



AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

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

UNIVERSITE DE LORRAINE – LRGP ENSIC – NANCY

THESE

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

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

Par

Benoît HUSSON
Ingénieur ENSIC

**Etude en réacteur auto-agité par jets gazeux de
l'oxydation d'hydrocarbures naphéniques et
aromatiques présents dans les gazoles**

Soutenue publiquement le 23 mai 2013 devant la Commission d'Examen composée de :

Membres du jury

Présidente :	M ^{me} C. FITTSCHEN	PC2A - Université de Lille 1
Rapporteurs :	M. S. CAVADIAS M. K. VAN GEEM	Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris LCT - University of Gent
Examineurs :	M. H. CURRAN M. O. HERBINET M ^{me} F. BATTIN-LECLERC	C ³ - National University of Ireland LRGP - Université de Lorraine (co-directeur de thèse) LRGP - Université de Lorraine (directrice de thèse)
Invité :	M. A. AMER	Saudi Aramco Fuel Technology R&D Team

Avant-propos

Cette thèse a été réalisée au sein de l'Equipe KINCOM (KINetics of COMbustion) du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (UPR 3349 CNRS) sis dans les locaux de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy. Créé en janvier 2010, le laboratoire Réactions et Génie des Procédés bénéficie des compétences et savoir-faire complémentaires en génie des procédés, thermodynamique, cinétique réactionnelle et chimie-physique, développées dans les quatre ex-unités de recherche fondatrices (LSGC, DCPR, LTMP, GEMICO). Les premiers mois de cette thèse se sont déroulés au Département de Chimie Physique des Réactions (DCPR), l'ex unité de recherche en cinétique réactionnelle.

Mes premiers remerciements vont à ma directrice de thèse, Frédérique BATTIN-LECLERC (Directeur de Recherche au CNRS) ainsi qu'à mon co-directeur, Olivier HERBINET (Maître de Conférences à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques). Je les remercie pour leur soutien, leurs conseils, leur sympathie et leur grande disponibilité. Véritables moteurs ils ont su me transmettre les qualités nécessaires pour évoluer dans une équipe de renommée internationale.

Je remercie également Pierre-Alexandre GLAUDE (Chargé de Recherche au CNRS) pour son aide, sa sympathie et les conseils d'expert qu'il a pu m'apporter tout au long de ma thèse. Mes remerciements vont également à Valérie WARTH (Ingénieur de Recherche au CNRS) et Roda BOUNACEUR (Ingénieur de Recherche au CNRS) pour leur aide sur toute la partie simulation et modélisation ainsi qu'à Hervé LEGALL (Ingénieur d'Etudes au CNRS) pour son aide sur toute la partie expérimentale et technique.

Je tiens à remercier SAUDI-ARAMCO qui a financé les travaux réalisés au cours de cette thèse ainsi que les membres de deux autres équipes faisant partie du projet (Combustion Chemistry Centre, National University of Ireland, Galway/Irlande ; Sandia National Lab, Livermore/USA).

Je souhaite également exprimer ma reconnaissance aux membres du jury qui ont accepté cette tâche supplémentaire malgré les contraintes que cela impose.

Je voudrais remercier le directeur du laboratoire et son équipe de direction pour l'aide qu'ils ont pu m'apporter pour résoudre les problèmes d'ordre administratif. Merci également au service électronique et à l'atelier pour leur travail.

Je souhaite également remercier l'ensemble du personnel de l'équipe KINCOM non mentionné précédemment pour leur sympathie, leur conseil et leur disponibilité. Toute ma reconnaissance à Xavier (mon collègue de bureau), Baptiste, René, Lucie et Nathalie.

Merci à tous les thésards, ex-thésards et post-doc pour leur sympathie, les précieux coups de main et la transmission de leur expérience : Rémi, Jie, Guillaume, Hichem, Patricia, Maximilien, Luc, Juan,

Milena, Zeynep, Chiheb, Albert, Maude, Ophélie, Aurélie, Aline, Roberto, Rima, Eymeric, Anne, Adil, Audrey, Céline.

Merci également à tout le personnel du laboratoire pour leur convivialité.

Pour terminer, je remercie l'ensemble des membres de ma famille et plus particulièrement mes parents, mon frère, mes grands-parents et ma compagne pour leur soutien tout au long de cette thèse. Une pensée toute particulière à mon grand père qui m'a toujours soutenu et poussé tout au long de mon cursus universitaire qui s'achève par ce mémoire.

INTRODUCTION GENERALE	1
I. CONTEXTE : LE PROJET « THE GRAND CHALLENGE » DE SAUDI-ARAMCO	1
II. LES MOLECULES D'INTERETS POUR L'ETUDE DE LA COMBUSTION DES GAZOLES ET LA MISE AU POINT DU MOTEUR HCCI	3
1. Généralités sur les carburants destinés aux transports	3
a. Les essences	4
b. Les gazoles	4
c. Les kérosènes	4
2. Alkyl-cyclohexanes et alkyl-benzènes dans les gazoles	4
3. Le moteur HCCI	5
III. OBJECTIFS DE LA THESE	7
CHAPITRE I : OXYDATION DES HYDROCARBURES ET ETAT DE L'ART SUR L'OXYDATION DES COMPOSES	
AROMATIQUES, DU CYCLOHEXANE ET DES ALKYL-CYCLOHEXANES	9
I. MECANISME D'OXYDATION DES HYDROCARBURES	11
1. Les processus d'amorçage	11
2. Les régimes de température	12
3. Mécanisme d'oxydation à basse température	12
4. Mécanisme d'oxydation à haute température	14
5. Mécanisme d'oxydation intermédiaire et schéma général de l'oxydation des hydrocarbures	15
6. Zone du coefficient négatif de température	16
II. OXYDATION DU BENZENE, DES XYLENES ET DES COMPOSES ALKYL-AROMATIQUES MONOSUBSTITUES ($\geq C_7$) – ETAT DE L'ART	19
1. Généralités	19
2. Le benzène, le toluène et les xylènes	20
3. L'éthyl-benzène	25
4. Le n-propyl-benzène et l'iso-propyl-benzène	28
5. Le n-butyl-benzène	31
6. Synthèse des études réalisées sur l'oxydation des alkyl-aromatiques monosubstitués	34
II. OXYDATION DU CYCLOHEXANE ET DES ALKYL-CYCLOHEXANES ($\geq C_7$) MONOSUBSTITUES – ETAT DE L'ART	35
1. Le cyclohexane	35
2. Le méthyl-cyclohexane	41
3. L'éthyl-cyclohexane	44
4. Le n-propyl-cyclohexane	44
5. Le n-butyl-cyclohexane	46
6. Synthèse des études réalisées sur l'oxydation des alkyl-cyclohexanes monosubstitués	47
7. Conclusion sur l'état de l'art	48
CHAPITRE II : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX ET TECHNIQUES D'ANALYSE	49
I. DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR L'OXYDATION DE MOLECULES DANS UN REACTEUR AUTO-AGITE PAR JETS-GAZEUX A PRESSION ATMOSPHERIQUE	51
1. Schéma du montage expérimental (pression atmosphérique)	51
2. L'alimentation du réacteur (zone 1)	52
a. Le réservoir contenant le réactif	52
b. Les régulateurs de débit et la chambre d'évaporation et de mélange	53
3. Le réacteur (zone 2)	54
a. La zone de préchauffage	54

b.	Le réacteur auto-agité par jets gazeux	54
c.	Le système de chauffage du réacteur	55
4.	<i>L'analyse des produits (zone 3)</i>	56
a.	L'analyse en ligne	56
b.	L'analyse après piégeage dans de l'azote liquide	56
5.	<i>Evacuation des gaz et contrôle de la pression (zone 4)</i>	56
II.	DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR L'OXYDATION DE MOLECULES DANS UN REACTEUR AUTO-AGITE PAR JETS-GAZEUX A PRESSION SUPERIEURE A 1 ATM.....	57
1.	<i>Schéma du montage expérimental ($P > 1 \text{ atm}$)</i>	57
2.	<i>L'alimentation du réacteur (zone 1)</i>	58
a.	Le réservoir contenant le réactif	58
b.	Les régulateurs de débit massique et la chambre d'évaporation et de mélange	59
3.	<i>Le réacteur (zone 2)</i>	59
a.	Le principe	59
b.	Le réacteur et son système de chauffage	60
4.	<i>L'analyse des produits (zone 3)</i>	60
5.	<i>Evacuation des gaz et contrôle de la pression (zone 4)</i>	61
III.	METHODE ANALYTIQUE POUR L'ANALYSE DES PRODUITS D'OXYDATION DE MOLECULES MODELES DE CARBURANTS DANS UN REACTEUR AUTO-AGITE PAR JETS-GAZEUX.	62
1.	<i>Analyse des espèces O_2, CO, CO_2, CH_4, et des composés à 2 atomes de carbone</i>	62
2.	<i>Analyse des composés possédant 1 atome de carbone et plus</i>	62
3.	<i>L'identification des composés par spectrométrie de masse</i>	63
4.	<i>Récapitulatif des moyens analytiques</i>	64
IV.	L'ETALONNAGE DES CHROMATOGRAPHES	65
1.	<i>Etalonnage du chromatographe AGILENT 6820 (colonne remplie : Carbosphère)</i>	65
2.	<i>Etalonnage du chromatographe AGILENT 6850 (colonne capillaire : HP-PLOT Q)</i>	67
3.	<i>Etalonnage du chromatographe AGILENT 6850 (colonne capillaire : HP-5)</i>	69
V.	VALIDATION DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	71
1.	<i>Estimation de l'erreur sur les résultats expérimentaux</i>	71
2.	<i>Bilans en atomes de carbone</i>	72
CHAPITRE III : RESULTATS OBTENUS LORS DE L'OXYDATION DE MOLECULES MODELES DE CARBURANTS DANS UN REACTEUR AUTO-AGITE PAR JETS GAZEUX		75
I.	INTRODUCTION	77
II.	OXYDATION DES COMPOSES ALKYL-AROMATIQUES	79
1.	<i>Oxydation de l'éthyl-benzène dans un réacteur auto-agité par jets gazeux</i>	79
a.	Les conditions expérimentales	79
b.	Influence de la richesse sur l'oxydation de l'éthyl-benzène à pression atmosphérique	79
c.	Influence de la pression sur l'oxydation de l'éthyl-benzène	85
d.	Influence de la richesse sur l'oxydation de l'éthyl-benzène à 10 bar	90
e.	Conclusion sur l'oxydation de l'éthyl-benzène	93
2.	<i>Oxydation du n-butyl-benzène dans un réacteur auto-agité par jets gazeux</i>	94
a.	Conditions expérimentales	94
b.	Influence de la richesse sur l'oxydation du n-butyl-benzène à pression atmosphérique	94
c.	Influence de la pression sur l'oxydation du n-butyl-benzène	101
d.	Comparaison entre les données expérimentales et les données simulées	106
e.	Conclusion sur l'oxydation du n-butyl-benzène	108
3.	<i>Oxydation du n-hexyl-benzène en réacteur auto-agité par jets gazeux</i>	109
4.	<i>Comparaison de l'oxydation des alkyl-aromatiques dans un réacteur auto-agité par jets gazeux</i>	114
III.	OXYDATION DES ALKYL-CYCLOHEXANES.....	117

1.	<i>Oxydation de l'éthyl-cyclohexane dans un réacteur auto-agité par jets gazeux</i>	117
a.	Les conditions expérimentales	117
b.	L'oxydation de l'éthyl-cyclohexane à pression atmosphérique.....	118
c.	Comparaison de l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane avec d'autres réactifs	132
d.	Influence de la pression sur l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane	133
e.	Comparaison entre les données expérimentales et les données simulées	138
f.	Conclusion sur l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane.....	140
2.	<i>Oxydation du n-butyl-cyclohexane dans un réacteur auto-agité par jets gazeux</i>	141
a.	Les conditions expérimentales	141
b.	L'oxydation du n-butyl-cyclohexane à pression atmosphérique	141
c.	Influence de la pression sur l'oxydation du n-butyl-cyclohexane	145
d.	Comparaison entre les données expérimentales et les données simulées	148
e.	Conclusion sur l'oxydation du n-butyl-cyclohexane	149
3.	<i>Comparaison de l'oxydation des alkyl-cyclohexanes dans un réacteur auto-agité par jets gazeux</i>	150
IV.	CONCLUSION	152
CHAPITRE IV: MODELISATION ET ANALYSE DES MECANISMES D'OXYDATION		153
I.	MODELISATION DES COMPOSES ALKYL-AROMATIQUES.....	155
1.	<i>Base aromatique : Modélisation de l'éthyl-benzène</i>	155
a.	Description du modèle	155
b.	Validation du modèle	160
c.	Analyse de vitesse	167
2.	<i>Oxydation du n-butyl-benzène : analyses de vitesse</i>	170
a.	Analyse de vitesse à basse température	170
b.	Analyse de vitesse à une température intermédiaire (T = 900 K)	172
3.	<i>EXGAS Alkyl-aromatiques</i>	175
a.	Présentation d'Exgas Alkyl-aromatiques	175
b.	Règles génériques de décomposition des espèces primaires dans le mécanisme secondaire d'EXGAS Alkyl-aromatiques	179
4.	<i>Conclusion sur la modélisation des composés alkyl-aromatiques</i>	190
II.	ANALYSE DES MECANISMES D'OXYDATION DES COMPOSES NAPHTENIQUES	191
1.	<i>Analyse du mécanisme d'oxydation de l'éthyl-cyclohexane</i>	191
a.	Importantes voies réactionnelles (T > 800K)	191
b.	Importantes voies réactionnelles (T < 800 K)	194
2.	<i>Analyse du mécanisme d'oxydation du n-butyl-cyclohexane (T > 800K)</i>	196
3.	<i>Conclusion sur l'analyse des mécanismes d'oxydation des composés naphténiques</i>	199
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES		201
PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS RELATIVES AUX TRAVAUX DE THESE		207
NOMENCLATURE		211
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		215
ANNEXES		223

Introduction générale

Introduction générale

Dans un premier paragraphe est présenté le contexte dans lequel s'inscrit cette thèse. Ensuite, après quelques généralités sur les carburants destinés aux transports, est expliqué l'intérêt d'étudier les composés naphthéniques et aromatiques. Enfin, dans le dernier paragraphe sont exposés les objectifs de cette thèse.

I. Contexte : Le projet « the Grand challenge » de SAUDI-ARAMCO

Cette thèse sur « l'étude en réacteur auto-agité par jets-gazeux de l'oxydation d'hydrocarbures naphthéniques et aromatiques présents dans les gazoles » a été partiellement soutenue financièrement par la compagnie pétrolière SAUDI-ARAMCO. Elle était placée sous la direction du département « Fuel Technology R&D » situé à Dharan (Arabie Saoudite) et faisait partie d'un vaste projet réunissant 3 centres de recherche en combustion à travers le monde :

- Le « Combustion Chemistry Centre », National University of Ireland, Galway, Irlande
- Le « Sandia National Laboratories », Livermore, USA
- L'équipe KINCOM du laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP-CNRS), Université de Lorraine, Nancy, France

Ce projet, baptisé « the Grand challenge », doit permettre une modélisation prédictive et multi-échelle de la combustion des carburants dans le but de mieux les formuler mais également de mieux les exploiter dans les moteurs. Depuis les années 80 de nombreuses études expérimentales et théoriques ont été réalisées sur la combustion des carburants et de certains de leurs constituants utilisés comme molécules de référence. De nombreux mécanismes cinétiques ont déjà été proposés pour des molécules comme les *n*-alcane (*n*-paraffines), les *iso*-alcane (*iso*-paraffines) ou encore les alcènes (oléfines). Par contre, il existe beaucoup moins d'études concernant les autres familles, notamment les composés aromatiques et les alkyl-cyclohexanes. Les mécanismes mis en jeu lors de leur combustion sont encore assez mal connus.

La figure 1 schématise les principales familles de molécules constituant les carburants et met en avant les efforts à fournir dans le projet « the Grand challenge » pour mieux représenter les carburants réels.

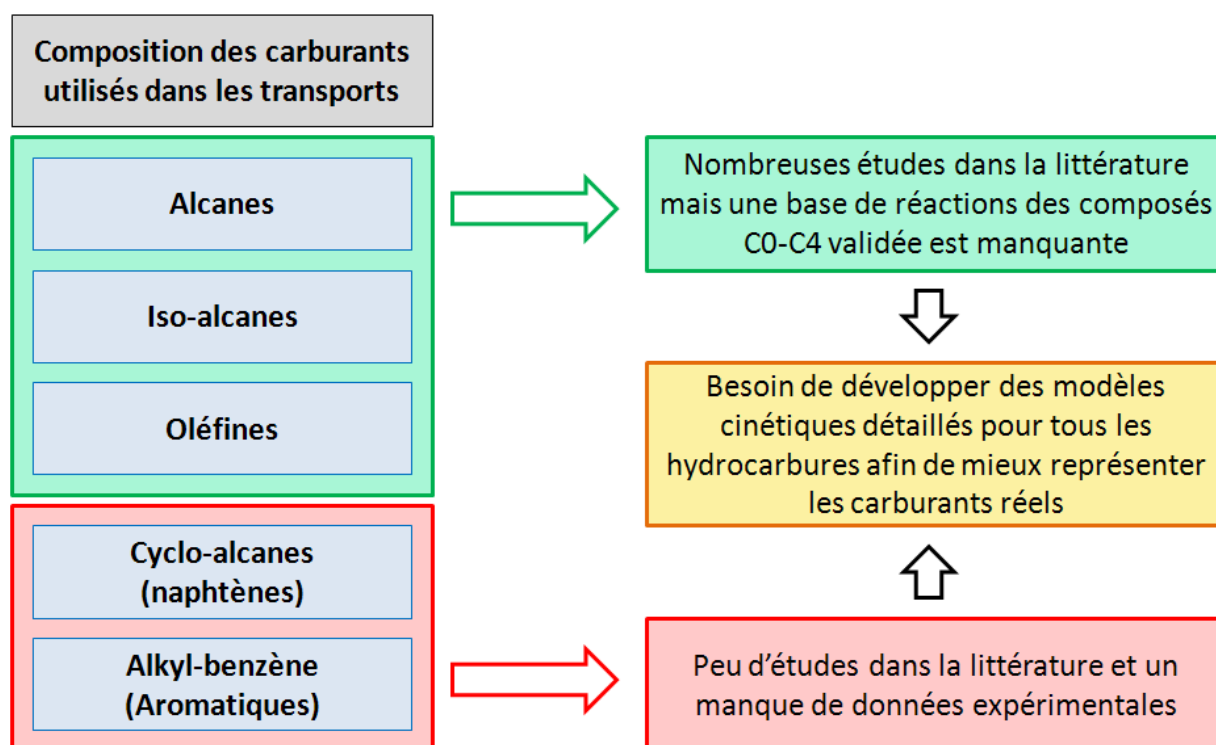


Figure 1: Etat de l'art sur les carburants utilisés dans les transports

Concernant les *n*-alcanes, les *iso*-alcanes et les oléfines, bien que de nombreuses études soient répertoriées dans la littérature, il n'existe pas de base de réactions pour les composés en C₀-C₄ commune et validée dans des conditions opératoires variées et bien définies. Un des objectifs du projet « the Grand challenge » est de construire et valider cette base. Concernant les cyclo-alcanes et les alkyl-benzènes, très peu d'études ont été publiées dans la littérature. Un deuxième objectif du projet est donc d'obtenir des données expérimentales sur ces familles dans différents types de réacteurs sur une large gamme de conditions opératoires : réacteur auto-agité par jets gazeux (RPA), flamme, machine à compression rapide (MCR), tube à onde de choc (TOC) et moteur HCCI. Enfin, la finalité de ce projet est de pouvoir générer automatiquement des mécanismes faisant intervenir des molécules de ces différentes familles, notamment les alkyl-benzènes et les alkyl-cyclohexanes. Pour cela, le laboratoire SANDIA (Livermore, USA), spécialisé dans la détermination des constantes de vitesse des réactions élémentaires, fournira de nouvelles données qui permettront d'améliorer la base de réaction pour les composés C₀-C₄ en cours de développement au « Combustion Chemistry Centre » (Galway, Irlande). Cette base sera ensuite implémentée dans le logiciel EXGAS. Ce logiciel, développé au LRGP depuis une vingtaine d'année, permet de générer automatiquement des mécanismes cinétiques pour l'oxydation de certains composés organiques. A Nancy, des développements sur ce logiciel doivent permettre la génération automatique de mécanismes cinétiques d'oxydation des alkyl-benzènes et des alkyl-cyclohexanes. Pour que ces mécanismes puissent être testés dans les conditions les plus larges possible, des données expérimentales sur les alkyl-cyclohexanes et les alkyl-benzènes obtenues dans différents réacteurs (en réacteur auto-agité par jets gazeux et en flamme à Nancy, en tube à onde de choc et en machine à compression rapide à

Galway et en moteur HCCI à Dharan) sont nécessaires. La figure 2 représente la globalité du projet « the Grand challenge » avec la répartition des tâches entre les différents centres de recherche.

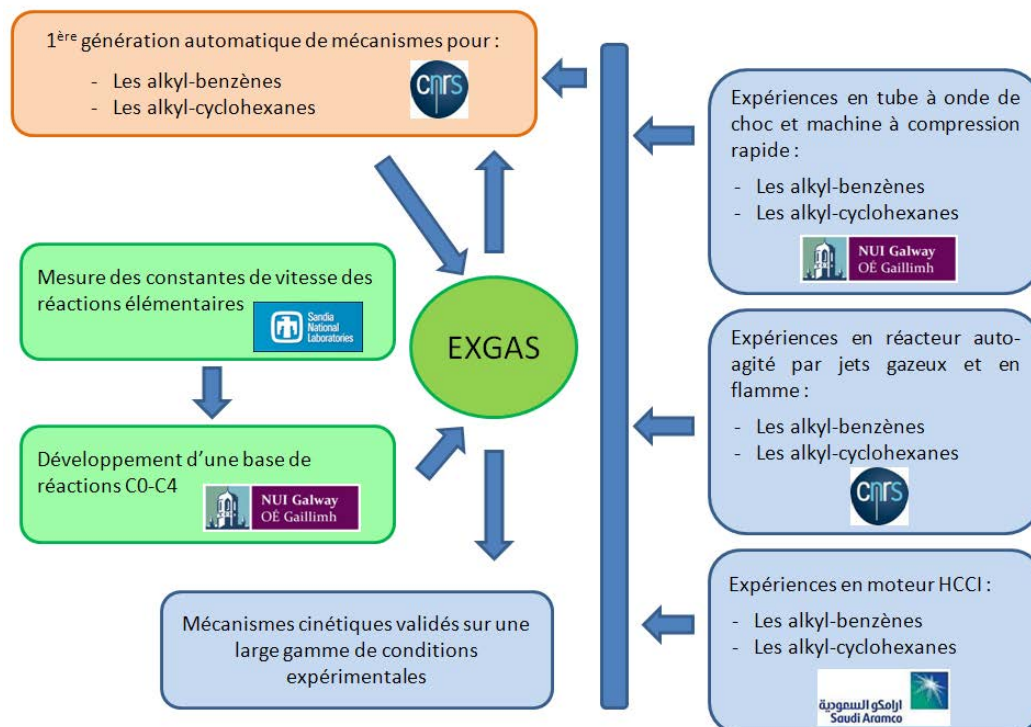


Figure 2: Le projet « the Grand challenge »

Cette thèse s'intéresse principalement à l'obtention et à la modélisation de données en réacteur auto-agité par jets gazeux, elle est menée en parallèle à celle de M^{me} Patricia DIRRENBARGER qui concerne la mesure de vitesses de flamme.

II. Les molécules d'intérêts pour l'étude de la combustion des gazoles et la mise au point du moteur HCCI

1. Généralités sur les carburants destinés aux transports

Les principaux carburants destinés aux transports sont des hydrocarbures liquides. Selon les types de moteurs qu'ils alimentent, ils peuvent être classés en trois principales familles : les essences, les gazoles et les kérosènes.

a. Les essences

Il s'agit d'un mélange d'hydrocarbures légers (4 à 10 atomes de carbone). Ils sont utilisés dans les moteurs à allumage commandé, moteurs où l'inflammation du mélange air/essence se produit par l'intermédiaire d'une étincelle émise par une bougie d'allumage. Physiquement, ces carburants se caractérisent par des propriétés (masse volumique, courbe de distillation, pression de vapeur) qui permettent leur évaporation dans l'air avant leur introduction dans la chambre de combustion (mélange homogène pré-mélangé). Chimiquement, ils se caractérisent par une forte résistance à l'auto-inflammation exprimée par l'indice d'octane. Une essence possédant une trop faible résistance à l'auto-inflammation (indice d'octane bas) engendrerait un phénomène de combustion anormale : le cliquetis. Il est perceptible extérieurement par un bruit métallique venant du moteur et résulte de l'apparition d'ondes de choc dans la chambre de combustion, très probablement initiées par une auto-inflammation dans les gaz non encore brûlés. Les iso-alcanes et les composés aromatiques sont les deux principales familles chimiques présents dans les essences.

b. Les gazoles

Il s'agit d'un mélange d'hydrocarbures plus lourds (10 à 20 atomes de carbone). Ils sont utilisés dans les moteurs de type Diesel. Le carburant s'auto-enflamme grâce à une compression due au piston après injection sous haute pression dans de l'air préalablement comprimé. A l'inverse des essences, le gazole se caractérise chimiquement par une forte tendance à l'auto-inflammation exprimée par l'indice de cétane. La composition chimique des gazoles est présentée dans la suite de ce mémoire.

c. Les kérosènes

Il s'agit d'un mélange d'hydrocarbures de masse moyenne (9 à 13 atomes de carbone). Ils sont destinés à l'alimentation des avions à réaction. Ils ont des propriétés physiques et chimiques intermédiaires entre les essences et les gazoles.

2. Alkyl-cyclohexanes et alkyl-benzènes dans les gazoles

L'étude des alkyl-benzènes et des alkyl-cyclohexanes présente un grand intérêt pour la modélisation des carburants de type gazole. En effet, les gazoles commerciaux sont composés de plusieurs milliers d'hydrocarbures (contenant 10 à plus d'une vingtaine d'atomes de carbone, avec une moyenne d'environ 14) et se répartissent en 4 grandes familles chimiques (Pitz et Mueller, 2011) : Les composés aromatiques, les composés naphéniques, les *n*-paraffines et les *iso*-paraffines. Les

composés aromatiques et naphténiques représentent près de 60% (massique) de la composition d'un gazole. La figure 3 représente la proportion relative des différentes familles d'un gazole.

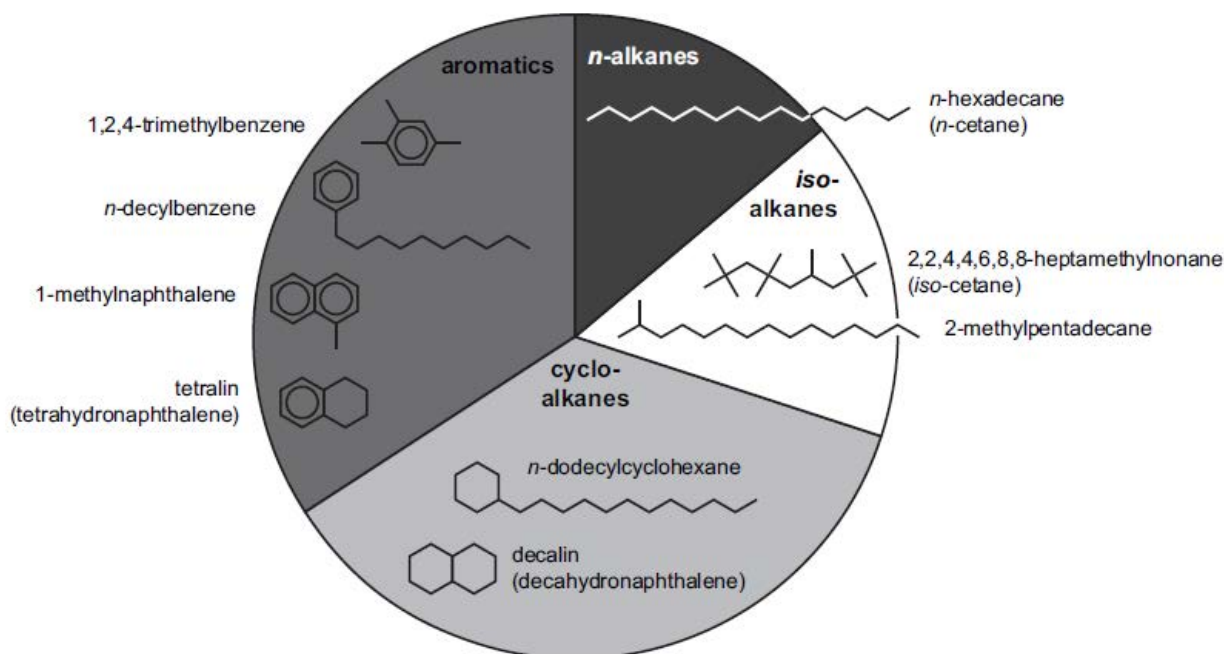


Figure 3 : Proportion massique relative des différentes familles chimiques dans un carburant Diesel ainsi que des exemples de molécules modèles pour chacune de ces familles (Pitz et Mueller, 2011)

De plus, si on veut étudier l'oxydation du gazole, il est nécessaire de simplifier la composition du carburant en utilisant des mélanges modèles (surrogates) qui possèdent néanmoins des propriétés chimiques (masse molaire et nombre d'atomes de carbone) et physiques proches de celle d'un gazole commercial. Pitz et Mueller (2011) ont proposé, pour chaque famille, des molécules pouvant être représentatives de chaque classe, elles sont représentées sur la figure 3. On constate que les alkyl-aromatiques et les alkyl-cyclohexanes sont des molécules représentatives, respectivement des composés aromatiques et des cyclo-alcanes.

3. Le moteur HCCI

Depuis quelques années, pour faire face à l'augmentation de la consommation en carburant, l'amélioration du rendement énergétique des moteurs présente un enjeu économique majeur. A cela s'ajoutent des normes environnementales de plus en plus sévères qui ne font qu'accentuer les études sur la possibilité d'une technologie de motorisation différente. De nouveaux procédés de combustion sont ainsi actuellement à l'étude, en particulier la combustion par compression d'une charge

homogène (HCCI : Homogeneous Charge Compression Ignition). Le principe de fonctionnement repose sur l'auto-inflammation d'un mélange homogène air/carburant suite à l'augmentation de température et de pression due à la compression par le piston. Ce moteur est donc un hybride entre le moteur essence, dont il reprend le principe du mélange air/carburant homogène et le moteur diesel, reposant sur l'auto-inflammation par compression du mélange air/carburant. Ce moteur permettrait ainsi de maintenir un rendement élevé tout en atteignant des émissions de NO_x et de particules de suies quasi-nulles.

Le moteur HCCI a cependant des inconvénients, dont les principaux sont :

- Des émissions plus importantes d'hydrocarbures imbrûlés et de monoxyde de carbone, en effet les températures de combustion basses ($T < 1000 \text{ K}$) peuvent entraîner plus facilement une combustion incomplète. Pour palier ce problème on peut utiliser des techniques de post-traitement des gaz de combustion (technique simple, peu coûteuse et efficace).
- Une puissance limitée due à l'utilisation d'un mélange pauvre en carburant conduisant à une énergie libérée plus faible. Dans un moteur à essence, la puissance peut-être augmentée en admettant plus de mélange air/essence. Dans un moteur diesel l'augmentation du volume de gazole injecté a le même effet. Ces moteurs peuvent supporter une augmentation de puissance de cette manière car la dissipation de chaleur est relativement lente. Dans un moteur HCCI, augmenter la richesse aura pour effet de provoquer des pics de pression et de chaleur plus élevés qui seront difficiles à maîtriser. La puissance peut cependant être augmentée en faisant basculer le moteur HCCI sur un autre mode de combustion (allumage commandé) lorsqu'il le faut (besoin d'un couple plus important).
- Un contrôle de la combustion plus difficile. Contrairement au moteur à essence (étincelle pour enflammer le mélange air/carburant) et au moteur diesel (injection du carburant dans de l'air comprimé) où la combustion est contrôlée précisément dans le temps, la combustion dans le moteur HCCI débute lorsque les conditions adéquates de densité et de température du mélange sont atteintes. L'auto-inflammation du mélange gazeux est directement contrôlée par la chimie de la combustion : une connaissance la plus précise possible des modèles chimiques détaillés d'oxydation des carburants est donc indispensable à la mise au point du moteur HCCI.

Le carburant envisagé pour le moteur HCCI est un carburant de type « gazole léger » assez proche des carburateurs. Il doit présenter les caractéristiques chimiques du gazole (indice de cétane élevé afin d'avoir une forte propension à l'auto-inflammation) et les caractéristiques physiques des essences (pulvérisation et vaporisation faciles dans l'air afin d'avoir un mélange homogène). La proportion des aromatiques et des cyclo-alcanes dans ces carburants reste élevée : 20 à 30% (volumique) pour les naphthènes et 10 à 20% (volumique) pour les aromatiques. Une connaissance approfondie de l'oxydation des composés aromatiques et naphténiques permettra aux motoristes une meilleure compréhension de la chimie de combustion et ainsi de poursuivre les développements sur le moteur HCCI.

III. Objectifs de la thèse

Le but de cette thèse est d'étudier la combustion de deux familles d'hydrocarbures présents dans les gazoles qui sont encore peu étudiées jusqu'à présent (cf. chapitre I) : les alkyl-cyclohexanes et les alkyl-aromatiques.

Pour ces deux familles, les molécules suivantes ont été étudiées :

- **Les alkyl-cyclohexanes** : l'éthyl-cyclohexane et le *n*-butyl-cyclohexane
- **Les alkyl-aromatiques** : l'éthyl-benzène, le *n*-butyl-benzène et le *n*-hexyl-benzène

Le développement de modèles cinétiques fiables repose sur leur validation à partir de résultats obtenus dans des conditions les mieux définies possibles. A cause de la complexité des mécanismes, les études expérimentales sont réalisées à l'aide de dispositifs pouvant être modélisés de la manière la plus simple possible. Dans le cadre de cette thèse, un réacteur auto-agité par jets gazeux est utilisé. Ce type de réacteur est utilisé depuis plusieurs années dans notre laboratoire à pression atmosphérique et une phase de développement, à laquelle j'ai participé, a permis la réalisation d'études à des pressions plus élevées (jusqu'à 10 bar). Les produits de la réaction de combustion sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (GC-FID, GC-TCD, GC-MS).

Les résultats expérimentaux obtenus viennent enrichir les bases de données disponibles dans la littérature. Il s'agit, dans certains cas, des premiers résultats obtenus en réacteur auto-agité par jets gazeux pour les molécules étudiées. Ils ont également été utilisés pour valider les modèles cinétiques détaillés d'oxydation suivants :

- Un mécanisme cinétique détaillé d'oxydation de l'éthyl-benzène. Il s'agit de la « base aromatique » implémentée dans le logiciel EXGAS pour la génération automatique des mécanismes d'oxydation des alkyl-aromatiques (cf. chapitre IV).
- Un mécanisme cinétique détaillé d'oxydation du *n*-butyl-benzène (Husson et col., 2012), développé parallèlement à cette thèse par des membres de notre équipe en collaboration avec les équipes de Galway et de Saudi-Aramco. Ce mécanisme n'est pas présenté dans ce mémoire mais a été utilisé pour réaliser des simulations.

L'influence de la taille de la chaîne latérale greffée sur le cycle aromatique et naphténique a été discutée, de même que la différence de réactivité observée entre les deux familles.

Notons que j'ai aussi contribué à la définition de règles cinétiques utilisées pour la génération des mécanismes secondaires des alkyl-benzènes par EXGAS.

Enfin, tous les résultats expérimentaux obtenus serviront à valider les mécanismes d'oxydation des alkyl-benzènes et des alkyl-cyclohexanes, générés automatiquement par EXGAS, qui sont la finalité du projet « the Grand challenge » initiée par le département « Fuel Technology R&D » de SAUDI-ARAMCO.

Le présent mémoire de thèse a été divisé en 4 parties distinctes :

- Le premier chapitre présente quelques généralités sur l'oxydation des hydrocarbures puis l'état de l'art concernant les études réalisées sur l'oxydation des alkyl-aromatiques et des alkyl-cyclohexanes.
- Le deuxième chapitre présente les dispositifs expérimentaux (à pression atmosphérique et à une pression plus élevée) utilisés pour étudier les réactions d'oxydation des molécules modèles de carburant.
- Le troisième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux obtenus sur l'oxydation des alkyl-benzènes (éthyl-, *n*-butyl- et *n*-hexyl-benzène) et sur l'oxydation des alkyl-cyclohexanes (éthyl- et *n*-butyl-cyclohexane).
- Enfin le chapitre 4 présente le développement du modèle cinétique détaillé de l'oxydation de l'éthyl-benzène, ainsi que le développement de règles génériques permettant de représenter la chimie de l'oxydation des composés alkyl-aromatiques en vue de leur implémentation dans le logiciel EXGAS, ceci en particulier dans le cas des mécanismes secondaires. Les voies réactionnelles mises en jeu lors de l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane et du *n*-butyl-cyclohexane ont été présentées et discutées. La formation des différents produits d'oxydation observés expérimentalement a été expliquée.

Chapitre I

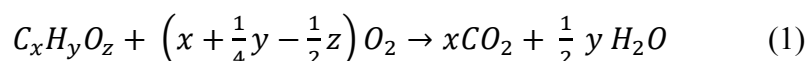
Oxydation des hydrocarbures - Etat de l'art sur l'oxydation des composés aromatiques et naphténiques

Chapitre I : Oxydation des hydrocarbures et état de l’art sur l’oxydation des composés aromatiques, du cyclohexane et des alkyl-cyclohexanes

Après une présentation générale des mécanismes cinétiques d’oxydation des hydrocarbures, nous effectuerons une revue bibliographique sur l’oxydation des composés aromatiques (benzène, xylènes et composés alkyl-aromatiques monosubstitués) ainsi que sur l’oxydation des composés naphthéniques (cyclohexane et alkyl-cyclohexanes monosubstitués).

I. Mécanisme d’oxydation des hydrocarbures

La réaction 1 ci-dessous est une réaction d’oxydation globale, elle ne permet pas la description des phénomènes complexes liés à l’oxydation des hydrocarbures.



En fait, l’oxydation des hydrocarbures ne se déroule pas en une seule étape, mais en une succession de réactions élémentaires. Les réactions qui interviennent dans un mécanisme cinétique détaillé d’oxydation sont en général classées en quatre types de réactions : amorçage, propagation, branchement et terminaison.

1. Les processus d’amorçage

Au cours d’un processus d’amorçage, un hydrocarbure (RH) forme un radical alkyle ($R\bullet$), soit par rupture d’une liaison C-C (réaction 2) ou d’une liaison C-H (réaction 3), soit par arrachage d’un atome d’hydrogène par l’oxygène (réaction 4) :



A basse température, la formation du radical $\text{HO}_2\bullet$ (réaction 4) est favorisée. Lorsque la température augmente, la réaction 2 devient une source importante de radicaux alkyles $\text{R}\bullet$. La nature exacte de la réaction 4 reste cependant toujours discutée à ce jour. En effet, des théories (Benson et Nangia, 1979) suggèrent que l’amorçage pourrait se faire par des processus hétérogènes à la paroi d’un réacteur plutôt que dans la phase gazeuse proprement dite.

2. Les régimes de température

Les radicaux alkyles $\text{R}\bullet$ réagissent différemment selon la température. Il existe trois régimes distincts :

- un régime de basse température, en générale pour des températures inférieures à 650 K
- un régime intermédiaire allant environ de 650 à 1000 K
- un régime de haute température pour des températures généralement supérieures à 1000 K

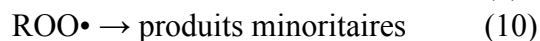
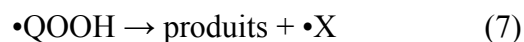
La chimie relative à ces régimes, les produits et espèces intermédiaires formés, ainsi que la réactivité globale du système diffèrent fortement. Les transitions entre chaque régime donnent lieu à d’intéressants phénomènes chimiques. Les limites précises de ces régimes dépendent principalement de la nature du réactif et de sa concentration, de la pression et de la richesse. Les prochains paragraphes présenteront les différents mécanismes d’oxydation des hydrocarbures selon le régime de température.

3. Mécanisme d’oxydation à basse température

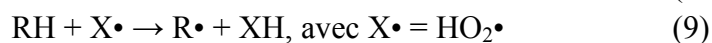
Le schéma d’oxydation de basse température, élaboré par Fish (1968) et repris depuis par Pollard (1977), Cox et Cole (1985), puis par Walker et Morley (1997) dans leurs études respectives des phénomènes d’oxydation à basse température, propose deux processus de propagation concurrents :

► La molécule d’oxygène O_2 peut s’additionner sur le radical alkyle $\text{R}\bullet$ pour donner un radical peroxyalkyle $\text{ROO}\bullet$ (réaction 5) qui peut s’isomériser en un radical hydroperoxyalkyle $\bullet\text{QOOH}$ (réaction 6). Ce radical peut subir une deuxième addition d’oxygène pour former le radical dihydroperoxyalkyle $\bullet\text{OOQOOH}$ (réaction 8) ou se décomposer en espèces moléculaires et en nouveaux radicaux (réaction 7). Les éthers cycliques et les composés carbonylés forment la majeure partie des produits stables générés par ce processus.

Les réactions énumérées ci-dessous présentent le mécanisme d’oxydation à basse température selon ce premier processus de propagation :



► La molécule d’oxygène O_2 peut également s’additionner sur le radical alkyle $R\cdot$ (réaction 4) pour former l’alcène conjugué et le radical $HO_2\cdot$ (réaction 11) qui peut ensuite réagir avec le réactif (réaction 9). L’oxydation de l’alcène formé contribue à la formation de produits oxygénés.



Le mécanisme d’oxydation à basse température, tenant compte des deux processus de propagation concurrents, est représenté sur la figure figure 4.

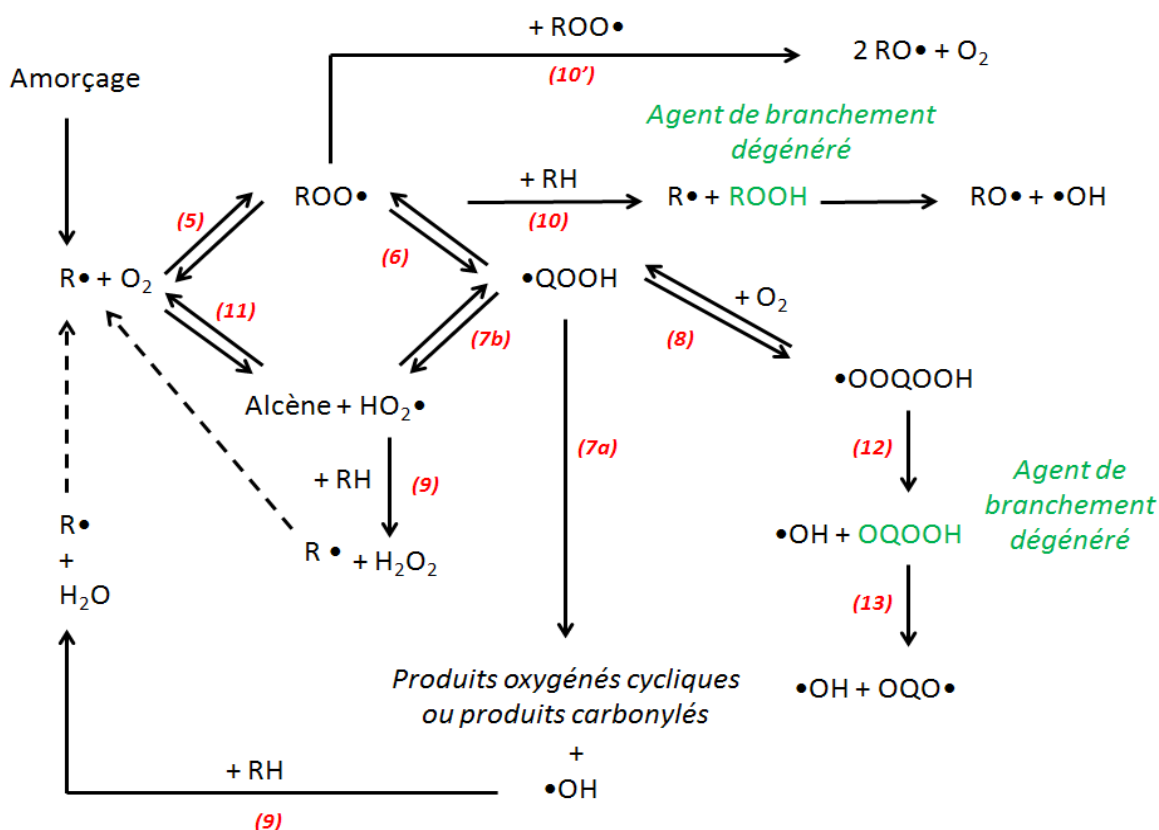
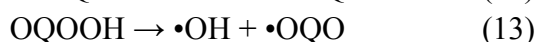
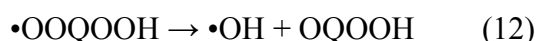


Figure 4 : Oxydation des radicaux alkyles à basse température et dans le régime d’oxydation intermédiaire – les chiffres en rouge renvoient aux numéros des réactions dans le texte.

D’autres réactions importantes sont les réactions de branchement. Elles conduisent, à partir d’un radical, à la formation de deux voire trois radicaux. Ces réactions contribuent à l’augmentation de la réactivité globale du système, pouvant aller jusqu’à l’auto-inflammation. Ainsi, ROOH est un agent de branchement dégénéré. En effet, toutes les espèces porteuses d’une ou plusieurs fonctions hydroperoxydes réagissent par rupture de la liaison O-OH dont l’énergie est faible (≈ 43 kcal/mol) suivie de la décomposition des radicaux formés en espèces de petite taille. Les agents de branchement s’accumulent progressivement dans le milieu réactionnel lorsque la réaction primaire progresse, de sorte que les vitesses des amorçages secondaires augmentent, auto-accélérant la réaction globale.

A basse température, la voie privilégiée d’oxydation des hydrocarbures est l’addition sur l’oxygène d’un radical alkyle formant le radical peroxy ROO• (réaction 5) qui s’isomérisé en radical hydroperoxy alkyle •QOOH (réaction 6). Ce radical s’additionne à nouveau sur l’oxygène (réaction 8) et se décompose pour donner finalement deux radicaux •OH (réactions 12 et 13) et un radical oxygéné.



Les radicaux •OH formés accélèrent grandement la réactivité globale du système et expliquent la grande réactivité des alcanes dès la basse température. A noter que la détection des cétohydroperoxydes (OQOOH) par Battin-Leclerc et col. (2010) confirme le schéma d’oxydation des hydrocarbures à basse température exposé sur la figure 4.

4. Mécanisme d’oxydation à haute température

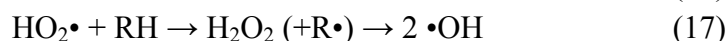
La réaction d’addition du radical alkyle (R•) sur l’oxygène (O₂) est réversible (réaction 5). Quand la température augmente, l’équilibre thermodynamique de cette réaction se déplace, si bien qu’au-delà d’environ 800 K, la concentration des radicaux peroxy ROO• n’est plus suffisante pour qu’un schéma réactionnel de basse température puisse rendre compte de la consommation du réactif. Un nouveau schéma dit « de haute température » a été développé simultanément par Warnatz (1983) et Westbrook et Pitz (Axelsson et col., 1988 ; Pitz et col., 1985).

Dans ce modèle de haute température, les radicaux alkyles issus du réactif (réaction 2) se décomposent en alcènes et en petits radicaux (par exemple •H ou •CH₃) par rupture d’une liaison C-C ou C-H. Pitz et Westbrook (Axelsson et col., 1988 ; Pitz et col., 1985) considèrent que le radical

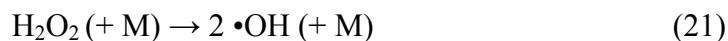
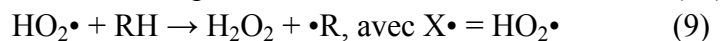
méthyle, peu réactif, participe plutôt aux processus de terminaison, tandis que le radical $\text{H}\cdot$ participe à de nombreuses étapes de propagation et de branchement. L’atome d’hydrogène peut, en effet, réagir avec l’oxygène par la réaction de branchement vrai qui produit les radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{O}\cdot$:



L’addition de $\text{H}\cdot$ sur l’oxygène produit également le radical hydroperoxy (réaction 15) qui, par transfert d’un atome d’hydrogène avec le réactif forme l’agent de branchement dégénéré H_2O_2 (réaction 17) formé également par réaction entre deux radicaux $\text{HO}_2\cdot$ (réaction 16). H_2O_2 se décompose rapidement en deux radicaux $\cdot\text{OH}$ pour des températures supérieures à 850 K (réaction 21).



Le mécanisme de haute température peut être schématisé de la manière suivante, où le radical $\cdot\text{OH}$ est le porteur de chaîne :



5. Mécanisme d’oxydation intermédiaire et schéma général de l’oxydation des hydrocarbures

On considère en général que le mécanisme de basse température s’applique en dessous de 650 K, tandis que le domaine de validité de haute température n’est atteint qu’au-dessus de 1000 K. Entre ces deux domaines de températures, aucun des deux mécanismes précédents ne peut être négligé a priori, et la chimie est gouvernée par les réactions de $\text{HO}_2\cdot$ et H_2O_2 . C’est également dans cette zone

intermédiaire de température que survient en général le phénomène de coefficient négatif de température (CNT) au cours duquel la réactivité diminue quand la température augmente, et qui sera décrit dans le paragraphe suivant. Le mécanisme d'oxydation des hydrocarbures peut donc s'écrire comme une combinaison des différents modèles. La figure 5 représente l'oxydation des radicaux alkyles tant à basse qu'à haute température.

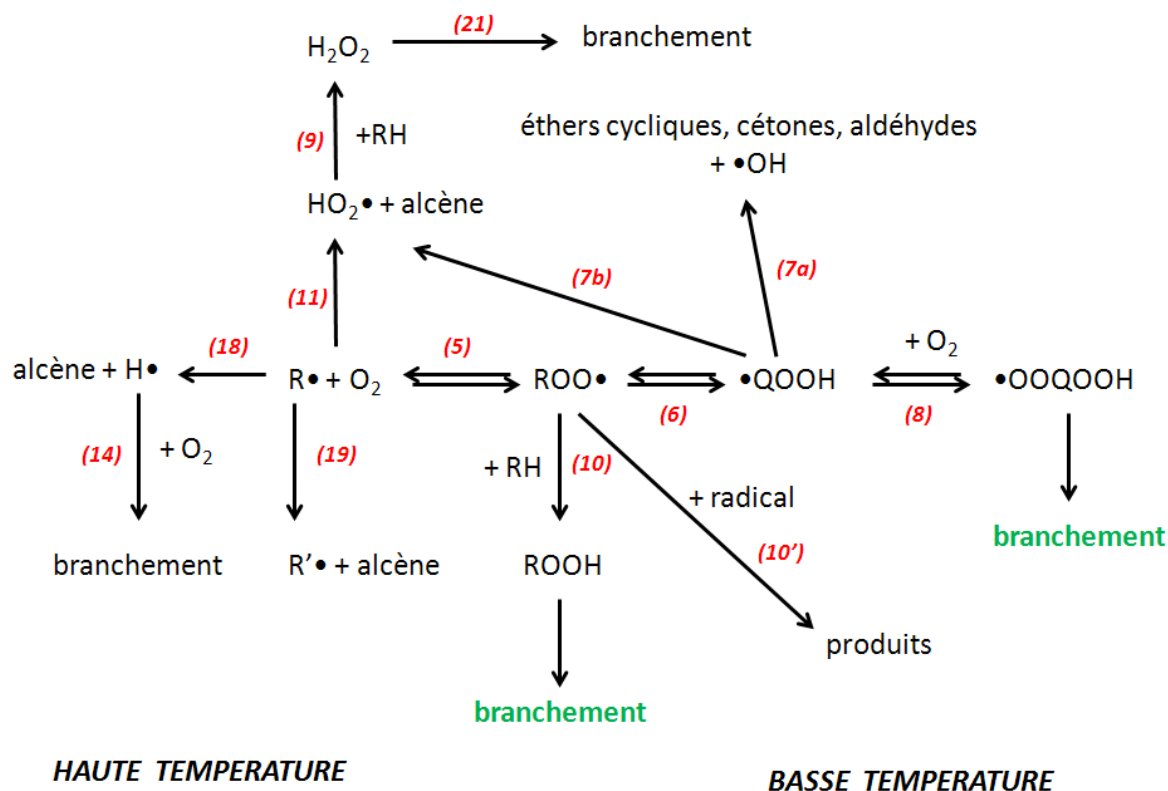


Figure 5: Oxydation des radicaux alkyles à basse et haute température - les chiffres en rouge renvoient aux numéros des réactions dans le texte

6. Zone du coefficient négatif de température

Pour les températures intermédiaires où les mécanismes de basse et de haute température sont tous deux importants, il existe une région dite « du coefficient négatif de température » (CNT), caractéristique de l'oxydation des hydrocarbures, dans laquelle la réactivité globale du système diminue quand la température augmente.

Cette zone du CNT est due à une transition chimique de l'oxydation entre le régime de basse température et le régime intermédiaire, pour laquelle la vitesse des réactions de branchement produisant les radicaux $\cdot OH$ très réactifs commence à diminuer pendant que la production de

radicaux $\text{HO}_2\cdot$ très peu réactifs augmente (réaction 11). Lorsque la température atteint 650 K, l’équilibre de la deuxième addition sur l’oxygène (réaction 8), se déplace vers la décomposition des radicaux $\cdot\text{OOQOOH}$ en oxygène moléculaire et en radicaux $\cdot\text{QOOH}$. La décomposition de ces radicaux $\cdot\text{QOOH}$ produit des éthers cycliques et des radicaux $\cdot\text{OH}$ (réaction 7a). De même, l’équilibre de la réaction 5 est déplacé, augmentant la formation des radicaux $\text{R}\cdot$ au dépend des radicaux $\text{ROO}\cdot$. De ce fait, la réaction 11 produisant des radicaux $\text{HO}_2\cdot$ et des alcènes prend de l’importance. Ainsi, la diminution de la réactivité dans la zone du CNT est due à un déplacement de l’équilibre dans le sens des réactions qui produisent moins de radicaux réactifs $\cdot\text{OH}$ et davantage de radicaux $\text{HO}_2\cdot$, peu réactifs à ces températures.

A la fin de la zone du CNT, la réactivité augmente à nouveau avec la température. En effet, la recombinaison de deux radicaux $\text{HO}_2\cdot$ conduit à la formation de H_2O_2 (réaction 16), très peu réactif dans la zone de CNT, mais qui commence à se décomposer pour donner deux radicaux hydroxyles (réaction 21) au-dessus de 800 K (température dépendant de la pression, de la richesse et de la composition du mélange). La production de ces radicaux très réactifs entraîne ainsi une nouvelle augmentation de la réactivité

La zone du CNT a été très souvent observée expérimentalement. L’étendue et la température où commence le CNT dépend de plusieurs paramètres (hydrocarbure étudié et sa concentration, pression, richesse ...). La figure 6 représente l’évolution de la fraction molaire d’éthyl-cyclohexane lors de son étude en réacteur auto-agité par jets gazeux ($\tau = 2$ s, $P = 800$ Torr, $x_{\text{éthyl-cyclohexane}} = 0,5\%$, $\phi = 0,25, 1$ et 2). Une zone de coefficient négatif de température est clairement identifiable entre 600 et 750 K, selon la richesse.

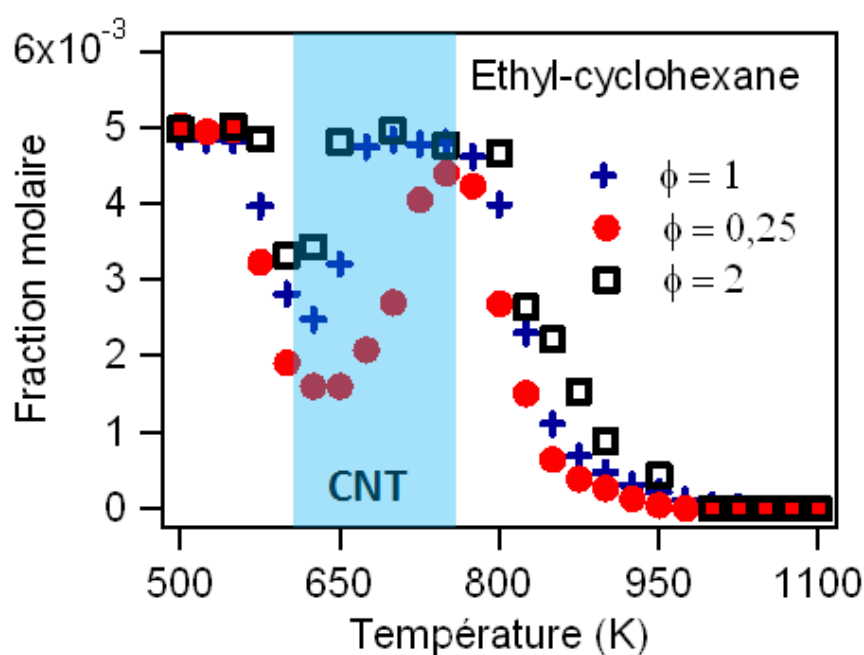


Figure 6 : Fraction molaire du réactif en fonction de la température lors de l’étude de l’oxydation de l’éthyl-cyclohexane en réacteur auto-agité par jets gazeux (cf. chapitre III de ce mémoire de thèse)

La pression a un effet significatif sur l’étendue et la température où démarre la zone de coefficient négatif de température (CNT). Ce décalage de la zone de CNT s’explique par l’influence de la pression sur l’équilibre des réactions d’addition d’oxygène sur les radicaux alkyles et hydroperoxyalkyles (Curran et col., 1998).

Sur la figure 7 est représentée l’évolution des délais d’auto-inflammation de mélanges stœchiométriques *n*-heptane/air en fonction de la température mesuré en tube à onde de choc (Ciezki et Adomeit, 1993) à 3,2 bar (triangles), 13,5 bar (carrés) et 42 bar (cercles), et en machine à compression rapide (Minetti et al., 1995) pour des pressions de 3 à 4 bar, une pression initiale de 130 Torr et une charge initiale de 57,5 mol/m³ (diamants). Les profils simulés (courbes) sont ceux obtenus grâce au modèle cinétique détaillé de Buda et col. (2005). Le décalage de la zone de coefficient négatif de température vers des températures plus basses est clairement identifiable lorsque la pression augmente.

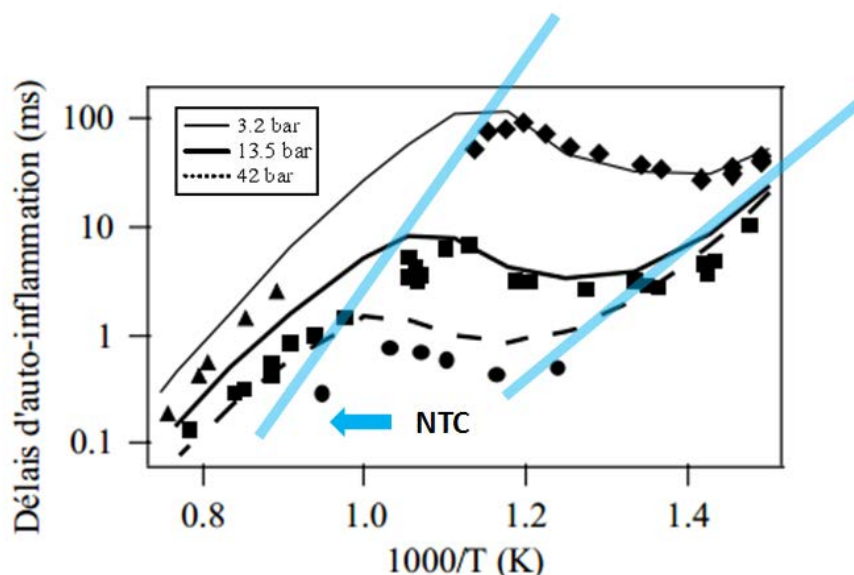


Figure 7: Délais d’auto-inflammation de mélanges stœchiométriques *n*-heptane/air en fonction de la température à différentes pressions (Buda et col., 2005).

A noter que dans un réacteur fermé non-isotherme (par exemple un tube à onde de choc), on observe souvent une augmentation de la température due à l’exothermicité de la réaction. Cette augmentation de température peut être à l’origine d’une « flamme froide », qui correspond à une augmentation rapide et transitoire de la vitesse de réaction se superposant à la réaction lente d’oxydation à basse température. Expérimentalement, cela se traduit par une pulsation de température qui peut atteindre plusieurs dizaines de degrés au-dessus de la température de consigne du réacteur et qui s’accompagne d’une pulsation de pression en réacteur fermé. Le ralentissement de la vitesse de réaction lors du phénomène de flamme froide est directement lié au phénomène de CNT.

II. Oxydation du benzène, des xylènes et des composés alkyl-aromatiques monosubstitués ($\geq C_7$) – Etat de l’art

Dans ce sous-chapitre est présenté l’état de l’art sur l’oxydation des composés aromatiques. Un résumé rapide des études sur le benzène, le toluène et les xylènes précède une description plus détaillée des travaux sur les alkyl-aromatiques monosubstitués (éthyl-benzène, *n*-propyl-benzène, *iso*-propyl-benzène et *n*-butyl-benzène).

1. Généralités

Dès 1937, Burgoyne et col. (1937) ont étudié l’oxydation des composés aromatiques (benzène, toluène, éthyl-benzène, *n*-propyl-benzène, *n*-butyl-benzène, xylènes et mésitylène encore appelé 1,3,5-triméthyl-benzène) dans un réacteur statique ($689 < T(K) < 833$; $P = 0,13$ bar ; $\varphi \geq 9$). A l’aide de ces travaux, ils ont pu déterminer l’énergie d’activation globale de la réaction de combustion de chaque hydrocarbure. Ils en ont déduit que l’introduction d’une chaîne linéaire saturée sur le noyau benzénique accélère la combustion d’autant plus que la chaîne est longue. De plus, l’effet de l’ajout de plusieurs chaînes latérales est progressif et dépend de la disposition de ces groupements autour du noyau aromatique.

En 1940, Burgoyne et col. (1939) ont mesuré les délais d’auto-inflammation de ces mêmes hydrocarbures ($723 < T(K) < 1023$; $0,1 < P$ (bar) $< 1,25$; $\varphi \geq 9$). L’analyse des résultats a confirmé les premières affirmations, à savoir que la réactivité des alkyl-aromatiques augmente avec la taille de la chaîne carbonée. Ainsi l’éthyl-benzène est moins réactif que le *n*-propyl-benzène ou encore que le *n*-butyl-benzène mais plus réactif que le benzène ou le toluène. De plus, Burgoyne et col. (1940a) observent en même temps que l’augmentation de réactivité, l’apparition d’une zone de coefficient négatif de température pour les composés substitués. La zone est plus marquée lorsque la chaîne s’allonge.

Toujours en 1940, Burgoyne et son équipe (1940b, 1940c) ont étudié la combustion lente et à basse température ($T < 673$ K ; $0,1 < P$ (bar) $< 1,25$; $\varphi \geq 9$) du benzène et de ses dérivés mono-alkyliques (toluène, éthyl-benzène, *n*-propyl-benzène et *n*-butyl-benzène). Une étude cinétique a été effectuée et un schéma réactionnel a été proposé pour expliquer à la fois la formation des principaux produits et le phénomène d’inflammation en deux stades observé.

En 1965, Salooja (1965) a étudié l’auto-inflammation de 17 hydrocarbures aromatiques en réacteur à écoulement ($723 < T(K) < 1023$; $P = 1$ bar). L’analyse des résultats lui a permis d’établir des corrélations entre structure et réactivité : la présence d’atomes de carbone secondaires couplés à une

longue chaîne alkyle favorise l’auto-inflammation. Salooja a ainsi observé que les composés aromatiques peuvent être classés en deux groupes, ceux qui s’auto-enflamment difficilement à une température supérieure à 923 K (benzène, toluène, m- et p-xylène, 1,3,5-triméthyl-benzène) et ceux qui s’auto-enflamment plus facilement aux alentours de 850 ± 25 K (*n*-propyl-benzène, *n*-butyl-benzène).

La faible réactivité du premier groupe s’explique par l’absence de possibilités de réactions de β -scission et par la grande stabilité des radicaux benzyles. C’est pourquoi, le toluène et les xylènes ne peuvent pas être considérés comme des molécules représentatives des alkyl-benzènes à chaîne plus longue. Cette classification en deux groupes a également été observée par Roubaud et col. (2000b) qui ont étudié l’auto-inflammation de 11 molécules aromatiques en machine à compression rapide ($600 < T(K) < 900$; $P = 14$ bar ; $\phi = 1$). La figure 8 illustre ces propos.

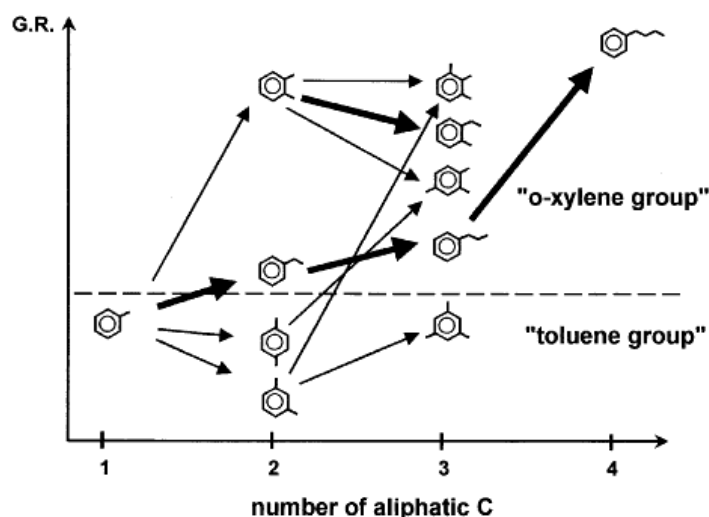


Figure 8: Réactivité globale (G.R. pour « Global Reactivity » sur la figure) des 11 alkyl-benzènes à basse température. Les flèches fines correspondent à l’addition d’un groupe méthyle sur le noyau aromatique et les flèches plus épaisses correspondent à l’extension de la chaîne alkyle latérale par un groupe méthylène (Roubaud et col., 2000b).

2. Le benzène, le toluène et les xylènes

Les études sur le benzène, le toluène et les xylènes sont relativement nombreuses. Ces molécules ne peuvent pas être représentatives des alkyl-aromatiques plus lourds (trop faible réactivité due à l’absence de possibilité de réactions de β -scission et par la grande stabilité des radicaux benzyles),

c’est pourquoi ce paragraphe ne traite que brièvement des principales études réalisées sur ces composés.

Depuis les premières études menées par Brezinsky (1986) et son équipe (Emdee et col., 1992) en réacteur piston, la cinétique d’oxydation du benzène et du toluène a été étudiée de façon approfondie dans un large éventail de dispositifs expérimentaux :

- En tube à onde de choc : Sivaramakrishnan et col. (2004), Vasudevan et col. (2005), Oehlschlaeger et col. (2006), Shen et Oehlschlaeger (2009), Agafonov et col. (2011),
- En machine à compression rapide : Roubaud et col. (2000b), Mittal et Sung (2007),
- En flamme stabilisée sur un brûleur : Dupont et col. (2003), Detilleux et Vandooren (2011), Li et col. (2011), Ji et col. (2012),
- En réacteur continu tubulaire et parfaitement agité : Emdee et col. (1992), Klotz et col. (1998), Bermudez et Prefferle (1995), Dagaut et Cathonnet (1998), Da Costa et col. (2003), Ristori et col. (2001b), Dagaut et col. (2002a), Bounaceur et col. (2005).

De plus, un nombre important de modèles cinétiques a été proposé (Brezinsky, 1986 ; Lindstedt et Skevis, 1994 ; Zhang et McKinnon, 1995 ; Shandross et col., 1996 ; Lindstedt et Maurice, 1996 ; Richter et col., 1999 ; Richter et Howard, 2002 ; Sakai et col., 2009 ; Metcalfe et col., 2011 ; Tian et col., 2011) et validé grâce aux résultats expérimentaux de la littérature.

Les différentes études ont montré que la consommation du benzène (C_6H_6) se fait principalement par l’arrachage d’un atome d’hydrogène pour former le radical phényle (C_6H_5), suivie d’une oxydation de ce radical conduisant majoritairement à la formation des radicaux phénoxy (C_6H_5O) et cyclopentadiényles (C_5H_5). Ces propos sont illustrés (Figure 9) par une analyse de flux de l’oxydation du benzène en réacteur à écoulement ($T(K) = 1100\text{ K}$; $P = 1\text{ atm}$; $\phi = 0,76$ et à un temps de séjour correspondant à 50% du taux de conversion du benzène) réalisée à partir du mécanisme cinétique détaillé de la littérature de Da Costa et col. (2003).

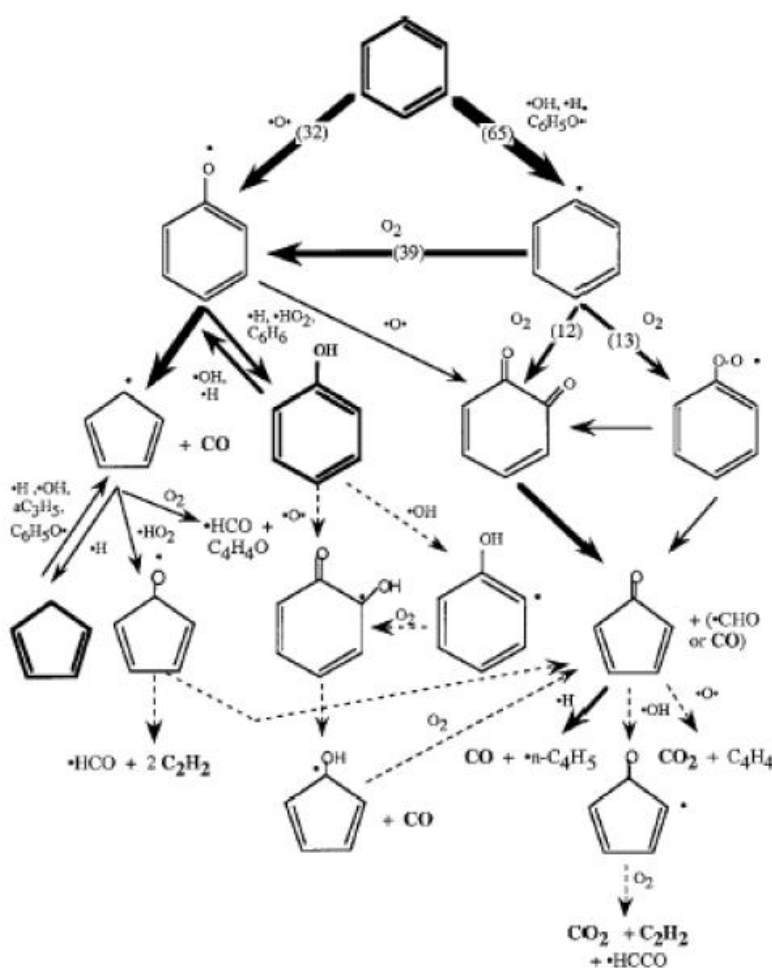


Figure 9: Analyse de flux de l’oxydation du benzène en réacteur à écoulement ($T(K) = 1100\text{ K}$; $P = 1\text{ atm}$; $\varphi = 0,76$ et à un temps de séjour correspondant à 50% du taux de conversion du benzène) réalisée à partir du mécanisme cinétique détaillé de la littérature de Da Costa et col. (2003).

Lors de l’oxydation du toluène ($C_6H_5CH_3$), le radical benzyle stabilisé par résonance ($C_6H_5CH_2$) est l’intermédiaire prédominant. De plus, la liaison benzylique C-H est environ 20 kcal/mol plus faible que la liaison phényle C-H (Blanksby et Ellison, 2003). Pour ces raisons, le radical benzyle est considéré comme stable et possède une durée de vie relativement longue dans le processus de combustion. Les réactions faisant intervenir ce radical sont donc lentes et influencent fortement la vitesse globale d’oxydation.

L’analyse de vitesse de l’oxydation du toluène (Figure 10) en tube à onde de choc ($T(K) = 1800\text{ K}$; $P = 7\text{ bar}$; $\varphi = 1,8$ et à un temps de séjour correspondant à 50% du taux de conversion du toluène) réalisée à partir du mécanisme cinétique détaillé de la littérature de Bounaceur et col. (2005) met en évidence la décomposition du toluène en benzène et benzaldéhyde mais aussi en radicaux phényles et benzyles.

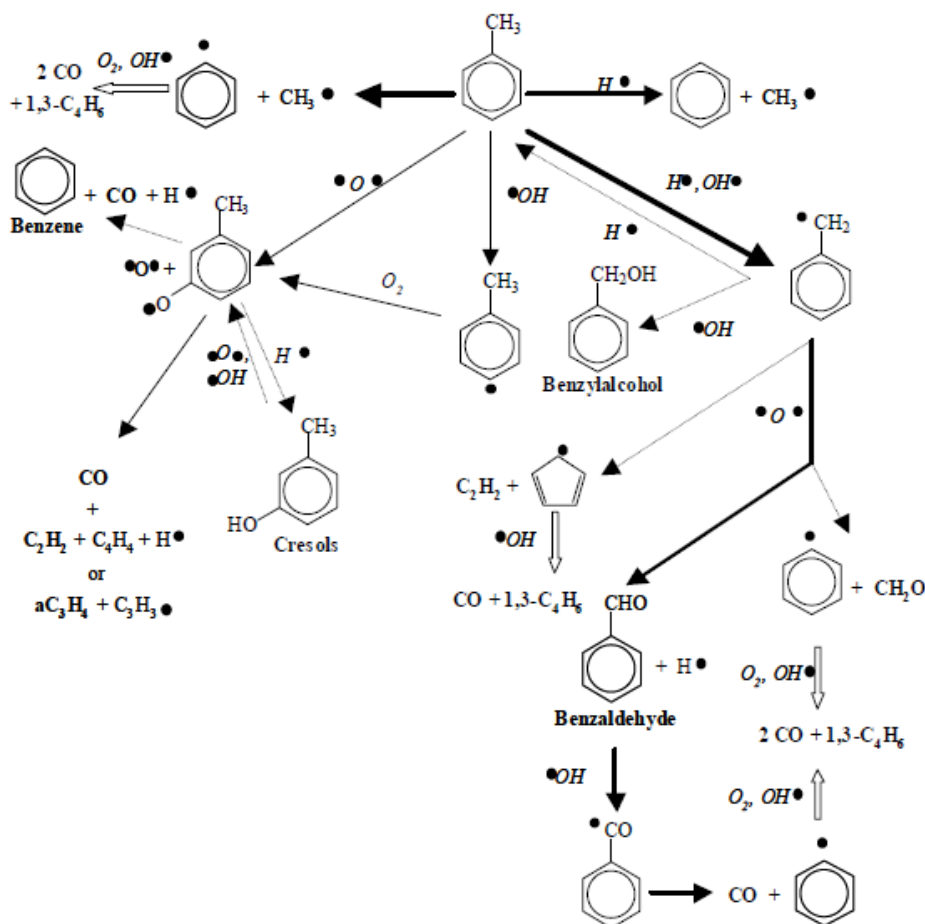


Figure 10: Analyse de flux de l’oxydation du toluène en tube à onde de choc ($T(K) = 1800\text{ K}$; $P = 7\text{ bar}$; $\phi = 1,8$ et à un temps de séjour correspondant à 50% du taux de conversion du toluène) à partir du mécanisme cinétique détaillé de la littérature de Bounaceur et col. (2005).

Un nombre inférieur d’études sur l’oxydation des xylènes est répertorié dans la littérature. Dans les premières études (Emdee et col., 1991a, 1991b), l’oxydation des isomères du xylène a été étudiée dans un réacteur à écoulement ($1050 < T(K) < 1200$; $P = 1\text{ atm}$; $0,47 < \phi < 1,7$).

Roubaud et col. (2000b) ont étudié l’auto-inflammation d’une série d’alkyl-benzènes, dont les xylènes, dans une machine à compression rapide ($600 < T(K) < 900$; $P = 14\text{ bar}$; $\phi = 1$). Une conclusion intéressante de ce travail est que les di-et tri-méthyl-benzènes avec au moins une paire adjacente de méthyles (par exemple, l’*o*-xylène, le 1,2,3-triméthyl-benzène, le 1,2,4-triméthyl-benzène) présentent une plus forte réactivité que les composés avec un groupement méthyle isolé (par exemple, le *m*-xylène, le *p*-xylène, le 1,3,5-triméthyl-benzène).

Dagaut et son équipe (Gail et Dagaut, 2005 ; Gail et Dagaut, 2007 ; Gail et col., 2008) ont étudié l’oxydation des xylènes dans un réacteur auto-agité par jets gazeux ($900 < T(K) < 1300$; $P = 1\text{ bar}$;

$0,3 < \phi < 1,5$). Encore une fois, les résultats ont montré que la réactivité de l'*o*-xylène est plus élevée par rapport au *m*-xylène et au *p*-xylène (Gaïl et col., 2008).

Battin-Leclerc et col. (2006) ont mesuré les délais d’auto-inflammation en tube à onde de choc des trois isomères du xylène ($1330 < T(K) < 1820$; $6,7 < P(\text{bar}) < 9$; $0,5 < \phi < 2$). Les auteurs ont conclu qu'il n'y a pas de différence significative sur le délai d’auto-inflammation des trois isomères dans les conditions testées.

Récemment, Shen et Oehlschlaeger (2009) ont effectué des mesures similaires à des températures légèrement inférieures ($941 < T(K) < 1408$; $9 < P(\text{atm}) < 45$; $0,5 < \phi < 1$). Ils ont montré que l'*o*-xylène est légèrement plus réactif que le *p*-xylène et le *m*-xylène, et que les délais d’auto-inflammation des *p*- et *m*-xylènes sont semblables à ceux du toluène dans des conditions expérimentales comparables.

Farrell et son équipe (Farrell et col., 2004; Johnston et Farrell, 2005) ont déterminé les vitesses de flamme laminaire pour des mélanges de benzène et de plusieurs alkyl-benzènes avec l'air (Température des gaz frais de 450 K ; $P(\text{atm}) = 3$; $0,55 < \phi < 1,4$). Ils ont constaté que la vitesse varie dans l’ordre décroissant suivant : benzène (vitesse la plus importante), toluène, *o*-xylène/*p*-xylène, 1,2,4-triméthyl-benzène, *m*-xylène, 1,3,5 triméthyl-benzène (vitesse la plus faible).

Won et col. (2011) ont réalisé des mesures d’extinction de flammes de toluène, de 1,2,4-triméthyl-benzène et de 1,3,5-triméthyl-benzène à l’aide d’un brûleur à contre-courants. La propension à l’extinction est la plus élevée pour le toluène, suivie par le 1,2,4-triméthyl-benzène et le 1,3,5-triméthyl-benzène.

Gudiyella et col. (2011) ont mesuré les délais d’auto-inflammation du *m*-xylène dans un tube à onde de choc ($1024 < T(K) < 1632$; $25 < P(\text{atm}) < 50$; $0,53 < \phi < 2,35$). Les espèces stables ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse. Les auteurs ont observé une quantité de HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) nettement supérieure dans le cas d’un mélange riche ($\phi = 2,35$). Un modèle cinétique détaillé a été développé et validé. Un bon accord simulation-expérience a été obtenu.

Quasiment toutes les données précédentes confirment l'observation de Roubaud et col. (2000b) en machine à compression rapide, à savoir que les di-et tri-méthyl-benzènes avec au moins une paire adjacente de méthyles présentent une plus forte réactivité que ceux avec un groupement méthyle isolé.

3. L'éthyl-benzène

Venkat et col. (1982) de l'université de Princeton ont étudié l'oxydation à haute température de l'éthyl-benzène dans un réacteur piston ($T = 1118 \text{ K}$ et 1164 K ; $P = 1 \text{ atm}$; $\phi = 0,49$ et $0,7$; $\tau = 140 \text{ ms}$). Une quinzaine de produits d'oxydation a été dosée par chromatographie en phase gazeuse. Un premier mécanisme d'oxydation de l'éthyl-benzène a été proposé, il permet d'expliquer la formation des principaux intermédiaires stables : styrène, benzène, toluène, phénol et benzaldéhyde. Dans cette même étude, Venkat et col. (1982) se sont également intéressés à l'oxydation du benzène et du toluène. Une étude comparative avec l'éthyl-benzène permet de mettre en avant des similitudes entre les différentes voies réactionnelles de ces mécanismes. En effet, pour les trois molécules, la réactivité est fortement liée à la vitesse d'oxydation des radicaux phényles qui sont formés. Un mécanisme a donc été proposé pour l'oxydation de ces mêmes radicaux qui se décomposent, selon les auteurs, de la manière suivante : radicaux phényles, phénoxy, cétycyclohexadiényles, cyclopentadiényles, butadiényles puis en molécules vinylacétylènes, butadiènes et acétylènes.

Litzinger et col. (1986a) obtiennent de nouveaux résultats expérimentaux sur l'oxydation à haute température de l'éthyl-benzène dans un réacteur piston ($T = 1060 \text{ K}$; $P = 1 \text{ atm}$; $0,64 < \phi < 1,3$; $\tau = 140 \text{ ms}$). L'analyse des résultats expérimentaux a permis de proposer trois voies réactionnelles distinctes pour l'élimination du groupe éthyle et d'en estimer l'importance sur la consommation du réactif :

- i. L'arrachage d'un atome d'hydrogène du groupement éthyle (par les atomes H et O, par le radical OH ou encore par la molécule O_2) conduit à un radical phényl-éthyle qui forme du styrène après β -scission d'une liaison C-H du groupement éthyle ou plus difficilement un radical phényle après β -scission de la liaison C-C du groupement éthyle. La forte teneur observée en styrène suggère que cette voie est prépondérante, supérieure à 50%. Les réactions sur le styrène (arrachage d'un atome d'hydrogène vinylique, élimination du groupement éthényle par ipso-addition d'une petite espèce radicalaire, réaction d'addition avec un atome d'oxygène ou d'hydrogène) conduisent à l'élimination du groupement vinyle.
- ii. L'élimination du groupe éthyle par ipso-addition d'une petite espèce radicalaire. Une concentration importante en phénol et en benzène dans les produits de réaction suggère que les atomes H et les radicaux OH sont les plus impliqués dans ces réactions. Les auteurs estiment que cette voie réactionnelle représente moins de 30% dans la consommation du réactif.
- iii. La rupture de la liaison C-C du groupement éthyle produisant un radical benzyle et un radical méthyle. Cette voie nécessite une énergie d'activation élevée (environ 70 kcal/mol) ; elle aura donc tendance à être importante pour des températures élevées. Elle explique la formation du toluène, du benzène, du benzaldéhyde et du phénol. Les auteurs estiment qu'à

une température de 1060 K, cette voie ne représente pas plus de 15% dans la consommation du réactif.

Litzinger et col. (1986a) ont également relevé une analogie entre l'oxydation de l'éthyl-benzène et celle de l'éthane qui s'explique par la très faible réactivité du cycle aromatique. Les attaques se font quasi-exclusivement sur la chaîne alkyle.

Pamidimukkala et Kern (1986) ont étudié la pyrolyse de l'éthyl-benzène ($T = 1350 - 2080$ K, $P = 0,25 - 0,5$ atm) en tube à onde de choc. Le toluène, le benzène et l'éthylène sont les produits majoritaires. Un mécanisme comprenant 51 réactions et 24 espèces a été proposé lors de cette étude.

Roubaud et col. (2000b) de l'université de Lille, ont étudié en machine à compression rapide l'auto-inflammation de 11 composés aromatiques dont le toluène, l'éthyl-benzène, le *n*-propyl-benzène et le *n*-butyl-benzène ($600 < T$ (K) < 900 K ; $8 < P$ (bar) < 24 ; $\phi = 1$). Une des conclusions de cette étude est que la réactivité augmente progressivement du toluène jusqu'au *n*-butyl-benzène (lorsque la longueur de la chaîne alkyle passe de 1 atome de carbone à 4).

Durant sa thèse, G. Pengloan (Pengloan (2001)) a étudié l'oxydation de l'éthyl-benzène dans un réacteur parfaitement agité par jets gazeux ($T = 1000 - 1400$ K ; $P = 1$ atm ; $\phi = 0,5 - 1,5$; $\tau = 120 - 125$ ms). Les produits de la réaction ont été dosés par chromatographie en phase gazeuse. Les produits obtenus majoritairement sont : l'hydrogène, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, le formaldéhyde, le méthane, l'acétylène, l'éthylène, le benzène, le styrène et le toluène. Le phénol et le 1,3-cyclopentadiène sont formés en quantité importante par oxydation et décomposition du cycle aromatique. Les produits observés en quantité plus faible sont : l'acroléine, le propyne, le 1,3-butadiène, le benzaldéhyde et le phénylacétylène qui provient de la déshydrogénation du groupe vinyle du styrène. G. Pengloan a également mesuré les délais d'auto-inflammation de l'éthyl-benzène en tube à onde de choc ($T = 1400 - 2000$ K ; $P = 1,4$ atm ; $\phi = 0,5 - 1 - 1,5$). Un modèle comprenant 963 réactions et 125 espèces a été proposé et validé grâce aux données expérimentales obtenues en réacteur parfaitement agité et en tube à onde de choc.

Scott et Walker (2002) ont mesuré les constantes de vitesse des réactions de métathèse de l'éthyl-benzène et du toluène avec les radicaux HO_2 et les atomes H à basse température (773 K) en additionnant de faibles quantités de ces composés aromatiques dans un mélange H_2/O_2 en réacteur fermé. Les valeurs obtenues expérimentalement sont plus faibles que celles attendues. En 2003, ces mêmes auteurs réalisent une analyse détaillée (Ellis et col., 2003) des produits obtenus à 773 K lorsque le toluène et l'éthyl-benzène sont ajoutés séparément en petites quantités à un mélange $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ à une pression totale de 500 Torr. Le benzaldéhyde est le produit primaire principal observé lors de l'étude avec le toluène et le styrène lors de celle avec l'éthyl-benzène. Les quantités de benzène mesurées permettent d'établir la constante de vitesse des réactions d'isop-addition toluène + H et éthyl-benzène + H conduisant au benzène et au radical $\bullet\text{CH}_3$ ou $\bullet\text{C}_2\text{H}_5$.

Ergut et col. (2007) ont étudié la combustion de l'éthyl-benzène dans une flamme laminaire pré-mélangée dans des conditions expérimentales proches de celles amenant à la formation des suies (température maximale constante en faisant varier les ratios $O_2/N_2/Fuel$; $P = 1 \text{ atm}$; $1,68 < \phi < 1,83$). Les résultats de cette étude montrent que la limite d'apparition des suies ne dépend pas uniquement de la température mais également de la richesse. Un mécanisme cinétique détaillé (335 espèces et 8086 réactions), préalablement testé sur l'apparition des suies dans des flammes de benzène et d'éthyl-benzène, a été utilisé pour mieux comprendre les processus chimiques impliqués dans la formation des suies. Une analyse de flux a été menée afin de déterminer les voies de consommation de l'éthyl-benzène, du benzène et les voies de formation du naphthalène. Les auteurs ont observé une corrélation entre les concentrations d'acétylène ou encore de styrène et la formation des suies.

Shen et Oehlschlaeger (2009) ont mesuré les délais d'auto-inflammation de plusieurs aromatiques de formule brute C_8H_{10} (*o*-xylène, *m*-xylène, *p*-xylène et éthyl-benzène) en tube à onde de choc ($941 < T \text{ (K)} < 1408$; $P = 9 - 45 \text{ atm}$; $\phi = 1,0 \text{ et } 0,5$). Les résultats de cette étude montrent que l'éthyl-benzène est de loin le plus réactif des C_8H_{10} étudiés. En effet, les délais d'auto-inflammation sont deux à trois fois inférieurs à ceux des xylènes.

Li et col. (2009) ont étudié l'oxydation de l'éthyl-benzène dans une flamme pré-mélangée ($P = 4,0 \text{ kPa}$; $\phi = 1,90$; $Q_{\text{éthyl-benzène}} = 1,000 \text{ mL/min}$). L'analyse des produits de réaction a été effectuée par spectrométrie de masse avec ionisation par rayonnement synchrotron. 90 produits intermédiaires de combustion, incluant des radicaux et des molécules, ont été observés. Ces résultats expérimentaux permettent de mieux comprendre les voies de décomposition de l'éthyl-benzène mais également celles qui sont à l'origine de la formation des principaux HAP. Selon les auteurs, les radicaux cyclopentadiényles, phényles et benzyles sont cruciaux lors de la consommation de l'éthyl-benzène mais également lors de la formation des HAP.

En 2011, Marshall et col. (2011) ont déterminé des vitesses de flammes laminaires d'éthyl-benzène ($310 < T \text{ (K)} < 450$; $P = 0,5 - 4 \text{ bar}$; $0,7 < \phi < 1,4$).

Altarawneh et col. (2013) ont réalisé une étude théorique sur l'oxydation de l'éthyl-benzène à basse température. La cinétique de l'oxydation de l'éthyl-benzène à l'instant initial a été étudiée ainsi que les réactions faisant intervenir l'oxygène avec les radicaux 1- et 2-phényl-éthyles pour expliquer la formation du styrène et du benzaldéhyde. Les auteurs ont calculé les constantes cinétiques pour les réactions d'isomérisations des 2 radicaux peroxy obtenus par addition sur l'oxygène moléculaire. Les constantes de vitesse obtenues sont en accord avec celles utilisées pour les alcanes et le toluène. Selon les auteurs, l'oxydation de l'éthyl-benzène à basse température ne peut pas être basée sur les réactions impliquées dans la chimie de l'oxydation du toluène car les voies de formation du toluène et des radicaux benzyles impliquent des barrières d'énergie trop élevées. Notons que compte tenu de la faible réactivité de l'éthyl-benzène à basse température, les réactions analysées dans cette étude ne

pourraient avoir une influence que dans le cas de l’oxydation de l’éthyl-benzène avec un composé plus réactif comme un alcane.

4. Le *n*-propyl-benzène et l’*iso*-propyl-benzène

Leigh et Szwark (1952) ont étudié la pyrolyse du *n*-propyl-benzène. Ils ont montré que cette molécule se décompose en radicaux benzyles et éthyles. Les radicaux éthyles se décomposent rapidement en éthylène et en atomes d’hydrogène qui eux réagissent rapidement avec le toluène pour former de l’hydrogène ou du méthane.

Après leurs travaux sur l’oxydation de l’éthyl-benzène, Litzinger et col. (1986b, 1986c) ont publié une étude sur l’oxydation du *n*-propyl-benzène et de l’*iso*-propyl-benzène dans un réacteur à écoulement ($T = 1060\text{ K}$; $P = 1\text{ atm}$; $0,5 < \phi < 1,5$). Les produits stables ont été dosés par chromatographie en phase gazeuse, il s’agit des mêmes produits que ceux déjà présents lors de l’oxydation de l’éthyl-benzène : benzène, toluène, styrène, phénol et benzaldéhyde. Les auteurs ont proposé, grâce à l’analyse des résultats expérimentaux, trois voies réactionnelles distinctes pour l’élimination des groupes *n*-propyle et *iso*-propyle :

- i. L’arrachage d’un atome d’hydrogène du groupe alkyle (et plus particulièrement de l’hydrogène benzylique) par un petit radical ou par le dioxygène.
- ii. L’amorçage unimoléculaire par rupture d’une liaison C-C (en particulier celle donnant lieu à la formation du radical benzyle).
- iii. L’élimination du groupement alkyle (dans ce cas propyle ou *iso*-propyle) par ipso-addition d’une petite espèce radicalaire.

Comme pour l’oxydation de l’éthyl-benzène, une analogie a été effectuée entre l’oxydation du *n*-propyl-benzène et celle du propane du fait de la très faible réactivité du noyau aromatique.

A. Marchal (Marchal (1997)) a étudié durant sa thèse l’oxydation du *n*-propyl-benzène et de l’*iso*-propyl-benzène dans un réacteur auto-agité par jets gazeux ($900 < T(K) < 1200$; $P = 10\text{ atm}$; $\phi = 1$; $\tau = 0,5\text{ s}$; $x_{\text{fuel}} = 0,1\%$). Les produits d’oxydation du *n*-propyl-benzène sont de types aromatiques (benzène, toluène, éthyl-benzène, styrène, propényl-benzène), paraffiniques (méthane, éthane), oléfiniques (éthylène, propène, allène, 1-butène, 1,3-butadiène, 1,3-cyclopentadiène), acétylénique (acétylène, propyne, butyne) et oxygénés (formaldéhyde, acétaldéhyde, acroléine, benzaldéhyde, phénol, benzène, acétaldéhyde, benzofurane). A l’exception du benzofurane, les intermédiaires sont similaires à ceux relevés lors de l’étude en réacteur à écoulement de Princeton (Litzinger et col., 1986b) et les conclusions sont les mêmes, à savoir que l’oxydation implique préférentiellement la chaîne alkyle. Concernant l’oxydation de l’*iso*-propyl-benzène, les produits de réaction détectés sont

identiques à ceux obtenus lors de l’oxydation du *n*-propyl-benzène, à l’exception de l’ α -méthylstyrène qui est issu d’une déshydrogénation d’un groupement méthyle de la fonction *iso*-propyle. La réactivité de l’*iso*-propyl-benzène est supérieure à celle du *n*-propyl-benzène.

Roubaud et col. (2000b) ont étudié en machine à compression rapide les délais d’auto-inflammation de onze alkyl-benzènes dont le *n*-propyl-benzène ($600 < T \text{ (K)} < 900$; $8 < P \text{ (bar)} < 24$; $\phi = 1$). Le *n*-propyl-benzène appartient au groupe d’aromatiques le plus réactif et la variation des délais d’auto-inflammation avec la température présente une zone de coefficient négatif de température. Les auteurs ont également montré que la réactivité augmente avec la longueur de la chaîne alkyle greffée sur le cycle aromatique.

Dagaut et col. (2002b) ont publié une étude sur l’oxydation du *n*-propyl-benzène à haute température en réacteur auto-agité par jets gazeux ($T = 900 - 1250 \text{ K}$; $P = 1 \text{ atm}$; $\phi = 0,5 - 1,5$; $\tau = 0,07 \text{ s}$). Les produits de réaction, au nombre de 23, ont été dosés par chromatographie en phase gazeuse : oxygène, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, formaldéhyde, méthane, éthylène, acétylène, éthane, allène, propyne, propène, 1,3-butadiène, benzaldéhyde, phénol, benzène, di-benzyle, 1,3-cyclopentadiène, styrène, toluène, éthyl-benzène, et *n*-propyl-benzène. Un mécanisme cinétique détaillé (124 espèces, 985 réactions) a été proposé pour l’oxydation du *n*-propyl-benzène. Ce mécanisme a été élaboré à partir de modèles cinétiques antérieurs sur l’oxydation du benzène et du toluène.

On peut également citer une étude de Dagaut et col. (2006) et Mati et col. (2007) sur la combustion du kérosène ($900 < T \text{ (K)} < 1300$; $P = 1 \text{ atm}$; $\phi = 0,5 - 2$; $\tau = 0,07 \text{ s}$; $x_{\text{kérosène}} = 700 \text{ ppm}$) et du gazole ($800 < T \text{ (K)} < 1400$; $1 < P \text{ (atm)} < 10$) ; $\phi = 0,5 - 2$; $\tau = 0,1 - 0,5 \text{ s}$; $x_{\text{gazole}} = 0,03\%$). Dans les deux études, le *n*-propyl-benzène est utilisé comme molécule modèle des alkyl-benzènes dans des mélanges représentatifs des carburants. Pour chacun de ces mélanges, un mécanisme cinétique détaillé a été proposé et a été validé grâce aux résultats expérimentaux.

Darcy et col. (2012) ont mesuré en tube à onde de choc les délais d’auto-inflammation du *n*-propyl-benzène dans l’air ($1000 < T \text{ (K)} < 1600$; $1 < P \text{ (atm)} < 30$; $0,29 < \phi < 1,92$). L’influence de la richesse et de la pression sur les délais d’auto-inflammation a été discutée. Le sous-mécanisme du *n*-propyl-benzène inclus dans le mécanisme du *n*-butyl-benzène de Diévert et Dagaut (2011) a été utilisé pour réaliser les simulations. Ce mécanisme a été amélioré en y ajoutant des réactions tenant compte de l’effet de la pression mais aussi en y incluant la base de réactions C_0 – C_4 de Galway. L’accord obtenu entre les résultats expérimentaux et les données simulées est satisfaisant.

Ji et col. (2012) ont déterminé les vitesses de flamme laminaire du benzène, du toluène, du *n*-propyl-benzène, des xylènes et des 1,2,4- et 1,3,5- triméthyl-benzènes ($T = 353 \text{ K}$; $P = 1 \text{ atm}$;

$0,7 < \varphi < 1,5$). Le benzène a la vitesse de flamme la plus élevée. Il a été montré que la chimie des flammes aromatiques est très sensible à la chimie des petites espèces et à la chimie d'oxydation des premiers intermédiaires qui sont en général des composés aromatiques dépendant de la structure du carburant. Il a été observé qu'augmenter la méthylation du carburant a pour effet de réduire la vitesse de flamme.

On peut également citer une étude de Hui et col. (2012) qui ont mesuré les vitesses de flamme laminaire du toluène, du *n*-propyl-benzène, du 1,2,4- et du 1,3,5- triméthyl-benzène ($400 < T(K) < 470$; $P = 1$ bar ; $0,7 < \varphi < 1,4$). Les résultats expérimentaux sur les vitesses de flamme laminaire montrent que le *n*-propyl-benzène a la plus grande réactivité, suivi du toluène et des triméthyl-benzènes.

Toujours en 2012, Gudiya et Brezinsky (2012) ont étudié l'oxydation à haute pression du *n*-propyl-benzène en tube à onde de choc ($838 < T(K) < 1660$; $925 < P$ (atm) < 50 ; $0,5 < \varphi < 1,9$). Les produits stables de combustion ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse. Les auteurs ont observé que, dans les conditions de cette étude, la réactivité n'était pas influencée par la pression. Un mécanisme cinétique détaillé a été proposé ; il a été validé avec les résultats en tube à onde de choc de cette étude mais également avec des résultats de la littérature en réacteur à écoulement (Litzinger et col., 1986b) et en réacteur auto-agité par jets gazeux (Dagaut et col., 2002). Un bon accord simulation-expérience a été obtenu.

On peut également citer une étude expérimentale de Darcy et col. (2013) sur l'oxydation d'un mélange *n*-heptane/*n*-propyl-benzène dans un tube à onde de choc ($1000 < T(K) < 1600$; $1 < P$ (atm) < 30 ; $0,29 < \varphi < 1,95$; 57% *n*-propyl-benzène/43% *n*-heptane). Les auteurs ont étudié l'effet de la pression et de la richesse sur les délais d'auto-inflammation. L'augmentation de la pression induit des délais d'auto-inflammation plus courts quelle que soit la richesse. Les mélanges riches montrent une plus forte réactivité à basse température alors qu'à plus haute température la réactivité est similaire quelle que soit la richesse. Un mécanisme cinétique de la littérature (Diévert et Dagaut, 2011) a été mis à jour et a été utilisé pour simuler les résultats obtenus expérimentalement ; un bon accord simulation-expérience a été obtenu. Une analyse de vitesse à 1000 K montre que le *n*-propyl-benzène est principalement consommé par des radicaux $\bullet OH$ via l'arrachage d'un atome d'hydrogène sur le site benzylique, alors qu'une analyse de vitesse à 1500 K montre que le *n*-propyl-benzène est principalement consommé via des réactions de décomposition unimoléculaires.

Très récemment, Wang et col. (2013) ont étudié l'oxydation du *n*-propyl-benzène dans une flamme riche pré-mélangée à basse pression ($P = 0,04$ bar ; $\varphi = 1,79$; $Q_{n\text{-propyl-benzène}} = 1,234$ mL/min). L'analyse des produits de réaction a été effectuée par spectrométrie de masse avec ionisation par rayonnement synchrotron. Un modèle cinétique d'oxydation du *n*-propyl-benzène a été proposé et validé grâce aux résultats expérimentaux obtenus. Ce modèle est basé sur celui de l'oxydation du

toluène et de l’éthyl-benzène proposé par Li et col. (2009). Le styrène, le benzène et les radicaux benzyles sont les espèces obtenues majoritairement dans la flamme de *n*-propyl-benzène. Les auteurs ont également remarqué une concentration en HAP légèrement supérieure à celle dans une flamme de toluène et d’éthyl-benzène. Ceci s’explique par la plus forte concentration de précurseurs tels que les radicaux benzyles ou indyles.

Toujours en 2013, Gudiya et Brezinsky (2013) ont étudié la pyrolyse à haute pression du *n*-propyl-benzène en tube à onde de choc ($1027 < T(K) < 1678$; $P \text{ (atm)} = 50$). Le mécanisme cinétique proposé pour l’oxydation du *n*-propyl-benzène a servi de base pour modéliser les résultats obtenus en pyrolyse. Un bon accord simulation-expérience a été une nouvelle fois obtenu.

5. Le *n*-butyl-benzène

Dès 1937, Burgoyne (1937, 1939, 1940a, 1940b, 1940c) a étudié l’oxydation des composés aromatiques (benzène, toluène, éthyl-benzène, *n*-propyl-benzène, *n*-butyl-benzène, xylènes et mésitylène) dans un réacteur statique ($689 < T(K) < 833$; $P = 0,13 \text{ bar}$, $\phi = 9$). Il découvre l’existence d’une zone de coefficient négatif de température lors de l’oxydation du *n*-butyl-benzène. En comparaison avec les autres composés aromatiques étudiés, le *n*-butyl-benzène a la plus grande réactivité avec une zone de flamme froide bien définie entre 573 et 673 K pour une pression de 16,2 kPa (120 Torr).

Leigh et Szwarz (1952) ont étudié la pyrolyse du *n*-butyl-benzène. Ils ont montré que cette molécule se décompose en radicaux benzyles et *n*-propyles. Les radicaux *n*-propyles se décomposent, quant à eux, rapidement en éthylène et en radicaux méthyles.

Après leurs études sur l’oxydation de l’éthyl-benzène, du *n*-propyl-benzène et de l’*iso*-propyl-benzène, l’équipe de l’université de Princeton (Brezinsky et col., 1988) a publié une étude sur l’oxydation du *n*-butyl-benzène dans un réacteur continu ($T = 1060 \text{ K}$; $P = 1 \text{ bar}$; $0,5 < \phi < 1,5$). Les espèces intermédiaires stables observées sont identiques à celles observées lors de l’oxydation de l’éthyl-benzène et du *n*-propyl-benzène : styrène, toluène, benzène, phénol et benzaldéhyde. L’analyse des résultats expérimentaux conduit aux mêmes conclusions que pour l’oxydation de l’éthyl-benzène et du *n*-propyl-benzène, à savoir que les réactions impliquent préférentiellement la chaîne alkyle. Les trois principales voies d’oxydation de la chaîne alkyle sont les mêmes que lors de l’oxydation de l’éthyl-benzène et du propyl-benzène :

- i. L’arrachage d’un atome d’hydrogène de la chaîne alkyle (et plus particulièrement de l’hydrogène benzylique) par un petit radical ou par le dioxygène.
- ii. L’amorçage unimoléculaire par rupture d’une liaison C-C (en particulier celle donnant lieu à la formation du radical benzyle).
- iii. L’élimination du groupement butyle par ipso-addition d’une petite espèce radicalaire.

De plus, une analogie a été effectuée entre l’oxydation du *n*-butyl-benzène et du *n*-butane. Un mécanisme qualitatif général d’oxydation est proposé pour expliquer la formation des espèces intermédiaires stables : benzène, toluène, styrène et benzaldéhyde.

Freund et Olmstead (1989) ont publié un mécanisme cinétique détaillé de la pyrolyse du *n*-butyl-benzène (29 espèces et 60 réactions). Le mécanisme a permis de reproduire les vitesses de réactions et la sélectivité des produits obtenus par Rebick (1980) entre 778 et 868 K.

Roubaud et col. (2000a ; 2000b) de l’université de Lille, ont déterminé les délais d’auto-inflammation du *n*-butyl-benzène en machine à compression rapide ($600 < T(K) < 900$; $P = 14$ bar ; $\phi = 1$). Le *n*-butyl-benzène est le plus réactif des aromatiques étudiés, ce qui rejoint les propos de Burgoyne. Les auteurs ont classé les alkyl-benzènes en deux groupes selon leur réactivité globale : le *n*-butyl-benzène, l’*o*-xylène, l’éthyl-benzène et le *n*-propyl-benzène appartiennent au groupe le plus réactif alors que le toluène, le méta- et le para-xylène au groupe le moins réactif. Ce classement en deux groupes confirme les affirmations de Salooja (1965). Une autre conclusion de l’étude menée par Roubaud et col. confirme celles de Brezinsky et col. (1988), à savoir que l’oxydation du *n*-butyl-benzène implique préférentiellement la chaîne alkyle et qu’il y a donc une analogie possible avec l’oxydation du *n*-butane. Les principaux intermédiaires stables observés sont : le benzaldéhyde, le styrène, les butényl-benzènes mais également quelques espèces non aromatiques comme le formaldéhyde ou l’acétaldéhyde. Des espèces hétérocycliques ayant gardé la même structure carbonée initiale que le réactif ont également été observées.

Toujours en 2000, Ribaucour et col. (2000) ont proposé un mécanisme cinétique détaillé de l’oxydation du *n*-butyl-benzène à basse température ($640 < T(K) < 840$) en se basant principalement sur la possible analogie avec l’oxydation du *n*-butane. Ce mécanisme comprend 197 espèces pour 1149 réactions. Il a été testé et validé grâce aux résultats expérimentaux (délais d’auto-inflammation et profils de concentration d’espèces) obtenus par Roubaud et col. (2000a) en machine à compression rapide. La voie d’oxydation, supposée avoir une influence déterminante sur les caractéristiques d’inflammation du *n*-butyl-benzène, est la réaction d’élimination du groupement butyle par l’ipso-addition d’un atome d’hydrogène.

