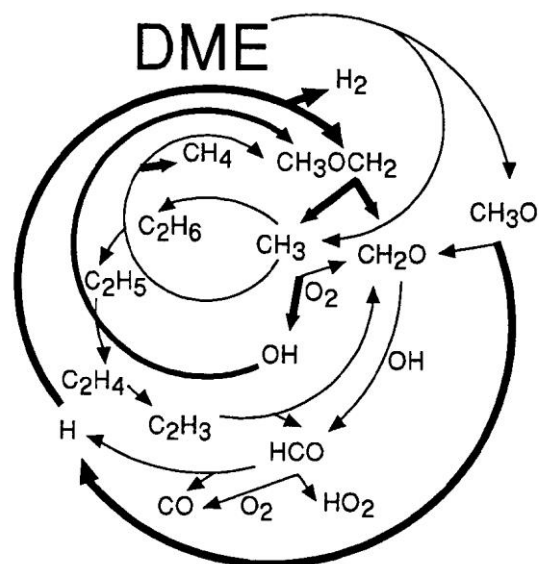


3.2.3 Le DME

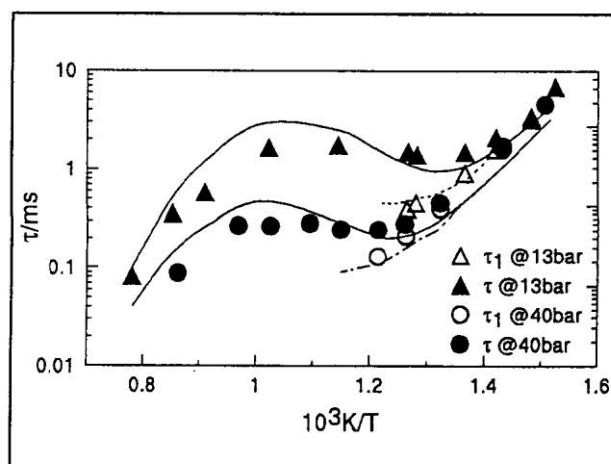
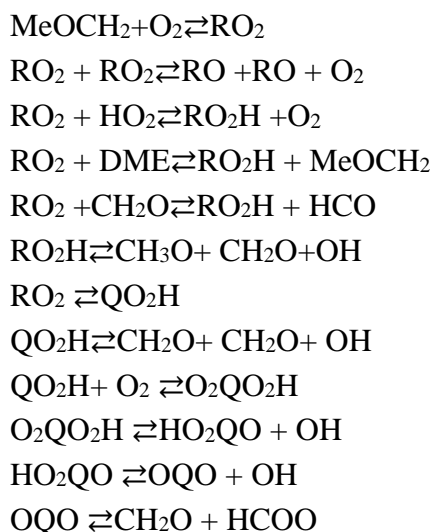
L'oxydation du diméthyléther (DME) a été étudiée en réacteur homogène dans un large domaine de conditions expérimentales : $1-10\text{atm}$, $0.2 \leq \varphi \leq 2.0$, $800-1300\text{K}$. Les concentrations des réactifs, des intermédiaires stables et des produits de l'oxydation du DME ont été mesurées par CPG. Les résultats obtenus montrent l'absence de formation de composés supérieurs à C_2 lors de l'oxydation du DME. Un mécanisme cinétique a été mis au point pour rendre compte des résultats expérimentaux (286 réactions majoritairement réversibles et 43 espèces). Ce travail a été publié au 26eme Symposium sur la Combustion. Les principales voies réactionnelles intervenant dans l'oxydation du DME sont résumées dans la figure ci-contre.

En collaboration avec le LLNL, nous avons proposé un mécanisme cinétique pour l'auto-inflammation du DME en tube à choc (à basse et haute température) et l'oxydation du DME en réacteur auto-agité par jets gazeux dans le domaine de "haute température".

Depuis, en collaboration avec J. Simmie, nous avons obtenu de nouveaux résultats : des délais d'auto-inflammation et des profils de concentration dans la zone de "flamme froide" du DME (domaine de basse température $500-800\text{K}$). J'ai alors développé un modèle cinétique incluant la chimie de basse température pour rendre compte de nos résultats.



Mécanisme de basse température du DME :



Le modèle proposé a aussi été validé pour les délais d'auto-inflammation de mélanges stoechiométriques DME/air à 13 et 40 bars (résultats expérimentaux d'Adomeit et al., 1996). Le modèle reproduit bien les délais d'auto-inflammation dans tout le domaine de température ainsi que l'effet de la pression totale. Les délais d'auto-inflammation de premier stade (τ_1) sont aussi correctement prévus par le modèle cinétique.

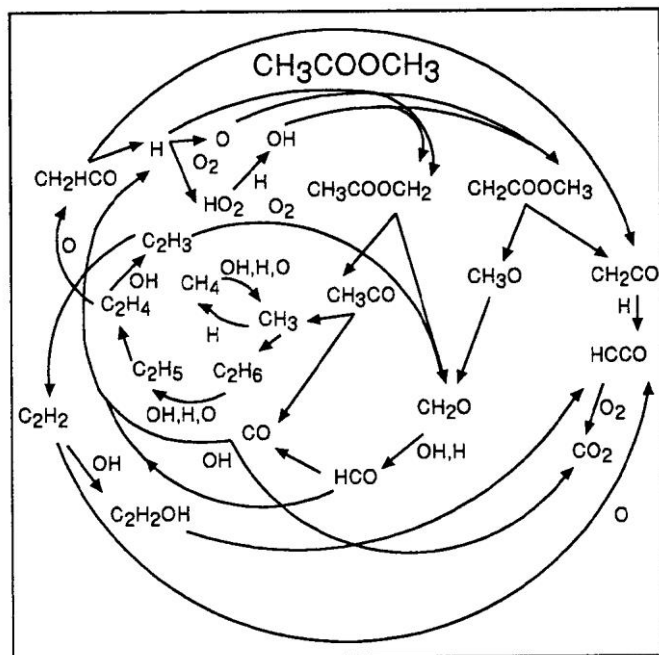
3.2.4 Oxydation d'esters

Biofuels have to be integrated in an EC alternative fuel policy where coal and natural gas are largely involved; methanol from wood, ethanol or butanol from sugar starch and lignocellulosics, hydrocarbons through thermochemical and biological routes, esterified vegetable oil offer solutions which have to be compared carefully. P. Chartier, AFME, 1982.

Des esters méthyliques d'huiles végétales (principalement ceux de l'huile de colza, le RME) sont utilisés de manière banalisée dans le gazole alimentant les véhicules Diesel, à des concentrations de quelques pourcents.

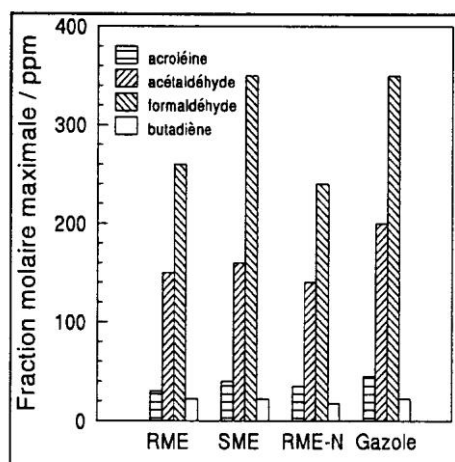
Sous l'impulsion du gouvernement, cette utilisation doit être accrue. Or, seules des études d'émission ont eu lieu en utilisant des moteurs. De plus, aucune étude cinétique de la combustion de ces esters n'avait été menée au laboratoire, dans des conditions parfaitement définies. Notre étude en réacteur doit permettre de définir les composés polluants formés lors de la combustion de l'ester méthylique d'huile de colza.

L'acétate de méthyle (AM) est un composé intermédiairement formé lors de la pyrolyse du RME (Billaud et



al., 1995). Il apparaissait alors intéressant d'étudier l'oxydation de l'AM au laboratoire et de développer un mécanisme cinétique détaillé pour simuler les expériences. Dans cette étude, menée partiellement dans le cadre d'un stage de DEA, nous avons oxydé l'AM dans un réacteur homogène à 10 atm, pour des richesses comprises entre 0.5 et 2.0, des températures variant de 800 à 1230 K. L'évolution de l'oxydation de l'AM a permis la mise au point d'un mécanisme détaillé constitué de 66 espèces et 416 réactions (majoritairement réversibles). Le sous mécanisme de l'oxydation de l'AM est donné dans le tableau 3.6. Ce travail a permis d'identifier les principales voies réactionnelles lors de l'oxydation de l'AM. Une représentation schématisée et simplifiée des voies réactionnelles principales est présentée dans la figure ci-dessus.