M. Crochet (Crochet (2008)), dans ses travaux de thèse, a étudié l'oxydation du *n*-butyl-benzène dans une machine à compression rapide (MCR) sur une large gamme de conditions opératoires ($600 < T \text{ (K)} < 900$; $17,2 < P \text{ (bar)} < 23,2$; $0,3 < \varphi < 0,5$). En effet, l'influence de la température au point mort haut, de la pression initiale du mélange et de la richesse a été étudiée. Une zone de coefficient négatif de température entre 725 et 775 K a été observée (*n*-butyl-benzène dans l'air ; $\varphi = 0,5$; $P_0 = 900 \text{ Torr}$; $17,2 < P_{PMH} < 23,2$). M. Crochet a observé une baisse de la réactivité lorsque la richesse diminue. La dilution du mélange initial entraîne une diminution de la réactivité et un décalage en température de la zone de coefficient négatif de température vers des températures plus basses. L'analyse des produits de réaction dans le milieu réactionnel a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Les mêmes espèces que celles observées par Roubaud et col. (2000a) ont été détectées.

Pousse et col. (2009) ont étudié l'oxydation d'une flamme laminaire pré-mélangée de méthane dopée par du *n*-butyl-benzène ($P = 0,067 \text{ bar}$; $\varphi = 0,74$; mélange gazeux contenant 7,1% (molaire) de méthane, 36,8% de dioxygène et 0,94% de *n*-butyl-benzène). Des profils de fractions molaires ont été obtenus pour 55 espèces stables identifiées de C_0 à C_{10} dont 20 composés aromatiques et 12 composés oxygénés. Un mécanisme cinétique détaillé représentatif de la chimie de haute température a été proposé (210 espèces, 1478 réactions) pour l'oxydation du *n*-butyl-benzène : il reproduit très bien les résultats expérimentaux obtenus en flamme mais également ceux en réacteur continu de Brezinsky et col. (1988).

Pour finir, Diévert et Dagaut (2011) ont étudié l'oxydation du *n*-butyl-benzène dans un réacteur auto-agité par jets gazeux ($580 < T \text{ (K)} < 1180$; $P = 10 \text{ atm}$; $0,25 < \varphi < 1,5$; $\tau = 1 \text{ s}$). L'analyse des produits a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse. Les espèces intermédiaires majoritaires sont : le monoxyde de carbone, l'hydrogène, le méthane, l'éthylène, le propylène, le benzène, le styrène, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et le benzaldéhyde. Parmi les autres espèces détectées, on peut citer le toluène, l'éthyl-benzène, l'acétylène, le 1,3-butadiène, le propyne, l'oxirane, le méthyloxirane, l'acétone, le 2-propényl-benzène, le phénol et les isomères du butényl-benzène. La faible consommation du *n*-butyl-benzène n'a pas permis de détecter/identifier les espèces hétérocycliques (espèces carbonylées, éthers cycliques, etc...) en C_{10} mais certaines cétones ont néanmoins été détectées (phénylpropylcétone, benzyléthylcétone). L'analyse de ces résultats expérimentaux et le travail antérieur de Ribaucourt et col. (2000) ont permis aux auteurs de proposer un mécanisme cinétique détaillé (404 espèces, 2210 réactions) pour l'oxydation du *n*-butyl-benzène. Le mécanisme a été validé grâce aux résultats obtenus en réacteur auto-agité par jets gazeux par les auteurs, aux résultats obtenus en machine à compression rapide par Roubaud et col. (2000a), aux résultats obtenus en réacteur continu par Brezinsky et col. (1988), et enfin, aux résultats obtenus en flamme laminaire pré-mélangée par Pousse et col. (2009)

6. Synthèse des études réalisées sur l’oxydation des alkyl-aromatiques monosubstitués

Le tableau 1 rassemble les études expérimentales réalisées sur l’oxydation des alkyl-aromatiques monosubstitués.

Tableau 1: Synthèse des études sur l’oxydation des alkyl-aromatiques monosubstitués

Molécule	Réacteur	T (K)	P (bar)	φ	Références
éthyl-benzène	RF	523-923	0,1-15	≤ 9	[Burgoyne, 1937; Burgoyne, 1939 a,b,c,d]
		723-1023	1	-	[Salooja, 1965]
		773	0,67	+ H ₂ /O ₂	[Scott et Walker, 2002]
	TOC	941-1048	9 - 45	0,5-1	[Shen et Oehlschlaeger, 2009]
	TE	1200	1	0,79	[Venkat et col., 1982]
		1060	1	0,64-1,3	[Litzinger et col., 1986a]
	MCR	600-900	8 -24	1	[Roubaud et col., 2000a]
	RPA	1000-1400	1	0,5-1,5	[Pengloan, 2001]
	Flamme ^a	-	1	1,68-1,83	[Ergut et col., 2007]
Flamme ^a	-	0,04	1,90	[Li et col., 2009]	
Flamme ^b	310-450	0,5 - 4	0,7-1,4	[Marshall et col., 2011]	
<i>n</i> -propyl-benzène	RF	523-923	0,1-1,5	9	[Burgoyne, 1937; Burgoyne, 1939 a,b,c,d]
		723-1023	1	-	[Salooja, 1965]
	TOC	1000-1600	1 - 30	0,29-1,92	[Darcy et col., 2012 ; Darcy et col., 2013]
		838-1669	25-50	0,5-1,9	[Gudiyella et Brezinsky, 2012]
	TE	1060	1	0,64-1,3	[Litzinger et col., 1986b]
	MCR	600-900	8-24	1	[Roubaud et col., 2000a]
	RPA	900-1200	10	1	[Marchal, 1997]
		900-1250	1	0,5-1,5	[Dagaut et col., 2002]
	Flamme ^a	-	0,04	1,79	[Wang et col., 2013]
Flamme ^b	353	1	0,7-1,5	[Ji et col., 2012]	
Flamme ^b	400-470	1	0,7-1,4	[Hui et col., 2012]	
<i>iso</i> -propyl-benzène	TE	723-1023	1	-	[Salooja, 1965]
		1000-1070	1	0,5-1,5	[Litzinger et col., 1986c]
<i>n</i> -butyl-benzène	RF	523-923	0,1-15	9	[Burgoyne, 1937; Burgoyne, 1939 a,b,c,d]
		723-1023	1	-	[Salooja, 1965]
	TE	1069	1	0,98	[Brezinsky et col., 1988]
	MCR	600-900	8-24	1	[Roubaud et col., 2000a]
		640-840	14-18	1	[Ribaucour et col., 2000]
		600-900	17,2-23,2	0,3-0,5	[Crochet, 2008]
	RPA	550-1150	10	0,25-1,5	[Dievart, 2011]
Flamme ^a	1350	0,07	-	[Pousse, 2009]	

RF : Réacteur fermé

MCR : Machine à compression rapide

TOC : Tube à onde de choc

^a profils de concentration dans une flamme laminaire pré-mélangée

^b vitesse de flamme, la température est donc celle des gaz frais

TE : Tube à écoulement

RPA : Réacteur parfaitement agité

II. Oxydation du cyclohexane et des alkyl-cyclohexanes ($\geq C7$) monosubstitués – Etat de l'art

Dans ce sous-chapitre est réalisée une revue bibliographique des études effectuées sur l'oxydation des composés naphthéniques. Une description des nombreuses études sur l'oxydation du cyclohexane précède une présentation plus détaillée des travaux réalisés sur l'oxydation des alkyl-cyclohexanes monosubstitués (méthyl-cyclohexane, éthyl-cyclohexane, *n*-propyl-cyclohexane et *n*-butyl-cyclohexane).

1. Le cyclohexane

Zeelenberg et De Bruijn (1965) ont étudié l'oxydation lente du cyclohexane dans un réacteur statique ($533 < T(K) < 633$; $0,1 < P \text{ (bar)} < 0,3$; $4,5 < \phi < 18$). Les produits primaires d'oxydation, qui ont été observés par chromatographie en phase gazeuse, proviennent de l'oxydation du cycle impliquant des décompositions intramoléculaires des radicaux péroxy. Les produits identifiés par les auteurs sont : le cyclohexanol, la cyclohexanone, le 1,2-époxy-cyclohexane, le 5-hexenal, le 1,4-époxy-cyclohexane, le pentanal, la 2-pentanone, le 1,2-époxy-pentane, la 2-butanone, le 2-méthyl-tétrahydrofuran, l'acétone, l'acroléine, le benzène, le cyclohexène, le cyclohexadiène, l'acétaldéhyde, le méthanol ainsi que plusieurs petits hydrocarbures (l'éthylène, le propène, le 1-butène, le 1,3-butadiène, le butane, le *trans*-2-butène, le 1-pentène et l'*iso*-butène pour les plus importants). En s'appuyant sur les résultats expérimentaux, les auteurs ont proposé un mécanisme d'oxydation du cyclohexane dans lequel les radicaux cyclohexyles (C_6H_{11}) et peroxy-cyclohexyles ($C_6H_{11}O_2$) jouent un rôle important. Le benzène a été observé en grande quantité dans certaines conditions expérimentales. Une explication a été proposée : il y a une déshydrogénation successive du cycle naphthénique bien que le 1,3-cyclohexadiène n'ait pas été détecté expérimentalement dans cette étude.

Toujours en 1965, Bonner et Tipper (1965) ont établi en réacteur statique ($533 < T(K) < 633$; $0,1 < P \text{ (bar)} < 0,3$; $\phi = 9$) le diagramme pression – température du système cyclohexane/ O_2 . Ce diagramme permet de déterminer la limite entre combustion lente et flamme froide d'un mélange équimolaire cyclohexane/oxygène. Les auteurs ont observé qu'avant la flamme froide, le cyclohexylhydroperoxyde ($C_6H_{11}OOH$) est le composé majoritaire. La décomposition de ce composé explique la formation des produits détectés expérimentalement et les délais de flamme froide obtenus. Le mécanisme cinétique proposé par les auteurs est sensiblement identique à celui proposé par Zeelenber et Bruijn (1965), à l'exception que dans ce mécanisme les isomérisations des radicaux peroxy-cyclohexyles ($C_6H_{11}O_2$) sont prises en compte.

Gulati et Walker (1989) se sont intéressés aux réactions élémentaires qui interviennent lors de l'oxydation du cyclohexane. Pour ce faire, ils ont ajouté le réactif à un mélange H_2-O_2 dans un réacteur statique ($673 < T(K) < 783$; $0,02 < P \text{ (bar)} < 0,7$). Les constantes cinétiques de consommation du cyclohexane ont été déterminées. Les valeurs obtenues montrent que les constantes cinétiques pour l'attaque d'un atome H ou d'un radical $\bullet OH$ sur un groupe CH_2 du cyclohexane sont très proches de celles obtenues lorsque le réactif est un alcane linéaire. Les études expérimentales montrent que les principaux produits primaires sont : le cyclohexène, le 1,2-époxy-cyclohexane, le 1,4-cyclohexane oxyde et le 5-hexenal. Le benzène et le cyclohexa-1,3-diène sont les produits secondaires majoritaires. Selon les auteurs, le mécanisme d'oxydation du cyclohexane est similaire à celui d'un alcane. De manière générale, il n'y a pas d'ouverture du cycle lors de la formation des produits primaires, à l'exception du 1,2-époxy-cyclohexane qui est instable et qui forme rapidement le 5-hexenal.

Klai et Baronnet (1993a, 1993b) ont étudié l'oxydation du cyclohexane dans un réacteur statique ($T = 635 \text{ K}$; $P = 0,06 \text{ bar}$; $\phi = 9$). Ils ont déterminé les domaines des réactions lentes et de flammes froides dans un diagramme pression-température. Les produits de réaction ont été identifiés et dosés par chromatographie en phase gazeuse. Parmi ces produits on peut citer : l'eau, les oxydes de carbone, le méthane, l'éthylène, le propène, le 1-butène, le 1-pentène, le 1,3-butadiène, le cyclohexène, le 1,4-époxy-cyclohexane, le benzène, le toluène, le cyclohexanol, la cyclohexanone et le cyclohex-2-ènone. Les résultats expérimentaux servent de base aux auteurs pour l'élaboration d'un modèle cinétique détaillé. Comme Gulati et Walker (1989), les auteurs relèvent des similitudes intéressantes entre l'oxydation des alcanes et des cyclo-alcanes.

Bennet et col. (1996) ont étudié la combustion d'un mélange équimolaire cyclohexane/cyclohexane deutéré ($\phi = 9$) dans un moteur monocylindrique à haute température ($1000 < T \text{ (K)} < 1050$). La distribution isotopique du cyclohexane, du cyclohexène, du benzène, du 1,3-butadiène et du propylène dans les gaz d'échappement a été déterminée. L'analyse des résultats permet aux auteurs de confirmer la voie de formation du benzène qui se fait par déshydrogénation successive à partir du cyclohexyle plutôt que par des voies d'addition de petites espèces. Le 1,3-butadiène est formé à partir de réactions de β -scission des hénényles, alors que le propène est formé via des réarrangements intramoléculaires impliquant un intermédiaire méthyl-cyclopentyle. Bennett et col. (1996) ont également proposé un schéma réactionnel pour l'oxydation du cyclohexane.

En 1997 et 1998, Marchal (1997) et Voisin et col. (1998) ont étudié l'oxydation du cyclohexane dans un réacteur auto-agité par jets-gazeux ($750 < T(K) < 1200$; $1 < P \text{ (bar)} < 10$; $0,5 < \phi < 1,5$). Les produits majeurs et mineurs de combustion ont été dosés par chromatographie en phase gazeuse. L'éthylène, le 1,3-butadiène et le propène sont les principales espèces qui proviennent de la dégradation du cycle naphthénique. Comme lors des précédentes études, l'absence de 1-hexène (pouvant provenir d'une éventuelle ouverture du cycle) et la présence de benzène sont mises en évidence. Les auteurs ont proposé un mécanisme cinétique détaillé pour l'oxydation du

cyclohexane ; il a été validé grâce aux résultats expérimentaux obtenus à 10 atm lors de cette étude pour des mélanges pauvres, stœchiométriques et riches. Un bon accord a été obtenu entre les résultats expérimentaux et les simulations. Cependant, le modèle sous-estime la réactivité pour des températures supérieures à 900 K. Les auteurs affirment qu’une meilleure connaissance de la cinétique des réactions du radical 1,2-cyclohexényle avec l’oxygène et plus généralement des différents radicaux impliqués dans la chimie de la combustion (radicaux $\bullet\text{OH}$ et $\bullet\text{HO}_2$) permettrait d’améliorer sensiblement leur mécanisme cinétique.

Davis et Law (1998) ont mesuré les vitesses de flamme laminaire ($T = 298 \text{ K}$; $P = 1 \text{ atm}$; $0,8 < \varphi < 1,4$) des composés possédant de 1 à 8 atomes de carbone dont le cyclohexane. L’une des conclusions de ce travail est que la vitesse de flamme du cyclohexane est proche de celle du *n*-hexane.

El Bakali et col. (2000) ont publié une étude sur l’oxydation du cyclohexane dans un réacteur auto-agité par jets gazeux ($750 < T(\text{K}) < 1200$; $1 < P (\text{bar}) < 10$; $0,5 < \varphi < 1,5$). Les produits de réaction, dosés par chromatographie en phase gazeuse, sont : l’oxygène, les oxydes de carbone, l’hydrogène, le formaldéhyde, l’acétaldéhyde, l’acroléine, le méthane, l’éthylène, l’éthane, l’acétylène, le propène, l’allène, le 1-butène, le 2-butène (cis et trans), le 1,3-butadiène, le cyclopentène, le cyclohexadiène, le 1-hexène, le cyclohexène et le benzène. L’objectif de ce travail était d’étendre un modèle cinétique d’oxydation du cyclohexane antérieur (Voisin et col., 1998) à plus basse pression et également dans des conditions de flamme. L’analyse des résultats expérimentaux permet aux auteurs de remarquer qu’une diminution de la pression favorise la formation des oléfines (grâce à la favorisation des réactions unimoléculaires au détriment des réactions bimoléculaires). En effet, le 1-hexène a été observé à 1 atm (uniquement à hauteur de 1 ppm) alors qu’à 10 atm sa présence n’est pas observée. De plus, le 1-butène est produit en plus grande quantité à 1 atm qu’à des pressions plus élevées. Un modèle cinétique détaillé (771 espèces, 107 réactions) a été proposé pour l’oxydation du cyclohexane de 1 à 10 atm. Il a été validé avec les résultats obtenus en réacteur auto-agité par jets gazeux lors de cette étude mais également avec les vitesses de flamme laminaire mesurées à pression atmosphérique par Davis et Law (1998).

Lemaire et col. (2001) ont étudié l’oxydation du cyclohexane dans une machine à compression rapide ($600 < T(\text{K}) < 900$; $7 < P (\text{bar}) < 14$; $\varphi = 1$). Durant cette étude, Lemaire et col. ont également étudié l’oxydation des intermédiaires de réaction qui permettent d’arriver au benzène, à savoir le cyclohexène et le 1,3-cyclohexadiène. Les délais d’auto-inflammation ainsi que l’évolution de la concentration en fonction du temps des intermédiaires de réaction en C_6 pendant la période précédant l’auto-inflammation ont été mesurés. Le cyclohexane conduit à des auto-inflammations en deux stades avec une zone de coefficient négatif de température alors qu’on observe des auto-inflammations en un seul stade et pas de zone de coefficient négatif de température pour le 1,3-cyclohexadiène. Le cyclohexène possède un comportement intermédiaire entre ces deux composés : il présente des auto-inflammations en un seul stade mais avec une légère zone de

coefficient négatif de température. Une nouvelle fois, cette voie de formation du benzène par déshydrogénations successives du cycle est mise en évidence et se révèle être la voie majoritaire au détriment de celle formant des produits oxygénés.

L'équipe de Ranzi et Faravelli (2003) fut la première à proposer un mécanisme cinétique détaillé de pyrolyse et d'oxydation du cyclohexane à haute et basse température. Ce mécanisme a été validé grâce à de nombreuses études expérimentales de la littérature : mesures des délais d'auto-inflammation dans un réacteur statique (Bonner et Tipper, 1965) ainsi que dans une machine à compression rapide (Lemaire et col., 2001), mesures des profils de concentration molaire dans un réacteur agité par jets gazeux (Voisin et col., 1998 ; El Bakali et col., 2000) et enfin mesures de vitesses de flamme laminaire (Davis et Law, 1998).

La même année, Tanaka et col. (2003) ont étudié l'oxydation de molécules modèles de carburant Diesel dont le cyclohexane dans une machine à compression rapide ($T = 827 \text{ K}$; $P = 41,6 \text{ bar}$; $\phi = 0,4$). Les auteurs ont montré que le cyclohexane conduit à des inflammations en deux stades avec des délais d'auto-inflammation relativement courts, tout comme les autres molécules contenant la structure $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

McEnally et Pfefferle (2004) ont étudié l'oxydation d'une flamme non pré-mélangée de méthane dopée par du cyclohexane à pression atmosphérique. Les auteurs ont observé que le cyclohexane se décompose principalement en C_2 , C_3 et C_4 . De plus, les réactions d'addition de petites espèces sont la source principale de formation de benzène dans cette flamme dopée en cyclohexane. Cette conclusion est contraire à beaucoup d'autres études où la formation du benzène est obtenue par déshydrogénation du cycle naphthénique.

Sirjean et col. (2007) ont mesuré les délais d'auto-inflammation d'un mélange cyclohexane/oxygène/argon dans un tube à onde de choc ($1230 < T(\text{K}) < 1840$; $7,3 < P(\text{bar}) < 9,5$; $0,5 < \phi < 2$; 0,5% et 1% de cyclohexane). Un mécanisme cinétique détaillé de haute température a été proposé pour reproduire les résultats expérimentaux. La base de ce mécanisme a été générée automatiquement avec le logiciel EXGAS et les réactions spécifiques des espèces cycliques ont été ajoutées manuellement. Des calculs de chimie quantique ont été réalisés pour améliorer l'estimation de certaines constantes cinétiques. Un bon accord simulation-expérience a été obtenu. Les auteurs ont réalisé une analyse de vitesse et de sensibilité pour décrire les principales voies de décomposition du cyclohexane.

Buda et col. (2007) ont publié une étude sur la modélisation de l'oxydation du cyclohexane. Un mécanisme cinétique détaillé a été développé, il a été généré automatiquement grâce au logiciel EXGAS. Ce mécanisme détaillé contient la chimie de basse et haute températures qui est basée sur

le mécanisme de Sirjean et col. (2007). Il comprend 513 espèces et 2446 réactions. Les auteurs ont porté une attention particulière à l’évaluation des constantes cinétiques des réactions impliquant la formation des espèces bi-cycliques (isomérisation, décomposition en éthers cycliques) qui jouent un rôle important dans la chimie de basse température. Le mécanisme permet de reproduire les résultats expérimentaux de Lemaire et col. (2001) obtenus dans une machine à compression rapide ainsi que les résultats expérimentaux en réacteur auto-agité par jets gazeux de Voisin et col. (1998) et de El Bakali et col. (2000). Des analyses de vitesse et de sensibilité ont été effectuées à plusieurs températures et permettent d’identifier les principales voies de consommation du cyclohexane.

Toujours en 2007, Law et col. (2007) ont étudié l’oxydation du cyclohexane dans une flamme ($P = 0,04$ bar ; $\phi = 1$). L’objectif de cette étude était de mettre en évidence les précurseurs de suies et les voies de formation du benzène. Les auteurs arrivent à la même conclusion que plusieurs études antérieures, à savoir que le benzène se forme principalement par déshydrogénations successives du cyclohexane et du cyclohexadiène.

Encore en 2007, Silke et col. (2007) ont proposé un mécanisme d’oxydation du cyclohexane validé à haute et basse pressions grâce aux résultats expérimentaux publiés dans la littérature en machine à compression rapide (Lemaire et col., 2001) et en réacteur auto-agité par jets gazeux (Voisin et col., 1998 ; El Bakali et col., 2000). L’accord simulation-expérience est bon dans la plupart des cas. Une caractéristique importante de ce mécanisme est sa capacité à prédire la formation du benzène via les déshydrogénations successives du cyclohexane et du cyclohexène.

Daley et col. (2008) ont mesuré les délais d’auto-inflammation d’un mélange cyclohexane/air dans un tube à onde de choc à pression élevée ($847 < T(K) < 1379$; $11 < P(\text{bar}) < 61$; $0,25 < \phi < 1$). Les auteurs ont proposé des corrélations entre les délais d’auto-inflammation et la pression, la température ou encore la richesse. Les délais d’auto-inflammation mesurés ont été comparés aux résultats obtenus par simulation à partir de quatre modèles de la littérature (Lemaire et col., 2001 ; Buda et col., 2007 ; Silke et col., 2007 ; Sirjean et col., 2007). Ces modèles donnent généralement des délais d’auto-inflammation plus élevés que ceux mesurés expérimentalement. Les résultats présentés dans ce papier sont intéressants pour la validation des mécanismes cinétiques à pressions élevées.

Yang et Boehman (2009) ont étudié l’oxydation du cyclohexane et du méthyl-cyclohexane dans un moteur à basses températures et températures intermédiaires. Les expériences ont été réalisées avec un taux de compression compris entre 4 et 15, à une richesse de 0,25 et avec des températures d’admission de 393 et 473 K. Les résultats montrent que le cyclohexane possède une zone de coefficient négatif de température plus marquée que le méthyl-cyclohexane.

Toujours en 2009, Ciajolo et col. (2009) ont étudié l’oxydation du cyclohexane dans une flamme riche pré-mélangée ($\phi = 2,33$) à pression atmosphérique. Les auteurs ont proposé un modèle cinétique qui prédit relativement bien les résultats expérimentaux. Les auteurs ont montré que l’apparition rapide de benzène est due à une déshydrogénation rapide du cyclohexane, alors que l’apparition du benzène dans la zone post-flamme est due à une recombinaison et à l’addition de petits radicaux, notamment via la réaction de terminaison par combinaison des radicaux propargyles (C_3H_3).

Hong et col. (2011) ont mesuré les délais d’auto-inflammation du cyclohexane, du méthyl-cyclohexane et du *n*-butyl-cyclohexane en tube à onde de choc ($1280 < T(K) < 1480$; $1,5 < P \text{ (bar)} < 3$; $0,5 < \phi < 1$). Le classement de ces trois cyclo-alcanes selon les délais d’auto-inflammation mesurés (de plus grand au plus petit) est : méthyl-cyclohexane > *n*-butyl-cyclohexane > cyclohexane.

Ji et col. (2012) ont mesuré les vitesses de flamme laminaire du cyclohexane, du méthyl-cyclohexane, de l’éthyl-cyclohexane, du *n*-propyl-cyclohexane et du *n*-butyl-cyclohexane dans l’air ($T = 353 \text{ K}$; $P = 1 \text{ atm}$; $0,7 < \phi < 1,5$). La vitesse de flamme du cyclohexane est supérieure à celle de ses dérivés mono-alkyliques, qui eux, ont une vitesse de flamme très similaire. Ce résultat laisse suggérer que la chaîne alkyle greffée sur le cycle naphthénique n’a qu’un effet secondaire sur les vitesses de flamme. Les résultats expérimentaux ont été modélisés grâce au modèle JetSurF de la littérature. Un bon accord expérience-simulation a été obtenu.

JetSurF (Acronyme de **Jet Surrogate Fuel Model**) est un modèle cinétique détaillé d’oxydation des carburants de type kérosène. (Wang H., Dames E., Sirjean B., Sheen D. A., Tangko R., Violi A., Lai J. Y. W., Egolfopoulos F. N., Davidson D. F., Hanson R. K., Bowman C. T., Law C. K., W. Tsang, Cernansky N. P., Miller D. L., Lindstedt R. P., A high-temperature chemical kinetic model of *n*-alkane (up to *n*-dodecane), cyclohexane, and methyl-, ethyl-, *n*-propyl and *n*-butyl-cyclohexane oxidation at high temperatures, JetSurF version 2.0, September 19, 2010 (<http://melchior.usc.edu/JetSurF/JetSurF2.0>)). Ce modèle est développé à travers une collaboration de recherche entre plusieurs universités (University of South California, Stanford University, Princeton University, Drexel University, National Institute of Standards and Technology, Impérial Collège, University of Michigan). La dernière version de ce modèle (version 2.0, Septembre 2010) permet la modélisation de l’oxydation des *n*-alcanes, du cyclohexane, des méthyl-, éthyl-, *n*-propyl- et *n*-butyl-cyclohexanes. Ce modèle comprend 348 espèces pour 2163 réactions.

Wu et col. (2012) ont mesuré les vitesses de flamme laminaire du cyclohexane et de deux de ses dérivés mono-alkyliques : le méthyl- et l’éthyl-cyclohexane ($T = 353 \text{ K}$; $1 < P \text{ (bar)} < 10$; $0,55 < \phi < 1,6$). Les résultats expérimentaux ont été modélisés grâce au modèle JetSurF v.2.0 de la littérature. Un bon accord expérience-simulation a été obtenu à l’exception d’une légère surestimation à 1 atm. Les auteurs ont pu réaliser le classement général des vitesses de flamme

suivant (de la vitesse la plus élevée à la moins élevée) : cyclohexane > *n*-hexane > méthyl-cyclohexane $\approx$ éthyl-cyclohexane. Ce classement est valable quelle que soit la pression.

On peut également citer une étude de Wang et col. (2012) sur la pyrolyse du cyclohexane à basse pression dans un réacteur piston ($P = 0,04$ bar, $950 < T(K) < 1520$). L’analyse des produits de réaction a été effectuée par spectrométrie de masse avec ionisation par rayonnement synchrotron. 30 produits ont été identifiés, incluant des radicaux. Un mécanisme cinétique comportant 148 espèces et 557 réactions a été proposé et validé.

Très récemment, Vranckx et col. (2013) ont mesuré les délais d’auto-inflammation du cyclohexane dans une machine à compression rapide ($680 < T(K) < 910$; $12,5 < P$ (bar) < 40 ; $0,5 < \phi < 2$). Il s’agit de la première étude à pression élevée et à basse température, conditions intéressantes pour l’optimisation d’un moteur HCCI. Les résultats mettent en évidence l’existence d’une zone de coefficient négatif de température. Les auteurs soulignent la grande influence de la pression sur cette zone de coefficient négatif de température entre 710 et 870 K et ainsi la grande importance de la chimie des radicaux péroxy. Les délais d’auto-inflammation obtenus expérimentalement ont été simulés à partir de trois modèles cinétiques détaillés de la littérature (Silke et col., 2007; Sirjean et col., 2007 ; JetSurF v.2.0). Aucun de ces mécanismes ne permet de donner une bonne prédiction sur toute la plage de température.

2. Le méthyl-cyclohexane

Zeppieri et col. (1997) ont étudié la pyrolyse et l’oxydation du méthyl-cyclohexane dans un réacteur à écoulement à haute température. Les mêmes intermédiaires stables ont été observés en pyrolyse et en oxydation : l’éthylène, le 1,3-butadiène, le méthane et le propène.

Marchal (1997), pendant ses travaux de thèse, a étudié l’oxydation de plusieurs alkyl-cyclohexanes (méthyl-, éthyl-, *n*-propyl- et *iso*-propyl-cyclohexanes) dans un réacteur auto-agité par jets gazeux ($750 < T(K) < 1050$; $P = 10$ bar ; $0,25 < \phi < 2$). Les produits déjà observés lors de l’oxydation du cyclohexane ont également été observés avec néanmoins la présence de molécules spécifiques telles que les alkényl-cyclohexanes ou les alkyl-benzènes.

Granata et col. (2003) ont publié un mécanisme semi-détaillé pour la pyrolyse et l’oxydation à haute température du méthyl-cyclohexane. Ce mécanisme a été testé avec les résultats obtenus en réacteur à écoulement de Zeppieri et col. (1997).

Toujours en 2003, Tanaka et col. (2003) ont mesuré les délais d'auto-inflammation du méthyl-cyclohexane ($T(K) = 827$; $P(\text{bar}) = 41,6$; $\phi = 0,4$) dans une machine à compression rapide. Comme le cyclohexane, le méthyl-cyclohexane conduit à une auto-inflammation en deux stades. Le délai d'auto-inflammation du méthyl-cyclohexane est légèrement plus court que celui du cyclohexane.

Orme et col. (2006) ont mesuré les délais d'auto-inflammation du méthyl-cyclohexane dans un tube à onde de choc ($1250 < T(K) < 2100$; $1 < P(\text{bar}) < 4$; $0,5 < \phi < 2$). Les auteurs ont observé un effet important de la pression et de la richesse sur les délais d'auto-inflammation : plus la pression est élevée et le mélange pauvre, plus les délais sont courts. Un mécanisme cinétique détaillé comprenant 190 espèces et 904 réactions a été proposé. Un accord simulation-expérience satisfaisant est obtenu, même si le modèle surestime la réactivité. Le modèle a également été validé avec les résultats de Zeppieri et col. (1997) dans un réacteur à écoulement. Un bon accord simulation-expérience a été obtenu pour le 1,3-butadiène, l'isoprène, l'éthylène et le propène. Il y a une sous-estimation de la quantité de méthane produite et la consommation du méthyl-cyclohexane prédite n'est pas aussi rapide qu'expérimentalement. Une analyse de vitesse et de sensibilité a été réalisée pour déterminer les principales voies de consommation du méthyl-cyclohexane. Les auteurs ont observé que l'oxydation du méthyl-cyclohexane est très sensible à la chimie de l'éthylène et du radical vinyle. Selon eux, une étude approfondie de ces deux composés serait intéressante pour modéliser d'une meilleure manière l'oxydation du méthyl-cyclohexane.

Pitz et col. (2007) ont modélisé l'oxydation du méthyl-cyclohexane à basse température en utilisant des résultats expérimentaux de l'Université de Galway obtenus en machine à compression rapide ($680 < T(K) < 980$; $10 < P(\text{bar}) < 20$; $\phi = 1$). Un mécanisme cinétique détaillé a été proposé (7026 réactions) et validé sur les résultats expérimentaux. Les auteurs ont relevé l'importance des réactions d'isomérisation des radicaux méthyl-cyclohexylpéroxy et ont comparé les résultats de trois différentes méthodes de calcul quantique pour en estimer les constantes.

Vasu et col. (2009) ont mesuré les délais d'auto-inflammation du méthyl-cyclohexane en tube à onde de choc ($795 < T(K) < 1560$; $1 < P(\text{bar}) < 50$; $0,5 < \phi < 2$; concentration de réactif 0,25 - 2%). Ces nouveaux résultats complètent les études précédentes en tube à onde de choc à basse pression (Orme et col., 2006), ainsi que ceux obtenus en machine à compression rapide à plus haute pression (Tanaka, 2003 ; Pitz et col., 2007). Les auteurs ont comparé les résultats expérimentaux avec ceux simulés à partir de trois mécanismes de la littérature (Granata et col., 2003 ; Orme et col., 2006 ; Pitz et col., 2007) mais également avec les résultats obtenus pour le cyclohexane et le cyclopentane (Daley et col., 2008). Les auteurs affirment que le méthyl-cyclohexane est une bonne molécule modèle des kérosènes permettant de bien prédire les délais d'auto-inflammation à haute pression sur une plage de température qui comprend la zone de coefficient négatif de température en dessous de 800 K.

Toujours en 2009, Vanderover et Oehlschlaeger (2009) ont étudié l’auto-inflammation d’un mélange méthyl-cyclohexane/air en tube à onde de choc ($881 < T(K) < 1319$; $10,8 < P \text{ (bar)} < 69,5$; $0,25 < \phi < 1$). L’influence de la température, de la pression et de la richesse a été étudiée et caractérisée. Une zone de coefficient négatif de température a été observée pour des températures inférieures à 1000 K.

Toujours en 2009, Yang et Boehman (2009) ont publié une étude sur l’oxydation du méthyl-cyclohexane dans un moteur à basses températures et températures intermédiaires. Les expériences ont été réalisées avec un taux de compression compris entre 4 et 15, à une richesse de 0,25 et avec des températures d’admission de 393 et 473 K. Les résultats montrent que la réactivité globale, indiquée par la consommation du réactif et la formation du monoxyde de carbone, est fortement influencée par l’existence du groupe méthyle. Une analyse détaillée des produits révèle que les oléfines conjuguées sont les produits majoritairement obtenus. Les 4 oléfines conjuguées détectées lors de l’oxydation du méthyl-cyclohexane sont : les 1-, 3-, 4-méthyl-cyclohexènes et le méthylène-cyclohexane.

Hong et col. (2011) ont mesuré les délais d’auto-inflammation du cyclohexane, du méthyl-cyclohexane et du *n*-butyl-cyclohexane dans un tube à onde de choc ($1280 < T(K) < 1480$; $1,5 < P \text{ (bar)} < 3$; $0,5 < \phi < 1$). Le méthyl-cyclohexane possède le délai d’auto-inflammation le plus grand.

Skeen et col. (2011) ont étudié l’oxydation du méthyl-cyclohexane dans une flamme laminaire pré-mélangée ($0,02 < P \text{ (bar)} < 0,04$; $1 < \phi < 1,9$). La chimie complexe de consommation du méthyl-cyclohexane est mise en avant par l’identification expérimentale de plusieurs isomères de formules brutes C_7H_{12} , C_7H_{10} , C_6H_{12} et C_6H_{10} à différentes hauteurs au-dessus du brûleur. Trois voies initiales de consommation du méthyl-cyclohexane sont discutées : l’ouverture du cycle pour former des heptènes ou méthyl-hexènes (isomérisation), la perte d’un radical méthyle formant le radical cyclohexyle (par amorçage unimoléculaire) et l’arrachage d’un atome d’hydrogène sur le méthyl-cyclohexane par métathèse.

Ji et col. (2011) ont mesuré les vitesses de flamme laminaire du cyclohexane, du méthyl-cyclohexane, de l’éthyl-cyclohexane, du *n*-propyl-cyclohexane et du *n*-butyl-cyclohexane dans l’air ($T = 353 \text{ K}$; $P = 1 \text{ atm}$; $0,7 < \phi < 1,5$). Les conclusions de cette étude se trouvent dans le paragraphe concernant l’oxydation du cyclohexane.

Enfin, en 2012, Wu et col. (2012) ont mesuré les vitesses de flamme laminaire du cyclohexane et de deux de ses dérivés mono-alkyliques : le méthyl-cyclohexane et l’éthyl-cyclohexane ($T = 353 \text{ K}$;

$1 < P \text{ (bar)} < 10$; $0,55 < \varphi < 1,6$). Les conclusions de cette étude se trouvent dans le paragraphe concernant l’oxydation du cyclohexane.

3. L’éthyl-cyclohexane

Alors que de multiples études sur l’oxydation du cyclohexane et du méthyl-cyclohexane ont été réalisées, seules trois études sur l’oxydation de l’éthyl-cyclohexane ont, à ce jour, été publiées :

Vanderover et Oehlschlaeger (2009) ont été les premiers à s’intéresser à l’oxydation de l’éthyl-cyclohexane. Ils ont étudié l’auto-inflammation d’un mélange éthyl-cyclohexane/air dans un tube à onde de choc ($881 < T(K) < 1319$; $10,8 < P \text{ (bar)} < 69,5$; $0,25 < \varphi < 1$). L’influence de la température, de la pression et de la richesse a été étudiée et caractérisée. Une zone de coefficient négatif de température a été observée pour des températures inférieures à 1000 K.

Ji et col. (2011) ont mesuré les vitesses de flamme laminaire du cyclohexane, du méthyl-cyclohexane, de l’éthyl-cyclohexane, du *n*-propyl-cyclohexane et du *n*-butyl-cyclohexane dans l’air ($T = 353 \text{ K}$; $P = 1 \text{ atm}$; $0,7 < \varphi < 1,5$). Les conclusions de cette étude se trouvent dans le paragraphe concernant l’oxydation du cyclohexane.

Wu et col. (2012) ont mesuré les vitesses de flamme laminaire du cyclohexane et de deux de ses dérivés mono-alkyliques : le méthyl- et l’éthyl-cyclohexane ($T = 353 \text{ K}$; $1 < P \text{ (bar)} < 10$; $0,55 < \varphi < 1,6$). Les conclusions de cette étude se trouvent aussi dans le paragraphe concernant l’oxydation du cyclohexane.

4. Le *n*-propyl-cyclohexane

Balès-Guéret et col. (1992) ont étudié l’oxydation du *n*-propyl-cyclohexane dans un réacteur auto-agité par jets-gazeux ($873 < T(K) < 1033$; $P = 1 \text{ atm}$; $0,2 < \varphi < 1,5$; $0,1 < \tau \text{ (s)} < 0,22$). Les produits de réaction ont été dosés par chromatographie en phase gazeuse, les principaux intermédiaires formés sont : le méthane, l’éthane, l’éthylène, le propène, le 1,3-butadiène. Le 1,3-pentadiène, le cyclopentadiène, le pentène, le benzène, le méthyl-cyclohexène et le cyclohexène ont été dosés en plus faible quantité. Un mécanisme cinétique global d’oxydation du *n*-propyl-cyclohexane à haute température a été proposé, il reproduit de manière satisfaisante les résultats expérimentaux.

Marchal (1997), pendant ses travaux de thèse, a étudié l’oxydation du *n*-propyl-cyclohexane dans un réacteur auto-agité par jets-gazeux ($750 < T(K) < 1050$; $P = 10$ bar ; $\varphi = 1$). Il a proposé un schéma cinétique détaillé expliquant la formation des espèces intermédiaires. Les travaux de Marchal ont été complétés par Ristori et col. (2001a) qui ont étudié l’oxydation du *n*-propyl-cyclohexane dans un réacteur auto-agité par jets gazeux ($950 < T(K) < 1250$; $P = 1$ atm ; $0,5 < \varphi < 1,5$; $\tau = 0,07$ s). Les auteurs ont proposé un mécanisme cinétique détaillé (176 espèces, 1369 réactions) pour l’oxydation du *n*-propyl-cyclohexane à haute température. Ce mécanisme permet de reproduire de manière satisfaisante les résultats expérimentaux. Une analyse de vitesse et de sensibilité a également été effectuée. Selon les auteurs, les voies de consommation du *n*-propyl-cyclohexane sont : l’arrachage d’un atome d’hydrogène sur le réactif ; on forme donc sept radicaux propyl-cyclohexyl distincts qui à leur tour réagissent par β -scission pour former de l’éthylène, du propène, du méthylène-cyclohexane, du cyclohexène et du 1-pentène.

Notons aussi que Dagaut et col. (2006) ont étudié la combustion du kérosène et du *n*-décane. Pour modéliser le kérosène, les auteurs ont combiné plusieurs modèles cinétiques dont un reproduisant la combustion d’un mélange binaire *n*-décane/*n*-propyl-benzène (74/26% molaire) et un autre utilisant un mélange ternaire *n*-décane/*n*-propyl-benzène/*n*-propyl-cyclohexane (74/15/11% molaire). De même, Mati et col. (2007) ont étudié la combustion d’un gazole synthétique en réacteur auto-agité par jets gazeux ($800 < T(K) < 1400$; $1 < P$ (bar) < 10 ; $0,5 < \varphi < 2$; $\tau = 0,1$ s). Le gazole a été modélisé cinétiquement comme un mélange de *n*-hexadécane, *n*-propyl-cyclohexane, *n*-propyl-benzène, *iso*-octane et α -méthyl-naphtalène (23,5/26,9/22,9/19/7,7% molaire).

Dubois et col. (2009) ont mesuré des délais d’auto-inflammation du *n*-propyl-cyclohexane en tube à onde de choc ($1250 < T(K) < 1800$; $10 < P$ (bar) < 20 ; $0,2 < \varphi < 1,5$), ainsi que les vitesses de flamme laminaire en bombe ($T = 403$ K ; $P = 1$ bar ; $0,6 < \varphi < 1,75$). Les auteurs ont proposé un mécanisme cinétique détaillé (110 espèces, 690 réactions) qui permet de modéliser les résultats expérimentaux.

La structure d’une flamme laminaire pré-mélangée de méthane dopée par du *n*-propyl-cyclohexane a été étudiée par Pousse et col. (2009) ($P = 0,67$ bar ; $\varphi = 0,68$ et un ratio C_9H_{18}/CH_4 de 11,4% ; 7,1% molaire de méthane). Les produits de combustion ont été dosés par chromatographie en phase gazeuse à différentes hauteurs au-dessus du brûleur. Il s’agit des produits suivants : les produits en C_0 - C_2 , 17 composés en C_3 - C_5 , 7 composés oxygénés en C_1 - C_3 ainsi que 4 composés cycliques en C_6+ (le benzène, le 1,3-cyclohexadiène, le cyclohexène et le méthylène-cyclohexane). Un nouveau mécanisme d’oxydation du *n*-propyl-cyclohexane à haute température a été proposé en utilisant le logiciel EXGAS; il permet de reproduire les résultats expérimentaux obtenus en flamme mais également les profils de produits obtenus par Mati et col. (2007) en réacteur auto-agité par jets gazeux.

Enfin, Crochet et col. (2010) ont mesuré les délais d’auto-inflammation et de flamme froide d’un mélange *n*-propyl-cyclohexane/air dans une machine à compression rapide ($620 < T(K) < 930$; $4,5 < P \text{ (bar)} < 13,4$; $0,3 < \phi < 0,5$). La variation des délais de flamme froide en fonction de la température suit une loi de type Arrhénius. De plus, une zone de coefficient négatif de température a été observée lorsqu’on représente les délais d’auto-inflammation en fonction de la température. Lors de cette étude, les produits d’oxydation ont été identifiés et quantifiés et des voies de formation des éthers bi-cycliques en C₉ ainsi que des alcènes conjugués ont été proposées.

5. Le *n*-butyl-cyclohexane

Tout comme pour l’oxydation de l’éthyl-cyclohexane, peu d’études ont été réalisées sur l’oxydation du *n*-butyl-cyclohexane :

Hong et col. (2011) ont mesuré les délais d’auto-inflammation du cyclohexane, du méthyl-cyclohexane et du *n*-butyl-cyclohexane en tube à onde de choc ($1280 < T(K) < 1480$; $1,5 < P \text{ (bar)} < 3$; $0,5 < \phi < 1$). Les conclusions de cette étude se trouvent dans le paragraphe concernant l’oxydation du cyclohexane.

Ji et col. (2011) ont mesuré les vitesses de flamme laminaire du cyclohexane, du méthyl-cyclohexane, de l’éthyl-cyclohexane, du *n*-propyl-cyclohexane et du *n*-butyl-cyclohexane dans l’air. ($T = 353 \text{ K}$; $1 < P \text{ (bar)} < 20$; $0,7 < \phi < 1,5$). Les conclusions de cette étude se trouvent dans le paragraphe concernant l’oxydation du cyclohexane.

Toujours en 2011, Natelson et col. (2011) ont publié une étude sur l’oxydation du *n*-butyl-cyclohexane dans un réacteur à écoulement ($600 < T(K) < 820$; $P \text{ (bar)} = 8$; $\phi = 0,38$; $\tau = 0,12 \text{ s}$). Les oxydes de carbone et l’oxygène ont été dosés à chaque température et les intermédiaires stables de réaction ont été dosés à cinq températures différentes. L’analyse des résultats expérimentaux permet aux auteurs de conclure que la chaîne *n*-butyle ainsi que le cycle naphthénique réagissent à basse température. La réactivité du *n*-butyl-cyclohexane est similaire à celle d’un alcane. Un schéma cinétique détaillé (80 réactions, 42 espèces) pour l’oxydation du *n*-butyl-cyclohexane à basse température a été proposé, ce mécanisme ajouté au modèle JetSurF (version 1.1) de la littérature permet, selon les auteurs, de reproduire la réactivité à basse température du *n*-butyl-cyclohexane.

6. Synthèse des études réalisées sur l’oxydation des alkyl-cyclohexanes monosubstitués

Le tableau 2 rassemble les études expérimentales réalisées sur l’oxydation des alkyl-cyclohexanes monosubstitués.

Tableau 2: Synthèse des études sur l’oxydation des alkyl-cyclohexanes monosubstitués

Molécules	Réacteur	T (K)	P (bar)	ϕ	Références
Cyclohexane	RF	533-633	0.1-0.3	4.5-18	[Zeelenberg et De Bruijn, 1965]
		533-633	0.1-0.3	9	[Bonner et Tipper, 1965]
		673-783	0.02-0.7	+ H ₂ /O ₂	[Gulati et Walker, 1989]
		635	0.06	9	[Klai et Baronnet, 1993 a,b]
	RPA	750-1200	1-10	0.5-1.5	[Voisin et col., 1998] [El Bakali et col., 2000]
	MCR	600-900	7-14	1	[Lemaire et col., 2001]
		827	41.6	0.4	[Tanaka et col., 2003]
		680-910	12.5-40	0.5-2	[Vranckx et col., 2012]
	TOC	1280-1840	7.3-9.5	0.5-2	[Sirjean et col., 2007]
		847-1379	11-61	0.25-1	[Daley et col., 2008]
		1280-1480	1.5-3	0.5-1	[Hong et col., 2011]
	Moteur	1000-1050	-	9	[Bennett et col., 1996]
	Flamme ^a	750-860	10-25	0.25	[Yang et Boehman, 2009]
		-	0.04	1	[Law et col., 2007]
		-	1	2.33	[Ciajolo et col., 2009]
	Flamme ^b	298	1	0.7-1.7	[Davis et law, 1998]
		353	1	0.7-1.5	[Ji et col., 2011]
		353	1- 10	0.55 – 1.6	[Wu et col., 2012]
	Flamme ^c	-	1	-	[McEnally et Pfefferle, 2004]
Méthyl-cyclohexane	TE	1050-1200	1	1	[Zeppieri et col., 1997]
	MCR	827	41.6	0.4	[Tanaka et col., 2003]
		680-980	10-20	1	[Pitz et col., 2007]
	TOC	1250-2100	1-4	0.5-2	[Orme et col., 2006]
		795-1560	1-50	0.5-2	[Vasu et col., 2009 a,b]
		881-1319	10.8-69.5	0.25-1	[Vanderover et Oehlschlaeger, 2009]
		1280-1480	1.5-3	0.5-1	[Hong et col., 2011]
	Moteur	750-860	10-25	0.25	[Yang et Boehman, 2009]
	Flamme ^a	-	0.02-0.04	1-1.9	[Skeen et col., 2011]
	Flamme ^b	353	1-20	0.7-1.5	[Ji et col., 2011]
		353	1, 2, 5, 10	0,6 – 1,7	[Wu et col., 2012]
Ethyl-cyclohexane	ST	881-1319	10.8-69.5	0.25-1	[Vanderover et Oehlschlaeger, 2009]
	Flamme ^b	353	1-10	0.7-1.5	[Ji et col., 2011] [Wu et col., 2011]
<i>n</i> -Propyl-cyclohexane	RPA	873-1033	1	0.2-1.5	[Balès-Guérét et col., 1992]
		950-1250	1	0.5-1.5	[Ristori et col., 2001] [Dagaut et col., 2006]
		800-1400	1-10	0.5-2	[Mati et col., 2007]
	MCR	620-930	4.5-13.4	0.3-0.5	[Crochet et col., 2010]
	TOC	1250-1800	10-20	0.2-1.5	[Dubois et col., 2009]
	Flamme ^a	-	0.07	0.68	[Pousse et col., 2010]
	Flamme ^b	403	1	0.6-1.75	[Dubois et col., 2009]
		353	1	0.7-1.5	[Ji et col., 2011]
<i>n</i> -Butyl-cyclohexane	TE	600-820	8	0.38	[Natelson et col., 2011]
	TOC	1280-1480	1.5-3	0.5-1	[Hong et col., 2011]
	Flamme ^b	353	1	0.7-1.5	[Ji et col., 2011]

RF : Réacteur fermé

MCR : Machine à compression rapide

a profils de concentration dans une flamme laminaire pré-mélangée

b vitesse de flamme, la température est donc celle des gaz frais

c profils de concentration dans une flamme laminaire non pré-mélangée

TE : Tube à écoulement

RPA: Réacteur parfaitement agité

7. Conclusion sur l’état de l’art

Plusieurs équipes se sont déjà intéressées à l’oxydation des composés alkyl-aromatiques à haute température, plusieurs mécanismes réactionnels ont été proposés et validés. Cependant, on trouve peu d’informations dans la littérature sur l’oxydation des composés alkyl-aromatiques à basse température. Les mécanismes mis en jeu lors des réactions d’oxydation de ces molécules sont encore mal connus, à l’exception du *n*-butyl-benzène où des mécanismes réactionnels complets ont déjà été proposés. A ce jour, aucune étude n’a été publiée sur l’oxydation du *n*-hexylbenzène.

Plusieurs études ont été réalisées sur l’oxydation du cyclohexane, du méthyl-cyclohexane et du *n*-propyl-cyclohexane. Cependant, peu d’études s’intéressent à l’oxydation de ces molécules à basse température. Concernant, l’oxydation de l’éthyl-cyclohexane et du *n*-butyl-cyclohexane seules trois études très récentes pour chacun de ces composés sont disponibles dans la littérature. La chimie de basse température de ces composés n’a pas été étudiée, à l’exception de l’oxydation du *n*-butyl-cyclohexane (Natelson et col., 2011) dans un tube à écoulement ($600 < T(K) < 820$; $P(\text{bar}) = 8$; $\phi = 0,38$; $\tau = 0,12$ s). Notons que cette étude ne traite que très brièvement de la chimie d’oxydation du *n*-butyl-cyclohexane à basse température.

L’objectif de ce travail de thèse est donc de fournir des informations détaillées sur l’oxydation des composés alkyl-aromatiques (éthyl-benzène, *n*-butyl-benzène, *n*-hexyl-benzène) et des alkyl-cyclohexanes (éthyl-cyclohexane, *n*-butyl-cyclohexane) à basse température et à température intermédiaire ($500 < T(K) < 1100$). Les expériences seront réalisées dans un réacteur auto-agité par jets gazeux ($P(\text{bar}) = 1,06$ et 10 ; $0,25 < \phi < 2$; $\tau = 2$ s). Les données expérimentales obtenues dans le cadre de cette thèse sont un point de départ pour l’étude des composés aromatiques et naphténiques à chaînes alkyles plus longues (par-exemple le décyl-benzène ou le décyl-cyclohexane) qui sont des molécules modèles des carburants Diesel (cf. figure 3).

Chapitre II

Dispositifs expérimentaux et techniques d'analyse

Chapitre II : Dispositifs expérimentaux et techniques d'analyse

Dans ce chapitre sont présentés successivement les deux dispositifs expérimentaux utilisés pour l'oxydation des molécules modèles de carburant ainsi que les moyens analytiques utilisés pour identifier et quantifier les différents produits de réaction.

I. Dispositif expérimental pour l'oxydation de molécules dans un réacteur auto-agité par jets-gazeux à pression atmosphérique

Les paragraphes ci-dessous présentent le dispositif expérimental utilisé pour l'oxydation de molécules à pression atmosphérique.

1. Schéma du montage expérimental (pression atmosphérique)

Le montage expérimental utilisé pour l'oxydation des molécules modèles de carburant à pression atmosphérique peut être divisé en 4 zones principales :

- La première zone correspond à l'alimentation du réacteur (réactifs et diluant) ainsi qu'au mélange et à l'évaporation des différents constituants avant l'entrée dans celui-ci.
- La deuxième zone correspond au réacteur auto-agité par jets gazeux précédé par le préchauffage annulaire.
- La troisième zone correspond au prélèvement des produits d'oxydation en vue de leur analyse par chromatographie en phase gazeuse.
- Enfin, la quatrième zone correspond à l'évacuation des gaz et à la régulation de la pression.

La figure 11 présente un schéma du dispositif expérimental utilisé à pression atmosphérique au cours de cette thèse. Tous les éléments de ce schéma seront expliqués en détail dans les prochains paragraphes de ce mémoire.

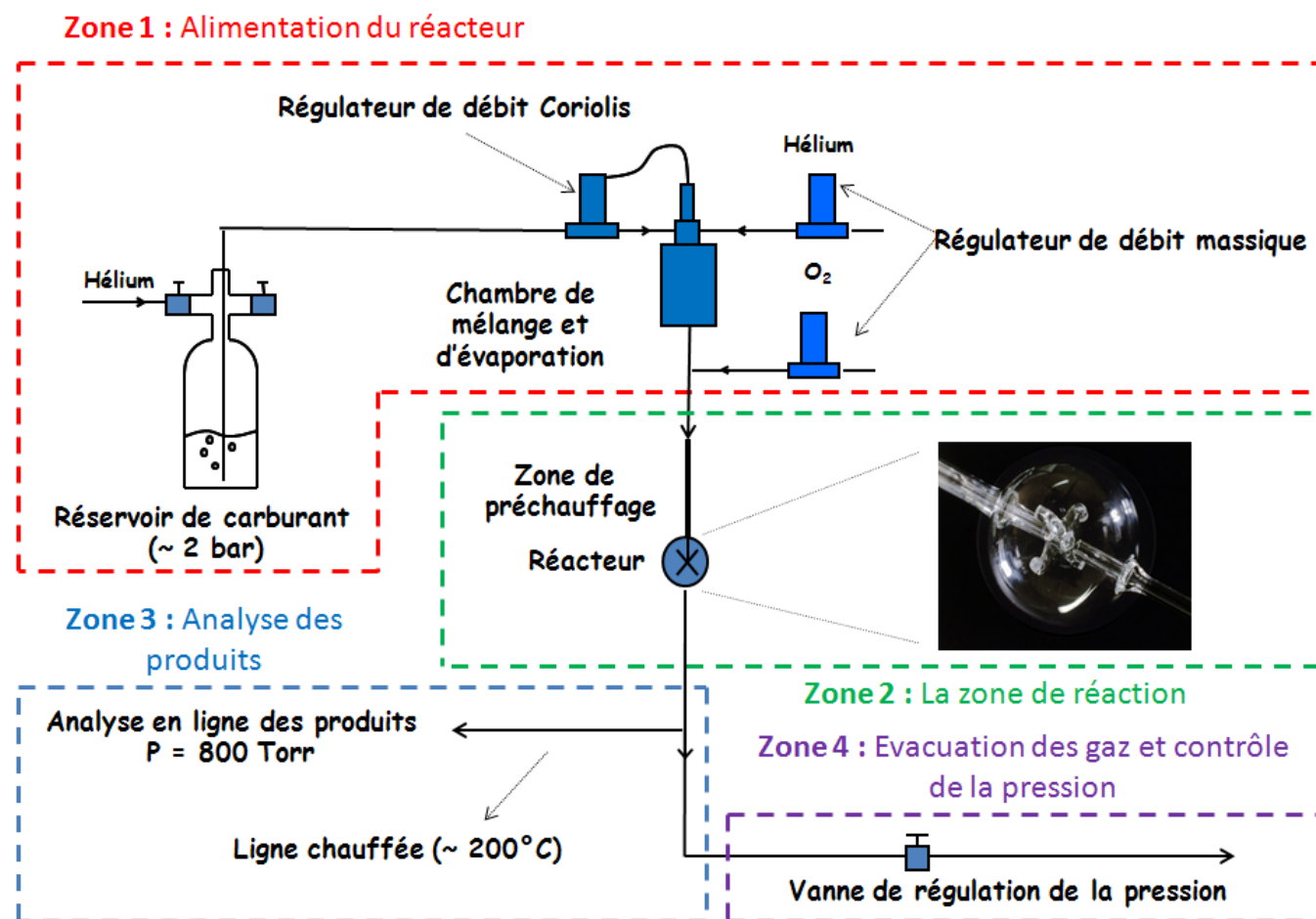


Figure 11: Schéma du dispositif expérimental (pression atmosphérique)

2. L'alimentation du réacteur (zone 1)

a. Le réservoir contenant le réactif

Tous les hydrocarbures étudiés dans cette thèse sont liquides à pression atmosphérique et à température ambiante. Ces hydrocarbures sont stockés dans un réservoir en pyrex d'une capacité d'environ 1 litre. Après avoir placé l'hydrocarbure (environ 200mL) dans le réservoir, on balaye le ciel de ce dernier avec de l'hélium pour remplacer l'air et donc l'oxygène présent au-dessus du liquide par un gaz inerte. Enfin, on pressurise le réservoir avec de l'hélium ($1,5 < P \text{ (bar)} < 2$) pour permettre au réactif d'alimenter le régulateur de débit Coriolis.

b. Les régulateurs de débit et la chambre d'évaporation et de mélange

Deux régulateurs de débit massique (pour le contrôle des débits des gaz), un régulateur de débit Coriolis (pour le contrôle du débit de l'hydrocarbure liquide) ainsi qu'une chambre d'évaporation et de mélange permettent de constituer un mélange gazeux composé d'hydrocarbure, d'oxygène et d'hélium afin d'alimenter le réacteur (Figure 12).

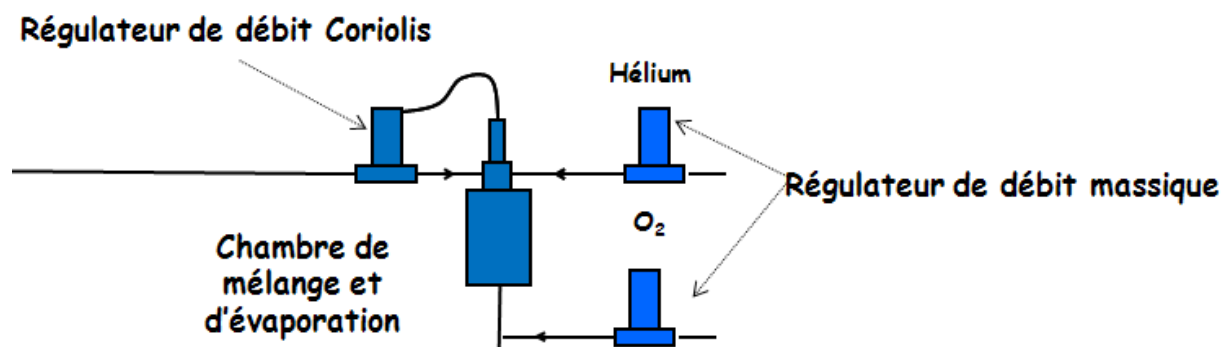


Figure 12: Les régulateurs de débit et la chambre d'évaporation et de mélange

i. Le régulateur de débit Coriolis pour les liquides (RDM-liquide)

Le régulateur est relié en entrée au réservoir de stockage, maintenu à 2 bar, et en sortie à la chambre d'évaporation et de mélange. Ce RDM-liquide du type mini CORI-FLOW (Bronkhorst) de gamme 0-20g/hr permet de faire passer une quantité connue d'hydrocarbure vers la chambre d'évaporation et de mélange. Le débitmètre Coriolis est conçu pour une régulation massique très précise des liquides indépendamment de la nature du fluide mesuré (masse volumique, viscosité, chaleur massique...) et des variations de pression ou de température. Il utilise comme capteur un tube en U sans obstacle. Un dispositif met le tube de mesure en vibration à une fréquence donnée : lorsque le fluide circule dans le tube vibrant, celui-ci lui communique sa quantité de mouvement vertical (Effet Coriolis), le degré de torsion (Déphasage) est ainsi directement proportionnel au débit massique.

ii. Le régulateur de débit massique gaz pour le diluant (RDM-gaz)

Le mélange réactionnel est dilué avec de l'hélium. Un RDM-gaz de type EL-Flow (Bronkhorst) de 0-2 nL/min connecté à l'évaporateur régule le débit d'hélium nécessaire à la dilution de l'hydrocarbure, l'entraînant, sous forme d'un spray, dans un échangeur de chaleur.

iii. La chambre d'évaporation et de mélange

Cet élément constitué de deux étages, permet, dans un premier temps, le mélange du produit liquide et du diluant sous forme de spray grâce à un jet turbulent (swirl), et ensuite l'évaporation du spray dans un échangeur de chaleur maintenu à une température supérieure à celle du spray. Afin de s'assurer de l'évaporation de la totalité du spray, nous avons maintenu l'échangeur de chaleur à une température supérieure à celle de l'ébullition du produit liquide.

iv. Le régulateur de débit massique gaz pour l'oxygène (RDM-gaz)

Le dernier élément constituant le dispositif d'alimentation du réacteur en mélange gazeux est le RDM-gaz qui fournit l'oxygène nécessaire à l'oxydation de l'hydrocarbure. Ce RDM de type EL-Flow (Bronkhorst) de 0-0,1 nL/min est placé en aval de l'évaporateur pour éviter que la réaction n'ait lieu dans l'évaporateur.

3. Le réacteur (zone 2)

a. La zone de préchauffage

Le réacteur est précédé d'une zone de préchauffage dont le rôle est d'amener le mélange réactionnel à la température de réaction avant de pénétrer dans le réacteur. La température ayant une influence très importante sur la cinétique des réactions de combustion, le réacteur doit rester isotherme. La zone de préchauffage a donc une importance capitale pour l'homogénéité thermique.

Le temps de passage des gaz dans la zone de préchauffage est très court devant le temps de passage des gaz dans le réacteur si bien que les réactions qui s'y déroulent sont négligeables.

b. Le réacteur auto-agité par jets gazeux

Le réacteur isotherme parfaitement auto-agité par jets gazeux a été élaboré par Matras et Villiermaux (1973). Il a été utilisé lors de nombreuses études réalisées au sein de notre laboratoire : Da Costa et col. (2003); Dayma et col. (2003); Herbinet et col. (2007); Hakka et al. (2009). Il s'agit d'un réacteur de forme sphérique en silice d'un volume d'environ 90 cm³. Les gaz sont introduits par l'intermédiaire de quatre tuyères disposées aux extrémités d'un injecteur en forme de croix situé au centre de la zone réactionnelle (Figure 13). Les jets turbulents provenant des tuyères génèrent une agitation et donc une bonne homogénéité du mélange réactionnel. Le réacteur est considéré comme idéal, c'est à dire que les concentrations sont homogènes en tout point du réacteur, si les critères suivant sont respectés (David and Matras, 1975) :

- Les jets gazeux à l'intérieur du réacteur doivent être turbulents : ce critère impose une vitesse minimale des gaz
- La vitesse du son ne doit pas être dépassée à la sortie des tuyères : ce critère impose une vitesse maximale des gaz
- Les quatre jets doivent pouvoir entraîner l'ensemble du volume gazeux. En effet, la turbulence à elle seule ne permet pas d'assurer l'uniformité de composition du réacteur, il faut lui associer un recyclage interne supérieur à 30 (statistiquement une molécule qui entre dans le réacteur doit en faire 30 fois le tour avant d'en sortir).

Les deux premiers critères fixent la gamme de temps de passage, tandis que le troisième critère fixe le rapport géométrique entre le diamètre interne du réacteur et le diamètre interne des tuyères de la croix d'injection.



Figure 13: Le réacteur auto-agité par jets-gazeux

c. Le système de chauffage du réacteur

Le système de chauffage est constitué de 3 parties :

- Chauffage du réacteur (T_R)
- Première zone de chauffage annulaire ($T_{1^{ère} zone} = T_R - 150$)
- Deuxième zone de chauffage annulaire ($T_{2^{ème} zone} = T_R$)

Dans chaque partie, l'apport de chaleur s'effectue par l'intermédiaire de résistances chauffantes Thermocoax directement enroulées autour de la partie à chauffer. La température de la réaction (T_R) sera comprise entre 500 et 1100 K. La température est contrôlée grâce à des thermocouples de type K directement placés entre le réacteur et les résistances. Un thermocouple supplémentaire est glissé au centre de la partie annulaire de la zone de préchauffage, il permet de mesurer la température de la réaction au niveau de la croix d'injection.

4. L'analyse des produits (zone 3)

a. *L'analyse en ligne*

La plupart du temps, les produits d'oxydation sont directement analysés en ligne. En effet, une ligne chauffée permet d'envoyer les produits de la réaction de la sortie du réacteur vers les appareils d'analyse (appareils de chromatographie en phase gazeuse, cf. chapitre II sur la méthode analytique). La ligne chauffée est constituée d'un tube de cuivre inerté sur lequel sont enroulés des résistances chauffantes. Le tout est calorifugé. La température peut être fixée à notre convenance entre la température ambiante et 473 K. Plusieurs thermocouples (type T) sont placés sur cette ligne pour contrôler l'homogénéité de la température.

b. *L'analyse après piégeage dans de l'azote liquide*

Quelques fois lorsque les produits d'oxydation ne sont pas assez volatils (masse molaire importante, produits oxygénés, etc...), il est difficile de les conserver sous forme gazeuse dans la ligne chauffée. Ils sont alors accumulés directement en sortie du réacteur dans un piège en pyrex plongé dans de l'azote liquide. Dans ces conditions, les espèces à plus de 5 atomes de carbone provenant du réacteur sont condensées. Les espèces contenant moins de 5 atomes de carbone ne condensent que partiellement dans le piège. Lorsque l'accumulation des produits est suffisant (typiquement entre 5 et 15 min selon le débit d'hydrocarbure), le piège est déconnecté puis on y ajoute environ 5mL de solvant (en général de l'acétone) et une quantité connue d'un étalon interne (cf. Annexe A). Lorsque la température du piège est suffisamment élevée, on verse son contenu dans un flacon puis on procède à l'analyse de l'échantillon par chromatographie en phase gazeuse.

5. Evacuation des gaz et contrôle de la pression (zone 4)

Le flux en sortie du réacteur, constitué des produits d'oxydation, du gaz diluant (Hélium) et d'oxygène n'ayant pas réagi, est séparé en deux :

- Un premier flux est acheminé, via une ligne chauffée, vers les appareils d'analyse.
- Le second (le plus important) est envoyé directement dans une hotte aspirante. Sur ce flux est placée une vanne qui permet de réguler la pression dans le réacteur et d'atteindre 800 Torr (1.06 bar). Cette légère surpression, par rapport à l'atmosphère, permet un bon balayage des vannes d'échantillonnage des appareils d'analyse par le gaz provenant du réacteur.

Dans le cas où l'analyse des produits a lieu après piégeage dans de l'azote liquide, tout le flux en sortie du réacteur passe dans le piège. A la sortie du piège, une vanne permet de réguler la pression et de s'assurer que la pression dans le réacteur est bien de 800 Torr.

II. Dispositif expérimental pour l'oxydation de molécules dans un réacteur auto-agité par jets-gazeux à pression supérieure à 1 atm.

Le dispositif expérimental utilisé pour l'oxydation de molécules à pression atmosphérique a été modifié pour permettre de réaliser des essais à des pressions plus élevées, jusqu'à 10 bar. Les paragraphes ci-dessous présentent ce nouveau dispositif.

1. Schéma du montage expérimental ($P > 1$ atm)

Le montage expérimental utilisé pour l'oxydation des molécules modèles de carburants à pression supérieure à l'atmosphère peut être divisé en 4 zones principales :

- La première zone correspond à l'alimentation du réacteur (réactifs et diluant) ainsi qu'au mélange et à l'évaporation des différents constituants avant l'entrée dans celui-ci. Cette partie est identique au dispositif utilisé à pression atmosphérique.
- La deuxième zone correspond à la zone réactive. Un nouveau réacteur auto-agité par jets gazeux est utilisé et placé dans une enceinte pressurisée. Il s'agit de la principale différence avec le dispositif utilisé à pression atmosphérique.
- La troisième zone correspond au prélèvement des produits d'oxydation en vue de leur analyse par chromatographie en phase gazeuse. Une sonde est placée directement dans la sphère du réacteur afin de prélever un flux gazeux qui est directement analysé en ligne.
- Enfin, la quatrième zone correspond à l'évacuation des gaz et à la régulation de la pression.

La figure 14 présente le schéma du dispositif expérimental utilisé à $P > 1$ atm au cours de cette thèse. Tous les éléments de ce schéma seront expliqués en détails dans les prochains paragraphes de ce mémoire.

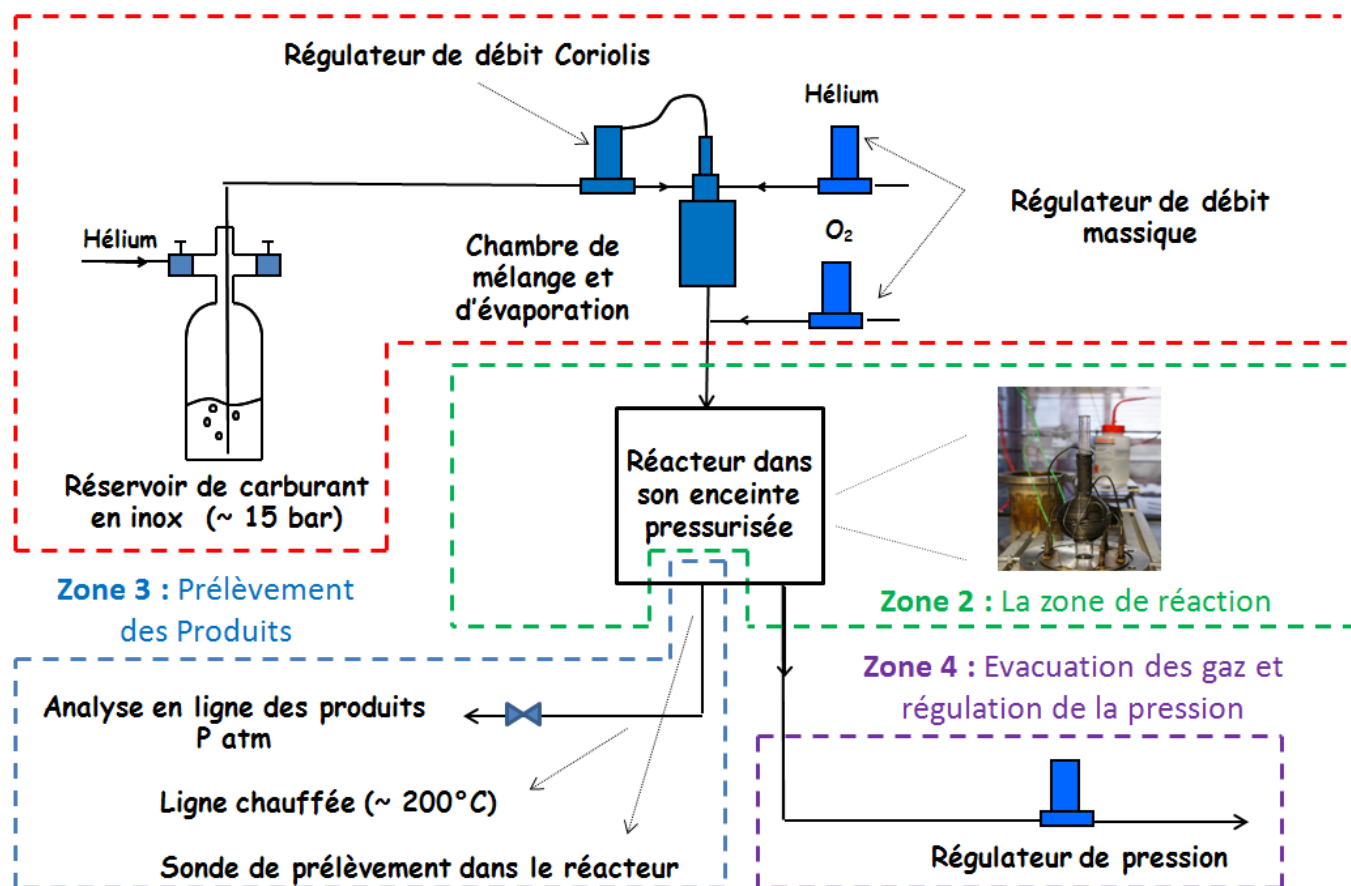
Zone 1 : Alimentation du réacteur

Figure 14: Schéma du dispositif expérimental (pression supérieure à l'atmosphère)

2. L'alimentation du réacteur (zone 1)

a. Le réservoir contenant le réactif

L'alimentation des différents régulateurs de débit massique doit se faire à une pression supérieure à celle utilisée sur le dispositif à pression atmosphérique ($P_{\text{alimentation des régulateurs}} > P_{\text{dans le réacteur}} + P_{\text{pertes de charges dans le régulateur}}$). Ainsi, une pression d'environ 10-15 bar est nécessaire dans le réservoir d'hydrocarbure et explique la mise en œuvre d'un nouveau réservoir en inox capable de supporter cette pression. La procédure reste identique à celle utilisée dans le dispositif à pression atmosphérique, à savoir le balayage du réservoir avec de l'hélium et une pressurisation avec ce même gaz.

b. Les régulateurs de débit massique et la chambre d'évaporation et de mélange

Cette partie est identique à celle utilisée avec le dispositif à pression atmosphérique, à l'exception de l'utilisation de régulateurs de débit massique fonctionnant sur une gamme de débit plus large (0-10 nL/min pour l'hélium et 0-2 nL/min pour l'oxygène). Le RDM-liquide du type mini CORI-FLOW fonctionne toujours sur une gamme 0-20g/hr.

3. Le réacteur (zone 2)

a. Le principe

Le réacteur auto-agité en silice ne résisterait pas à des pressions de 10 atm, c'est pourquoi, cette zone du pilote a été repensée et modifiée. Le réacteur est placé dans une enceinte à la même pression que la pression opératoire dans le réacteur ; il y a donc une contre-pression appliquée sur la paroi du réacteur qui évite l'explosion. En fait, à la sortie du réacteur, des trous permettent de maintenir l'équilibre en pression entre l'intérieur du réacteur et l'enceinte. L'enceinte est balayée par un léger flux d'hélium pour éviter l'accumulation des gaz de combustion. Le nouveau réacteur est toujours de forme sphérique et en silice mais d'un volume d'environ 60 cm³, au lieu de 90 cm³ pour le réacteur utilisé sur le dispositif à pression atmosphérique. La figure 15 présente le principe de l'équilibre en pression entre le réacteur et son enceinte métallique.

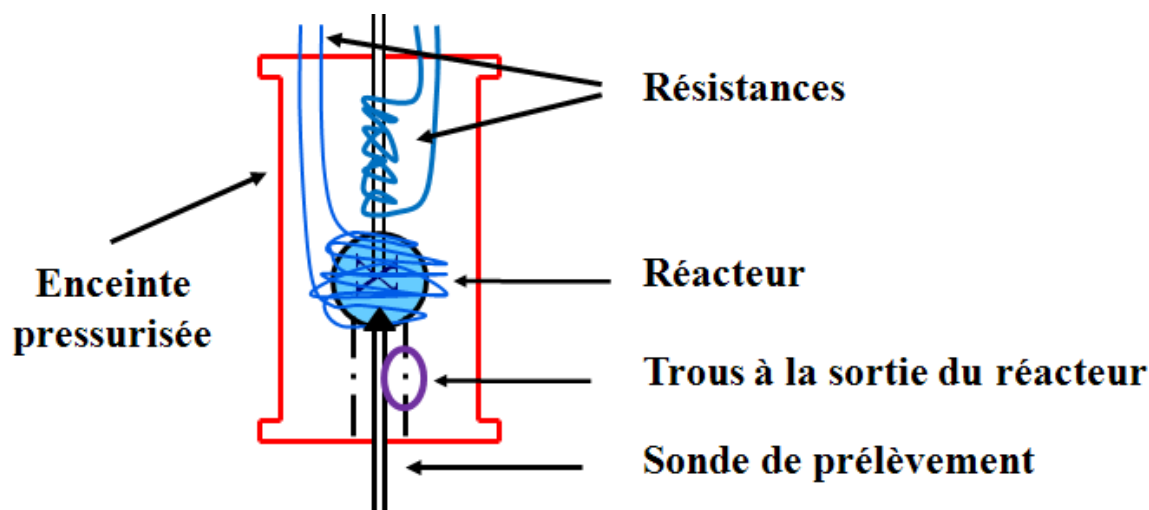


Figure 15: Schéma du dispositif permettant l'équilibre des pressions à l'intérieur et à l'extérieur du réacteur pressurisé

b. Le réacteur et son système de chauffage

Cette partie est quasiment identique à celle du dispositif fonctionnant à pression atmosphérique. On n'utilise ici qu'une seule zone de préchauffage annulaire. Sur la figure 16 est représenté le réacteur équipé de son système de chauffage.



Figure 16 : Le réacteur équipé de son système de chauffage

4. L'analyse des produits (zone 3)

Une sonde en silice est placée dans le réacteur, juste en-dessous de la croix d'injection ; elle permet de prélever un échantillon qui est directement envoyé dans une ligne chauffée ($T \approx 200^{\circ}\text{C}$). Contrairement au dispositif décrit précédemment, on ne peut pas être certain de la pression dans la ligne chauffée (perte de charge due à la sonde), c'est pourquoi, avant l'analyse par chromatographie, on isole le gaz dans la ligne chauffée (vanne quart de tour) puis on attend l'équilibre de la pression dans la ligne. Un bulleur en sortie de ligne permet de visualiser le débit dans la ligne. La pression est à l'équilibre lorsqu'on n'observe plus de bulles dans le bulleur ; on considère alors que la pression d'injection est égale à la pression atmosphérique.

Par mesure de sécurité, l'analyse des produits d'oxydation ne peut se faire après piégeage dans de l'azote liquide. En effet, envoyer un gaz à des pressions supérieures à quelques bar dans un piège en pyrex plongé dans de l'azote liquide est inenvisageable dans cette configuration.

5. Evacuation des gaz et contrôle de la pression (zone 4)

Le flux en sortie du réacteur est envoyé vers un régulateur automatique de pression de type El-Press (Bronkhorst). Une membrane s'ouvre ou se ferme pour atteindre une consigne donnée. Il permet une régulation entre 1 et 11 bar en amont. Le flux en sortie de ce régulateur est directement envoyé vers une hotte aspirante.

III. Méthode analytique pour l'analyse des produits d'oxydation de molécules modèles de carburants dans un réacteur auto-agité par jets-gazeux.

Comme l'a montré l'étude bibliographique, les réactions d'oxydation des composés alkyl-aromatiques et des alkyl-cyclohexanes aboutissent à la formation d'une large gamme de produits. Ces produits sont identifiés et dosés par chromatographie en phase gazeuse. Les appareils de chromatographie utilisés sont équipés de différentes colonnes et détecteurs permettant de séparer et quantifier un grand nombre de composés.

La majorité des produits sont directement envoyés en ligne, via une ligne chauffée, vers les chromatographes. Dans certains cas, les produits de la réaction sont au préalable piégés dans un récipient en pyrex plongé dans de l'azote liquide puis analysés par chromatographie en phase gazeuse (uniquement sur le dispositif fonctionnant à pression atmosphérique).

1. Analyse des espèces O_2 , CO , CO_2 , CH_4 , et des composés à 2 atomes de carbone

Ces composés sont analysés en ligne. Les gaz de combustion sont envoyés directement vers un chromatographe (AGILENT 6820). Il est équipé d'une colonne remplie (Carbosphère) ; l'injection se fait par l'intermédiaire d'une vanne à 6 voies. Un détecteur à ionisation de flamme (FID) et un détecteur de conductivité thermique (TCD) équipent ce chromatographe. Le FID permet la détection du méthane et des composés à 2 atomes de carbone, alors que le TCD permet la détection de l'oxygène, du monoxyde et du dioxyde de carbone. Une quantification des espèces est possible après un étalonnage préalable du chromatographe, la méthode sera expliquée dans la suite de ce mémoire.

2. Analyse des composés possédant 1 atome de carbone et plus

Ces composés sont également analysés en ligne. Les chromatographes utilisés (AGILENT 6850) sont équipés d'une colonne capillaire (HP-Plot Q) ou d'une colonne capillaire (HP-5) ; l'injection se fait par l'intermédiaire d'une vanne à 6 voies. Le chromatographe équipé d'une colonne capillaire HP-Plot Q est utilisé pour la quantification des espèces possédant 1 à 5 atomes de carbone alors que le chromatographe équipé d'une colonne capillaire HP-5 est utilisé pour la quantification des espèces possédant plus de 5 atomes de carbone. Un détecteur de type FID permet la détection des espèces sur ces deux chromatographes. Une quantification des espèces est possible après un étalonnage préalable des chromatographes, les méthodes seront expliquées dans la suite de ce mémoire.

Dans certains cas, les produits de la réaction peu volatils peuvent être accumulés dans un piège, plongé dans de l'azote liquide, directement connecté à la sortie du réacteur. Après l'ajout d'une quantité de solvant et d'un étalon interne, une partie du mélange récupéré peut être injecté dans un

chromatographe équipé d'un détecteur de type FID. La quantification est donc réalisée à l'aide de la méthode de l'étalonnage interne (cf. Annexe A).

3. L'identification des composés par spectrométrie de masse

L'identification des composés non identifiés par injection du produit pur, est réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). Sur le dispositif expérimental fonctionnant à pression atmosphérique, les produits d'oxydation sont accumulés dans un piège en pyrex connecté au réacteur. Ce piège est plongé dans de l'azote liquide, il permet la condensation des produits d'oxydation. Après l'ajout d'acétone dans le piège et le retour à la température ambiante, le contenu du piège peut être analysé. Sur le second dispositif expérimental fonctionnant à des pressions plus élevées, le piégeage est impossible : l'installation d'une vanne d'échantillonnage sur le spectromètre de masse a été effectuée et a permis de réaliser des analyses en ligne.

Un nombre important d'espèces intervenant dans la chimie de combustion des alkyl-aromatiques et des alkyl-cyclohexanes est inclus dans la base de données NIST08 du logiciel de traitement des spectres de masse, cependant il arrive que des espèces n'y soient pas (cas fréquent d'espèces oxygénées de basse température). Dans ce cas, l'identification est réalisée par interprétation des spectres de masse.

4. Récapitulatif des moyens analytiques

La figure 17 représente schématiquement les moyens utilisés pour l'analyse (identification et quantification) des différents produits de réaction.

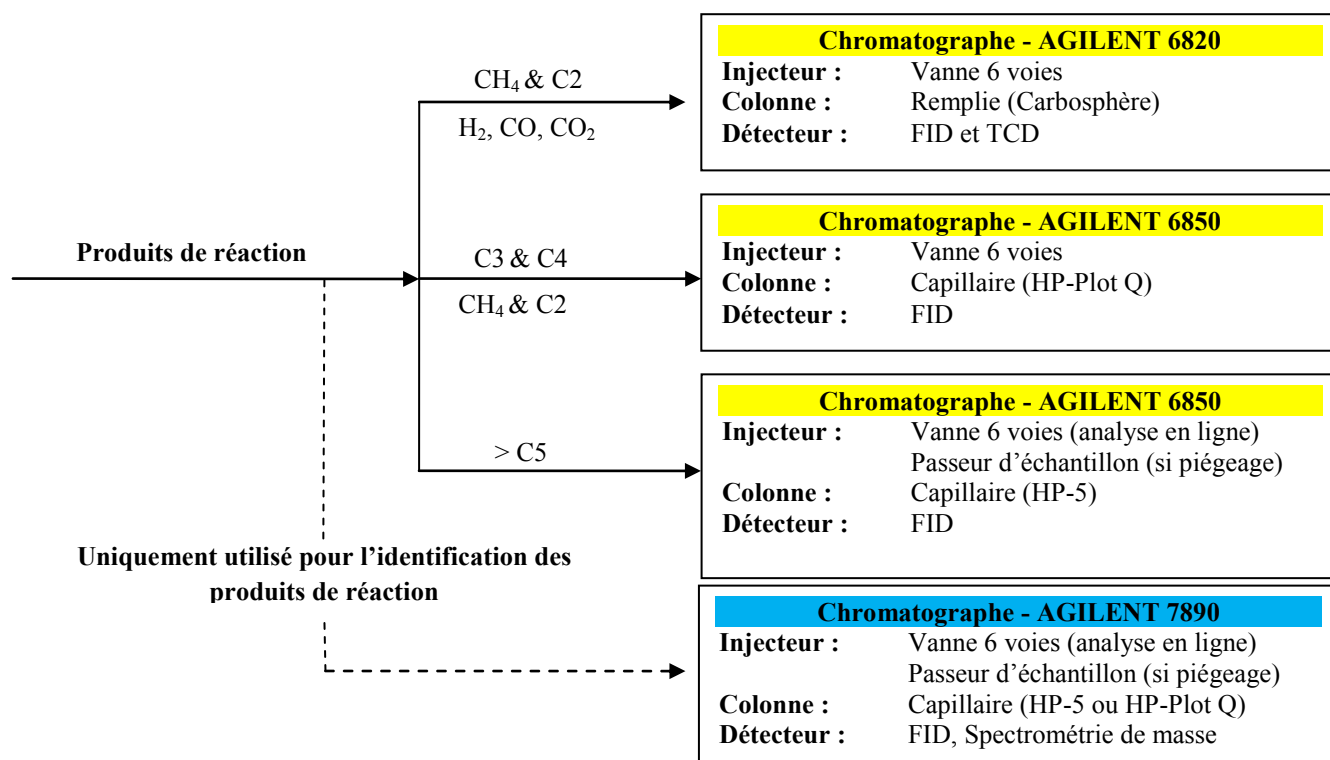


Figure 17: Schéma récapitulatif des moyens d'analyse des produits de combustion

IV. L'étalonnage des chromatographes

La chromatographie ne permet d'obtenir une valeur physique concrète qu'après étalonnage des appareils. Dans notre cas, c'est la fraction molaire des espèces qui nous intéresse.

L'étude bibliographique réalisée préalablement a permis de cibler les espèces susceptibles d'être produites lors de l'oxydation des composés alkyl-aromatiques et des alkyl-cyclohexanes. Le nombre important de produits pouvant être détectés ne permet pas un étalonnage direct de chaque composé. Nous avons donc souvent recours à la méthode du nombre d'atomes de carbone effectif (cf. Annexe A) (Tranchant, 1982). Un exemple de calcul est exposé dans la suite ce mémoire.

Les espèces analysées sur le chromatographe AGILENT 6820 équipé d'une colonne remplie (Carbosphère) et de détecteurs FID et TCD ont toutes été étalonnées par l'intermédiaire de bouteilles de gaz étalons. Les espèces analysées sur le chromatographe AGILENT 6850 équipé cette fois d'une colonne capillaire (HP-PLOT Q) et d'un détecteur FID ont également été étalonnées, pour la plupart, par l'intermédiaire de bouteilles de gaz étalons. La procédure est expliquée dans le prochain paragraphe.

Les espèces analysées sur le chromatographe AGILENT 6850 équipé d'une colonne capillaire HP-5 et d'un détecteur FID se fait par la méthode du nombre d'atomes de carbone effectif (Tranchant, 1982). Dans le cas où les produits de combustion sont injectés sous forme liquide dans le chromatographe (cas des produits de combustion recueillis par piégeage), la méthode de l'étalonnage interne est utilisée (cf. annexe A).

Le chromatographe AGILENT 7890 équipé d'une colonne capillaire HP-5 et d'un spectromètre de masse n'est pas étalonné, ce chromatographe sert uniquement pour l'identification des produits.

1. Etalonnage du chromatographe AGILENT 6820 (colonne remplie : Carbosphère)

Ce chromatographe est utilisé pour l'identification et la quantification de l'oxygène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, du méthane et des composés à 2 atomes de carbone. Il est équipé de 2 détecteurs (FID et TCD). Le TCD permet l'identification et la quantification de l'hydrogène, de l'oxygène, du monoxyde et du dioxyde de carbone. Le FID permet l'identification et la quantification du méthane et des composés saturés et insaturés à 2 atomes de carbone. Chaque composé sort de la colonne au bout d'un temps bien défini appelé « temps de rétention » (t_r) et l'aire du pic (A) obtenue est proportionnelle à la fraction molaire (x) du composé. Ainsi, pour chaque composé, il est intéressant d'obtenir les valeurs des temps de rétention (t_r) pour l'identification et du coefficient de proportionnalité ($k = x/A$) entre les fractions molaires et les aires des pics correspondantes pour la quantification.

Au laboratoire, nous disposons de plusieurs bouteilles contenant des mélanges de gaz connus. Ces bouteilles étalons sont connectées à la boucle d'échantillonnage du chromatographe. Après un balayage de la boucle d'échantillonnage par le contenu des bouteilles, une analyse est effectuée.

Le temps de rétention (t_r) et le coefficient de proportionnalité k entre la concentration (x) et l'aire du pic (A) sont déterminés.

Dans le tableau 3 se trouve des informations sur les conditions d'analyse et dans le tableau 4 sont énumérés les composés pour lesquels un étalonnage externe a été effectué.

Tableau 3: Conditions d'analyse sur le chromatographe 6820

Chromatographe	AGILENT 6820 / détecteur FID et TCD (mesure en ligne)	
Boucle :	V = 250 μ L T _{boucle} = T _{ambiante}	
Injecteur :	Injection manuelle (vanne à 6 voies)	
Colonne :	Carbosphère (colonne remplie) Gaz vecteur : He (P entrée de colonne = 27 psia) Rampe de température : 303 K (10 min), 5 K/min jusqu' à 473 K (16 min) Q _{v,He,col} = 25,2 mL	
Détecteur (FID et TCD) :	FID T _{détecteur} = 523 K Q _{v(H₂)} = 30 mL/min Q _{v(air)} = 200 mL/min Q _{v(He)} = 0 mL/min	TCD T _{détecteur} = 523 K Auxiliaire : Q _{v(He)} = 2 mL/min Référence: Q _{v(He)} = 30 mL/min

Tableau 4: Liste des molécules pour lesquelles un étalonnage externe a été effectué sur la colonne remplie Carbosphère (chromatographe Agilent 6820)

Nom molécule	Formule développée	Détecteur	Temps de rétention (min)	Coefficient d'étalonnage ($k=x/A$)
Hydrogène	H ₂	TCD	≈ 1,1	-
Oxygène	O ₂	TCD	4,0	1,602 x 10 ⁻⁵
Monoxyde de carbone	CO	TCD	6,1	1,661 x 10 ⁻⁵
Dioxyde de carbone	CO ₂	TCD	24,7	1,453 x 10 ⁻⁵
Méthane	CH ₄	FID	15,1	3,960 x 10 ⁻⁷
Acétylène	C ₂ H ₂	FID	32,9	1,403 x 10 ⁻⁷
Ethylène	C ₂ H ₄	FID	35,9	2,343 x 10 ⁻⁷
Ethane	C ₂ H ₆	FID	41,3	2,195 x 10 ⁻⁷

2. Etalonnage du chromatographe AGILENT 6850 (colonne capillaire : HP-PLOT Q)

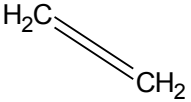
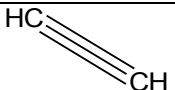
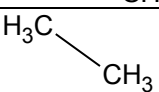
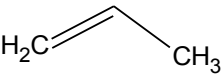
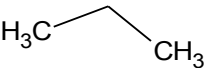
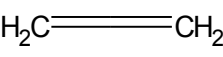
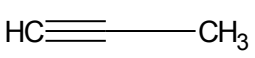
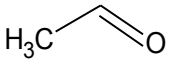
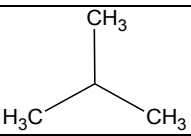
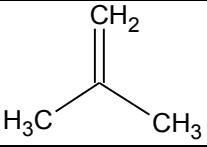
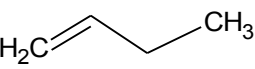
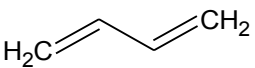
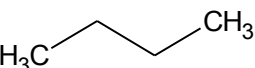
Ce chromatographe permet d'analyser en ligne les produits possédant moins de 5 atomes de carbone. L'étalonnage a été réalisé à l'aide de bouteilles de gaz étalons qui permettent de déterminer les temps de rétention (t_r) et les coefficients de proportionnalité (k) de chaque composé. Dans le cas où un composé n'a pas été étalonné préalablement, la méthode du nombre d'atomes de carbone effectif (Tranchant, 1982) est utilisée pour la quantification (cf. annexe A).

Dans le tableau 5 se trouvent des informations sur les conditions d'analyse et dans le tableau 6 sont énumérés les composés pour lesquels un étalonnage externe a été effectué.

Tableau 5: Conditions d'analyse sur le chromatographe 6850

Chromatographe	AGILENT 6850 / détecteur FID (mesure en ligne)
Boucle:	V = 0,25 mL T _{boucle} = 373K
Injecteur:	T _{injecteur} = 523 K Split Ratio = 10
Colonne:	HP-PLOT Q (colonne capillaire) Gaz vecteur : He (P entrée de colonne = 1atm) Rampe de température : 333 K (10 min), 5 K/min jusqu'à 523 K (15 min) Qv _{He,col} = 25 mL/min (débit constant)
Détecteur (FID):	T _{détecteur} = 573 K Qv _(H2) = 30 ml/min Qv _(air) = 400 ml/min Qv _(He) = 45 ml/min

Tableau 6: Liste des molécules pour lesquelles un étalonnage externe a été effectué sur la colonne HP-PLOT Q (chromatographe Agilent 6850)

Nom molécule	Formule développée	Formule brute	Temps de rétention (min)	Coefficient d'étalonnage ($k=x/A$)
Méthane	CH ₄	CH ₄	1,81	$4,814 \times 10^{-6}$
Ethylène	C ₂ H ₄		2,40	$2,754 \times 10^{-6}$
Acétylène	C ₂ H ₂		2,48	$1,756 \times 10^{-6}$
Ethane	C ₂ H ₆		2,72	$2,561 \times 10^{-6}$
Propène	C ₃ H ₆		6,95	$1,741 \times 10^{-6}$
Propane	C ₃ H ₈		7,71	$1,724 \times 10^{-6}$
Allène	C ₂ H ₄		8,59	$1,755 \times 10^{-6}$
Propyne	C ₃ H ₄		9,29	$1,700 \times 10^{-6}$
Acétaldéhyde	C ₂ H ₄ O		14,63	$2,745 \times 10^{-6}$
Iso-butane	C ₄ H ₁₀		17,29	$1,390 \times 10^{-6}$
Iso-butène	C ₄ H ₈		18,05	$1,358 \times 10^{-6}$
1-butène	C ₄ H ₈		18,18	$1,312 \times 10^{-6}$
1,3-butadiène	C ₄ H ₆		18,66	$1,243 \times 10^{-6}$
<i>n</i> -butane	C ₄ H ₁₀		19,02	$1,294 \times 10^{-6}$

3. Etalonnage du chromatographe AGILENT 6850 (colonne capillaire : HP-5)

L'analyse des produits contenant plus de 5 atomes de carbone se fait par l'intermédiaire du chromatographe AGILENT 6850 équipé d'une colonne capillaire HP-5 et d'un détecteur de type FID. L'étude bibliographique réalisée préalablement a permis de cibler les molécules pouvant être rencontrées lors de l'oxydation des composés alkyl-aromatiques et des alkyl-cyclohexanes. Pour les molécules pour lesquelles nous disposons des solutions commerciales, nous avons déterminé :

- les temps de rétention (t_r)
- les coefficients d'étalonnage (k_i/k_e) nécessaires lorsque la méthode de l'étalon interne est utilisée pour la quantification (cf. tableaux A2 et A3 en annexe A).

Les produits sont le plus souvent analysés directement en ligne. Un étalonnage externe du réactif est réalisé : passage dans le réacteur de différentes concentrations en réactif* à une température où il n'y a pas de réactivité (par exemple 373 K). Le coefficient d'étalonnage ($k = x/A$) entre l'aire du pic obtenu en chromatographie (A) et la fraction molaire du réactif (x) peut donc être déterminé.

* Ces mélanges « réactif/hélium » ont été réalisés à l'aide du régulateur de débit massique hélium et du régulateur de débit Coriolis.

Sur la figure 18 est représentée la relation entre l'aire d'un pic obtenu en chromatographie et la fraction molaire (exemple de l'éthyl-benzène), le coefficient d'étalonnage (x/A) correspond à la pente de la droite. La méthode du nombre d'atomes de carbone effectif (Tranchant, 1982) est alors appliquée à ce coefficient pour la quantification des autres produits identifiés par spectrométrie de masse.

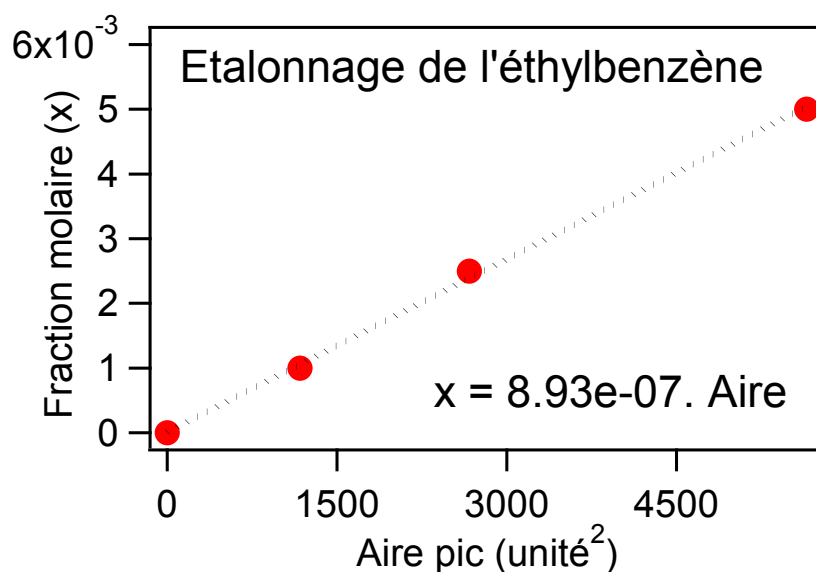


Figure 18: Etalonnage externe de l'éthyl-benzène sur le chromatographe AGILENT 6850 (colonne capillaire : HP-5)

A partir du coefficient d'étalonnage (k) et de la méthode du nombre d'atomes de carbone effectif, la concentration de toutes les espèces détectées peut être déterminée. Par exemple, un pic de styrène dont l'aire serait de 1000 unité² représenterait une concentration de 904 ppm. Le détail du calcul se trouve ci-dessous.

Le styrène a un nombre d'atomes de carbone effectif égal à 7,9. En effet, chacun des six carbones aromatiques a une contribution égale à 1 et les deux carbones oléfiniques ont une contribution égale à 0,95 (cf. annexe A).

$$x_{\text{styrène}} = k \cdot A \cdot (\text{nombre de C effectif de l'éthyl-benzène} / \text{nombre de C effectif du styrène})$$

$$x_{\text{styrène}} = 8,93 \times 10^{-7} \cdot 1000 \cdot (8/7,9) = 904 \text{ ppm}$$

Pour tester la méthode du nombre d'atomes de carbone effectif, les rapports des coefficients d'étalonnage de plusieurs molécules ont été calculés avec cette méthode en prenant le *n*-octane comme référence et ont été comparés aux rapports déterminés expérimentalement. La comparaison est présentée dans les tableaux A2 et A3 en annexe A.

Dans le tableau 7 se trouvent des informations sur les conditions d'analyse utilisées pour réaliser l'étalonnage des produits de la réaction.

Tableau 7: Conditions d'analyse sur le chromatographe 6850

Chromatographe	AGILENT 6850 / détecteur FID (mesure en ligne)
Boucle :	V = 250 μ L T _{boucle} = 473 K
Seringue d'injection :	V = 1 μ L
Injecteur :	T _{injecteur} = 473 K Split = 50
Colonne :	HP-5 (colonne capillaire) Gaz vecteur : He (P entrée de colonne = 0,351 bar) Rampe de température : 313 K (30 min), 5 K /min jusqu'à 473 K (8 min) QV _{He,col} = 1 mL/min (débit constant)
Détecteur :	T _{détecteur} = 523 K QV _(H2) = 40 mL/min QV _(air) = 450 mL/min QV _(He) = 45 mL/min

V. Validation des techniques expérimentales

Dans la première partie de ce chapitre sont exposées les estimations des erreurs réalisées sur les mesures présentées dans ce mémoire de thèse. Dans une seconde partie sont présentés les résultats des bilans carbone effectués après chaque expérience.

1. Estimation de l'erreur sur les résultats expérimentaux

► Incertitudes sur les analyses

Les incertitudes sur les espèces analysées en ligne et préalablement étalonnées sont de $\pm 5\%$. Il s'agit des espèces dosées sur le chromatographe Agilent 6820 (Tableau 4) ainsi que certaines espèces dosées sur le chromatographe Agilent 6850 équipé d'une colonne HP-PlotQ (Tableau 6).

Les incertitudes sur les espèces analysées en ligne et quantifiées grâce à la méthode du nombre d'atomes de carbone effectif sont comprises entre ± 5 et 10% .

Enfin, les incertitudes sur les espèces analysées après piégeage dans un récipient en pyrex plongé dans de l'azote liquide sont estimées à $\pm 10\%$.

► Autres incertitudes

Aux incertitudes sur les analyses s'ajoutent celles relatives aux régulateurs de débit massiques et du régulateur de débit Coriolis. D'après le fabricant (Bronkhorst), l'incertitude maximale sur les débits émanants de ces régulateurs est de $0,5\%$. Ces incertitudes sont donc considérées comme négligeables sur la concentration initiale en réactif, sur la richesse et le temps de passage dans le réacteur. Les incertitudes sur la lecture des températures sont également négligeables, la précision des thermocouples est de ± 1 K.

► Pureté des gaz et des réactifs

Les gaz utilisés sont fournis par Messer, ils ont une pureté supérieure à $99,99\%$ ($99,999\%$ pour l'hélium et $99,995\%$ pour l'oxygène). Les réactifs étudiés dans cette thèse ont quant à eux une pureté supérieure à 99% .

► Répétabilité des mesures

Sur les profils de fractions molaires présentés dans la suite de ce mémoire de thèse, certains points de mesure ont été doublés, voire triplés, afin d'estimer expérimentalement la marge d'erreur. Dans l'ensemble, une bonne répétabilité a été constatée bien qu'une plus grande incertitude apparaisse pour les composés dont les fractions molaires sont faibles, proches de la limite de détection.

► *Limites de détection des chromatographes*

Expérimentalement nous avons évalué la limite de détection du détecteur FID à environ 1 ppm et celle du TCD à environ 20 ppm. La spectromètre de masse a quant à lui une limite de détection d'environ 0,1 ppm.

2. Bilans en atomes de carbone

Il s'agit d'un bilan qui permet de comparer le nombre de moles d'atomes de carbone à la sortie du réacteur (réactif non converti et produits de la réaction : $n_{c,sortie}$) au nombre de moles de carbone qui y entre ($n_{c,entrée}$) :

$$Bilan = \left(\frac{n_{c,entr} - n_{c,sortie}}{n_{c,entrée}} \right) \cdot 100 \quad (\text{Exprimé en \%})$$

La figure 19 représente le flux en atomes de carbone entrant et sortant du réacteur auto-agité par jets gazeux. Les principales formules permettant de calculer la différence et donc de réaliser un bilan (formule ci-dessus) sont incluses sur cette figure 19.

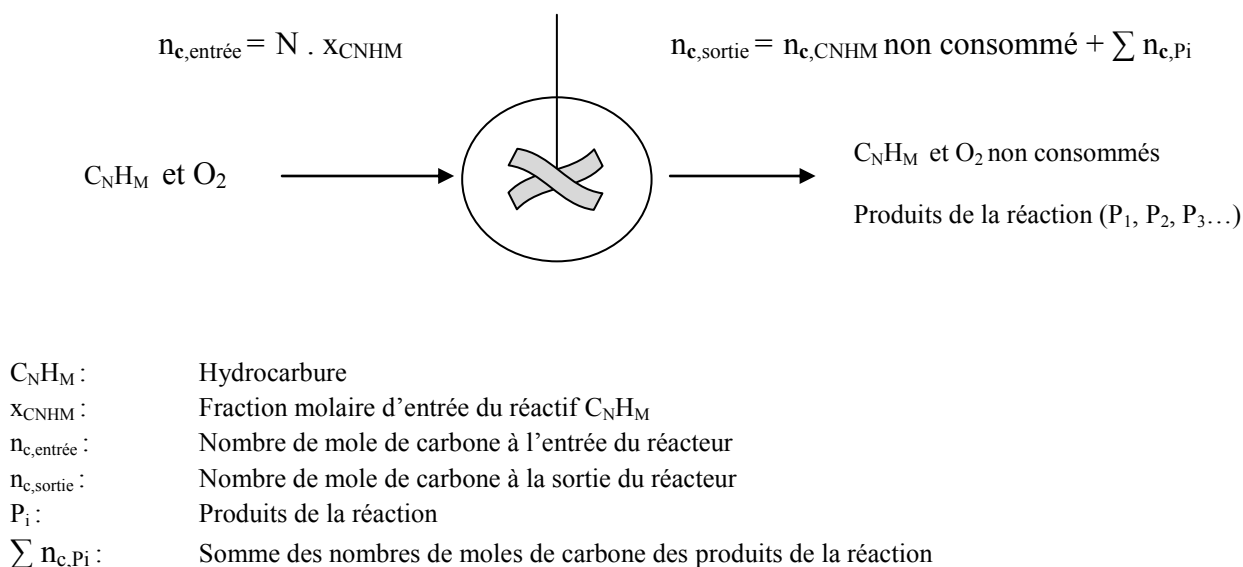


Figure 19 : Bilans en atomes de carbone sur le réacteur auto-agité par jets gazeux

Les bilans en atomes de carbone ont été effectués pour toutes les conditions expérimentales étudiées dans cette thèse. Généralement, une différence inférieure à 15% a été relevée.

Dans la zone du CNT, une différence plus importante est observée et peut s'expliquer par la forte réactivité et le grand nombre de produits formés. A haute température ($T > 950\text{K}$), une différence plus importante peut également être observée et s'explique principalement par la formation de grosses molécules polycycliques et de suies qui ne sont pas dosées. De plus, ces différences (aussi bien à haute qu'à basse température) peuvent aussi s'expliquer par la non quantification de certaines espèces : par exemple, le phénol et le benzofurane (même temps de rétention) ou encore l'acide formique ou le formaldéhyde (indétectables sur les détecteurs TCD et FID).

On peut également noter que des différences négatives peuvent être relevées (impossibles en réalité) : cela résulte des imprécisions sur les mesures notamment dans les zones de température où il y a peu ou pas de réactivité.

Tous les résultats des bilans en atomes de carbone sont exposés et commentés en annexe (annexe H).

Chapitre III

**Résultats obtenus lors de
l'oxydation de molécules
modèles de carburants dans un
réacteur auto-agité par jets-
gazeux**

Chapitre III : Résultats obtenus lors de l'oxydation de molécules modèles de carburants dans un réacteur auto-agité par jets gazeux

Dans ce chapitre sont exposés et discutés les résultats obtenus lors de l'oxydation de molécules modèles de gazoles dans un réacteur auto-agité par jets-gazeux. L'étude expérimentale sur les composés aromatiques précède celle sur les composés naphéniques.

I. Introduction

L'étude expérimentale de l'oxydation des composés alkyl-aromatiques et des alkyl-cyclohexanes a été réalisée dans un réacteur auto-agité par jets gazeux. Pour les deux familles, les molécules modèles suivantes ont été étudiées :

- Alkyl-aromatiques : **éthyl-benzène, *n*-butyl-benzène, *n*-hexyl-benzène**
- Alkyl-cyclohexanes : **éthyl-cyclohexane, *n*-butyl-cyclohexane**

L'étude de ces molécules, à l'exception du *n*-hexyl-benzène, a été réalisée à pression atmosphérique et à plus haute pression ainsi qu'à trois différentes richesses (0,25, 1 et 2). Les études des différentes molécules d'une même famille ont été réalisées à « nombre d'atomes de carbone constant » en entrée du réacteur. En effet, à pression atmosphérique des concentrations initiales en réactif de 0,5, 0,4 et 0,33% ont été fixées respectivement pour les réactifs en C₈, C₁₀ et C₁₂. Les différentes conditions expérimentales sont répertoriées dans le tableau 8.

Sur les profils de fraction molaire relatifs aux résultats de l'oxydation du *n*-butyl-benzène et des alkyl-cyclohexanes sont ajoutés des simulations effectuées à partir de mécanismes cinétiques d'oxydation détaillés de la littérature :

- Un mécanisme cinétique détaillé de l'oxydation du *n*-butyl-benzène (Husson et col., 2012) développé parallèlement à cette thèse par des membres de notre équipe. Ce mécanisme n'est pas présenté dans ce mémoire.
- Un mécanisme cinétique détaillé de l'oxydation du cyclohexane et des alkyl-cyclohexanes (Sirjean B., Dames E., Sheen D. A., Egolfopoulos F. N., Wang H., Davidson D. F., Hanson R. K., Pitsch H., Bowman C. T., Law C. K., Tsang W., Cernansky N. P., Miller D. L., Violi A., Lindstedt R. P., A high-temperature chemical kinetic model of n-alkane, cyclohexane, and methyl-, ethyl-, n-propyl and n-butyl-cyclohexane oxidation at high temperatures, JetSurF version 1.1, September 15, 2009 (<http://melchior.usc.edu/JetSurF/JetSurF1.1>). Dans la suite de ce mémoire, afin de simplifier le référencement bibliographique, uniquement le terme de JetSurF v.1.1 sera utilisé.

Tableau 8: Molécules étudiées – conditions expérimentales

Molécules étudiées	P = 800 Torr (1.06 bar)	P > 800 Torr
	Conditions expérimentales	
Ethyl-benzène	$\tau = 2 \text{ s}$; $\varphi = 0,25, 1 \text{ et } 2$; $x = 0,5\%$; T = 750 – 1100 K ; P = 800 Torr	1. $\tau = 2 \text{ s}$; $\varphi = 0,25, 1 \text{ et } 2$; $x = 0,1\%$; T = 750 – 1100 K ; P = 10 bar 2. $\tau = 2 \text{ s}$; $\varphi = 1$; $x = 0,5\%$; T = 750 – 1100 K ; P = 6 bar 3. $\tau = 2 \text{ s}$; $\varphi = 1$; $x = 0,5\%$; T = 950 et 900 K ; P = 1,06 - 10 bar
<i>n</i> -Butyl-benzène	$\tau = 2 \text{ s}$; $\varphi = 0,25, 1 \text{ et } 2$; $x = 0,4\%$; T = 500 – 1100 K ; P = 800 Torr	$\tau = 2 \text{ s}$; $\varphi = 0,25, 1 \text{ et } 2$; $x = 0,08\%$; T = 550 – 1100 K ; P = 10 bar
<i>n</i> -Hexyl-benzène *	$\tau = 2 \text{ s}$; $\varphi = 0,25, 1 \text{ et } 2$; $x = 0,33\%$; T = 550 – 1100 K ; P = 800 Torr	
Ethyl-cyclohexane (+ <i>n</i> -octane & 1-octène)	$\tau = 2 \text{ s}$; $\varphi = 0,25, 1 \text{ et } 2$; $x = 0,5\%$; T = 500 – 1100 K ; P = 800 Torr	1. $\tau = 2 \text{ s}$; $\varphi = 0,25, 1 \text{ et } 2$; $x = 0,1\%$; T = 525 – 1050 K ; P = 10 bar 2. $\tau = 2 \text{ s}$; $\varphi = 1$; $x = 0,5\%$; T = 850 et 800 K ; P = 1,06 - 10 bar
<i>n</i> -Butyl-cyclohexane	$\tau = 2 \text{ s}$; $\varphi = 0,25, 1 \text{ et } 2$; $x = 0,4\%$; T = 500 – 1100 K ; P = 800 Torr	1. $\tau = 2 \text{ s}$; $\varphi = 0,25, 1 \text{ et } 2$; $x = 0,08\%$; T = 525 – 1050 K ; P = 10 bar 2. $\tau = 2 \text{ s}$; $\varphi = 1$; $x = 0,4\%$; T = 850 et 800 K ; P = 1,06 - 10 bar

* Lors de l'oxydation du *n*-hexyl-benzène, des produits très peu volatils sont formés. Ces produits condensent directement à la sortie du réacteur, avant même d'entrer dans le piège plongé dans de l'azote liquide (cf. chapitre II). La quantification du réactif et des produits « lourds » (notamment les produits oxygénés ayant le même squelette carboné que le réactif) est donc impossible avec notre dispositif expérimental. Cependant, à pression atmosphérique, les produits « légers » ont été quantifiés et les espèces formées ont été identifiées par spectrométrie de masse. A plus haute pression, l'étude de l'oxydation du *n*-hexyl-benzène n'a pas été réalisée.

II. Oxydation des composés alkyl-aromatiques

Ce chapitre traite des résultats obtenus lors de l'oxydation des composés alkyl-aromatiques (éthyl-benzène, *n*-butyl-benzène et *n*-hexyl-benzène) dans un réacteur auto-agité par jets gazeux. Une comparaison des résultats obtenus pour les trois composés étudiés a également été effectuée.

1. Oxydation de l'éthyl-benzène dans un réacteur auto-agité par jets gazeux

a. Les conditions expérimentales

L'étude de l'oxydation de l'éthyl-benzène a été réalisée à différentes pressions, températures, richesses et concentrations en hydrocarbure en entrée du réacteur. Dans les prochains paragraphes, les résultats obtenus sont exposés et commentés. Le tableau 9 présente les conditions expérimentales dans lesquelles l'oxydation de l'éthyl-benzène a été réalisée.

Tableau 9: Conditions expérimentales étudiées pour l'oxydation de l'éthyl-benzène

Expérience	τ (s)	ϕ	X éthyl-benzène (%)	T (K)	P (bar)
1	2	0,25, 1, 2	0,5	750 - 1100	1,06
2	2	0,25, 1, 2	0,1	750 - 1100	10
3	2	1	0,5	750 - 1100	6
4	2	1	0,5	950 et 900	1,06 - 10

b. Influence de la richesse sur l'oxydation de l'éthyl-benzène à pression atmosphérique

L'étude de l'oxydation de l'éthyl-benzène a été réalisée dans un réacteur auto-agité par jets gazeux ($\tau = 2$ s ; $\phi = 0,25, 1$ et 2 ; $x = 0,5\%$; $T = 750 - 1100$ K ; $P = 800$ Torr). Les réactifs (éthyl-benzène et oxygène) ainsi que 26 produits de réaction ont été analysés en ligne par chromatographie en phase gazeuse ; ces espèces sont répertoriées dans le tableau 10. A ces espèces, s'y ajoutent 4 autres molécules non quantifiables ($< 0,1$ ppm) mais détectées par spectrométrie de masse : trois hydrocarbures aromatiques oxygénés (l'anisole, l'éthylphénol et l'hydroxybenzaldéhyde) ainsi qu'un composé aromatique bi-cyclique (le naphthalène). Ces composés sont représentés dans le tableau 11.

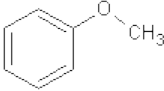
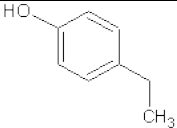
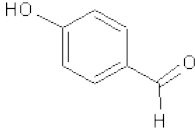
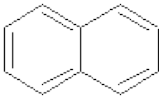
Les figures 20 à 25 montrent l'évolution de la fraction molaire des réactifs (éthyl-benzène et oxygène) et des différents produits de réaction avec la température.

Tableau 10: Produits de réaction quantifiés lors de l'oxydation de l'éthyl-benzène dans un réacteur auto-agité par jets gazeux ($T = 750 - 1100 \text{ K}$, $\tau = 2 \text{ s}$, $P = 800 \text{ Torr}$, $x_{\text{éthyl-benzène}} = 0,5\%$).

Alcanes et oxydes de carbone	méthane, éthane, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone
1-Oléfines	éthylène, propylène, 1-butène
Hydrocarbures linéaires insaturés	acétylène, propadiène, 1,3-butadiène, propyne
Aldéhydes	acétaldéhyde, acroléine (2-propénal)
Hydrocarbure cyclique	1,3-cyclopentadiène
Aromatiques	benzène, styrène, α -méthyl-styrène, toluène, cumène, 2-propényl-benzène
Aromatiques oxygénés	phénol, benzaldéhyde, 2-méthyl-phénol, benzofurane, 2-phényl-acétaldéhyde *, acétophénone *

* Le phénylacétaldéhyde et l'acétophénone ont une masse molaire identique mais des spectres de masse très différents. Ces spectres sont aussi très différents de celui du phényloxirane (éther cyclique avec le même squelette carboné que le réactif) dont la formation était probable, mais qui n'a pas été détecté.

Tableau 11 : Molécules détectées par GC-MS mais non quantifiées lors de l'oxydation de l'éthyl-benzène dans un réacteur auto-agité par jets gazeux ($T = 750 - 1100 \text{ K}$, $\tau = 2 \text{ s}$, $P = 800 \text{ Torr}$, $x_{\text{éthyl-benzène}} = 0,5\%$).

Nom de la molécule	Structure
anisole (métoxybenzène)	
4-éthylphénol	
4-hydroxybenzaldéhyde	
naphtalène	

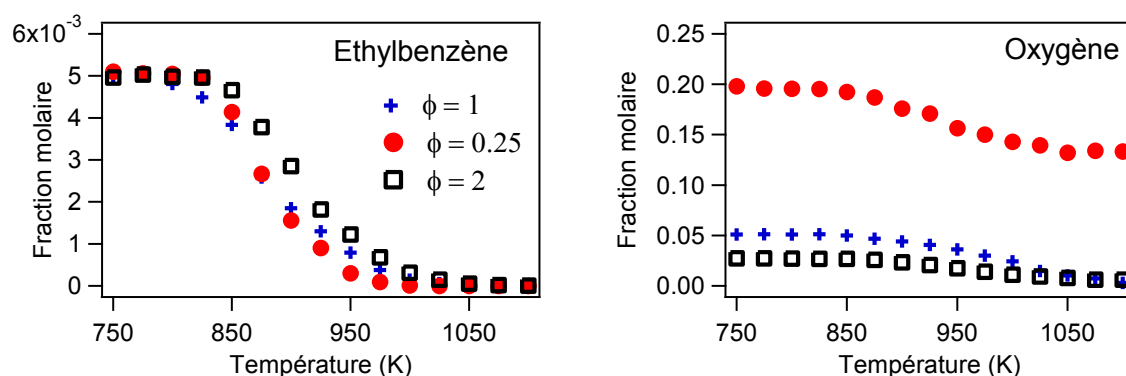


Figure 20: Oxydation de l'éthyl-benzène ($\tau = 2$ s, $P = 800$ Torr, $x_{\text{éthyl-benzène}} = 0,5\%$) : Evolution de la fraction molaire des réactifs à 3 différentes richesses (+: $\phi = 1$; •: $\phi = 0,25$; □: $\phi = 2$).

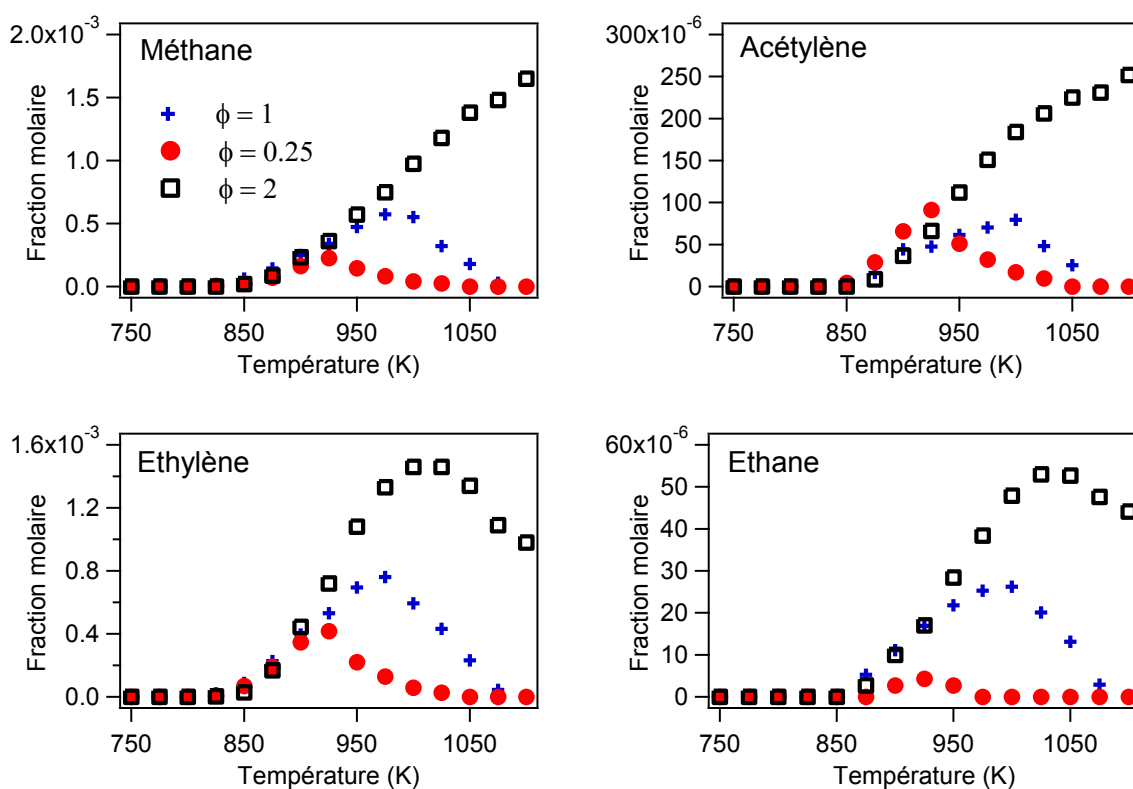


Figure 21: Oxydation de l'éthyl-benzène ($\tau = 2$ s, $P = 800$ Torr, $x_{\text{éthyl-benzène}} = 0,5\%$) : Evolution de la fraction molaire du méthane et des composés en C_2 à 3 différentes richesses (+: $\phi = 1$; •: $\phi = 0,25$; □: $\phi = 2$).

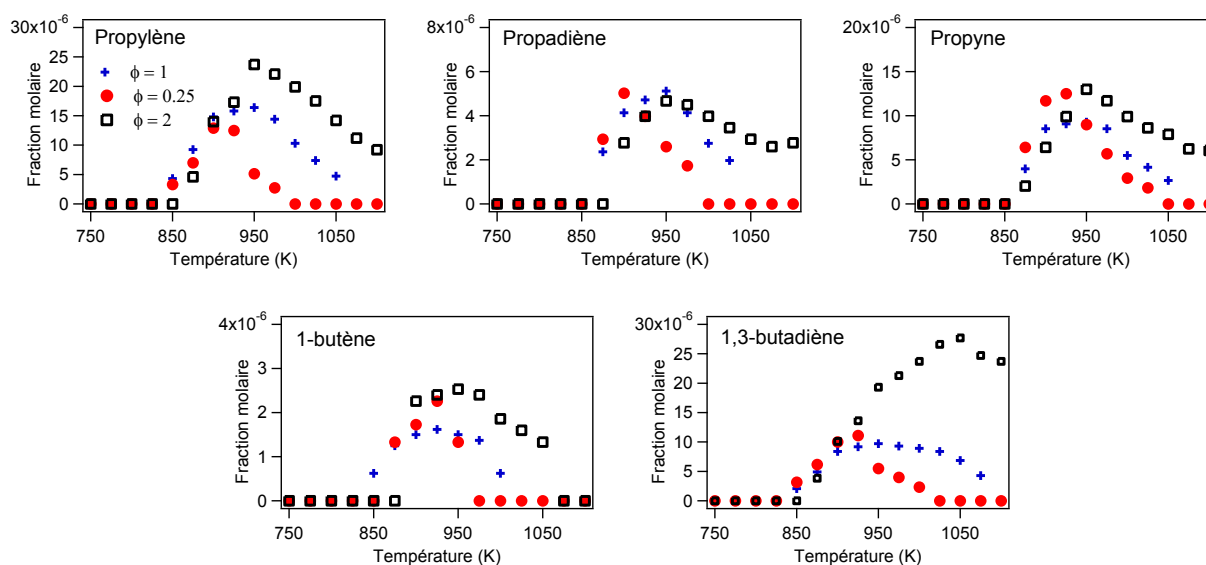


Figure 22: Oxydation de l'éthyl-benzène ($\tau = 2$ s, $P = 800$ Torr, $x_{\text{éthyl-benzène}} = 0,5\%$) : Evolution de la fraction molaire des composés en C₃ et C₄ à 3 différentes richesses (+: $\phi = 1$; ●: $\phi = 0,25$; □: $\phi = 2$).

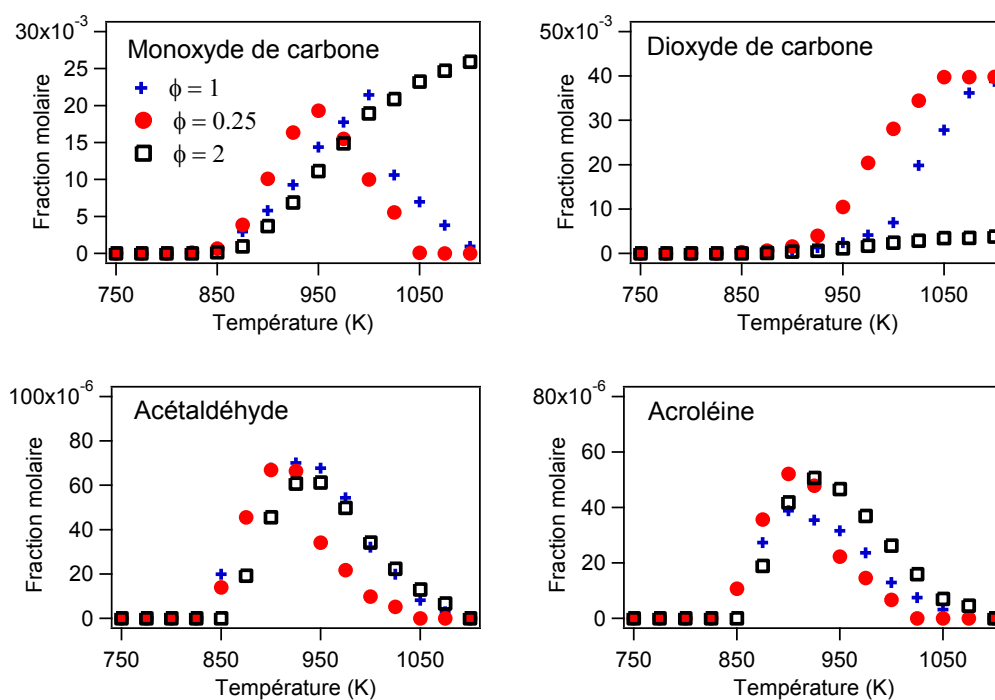


Figure 23: Oxydation de l'éthyl-benzène ($\tau = 2$ s, $P = 800$ Torr, $x_{\text{éthyl-benzène}} = 0,5\%$) : Evolution de la fraction molaire des petites espèces oxygénées à 3 différentes richesses (+: $\phi = 1$; ●: $\phi = 0,25$; □: $\phi = 2$).

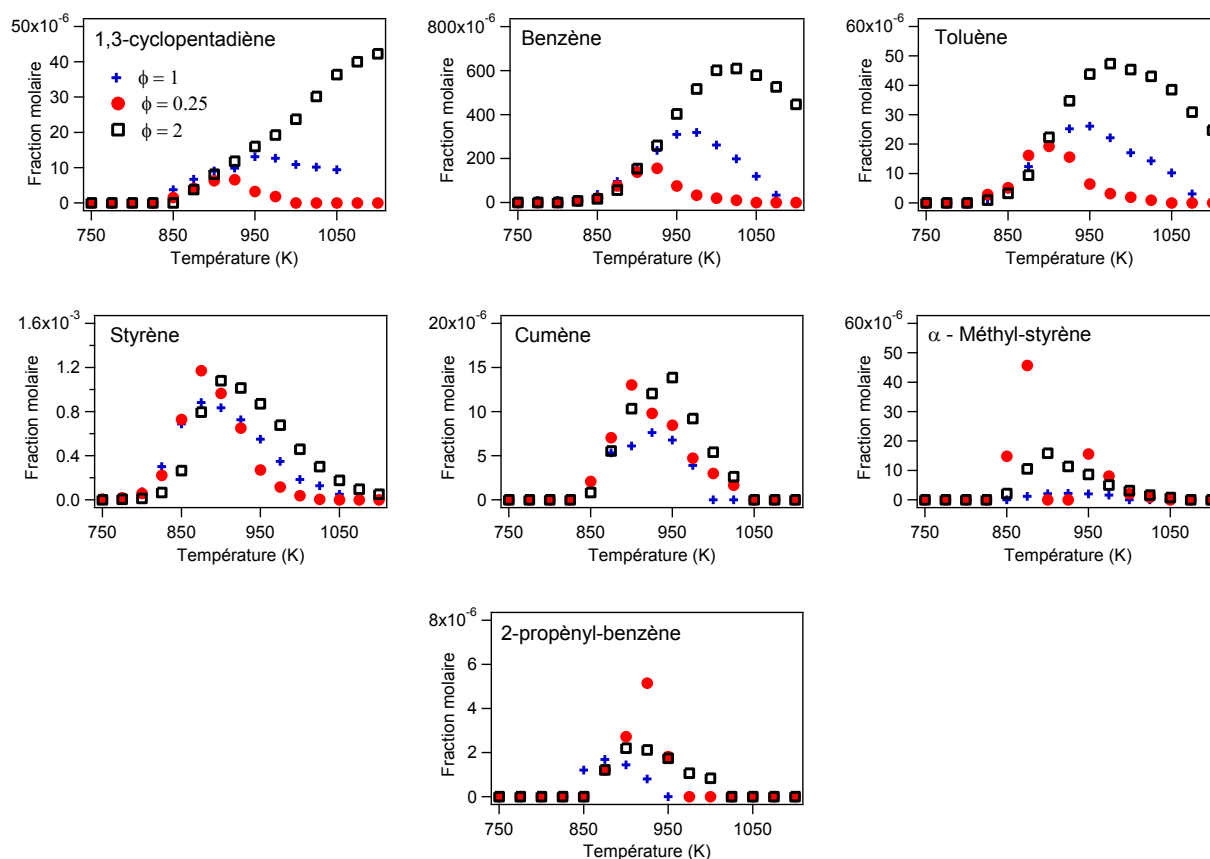


Figure 24: Oxydation de l'éthyl-benzène ($\tau = 2$ s, $P = 800$ Torr, $x_{\text{éthyl-benzène}} = 0,5\%$) : Evolution de la fraction molaire du 1,3-cyclopentadiène et des espèces aromatiques non oxygénées (+: $\phi = 1$; $\bullet$: $\phi = 0,25$; $\square$: $\phi = 2$).

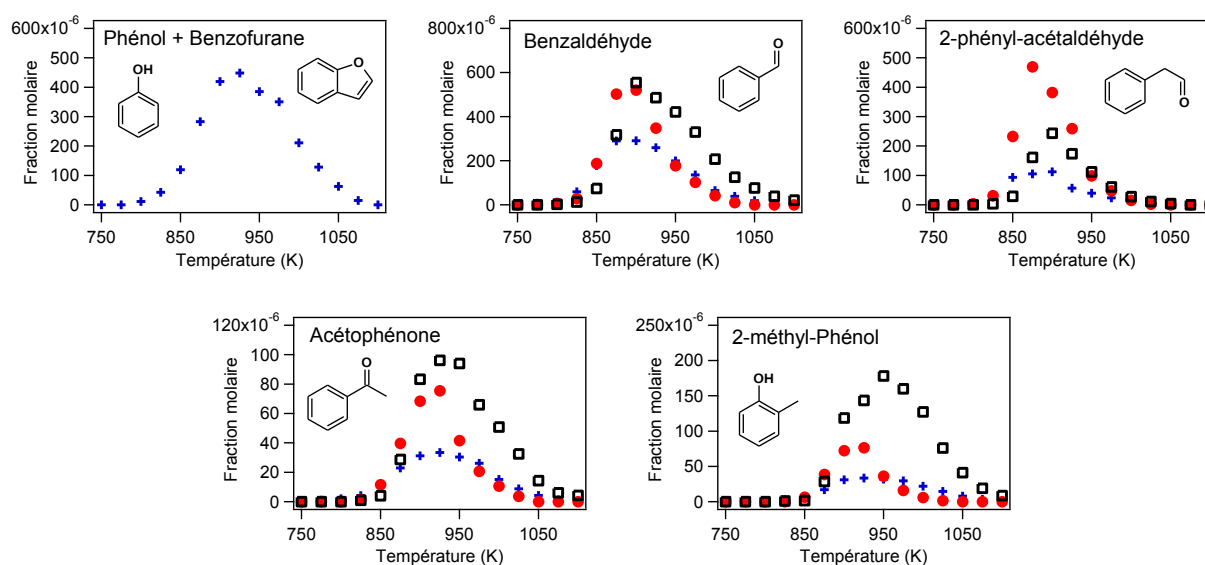


Figure 25: Oxydation de l'éthyl-benzène ($\tau = 2$ s, $P = 800$ Torr, $x_{\text{éthyl-benzène}} = 0,5\%$) : Evolution de la fraction molaire des espèces aromatiques oxygénées à 3 différentes richesses (+: $\phi = 1$; $\bullet$: $\phi = 0,25$; $\square$: $\phi = 2$).

Le profil de fraction molaire de l'éthyl-benzène (Figure 20) ne présente pas de zone de coefficient négatif de température (CNT). En effet, bien que les expériences aient été réalisées sur une zone de températures comprises entre 750 et 1000 K, des tests supplémentaires ont été réalisés à des températures inférieures à 750 K : aucune conversion du réactif et aucun produit n'a été observé. La réactivité apparaît entre 800 et 825 K, selon la richesse, avec une consommation progressive du réactif jusqu'à 975 - 1000 K. La richesse a un léger effet sur la conversion du réactif. En effet, pour un mélange pauvre ($\phi = 0,25$) et stœchiométrique ($\phi = 1$) l'allure des courbes est quasiment identique alors que pour un mélange riche ($\phi = 2$) une réactivité légèrement plus faible est observée.

Les allures des profils de fractions molaires des oxydes de carbone sont semblables pour un mélange pauvre ($\phi = 0,25$) et stœchiométrique ($\phi = 1$) mais très différentes de celles obtenues pour un mélange riche (Figure 20). En effet, pour un mélange pauvre et stœchiométrique, la formation de monoxyde de carbone se fait à partir de 900 K, la concentration passe par un maximum situé entre 950 et 1000 K pour ensuite diminuer jusqu'à devenir nulle. Quant à la formation du dioxyde de carbone, elle se fait après 900 K pour atteindre rapidement un maximum identique. Pour un mélange riche ($\phi = 2$), la concentration en monoxyde de carbone ne cesse d'augmenter entre 850 et 1100 K et la concentration en dioxyde de carbone n'augmente que très légèrement après 900 K (Figure 20).

Les hydrocarbures non-aromatiques obtenus majoritairement sont le méthane et l'éthylène (Figure 21) avec des concentrations maximales respectives de 570 et 760 ppm pour un mélange stœchiométrique. Les concentrations des hydrocarbures non-aromatiques (Figures 21 et 22) contenant deux atomes de carbone et plus (acétylène, éthane, propyne, propène, propadiène, 1,3-butadiène, cyclopentadiène) sont quant à elles faibles (concentration maximale inférieure à 20 ppm dans les conditions stœchiométriques). La formation de ces composés est favorisée dans des conditions riches. L'acétaldéhyde est le principal aldéhyde non-aromatique (Figure 23) avec une fraction molaire maximale d'environ 70 ppm quelle que soit la richesse.

Le benzène, le benzaldéhyde et le styrène sont les principaux composés aromatiques (Figures 24 et 25), avec respectivement un maximum de formation dans les conditions stœchiométriques de 310, 290 et 880 ppm. Alors que la formation de benzène augmente de manière significative lorsque la richesse augmente, la formation de benzaldéhyde et de styrène est légèrement favorisée dans les conditions riches mais globalement la formation de ces deux produits dépend peu de la richesse. Dans des conditions stœchiométriques, d'autres composés aromatiques (Figure 24) (toluène, α -méthylstyrène et cumène) sont formés en faibles quantités (fraction molaire maximale en-dessous de 50 ppm). Le phénylacétaldéhyde (Figure 25) est produit en quantité plus importante (fraction molaire maximale de 110 ppm dans des conditions stœchiométriques), avec une formation favorisée dans le cas d'un mélange pauvre. D'autres composés aromatiques oxygénés (acétophénone, crésols) sont formés en quantités plus faibles (fraction molaire maximale en-dessous de 60 ppm dans les conditions stœchiométriques).

Expérimentalement, il n'est pas possible de séparer les pics de phénol et de benzofurane (temps de rétention trop proches dans les conditions d'analyse et donc un ordre d'élution difficile à déterminer). Dans les conditions stœchiométriques, il était possible de quantifier la somme de phénol et de benzofurane (Figure 25) sur la colonne HP-PlotQ, normalement non prédisposée à la quantification de ces espèces lourdes. Plusieurs mois plus tard, lorsque les expériences à une richesse de 0,25 et 2 ont été réalisées, il n'était plus possible de les quantifier (usure de la colonne). Sur la colonne HP-5, ces composés sortent exactement au même temps de rétention et ne possèdent pas le même nombre d'atomes de carbone effectif ; une quantification est donc impossible. C'est pourquoi sur la figure 25, n'est représentée que la somme dans les conditions stœchiométriques de ces 2 composés formés en quantité abondante (fraction molaire maximale de 400 ppm dans les conditions stœchiométriques).

c. Influence de la pression sur l'oxydation de l'éthyl-benzène

L'étude de l'oxydation de l'éthyl-benzène a été réalisée dans les mêmes conditions que celles présentées dans le paragraphe précédent, mais cette fois uniquement dans les conditions stœchiométriques et à une pression de 6 bar ($\tau = 2$ s ; $\varphi = 1$; $x = 0,5\%$; $T = 750 - 1100$ K ; **P = 6 bar**). Une comparaison des résultats obtenus à 1,06 et 6 bar peut donc être effectuée et permet d'observer et de commenter l'influence de la pression. Les conditions expérimentales de ces deux études étaient les suivantes :

- $\tau = 2$ s ; $\varphi = 1$; $x = 0,5\%$; $T = 750 - 1100$ K ; **P = 1,06 bar** (résultats présentés précédemment)
- $\tau = 2$ s ; $\varphi = 1$; $x = 0,5\%$; $T = 750 - 1100$ K ; **P = 6 bar**

Lors de cette étude, à une pression de 6 bar, aucun nouveau produit n'a été détecté ; on observe toujours la présence des 26 produits de réaction détectés lors de l'étude réalisée à 1,06 bar (cf. tableau 10). Cependant, à une pression de 6 bar, le 1-butène, n'est pas quantifiable (concentration trop faible). Les figures 26 à 31 montrent l'évolution de la fraction molaire des réactifs (éthyl-benzène et oxygène) et des différents produits de réaction avec la température, pour des pressions de 1,06 et 6 bar.

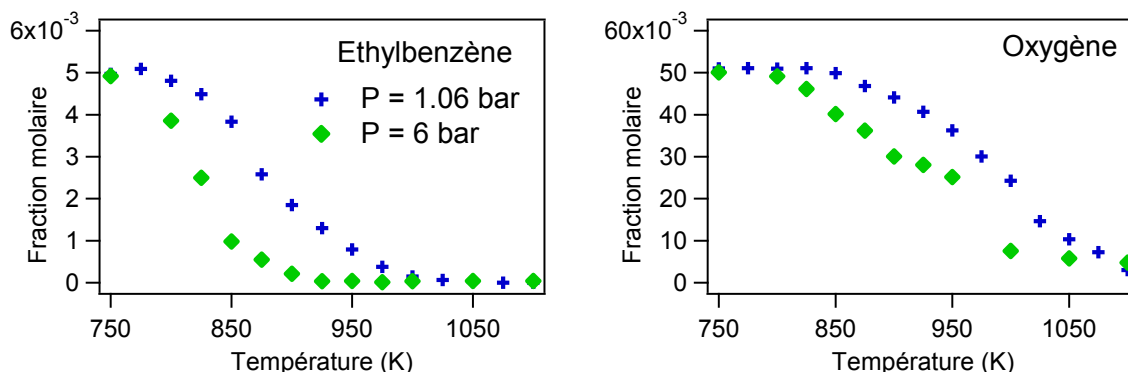


Figure 26: Oxydation de l'éthyl-benzène ($\phi = 1$, $\tau = 2$ s, $P = 1,06$ et 6 bar, $x_{\text{éthyl-benzène}} = 0,5\%$) : Evolution de la fraction molaire des réactifs à 2 pressions différentes (+: $P = 1,06$ bar ; ♦: $P = 6$ bar).

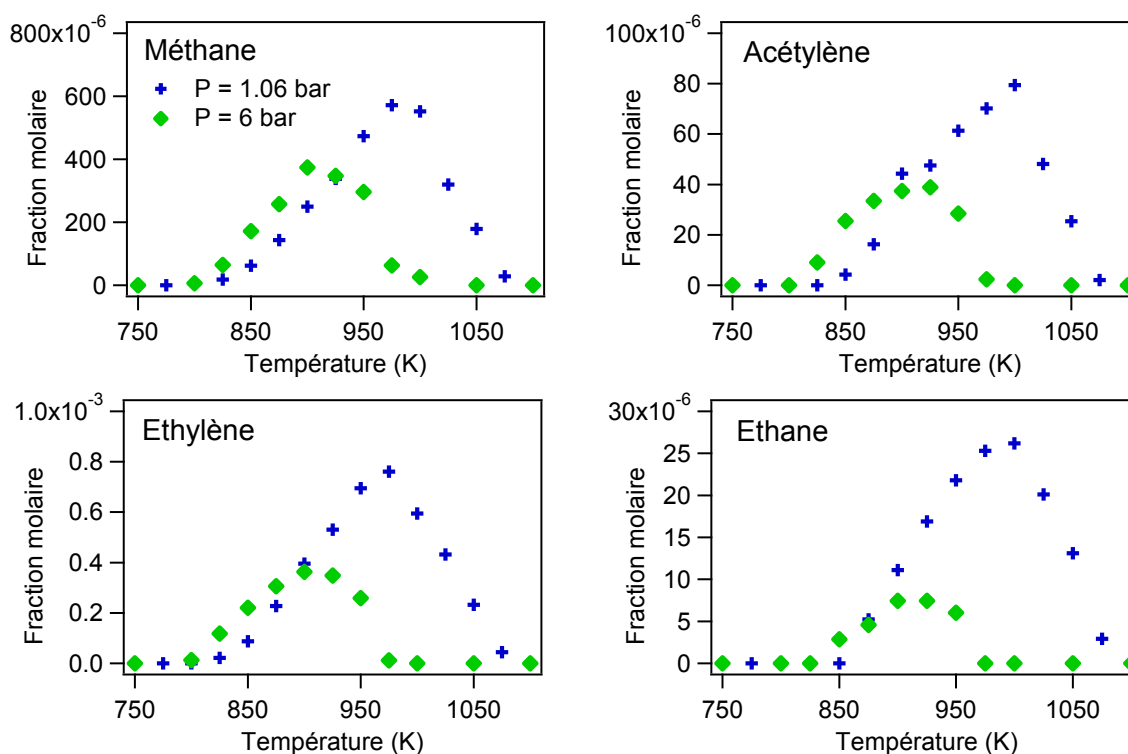


Figure 27: Oxydation de l'éthyl-benzène ($\phi = 1$, $\tau = 2$ s, $P = 1,06$ et 6 bar, $x_{\text{éthyl-benzène}} = 0,5\%$) : Evolution de la fraction molaire du méthane et des composés en C₂ à 2 pressions différentes (+: $P = 1,06$ bar ; ♦: $P = 6$ bar).

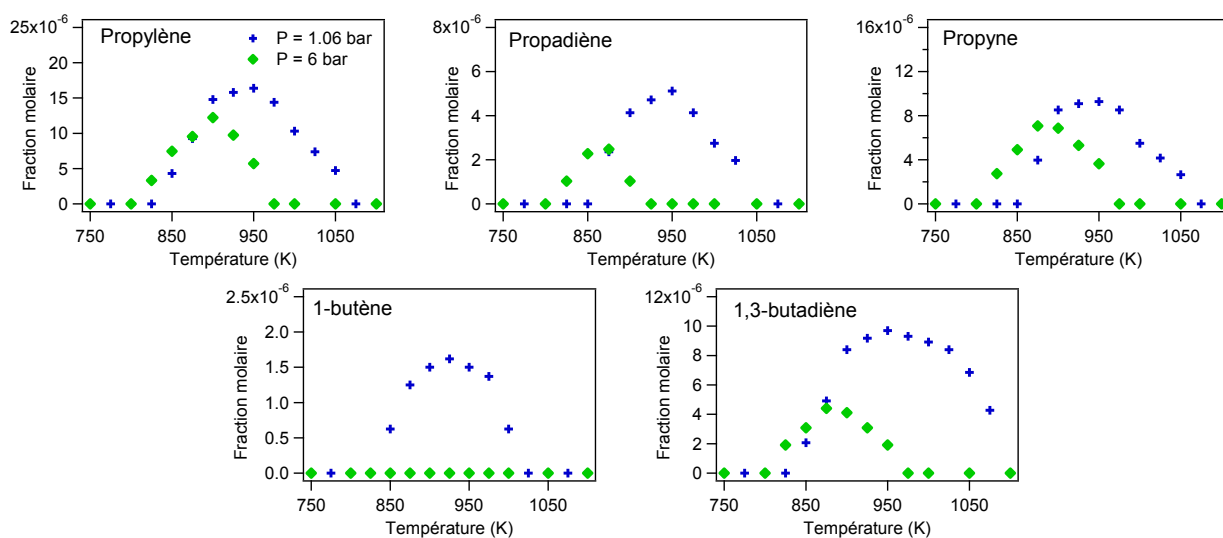


Figure 28: Oxydation de l'éthyl-benzène ($\phi = 1$, $\tau = 2$ s, $P = 1,06$ et 6 bar, $x_{\text{éthyl-benzène}} = 0,5\%$) : Evolution de la fraction molaire des composés en C₃ et C₄ à 2 pressions différentes (+: P = 1,06 bar ; ♦: P = 6 bar).

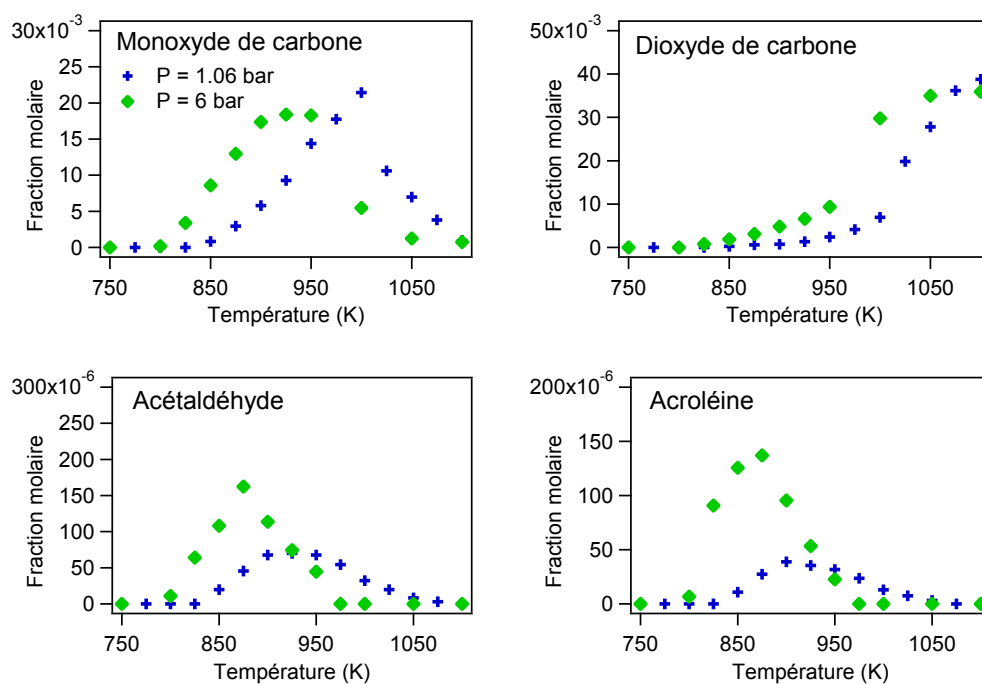


Figure 29: Oxydation de l'éthyl-benzène ($\phi = 1$, $\tau = 2$ s, $P = 1,06$ et 6 bar, $x_{\text{éthyl-benzène}} = 0,5\%$) : Evolution de la fraction molaire des petites espèces oxygénées (+: P = 1,06 bar ; ♦: P = 6 bar).

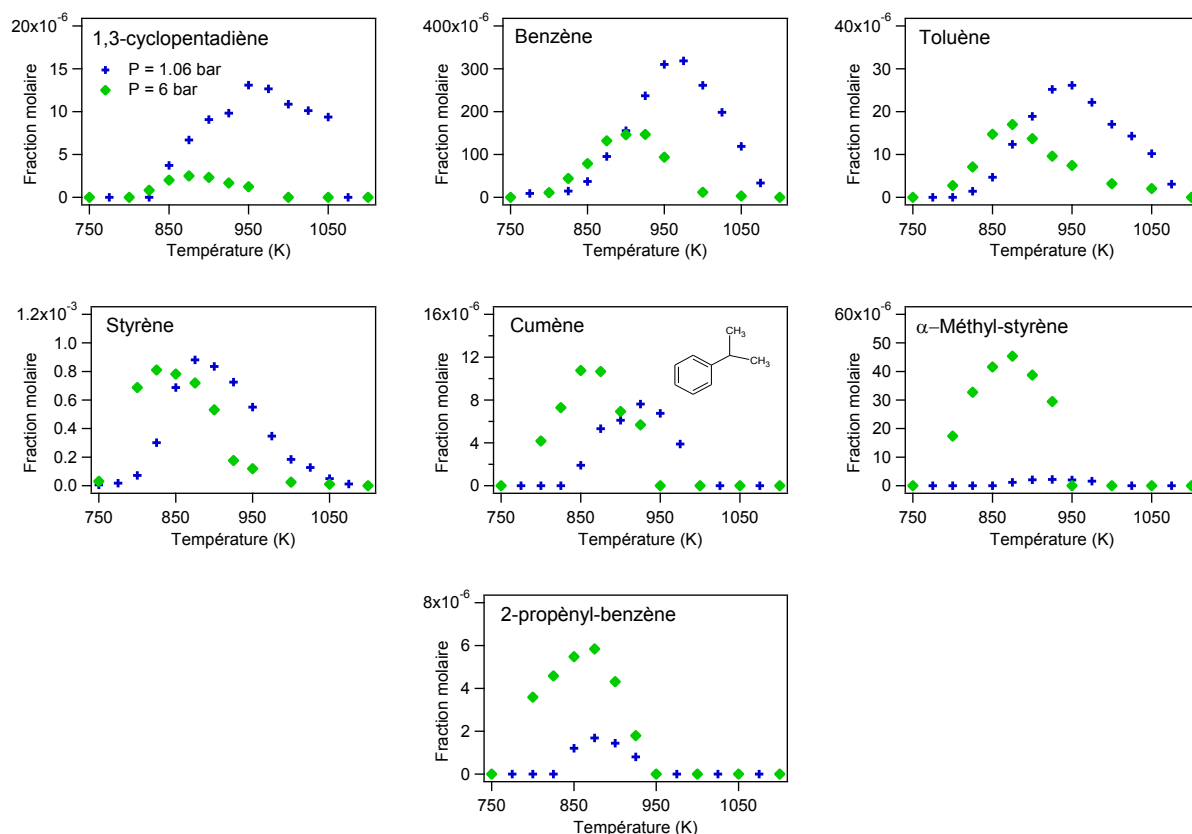


Figure 30: Oxydation de l'éthyl-benzène ($\varphi = 1$, $\tau = 2$ s, $P = 1,06$ et 6 bar, $x_{\text{éthyl-benzène}} = 0,5\%$) : Evolution de la fraction molaire des espèces aromatiques oxygénées (+: $P = 1,06$ bar ; ♦: $P = 6$ bar).

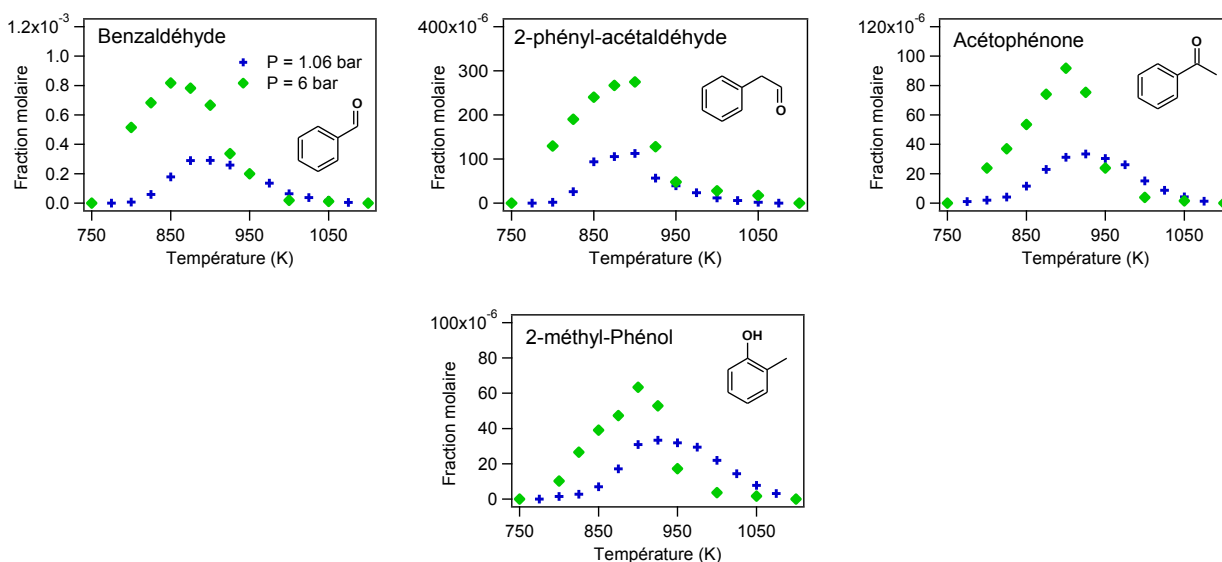


Figure 31: Oxydation de l'éthyl-benzène ($\varphi = 1$, $\tau = 2$ s, $P = 1,06$ et 6 bar, $x_{\text{éthyl-benzène}} = 0,5\%$) : Evolution de la fraction molaire des espèces aromatiques non oxygénées (+: $P = 1,06$ bar ; ♦: $P = 6$ bar).

La réactivité apparaît plus tôt à une pression de 6 bar, entre 750 et 800 K. Ce décalage de réactivité de 25 à 50 K s'observe sur la consommation du réactif (Figure 26) mais surtout sur la formation des différents produits de réaction (Figures 27 à 31). De plus, l'éthylbenzène est consommé plus rapidement à une pression de 6 bar, notamment entre 800 et 850 K où on observe une pente importante sur le profil de fraction molaire. Ce phénomène s'observe également sur la consommation d'oxygène.

A 6 bar, les produits oxygénés (Figures 29 et 31) sont formés en plus grande quantité (jusqu'à un facteur 2 sur le maximum de formation), à l'exception du monoxyde et du dioxyde de carbone. Ces deux oxydes de carbone sont également formés à une température plus basse (entre 25 et 50 K) à 6 bar. Le méthane et les hydrocarbures en C_2 à C_5 (Figures 27, 28 et 30) sont quant à eux produits en quantités inférieures (facteur 2 à 3). Le maximum de formation du styrène reste inchangé, la formation de cumène est légèrement favorisée alors que la formation de l' α -méthylstyrène et du 2-propényl-benzène est fortement favorisée à 6 bar (Figure 30).

Une augmentation de la pression de 1,06 à 6 bar a une influence non négligeable sur la réactivité de l'éthyl-benzène. Par conséquent, pour mieux apprécier cette influence, de nouvelles expériences ont été menées à une température constante en faisant varier la pression entre 1,06 et 10 bar. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- $\phi = 1$, $\tau = 2$ s, $P = 1,06 - 10$ bar, $x_{\text{éthyl-benzène}} = 0,5\%$, $T = 900$ et 950 K

La figure 32 montre l'évolution de la fraction molaire des réactifs (éthyl-benzène et oxygène) et des principaux produits de réaction avec la pression, à des températures de 900 et 950 K. Uniquement les réactifs et les oxydes de carbone sont représentés sur cette figure, les données relatives aux autres produits sont consignées dans les tableaux en annexe (annexe B4).

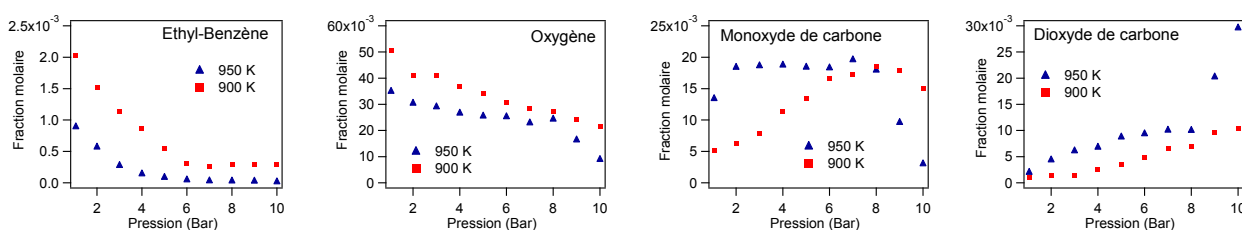


Figure 32: Oxydation de l'éthyl-benzène ($\phi = 1$, $\tau = 2$ s, $P = 1,06 - 10$ bar, $x_{\text{éthyl-benzène}} = 0,5\%$, $T = 900$ et 950 K) : Evolution de la fraction molaire des réactifs et des oxydes de carbone (▲: 950 K ; ■: 900 K)

Lorsque la pression augmente, les fractions molaires des réactifs non consommés diminuent. Cette diminution révèle une influence significative de la pression sur la réactivité. A partir de 6 bar, la fraction molaire d'éthyl-benzène n'évolue plus, tout l'éthyl-benzène étant consommé à 950 K. La fraction molaire du dioxyde de carbone augmente avec la pression aux deux températures. A 950 K, entre 8 et 10 bar, on note une augmentation brusque de la concentration en CO_2 alors que les concentrations en CO et O_2 diminuent fortement : ceci est dû à la réaction d'oxydation du CO en CO_2 . A 1,06 bar, cette réaction a lieu à une température de 1000-1025 K, soit un décalage en température d'environ 50 K avec les résultats obtenus au cours de cette étude à une pression supérieure à 8 bar (Figure 20).

d. Influence de la richesse sur l'oxydation de l'éthyl-benzène à 10 bar

L'étude de l'oxydation de l'éthyl-benzène a également été réalisée à une pression de 10 bar dans un réacteur auto-agité par jets gazeux ($\tau = 2$ s ; $\phi = 0,25, 1$ et 2 ; $x = 0,1\%$; $T = 750 - 1100$ K ; **$P = 10$ bar**). A cette pression, on ne fixe plus la concentration initiale en éthyl-benzène à 0,5% mais à 0,1%. Quelques tests ont été effectués à 0,5% mais l'exothermicité dans le réacteur était trop importante, ce qui engendrait des problèmes sur l'homogénéité en température, mais aussi des risques d'explosion.

Les réactifs (éthyl-benzène et oxygène) ainsi que les produits de réaction ont été analysés en ligne par chromatographie en phase gazeuse. Ces espèces sont celles répertoriées dans le tableau 10. Cependant, dans ces conditions, le propadiène et le 1-butène, bien que détectés, ne sont pas quantifiables (concentrations trop faibles).

La figure 33 montre l'évolution de la fraction molaire des réactifs (éthyl-benzène et oxygène) et des principaux produits de réaction avec la température. Les données relatives aux autres produits de réactions se trouvent dans les tableaux en annexe (annexe B2).

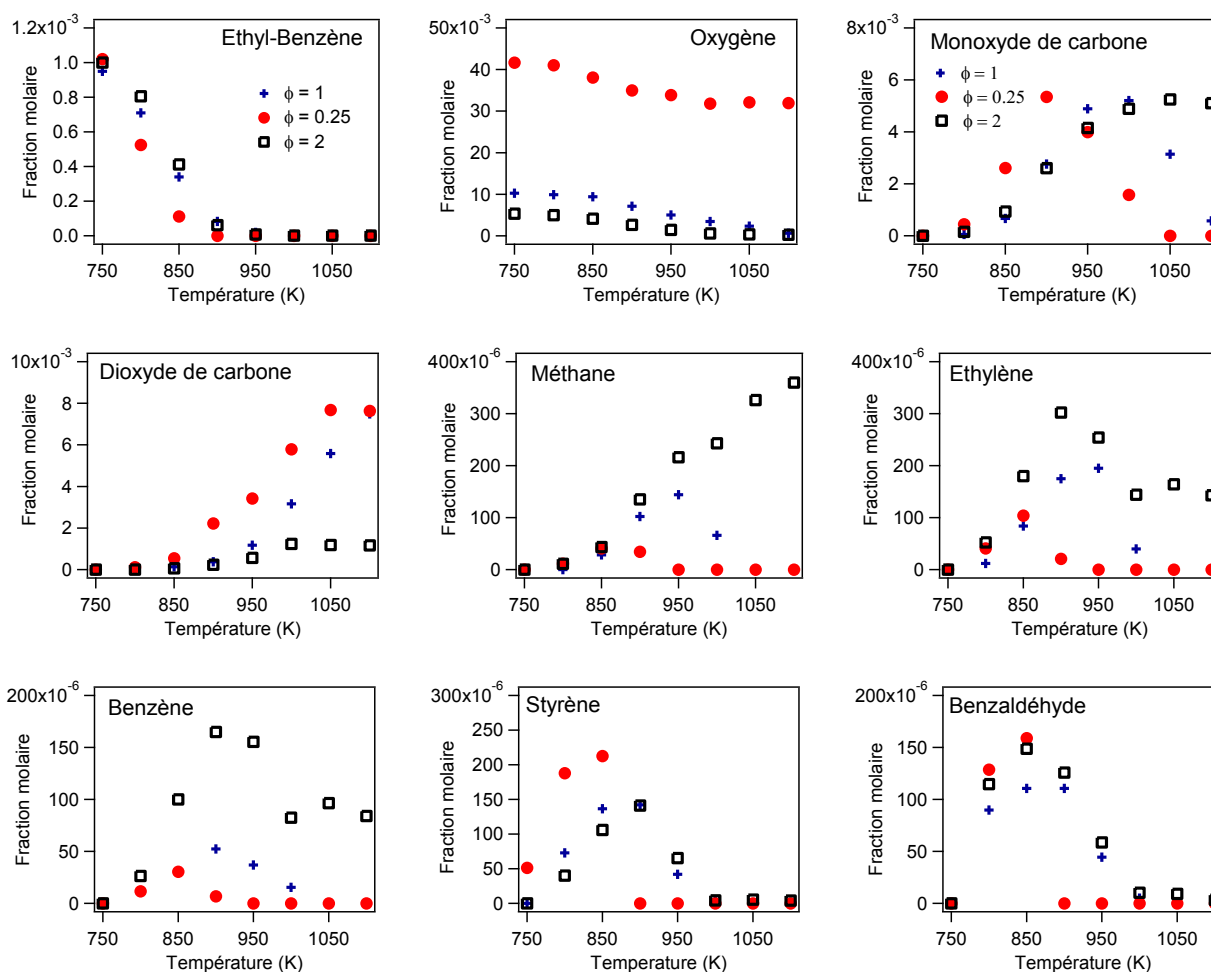


Figure 33: Oxydation de l'éthyl-benzène ($\tau = 2$ s, $P = 10$ bar, $x_{\text{éthyl-benzène}} = 0,1\%$) : Evolution de la fraction molaire des réactifs et des principaux produits à 3 différentes richesses (+: $\phi = 1$; •: $\phi = 0,25$; □: $\phi = 2$).

Comme à pression atmosphérique, la richesse a un léger effet sur la conversion du réactif (Figure 33). Pour un mélange riche ($\phi = 2$) et stœchiométrique ($\phi = 1$) l'allure des courbes est quasiment identique alors que pour un mélange pauvre ($\phi = 0,25$) une réactivité légèrement plus importante est observée. La réactivité démarre à 750 K avec une consommation rapide de l'éthyl-benzène jusqu'à 875 K où la conversion est totale. La réactivité démarre environ 50 K plus tôt que lors des expériences à pression atmosphérique. Les produits obtenus majoritairement sont identiques à ceux obtenus lors de l'oxydation à pression atmosphérique. De plus, la position respective des courbes aux trois richesses est également identique, aussi bien sur les maxima de formation que sur les températures d'apparition des différents produits de réaction.

Bien qu'une comparaison quantitative avec les résultats obtenus à pression atmosphérique ne puisse être réalisée (fractions initiales d'éthyl-benzène dans le réacteur différentes, respectivement 0,5 et 0,1% à pression atmosphérique et à 10 bar) une comparaison qualitative peut tout de même être effectuée sur la distribution des produits obtenus. Un rapport d'environ 3,5 à 7 sur les maxima de formation est obtenu pour de nombreux produits (par exemple des concentrations respectives de 310

et 880 ppm de benzène et styrène à pression atmosphérique alors qu'à 10 bar ces concentrations sont de 52 et 142 ppm). Cependant, les produits oxygénés échappent à cette règle (rapports entre les maximas très inférieurs à 5), à l'exception du monoxyde et dioxyde de carbone. Cette observation avait déjà été relevée dans le paragraphe précédent où des expériences à 1,06 et 6 bar avaient été menées dans les mêmes conditions. Le tableau 12 donne les maximas de formation des produits d'oxydation de l'éthyl-benzène dans les conditions stœchiométriques à une pression de 1,06 et 10 bar.

Tableau 12: Maxima de formation des produits de réaction lors de l'oxydation de l'éthyl-benzène dans deux conditions différentes ($\tau = 2$ s ; $\varphi = 1$; $x = 0,5\%$; $T = 750 - 1100$ K ; $P = 1,06$ bar et $\tau = 2$ s ; $\varphi = 1$; $x = 0,1\%$; $T = 750 - 1100$ K ; $P = 10$ bar).

Produits de réaction	Maxima en ppm 1,06 bar ; $\varphi = 1$	Maxima en ppm 10 bar ; $\varphi = 1$	Rapport entre les maximas	Rapport « normés » entre les maximas (/5)
Acétaldéhyde	70	34	2,1	0,4
Acroléine	40	25	1,6	0,3
Benzaldéhyde	290	110	2,6	0,5
Acétophénone	33	21	1,6	0,3
2-Méthyl-phénol	33	31	1,1	0,2
2-phényl-acétaldéhyde	112	42	2,6	0,5
Monoxyde de carbone	21430	5200	4,1	0,8
Dioxyde de carbone	39000	7500	5,2	1
Méthane	572	143	4	0,8
Acétylène	79	17	4,6	0,9
Ethylène	761	200	3,8	0,8
Ethane	26	5	5,2	1,
Propène	16	5	3,2	0,6
Allène	5	0	-	-
Propyne	9	2	4,5	0,9
1-butène	2	0	-	-
1,3-butadiène	10	2	5	1
1,3-cyclopentadiène	13	2	6,5	1,3
Benzène	320	52	6,2	1,2
Toluène	26	8	3,2	0,6
Styrène	882	142	6,2	1,2
Cumène	8	5	1,6	0,3
α -Méthyl-styrène	2	14	0,1	0,02
2-propényl-benzène	2	4	0,5	0,1

Dans le tableau, on observe également que l'augmentation de la pression dans le cas de l'oxydation de l'éthyl-benzène favorise légèrement la formation de cumène et fortement la formation d' α -méthyl-styrène et de 2-propényl-benzène. Cette observation avait déjà été relevée dans le paragraphe précédent où des expériences à 1,06 et 6 bar avaient été menées dans les mêmes conditions.

e. Conclusion sur l'oxydation de l'éthyl-benzène

L'oxydation de l'éthyl-benzène a été réalisée dans un réacteur auto-agité par jets gazeux. Les produits de réaction ont été analysés directement en ligne par chromatographie en phase gazeuse. Ces produits, au nombre de 26, sont formés dans toutes les conditions expérimentales testées lors de cette étude. A ces produits, s'ajoutent 4 espèces uniquement détectées (concentration < 0,1 ppm). Aucune zone de coefficient négatif de température (CNT) n'a été observée dans les conditions étudiées.

La richesse a une légère influence sur la consommation du réactif mais une influence significative sur la formation de certains produits de réaction (par exemple la formation de benzène, de 1,3-cyclopentadiène, de toluène, de méthane et des composés en C₂ est fortement favorisée dans le cas d'un mélange pauvre). L'influence de la richesse est identique à pression atmosphérique et à une pression de 10 bar. En effet, la position relative des courbes aux 3 richesses est respectée aussi bien sur les maxima de formation que sur l'apparition de la réactivité.

La pression a une influence importante sur la réactivité. En effet, les mêmes expériences à des pressions de 1,06 bar et 6 bar montrent que la réactivité apparaît à plus basse température : de 25 à 50 K à une pression de 6 bar. A une pression de 10 bar, la réactivité démarre 50 K plus bas qu'à 1 bar, cependant les expériences n'étaient pas réalisées exactement dans les mêmes conditions (fraction molaire en entrée d'éthyl-benzène 5 fois plus faible à 10 bar). La formation des composés oxygénés est favorisée lorsque la pression augmente (jusqu'à un facteur 2 sur les maxima de concentration lorsque la pression augmente de 1,06 à 6 bar).

Cette étude expérimentale sur l'oxydation de l'éthyl-benzène est la première à avoir été réalisée en réacteur parfaitement agité. Les données expérimentales obtenues ont permis de valider un mécanisme cinétique détaillé de l'oxydation de l'éthyl-benzène (cf. chapitre IV) qui après implémentation dans le logiciel EXGAS servira de base à la génération automatique des mécanismes d'oxydation des autres composés alkyl-aromatiques.

2. Oxydation du *n*-butyl-benzène dans un réacteur auto-agité par jets gazeux

a. Conditions expérimentales

L'étude de l'oxydation du *n*-butyl-benzène a été réalisée à différentes pressions, températures, richesses et concentrations en hydrocarbure en entrée du réacteur. Dans les prochains paragraphes, les résultats obtenus sont exposés et commentés. Le tableau 13 présente les différentes conditions expérimentales dans lesquelles l'oxydation du *n*-butyl-benzène a été réalisée.

Tableau 13: Conditions expérimentales pour l'étude de l'oxydation du *n*-butyl-benzène.

Expérience	τ (s)	ϕ	$X_{n\text{-butyl-benzène}}$ (%)	T (K)	P (bar)
1	2	0,25, 1, 2	0,4	500 - 1100	1,06
2	2	0,25, 1, 2	0,08	550 - 1100	10

b. Influence de la richesse sur l'oxydation du *n*-butyl-benzène à pression atmosphérique

L'étude de l'oxydation du *n*-butyl-benzène a été réalisée dans un réacteur auto-agité par jets gazeux ($\tau = 2$ s ; $\phi = 0,25, 1$ et 2 ; $x = 0,4\%$; $T = 500 - 1100$ K ; $P = 800$ Torr). Les réactifs (*n*-butyl-benzène et oxygène) ainsi que 33 produits de réaction ont été analysés en ligne par chromatographie en phase gazeuse, mais également après piégeage (cf. chapitre II). Ces espèces sont répertoriées dans le tableau 14. A ces dernières s'ajoutent 8 autres espèces non quantifiables (concentration $< 0,1$ ppm) mais détectées par spectrométrie de masse : la 1-phénylbut-3-èn-2-one, la 1-phénylbutan-1-one, la 1-phénylbutan-2-one, la 1-phénylbutan-3-one, le 4-phénylbutanal, le 3-phényltétrahydrofuran, le 2-éthyl-3-phényloxirane et le 2-benzyl-3-méthylloxirane. Ces espèces possèdent le même squelette carboné que le réactif avec un atome d'oxygène en plus. Elles sont représentées dans le tableau 15.

Les figures 34 à 40 montrent l'évolution des fractions molaires des réactifs (*n*-butyl-benzène et oxygène) et des différents produits de réaction avec la température.

Des simulations ont été ajoutées sur les profils expérimentaux de fraction molaire, elles ont été effectuées à partir d'un mécanisme cinétique détaillé de la littérature (Husson et col., 2012) en utilisant le logiciel CHEMKIN II (Kee et col., 1993) et son module PSR. Ce mécanisme a été validé grâce à des résultats obtenus à pression atmosphérique en réacteur auto-agité par jets gazeux (résultats obtenus dans le cadre de ma thèse), à des résultats en machine à compression rapide et en tube à onde de choc ainsi que des résultats obtenus en flamme laminaire pré-mélangé (Pousse et col., 2009), en réacteur piston (Brezinsky et al., 1988) et en réacteur auto-agité par jets gazeux à 10 bar (Diévert et Dagaut, 2011).

Tableau 14: Produits de réaction quantifiés lors de l'oxydation du *n*-butyl-benzène dans un réacteur auto-agité par jets gazeux ($T = 500 - 1100$ K, $\tau = 2$ s, $P = 800$ Torr, $x_{n\text{-butyl-benzène}} = 0,4\%$).

Alcanes et oxydes de carbone	méthane, éthane, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone
1-Oléfines	éthylène, propylène, 1-butène
Autres hydrocarbures linéaires insaturés	acétylène, propadiène, 1,3-butadiène, propyne
Aldéhydes	acétaldéhyde, acroléine (2-propenal), propanal
Aromatiques	benzène, styrène, éthyl-benzène, toluène, 1-propényl-benzène, indane, indène, 1-butényl-benzène, 2-butényl-benzène, 3-butényl-benzène, tétraline, 1,4- dihydronaphtalène, naphtalène
Aromatiques oxygénés	phénol, benzaldéhyde, 2-méthyl-phénol, benzofurane, 2-phényl-acétaldéhyde, acétophénone

Tableau 15: Molécules détectées par GC-MS mais non quantifiées lors de l'oxydation du *n*-butyl-benzène dans un réacteur auto-agité par jets gazeux ($T = 500 - 1100$ K, $\tau = 2$ s, $P = 800$ Torr, $x_{n\text{-butyl-benzène}} = 0,4\%$).

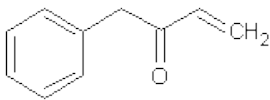
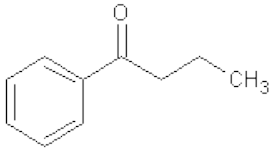
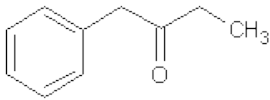
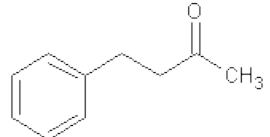
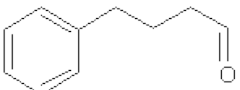
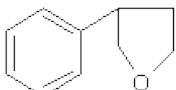
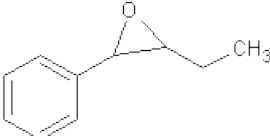
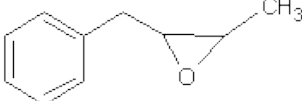
Nom de la molécule	Structure
1-phénylbut-3-èn-2-one	
1-phénylbutan-1-one	
1-phénylbutan-2-one	
1-phénylbutan-3-one	

Tableau 15 (suite) : Molécules détectées par GC-MS mais non quantifiées lors de l'oxydation du *n*-butyl-benzène dans un réacteur auto-agité par jets gazeux ($T = 500 - 1100$ K, $\tau = 2$ s, $P = 800$ Torr, $x_{n\text{-butyl-benzène}} = 0,4\%$).

Nom de la molécule	Structure
4-phénylbutanal	
3-phényltétrahydrofuran	
2-éthyl-3-phényloxirane	
2-benzyl-3-méthylloxirane	

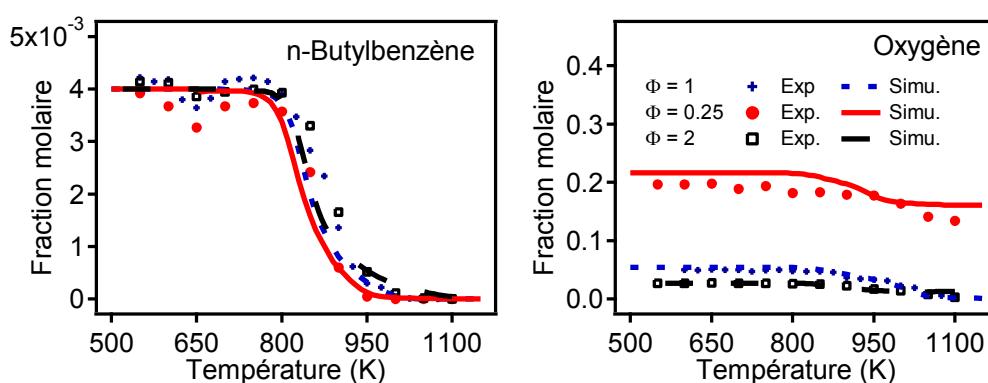


Figure 34: Oxydation du *n*-butyl-benzène ($\tau = 2$ s, $P = 800$ Torr, $x_{n\text{-butyl-benzène}} = 0,4\%$) : Evolution de la fraction molaire des réactifs à trois richesses (+: $\phi = 1$; ●: $\phi = 0,25$; □: $\phi = 2$) et comparaison avec les profils simulés à partir d'un modèle cinétique de la littérature (Husson et col., 2012).

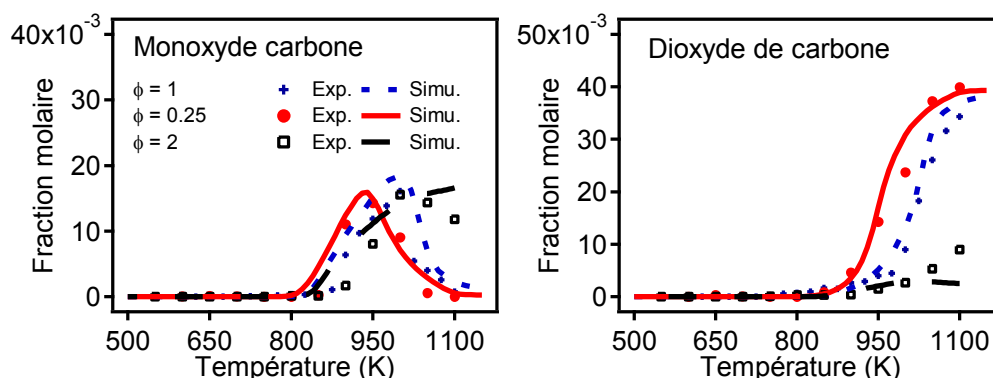


Figure 35: Oxydation du *n*-butyl-benzène ($\tau = 2$ s, $P = 800$ Torr, $x_{n\text{-butyl-benzène}} = 0,4\%$) : Evolution de la fraction molaire des oxydes de carbone (+: $\phi = 1$; •: $\phi = 0,25$; □: $\phi = 2$) et comparaison avec les profils simulés à partir d'un modèle cinétique de la littérature (Husson et col., 2012).

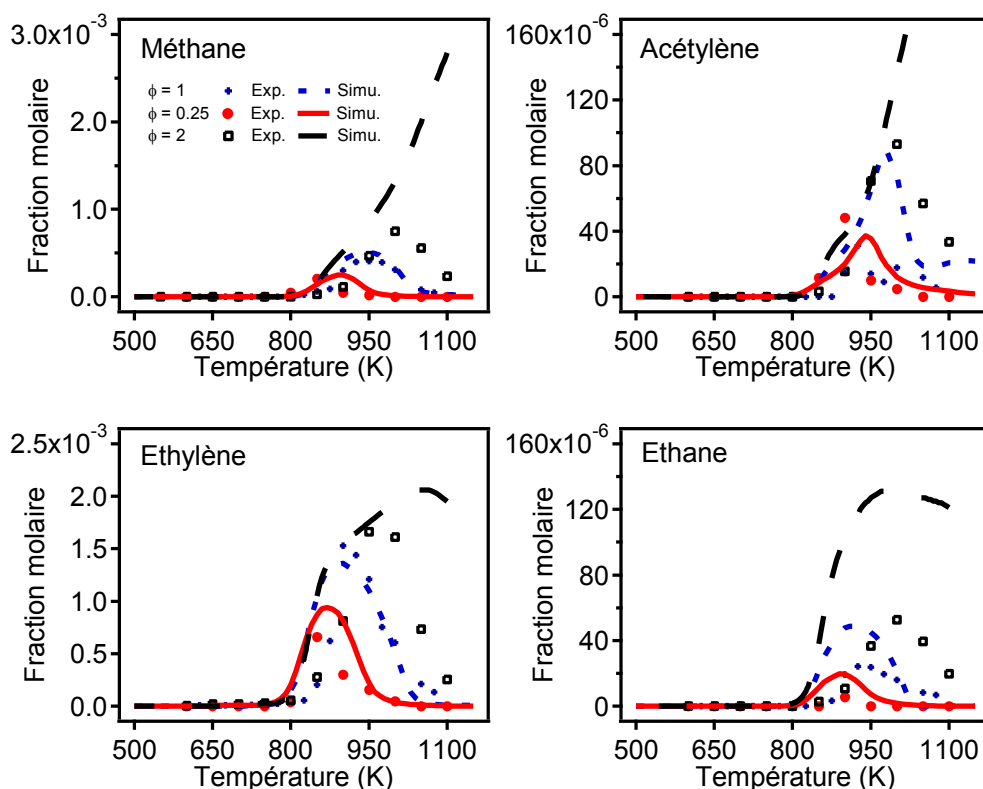


Figure36: Oxydation du *n*-butyl-benzène ($\tau = 2$ s, $P = 800$ Torr, $x_{n\text{-butyl-benzène}} = 0,4\%$) : Evolution de la fraction molaire des composés en C_1 et C_2 (+: $\phi = 1$; •: $\phi = 0,25$; □: $\phi = 2$) et comparaison avec les profils simulés à partir d'un modèle cinétique de la littérature (Husson et col., 2012).

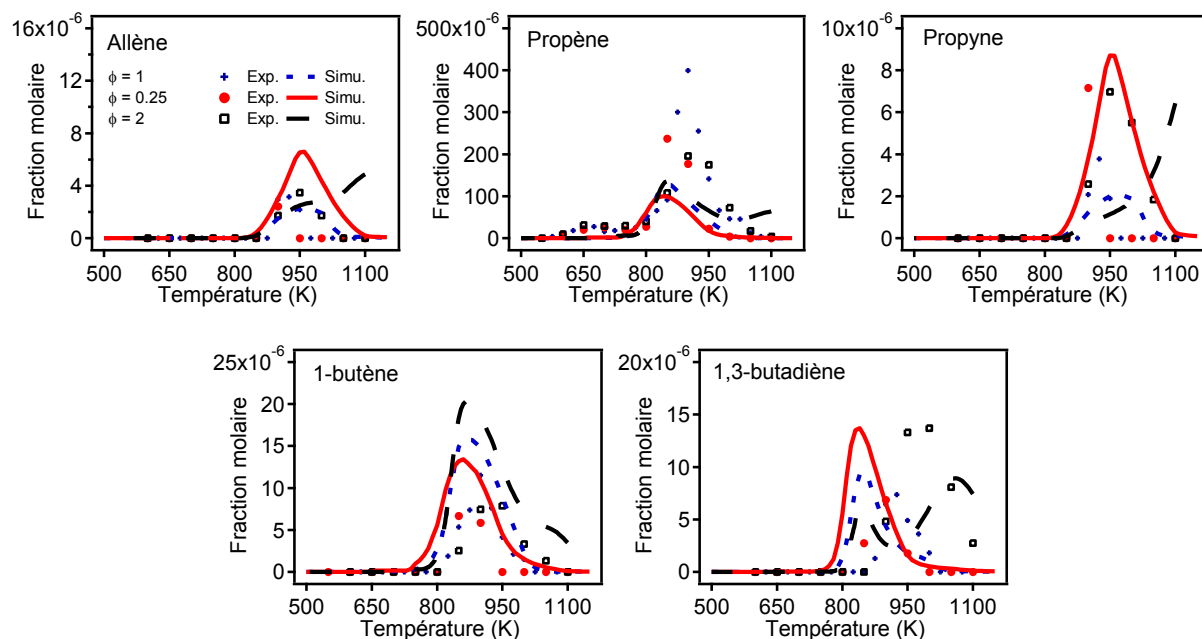


Figure 37: Oxydation du *n*-butyl-benzène ($\tau = 2$ s, $P = 800$ Torr, $x_{n\text{-butyl-benzène}} = 0,4\%$) : Evolution de la fraction molaire des composés en C_3 et C_4 (+: $\phi = 1$; •: $\phi = 0,25$; □: $\phi = 2$) et comparaison avec les profils simulés à partir d'un modèle cinétique de la littérature (Husson et col., 2012).

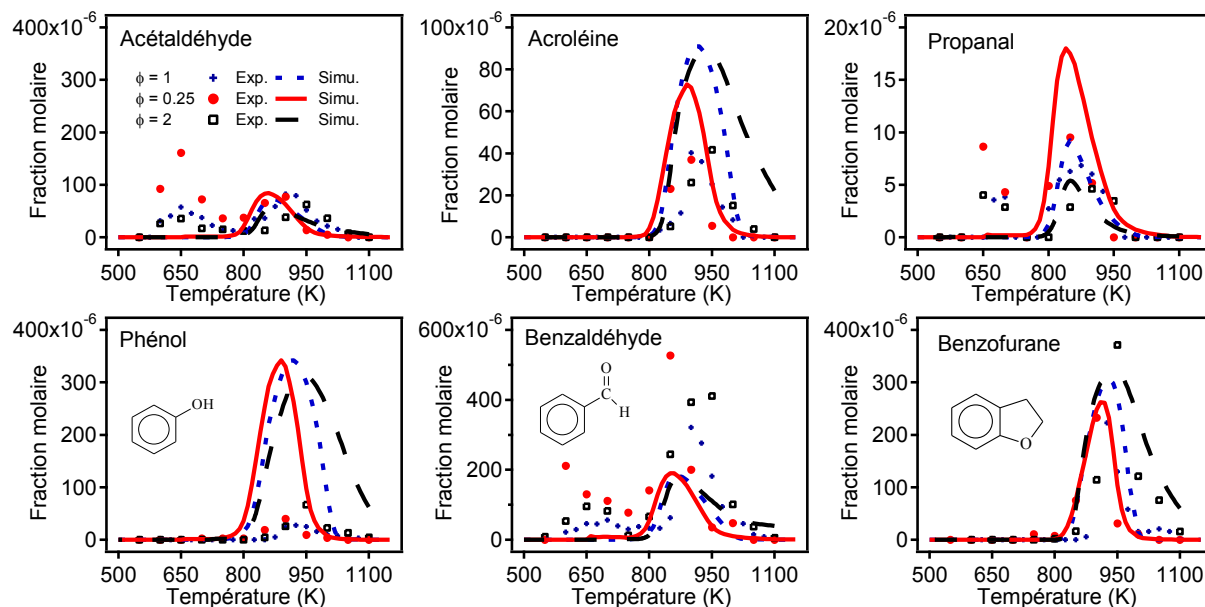


Figure 38: Oxydation du *n*-butyl-benzène ($\tau = 2$ s, $P = 800$ Torr, $x_{n\text{-butyl-benzène}} = 0,4\%$) : Evolution de la fraction molaire des aldéhydes, du phénol et du benzofurane (+: $\phi = 1$; •: $\phi = 0,25$; □: $\phi = 2$) et comparaison avec les profils simulés à partir d'un modèle cinétique de la littérature (Husson et col., 2012).

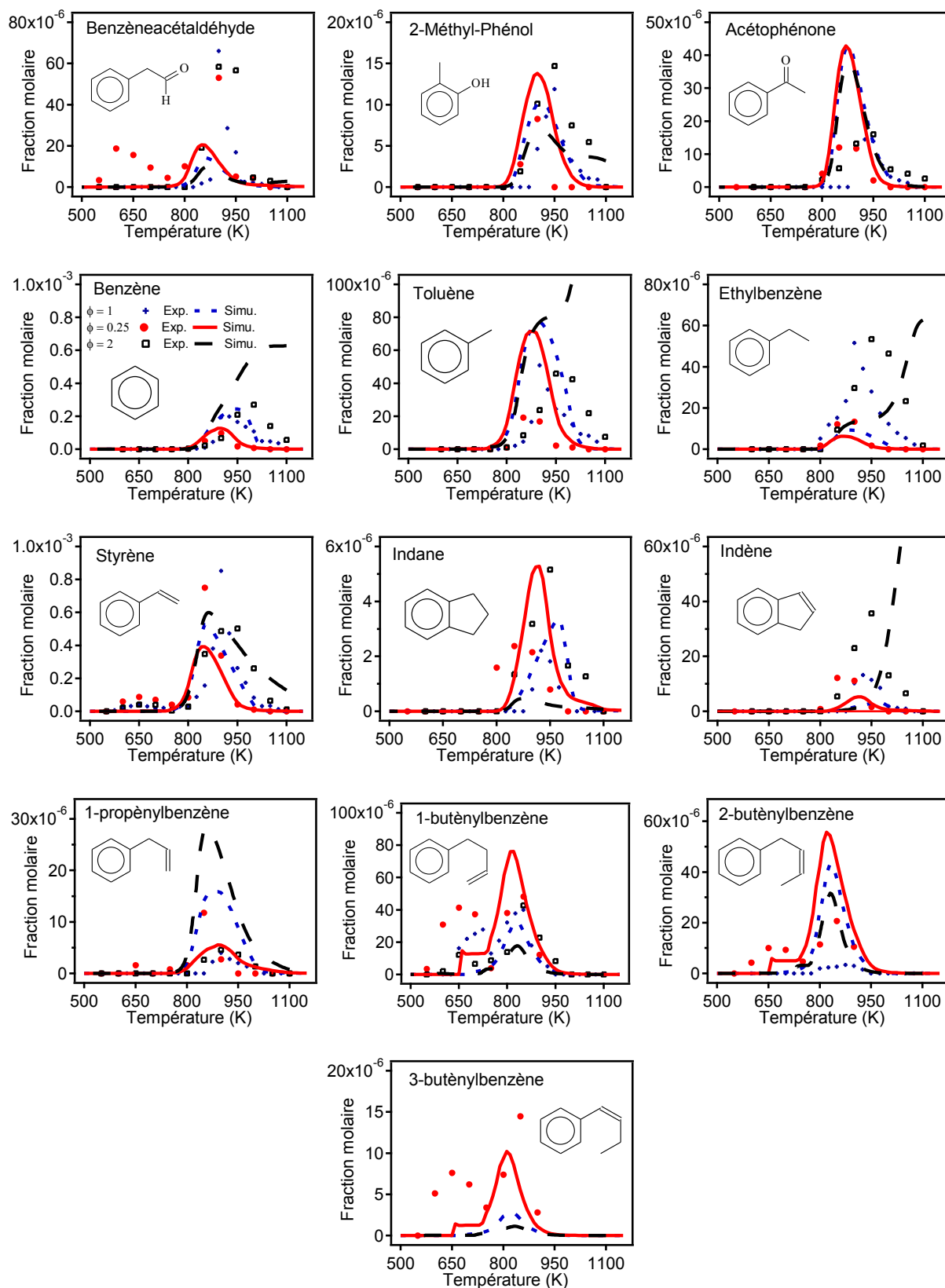


Figure 39: Oxydation du *n*-butyl-benzène ($\tau = 2$ s, $P = 800$ Torr, $x_{n\text{-butyl-benzène}} = 0,4\%$) : Evolution de la fraction molaire des composés aromatiques (+: $\phi = 1$; •: $\phi = 0,25$; □: $\phi = 2$) et comparaison avec les profils simulés à partir d'un modèle cinétique de la littérature (Husson et col., 2012).

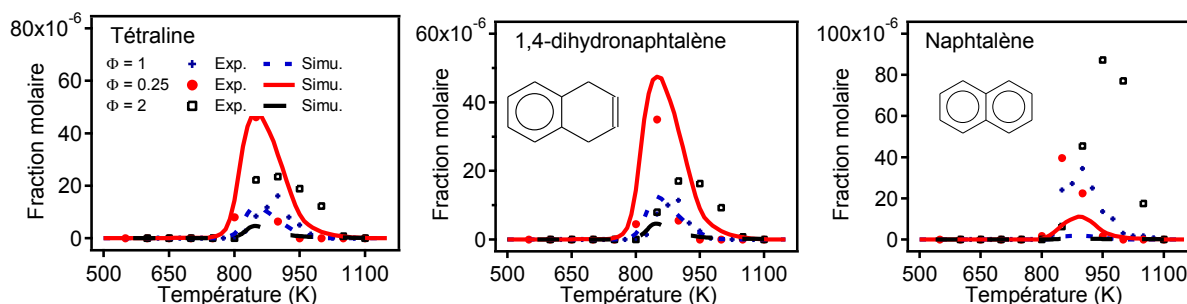


Figure 40: Oxydation du *n*-butyl-benzène ($\tau = 2$ s, $P = 800$ Torr, $x_{n\text{-butyl-benzène}} = 0,4\%$) : Evolution de la fraction molaire des composés aromatiques (2^{ème} partie) (+: $\phi = 1$; ●: $\phi = 0,25$; □: $\phi = 2$) et comparaison avec les profils simulés à partir d'un modèle cinétique de la littérature (Husson et col., 2012).

Le profil de fraction molaire expérimental du *n*-butyl-benzène (Figure 34) fait apparaître une légère zone de coefficient négatif de température (CNT). La réactivité démarre entre 550 et 600 K selon la richesse. Dans la zone du CNT, une conversion maximale du réactif est obtenue à 650 K quelle que soit la richesse. La réactivité décroît ensuite jusqu'à redevenir nulle pour un mélange riche et stœchiométrique et quasiment nulle pour un mélange pauvre. La réactivité réapparaît ensuite entre 800 et 825 K selon la richesse avec une consommation progressive du réactif jusqu'à 975 – 1000 K. La richesse a une influence sur la réactivité du *n*-butyl-benzène à basse température : plus le mélange est pauvre, plus la zone du CNT est marquée. A plus haute température, l'influence sur la réactivité est moins prononcée, on observe cependant que pour un mélange pauvre la réactivité est légèrement plus importante.

L'acétaldéhyde (Figure 38) et le propène (Figure 37) sont les deux espèces principales formées à basse température, on observe aisément une zone de coefficient négatif de température sur leur profils de fraction molaire. Le benzaldéhyde, le benzèneacétaldéhyde et les butényl-benzènes (Figure 39) sont également formés à basse température et possèdent une zone de CNT.

L'éthylène, le méthane et le propène (Figures 36 et 37) sont les principaux produits non-aromatiques avec des concentrations maximales respectives de 1530, 410 et 400 ppm dans les conditions stœchiométriques. Les concentrations des autres hydrocarbures non-aromatiques (Figures 36 et 37) contenant deux atomes de carbone et plus (acétylène, éthane, propadiène, propyne, 1-butène et 1,3-butadiène) sont quant à elles faibles (concentration maximale en-dessous de 30 ppm dans les conditions stœchiométriques). La formation de ces composés est favorisée dans des conditions riches.

Les espèces aromatiques principales sont le styrène, le benzaldéhyde, le benzofurane et le benzène (Figure 39) avec des concentrations respectives de 850, 320, 230 et 200 ppm dans les conditions stœchiométriques. Les formations de benzène et de benzofurane augmentent significativement lorsque la richesse augmente. Les formations de styrène et de benzaldéhyde sont moins sensibles à la

richesse. D'autres composés aromatiques (1-propényl-benzène, butényl-benzènes, indane et indène) sont formés en faibles quantités (fractions molaires maximales en-dessous de 50 ppm quelle que soit la richesse). Dans le cas d'un mélange riche on note l'apparition de naphthalène en quantité importante. Le phénylacétaldéhyde (Figure 39) est formé en quantité importante (fraction molaire maximale de 70 ppm dans des conditions stœchiométriques), avec une formation favorisée dans le cas d'un mélange pauvre. D'autres composés aromatiques oxygénés (acétophénone, crésols) sont formés en quantités plus faibles (fraction molaire maximale en-dessous de 20 ppm quelle que soit la richesse).

c. Influence de la pression sur l'oxydation du *n*-butyl-benzène

L'oxydation du *n*-butyl-benzène a également été réalisée dans un réacteur auto-agité par jets gazeux ($\tau = 2$ s ; $\phi = 0.25, 1$ et 2 ; $x = 0,08\%$; $T = 550 - 1100$ K ; $P = 10$ bar). Les réactifs (*n*-butyl-benzène et oxygène) ainsi que 28 produits de réaction ont été analysés en ligne par chromatographie en phase gazeuse, mais également après piégeage (cf. chapitre II). Il s'agit des mêmes espèces que celles dosées à pression atmosphérique. Cependant, le propadiène, le propyne et le 3-butényl-benzène, bien que détectés par spectrométrie de masse, ne sont pas quantifiables dans les conditions expérimentales de cette étude. De plus, le phénol et le benzofurane, deux composés présents en quantité importante, sont quant à eux inséparables par chromatographie en phase gazeuse dans les conditions de cette étude et donc également non-quantifiables.

Les figures 41 à 45 montrent l'évolution de la fraction molaire des réactifs (*n*-butyl-benzène et oxygène) et des différents produits de réaction avec la température. Des simulations ont été ajoutées sur les profils expérimentaux de concentration molaires, elles ont été effectuées à partir d'un mécanisme cinétique détaillé de la littérature (Husson et col., 2012) en utilisant le logiciel CHEMKIN II (Kee et al., 1993) et son module PSR. La comparaison entre les données calculées à partir du modèle cinétique et les résultats expérimentaux à 10 bar présentée dans ce chapitre n'a pas encore été publiée.

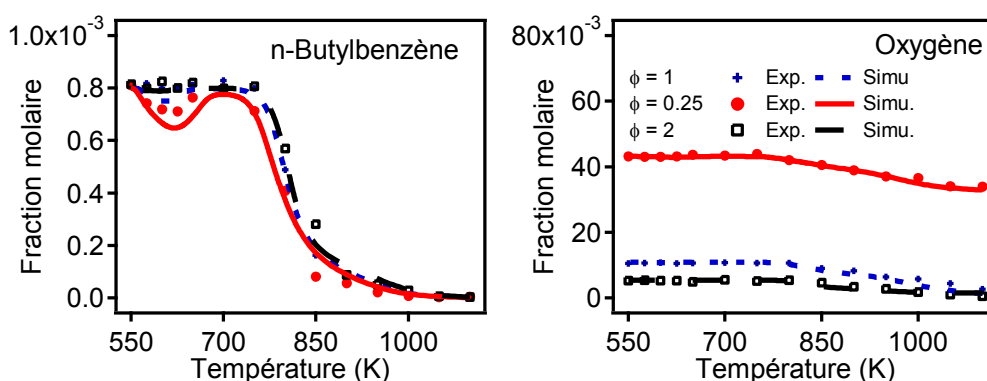


Figure 41: Oxydation du *n*-butyl-benzène ($\tau = 2$ s, $P = 10$ bar, $x_{n-BBZ} = 0,08\%$) : Evolution de la fraction molaire des réactifs à différentes richesses (+: $\phi = 1$; ●: $\phi = 0,25$; □: $\phi = 2$) et comparaison avec les profils simulés à partir d'un modèle cinétique de la littérature (Husson et col., 2012).

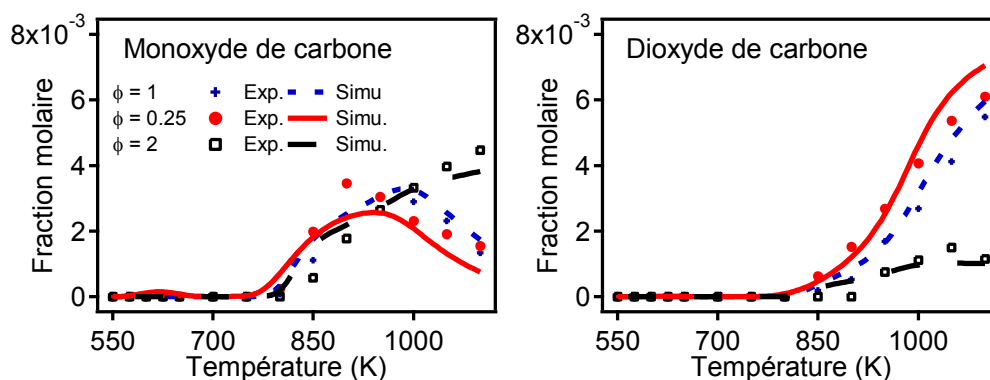


Figure 42: Oxydation du *n*-butyl-benzène ($\tau = 2$ s, 10 bar, $x_{n\text{-BBZ}} = 0,08\%$) : Evolution de la fraction molaire des oxydes de carbone à trois richesses (+: $\phi = 1$; ●: $\phi = 0,25$; □: $\phi = 2$) et comparaison avec les profils simulés à partir d'un modèle cinétique de la littérature (Husson et col., 2012).

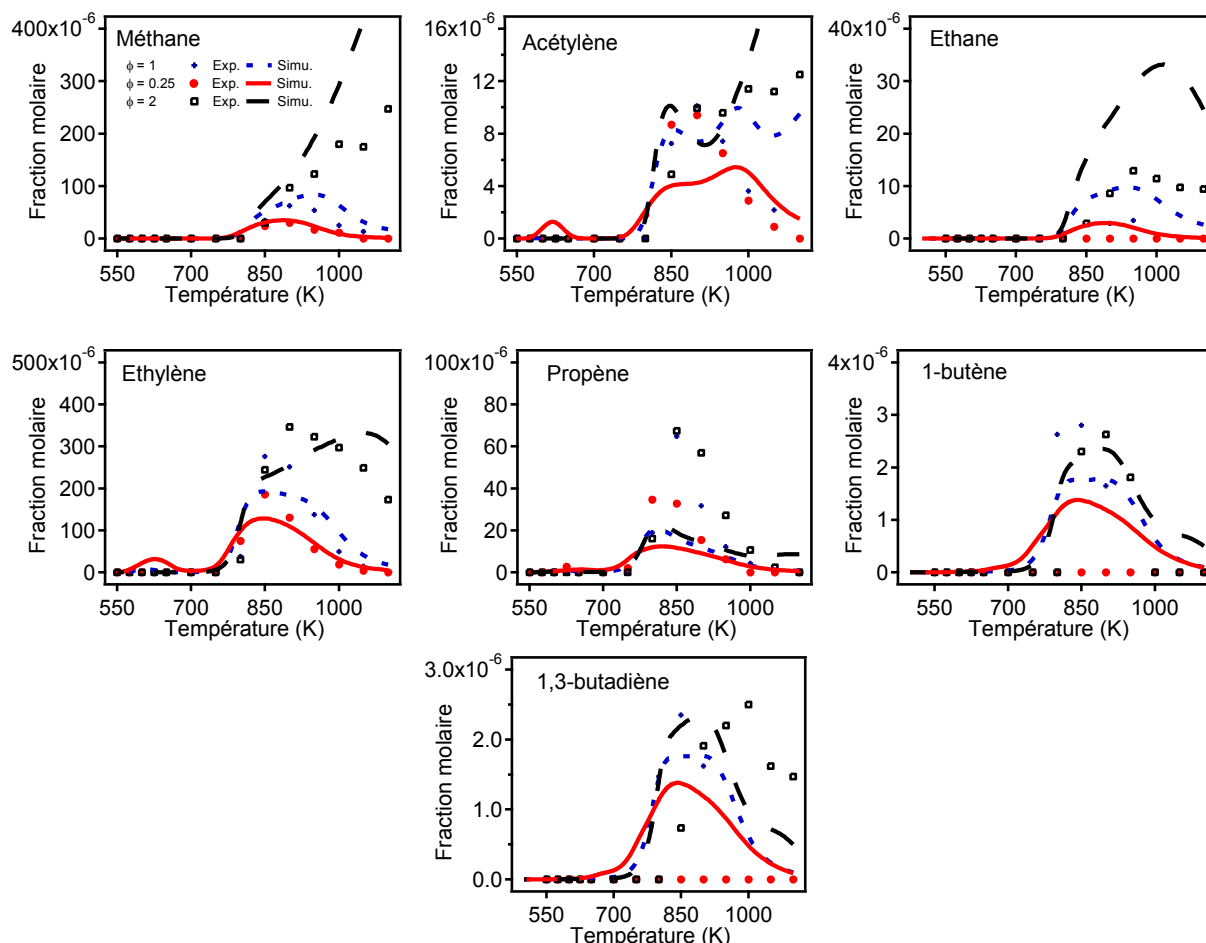


Figure 43: Oxydation du *n*-butyl-benzène ($\tau = 2$ s, $P = 10$ bar, $x_{n\text{-BBZ}} = 0,08\%$) : Evolution de la fraction molaire du méthane, des composés en C_2 , C_3 et C_4 (+: $\phi = 1$; ●: $\phi = 0,25$; □: $\phi = 2$) et comparaison avec les profils simulés à partir d'un modèle cinétique de la littérature (Husson et col., 2012).

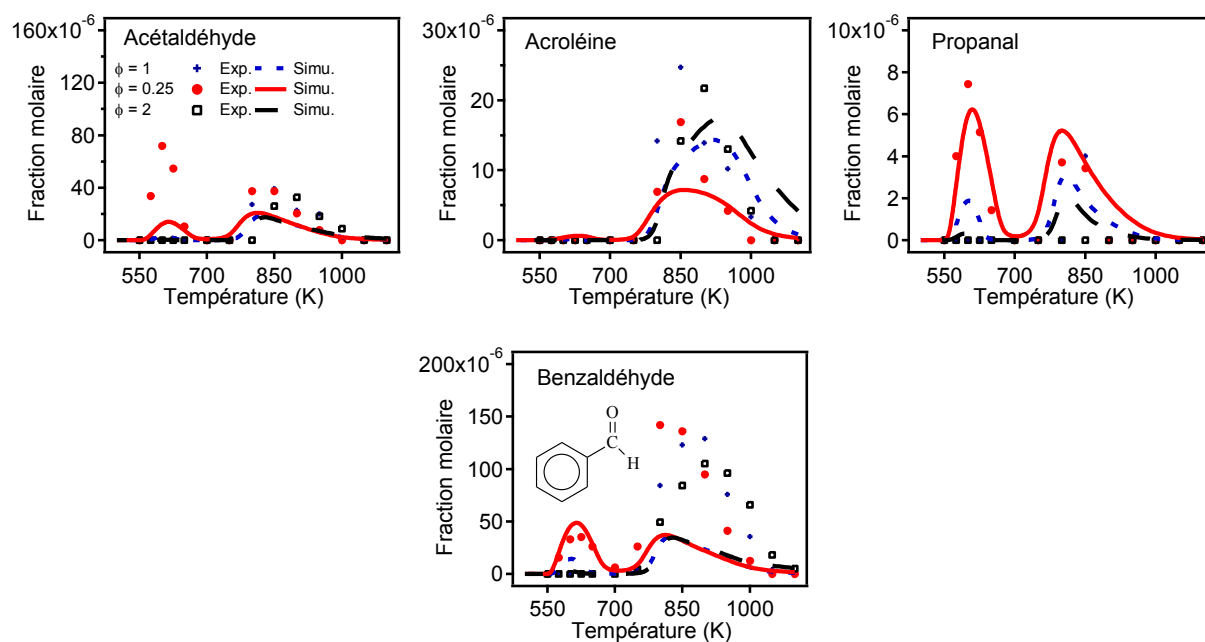


Figure 44: Oxydation du *n*-butyl-benzène ($\tau = 2$ s, $P = 10$ bar, $x_{n\text{-BBZ}} = 0,08$ %) : Evolution de la fraction molaire des aldéhydes à trois richesses (+: $\phi = 1$; ●: $\phi = 0,25$; □: $\phi = 2$) et comparaison avec les profils simulés à partir d'un modèle cinétique de la littérature (Husson et col., 2012)

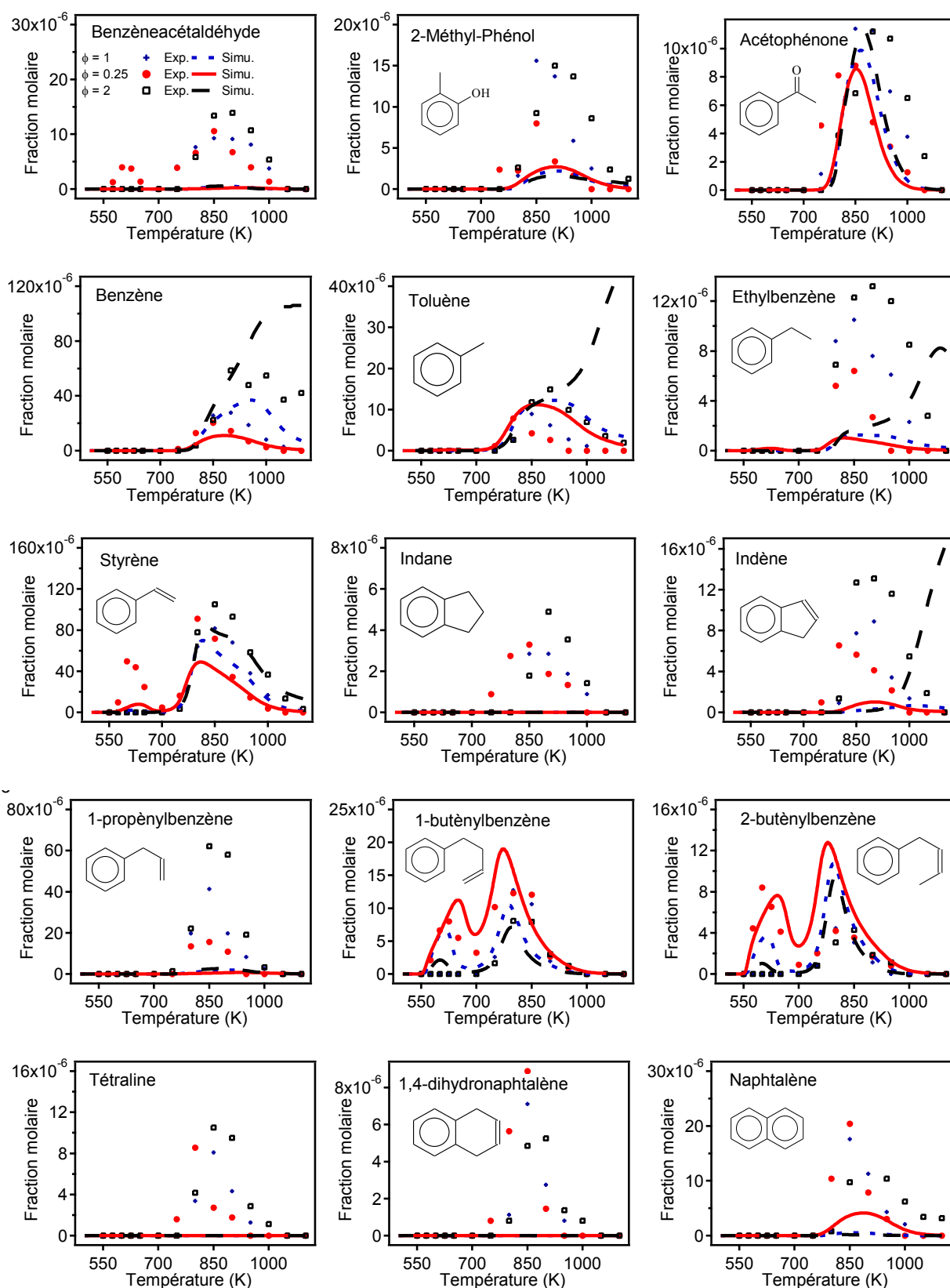


Figure 45: Oxydation du *n*-butyl-benzène ($\tau = 2$ s, $P = 10$ bar, $x_{n\text{-BBZ}} = 0,08\%$) : Evolution de la fraction molaire des aromatiques (+: $\phi = 1$; ●: $\phi = 0,25$; □: $\phi = 2$) et comparaison avec les profils simulés à partir d'un modèle cinétique de la littérature (Husson et col., 2012)

De même qu'à pression atmosphérique, la richesse a une influence sur la conversion du *n*-butyl-benzène (Figure 41). En effet, à basse température seul le mélange pauvre présente une zone de CNT. A plus haute température, on observe que pour le mélange pauvre la réactivité est légèrement plus importante.