Dans le cadre du contrat européen ACREVO et du programme AGRICE (thèse de C. Morin), nous avons aussi étudié l'oxydation d'esters méthyliques d'huiles de colza (RME) et de tournesol (SME) en réacteur auto-agité par jets gazeux de 1 à 10 atm. Nous avons mesuré les composés intermédiaires stables formés ainsi que les produits de fin de réaction. Ces résultats ont été comparés à ceux obtenus dans les mêmes conditions pour un gazole courant (36.6% masse de n-paraffines, 14.8% d'isoparaffines, 31.4% de naphènes et 17.3% d'aromatiques). Les résultats indiquent que les



émissions d'acroléine, d'acétaldéhyde, de formaldéhyde et de 1,3-butadiène obtenues sont semblables pour le gazole considéré et les esters étudiés (voir figure ci-dessus). Des conclusions similaires ont été obtenues à l'IFP à partir d'études moteur (Primequal-Predit).

Tableau 3.6. Sous-mécanisme proposé pour l'oxydation de l'acétate de méthyle, MeCOOMe ($k = A \times T^n \times \exp(-E/RT)$; unités: s, cm³, mol, cal).

Réaction	A	n	E
391 MeCOOMe = CH ₂ CO + CH ₃ OH	3.800×10 ¹⁰	0.0	55030
392 MeCOOMe = MECOO + CH ₃	4.500×10 ¹⁶	0.0	88600
393 MECOO = CH ₃ + CO ₂	5.000×10 ¹⁴	0.0	0
394 MeCOOMe+ O ₂ = MeCOOCH ₂ + HO ₂	2.000×10 ¹³	0.0	47500
395 MeCOOMe+ HO ₂ = MeCOOCH ₂ + H ₂ O ₂	1.000×10 ¹²	0.0	14600
396 MeCOOMe+ OH = MeCOOCH ₂ + H ₂ O	2.250×10 ¹¹	0.33	1160
397 MeCOOMe+ H = MeCOOCH ₂ + H ₂	1.400×10 ¹³	0.0	9640
398 MeCOOMe+ O = MeCOOCH ₂ + OH	1.200×10 ¹³	0.0	5683
399 MeCOOMe+ CH ₃ = MeCOOCH ₂ + CH ₄	3.180×10 ¹¹	0.0	10350
400 MeCOOMe+ CH ₃ O = MeCOOCH ₂ + CH ₃ OH	6.000×10 ¹¹	0.0	4100
401 MeCOOCH ₂ = CH ₃ CO + CH ₂ O	1.600×10 ¹³	0.0	25500
402 MeCOOCH ₂ + O ₂ = CH ₂ CO + CH ₂ O + HO ₂	1.700×10 ¹⁰	0.0	670
403 MeCOOMe+ O ₂ = CH ₂ COOMe+ HO ₂	2.000×10 ¹²	0.0	50500
404 MeCOOMe+ HO ₂ = CH ₂ COOMe+ H ₂ O ₂	6.000×10 ¹¹	0.0	17600
405 MeCOOMe+ OH = CH ₂ COOMe+ H ₂ O	2.050×10 ⁰⁶	2.06	860
406 MeCOOMe+ H = CH ₂ COOMe+ H ₂	2.510×10 ¹⁴	0.0	12800
407 MeCOOMe+ O = CH ₂ COOMe+ OH	5.000×10 ⁰⁸	1.50	5803
408 MeCOOMe+ CH ₃ = CH ₂ COOMe+ CH ₄	3.750×10 ⁰⁰	3.727	9883
409 MeCOOMe+ CH ₃ O = CH ₂ COOMe+ CH ₃ OH	1.500×10 ¹¹	0.0	7000
410 CH ₂ COOMe = CH ₂ CO + CH ₃ O	2.000×10 ¹³	0.00	50000
411 CH ₂ COOMe + O ₂ = PROD1 + OH	1.000×10 ⁰⁹	0.0	0
412 PROD1 = CH ₂ O + CH ₂ O + CO	1.000×10 ¹⁶	0.0	65000
413 CH ₂ COOMe + CH ₂ COOMe= C ₆ H ₁₀ O ₄	1.000×10 ¹³	0.0	0
414 MeCOOCH ₂ + CH ₂ COOMe= C ₆ H ₁₀ O ₄	1.000×10 ¹³	0.0	0
415 MeCOOCH ₂ + MeCOOCH ₂ = C ₆ H ₁₀ O ₄	1.000×10 ¹³	0.0	0
416 CH ₃ OH + O ₂ = CH ₂ OH + HO ₂	2.050×10 ¹³	0.0	44900

Note : MeCOOMe représente l'acétate de méthyle; MeCOOCH₂ et CH₂COOMe représentent les radicaux formés à partir de l'acétate de méthyle.

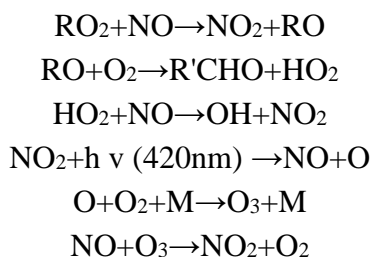
3.3 Etude de la réduction des oxydes d'azote par les hydrocarbures.

Reburning by secondary fuel injection appears to be effective, and possibly applicable to coal and oil-fired combustion units.
J.O.L. Wendt et al., 1977

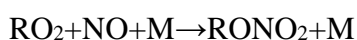
The planet of my dreams
The Earth, my Earth
I heard its muffled screams
The Earth, my Earth
F. Zappa, 1984

Les émissions d'oxydes d'azote par la combustion des matériaux fossiles constitue un problème majeur de santé publique par leur toxicité et la formation de polluants secondaires tels que l'ozone, les nitrates d'alcoyle et les peroxy-nitrates.

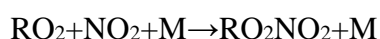
Formation de l'ozone :



Formation des nitrates d'alcoyle :



Formation des peroxy-nitrates :



Nous nous sommes intéressés aux mécanismes de formation et de destruction des oxydes d'azote (DEA de S. Dumont, en collaboration avec GdF). Ce travail a débuté avec la recherche d'un mécanisme cinétique détaillé unique et fiable devant reproduire les résultats expérimentaux obtenus lors d'études de structures de flammes.

En partant du mécanisme publié par Miller et Bowman en 1989, nous avons bâti un mécanisme cinétique constitué de notre sous-mécanisme de l'oxydation du gaz naturel et d'un sous mécanisme pour la chimie des oxydes d'azote. Ce dernier dérive du mécanisme de Miller et Bowman remis à jour par la prise en compte systématique de données cinétiques plus récentes et par inclusion de processus absents dans le mécanisme de initial.

Le mécanisme obtenu est constitué de 594 réactions (généralement réversibles) et de 83 espèces. Il représente une notable amélioration par rapport au mécanisme de Miller et Bowman. Toutefois sa validation dans les conditions de la recombustion des oxydes d'azote reste alors à être étendue.

Le tableau 3.7 récapitule les données expérimentales utilisées pour la validation du mécanisme.

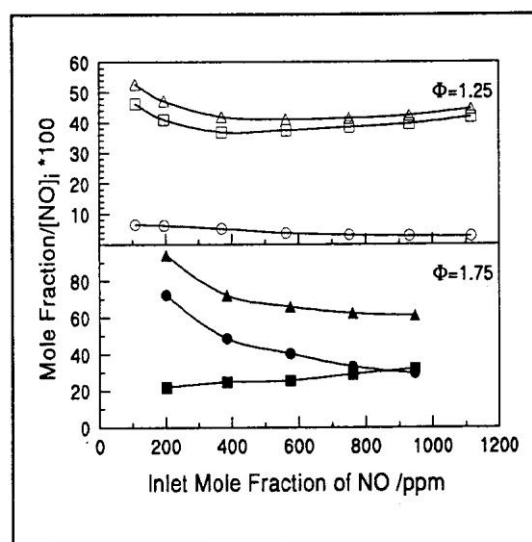
La recombustion des oxydes d'azote étant un processus prometteur de réduction des émissions d'oxydes d'azote, une étude expérimentale a été menée au LCSR afin de modéliser ces processus. Ce travail est soutenu par Gaz de France (Thèse de F. Lecomte). Dans le cadre de cette étude, un nouveau montage expérimental a été mis au point. Il est constitué d'un réacteur auto-agité par jets gazeux en silice fondue, d'un four permettant d'atteindre 1500 K dans le réacteur, d'un couplage à un spectromètre IR à transformée de Fourier pour le dosage

de l'eau, de HCN, de NH₃, des oxydes d'azotes, de CO et de CO₂. Les autres gaz sont dosés par chromatographie en phase gazeuse. Dans cette étude nous faisons varier la richesse du mélange, la quantité initiale d'eau, la quantité initiale de NO, l'hydrocarbure utilisé pour la recombustion, le temps de séjour et la température (800-1500 K).