Pour le mélange pauvre, le profil de concentration molaire du *n*-butyl-benzène montre l'apparition d'une légère zone de coefficient négatif de température (CNT). La réactivité apparaît entre 550 et 600 K. Dans la zone du CNT, une conversion maximale du réactif est obtenue à 625 K (25 K plus bas que dans les cas des expériences à pression atmosphérique). La réactivité décroît ensuite jusqu'à devenir nulle à 700 K. Après la zone de CNT, la réactivité réapparaît, selon la richesse, entre 750 et 775 K avec une consommation rapide du réactif jusqu'à 850 – 900 K. La conversion du réactif étant totale, quelle que soit la richesse, à 1000 K.

Même s'il est difficile de comparer quantitativement ces résultats à 10 bar avec ceux à pression atmosphérique (fractions molaires initiales de *n*-butyl-benzène respectivement de 0,4 et 0,08% pour les expériences à 1,06 bar et à 10 bar), des comparaisons qualitatives peuvent tout de même être réalisées :

La réactivité démarre environ 50 K plus bas que lors des expériences à pression atmosphérique. Les produits obtenus majoritairement sont identiques à ceux obtenus lors de l'oxydation à pression atmosphérique. De plus, la position respective des courbes aux trois richesses est également identique aussi bien sur les maxima de formation que sur les températures d'apparition des différents produits de réaction. Dans le cas de l'oxydation de l'éthyl-benzène, il a été remarqué que l'augmentation de la pression favorise fortement la formation des produits oxygénés. Ici, on arrive à une conclusion similaire. Alors qu'un rapport proche de 5 (rapport normé proche de 1) sur les maxima de formation est obtenu pour de nombreux produits (par-exemple une concentration de 1530 ppm en éthylène à pression atmosphérique alors qu'à 10 bar cette concentration est de 280 ppm), de nombreux produits oxygénés échappent à cette règle avec des rapport normés très inférieurs à 1. Le monoxyde et le dioxyde de carbone ainsi que le phényl-acétaldéhyde sont les seuls produits oxygénés dont la formation n'est pas favorisée lorsque la pression augmente.

Le tableau 16 ci-dessous donne les maxima de formation des produits d'oxydation du *n*-butyl-benzène dans les conditions stœchiométriques à une pression de 1,06 et 10 bar (seules les fractions molaires initiales de *n*-butyl-benzène sont différentes, respectivement 0,4 et 0,08%).

Tableau 16: Maxima de formation des produits de réaction lors de l'oxydation du *n*-butyl-benzène dans deux conditions différentes ($\tau = 2$ s ; $\phi = 1$; $x = 0,4\%$; $T = 500 - 1100$ K ; $P = 1,06$ bar et $\tau = 2$ s ; $\phi = 1$; $x = 0,08\%$; $T = 550 - 1100$ K ; $P = 10$ bar).

Produits de réaction	Maxima en ppm 1,06 bar ; $\phi = 1$	Maxima en ppm 10 bar ; $\phi = 1$	Rapport entre les maximas	Rapport « normés » entre les maximas (/5)
Monoxyde de carbone	16000	3100	5,1	1
Dioxyde de carbone	34000	5500	6	1,2
Acétaldéhyde	82	39	2,1	0,4
Acroléine	40	25	1,6	0,3
Propanal	7	4	1,8	0,4
Benzaldéhyde	320	130	2,5	0,5
Acétophénone	15	12	1,3	0,3
2-Méthyl-phénol	12	6	2	0,4
2-phényl-acétaldéhyde	66	9	7,3	1,5
Méthane	410	62	6,6	1,3
Acétylène	31	10	3,1	0,6
Ethylène	1530	280	5,5	1,1
Ethane	24	4	6	1,2
Propylène	400	65	6,2	1,2
Propyne	4	2	2	0,4
1-butène	12	3	4	0,8
1,3-butadiène	7	2	3,5	0,7
Benzène	198	27	7,3	1,5
Toluène	51	9	5,7	1,1
Ethyl-benzène	52	10	5,2	1,0
Styrène	852	82	10,4	2,1
Indane	2	3	0,7	0,14
Indène	13	9	1,4	0,3
2-propényl-benzène	4	41	0,1	0,02
1-butényl-benzène	40	13	3,1	0,6
2-butényl-benzène	3	4	0,75	0,15
1,4-dihydronaphtalène	11	7	1,6	0,3
Tétraline	16	8	2	0,4
Naphtalène	34	18	1,9	0,4

Dans le tableau 16, on observe également que l'augmentation de la pression dans le cas de l'oxydation du *n*-butyl-benzène défavorise la formation de styrène (rapport normé de 2,1) et de benzène (rapport normé de 1,5) et favorise la formation de certains produits non oxygénés comme l'acétylène, le 1,4-dihydronaphtalène, le propényl-benzène, les butényl-benzènes, la tétraline et le naphtalène avec des rapports normés très inférieurs à 1.

d. Comparaison entre les données expérimentales et les données simulées

Un modèle cinétique sur l'oxydation du *n*-butyl-benzène (Husson et col., 2012) a été développé et a été testé sur les résultats expérimentaux obtenus en réacteur auto-agité par jets gazeux au cours de cette thèse ainsi que sur certaines mesures effectuées au sein d'autres laboratoires. Le mécanisme a été testé en réacteur auto-agité par jets gazeux à une pression de 10 bar grâce aux résultats obtenus

par Diévert et col. (2011). A noter cependant que ces expériences ont été effectuées avec un temps de passage de 1 seconde dans le réacteur alors que pour nos expériences un temps de passage de 2 secondes a été utilisé. La comparaison entre les données calculées à partir du modèle cinétique et les résultats expérimentaux à 10 bar présentée dans ce chapitre n'a pas encore été publiée. Le modèle cinétique (Husson et col., 2012) a été réalisé en parallèle de mon travail de thèse par plusieurs personnes de notre équipe mais également par des membres d'autres laboratoires.

Dans ce paragraphe sont discutées les différences et les similitudes entre les données simulées à partir de ce mécanisme (Husson et col., 2012) et les données expérimentales.

► *A pression quasi-atmosphérique (1,06 bar)*

L'accord simulation-expérience est généralement bon pour toutes les espèces analysées : les hydrocarbures en C_1 - C_4 (Figures 36 et 37), les petits composés oxygénés (Figures 35 et 38), les espèces aromatiques non-oxygénées (Figures 39 et 40) et les aromatiques oxygénés (Figure 39). Pour un mélange riche, le modèle surestime la formation de la plupart des hydrocarbures à une température supérieure à 950 K. Cela est dû au fait que les formations d'hydrocarbures polycycliques et des suies ne sont pas prises en compte dans le modèle bien que certaines évidences expérimentales de la formation de ces composés lourds aient été trouvées dans les conditions de l'étude.

On peut également souligner que le modèle prédit une réactivité négligeable à des températures inférieures à 800 K, tandis qu'une réactivité légère mais notable est observée expérimentalement. La sous-estimation par le modèle de la réactivité en-dessous de 800 K conduit à une sous prédiction de la formation de tous les principaux intermédiaires à basse température (i.e. l'acétaldéhyde, le propène, le propanal, le styrène, le benzaldéhyde et le benzèneacétaldéhyde).

► *A pression de 10 bar*

Comme à pression quasi-atmosphérique, l'accord simulation-expérience est généralement bon pour la plupart des espèces analysées (Figures 41 à 45). A noter tout de même que la formation de certaines espèces mineures ne sont plus prédites par le modèle : il s'agit de l'indane, du 1-propényl-benzène, de la tétraline, du 1,4-dihydronaphtalène et du naphtalène. On constate également que le modèle prédit une zone de coefficient négatif de température à une richesse de 0,25 avec un bon accord avec les données expérimentales. Dans les conditions stoechiométriques, le modèle prédit une zone de coefficient négative de température peu marquée, cependant expérimentalement aucune réactivité n'a été détectée.

*e. Conclusion sur l'oxydation du *n*-butyl-benzène*

L'oxydation du *n*-butylbenzène a été réalisée dans un réacteur auto-agité par jets gazeux. Les produits de réactions ont été analysés directement en ligne par chromatographie en phase gazeuse. Ces produits, au nombre de 33, sont formés dans toutes les conditions expérimentales testés lors de cette étude. A ces produits s'ajoutent 8 espèces uniquement détectées (concentration < 0.1 ppm). Une zone de coefficient négatif de température (CNT) a été observée aux 3 richesses lors des expériences à pression atmosphérique et uniquement dans le cas du mélange pauvre à une pression de 10 bar.

La richesse a une légère influence sur la consommation du réactif mais une influence significative sur la formation de certains produits de réaction (par exemple la formation de benzène, de toluène, de méthane et des composés en C₂ est fortement favorisée dans le cas d'un mélange riche). L'influence de la richesse est identique à pression atmosphérique et à une pression de 10 bar. En effet, la position relative des courbes aux 3 richesses est respectée aussi bien sur les maxima de formation que sur la température d'apparition de la réactivité.

La pression a une influence importante sur la réactivité. A une pression de 10 bar, la réactivité démarre 50 K plus bas qu'à 1 bar, cependant les expériences n'ont pas été réalisées exactement dans les mêmes conditions (fraction molaire initiale de *n*-butyl-benzène 5 fois plus faible à 10 bar). La formation des composés oxygénés est favorisée lorsque la pression augmente.

Globalement un bon accord est obtenu entre les données calculées à partir du modèle cinétique (Husson et col., 2012) et les résultats expérimentaux à 1,06 et 10 bar présentés dans ce chapitre. A noter que la comparaison avec les résultats expérimentaux à 10 bar n'a pas encore été publiée.

3. Oxydation du *n*-hexyl-benzène en réacteur auto-agité par jets gazeux

L'oxydation du *n*-hexyl-benzène a été réalisée dans les conditions expérimentales suivantes (Tableau 17) :

Tableau 17: Conditions expérimentales pour l'étude de l'oxydation de l'hexyl-benzène

Expérience	τ (s)	ϕ	X <i>n</i> -hexyl-benzène (%)	T (K)	P (bar)
1	2	1	0,33	550 - 1100	1,06

Lors de l'oxydation du *n*-hexyl-benzène, d'importants problèmes de « condensation » des produits de réaction ont été observés dans la ligne chauffée entre la sortie du réacteur et les chromatographes. Des essais de quantification par piégeage (cf. chapitre III) ont donc été menés, mais les produits n'étant pas assez volatils, ils condensent directement à la sortie du réacteur avant même l'accès au piège. La quantification du *n*-hexyl-benzène et de nombreux produits lourds n'a donc pas pu être réalisée, ces produits ont tout de même été détectés. La quantification des produits « légers » et de masses molaires intermédiaires ont quant à eux été quantifiés, ils sont répertoriés dans le tableau 18. Dans le tableau 19 sont répertoriés les produits de réaction collectés dans un piège plongé dans de l'azote liquide. Deux piégeages ont été effectués, le premier à une température de 650 K et le deuxième à une température de 800 K.

L'oxygène et 24 produits de réaction ont été dosés par chromatographie en phase gazeuse. L'analyse des résultats permet d'affirmer que l'oxydation du *n*-hexyl-benzène présente une zone de coefficient négatif de température (CNT). En effet, de nombreux produits de réactions présentent une zone marquée de coefficient négatif de température (par exemple le monoxyde de carbone, le propylène, le 1-pentène, l'acroléine, l'acétaldéhyde, le styrène ou encore l'éthyl-benzène).

Une étude chromatographique couplée à la spectrométrie de masse a permis une identification des produits « lourds » intervenant dans le processus d'oxydation du *n*-hexyl-benzène : Il s'agit entre autres des éthers cycliques, cétones ou aldéhyde avec la même structure carbonée que le réactif et des hexényl-benzènes (Tableau 19).

Tableau 18: Produits de réaction quantifiés lors de l'oxydation du *n*-hexyl-benzène dans un réacteur auto-agité par jets gazeux ($T = 500 - 1100 \text{ K}$, $\tau = 2 \text{ s}$, $P = 800 \text{ Torr}$, $x_{n\text{-hexyl-benzène}} = 0,33\%$)

« Petites » espèces	Méthane, éthane, acétylène, oxydes de carbone, éthanol, acétone, éthanol, oxirane, oxétane
1-Oléfines	Éthylène, propylène, 1-butène, 1-pentène
Hydrocarbures linéaires insaturés	Propadiène, 1,3-butadiène, propyne
Aldéhydes	Acétaldéhyde, acroléine, propanal
Hydrocarbures cycliques	1,3-cyclopentadiène
Aromatiques	Benzène, toluène, styrène, éthyl-benzène

Tableau 19: Produits de réaction collectés dans un piège lors de l'oxydation du *n*-hexyl-benzène dans un réacteur auto-agité par jets gazeux ($T = 500 - 1100 \text{ K}$, $\tau = 2 \text{ s}$, $P = 1,06 \text{ bar}$, $x_{n\text{-hexyl-benzène}} = 0,33\%$)

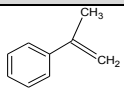
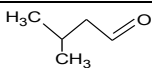
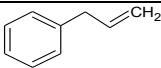
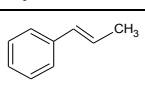
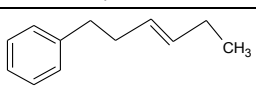
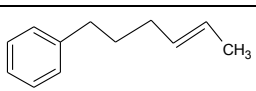
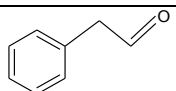
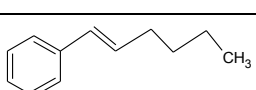
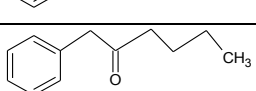
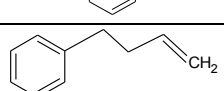
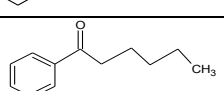
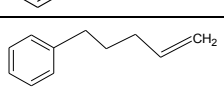
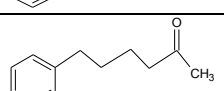
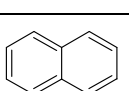
Espèces détectées à 650 K		Espèces détectées à 800 K	
pentanal		α -méthylstyrène	
3-méthylbutanal		2-propényl-benzène	
benzaldéhyde		1-propényl-benzène	
3-hexényl-benzène		benzaldéhyde	
4-hexényl-benzène		benzèneacétaldéhyde	
1-hexényl-benzène		phénol	
1-phényl-2-hexanone		3-butényl-benzène	
1-phényl-1-hexanone		4-pentényl-benzène	
1-phényl-5-hexanone		naphtalène	

Tableau 19 (suite): Produits de réaction collectés dans un piège lors de l'oxydation du *n*-hexyl-benzène dans un réacteur auto-agité par jets gazeux ($T = 500 - 1100$ K, $\tau = 2$ s, $P = 1,06$ bar, $x_{n\text{-HBZ}} = 0,33\%$) (suite)

Espèces détectées à 650 K		Espèces détectées à 800 K	
1-phényl-3-hexanone	<chem>CCCCC(=O)Cc1ccccc1</chem>	bibenzyle	<chem>c1ccccc1Cc2ccccc2</chem>
1-phényl-4-hexanone	<chem>CCCCC(=O)CCc1ccccc1</chem>	-	-
6-phénylhexanal	<chem>CCCCCC=O</chem>	-	-
diphénylméthane	<chem>c1ccccc1Cc2ccccc2</chem>	-	-
Ethers cycliques (cis & trans)	<chem>CC1CCc2ccccc2O1</chem>	-	-

Les figures 46 à 49 montrent l'évolution de la fraction molaire des différents produits de réaction avec la température.

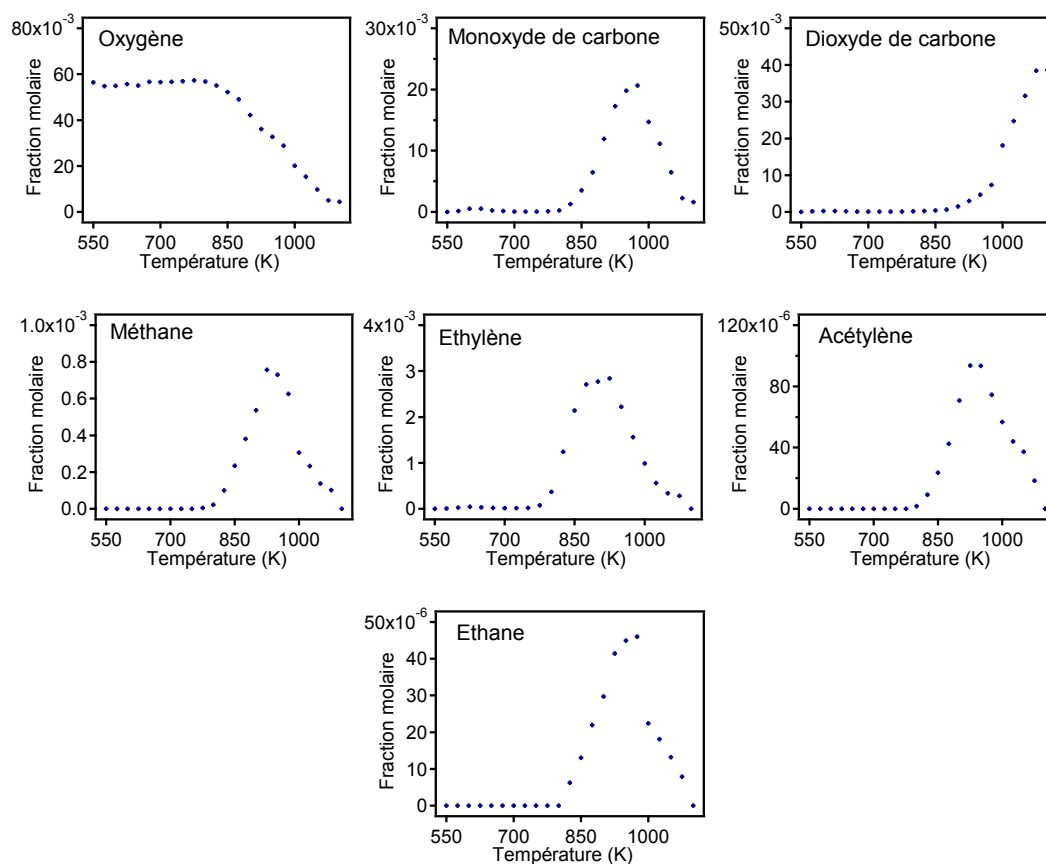


Figure 46: Oxydation du *n*-hexylbenzène ($\tau = 2$ s, $\phi = 1$, $P = 800$ Torr, $x_{n\text{-hexylbenzène}} = 0,33\%$) : Evolution de la fraction molaire de l'oxygène, des oxydes de carbone, du méthane et des composés en C_2 .

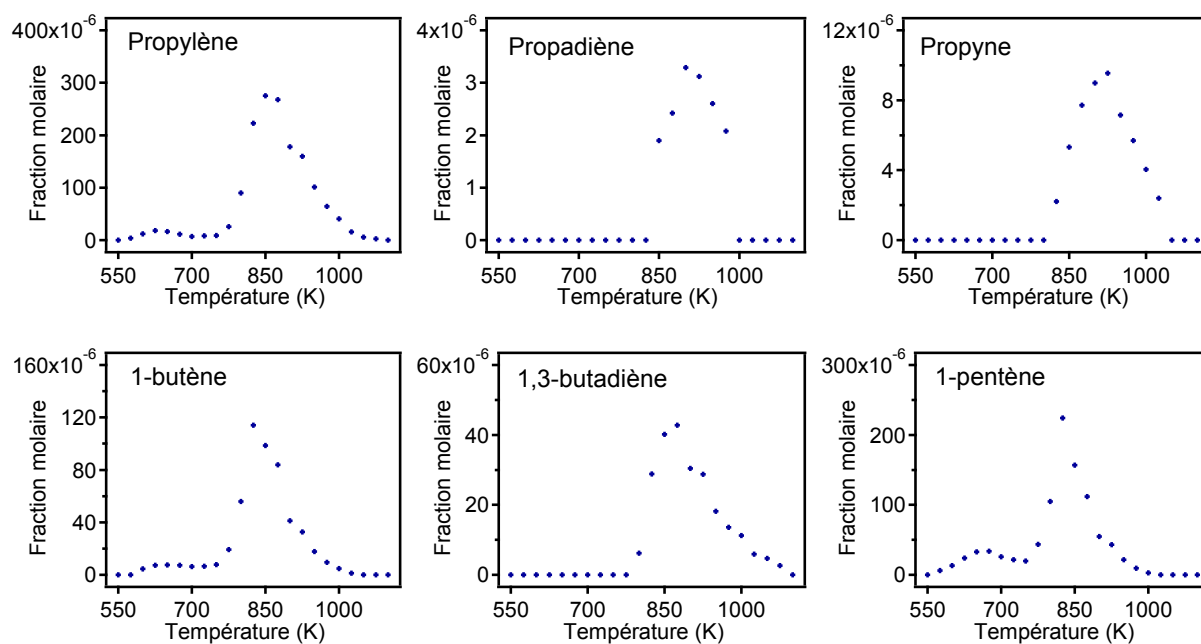


Figure 47: Oxydation du *n*-hexyl-benzène ($\tau = 2$ s, $\phi = 1$, $P = 800$ Torr, $x_{n\text{-hexyl-benzène}} = 0,33\%$) : Evolution de la fraction molaire des composés en C₃ - C₅.

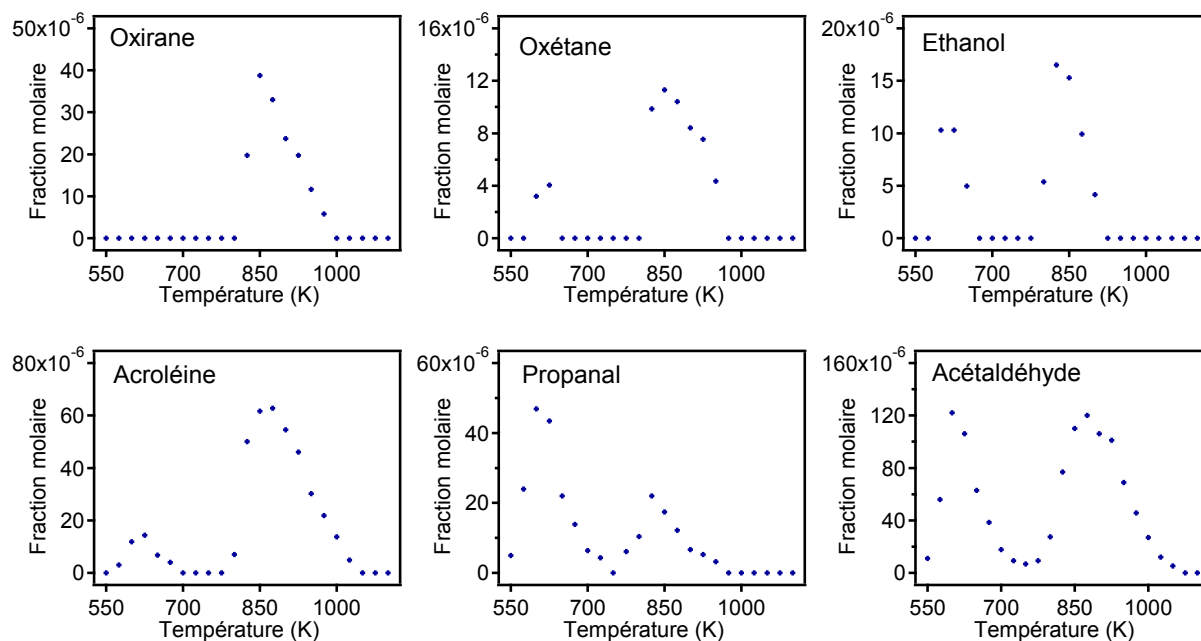


Figure 48: Oxydation du *n*-hexyl-benzène ($\tau = 2$ s, $\phi = 1$, $P = 800$ Torr, $x_{n\text{-hexyl-benzène}} = 0,33\%$) : Evolution de la fraction molaire des composés oxygénés en C₂ - C₅.

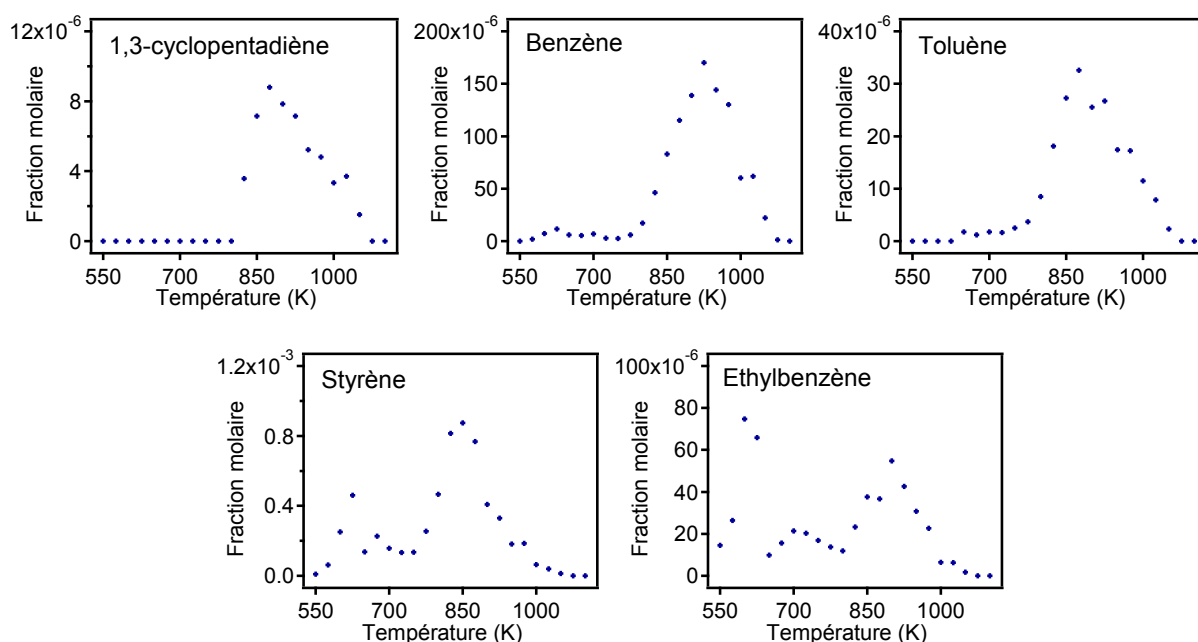


Figure 49: Oxydation du *n*-hexyl-benzène ($\tau = 2$ s, $\phi = 1$, $P = 800$ Torr, $x_{n\text{-hexyl-benzène}} = 0,33\%$) : Evolution de la fraction molaire du 1,3-cyclopentadiène et des composés aromatiques.

Une quantité élevée (500 ppm à 625 K) de monoxyde de carbone est produite à basse température (Figure 46). L'acétaldéhyde, l'acroléine et le propanal (Figure 49) sont d'autres produits oxygénés formés à basse température avec des concentrations maximales respectives de 120, 15 et 45 ppm. On note également la formation d'oléfines (propylène, 1-butène, 1-pentène) et d'aromatiques (benzène, styrène, éthyl-benzène) à basse température (Figures 47 et 49). A noter que la concentration de ces aromatiques à basse température est importante avec par exemple une concentration en styrène de 460 ppm à 625 K.

A une température supérieure à 800 K, l'éthylène et le méthane sont les composés en C_2 majoritaires (Figure 46) avec des concentrations maximales respectives de 2840 et 760 ppm. Des fractions molaires importantes de propylène (275 ppm) et de 1-pentène (225 ppm) sont observées (Figure 47). L'acétaldéhyde est le composé oxygéné en C_2 - C_5 majoritaire avec une concentration maximale de 120 ppm (Figure 48). Parmi les aromatiques quantifiés, le benzène et le styrène sont les composés formés en plus grande quantité avec des concentrations maximales respectives de 170 et 870 ppm (Figure 49).

4. Comparaison de l'oxydation des alkyl-aromatiques dans un réacteur auto-agité par jets gazeux

Les études des trois composés alkyl-aromatiques (éthyl-benzène, *n*-butyl-benzène, *n*-hexylbenzène) ont été réalisées à « nombre d'atomes de carbone constant » en entrée du réacteur. En effet, à pression atmosphérique des fractions molaires en réactif en entrée du réacteur de 0,5, 0,4 et 0,33% ont été fixées respectivement pour les réactifs en C₈, C₁₀ et C₁₂.

Sur les figures 50 à 53 est représentée l'évolution des différents produits de réaction communs aux trois composés alkyl-aromatiques étudiés.

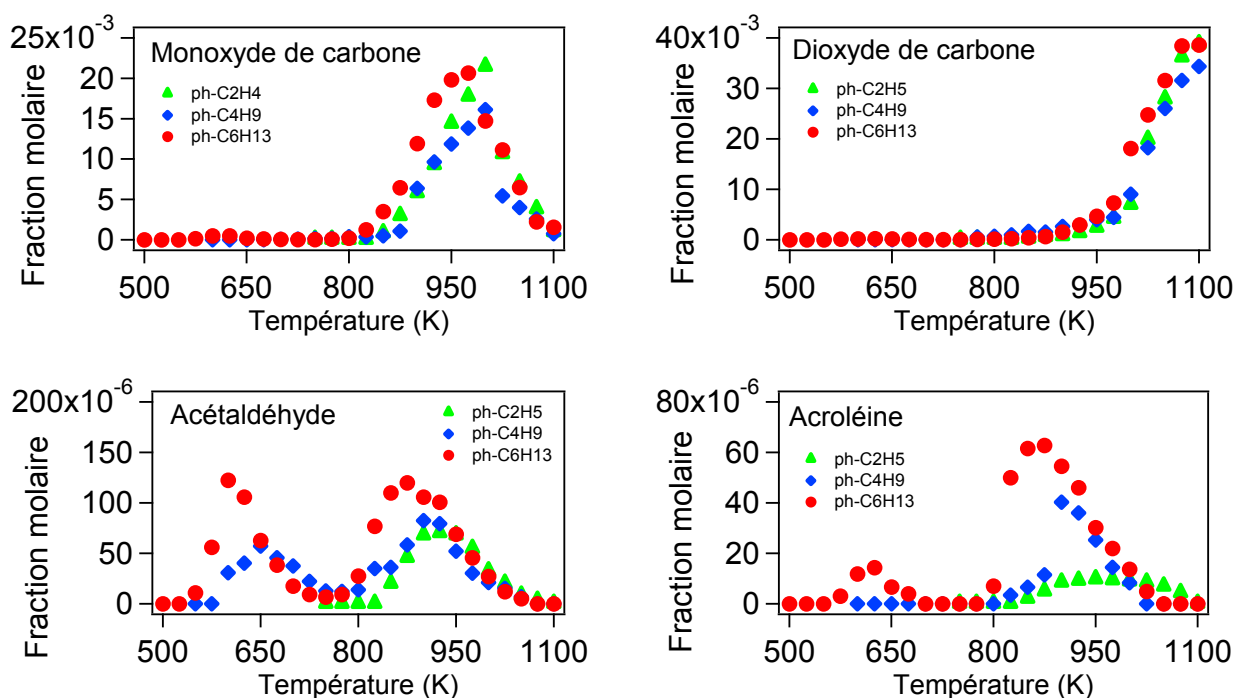


Figure 50: Oxydation des composés alkyl-aromatiques ($\tau = 2$ s, $P = 800$ Torr, $\phi = 1$, $x_{\text{éthyl-benzène}} = 0,5\%$, $x_{n\text{-butyl-benzène}} = 0,4\%$, $x_{n\text{-hexyl-benzène}} = 0,33\%$) : Evolution de la fraction molaire des produits oxygénés communs aux 3 alkyl-aromatiques ($\blacktriangle$: éthyl-benzène ; $\blacklozenge$: *n*-butyl-benzène ; $\bullet$: *n*-hexyl-benzène).

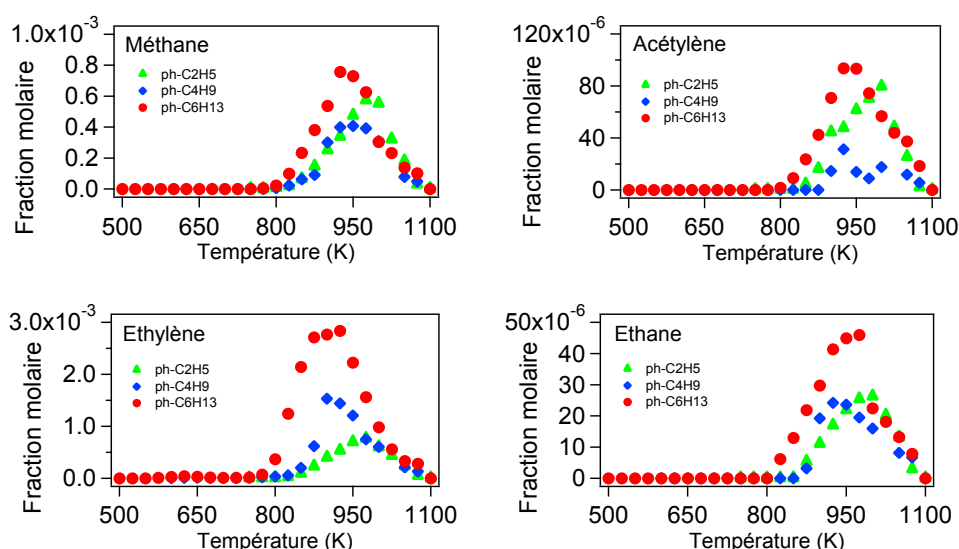


Figure 51: Oxydation des composés alkyl-aromatiques ($\tau = 2$ s, $P = 800$ Torr, $\phi = 1$, $x_{\text{éthyl-benzène}} = 0,5\%$, $x_{n\text{-butyl-benzène}} = 0,4\%$, $x_{n\text{-hexyl-benzène}} = 0,33\%$) : Evolution de la fraction molaire des composés en C_1 - C_2 lors de l'oxydation des 3 alkyl-aromatiques ($\blacktriangle$: éthyl-benzène ; $\blacklozenge$: n -butyl-benzène ; $\bullet$: n -hexyl-benzène).

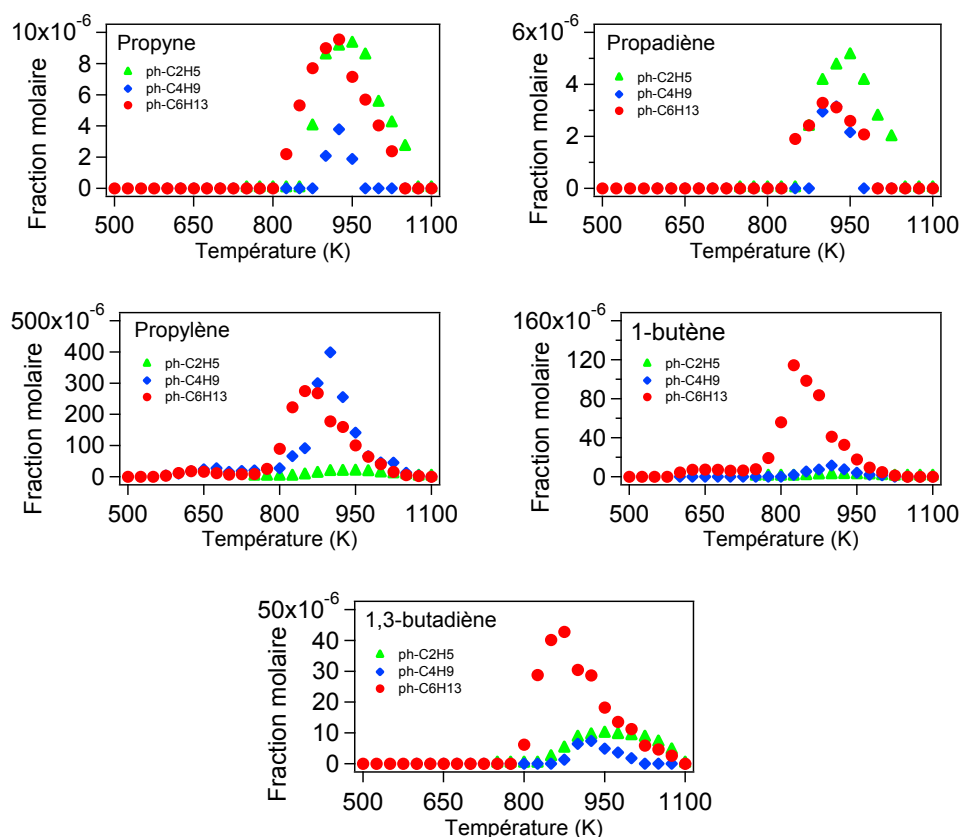


Figure 52: Oxydation des composés alkyl-aromatiques ($\tau = 2$ s, $P = 800$ Torr, $\phi = 1$, $x_{\text{éthyl-benzène}} = 0,5\%$, $x_{n\text{-butyl-benzène}} = 0,4\%$, $x_{n\text{-hexyl-benzène}} = 0,33\%$) : Evolution de la fraction molaire des C_3 - C_4 communs lors de l'oxydation d'alkyl-aromatiques ($\blacktriangle$: éthyl-benzène ; $\blacklozenge$: n -butyl-benzène ; $\bullet$: n -hexyl-benzène).

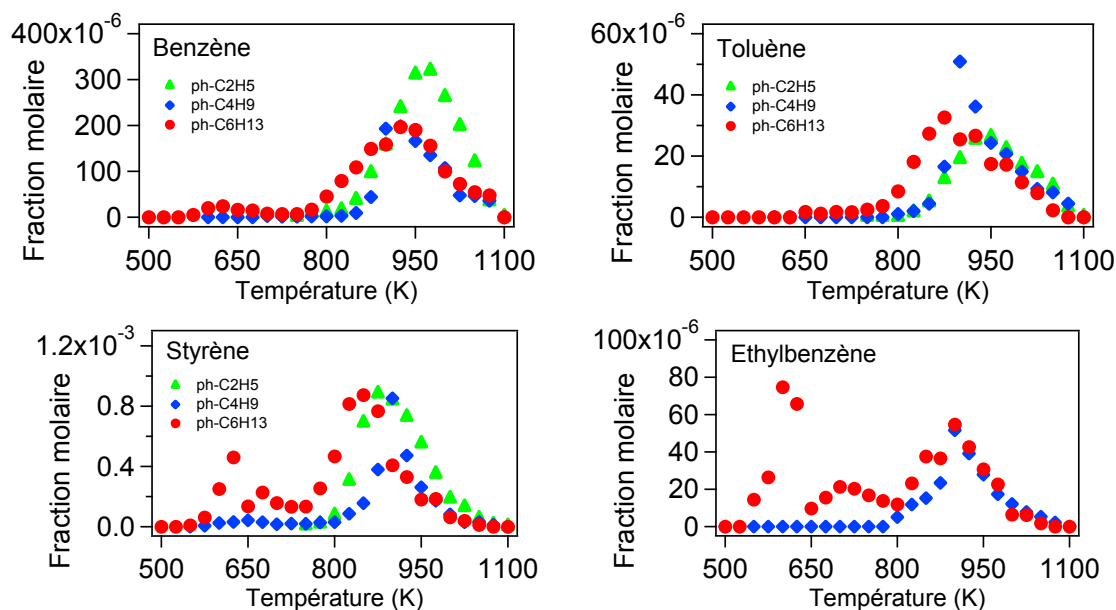


Figure 53: Oxydation des composés alkyl-aromatiques ($\tau = 2$ s, $P = 800$ Torr, $\phi = 1$, $x_{\text{éthyl-benzène}} = 0,5\%$, $x_{n\text{-butyl-benzène}} = 0,4\%$, $x_{n\text{-hexyl-benzène}} = 0,33\%$) : Evolution de la fraction molaire des composés aromatiques communs lors de l'oxydation des 3 alkyl-aromatiques ($\blacktriangle$: éthyl-benzène ; $\blacklozenge$: *n*-butyl-benzène ; $\bullet$: *n*-hexyl-benzène).

La comparaison de la conversion des 3 réactifs n'a pas pu être réalisée car il n'a pas été possible de doser le *n*-hexyl-benzène (problème de condensation). La quantité de monoxyde de carbone formée à 1000 K est très similaire pour tous les réactifs (Figure 50), ce résultat était attendu car le nombre d'atomes de carbone était « constant » en entrée du réacteur.

La réactivité des trois hydrocarbures est différente à basse température : il n'y a pas de réactivité dans le cas de l'éthyl-benzène, une légère réactivité pour le *n*-butyl-benzène et une réactivité significative pour le *n*-hexyl-benzène (déduite par la formation plus importante de certains produits). En effet, l'acétaldéhyde, le propylène, le styrène et l'acroléine présentent une zone de coefficient négatif de température plus marquée dans le cas de l'oxydation du *n*-hexyl-benzène que dans le cas de l'oxydation du *n*-butyl-benzène. A noter que l'acétaldéhyde (Figure 50) et le styrène (Figure 53) présentent aussi une zone de coefficient négatif de température très marquée dans le cas de l'oxydation du *n*-hexyl-benzène (des concentrations maximales respectives de 120 et 460 ppm de ces produits sont relevées à basse température). L'éthyl-benzène (produit de réaction) présente quant à lui une zone de coefficient négatif de température dans le cas de l'oxydation du *n*-hexyl-benzène alors que dans le cas de l'oxydation du *n*-butyl-benzène sa formation n'est pas observée à basse température. On peut également observer une zone de coefficient négatif de température sur le benzène (Figure 53) lors de l'oxydation du *n*-hexyl-benzène. A plus haute température (> 800 K), le benzène (Figure 53) est formé en plus grande quantité lors de l'oxydation de l'éthyl-benzène. La concentration en 1-butène et en 1,3-butadiène (Figure 52) est largement plus importante lors de l'oxydation du *n*-hexyl-benzène : ceci est certainement dû à la taille de la chaîne carbonée greffée sur le cycle benzénique.

III. Oxydation des alkyl-cyclohexanes

Ce chapitre traite des résultats obtenus lors de l'oxydation des alkyl-cyclohexanes (éthyl-cyclohexane et *n*-butyl-cyclohexane) dans un réacteur auto-agité par jets gazeux. Une comparaison des résultats obtenus pour les deux composés étudiés a également été réalisée.

L'étude de l'oxydation du *n*-hexyl-cyclohexane aurait été intéressante mais elle n'a pas pu être réalisée dans le cadre de cette thèse. En effet, ce réactif n'est pas commercialisé ou alors en très petite quantité et à prix très élevé. Sa synthèse a été effectuée au laboratoire mais la pureté de la molécule obtenue (77%) n'a pas permis son étude en réacteur auto-agité par jets gazeux.

1. Oxydation de l'éthyl-cyclohexane dans un réacteur auto-agité par jets gazeux

a. Les conditions expérimentales

L'étude de l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane a été réalisée dans différentes conditions opératoires : à différentes pressions, températures, richesses et concentrations d'hydrocarbure en entrée du réacteur. Dans les prochains paragraphes, les résultats obtenus sont exposés et commentés. Le tableau 20 présente les différentes conditions expérimentales dans lesquelles l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane a été réalisée.

Tableau 20: Conditions expérimentales pour l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane

Expérience	τ (s)	ϕ	X _{éthyl-cyclohexane} (%)	T (K)	P (bar)
1	2	0,25, 1, 2	0,5	500 - 1100	1,06
2	2	0,25, 1, 2	0,1	525 - 1050	10
3	2	1	0,5	850 et 800	1 - 10

La réactivité de l'éthyl-cyclohexane a été comparée à 2 autres hydrocarbures possédant 8 atomes de carbone : le *n*-octane et le 1-octène. L'oxydation de ces hydrocarbures a été réalisée dans les mêmes conditions. Le tableau 21 présente ces conditions expérimentales.

Tableau 21: Conditions expérimentales pour l'oxydation du *n*-octane et du 1-octène

Expérience	τ (s)	ϕ	x (%)	T (K)	P (bar)
4	2	1	X _{<i>n</i>-octane} = 0,5 %	500 - 1100	1,06
5	2	1	X _{1-octène} = 0,5 %	500 - 1100	1,06

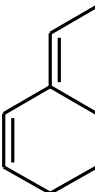
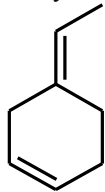
b. L'oxydation de l'éthyl-cyclohexane à pression atmosphérique

L'oxydation de l'éthyl-cyclohexane a été réalisée dans un réacteur auto-agité par jets gazeux ($\tau = 2$ s ; $\phi = 0,25, 1$ et 2 ; $x = 0,5\%$; $T = 500 - 1100$ K ; $P = 800$ Torr). Les réactifs (éthyl-cyclohexane et oxygène) ainsi que 50 produits de réaction (masse molaire inférieure à 112 g/mol) ont été analysés en ligne par chromatographie en phase gazeuse. Ces espèces sont répertoriées dans le tableau 22.

De plus, l'interprétation des spectres de masse nous a permis de proposer une structure pour 8 composés ayant une masse molaire égale à 126 g/mol ($C_8H_{14}O$), ces composés sont énumérés dans le tableau 23. Un exemple de chromatogramme lié à ces produits est représenté sur la figure 54.

Les figures 55 à 61 montrent l'évolution des fractions molaires des réactifs (éthyl-cyclohexane et oxygène) et des produits de réaction avec la température. Des simulations ont été ajoutées sur les profils expérimentaux de concentration molaire, elles ont été effectuées à partir d'un mécanisme cinétique détaillé disponible dans la littérature: JetSurF v.1.1. Cependant, certains produits quantifiés lors de cette étude ne sont pas considérés dans ce modèle, c'est pourquoi les profils expérimentaux ne sont pas tous accompagnés de profils simulés.

Tableau 22: Produits de réaction quantifiés ($M < 112$ g/mol) lors de l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane dans un réacteur auto-agité par jets gazeux ($T = 500 - 1100$ K, $\tau = 2$ s, $P = 800$ Torr, $x_{ECH} = 0,5\%$)

Hydrocarbures linéaires saturés et insaturés	méthane, éthane, éthylène, acétylène, propène, 1-butène, 1,3-butadiène, 2-butène (cis et trans), 1-butyne (traces), 1,3-pentadiène (cis et trans)
Hydrocarbures branchés	3-méthyl-1-butène, 2-méthyl-1,3-pentadiène [éthylbutadiène] ^{a,b}
Aldéhydes	acétaldéhyde, acroléine (2-propénal), propanal, butanal, 2-buténal, pentanal
Cétones	acétone, 2-butanone, 2-hexanone, 1-pentén-3-one
Espèces cycliques oxygénées	éthylène oxide, oxétane, cyclohexanone, 2-cyclohexèn-1-one
Autres espèces oxygénées	oxydes de carbone, éthanol, acide acétique
Aromatiques	benzène, toluène, éthyl-benzène, styrène
Hydrocarbures cycliques	cyclopentène, 1,3-cyclopentadiène, cyclohexène, 1,3-cyclohexadiène, méthyl-cyclohexane, méthylèncyclohexane [1-méthyl-cyclohexène] ^a , 3-méthyl-cyclohexène, 3-éthyl-cyclohexène, 4-éthyl-cyclohexène, 1-éthyl-cyclohexène ^b , vinyl-cyclohexane, 3-éthylidèncyclohexène ^b , 4-éthylidèncyclohexène ^b  

^a : Lorsqu'un autre composé est inscrit entre crochet, cela signifie qu'il a un spectre de masse très proche et rend l'identification entre les deux espèces compliquée.

^b : Les formes cis et trans peuvent exister mais seulement un pic a été observé

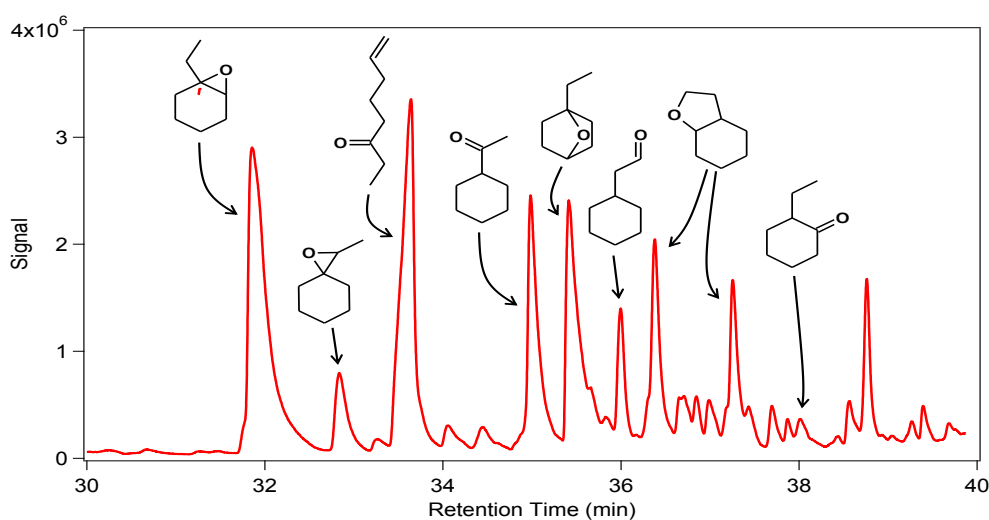


Figure 54: Oxydation de l'éthyl-cyclohexane : exemple d'un chromatogramme obtenu avec une détection par spectrométrie de masse pour des produits ayant une masse molaire de 126 g/mol.

Tableau 23: Produits de réaction quantifiés ($m/z = 126$) lors de l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane dans un réacteur auto-agité par jets gazeux ($T = 500 - 1100$ K, $\tau = 2$ s, $P = 1,06$ bar, $x_{ECH} = 0,5\%$).

Nom de la molécule	Structure
3-méthyl,2-oxaspiro[1,5]octane	
1-éthyl,7-oxabicyclo[4.1.0]heptane	
oct-7-én-3-one	
1-méthyl,7-oxabicyclo[2.2.1]heptane	
7-oxabicyclo[4.3.0]nonane (2 pics correspondant aux 2 isomères)	
cyclohexyl,méthyl-cétone	
2-cyclohexyl-acétaldéhyde (2 pics correspondant aux 2 isomères, mais l'un des deux a le même temps de rétention que le 1-méthyl,7-oxabicyclo[2.2.1]heptane)	
éthyl-cyclohexanone (le signal obtenu sur le FID étant trop faible, ce produit n'a pas pu être quantifié)	

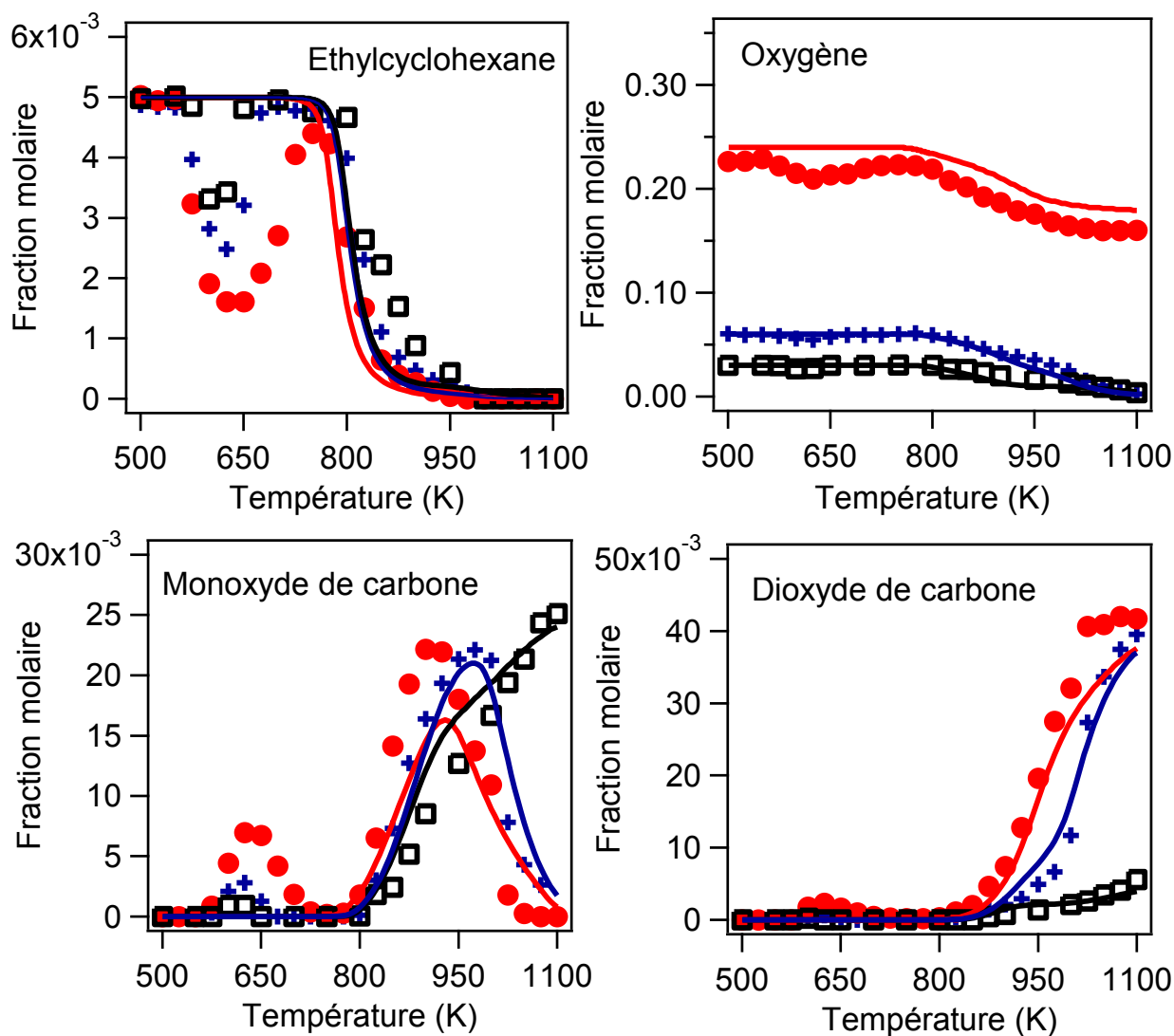


Figure 55: Oxydation de l'éthyl-cyclohexane ($\tau = 2$ s, $P = 800$ Torr, $x_{\text{éthyl-cyclohexane}} = 0,5\%$) : Evolution de la fraction molaire des réactifs et des oxydes de carbone à 3 différentes richesses (+: $\phi = 1$; $\bullet$: $\phi = 0,25$; $\square$: $\phi = 2$) et comparaison avec les profils simulés à partir d'un modèle cinétique détaillé de la littérature (JetSurF v.1.1)

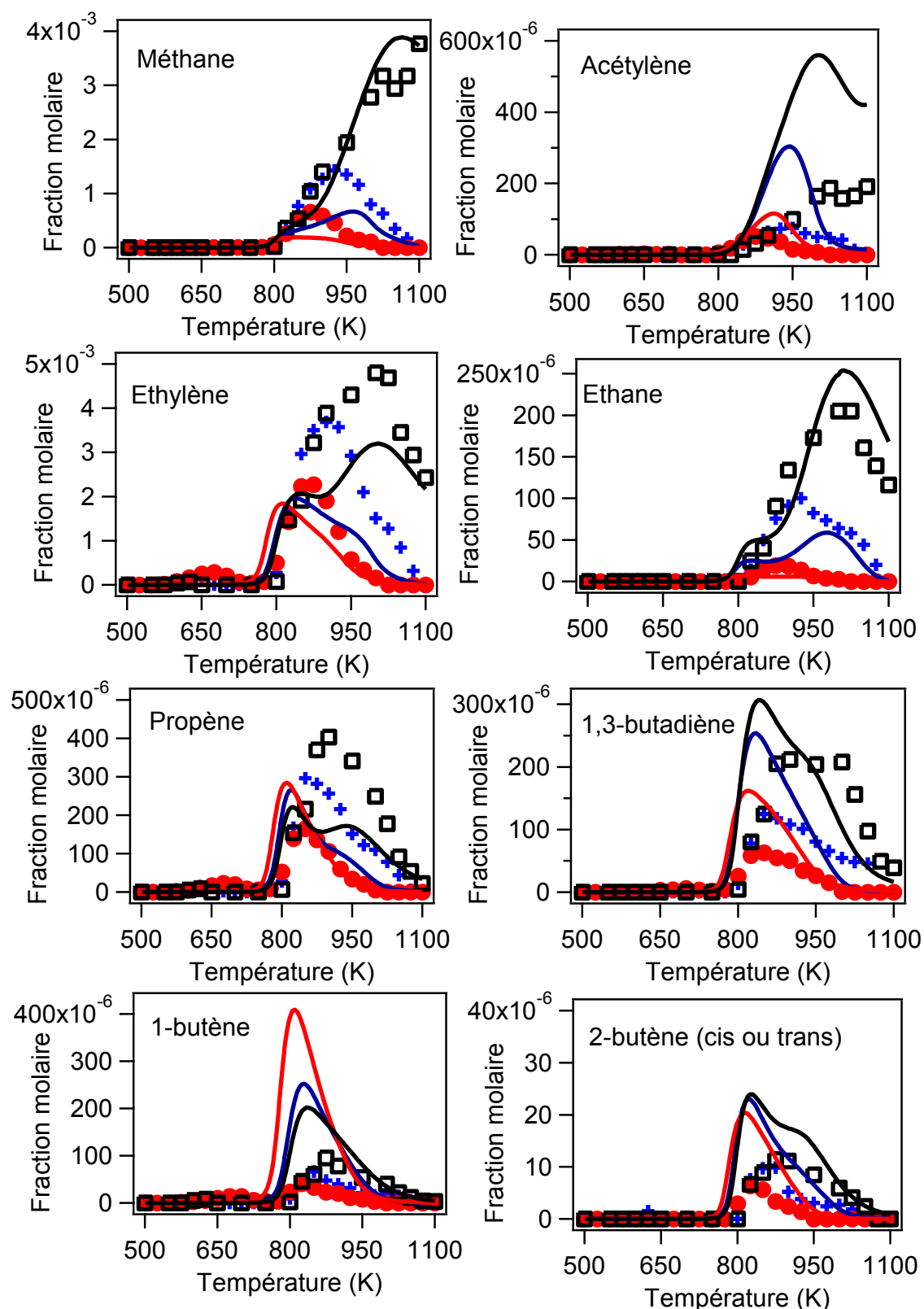


Figure 56: Oxydation de l'éthyl-cyclohexane ($\tau = 2$ s, $P = 800$ Torr, $x_{\text{éthyl-cyclohexane}} = 0,5\%$) : Evolution de la fraction molaire des hydrocarbures en C₁-C₄ à différentes richesses (+: $\phi = 1$; $\bullet$: $\phi = 0,25$; $\square$: $\phi = 2$) et comparaison avec les profils simulés à partir d'un modèle cinétique détaillé de la littérature (JetSurF v.1.1).

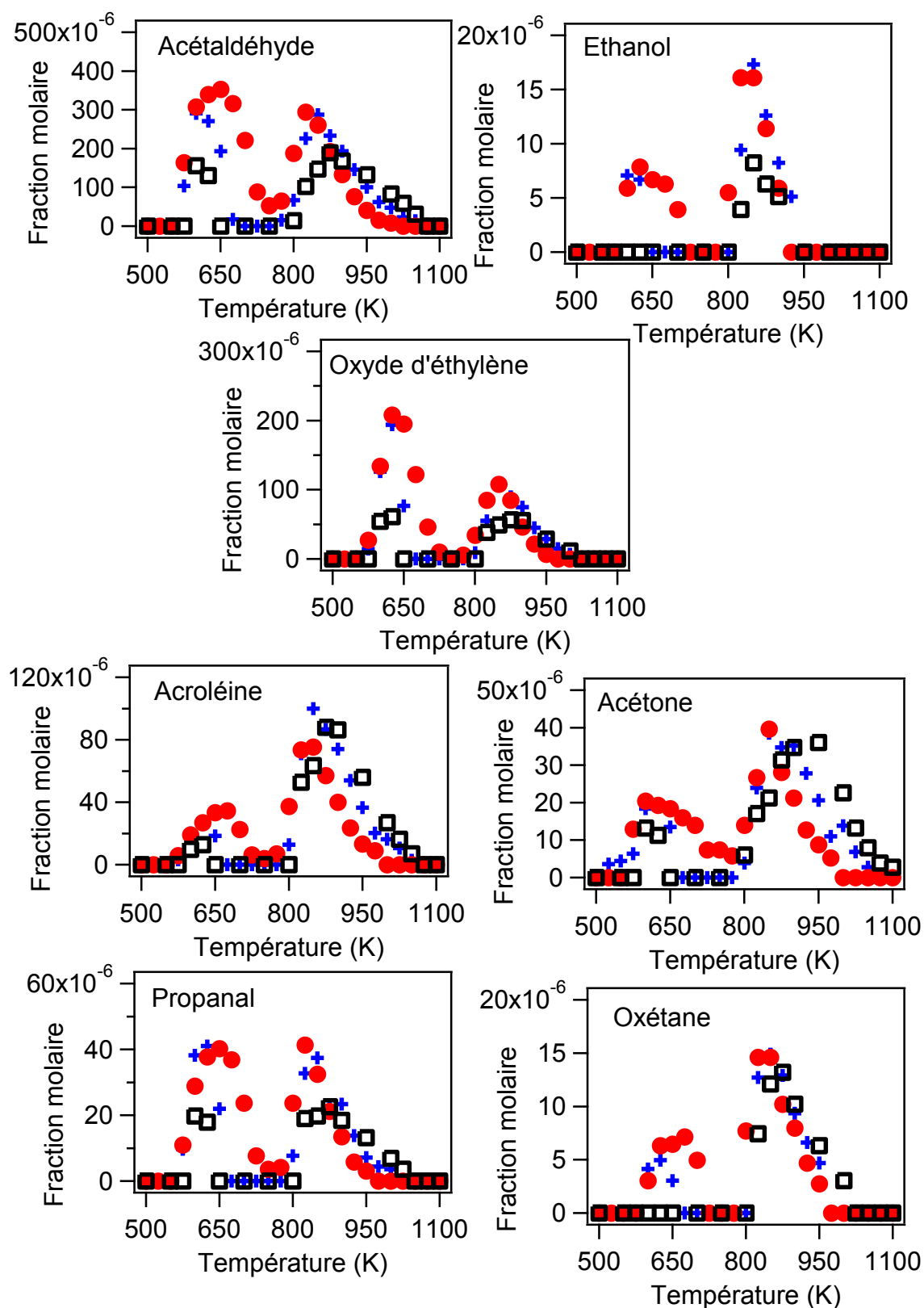


Figure 57: Oxydation de l'éthyl-cyclohexane ($\tau = 2$ s, $P = 800$ Torr, $x_{\text{éthyl-cyclohexane}} = 0,5\%$) : Evolution de la fraction molaire des espèces en C_2 - C_3 oxygénées à 3 différentes richesses (+: $\phi = 1$; ●: $\phi = 0,25$; □: $\phi = 2$).

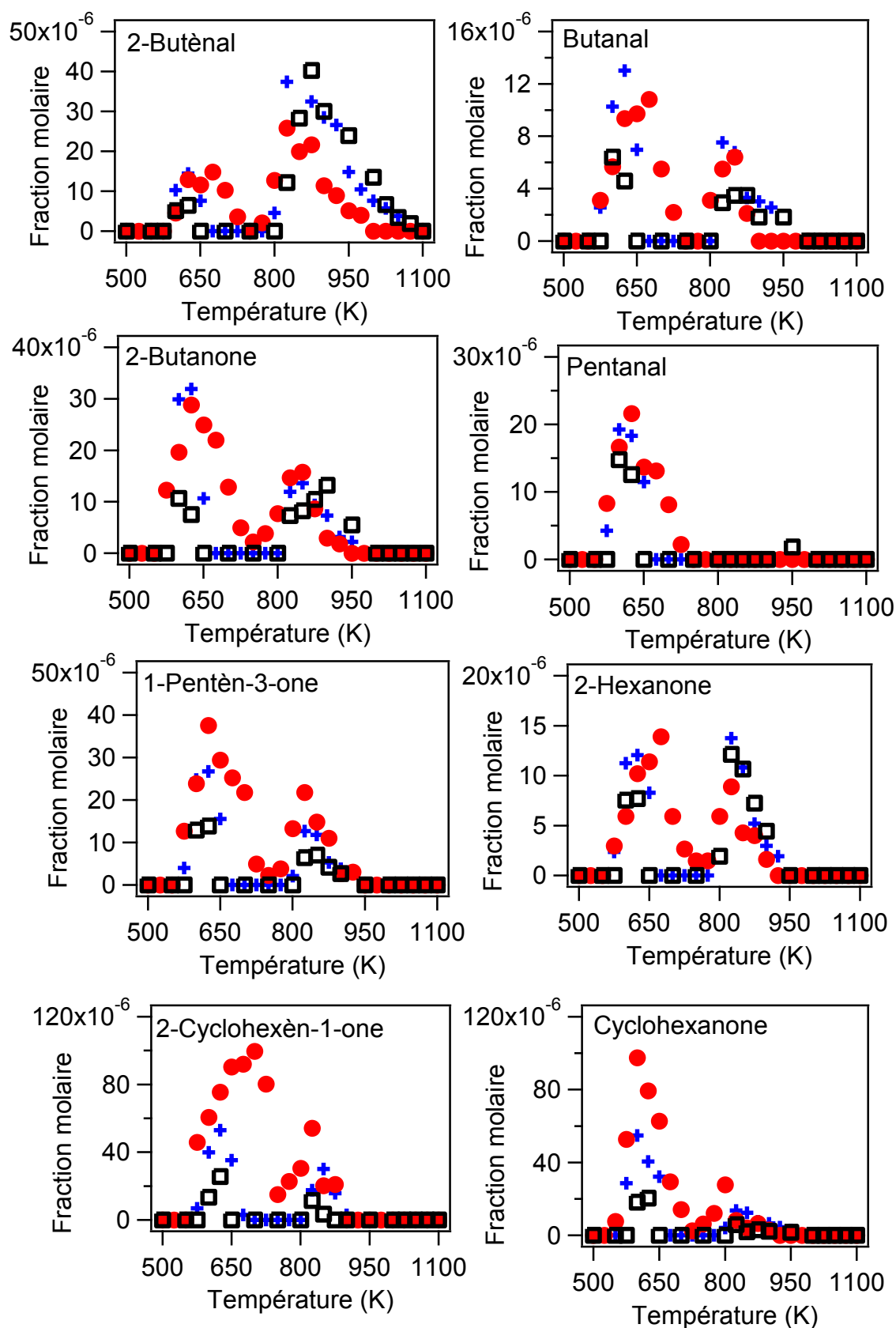


Figure 58: Oxydation de l'éthyl-cyclohexane ($\tau = 2$ s, $P = 800$ Torr, $x_{\text{éthyl-cyclohexane}} = 0,5\%$) : Evolution de la fraction molaire des espèces en C₄-C₆ oxygénées à 3 différentes richesses (+: $\phi = 1$; ●: $\phi = 0,25$; □: $\phi = 2$).

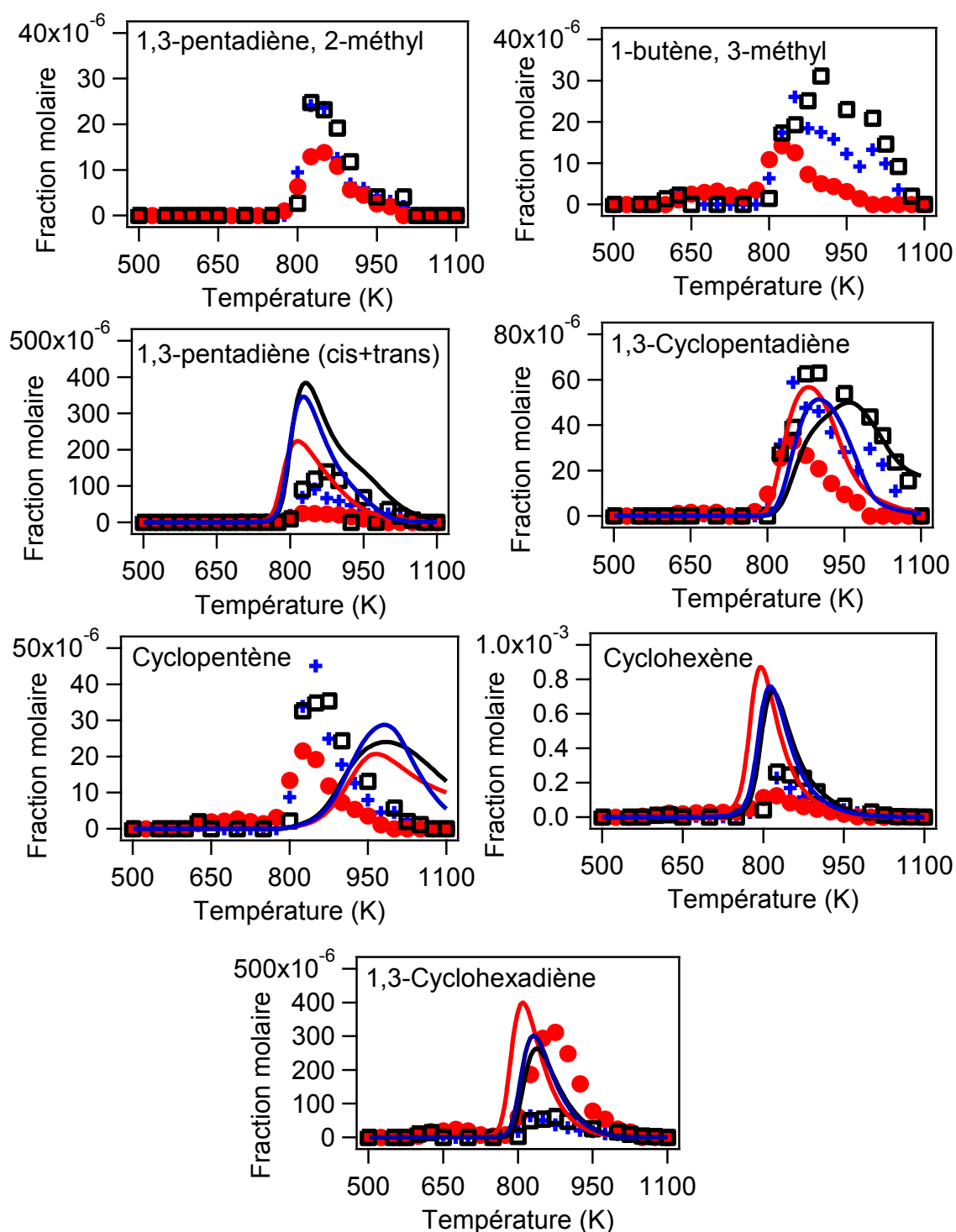


Figure 59: Oxydation de l'éthyl-cyclohexane ($\tau = 2$ s, $P = 800$ Torr, $x_{\text{éthyl-cyclohexane}} = 0,5\%$) : Evolution de la fraction molaire des hydrocarbures C_5 - C_6 non-aromatiques à 3 différentes richesses (+: $\phi = 1$; ●: $\phi = 0,25$; □: $\phi = 2$) et comparaison avec les profils simulés à partir d'un modèle cinétique détaillé de la littérature (JetSurF v.1.1).

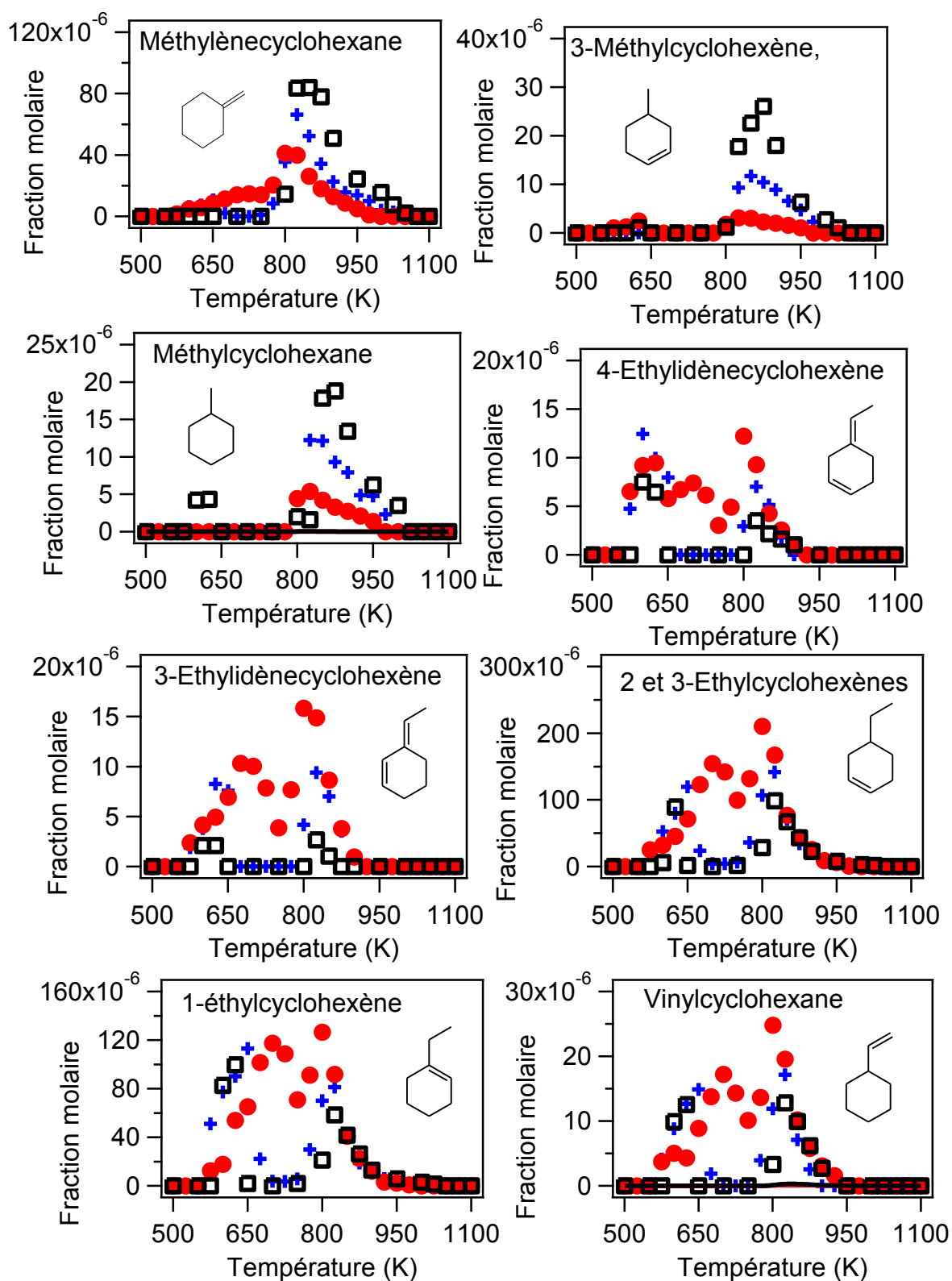


Figure 60: Oxydation de l'éthyl-cyclohexane ($\tau = 2$ s, $P = 800$ Torr, $x_{\text{éthyl-cyclohexane}} = 0,5\%$) : Evolution de la fraction molaire des hydrocarbures C₇-C₈ non-aromatiques à 3 différentes richesses (+: $\phi = 1$; ●: $\phi = 0,25$; □: $\phi = 2$).

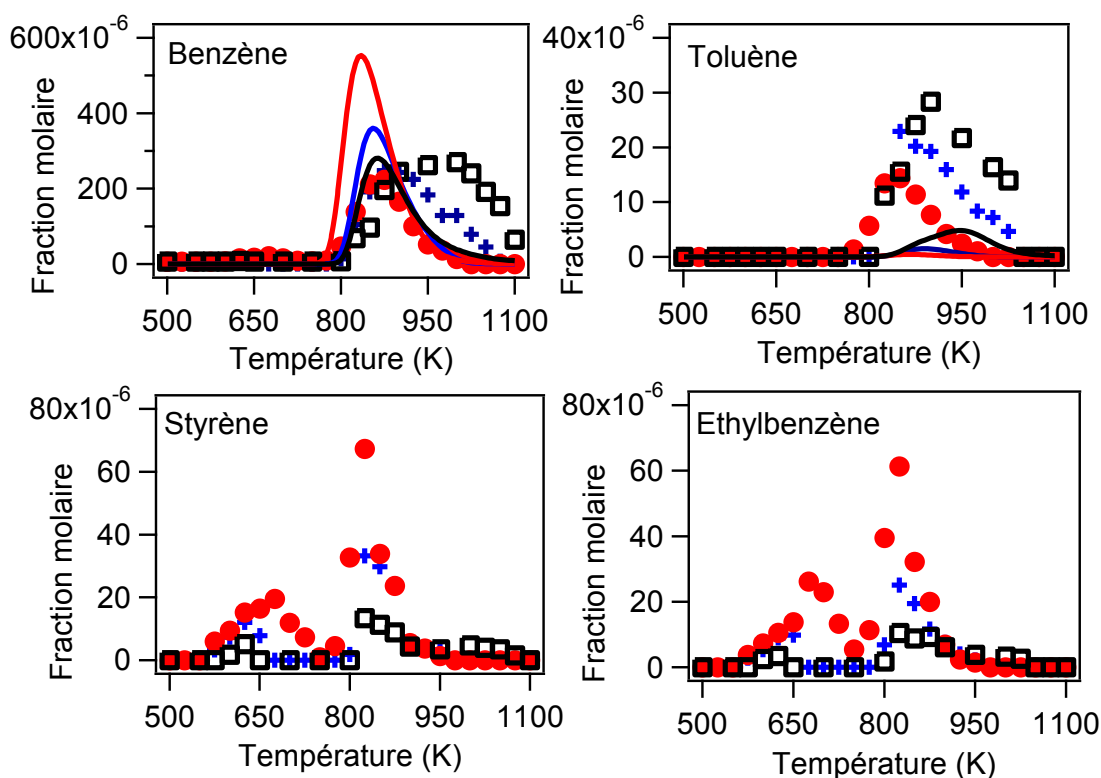


Figure 61: Oxydation de l'éthyl-cyclohexane ($\tau = 2$ s, $P = 800$ Torr, $x_{\text{éthyl-cyclohexane}} = 0,5\%$) : Evolution de la fraction molaire des hydrocarbures aromatiques à 3 différentes richesses (+: $\phi = 1$; $\bullet$: $\phi = 0,25$; $\square$: $\phi = 2$) et comparaison avec les profils simulés à partir d'un modèle cinétique détaillé de la littérature (JetSurF v.1.1).

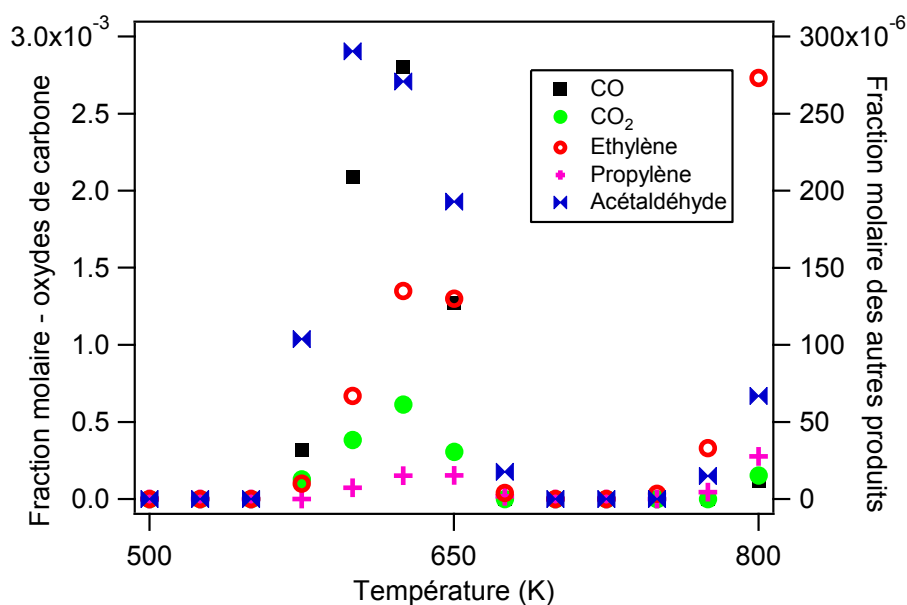


Figure 62: Oxydation de l'éthyl-cyclohexane ($\tau = 2$ s, $P = 800$ Torr, $x_{\text{éthyl-cyclohexane}} = 0,5\%$, $\phi = 1$) : Zoom sur la plage de température 550-800 K pour quelques produits de réaction majoritaires à basse température.

Le profil de fraction molaire d'éthyl-cyclohexane (Figure 55) montre une zone de coefficient négatif de température (CNT) très marquée. Alors que la richesse n'a pas une réelle influence sur la température de démarrage de la réactivité, elle a une influence significative sur la conversion de l'éthyl-cyclohexane entre 625 et 780 K. La réactivité à basse température est plus importante pour un mélange pauvre ($\phi = 0.25$), le mélange stœchiométrique est moins réactif, suivi par le mélange riche ($\phi = 2$). Aux 3 richesses, la conversion maximale dans la zone du CNT se situe aux alentours de 625 K, cette conversion diminue significativement lorsque la richesse augmente. Autour de 800 K, la richesse a une plus faible importance. Les mêmes conclusions peuvent être formulées à partir du profil de concentration molaire du monoxyde de carbone. La formation du dioxyde de carbone se fait principalement vers 800 K, elle est favorisée dans des conditions pauvres et stœchiométriques. Cependant, sur la figure 62 montrant un zoom de la zone de réaction comprise entre 550 et 800 K pour les principaux produits de basse température, on observe tout de même la formation de 500 ppm de CO_2 à 625 K dans les conditions stœchiométriques.

La figure 56 présente l'évolution avec la température de la fraction molaire des hydrocarbures possédant de 1 à 4 atomes de carbone. En-dessous de 800 K, les seules espèces de ce type à avoir été détectées sont l'éthylène, le propène et le 1-butène. Sur la figure 56, à 625 K dans les conditions stœchiométriques, respectivement 140 et 20 ppm d'éthylène et de propène sont formés. A une température supérieure à 800 K, des quantités importantes des espèces possédant de 1 à 4 atomes de carbone sont formées, notamment dans les conditions riches où le méthane, l'éthylène et le propène sont les composés majoritaires. Des quantités significatives (jusqu'à 200 ppm pour un mélange riche) d'acétylène et de 1,3-butadiène sont également obtenues.

La figure 57 présente l'évolution avec la température de la fraction molaire des espèces oxygénées en $\text{C}_2\text{-C}_3$. Des quantités importantes de ces espèces sont formées à basse température ($T < 800\text{K}$), elles montrent la grande réactivité de l'éthyl-cyclohexane à basse température. L'acétaldéhyde est l'espèce majoritaire avec un maximum de formation autour de 600 K (300 et 400 ppm dans les conditions stœchiométrique et pauvre). La figure 57 montre que la température où se produit le maximum de formation de l'acétaldéhyde est inférieure à celle où se produit la formation des oxydes de carbone et des petits alcènes. Parmi les autres produits importants on peut citer l'oxyde d'éthylène, l'acroléine (jusqu'à 300 ppm en mélange pauvre) et le propanal. La formation de ces espèces est favorisée dans le cas d'un mélange pauvre.

La figure 58 présente l'évolution avec la température des fractions molaires des espèces oxygénées en $\text{C}_4\text{-C}_6$, ces espèces sont également plus facilement formées dans le cas d'un mélange pauvre. La formation de ces espèces est moins importante que pour la plupart des petites espèces oxygénées. Elle est favorisée en dessous de 800 K, à l'exception du 2-buténal. Les espèces les plus abondantes sont les cétones cycliques : cyclohexanone et cyclohexénone avec une fraction molaire de 120 ppm à 625 K dans des conditions pauvres.

La figure 59 présente l'évolution avec la température des fractions molaires des hydrocarbures en C_5 - C_6 non aromatiques qui sont produits principalement au-dessus de 800 K. Les espèces cycliques en C_6 (le 1,3-cyclohexadiène et le cyclohexène) sont les hydrocarbures les plus abondants formés au cours de cette étude, à l'exception des espèces en C_1 - C_3 , avec un maximum de 300 ppm. On peut observer que le 1,3-cyclohexadiène est formé en grande quantité dans un mélange pauvre, tandis que tous les autres hydrocarbures en C_1 - C_6 sont produits en plus grande quantité dans les mélanges riches. Les espèces cycliques en C_5 (1,3-cyclopentadiène et le cyclopentène) sont beaucoup moins abondantes avec respectivement des maximums de 70 et 50 ppm. Le composé acyclique majoritaire est le 1,3-pentadiène (avec une fraction molaire maximale de 130 ppm). Deux pics chromatographiques ont été observés, ils correspondent aux isomères *cis*- et *trans*-, cependant il n'a pas été possible d'attribuer un pic à un isomère donné.

La figure 60 présente l'évolution avec la température des fractions molaires des hydrocarbures non aromatiques en C_7 - C_8 . Le méthylèncyclohexane est le composé le plus abondant parmi les produits formés en C_7 , avec un maximum de 90 ppm à 875 K dans des conditions riches, mais aussi avec une légère formation à basse température (jusqu'à 10 ppm à 625 K en mélange pauvre). Tous les produits formés en C_8 ont des fractions molaires similaires en-dessous et au-dessus de 800 K, ils possèdent une zone de CNT marquée pour un mélange riche et stœchiométrique. La formation de ces produits est fortement favorisée dans le cas d'un mélange pauvre et la zone de CNT est beaucoup moins prononcée. Les espèces les plus abondantes sont les isomères d'éthyl-cyclohexènes avec une formation maximale totale de 270 ppm. Il n'était pas possible de faire la distinction entre le 2- et 3-éthyl-cyclohexènes. La formation de vinyl-cyclohexane est beaucoup plus faible (jusqu'à 25 ppm). On peut également observer que parmi les composés insaturés en C_8 , le vinyl-cyclohexane et les éthylidèncyclohexènes ont été observés, mais pas l'éthylidèncyclohexane ou le vinyl-cyclohexène. En outre, alors que leur formation aurait pu être attendue, aucun éthyl-cyclohexadiène n'a été détecté dans des quantités significatives. Alors que les isomères de l'heptène ont été détectés dans les flammes de méthyl-cyclohexane par Skeen et col. (2011), aucun composé acyclique en C_8 de la même masse que le réactif n'a été observé dans la présente étude, même dans le cas d'un mélange riche. La formation d'isomères de l'octène aurait pu être obtenue grâce à une dismutation interne de bi-radicaux formés à partir du réactif cyclique par des initiations unimoléculaires impliquant la rupture d'une liaison C-C dans le cycle. Ces propos sont illustrés sur la figure 63.

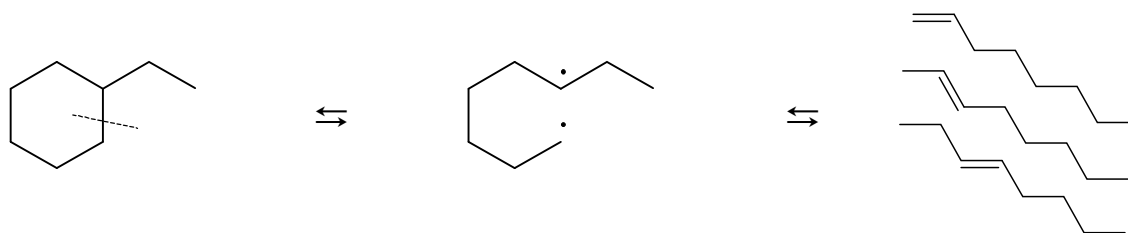


Figure 63 : Formation probable mais non observée d'isomères de l'octène.

La figure 61 présente l'évolution avec la température des fractions molaires des 4 hydrocarbures aromatiques analysés. Le benzène est le composé aromatique formé en plus grande quantité (jusqu'à 260 ppm à 875 K). Cependant, comme le toluène, il est formé uniquement au-dessus de 800 K. L'éthyl-benzène et le styrène sont formés dans des quantités plus faibles (jusqu'à 70 ppm) mais sont également produits à basse température.

En plus de ces produits ayant une masse molaire inférieure à celle de l'éthyl-cyclohexane ($M = 112$ g/mol), un grand nombre de molécules ayant une masse molaire de 126 g/mol (formule $C_8H_{14}O$) a été détecté. La figure 64 montre l'évolution avec la température de la fraction molaire totale de ces espèces, qui sont formées à la fois en dessous et au-dessus de 800 K. Elles sont plus abondantes dans le cas d'un mélange pauvre, en particulier aux alentours de 625 K (jusqu'à 1000 ppm pour la somme de ces isomères). La richesse a une plus grande influence sur la formation de ces espèces entre 650 et 850 K plutôt qu'à des températures plus basses. Cette observation nous conduit à penser que le mécanisme de basse température est certainement encore important au-dessus de 800 K en mélange pauvre.

La figure 65 présente l'évolution avec la température des fractions molaires des espèces ayant une formule brute $C_8H_{14}O$ ($m/z = 126$) pour lesquelles la quantification était possible. On observe que l'espèce la plus abondante est l'octénone, sa formation est plus importante dans les conditions pauvres et le maximum de formation est plus élevé à 825 K (jusqu'à 700 ppm) qu'à 625 K (jusqu'à 400 ppm). La formation de cette cétone insaturée est favorisée en mélange pauvre, comme les autres produits présentés sur la figure 65. Les éthers bi-cycliques sont formés avec des quantités similaires quelle que soit la taille du cycle: 3 ou 5 membres (maximum à 625 K d'environ 90 ppm). Le 3-méthyl,2-oxaspiro[1,5]octane et le cyclohexylméthylcétone sont formés en plus faibles quantités (maximum à 625 K au-dessous de 50 ppm).

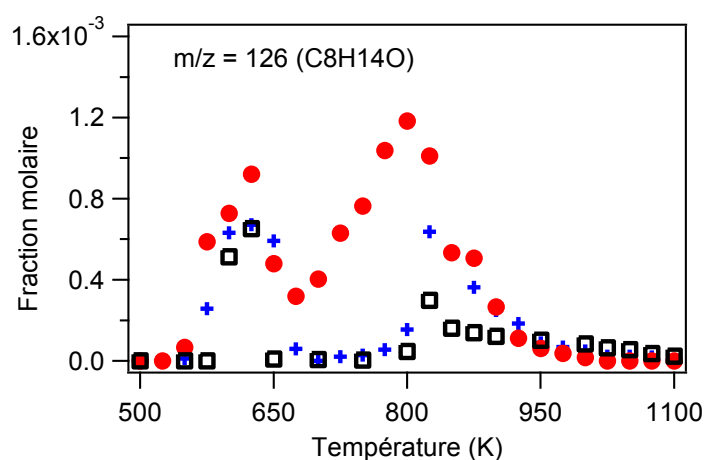


Figure 64: Oxydation de l'éthyl-cyclohexane ($\tau = 2$ s, $P = 800$ Torr, $x_{\text{éthyl-cyclohexane}} = 0,5\%$) : Evolution de la fraction molaire totale des espèces avec une $m/z = 126$ (+: $\phi = 1$; ●: $\phi = 0,25$; □: $\phi = 2$).

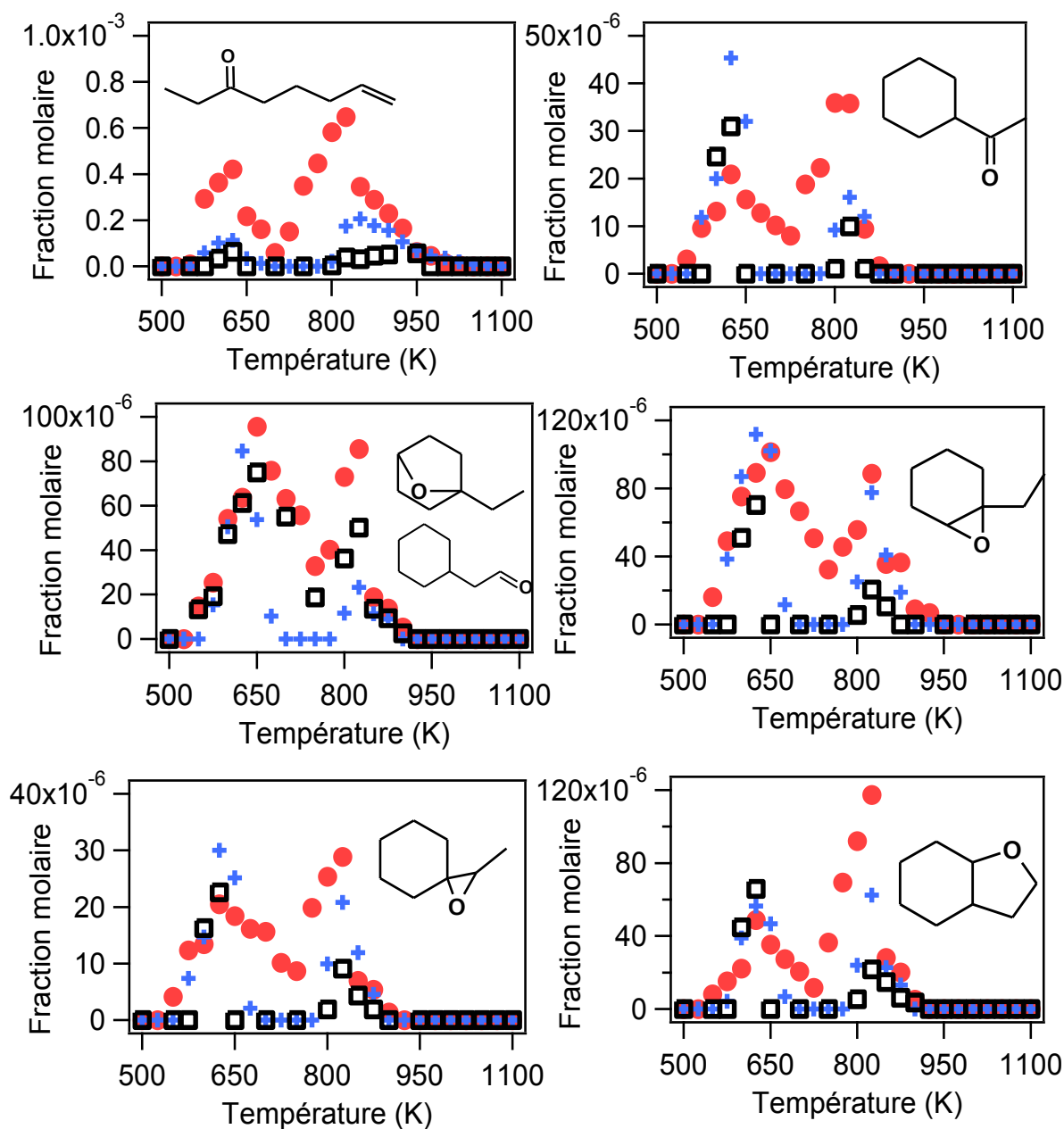


Figure 65: Oxydation de l'éthyl-cyclohexane ($\tau = 2$ s, $P = 800$ Torr, $x_{\text{éthyl-cyclohexane}} = 0,5\%$) : Evolution de la fraction molaire des espèces identifiées avec $m/z=126$ à différentes richesses (+: $\phi = 1$; ●: $\phi = 0,25$; □: $\phi = 2$)

c. Comparaison de l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane avec d'autres réactifs

Pour comparer la réactivité des alkyl-cyclohexanes avec celle d'autres types d'hydrocarbures, nous avons étudiés l'oxydation d'un alcane et d'un alcène en C₈, le *n*-octane et le 1-octène. Les expériences ont été effectuées dans les mêmes conditions expérimentales, mais uniquement pour un mélange stœchiométrique ($\varphi = 1$, $\tau = 2$ s, $P = 800$ Torr, $x_{\text{réactif}} = 0,5\%$, $500 < T$ (K) < 1100).

Les résultats comparatifs de cette étude sont reportés sur la figure 66 pour la fraction molaire du réactif et de certains produits de réaction communs (CO, acétaldéhyde, C₂H₄, C₂H₂, benzène, oxyde d'éthylène). La figure 66 montre que la réactivité de l'éthyl-cyclohexane est très proche de celle du 1-octène et beaucoup plus faible que celle du *n*-octane en dessous de 800 K. Cela s'observe également par la formation beaucoup plus importante de monoxyde de carbone, d'aldéhydes ou d'alcènes. De plus, l'étendue de la zone de NTC est beaucoup plus importante pour l'alcane linéaire que pour les deux composés insaturés. La présence du cycle, comme celle de la double liaison, rend l'isomérisation des radicaux peroxy plus difficile et fait obstacle aux réactions de basse température.

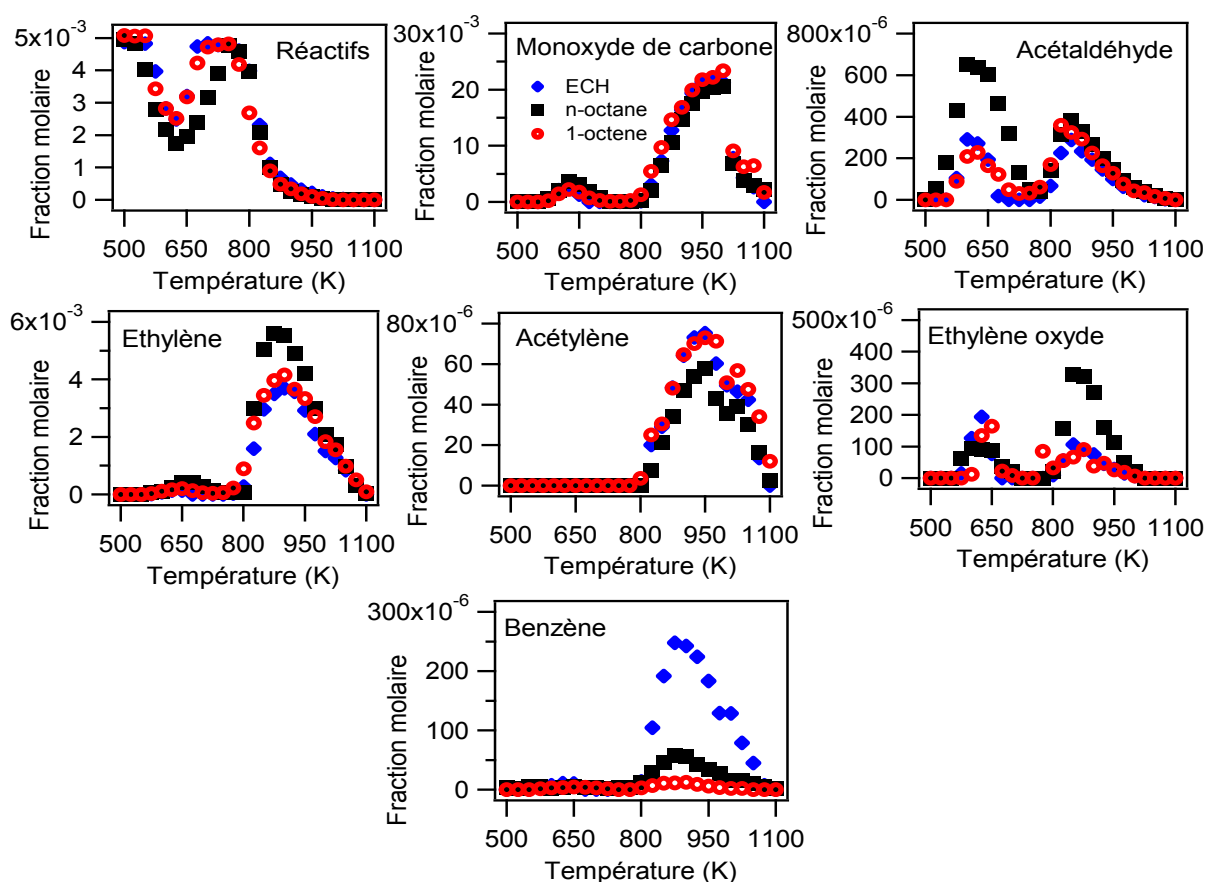


Figure 66: Oxydation de l'éthyl-cyclohexane, du *n*-octane et du 1-octène ($\varphi = 1$, $\tau = 2$ s, $P = 800$ Torr, $x_{\text{réactif}} = 0,5\%$) : Comparaison de l'évolution de la fraction molaire des réactifs et de quelques produits de réaction obtenus lors de l'oxydation d'hydrocarbures contenant 8 atomes de carbone (◆ : éthyl-cyclohexane ; ○ : 1-octène ; ■ : *n*-octane).

d. Influence de la pression sur l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane

L'étude de l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane a été réalisée dans un réacteur auto-agité par jets gazeux à 2 températures fixes et à pression variable ($\tau = 2$ s ; $\phi = 1$; $x = 0,5\%$; $T = 800$ et 850 K ; $P = 1,06 - 10$ bar). Les réactifs (éthyl-cyclohexane et oxygène) ainsi que les produits de réaction ont été analysés en ligne par chromatographie en phase gazeuse. Il s'agit des mêmes espèces que celles dosées à pression atmosphérique. Dans ce paragraphe ne sont présentés que les réactifs et quelques produits de réaction (Figure 67), les données relatives aux autres produits de réactions se trouvent dans les tableaux en annexe (annexe E3).

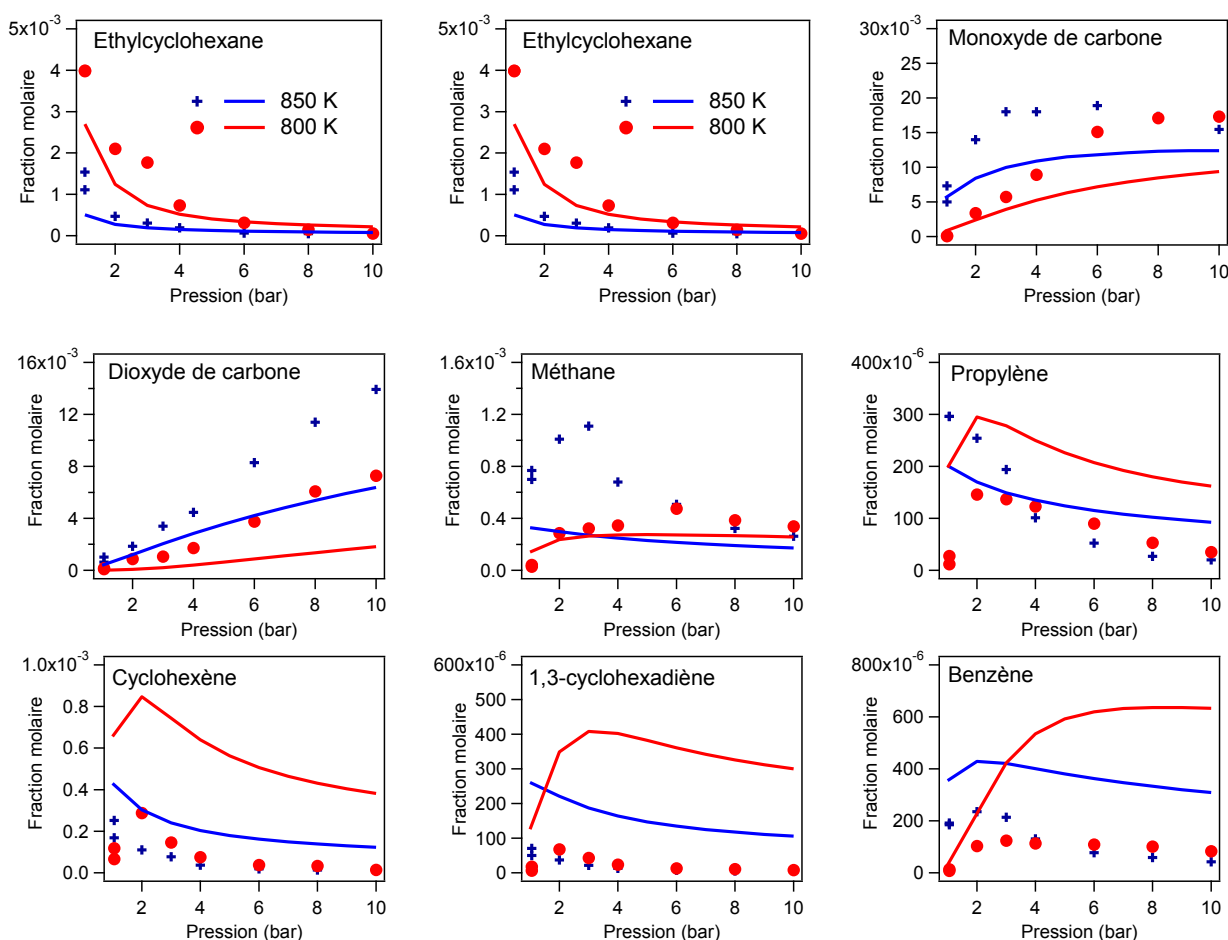


Figure 67: Oxydation de l'éthyl-cyclohexane ($\phi = 1$, $\tau = 2$ s, $P = 1 - 10$ bar, $x_{\text{éthyl-cyclohexane}} = 0,5\%$) : Evolution avec la pression de la fraction molaire des réactifs et de quelques produits de réaction à deux différentes températures (+ : $T = 850$ K ; ● : $T = 800$ K) et comparaison avec les données simulées à partir d'un modèle cinétique détaillé de la littérature (JetSurF v.1.1).

Lorsque la pression augmente de 1,06 à 10 bar, les fractions molaires des réactifs non consommés diminuent. La fraction molaire d'éthyl-cyclohexane à 800 K est même nulle à partir de 8 bar alors qu'à une pression de 1,06 bar la conversion n'était que de 20%. La fraction molaire de dioxyde de

carbone ne cesse d'augmenter avec la pression, celle de monoxyde de carbone également à 800K, alors qu'à 850 K à partir de 6 bar elle commence à diminuer légèrement. Les profils de fractions molaires des autres produits de réaction représentés sur la figure 67 montrent des variations souvent importantes lorsque la pression augmente de 1,06 à 10 bar. Par exemple à 850 K, la fraction molaire de propylène chute de 300 à 25 ppm lorsque la pression augmente de 1,06 à 10 bar. Ces différentes observations montrent que la pression a une grande influence sur la réactivité de l'éthyl-cyclohexane dans les conditions testées.

L'oxydation de l'éthyl-cyclohexane a également été réalisée dans un réacteur auto-agité par jets gazeux à une pression de 10 bar ($\tau = 2$ s ; $\phi = 0,25, 1$ et 2 ; $x = 0,1\%$; $T = 525 - 1050$ K ; $P = 10$ bar). Les réactifs (éthyl-cyclohexane et oxygène) ainsi que les produits de réaction ont été analysés en ligne par chromatographie en phase gazeuse. Il s'agit des mêmes espèces que celles dosées à pression atmosphérique (Tableau 22). Cependant, la concentration d'entrée plus faible en réactif rend difficile la quantification de certaines espèces, notamment celles ayant une masse molaire de 126 g/mol. Ces espèces n'ont donc pas été quantifiées. Dans ce paragraphe ne sont présentés que les principaux produits intervenant dans la combustion de l'éthyl-cyclohexane, les données relatives aux autres espèces sont dans les tableaux en annexe (annexe E2).

Les figures 68 à 71 montrent l'évolution de la fraction molaire des réactifs (éthyl-cyclohexane et oxygène) et des principaux produits de réaction avec la température.

Des simulations ont été ajoutées sur les profils expérimentaux de concentrations molaires, elles ont été effectuées à partir d'un mécanisme cinétique détaillé de la littérature : JetSurF v.1.1. Cependant, certains produits quantifiés lors de cette étude ne sont pas considérés dans ce modèle, c'est pourquoi les profils expérimentaux ne sont pas tous accompagnés de profils simulés.

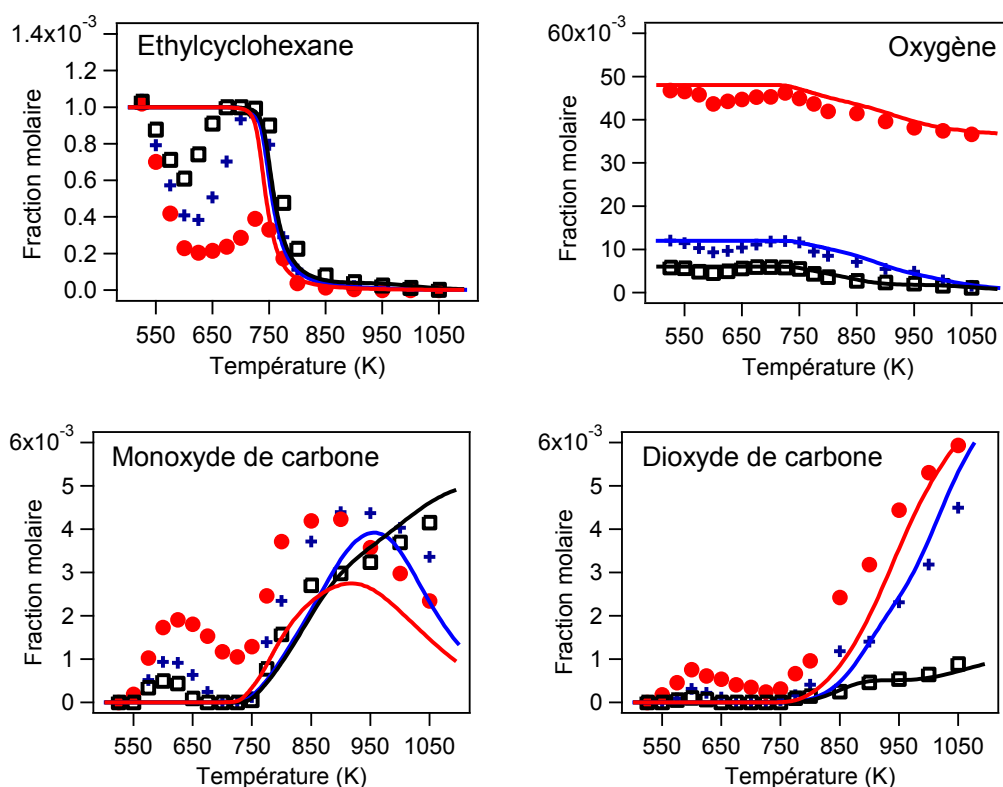


Figure 68: Oxydation de l'éthyl-cyclohexane ($\tau = 2$ s, $P = 10$ bar, $x_{\text{éthyl-cyclohexane}} = 0,1\%$) : Evolution de la fraction molaire des réactifs et des oxydes de carbone à trois différentes richesses (+ : $\phi = 1$; ● : $\phi = 0,25$; □ : $\phi = 2$) et comparaison avec les profils simulés à partir d'un modèle cinétique détaillé de la littérature (JetSurF v.1.1).

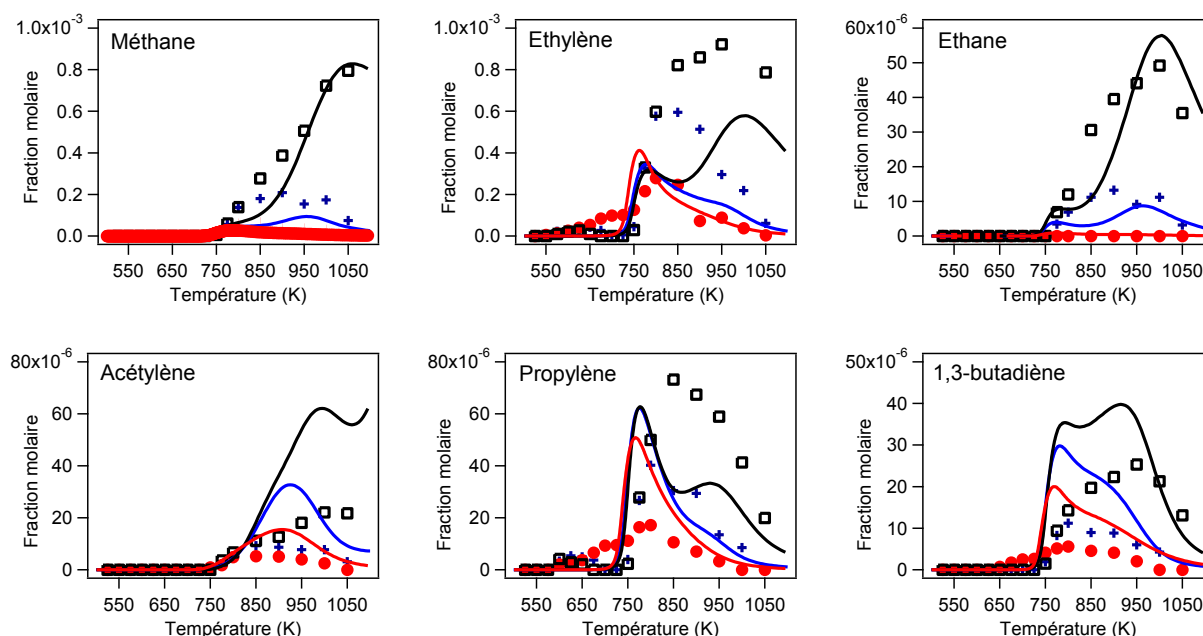


Figure 69: Oxydation de l'éthyl-cyclohexane ($\tau = 2$ s, $P = 10$ bar, $x_{\text{éthyl-cyclohexane}} = 0,1\%$) : Evolution de la fraction molaire du méthane et de quelques composés en C_2-C_4 à trois différentes richesses (+ : $\phi = 1$; ● : $\phi = 0,25$; □ : $\phi = 2$) et comparaison avec les profils simulés à partir d'un modèle cinétique détaillé de la littérature (JetSurF v.1.1).

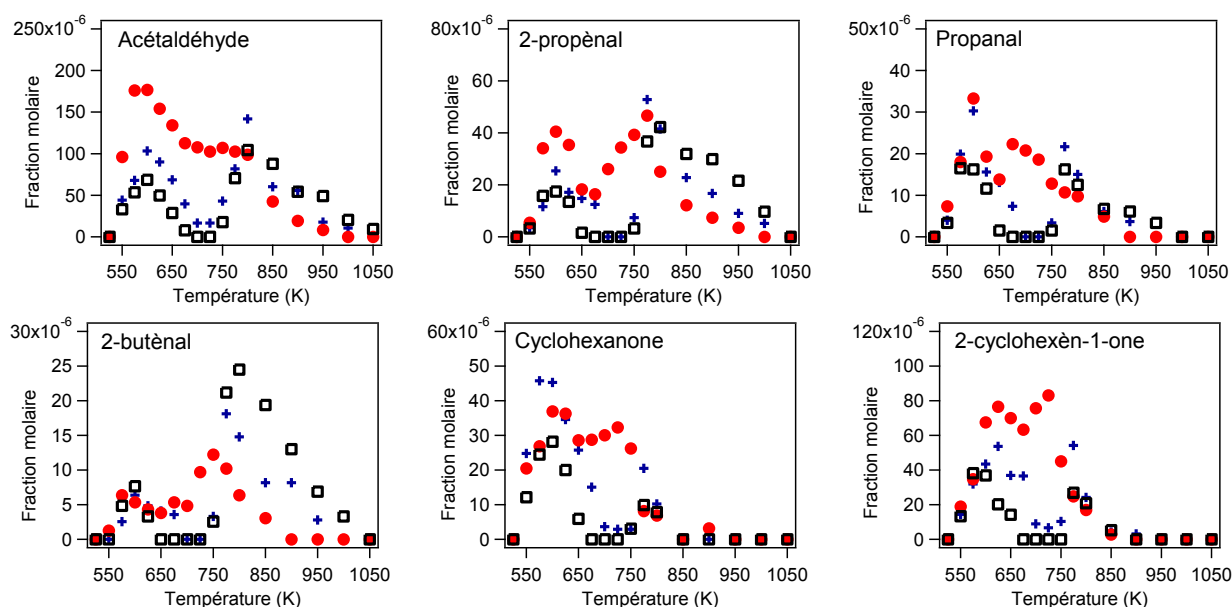


Figure 70: Oxydation de l'éthyl-cyclohexane ($\tau = 2$ s, $P = 10$ bar, $x_{\text{éthyl-cyclohexane}} = 0,1\%$) : Evolution de la fraction molaire de quelques espèces oxygénées à trois richesses (+ : $\phi = 1$; • : $\phi = 0,25$; □ : $\phi = 2$).

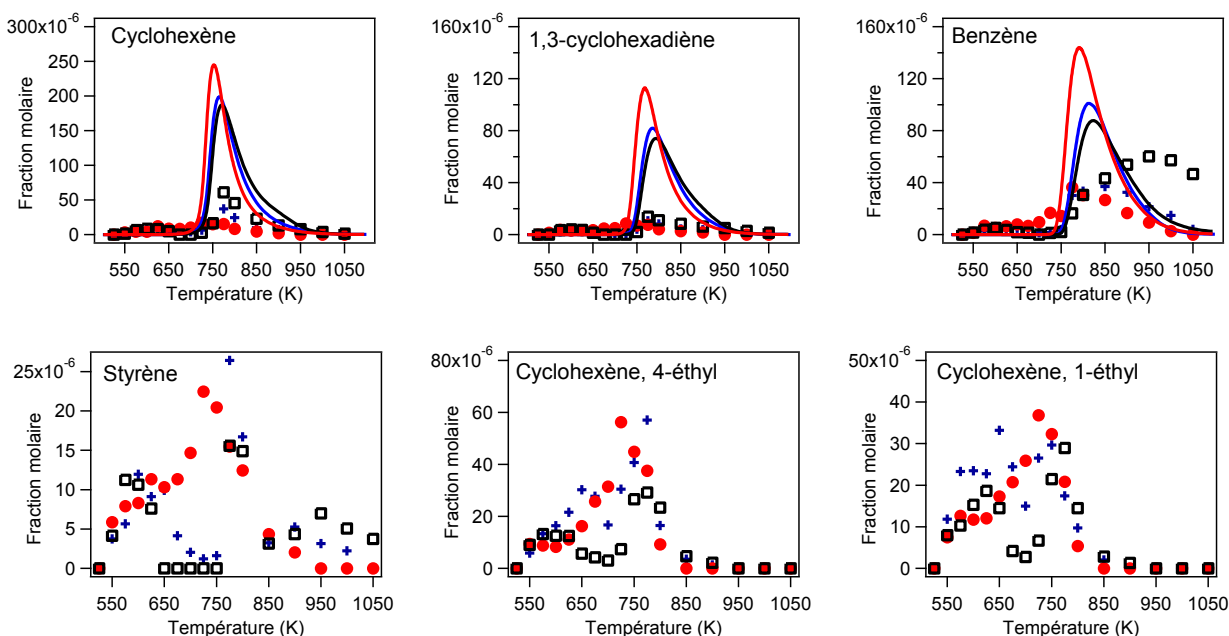


Figure 71: Oxydation de l'éthyl-cyclohexane ($\tau = 2$ s, $P = 10$ bar, $x_{\text{éthyl-cyclohexane}} = 0,1\%$) : Evolution de la fraction molaire de quelques espèces en C_6-C_8 à trois richesses (+ : $\phi = 1$; • : $\phi = 0,25$; □ : $\phi = 2$) et comparaison avec les profils simulés à partir d'un modèle cinétique détaillé de la littérature (JetSurF v.1.1).

Le profil de fraction molaire d'éthyl-cyclohexane montre une zone de coefficient négatif de température (CNT) très marquée (Figure 68). La richesse n'a pas une réelle influence sur la température de démarrage de la réactivité, par contre elle a une influence significative sur la conversion de l'éthyl-cyclohexane entre 600 et 725 K. La réactivité à basse température est très importante pour le mélange pauvre ($\phi = 0,25$). En effet, la conversion reste supérieure à 50% contrairement aux deux autres richesses où la conversion redevient nulle. Le mélange stœchiométrique est moins réactif que le mélange pauvre, suivi par le mélange riche ($\phi = 2$). Aux trois richesses, la conversion maximale dans la zone du CNT se situe aux alentours de 600 K, cette conversion diminue significativement lorsque la richesse augmente. Comparée aux expériences menées à pression atmosphérique, la réactivité de basse température démarre 25 K plus bas et le maximum de conversion est également atteint 25 K plus bas (600 K à 10 bar au lieu de 625 K à 1,06 bar). Autour de 750 K, la richesse a une plus faible influence. Les mêmes conclusions peuvent être formulées à partir du profil de concentration molaire du monoxyde de carbone. La formation du dioxyde de carbone se fait principalement vers 750 K, elle est favorisée dans des conditions pauvres et stœchiométriques. On observe tout de même la formation de CO_2 à basse température aux trois richesses.

La figure 69 présente l'évolution avec la température de la fraction molaire de quelques hydrocarbures possédant 1 à 4 atomes de carbone. A une température supérieure à 750 K, des quantités importantes de ces espèces en C_1 - C_4 sont formées, notamment dans les conditions riches. En-dessous de 750 K, on observe la formation d'éthylène et de propène. Le 1-butène non représenté sur cette figure est également produit à basse température.

La figure 70 présente l'évolution avec la température de la fraction molaire de quelques espèces oxygénées. Des quantités importantes de ces espèces sont formées à basse température ($T < 750$ K), elles confirment la grande réactivité de l'éthyl-cyclohexane à basse température. L'acétaldéhyde est l'espèce majoritaire avec un maximum de formation, autour de 600 K, de 110 et 180 ppm dans les conditions stœchiométriques et pauvres. La figure 70 montre que la température où se produit le maximum de formation de l'acétaldéhyde est inférieure à celle où se produit la formation des oxydes de carbone, des petits alcènes et des autres produits oxygénés. Parmi les autres produits oxygénés importants, on peut citer l'acroléine (jusqu'à 45 ppm en mélange pauvre à basse température) et la 2-cyclohexèn-1-one (jusqu'à 80 ppm en mélange pauvre à basse température). La formation des espèces oxygénées est favorisée dans le cas d'un mélange pauvre.

La figure 71 présente l'évolution avec la température des fractions molaires de quelques espèces en C_6 - C_8 . Ces espèces sont formées à basses et à hautes températures. Les formations de cyclohexène, de 1,3-cyclohexadiène et de benzène sont favorisées dans les conditions riches alors que les formations de styrène, de 4-éthyl-cyclohexène et de 1-éthyl-cyclohexène sont légèrement favorisées dans les conditions pauvres.

Les produits ayant une masse molaire de 126 g/mol (structure $C_8H_{14}O$) ont bien été détectés par spectrométrie de masse mais n'ont pas été dosés lors de cette étude.

Tout comme à pression atmosphérique, la richesse a une influence sur l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane. L'influence de la richesse à 10 bar est similaire à celle relevée à une pression de 1,06 bar. En effet, la position respective des profils de concentration molaire aux trois richesses est respectée aussi bien sur la température d'apparition des produits que sur les maxima de formation. La pression a quant à elle une influence importante sur la réactivité de l'éthyl-cyclohexane, la réactivité démarre 25 K plus bas à basse température et réapparaît 50 K plus bas après la zone de CNT. De plus, la formation des espèces oxygénées est favorisée à une pression de 10 bar. La sélectivité de ces espèces est plus importante lorsque la pression augmente : cette observation avait déjà été observée lors de l'oxydation des composés aromatiques.

e. Comparaison entre les données expérimentales et les données simulées

Des simulations ont été effectuées en utilisant le mécanisme de la littérature JetSurF v.1.1. Ce mécanisme a déjà été utilisé avec succès pour simuler des vitesses de flamme laminaire d'un mélange éthyl-cyclohexane/air à pression atmosphérique (Ji et col., 2011). Ce mécanisme contient un petit sous-mécanisme globalisé de basse température, c'est pourquoi nous l'avons testé sur toute la gamme de températures étudiées.

► A pression atmosphérique

Les comparaisons entre les résultats expérimentaux et simulés sont présentées sur les figures 55 à 61. L'accord simulation-expérience obtenu sur la figure 55 pour les profils de concentration des réactifs et des oxydes de carbone indique que le modèle prédit relativement bien la réactivité au-dessus de 770 K. A des températures plus basses, aucune réactivité n'est prédite par le modèle alors qu'une importante réactivité a été observée expérimentalement. L'accord simulation-expérience sur la formation des hydrocarbures en C_1 - C_4 est relativement bon (Figure 56), à l'exception de l'acétylène et du 1-butène qui sont sensiblement surestimés par le modèle, en particulier pour un mélange riche. La formation d'espèces oxygénées n'étant pas prises en compte à basse température, aucune comparaison n'est présentée pour les espèces des figures 57 et 58. La figure 59 montre une prédiction satisfaisante de la formation de 1,3-cyclopentadiène, mais l'accord est moins bon pour d'autres hydrocarbures en C_5 - C_6 .

La figure 60 montre que, même si le méthyl-cyclohexane et le vinyl-cyclohexane sont inclus dans le modèle, aucune formation d'hydrocarbures non aromatiques en C_7 - C_8 n'est prédite. Comme présenté sur la figure 61, la formation de benzène est bien prédite pour un mélange riche et stœchiométrique mais elle est surestimée pour un mélange pauvre. La formation de toluène est largement sous-

estimée, tandis que les formations d'éthyl-benzène et de styrène ne sont pas considérées par le modèle. On peut également signaler que le modèle prévoit des quantités importantes de H_2 , H_2O , H_2O_2 , CH_2O , et CH_2CO , qui ne peuvent être quantifiées par la méthode expérimentale utilisée dans la présente étude.

► *A une pression de 10 bar*

Les comparaisons entre les résultats expérimentaux et simulés sont présentées sur les figures 68 à 71. L'accord simulation-expérience obtenu sur la figure 68 pour les profils de concentration des réactifs indique que le modèle prédit bien la réactivité au-dessus de 750 K. Cependant, pour un mélange pauvre on observe un décalage conséquent sur les formations des oxydes de carbone. Comme à pression atmosphérique, à basse température aucune réactivité n'est prédite par le modèle alors qu'une importante réactivité a été observée expérimentalement. L'accord simulation-expérience sur la formation des hydrocarbures en C_1 - C_4 est relativement bon (Figure 69), avec cependant des différences globalement plus importantes qu'à pression atmosphérique. Tout comme à pression atmosphérique, la formation d'espèces oxygénées n'étant pas prise en compte à basse température, aucune comparaison n'est présentée pour les espèces de la figure 70. Comme présentées sur la figure 71, les formations de cyclohexène, de 1,3-cyclohexadiène et de benzène sont surestimées par le modèle aux trois richesses.

La figure 67 montre que lorsque la pression augmente de 1,06 à 10 bar, dans la plupart des cas des différences plus importantes apparaissent entre résultats simulés et données expérimentales. Cependant, même si un écart important est observé, le modèle prédit relativement bien les tendances (augmentations, diminutions).

f. Conclusion sur l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane

L'oxydation de l'éthyl-cyclohexane a été réalisée dans un réacteur auto-agité par jets gazeux. Les produits de réaction ont été analysés directement en ligne par chromatographie en phase gazeuse. Une cinquantaine de produits (masse molaire inférieure à 112 g/mol) ont été analysés dans toutes les conditions expérimentales testées lors de cette étude. De nombreux produits ayant le même squelette carboné que le réactif avec un atome d'oxygène en plus (structure $C_8H_{14}O$, masse molaire de 126 g/mol) ont également été détectés et quantifiés pour la plupart d'entre eux.

Une grande réactivité a été observée à basse température avec une zone de coefficient négatif de température très prononcée. La richesse a une influence importante sur la consommation du réactif et sur la formation de certains produits de réaction (par exemple les formations des composés en C_2 sont fortement favorisées dans le cas d'un mélange riche alors que les formations des produits oxygénés sont fortement favorisées dans le cas d'un mélange pauvre). L'influence de la richesse est identique à une pression atmosphérique et à une pression de 10 bar. En effet, la position relative des courbes aux trois richesses est respectée aussi bien sur les maxima de formation que sur le démarrage en réactivité.

La pression a une influence importante sur la réactivité. A une pression de 10 bar, la réactivité démarre 25 K plus bas à basse température et réapparaît après la zone de CNT 50 K plus bas, cependant les expériences n'étaient pas réalisées exactement dans les mêmes conditions (fraction molaire initiale d'éthyl-cyclohexane 5 fois plus faible à 10 bar). Ces observations sont confirmées par les expériences à température fixe où la pression varie entre 1,06 et 10 bar. La formation des composés oxygénés est favorisée lorsque la pression augmente, en effet leur sélectivité est plus importante à 10 bar qu'à 1,06 bar.

La réactivité de l'éthyl-cyclohexane a été comparée à deux autres hydrocarbures en C_8 , le *n*-octane et le 1-octène. D'après les résultats, la réactivité de l'éthyl-cyclohexane est inférieure à celle du *n*-octane mais très proche de celle du 1-octène.

Un modèle cinétique de la littérature a été utilisé pour simuler les résultats et les confronter aux résultats expérimentaux. Au dessus de 800 K, l'accord est satisfaisant à une pression de 1,06 bar et globalement moins bon à une pression de 10 bar notamment pour un mélange pauvre. En dessous de 800 K, le modèle ne prédit pas de réactivité de basse température.

Cette étude expérimentale sur l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane est la première réalisée en réacteur auto-agité par jets gazeux et plus particulièrement la première s'intéressant à la chimie de basse température de l'éthyl-cyclohexane. Les données expérimentales obtenues permettent de mieux comprendre la chimie d'oxydation de l'éthyl-cyclohexane qui peut servir de base à l'étude plus globale de l'oxydation des alkyl-cyclohexanes.

2. Oxydation du *n*-butyl-cyclohexane dans un réacteur auto-agité par jets gazeux

a. Les conditions expérimentales

L'étude de l'oxydation du *n*-butyl-cyclohexane a été réalisée à différentes pressions, températures, richesses et concentration d'hydrocarbure en entrée. Dans les prochains paragraphes, les résultats obtenus sont exposés et commentés. Le tableau 24 présente les différentes conditions expérimentales dans lesquelles l'oxydation du *n*-butyl-cyclohexane a été réalisée.

Tableau 24: Conditions expérimentales pour l'oxydation du *n*-butyl-cyclohexane

Expérience	τ (s)	ϕ	$x_{n\text{-butyl-cyclohexane}}$ (%)	T (K)	P (bar)
1	2	0,25, 1, 2	0,4	500 - 1100	1,06
2	2	0,25, 1, 2	0,08	525 - 1050	10
3	2	1	0,5	850 et 800	1 - 10

b. L'oxydation du *n*-butyl-cyclohexane à pression atmosphérique

L'oxydation du *n*-butyl-cyclohexane a été réalisée dans un réacteur auto-agité par jets gazeux ($\tau = 2$ s ; $\phi = 0,25, 1$ et 2 ; $x = 0,4\%$; $T = 500 - 1100$ K ; $P = 800$ Torr). Les réactifs (*n*-butyl-cyclohexane et oxygène) ainsi que 45 produits de réaction (masse molaire inférieure à 140 g/mol) ont été analysés en ligne par chromatographie en phase gazeuse. Ces espèces sont répertoriées dans le tableau 25. A ces espèces s'ajoutent un nombre conséquent de produits ayant une masse molaire égale à 154 g/mol, il s'agit des éthers cycliques, des cétones et des aldéhydes ayant le même squelette carboné que le réactif (structure $C_{10}H_{18}O$). Dans le cas de l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane, il était possible d'identifier et de quantifier certaines de ces espèces. Ici, le nombre d'espèces étant très important, les pics de chromatographie se chevauchent et rendent les quantifications et les identifications trop incertaines. L'étude de ces composés n'est donc pas présentée dans ce chapitre. Les produits de réaction dosés sont identiques à ceux dosés dans le cas de l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane, à l'exception des éthyl-cyclohexènes (propre à l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane) remplacés par deux de leurs homologues en C_{10} : le 1- et le 4-butyl-cyclohexène.

Les figures 72 à 75 ne présentent que les réactifs et les principaux produits d'oxydation, l'ensemble des données est consigné dans les tableaux en annexe (annexe F).

Des simulations ont été ajoutées sur les profils expérimentaux de concentrations molaires, elles ont été effectuées à partir d'un mécanisme cinétique détaillé disponible dans la littérature: JetSurF v.1.1.1. Cependant, certains produits quantifiés lors de cette étude ne sont pas considérés dans ce modèle, c'est pourquoi les profils expérimentaux ne sont pas tous accompagnés de profils simulés.

Tableau 25: Produits de réaction quantifiés ($M < 140$ g/mol) lors de l'oxydation du *n*-butyl-cyclohexane dans un réacteur auto-agité par jets gazeux ($T = 500 - 1110$ K, $\tau = 2$ s, $P = 1,06$ bar, $x_{n\text{-butyl-cyclohexane}} = 0,4\%$).

Hydrocarbures linéaires	méthane, éthane, éthylène, acétylène, propène, 1-butène, 1,3-butadiène, 2-butène (cis et trans), 1,3-pentadiène (cis et trans)
Hydrocarbures branchés	3-méthyl-1-butène, 2-méthyl-1,3-pentadiène, [éthylbutadiène] ^{a,b}
Aldéhydes	acétaldéhyde, acroléine (2-propénal), propanal, butanal, 2-buténal, pentanal
Cétones	acétone, 2-butanone, 2-hexanone, 1-pentén-3-one
Espèces cycliques oxygénées	éthylène oxyde, oxétane, cyclohexanone, 2-cyclohexén-1-one
Autres espèces oxygénées	oxydes de carbone, éthanol, acide acétique
Aromatiques	benzène, toluène
Hydrocarbures cycliques	cyclopentène, 1,3-cyclopentadiène, cyclohexène, 1,3-cyclohexadiène, méthyl-cyclohexane, méthylèncyclohexane [1-méthyl-cyclohexène] ^a , 3-méthyl-cyclohexène, vinyl-cyclohexane, 1-butylcyclohexène, 4-butylcyclohexène

Note:

^a : Lorsqu'un autre composé est inscrit entre crochet, cela signifie qu'il a un spectre de masse très proche et rend l'identification entre les deux espèces compliquée.

^b : Les formes cis et trans peuvent exister mais un seul pic a été observé.

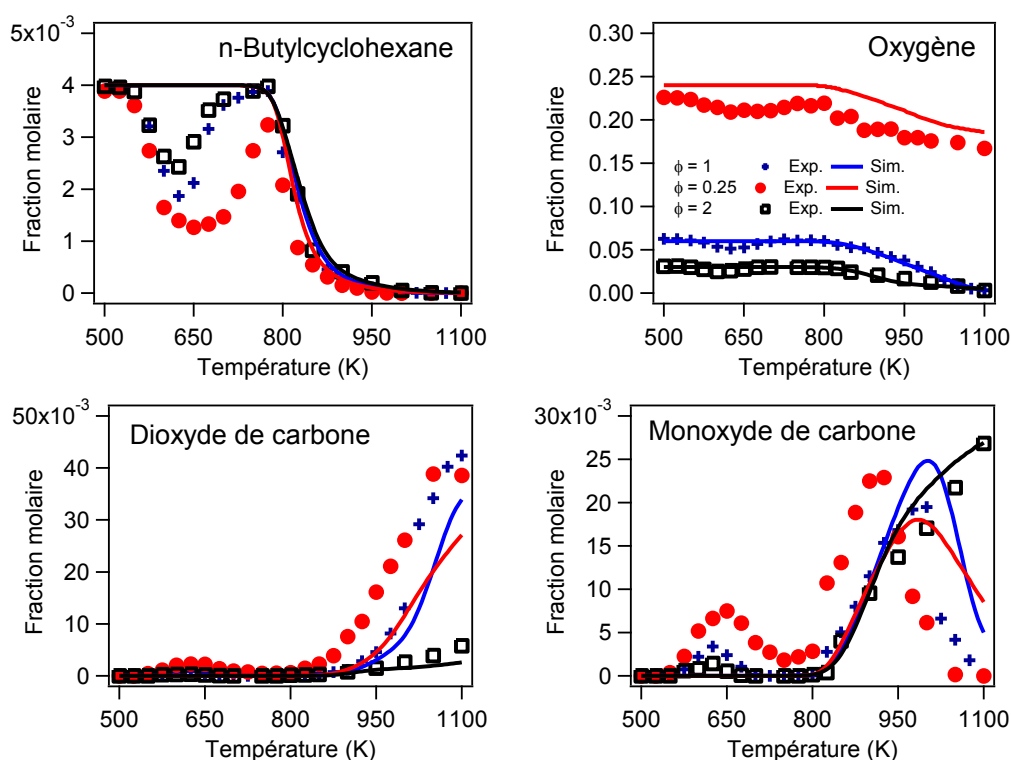


Figure 72: Oxydation du *n*-butyl-cyclohexane ($\tau = 2$ s, $P = 1,06$ bar, $x_{n\text{-butyl-cyclohexane}} = 0,4\%$) : Evolution de la fraction molaire des réactifs et des oxydes de carbone à 3 différentes richesses (+ : $\phi = 1$; ● : $\phi = 0,25$; □ : $\phi = 2$) et comparaison avec les profils simulés à partir d'un modèle cinétique de la littérature (JetSurF v.1.1).

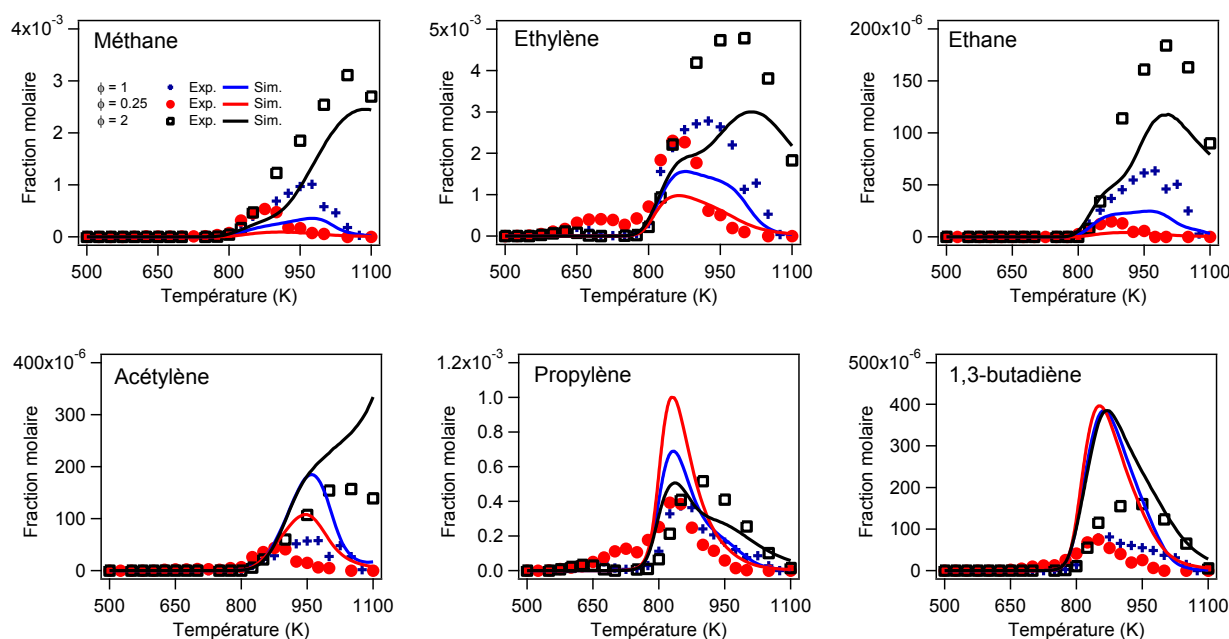


Figure 73: Oxydation du *n*-butyl-cyclohexane ($\tau = 2$ s, $P = 1,06$ bar, $x_{n\text{-butyl-cyclohexane}} = 0,4\%$) : Evolution de la fraction molaire du méthane et de quelques C_2 - C_4 à 3 différentes richesses (+ : $\phi = 1$; ● : $\phi = 0,25$; □ : $\phi = 2$) et comparaison avec les profils simulés à partir d'un modèle cinétique de la littérature (JetSurF v.1.1).

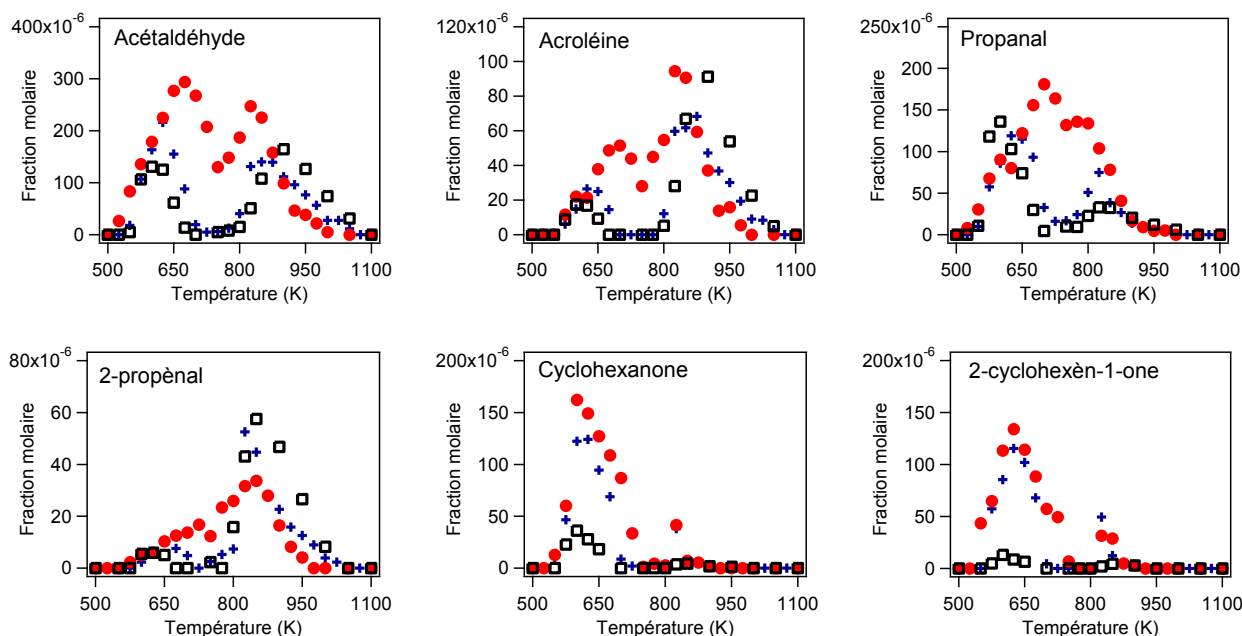


Figure 74: Oxydation du *n*-butyl-cyclohexane ($\tau = 2$ s, $P = 1,06$ bar, $x_{n\text{-butyl-cyclohexane}} = 0,4\%$) : évolution de la fraction molaire de quelques espèces oxygénées à 3 différentes richesses (+ : $\phi = 1$; ● : $\phi = 0,25$; □ : $\phi = 2$).

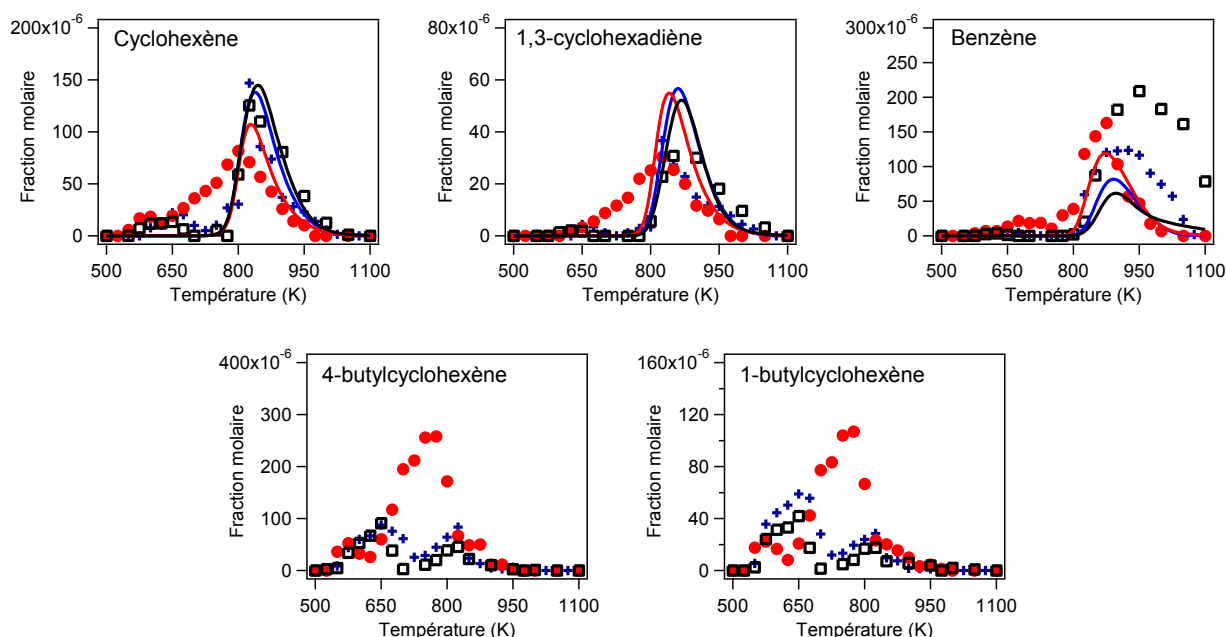


Figure 75: Oxydation du *n*-butyl-cyclohexane ($\tau = 2$ s, $P = 1,06$ bar, $x_{n\text{-butyl-cyclohexane}} = 0,4\%$) : Evolution de la fraction molaire de quelques C_6 et des butyl-cyclohexènes à 3 différentes richesses (+ : $\phi = 1$; ● : $\phi = 0,25$; □ : $\phi = 2$) et comparaison avec les profils simulés à partir d'un modèle cinétique de la littérature (JetSurF v.1.1).

Le profil de fraction molaire du *n*-butyl-cyclohexane montre une zone de coefficient négatif de température (CNT) très marquée (Figure 72). Alors que la richesse n'a pas une réelle influence sur la température d'apparition de la réactivité, elle a une influence significative sur la conversion du *n*-butyl-cyclohexane entre 625 et 780 K. La réactivité à basse température est plus importante pour le mélange pauvre ($\phi = 0,25$), le mélange stœchiométrique est moins réactif, suivi par le mélange riche ($\phi = 2$). Aux 3 richesses, la conversion maximale dans la zone du CNT se situe aux alentours de 625 K, cette conversion diminue significativement lorsque la richesse augmente. Au-dessus de 800 K, la richesse a une plus petite importance. Les mêmes conclusions peuvent être formulées à partir du profil de concentration molaire du monoxyde de carbone. La formation du dioxyde de carbone se fait à basse et haute température. Elle est favorisée dans des conditions pauvres et stœchiométriques.

La figure 73 présente l'évolution avec la température de la fraction molaire de quelques hydrocarbures possédant 1 à 4 atomes de carbone. Certaines espèces comme l'éthylène ou le propène ont été détectées à basse température. A une température supérieure à 800 K, des quantités importantes de ces espèces en C_1 - C_4 sont formées, notamment dans les conditions riches où le méthane, l'éthylène et le propène sont les composés majoritaires avec des fractions molaires respectives de 3100, 4780 et 516 ppm. Une quantité significative d'acétylène et de 1,3-butadiène est également obtenue.

La figure 74 présente l'évolution avec la température de quelques espèces oxygénées. Des quantités importantes de ces espèces sont formées à basse température ($T < 800$ K), elles montrent la grande réactivité du *n*-butyl-cyclohexane à basse température. L'acétaldéhyde est l'espèce majoritaire avec des maxima de formation de 215, 295 et 130 ppm, respectivement dans les conditions stœchiométriques, pauvres et riches. Parmi les autres produits importants on peut citer l'acroléine, le propanal ou des espèces cycliques comme la cyclohexanone ou le 2-cyclohexèn-1-one. La formation de ces espèces est favorisée dans le cas d'un mélange pauvre.

La figure 75 présente l'évolution avec la température des fractions molaires des espèces en C_6 - C_8 non oxygénées, ces espèces sont formées à basses et à hautes températures. La formation de ces espèces est favorisée au dessus de 800 K.

On observe une grande similitude entre ces résultats obtenus lors de l'étude de l'oxydation du *n*-butyl-cyclohexane et les résultats obtenus lors de l'étude de l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane (chapitre précédent). En effet, les produits obtenus sont identiques à l'exception des éthyl-cyclohexènes qui sont remplacés par les butyl-cyclohexènes et les espèces de masse molaire égale à 126 g/mol qui sont remplacées par celles ayant une masse molaire de 154 g/mol (structure $C_{10}H_{18}O$).

c. Influence de la pression sur l'oxydation du n-butyl-cyclohexane

L'oxydation du *n*-butyl-cyclohexane a été réalisée dans un réacteur auto-agité par jets gazeux à deux températures fixes et à pression variable ($\tau = 2$ s ; $\phi = 1$; $x = 0,4\%$; $T = 850$ et 800 K ; $P = 1,06 - 10$ bar). Les réactifs (*n*-butyl-cyclohexane et oxygène) ainsi que les produits de réaction ont été analysés en ligne par chromatographie en phase gazeuse. Il s'agit des mêmes espèces que celles dosées à pression atmosphérique. Sur la figure 76 ne sont présentés que les réactifs, les oxydes de carbone et quelques produits de réaction, les données relatives aux autres produits sont présentées dans les tableaux en annexe (annexe F).

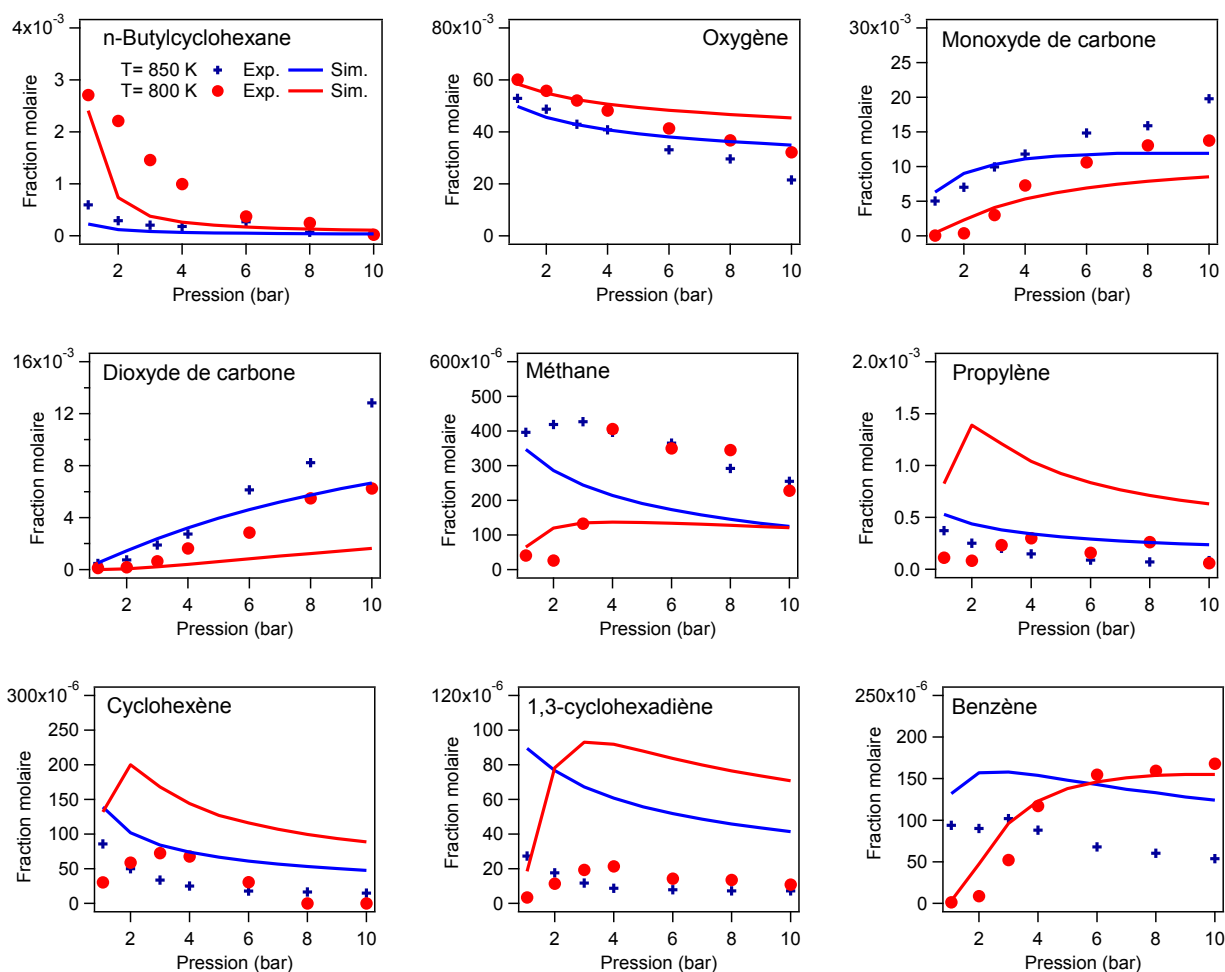


Figure 76: Oxydation du *n*-butyl-cyclohexane ($\tau = 2$ s, $P = 1 - 10$ bar, $x_{n\text{-butyl-cyclohexane}} = 0,4\%$) : évolution avec la pression de la fraction molaire des réactifs, des oxydes de carbone et quelques produits à deux températures (+ : $T = 850$ K ; • : $T = 800$ K) et comparaison avec les profils simulés à partir du modèle cinétique détaillé de la littérature (JetSurF v.1.1).

Lorsque la pression augmente, les fractions molaires des réactifs diminuent. A une température de 800 K et à 1,06 bar, la conversion du *n*-butyl-cyclohexane est d'environ 75% alors qu'à 10 bar, elle est totale. Ces observations montrent que l'augmentation de la pression a une influence significative sur la réactivité. Les fractions molaires des oxydes de carbone augmentent avec la pression.

Les profils de fractions molaires des autres produits de réaction représentés sur la figure 76 montrent des variations souvent importantes lorsque la pression augmente de 1,06 à 10 bar. Par exemple à 800 K, la fraction molaire de benzène est nulle à une pression de 1,06 bar alors qu'à 10 bar elle est de 175 ppm.

L'oxydation du *n*-butyl-cyclohexane a également été réalisée dans un réacteur auto-agité par jets gazeux à une pression de 10 bar ($\tau = 2$ s ; $\phi = 0,25, 1$ et 2 ; $x = 0,08\%$; $T = 525-1050$ K ; $P = 10$ bar). Les réactifs (*n*-butyl-cyclohexane et oxygène) ainsi que les produits de réaction ont été analysés en

ligne par chromatographie en phase gazeuse. Il s'agit des mêmes espèces que celles dosées à pression atmosphérique. Dans ce paragraphe ne sont présentés que les réactifs, les oxydes de carbone et quelques produits de réaction (Figure 77), les données relatives aux autres produits de réaction sont présentées en annexe (annexe F).

Des simulations ont été ajoutées sur les profils expérimentaux de concentrations molaires, elles ont été effectuées à partir d'un mécanisme cinétique détaillé de la littérature : JetSurF v.1.1.

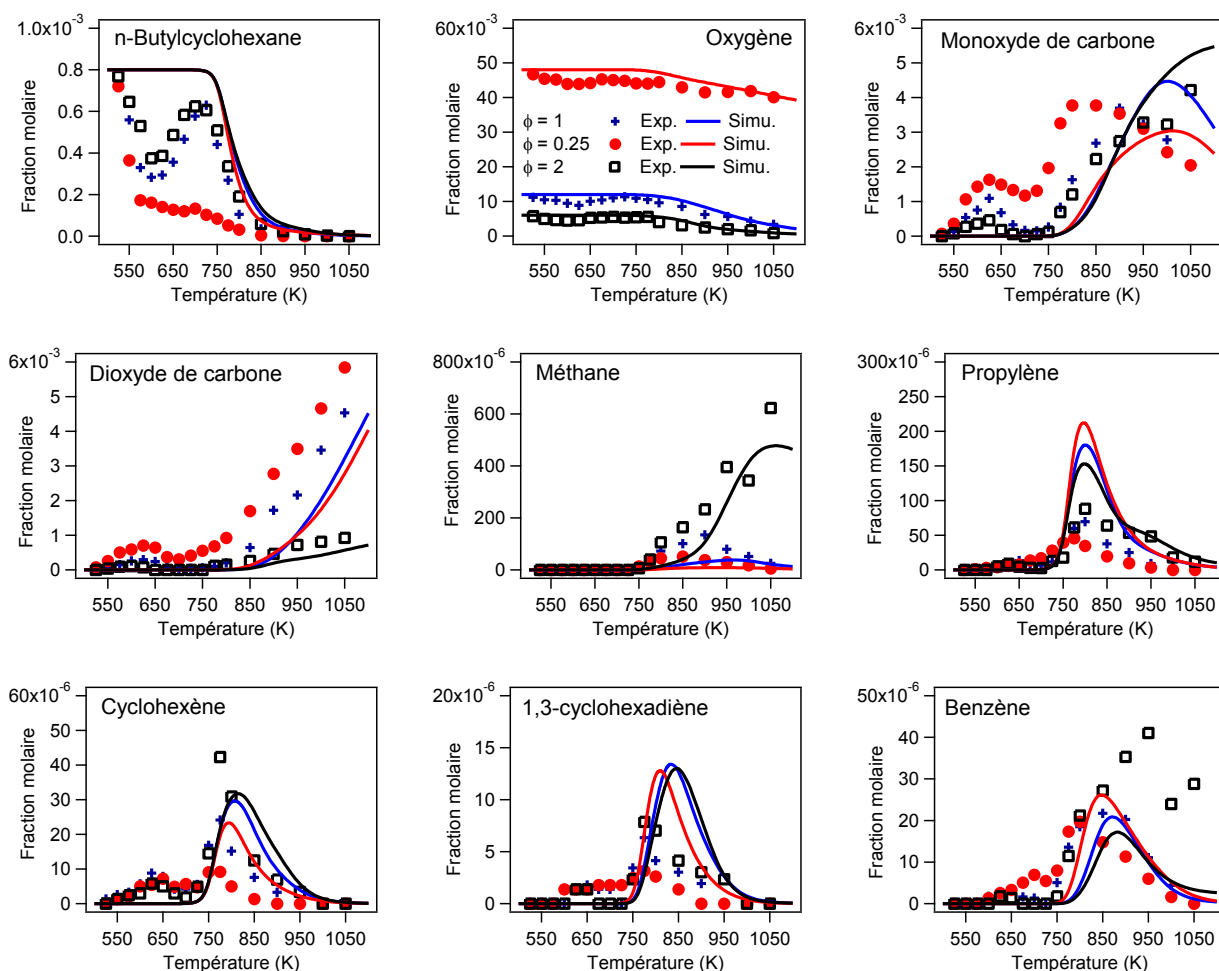


Figure 77: Oxydation du *n*-butyl-cyclohexane ($\tau = 2$ s, $P = 10$ bar, $x_{n\text{-butyl-cyclohexane}} = 0,08\%$) : Evolution de la fraction molaire des réactifs, des oxydes de carbone et quelques produits de réaction à trois différentes richesses (+ : $\phi = 1$; ● : $\phi = 0,25$; □ : $\phi = 2$) et comparaison avec les profils simulés à partir d'un modèle cinétique détaillé de la littérature (JetSurF v.1.1).

Le profil de fraction molaire du *n*-butyl-cyclohexane montre une zone de coefficient négatif de température (CNT) très marquée pour les mélanges riches et stœchiométriques. La réactivité à basse température est si importante pour le mélange pauvre ($\phi = 0,25$) qu'on ne distingue presque plus la zone de CNT. En effet, la fraction molaire du *n*-butyl-cyclohexane chute entre 525 et 600 K puis elle continue de diminuer jusqu'à 850 K où la conversion est totale. Le mélange stœchiométrique est plus

réactif que le mélange riche ($\phi = 2$), la conversion maximale dans la zone du CNT se situe aux alentours de 600 K. En comparaison avec les expériences menées à pression atmosphérique, la réactivité de basse température démarre 25 K plus bas et le maximum de conversion est également atteint 25 K plus bas (600 K à 10 bar au lieu de 625 K à 1,06 bar). Les mêmes conclusions peuvent être formulées à partir du profil de concentration molaire des oxydes de carbone ou encore des produits de réaction représentés.

d. Comparaison entre les données expérimentales et les données simulées

► A pression atmosphérique

Les comparaisons entre les résultats expérimentaux et simulés sont présentées sur les figures 72, 73 et 75. L'accord simulation-expérience obtenu sur la figure 72 pour les profils de concentration des réactifs et des oxydes de carbone indique que le modèle prédit relativement bien la réactivité au-dessus de 775 K pour les mélanges riches et stœchiométriques. Cependant, pour le mélange pauvre on observe un décalage conséquent entre les données expérimentales et simulées. A basse température aucune réactivité n'est prédite par le modèle alors qu'une importante réactivité a été observée expérimentalement. L'accord simulation-expérience pour la formation des hydrocarbures en C₁-C₄ représentés sur la figure 73 est relativement bon. La formation d'espèces oxygénées n'étant pas prise en compte à basse température, aucune comparaison n'est présentée pour les espèces de la figure 74. Un accord simulation-expérience satisfaisant au dessus de 800 K est obtenu sur les formations de cyclohexène et de 1,3-cyclohexadiène aux trois richesses (Figure 75). La formation de benzène est relativement bien prédite pour un mélange pauvre et stœchiométrique mais elle est sous-estimée pour un mélange riche (Figure 75).

► A une pression de 10 bar

Les comparaisons entre les résultats expérimentaux et simulés sont présentées sur la figure 77. L'accord simulation-expérience obtenu pour les profils de concentration des réactifs et des oxydes de carbone indique que le modèle ne prédit la réactivité qu'approximativement au-dessus de 750 K. En effet, des décalages importants entre les données expérimentales et simulées sont observés aux trois richesses. Par contre, un accord simulation-expérience satisfaisant au-dessus de 800 K est obtenu sur les formations de méthane, de cyclohexène et de 1,3-cyclohexadiène aux trois richesses. Tout comme à pression atmosphérique, la formation de benzène est relativement bien prédite pour les mélanges pauvres et stœchiométriques mais elle est sous-estimée pour le mélange riche. La formation de propylène est sur-estimée par le modèle. A basse température aucune réactivité n'est prédite par le modèle alors qu'une importante réactivité a été observée expérimentalement.

La figure 76 montre que lorsque la pression augmente de 1,06 à 10 bar, dans la plupart des cas des différences plus importantes apparaissent entre résultats simulés et données expérimentales. Cependant, même si un écart important est observé le modèle prédit relativement bien les tendances (augmentation, diminution).

*e. Conclusion sur l'oxydation du *n*-butyl-cyclohexane*

L'oxydation du *n*-butyl-cyclohexane a été réalisée dans un réacteur auto-agité par jets gazeux. Les produits de réaction ont été analysés directement en ligne par chromatographie en phase gazeuse. Une cinquantaine de produits (masse molaire inférieure à 140 g/mol) a été analysée dans toutes les conditions expérimentales testées lors de cette étude. Plusieurs composés ayant le même squelette carboné que le réactif avec un atome d'oxygène en plus (structure $C_{10}H_{18}O$, $M = 154$ g/mol) ont également été détectés, mais n'ont pas pu être identifiés.

Une grande réactivité a été observée à basse température avec une zone de coefficient négatif de température très prononcée. La richesse a une influence importante sur la consommation du réactif et sur la formation de certains produits de réaction (par exemple la formation des C_2 est fortement favorisée dans le cas d'un mélange riche alors que la formation des produits oxygénés est fortement favorisée dans le cas d'un mélange pauvre). L'influence de la richesse est identique à pression atmosphérique et à une pression de 10 bar. En effet, la position relative des courbes aux 3 richesses est respectée aussi bien sur les maxima de formation que sur l'apparition de la réactivité.

La pression a une influence importante sur la réactivité. A une pression de 10 bar, la réactivité démarre 25 K plus bas à basse température et réapparaît après la zone de CNT 50 K plus bas, cependant les expériences n'ont pas été réalisées exactement dans les mêmes conditions (fraction molaire de *n*-butyl-cyclohexane en entrée du réacteur 5 fois plus faible à 10 bar). Ces affirmations sont confirmées par les expériences à température fixe où la pression varie entre 1,06 et 10 bar. La formation des composés oxygénés est favorisée lorsque la pression augmente.

Un modèle cinétique de la littérature (JetSurF v.1.1) a été utilisé pour simuler les résultats et les confronter aux résultats expérimentaux. Au-dessus de 800 K, l'accord est satisfaisant à une pression de 1,06 bar et globalement moins bon à une pression de 10 bar notamment pour un mélange pauvre. En-dessous de 800 K, le modèle ne prédit pas de réactivité à basse température.

Cette étude expérimentale sur l'oxydation du *n*-butyl-cyclohexane est la première dans un réacteur auto-agité par jets gazeux. Les données expérimentales obtenues permettront de mieux comprendre la chimie d'oxydation du *n*-butyl-cyclohexane.

3. Comparaison de l'oxydation des alkyl-cyclohexanes dans un réacteur auto-agité par jets gazeux

Les études de l'oxydation des 2 alkyl-cyclohexanes (éthyl-cyclohexane et *n*-butyl-cyclohexane) ont été réalisées avec un nombre d'atomes de carbone constant en entrée du réacteur. En effet, à pression atmosphérique, des fractions molaires en réactif en entrée du réacteur de 0,5 et 0,4 % ont été utilisées respectivement pour les réactifs en C₈ et C₁₀.

Sur les figures 78 et 79 est représentée l'évolution des fractions molaires de quelques produits de réaction communs à l'éthyl-cyclohexane et au *n*-butyl-cyclohexane.

Les figures 78 et 79 montrent que la réactivité de l'éthyl-cyclohexane et du *n*-butyl-cyclohexane est très similaire aussi bien à haute température qu'à basse température. Contrairement aux composés alkyl-aromatiques où le noyau benzénique ne réagit pas, ici le cycle peut réagir. Une chaîne en C₄ greffée sur le cycle n'apporte pas une réactivité significativement différente qu'une chaîne en C₂. Des petites différences sont uniquement visibles sur certains produits (Figure 79) :

- Dans les conditions stoechiométriques, les quantités formées d'éthylène et d'acétaldéhyde à une température supérieure à 800 K sont légèrement plus importantes dans le cas de l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane que dans le cas de l'oxydation du *n*-butyl-cyclohexane.
- La formation de benzène aux différentes richesses est plus importante à une température supérieure à 800 K dans le cas de l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane.

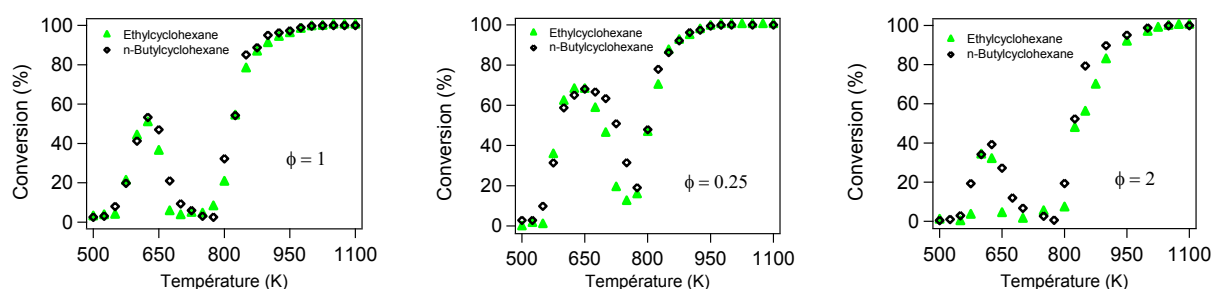


Figure 78 : Oxydation des alkyl-cyclohexanes ($\tau = 2$ s, $P = 800$ Torr, $x_{\text{éthyl-cyclohexane}} = 0,5\%$, $x_{n\text{-butyl-cyclohexane}} = 0,4\%$) : Evolution de la conversion des réactifs aux trois richesses (▲ : éthyl-cyclohexane ; ◆ : *n*-butyl-cyclohexane).

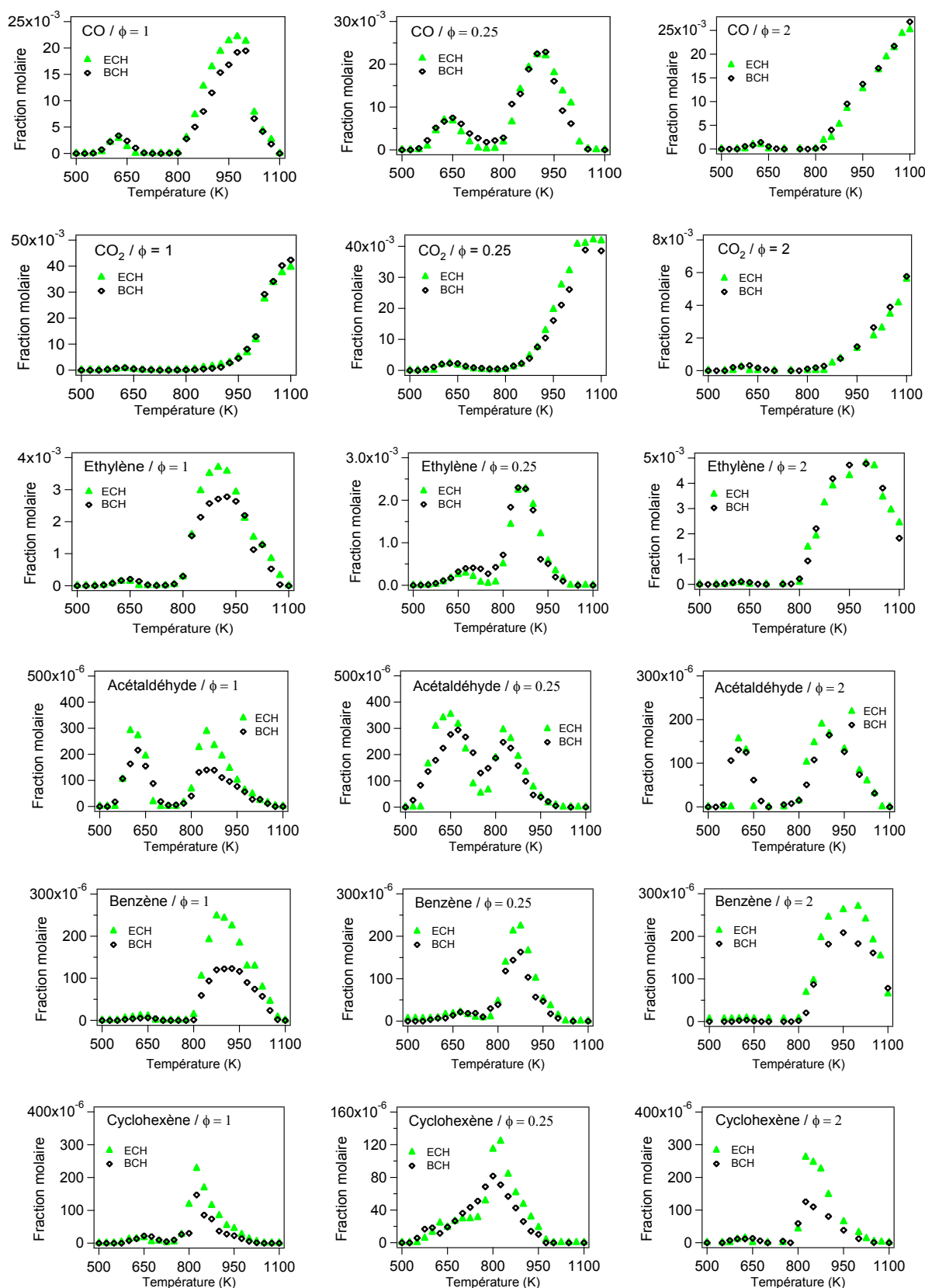


Figure 79 : Oxydation des alkyl-cyclohexanes ($\tau = 2$ s, $P = 800$ Torr, $x_{\text{éthyl-cyclohexane}} = 0,5\%$, $x_{n\text{-butyl-cyclohexane}} = 0,4\%$) : Evolution de la fraction molaire de quelques produits de réaction aux trois richesses ($\blacktriangle$: éthyl-cyclohexane ; $\blacklozenge$: *n*-butyl-cyclohexane).

IV. Conclusion

L'oxydation des composés alkyl-aromatiques (éthyl-benzène, *n*-butyl-benzène, *n*-hexyl-benzène) et des alkyl-cyclohexanes (éthyl-cyclohexane et *n*-butyl-cyclohexane) a été réalisée dans un réacteur auto-agité par jets gazeux dans une large gamme de conditions opératoires. Les produits de réaction ont été dosés par chromatographie en phase gazeuse.

Pour chaque molécule, à l'exception du *n*-hexyl-benzène, l'influence de la richesse et de la pression a été discutée. Ces deux paramètres ont une influence significative sur la réactivité des hydrocarbures étudiés. La richesse a une influence identique à pression atmosphérique et à 10 bar. En effet, la position relative des courbes aux différentes richesses est respectée aussi bien sur les maxima de formation que sur l'apparition de la réactivité. La réactivité démarre à une température plus basse lorsque la pression augmente, ceci aussi bien à basse température qu'après la zone de NTC. Les expériences ont également montré que la formation des produits oxygénés est favorisée lorsque la pression augmente.

La taille de la chaîne latérale greffée sur le cycle aromatique a une influence notable sur la réactivité des alkyl-aromatiques notamment à basse température. En effet, aucune réactivité n'a été observée à basse température lors de l'oxydation de l'éthyl-benzène alors qu'une légère réactivité a été observée lors de l'oxydation du *n*-butyl-benzène et une réactivité plus conséquente lors de l'oxydation du *n*-hexyl-benzène. La réactivité à basse température augmente avec la taille de la chaîne latérale greffée sur le cycle aromatique.

La taille de la chaîne latérale greffée sur le cycle naphtéinique n'a quant à elle pas d'influence significative sur la réactivité des alkyl-cyclohexanes. En effet, une étude comparative de l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane et du *n*-butyl-cyclohexane montre que les profils de concentration molaires des réactifs et des produits de réactions se superposent quasiment, et ceci aussi bien à basse qu'à haute température. De plus, une grande similarité a été observée sur les produits de réactions formées lors de l'oxydation de ces deux naphtés. La réactivité de l'éthyl-cyclohexane a été comparée à 2 autres hydrocarbures en C8, le *n*-octane et le 1-octène. Les conclusions de cette étude montrent que l'éthyl-cyclohexane a une réactivité proche de celle du 1-octène ; ces deux espèces étant légèrement moins réactives que leur analogue linéaire saturé.

Les données obtenues lors l'oxydation de l'éthyl-benzène ont servi à valider un mécanisme cinétique détaillé de l'oxydation de cet hydrocarbure. Le mécanisme est présenté dans le chapitre IV. Ce mécanisme après implémentation dans EXGAS doit servir de « base aromatique » pour la génération d'alkyl-aromatiques avec une chaîne latérale plus importante (cf. chapitre IV).

Enfin, les résultats expérimentaux obtenus sur l'oxydation des molécules de ces deux familles (alkyl-aromatiques et alkyl-cyclohexanes) permettent de compléter les bases de données expérimentales disponibles dans la littérature. Ils vont permettre de valider les modèles qui seront générés automatiquement par la version du logiciel Exgas dédiée aux alkyl-aromatiques qui est en développement.

Chapitre IV

Modélisation et analyse des mécanismes d'oxydation

Chapitre IV: Modélisation et analyse des mécanismes d'oxydation

Dans une première partie, ce chapitre traite de la modélisation des composés alkyl-aromatiques, notamment des développements en cours qui permettront la génération automatique des mécanismes cinétiques d'oxydation des composés alkyl-aromatiques avec le logiciel EXGAS. Dans une seconde partie, ce chapitre présente des analyses de vitesse et mécanistiques de l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane et du *n*-butyl-cyclohexane. Les analyses de vitesse sont réalisées à partir du modèle cinétique détaillé de la littérature JetSurF version 1.1.

I. Modélisation des composés alkyl-aromatiques

Dans une première partie est présenté le modèle cinétique détaillé de l'oxydation de l'éthyl-benzène qui constitue la « base aromatique » implémentée dans le logiciel « EXGAS Alkyl-aromatique ». Ensuite, des analyses de vitesse effectuées à partir du mécanisme cinétique d'oxydation du *n*-butyl-benzène (Husson et al., 2012) sont présentées et commentées. Enfin, dans une dernière sous-partie est présenté le développement de règles génériques permettant de représenter la chimie de l'oxydation des composés alkyl-aromatiques en vue de leur implémentation dans le logiciel « EXGAS Alkyl-aromatique ».

1. Base aromatique : Modélisation de l'éthyl-benzène

Dans ce sous-chapitre est présenté le modèle cinétique détaillé d'oxydation de l'éthyl-benzène (mécanisme primaire et secondaire) ainsi que sa validation à partir des données expérimentales obtenues en réacteur auto-agité par jets gazeux au cours de cette thèse ($1 < P \text{ (bar)} < 10$) mais également à partir de données en réacteur piston de la littérature (Litzinger et col., 1986).

Ce modèle cinétique a été publié (Husson et col., 2013) et validé grâce à des résultats en réacteur auto-agité par jets gazeux à pression atmosphérique. Les récentes données expérimentales obtenues à pression plus élevée ont permis après modification des paramètres cinétiques de quelques réactions élémentaires de valider ce modèle sur une gamme de pression allant de l'atmosphère à 10 bar. Ces récents résultats ne sont encore pas publiés.

a. Description du modèle

Dans les prochains paragraphes est présenté le mécanisme cinétique détaillé d'oxydation de l'éthyl-benzène. Après une présentation générale du modèle, le mécanisme primaire et le mécanisme secondaire sont décrits.

i. La base du mécanisme

Un modèle cinétique détaillé de l'oxydation de l'éthyl-benzène a été développé sur la base de celui proposé par Gueniche et col. (2009). Ce modèle comprend :

- une base de réactions C₀-C₂
- un mécanisme pour modéliser l'oxydation des hydrocarbures en C₃-C₅ insaturés (en particulier l'allène, le propyne, le 1,3-butadiène et le cyclopentène)
- un mécanisme pour l'oxydation du benzène (Da Costa et col., 2003)
- un mécanisme pour l'oxydation du toluène (Bounaceur et col., 2005)

Le mécanisme complet comprend 205 espèces pour 1411 réactions. Il a été amélioré pour modéliser les données expérimentales obtenues lors de cette thèse sur l'oxydation de l'éthyl-benzène.

Les données thermochimiques ont été principalement évaluées grâce au logiciel THERGAS (Muller et col., 1995) qui est basé sur la méthode d'additivité de groupes proposée par Benson (1976), à l'exception de certaines chaleurs de formation qui ont été déterminées à partir des données proposées par Goos et col. (2011) (cas des espèces bi-aromatiques) ou réévaluées en utilisant des calculs quantiques à partir du logiciel Gaussian09 (Frisch et col., 2004) au niveau de théorie CBS-QB3 (Montgomery et col., 1999). Les calculs de chimie quantique ont été effectués par d'autres membres de l'équipe.

Le mécanisme de Gueniche et col. (2009) a d'abord été testé : la cohérence entre les données cinétiques et thermochimiques a été vérifiée en calculant les constantes de vitesse des réactions inverses de tous les processus réversibles. Les corrections nécessaires ont été effectuées et une mise à jour des constantes de réactions des espèces en C₀-C₆ a également été réalisée. Les paramètres cinétiques de 4 réactions de la base de réactions C₀-C₂ et de 15 réactions de la base C₃-C₅, correspondant aux hydrocarbures insaturés, ont été remplacés par des valeurs plus récentes (par exemple, la valeur de Troe (2011) pour la décomposition de H₂O₂).

Les constantes de vitesse estimées pour l'arrachage des atomes d'hydrogène ont été modifiées par les valeurs de la littérature : arrachage d'un atome d'hydrogène du benzène par les radicaux allyles (Heckmann et col., 1996) et du phénol par les radicaux en C₃-C₅ (Lovell et col., 1989). La réaction de combinaison des radicaux méthyles et hydroxyphényles a également été ajoutée. Les nouvelles constantes de vitesse proposées par Tian et col. (2011) pour modéliser les flammes de toluène, ainsi que les récentes modifications proposées par Herbinet et col. (2013) pour modéliser la basse température (à partir de 500 K) de l'oxydation du toluène (avec du *n*-décane) ont été prises en compte.

ii. Le mécanisme primaire de l'éthyl-benzène

Un court sous-mécanisme de l'oxydation de l'éthyl-benzène était déjà inclus dans le mécanisme secondaire de l'oxydation du toluène proposé par Bounaceur et col. (2005), lui-même inclus dans le mécanisme de Gueniche et col. (2009). Sur la base de cette première tentative, un nouveau mécanisme primaire de l'oxydation de l'éthyl-benzène a été écrit. Il est présenté dans le tableau 26.

Notez que très peu de données sont disponibles dans la littérature concernant les constantes de vitesses impliquées dans ce mécanisme.

Tableau 26 : Mécanisme primaire d'oxydation de l'éthyl-benzène

Réactions	A	n	Ea	Références	n°
Amorçage unimoléculaire					
etC6H5=C8H9+H	4.3x10 ¹⁴	0.0	83.6	Estimée ^a	(1)
Amorçage bimoléculaire					
etC6H5+O2=C8H9+HO2	1.4x10 ¹²	0.0	34.0	Estimée ^b	(2)
etC6H5+O2=C8H9-1+HO2	1.2x10 ¹³	0.0	49.0	Estimée ^c	(3)
Ipsso-addition					
etC6H5+H=C6H6+C2H5	5.8x10 ¹³	0.0	8.1	Estimée ^d	(4)
etC6H5+O=C6H5O+C2H5	1.7x10 ¹³	0.0	3.6	Estimée ^d	(5)
etC6H5+OH=C6H5OH+C2H5	1.3x10 ¹³	0.0	10.6	Estimée ^d	(6)
etC6H5+CH3=toluene+C2H5	1.2x10 ¹²	0.0	12.4	Estimée ^e	(7)
Métathèse					
etC6H5+H=C8H9+H2	8.0x10 ¹³	0.0	6.4	Estimée ^f	(8)
etC6H5+O=C8H9+OH	4.2x10 ¹¹	0.0	-2.0	Estimée ^f	(9)
etC6H5+OH=C8H9+H2O	3.5x10 ⁹	1.0	-1.13	Estimée ^f	(10)
etC6H5+HO2=C8H9+H2O2	2.7x10 ¹¹	0.0	12.0	Estimée ^f	(11)
etC6H5+CH3=C8H9+CH4	1.1x10 ¹²	0.0	9.1	Estimée ^f	(12)
etC6H5+C3H5=C8H9+C3H6	1.1x10 ¹²	0.0	13.1	Estimée ^f	(13)
etC6H5+iC4H5=C8H9+1,3-C4H6	1.1x10 ¹²	0.0	13.1	Estimée ^f	(14)
etC6H5+nC4H5=C8H9+1,3-C4H6	1.1x10 ¹²	0.0	13.1	Estimée ^f	(15)
etC6H+C5H5=C8H9+C5H6	1.1x10 ¹²	0.0	13.1	Estimée ^f	(16)
etC6H5+C6H5=C6H6+C8H9	5.3x10 ¹³	0.0	9.0	Estimée ^g	(17)
etC6H5+C6H5O=C8H9+C6H5OH	1.1x10 ¹²	0.0	13.1	Estimée ^f	(18)
etC6H5+benzyl=C8H9+toluene	1.1x10 ¹²	0.0	13.1	Estimée ^f	(19)
etC6H5+OC6H4CH3=C8H9+HOC6H4CH3	1.1x10 ¹¹	0.0	13.1	Estimée ^f	(20)
etC6H5+HOC6H4CH2=C8H9+HOC6H4CH3	1.1x10 ¹¹	0.0	13.1	Estimée ^f	(21)
etC6H5+H=C8H9-1+H2	7.2x10 ⁸	1.5	6.79	Estimée ^h	(22)
etC6H5+O=C8H9-1+OH	5.1x10 ⁸	1.5	5.05	Estimée ^h	(23)
etC6H5+OH=C8H9-1+H2O	3.6x10 ⁶	2.0	0.48	Estimée ^h	(24)
etC6H5+HO2=C8H9-1+H2O2	4.2x10 ⁴	2.7	8.5	Estimée ^h	(25)
etC6H5+CH3=C8H9-1+CH4	2.4x10 ⁶	1.9	10.3	Estimée ^h	(26)
etC6H5+C6H5=C6H6+C8H9-1	5.8x10 ¹⁰	0.0	3.83	Estimée ⁱ	(27)
Réactions des radicaux					
C8H9=H+styrene	3.1x10 ¹³	0.0	50.7	(Mueller-Markgraf et Troe, 1988)	(28)
C8H9-1=H+styrene	4.0x10 ¹³	0.0	33.6	Estimée ^j	(29)
C8H9-1=C2H4+C6H5	2.0x10 ¹³	0.0	35.5	Estimée ^c	(30)
C8H9+O2=HO2+styrene	6.9x10 ¹¹	0.0	15.2	Estimée ^k	(31)
C8H9-1+O2=HO2+styrene	2.6x10 ¹¹	0.0	2.5	Estimée ^k	(32)
C8H9-1+HO2=OH+HCHO+benzyl	5.0x10 ¹²	0.0	0.0	Estimée ^a	(33)
C8H9+HO2=C8H9OOH	3.6x10 ¹¹	0.0	0.0	Estimée ^a	(34)
C8H9OOH=H2O+C6H5COCH3	1.3x10 ¹²	2.2	44.9	Estimée ^l	(35)
C8H9OOH=OH+C8H9O	5.0x10 ¹⁵	0.0	42.5	Estimée ^m	(36)
C8H9#O=R4CH3+C6H5CHO	2.7x10 ¹³	0.0	12.1	Estimée ⁿ	(37)
C8H9#O=R1H+C6H5COCH3	9.8x10 ¹²	0.0	17.2	Estimée ⁿ	(38)
C8H9#O=C6H5#+CH3CHO	1.7x10 ¹⁴	0.0	20.5	Estimée ⁿ	(39)
C8H9+CH3=cumene	1.0x10 ¹²	0.0	0.0	Estimée ^a	(40)

Notes: Les constantes de vitesse sont données à 1 atm ($k = A T^n \exp(-E_a/RT)$) en cm³, mol, s, kcal, K

^a constantes cinétiques des réactions d'amorçage unimoléculaires et des terminaisons calculées avec le logiciel KINGAS (Warth et al., 1998), le facteur pré-exponentiel de la réaction (34) a été divisé par 10.

^b constantes de vitesse calculées à partir des corrélations proposées par Ingham et col. (1994) : A est égal à $n \times 7 \times 10^{11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, où n est le nombre d'atomes d'hydrogène benzylique arrachables et l'énergie d'activation de la réaction est égale à l'enthalpie de la réaction (Muller et col., 1995).

^c constantes de vitesse calculées à partir des mêmes corrélations utilisées dans Exgas pour les radicaux alkyles (Buda et col., 2005).

^d constante de vitesse égale à celle de la réaction similaire dans le cas du toluène (Bounaceur et col., 2005).

^e constante de vitesse égale à celle calculée pour la réaction similaire dans le cas du benzène (Robaugh et Tsang, 1986) avec une énergie d'activation de 3,5 kcal/mol plus basse pour tenir compte de la formation d'un radical éthyle et non d'un atome d'hydrogène.

^f constante de vitesse égale à celle de la réaction similaire dans le cas du toluène (Bounaceur et col., 2005) avec A multiplié par 2/3 pour prendre en compte le nombre d'atomes d'hydrogène arrachables et une Ea de 2 kcal/mol plus basse du fait de l'arrachage d'atomes d'hydrogène secondaires et non primaires.

^g constante de vitesse égale à celle de la réaction similaire dans le cas du toluène (Heckmann et col., 1996) avec A multiplié par 2/3 pour prendre en compte le nombre d'atomes d'hydrogène arrachables et une Ea de 3 kcal/mol plus basse du fait de l'arrachage d'atomes d'hydrogène secondaires et non primaires.

^h constantes de vitesse estimées en utilisant la corrélation de Dean et col. (2000).

ⁱ constantes de vitesse égales à celles de la réaction similaire dans le cas du *néo*-pentane (Park et al., 2001) avec A divisé par 4.

^j énergie d'activation estimée en utilisant la corrélation Evans-Polanyi proposée par Sirjean et col. (2008) pour la β -scission des radicaux alkyles.

^k constantes de vitesse égales à celles de l'oxydation des radicaux allyliques (radicaux $\bullet\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_3$) proposées par Touchard et col. (2005), ou celles de l'oxydation des radicaux alkylques (radicaux $\bullet\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$) proposées par Warth et col. (1998).

^l voir dans le texte.

^m constantes de vitesse égales à celles proposées par Sahetchian et col. (1992) dans le cas des alkylhydroperoxydes.

ⁿ constante de vitesse égale à celle de la réaction similaire dans le cas du but-3-*en*-1-oxy (Rauk et al., 2003)

Seule la réaction d'amorçage unimoléculaire impliquant la rupture de la liaison C-H avec l'énergie la plus basse a été prise en compte: la réaction (numéro 1, se référant aux numéros du tableau 26) conduisant aux radicaux C₈H₉ (C₆H₅CHCH₃) stabilisés par résonnance. La réaction d'amorçage impliquant la rupture de la liaison C-C conduisant aux radicaux benzyle et méthyle était déjà prise en compte dans le mécanisme de toluène (Bounaceur et al., 2005). Les réactions d'amorçages bimoléculaires avec les molécules d'oxygène et les réactions de métathèse impliquant de petits radicaux ont été ajoutées : les réactions (2) et (8-21) conduisent au radical C₈H₉ stabilisé par résonnance (C₆H₅CHCH₃) et les réactions (3) et (22-27) conduisent au radical C₈H₉-1 non stabilisé (C₆H₅CH₂CH₂). Les constantes de vitesse dans le cas de l'arrachage des atomes d'hydrogène produisant des radicaux C₈H₉ ont été estimées à partir de celles utilisées pour la formation de radicaux benzyles à partir du toluène avec une correction pour le nombre d'atomes d'hydrogène arrachés. Les constantes de vitesse pour l'arrachage des atomes d'hydrogène formant le radical C₈H₉-1 ont été obtenues en utilisant la corrélation proposée par Dean et Bozzelli (2000) pour l'arrachage d'atomes d'hydrogène sur des hydrocarbures.

Les réactions d'ipso-addition sur l'éthyl-benzène d'atomes d'oxygène et d'hydrogène, de radicaux hydroxyle et méthyle ont également été prises en compte (réactions 4-7).

Les deux radicaux obtenus par métathèse sur l'éthyl-benzène conduisent à la formation de styrène, soit par décomposition impliquant la rupture d'une liaison C-H (réactions 28 et 29), soit par des réactions avec des molécules d'oxygène (31 et 32) ou par combinaison avec les radicaux HO₂ (réactions 33 et 34) pour former des hydroperoxydes qui se décomposent rapidement. A noter que le facteur pré-exponentiel de la réaction (34) a été divisé par 10 par rapport à celui utilisé dans mécanisme publié récemment (Husson et col., 2013) : cette modification constitue le principal changement appliqué à ce mécanisme pour être validé à des pressions supérieures à 1 bar. Cette réaction 34 est la seule réaction sensible à des pressions supérieures à l'atmosphère et non incluse dans la base de réactions C₀-C₂ qui est considérée comme validée et dont la dépendance en pression est pris en compte via les coefficients de Troe (2011).

La constante de vitesse de la décomposition de ces hydroperoxydes par la rupture de la liaison O-O (réaction 36) a été estimée par Sahetchian et col. (1992). Dans le cas du radical stabilisé par résonnance C₈H₉, le radical alcoxy résultant peut se décomposer de plusieurs manières: d'abord par rupture des liaisons C-C qui conduit aux radicaux méthyle ou phényle, respectivement réactions 37 et 39 ou par rupture d'une liaison C-H (réaction 38) pour former l'acétophénone. Les constantes de vitesse ont été estimées à partir de celles de la décomposition des radicaux but-3-ène-1-oxy calculées par Rauk et col.(2003). L'acétophénone peut également être produit directement à partir de la fonction hydroperoxyde par une réaction d'élimination d'H₂O : en fait le groupe OH partant arrache l'atome d'hydrogène lié à l'atome de carbone portant la fonction hydroperoxyde (réaction 35). La constante de vitesse a été considérée égale à celle calculée théoriquement dans le cas d'un alkylhydroperoxyde linéaire (méthode CBS-QB3 avec Gaussian09). Les radicaux C₈H₉-1 peuvent également se décomposer pour donner des radicaux phényles et l'éthylène (réaction 30) et les radicaux C₈H₉ peuvent se combiner avec des radicaux méthyles pour former du cumène (réaction 40).

iii. Le mécanisme secondaire de l'éthyl-benzène

Le mécanisme secondaire est très similaire à celui proposé initialement par Bounaceur et col. (2005). Seule la réaction du styrène avec les radicaux HO₂ pour donner le phényl-oxirane qui s'isomériserait rapidement pour former le phényl-acétaldéhyde ou l'acétophénone a été ajoutée. En plus des sous-mécanismes proposés par Tian et col. (2011) pour le naphthalène et l'indène, trois sous-mécanismes, incluant les réactions du cumène, du méthyl-styrène et du benzofurane ont été ajoutés spécifiquement pour cette étude. On peut noter qu'aucune réaction du mécanisme primaire et du mécanisme secondaire n'implique l'ouverture du cycle aromatique.

b. Validation du modèle

Le mécanisme a été validé grâce aux points expérimentaux obtenus en réacteur auto-agité par jets gazeux lors de cette thèse mais également grâce à des points expérimentaux en réacteur piston de la littérature (Litzinger et al., 1986a). Les simulations ont été effectuées en utilisant le logiciel CHEMKIN II (Kee et col., 1993) avec les codes PSR et SENKIN tenant compte de réacteurs homogènes et isothermes.

i. Résultats obtenus en réacteur auto-agité par jets gazeux à 1,06 bar (étude de cette thèse)

La comparaison des profils expérimentaux de concentration molaire des espèces avec les profils simulés est présentée sur les figures 80 à 82. Il s'agit des données expérimentales obtenues dans les conditions opératoires suivantes : $750 < T(K) < 1100$; $P = 1,06$ bar ; $\tau = 2$ s ; $x_{\text{éthyl-benzène}} = 0,5\%$.

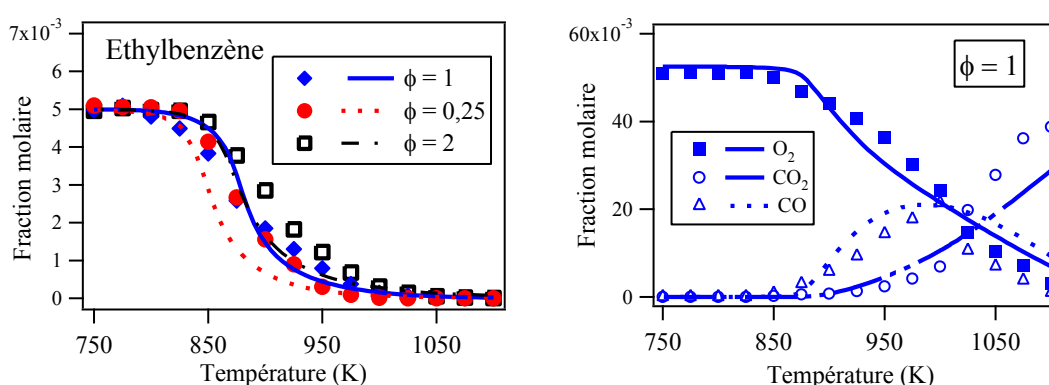


Figure 80 : Comparaison simulation (à partir du modèle cinétique d'oxydation de l'éthyl-benzène proposé dans cette thèse) – expérience (données obtenues en réacteur auto-agité par jets gazeux ($750 < T(K) < 1100$; $P = 1,06$ bar ; $\tau = 2$ s ; $x_{\text{éthyl-benzène}} = 0,5\%$) pour les réactifs et les oxydes de carbone.

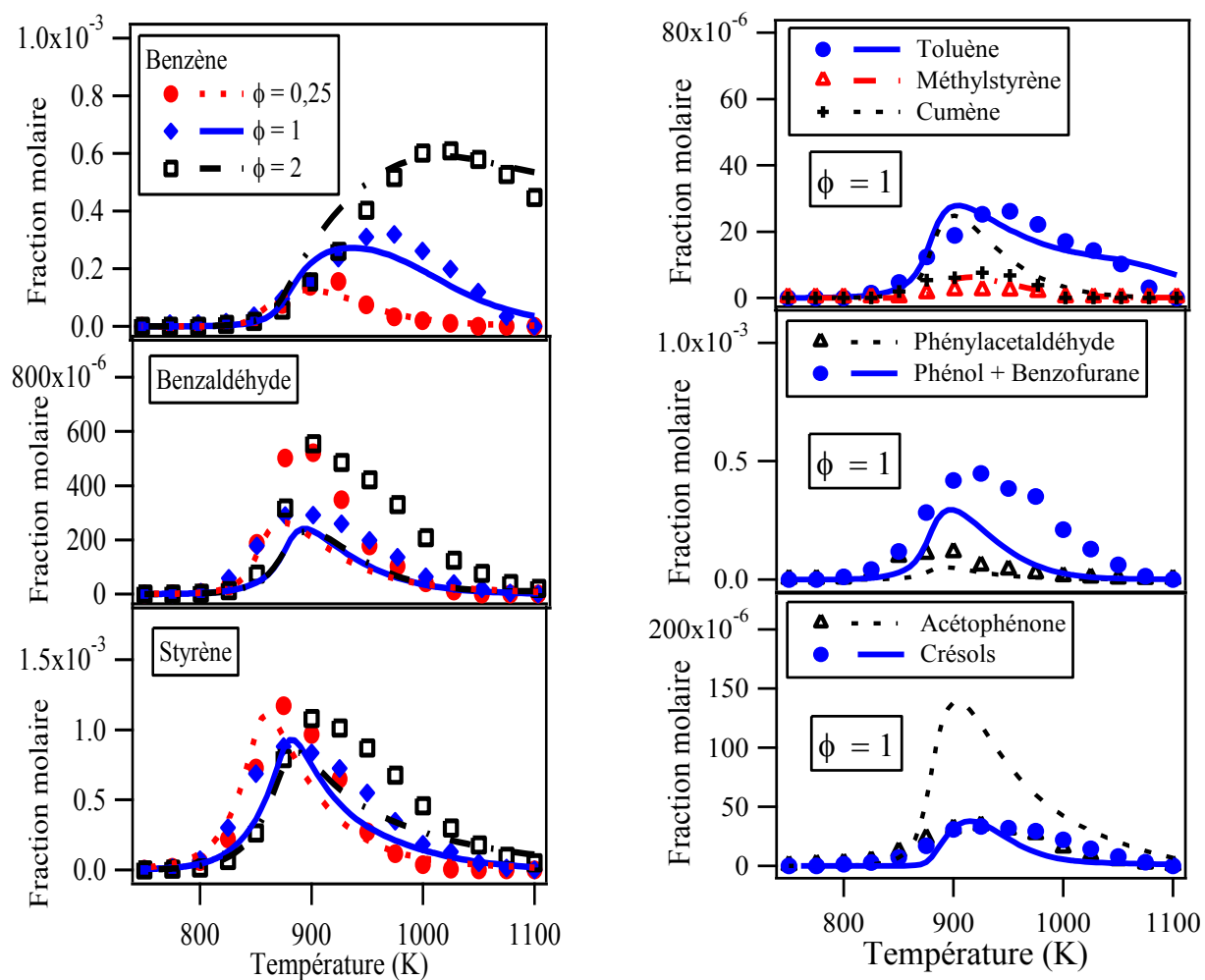


Figure 81 : Comparaison simulation (à partir du modèle cinétique d'oxydation de l'éthyl-benzène proposé dans cette thèse) – expérience (données obtenues en réacteur auto-agité par jets gazeux ($750 < T(K) < 1100$; $P = 1,06$ bar ; $\tau = 2$ s ; $x_{\text{éthyl-benzène}} = 0,5\%$) pour les composés aromatiques.

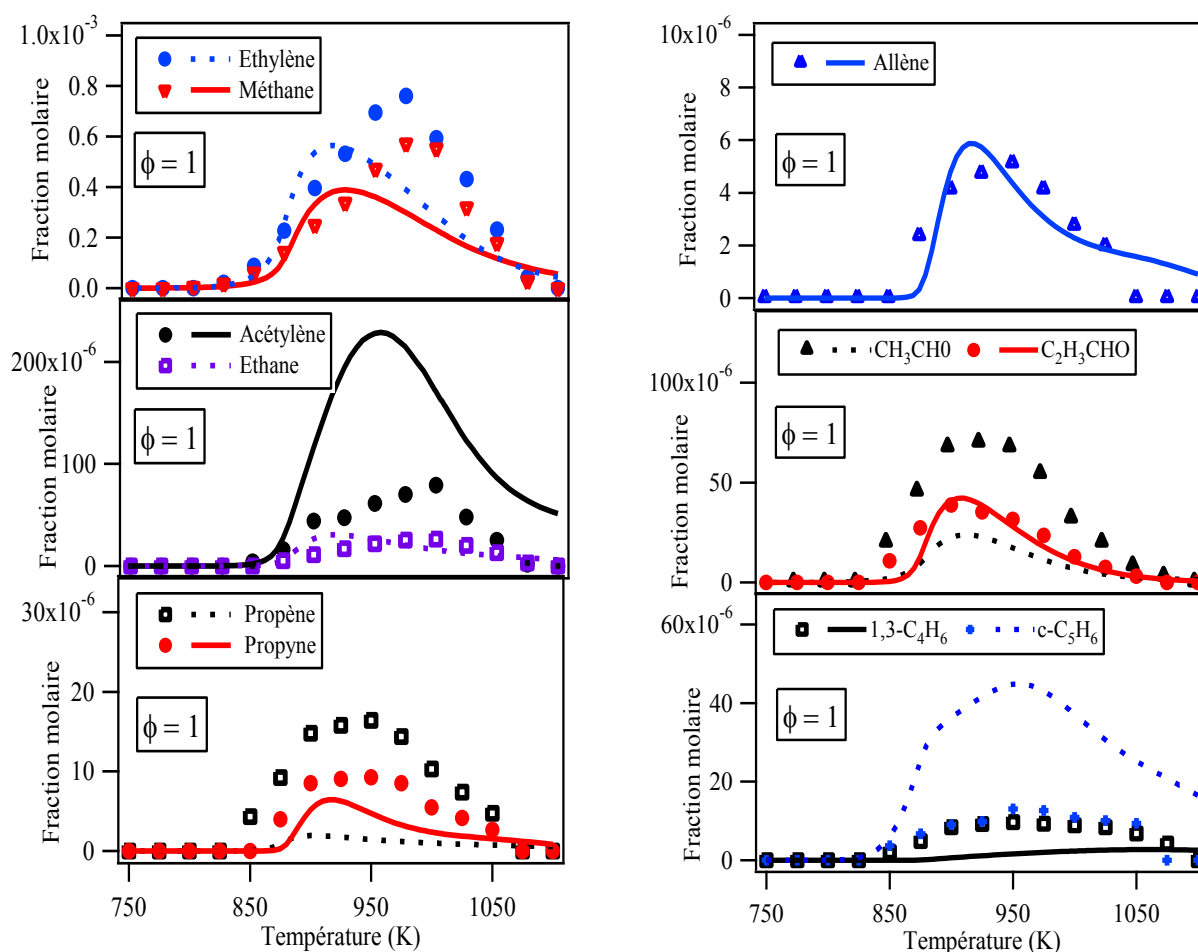


Figure 82 : Comparaison simulation (à partir du modèle cinétique d'oxydation de l'éthyl-benzène proposé dans cette thèse) – expérience (données obtenues en réacteur auto-agité par jets gazeux ($750 < T(\text{K}) < 1100$; $P = 1,06 \text{ bar}$; $\tau = 2 \text{ s}$; $x_{\text{éthyl-benzène}} = 0,5\%$) pour les composés non-aromatiques.

La conversion de l'éthyl-benzène est bien prédite par le modèle dans les conditions stœchiométriques. Dans les conditions riches et pauvres, le modèle prédit une réactivité qui démarre à une température légèrement trop basse d'environ 20 K (Figure 80). La formation des oxydes de carbone, de l'éthane, de l'allène, de l'acroléine, du benzène, du propyne, du toluène, du méthyl-styrène est bien reproduite par le modèle (Figures 81 et 82). La formation d'acétaldéhyde, de propène, de 1,3-butadiène, de crésols, de phényl-acétaldéhyde et de la somme du phénol et du benzofurane est sous-estimée avec un écart important dans le cas du propène (Figures 81 et 82). La formation du cumène, de l'acétophénone et du 1,3-cyclopentadiène est surestimée (Figures 81 et 82). La formation de styrène et de benzène est bien reproduite quelle que soit la richesse alors que la formation de benzaldéhyde est sous-estimée dans les conditions stœchiométriques, riches et pauvres (Figure 82).

ii. Résultats obtenus en réacteur auto-agité par jets gazeux à 6 bar (étude de cette thèse)

La comparaison des profils expérimentaux de concentration molaire des espèces avec les profils simulés est présentée sur les figures 83 à 85. Il s'agit des données expérimentales obtenues dans les conditions opératoires suivantes : $750 < T(K) < 1100$; $P = 1,06 \text{ bar}$; $\tau = 2 \text{ s}$; $x_{\text{éthyl-benzène}} = 0,5\%$.

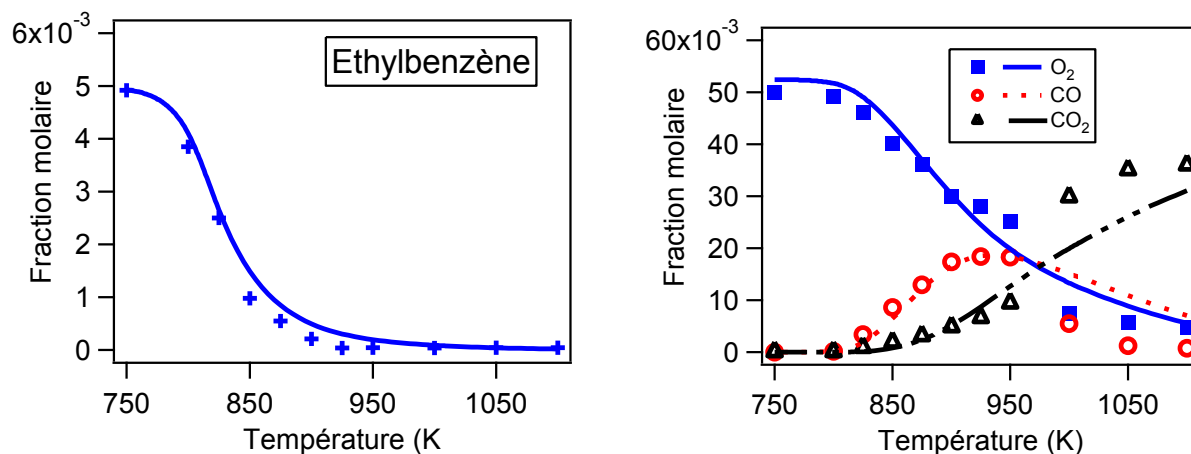


Figure 83 : Comparaison simulation (à partir du modèle cinétique d'oxydation de l'éthyl-benzène proposé dans cette thèse) – expérience (données obtenues en réacteur auto-agité par jets gazeux ($750 < T(K) < 1100$; $P = 6 \text{ bar}$; $\tau = 2 \text{ s}$; $x_{\text{éthyl-benzène}} = 0,5\%$) pour les réactifs et les oxydes de carbone.

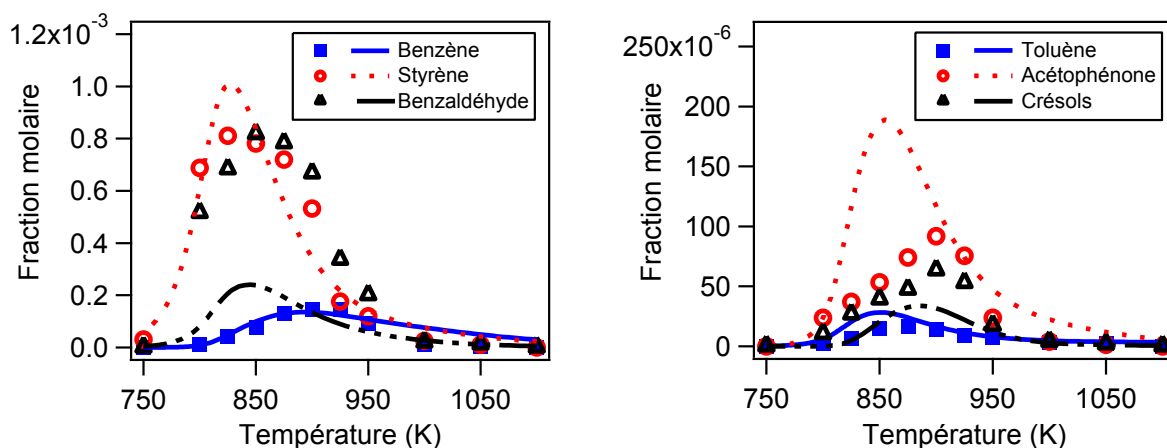


Figure 84 : Comparaison simulation (à partir du modèle cinétique d'oxydation de l'éthyl-benzène proposé dans cette thèse) – expérience (données obtenues en réacteur auto-agité par jets gazeux ($750 < T(K) < 1100$; $P = 6 \text{ bar}$; $\tau = 2 \text{ s}$; $x_{\text{éthyl-benzène}} = 0,5\%$) pour les principaux composés aromatiques.

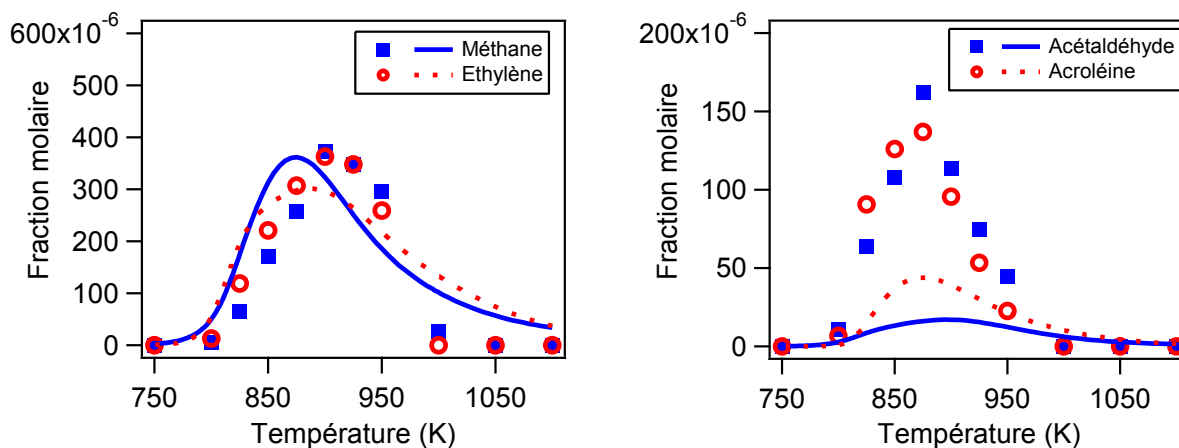


Figure 85 : Comparaison simulation (à partir du modèle cinétique d'oxydation de l'éthyl-benzène proposé dans cette thèse) – expérience (données obtenues en réacteur auto-agité par jets gazeux ($750 < T(K) < 1100$; $P = 6 \text{ bar}$; $\tau = 2 \text{ s}$; $x_{\text{éthyl-benzène}} = 0,5\%$) pour les principaux composés non-aromatiques.