Tableau 3.7. Récapitulatif des flammes utilisées pour la validation du mécanisme de formation et destruction des oxydes d'azote.

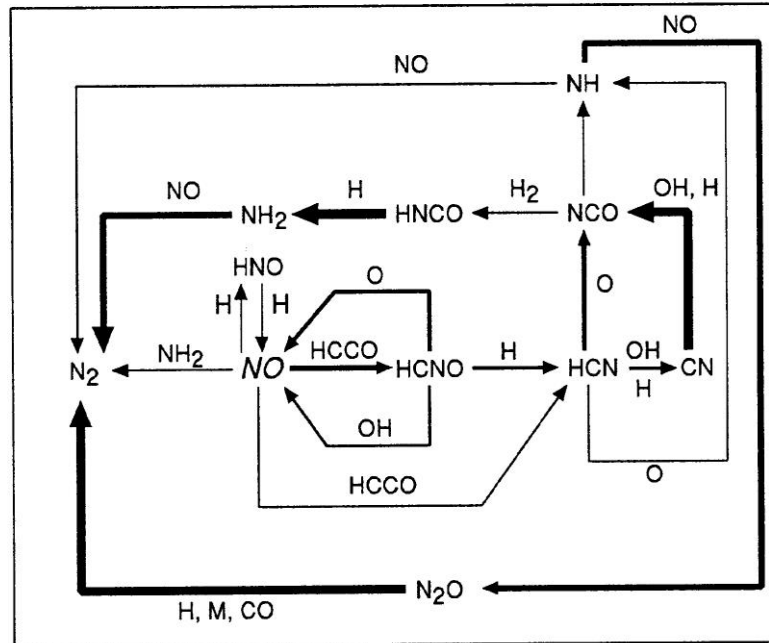
Flamme	Source
Méthane/oxygène/NO. Méthane/oxygène/NO.	Zabarnic (1992) <i>C.S.T.</i> 83 , 115-134. Garo et al. (1992) <i>C.S.T.</i> 86 , 87-103.
Méthane/oxygène/NO ₂ . Formaldéhyde/oxygène/Ar/NO ₂ .	Branch et al. (1992) <i>Comb. Flame</i> 83 , 228. Volponi et Branch (1992) <i>24th Symp. Int. Comb.</i> , p. 823.
Méthane/N ₂ O Méthane/N ₂ O H ₂ /Ar/N ₂ O. H ₂ /N ₂ O CO/N ₂ O	Zabarnic (1992) <i>C.S.T.</i> 83 , 115-134. Habeebullah et al. (1990) <i>23rd Symp. Int. Comb.</i> , p. 371. Sausa et al. (1993) <i>Comb. Flame</i> 94 , 407 Balakhnine et al. (1977) <i>Comb. Flame</i> 28 , 165 Dindi et al. (1991) <i>Comb. Flame</i> 87 , 13.
CH ₄ /O ₂ /NH ₃ . NH ₃ /O ₂ /Ar	Garo et al. (1992) <i>C.S.T.</i> 86 , 87-103. Vandooren et al. (1986) <i>21st Symp. Int. Comb.</i> , p. 953.

Les résultats de cette étude ont montré que l'efficacité de la recombustion de NO varie comme la température et la quantité initiale d'hydrocarbure. La quantité initiale de NO n'a qu'un effet mineur sur l'efficacité de la recombustion de NO sauf lorsque l'on opère loin des conditions optimales de recombustion. Alors, l'efficacité de la recombustion augmente avec la quantité initiale de NO. La figure ci-contre traduit ces résultats. Les résultats expérimentaux obtenus ont permis de tester notre mécanisme cinétique et ceux de la littérature. Il apparaît que des améliorations des mécanismes existants sont encore nécessaires.



Toutefois, un bon accord a été obtenu entre nos résultats expérimentaux et nos simulations. Notre modèle cinétique confirme l'importance des réactions des radicaux HCCO avec NO pour la recombustion du monoxyde d'azote. Ces radicaux sont produits par oxydation de

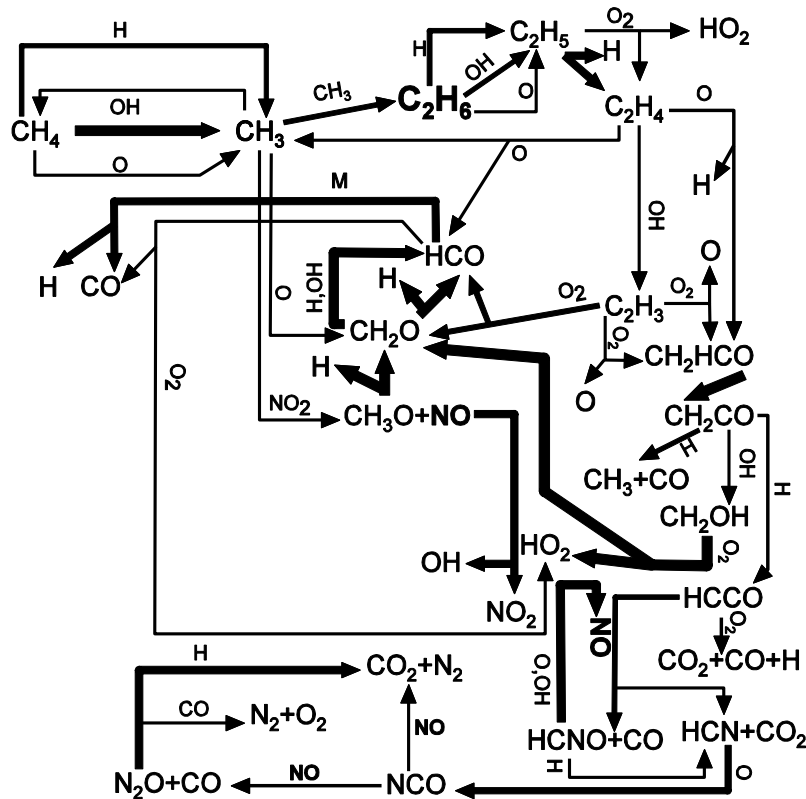
l'acétylène selon la réaction $C_2H_2 + O \rightarrow HCCO + OH$. Nos études expérimentales portant sur la réduction de NO par plusieurs hydrocarbures simples ont aussi montré une corrélation entre la quantité d'acétylène formé et la réduction de NO. Le modèle actuel développé au LCSR pour la recombustion de NO par le gaz naturel peut être résumé selon la figure suivante :



Des collaborations avec P. Frank (DLR, Stuttgart) et P. Glarborg (U. Lyngby) concernant ces études ont été initiées. Un projet de recherches (ABRICOS) a été soumis à la CEE pour financement.

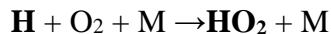
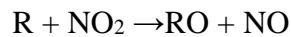
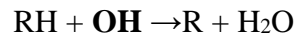
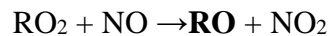
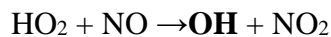
3.4 Interactions NO-hydrocarbure à basse température

L'allumage dans les moteurs à essence classiques est commandé par décharge électrique à la bougie. De nouvelles techniques d'allumage sont à l'étude, notamment l'auto inflammation contrôlée (AIC). Cette technique utilise le fait que lorsque le taux de gaz résiduels dans un moteur est élevé, la combustion peut s'initier par auto-inflammation spontanée, en plusieurs sites, de la charge compressée. Le taux élevé de gaz résiduels favorise l'application de ce mode d'allumage dans les moteurs deux-temps. L'application aux moteurs quatre-temps devient possible grâce au fonctionnement avec recirculation des gaz brûlés (EGR), mis en place pour réduire les émissions de NOx. Ce mode d'allumage est attractif puisqu'il permet une plus grande stabilité de combustion, une amélioration du rendement du moteur, et une diminution des émissions de NOx. L'origine de ce mode d'allumage est en partie thermique.