La conversion de l'éthyl-benzène est bien prédite par le modèle (Figure 83) ainsi que la formation des oxydes de carbone à une température inférieure à 950 K, au-delà de cette température une déviation est observée (Figure 83). Comme le montre la figure 84, la formation de benzène, de styrène, de toluène est bien reproduite par le modèle, cependant la formation de benzaldéhyde et des crésols est sous-estimée tandis que la formation d'acétophénone est surestimée. La formation de méthane et d'éthylène (Figure 85) est bien reproduite par le modèle alors que la formation d'acétaldéhyde et d'acroléine (Figure 85) est sous-estimée

iii. Résultats obtenus en réacteur auto-agité par jets gazeux à 10 bar (étude de cette thèse)

La comparaison des profils expérimentaux de concentration molaire des espèces avec les profils simulés est présentée sur les figures 86 et 87. Il s'agit des données expérimentales obtenues dans les conditions opératoires suivantes : $750 < T(K) < 1100$; $P = 1,06 \text{ bar}$; $\tau = 2 \text{ s}$; $x_{\text{éthyl-benzène}} = 0,5\%$.

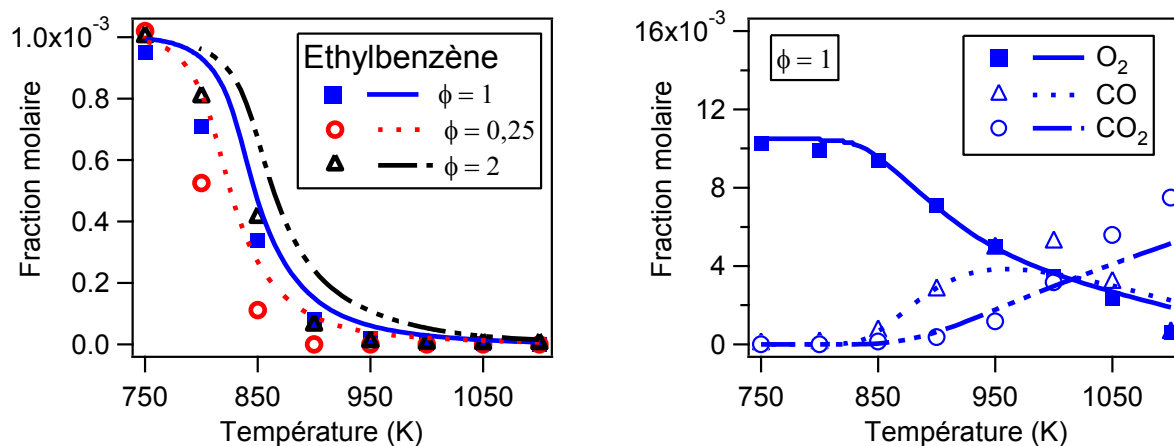


Figure 86 : Comparaison simulation (à partir du modèle cinétique d'oxydation de l'éthyl-benzène proposé dans cette thèse) – expérience (données obtenues en réacteur auto-agité par jets gazeux : $750 < T(K) < 1100$; $P = 10 \text{ bar}$; $\tau = 2 \text{ s}$; $x_{\text{éthyl-benzène}} = 0,1\%$ pour les réactifs et les oxydes de carbone).

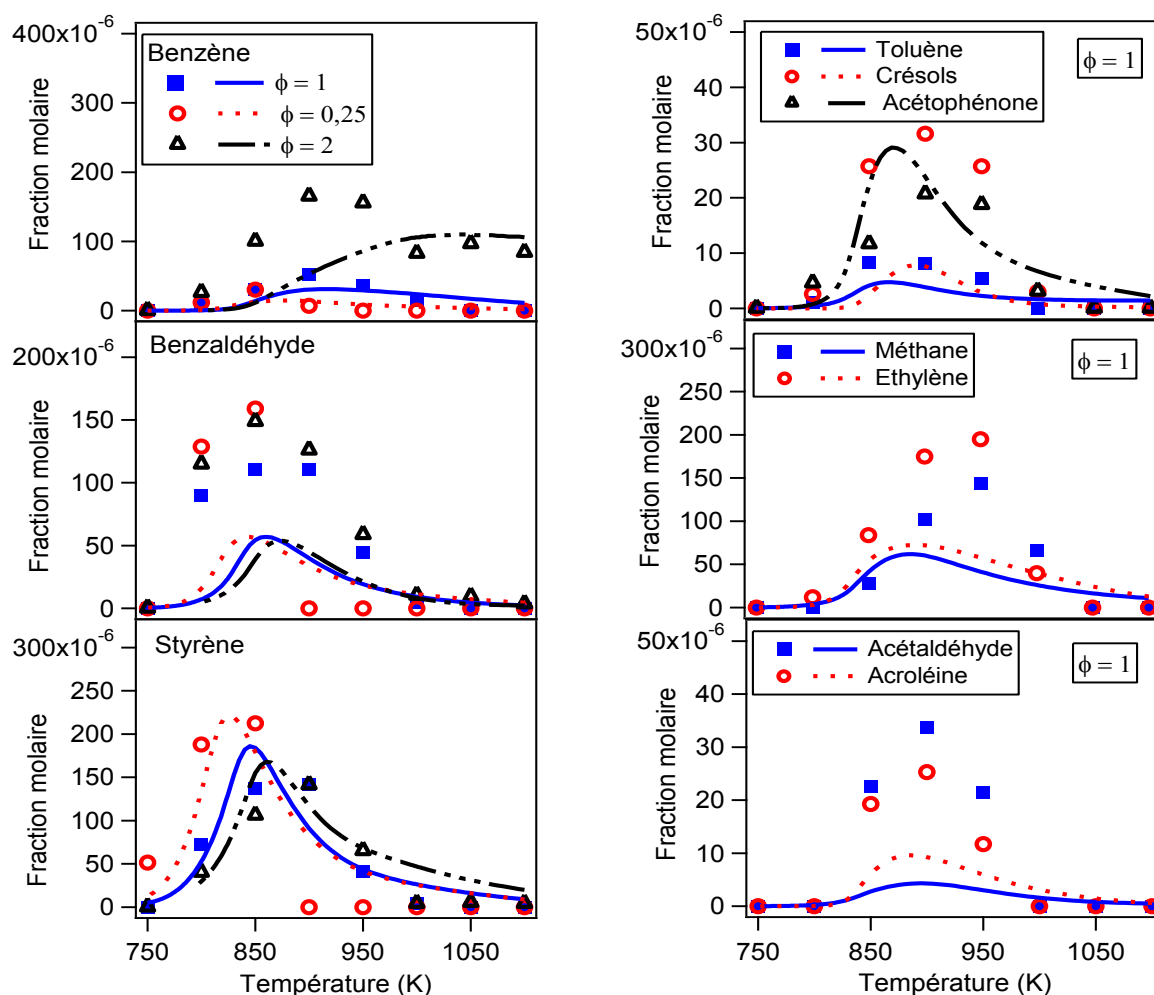


Figure 87 : Comparaison simulation (à partir du modèle cinétique d'oxydation de l'éthyl-benzène proposé dans cette thèse) – expérience (données obtenues en réacteur auto-agité par jets gazeux : $750 < T(K) < 1100$; $P = 10 \text{ bar}$; $\tau = 2 \text{ s}$; $x_{\text{éthyl-benzène}} = 0,1\%$ pour les principaux composés aromatiques et non-aromatiques).

La consommation de l'éthyl-benzène prédite par le modèle démarre à une température légèrement trop haute (environ 20 K) quelle que soit la richesse (Figure 86). Cependant, la formation des oxydes de carbone est bien reproduite par le modèle (uniquement les données dans les conditions stœchiométriques sont représentées sur la figure 86, mais ces affirmations se révèlent exactes quelle que soit la richesse). La formation de styrène est bien reproduite par le modèle quelle que soit la richesse alors que la formation de benzaldéhyde est sous-estimée (Figure 87). La formation de benzène est bien reproduite dans les conditions stœchiométriques et pauvres mais sous-estimée dans les conditions riches (Figure 87). Cela est certainement dû au fait que les voies de formation de grands hydrocarbures polycycliques et de suies n'ont pas été prises en compte dans notre modèle. Comme le montre la figure 87, la formation de toluène et d'acétophénone est bien reproduite par le modèle. La formation de méthane, d'éthylène, d'acétaldéhyde et d'acroléine est sous-estimée.

iv. *Résultat de la littérature en réacteur à écoulement*

Afin d'étendre la validité du modèle, les résultats de Litzinger et col. (1986a) qui ont été obtenus dans un réacteur à écoulement ($T = 1056$ K, $P = 1$ atm, $\phi = 0,95$, $X_{\text{éthyl-benzène}} = 900$ ppm, N_2 comme gaz vecteur) ont été modélisés.

La figure 88 montre la comparaison entre les fractions molaires expérimentales et calculées des réactifs et des principaux produits. Cette figure montre un bon accord simulation-expérience. La consommation des réactifs est prédite avec précision, ainsi que la formation des principaux produits, tels que le styrène ou l'éthylène. Cependant, la formation de benzène est sous-estimée. Notez que dans le cas du benzène, l'accord simulation-expérience est moins satisfaisant que pour les données en réacteur auto-agité par jets gazeux.

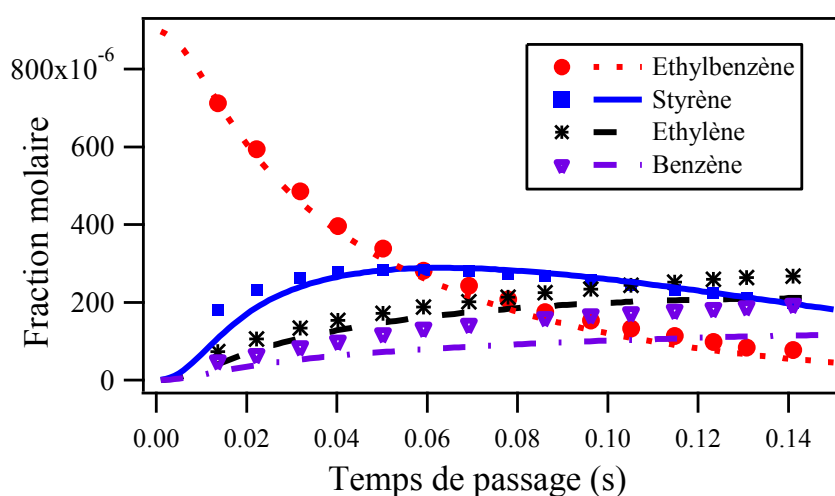


Figure 88: Comparaison simulation (à partir du modèle cinétique d'oxydation de l'éthyl-benzène proposé dans cette thèse) – expérience (données obtenues en tube à écoulement par Litzinger et col. (1986a) pour le réactif et les principaux intermédiaires de réaction.

c. Analyse de vitesse

La figure 89 montre une analyse de vitesse de réaction en réacteur auto-agité par jets gazeux à une température de 900 K dans les conditions des figures 20 à 25 ($P = 1,06$ bar ; $\phi = 1$; $\tau = 2$ s ; $x_{\text{éthyl-benzène}} = 0,5\%$) correspondant à une conversion d'éthyl-benzène de 75%.

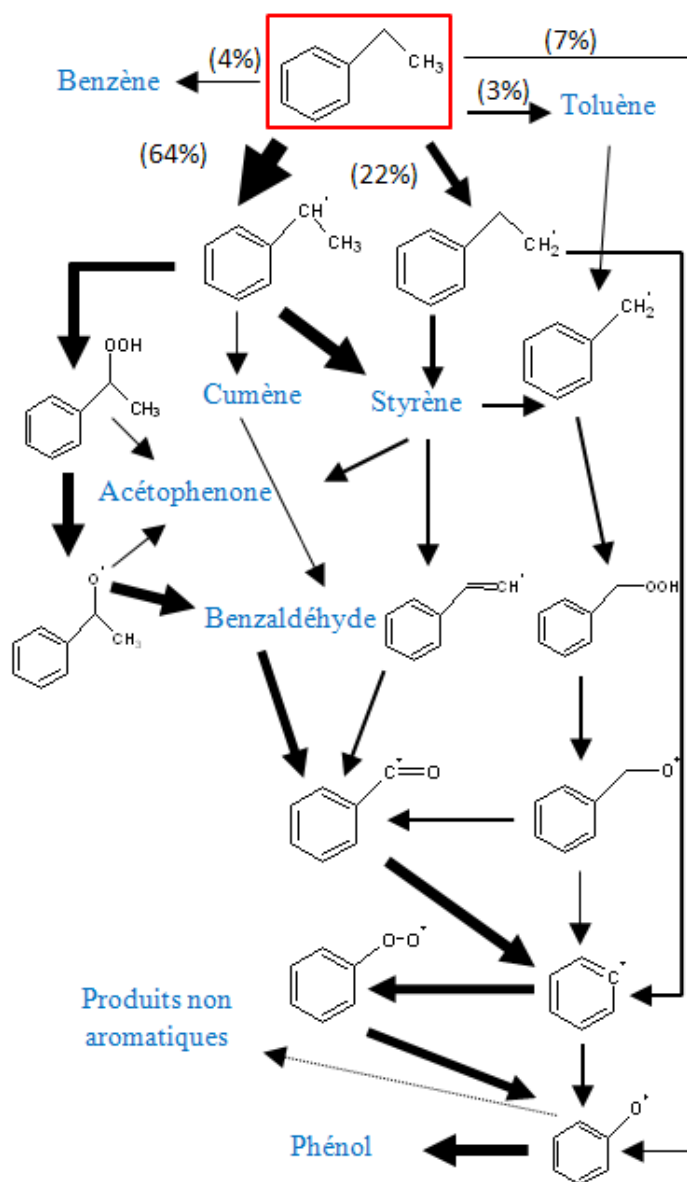


Figure 89: Analyse de vitesse en réacteur auto-agité par jets gazeux ($T = 900$ K, $\phi = 1$, $\tau = 2$ s, $x = 0,5\%$, $P = 1,06$ bar). La taille des flèches est proportionnelle aux flux. La flèche en pointillés correspond à une série de réactions.

Dans ces conditions, l'éthyl-benzène est consommé :

- à 64% par l'arrachage d'un atome d'hydrogène pour former le radical stabilisé par résonance C_8H_9
- à 22% par l'arrachage d'un atome d'hydrogène pour former le radical C_8H_9-1
- à 4% par ipso-addition avec les atomes d'hydrogène produisant le radical éthyle et le benzène
- à 7% par ipso-addition avec les atomes d'oxygène produisant les radicaux phénoxy et éthyles
- à 3% par ipso-addition avec les radicaux méthyles produisant le radical éthyle et le toluène

Les ipso-additions sont les principales voies de formation du benzène et du toluène. Les radicaux phénoxy conduisent principalement au phénol par dismutation avec les radicaux $\bullet HO_2$. A 900 K, en réacteur auto-agité par jets gazeux, les réactions avec les radicaux $\bullet HO_2$ ont une plus grande importance qu'à température plus élevée ou que dans des systèmes réactifs dans lesquels des atomes d'hydrogène sont présents en grandes quantités (par exemple les flammes).

Les deux voies principales de consommation des radicaux C_8H_9 stabilisés par résonance sont :

- par réaction avec les molécules d'oxygène pour former du styrène
- par combinaison avec des radicaux $\bullet HO_2$ pour former un hydroperoxyde

La figure 89 montre bien l'importance des réactions de terminaison (par combinaison) des radicaux $\bullet HO_2$ avec les radicaux stabilisés par résonance, ce qui a déjà été observé dans le cas des alcènes (Touchard et al., 2005). Une voie très mineure est la recombinaison des radicaux $\bullet C_8H_9$ avec les radicaux méthyles pour produire du cumène (réaction 40). La décomposition de l'hydroperoxyde obtenu par la réaction (35) contribue à hauteur de 4% seulement à la formation de l'acétophénone (principalement formée par réaction (38) et à partir du styrène), mais sa réaction principale est la rupture d'une liaison O-O pour donner un radical alcoxy qui se décompose principalement en radical méthyle et en benzaldéhyde (réaction 37). Cette dernière réaction est la principale source de benzaldéhyde. Les fractions molaires élevées d'éthane et de cumène sont certainement dues à une formation importante de radicaux méthyles qui sont principalement formés par la réaction (37).

Les trois principales voies de consommation des radicaux C_8H_9-1 sont : par rupture de la liaison C-C conduisant à l'éthylène et au radical phényle ou par la rupture de la liaison C-H et par réaction avec les molécules d'oxygène, ces deux dernières réactions étant les principales sources de formation de styrène.

Les radicaux phényles réagissent principalement avec les molécules d'oxygène pour produire des radicaux phénoxy, principalement par l'intermédiaire de radicaux phényl-péroxy.

Les radicaux phénoxy réagissent essentiellement avec les radicaux $\bullet HO_2$ pour former du phénol, mais une voie minoritaire inclut la formation de benzofurane par réaction avec l'acétylène et de décomposition pour donner du monoxyde de carbone et les radicaux cyclopentadiényles, une source

de cyclopentadiène et d'autres produits non aromatiques. Cette dernière réaction est, de loin, la réaction principale menant à l'ouverture du cycle aromatique.

Les crésols proviennent essentiellement du toluène par dismutation de radicaux $\bullet\text{HO}_2$ avec les radicaux méthyl-phénoxy qui sont obtenus par des réactions d'ipso-additions avec des atomes d'oxygène ou par l'arrachage d'un atome d'hydrogène phénylique suivie d'une réaction avec les molécules d'oxygène. Le méthyl-styrène est principalement obtenu à partir de cumène par l'arrachage d'un atome d'hydrogène suivie d'une coupure de liaison C-H. Le phényl-acétaldéhyde est essentiellement obtenu à partir de styrène, par addition d'atomes d'oxygène et des radicaux HO_2 .

La pression ne modifie pas les flux de réaction globaux, les voies réactionnelles de consommation d'éthyl-benzène sont similaires. Cependant, comme le montre la figure 90 les réactions bimoléculaires sont favorisées lorsque la pression augmente. Ces propos seront détaillés dans le paragraphe suivant où une analyse détaillée du mécanisme d'oxydation du *n*-butyl-benzène a été effectuée à 1 et 10 bar.

La figure 90 représente la consommation des radicaux C_8H_9 lors de l'oxydation de l'éthyl-benzène à une pression de 1,06 et 6 bar dans des conditions expérimentales similaires ($\phi = 1$; $\tau = 2$ s ; $x_{\text{éthyl-benzène}} = 0,5\%$). Les données en italique et en rouge correspondent aux résultats obtenus à une pression de 6 bar.

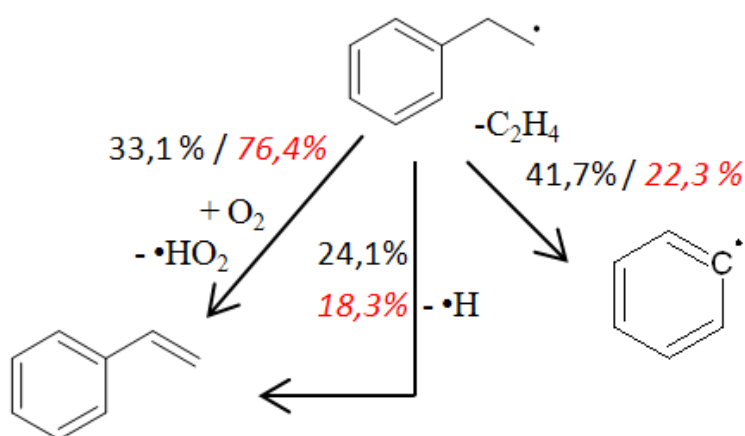


Figure 90: Analyse de vitesse de consommation du radical C_8H_9 lors de l'oxydation de l'éthyl-benzène en réacteur auto-agité par jets gazeux ($T = 900$ K, $\phi = 1$, $\tau = 2$ s, $x = 0,5\%$, **$P = 1,06$ et 6 bar**). Les données en italique et en rouge correspondent aux résultats obtenus à $P = 6$ bar.

2. Oxydation du *n*-butyl-benzène : analyses de vitesse

Dans ce chapitre sont présentées et commentées des analyses de vitesse réalisées à partir d'un mécanisme cinétique détaillé d'oxydation du *n*-butyl-benzène (Husson et col., 2013). Dans un premier temps, une analyse de vitesse en machine à compression rapide à basse température est présentée puis dans un second temps une analyse de vitesse en réacteur auto-agité par jets-gazeux à une température intermédiaire et à deux différentes pressions (1,06 et 10 bar) est proposée.

A basse température, l'analyse de vitesse est réalisée en machine à compression car en réacteur auto-agité par jets gazeux la conversion du réactif n'est pas suffisante.

a. Analyse de vitesse à basse température

La figure 91 représente une analyse de vitesse de consommation du *n*-butyl-benzène en machine à compression rapide (mélange *n*-butyl-benzène/O₂/N₂/Ar/CO₂ ; T = 660 K ; P₀ = 700 Torr ; P_{PMH} = 14 bar ; φ = 1 ; dilution de *n*-butyl-benzène égale à 73%) correspondant à 10% de conversion du *n*-butyl-benzène. Il s'agit des conditions opératoires utilisés par Roubaud et col., 2000.

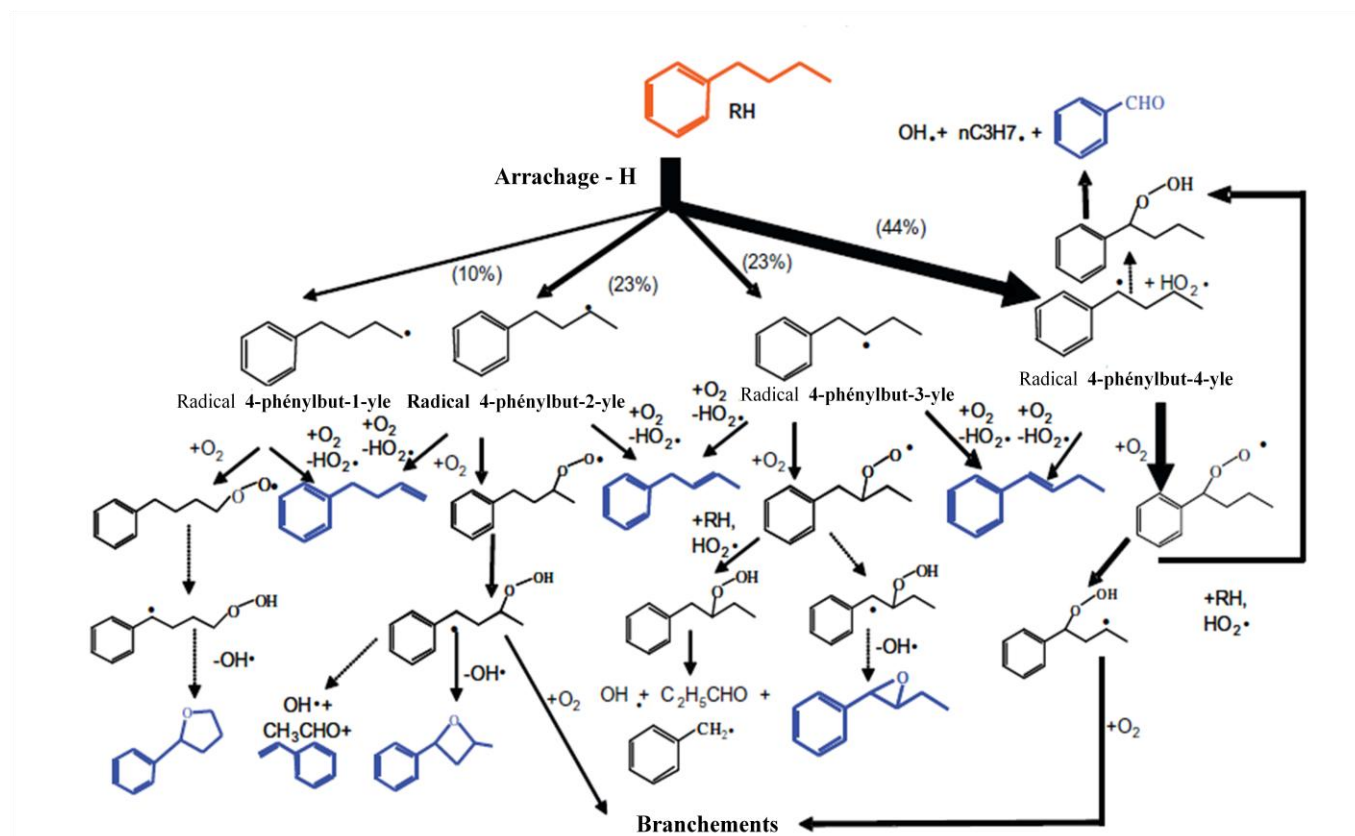


Figure 91: Analyse de vitesse de consommation du *n*-butyl-benzène en machine à compression rapide (mélange *n*-butyl-benzène/O₂/N₂/Ar/CO₂ ; T = 660 K ; P₀ = 700 Torr ; P_{PMH} = 14 bar ; φ = 1 ; dilution de *n*-butyl-benzène égale à 73%). La taille des flèches est proportionnelle aux flux de réaction.

La voie réactionnelle principale pour consommer le *n*-butyl-benzène est l'arrachage d'un atome d'hydrogène en position α du cycle benzénique pour former le radical stabilisé par résonance 4-phénylbut-4-yle. A basse température, dans les conditions de cette étude, les atomes d'hydrogène ne sont pas uniquement arrachés par les radicaux OH (environ 37%), comme cela est habituellement le cas pour de nombreux hydrocarbures, mais aussi par les radicaux 4-phénylbut-4-ylperoxy et 4-phénylbut-3-ylperoxy (environ 7%). Les autres voies importantes de consommation du *n*-butyl-benzène sont l'arrachage d'un atome d'hydrogène pour former les trois radicaux phénylbutyles suivant : le radical 4-phénylbut-1-yle, le radical 4-phénylbut-2-yle et le radical 4-phénylbut-3-yle.

Ces radicaux phénylbutyles réagissent avec l'oxygène moléculaire pour former des radicaux phénylbutylperoxy. Ces réactions consomment près de 91% du radical 4-phénylbut-4-yle stabilisé par résonance, elles sont toutefois un peu moins importantes dans la consommation des trois autres radicaux phénylbutyles. D'autres réactions importantes de consommation des radicaux phénylbutyles sont les réactions d'oxydation pour former les radicaux $\bullet\text{HO}_2$ et les trois butényl-benzènes, qui sont parmi les principaux produits de réaction en machine à compression rapide (Roubaud et col., 2000).

Une voie de consommation mineure des radicaux stabilisés par résonance 4-phénylbut-4-yles est leur combinaison avec des radicaux $\bullet\text{HO}_2$ pour former le 4-hydroperoxy-4-phénylbutane. La décomposition de cette molécule est responsable d'environ 25% de la formation totale des radicaux $\bullet\text{OH}$. Cette réaction, qui favorise la réactivité globale, est une source importante de benzaldéhyde qui est le composé aromatique oxygéné principal formé lors de l'oxydation du *n*-butyl-benzène (Roubaud et col., 2000). Cette voie réactionnelle est également la principale source de propène après l'oxydation des radicaux *n*-propyles formés.

Comme le montre la figure 91, les radicaux 4-phénylbut-1-ylperoxy et 4-phénylbut-2-ylperoxy s'isomérisent pour former des radicaux phénylhydroperoxybutyles. Les radicaux 4-phénylbut-3-ylperoxy et 4-phénylbut-4-ylperoxy sont quant à eux majoritairement consommés par réaction avec le *n*-butyl-benzène ou avec les radicaux $\bullet\text{HO}_2$ pour former des phénylhydroperoxydes. La décomposition des hydroperoxydes découlant des radicaux 4-phénylbut-3-ylperoxy forme du propanal, des radicaux hydroxyles et du benzyle qui est la source principale de toluène. Les radicaux phénylhydroperoxybutyles se décomposent pour donner des radicaux $\bullet\text{OH}$ et les trois éthers cycliques suivants : le phényltétrahydrofuran, le méthylphényloxétane et l'éthylphényloxirane. Ces voies sont responsables d'environ 25% de la formation totale des radicaux $\bullet\text{OH}$. Les radicaux 4-phényl-2-hydroperoxy-but 4-yles peuvent également se décomposer par β -scission pour former du styrène, de l'acétaldéhyde et des radicaux $\bullet\text{OH}$. Le styrène est également l'un des principaux produits observé par Roubaud et col. (2000).

Les radicaux 4-phényl-4-hydroperoxybut-2-yles, qui proviennent des radicaux stabilisés par résonance 4-phénylbut-4-yles, réagissent principalement avec l'oxygène moléculaire pour former des radicaux $\bullet\text{OH}$ et des cétohydroperoxydes qui se décomposent pour former du monoxyde de carbone, du benzaldéhyde, un radical $\bullet\text{OH}$ et un radical éthyle. Cette série de réactions est la principale source de formation de radicaux $\bullet\text{OH}$ (30% de la formation totale des radicaux OH). A noter que la seconde

addition d'oxygène moléculaire est également importante dans le cas de la consommation des radicaux 4-phényl-2-hydroperoxybut-4-yles.

b. Analyse de vitesse à une température intermédiaire ($T = 900\text{ K}$)

La figure 92 représente une analyse de vitesse de réaction en réacteur auto-agité par jets gazeux à une température de 900 K dans les conditions des figures 34 à 40 ($P = 1,06\text{ bar}$; $\phi = 1$; $\tau = 2\text{ s}$; $x_{n\text{-butyl-benzène}} = 0,4\%$) correspondant à une conversion de *n*-butylbenzène égale à 78%. Les chiffres et les flèches en rouge sont les données obtenues dans des conditions opératoires identiques mais à une pression de 10 bar qui correspond à une conversion de *n*-butylbenzène égale à 94%.

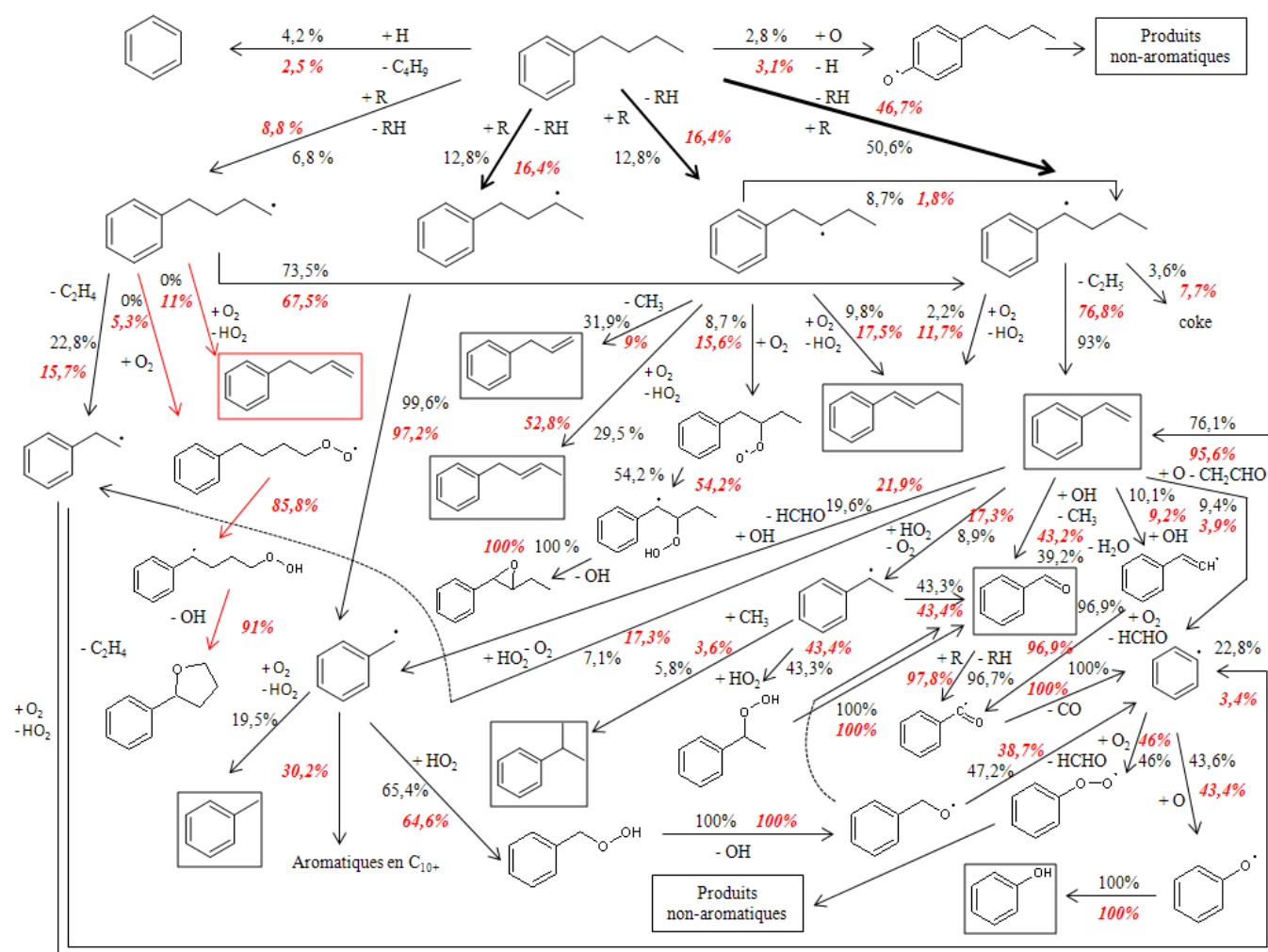


Figure 92 : Analyse de vitesse de l'oxydation du *n*-butylbenzène en réacteur auto-agité par jets gazeux ($T = 900\text{ K}$; $P = 1,06\text{ bar}$; $\phi = 1$; $\tau = 2\text{ s}$; $x_{n\text{-butyl-benzène}} = 0,4\%$). Les chiffres et les flèches en rouge sont les données obtenues dans des conditions opératoires identiques mais à $P = 10\text{ bar}$. Les molécules encadrées sont celles observées expérimentalement.

► *Analyse de vitesse à une pression de 1,06 bar*

A une pression de 1,06 bar, le *n*-butyl-benzène est principalement consommé par l'arrachage d'un atome d'hydrogène par des radicaux $\bullet\text{OH}$ pour former le radical stabilisé par résonance 4-phénylbut-4-yle (à 50,6%), le radicaux 4-phénylbut-3-yle et 4-phénylbut-2-yle (à 12,8% chacun) et le radical 4-phénylbut-1-yle (à 6,8%). Les ipso-additions des atomes d'hydrogène produisant des radicaux *n*-butyles et le benzène sont également une voie significative de consommation du *n*-butyl-benzène (à 4,2%), ces réactions sont les principales voies de formation du benzène.

Les radicaux stabilisés par résonance 4-phénylbut-4-yles se décomposent à 93 % par une réaction de β -scission pour former du styrène et des radicaux éthyles. Il s'agit de la principale source de styrène. Les radicaux 4-phénylbut-3-yles se décomposent par une réaction de β -scission pour former le 1-propényl-benzène et des radicaux méthyles. Ils se décomposent également par réaction d'oxydation pour former des radicaux $\bullet\text{HO}_2$ et des butényl-benzènes. L'oxygène moléculaire peut également réagir avec ces radicaux pour former des radicaux phénylbutylperoxy qui après isomérisation se décomposent en éthers cycliques. Ces radicaux 4-phénylbut-3-yles peuvent également s'isomériser pour former les radicaux stabilisés par résonance 4-phénylbut-4-yles. Les radicaux 4-phénylbut-2-yles se décomposent quasiment intégralement par une réaction de β -scission pour former le radical benzyle qui est une source importante de toluène. Ce radical benzyle réagit principalement avec les radicaux $\bullet\text{HO}_2$ pour former un hydroperoxyde qui se décompose en radical alkoxy qui est une source de benzaldéhyde et de radicaux méthyles mais également de radicaux benzyles et de formaldéhyde. Enfin, les radicaux 4-phénylbut-1-yles sont consommés principalement par une réaction d'isomérisation pour former les radicaux stabilisés par résonance 4-phénylbut-4-yles, ils se décomposent également par une réaction de β -scission pour former le radical phényl-éthyle et l'éthylène. Le radical phényl-éthyle se décompose soit par β -scission pour former du benzyle et de l'éthylène ou par une réaction d'oxydation pour former du styrène et des radicaux $\bullet\text{HO}_2$.

L'un des produits majoritaires lors de l'oxydation du *n*-butyl-benzène est le styrène, ses voies de consommation sont nombreuses et se répartissent comme suit :

- à 39,2% par réaction avec les radicaux $\bullet\text{OH}$ pour former des radicaux méthyles et du benzaldéhyde qui lui se décompose en radicaux benzyles.
- à 19,6% par réaction avec les radicaux $\bullet\text{OH}$ pour former du formaldéhyde et des radicaux phényles.
- à 10,1% par réaction avec les radicaux $\bullet\text{OH}$ pour former de l'eau et des radicaux phényl-éthényles qui se décomposent principalement en radicaux benzyles.
- à 9,4% par réaction avec un atome d'oxygène pour former des radicaux benzyles et de l'éthénal.
- à 8,9% par réaction avec les radicaux $\bullet\text{HO}_2$ pour former de l'oxygène moléculaire et des radicaux phényléthyles stabilisés par résonance qui sont une source de benzaldéhyde mais également de cumène.
- à 7,1% par réaction avec les radicaux $\bullet\text{HO}_2$ pour former de l'oxygène moléculaire (point radicalaire au bout de la chaîne alkyle) et des radicaux phényléthyles.

A noter que les radicaux benzyles se décomposent en radicaux phényl-péroxy et phénoxy. Les radicaux phényl-péroxy sont décomposés en produits non-aromatiques et les radicaux phénoxy en phénol qui est un produit majoritaire de l'oxydation du *n*-butyl-benzène.

► *Effet de la pression*

Les chiffres et les flèches en rouge sont les données obtenues dans des conditions opératoires identiques aux figures 34 à 40 mais à une pression de **10 bar**, ces données supplémentaires ajoutées sur la figure 92 permettent de visualiser et de quantifier l'effet de la pression.

On constate que les réactions bi-moléculaires sont favorisées lorsque la pression augmente. En effet, les flux correspondant à ces réactions sont plus importants à une pression de 10 bar. Par exemple, le radical stabilisé par résonance 4-phénylbut-4-yle est consommé à 11,7% par une réaction d'oxydation alors qu'à pression atmosphérique il était consommé uniquement à 2,2% par cette voie. On peut également prendre comme exemple le radical 4-phénylbut-3-yle qui est consommé à 15,6% par une réaction d'addition d'oxygène alors qu'à pression atmosphérique il était consommé uniquement à 8,7% par cette voie. A une pression de 10 bar, le radical 4-phénylbut-1-yle est consommé par de nouvelles voies (réactions bi-moléculaires) : par une réaction d'oxydation (à 11%) formant des radicaux $\bullet\text{HO}_2$ et le 1-butényl-benzène ainsi que par une réaction d'addition d'oxygène moléculaire (à 5,3%) formant des radicaux phénylbutylperoxy qui après isomérisation se décomposent en éthers cycliques. A l'exception de ces deux voies supplémentaires, la pression ne modifie pas les voies réactionnelles. Les flux observés à pression quasi-atmosphérique et à une pression de 10 bar sont la plupart du temps proches, seules les voies faisant intervenir des réactions bi-moléculaires sont favorisées.

3. EXGAS Alkyl-aromatiques

Dans ce sous-chapitre est présenté le logiciel EXGAS Alkyl-aromatiques ainsi que la description des règles génériques permettant de représenter la chimie de l'oxydation des composés alkyl-aromatiques en vue de leur implémentation dans ce logiciel.

a. Présentation d'Exgas Alkyl-aromatiques

EXGAS est un logiciel développé depuis de nombreuses années au sein de notre laboratoire : il permet la génération automatique de mécanismes cinétiques d'oxydation des alcanes (Buda et col., 2005), des alcènes (Touchard et col., 2005), des éthers (Glaude et col., 2000) et des esters (Glaude et col., 2010). Les modèles générés sont au format CHEMKIN II (Kee et col., 1993). La figure 93 présente l'architecture du logiciel EXGAS Alkyl-aromatiques.

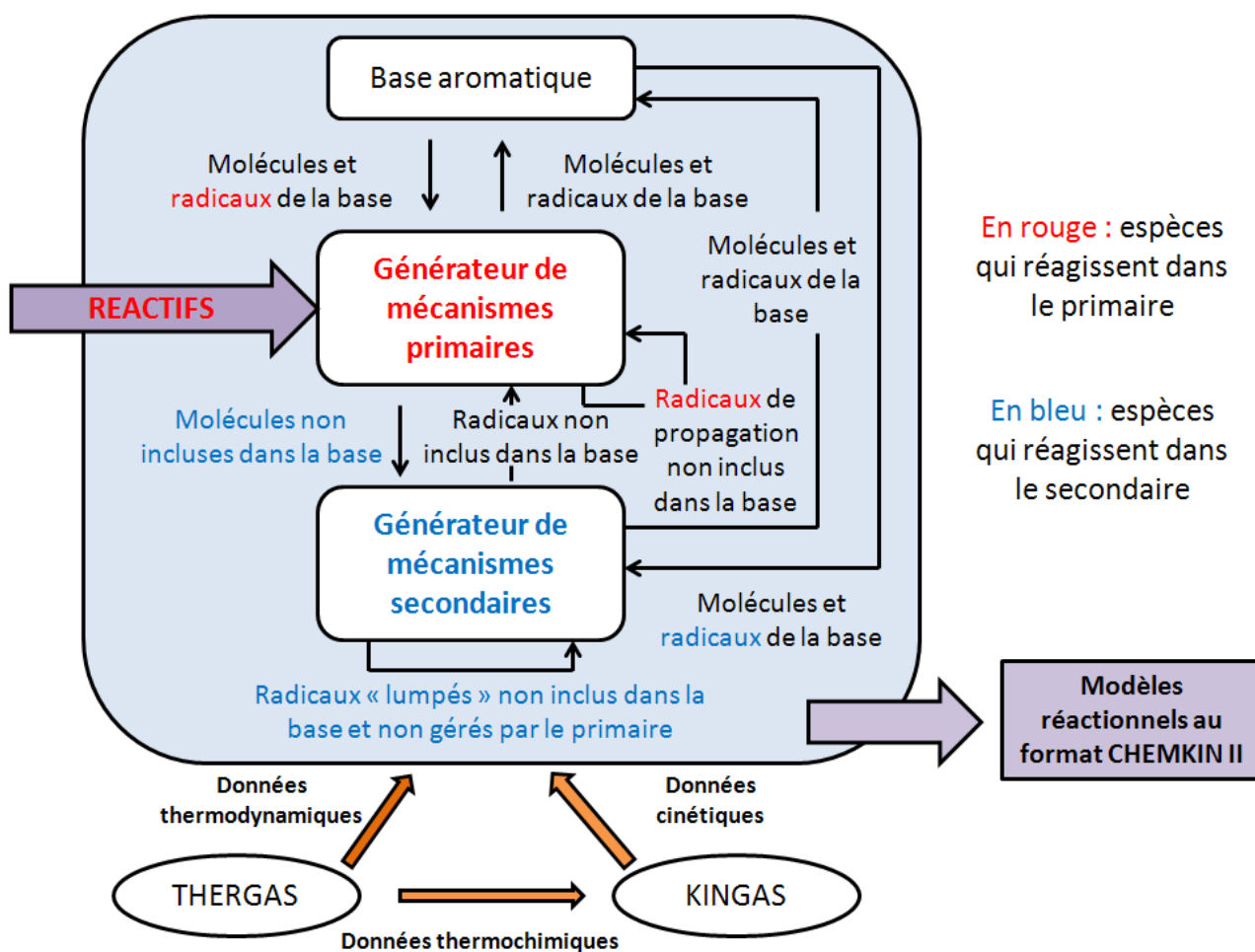


Figure 93: Architecture du logiciel EXGAS Alkyl-aromatiques

Le logiciel est composé de trois parties principales :

► **Une « base aromatique » :**

Il s'agit du mécanisme cinétique détaillé d'oxydation de l'éthyl-benzène développé au cours de cette thèse. Quelques modifications y ont été apportées pour assurer le couplage avec les autres composantes du logiciel EXGAS.

► **Un générateur de mécanisme primaire :**

Les réactions dans ce mécanisme ne font intervenir que les réactifs initiaux et les radicaux libres qui en sont issus, à l'exception des radicaux qui se trouvent dans la « base aromatique ». Les produits primaires stables formés sont globalisés : ainsi les différents isomères de même formule brute et possédant les mêmes groupements fonctionnels sont écrits sous une formule unique, afin que le nombre d'espèces du mécanisme ne s'accroisse pas trop.

Le mécanisme primaire est écrit au moyen de règles de génération définies pour chaque type de processus chimique. L'ensemble des règles utilisées représente un schéma réactionnel qui tente de rendre compte au mieux des phénomènes d'oxydation des hydrocarbures.

Les différents types de processus génériques utilisés par le générateur dans le cas des alkyl-aromatiques sont :

- **Les amorçages unimoléculaires** par coupure des liaisons C-C et C-H de la chaîne alkyle greffée sur le cycle aromatique.
- **Les amorçages bimoléculaires** avec l'oxygène moléculaire pour produire des radicaux alkyles et des radicaux $\bullet\text{HO}_2$. Uniquement un atome d'hydrogène de la chaîne alkyle greffée sur le cycle aromatique peut être arraché.
- **Les additions des radicaux sur l'oxygène** : il s'agit des additions des radicaux alkyles sur les molécules d'oxygène (formation des radicaux péroxy, $\text{ROO}\bullet$). Une deuxième addition des radicaux hydroperoxyalkyles ($\bullet\text{QOOH}$) sur l'oxygène peut être prise en compte.
- **Les isomérisations** par transfert interne d'un atome d'hydrogène d'un radical alkyle ou péroxyalkyle ($\text{ROO}\bullet$) par l'intermédiaire d'un état de transition cyclique.
- **Les décompositions par β -scission** des liaisons C-C et C-H pour tous les types de radicaux. Les décompositions ont lieu uniquement sur la chaîne alkyle greffée.
- **Les décompositions des radicaux hydroperoxyalkyles ($\bullet\text{QOOH}$)** pour former des éthers cycliques et des radicaux $\bullet\text{OH}$.

- **La décomposition des radicaux peroxy-hydroperoxyl ($\bullet\text{OOQOOH}$)** en agent de branchement.
- **Les oxydations** des radicaux alkyles pour former des espèces insaturées et des radicaux $\bullet\text{HO}_2$. Seul les atomes d'hydrogène de la chaîne alkyle greffée sur le cycle aromatique peuvent être arrachés.
- **Les métathèses** des radicaux les plus importants ($\text{H}\bullet$, $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{HO}_2$, ...etc.) sur les réactifs. On considère uniquement l'arrachage des atomes d'hydrogènes de la chaîne alkyle greffée sur le noyau aromatique.
- **Les ipso-additions** de radicaux sur le cycle aromatique conduisant à la substitution de la chaîne alkyle par le radical qui attaque.
- **Les terminaisons par combinaison.** Pour le moment, seules les réactions impliquant le radical benzylique issu du réactif avec des petits radicaux ($\bullet\text{H}$, $\bullet\text{CH}_3$, $\bullet\text{O-OH}$ et $\bullet\text{CH}_2\text{-CH}_3$) sont prises en compte.
- **Les terminaisons par dismutation:** en particulier les dismutations des radicaux peroxyalkyles avec $\bullet\text{HO}_2$ produisant des hydroperoxydes et O_2 .

Toute espèce (molécule ou radical) est soumise à chacune des réactions génériques et la réaction est écrite si l'espèce considérée est susceptible de réagir selon le processus considéré. Lorsqu'un nouveau radical apparaît durant l'écriture d'un processus, il est soumis à l'ensemble de ces mêmes règles. La figure 94 illustre cette méthode exhaustive de construction dans le cas d'Exgas Alkyl-aromatiques.

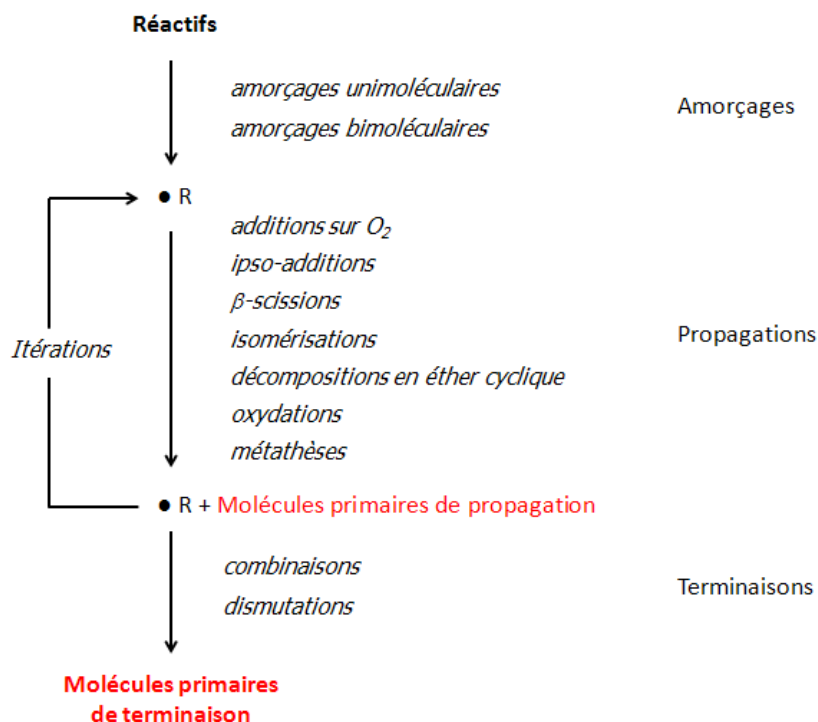


Figure 94: Algorithme de génération exhaustive du mécanisme primaire de l'oxydation des alkyl-aromatiques

► Un générateur de mécanisme secondaire :

Les réactions mises en jeu sont globales et regroupent sous un même processus une succession d'étapes élémentaires dégradant les molécules primaires globalisées sous forme de petites espèces contenues dans la « base aromatique ». Ces réactions sont présentées en détail dans le prochain paragraphe.

Deux logiciels fonctionnent en parallèle au logiciel EXGAS :

- Le logiciel THERGAS (Muller et col., 1995) qui permet de calculer de manière automatique les propriétés thermodynamiques des molécules et des radicaux. Ces propriétés sont stockées sous forme de polynômes à 14 coefficients selon le formalisme de CHEMKIN II. L'estimation des propriétés thermodynamiques est basée sur la méthode d'additivité de groupes proposée par Benson (1976).
- Le logiciel KINGAS (Warth et col., 1998), également basé sur la méthode d'additivité de groupes proposée par Benson (1976), qui permet de calculer les données cinétiques des réactions. Ces données peuvent également être estimées à partir de corrélations entre structure et réactivité disponibles dans la littérature ou déduites de données cinétiques publiées (Buda et col., 2005).

b. Règles génériques de décomposition des espèces primaires dans le mécanisme secondaire d'EXGAS Alkyl-aromatiques

Dans les prochains paragraphes sont présentées les règles génériques de décomposition des espèces primaires dans le mécanisme secondaire d'Exgas Alkyl-aromatiques. Un alkyl-aromatique pouvant être assimilé à une chaîne alkyle liée à un noyau aromatique très peu réactif (cf. état de l'art), les règles implémentées dans EXGAS Alkyl-aromatiques sont donc inspirées de celles déjà implémentées dans EXGAS-Alcanes. Les particularités dues à la présence du noyau aromatique, comme la présence d'un atome d'hydrogène benzylique, ont toutefois été prises en compte. Les données cinétiques sont rapportées après chaque règle générique.

Tous les produits formés (radicaux ou molécules) doivent pouvoir être décomposés à leur tour, c'est pourquoi ils doivent être compris dans la « base aromatique » ou dans le mécanisme primaire. Le choix des molécules générées par les différents processus a été guidé par la nature des produits de la réaction observés expérimentalement. Ainsi les règles de décomposition font la plupart du temps intervenir des espèces telles que le styrène et le benzaldéhyde qui sont des produits de réaction observés en quantité importante (cf. figures 24 et 25 dans le cas de l'oxydation de l'éthyl-benzène) et dont les voies de décomposition sont déjà incluses dans la « base aromatique ».

b.1. Règles génériques de décomposition des agents de branchement dégénéré

Les agents de branchement sont des espèces contenant un groupement hydroperoxy ($R\text{-OOH}$). Etant donné la faible énergie de la liaison O-O, ces molécules se décomposent par coupure de cette liaison pour former un radical $\bullet\text{OH}$ et un radical $\text{RO}\bullet$. On considère que les radicaux $\text{RO}\bullet$ se décomposent directement en espèces plus petites qui sont présents dans la « base aromatique ». Les données cinétiques inhérentes à ces réactions sont celles de la décomposition d'une liaison O-O (Sahetchian et col., 1992).

► Molécule R(OOH) , formule $\phi\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OOH})$: hydroperoxyde

Dans ce paragraphe est détaillée la décomposition des agents de branchement dégénéré (R-OOH) de formule $\phi\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OOH})$ où ϕ correspond au noyau aromatique. La figure 95 représente un exemple de réaction de décomposition globalisée d'un agent de branchement dégénéré de formule $\phi\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{OOH})$.

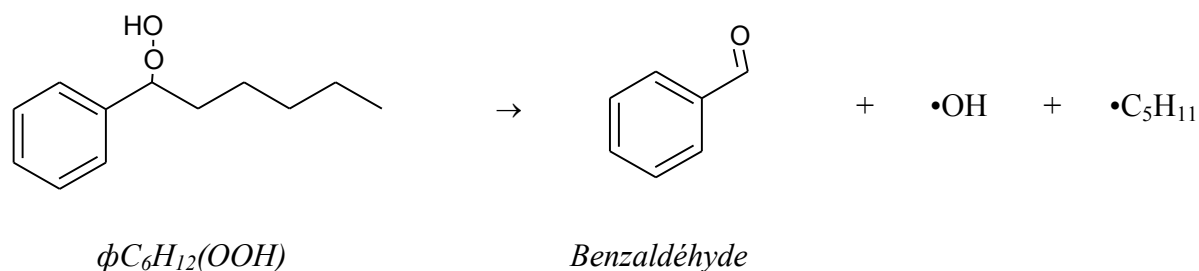


Figure 95 : Réaction de décomposition globalisée d'un hydroperoxyde (agent de branchement dégénéré : $\phi C_6H_{12}(OOH)$).

L'agent de branchement $\phi C_6H_{12}(OOH)$ se décompose par coupure de la liaison O-O pour former un radical $\bullet OH$ et un radical $RO\bullet$. Le radical $RO\bullet$ non représenté sur la figure 95 se décompose directement en benzaldéhyde et en un radical $\bullet C_5H_{11}$.

Quelles que soient la taille de la chaîne et la position du groupement hydroperoxy, une règle générique doit permettre de décomposer l'agent de branchement. La règle est énoncée ci-dessous :

Règle générique de décomposition des agents de branchement de formule $\phi C_n H_{2n}(OOH)$
--

Si $n \geq 2$
--

$\phi C_n H_{2n}(OOH) \rightarrow \text{Benzaldéhyde} + \bullet OH + \bullet C_{n-1} H_{2n-1}$
--

$k = 1,5 \cdot 10^{16} \exp(-43000/RT) \text{ s}^{-1}$
--

Ainsi, un agent de branchement de formule $\phi C_{10}H_{20}(OOH)$ sera décomposé par EXGAS Alkyl-aromatiques en benzaldéhyde, en un radical $\bullet OH$ et un radical $\bullet C_9H_{19}$.

Les règles de décomposition des autres agents de branchement dégénéré sont présentées en annexe (annexe I).

Ces molécules sont :

- Molécules $R(OOH)_2$, formule $\phi C_n H_{2n-1}(OOH)_2$: di-hydroperoxydes
- Molécules $R(CO)(OOH)$, formule $\phi C_{n-1} H_{2n-2}(CO)(OOH)$: hydroperoxydes avec une fonction cétone
- Molécules $R(CHO)(OOH)$, formule $\phi C_{n-1} H_{2n-3}(CHO)(OOH)$: hydroperoxyde avec une fonction aldéhyde

b.2. Règles génériques de décomposition des agents de branchement dégénéré contenant une double liaison entre deux atomes de carbone

Les agents de branchement dégénéré avec une double liaison (R-OOH)Z se décomposent également par coupure de la liaison O-O pour former un radical $\bullet\text{OH}$ et un radical $\text{RO}\bullet$. Ce radical $\text{RO}\bullet$ se décompose directement en une espèce plus petite qui est soit dans le mécanisme primaire, soit dans la « base aromatique ».

► Molécule $\text{R}(\text{OOH})\text{Z}$, formule $\phi\text{C}_n\text{H}_{2n-2}(\text{OOH})\text{Z}$: hydroperoxyde avec une double liaison

Dans ce paragraphe est détaillée la décomposition des agents de branchement dégénéré (R-OOH)Z de formule $\phi\text{C}_n\text{H}_{2n-2}(\text{OOH})\text{Z}$, où ϕ correspond au noyau aromatique et Z au fait qu'il s'agit d'une espèce avec une double liaison. Les données cinétiques inhérentes à ces réactions sont celles de la décomposition d'une liaison O-O (Sahetchian et col., 1992).

La figure 96 représente un exemple de réaction de décomposition globalisée d'un agent de branchement dégénéré de formule $\phi\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{OOH})\text{Z}$.

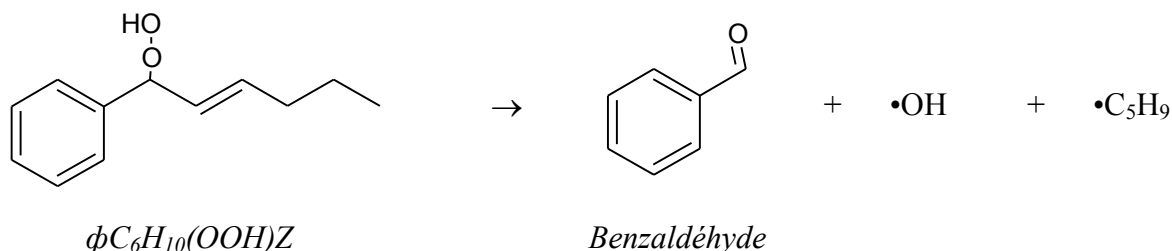


Figure 96: Réaction de décomposition globalisée d'un agent de branchement dégénéré contenant une double liaison ($\phi\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{OOH})\text{Z}$).

L'agent de branchement $\phi\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{OOH})\text{Z}$ se décompose par coupure de la liaison O-O pour former un radical $\bullet\text{OH}$ et un radical $\text{RO}\bullet$. Le radical $\text{RO}\bullet$ non représenté sur la figure se décompose directement en benzaldéhyde et en un radical $\bullet\text{C}_5\text{H}_9$.

Quelles que soient la taille de la chaîne alkyle greffée sur le noyau aromatique, la position du groupement hydroperoxy ou la position de la double liaison, une règle générique doit permettre de décomposer l'agent de branchement. Cette règle est la suivante :

Règle générique de décomposition des agents de branchements de formule $\phi C_n H_{2n-2} (OOH) Z$
Si $n \geq 3$


$$k = 1,5 * 10^{16} \exp (-43000/RT) s^{-1}$$

Ainsi, un agent de branchement de formule $\phi C_{10} H_{18} (OOH) Z$ sera décomposé par EXGAS Alkyl-aromatiques en benzaldéhyde, en un radical $\bullet OH$ et $\bullet C_9 H_{17}$. La règle générique de décomposition des di-hydropéroxydes contenant une double liaison (molécule $R(OOH)_2 Z$, formule $\phi C_n H_{2n-3} (OOH)_2 Z$) est présentée en annexe (annexe I).

b.3. Règles génériques de consommation par métathèse des alkyl-aromatiques saturés et insaturés

L'arrachage d'un atome d'hydrogène par métathèse forme un radical aromatique $\bullet R$. On considère que ce radical se décompose directement en espèces qui sont dans la base aromatique ou dans le primaire (par exemple du styrène et un radical plus petit).

Dans le cas des métathèses, les données cinétiques dépendent du nombre et de la nature des atomes d'hydrogène arrachés. Ces deux paramètres sont indiqués après les règles génériques. Les règles permettant la détermination de ces constantes cinétiques sont déjà implémentées dans le logiciel EXGAS, elles sont identiques à celles utilisées pour les alcanes et les alcènes.

► Réaction $RH + \bullet R'$: $\phi C_n H_{2n+1}$ (Alkyl-aromatiques) + $\bullet R'$ ($\bullet R' = H\bullet, \bullet O\bullet, \bullet OH, HO_2\bullet, C_2H_5\bullet$)

Dans cette partie est détaillée la consommation par métathèse des alkyl-aromatiques de formule $\phi C_n H_{2n+1}$, où ϕ correspond au noyau aromatique. La figure 97 représente un exemple de réaction de consommation globalisée par métathèse d'un alkyl-aromatique de formule $\phi C_6 H_{13}$.

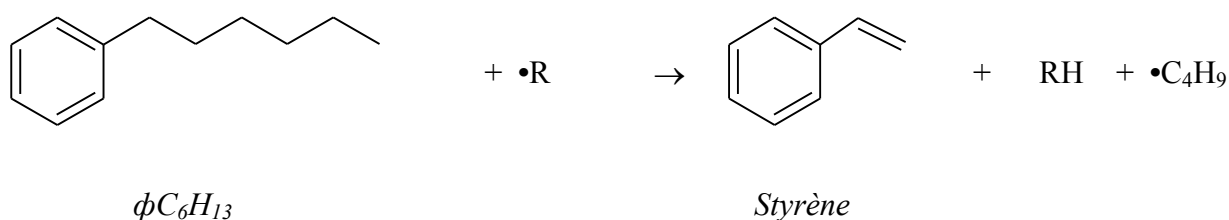
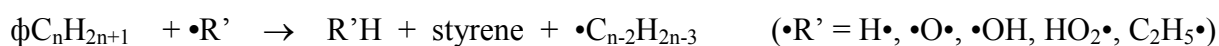


Figure 97: Réaction de consommation globalisée par métathèse d'un alkyl-aromatique de formule $\phi C_6 H_{13}$.

Quels que soient la taille de la chaîne alkyle greffée sur le noyau aromatique et l'atome d'hydrogène arraché, une règle générique doit permettre de consommer l'alkyl-aromatique saturé par métathèse. La règle est présentée ci-dessous.

Règle générique de consommation par métathèse des alkyl-aromatiques de formule $\phi C_n H_{2n+1}$

Si $n \geq 3$



Données cinétiques* :

pour tout $n \geq 3$: 2 atomes d'hydrogène benzyliques, 3 atomes d'hydrogène alkyliques primaires, $2n-4$ atomes d'hydrogène alkyliques secondaires

* les données cinétiques dépendent du nombre et de la nature des atomes d'hydrogène arrachés. Les règles permettant la détermination de ces constantes cinétiques sont déjà implémentées dans le logiciel EXGAS, elles sont identiques à celles utilisées pour les alcanes et les alcènes.

Ainsi, un alkyl-aromatique de formule $\phi C_{10} H_{21}$ sera consommé par métathèse pour former du styrène et un radical $\bullet C_8 H_{17}$.

La règle générique de consommation par métathèse des alkyl-aromatiques « insaturés » ($\phi C_n H_{2n-1}$) est présentée en annexe (annexe I).

b.4. Règles génériques de consommation des alkyl-aromatiques insaturés par addition d'un radical sur la double liaison.

Lors de l'addition de radicaux sur une double liaison, il y a 2 réactions possibles selon que l'addition ait lieu sur un atome de carbone ou sur l'autre. La formation de « l'adduct » produit n'est pas écrite dans les règles, on considère qu'il est directement décomposé en espèces du mécanisme primaire ou de la « base aromatique ». Pour simplifier, les deux réactions forment les mêmes produits mais avec des données cinétiques différentes tenant compte des différences inhérentes à une addition sur un atome de carbone ou sur l'autre (l'addition peut avoir lieu sur un atome de carbone secondaire ou tertiaire).

► Réaction d'addition des radicaux $\bullet H$ sur un alkyl-aromatique insaturé ($\phi C_n H_{2n-1}$)

Dans ce paragraphe sont détaillées les réactions de consommation des alkyl-aromatiques « insaturés » de formule $\phi C_n H_{2n-1}$ (où ϕ correspond au noyau aromatique) par addition de l'atome $\bullet H$

sur la double liaison. La figure 98 représente un exemple d'addition d'un atome $\bullet\text{H}$ sur un alkyl-aromatique insaturé de formule $\phi\text{C}_6\text{H}_{11}$.

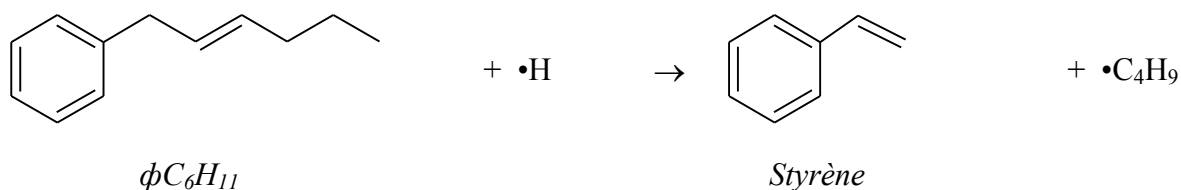
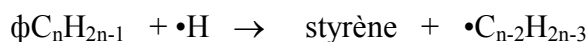


Figure 98: Réaction de consommation globalisée d'un alkyl-aromatique insaturé de formule $\phi\text{C}_6\text{H}_{11}$ par addition d'un radical $\bullet\text{H}$ sur la double liaison.

Quels que soient la taille de la chaîne alkyle greffée sur le noyau aromatique, la position de la double liaison et le site d'addition, une règle générique doit permettre de consommer l'alkyl-aromatique insaturé. La règle est la suivante :

Règle générique de consommation des alkyl-aromatiques insaturés ($\phi\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$) par addition d'un radical $\bullet\text{H}$ sur la double liaison

Si $n \geq 3$



2 réactions sont générées par Exgas (produits identiques mais données cinétiques potentiellement différentes selon la nature des deux sites d'addition)

$k = AT^n \exp(-E_a/RT)$

$A = 1,32 \cdot 10^{13}$ $n = 0.0$ $E_a = 1560$ (addition sur un atome de carbone secondaire)

$A = 1,32 \cdot 10^{13}$ $n = 0.0$ $E_a = 3260$ (addition sur un atome de carbone tertiaire)

Ainsi, un alkyl-aromatique insaturé de formule $\phi\text{C}_{10}\text{H}_{19}$ sera consommé par addition d'un radical $\bullet\text{H}$ pour former du styrène et un radical $\bullet\text{C}_8\text{H}_{17}$. Les règles génériques de consommation des alkyl-aromatiques « insaturés » de formule $\phi\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ (ϕ correspond au noyau aromatique) par addition de radicaux $\text{CH}_3\bullet$, $\text{OH}\bullet$, $\bullet\text{O}\bullet$ et $\bullet\text{HO}_2$ sur la double liaison sont exposées en annexe (annexe I).

b.5. Règles génériques de consommation des éthers cycliques

Les éthers cycliques réagissent avec des radicaux ($\bullet\text{R}'$) via l'arrachage d'atomes d'hydrogène. Le nouveau radical formé n'est pas écrit, on considère qu'il est directement décomposé en petites espèces qui sont dans la « base aromatique » ou dans le primaire. Les éthers cycliques à 3 atomes sont traités différemment de ceux avec un cycle plus grand (4, 5 ou 6 atomes).

► **Consommation des éthers cycliques possédant un cycle à 3 atomes : $\phi C_n H_{2n-1}(O@3) + \bullet R'$**

Dans ce paragraphe sont détaillées les réactions de consommation des éthers cycliques possédant un cycle à 3 atomes. Ils possèdent une formule générale $\phi C_n H_{2n-1}(O@3)$ (ϕ correspond au noyau aromatique et $@3$ signifie qu'il s'agit d'un cycle à 3 atomes). La figure 99 représente un exemple de réaction de consommation globalisée d'un éther cyclique (cycle à 3 atomes) de formule $\phi C_6 H_{11}(O@3)$.

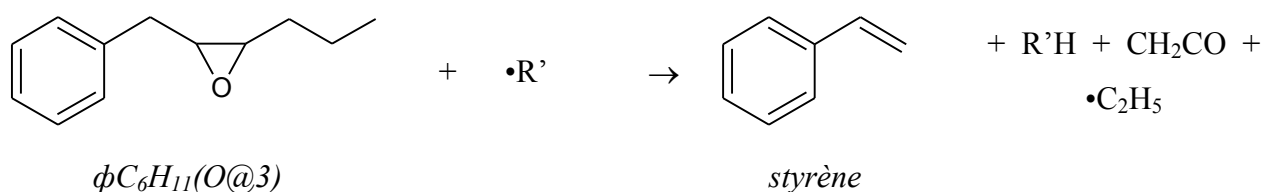
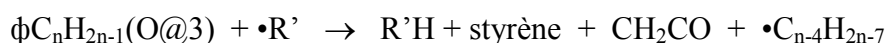


Figure 99: Réaction de consommation globalisée d'un éther cyclique de formule $\phi C_6 H_{11}(O@3)$.

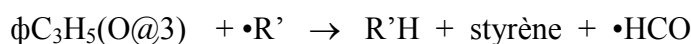
Quelles que soient la taille de la chaîne alkyle greffée sur le noyau aromatique et la position de la fonction éther, une règle générique doit permettre de consommer cet éther cyclique. La règle est la suivante :

Règle générique de consommation des éthers cycliques possédant un cycle à 3 membres de formule $\phi C_n H_{2n-1}(O@3)$

Si $n \geq 5$



Cas particulier $n=3$



Cas particulier $n=4$



Données cinétiques* :

Si $n \geq 3$: 3 atomes d'hydrogène alkyliques primaires, $2n-6$ atomes d'hydrogène alkyliques secondaires, 2 atomes d'hydrogène benzyliques

* les données cinétiques dépendent du nombre et de la nature des atomes d'hydrogène arrachés. Les règles permettant la détermination de ces constantes cinétiques sont déjà implémentées dans le logiciel EXGAS, elles sont identiques à celles utilisées pour les alcanes et les alcènes.

Les règles génériques de consommation des éthers cycliques possédant un cycle à N ($N > 3$) membres de formule $\phi C_n H_{2n-1}(O@N)$ (avec $N = 4, 5$ ou 6) sont exposées en annexe (annexe I).

b.6. Règles génériques de consommation des alcools saturés et insaturés

Les alcools réagissent avec des radicaux ($\bullet R'$) via l'arrachage d'atomes d'hydrogène par réaction de métathèse. Le nouveau radical formé n'est pas écrit, on considère qu'il est directement décomposé en petites espèces qui sont dans la « base aromatique » ou dans le primaire.

► Arrachage d'un atome d'hydrogène entre un alcool saturé $\phi C_n H_{2n}(OH)$ et un radical $\bullet R'$

Dans ce paragraphe sont détaillées les réactions de consommation des alcools saturés de formule $\phi C_n H_{2n}(OH)$ (ϕ correspond au noyau aromatique). La figure 100 représente un exemple de réaction de consommation globalisée d'un alcool saturé de formule $\phi C_6 H_{12}(OH)$.

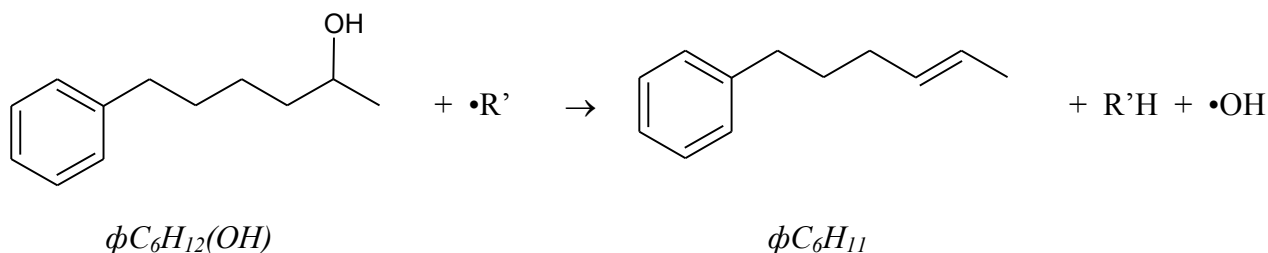


Figure 100: Réaction de consommation globalisée d'un alcool de formule $\phi C_6 H_{12}(OH)$ par arrachage d'un atome d'hydrogène

Quelles que soient la taille de la chaîne alkyle greffée sur le noyau aromatique et la position de la fonction alcool, une règle générique doit permettre de consommer l'alcool. La règle est la suivante :

Règle générique de consommation des alcools saturés : formule $\phi C_n H_{2n}(OH)$

$n \geq 3$:



Données cinétiques *:

Si $n \geq 3$: 3 atomes d'hydrogène alkyliques primaires, 2n-5 atomes d'hydrogène alkyliques secondaires et 2 atomes d'hydrogène benzyliques

* les données cinétiques dépendent du nombre et de la nature des atomes d'hydrogène arrachés. Les règles permettant la détermination de ces constantes cinétiques sont déjà implémentées dans le logiciel EXGAS, elles sont identiques à celles utilisées pour les alcanes et les alcènes.

Les règles génériques de consommation des alcools insaturés ($R(OH)Z$) sont exposées en annexe (annexe I).

b.7. Règles génériques de décomposition des aldéhydes

Les aldéhydes réagissent avec des radicaux ($\bullet R'$) via l'arrachage d'atomes d'hydrogène. Le nouveau radical formé n'est pas écrit, on considère qu'il est directement décomposé en petites espèces qui sont dans la « base aromatique » ou dans le mécanisme primaire.

► Arrachage d'un atome d'hydrogène entre un aldéhyde $\phi C_{n-1}H_{2n-2}(CHO)$ et un radical $\bullet R'$

Dans ce paragraphe sont détaillées les réactions de consommation des aldéhydes saturés de formule $\phi C_nH_{2n}(OH)$ (ϕ correspond au noyau aromatique). La figure 101 représente un exemple de réaction de consommation globalisée d'un aldéhyde de formule $\phi C_5H_{10}(CHO)$.

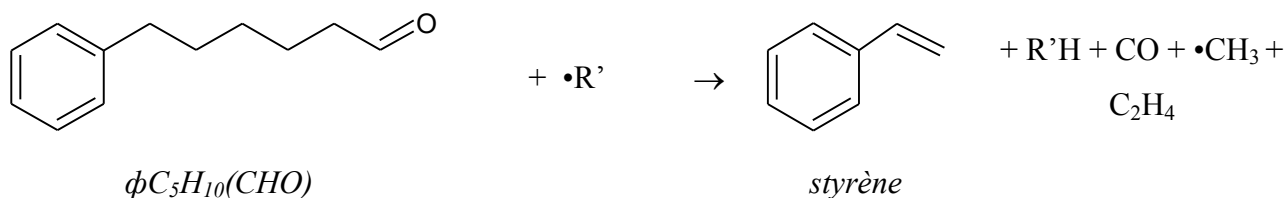


Figure 101: Réaction de consommation globalisée d'un aldéhyde de formule $\phi C_5H_{10}(CHO)$ par arrachage d'un atome d'hydrogène

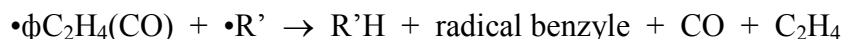
Quel que soit l'aldéhyde, une règle générique doit permettre de le consommer. La règle est la suivante :

Règle générique de consommation des aldéhydes : $\phi C_{n-1}H_{2n-2}(CHO)$

Si n pair ($n \geq 4$)



Cas particulier $n=3$



Données cinétiques* :

Si $n > 2$: 1 atome d'hydrogène aldéhydique, $2n-4$ atomes d'hydrogène alkyliques secondaires, 2 atomes d'hydrogène benzyliques

* les données cinétiques dépendent du nombre et de la nature des atomes d'hydrogène arrachés. Les règles permettant la détermination de ces constantes cinétiques sont déjà implémentées dans le logiciel EXGAS, elles sont identiques à celles utilisées pour les alcanes et les alcènes.

Les règles génériques de consommation des aldéhydes insaturés ($R(CHO)Z$) sont exposées en annexe (annexe I).

b.8. Règles génériques de décomposition des cétones

Les cétones réagissent également avec des radicaux ($\bullet R'$) via l'arrachage d'atomes d'hydrogène. Le nouveau radical formé n'est pas écrit, on considère qu'il est directement décomposé en petites espèces qui sont dans la « base aromatique » ou dans le primaire.

► Arrachage d'un atome d'hydrogène entre une cétone $\phi C_{n-1}H_{2n-1}(CO)$ et un radical $\bullet R'$

Dans cette partie sont détaillées les réactions de consommation des cétones de formule $\phi C_{n-1}H_{2n-1}(CO)$ (ϕ correspond au noyau aromatique). La figure 102 représente un exemple de réaction de consommation globalisée d'une cétone de formule $\phi C_5H_{11}(CO)$.

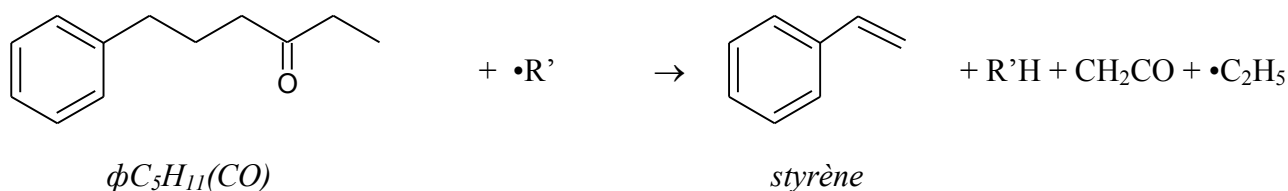
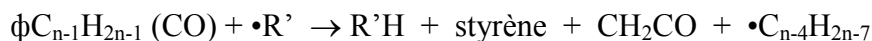
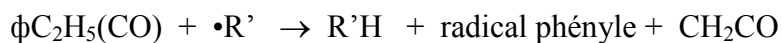
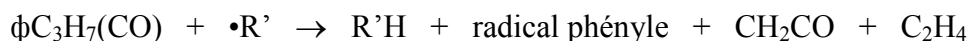


Figure 102: Réaction de consommation globalisée d'une cétone de formule $\phi C_5H_{11}(CO)$ par arrachage d'un atome d'hydrogène

Quelles que soient la taille de la chaîne alkyle greffée sur le noyau aromatique et la position de la fonction carbonyle, une règle générique doit permettre de consommer la cétone. La règle est la suivante :

Règles génériques de consommation des cétones : $\phi C_{n-1}H_{2n-1}(CO)$ **Si n impair ($n \geq 5$)****Cas particulier n=3****Cas particulier n=4****Données cinétiques* :**

Si $n \geq 3$: 2 atomes d'hydrogène benzyliques, $2n-6$ atomes d'hydrogène alkyliques secondaires, 3 atomes d'hydrogène alkyliques primaires

* les données cinétiques dépendent du nombre et de la nature des atomes d'hydrogène arrachés. Les règles permettant la détermination de ces constantes cinétiques sont déjà implémentées dans le logiciel EXGAS, elles sont identiques à celles utilisées pour les alcanes et les alcènes.

Les règles génériques de consommation des cétones insaturées ($\phi C_nH_{2n-3}(CO)$) sont exposées en annexe (annexe I).

4. Conclusion sur la modélisation des composés alkyl-aromatiques

Un mécanisme cinétique détaillé d'oxydation de l'éthyl-benzène a été développé. Il permet de modéliser les résultats obtenus en réacteur parfaitement agité au cours de cette thèse (à pression quasi-atmosphérique et aux pressions plus élevées) ainsi que des résultats de la littérature en réacteur piston (Litzinger et al., 1986a). Une analyse de vitesse réalisée à 900 K montre l'importance des réactions de terminaison par combinaison des radicaux $\bullet\text{HO}_2$ avec les radicaux stabilisés par résonnance ($\bullet\text{C}_8\text{H}_9$) obtenus par l'arrachage d'un atome d'hydrogène du réactif. D'autres réactions importantes impliquant l'éthyl-benzène sont les réactions d'ipso-addition des atomes d'oxygène, d'hydrogène et des radicaux méthyles sur le noyau aromatique. A une pression plus élevée, les réactions bi-moléculaires génèrent des flux plus importants qu'à pression atmosphérique.

Le mécanisme cinétique détaillé d'oxydation de l'éthyl-benzène constitue la « base aromatique » implémentée dans le logiciel EXGAS Alkyl-aromatiques.

Des analyses de vitesse de consommation du *n*-butyl-benzène ont été effectuées à partir d'un mécanisme cinétique détaillé de la littérature (Husson et al., 2012). Elles mettent en avant les voies réactionnelles importantes à basse température et à température intermédiaire mais également à une pression atmosphérique et à une pression plus élevée.

Des travaux sur le logiciel EXGAS permettent la génération d'un mécanisme primaire d'oxydation des composés alkyl-aromatiques. Une étude des règles génériques de décomposition des espèces primaires dans le mécanisme secondaire d'Exgas Alkyl-aromatiques a été réalisée dans le cadre de cette thèse. Les règles de génération des mécanismes primaires et secondaires ont été implémentées dans le logiciel EXGAS. Le couplage avec la base aromatique est en cours et malheureusement la première génération automatique de mécanismes cinétiques d'oxydation des composés alkyl-aromatiques ne pourra avoir lieu que lorsque le logiciel Exgas Alkyl-aromatiques sera totalement terminé.

II. Analyse des mécanismes d'oxydation des composés naphténiques

Dans ce chapitre des analyses de vitesse de consommation de l'éthyl-cyclohexane et du *n*-butyl-cyclohexane réalisées à partir du mécanisme cinétique de la littérature JetSurf version 1.1 sont présentées et commentées. Des voies de formations sont proposées pour expliquer la formation de produits non prédits par ce modèle.

1. Analyse du mécanisme d'oxydation de l'éthyl-cyclohexane

Dans un premier paragraphe sont discutées les principales voies réactionnelles ($T > 800$ K) mises en jeu lors de l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane. Ce travail se base sur le modèle JetSurF version 1.1 de la littérature. Des voies réactionnelles non prédites par le modèle sont proposées afin d'expliquer la formation de certains produits observés expérimentalement. Dans un second paragraphe, des voies réactionnelles sont proposées pour expliquer la formation des principaux produits à basse température ($T < 800$ K).

a. Importantes voies réactionnelles ($T > 800$ K)

La figure 103 montre une analyse de vitesse de réaction en réacteur auto-agité par jets gazeux, à une température de 850 K, pour un mélange stœchiométrique, dans les conditions des figures 54 à 62 ($\tau = 2$ s ; $P = 1,06$ bar) correspondant à 90% de conversion de l'éthyl-cyclohexane. Dans ces conditions l'éthyl-cyclohexane est principalement consommé par l'arrachage d'atomes d'hydrogène par les radicaux $\bullet\text{OH}$ pour donner les six possibles radicaux éthyl-cyclohexyles (RC1-RC6).

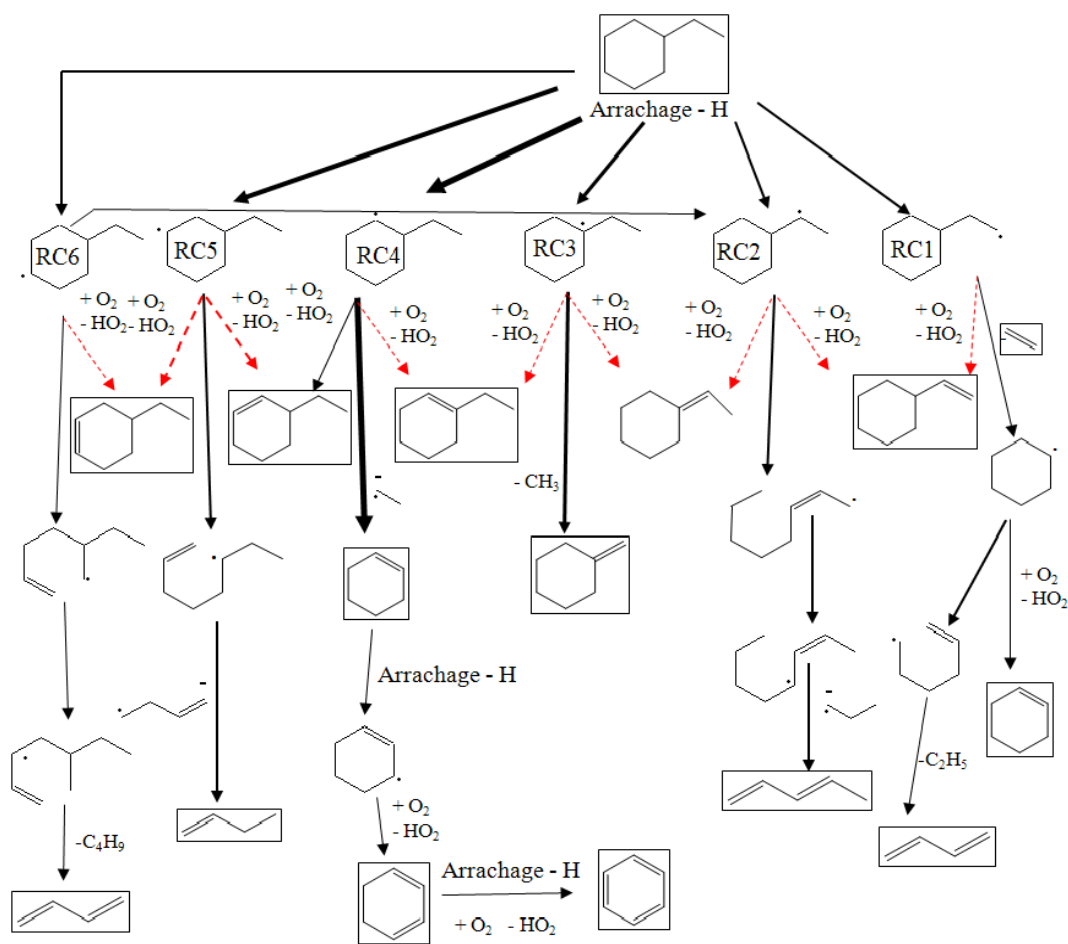


Figure 103: Analyse de vitesse en réacteur auto-agité par jets gazeux ($T = 850\text{ K}$, $P = 1,06\text{ bar}$, $\phi = 1$, $\tau = 2\text{ s}$, $x = 0,5\%$). La taille des flèches est proportionnelle aux flux de réaction. Les flèches en pointillés rouges sont des voies réactionnelles pouvant être envisagées pour expliquer la formation de quelques produits de réaction observés expérimentalement mais non prédits par le modèle JetSurF v.1.1.

Les radicaux RC3 peuvent être obtenus par l'arrachage d'un atome d'hydrogène tertiaire (13% de la consommation d'éthyl-cyclohexane), les radicaux RC1 par l'arrachage d'un des trois atomes d'hydrogène primaires (13% de consommation), les radicaux RC2 (8% de consommation) et RC6 (11% de la consommation) par l'arrachage d'un des deux atomes d'hydrogène secondaires, et enfin les radicaux RC4 (consommation 28%) et RC5 (24% de consommation) peuvent être produits par l'arrachage d'un des quatre atomes d'hydrogène secondaires.

Au-dessus de 800 K, le principal type de réaction consommant les radicaux éthyl-cyclohexyles est la coupure d'une liaison C-C. Les β -scissions des radicaux RC1 conduisent à l'éthylène et aux radicaux cyclohexyles qui produisent par ouverture du cycle des radicaux éthyles et le 1,3-butadiène (un produit majeur de cette étude comme le montre la figure 56). Les radicaux RC2 réagissent par rupture d'une liaison C-C du cycle, ce qui donne des radicaux stabilisés par résonance qui peuvent s'isomériser puis se décomposer en radicaux propyles, source de propène et de 1,3-pentadiène (voir

figure 59). Les β -scissions des radicaux RC3 produisent le méthylène-cyclohexane, qui est un produit important de notre étude comme le montre la figure 60. Les β -scissions des radicaux RC4 conduisent aux radicaux éthyles et au cyclohexène qui est une source de 1,3 cyclohexadiène, puis de benzène.

La constante de vitesse de la β -scission des radicaux RC4 produisant des radicaux éthyles et le cyclohexène est estimée dans le mécanisme JetSurF v.1.1, comme étant identique à celle produisant des radicaux 2-méthylpent-4-yle. Cependant, Sirjean et col. (2008) ont montré que les β -scissions impliquant la formation d'une double liaison dans le cycle ont une énergie d'activation d'environ 7 kcal/mol plus grande que pour la formation de radicaux acycliques. C'est ce qui explique certainement la surestimation importante observée pour le cyclohexène, comme le montre la figure 59.

Le 1,3-cyclohexadiène est obtenu majoritairement par l'arrachage d'un atome d'hydrogène du cyclohexène suivi d'une réaction avec une molécule d'oxygène pour donner des radicaux HO₂ et ce diène. Le benzène est quant à lui obtenu majoritairement par des arrachages d'atomes d'hydrogène du 1,3-cyclohexadiène. La constante de vitesse utilisée dans le mécanisme JetSurF v.1.1 pour la formation de 1,3-cyclohexadiène par réaction avec O₂ ($k = 1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) à 800 K est environ 400 fois plus rapide que la constante de vitesse proposée par Touchard et col. (2005) ($k = 3,2 \times 10^{12} \exp(-7650 / T) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Cette constante explique sans doute pourquoi la formation de 1,3-cyclohexadiène est correctement prédite alors que la formation de cyclohexène est surestimée et que la formation de benzène simulée est favorisée en mélange pauvre, alors que ce n'est pas le cas expérimentalement (voir figure 61).

La rupture d'une liaison C-C avec ouverture du cycle des radicaux RC5 est une source de 1-butène, un produit de réaction important au-dessus de 800 K. Les β -scissions des radicaux RC6 produisent des radicaux qui s'isomérisent facilement en radicaux stabilisés par résonance. Ces radicaux se décomposent pour donner le 1,3-butadiène et le radical 2-butyle. A noter qu'une part importante (environ 20%) de radicaux RC6 s'isomérise aussi en radicaux RC2.

Les radicaux RC1 et RC2 pourraient également réagir avec une molécule d'oxygène pour produire des radicaux HO₂ et le vinyl-cyclohexane, un produit secondaire de cette étude (Figure 60). Les radicaux RC3 et RC2 pourraient également réagir avec une molécule d'oxygène pour produire les radicaux •HO₂ et l'éthylidène-cyclohexane, qui n'a pas été observé mais qui pourrait être la source des éthylidène-cyclohexènes (Figure 60). Les radicaux RC3, RC4, RC5, RC6 pourraient aussi réagir avec une molécule d'oxygène pour produire des radicaux •HO₂ et les différents isomères de l'éthyl-cyclohexène. Ces espèces sont certainement une source d'éthyl-benzène et de styrène via la formation des éthyl-cyclohexadiènes. Cette série de réactions conduisant aux composés aromatiques peut être importante même à basse température, ce qui explique pourquoi une formation notable d'éthyl-benzène et de styrène a été observée en-dessous de 800 K (Figure 61). Etant donné que la formation des espèces cycliques en C₈H₁₄ ne sont pas considérées dans le mécanisme JetSurF v.1.1, ces réactions sont indiquées par des flèches en pointillés sur la figure 103. L'analyse de vitesse montre que dans le mécanisme JetSurF v.1.1 les radicaux éthyl-cyclohexyles réagissent aussi avec

les molécules d'oxygène mais pour donner un radical unique qui à 850 K se décompose pour donner du cyclohexane, de l'éthylène et des radicaux $\bullet\text{HO}_2$. Ces réactions sont importantes dans le cas des radicaux RC1, RC5 et RC6.

b. Importantes voies réactionnelles ($T < 800$ K)

Actuellement, aucun mécanisme cinétique d'oxydation du cyclohexane n'est disponible dans la littérature. Cependant, selon Walker et Morley (1997), le cyclohexane réagit à basse température suivant les mêmes voies que celles des alcanes dont le schéma général d'oxydation est proposé dans le chapitre I. Considérant que ce schéma peut être appliqué aux alkyl-cyclohexanes, la figure 104 présente les voies de formation qui peuvent être envisagées pour expliquer la formation des principaux produits observés lors de cette étude à une température inférieure à 800 K.

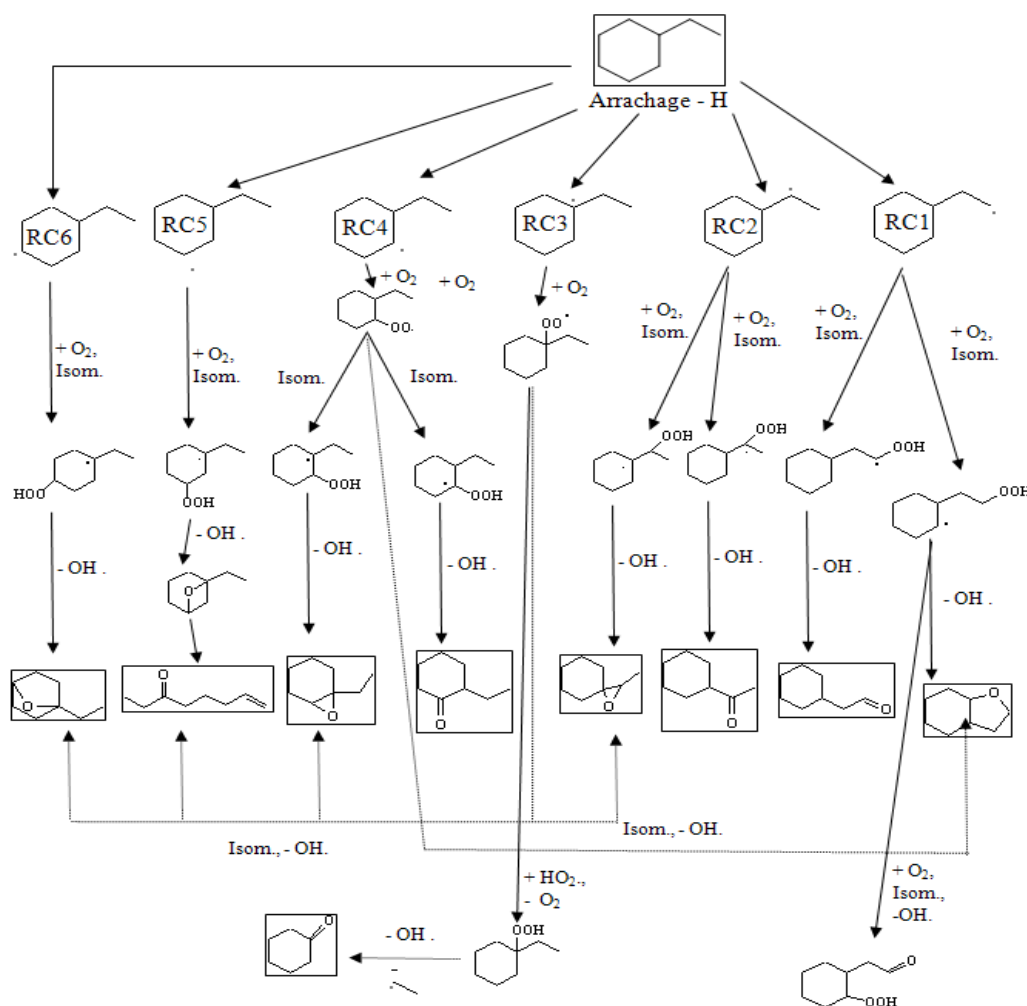


Figure 104: Voies de formation envisageables pour expliquer la formation des principaux produits observés lors de l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane en réacteur auto-agité par jets gazeux à $T < 800$ K.

L'éthyl-cyclohexane est consommé par l'arrachage d'un atome d'hydrogène pour former les six radicaux éthyl-cyclohexyles décrits précédemment. A basse température, les radicaux éthyl-cyclohexyles réagissent principalement par addition avec les molécules d'oxygène pour produire 6 radicaux cyclohexyl-éthylpéroxy (uniquement dessinés sur la figure 104 pour les radicaux RC3 et RC4). Ces radicaux cyclohexyl-éthylpéroxy conduisent à un grand nombre de radicaux hydropéroxy par l'intermédiaire d'isomérisations par transfert interne d'un atome d'hydrogène. La figure 106 ne présente que les radicaux hydropéroxy conduisant à des composés qui ont été observés expérimentalement.

Notez que les intermédiaires de réaction observés expérimentalement montrent que les isomérisations par transfert d'un atome d'hydrogène tertiaire, qui exigent une plus faible énergie d'activation pour la même énergie de tension du cycle de l'état de transition bi-cyclique, sont favorisées. Ce type d'isomérisation se produit dans le cas des radicaux péroxy découlant des radicaux RC6, RC5, RC4 et RC2. La décomposition des radicaux hydropéroxy obtenus conduisent à des radicaux $\bullet\text{OH}$ ainsi qu'aux molécules suivantes : le 1-méthyl,7-oxabicyclo[2.2.1]heptane, le oct-7-èn-3-one, le 1-éthyle,7-oxabicyclo[4.1.0]heptane, et le 3-méthyl,2-oxaspiro[1,5]octane. L'octènone est obtenue par décomposition d'un éther cyclique à 4 membres. Selon ce qui a été démontré par Walker et Morley (1997) dans le cas du cyclohexane : l'éther bi-cyclique avec un cycle impliquant 4 atomes est très instable et se décompose très rapidement en 1-hexènal. La figure 105 présente cette réaction péri-cyclique dans le cas de l'éther cyclique conduisant à la formation de l'octènone.

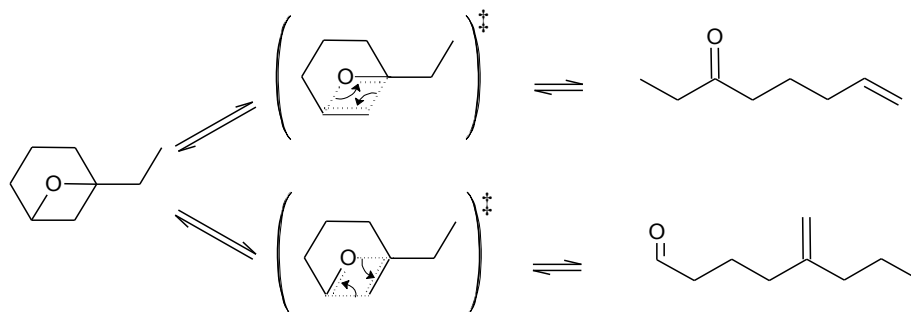


Figure 105: Mécanisme de la réaction péri-cyclique produisant l'oct-7-èn-3-one lors de l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane.

Des aldéhydes branchés et insaturés en C_8 qui n'ont pas été observés expérimentalement, pourraient également être des produits possibles. L'analyse de cette réaction pour tous les éthers bi-cycliques possibles avec un cycle supplémentaire comportant 4 membres qui découlent de l'éthyl-cyclohexane montre que cette voie est la seule conduisant à une cétone acyclique : les autres conduisent à des aldéhydes en C_8 , à la cyclohexanone, à l'éthylène, ou à de plus petit aldéhydes ou alcènes.

D'autres types d'isomérisations envisageables sont celles de l'arrachage d'un atome d'hydrogène d'un atome de carbone portant également un atome d'oxygène. Comme l'isomérisation d'un cycle à

quatre atomes entraîne une énergie de tension de cycle élevée, ces isomérisations ne se produisent pas directement, mais certainement en deux étapes. La première étape est la formation d'un radical hydropéroxy par arrachage d'un atome d'hydrogène d'un atome de carbone ne portant pas un atome d'oxygène. La deuxième étape est l'isomérisation arrachant cette fois un atome d'hydrogène d'un atome de carbone portant également un atome d'oxygène. Ce type d'isomérisation nécessite une énergie d'activation inférieure pour la même énergie de tension de cycle de l'état de transition et le même type d'atome d'hydrogène arraché. C'est le cas des radicaux peroxy découlant de RC4, RC2 et RC1 avec une production de radicaux $\bullet\text{OH}$ et respectivement des molécules suivantes : la 2-éthylcyclohexanone, la cyclohexyl-méthylcétone et le 2-cyclohexyl-acétaldéhyde. Le seul produit qui ne découle pas des deux types d'isomérisation précédemment décrits est le 7-oxabicyclo[4.3.0]nonane. Ce produit peut être obtenu à partir de radicaux hydropéroxy découlant des radicaux RC4 et RC1. La voie dérivant des radicaux RC1 est certainement favorisée car elle implique un transfert de 4 atomes d'hydrogène secondaires, au lieu de 3 dans le cas de la voie dérivant des radicaux RC4. Dans les deux cas, l'état de transition implique la formation d'un nouveau cycle à 7 membres, en dehors du cyclohexyle. Dans ce cas, aucune énergie de tension de cycle supplémentaire n'est due à la formation du bi-cycle.

En plus de la décomposition des éthers cycliques, des cétones ou des aldéhydes, les radicaux hydropéroxy peuvent réagir une seconde fois avec une molécule d'oxygène pour former d'autres radicaux, qui à leur tour s'isomérisent et se décomposent pour former des cétohydropéroxydes. Un exemple de formation d'un cétohydropéroxyde à partir du radical RC1 est illustré sur la figure 104. Les cétohydropéroxydes sont responsables de la forte réactivité observée à partir de 600 K. Ils se décomposent facilement et sont certainement à l'origine des aldéhydes en $\text{C}_2\text{-C}_5$ et des cétones observés. Les radicaux cyclohexyl-éthylpéroxy peuvent également réagir avec les radicaux $\bullet\text{HO}_2$ pour donner des cyclohexyl-éthylhydropéroxydes. Cette voie est proposée à titre d'exemple pour les radicaux peroxy découlant de radicaux RC3. Dans ce cas, la décomposition du cyclohexyl-éthylhydropéroxyde obtenu peut facilement conduire à la formation de la cyclohexanone, un produit important observé lors de l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane dans nos conditions.

2. Analyse du mécanisme d'oxydation du *n*-butyl-cyclohexane ($T > 800\text{K}$)

Dans ce paragraphe sont discutées les principales voies réactionnelles ($T > 800\text{ K}$) mises en jeu lors de l'oxydation du *n*-butyl-cyclohexane. Ce travail se base sur le modèle JetSurF version 1.1 de la littérature.

La figure 106 montre une analyse de vitesse de réaction en réacteur auto-agité par jets gazeux, à une température de 850 K, pour un mélange stœchiométrique, dans les conditions des figures 72 à 77 ($\tau = 2\text{ s}$; $P = 1,06\text{ bar}$) correspondant à 90 % de conversion du *n*-butyl-cyclohexane. Dans ces

conditions le *n*-butyl-cyclohexane est principalement consommé par des réactions de métathèses pour former huit radicaux butyl-cyclohexyles (RC1-RC8).

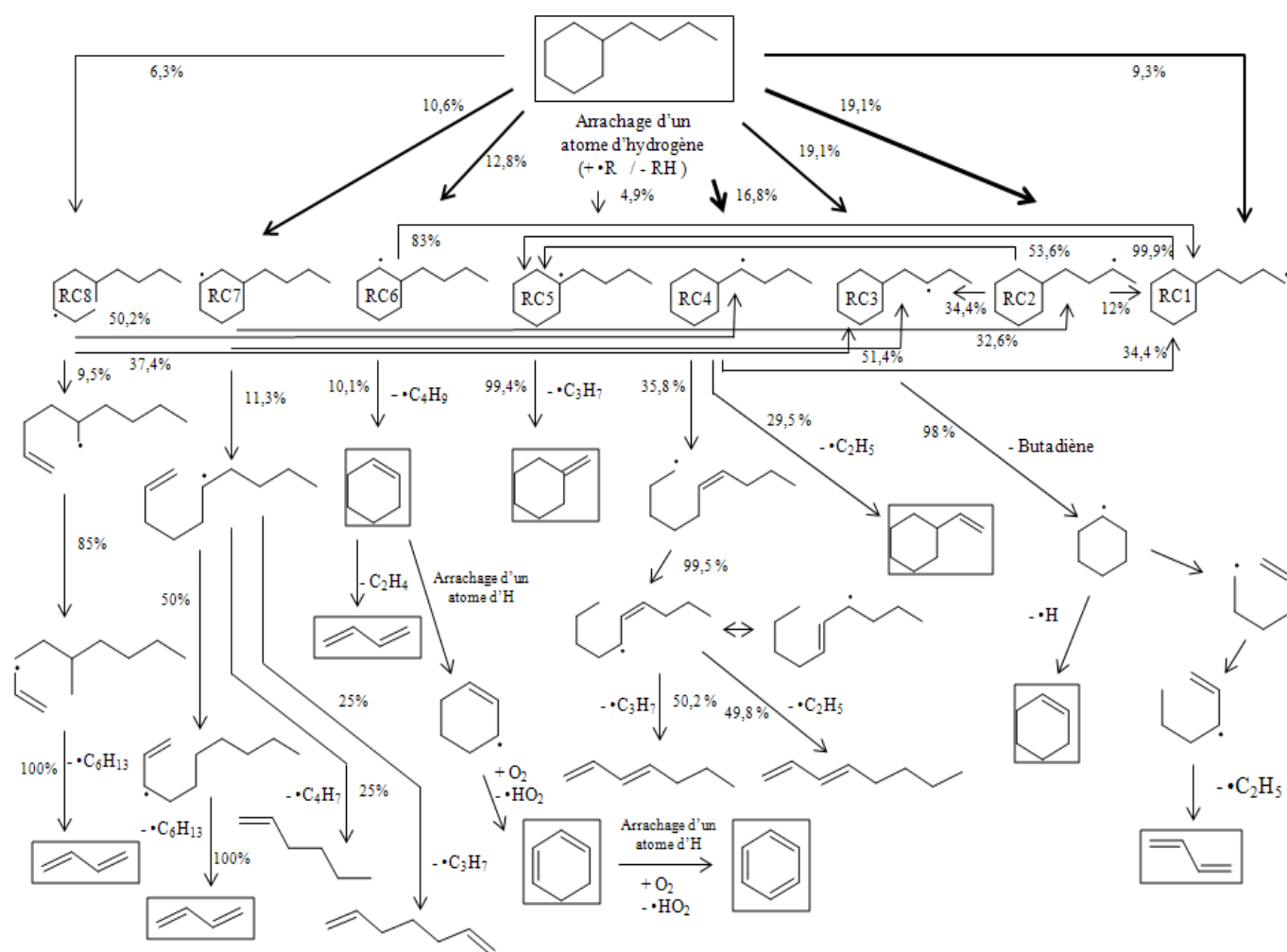


Figure 106: Analyse de vitesse en réacteur auto-agité par jets gazeux pour le *n*-butyl-cyclohexane ($T = 850\text{ K}$, $P = 1,06\text{ bar}$, $\phi = 1$, $\tau = 2\text{ s}$, $x = 0,5\%$).

Le radical RC5 peut être obtenu par l'arrachage de l'unique atome d'hydrogène tertiaire du réactif (4,9% de la consommation de *n*-butyl-cyclohexane), le radical RC1 par l'arrachage d'un des trois atomes d'hydrogène primaires du réactif (9,3% de consommation), les radicaux RC2 (19,1% de consommation), RC3 (19,1% de la consommation) et RC4 (19,1% de la consommation) par l'arrachage d'un des six atomes d'hydrogène secondaires de la chaîne alkyle. Enfin les radicaux RC6 (consommation 12,8%), RC7 (10,6% de consommation) et RC8 (6,3% de consommation) peuvent être produits par l'arrachage d'un des atomes d'hydrogène secondaires du cycle.

Les huit radicaux butyl-cyclohexyles (RC1-RC8) sont principalement consommés par de nombreuses réactions d'isomérisation et par des réactions de β -scission. Le radical RC1 s'isomérisé

intégralement en radical RC5. Le radical RC2 s'isomérise pour former les radicaux RC5 (à 53,6%), RC1 (à 12%) et RC3 (à 34,4%). Le radical RC6 s'isomérise pour former le radical RC1 (à 86%). Le radical RC7 s'isomérise en radicaux RC2 (à 32,6%) et RC3 (à 51,4%). Enfin, le radical RC8 s'isomérise en radicaux RC4 (à 50,2) et RC8 (à 37,4%). A noter que les radicaux RC1 et RC2 sont uniquement consommés par des réactions d'isomérisation alors que les autres radicaux sont aussi consommés par des réactions de β -scission décrites dans le paragraphe suivant.

Le radical RC3 conduit par β -scission au 1,3-butadiène et au radical cyclohexyle qui produit par ouverture du cycle le radical éthyle et le 1,3-butadiène (un produit majeur de cette étude comme le montre la figure 73). Le radical cyclohexyle conduit également à la formation du cyclohexène. Le radical RC4 réagit par rupture d'une des deux liaisons C-C du cycle en position β du point radicalaire, ce qui donne un radical linéaire qui s'isomérise en un radical stabilisé par résonance puis se décompose soit en radical propyle (source de propène) et en 1,3-heptadiène, soit en radical éthyle (source d'éthylène) et en 1,3-octadiène. A noter que ces deux diènes non pas été observés expérimentalement. Le radical RC5 produit par β -scission le méthylène-cyclohexane, qui est un produit important de notre étude. Le radical RC6 conduit par β -scission au radical *n*-butyle et au cyclohexène qui est une source de 1,3-butadiène mais également de 1,3-cyclohexadiène, puis de benzène par perte successive d'atomes d'hydrogène. Le radical RC7 réagit par β -scission d'une liaison C-C du cycle, ce qui donne un radical linéaire qui s'isomérise ensuite en un radical stabilisé par résonance ou qui se décompose pour former soit le radical but-1-en-4-yle et le 1-hexène, soit le radical propyle et le 1,6-heptadiène. A noter que le 1-hexène et le 1,6-heptadiène n'ont pas été observés expérimentalement. Enfin, le radical RC8 produit par β -scission un radical linéaire qui s'isomérise en un radical stabilisé par résonance. Les radicaux stabilisés par résonance issus des radicaux RC7 et RC8 se décomposent pour donner du 1,3-butadiène et un radical hexyle.

Des réactions entre les radicaux butyl-cyclohexyles et une molécule d'oxygène ($R\bullet + O_2 \rightleftharpoons \text{oléfine} + HO_2\bullet$) pourraient expliquer la formation de 1-butyl-cyclohexène et de 4-butyl-cyclohexène qui ont été observés expérimentalement. Les voies de formation envisageables pour ces deux molécules sont représentées sur la figure 107. Ces voies ne sont pas prises en compte dans le modèle.

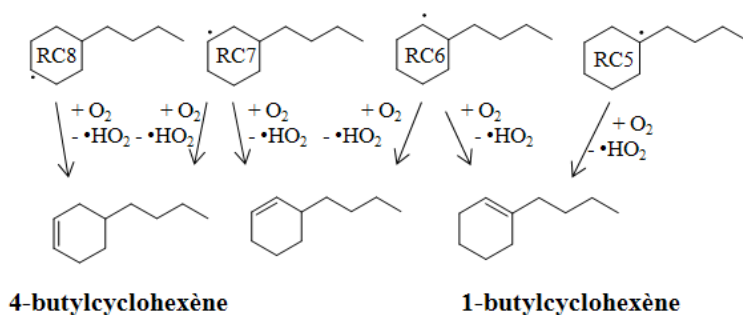


Figure 107: Voies de formation envisageables pour expliquer la production du 1-butyl-cyclohexène et de 4-butyl-cyclohexène.

3. Conclusion sur l'analyse des mécanismes d'oxydation des composés naphténiqes

On note une analogie entre l'analyse de vitesse réalisée sur l'éthyl-cyclohexane et celle réalisée sur le *n*-butyl-cyclohexane par les structures similaires des deux molécules. En effet, à une température supérieure à 800 K, ces deux réactifs sont consommés par des réactions de métathèses formant des radicaux qui sont consommés par des réactions de β -scissions. A noter toutefois que dans le cas de l'oxydation du *n*-butyl-cyclohexane, les radicaux formés par des réactions de métathèse peuvent également être consommés par des réactions d'isomérisation. Ces réactions sont facilitées par la taille plus importante de la chaîne alkyle greffée sur le cycle naphténiq. Des voies réactionnelles ont été proposées pour expliquer la formation de certains produits de réaction à une température supérieure à 800 K, il s'agit principalement de réactions d'oxydation qui ne sont pas prises en compte dans le modèle JetSurF.

Des voies réactionnelles ont également été proposées pour expliquer la formation de certains produits de réaction à une température inférieure à 800 K dans le cas de l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane. Ces voies conduisent à des produits oxygénés principalement via la décomposition d'hydroperoxydes. Ces hydroperoxydes résultent de l'isomérisation de radicaux obtenus par addition d'oxygène moléculaire sur les radicaux directement issus du réactif par des réactions de métathèse. Dans le cas de l'oxydation du *n*-butyl-cyclohexane les produits oxygénés de basse température n'ont pu être identifiés, cependant il est probable que les voies de réactions à basse température soient similaires.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Les objectifs de cette thèse étaient :

1/ d'obtenir des données expérimentales, dans une large gamme de conditions expérimentales et dans un dispositif expérimental facilement modélisable (un réacteur auto-agité par jets gazeux), sur l'oxydation de molécules appartenant à deux familles chimiques représentatives des carburants Diesel encore peu étudiées jusqu'à présent : les alkyl-aromatiques et les alkyl-cyclohexanes.

2/ de participer à l'élaboration du logiciel Exgas-Alkyl-aromatiques permettant la génération automatique de mécanismes cinétiques d'oxydation des alkyl-aromatiques : dans un premier temps, le développement d'un modèle cinétique détaillé d'oxydation de l'éthyl-benzène qui constitue la « base aromatique » des mécanismes générés avec le logiciel EXGAS-Alkyl-aromatiques et dans un second temps, l'écriture de règles génériques de décomposition/consommation des espèces primaires dans le mécanisme secondaire des modèles générés.



L'oxydation de composés alkyl-aromatiques (éthyl-benzène, *n*-butyl-benzène et *n*-hexyl-benzène) et naphthéniques (éthyl-cyclohexane et *n*-butyl-cyclohexane) a été réalisée dans un réacteur parfaitement agité. Depuis de nombreuses années, un dispositif de ce type était utilisé au laboratoire pour réaliser l'oxydation des molécules modèles de carburant à pression atmosphérique. Des développements effectués au cours de cette thèse permettent désormais d'étudier les réactions d'oxydation à des pressions plus importantes (jusqu'à 10 bar). Les produits de réaction ont été quantifiés par chromatographie en phase gazeuse (détecteurs TCD et FID). La chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) a permis l'identification de ces produits.

Chaque molécule (à l'exception du *n*-hexyl-benzène) a été étudiée dans une large gamme de conditions expérimentales (Tableau 8) à différentes pressions, températures et richesses. A cause de sa faible volatilité, l'étude du *n*-hexyl-benzène n'a été réalisée que pour une seule richesse et à pression atmosphérique. Pour respecter une certaine cohérence entre les différentes expériences, l'étude des composés d'une même famille a été réalisée avec un nombre de moles d'atomes de carbone constant en entrée du réacteur. Ainsi, des concentrations de 0,5, 0,4 et 0,33% ont été fixées pour les réactifs en C₈, C₁₀ et C₁₂ respectivement. Par-contre, les expériences réalisées à 10 bar et à pression quasi-atmosphérique (1,06 bar) n'ont pas pu être réalisées avec la même concentration en réactif en entrée du réacteur. En effet, une trop grande exothermicité à 10 bar a nécessité de diminuer

la fraction molaire de réactif en entrée du réacteur d'un facteur 5. L'oxydation de l'éthyl-benzène à 1 et à 6 bar a cependant pu être réalisée dans les mêmes conditions opératoires et a permis de comparer quantitativement les effets d'une augmentation de la pression sur la cinétique d'oxydation. L'oxydation de l'éthyl-cyclohexane a également été comparée à celle de deux autres hydrocarbures en C₈ : le 1-octène et le *n*-octane.

L'analyse des résultats expérimentaux permet d'énoncer les conclusions générales suivantes :

- La richesse a une influence sur la réactivité des hydrocarbures étudiés. En effet, selon que le mélange soit pauvre, stœchiométrique ou riche, des différences pouvant être importantes apparaissent sur la réactivité et la formation des produits de réaction. L'influence de la richesse est identique à pression atmosphérique et à une pression plus élevée (< 10 bar). En effet, la position relative des courbes aux différentes richesses est respectée aussi bien sur les maxima de formation des produits que sur les températures d'apparition de la réactivité.

- La pression a également une influence sur la réactivité des hydrocarbures étudiés. En effet, lorsque la pression augmente, la réactivité démarre à une température plus basse, ceci aussi bien à basse température qu'après la zone de CNT. Les expériences ont également montré que la formation des produits oxygénés est favorisée lorsque la pression augmente. En effet, une augmentation de la pression favorise les réactions bi-moléculaires, en particulier celles impliquant les molécules d'oxygène (cf. figure 90 dans le chapitre IV).

- La taille de la chaîne alkyle greffée sur le noyau aromatique a une influence significative sur la réactivité à basse température. En effet, aucune réactivité n'a été observée à basse température lors de l'oxydation de l'éthyl-benzène alors qu'une légère réactivité a été observée lors de l'oxydation du *n*-butyl-benzène et une réactivité plus conséquente lors de l'oxydation du *n*-hexyl-benzène.

- La taille de la chaîne alkyle greffée sur le cycle naphtéinique n'a, quant à elle, pas d'influence significative sur la réactivité. En effet, l'étude comparative de l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane et du *n*-butyl-cyclohexane montre que les profils de concentration molaire des réactifs et des produits de réactions se superposent quasiment, et ceci aussi bien à basse qu'à haute température. De plus, une grande similarité a été observée sur les produits de réactions formés lors de l'oxydation de ces deux naphtéènes.

- L'éthyl-cyclohexane a une réactivité proche de celle du 1-octène.

Les données expérimentales obtenues enrichissent les bases de données de la littérature, à ce jour encore peu nombreuses, sur l'oxydation des composés aromatiques et naphthéniques qui sont des composés présents en quantités importantes dans les carburants destinés aux transports (carburants de type Diesel notamment).



Un modèle cinétique d'oxydation de l'éthyl-benzène a été développé au cours de cette thèse. Il comprend 205 espèces pour 1411 réactions. Il a été validé grâce aux données expérimentales obtenues en réacteur auto-agité par jets gazeux mais également grâce aux données en réacteur à écoulement de la littérature (Litzinger et col., 1986a). Le mécanisme proposé est inspiré des travaux antérieurs sur l'oxydation du 1,3-cyclopentadiène (Gueniche et col., 2009) eux-mêmes inspirés de ceux sur l'oxydation du toluène (Bounaceur et al., 2005). Ce mécanisme constitue la « base aromatique » en cours d'implémentation dans le logiciel EXGAS Alkyl-aromatiques.

Des travaux, parallèles à cette thèse, sur le logiciel EXGAS-Alkyl-aromatiques permettent désormais la génération d'un mécanisme primaire des composés alkyl-aromatiques. Au cours de cette thèse, des règles génériques de décomposition/consommation des espèces stables formées dans ce mécanisme primaire ont été proposées. Ces espèces sont décomposées/consommées pour former des molécules ou des radicaux qui sont dans la « base aromatique » ou dans le mécanisme primaire. Ces règles génériques ont aussi été implémentées dans le logiciel EXGAS.



Les perspectives des travaux réalisés dans cette thèse sont détaillées ci-dessous :

► *A court-terme*

Une fois que la « base aromatique » sera implémentée dans le logiciel Exgas alkyl-aromatiques, des tests de génération automatique de mécanismes cinétiques détaillés pourront être effectués. Le logiciel EXGAS alkyl-aromatique sera notamment validé grâce aux résultats expérimentaux obtenus lors de cette thèse. Des simulations sur une série de composés alkyl-aromatiques (de l'éthyl- au décyl-benzène) pourront être effectuées et ainsi mettre en évidence certaines tendances : par exemple l'influence de la taille de la chaîne sur la réactivité des composés alkyl-aromatiques, en particulier dans le domaine de basse température.

On pourra, ainsi générer des modèles cinétiques pour des composés qui ne peuvent pas être étudiés expérimentalement, comme par exemple le décyl-benzène.

► *A plus long terme*

Après la validation d'EXGAS Alkyl-aromatiques, un travail similaire pourra être effectué sur les alkyl-cyclohexanes. Ainsi EXGAS pourrait générer des mécanismes d'oxydation des alkyl-cyclohexanes. Ces travaux pourront s'inspirer des analyses réalisées sur le mécanisme JetSurF (cf. chapitre IV) où une analogie intéressante a été relevée entre le mécanisme d'oxydation de l'éthyl-cyclohexane et celui du *n*-butyl-cyclohexane. Ceci est due à la structure similaire des deux composés naphéniques. Notons que le modèle JetSurF possède quelques réactions de basse température qui ne sont pas suffisantes pour reproduire la chimie inhérente à cette plage de température (le modèle ne prédit aucune réactivité quelles que soient les conditions opératoires en dessous de 800 K). Cependant, d'après l'analyse du mécanisme de basse température de l'éthyl-cyclohexane (cf. chapitre IV), et comme cela a déjà été démontré pour le cyclohexane (Buda et col., 2006) et le méthyl-cyclohexane (Pitz et col., 2007), les règles génériques qui sont utilisées par EXGAS dans le cas des alcanes linéaires et branchés peuvent aussi s'appliquer au cas des alkyl-cyclohexanes.

Des règles de consommation des espèces devront être établies pour chaque type de processus comme dans le cas des alkyl-aromatiques (cf. chapitre IV). Ces règles devront s'appuyer sur des premiers travaux de modélisation réalisés manuellement. Cette tâche sera beaucoup plus hardue que dans le cas des alkyl-aromatiques car le cycle naphénique réagit à basse température. Une autre difficulté consistera à établir un jeu de paramètres cinétiques fiables pour chacun des types de processus impliqués dans le modèle. Ceci pourra se révéler délicat dans le cas de certaines réactions, comme les isomérisations impliquant un état de transition bi-cyclique.

Il serait également intéressant d'étendre les travaux réalisés sur les composés alkyl-aromatiques et alkyl-cyclohexanes aux composés dont la chaîne alkyle greffée porterait des ramifications ainsi qu'aux composés aromatiques et naphéniques poly-substitués.

Des mécanismes d'oxydation de mélanges (multi-constituants) modèle de type Diesel pourraient ensuite être générés automatiquement avec EXGAS. Ces mélanges pourraient être constitués de paraffines, d'aromatiques et de naphènes (cf. figure 3). Des simulations réalisées avec ces mélanges modèle permettraient une meilleure compréhension de la chimie de combustion des carburants de type Diesel et faciliteraient la mise au point du moteur HCCI (cf. description du projet « the Grand Challenge » en introduction de ce mémoire).



**Publications et
communications relatives aux
travaux de thèse**

Publications et communications relatives aux travaux de thèse

Publications dans des journaux internationaux à comité de lecture

Experimental and modeling study of the oxidation of *n*-butylbenzene

Combustion and Flame, 2012, 159 (4), 1399-1416

B. Husson, R. Bounaceur, K. Tanaka, M. Ferrari, O. Herbinet, P.-A. Glaude, R. Fournet, F. Battin-Leclerc, M. Crochet, G. Vanhove, R. Minetti, C.J. Tobin, K. Yasunaga, J.M. Simmie, H.J. Curran, T. Niass, O. Mathieu, S.S. Ahmed

Detailed product analysis during low and intermediate temperature oxidation of ethylcyclohexane

J. Phys. Chem. A, 2012, 116 (21), 5100-5111

B. Husson, O. Herbinet, P.-A. Glaude, F. Battin-Leclerc

New experimental evidence and modeling study of the ethylbenzene oxidation

Proceedings of the Combustion Institute, 2013, 34 (1), 325-333

B. Husson, M. Ferrari, O. Herbinet, S.S. Ahmed, P.-A. Glaude, F. Battin-Leclerc

Communication orale avec acte

New experimental evidence and modeling study of the ethylbenzene oxidation

34th International Symposium on Combustion, Warsaw University of Technology (Poland), July 2012

B. Husson, M. Ferrari, O. Herbinet, S.S. Ahmed, P.-A. Glaude, F. Battin-Leclerc

Communication orale sans acte

Etude expérimentale et théorique de l'oxydation de l'éthylbenzène

XXXII^{ème} Réunion annuelle du Groupe de Cinétique et Photochimie, Bordeaux France, Juin 2012

B. Husson, M. Ferrari, O. Herbinet, S.S. Ahmed, P.-A. Glaude, F. Battin-Leclerc

Communication par affiche avec acte

Oxidation at low and intermediate temperatures of alkyl-benzene and alkyl-cyclohexane compounds in a JSR

B. Husson, O. Herbinet, F. Battin-Leclerc

European Combustion Meeting, Lund University, June 2013 (accepté)

Communication par affiche sans acte

Experimental study of the low and high temperature oxidation of ethylcyclohexane in a JSR

34th International Symposium on Combustion, Warsaw University of Technology (Poland), July 2012

Nomenclature

Nomenclature

► Symboles et constantes

<i>Symbole</i>	<i>Grandeur</i>	<i>Unité / valeur</i>
A	Facteur pré-exponentiel de l'expression de la constante de vitesse de la forme $k = AT^n \exp(-E_a/RT)$ pour une réaction d'ordre global m.	$(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^{m-1} \cdot \text{s}^{-1}$
E_a	Energie d'activation	$\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$
k	Constante de vitesse d'une réaction élémentaire d'ordre m de la forme Arrhénius modifiée $k = AT^n \exp(-E_a/RT)$	$(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^{m-1} \cdot \text{s}^{-1}$
n	Coefficient de température de l'expression de la constante de vitesse de la forme $k = AT^n \exp(-E_a/RT)$ pour une réaction d'ordre global m	-
$n_{c,\text{entrée}}$	Nombre de moles de carbone à l'entrée du réacteur	mol
$n_{c,\text{sortie}}$	Nombre de moles de carbone à la sortie du réacteur	mol
P	Pression	Torr, atm ou bar
ϕ	Richesse	-
Q	Débit volumique	$\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$
R	Constante des gaz parfaits	$8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $1.987 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
T	Température	K ou °C
t_r	Temps de rétention des composés (chromatographie)	min
τ	Temps de passage dans le réacteur	s
V	Volume	m^3
x	Fraction molaire	-

► Abréviations

<i>Abréviation</i>	<i>Signification</i>
CNT	Coefficient négatif de température
FID	Flame ionization detector (DéTECTEUR à ionisation de flamme)
GC	Chromatographie en phase gazeuse
GC-MS	Chromatographie en phase gazeuse couplée à spectrométrie de masse
EBZ, BBZ, HBZ	Ethyl-benzène, <i>n</i> -butyl-benzène, <i>n</i> -hexyl-benzène
ECH, BCH	Ethyl-cyclohexane, <i>n</i> -butyl-cyclohexane
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HCCI	Homogeneous Charge Compression Ignition
MCR	Machine à compression rapide
RC	Réacteur continu
RDM	Régulateur de Débit Massique
RF	Réacteur fermé
RP	Réacteur piston
RPA	Réacteur parfaitement agité
TCD	Thermal conductivity detector (DéTECTEUR par conductivité thermique)
TOC	Tube à onde de choc

► Définition de la richesse (φ)

La richesse (φ) d'un mélange d'un hydrocarbure (C_nH_m) avec de l'oxygène (O_2) est calculée à partir de la réaction complète de combustion : $C_nH_m + (n + m/4) O_2 \rightarrow n CO_2 + (m/2) H_2O$

Elle est définie par l'expression suivante :

$$\varphi = \frac{\left(\frac{x(C_nH_m)}{x(O_2)} \right)_{\text{réel}}}{\left(\frac{x(C_nH_m)}{x(O_2)} \right)_{\text{stoechiométrique}}} = \frac{\left(\frac{x(C_nH_m)}{x(O_2)} \right)_{\text{réel}}}{\frac{1}{n + m/4}}$$

- $\varphi = 1$: mélange stoechiométrique
- $\varphi < 1$: mélange pauvre (excès d'oxygène vis-à-vis de la quantité d'hydrocarbure)
- $\varphi > 1$: mélange riche (déficit d'oxygène vis-à-vis de la quantité d'hydrocarbure)

► Définition du temps de passage (τ)

Le temps de passage (τ) dans le réacteur est défini comme le rapport du volume du réacteur (V_R) par le débit volumique (Q_e).

$$\tau = \frac{V_R}{Q_e}$$

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- Agafonov, G.L., Smirnov, V.N., Vlasov, P.A., 2011. Shock tube and modeling study of soot formation during the pyrolysis and oxidation of a number of aliphatic and aromatic hydrocarbons. *Proceedings of the Combustion Institute* 33, 625–632.
- Altarawneh, M., Dlugogorski, B.Z., Kennedy, E.M., Mackie, J.C., 2013. Theoretical investigation into the low-temperature oxidation of ethylbenzene. *Proceedings of the Combustion Institute* 34, 315–323.
- Axelsson, E.I., Brezinsky, K., Dryer, F.L., Pitz, W.J., Westbrook, C.K., 1988. Chemical kinetic modeling of the oxidation of large alkane fuels: N-octane and iso-octane. *Symposium (International) on Combustion* 21, 783–793.
- Bales-Gueret, C., Cathonnet, M., Boettner, J.C., Gaillard, F., 1992. Experimental study and kinetic modeling of higher hydrocarbon oxidation in a jet-stirred flow reactor. *Energy Fuels* 6, 189–194.
- Battin-Leclerc, F., Bounaceur, R., Belmekki, N., Glaude, P.A., 2006. Experimental and modeling study of the oxidation of xylenes. *International Journal of Chemical Kinetics* 38, 284–302.
- Battin-Leclerc, F., Herbinet, O., Glaude, P.-A., Fournet, R., Zhou, Z., Deng, L., Guo, H., Xie, M., Qi, F., 2010. Experimental Confirmation of the Low-Temperature Oxidation Scheme of Alkanes. *Angewandte Chemie International Edition* 49, 3169–3172.
- Bennett, P.J., Gregory, D., Jackson, R.A., 1996. Mechanistic Studies on the Combustion of Isotopically Labelled Cyclohexanes within a Single Cylinder Internal Combustion Engine. *Combustion Science and Technology* 115, 83–103.
- Benson, S.W., 1976. *Thermochemical kinetics: methods for the estimation of thermochemical data and rate parameters*. Wiley.
- Benson, S.W., Nangia, P.S., 1979. Some unresolved problems in oxidation and combustion. *Accounts of Chemical Research* 12, 223–228.
- Bermudez, G., Pfefferle, L., 1995. Laser ionization time-of-flight mass spectrometry combined with residual gas analysis for the investigation of moderate temperature benzene oxidation. *Combustion and Flame* 100, 41–51.
- Blanksby, S.J., Ellison, G.B., 2003. Bond Dissociation Energies of Organic Molecules. *Acc. Chem. Res.* 36, 255–263.
- Bonner, B.H., Tipper, C.F.H., 1965. The cool flame combustion of hydrocarbons I—Cyclohexane. *Combustion and Flame* 9, 317–327.
- Bounaceur, R., Da Costa, I., Fournet, R., Billaud, F., Battin-Leclerc, F., 2005. Experimental and modeling study of the oxidation of toluene. *International Journal of Chemical Kinetics* 37, 25–49.
- Brezinsky, K., 1986. The high-temperature oxidation of aromatic hydrocarbons. *Progress in Energy and Combustion Science* 12, 1–24.
- Brezinsky, K., Linteris, G.T., Litzinger, T.A., Glassman, I., 1988. High temperature oxidation of n-alkyl benzenes. *Symposium (International) on Combustion* 21, 833–840.
- Buda, F., Bounaceur, R., Warth, V., Glaude, P.A., Fournet, R., Battin-Leclerc, F., 2005. Progress toward a unified detailed kinetic model for the autoignition of alkanes from C4 to C10 between 600 and 1200 K. *Combustion and Flame* 142, 170–186.
- Buda, F., Heyberger, B., Fournet, R., Glaude, P.-A., Warth, V., Battin-Leclerc, F., 2007. Modelling of the gas-phase oxidation of cyclohexane. *Energy and Fuels* 20, 1450–1459.
- Burgoyne, J.H., 1940b. The Combustion of Aromatic and Alicyclic Hydrocarbons. IV. The Kinetics of the Slow Combustion of Benzene and Its Mono-Alkyl Derivatives at Low Temperatures. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 174, 394–409.
- Burgoyne, J.H., 1940c. The Combustion of Aromatic and Alicyclic Hydrocarbons. V. The Products of Combustion of Benzene and Its Monoalkyl Derivatives. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 175, 539–563.
- Burgoyne, J.H., 1937. The Combustion of Aromatic and Alicyclic Hydrocarbons. I. The Slow Combustion of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, N-Propylbenzene, N-Butylbenzene, O-Xylene, M-Xylene, P-Xylene and Mesitylene. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences* 161, 48–67.
- Burgoyne, J.H., 1939. The Combustion of Aromatic and Alicyclic Hydrocarbons. II. The Ignition of Aromatic Hydrocarbons at High Temperatures. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 171, 421–433.
- Burgoyne, J.H., Tang, T.L., Newitt, D.M., 1940a. The Combustion of Aromatic and Alicyclic Hydrocarbons. III. Ignition and Cool-Flame Characteristics. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 174, 379–393.
- Ciajolo, A., Tregrossi, A., Mallardo, M., Faravelli, T., Ranzi, E., 2009. Experimental and kinetic modeling study of sooting atmospheric-pressure cyclohexane flame. *Proceedings of the Combustion Institute* 32, 585–591.
- Cox, R.A., Cole, J.A., 1985. Chemical aspects of the autoignition of hydrocarbon-air mixtures. *Combustion and Flame* 60, 109–123.

- Crochet, M., 2008. Adéquation moteurs propres-carburants en combustion homogène: Etude expérimentale en machine à compression rapide et modélisation de carburants modèles types gazoles en milieu ultra-pauvre, Université de Lille 1 (Thèse).
- Crochet, M., Minetti, R., Ribaucour, M., Vanhove, G., 2010. A detailed experimental study of n-propylcyclohexane autoignition in lean conditions. *Combustion and Flame* 157, 2078–2085.
- Curran, H.J., Gaffuri, P., Pitz, W.J., Westbrook, C.K., 1998. A Comprehensive Modeling Study of n-Heptane Oxidation. *Combustion and Flame* 114, 149–177.
- Da Costa, I., Fournet, R., Billaud, F., Battin-Leclerc, F., 2003. Experimental and modeling study of the oxidation of benzene. *International Journal of Chemical Kinetics* 35, 503–524.
- Dagaut, P., Cathonnet, M., 1998. A Comparative Study of the Kinetics of Benzene Formation from Unsaturated C2 to C4 Hydrocarbons. *Combustion and Flame* 113, 620–623.
- Dagaut, P., El Bakali, A., Ristori, A., 2006. The combustion of kerosene: Experimental results and kinetic modelling using 1- to 3-component surrogate model fuels. *Fuel* 85, 944–956.
- Dagaut, P., Pengloan, G., Ristori, A., 2002a. Oxidation, ignition and combustion of toluene: Experimental and detailed chemical kinetic modeling. *Physical Chemistry Chemical Physics* 4, 1846–1854.
- Dagaut, P., Ristori, A., El Bakali, A., Cathonnet, M., 2002b. Experimental and kinetic modeling study of the oxidation of n-propylbenzene. *Fuel* 81, 173–184.
- Daley, S.M., Berkowitz, A.M., Oehlschlaeger, M.A., 2008. A shock tube study of cyclopentane and cyclohexane ignition at elevated pressures. *International Journal of Chemical Kinetics* 40, 624–634.
- Darcy, D., Mehl, M., Simmie, J.M., Würmel, J., Metcalfe, W.K., Westbrook, C.K., Pitz, W.J., Curran, H.J., 2013. An experimental and modeling study of the shock tube ignition of a mixture of n-heptane and n-propylbenzene as a surrogate for a large alkyl benzene. *Proceedings of the Combustion Institute* 34, 411–418.
- Darcy, D., Tobin, C.J., Yasunaga, K., Simmie, J.M., Würmel, J., Metcalfe, W.K., Niass, T., Ahmed, S.S., Westbrook, C.K., Curran, H.J., 2012. A high pressure shock tube study of n-propylbenzene oxidation and its comparison with n-butylbenzene. *Combustion and Flame* 159, 2219–2232.
- David, R., Matras, D., 1975. Règles de construction et d'extrapolation des réacteurs auto-agités par jets gazeux. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 53, 297–300.
- Davis, S.G., Law, C.K., 1998. Determination of and Fuel Structure Effects on Laminar Flame Speeds of C1 to C8 Hydrocarbons. *Combustion Science and Technology* 140, 427–449.
- Dayma, G., Glaude, P.A., Fournet, R., Battin-Leclerc, F., 2003. Experimental and modeling study of the oxidation of cyclohexene. *International journal of chemical kinetics* 35, 273–285.
- Detilleux, V., Vandooren, J., 2011. Experimental and kinetic modeling investigation of toluene combustion in premixed, one-dimensional and laminar toluene-oxygen-argon flames. *Proceedings of the Combustion Institute* 33, 217–224.
- Diévert, P., Dagaut, P., 2011. The oxidation of n-butylbenzene: Experimental study in a JSR at 10 atm and detailed chemical kinetic modeling. *Proceedings of the Combustion Institute* 33, 209–216.
- Dubois, T., Chaumeix, N., Paillard, C.-E., 2009. Experimental and Modeling Study of n-Propylcyclohexane Oxidation under Engine-relevant Conditions. *Energy Fuels* 23, 2453–2466.
- Dupont, L., El Bakali, A., Pauwels, J.-F., Da Costa, I., Meunier, P., Richter, H., 2003. Investigation of stoichiometric methane/air/benzene (1.5%) and methane/air low pressure flames. *Combustion and Flame* 135, 171–183.
- E. Goos, A. Burcat, Br. Ruscic, 2011. Ideal Gas Thermochemical Database with updates from Active Thermochemical Tables, available at <ftp://ftp.technion.ac.il/pub/supported/aetdd/thermodynamics>, 12- 9-2011.
- El Bakali, A., Braun-Unkhoff, M., Dagaut, P., Frank, P., Cathonnet, M., 2000. Detailed kinetic reaction mechanism for cyclohexane oxidation at pressure up to ten atmospheres. *Proceedings of the Combustion Institute* 28, 1631–1638.
- Ellis, C., Scott, M.S., Walker, R.W., 2003. Addition of toluene and ethylbenzene to mixtures of H₂ and O₂ at 772 K: Part 2: formation of products and determination of kinetic data for H⁺ additive and for other elementary reactions involved. *Combustion and Flame* 132, 291–304.
- Emdee, J.L., Brezinsky, K., Glassman, I., 1991a. Oxidation of O-xylene. *Symposium (International) on Combustion* 23, 77–84.
- Emdee, J.L., Brezinsky, K., Glassman, I., 1991b. High-temperature oxidation mechanisms of m- and p-xylene. *The Journal of Physical Chemistry A* 95, 1626–1635.
- Emdee, J.L., Brezinsky, K., Glassman, I., 1992. A kinetic model for the oxidation of toluene near 1200 K. *The Journal of Physical Chemistry A* 96, 2151–2161.
- Ergut, A., Levendis, Y.A., Richter, H., Howard, J.B., Carlson, J., 2007. The effect of equivalence ratio on the soot onset chemistry in one-dimensional, atmospheric-pressure, premixed ethylbenzene flames. *Combustion and Flame* 151, 173–195.
- Farrell, J.T., Johnston, R.J., Androulakis, I.P., 2004. Molecular Structure Effects On Laminar Burning Velocities At Elevated Temperature And Pressure (No. 2004-01-2936). SAE International, Warrendale, PA.
- Fish, A., 1968. The Cool Flames of Hydrocarbons. *Angewandte Chemie International Edition* 7, 45–60.

- Freund, H., Olmstead, W.N., 1989. Detailed chemical kinetic modeling of butylbenzene pyrolysis. *International Journal of Chemical Kinetics* 21, 561–574.
- Gaïl, S., Dagaut, P., 2005. Experimental kinetic study of the oxidation of p-xylene in a JSR and comprehensive detailed chemical kinetic modeling. *Combustion and Flame* 141, 281–297.
- Gaïl, S., Dagaut, P., 2007. Oxidation of m-xylene in a JSR: experimental study and detailed chemical kinetic modeling. *Combustion Science and Technology* 179, 813–844.
- Gaïl, S., Dagaut, P., Black, G., Simmie, J.M., 2008. Kinetics of 1,2-Dimethylbenzene Oxidation and Ignition: Experimental and Detailed Chemical Kinetic Modeling. *Combustion Science and Technology* 180, 1748–1771.
- Gardiner, W.C.J., 2000. *Gas-Phase Combustion Chemistry*. Springer.
- Glaude, P.A., Battin-Leclerc, F., Judenherc, B., Warth, V., Fournet, R., Côme, G.M., Scacchi, G., Dagaut, P., Cathonnet, M., 2000. Experimental and modeling study of the gas-phase oxidation of methyl and ethyl tertiary butyl ethers. *Combustion and Flame* 121, 345–355.
- Glaude, P.A., Herbinet, O., Bax, S., Biet, J., Warth, V., Battin-Leclerc, F., 2010. Modeling of the oxidation of methyl esters—Validation for methyl hexanoate, methyl heptanoate, and methyl decanoate in a jet-stirred reactor. *Combustion and Flame* 157, 2035–2050.
- Granata, S., Faravelli, T., Ranzi, E., 2003. A wide range kinetic modeling study of the pyrolysis and combustion of naphthenes. *Combustion and Flame* 132, 533–544.
- Gudiyella, S., Brezinsky, K., 2012. High pressure study of n-propylbenzene oxidation. *Combustion and Flame* 159, 940–958.
- Gudiyella, S., Brezinsky, K., 2013. The high pressure study of n-propylbenzene pyrolysis. *Proceedings of the Combustion Institute* 34, 1767–1774.
- Gudiyella, S., Malewicki, T., Comandini, A., Brezinsky, K., 2011. High pressure study of m-xylene oxidation. *Combustion and Flame* 158, 687–704.
- Gueniche, H.A., Biet, J., Glaude, P.A., Fournet, R., Battin-Leclerc, F., 2009. A comparative study of the formation of aromatics in rich methane flames doped by unsaturated compounds. *Fuel* 88, 1388–1393.
- Gulati, S.K., Walker, R.W., 1989. Addition of cyclohexane to slowly reacting H₂–O₂ mixtures at 480 °C. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* 85, 1799–1812.
- Hakka, M.H., Glaude, P.-A., Herbinet, O., Battin-Leclerc, F., 2009. Experimental study of the oxidation of large surrogates for diesel and biodiesel fuels. *Combustion and Flame* 156, 2129–2144.
- Heckmann, E., Hippler, H., Troe, J., 1996. High-temperature reactions and thermodynamic properties of phenyl radicals. *Symposium (International) on Combustion* 26, 543–550.
- Herbinet, O., Husson, B., Ferrari, M., Glaude, P.-A., Battin-Leclerc, F., 2013. Low temperature oxidation of benzene and toluene in mixture with n-decane. *Proceedings of the Combustion Institute*.
- Herbinet, O., Marquaire, P.-M., Battin-Leclerc, F., Fournet, R., 2007. Thermal decomposition of n-dodecane: Experiments and kinetic modeling. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 78, 419–429.
- Hong, Z., Lam, K.-Y., Davidson, D.F., Hanson, R.K., 2011. A comparative study of the oxidation characteristics of cyclohexane, methylcyclohexane, and n-butylcyclohexane at high temperatures. *Combustion and Flame* 158, 1456–1468.
- Hui, X., Das, A.K., Kumar, K., Sung, C.-J., Dooley, S., Dryer, F.L., 2012. Laminar flame speeds and extinction stretch rates of selected aromatic hydrocarbons. *Fuel* 97, 695–702.
- Husson, B., Bounaceur, R., Tanaka, K., Ferrari, M., Herbinet, O., Glaude, P.A., Fournet, R., Battin-Leclerc, F., Crochet, M., Vanhove, G., Minetti, R., Tobin, C.J., Yasunaga, K., Simmie, J.M., Curran, H.J., Niass, T., Mathieu, O., Ahmed, S.S., 2012. Experimental and modeling study of the oxidation of n-butylbenzene. *Combustion and Flame* 159, 1399–1416.
- Husson, B., Ferrari, M., Herbinet, O., Ahmed, S.S., Glaude, P.-A., Battin-Leclerc, F., 2013. New experimental evidence and modeling study of the ethylbenzene oxidation. *Proceedings of the Combustion Institute*.
- Ingham, T., Walker, R.W., Woolford, R.E., 1994. Kinetic parameters for the initiation reaction $RH+O_2 \rightarrow R+HO_2$. *Symposium (International) on Combustion* 25, 767–774.
- Ji, C., Dames, E., Sirjean, B., Wang, H., Egolfopoulos, F.N., 2011. An experimental and modeling study of the propagation of cyclohexane and mono-alkylated cyclohexane flames. *Proceedings of the Combustion Institute* 33, 971–978.
- Ji, C., Dames, E., Wang, H., Egolfopoulos, F.N., 2012. Propagation and extinction of benzene and alkylated benzene flames. *Combustion and Flame* 159, 1070–1081.
- Johnston, R.J., Farrell, J.T., 2005. Laminar burning velocities and Markstein lengths of aromatics at elevated temperature and pressure. *Proceedings of the Combustion Institute* 30, 217–224.
- Kee, R.J., Ruplay, F.M., Miller, J.A., 1993. Sandia Laboratories Report S 89-8009B.
- Klaï, S.E., Baronnet, F., 1993a. Etude de l'oxydation homogène du cyclohexane en phase gazeuse. I: Etude expérimentale. *Journal de chimie physique* 90, 1929–1950.
- Klaï, S.E., Baronnet, F., 1993b. Etude de l'oxydation homogène du cyclohexane en phase gazeuse. II: Mécanisme réactionnel et modélisation. *Journal de chimie physique* 90, 1951–1998.

- Klotz, S.D., Brezinsky, K., Glassman, I., 1998. Modeling the combustion of toluene-butane blends. *Symposium (International) on Combustion* 27, 337–344.
- Law, M.E., Westmoreland, P.R., Cool, T.A., Wang, J., Hansen, N., Taatjes, C.A., Kasper, T., 2007. Benzene precursors and formation routes in a stoichiometric cyclohexane flame. *Proceedings of the Combustion Institute* 31, 565–573.
- Leigh, C.H., Szwarc, M., 1952. The Pyrolysis of n-Butyl-Benzene and the Heat of Formation of n-Propyl Radical. *The Journal of Chemical Physics* 20, 407.
- Lemaire, O., Ribaucour, M., Carlier, M., Minetti, R., 2001. The production of benzene in the low-temperature oxidation of cyclohexane, cyclohexene, and cyclohexa-1,3-diene. *Combustion and Flame* 127, 1971–1980.
- Li, Y., Cai, J., Zhang, L., Yuan, T., Zhang, K., Qi, F., 2011. Investigation on chemical structures of premixed toluene flames at low pressure. *Proceedings of the Combustion Institute* 33, 593–600.
- Li, Y., Tian, Z., Zhang, L., Yuan, T., Zhang, K., Yang, B., Qi, F., 2009. An experimental study of the rich premixed ethylbenzene flame at low pressure. *Proceedings of the Combustion Institute* 32, 647–655.
- Lindstedt, R.P., Skevis, G., 1994. Detailed kinetic modeling of premixed benzene flames. *Combustion and Flame* 99, 551–561.
- Litzinger, T.A., Brezinsky, K., Glassman, I., 1986a. The oxidation of ethylbenzene near 1060K. *Combustion and Flame* 63, 251–267.
- Litzinger, T.A., Brezinsky, K., Glassman, I., 1986b. Reactions of N-Propylbenzene During Gas Phase Oxidation. *Combustion Science and Technology* 50, 117–133.
- Litzinger, T.A., Brezinsky, K., Glassman, I., 1986c. Gas-phase oxidation of isopropylbenzene at high temperature. *The Journal of Physical Chemistry* 90, 508–513.
- Lovell, A.B., Brezinsky, K., Glassman, I., 1989. The gas phase pyrolysis of phenol. *International Journal of Chemical Kinetics* 21, 547–560.
- M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, et al., 2004. Gaussian03, revision D02, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.
- Marchal, A., 1997. Etude de la contribution des familles chimiques constitutives des gazoles à la formation de polluants non réglementés, Université d'Orléans (Thèse).
- Marshall, S.P., Taylor, S., Stone, C.R., Davies, T.J., Cracknell, R.F., 2011. Laminar burning velocity measurements of liquid fuels at elevated pressures and temperatures with combustion residuals. *Combustion and Flame* 158, 1920–1932.
- Mati, K., Ristori, A., Gaïl, S., Pengloan, G., Dagaut, P., 2007. The oxidation of a diesel fuel at 1–10 atm: Experimental study in a JSR and detailed chemical kinetic modeling. *Proceedings of the Combustion Institute* 31, 2939–2946.
- Matras, D., Villermaux, J., 1973. Un réacteur continu parfaitement agité par jets gazeux pour l'étude cinétique de réactions chimiques rapides. *Chemical Engineering Science* 28, 129–137.
- McEnally, C.S., Pfefferle, L.D., 2004. Experimental study of fuel decomposition and hydrocarbon growth processes for cyclohexane and related compounds in nonpremixed flames. *Combustion and Flame* 136, 155–167.
- Metcalf, W.K., Dooley, S., Dryer, F.L., 2011. Comprehensive Detailed Chemical Kinetic Modeling Study of Toluene Oxidation. *Energy Fuels* 25, 4915–4936.
- Mittal, G., Sung, C.-J., 2007. Autoignition of toluene and benzene at elevated pressures in a rapid compression machine. *Combustion and Flame* 150, 355–368.
- Montgomery, J.A., Frisch, M.J., Ochterski, J.W., Petersson, G.A., 1999. A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies. *The Journal of Chemical Physics* 110, 2822–2827.
- Mueller-Markgraf, W., Troe, J., 1988. Thermal decomposition of ethylbenzene, styrene, and bromophenylethane: UV absorption study in shock waves. *The Journal of Physical Chemistry* 92, 4914–4922.
- Natelson, R.H., Kurman, M.S., Cernansky, N.P., Miller, D.L., 2011. Low temperature oxidation of n-butylcyclohexane. *Combustion and Flame* 158, 2325–2337.
- Oehlschlaeger, M.A., Davidson, D.F., Hanson, R.K., 2006. Investigation of the reaction of toluene with molecular oxygen in shock-heated gases. *Combustion and Flame* 147, 195–208.
- Orme, J.P., Curran, H.J., Simmie, J.M., 2006. Experimental and modeling study of methyl cyclohexane pyrolysis and oxidation. *J Phys Chem A* 110, 114–131.
- Pamdimukkala, K.M., Kern, R.D., 1986. The high temperature pyrolysis of ethylbenzene. *International Journal of Chemical Kinetics* 18, 1341–1353.
- Park, J., Gheys, S., Lin, M.C., 2001. Kinetics of phenyl radical reactions with ethane and neopentane: Reactivity of phenyl radicals toward the primary C-H bond of alkanes. *International Journal of Chemical Kinetics* 33, 64–69.
- Pengloan, G., 2001. Etude cinétique de l'oxydation de composés aromatiques: application à la formation de polluants dans les moteurs automobiles, Université d'Orléans (Thèse).
- Pitz, W.J., Mueller, C.J., 2011. Recent progress in the development of diesel surrogate fuels. *Progress in Energy and Combustion Science* 37, 330–350.
- Pitz, W.J., Naik, C.V., Mhaolduin, T.N., Westbrook, C.K., Curran, H.J., Orme, J.P., Simmie, J.M., 2007. Modeling and experimental investigation of methylcyclohexane ignition in a rapid compression machine. *Proceedings of the Combustion Institute* 31, 267–275.

- Pitz, W.J., Westbrook, C.K., Proscia, W.M., Dryer, F.L., 1985. A comprehensive chemical kinetic reaction mechanism for the oxidation of N-butane. Symposium (International) on Combustion 20, 831–843.
- Pollard, R.T., 1977. Hydrocarbons in Comprehensive chemical kinetics. Gas-phase combustion. C.H. Bamford et C.F.H. Tipper Eds, Elsevier, New-York.
- Pousse, E., Glaude, P.A., Fournet, R., Battin-Leclerc, F., 2009. A lean methane premixed laminar flame doped with components of diesel fuel. n-Butylbenzene. Combustion and Flame 156, 954–974.
- Rauk, A., Boyd, R.J., Boyd, S.L., Henry, D.J., Radom, L., 2003. Alkoxy radicals in the gaseous phase: β -scission reactions and formation by radical addition to carbonyl compounds. Canadian Journal of Chemistry 81, 431–442.
- Ribaucour, M., Roubaud, A., Minetti, R., Sochet, L.R., 2000. The low-temperature autoignition of alkylaromatics: Experimental study and modeling of the oxidation of n-butylbenzene. Proceedings of the Combustion Institute 28, 1701–1707.
- Richter, H., Grieco, W.J., Howard, J.B., 1999. Formation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons and fullerenes in premixed benzene flames. Combustion and Flame 119, 1–22.
- Richter, H., Howard, J.B., 2002. Formation and consumption of single-ring aromatic hydrocarbons and their precursors in premixed acetylene, ethylene and benzene flames. Physical Chemistry Chemical Physics 4, 2038–2055.
- Ristori, A., Dagaut, P., Bakali, A.E., Cathonnet, M., 2001a. The Oxidation of N-Propylcyclohexane: Experimental Results and Kinetic Modeling. Combustion Science and Technology 165, 197–228.
- Ristori, A., Dagaut, P., Bakali, A.E., Pengloan, G., Cathonnet, M., 2001b. Benzene Oxidation: Experimental Results in a JDR and Comprehensive Kinetic Modeling in JSR, Shock-Tube and Flame. Combustion Science and Technology 167, 223–256.
- Robaugh, D., Tsang, W., 1986. Mechanism and rate of hydrogen atom attack on toluene at high temperatures. The Journal of Physical Chemistry 90, 4159–4163.
- Roubaud, A., Lemaire, O., Minetti, R., Sochet, L., 2000a. High pressure auto-ignition and oxidation mechanisms of o-xylene, o-ethyltoluene, and n-butylbenzene between 600 and 900 K. Combustion and Flame 123, 561–571.
- Roubaud, A., Minetti, R., Sochet, L.R., 2000b. Oxidation and combustion of low alkylbenzenes at high pressure: comparative reactivity and auto-ignition. Combustion and Flame 121, 535–541.
- Sahetchian, K.A., Rigny, R., Tardieu de Maleissye, J., Batt, L., Anwar Khan, M., Mathews, S., 1992. The pyrolysis of organic hydroperoxides (ROOH). Symposium (International) on Combustion 24, 637–643.
- Sakai, Y., Miyoshi, A., Koshi, M., Pitz, W.J., 2009. A kinetic modeling study on the oxidation of primary reference fuel–toluene mixtures including cross reactions between aromatics and aliphatics. Proceedings of the Combustion Institute 32, 411–418.
- Salooja, K.C., 1965. Studies of combustion processes leading to ignition of aromatic hydrocarbons. Combustion and Flame 9, 121–129.
- Scott, M., Walker, R.W., 2002. Addition of toluene and ethylbenzene to mixtures of H₂ and O₂ at 773 K: Part I: Kinetic measurements for H and HO₂ reactions with the additives and a data base for H abstraction by HO₂ from alkanes, aromatics and related compounds. Combustion and Flame 129, 365–377.
- Shandross, R.A., Longwell, J.P., Howard, J.B., 1996. Destruction of benzene in high-temperature flames: Chemistry of benzene and phenol. Symposium (International) on Combustion 26, 711–719.
- Shen, H.-P.S., Oehlschlaeger, M.A., 2009. The autoignition of C₈H₁₀ aromatics at moderate temperatures and elevated pressures. Combustion and Flame 156, 1053–1062.
- Silke, E.J., Pitz, W.J., Westbrook, C.K., Ribaucour, M., 2007. Detailed chemical kinetic modeling of cyclohexane oxidation. The journal of physical chemistry. A 111, 3761–3775.
- Sirjean, B., Buda, F., Hakka, H., Glaude, P.-A., Fournet, R., Warth, V., Battin-Leclerc, F., 2007. The autoignition of cyclopentane and cyclohexane in a shock tube. Proceedings of the Combustion Institute 31, 277–284.
- Sirjean, B., Glaude, P.A., Ruiz-López, M.F., Fournet, R., 2008. Theoretical kinetic study of thermal unimolecular decomposition of cyclic alkyl radicals. The journal of physical chemistry. A 112, 11598–11610.
- Sirjean B., Dames E., Sheen D. A., Egolfopoulos F. N., Wang H., Davidson D. F., Hanson R. K., Pitsch H. , Bowman C. T., Law C. K., Tsang W., Cernansky N. P., Miller D. L., Violi A., Lindstedt R. P., A high-temperature chemical kinetic model of n-alkane, cyclohexane, and methyl-, ethyl-, n-propyl and n-butyl-cyclohexane oxidation at high temperatures, JetSurF version 1.1, September 15, 2009 (<http://melchior.usc.edu/JetSurF/JetSurF1.1>), n.d. .
- Sivaramakrishnan, R., Tranter, R.S., Brezinsky, K., 2004. High-pressure, high-temperature oxidation of toluene. Combustion and Flame 139, 340–350.
- Skeen, S.A., Yang, B., Jasper, A.W., Pitz, W.J., Hansen, N., 2011. Chemical Structures of Low-Pressure Premixed Methylcyclohexane Flames as Benchmarks for the Development of a Predictive Combustion Chemistry Model. Energy Fuels 25, 5611–5625.
- Tanaka, S., 2003. Two-stage ignition in HCCI combustion and HCCI control by fuels and additives. Combustion and Flame 132, 219–239.
- Tian, Z., Pitz, W.J., Fournet, R., Glaude, P.-A., Battin-Leclerc, F., 2011. A detailed kinetic modeling study of toluene oxidation in a premixed laminar flame. Proceedings of the Combustion Institute 33, 233–241.

- Touchard, S., Fournet, R., Glaude, P.A., Warth, V., Battin-Leclerc, F., Vanhove, G., Ribaucour, M., Minetti, R., 2005. Modeling of the oxidation of large alkenes at low temperature. *Proceedings of the Combustion Institute* 30, 1073–1081.
- Tranchant, J., 1982. *Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse*. Masson, Paris, France.
- Troe, J., 2011. The thermal dissociation/recombination reaction of hydrogen peroxide III.: Analysis and representation of the temperature and pressure dependence over wide ranges. *Combustion and Flame* 158, 594–601.
- Vanderover, J., Oehlschlaeger, M.A., 2009. Ignition time measurements for methylcyclohexane- and ethylcyclohexane-air mixtures at elevated pressures. *International Journal of Chemical Kinetics* 41, 82–91.
- Vasu, S.S., Davidson, D.F., Hanson, R.K., 2009. OH time-histories during oxidation of n-heptane and methylcyclohexane at high pressures and temperatures. *Combustion and Flame* 156, 736–749.
- Vasudevan, V., Davidson, D.F., Hanson, R.K., 2005. Shock tube measurements of toluene ignition times and OH concentration time histories. *Proceedings of the Combustion Institute* 30, 1155–1163.
- Venkat, C., Brezinsky, K., Glassman, I., 1982. High temperature oxidation of aromatic hydrocarbons. *Symposium (International) on Combustion* 19, 143–152.
- Voisin, D., Marchal, A., Reuillon, M., Boettner, J.-C., Cathonnet, M., 1998. Experimental and Kinetic Modeling Study of Cyclohexane Oxidation in a JSR at High Pressure. *Combustion Science and Technology* 138, 137–158.
- Vranckx, S., Lee, C., Chakravarty, H.K., Fernandes, R.X., 2013. A rapid compression machine study of the low temperature combustion of cyclohexane at elevated pressures. *Proceedings of the Combustion Institute* 34, 377–384.
- Walker, R.W., Morley, C., 1997. Chapter 1 Basic chemistry of combustion, in: M.J. Pilling (Ed.), *Comprehensive Chemical Kinetics*. Elsevier, pp. 1–124.
- Wang H., Dames E., Sirjean B., Sheen D. A., Tangko R., Violi A., Lai J. Y. W., Egolfopoulos F. N., Davidson D. F., Hanson R. K., Bowman C. T., Law C. K., W. Tsang, Cernansky N. P., Miller D. L., Lindstedt R. P., A high-temperature chemical kinetic model of n-alkane (up to n-dodecane), cyclohexane, and methyl-, ethyl-, n-propyl and n-butyl-cyclohexane oxidation at high temperatures, *JetSurF* version 2.0, September 19, 2010 (<http://melchior.usc.edu/JetSurF/JetSurF2.0>), n.d. .
- Wang, Z., Cheng, Z., Yuan, W., Cai, J., Zhang, L., Zhang, F., Qi, F., Wang, J., 2012. An experimental and kinetic modeling study of cyclohexane pyrolysis at low pressure. *Combustion and Flame* 159, 2243–2253.
- Wang, Z., Li, Y., Zhang, F., Zhang, L., Yuan, W., Wang, Y., Qi, F., 2013. An experimental and kinetic modeling investigation on a rich premixed n-propylbenzene flame at low pressure. *Proceedings of the Combustion Institute* 34, 1785–1793.
- Warnatz, J., 1983. Hydrocarbon Oxidation at High Temperatures. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 87, 1008–1022.
- Warth, V., Stef, N., Glaude, P.A., Battin-Leclerc, F., Scacchi, G., Côme, G.M., 1998. Computer-Aided Derivation of Gas-Phase Oxidation Mechanisms: Application to the Modeling of the Oxidation of n-Butane. *Combustion and Flame* 114, 81–102.
- Won, S.H., Dooley, S., Dryer, F.L., Ju, Y., 2011. Kinetic effects of aromatic molecular structures on diffusion flame extinction. *Proceedings of the Combustion Institute* 33, 1163–1170.
- Wu, F., Kelley, A.P., Law, C.K., 2012. Laminar flame speeds of cyclohexane and mono-alkylated cyclohexanes at elevated pressures. *Combustion and Flame* 159, 1417–1425.
- Yang, Y., Boehman, A.L., 2009. Experimental study of cyclohexane and methylcyclohexane oxidation at low to intermediate temperature in a motored engine. *Proceedings of the Combustion Institute* 32, 419–426.
- Zeelenberg, A.P., De Bruijn, H.W., 1965. Kinetics, mechanism and products of the gaseous oxidation of cyclohexane. *Combustion and Flame* 9, 281–295.
- Zeppieri, S., Brezinsky, K., Glassman, I., 1997. Pyrolysis studies of methylcyclohexane and oxidation studies of methylcyclohexane and methylcyclohexane/toluene blends. *Combustion and Flame* 108, 266–286.
- Zhang, H.-Y., McKinnon, J.T., 1995. Elementary reaction modeling of high-temperature benzene combustion. *Combustion Science and Technology* 107, 261–300.

Annexes

Annexes

- Annexe A:** Méthode de l'étalon interne et du nombre d'atomes de carbone effectif
- Annexe B1:** Résultats de l'étude de l'oxydation de l'éthyl-benzène en RPA (Expérience 1/4)
- Annexe B2:** Résultats de l'étude de l'oxydation de l'éthyl-benzène en RPA (Expérience 2/4)
- Annexe B3:** Résultats de l'étude de l'oxydation de l'éthyl-benzène en RPA (Expérience 3/4)
- Annexe B4:** Résultats de l'étude de l'oxydation de l'éthyl-benzène en RPA (Expérience 4/4)
- Annexe C1:** Résultats de l'étude de l'oxydation du *n*-butyl-benzène en RPA (Expérience 1/2)
- Annexe C2:** Résultats de l'étude de l'oxydation du *n*-butyl-benzène en RPA (Expérience 2/2)
- Annexe D:** Résultats de l'étude de l'oxydation du *n*-hexyl-benzène en RPA
- Annexe E1:** Résultats de l'étude de l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane en RPA (Expérience 1/3)
- Annexe E2:** Résultats de l'étude de l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane en RPA (Expérience 2/3)
- Annexe E3:** Résultats de l'étude de l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane en RPA (Expérience 3/3)
- Annexe F:** Résultats de l'étude de l'oxydation du *n*-octane et du 1-octène en RPA (comparaison avec l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane)
- Annexe G1:** Résultats de l'étude de l'oxydation du *n*-butyl-cyclohexane en RPA (Expérience 1/3)
- Annexe G2:** Résultats de l'étude de l'oxydation du *n*-butyl-cyclohexane en RPA (Expérience 2/3)
- Annexe G3:** Résultats de l'étude de l'oxydation du *n*-butyl-cyclohexane en RPA (Expérience 3/3)
- Annexe H:** Bilans carbone des différentes études réalisées en RPA
- Annexe I:** Règles génériques de consommation des espèces primaires dans le secondaire d'Exgas Alkyl-aromatiques

Annexe A

Méthode de l'étalon interne et du nombre d'atomes de carbone effectif

Annexe A: Méthode de l'étalon interne et du nombre d'atomes de carbone effectif

L'aire d'un pic obtenu sur un chromatogramme est proportionnelle à la masse des composés. Ce qui nous permet d'écrire les équations 1 et 2.

$$m_i = k_{i,m} \times A_i \quad (\text{composé } i) \quad (1)$$

$$m_e = k_{e,m} \times A_e \quad (\text{étalon interne}) \quad (2)$$

$$\frac{m_i}{m_e} = \frac{k_{i,m}}{k_{e,m}} \times \frac{A_i}{A_e} \quad (3) = (1) / (2)$$

A_i : aire du pic correspondant à un composé i

A_e : aire du pic de l'étalon

$k_{i,m}$: facteur de proportionnalité du composé i (masse en fonction de l'aire)

$k_{e,m}$: facteur de proportionnalité de l'étalon (masse en fonction de l'aire)

m_i : masse du composé i

m_e : masse de l'étalon interne

Une fois le rapport $\frac{k_{i,m}}{k_{e,m}}$ déterminé et connaissant la masse d'étalon interne, il est possible d'obtenir la masse d'un composé et de remonter à la fraction molaire de ce même composé.

Les rapports $\frac{k_{i,m}}{k_{e,m}}$ ont été déterminés pour certains composés dont nous disposons la solution commerciale au laboratoire. Pour les autres composés, les rapports peuvent être déterminés grâce à la méthode du nombre d'atomes de carbone effectif (Tranchant, 1982).

La réponse d'un FID est proportionnel au nombre d'atomes de carbones effectif (équation 4 et 5)

$$A_i = \frac{1}{k_{i,n}} \times n_i \quad (\text{composé } i) \quad (4)$$

$$A_e = \frac{1}{k_{e,n}} \times n_e \quad (\text{étalon interne}) \quad (5)$$

$$\frac{Ai}{Ae} = \frac{ke,n}{ki,n} \times \frac{ni}{ne} \quad (6) = (4) / (5)$$

- n_i : nombre de moles du composé i
 n_e : nombre de moles de l'étalon
 $k_{i,n}$: facteur de proportionnalité du composé i (mole en fonction de l'aire)
 $k_{e,n}$: facteur de proportionnalité de l'étalon (mole en fonction de l'aire)

De la définition de la masse molaire $M \text{ (g/mol)} = m \text{ (g)} / n \text{ (mol)}$, il vient :

$$\frac{mi}{me} = \frac{Mi}{Me} \times \frac{ni}{ne} \quad (7)$$

$$\frac{ki,m}{ke,m} = \frac{ki,n}{ke,n} \times \frac{Mi}{Me} \quad (8) = (7) \rightarrow (3)$$

Les rapports $\frac{1}{ke,n}$ et $\frac{1}{ki,n}$ sont proportionnels au nombre «d'atomes de carbone effectif». Ainsi le rapport $\frac{ki,m}{ke,m}$ (équation 8) peut être déterminé théoriquement pour chaque molécule. Le tableau ci-dessous donne la contribution au nombre d'atomes de carbone effectif d'une molécule.

Tableau A1 : Contribution au nombre d'atomes de carbone effectif d'une molécule organique
[Tranchant, 1982]

ATOME	TYPE	CONTRIBUTION A ECN
C	Aliphatique	1,0
C	Aromatique	1,0
C	Oléfinique	0,95
C	Acétylénique	1,3
C	Carbonyl (C=O)	0,0
C	Nitrile	0,3
O	Ether	-1
O	Alcool primaire	-0,6
O	Alcool secondaire	-0,75
O	Alcool tertiaire ou Ester	-0,25
N	Amine	Comme pour O dans les cas des alcools

Exemple de calcul pour le benzène :

Le benzène ($m/z = 78$) possède 6 atomes de carbones qui ont chacun une contribution de 1 (atomes de carbone aromatique). Le *n*-octane (étalon interne, $M = 114 \text{ g.mol}^{-1}$) possède 8 atomes de carbones qui ont également chacun une contribution de 1 (atomes de carbone aliphatique).

$$\frac{k_{\text{benzène},m}}{k_{\text{étalon},m}} = \frac{8}{6} \times \frac{78}{114} = 0,912$$

L'étude bibliographique réalisée dans préalablement a permis de cibler les molécules pouvant être formées lors de l'oxydation des composés alkyl-aromatiques et des alkyl-cyclohexanes. Les molécules dont nous disposons des solutions commerciales ont été étalonnées. Pour chacune de ces molécules, nous avons déterminé le temps de rétention (identification) et le rapport $\frac{k_{i,m}}{k_{e,m}}$ (quantification).

Tableau A2: Liste des molécules identifiées sur la colonne HP-5 (chromatographe AGILENT 6850)

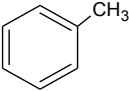
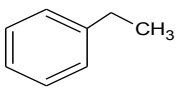
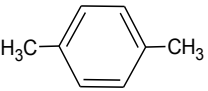
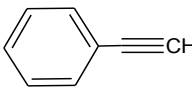
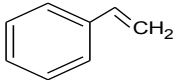
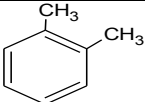
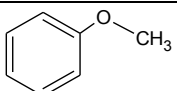
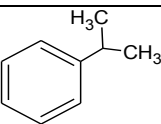
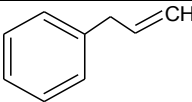
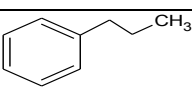
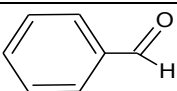
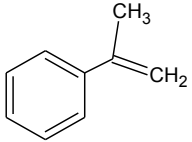
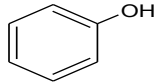
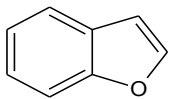
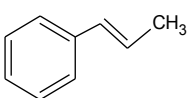
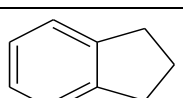
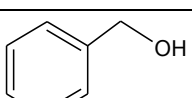
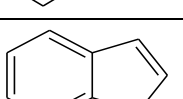
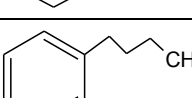
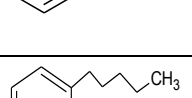
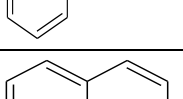
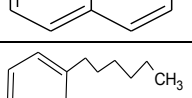
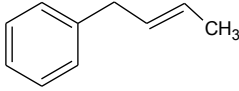
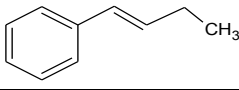
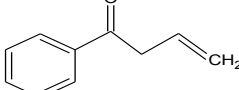
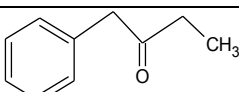
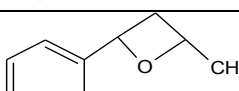
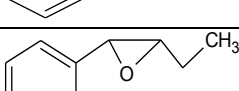
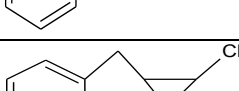
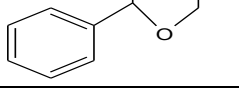
Nom molécule	Formule développée	Formule brute	M (g.mol ⁻¹)	Temps de rétention (min)	Coefficient d'étalonnage (k _{i,m} /k _{e,m})	Coefficient d'étalonnage Méthode ECN
Cyclopentène		C ₅ H ₆	66	3,61	1,289	0,945
Benzène		C ₆ H ₆	78	4,89	0,965	0,912
Toluène		C ₇ H ₈	92	8,11	0,956	0,922
Ethyl-benzène		C ₈ H ₁₀	106	15,18	0,884	0,930
p-Xylène		C ₈ H ₁₀	106	16,15	0,908	0,930
Phényl-acétylène		C ₈ H ₆	102	17,07	0,840	0,832
Styrène		C ₈ H ₈	104	18,82	0,814	0,924
o-Xylène		C ₈ H ₁₀	106	19,10	0,903	0,930
Anisole		C ₇ H ₈ O	108	23,66	1,163	1,263
Cumène		C ₈ H ₁₂	120	24,58	0,895	0,936
Allyl-benzène		C ₉ H ₁₀	118	29,19	0,892	0,930
Propyl-benzène		C ₉ H ₁₂	120	30,82	0,907	0,936
Benzaldéhyde		C ₇ H ₆ O	106	32,00	1,130	1,240

Tableau A3: Liste des molécules identifiées sur la colonne HP-5 (chromatographe AGILENT 6850)
- suite

Nom molécule	Formule développée	Formule brute	M (g.mol ⁻¹)	Temps de rétention (min)	Coefficient d'étalonnage (ki,m/ke,m)	Coefficient d'étalonnage Méthode ECN
α -méthylstyrène		C ₉ H ₁₀	118	34,91	0,845	0,930
Phénol		C ₆ H ₅ OH	94	36,00	1,127	1,222
Benzofurane		C ₈ H ₆ O	118	36,03	1,147	1,200
Trans β -méthylstyrène		C ₉ H ₁₀	118	38,48	0,871	0,930
Indane		C ₉ H ₁₀	118	38,90	0,891	0,920
Alcoolbenzyle		C ₇ H ₇ OH	108	39,37	1,094	1,184
Indène		C ₉ H ₈	116	39,46	0,894	0,915
Butyl-benzène		C ₁₀ H ₁₄	134	40,38	0,895	0,940
Pentyl-benzène		C ₁₁ H ₁₆	148	44,97	0,891	0,944
Naphtalène		C ₁₀ H ₈	128	45,83	0,878	0,917
Hexyl-benzène		C ₁₂ H ₁₈	162	48,45	0,916	0,947

Les coefficients ECN peuvent être calculés pour toutes les molécules. Dans le tableau ci-dessous sont répertoriés les coefficients pour certaines molécules détectées lors de l'oxydation du *n*-butyl-benzène à basse température. Pour le calcul de ces coefficients, on considère que l'étalon interne est le *n*-octane.

Tableau A3: Coefficient ECN de molécules détectées lors de l'oxydation du *n*-butyl-benzène à basse température (étalon interne : *n*-octane)

Molécule	Formule développée	M (g/mol)	Nombre d'atomes de carbone effectif	Coefficient ECN
2- butényl-benzène		132	9,9	0,936
1- butényl-benzène		132	9,9	0,936
1-propénylphénylcétone		146	8,9	1,151
Benzyléthylcétone		148	9	1,154
2-méthyl-4-phényloxétane		148	9	1,154
2-éthyl-3-phényloxétane		148	9	1,154
2-benzyl-3-méthyloxirane		148	9	1,154
2-phényltétrahydrofuran		148	9	1,154
4-phénylbutanal		148	9	1,154

Annexes B1, B2, B3 et B4

Résultats de l'étude de l'oxydation de l'éthyl-benzène en RPA

Annexe B1: Résultats de l'étude de l'oxydation de l'éthyl-benzène en réacteur auto-agité par jets gazeux (Expérience 1/4)

Expérience	τ (s)	ϕ	X _{éthyl-benzène} (%)	T (K)	P (bar)
1	2	0,25, 1, 2	0,5	750 - 1100	1,06
2	2	0,25, 1, 2	0,1	750 - 1100	10
3	2	1	0,5	750 - 1100	6
4	2	1	0,5	950 & 900	1,06 - 10

Nom de la molécule		Oxygène			Monoxyde de carbone			Dioxyde de carbone		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	750	5,10E-02	1,98E-01	2,73E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	775	5,11E-02	1,96E-01	2,73E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	800	5,09E-02	1,96E-01	2,70E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	825	5,11E-02	1,95E-01	2,69E-02	0,00E+00	1,15E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	850	4,99E-02	1,92E-01	2,68E-02	8,24E-04	6,51E-04	1,37E-04	2,31E-04	2,91E-04	0,00E+00
	875	4,69E-02	1,87E-01	2,57E-02	2,96E-03	3,88E-03	9,53E-04	5,78E-04	6,60E-04	1,12E-04
	900	4,41E-02	1,76E-01	2,33E-02	5,80E-03	1,01E-02	3,69E-03	7,34E-04	1,57E-03	3,71E-04
	925	4,07E-02	1,71E-01	2,06E-02	9,26E-03	1,63E-02	6,87E-03	1,33E-03	3,98E-03	5,70E-04
	950	3,62E-02	1,56E-01	1,74E-02	1,44E-02	1,93E-02	1,11E-02	2,39E-03	1,05E-02	1,15E-03
	975	3,01E-02	1,50E-01	1,40E-02	1,77E-02	1,55E-02	1,49E-02	4,16E-03	2,04E-02	1,73E-03
	1000	2,42E-02	1,43E-01	1,10E-02	2,14E-02	1,00E-02	1,89E-02	6,92E-03	2,81E-02	2,40E-03
	1025	1,46E-02	1,40E-01	9,25E-03	1,06E-02	5,55E-03	2,09E-02	1,98E-02	3,45E-02	2,83E-03
	1050	1,03E-02	1,32E-01	7,79E-03	6,97E-03	8,24E-05	2,32E-02	2,78E-02	3,98E-02	3,46E-03
	1075	7,27E-03	1,34E-01	6,22E-03	3,80E-03	0,00E+00	2,47E-02	3,62E-02	3,98E-02	3,51E-03
	1100	3,01E-03	1,33E-01	6,11E-03	9,54E-04	0,00E+00	2,59E-02	3,88E-02	3,98E-02	3,79E-03

Nom de la molécule		Méthane			Éthylène			Acétylène		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	775	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	800	5,52E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	825	1,82E-05	5,14E-06	0,00E+00	2,13E-05	6,99E-06	3,33E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	850	6,23E-05	2,21E-05	2,00E-05	8,78E-05	6,89E-05	2,79E-05	4,20E-06	4,52E-06	0,00E+00
	875	1,43E-04	7,14E-05	8,73E-05	2,27E-04	1,91E-04	1,68E-04	1,62E-05	2,88E-05	8,70E-06
	900	2,50E-04	1,64E-04	2,32E-04	3,96E-04	3,46E-04	4,44E-04	4,43E-05	6,59E-05	3,65E-05
	925	3,38E-04	2,27E-04	3,60E-04	5,31E-04	4,18E-04	7,20E-04	4,75E-05	9,12E-05	6,61E-05
	950	4,73E-04	1,46E-04	5,70E-04	6,95E-04	2,20E-04	1,08E-03	6,13E-05	5,12E-05	1,12E-04
	975	5,72E-04	8,27E-05	7,48E-04	7,61E-04	1,29E-04	1,33E-03	7,02E-05	3,21E-05	1,51E-04
	1000	5,52E-04	4,21E-05	9,74E-04	5,94E-04	5,76E-05	1,46E-03	7,94E-05	1,71E-05	1,84E-04
	1025	3,20E-04	2,52E-05	1,18E-03	4,32E-04	2,73E-05	1,46E-03	4,81E-05	9,71E-06	2,06E-04
	1050	1,79E-04	0,00E+00	1,38E-03	2,32E-04	0,00E+00	1,34E-03	2,54E-05	0,00E+00	2,25E-04
	1075	2,87E-05	0,00E+00	1,48E-03	4,40E-05	0,00E+00	1,09E-03	2,10E-06	0,00E+00	2,31E-04
	1100	0,00E+00	0,00E+00	1,65E-03	0,00E+00	0,00E+00	9,79E-04	0,00E+00	0,00E+00	2,52E-04

Nom de la molécule		Ethane			Propylène			Propadiène		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	775	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	800	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	825	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	850	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,31E-06	3,31E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	875	5,24E-06	0,00E+00	2,70E-06	9,24E-06	6,99E-06	4,60E-06	2,36E-06	2,94E-06	0,00E+00
	900	1,11E-05	2,70E-06	1,00E-05	1,48E-05	1,29E-05	1,40E-05	4,13E-06	5,02E-06	2,77E-06
	925	1,69E-05	4,33E-06	1,70E-05	1,58E-05	1,25E-05	1,73E-05	4,72E-06	3,98E-06	3,98E-06
	950	2,18E-05	2,70E-06	2,84E-05	1,64E-05	5,15E-06	2,37E-05	5,12E-06	2,60E-06	4,67E-06
	975	2,53E-05	0,00E+00	3,84E-05	1,44E-05	2,76E-06	2,21E-05	4,13E-06	1,73E-06	4,50E-06
	1000	2,62E-05	0,00E+00	4,79E-05	1,03E-05	0,00E+00	1,99E-05	2,75E-06	0,00E+00	3,98E-06
	1025	2,01E-05	0,00E+00	5,30E-05	7,39E-06	0,00E+00	1,75E-05	1,97E-06	0,00E+00	3,46E-06
	1050	1,31E-05	0,00E+00	5,27E-05	4,72E-06	0,00E+00	1,42E-05	0,00E+00	0,00E+00	2,94E-06
	1075	2,91E-06	0,00E+00	4,76E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,12E-05	0,00E+00	0,00E+00	2,60E-06
	1100	0,00E+00	0,00E+00	4,41E-05	0,00E+00	0,00E+00	9,20E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,77E-06

Nom de la molécule		Propyne			Acétaldéhyde			1-butène		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	775	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	800	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	825	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	850	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,99E-05	1,40E-05	0,00E+00	6,24E-07	0,00E+00	0,00E+00
	875	3,97E-06	6,42E-06	2,02E-06	4,55E-05	4,56E-05	1,92E-05	1,25E-06	1,33E-06	0,00E+00
	900	8,52E-06	1,17E-05	6,42E-06	6,77E-05	6,69E-05	4,56E-05	1,50E-06	1,73E-06	2,26E-06
	925	9,08E-06	1,25E-05	9,91E-06	7,01E-05	6,64E-05	6,07E-05	1,62E-06	2,26E-06	2,40E-06
	950	9,27E-06	8,99E-06	1,30E-05	6,77E-05	3,42E-05	6,12E-05	1,50E-06	1,33E-06	2,53E-06
	975	8,52E-06	5,69E-06	1,17E-05	5,43E-05	2,18E-05	4,98E-05	1,37E-06	0,00E+00	2,40E-06
	1000	5,49E-06	2,94E-06	9,91E-06	3,21E-05	9,85E-06	3,42E-05	6,24E-07	0,00E+00	1,86E-06
	1025	4,16E-06	1,84E-06	8,63E-06	1,99E-05	5,19E-06	2,23E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,60E-06
	1050	2,65E-06	0,00E+00	7,89E-06	8,17E-06	0,00E+00	1,30E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,33E-06
	1075	0,00E+00	0,00E+00	6,24E-06	2,92E-06	0,00E+00	6,74E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1100	0,00E+00	0,00E+00	6,06E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		1,3-butadiène			Acroléine			benzofurane		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	-	-
	775	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	-	-
	800	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,14E-05	-	-
	825	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,10E-05	-	-
	850	2,07E-06	3,15E-06	0,00E+00	1,09E-05	1,07E-05	0,00E+00	6,99E-05	-	-
	875	4,91E-06	6,17E-06	3,84E-06	2,73E-05	3,57E-05	1,89E-05	1,75E-04	-	-
	900	8,40E-06	1,00E-05	1,01E-05	3,88E-05	5,21E-05	4,18E-05	3,08E-04	-	-
	925	9,18E-06	1,11E-05	1,36E-05	3,54E-05	4,79E-05	5,06E-05	3,45E-04	-	-
	950	9,70E-06	5,49E-06	1,93E-05	3,16E-05	2,23E-05	4,66E-05	3,47E-04	-	-
	975	9,31E-06	3,98E-06	2,13E-05	2,36E-05	1,46E-05	3,69E-05	3,28E-04	-	-
	1000	8,92E-06	2,33E-06	2,37E-05	1,29E-05	6,71E-06	2,62E-05	2,01E-04	-	-
	1025	8,40E-06	0,00E+00	2,66E-05	7,48E-06	0,00E+00	1,59E-05	1,25E-04	-	-
	1050	6,85E-06	0,00E+00	2,77E-05	3,16E-06	0,00E+00	7,01E-06	6,27E-05	-	-
	1075	4,27E-06	0,00E+00	2,47E-05	0,00E+00	0,00E+00	4,57E-06	1,48E-05	-	-
	1100	0,00E+00	0,00E+00	2,37E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	-	-

Nom de la molécule		phénol			1,3-cyclopentadiène			benzène		
Richesse		$\varphi = 1$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 2$	$\varphi = 1$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 2$	$\varphi = 1$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 2$
T (K)	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	775	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,17E-06	0,00E+00	0,00E+00
	800	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,29E-06	0,00E+00	0,00E+00
	825	2,17E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,44E-05	7,86E-06	6,96E-06
	850	4,93E-05	0,00E+00	0,00E+00	3,72E-06	1,54E-06	0,00E+00	3,69E-05	2,07E-05	1,66E-05
	875	1,08E-04	0,00E+00	0,00E+00	6,70E-06	4,07E-06	3,79E-06	9,54E-05	7,56E-05	5,65E-05
	900	1,11E-04	0,00E+00	0,00E+00	9,08E-06	6,32E-06	8,14E-06	1,55E-04	1,38E-04	1,54E-04
	925	1,04E-04	0,00E+00	0,00E+00	9,82E-06	6,60E-06	1,18E-05	2,37E-04	1,56E-04	2,60E-04
	950	3,84E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,31E-05	3,23E-06	1,60E-05	3,10E-04	7,51E-05	4,02E-04
	975	2,16E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,27E-05	1,82E-06	1,92E-05	3,19E-04	3,32E-05	5,17E-04
	1000	1,03E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,09E-05	0,00E+00	2,37E-05	2,61E-04	2,02E-05	6,02E-04
	1025	3,74E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,01E-05	0,00E+00	3,02E-05	1,98E-04	1,02E-05	6,09E-04
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,38E-06	0,00E+00	3,64E-05	1,19E-04	0,00E+00	5,79E-04
	1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,00E-05	3,36E-05	0,00E+00	5,26E-04
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,23E-05	0,00E+00	0,00E+00	4,47E-04

Nom de la molécule		toluène			éthyl-benzène			Styrène		
Richesse		$\varphi = 1$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 2$	$\varphi = 1$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 2$	$\varphi = 1$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 2$
T (K)	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,97E-03	5,10E-03	4,96E-03	5,43E-06	5,97E-06	0,00E+00
	775	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,09E-03	5,06E-03	5,03E-03	1,72E-05	1,86E-05	4,26E-06
	800	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,81E-03	5,05E-03	4,98E-03	7,23E-05	5,85E-05	1,22E-05
	825	1,43E-06	2,89E-06	9,63E-07	4,49E-03	4,96E-03	4,96E-03	3,01E-04	2,22E-04	6,61E-05
	850	4,69E-06	5,20E-06	3,27E-06	3,83E-03	4,14E-03	4,66E-03	6,88E-04	7,29E-04	2,64E-04
	875	1,23E-05	1,62E-05	9,43E-06	2,58E-03	2,67E-03	3,78E-03	8,82E-04	1,17E-03	7,96E-04
	900	1,89E-05	1,93E-05	2,23E-05	1,85E-03	1,56E-03	2,85E-03	8,35E-04	9,66E-04	1,08E-03
	925	2,52E-05	1,56E-05	3,48E-05	1,30E-03	9,01E-04	1,82E-03	7,26E-04	6,50E-04	1,01E-03
	950	2,61E-05	6,45E-06	4,38E-05	7,93E-04	3,01E-04	1,22E-03	5,50E-04	2,71E-04	8,70E-04
	975	2,21E-05	3,18E-06	4,74E-05	3,76E-04	9,19E-05	6,77E-04	3,47E-04	1,17E-04	6,77E-04
	1000	1,70E-05	1,93E-06	4,53E-05	1,48E-04	1,28E-05	3,13E-04	1,84E-04	3,86E-05	4,59E-04
	1025	1,43E-05	9,63E-07	4,30E-05	6,77E-05	1,09E-06	1,46E-04	1,28E-04	5,03E-06	3,00E-04
	1050	1,02E-05	0,00E+00	3,85E-05	1,71E-05	0,00E+00	5,55E-05	5,01E-05	0,00E+00	1,77E-04
	1075	3,06E-06	0,00E+00	3,09E-05	2,86E-06	0,00E+00	1,84E-05	1,24E-05	0,00E+00	9,66E-05
	1100	0,00E+00	0,00E+00	2,47E-05	0,00E+00	0,00E+00	7,24E-06	0,00E+00	0,00E+00	5,07E-05

Nom de la molécule		cumène			benzaldéhyde			α -méthylstyrène		
Richesse		$\varphi = 1$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 2$	$\varphi = 1$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 2$	$\varphi = 1$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 2$
T (K)	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	775	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,35E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	800	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,62E-06	5,95E-06	2,47E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	825	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,89E-05	2,85E-05	1,29E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	850	1,91E-06	2,10E-06	8,24E-07	1,78E-04	1,87E-04	7,39E-05	0,00E+00	1,48E-05	2,12E-06
	875	5,32E-06	7,04E-06	5,54E-06	2,90E-04	5,02E-04	3,17E-04	1,20E-06	4,57E-05	1,05E-05
	900	6,11E-06	1,30E-05	1,03E-05	2,91E-04	5,21E-04	5,54E-04	2,09E-06	0,00E+00	1,58E-05
	925	7,62E-06	9,81E-06	1,21E-05	2,59E-04	3,48E-04	4,85E-04	2,17E-06	0,00E+00	1,14E-05
	950	6,76E-06	8,46E-06	1,39E-05	1,99E-04	1,77E-04	4,21E-04	2,01E-06	1,56E-05	8,63E-06
	975	3,89E-06	4,72E-06	9,21E-06	1,35E-04	1,02E-04	3,30E-04	1,61E-06	8,10E-06	5,00E-06
	1000	0,00E+00	2,99E-06	5,39E-06	6,43E-05	4,17E-05	2,07E-04	0,00E+00	2,04E-06	3,10E-06
	1025	0,00E+00	1,65E-06	2,62E-06	3,83E-05	1,06E-05	1,25E-04	0,00E+00	9,09E-07	1,59E-06
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,91E-05	0,00E+00	7,67E-05	0,00E+00	0,00E+00	7,57E-07
	1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,41E-06	0,00E+00	3,86E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,10E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		2-propényl-benzène			2-phényl-acétaldéhyde			2-méthyl-phénol		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	775	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	800	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,90E-06	3,68E-06	0,00E+00	1,45E-06	0,00E+00	0,00E+00
	825	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,60E-05	3,12E-05	3,47E-06	2,79E-06	0,00E+00	1,05E-06
	850	1,20E-06	0,00E+00	0,00E+00	9,35E-05	2,33E-04	2,91E-05	7,03E-06	6,32E-06	1,58E-06
	875	1,69E-06	1,21E-06	1,21E-06	1,05E-04	4,69E-04	1,62E-04	1,71E-05	3,87E-05	2,85E-05
	900	1,44E-06	2,73E-06	2,20E-06	1,12E-04	3,82E-04	2,43E-04	3,09E-05	7,23E-05	1,19E-04
	925	8,03E-07	5,15E-06	2,12E-06	5,66E-05	2,59E-04	1,74E-04	3,34E-05	7,65E-05	1,43E-04
	950	0,00E+00	1,82E-06	1,74E-06	3,94E-05	9,83E-05	1,12E-04	3,19E-05	3,61E-05	1,78E-04
	975	0,00E+00	0,00E+00	1,06E-06	2,37E-05	4,81E-05	6,10E-05	2,95E-05	1,61E-05	1,60E-04
	1000	0,00E+00	0,00E+00	8,33E-07	1,19E-05	1,56E-05	2,77E-05	2,20E-05	6,00E-06	1,27E-04
	1025	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,92E-06	2,42E-06	1,11E-05	1,44E-05	1,47E-06	7,61E-05
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,79E-06	0,00E+00	4,42E-06	7,81E-06	0,00E+00	4,11E-05
	1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,13E-06	0,00E+00	1,88E-05
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,53E-06

Nom de la molécule		acétophénone		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	775	1,02E-06	0,00E+00	0,00E+00
	800	2,04E-06	0,00E+00	0,00E+00
	825	4,08E-06	1,54E-06	9,63E-07
	850	1,15E-05	1,16E-05	4,04E-06
	875	2,30E-05	3,97E-05	2,87E-05
	900	3,11E-05	6,84E-05	8,33E-05
	925	3,35E-05	7,55E-05	9,62E-05
	950	3,03E-05	4,16E-05	9,40E-05
	975	2,61E-05	2,07E-05	6,59E-05
	1000	1,51E-05	1,07E-05	5,08E-05
	1025	8,78E-06	3,66E-06	3,25E-05
	1050	4,29E-06	0,00E+00	1,43E-05
	1075	1,33E-06	0,00E+00	6,06E-06
	1100	0,00E+00	0,00E+00	4,24E-06

Annexe B2: Résultats de l'étude de l'oxydation de l'éthyl-benzène en réacteur auto-agité par jets gazeux (Expérience 2/4)

Expérience	τ (s)	ϕ	X _{éthyl-benzène} (%)	T (K)	P (bar)
1	2	0,25, 1, 2	0,5	750 - 1100	1,06
2	2	0,25, 1, 2	0,1	750 - 1100	10
3	2	1	0,5	750 - 1100	6
4	2	1	0,5	950 & 900	1,06 - 10

Nom de la molécule		Oxygène			Monoxyde de carbone			Dioxyde de carbone		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	750	1,03E-02	4,17E-02	5,31E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	800	9,92E-03	4,10E-02	4,98E-03	5,17E-05	4,47E-04	1,51E-04	0,00E+00	1,18E-04	0,00E+00
	850	9,39E-03	3,81E-02	4,13E-03	6,64E-04	2,61E-03	9,34E-04	1,37E-04	5,46E-04	6,10E-05
	900	7,11E-03	3,50E-02	2,64E-03	2,76E-03	5,35E-03	2,60E-03	3,74E-04	2,22E-03	2,33E-04
	950	5,01E-03	3,39E-02	1,41E-03	4,89E-03	3,99E-03	4,15E-03	1,17E-03	3,42E-03	5,62E-04
	1000	3,47E-03	3,18E-02	5,78E-04	5,21E-03	1,57E-03	4,89E-03	3,16E-03	5,79E-03	1,24E-03
	1050	2,35E-03	3,21E-02	3,66E-04	3,14E-03	0,00E+00	5,25E-03	5,59E-03	7,68E-03	1,18E-03
	1100	6,14E-04	3,19E-02	2,62E-04	5,74E-04	0,00E+00	5,11E-03	7,49E-03	7,64E-03	1,17E-03

Nom de la molécule		Méthane			Éthylène			Acétylène		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	800	0,00E+00	1,16E-05	1,11E-05	1,19E-05	4,10E-05	5,22E-05	0,00E+00	3,62E-06	2,17E-06
	850	2,83E-05	4,10E-05	4,33E-05	8,39E-05	1,04E-04	1,80E-04	5,24E-06	1,65E-05	1,41E-05
	900	1,02E-04	3,44E-05	1,35E-04	1,75E-04	2,09E-05	3,02E-04	1,57E-05	9,40E-06	3,71E-05
	950	1,44E-04	0,00E+00	2,16E-04	1,95E-04	0,00E+00	2,54E-04	1,72E-05	0,00E+00	3,62E-05
	1000	6,60E-05	0,00E+00	2,43E-04	3,99E-05	0,00E+00	1,44E-04	3,80E-06	0,00E+00	1,88E-05
	1050	0,00E+00	0,00E+00	3,26E-04	0,00E+00	0,00E+00	1,64E-04	0,00E+00	0,00E+00	2,49E-05
	1100	0,00E+00	0,00E+00	3,60E-04	0,00E+00	0,00E+00	1,43E-04	0,00E+00	0,00E+00	3,24E-05

Nom de la molécule		Éthane			Propylène			Propadiène		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	800	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	850	1,43E-06	2,86E-06	9,44E-06	1,04E-06	2,07E-06	3,32E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	900	3,15E-06	0,00E+00	1,43E-05	5,18E-06	0,00E+00	7,26E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	950	5,15E-06	0,00E+00	1,55E-05	3,94E-06	0,00E+00	5,60E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1000	1,43E-06	0,00E+00	1,03E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1050	0,00E+00	0,00E+00	9,73E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1100	0,00E+00	0,00E+00	5,44E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		Propyne			Acétaldéhyde			1-butène		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	800	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,66E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	850	0,00E+00	2,55E-06	1,96E-06	2,26E-05	2,87E-05	1,49E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	900	2,55E-06	0,00E+00	2,94E-06	3,37E-05	0,00E+00	2,26E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	950	0,00E+00	0,00E+00	1,96E-06	2,15E-05	0,00E+00	1,88E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		1,3-butadiène			Acroléine			Benzofurane et phénol		
Richesse		$\varphi = 1$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 2$	$\varphi = 1$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 2$	$\varphi = 1$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 2$
T (K)	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	-	-	-
	800	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,94E-06	0,00E+00	-	-	-
	850	0,00E+00	4,41E-06	4,56E-06	1,93E-05	1,75E-05	1,27E-05	-	-	-
	900	2,20E-06	0,00E+00	5,29E-06	2,53E-05	0,00E+00	1,36E-05	-	-	-
	950	1,47E-06	0,00E+00	2,50E-06	1,17E-05	0,00E+00	8,44E-06	-	-	-
	1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	-	-	-
	1050	0,00E+00	0,00E+00	1,76E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	-	-	-
	1100	0,00E+00	0,00E+00	2,64E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	-	-	-

Nom de la molécule		1,3-cyclopentadiène			benzène			toluène		
Richesse		$\varphi = 1$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 2$	$\varphi = 1$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 2$	$\varphi = 1$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 2$
T (K)	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	800	0,00E+00	0,00E+00	2,17E-06	1,07E-05	1,17E-05	2,63E-05	1,14E-06	1,83E-06	3,54E-06
	850	1,67E-06	0,00E+00	5,33E-06	3,03E-05	3,04E-05	1,00E-04	8,34E-06	5,71E-06	2,18E-05
	900	2,50E-06	0,00E+00	7,16E-06	5,24E-05	6,80E-06	1,65E-04	8,23E-06	0,00E+00	2,86E-05
	950	0,00E+00	0,00E+00	4,50E-06	3,69E-05	0,00E+00	1,55E-04	5,37E-06	0,00E+00	2,11E-05
	1000	0,00E+00	0,00E+00	1,83E-06	1,53E-05	0,00E+00	8,24E-05	0,00E+00	0,00E+00	4,80E-06
	1050	0,00E+00	0,00E+00	3,83E-06	0,00E+00	0,00E+00	9,65E-05	0,00E+00	0,00E+00	5,26E-06
	1100	0,00E+00	0,00E+00	5,16E-06	0,00E+00	0,00E+00	8,40E-05	0,00E+00	0,00E+00	4,46E-06

Nom de la molécule		éthyl-benzène			Styrène			cumène		
Richesse		$\varphi = 1$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 2$	$\varphi = 1$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 2$	$\varphi = 1$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 2$
T (K)	750	9,50E-04	1,02E-03	1,00E-03	0,00E+00	5,14E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	800	7,10E-04	5,25E-04	8,05E-04	7,29E-05	1,88E-04	4,01E-05	1,51E-06	1,51E-06	1,24E-06
	850	3,40E-04	1,12E-04	4,12E-04	1,37E-04	2,13E-04	1,06E-04	4,98E-06	2,67E-06	4,80E-06
	900	8,30E-05	0,00E+00	6,09E-05	1,42E-04	0,00E+00	1,41E-04	4,53E-06	0,00E+00	4,00E-06
	950	1,97E-05	0,00E+00	7,20E-06	4,19E-05	0,00E+00	6,52E-05	1,87E-06	0,00E+00	1,78E-06
	1000	3,00E-06	0,00E+00	1,60E-06	4,15E-06	0,00E+00	4,25E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1050	2,00E-06	0,00E+00	1,30E-06	0,00E+00	0,00E+00	5,26E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1100	0,00E+00	0,00E+00	1,20E-06	0,00E+00	0,00E+00	4,15E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		benzaldéhyde			α -méthylstyrène			2-propèn-yl-benzène		
Richesse		$\varphi = 1$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 2$	$\varphi = 1$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 2$	$\varphi = 1$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 2$
T (K)	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	800	8,97E-05	1,29E-04	1,15E-04	1,26E-06	1,58E-05	1,80E-06	8,99E-07	8,99E-07	0,00E+00
	850	1,10E-04	1,59E-04	1,49E-04	1,22E-05	2,17E-05	7,64E-06	3,95E-06	2,07E-06	2,61E-06
	900	1,11E-04	0,00E+00	1,26E-04	1,36E-05	4,40E-06	1,13E-05	2,43E-06	0,00E+00	1,17E-06
	950	4,44E-05	0,00E+00	5,86E-05	7,46E-06	0,00E+00	1,35E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1000	4,93E-06	0,00E+00	1,01E-05	1,53E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1050	0,00E+00	0,00E+00	9,20E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,04E-06
	1100	0,00E+00	0,00E+00	3,47E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		2-phényl-acétaldéhyde			2-méthyl-phénol			acétophénone		
Richesse		$\varphi = 1$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 2$	$\varphi = 1$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 2$	$\varphi = 1$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 2$
T (K)	750	0,00E+00	2,22E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	800	1,44E-05	6,21E-05	2,50E-05	2,62E-06	1,16E-05	6,50E-06	4,57E-06	2,17E-05	8,57E-06
	850	4,37E-05	6,78E-05	5,40E-05	2,57E-05	2,20E-05	3,06E-05	1,17E-05	2,95E-05	2,15E-05
	900	4,25E-05	0,00E+00	5,97E-05	3,16E-05	0,00E+00	3,22E-05	2,07E-05	0,00E+00	3,08E-05
	950	2,39E-05	0,00E+00	7,87E-06	2,57E-05	0,00E+00	1,17E-05	1,87E-05	0,00E+00	6,40E-06
	1000	1,25E-06	0,00E+00	1,25E-06	3,00E-06	0,00E+00	4,25E-06	3,08E-06	0,00E+00	1,14E-06
	1050	0,00E+00	0,00E+00	3,00E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,25E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1100	0,00E+00	0,00E+00	8,37E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Annexe B3: Résultats de l'étude de l'oxydation de l'éthyl-benzène en réacteur auto-agité par jets gazeux (Expérience 3/4)

Expérience	τ (s)	ϕ	$X_{\text{éthyl-benzène}}$ (%)	T (K)	P (bar)
1	2	0,25, 1, 2	0,5	750 - 1100	1,06
2	2	0,25, 1, 2	0,1	750 - 1100	10
3	2	1	0,5	750 - 1100	6
4	2	1	0,5	950 & 900	1,06 - 10

Nom de la molécule	Oxygène	CO	CO ₂	méthane	éthylène	acétylène
T (K)	750	1,03E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	800	9,92E-03	5,17E-05	0,00E+00	1,19E-05	0,00E+00
	850	9,39E-03	6,64E-04	1,37E-04	2,83E-05	8,39E-05
	900	7,11E-03	2,76E-03	3,74E-04	1,02E-04	1,75E-04
	950	5,01E-03	4,89E-03	1,17E-03	1,44E-04	1,95E-04
	1000	3,47E-03	5,21E-03	3,16E-03	6,60E-05	3,99E-05
	1050	2,35E-03	3,14E-03	5,59E-03	0,00E+00	0,00E+00
	1100	6,14E-04	5,74E-04	7,49E-03	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule	éthane	propylène	propadiène	propyne	acétaldéhyde	1-butène
T (K)	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	800	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	850	1,43E-06	1,04E-06	0,00E+00	2,26E-05	0,00E+00
	900	3,15E-06	5,18E-06	0,00E+00	3,37E-05	0,00E+00
	950	5,15E-06	3,94E-06	0,00E+00	2,15E-05	0,00E+00
	1000	1,43E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule	1,3-butadiène	Acroléine	1,3-cyclopentadiène	benzène	toluène	éthyl-benzène
T (K)	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,50E-04
	800	0,00E+00	0,00E+00	1,07E-05	1,14E-06	7,10E-04
	850	0,00E+00	1,93E-05	3,03E-05	8,34E-06	3,40E-04
	900	2,20E-06	2,53E-05	2,50E-06	5,24E-05	8,30E-05
	950	1,47E-06	1,17E-05	0,00E+00	3,69E-05	5,37E-06
	1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,53E-05	0,00E+00
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule	styrène	cumène	benzaldéhyde	α -méthylstyrène	2-propényl-benzène	2-phényl-acétaldéhyde
T (K)	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	800	7,29E-05	1,51E-06	8,97E-05	1,26E-06	8,99E-07
	850	1,37E-04	4,98E-06	1,10E-04	1,22E-05	3,95E-06
	900	1,42E-04	4,53E-06	1,11E-04	1,36E-05	2,43E-06
	950	4,19E-05	1,87E-06	4,44E-05	7,46E-06	0,00E+00
	1000	4,15E-06	0,00E+00	4,93E-06	1,53E-06	0,00E+00
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		2-méthyl-phénol	acétophénone
T (K)	750	0,00E+00	0,00E+00
	800	2,62E-06	4,57E-06
	850	2,57E-05	1,17E-05
	900	3,16E-05	2,07E-05
	950	2,57E-05	1,87E-05
	1000	3,00E-06	3,08E-06
	1050	0,00E+00	0,00E+00
	1100	0,00E+00	0,00E+00

Annexe B3: Résultats de l'étude de l'oxydation de l'éthyl-benzène en réacteur auto-agité par jets gazeux (Expérience 4/4)

Expérience	τ (s)	ϕ	xéthyl-benzène (%)	T (K)	P (bar)
1	2	0,25, 1, 2	0,5	750 - 1100	1,06
2	2	0,25, 1, 2	0,1	750 - 1100	10
3	2	1	0,5	750 - 1100	6
4	2	1	0,5	950 & 900	1,06 - 10

A 950 K :

Nom de la molécule		Oxygène	CO	CO ₂	méthane	éthylène	acétylène
P (bar)	1,06	3,49E-02	1,34E-02	1,99E-03	8,90E-04	4,77E-04	1,01E-03
	2	3,04E-02	1,84E-02	4,35E-03	5,67E-04	5,86E-04	8,06E-04
	3	2,90E-02	1,86E-02	6,08E-03	2,73E-04	4,31E-04	5,08E-04
	4	2,66E-02	1,87E-02	6,78E-03	1,39E-04	3,80E-04	3,99E-04
	5	2,54E-02	1,84E-02	8,72E-03	8,48E-05	3,28E-04	3,08E-04
	6	2,52E-02	1,83E-02	9,35E-03	4,38E-05	2,96E-04	2,59E-04
	7	2,28E-02	1,96E-02	1,00E-02	2,85E-05	3,04E-04	2,46E-04
	8	2,43E-02	1,79E-02	9,98E-03	2,71E-05	2,49E-04	1,91E-04
	9	1,63E-02	9,59E-03	2,02E-02	2,34E-05	1,06E-04	6,97E-05
	10	8,85E-03	3,01E-03	2,96E-02	1,25E-05	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		éthane	propylène	propadiène	propyne	acétaldéhyde	1-butène
P (bar)	1,06	2,14E-05	2,39E-05	5,07E-06	1,20E-05	7,50E-05	3,59E-06
	2	2,16E-05	1,81E-05	4,55E-06	9,91E-06	8,50E-05	2,06E-06
	3	1,35E-05	1,13E-05	3,10E-06	6,67E-06	7,65E-05	8,23E-07
	4	1,04E-05	9,02E-06	2,28E-06	5,10E-06	6,24E-05	4,12E-07
	5	7,58E-06	6,74E-06	5,17E-07	4,22E-06	5,49E-05	0,00E+00
	6	6,01E-06	5,70E-06	0,00E+00	3,63E-06	4,47E-05	0,00E+00
	7	5,58E-06	5,39E-06	0,00E+00	2,75E-06	4,22E-05	0,00E+00
	8	3,86E-06	4,04E-06	0,00E+00	2,26E-06	3,20E-05	0,00E+00
	9	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,82E-05	0,00E+00
	10	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		1,3-butadiène	Acroléine	1,3-cyclopentadiène	benzène	toluène
P (bar)	1,06	1,42E-05	4,61E-05	1,27E-05	3,13E-04	3,28E-05
	2	1,03E-05	5,30E-05	7,41E-06	2,89E-04	2,53E-05
	3	6,02E-06	4,22E-05	4,75E-06	1,86E-04	1,61E-05
	4	4,33E-06	3,33E-05	3,08E-06	1,43E-04	1,21E-05
	5	2,79E-06	2,97E-05	2,00E-06	1,23E-04	1,00E-05
	6	1,91E-06	2,26E-05	1,25E-06	9,38E-05	7,43E-06
	7	1,18E-06	1,87E-05	0,00E+00	9,26E-05	6,34E-06
	8	0,00E+00	1,36E-05	0,00E+00	7,26E-05	4,51E-06
	9	0,00E+00	2,86E-06	0,00E+00	2,65E-05	1,14E-06
	10	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		styrène	cumène	benzaldéhyde	α -méthylstyrène	2-propényl-benzène	2-phényl-acétaldéhyde
P (bar)	1,06	6,44E-04	7,37E-06	2,28E-04	6,51E-06	1,12E-06	4,40E-05
	2	5,88E-04	8,04E-06	3,87E-04	5,35E-06	1,39E-06	8,76E-05
	3	4,02E-04	5,06E-06	3,68E-04	3,64E-06	1,17E-06	5,53E-05
	4	2,93E-04	3,47E-06	3,04E-04	4,99E-06	9,43E-07	5,59E-05
	5	2,10E-04	2,67E-06	2,47E-04	3,41E-06	4,49E-07	5,43E-05
	6	1,19E-04	0,00E+00	2,00E-04	0,00E+00	0,00E+00	4,79E-05
	7	1,01E-04	0,00E+00	1,76E-04	0,00E+00	0,00E+00	4,17E-05
	8	6,98E-05	0,00E+00	1,35E-04	0,00E+00	0,00E+00	2,81E-05
	9	1,72E-05	0,00E+00	3,72E-05	0,00E+00	0,00E+00	2,00E-05
	10	2,99E-06	0,00E+00	2,13E-06	0,00E+00	0,00E+00	4,12E-06

Nom de la molécule		2-méthyl-phénol	acétophénone
P (bar)	1,06	2,94E-05	3,64E-05
	2	4,40E-05	4,46E-05
	3	1,57E-05	1,46E-05
	4	2,74E-05	3,31E-05
	5	1,97E-05	2,66E-05
	6	1,72E-05	2,38E-05
	7	1,45E-05	2,74E-05
	8	8,81E-06	2,08E-05
	9	6,93E-06	1,83E-05
	10	2,75E-06	6,63E-06

A 900 K :

Nom de la molécule		Oxygène	CO	CO ₂	méthane	éthylène	acétylène
P (bar)	1,06	5,06E-02	5,17E-03	1,00E-03	2,03E-03	2,15E-04	3,90E-04
	2	4,11E-02	6,28E-03	1,33E-03	1,52E-03	2,37E-04	4,18E-04
	3	4,11E-02	7,85E-03	1,44E-03	1,13E-03	2,83E-04	4,81E-04
	4	3,68E-02	1,14E-02	2,53E-03	8,66E-04	2,72E-04	3,47E-04
	5	3,42E-02	1,35E-02	3,46E-03	5,43E-04	3,03E-04	3,37E-04
	6	3,06E-02	1,66E-02	4,77E-03	3,14E-04	3,44E-04	3,41E-04
	7	2,86E-02	1,72E-02	6,66E-03	2,63E-04	3,07E-04	2,86E-04
	8	2,72E-02	1,86E-02	6,97E-03	2,99E-04	2,38E-04	2,20E-04
	9	2,43E-02	1,79E-02	9,54E-03	3,01E-04	2,60E-04	2,07E-04
	10	2,17E-02	1,51E-02	1,04E-02	2,91E-04	2,21E-04	1,78E-04