La contribution chimique est complexe et son étude fait l'objet de la thèse de G. Moréac. Cette complexité est mise en évidence par le manque de corrélation en indice d'octane et potentiel de fonctionnement en mode AIC d'un carburant. Afin de mieux en comprendre les mécanismes chimiques mis en jeu, nous avons étudié la cinétique des interaction-NO hydrocarbures simples (<C₄).

La figure ci-dessus présente les interactions NO-éthane importantes dans notre modèle. Elle donne aussi une idée de la complexité du cheminement réactionnel. L'effet promoteur de NO dérive du mécanisme réactionnel suivant menant à la formation d'espèces actives (OH, H):



Dans le cadre de la thèse financée par l'IFP, étudions la cinétique d'interaction NO-hydrocarbures lourds dans un large domaine de conditions expérimentales. Des modèles cinétiques seront recherchés pour rendre compte de nos mesures et permettre d'optimiser le fonctionnement des moteurs en mode AIC.

Annexe II

Liste des travaux

1. Publications dans des journaux internationaux à comité de lecture

1

A jet stirred reactor for kinetic studies of homogeneous gas phase reactions at pressure above one atmosphere.
P. DAGAUT, M. CATHONNET, J.P. ROUAN, R. FOULATIER, A. QUILGARS, J.C. BOETTNER, F. GAILLARD and H. JAMES.
Journal of Physics E : Instrum., **19**, 207 (1986).

2

Kinetic study of ethylene oxidation in a jet stirred reactor.
P. DAGAUT, M. CATHONNET, F. GAILLARD, J.C. BOETTNER, J.P. ROUAN and H. JAMES.
Progress in Astronautics and Aeronautics, **105**, 377 (1986).

3

Kinetic measurements of the gas phase $\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2$ cross_ disproportionation reaction at 298 K.
M.J. KURYLO, P. DAGAUT, T.J. WALLINGTON and D.M. NEUMAN.
Chem. Phys. Lett., **139**, 513 (1987).

4

Kinetic modeling of propane oxidation.
P. DAGAUT, M. CATHONNET and J.C. BOETTNER.
Combust. Sci. and Tech., **56**, 23 (1987).

5

Kinetic modeling of ethylene oxidation.
P. DAGAUT, M. CATHONNET, J.C. BOETTNER and F. GAILLARD.
Combustion and Flame, **71**, 295 (1988).

6

Experimental study and kinetic modeling of propene oxidation in a jet_stirred reactor.
P. DAGAUT, M. CATHONNET and J.C. BOETTNER.
J. Phys. Chem., **92**, 661 (1988).

7

Kinetic modelling of light hydrocarbons combustion.
J.C. BOETTNER, M. CATHONNET, P. DAGAUT and F. GAILLARD.
NATO ASI Series, Series E : Applied Sciences _ No. 140. Mathematical Modeling in Combustion and Related Topics, C.M. Brauner and C. Schmidt_Lainé, Eds., Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, pp. 421_429 (1988).

8

The gas phase reactions of hydroxyl radicals with a series of aliphatic ethers over the temperature range 240 _ 440 K.
T.J. WALLINGTON, R. LIU, P. DAGAUT and M.J. KURYLO.
Int. J. Chem. Kinet., **20**, 41 (1988).

9

The gas phase reactions of hydroxyl radicals with a series of esters over the temperature range 240 _ 440 K.
T.J. WALLINGTON, P. DAGAUT, R. LIU and M.J. KURYLO.
Int. J. Chem. Kinet., **20**, 177 (1988).

10

Measurements of the gas phase UV absorption spectrum of $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ radicals and of the temperature dependence of the rate constant for their self_reaction.
T.J. WALLINGTON, P. DAGAUT and M.J. KURYLO.
J. Photochem. Photobiol., A:Chemistry, **42**, 173 (1988).

11

The temperature dependence of the rate constant for the $\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2$ gas phase reaction.
P. DAGAUT, T.J. WALLINGTON and M.J. KURYLO.
J. Phys. Chem., **92**, 3833 (1988).

12

A flash photolysis kinetic spectroscopy study the gas phase reaction $\text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ over the temperature range 228_380 K.
P. DAGAUT, T.J. WALLINGTON and M.J. KURYLO.
J. Phys. Chem., **92**, 3836 (1988).

13

The gas phase reactions of hydroxyl radicals with a series of carboxylic acids over the temperature range 240 _ 440 K.
P. DAGAUT, T.J. WALLINGTON, R.LIU and M.J. KURYLO.
Int. J. Chem. Kinet., **20**, 331 (1988).

14

The gas phase reactions of hydroxyl radicals with the fuel additives methyl-t-butyl ether and t-butyl alcohol over the temperature range 240 – 440 K.

T.J. WALLINGTON, P. DAGAUT, R. LIU and M.J. KURYLO.
Env. Sci. and Tech., **22**, 842 (1988).

15

Rate constants for the gas phase reactions of OH with C₅ through C₇ aliphatic alcohols and ethers : Predicted and experimental values.

T.J. WALLINGTON, P. DAGAUT, R. LIU and M.J. KURYLO.
Int. J. Chem. Kinet., **20**, 541 (1988).

16

A kinetics investigation of the gas phase reactions of OH radicals with cyclic ketones and diones : Mechanistic insights.

P. DAGAUT, T.J. WALLINGTON, R. LIU and M.J. KURYLO.
J. Phys. Chem., **92**, 4375 (1988).

17

Correlation between gas phase and solution phase reactivities of hydroxyl radicals towards saturated organic compounds.

T.J. WALLINGTON, P. DAGAUT, and M.J. KURYLO.
J. Phys. Chem., **92**, 5024 (1988).

18

Energy transfer from vibrationally excited pentafluorobenzene to helium, xenon and water vapor.

T.J. WALLINGTON, P. DAGAUT and W. BRAUN.
Chem. Phys. Lett., **144**, 299 (1988).

19

Vibrational and translational energy transfer from highly vibrationally excited SF₆ to benzene, toluene, mono-fluorobenzene and hexafluorobenzene.

P. DAGAUT, T.J. WALLINGTON and W. BRAUN.
J. Photochem. Photobiol., A:Chemistry, **45**, 151 (1988).

20

The UV absorption spectra and kinetics of the self reaction of CH₂ClO₂ and CH₂FO₂ radicals in the gas phase.

P. DAGAUT, T.J. WALLINGTON and M.J. KURYLO.
Int. J. Chem. Kinet., **20**, 815 (1988).

21

Measurements of the gas phase UV absorption spectrum of C₂H₄ClO₂ radicals and of the temperature dependence of the rate constant for their self-reaction.

P. DAGAUT, T.J. WALLINGTON and M.J. KURYLO.
Chem. Phys. Lett., **146**, 589 (1988).

22

Kinetic studies using a highly sensitive microphone detector.

W. BRAUN, P. DAGAUT and B.C. CADOFF.
J. Res. Nat'l Inst. Stand. and Technol., **93**, 643 (1988).

23

Group reactivities in the gas phase reactions of hydroxyl radicals with ethers.

R. LIU, T.J. WALLINGTON, P. DAGAUT and M.J. KURYLO.
Acta Physico-Chimica Sinica, **5**, 210 (1989).

24

Kinetics of oxygen-containing organic compounds with hydroxyl radicals in the gas phase: a review for modeling combustion and atmospheric chemistry.

P. DAGAUT.
J. Chim. Phys., **89**, 595 (1989).

25

Gas phase studies of substituted methylperoxy radicals : the UV absorption spectrum and self-reaction kinetics of CH₃OCH₂O₂; the reaction of CF₂ClO₂ with Cl atoms.

P. DAGAUT, T.J. WALLINGTON and M.J. KURYLO.
J. Photochem. Photobiol., A:Chemistry, **48**, 187 (1989).

26

Kinetic measurements of the gas phase reactions of OH radicals with hydroxy ethers, hydroxy ketones, and keto ethers.

P. DAGAUT, R. LIU, T.J. WALLINGTON and M.J. KURYLO.
J. Phys. Chem., **93**, 7838 (1989)

27

The gas phase reactivity of poly_ ethers towards OH radicals: Measurements and predictions.

P. DAGAUT, R. LIU, T.J. WALLINGTON and M.J. KURYLO.
Int. J. Chem. Kinet., **21**, 1173 (1989).

28

A flash photolysis resonance fluorescence investigation of the gas phase reactions of hydroxyl radicals with cyclic ethers.

P. DAGAUT, R. LIU, T.J. WALLINGTON and M.J. KURYLO.
J. Phys. Chem., **94**, 1881 (1990).

29

The gas phase UV absorption spectrum of CH₃O₂ radicals: A reinvestigation.

P. DAGAUT and M.J. KURYLO.

J. Photochem. Photobiol.,A:Chemistry, **51**, 133 (1990).

30

Ethylene pyrolysis and oxidation : A kinetic modeling study.

P. DAGAUT, J.C. BOETTNER and M. CATHONNET.

Int. J. Chem. Kinet., **22**, 641 (1990).

31

Propyne oxidation : A kinetic modeling study.

P. DAGAUT, M. CATHONNET and J.C. BOETTNER.

Combust. Sci. and Tech., **71**, 111 (1990).

32

A flash photolysis resonance fluorescence investigation of the reactions of oxygen O(³P) atoms with aliphatic ethers and diethers in the gas phase.

R. LIU, P. DAGAUT, R.E. HUIE and M.J. KURYLO.

Int. J. Chem. Kinet., **22**, 711 (1990).

33

Methane oxidation in a high pressure jet-stirred reactor : Experimental results.

P. DAGAUT and M. CATHONNET.

J. Chim. Phys., **87**, 221 (1990).

34

Allene oxidation : A kinetic modeling study.

P. DAGAUT, M. CATHONNET, B. ABOUSSI, and J.C. BOETTNER.

J. Chim. Phys., **87**, 1159 (1990).

35

Ethane oxidation in a high pressure jet-stirred reactor : Experimental results.

P. DAGAUT and M. CATHONNET.

J. Chim. Phys., **87**, 1173 (1990).

36

A flash photolysis investigation of the gas phase UV absorption spectrum and self-reaction kinetics of the neopentylperoxy radical.

P. DAGAUT and M.J. KURYLO.

Int. J. Chem. Kinet., **22**, 1177 (1990).

37

Methane oxidation : Experimental and kinetic modeling study.

P. DAGAUT, J.C. BOETTNER and M. CATHONNET.

Combust. Sci. and Tech., **77**, 127 (1991).

38

Kinetics of ethane oxidation

P. DAGAUT, M. CATHONNET and J.C. BOETTNER.

Int. J. Chem. Kinet., **23**, 437 (1991).

39

A kinetic modeling study of propene oxidation in JSR and flame.

P. DAGAUT, M. CATHONNET, and J.C. BOETTNER.

Combust. Sci. and Tech., **83**, 167 (1992)

40

Ultraviolet absorption cross sections and reaction kinetics and mechanisms for peroxy radicals in the gas phase.

T.J. WALLINGTON, P. DAGAUT, M.J. KURYLO.

Chem. Rev., **92**, 667 (1992).

41

Kinetic modeling of pressure and equivalence ratio effects on methane oxidation.

P. DAGAUT, Y. TAN, J.C. BOETTNER, and M. CATHONNET.

J. Chim. Phys., **89**, 639 (1992)

42

Kinetic modeling of ethanol pyrolysis and oxidation.

P. DAGAUT, J.C. BOETTNER, and M. CATHONNET.

J. Chim. Phys., **89**, 867 (1992).

43

Kinetics of premixed laminar one-dimensional freely propagating flames.

P. DAGAUT, Y. TAN, J. REVEL, J.C. BOETTNER, and M. CATHONNET.

J. Chim. Phys., **89**, 1373 (1992).

44

Kinetic modeling of propane pyrolysis and oxidation.

P. DAGAUT, M. CATHONNET, and J.C. BOETTNER.

Int. J. Chem. Kinet., **24**, 813 (1992)

45

High pressure oxidation of liquid fuels from low to high temperature. 1 n-Heptane and iso-Octane.

P. DAGAUT, M. REUILLON, and M. CATHONNET.

Combust. Sci. and Tech., **95**, 233 (1994)

- 46**
Acetylene oxidation in a JSR from 1 to 10atm and comprehensive kinetic modeling.
Y. TAN, P. DAGAUT, M.CATHONNET and J.-C. BOETTNER.
Combust. Sci. and Tech., **102**, 21 (1994).
- 47**
Oxidation and ignition of methane-propane and methane-ethane-propane mixtures: Experiments and modeling.
Y. TAN, P. DAGAUT, M.CATHONNET and J.-C. BOETTNER.
Combust. Sci. and Tech., **103**, 133 (1994).
- 48**
High pressure oxidation of liquid fuels from low to high temperature. 2. Mixtures of n-Heptane and iso-Octane.
P. DAGAUT, M. REUILLON, and M.CATHONNET.
Combust. Sci. and Tech., **103**, 315 (1994)
- 49**
High pressure oxidation of liquid fuels from low to high temperature. 3. n-Decane.
P. DAGAUT, M. REUILLON, and M.CATHONNET.
Combust. Sci. and Tech., **103**, 349 (1994).
- 50**
Kerosene combustion at pressures up to 40 atm: experimental study and detailed chemical kinetic modeling.
P. DAGAUT, M. REUILLON, J.C. BOETTNER and M. CATHONNET.
Proc. 25th Symposium (Int'l) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, pp. 919-926, 1994
- 51**
Natural gas and blends oxidation and ignition: Experiments and modeling.
Y. TAN, P. DAGAUT, M. CATHONNET, J.C. BOETTNER, J.S. BACHMAN and P. CARLIER.
Proc. 25th Symposium (Int'l) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, pp. 1563-1569, 1994
- 52**
The oxidation of n-heptane from low to high temperature at 1 to 40atm.
P. DAGAUT, M. REUILLON, and M.CATHONNET.
Combustion and Flame, **101**, 132 (1995).
- 53**
High pressure oxidation of normal decane and kerosene in dilute conditions from low to high temperature.
P. DAGAUT, M. REUILLON, M. CATHONNET, and D. VOISIN.
J. Chim. Phys., **92**, 47 (1995).
- 54**
Gas chromatography and mass spectrometry identification of cyclic ethers formed from reference fuels combustion.
P. DAGAUT, M. REUILLON, M. CATHONNET, and D. PRESVOTS.
Chromatographia, **40**, 147 (1995).
- 55**
Pyrolysis, oxidation and ignition of C1 and C2 hydrocarbons: Experiments and modeling.
Y. TAN, P. DAGAUT, M.CATHONNET and J.-C. BOETTNER.
J. Chim. Phys., **92**, 726 (1995).
- 56**
Chemical kinetic modeling of the supercritical water oxidation of simple fuels: H₂, CO and CH₄.
P. DAGAUT, B. DANÉY de MARCILLAC, Y. TAN, M. CATHONNET, and J.-C. BOETTNER
J. Chim. Phys., **92**, 1124 (1995).
- 57**
A Wide range modeling study of n-heptane oxidation.
E. RANZI, P. GAFFURI, T. FARAVELLI, and P. DAGAUT
Combustion and Flame, **103**, 91 (1995).
- 58**
Acetaldehyde oxidation in a JSR and ignition in shock waves: Experimental and comprehensive kinetic modeling.
P. DAGAUT, M. REUILLON, D. VOISIN, M. CATHONNET, M. McGUINNESS and J.M. SIMMIE.
Combust. Sci. and Tech., **107**, 301 (1995).
- 59**
Chemical kinetic modeling of the supercritical water oxidation of methanol.
P. DAGAUT, M. CATHONNET, and J.-C. BOETTNER
J. Supercrit. Fluids, **98**, 33 (1996).
- 60**
Ethylene oxide oxidation in a JSR and ignition in shock waves: Experimental and kinetic modeling study.
P. DAGAUT, D. VOISIN, M. CATHONNET, M. McGUINNESS, and J.M. SIMMIE.
Combustion and Flame, **106**, 62 (1996)
- 61**
The ignition and oxidation of allene and propyne: Experiments and kinetic modeling.
H. CURRAN, J.M. SIMMIE, P. DAGAUT, D. VOISIN and M. CATHONNET.
26th Symposium (Int'l) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, p. 613, 1996.
- 62**
Chemical kinetic study of dimethylether oxidation in a JSR from 1 to 10 atm: Experiments and kinetic modeling.
P. DAGAUT, J.-C. BOETTNER and M. CATHONNET.
26th Symposium (Int'l) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, p. 627, 1996.

63

The ignition of oxetane in shock waves and oxidation in a jet stirred reactor: Experimental results and kinetic modeling study.

P. DAGAUT, M. McGUINNESS, J.M. SIMMIE and M. CATHONNET.

Combustion and Flame, **11**, 409 (1997).

64

The oxidation of n-heptane in the presence of oxygenated octane improvers: MTBE and ETBE.

P. DAGAUT, R. KOCH, and M. CATHONNET.

Combust. Sci. and Tech., **122**, 331 (1997).

65

Methyl acetate oxidation in a JSR: Experimental and detailed kinetic modeling study.

P. DAGAUT, N. SMOUCOVIT and M. CATHONNET.

Combust. Sci. and Tech., **127**, 275 (1997).

66

The ignition and oxidation of tetrahydropyran: Experiments and kinetic modeling.

P. DAGAUT, M. MCGUINNESS, J. M. SIMMIE and M. CATHONNET

Combust. Sci. and Tech., **129**, 1 (1997).

67

A wide range modeling study of dimethyl ether oxidation.

H.J. CURRAN, W.J. PITZ, C.K. WESTBROOK, P. DAGAUT, J.-C. BOETTNER, and M. CATHONNET.

Int. J. Chem. Kinet., **30**, 229 (1998).

68

A comparative study of the kinetics of benzene formation from unsaturated C₂ to C₄ hydrocarbons.

P. DAGAUT and M. CATHONNET.

Combustion and Flame, **113**, 620 (1998)

69

The ignition and oxidation of tetrahydrofuran: Experiments and kinetic modeling.

P. DAGAUT, M. McGUINNESS, J. M. SIMMIE and M. CATHONNET

Combust. Sci. and Tech., **135**, 3 (1998).

70

Isobutene oxidation and ignition: Experimental and detailed kinetic modeling study

P. DAGAUT and M. CATHONNET.

Combust. Sci. and Tech., **137**, 237 (1998)

71

The oxidation of a oxygenated octane improvers: MTBE, ETBE, DIPE and TAME.

A. GOLDANIGA, T. FARAVELLI, E. RANZI, P. DAGAUT and M. CATHONNET

27th Symposium (Int') on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, p. 353, 1998.

72

The oxidation and ignition of dimethylether from low to high temperature (550-1600K): Experiments and kinetic modeling.

P. DAGAUT, C. DALY, J.M. SIMMIE and M. CATHONNET.

27th Symposium (Int') on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, p. 361, 1998.

73

Experimental and detailed kinetic modeling of nitric oxide reduction by a natural gas blend in simulated reburning conditions.

P. DAGAUT, F. LECOMTE, S. CHEVAILLER and M. CATHONNET.

Combust. Sci. and Tech., **139**, 329 (1998).

74

The oxidation of 1,3-butadiene: Experimental results and kinetic modeling

P. DAGAUT and M. CATHONNET

Combust. Sci. and Tech., **140**, 225 (1999).

75

Oxidation of neopentane in a jet-stirred reactor from 1 to 10 atm: An experimental and detailed kinetic modeling study.

P. DAGAUT and M. CATHONNET

Combustion and Flame, **118**,191 (1999)

76

Mutual sensitization of the oxidation of nitric oxide and simple fuels over an extended temperature range: experimental and detailed kinetic modeling.

P. DAGAUT, F. LECOMTE, S. CHEVAILLER and M. CATHONNET.

Combust. Sci. and Tech., **148**, 27 (1999).

77

The reduction of NO by ethylene in a JSR at 1 atm: Experimental and kinetic modeling.

P. DAGAUT, F. LECOMTE, S. CHEVAILLER and M. CATHONNET.

Combustion and Flame, **119**, 494 (1999).

78

Experimental and kinetic modeling of NO-Reduction by acetylene in an atmospheric pressure JSR.

P. DAGAUT, F. LECOMTE, S. CHEVAILLER and M. CATHONNET.

Fuel, **78**, 1245 (1999)

79

La recombustion de NO par le gaz naturel et le GPL à pression atmosphérique: Etude expérimentale dans un réacteur auto-agité par jets gazeux jusqu'à 1500K.

F. LECOMTE, S. CHEVAILLER, P. DAGAUT and M. CATHONNET.

Combustion, **1**, 1 (1999).

80

NO-Reduction by ethane in a JSR at atmospheric pressure: Experimental and kinetic modeling.

F. LECOMTE, P. DAGAUT, S. CHEVAILLER and M. CATHONNET.

Combust. Sci. and Tech., **150**, 181 (2000).

81

Modeling the oxidation of n-heptane/iso-octane mixtures by using a mechanism automatically generated.

P.A. GLAUDE, V. WARTH, R. FOURNET, F. BATTIN-LECLERC, G.-M. COME, G. SCACCHI, P.

DAGAUT and M. CATHONNET.

Combustion **1**, xxx (1999), sous presse.

82

The oxidation of HCN and reactions with nitric oxide: experimental and detailed kinetic modeling

P. DAGAUT, F. LECOMTE, S. CHEVAILLER and M. CATHONNET.

Combust. Sci. and Tech., sous presse (2000).

2. Communications (avec actes à diffusion restreinte) à des colloques nationaux et internationaux

1

Kinetic modeling of high temperature, high pressure hydrocarbon oxidation in a well_stirred reactor.

P. DAGAUT, M. CATHONNET, F. GAILLARD, J.P. ROUAN, J.C. BOETTNER and H. JAMES.

Presented at the 8th International Symposium on Gas Kinetics, Nottingham, U.K., July 15_20, 1984.

2

Cinétique et modélisation de l'oxydation de haute température des hydrocarbures à pression élevée, en réacteur homogène.

P. DAGAUT, M. CATHONNET, F. GAILLARD, J.P. ROUAN, J.C. BOETTNER and H. JAMES.

Presented at the Congrès de la Société Française de Chimie, Nancy, France, September 17_21, 1984.

3

Kinetic study of ethylene oxidation in a jet stirred reactor.

P. DAGAUT, M. CATHONNET, F. GAILLARD, J.C. BOETTNER, J.P. ROUAN and H. JAMES.

Presented at the 10th International Colloquium on Dynamics of Explosions and Reactive Systems, Berkeley, 1985.

4

Optical detection of OH(²Π) radicals during the oxidation of ethylene in a jet stirred reactor.

A. CHAKIR, F. GAILLARD, P. DAGAUT, M. CATHONNET, J.C. BOETTNER and H. JAMES.

Presented at the 9th International Symposium on Gas Kinetics, Bordeaux, France, July 20_25, 1986.

5

A simplified chemical kinetic reaction mechanism for propane oxydation.

A.Y. ABDALLA, J.C. BOETTNER, M. CATHONNET, P. DAGAUT and F. GAILLARD.

Presented at the 9th International Symposium on Gas Kinetics, Bordeaux, France, July 20_25, 1986.

6

A comprehensive chemical kinetic reaction mechanism for the oxidation of ethylene, propylene and propane.

P. DAGAUT, J.C. BOETTNER, M. CATHONNET, F. GAILLARD and H. JAMES.

Presented at the 21st Symposium International on Combustion, Munich, R.F.A., August 3_8, 1986.

7

Kinetic modeling of light hydrocarbons combustion.

J.C. BOETTNER, M. CATHONNET, P. DAGAUT and F. GAILLARD.

Presented at the Colloque sur la Modélisation Mathématique en Combustion et Applications, Lyon, France,

April 27_30, 1987.

8

Experimental and modeling study of the effects of temperature and pressure in the combustion of hydrocarbons.

M. CATHONNET, P. DAGAUT, A. CHAKIR and J.C. BOETTNER.

Presented at the Joint Research Committee, Warwick, Great Britain, June 10_11, 1987.

9

Kinetic modeling of the oxydation of C₁ to C₄ hydrocarbons.

P. DAGAUT, A. CHAKIR, J.C. BOETTNER, M. CATHONNET and F. GAILLARD.

Presented at the Joint Meeting of the French and Italian Section of the Combustion Institute, Amalfi, Italy, July 16_19, 1987.

10

The gas phase reaction of the hydroxyl radicals with a series of oxygenated organics over the temperature range 240_440 K.

T.J. WALLINGTON, R. LIU, P. DAGAUT and M.J. KURYLO.

Presented at the 13th International Conference on Photochemistry, Budapest, Hungary, August 9_14, 1987.

- 11**
Absorption coefficients and kinetic measurements of HO₂ and CH₃O₂ radicals in the gas phase.
M.J. KURYLO, T.J. WALLINGTON and P. DAGAUT.
Presented at the 13th International Conference on Photochemistry, Budapest, Hungary, August 9-14, 1987.
- 12**
Modélisation de l'oxydation de haute température des composés hydrocarbonés. M. CATHONNET, J.C. BOETTNER, P. DAGAUT, A. CHAKIR and F. GAILLARD.
Presented at the Réunion annuelle du Groupe de Cinétique et Photochimie en Phase Gazeuse de la Société Française de Chimie, Paris, June 14, 1988.
- 13**
The gas-phase reactions of hydroxyl radicals with a series of poly-oxygenated compounds between 240 and 440 K.
P. DAGAUT, T.J. WALLINGTON, R. LIU and M.J. KURYLO.
Presented at the 22nd Symposium International on Combustion, Seattle, U.S.A., August 14-19, 1988.
- 14**
Kinetics of OH reactions with oxygen-containing organic compounds of combustion and atmospheric chemistry interest.
P. DAGAUT.
Presented at the National Bureau of Standards, Gaithersburg, U.S.A., August 22, 1988.
- 15**
Hydrocarbon oxidation: experimental data and modeling.
P. DAGAUT
Presented at the AGRE Combustion Workshop, British Gas, Midlands Research Station, May 30-31, 1989.
- 16**
Cinétique chimique d'auto-inflammation à haute température, influence de la pression.
A. CHAKIR, P. DAGAUT, J.C. BOETTNER, M. CATHONNET and F. GAILLARD.
Presented at the Pirssem Colloque, Paris, 1989.
- 17**
Modèle détaillé de la combustion du méthane dans l'air incluant la formation des oxydes d'azote.
J. REVEL, M. CATHONNET, J.S. BACHMAN, J.C. BOETTNER and P. DAGAUT.
Presented at the Journée d'Etudes de la Section Combustion et Flammes de la Société Française des Thermiciens sur le thème Cinétique chimique de la combustion et formation des polluants, Paris January 31, 1990.
- 18**
Etudes préliminaires sur la cinétique chimique de combustion du méthane à haute pression.
P. DAGAUT, J.C. BOETTNER and M. CATHONNET.
Presented at the 2ème Colloque du Programme de Recherches Coordonnées CNES/CNRS/SEP Combustion dans les Moteurs Fusées, Paris, May 15-17, 1990.
- 19**
Detailed kinetic modeling of propyne and allene oxidation.
P. DAGAUT, B. ABOUSSI, M. CATHONNET and J.C. BOETTNER.
Presented at the 11th International Symposium on Gas Kinetics, Assisi, Italy, September 2-7, 1990.
- 20**
Methane combustion modeling using detailed and reduced mechanisms.
J. REVEL, P. DAGAUT, J.C. BOETTNER, M. CATHONNET and J.S. BACHMAN.
Presented at the 23rd Symposium International on Combustion, Orléans, July 22-27 1990.
- 21**
Methane and ethane oxidation kinetic study in a high pressure jet-stirred reactor.
P. DAGAUT, M. CATHONNET and J.C. BOETTNER.
Presented at the 23rd Symposium International on Combustion, Orléans, July 22-27 1990.
- 22**
Kinetic study of ethanol oxidation.
B. ABOUSSI, A. CHAKIR, P. DAGAUT, J.C. BOETTNER, M. CATHONNET.
Presented at the 23rd Symposium International on Combustion, Orléans, July 22-27 1990.
- 23**
Kinetic modeling of natural gas combustion.
Y. TAN, P. DAGAUT, J.C. BOETTNER, M. CATHONNET.
Presented at the 12th International Symposium on Gas Kinetics, Reading, U.K., July 19-24, 1992.
- 24**
Kinetic modeling of C1 to C3 hydrocarbons oxidation in JSR, shock-tube and flame.
P. DAGAUT, Y. TAN, J. REVEL, J.C. BOETTNER, M. CATHONNET.
Presented at the 12th International Symposium on Gas Kinetics, Reading, U.K., July 19-24, 1992.
- 25**
Experimental study of n-heptane and iso-octane oxidation at 10 to 40 atmospheres and from 550 to 1250K.
P. DAGAUT, M. REUILLON, and M. CATHONNET.
Presented at the 25th Symposium International on Combustion, Irvine, July 1994.
- 26**
Combustion of cyclic ethers in a high-pressure jet stirred reactor: (CH₂)₃O, (CH₂)₄O, and (CH₂)₅O.
M. McGUINNESS, J.M. SIMMIE, J. WURMEL, M. CATHONNET, and P. DAGAUT.
Presented at the 25th Symposium International on Combustion, Irvine, July 1994.

- 27**
 Combustion of ethylene oxide: experiments in a high pressure jet stirred reactor and modelling of ignition delay times.
 M. McGUINNESS, J.M. SIMMIE, J. WURMEL, M. CATHONNET, and P. DAGAUT.
 Presented at the 25th Symposium International on Combustion, Irvine, July 1994.
- 28**
 The cool flame oxidation of representatives of practical fuels in a JSR at 10 to 40 atmospheres.
 P. DAGAUT, M. REUILLON, and M. CATHONNET.
 Presented at the 13th International Symposium on Gas Kinetics, Dublin, September 11-16, 1994.
- 29**
 The oxidation of allene, propyne and isobutene: experimental study in a JSR and detailed kinetic modelling.
 P. DAGAUT, Y. TAN, J.-C. BOETTNER, and M. CATHONNET.
 Presented at the 13th International Symposium on Gas Kinetics, Dublin, September 11-16, 1994.
- 30**
 Oxidation einiger sauerstoffhaltiger Kraftstoffzusätze in einem Strömungsreaktor.
 M. CATHONNET, P. DAGAUT and R. KOCH.
 Presented at the Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, Bremen, May 25-27, 1995
- 31**
 The kinetics of allene, propyne and isobutene oxidation and ignition: experimental study in a jsr and detailed kinetic modeling.
 D. VOISIN, P. DAGAUT, R. KOCH, Y. TAN, J.-C. BOETTNER and M. CATHONNET.
 Presented at the Joint Meeting of the French and German Sections of the Combustion Institute, Mulhouse, October, 11-13, 1995.
- 32**
 Kinetic study of the oxidation of a series of aromatics and naphthenes in a JSR.
 A. MARCHAL, M. CATHONNET, P. DAGAUT, M. REUILLON, M. AUDINET, G. BELOT and J.-F. BÉZIAU.
 Presented at the Joint Meeting of the French and German Sections of the Combustion Institute, Mulhouse, October, 11-13, 1995.
- 33**
 The Oxidation Of N-heptane In The Presence Of Oxygenated Octane Improvers: MTBE And ETBE.
 P. DAGAUT, R. KOCH, and M. CATHONNET.
 Presented at the 14th International Symposium on Gas Kinetics, Leeds, September 7-12, 1996.
- 34**
 A wide range modeling study of dimethyl ether oxidation.
 H.J. CURRAN, W.J. PITZ, N.M. MARINOV, C.K. WESTBROOK, P. DAGAUT, J.-C. BOETTNER, and M. CATHONNET.
 Presented at the Western States Section of the Combustion Institute, Livermore, CA, April 14-15, 1997.
- 35**
 Study of benzene formation by naphthenes oxidation in a JSR
 A. MARCHAL, M. REUILLON, M. CATHONNET, D. VOISIN, P. DAGAUT, M. AUDINET, G. BELOT, J.-F. BÉZIAU, and P. LEPRETRE.
 Presented at the Joint Meeting of the Belgian and French Sections of the Combustion Institute, Lille, May, 27-30, 1997.
- 36**
 A kinetic modeling study of neopentane oxidation in a jet-stirred reactor
 D. VOISIN, P. DAGAUT, M. REUILLON, A. MARCHAL, M. CATHONNET and J.C. BOETTNER.
 Presented at the Joint Meeting of the Belgian and French Sections of the Combustion Institute, Lille, May, 27-30, 1997.
- 37**
 The Ignition And Oxidation Of Tetrahydrofuran: Experiments And Kinetic Modeling.
 P. DAGAUT, M. McGUINNESS, J. M. SIMMIE and M. CATHONNET
 Presented at the 16th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems, Cracow, Poland, August 3-8, 1997.
- 38**
 Etude cinétique de la formation de polluants lors de la combustion d'additifs oxygénés utilisés dans les essences et le gazole.
 P. DAGAUT et X. MONTAGNE.
 Colloque PRIMEQUAL-PREDIT, Pollution de l'air à l'échelle urbaine et locale, Paris, 10-11 Décembre 1997.
- 39**
 Reburning: A modeling study on JSR experiments at 1atm.
 D. SCHELB, M. BRAUN-UNKHOFF, P. FRANK, F. LECOMTE, M. CATHONNET and P. DAGAUT
 Presented at the 27th Symposium International on Combustion, Boulder, August 1998.
- 40**
 Vaporization and oxidation of vegetable oil droplets.
 C. MORIN, A. CHAUVEAU, P. DAGAUT, I. GÖKALP AND M. CATHONNET
 Presented at the 27th Symposium International on Combustion, Boulder, August 1998.
- 41**
 An experimental and kinetic modeling study of nitric oxide reburning by natural gas in a JSR at atmospheric pressure from 1200 to 1500K.
 P. DAGAUT, F. LECOMTE, and M. CATHONNET.
 Presented at the 15th International Symposium on Gas Kinetics, Bilbao, Spain, September, 6-10, 1998.

42

1,3-Butadiene oxidation in a JSR from 1 to 10 atm: experimental and detailed kinetic modeling study.
P. DAGAUT and M. CATHONNET.
Presented at the 15th International Symposium on Gas Kinetics, Bilbao, Spain, September, 6-10, 1998.

43

Kerosene combustion modelling using detailed and reduced kinetic mechanisms.
M. CATHONNET, D. VOISIN, A. ETSOULI, C. SFERDEAN, M. REUILLON, J.-C. BOETTNER, and P. DAGAUT.
Presented at the Symposium of the Applied Vehicle Technology Panel on Gas Turbine Engine Combustion, Emissions and Alternative Fuels, Lisbon, Portugal, 12-16 October 1998. RTO Meeting Proceedings, RTO-MP-14 (1999)

44

Gas-phase oxidation of MTBE, ETBE and their mixtures with n-heptane.
P.A. GLAUDE, B. JUDENHERC, F. BATTIN-LECLERC, V. WARTH, R. FOURNET, G.-M. COME, G. SCACCHI, P. DAGAUT and M. CATHONNET.
Presented at the Joint Meeting of the German and French Sections of the Combustion Institute, Nancy, May 1999.

3. Communications et publications invitées

Kinetics of OH reactions with oxygen-containing organic compounds of combustion and atmospheric chemistry interest.

P. DAGAUT.

National Bureau of Standards, Gaithersburg, U.S.A., August 22, 1988 (sans actes).

Hydrocarbon oxidation: experimental data and modeling.

P. DAGAUT

AGRE Combustion Workshop, British Gas, Midlands Research Station, May 30-31, 1989 (sans actes).

Propane oxidation: Experimental results and kinetic modeling in the intermediate and high temperature range.
P. DAGAUT, M. CATHONNET et J.C. BOETTNER.

Handbook of Heat and Mass Transfer, Vol. 4: Advances in Reactor Design and Combustion Science, Chapter 21. Propane oxidation: Experimental results and kinetic modeling in the intermediate and high temperature ranges, N.P. Cheremisinoff, Ed., Gulf Publishers, Houston, TX, 1990, pp. 893-924.

Experimental study in a jet-stirred flow reactor and kinetic modeling of hydrocarbons combustion.

M. CATHONNET, P. DAGAUT, A. CHAKIR, et J.C. BOETTNER.

Trends in Physical Chemistry, Council of Research Integration, Ed., Trivandrum, India, 1992.

Sources/émissions : Les moteurs, les carburants

P. DAGAUT

Journée nationale de l'UNAF sur le thème "Véhicules automobiles et pollutions atmosphériques", Paris, 1998

Cinétique chimique en combustion

P. DAGAUT

Séminaire EPEE sur le thème "Autour de la modélisation", CNRS Orléans, 1998.

The Kinetics Of Hydrocarbons-NO Interactions In Relation With Reburning.

P. DAGAUT

Trends in Physical Chemistry, Research Trends, Ed., Trivandrum, India, 1999.

4. Rapports de fin de contrat

Etude de l'oxydation du kérosène

M. CATHONNET, J.C. BOETTNER, M.A. BELLIMAM, A. CHAKIR, P. DAGAUT, J.P.ROUAN et F. GAILLARD.

Contrat DRET, déc. 1990.

Cinétique chimique en relation avec le cliquetis : Oxydation en réacteur auto-agité par jets gazeux.

A. CHAKIR, M. BELLIMAM, J.C. BOETTNER, P. DAGAUT, et M. CATHONNET.

Contrat IFP, oct. 1991.

Influence de la vapeur d'eau sur la combustion des statoréacteurs.

M. CATHONNET, P. DAGAUT et J.C. BOETTNER.

Contrat Aérospatiale, déc. 1991.

Influence de la viciation de l'air sur les délais d'auto-inflammation de l'hydrogène et du kérosène sous pression.
J.C. BOETTNER, P. DAGAUT et M. CATHONNET.

Contrat Aérospatiale, janv. 1993.

Collection of global reaction kinetic data for high C fuels.
R. MINETTI, M. RIBAUCCOURT, M. CARLIÈR, P. DESGROUX, L.R. SOCHET, M. CATHONNET, P. DAGAUT, A. CHAKIR, M. BELLIMAM, M. REUILLON, J.C. BOETTNER, J. GRIFFITHS, P. HALFORD-MAW, et D.J. ROSE.
Contrat CEE Joule JOUE-0028-D-(MB), sept. 1993

Etablissement d'un modèle de cinétique chimique pour l'oxydation du kérosène sous pression.
M. CATHONNET, P. DAGAUT, M. REUILLON et J.C. BOETTNER.
Contrat DRET 90-230, juil. 1993.

Etude expérimentale en réacteur auto-agité par jets gazeux et modélisation de la combustion du gaz naturel.
Y. TAN, P. DAGAUT, M. CATHONNET et J.C. BOETTNER.
Contrat GdF 50-91-94, juil. 1994.

The high temperature oxidation of C₆-C₈ hydrocarbons in a jet-stirred reactor between 850-1200K and 2-5 atm.
D. GREGORY, P. DAGAUT et M. CATHONNET.
Contrat BP, janv. 1996.

Etablissement d'un schéma cinétique réduit pour la globalisation de la combustion du n-décane.
C. SFERDEAN, J.C. BOETTNER, P. DAGAUT et M. CATHONNET.
Contrat DRET 95-2552 A, mars 1996.

Cinétique chimique d'oxydation d'hydrocarbures et obtention d'un modèle pour la combustion du kérosène.
D. VOISIN, P. DAGAUT et M. CATHONNET.
Contrat DRET 94-2601A, juin 1997.

Etude cinétique de la formation de polluants lors de la combustion d'additifs oxygénés utilisés dans les essences et le gazole.
P. DAGAUT.
Contrat PRIMEQUAL-PREDIT, Novembre 1998

Modélisation de la cinétique d'oxydation du kérosène.
A. EL BAKALI, P. DAGAUT et M. CATHONNET.
Contrat CEA, septembre 1999.

Cinétique de recombustion de NO par le gaz naturel
F. LECOMTE, P. DAGAUT, M. CATHONNET, J.L. DELFAU et C. VOVELLE.
Contrat GdF, décembre 1999.

Annexe III

Articles publiés les plus significatifs

Kinetics of oxygen-containing organic compounds with hydroxyl radicals in the gas phase: a review for modeling combustion and atmospheric chemistry.

P. Dagaut.

J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol. **89**, 595–623 (1989).

<https://doi.org/10.1051/jcp/1989860595>

Kerosene combustion at pressures up to 40 atm: experimental study and detailed chemical kinetic modeling.

P. Dagaut, M. Reuillon, J.C. Boettner and M. Cathonnet.

Proc. Combust. Inst. **25**, 919–926 (1994)

[http://dx.doi.org/10.1016/S0082-0784\(06\)80727-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80727-7)

Natural gas and blends oxidation and ignition: Experiments and modeling.

Y. Tan, P. Dagaut, M. Cathonnet, J.C. Boettner, J.S. Bachman and P. Carlier.

Proc. Combust. Inst. **25**, 1563–1569 (1994)

[http://dx.doi.org/10.1016/S0082-0784\(06\)80801-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80801-5)

The oxidation of n-heptane in the presence of oxygenated octane improvers: MTBE and ETBE.

P. Dagaut, R. Koch, and M. Cathonnet.

Combust. Sci. and Tech. **122**, 345–361 (1997).

<http://dx.doi.org/10.1080/00102209708935615>

The Kinetics of Hydrocarbons-NO Interactions in Relation with Reburning.

P. Dagaut

In: Trends in Physical Chemistry, Research Trends, Ed., Trivandrum, India, Vol. 7, pp. 25–46, 1999. ISBN: 81-258-0038-7