Nom de la molécule		éthane	propylène	propadiène	propyne	acétaldéhyde	1-butène
P (bar)	1,06	8,54E-06	1,24E-05	4,76E-06	7,40E-06	6,06E-05	1,57E-06
	2	8,87E-06	1,14E-05	4,35E-06	9,23E-06	8,17E-05	0,00E+00
	3	1,03E-05	1,35E-05	3,93E-06	1,08E-05	9,50E-05	0,00E+00
	4	6,87E-06	1,24E-05	2,90E-06	9,03E-06	9,88E-05	0,00E+00
	5	6,30E-06	1,14E-05	2,69E-06	8,05E-06	1,09E-04	0,00E+00
	6	7,30E-06	1,11E-05	1,76E-06	6,38E-06	1,08E-04	0,00E+00
	7	6,30E-06	8,50E-06	0,00E+00	6,08E-06	1,13E-04	0,00E+00
	8	4,29E-06	6,43E-06	0,00E+00	4,91E-06	1,03E-04	0,00E+00
	9	5,15E-06	5,39E-06	0,00E+00	3,53E-06	8,89E-05	0,00E+00
	10	4,01E-06	4,77E-06	0,00E+00	3,53E-06	9,28E-05	0,00E+00

Nom de la molécule		1,3-butadiène	Acroléine	1,3-cyclopentadiène	benzène	toluène
P (bar)	1,06	8,54E-06	4,50E-05	9,08E-06	1,55E-04	1,89E-05
	2	7,64E-06	5,90E-05	7,50E-06	1,33E-04	1,98E-05
	3	7,49E-06	6,93E-05	5,33E-06	1,47E-04	2,01E-05
	4	6,02E-06	7,29E-05	4,33E-06	1,52E-04	2,09E-05
	5	5,14E-06	7,20E-05	3,83E-06	1,71E-04	2,23E-05
	6	4,19E-06	6,55E-05	2,67E-06	1,62E-04	1,86E-05
	7	3,23E-06	6,15E-05	2,33E-06	1,36E-04	1,74E-05
	8	2,79E-06	5,84E-05	1,83E-06	1,10E-04	1,23E-05
	9	2,50E-06	5,45E-05	1,67E-06	1,04E-04	1,06E-05
	10	2,20E-06	4,52E-05	1,67E-06	9,05E-05	9,37E-06

Nom de la molécule		styrène	cumène	benzaldéhyde	α -méthylstyrène	2-propényl-benzène	2-phényl-acétaldéhyde
P (bar)	1,06	8,35E-04	6,11E-06	2,91E-04	2,09E-06	1,44E-06	1,12E-04
	2	9,37E-04	7,29E-06	3,83E-04	2,70E-05	2,34E-06	1,70E-04
	3	9,49E-04	7,73E-06	3,92E-04	3,07E-05	2,88E-06	2,06E-04
	4	8,86E-04	7,73E-06	5,00E-04	4,06E-05	3,77E-06	2,46E-04
	5	7,62E-04	7,91E-06	7,28E-04	3,62E-05	4,04E-06	2,56E-04
	6	5,84E-04	7,42E-06	7,61E-04	3,50E-05	4,36E-06	2,92E-04
	7	5,58E-04	5,95E-06	3,98E-04	3,68E-05	2,97E-06	2,21E-04
	8	4,86E-04	4,62E-06	2,76E-04	4,02E-05	1,89E-06	1,44E-04
	9	4,04E-04	3,82E-06	2,49E-04	3,60E-05	1,53E-06	7,87E-05
	10	3,53E-04	2,93E-06	1,93E-04	3,19E-05	1,35E-06	7,32E-05

Nom de la molécule		2-méthyl-phénol	acétophénone
P (bar)	1,06	3,09E-05	3,11E-05
	2	3,97E-05	4,33E-05
	3	4,15E-05	5,13E-05
	4	4,72E-05	7,62E-05
	5	5,42E-05	8,24E-05
	6	6,43E-05	9,08E-05
	7	6,38E-05	8,20E-05
	8	6,41E-05	7,67E-05
	9	6,40E-05	4,94E-05
	10	6,40E-05	4,10E-05

Annexes C1 et C2

Résultats de l'étude de l'oxydation du *n*-butyl-benzène en RPA

Annexe C1: Résultats de l'étude de l'oxydation du *n*-butyl-benzène en réacteur auto-agité par jets gazeux (Expérience 1/2)

Expérience	τ (s)	ϕ	$X_{n\text{-butyl-benzène}}$ (%)	T (K)	P (bar)
1	2	0,25, 1, 2	0,4	500 - 1100	1,06
2	2	0,25, 1, 2	0,08	550 - 1100	10

Nom de la molécule		Oxygène			Monoxyde de carbone			Dioxyde de carbone		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	550		1,97E-01	2,68E-02			0,00E+00			0,00E+00
	575									
	600	4,97E-02	1,97E-01	2,64E-02	0,00E+00	5,35E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	625	4,91E-02			0,00E+00			0,00E+00		
	650	5,09E-02	1,98E-01	2,71E-02	0,00E+00	1,07E-04	0,00E+00	0,00E+00	2,91E-04	0,00E+00
	675	5,00E-02			0,00E+00			0,00E+00		
	700	5,01E-02	1,89E-01	2,67E-02	4,69E-05	8,02E-05	0,00E+00	0,00E+00	9,45E-05	0,00E+00
	725	4,69E-02			7,40E-05			0,00E+00		
	750	4,90E-02	1,94E-01	2,64E-02	1,85E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,72E-05
	775	4,97E-02			1,73E-04			5,78E-04		
	800	4,79E-02	1,82E-01	2,60E-02	3,63E-04	0,00E+00	1,07E-04	7,12E-04	0,00E+00	2,83E-04
	825	4,70E-02			3,33E-04			9,56E-04		
	850	4,72E-02	1,83E-01	2,52E-02	4,93E-04	2,41E-04	1,34E-04	1,67E-03	8,50E-04	3,31E-04
	875	4,55E-02			1,06E-03			1,51E-03		
	900	3,67E-02	1,79E-01	2,27E-02	6,36E-03	1,10E-02	1,68E-03	2,62E-03	4,58E-03	4,25E-04
	925	3,41E-02			9,64E-03			2,89E-03		
	950	3,29E-02	1,78E-01	1,65E-02	1,19E-02	1,43E-02	8,08E-03	4,00E-03	1,43E-02	1,50E-03
	975	3,06E-02			1,38E-02			4,43E-03		
	1000	2,25E-02	1,64E-01	1,37E-02	1,61E-02	9,04E-03	1,55E-02	9,01E-03	2,37E-02	2,67E-03
	1025	1,91E-02			5,43E-02			1,83E-02		
	1050	1,00E-02	1,41E-01	7,66E-03	4,00E-03	5,35E-04	1,44E-02	2,60E-02	3,73E-02	5,29E-03
	1075	5,69E-03			2,59E-03			3,16E-02		
	1100	3,53E-03	1,34E-01	2,66E-03	7,65E-04	0,00E+00	1,18E-02	3,44E-02	4,00E-02	8,95E-03

Nom de la molécule		<i>n</i> -butyl-benzène			méthane			éthylène		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	550	4,22E-03	3,92E-03	4,14E-03			0,00E+00			
	575	4,14E-03								
	600	4,18E-03	3,67E-03	4,12E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,04E-06	0,00E+00	3,33E-06
	625	3,80E-03			0,00E+00			6,07E-06		
	650	3,64E-03	3,27E-03	3,86E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,57E-06	0,00E+00	1,76E-05
	675	3,82E-03			0,00E+00			6,68E-06		
	700	4,14E-03	3,67E-03	3,95E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,35E-06	0,00E+00	2,03E-05
	725	4,19E-03			0,00E+00			1,12E-05		
	750	4,21E-03	3,74E-03	3,99E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,37E-05	0,00E+00	2,73E-05
	775	4,14E-03			0,00E+00			2,25E-05		
	800	3,90E-03	3,57E-03	3,93E-03	5,52E-06	4,57E-05	0,00E+00	3,45E-05	3,79E-05	5,36E-05
	825	3,47E-03			2,21E-05			5,59E-05		
	850	2,83E-03	2,42E-03	3,30E-03	6,23E-05	2,05E-04	2,77E-05	2,01E-04	6,61E-04	2,76E-04
	875	2,34E-03			9,10E-05			6,19E-04		
	900	1,36E-03	6,01E-04	1,65E-03	3,01E-04	4,57E-05	1,10E-04	1,53E-03	3,00E-04	8,12E-04
	925	6,16E-04			3,99E-04			1,44E-03		
	950	2,99E-04	4,40E-05	5,15E-04	4,07E-04	1,90E-05	4,67E-04	1,21E-03	1,57E-04	1,66E-03
	975	2,21E-04			3,92E-04			7,51E-04		
	1000	4,52E-05	0,00E+00	1,07E-04	3,09E-04	0,00E+00	7,47E-04	6,05E-04	4,59E-05	1,61E-03
	1025	7,08E-06								
	1050	4,15E-06	0,00E+00	1,37E-05	7,83E-05	0,00E+00	5,57E-04	2,12E-04	0,00E+00	7,34E-04
	1075	7,15E-07			4,86E-05			1,33E-04		
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,32E-04	0,00E+00	0,00E+00	2,55E-04

Nom de la molécule		acétylène			éthane			propylène		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	550									0,00E+00
	575							4,11E-06		
	600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,65E-06	9,20E-06	9,20E-06
	625	0,00E+00			0,00E+00			1,81E-05		
	650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,40E-05	2,02E-05	3,09E-05
	675	0,00E+00			0,00E+00			2,73E-05		
	700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,57E-05	2,57E-05	2,92E-05
	725	0,00E+00			0,00E+00			1,83E-05		
	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,03E-05	2,02E-05	3,00E-05
	775	0,00E+00			0,00E+00			2,48E-05		
	800	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,74E-05	2,74E-05	3,95E-05
	825	0,00E+00			0,00E+00			6,57E-05		
	850	0,00E+00	1,15E-05	3,35E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,70E-06	9,14E-05	2,37E-04	1,08E-04
	875	0,00E+00			3,20E-06			3,00E-04		
	900	1,46E-05	4,82E-05	1,54E-05	1,92E-05	5,41E-06	1,08E-05	3,99E-04	1,77E-04	1,96E-04
	925	3,13E-05			2,42E-05			2,55E-04		
	950	1,39E-05	1,00E-05	7,06E-05	2,36E-05	0,00E+00	3,68E-05	1,41E-04	2,28E-05	1,75E-04
	975	8,92E-06			1,95E-05			6,61E-05		
	1000	1,76E-05	4,85E-06	9,31E-05	1,60E-05	0,00E+00	5,27E-05	4,58E-05	4,05E-06	7,26E-05
	1025							4,52E-05		
	1050	1,18E-05	0,00E+00	5,69E-05	8,16E-06	0,00E+00	3,95E-05	1,25E-05	0,00E+00	1,73E-05
	1075	5,49E-06			6,70E-06			4,11E-06		
	1100	0,00E+00	0,00E+00	3,35E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,97E-05	0,00E+00	0,00E+00	3,68E-06

Nom de la molécule		propadiène			propyne			acétaldéhyde		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	550							0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575							0,00E+00		
	600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,09E-05	9,23E-05	2,65E-05
	625	0,00E+00			0,00E+00			4,03E-05		
	650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,72E-05	1,61E-04	3,53E-05
	675	0,00E+00			0,00E+00			4,55E-05		
	700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,74E-05	7,26E-05	1,71E-05
	725	0,00E+00			0,00E+00			2,22E-05		
	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,28E-05	3,63E-05	1,50E-05
	775	0,00E+00			0,00E+00			1,23E-05		
	800	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,40E-05	3,73E-05	1,19E-05
	825	0,00E+00			0,00E+00			3,50E-05		
	850	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,62E-05	6,54E-05	1,30E-05
	875	0,00E+00			0,00E+00			5,84E-05		
	900	2,95E-06	2,42E-06	1,73E-06	2,08E-06	7,16E-06	2,57E-06	8,23E-05	7,73E-05	3,79E-05
	925	3,15E-06			3,78E-06			7,94E-05		
	950	2,16E-06	0,00E+00	3,46E-06	1,89E-06	0,00E+00	6,97E-06	5,20E-05	1,35E-05	6,22E-05
	975	0,00E+00			0,00E+00			3,04E-05		
	1000	0,00E+00	0,00E+00	1,73E-06	0,00E+00	0,00E+00	5,51E-06	2,10E-05	5,19E-06	3,63E-05
	1025	0,00E+00			0,00E+00			1,52E-05		
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,84E-06	7,01E-06	0,00E+00	7,78E-06
	1075	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00		
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		1-butène			1,3-butadiène			2-propenal		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	550		0,00E+00							
	575									
	600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	625	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00		
	650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	675	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00		
	700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	725	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00		
	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	775	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00		
	800	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	825	1,87E-06			0,00E+00			3,45E-06		
	850	5,36E-06	6,66E-06	2,53E-06	0,00E+00	2,74E-06	0,00E+00	6,61E-06	2,31E-05	5,16E-06
	875	7,36E-06			1,29E-06			1,15E-05		
	900	1,15E-05	5,86E-06	7,46E-06	6,46E-06	6,86E-06	4,80E-06	4,03E-05	3,70E-05	2,61E-05
	925	7,61E-06			7,37E-06			3,60E-05		
	950	4,12E-06	0,00E+00	7,86E-06	4,91E-06	1,78E-06	1,33E-05	2,53E-05	5,46E-06	4,16E-05
	975	2,12E-06			3,62E-06			1,44E-05		
	1000	1,50E-06	0,00E+00	3,33E-06	1,81E-06	0,00E+00	1,37E-05	8,34E-06	0,00E+00	1,52E-05
	1025	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00		
	1050	0,00E+00	0,00E+00	1,33E-06	0,00E+00	0,00E+00	8,09E-06	0,00E+00	0,00E+00	3,94E-06
	1075	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00		
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,74E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		propanal			benzène			toluène		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	550									
	575									
	600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	625	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00		
	650	0,00E+00	8,64E-06	4,03E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	675	3,55E-06			0,00E+00			0,00E+00		
	700	3,83E-06	4,32E-06	2,88E-06	2,85E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	725	0,00E+00			1,30E-06			0,00E+00		
	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,42E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	775	0,00E+00			1,66E-06			0,00E+00		
	800	2,73E-06	4,90E-06	0,00E+00	1,90E-06	2,38E-06	2,38E-06	1,02E-06	1,02E-06	1,02E-06
	825	5,46E-06			3,44E-06			2,03E-06		
	850	6,28E-06	9,51E-06	2,88E-06	9,25E-06	4,98E-05	2,11E-05	4,47E-06	1,92E-05	8,48E-06
	875	6,83E-06			4,39E-05			1,65E-05		
	900	6,01E-06	5,19E-06	4,61E-06	1,93E-04	9,70E-05	6,78E-05	5,09E-05	1,69E-05	2,37E-05
	925	4,37E-06			1,98E-04			3,62E-05		
	950	0,00E+00	0,00E+00	3,46E-06	1,66E-04	1,70E-05	2,09E-04	2,43E-05	2,15E-06	4,58E-05
	975	0,00E+00			1,35E-04			2,07E-05		
	1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,07E-04	7,63E-06	2,70E-04	1,49E-05	1,02E-06	4,24E-05
	1025	0,00E+00			4,77E-05			9,25E-06		
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,65E-05	0,00E+00	1,41E-04	8,13E-06	0,00E+00	2,18E-05
	1075	0,00E+00			3,62E-05			4,47E-06		
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,68E-05	0,00E+00	0,00E+00	7,46E-06

Nom de la molécule		éthyl-benzène			styrène			2-propényl-benzène		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	550				0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00			
	575				6,85E-06					
	600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,45E-05	5,96E-05	2,24E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	625	0,00E+00			3,12E-05			0,00E+00		
	650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,30E-05	8,72E-05	3,99E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	675	0,00E+00			3,04E-05			0,00E+00		
	700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,66E-05	6,95E-05	3,97E-05	0,00E+00	1,45E-06	1,45E-06
	725	0,00E+00			2,01E-05			0,00E+00		
	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,98E-05	4,07E-05	4,53E-06	0,00E+00	1,04E-06	1,04E-06
	775	0,00E+00			2,79E-05			0,00E+00		
	800	5,07E-06	1,79E-06	0,00E+00	3,08E-05	8,39E-05	2,84E-05	0,00E+00	8,03E-07	2,97E-06
	825	1,18E-05			8,66E-05			0,00E+00		
	850	1,52E-05	1,21E-05	9,47E-06	1,56E-04	7,50E-04	3,48E-04	1,44E-06	6,57E-05	5,45E-05
	875	2,34E-05			3,80E-04			5,76E-06		
	900	5,16E-05	1,34E-05	2,97E-05	8,52E-04	3,38E-04	4,86E-04	3,47E-05	2,80E-05	5,82E-05
	925	3,91E-05			4,73E-04			3,86E-05		
	950	2,79E-05	1,79E-06	5,34E-05	2,62E-04	4,14E-05	5,02E-04	1,77E-05	4,02E-06	3,48E-05
	975	1,73E-05			1,73E-04			1,01E-05		
	1000	1,22E-05	0,00E+00	4,64E-05	8,28E-05	1,12E-05	2,61E-04	4,96E-06	1,21E-06	9,96E-06
	1025	7,83E-06			3,06E-05			3,44E-06		
	1050	5,34E-06	0,00E+00	2,33E-05	3,21E-05	0,00E+00	6,34E-05	0,00E+00	0,00E+00	2,01E-06
	1075	2,22E-06			1,23E-05			0,00E+00		
	1100	0,00E+00	0,00E+00	1,79E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,12E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		benzaldéhyde			benzofurane			phénol		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	550	0,00E+00	0,00E+00	8,34E-06	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575									
	600	2,13E-05	2,12E-04	5,36E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	625	2,88E-05			0,00E+00			0,00E+00		
	650	4,63E-05	1,30E-04	9,53E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	675	4,51E-05			0,00E+00			0,00E+00		
	700	5,61E-05	1,11E-04	8,28E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,65E-06	0,00E+00
	725	3,95E-05			0,00E+00			0,00E+00		
	750	3,02E-05	7,78E-05	1,23E-05	0,00E+00	1,04E-05	0,00E+00	0,00E+00	2,65E-06	0,00E+00
	775	3,70E-05			0,00E+00			0,00E+00		
	800	3,24E-05	1,41E-04	6,65E-05	0,00E+00	7,25E-06	2,07E-06	0,00E+00	2,65E-06	0,00E+00
	825	3,24E-05			0,00E+00			0,00E+00		
	850	6,25E-05	5,27E-04	2,44E-04	0,00E+00	7,46E-05	1,61E-05	0,00E+00	1,85E-05	4,63E-06
	875	1,79E-04			5,47E-06			4,88E-06		
	900	3,21E-04	2,00E-04	3,93E-04	2,33E-04	2,33E-04	1,14E-04	2,40E-05	3,97E-05	2,58E-05
	925	2,76E-04			2,23E-04			2,74E-05		
	950	1,82E-04	3,58E-05	4,11E-04	1,30E-04	3,11E-05	3,71E-04	2,50E-05	9,27E-06	6,69E-05
	975	9,48E-05			5,80E-05			1,57E-05		
	1000	4,66E-05	4,77E-05	1,01E-04	1,57E-05	1,04E-05	1,21E-04	1,01E-05	3,97E-06	2,25E-05
	1025	4,54E-05			1,57E-05			7,77E-06		
	1050	1,54E-05	0,00E+00	3,78E-05	2,06E-05	0,00E+00	7,56E-05	5,27E-06	0,00E+00	1,32E-05
	1075	8,06E-06			1,56E-05			3,43E-06		
	1100	0,00E+00	0,00E+00	5,60E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,58E-05	0,00E+00	0,00E+00	4,63E-06

Nom de la molécule		1-propèn-yl-benzène			indane			indène		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	550		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	575							0,00E+00		
	600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	625	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00		
	650	0,00E+00	1,61E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	675	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00		
	700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	725	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00		
	750	0,00E+00	8,03E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	775	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00		
	800	0,00E+00	1,61E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,59E-06	0,00E+00	0,00E+00	8,03E-07	0,00E+00
	825	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00		
	850	0,00E+00	1,18E-05	2,65E-06	0,00E+00	2,38E-06	1,35E-06	0,00E+00	1,22E-05	5,46E-06
	875	2,24E-06			0,00E+00			0,00E+00		
	900	4,00E-06	2,73E-06	4,58E-06	7,91E-07	2,15E-06	3,18E-06	1,02E-05	1,11E-05	2,30E-05
	925	2,80E-06			2,21E-06			1,32E-05		
	950	2,00E-06	0,00E+00	3,62E-06	1,82E-06	7,94E-07	5,16E-06	1,14E-05	1,61E-06	3,57E-05
	975	1,36E-06			8,70E-07			8,48E-06		
	1000	0,00E+00	0,00E+00	1,37E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,67E-06	1,76E-06	0,00E+00	1,31E-05
	1025	0,00E+00			0,00E+00			1,20E-06		
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,27E-06	9,59E-07	0,00E+00	6,51E-06
	1075	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00		
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		benzèneacétaldéhyde			Phénol, 2-méthyl			acétophénone		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	550		3,35E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	
	575									
	600	0,00E+00	1,87E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	625	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00		
	650	0,00E+00	1,56E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	675	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00		
	700	0,00E+00	9,50E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	725	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00		
	750	0,00E+00	4,47E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	775	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00		
	800	0,00E+00	1,01E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,09E-06	2,25E-06
	825	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00		
	850	1,78E-06	1,08E-04	1,91E-05	0,00E+00	2,79E-06	1,90E-06	0,00E+00	1,20E-05	5,72E-06
	875	3,56E-06			0,00E+00			0,00E+00		
	900	6,60E-05	5,30E-05	5,84E-05	4,63E-06	8,27E-06	1,01E-05	1,22E-05	1,17E-05	1,32E-05
	925	2,86E-05			8,54E-06			1,44E-05		
	950	1,69E-05	5,14E-06	5,66E-05	1,19E-05	0,00E+00	1,47E-05	1,39E-05	2,04E-06	1,60E-05
	975	2,49E-06			5,51E-06			6,61E-06		
	1000	2,31E-06	4,47E-06	4,58E-06	3,20E-06	0,00E+00	7,49E-06	3,15E-06	0,00E+00	5,41E-06
	1025	1,51E-06			1,96E-06			2,03E-06		
	1050	0,00E+00	0,00E+00	3,02E-06	1,07E-06	0,00E+00	5,47E-06	1,22E-06	0,00E+00	4,09E-06
	1075	0,00E+00			8,90E-07			0,00E+00		
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,55E-06

Nom de la molécule		2-butényl-benzène			1-butényl-benzène			3-butényl-benzène		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	550		0,00E+00			3,49E-06	0,00E+00		0,00E+00	
	575									
	600	0,00E+00	4,27E-06		0,00E+00	3,08E-05	2,09E-06		5,10E-06	
	625	0,00E+00			0,00E+00					
	650	0,00E+00	1,01E-05		1,62E-05	4,14E-05	1,22E-05		7,62E-06	
	675	0,00E+00			2,20E-05					
	700	0,00E+00	9,30E-06		2,51E-05	3,73E-05	6,57E-06		6,22E-06	
	725	0,00E+00			2,78E-05					
	750	0,00E+00	4,69E-06		1,29E-05	3,96E-06	8,74E-06		3,39E-06	
	775	0,00E+00			2,09E-05					
	800	1,94E-06	1,15E-05		3,21E-05	3,81E-05	1,39E-05		7,40E-06	
	825	2,30E-06			3,78E-05					
	850	2,66E-06	2,07E-05		4,00E-05	4,81E-05	4,28E-05		1,45E-05	
	875	3,31E-06			1,80E-05					
	900	2,95E-06	1,06E-05		1,06E-05	1,21E-05	2,27E-05		2,81E-06	
	925	1,51E-06			5,03E-06					
	950	0,00E+00			0,00E+00		8,23E-06			
	975	0,00E+00			0,00E+00					
	1000	0,00E+00			0,00E+00		0,00E+00			
	1025	0,00E+00			0,00E+00					
	1050	0,00E+00			0,00E+00		0,00E+00			
	1075	0,00E+00			0,00E+00					
	1100	0,00E+00			0,00E+00		0,00E+00			

Nom de la molécule		tétraline			1,4-dihydronaphtalène			naphtalène		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	550		0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00	
	575									
	600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	625	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00		
	650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	675	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00		
	700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	725	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00		
	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	775	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00		
	800	0,00E+00	8,01E-06	0,00E+00	0,00E+00	4,48E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,79E-06	0,00E+00
	825	2,56E-06			1,37E-06			1,99E-06		
	850	8,33E-06	4,62E-05	2,22E-05	7,40E-06	3,50E-05	7,94E-06	2,41E-05	3,97E-05	6,22E-06
	875	1,17E-05			9,99E-06			2,71E-05		
	900	1,61E-05	6,36E-06	2,35E-05	1,14E-05	5,49E-06	1,70E-05	3,44E-05	2,24E-05	4,54E-05
	925	8,04E-06			4,74E-06			2,50E-05		
	950	4,98E-06	0,00E+00	1,88E-05	2,44E-06	0,00E+00	1,63E-05	1,35E-05	1,50E-06	8,72E-05
	975	1,49E-06			3,59E-07			9,96E-06		
	1000	0,00E+00	0,00E+00	1,22E-05	0,00E+00	0,00E+00	9,24E-06	2,99E-06	0,00E+00	7,71E-05
	1025	0,00E+00			0,00E+00			1,78E-06		
	1050	0,00E+00	0,00E+00	7,15E-07	0,00E+00	0,00E+00	7,22E-07	1,78E-06	0,00E+00	1,75E-05
	1075	0,00E+00			0,00E+00			7,12E-07		
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Annexe C2: Résultats de l'étude de l'oxydation du *n*-butyl-benzène en réacteur auto-agité par jets gazeux (Expérience 2/2)

Expérience	τ (s)	ϕ	X _{<i>n</i>-butyl-benzène} (%)	T (K)	P (bar)
1	2	0,25, 1, 2	0,4	500 - 1100	1,06
2	2	0,25, 1, 2	0,08	550 - 1100	10

Nom de la molécule		Oxygène			Monoxyde de carbone			Dioxyde de carbone		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	550	1,05E-02	4,32E-02	5,25E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	1,07E-02	4,31E-02	5,33E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	600	1,07E-02	4,30E-02	5,27E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	625	1,05E-02	4,32E-02	5,23E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	650	1,06E-02	4,37E-02	4,93E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	700	1,07E-02	4,35E-02	5,50E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	750	1,06E-02	4,39E-02	5,12E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	800	1,07E-02	4,21E-02	5,31E-03	7,55E-05	2,38E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	850	8,97E-03	4,06E-02	4,63E-03	1,11E-03	1,99E-03	5,76E-04	1,90E-04	6,29E-04	0,00E+00
	900	8,19E-03	3,89E-02	3,36E-03	2,46E-03	3,46E-03	1,77E-03	5,23E-04	1,52E-03	0,00E+00
	950	6,39E-03	3,71E-02	2,73E-03	3,10E-03	3,04E-03	2,64E-03	1,68E-03	2,68E-03	7,49E-04
	1000	5,71E-03	3,66E-02	1,69E-03	2,90E-03	2,31E-03	3,32E-03	2,68E-03	4,07E-03	1,11E-03
	1050	4,38E-03	3,41E-02	9,99E-04	2,31E-03	1,91E-03	3,97E-03	4,12E-03	5,36E-03	1,50E-03
	1100	2,62E-03	3,40E-02	5,50E-04	1,33E-03	1,55E-03	4,47E-03	5,47E-03	6,10E-03	1,15E-03

Nom de la molécule		<i>n</i> -butyl-benzène			méthane			éthylène		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	550	8,16E-04	8,11E-04	8,15E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	8,18E-04	7,42E-04	7,99E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	600	7,98E-04	7,19E-04	8,25E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	625	8,01E-04	7,12E-04	8,00E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	650	8,11E-04	7,64E-04	8,21E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	700	8,29E-04	7,98E-04	7,98E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	750	7,98E-04	7,13E-04	8,07E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	800	4,89E-04	4,09E-04	5,69E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,73E-05	7,46E-05	3,06E-05
	850	1,62E-04	8,16E-05	2,81E-04	3,44E-05	2,38E-05	2,99E-05	2,76E-04	1,86E-04	2,44E-04
	900	6,72E-05	5,68E-05	8,72E-05	6,27E-05	2,99E-05	9,65E-05	2,51E-04	1,30E-04	3,46E-04
	950	3,97E-05	2,16E-05	5,12E-05	5,38E-05	1,66E-05	1,23E-04	1,37E-04	5,56E-05	3,23E-04
	1000	1,27E-05	8,48E-06	2,74E-05	2,50E-05	1,11E-05	1,80E-04	4,89E-05	1,90E-05	2,97E-04
	1050	4,40E-06	3,44E-06	6,64E-06	1,28E-05	0,00E+00	1,75E-04	1,38E-05	3,73E-06	2,49E-04
	1100	6,96E-06	4,72E-06	3,68E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,47E-04	0,00E+00	0,00E+00	1,73E-04

Nom de la molécule		acétylène			éthane			propylène		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	625	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,69E-06	0,00E+00
	650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,07E-06	0,00E+00
	800	0,00E+00	1,81E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,89E-05	3,46E-05	1,60E-05
	850	7,23E-06	8,68E-06	4,88E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,86E-06	6,47E-05	3,28E-05	6,74E-05
	900	1,01E-05	9,40E-06	9,94E-06	2,86E-06	0,00E+00	8,59E-06	3,17E-05	1,55E-05	5,70E-05
	950	7,41E-06	6,51E-06	9,58E-06	3,43E-06	0,00E+00	1,29E-05	1,22E-05	6,22E-06	2,72E-05
	1000	3,62E-06	2,89E-06	1,14E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,14E-05	4,15E-06	0,00E+00	1,06E-05
	1050	2,17E-06	9,04E-07	1,12E-05	0,00E+00	0,00E+00	9,73E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,28E-06
	1100	0,00E+00	0,00E+00	1,25E-05	0,00E+00	0,00E+00	9,44E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		propadiène			propyne			acétaldéhyde		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,37E-05	0,00E+00
	600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,18E-05	0,00E+00
	625	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,47E-05	0,00E+00
	650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,05E-05	0,00E+00
	700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	800	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,71E-05	3,75E-05	0,00E+00
	850	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,92E-05	3,75E-05	2,59E-05
	900	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,16E-06	0,00E+00	2,36E-06	2,26E-05	2,04E-05	3,26E-05
	950	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,99E-05	7,73E-06	1,82E-05
	1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,83E-06
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		1-butène			1,3-butadiène			2-propenal		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	625	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	800	2,63E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,47E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,42E-05	6,93E-06	0,00E+00
	850	2,80E-06	0,00E+00	2,30E-06	2,35E-06	0,00E+00	7,35E-07	2,47E-05	1,69E-05	1,42E-05
	900	1,65E-06	0,00E+00	2,63E-06	1,62E-06	0,00E+00	1,91E-06	1,39E-05	8,74E-06	2,17E-05
	950	0,00E+00	0,00E+00	1,81E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,20E-06	1,02E-05	4,22E-06	1,30E-05
	1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,50E-06	3,31E-06	0,00E+00	4,22E-06
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,62E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,47E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		propanal			benzène			toluène		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	0,00E+00	4,01E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	600	0,00E+00	7,44E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	625	0,00E+00	5,15E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	650	0,00E+00	1,43E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,33E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,14E-06	0,00E+00
	800	0,00E+00	3,72E-06	0,00E+00	3,60E-06	1,29E-05	3,73E-06	2,40E-06	7,88E-06	2,63E-06
	850	4,01E-06	3,43E-06	0,00E+00	2,57E-05	2,04E-05	2,25E-05	8,91E-06	4,23E-06	1,18E-05
	900	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,77E-05	1,45E-05	5,86E-05	6,17E-06	2,63E-06	1,49E-05
	950	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,87E-05	6,93E-06	4,80E-05	2,74E-06	0,00E+00	9,94E-06
	1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,13E-06	2,67E-06	5,48E-05	1,14E-06	0,00E+00	6,97E-06
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,80E-06	0,00E+00	3,73E-05	0,00E+00	0,00E+00	3,54E-06
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,21E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,94E-06

Nom de la molécule		éthyl-benzène			styrène			2-propényl-benzène		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,62E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,96E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	625	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,39E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,47E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,72E-06	4,66E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,47E-06	1,61E-05	3,44E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,33E-06
	800	8,80E-06	5,20E-06	6,90E-06	6,38E-05	9,11E-05	7,80E-05	1,97E-05	1,35E-05	2,21E-05
	850	1,05E-05	6,40E-06	1,23E-05	8,16E-05	7,17E-05	1,05E-04	4,13E-05	1,56E-05	6,21E-05
	900	7,60E-06	2,70E-06	1,32E-05	6,78E-05	3,45E-05	9,31E-05	1,97E-05	1,08E-05	5,80E-05
	950	6,10E-06	0,00E+00	1,20E-05	3,79E-05	1,44E-05	5,85E-05	8,26E-06	0,00E+00	1,91E-05
	1000	2,30E-06	0,00E+00	8,50E-06	1,68E-05	3,75E-06	3,66E-05	2,53E-06	0,00E+00	3,20E-06
	1050	0,00E+00	0,00E+00	2,80E-06	1,11E-06	0,00E+00	1,34E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,24E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		benzaldéhyde			indane			indène		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	0,00E+00	1,56E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	600	0,00E+00	3,31E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	625	0,00E+00	3,52E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	650	0,00E+00	2,61E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	700	1,73E-06	6,26E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	750	4,66E-06	2,63E-05	4,26E-06	0,00E+00	8,89E-07	0,00E+00	0,00E+00	9,88E-07	0,00E+00
	800	8,41E-05	1,42E-04	4,92E-05	0,00E+00	2,75E-06	0,00E+00	8,99E-07	6,56E-06	1,35E-06
	850	1,23E-04	1,36E-04	8,41E-05	2,84E-06	3,29E-06	1,78E-06	7,73E-06	5,66E-06	1,27E-05
	900	1,29E-04	9,49E-05	1,05E-04	2,84E-06	1,87E-06	4,89E-06	8,90E-06	4,13E-06	1,31E-05
	950	7,58E-05	4,11E-05	9,60E-05	1,87E-06	1,33E-06	3,55E-06	3,41E-06	2,16E-06	1,16E-05
	1000	3,55E-05	1,24E-05	6,58E-05	8,89E-07	0,00E+00	1,42E-06	1,35E-06	0,00E+00	5,48E-06
	1050	4,13E-06	0,00E+00	1,80E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,89E-06
	1100	0,00E+00	0,00E+00	5,06E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		benzèneacétaldéhyde			Phénol, 2-méthyl			acétophénone		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	0,00E+00	1,25E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	600	0,00E+00	4,00E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	625	0,00E+00	3,75E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	650	0,00E+00	1,37E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	750	4,12E-06	3,87E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,37E-06	0,00E+00	1,14E-06	4,57E-06	0,00E+00
	800	7,62E-06	6,62E-06	5,87E-06	1,62E-06	2,25E-06	2,62E-06	3,20E-06	8,11E-06	3,88E-06
	850	9,25E-06	1,06E-05	1,34E-05	1,56E-05	8,00E-06	9,25E-06	1,14E-05	8,80E-06	6,85E-06
	900	9,12E-06	6,75E-06	1,39E-05	1,37E-05	3,37E-06	1,50E-05	1,13E-05	4,80E-06	1,12E-05
	950	8,12E-06	4,00E-06	1,07E-05	5,87E-06	1,62E-06	1,37E-05	6,97E-06	3,08E-06	1,07E-05
	1000	3,75E-06	1,37E-06	5,37E-06	2,50E-06	0,00E+00	8,62E-06	3,77E-06	1,26E-06	6,51E-06
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,37E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,40E-06
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,25E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		2-butényl-benzène			1-butényl-benzène			3-butényl-benzène		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	0,00E+00	4,44E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,10E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	600	0,00E+00	8,40E-06	0,00E+00	0,00E+00	6,62E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	625	0,00E+00	6,54E-06	0,00E+00	0,00E+00	8,00E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	650	0,00E+00	4,12E-06	0,00E+00	0,00E+00	5,49E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	700	0,00E+00	8,89E-07	0,00E+00	0,00E+00	3,23E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	750	8,08E-07	2,02E-06	8,08E-07	2,58E-06	1,02E-05	1,62E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	800	4,44E-06	4,20E-06	3,07E-06	1,27E-05	1,23E-05	8,08E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	850	3,07E-06	3,55E-06	4,28E-06	1,06E-05	1,20E-05	7,92E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	900	1,13E-06	1,70E-06	1,86E-06	1,94E-06	2,67E-06	2,99E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	950	0,00E+00	8,08E-07	1,13E-06	8,08E-07	8,89E-07	1,21E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		tétraline			1,4-dihydronaphtalène			naphtalène		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	625	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	750	0,00E+00	1,60E-06	0,00E+00	0,00E+00	8,08E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	800	3,36E-06	8,56E-06	4,16E-06	1,13E-06	5,65E-06	8,08E-07	9,60E-07	1,04E-05	8,00E-07
	850	8,08E-06	2,72E-06	1,05E-05	7,11E-06	8,89E-06	4,85E-06	1,76E-05	2,04E-05	9,76E-06
	900	4,32E-06	1,76E-06	9,52E-06	2,75E-06	1,45E-06	5,25E-06	1,13E-05	7,84E-06	3,27E-05
	950	1,28E-06	0,00E+00	2,88E-06	8,08E-07	0,00E+00	1,37E-06	4,32E-06	3,04E-06	1,04E-05
	1000	0,00E+00	0,00E+00	1,12E-06	0,00E+00	0,00E+00	8,08E-07	2,08E-06	0,00E+00	6,24E-06
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,44E-06
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,20E-06

Annexe D

Résultats de l'étude de l'oxydation du *n*-hexyl-benzène en RPA

Annexe D: Résultats de l'étude de l'oxydation du *n*-hexyl-benzène en réacteur auto-agité par jets gazeux

Expérience	τ (s)	ϕ	$X_{n\text{-hexyl-benzène}}$ (%)	T (K)	P (bar)
1	2	1	0,33	500 - 1100	1,06

Nom de la molécule	oxygène	CO	CO ₂	méthane	éthylène	acétylène
T (K)	500	5,70E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	5,71E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	5,64E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	5,48E-02	1,54E-04	1,33E-04	0,00E+00	8,98E-06
	600	5,49E-02	4,92E-04	2,01E-04	0,00E+00	2,76E-05
	625	5,57E-02	5,03E-04	2,28E-04	0,00E+00	4,23E-05
	650	5,50E-02	2,11E-04	1,92E-04	0,00E+00	3,16E-05
	675	5,67E-02	1,26E-04	9,46E-05	0,00E+00	1,86E-05
	700	5,65E-02	5,22E-05	5,58E-05	0,00E+00	1,10E-05
	725	5,67E-02	4,12E-05	5,34E-05	0,00E+00	1,13E-05
	750	5,69E-02	3,02E-05	4,61E-05	0,00E+00	1,76E-05
	775	5,72E-02	8,24E-05	7,28E-05	5,14E-06	7,35E-05
	800	5,68E-02	2,11E-04	1,36E-04	2,26E-05	3,69E-04
	825	5,50E-02	1,24E-03	2,11E-04	9,92E-05	1,24E-03
	850	5,21E-02	3,51E-03	4,05E-04	2,34E-04	2,14E-03
	875	4,91E-02	6,44E-03	6,38E-04	3,81E-04	2,71E-03
	900	4,22E-02	1,19E-02	1,51E-03	5,37E-04	2,77E-03
	925	3,60E-02	1,73E-02	2,96E-03	7,57E-04	2,84E-03
	950	3,27E-02	1,98E-02	4,67E-03	7,30E-04	2,22E-03
	975	2,89E-02	2,07E-02	7,34E-03	6,26E-04	1,56E-03
	1000	2,01E-02	1,47E-02	1,81E-02	3,05E-04	9,83E-04
	1025	1,53E-02	1,12E-02	2,48E-02	2,33E-04	5,60E-04
	1050	9,75E-03	6,47E-03	3,16E-02	1,38E-04	3,35E-04
	1075	5,03E-03	2,22E-03	3,84E-02	1,01E-04	2,82E-04
	1100	4,38E-03	1,57E-03	3,86E-02	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule	éthane	propylène	propadiène	propyne	Oxirane	acétaldéhyde
T (K)	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,09E-05
	575	0,00E+00	3,49E-06	0,00E+00	0,00E+00	5,60E-05
	600	0,00E+00	1,21E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,22E-04
	625	0,00E+00	1,82E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,06E-04
	650	0,00E+00	1,62E-05	0,00E+00	0,00E+00	6,28E-05
	675	0,00E+00	1,14E-05	0,00E+00	0,00E+00	3,84E-05
	700	0,00E+00	7,17E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,76E-05
	725	0,00E+00	7,91E-06	0,00E+00	0,00E+00	9,34E-06
	750	0,00E+00	8,83E-06	0,00E+00	0,00E+00	6,74E-06
	775	0,00E+00	2,54E-05	0,00E+00	0,00E+00	9,34E-06
	800	0,00E+00	8,96E-05	0,00E+00	0,00E+00	2,75E-05
	825	6,22E-06	2,23E-04	0,00E+00	2,20E-06	1,97E-05
	850	1,30E-05	2,75E-04	1,90E-06	5,32E-06	3,88E-05
	875	2,19E-05	2,68E-04	2,42E-06	7,71E-06	3,30E-05
	900	2,97E-05	1,78E-04	3,29E-06	8,99E-06	2,37E-05
	925	4,14E-05	1,60E-04	3,12E-06	9,54E-06	1,97E-05
	950	4,49E-05	1,01E-04	2,60E-06	7,16E-06	1,16E-05
	975	4,60E-05	6,40E-05	2,08E-06	5,69E-06	5,79E-06
	1000	2,24E-05	4,05E-05	0,00E+00	4,04E-06	0,00E+00
	1025	1,81E-05	1,54E-05	0,00E+00	2,39E-06	0,00E+00
	1050	1,32E-05	5,33E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1075	7,84E-06	2,21E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		1-butène	1,3-butadiène	éthanol	oxétane	acroléine	propanal
T (K)	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,92E-06
	575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,05E-06	2,40E-05
	600	4,53E-06	0,00E+00	1,03E-05	3,19E-06	1,19E-05	4,69E-05
	625	7,19E-06	0,00E+00	1,03E-05	4,05E-06	1,43E-05	4,34E-05
	650	7,46E-06	0,00E+00	4,96E-06	0,00E+00	6,71E-06	2,20E-05
	675	7,19E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,96E-06	1,39E-05
	700	6,26E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,37E-06
	725	6,52E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,34E-06
	750	7,72E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	775	1,93E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,08E-06
	800	5,59E-05	6,17E-06	5,38E-06	0,00E+00	7,01E-06	1,04E-05
	825	1,14E-04	2,88E-05	1,65E-05	9,85E-06	5,00E-05	2,20E-05
	850	9,85E-05	4,02E-05	1,53E-05	1,13E-05	6,16E-05	1,74E-05
	875	8,38E-05	4,28E-05	9,93E-06	1,04E-05	6,28E-05	1,22E-05
	900	4,11E-05	3,04E-05	4,14E-06	8,40E-06	5,46E-05	6,66E-06
	925	3,28E-05	2,87E-05	0,00E+00	7,53E-06	4,60E-05	5,21E-06
	950	1,78E-05	1,82E-05	0,00E+00	4,34E-06	3,02E-05	3,19E-06
	975	9,45E-06	1,36E-05	0,00E+00	0,00E+00	2,19E-05	0,00E+00
	1000	4,79E-06	1,12E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,37E-05	0,00E+00
	1025	1,33E-06	5,90E-06	0,00E+00	0,00E+00	4,88E-06	0,00E+00
	1050	0,00E+00	4,66E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1075	0,00E+00	2,61E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		acétone	1-pentène	cyclopentadiène	Benzène	toluène	Ethyl-benzène	styrène
T (K)	500	1,94E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,59E-05	0,00E+00
	525	1,13E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,23E-06	0,00E+00
	550	2,03E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,45E-05	9,13E-06
	575	2,95E-05	6,15E-06	0,00E+00	2,02E-06	0,00E+00	2,64E-05	6,12E-05
	600	3,65E-05	1,32E-05	0,00E+00	7,30E-06	0,00E+00	7,47E-05	2,51E-04
	625	2,92E-05	2,38E-05	0,00E+00	1,17E-05	0,00E+00	6,58E-05	4,61E-04
	650	1,62E-05	3,29E-05	0,00E+00	5,95E-06	1,73E-06	9,77E-06	1,36E-04
	675	2,06E-05	3,36E-05	0,00E+00	5,39E-06	1,16E-06	1,56E-05	2,27E-04
	700	2,11E-05	2,59E-05	0,00E+00	6,96E-06	1,73E-06	2,13E-05	1,58E-04
	725	2,64E-05	2,13E-05	0,00E+00	2,92E-06	1,64E-06	2,03E-05	1,33E-04
	750	1,33E-05	1,97E-05	0,00E+00	2,36E-06	2,50E-06	1,68E-05	1,34E-04
	775	1,94E-05	4,35E-05	0,00E+00	5,95E-06	3,66E-06	1,38E-05	2,55E-04
	800	2,09E-05	1,05E-04	0,00E+00	1,72E-05	8,47E-06	1,19E-05	4,67E-04
	825	2,69E-05	2,24E-04	3,58E-06	4,63E-05	1,81E-05	2,32E-05	8,15E-04
	850	2,06E-05	1,57E-04	7,15E-06	8,31E-05	2,73E-05	3,76E-05	8,74E-04
	875	1,65E-05	1,12E-04	8,80E-06	1,15E-04	3,26E-05	3,66E-05	7,68E-04
	900	3,62E-05	5,48E-05	7,84E-06	1,39E-04	2,55E-05	5,47E-05	4,08E-04
	925	2,66E-05	4,29E-05	7,15E-06	1,70E-04	2,67E-05	4,26E-05	3,30E-04
	950	2,43E-05	2,15E-05	5,23E-06	1,44E-04	1,74E-05	3,07E-05	1,81E-04
	975	1,10E-05	9,34E-06	4,81E-06	1,30E-04	1,72E-05	2,26E-05	1,85E-04
	1000	7,82E-06	2,96E-06	3,34E-06	6,02E-05	1,15E-05	6,40E-06	6,36E-05
	1025	8,40E-06	0,00E+00	3,71E-06	6,19E-05	7,89E-06	6,23E-06	4,01E-05
	1050	7,53E-06	0,00E+00	1,51E-06	2,22E-05	2,31E-06	1,77E-06	1,22E-05
	1075	7,24E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,12E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Annexes E1, E2 et E3

Résultats de l'étude de l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane en RPA

Annexe E1: Résultats de l'étude de l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane en réacteur auto-agité par jets gazeux (Expérience 1/2)

Expérience	τ (s)	ϕ	$X_{\text{éthyl-cyclohexane}}$ (%)	T (K)	P (bar)
1	2	0,25, 1, 2	0,5	500 - 1100	1,06
2	2	0,25, 1, 2	0,1	525 - 1050	10
3	2	1	0,5	850 & 800	1 - 10

Nom de la molécule		oxygène			monoxyde de carbone			dioxyde de carbone		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	500	6,03E-02	2,26E-01	3,02E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	5,92E-02	2,27E-01		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	550	5,94E-02	2,29E-01	2,99E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	5,82E-02	2,22E-01	2,98E-02	3,18E-04	8,62E-04	0,00E+00	1,28E-04	0,00E+00	0,00E+00
	600	5,60E-02	2,15E-01	2,67E-02	2,09E-03	4,42E-03	9,25E-04	3,83E-04	1,77E-03	2,30E-04
	625	5,47E-02	2,09E-01	2,71E-02	2,80E-03	6,97E-03	9,25E-04	6,13E-04	2,30E-03	0,00E+00
	650	5,73E-02	2,14E-01	3,00E-02	1,27E-03	6,74E-03	0,00E+00	3,06E-04	1,64E-03	0,00E+00
	675	5,91E-02	2,15E-01		0,00E+00	4,19E-03		0,00E+00	9,96E-04	
	700	5,92E-02	2,20E-01	3,00E-02	0,00E+00	1,86E-03	0,00E+00	0,00E+00	4,80E-04	0,00E+00
	725	5,93E-02	2,22E-01		0,00E+00	4,05E-04		0,00E+00	2,60E-04	
	750	6,00E-02	2,23E-01	3,03E-02	0,00E+00	1,73E-04	0,00E+00	0,00E+00	1,79E-04	0,00E+00
	775	6,11E-02	2,23E-01		0,00E+00	2,89E-04		0,00E+00	1,84E-04	
	800	5,92E-02	2,19E-01	3,00E-02	1,16E-04	1,79E-03	5,78E-05	1,53E-04	3,06E-04	0,00E+00
	825	5,60E-02	2,08E-01	2,65E-02	3,01E-03	6,51E-03	1,82E-03	3,58E-04	1,10E-03	0,00E+00
	850	5,10E-02	2,02E-01	2,61E-02	7,31E-03	1,41E-02	2,43E-03	1,02E-03	1,99E-03	0,00E+00
	875	4,59E-02	1,92E-01	2,29E-02	1,27E-02	1,93E-02	5,18E-03	1,40E-03	4,65E-03	4,60E-04
	900	4,17E-02	1,87E-01	1,99E-02	1,64E-02	2,22E-02	8,53E-03	2,15E-03	7,41E-03	7,41E-04
	925	3,82E-02	1,79E-01		1,93E-02	2,19E-02		2,91E-03	1,28E-02	
	950	3,54E-02	1,76E-01	1,65E-02	2,13E-02	1,80E-02	1,27E-02	4,93E-03	1,96E-02	1,35E-03
	975	3,02E-02	1,68E-01		2,21E-02	1,37E-02		6,66E-03	2,75E-02	
	1000	2,47E-02	1,65E-01	1,31E-02	2,13E-02	1,09E-02	1,67E-02	1,17E-02	3,21E-02	2,12E-03
	1025	1,54E-02	1,62E-01	1,10E-02	7,81E-03	1,79E-03	1,94E-02	2,73E-02	4,07E-02	2,60E-03
	1050	1,03E-02	1,60E-01	9,03E-03	4,31E-03	2,60E-04	2,13E-02	3,37E-02	4,09E-02	3,45E-03
	1075	5,29E-03	1,60E-01	6,40E-03	2,60E-03	0,00E+00	2,43E-02	3,75E-02	4,20E-02	4,14E-03
	1100	2,49E-03	1,60E-01	3,65E-03	0,00E+00	0,00E+00	2,51E-02	3,95E-02	4,17E-02	5,59E-03

Nom de la molécule		méthane			éthylène			acétylène		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,98E-06	1,96E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	600	0,00E+00	5,14E-06	0,00E+00	6,69E-05	7,92E-05	4,06E-05	0,00E+00	1,67E-06	0,00E+00
	625	0,00E+00	5,65E-06	0,00E+00	1,35E-04	1,63E-04	6,62E-05	0,00E+00	1,67E-06	0,00E+00
	650	0,00E+00	6,17E-06	0,00E+00	1,30E-04	2,49E-04	0,00E+00	0,00E+00	2,51E-06	0,00E+00
	675	0,00E+00	5,14E-06		3,99E-06	2,81E-04		0,00E+00	1,67E-06	
	700	0,00E+00	6,17E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,03E-04	0,00E+00	0,00E+00	1,67E-06	0,00E+00
	725	0,00E+00	5,14E-06		0,00E+00	7,02E-05		0,00E+00	0,00E+00	
	750	0,00E+00	5,14E-06	0,00E+00	3,33E-06	4,13E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	775	0,00E+00	7,71E-06		3,29E-05	7,29E-05		0,00E+00	0,00E+00	
	800	4,11E-05	6,06E-05	1,90E-05	2,73E-04	5,02E-04	7,39E-05	0,00E+00	5,36E-06	0,00E+00
	825	3,50E-04	2,61E-04	3,59E-04	1,59E-03	1,43E-03	1,47E-03	2,01E-05	1,81E-05	0,00E+00
	850	7,68E-04	5,43E-04	5,35E-04	2,96E-03	2,23E-03	1,91E-03	2,91E-05	3,95E-05	1,46E-05
	875	1,09E-03	6,56E-04	1,04E-03	3,50E-03	2,27E-03	3,22E-03	4,84E-05	5,16E-05	3,15E-05
	900	1,27E-03	5,86E-04	1,40E-03	3,69E-03	1,90E-03	3,89E-03	6,41E-05	4,59E-05	5,46E-05
	925	1,43E-03	4,59E-04		3,57E-03	1,21E-03		7,31E-05	3,65E-05	
	950	1,35E-03	2,19E-04	1,94E-03	2,92E-03	5,76E-04	4,30E-03	7,53E-05	1,54E-05	9,89E-05
	975	1,16E-03	1,45E-04		2,10E-03	3,38E-04		6,03E-05	1,14E-05	
	1000	7,99E-04	1,05E-04	2,78E-03	1,51E-03	1,57E-04	4,80E-03	4,95E-05	7,03E-06	1,64E-04
	1025	6,31E-04	0,00E+00	3,17E-03	1,27E-03	0,00E+00	4,69E-03	4,64E-05	0,00E+00	1,87E-04
	1050	3,48E-04	0,00E+00	2,94E-03	8,45E-04	0,00E+00	3,45E-03	4,23E-05	0,00E+00	1,58E-04
	1075	1,69E-04	0,00E+00	3,17E-03	3,15E-04	0,00E+00	2,94E-03	1,36E-05	0,00E+00	1,65E-04
	1100	0,00E+00	0,00E+00	3,77E-03	0,00E+00	0,00E+00	2,43E-03	0,00E+00	0,00E+00	1,91E-04

Nom de la molécule		éthane			propylène			oxirane		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,84E-06	0,00E+00	1,43E-05	2,70E-05	0,00E+00
	600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,36E-06	4,78E-06	4,97E-06	1,26E-04	1,34E-04	5,45E-05
	625	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,51E-05	1,05E-05	8,64E-06	1,94E-04	2,08E-04	6,11E-05
	650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,53E-05	1,73E-05	0,00E+00	7,65E-05	1,95E-04	0,00E+00
	675	0,00E+00	0,00E+00		1,84E-06	2,32E-05		0,00E+00	1,22E-04	
	700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,97E-05	0,00E+00	0,00E+00	4,62E-05	0,00E+00
	725	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	8,46E-06		0,00E+00	9,90E-06	
	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,88E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	775	0,00E+00	0,00E+00		4,41E-06	8,28E-06		0,00E+00	5,50E-06	
	800	2,70E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,76E-05	5,26E-05	6,80E-06	8,80E-06	3,41E-05	0,00E+00
	825	1,43E-05	5,41E-06	2,49E-05	1,67E-04	1,39E-04	1,54E-04	5,50E-05	8,47E-05	3,85E-05
	850	5,00E-05	1,51E-05	4,00E-05	2,96E-04	1,65E-04	2,16E-04	1,06E-04	1,08E-04	4,90E-05
	875	7,57E-05	1,89E-05	9,06E-05	2,82E-04	1,36E-04	3,70E-04	8,97E-05	8,47E-05	5,67E-05
	900	9,11E-05	1,84E-05	1,34E-04	2,56E-04	1,06E-04	4,03E-04	7,48E-05	4,62E-05	5,56E-05
	925	1,00E-04	1,38E-05		2,16E-04	6,03E-05		4,51E-05	2,15E-05	
	950	8,22E-05	6,76E-06	1,73E-04	1,51E-04	3,38E-05	3,41E-04	2,86E-05	6,60E-06	2,86E-05
	975	7,35E-05	4,06E-06		1,22E-04	2,02E-05		1,49E-05	0,00E+00	
	1000	6,41E-05	2,70E-06	2,05E-04	1,10E-04	5,15E-06	2,49E-04	6,60E-06	0,00E+00	1,16E-05
	1025	5,81E-05	0,00E+00	2,05E-04	7,85E-05	0,00E+00	1,78E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1050	4,41E-05	0,00E+00	1,61E-04	4,36E-05	0,00E+00	9,18E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1075	2,00E-05	0,00E+00	1,39E-04	5,88E-06	0,00E+00	5,39E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1100	0,00E+00	0,00E+00	1,16E-04	0,00E+00	0,00E+00	2,24E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		acétaldéhyde			1-butène			1,3-butadiène		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	1,04E-04	1,64E-04	0,00E+00	1,46E-06	1,60E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	600	2,90E-04	3,08E-04	1,56E-04	6,39E-06	2,82E-06	5,06E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	625	2,71E-04	3,40E-04	1,30E-04	1,13E-05	5,33E-06	8,12E-06	1,51E-06	0,00E+00	0,00E+00
	650	1,93E-04	3,53E-04	0,00E+00	1,25E-05	1,01E-05	0,00E+00	2,19E-06	3,15E-06	0,00E+00
	675	1,76E-05	3,16E-04		0,00E+00	1,38E-05		0,00E+00	3,98E-06	
	700	0,00E+00	2,21E-04	0,00E+00	0,00E+00	1,38E-05	0,00E+00	0,00E+00	6,04E-06	0,00E+00
	725	0,00E+00	8,82E-05		0,00E+00	5,86E-06		0,00E+00	3,70E-06	
	750	0,00E+00	5,29E-05	0,00E+00	0,00E+00	3,46E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,19E-06	0,00E+00
	775	1,50E-05	6,48E-05		0,00E+00	3,86E-06		0,00E+00	4,25E-06	
	800	6,69E-05	1,88E-04	1,40E-05	9,32E-06	2,32E-05	2,26E-06	1,34E-05	2,56E-05	4,25E-06
	825	2,26E-04	2,94E-04	1,02E-04	4,83E-05	4,10E-05	4,57E-05	7,75E-05	5,84E-05	8,04E-05
	850	2,87E-04	2,61E-04	1,47E-04	6,67E-05	3,32E-05	6,07E-05	1,25E-04	6,30E-05	1,25E-04
	875	2,33E-04	1,92E-04	1,89E-04	4,75E-05	2,26E-05	9,53E-05	1,18E-04	5,51E-05	2,05E-04
	900	1,93E-04	1,33E-04	1,68E-04	3,94E-05	2,04E-05	7,83E-05	1,08E-04	5,07E-05	2,12E-04
	925	1,46E-04	7,62E-05		3,12E-05	1,12E-05		1,01E-04	3,47E-05	
	950	1,00E-04	4,10E-05	1,32E-04	2,06E-05	8,12E-06	5,38E-05	8,08E-05	2,63E-05	2,04E-04
	975	6,22E-05	1,56E-05		1,60E-05	3,06E-06		6,58E-05	1,52E-05	
	1000	4,77E-05	7,78E-06	8,30E-05	2,10E-05	0,00E+00	3,99E-05	5,45E-05	1,37E-06	2,08E-04
	1025	2,28E-05	0,00E+00	5,91E-05	1,48E-05	0,00E+00	2,18E-05	4,80E-05	0,00E+00	1,56E-04
	1050	1,40E-05	0,00E+00	3,06E-05	5,59E-06	0,00E+00	1,16E-05	4,58E-05	0,00E+00	9,75E-05
	1075	2,59E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,99E-06	2,47E-06	0,00E+00	4,92E-05
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,20E-06	0,00E+00	0,00E+00	3,90E-05

Nom de la molécule		2-butène (cis ou trans)			2-butène (cis ou trans)			1-butyne		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	625	1,47E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	675	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	725	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	775	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	800	0,00E+00	2,96E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,82E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,20E-06	0,00E+00
	825	7,62E-06	6,35E-06	6,63E-06	5,93E-06	5,50E-06	4,57E-06	1,44E-06	1,91E-06	0,00E+00
	850	9,73E-06	5,64E-06	8,89E-06	9,31E-06	5,36E-06	6,07E-06	1,67E-06	1,56E-06	0,00E+00
	875	9,88E-06	3,39E-06	1,14E-05	7,20E-06	4,51E-06	1,04E-05	1,20E-06	1,20E-06	1,67E-06
	900	5,22E-06	2,40E-06	1,11E-05	5,64E-06	3,53E-06	1,06E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,79E-06
	925	3,81E-06	1,41E-06		5,22E-06	2,26E-06		0,00E+00	0,00E+00	
	950	3,10E-06	0,00E+00	8,47E-06	3,53E-06	0,00E+00	8,61E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,27E-06
	975	2,40E-06	0,00E+00		2,54E-06	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	1000	2,68E-06	0,00E+00	5,93E-06	3,53E-06	0,00E+00	6,49E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,79E-06
	1025	1,83E-06	0,00E+00	4,09E-06	2,54E-06	0,00E+00	5,08E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,44E-06
	1050	0,00E+00	0,00E+00	2,40E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,40E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,20E-06
	1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,69E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		éthanol			oxétane			acroléine		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,19E-06	5,79E-06	0,00E+00
	600	7,07E-06	5,90E-06	0,00E+00	4,13E-06	3,03E-06	0,00E+00	2,03E-05	1,91E-05	9,85E-06
	625	6,68E-06	7,86E-06	0,00E+00	4,95E-06	6,33E-06	0,00E+00	2,66E-05	2,69E-05	1,27E-05
	650	0,00E+00	6,68E-06	0,00E+00	3,03E-06	6,47E-06	0,00E+00	1,85E-05	3,33E-05	0,00E+00
	675	0,00E+00	6,29E-06		0,00E+00	7,15E-06		0,00E+00	3,45E-05	
	700	0,00E+00	3,93E-06	0,00E+00	0,00E+00	4,95E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,26E-05	0,00E+00
	725	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	6,37E-06	
	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,05E-06	0,00E+00
	775	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	6,95E-06	
	800	0,00E+00	5,50E-06	0,00E+00	0,00E+00	7,70E-06	0,00E+00	1,27E-05	3,74E-05	0,00E+00
	825	9,43E-06	1,61E-05	3,93E-06	1,27E-05	1,46E-05	7,43E-06	7,10E-05	7,36E-05	5,27E-05
	850	1,73E-05	1,61E-05	8,25E-06	1,49E-05	1,46E-05	1,21E-05	9,99E-05	7,53E-05	6,34E-05
	875	1,26E-05	1,14E-05	6,29E-06	1,29E-05	1,02E-05	1,32E-05	8,66E-05	5,71E-05	8,80E-05
	900	8,25E-06	5,90E-06	5,11E-06	9,35E-06	7,98E-06	1,02E-05	7,41E-05	4,00E-05	8,63E-05
	925	5,11E-06	0,00E+00		6,60E-06	4,68E-06		5,39E-05	2,35E-05	
	950	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,68E-06	2,75E-06	6,33E-06	3,65E-05	1,33E-05	5,59E-05
	975	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		2,03E-05	8,98E-06	
	1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,03E-06	1,62E-05	0,00E+00	2,69E-05
	1025	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,07E-05	0,00E+00	1,62E-05
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,90E-06	0,00E+00	6,95E-06
	1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		propanal			acétone			1,3-cyclopentadiène		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	0,00E+00	0,00E+00		3,58E-06	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,40E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	9,63E-06	1,10E-05	0,00E+00	6,33E-06	1,29E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	600	3,82E-05	2,89E-05	1,98E-05	1,84E-05	2,04E-05	1,32E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	625	4,10E-05	3,77E-05	1,79E-05	1,95E-05	1,93E-05	1,13E-05	0,00E+00	1,15E-06	0,00E+00
	650	2,20E-05	4,02E-05	0,00E+00	1,35E-05	1,84E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,60E-06	0,00E+00
	675	0,00E+00	3,69E-05		0,00E+00	1,60E-05		0,00E+00	1,26E-06	
	700	0,00E+00	2,37E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,40E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,60E-06	0,00E+00
	725	0,00E+00	7,70E-06		0,00E+00	7,43E-06		0,00E+00	0,00E+00	
	750	0,00E+00	3,58E-06	0,00E+00	0,00E+00	7,43E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	775	0,00E+00	4,13E-06		0,00E+00	5,78E-06		0,00E+00	1,95E-06	
	800	7,70E-06	2,37E-05	0,00E+00	3,85E-06	1,40E-05	6,05E-06	3,21E-06	9,63E-06	0,00E+00
	825	3,27E-05	4,13E-05	1,90E-05	2,39E-05	2,67E-05	1,71E-05	3,14E-05	2,54E-05	2,76E-05
	850	3,74E-05	3,25E-05	1,98E-05	3,85E-05	3,96E-05	2,12E-05	5,88E-05	3,29E-05	3,90E-05
	875	2,23E-05	2,12E-05	2,26E-05	3,47E-05	2,81E-05	3,14E-05	4,76E-05	2,67E-05	6,26E-05
	900	2,34E-05	1,35E-05	1,84E-05	3,52E-05	2,12E-05	3,47E-05	4,61E-05	2,09E-05	6,29E-05
	925	1,38E-05	5,78E-06		2,78E-05	1,27E-05		3,68E-05	1,43E-05	
	950	7,15E-06	3,03E-06	1,32E-05	2,06E-05	8,80E-06	3,60E-05	2,81E-05	9,51E-06	5,39E-05
	975	4,40E-06	0,00E+00		1,10E-05	5,23E-06		1,96E-05	5,96E-06	
	1000	3,58E-06	0,00E+00	6,88E-06	1,38E-05	0,00E+00	2,26E-05	2,96E-05	0,00E+00	4,36E-05
	1025	0,00E+00	0,00E+00	3,58E-06	6,88E-06	0,00E+00	1,32E-05	2,26E-05	0,00E+00	3,53E-05
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,75E-06	0,00E+00	7,98E-06	1,10E-05	0,00E+00	2,37E-05
	1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,85E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,55E-05
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,75E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		1-butène, 3-méthyl			cyclopentène			1,3-cyclopentadiène (cis ou trans)		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	600	0,00E+00	0,00E+00	1,35E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	625	2,70E-06	1,12E-06	2,25E-06	2,02E-06	1,46E-06	1,91E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	650	2,92E-06	2,47E-06	0,00E+00	2,13E-06	1,91E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	675	0,00E+00	2,92E-06		0,00E+00	2,13E-06		0,00E+00	0,00E+00	
	700	0,00E+00	3,26E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,70E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,49E-06	0,00E+00
	725	0,00E+00	2,25E-06		0,00E+00	2,02E-06		0,00E+00	1,15E-06	
	750	0,00E+00	1,80E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,46E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,15E-06	0,00E+00
	775	0,00E+00	3,48E-06		0,00E+00	3,14E-06		0,00E+00	1,95E-06	
	800	6,29E-06	1,09E-05	1,46E-06	8,76E-06	1,34E-05	2,13E-06	1,24E-05	8,48E-06	5,85E-06
	825	1,74E-05	1,43E-05	1,73E-05	3,39E-05	2,16E-05	3,27E-05	4,51E-05	1,66E-05	5,91E-05
	850	2,61E-05	1,26E-05	1,93E-05	4,50E-05	1,92E-05	3,48E-05	5,94E-05	1,62E-05	7,63E-05
	875	1,84E-05	7,30E-06	2,52E-05	2,49E-05	1,19E-05	3,54E-05	4,32E-05	1,46E-05	8,91E-05
	900	1,75E-05	5,05E-06	3,11E-05	1,77E-05	7,30E-06	2,44E-05	3,71E-05	1,35E-05	7,41E-05
	925	1,58E-05	4,38E-06		1,26E-05	5,39E-06		3,05E-05	9,74E-06	
	950	1,22E-05	3,14E-06	2,30E-05	7,97E-06	3,59E-06	1,31E-05	2,17E-05	6,65E-06	4,38E-05
	975	9,21E-06	1,46E-06		4,49E-06	1,12E-06		1,34E-05	2,06E-06	
	1000	1,33E-05	0,00E+00	2,09E-05	4,49E-06	0,00E+00	5,73E-06	1,46E-05	0,00E+00	2,24E-05
	1025	9,88E-06	0,00E+00	1,46E-05	2,47E-06	0,00E+00	2,02E-06	7,57E-06	0,00E+00	1,11E-05
	1050	3,59E-06	0,00E+00	9,21E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,12E-06	1,83E-06	0,00E+00	4,24E-06
	1075	0,00E+00	0,00E+00	2,02E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		1,3-cyclopentadiène (cis ou trans)			butanal			2-butanone		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,57E-06	3,12E-06	0,00E+00	1,21E-05	1,23E-05	0,00E+00
	600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,03E-05	5,69E-06	6,42E-06	2,99E-05	1,96E-05	1,06E-05
	625	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,30E-05	9,35E-06	4,59E-06	3,19E-05	2,88E-05	7,52E-06
	650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,97E-06	9,72E-06	0,00E+00	1,06E-05	2,49E-05	0,00E+00
	675	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	1,08E-05		0,00E+00	2,20E-05	
	700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,50E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,28E-05	0,00E+00
	725	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	2,20E-06		0,00E+00	4,95E-06	
	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,20E-06	0,00E+00
	775	0,00E+00	1,15E-06		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	3,85E-06	
	800	6,76E-06	3,90E-06	3,21E-06	0,00E+00	3,12E-06	0,00E+00	0,00E+00	7,70E-06	0,00E+00
	825	2,40E-05	8,71E-06	3,21E-05	7,52E-06	5,50E-06	2,93E-06	1,19E-05	1,47E-05	7,34E-06
	850	3,22E-05	8,48E-06	4,23E-05	6,79E-06	6,42E-06	3,48E-06	1,36E-05	1,58E-05	8,25E-06
	875	2,33E-05	8,37E-06	4,96E-05	3,30E-06	2,11E-06	3,48E-06	9,35E-06	8,62E-06	1,05E-05
	900	2,13E-05	7,22E-06	4,15E-05	3,03E-06	0,00E+00	1,83E-06	7,34E-06	2,93E-06	1,32E-05
	925	1,69E-05	5,96E-06		2,57E-06	0,00E+00		3,12E-06	1,83E-06	
	950	1,19E-05	3,44E-06	2,44E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,83E-06	2,20E-06	0,00E+00	5,50E-06
	975	7,79E-06	1,26E-06		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	1000	8,02E-06	0,00E+00	1,27E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1025	4,93E-06	0,00E+00	6,19E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1050	0,00E+00	0,00E+00	2,29E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		1,3-pentadiène, 2-méthyl			Acide acétique			2-butenal		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,11E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,66E-04	3,88E-04	0,00E+00	0,00E+00	2,81E-06	0,00E+00
	600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,36E-04	3,42E-04	6,55E-05	6,38E-06	7,40E-06	4,59E-06
	625	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,90E-04	3,15E-04	2,64E-05	8,93E-06	9,69E-06	6,89E-06
	650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,60E-05	1,52E-04	0,00E+00	5,61E-06	9,69E-06	0,00E+00
	675	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	1,11E-04		0,00E+00	1,22E-05	
	700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,39E-05	0,00E+00	0,00E+00	7,40E-06	0,00E+00
	725	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	9,90E-06		0,00E+00	3,83E-06	
	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,55E-06	0,00E+00
	775	0,00E+00	1,04E-06		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	4,85E-06	
	800	9,49E-06	6,36E-06	2,66E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,22E-05	2,40E-05	1,12E-05
	825	2,41E-05	1,29E-05	2,48E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,62E-05	4,13E-05	6,99E-05
	850	2,36E-05	1,39E-05	2,31E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,88E-05	3,85E-05	9,36E-05
	875	1,25E-05	1,08E-05	1,92E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,55E-05	2,14E-05	1,02E-04
	900	6,93E-06	5,69E-06	1,18E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,26E-05	1,73E-05	7,45E-05
	925	5,98E-06	4,46E-06		0,00E+00	0,00E+00		2,75E-05	9,44E-06	
	950	4,17E-06	2,56E-06	4,08E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,76E-05	7,40E-06	3,52E-05
	975	3,13E-06	1,99E-06		0,00E+00	0,00E+00		1,10E-05	2,55E-06	
	1000	1,99E-06	0,00E+00	4,08E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,89E-06	0,00E+00	2,09E-05
	1025	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,34E-06	0,00E+00	9,18E-06
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,83E-06
	1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		benzène			1,3-cyclohexadiène			cyclohexène		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	500	0,00E+00	6,04E-06	6,16E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	0,00E+00	6,16E-06		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	550	0,00E+00	6,04E-06	6,16E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	5,18E-06	6,16E-06	6,16E-06	1,40E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,76E-06	5,27E-06	0,00E+00
	600	7,40E-06	7,52E-06	6,53E-06	5,61E-06	4,08E-06	1,03E-05	1,17E-05	1,25E-05	1,02E-05
	625	1,07E-05	1,55E-05	8,01E-06	7,91E-06	1,73E-05	1,40E-05	1,33E-05	2,39E-05	1,38E-05
	650	1,01E-05	1,71E-05	6,16E-06	7,91E-06	1,93E-05	0,00E+00	1,62E-05	1,88E-05	0,00E+00
	675	0,00E+00	2,10E-05		0,00E+00	2,36E-05		4,26E-06	2,61E-05	
	700	0,00E+00	1,50E-05	6,53E-06	0,00E+00	1,94E-05	0,00E+00	6,14E-06	2,91E-05	0,00E+00
	725	0,00E+00	8,88E-06		0,00E+00	7,78E-06		1,25E-06	2,92E-05	
	750	0,00E+00	7,40E-06	6,16E-06	0,00E+00	3,83E-06	0,00E+00	3,38E-06	3,07E-05	0,00E+00
	775	0,00E+00	9,74E-06		0,00E+00	7,91E-06		2,65E-05	5,10E-05	
	800	1,37E-05	4,64E-05	7,03E-06	1,80E-05	6,06E-05	3,32E-06	1,18E-04	1,14E-04	4,20E-05
	825	1,05E-04	1,39E-04	6,80E-05	6,43E-05	1,87E-04	4,96E-05	2,27E-04	1,24E-04	2,61E-04
	850	1,92E-04	2,12E-04	9,63E-05	4,99E-05	2,94E-04	5,42E-05	1,68E-04	8,37E-05	2,46E-04
	875	2,48E-04	2,24E-04	1,97E-04	3,74E-05	3,12E-04	6,15E-05	1,14E-04	6,11E-05	2,25E-04
	900	2,43E-04	1,65E-04	2,45E-04	2,87E-05	2,48E-04	4,80E-05	8,35E-05	4,69E-05	1,47E-04
	925	2,24E-04	1,01E-04		2,10E-05	1,59E-04		5,34E-05	3,13E-05	
	950	1,83E-04	5,23E-05	2,62E-04	1,73E-05	7,83E-05	2,56E-05	4,41E-05	1,86E-05	6,38E-05
	975	1,29E-04	3,61E-05		1,11E-05	5,42E-05		2,58E-05	3,26E-06	
	1000	1,29E-04	1,37E-05	2,70E-04	8,29E-06	2,46E-05	1,62E-05	1,25E-05	0,00E+00	3,06E-05
	1025	7,90E-05	0,00E+00	2,40E-04	5,74E-06	1,62E-05	9,18E-06	4,76E-06	0,00E+00	1,23E-05
	1050	4,49E-05	0,00E+00	1,91E-04	0,00E+00	0,00E+00	4,21E-06	0,00E+00	0,00E+00	3,51E-06
	1075	7,40E-06	0,00E+00	1,54E-04	0,00E+00	0,00E+00	2,17E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,25E-06
	1100	0,00E+00	0,00E+00	6,45E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		1-pentèn-3-one			pentanal			Cyclohexane, 1-méthyl		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	3,98E-06	1,27E-05	0,00E+00	4,25E-06	8,32E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	600	2,48E-05	2,39E-05	1,29E-05	1,92E-05	1,66E-05	1,48E-05	0,00E+00	0,00E+00	4,23E-06
	625	2,67E-05	3,76E-05	1,38E-05	1,83E-05	2,16E-05	1,26E-05	0,00E+00	0,00E+00	4,33E-06
	650	1,56E-05	2,94E-05	0,00E+00	1,15E-05	1,37E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	675	0,00E+00	2,52E-05		0,00E+00	1,31E-05		0,00E+00	0,00E+00	
	700	0,00E+00	2,18E-05	0,00E+00	0,00E+00	8,14E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	725	0,00E+00	4,93E-06		0,00E+00	2,22E-06		0,00E+00	0,00E+00	
	750	0,00E+00	2,28E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	775	0,00E+00	3,79E-06		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	800	2,09E-06	1,33E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,65E-06	4,42E-06	2,01E-06
	825	1,27E-05	2,18E-05	6,45E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,23E-05	5,39E-06	1,58E-06
	850	1,18E-05	1,48E-05	7,02E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,22E-05	4,23E-06	1,79E-05
	875	5,31E-06	1,10E-05	4,17E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,30E-06	3,28E-06	1,88E-05
	900	3,79E-06	2,66E-06	2,66E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,92E-06	2,75E-06	1,34E-05
	925	3,22E-06	3,03E-06		0,00E+00	0,00E+00		4,86E-06	2,11E-06	
	950	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,85E-06	4,75E-06	1,37E-06	6,23E-06
	975	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		2,32E-06	0,00E+00	
	1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,49E-06
	1025	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		Cyclohexène, 3-méthyl			Cyclohexène, 1-méthyl			toluène		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	0,00E+00	1,07E-06	0,00E+00	1,07E-06	1,61E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	600	0,00E+00	1,29E-06	0,00E+00	6,43E-06	4,82E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	625	0,00E+00	2,47E-06	1,07E-06	7,40E-06	5,68E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,07E-05	8,68E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	675	0,00E+00	0,00E+00		2,14E-06	1,15E-05		0,00E+00	0,00E+00	
	700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,41E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	725	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	1,47E-05		0,00E+00	0,00E+00	
	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,07E-06	1,41E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	775	0,00E+00	0,00E+00		8,36E-06	2,05E-05		0,00E+00	1,37E-06	
	800	1,61E-06	1,82E-06	1,18E-06	3,56E-05	4,11E-05	1,45E-05	0,00E+00	5,71E-06	0,00E+00
	825	9,33E-06	3,11E-06	1,78E-05	6,62E-05	4,00E-05	8,35E-05	1,37E-05	1,34E-05	1,12E-05
	850	1,17E-05	3,00E-06	2,26E-05	5,24E-05	2,62E-05	8,39E-05	2,29E-05	1,44E-05	1,55E-05
	875	1,04E-05	2,25E-06	2,60E-05	3,43E-05	1,81E-05	7,79E-05	2,02E-05	1,14E-05	2,41E-05
	900	8,90E-06	2,04E-06	1,80E-05	2,26E-05	1,29E-05	5,08E-05	1,92E-05	7,71E-06	2,83E-05
	925	6,54E-06	1,61E-06		1,55E-05	8,79E-06		1,60E-05	4,23E-06	
	950	4,72E-06	1,07E-06	6,32E-06	1,37E-05	5,04E-06	2,43E-05	1,18E-05	2,43E-06	2,17E-05
	975	2,25E-06	0,00E+00		9,97E-06	1,07E-06		8,35E-06	1,06E-06	
	1000	0,00E+00	0,00E+00	2,68E-06	3,97E-06	0,00E+00	1,55E-05	7,19E-06	0,00E+00	1,64E-05
	1025	0,00E+00	0,00E+00	1,07E-06	2,79E-06	0,00E+00	7,61E-06	4,65E-06	0,00E+00	1,39E-05
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,14E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		2-hexanone			Cyclohexane, éthényl			Cyclohexène, 4-éthyl		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	2,37E-06	2,96E-06	0,00E+00	4,12E-06	3,75E-06	0,00E+00	2,60E-05	2,54E-05	0,00E+00
	600	1,12E-05	5,92E-06	7,54E-06	8,80E-06	5,06E-06	9,92E-06	5,24E-05	3,22E-05	5,90E-06
	625	1,20E-05	1,02E-05	7,69E-06	1,26E-05	4,31E-06	1,25E-05	7,98E-05	4,56E-05	8,93E-05
	650	8,28E-06	1,14E-05	0,00E+00	1,49E-05	8,89E-06	0,00E+00	1,20E-04	7,13E-05	1,59E-06
	675	0,00E+00	1,39E-05		1,87E-06	1,38E-05		2,37E-05	1,23E-04	
	700	0,00E+00	5,92E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,72E-05	0,00E+00	4,21E-06	1,55E-04	0,00E+00
	725	0,00E+00	2,66E-06		0,00E+00	1,43E-05		4,21E-06	1,42E-04	
	750	0,00E+00	1,48E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,01E-05	0,00E+00	6,74E-06	9,98E-05	1,69E-06
	775	0,00E+00	1,48E-06		3,93E-06	1,37E-05		3,60E-05	1,32E-04	
	800	5,92E-06	5,92E-06	1,92E-06	1,19E-05	2,48E-05	3,28E-06	1,07E-04	2,10E-04	2,84E-05
	825	1,38E-05	8,88E-06	1,21E-05	1,71E-05	1,96E-05	1,28E-05	1,41E-04	1,67E-04	9,87E-05
	850	1,08E-05	4,29E-06	1,07E-05	7,12E-06	1,02E-05	9,92E-06	7,08E-05	7,69E-05	6,72E-05
	875	5,18E-06	3,99E-06	7,25E-06	2,53E-06	5,80E-06	6,18E-06	3,42E-05	4,36E-05	4,31E-05
	900	2,96E-06	1,63E-06	4,44E-06	0,00E+00	3,09E-06	2,72E-06	1,98E-05	2,55E-05	2,26E-05
	925	1,92E-06	0,00E+00		0,00E+00	1,59E-06		1,05E-05	8,80E-06	
	950	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,21E-06	6,18E-06	7,68E-06
	975	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		3,84E-06	9,36E-07	
	1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,50E-06	0,00E+00	2,90E-06
	1025	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,40E-06
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		E,2,4-Ethylidèncyclohexène			éthyl-benzène			E,2,3-Ethylidèncyclohexène		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	4,74E-06	6,54E-06	0,00E+00	2,77E-06	3,79E-06	0,00E+00	1,90E-06	2,37E-06	0,00E+00
	600	1,24E-05	9,20E-06	7,49E-06	5,36E-06	7,30E-06	2,50E-06	3,79E-06	4,17E-06	2,09E-06
	625	9,96E-06	9,48E-06	6,45E-06	8,97E-06	1,05E-05	3,42E-06	8,25E-06	4,93E-06	2,09E-06
	650	7,97E-06	5,78E-06	0,00E+00	9,80E-06	1,38E-05	0,00E+00	7,59E-06	6,92E-06	0,00E+00
	675	0,00E+00	6,73E-06		0,00E+00	2,62E-05		0,00E+00	1,03E-05	
	700	0,00E+00	7,40E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,29E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,01E-05	0,00E+00
	725	0,00E+00	6,16E-06		0,00E+00	1,33E-05		0,00E+00	7,87E-06	
	750	0,00E+00	3,03E-06	0,00E+00	0,00E+00	5,45E-06	0,00E+00	0,00E+00	3,89E-06	0,00E+00
	775	0,00E+00	4,93E-06		0,00E+00	1,14E-05		0,00E+00	7,68E-06	
	800	2,94E-06	1,22E-05	0,00E+00	6,84E-06	3,95E-05	1,76E-06	4,17E-06	1,58E-05	0,00E+00
	825	7,02E-06	9,29E-06	3,51E-06	2,51E-05	6,13E-05	1,04E-05	9,39E-06	1,49E-05	2,66E-06
	850	5,12E-06	4,27E-06	2,18E-06	1,94E-05	3,22E-05	8,78E-06	7,02E-06	8,63E-06	1,04E-06
	875	1,80E-06	2,56E-06	1,61E-06	1,16E-05	2,00E-05	9,25E-06	3,51E-06	3,79E-06	0,00E+00
	900	0,00E+00	9,48E-07	1,04E-06	7,58E-06	6,93E-06	6,10E-06	9,48E-07	9,48E-07	0,00E+00
	925	0,00E+00	0,00E+00		4,07E-06	2,40E-06		0,00E+00	0,00E+00	
	950	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,22E-06	1,48E-06	3,79E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	975	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,24E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1025	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,59E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		Cyclohexène, 1-éthyl			styrène			cyclohexanone		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,69E-06	0,00E+00
	575	5,09E-05	1,25E-05	0,00E+00	3,28E-06	5,99E-06	0,00E+00	2,86E-05	5,27E-05	0,00E+00
	600	7,72E-05	1,78E-05	8,27E-05	7,30E-06	9,46E-06	1,69E-06	5,47E-05	9,75E-05	1,82E-05
	625	9,01E-05	5,39E-05	9,97E-05	1,21E-05	1,52E-05	5,15E-06	4,05E-05	7,93E-05	2,04E-05
	650	1,13E-04	6,52E-05	1,87E-06	7,77E-06	1,65E-05	0,00E+00	3,22E-05	6,27E-05	0,00E+00
	675	2,22E-05	1,01E-04		0,00E+00	1,96E-05		0,00E+00	2,94E-05	
	700	3,84E-06	1,17E-04	0,00E+00	0,00E+00	1,20E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,42E-05	0,00E+00
	725	3,65E-06	1,09E-04		0,00E+00	7,30E-06		0,00E+00	2,51E-06	
	750	5,80E-06	7,10E-05	1,97E-06	0,00E+00	9,36E-07	0,00E+00	0,00E+00	6,21E-06	0,00E+00
	775	2,98E-05	9,13E-05		0,00E+00	4,49E-06		0,00E+00	1,21E-05	
	800	7,00E-05	1,26E-04	2,11E-05	1,87E-06	3,28E-05	0,00E+00	3,99E-06	2,78E-05	0,00E+00
	825	8,14E-05	9,18E-05	5,85E-05	3,32E-05	6,73E-05	1,34E-05	1,36E-05	8,14E-06	5,77E-06
	850	4,06E-05	4,09E-05	4,17E-05	2,98E-05	3,39E-05	1,12E-05	1,23E-05	3,99E-06	1,92E-06
	875	1,89E-05	2,26E-05	2,62E-05	2,42E-05	2,37E-05	8,89E-06	7,69E-06	6,51E-06	3,11E-06
	900	1,04E-05	1,22E-05	1,29E-05	4,77E-06	5,52E-06	4,31E-06	6,51E-06	2,96E-06	2,22E-06
	925	5,99E-06	3,28E-06		4,21E-06	3,75E-06		4,44E-06	0,00E+00	
	950	4,40E-06	2,34E-06	5,62E-06	3,37E-06	1,31E-06	3,46E-06	2,96E-06	0,00E+00	1,63E-06
	975	2,15E-06	9,36E-07		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	1000	9,36E-07	0,00E+00	2,90E-06	0,00E+00	0,00E+00	4,68E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1025	0,00E+00	0,00E+00	1,50E-06	0,00E+00	0,00E+00	3,93E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,46E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,50E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		2-cyclohexèn-1-one			m/z = 126 (C ₈ H ₁₄ O)			éthyl-cyclohexane		
Richesse		Φ = 1	Φ = 0,25	Φ = 2	Φ = 1	Φ = 0,25	Φ = 2	Φ = 1	Φ = 0,25	Φ = 2
T (K)	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,87E-03	5,03E-03	4,98E-03
	525	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		4,84E-03	4,94E-03	
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,18E-05	6,71E-05	0,00E+00	4,83E-03	4,97E-03	5,02E-03
	575	6,79E-06	4,59E-05	0,00E+00	2,57E-04	5,88E-04	0,00E+00	3,97E-03	3,23E-03	4,85E-03
	600	3,99E-05	6,05E-05	1,34E-05	6,31E-04	7,27E-04	5,14E-04	2,82E-03	1,91E-03	3,32E-03
	625	5,30E-05	7,55E-05	2,57E-05	6,71E-04	9,21E-04	6,52E-04	2,48E-03	1,61E-03	3,43E-03
	650	3,53E-05	9,04E-05	0,00E+00	5,92E-04	4,80E-04	8,98E-06	3,21E-03	1,61E-03	4,81E-03
	675	3,02E-06	9,21E-05		5,92E-05	3,19E-04		4,74E-03	2,08E-03	
	700	0,00E+00	9,96E-05	0,00E+00	0,00E+00	4,04E-04	6,34E-06	4,84E-03	2,71E-03	4,96E-03
	725	0,00E+00	8,03E-05		2,11E-05	6,30E-04		4,78E-03	4,05E-03	
	750	0,00E+00	1,51E-05	0,00E+00	2,77E-05	7,64E-04	4,23E-06	4,80E-03	4,40E-03	4,76E-03
	775	0,00E+00	2,28E-05		5,53E-05	1,04E-03		4,61E-03	4,23E-03	
	800	0,00E+00	3,05E-05	0,00E+00	1,54E-04	1,18E-03	4,62E-05	3,99E-03	2,69E-03	4,66E-03
	825	1,75E-05	5,42E-05	1,15E-05	6,37E-04	1,01E-03	2,99E-04	2,31E-03	1,51E-03	2,64E-03
	850	3,01E-05	2,02E-05	3,47E-06	5,35E-04	5,34E-04	1,61E-04	1,11E-03	6,43E-04	2,22E-03
	875	1,58E-05	2,10E-05	0,00E+00	3,63E-04	5,07E-04	1,39E-04	6,85E-04	3,91E-04	1,53E-03
	900	3,02E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,49E-04	2,66E-04	1,22E-04	4,72E-04	2,68E-04	8,81E-04
	925	0,00E+00	0,00E+00		1,84E-04	1,12E-04		3,10E-04	1,26E-04	
	950	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,90E-05	6,13E-05	1,01E-04	2,15E-04	4,16E-05	4,30E-04
	975	0,00E+00	0,00E+00		6,79E-05	3,70E-05		1,04E-04	2,50E-06	
	1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,88E-05	1,69E-05	8,35E-05	4,08E-05	0,00E+00	1,80E-04
	1025	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,31E-05	0,00E+00	6,45E-05	2,76E-05	0,00E+00	7,55E-05
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,26E-05	0,00E+00	5,53E-05	2,31E-06	0,00E+00	2,30E-05
	1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,90E-05	0,00E+00	3,59E-05	0,00E+00	0,00E+00	2,96E-06
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,32E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Détails des espèces identifiées avec une masse molaire de 126 g/mol

Nom de la molécule		1-éthyl,7-oxabicyclo[4,1,0]heptane			3-méthyl,2-oxaspiro[1,5]octane			oct-7-èn-3-one		
Richesse		Φ = 1	Φ = 0,25	Φ = 2	Φ = 1	Φ = 0,25	Φ = 2	Φ = 1	Φ = 0,25	Φ = 2
T (K)	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	550	0,00E+00	1,62E-05	0,00E+00	0,00E+00	4,12E-06	0,00E+00	0,00E+00	8,56E-06	0,00E+00
	575	3,85E-05	4,90E-05	0,00E+00	7,40E-06	1,24E-05	0,00E+00	5,87E-05	2,93E-04	0,00E+00
	600	8,70E-05	7,52E-05	5,09E-05	1,47E-05	1,34E-05	1,63E-05	1,01E-04	3,64E-04	3,39E-05
	625	1,12E-04	8,93E-05	7,03E-05	3,00E-05	2,05E-05	2,26E-05	1,13E-04	4,21E-04	6,29E-05
	650	1,02E-04	1,01E-04	0,00E+00	2,51E-05	1,84E-05	0,00E+00	3,38E-05	2,18E-04	0,00E+00
	675	1,16E-05	7,96E-05		2,11E-06	1,62E-05		1,27E-05	1,61E-04	
	700	0,00E+00	6,66E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,56E-05	0,00E+00	0,00E+00	5,90E-05	0,00E+00
	725	0,00E+00	5,08E-05		0,00E+00	1,01E-05		0,00E+00	1,51E-04	
	750	0,00E+00	3,23E-05	0,00E+00	0,00E+00	8,66E-06	0,00E+00	0,00E+00	3,50E-04	0,00E+00
	775	0,00E+00	4,58E-05		0,00E+00	1,99E-05		0,00E+00	4,47E-04	
	800	2,50E-05	5,57E-05	5,60E-06	9,93E-06	2,54E-05	1,90E-06	2,13E-05	5,83E-04	3,59E-06
	825	7,76E-05	8,87E-05	2,06E-05	2,08E-05	2,88E-05	9,09E-06	1,74E-04	6,48E-04	3,86E-05
	850	4,09E-05	3,56E-05	1,07E-05	1,19E-05	6,97E-06	4,33E-06	2,06E-04	3,46E-04	3,11E-05
	875	1,90E-05	3,66E-05	0,00E+00	4,54E-06	5,39E-06	1,90E-06	1,77E-04	2,90E-04	4,59E-05
	900	0,00E+00	8,98E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,37E-06	0,00E+00	1,56E-04	2,29E-04	5,15E-05
	925	0,00E+00	6,87E-06		0,00E+00	0,00E+00		1,06E-04	1,65E-04	
	950	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,97E-05	6,27E-05	5,62E-05
	975	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,54E-05	4,66E-05	0,00E+00
	1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,58E-05	1,37E-05	0,00E+00
	1025	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,90E-05	4,54E-06	0,00E+00
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,51E-06	0,00E+00	0,00E+00
	1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,11E-06	0,00E+00	0,00E+00
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		cyclohexylméthylcétone			1-méthyl,7-oxabicyclo[2,2,1]heptane			2-cyclohexylacétaldéhyde		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	550	0,00E+00	3,06E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,34E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,27E-06	0,00E+00
	575	1,18E-05	9,62E-06	0,00E+00	1,20E-05	1,92E-05	0,00E+00	3,38E-06	6,13E-06	0,00E+00
	600	2,00E-05	1,31E-05	2,46E-05	4,37E-05	4,13E-05	3,51E-05	6,76E-06	1,28E-05	5,92E-06
	625	4,53E-05	2,09E-05	3,10E-05	6,15E-05	4,86E-05	6,00E-05	2,31E-05	1,50E-05	1,27E-05
	650	3,20E-05	1,56E-05	0,00E+00	3,63E-05	7,50E-05	0,00E+00	1,74E-05	2,05E-05	0,00E+00
	675	0,00E+00	1,28E-05		5,49E-06	6,26E-05		4,86E-06	1,33E-05	
	700	0,00E+00	1,01E-05	0,00E+00	0,00E+00	5,51E-05	0,00E+00	0,00E+00	8,03E-06	0,00E+00
	725	0,00E+00	8,03E-06		0,00E+00	4,62E-05		0,00E+00	9,62E-06	
	750	0,00E+00	1,88E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,87E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,42E-05	0,00E+00
	775	0,00E+00	2,23E-05		0,00E+00	1,30E-05		0,00E+00	2,73E-05	
	800	9,19E-06	3,59E-05	1,06E-06	3,49E-06	3,38E-05	1,69E-06	8,14E-06	3,92E-05	2,43E-06
	825	1,61E-05	3,58E-05	9,93E-06	8,45E-06	4,59E-05	4,23E-06	1,48E-05	3,97E-05	4,23E-06
	850	1,20E-05	9,40E-06	1,06E-06	4,02E-06	8,35E-06	5,92E-06	7,40E-06	1,05E-05	5,28E-06
	875	0,00E+00	1,58E-06	0,00E+00	5,81E-06	9,30E-06	1,48E-06	3,17E-06	4,44E-06	0,00E+00
	900	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,54E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,64E-06	0,00E+00
	925	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	950	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	975	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1025	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		7-oxabicyclo[4,3,0]nonane			7-oxabicyclo[4,3,0]nonane		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	550	0,00E+00	5,60E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,43E-06	0,00E+00
	575	1,80E-06	9,83E-06	0,00E+00	2,43E-06	5,49E-06	0,00E+00
	600	2,40E-05	1,35E-05	3,22E-05	1,50E-05	8,77E-06	1,25E-05
	625	4,02E-05	2,67E-05	4,52E-05	1,63E-05	2,21E-05	2,06E-05
	650	3,59E-05	2,17E-05	0,00E+00	1,08E-05	1,36E-05	0,00E+00
	675	5,28E-06	1,83E-05		1,48E-06	9,09E-06	
	700	0,00E+00	1,33E-05	0,00E+00	0,00E+00	7,29E-06	0,00E+00
	725	0,00E+00	6,87E-06		0,00E+00	4,86E-06	
	750	0,00E+00	2,38E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,28E-05	0,00E+00
	775	0,00E+00	3,79E-05		0,00E+00	3,15E-05	
	800	2,40E-05	5,59E-05	2,96E-06	0,00E+00	3,61E-05	2,43E-06
	825	5,67E-05	6,73E-05	1,17E-05	5,71E-06	5,01E-05	9,93E-06
	850	2,27E-05	1,30E-05	8,66E-06	0,00E+00	1,51E-05	6,02E-06
	875	1,31E-05	1,18E-05	4,86E-06	0,00E+00	8,35E-06	1,27E-06
	900	0,00E+00	3,59E-06	2,43E-06	0,00E+00	1,58E-06	1,06E-06
	925	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	950	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	975	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1025	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Annexe E2: Résultats de l'étude de l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane en réacteur auto-agité par jets gazeux (Expérience 2/3)

Expérience	τ (s)	ϕ	X _{éthyl-cyclohexane} (%)	T (K)	P (bar)
1	2	0,25, 1, 2	0,5	500 - 1100	1,06
2	2	0,25, 1, 2	0,1	525 - 1050	10
3	2	1	0,5	850 & 800	1 - 10

Nom de la molécule		oxygène			monoxyde de carbone			dioxyde de carbone		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	525	1,20E-02	4,68E-02	5,80E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	1,14E-02	4,65E-02	5,65E-03	1,19E-04	1,89E-04	0,00E+00	0,00E+00	1,76E-04	0,00E+00
	575	1,03E-02	4,58E-02	4,84E-03	5,17E-04	1,03E-03	3,38E-04	9,25E-05	4,55E-04	5,55E-05
	600	9,33E-03	4,37E-02	4,49E-03	9,34E-04	1,73E-03	4,97E-04	3,14E-04	7,58E-04	1,02E-04
	625	9,63E-03	4,43E-02	4,95E-03	9,14E-04	1,91E-03	4,37E-04	2,22E-04	6,10E-04	6,47E-05
	650	1,04E-02	4,47E-02	5,56E-03	6,36E-04	1,81E-03	8,94E-05	1,13E-04	5,36E-04	0,00E+00
	675	1,11E-02	4,52E-02	5,88E-03	2,44E-04	1,53E-03	0,00E+00	0,00E+00	4,07E-04	0,00E+00
	700	1,18E-02	4,53E-02	5,88E-03	1,99E-05	1,17E-03	0,00E+00	0,00E+00	3,51E-04	0,00E+00
	725	1,19E-02	4,62E-02	5,82E-03	0,00E+00	1,05E-03	0,00E+00	0,00E+00	2,44E-04	0,00E+00
	750	1,16E-02	4,50E-02	5,48E-03	1,23E-04	1,29E-03	4,77E-05	5,55E-05	3,14E-04	0,00E+00
	775	9,48E-03	4,37E-02	4,36E-03	1,39E-03	2,46E-03	7,75E-04	1,66E-04	6,66E-04	9,80E-05
	800	8,53E-03	4,19E-02	3,60E-03	2,34E-03	3,72E-03	1,57E-03	4,07E-04	9,62E-04	1,44E-04
	850	7,09E-03	4,14E-02	2,71E-03	3,72E-03	4,19E-03	2,70E-03	1,18E-03	2,42E-03	2,48E-04
	900	5,46E-03	3,96E-02	2,33E-03	4,39E-03	4,23E-03	2,98E-03	1,41E-03	3,18E-03	4,62E-04
	950	4,82E-03	3,81E-02	2,07E-03	4,37E-03	3,58E-03	3,24E-03	2,31E-03	4,44E-03	5,36E-04
	1000	2,81E-03	3,75E-02	1,57E-03	4,03E-03	2,98E-03	3,70E-03	3,18E-03	5,31E-03	6,47E-04
	1050	1,57E-03	3,66E-02	1,06E-03	3,36E-03	2,34E-03	4,15E-03	4,49E-03	5,94E-03	8,88E-04

Nom de la molécule		éthyl-cyclohexane			méthane			éthylène		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	525	1,04E-03	1,02E-03	1,03E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	7,92E-04	7,01E-04	8,77E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,22E-06	0,00E+00
	575	5,72E-04	4,19E-04	7,12E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,20E-05	1,31E-05	9,70E-06
	600	4,08E-04	2,30E-04	6,09E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,61E-05	2,57E-05	2,05E-05
	625	3,83E-04	2,05E-04	7,42E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,03E-05	3,99E-05	2,69E-05
	650	5,07E-04	2,16E-04	9,10E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,21E-05	5,41E-05	9,70E-06
	675	7,02E-04	2,38E-04	1,00E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,69E-05	8,39E-05	0,00E+00
	700	9,34E-04	2,86E-04	1,00E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,22E-06	9,88E-05	0,00E+00
	725	9,49E-04	3,90E-04	9,92E-04	0,00E+00	5,55E-06	0,00E+00	5,22E-06	1,01E-04	0,00E+00
	750	7,95E-04	3,31E-04	9,00E-04	6,10E-06	9,98E-06	5,55E-06	4,51E-05	1,26E-04	2,83E-05
	775	2,89E-04	1,74E-04	4,77E-04	5,60E-05	3,38E-05	5,99E-05	3,26E-04	2,16E-04	3,30E-04
	800	1,12E-04	3,80E-05	2,26E-04	1,37E-04	5,82E-05	1,39E-04	5,76E-04	2,79E-04	5,98E-04
	850	3,01E-05	1,51E-05	8,06E-05	1,80E-04	6,49E-05	2,77E-04	5,95E-04	2,46E-04	8,22E-04
	900	2,13E-05	4,60E-06	4,33E-05	2,09E-04	4,71E-05	3,87E-04	5,13E-04	7,27E-05	8,59E-04
	950	4,00E-06	0,00E+00	2,56E-05	1,54E-04	3,49E-05	5,06E-04	2,96E-04	8,84E-05	9,22E-04
	1000	2,00E-06	0,00E+00	1,18E-05	1,74E-04	2,88E-05	7,23E-04	2,19E-04	3,77E-05	1,03E-03
	1050	0,00E+00	0,00E+00	1,80E-06	7,43E-05	9,43E-06	7,95E-04	6,12E-05	3,73E-06	7,87E-04

Nom de la molécule		acétylène			éthane			propylène		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,32E-06	2,07E-06	4,15E-06
	625	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,39E-06	2,49E-06	2,90E-06
	650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,98E-06	3,73E-06	2,07E-06
	675	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,73E-06	6,63E-06	0,00E+00
	700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,33E-06	0,00E+00
	725	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,54E-06	0,00E+00
	750	0,00E+00	9,04E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,94E-06	1,12E-05	2,28E-06
	775	1,81E-06	1,81E-06	3,62E-06	3,43E-06	0,00E+00	6,87E-06	2,67E-05	1,64E-05	2,78E-05
	800	5,24E-06	4,88E-06	6,69E-06	6,87E-06	0,00E+00	1,20E-05	4,02E-05	1,72E-05	5,00E-05
	850	9,22E-06	5,24E-06	1,12E-05	1,12E-05	0,00E+00	3,06E-05	3,05E-05	1,06E-05	7,32E-05
	900	8,68E-06	5,06E-06	1,27E-05	1,32E-05	0,00E+00	3,95E-05	2,94E-05	7,05E-06	6,74E-05
	950	7,77E-06	3,98E-06	1,81E-05	9,16E-06	0,00E+00	4,41E-05	1,35E-05	3,32E-06	5,89E-05
	1000	7,77E-06	2,53E-06	2,21E-05	1,12E-05	0,00E+00	4,92E-05	8,50E-06	0,00E+00	4,13E-05
	1050	3,07E-06	0,00E+00	2,17E-05	3,15E-06	0,00E+00	3,55E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,99E-05

Nom de la molécule		oxirane			acétaldéhyde			1-butène		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	0,00E+00	6,11E-06	0,00E+00	4,42E-05	9,61E-05	3,31E-05	0,00E+00	1,50E-06	0,00E+00
	575	2,14E-05	1,71E-05	0,00E+00	6,79E-05	1,76E-04	5,36E-05	1,50E-06	0,00E+00	0,00E+00
	600	2,02E-05	4,22E-05	7,95E-06	1,03E-04	1,77E-04	6,85E-05	2,55E-06	3,30E-06	2,40E-06
	625	9,78E-06	3,61E-05	6,11E-06	9,00E-05	1,54E-04	4,97E-05	4,04E-06	1,80E-06	2,85E-06
	650	6,73E-06	2,93E-05	0,00E+00	6,85E-05	1,34E-04	2,87E-05	4,79E-06	2,25E-06	0,00E+00
	675	6,11E-06	2,51E-05	0,00E+00	3,98E-05	1,13E-04	7,73E-06	3,15E-06	4,64E-06	0,00E+00
	700	0,00E+00	2,38E-05	0,00E+00	1,66E-05	1,08E-04	0,00E+00	0,00E+00	7,49E-06	0,00E+00
	725	0,00E+00	1,35E-05	0,00E+00	1,66E-05	1,03E-04	0,00E+00	0,00E+00	6,44E-06	0,00E+00
	750	0,00E+00	1,28E-05	0,00E+00	4,31E-05	1,07E-04	1,77E-05	2,55E-06	6,29E-06	1,50E-06
	775	1,71E-05	2,38E-05	9,78E-06	8,17E-05	1,03E-04	7,07E-05	1,12E-05	5,84E-06	1,11E-05
	800	3,06E-05	2,87E-05	1,53E-05	1,42E-04	9,88E-05	1,04E-04	1,24E-05	5,39E-06	1,62E-05
	850	1,47E-05	1,10E-05	2,38E-05	6,02E-05	4,25E-05	8,78E-05	5,54E-06	2,55E-06	1,50E-05
	900	1,35E-05	6,11E-06	1,28E-05	5,58E-05	1,93E-05	5,41E-05	4,34E-06	1,80E-06	1,36E-05
	950	6,11E-06	0,00E+00	8,56E-06	1,77E-05	8,28E-06	4,91E-05	1,95E-06	0,00E+00	1,05E-05
	1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,05E-05	0,00E+00	2,04E-05	0,00E+00	0,00E+00	5,54E-06
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,39E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,55E-06

Nom de la molécule		1,3 butadiène			2-butène (cis ou trans)			2-butène (cis ou trans)		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	625	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	650	0,00E+00	7,35E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	675	0,00E+00	1,76E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	700	0,00E+00	2,50E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	725	0,00E+00	2,64E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	750	1,91E-06	4,11E-06	1,47E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	775	8,23E-06	5,14E-06	9,40E-06	1,57E-06	0,00E+00	1,72E-06	7,84E-07	0,00E+00	7,84E-07
	800	1,12E-05	5,58E-06	1,43E-05	1,88E-06	0,00E+00	2,82E-06	2,19E-06	0,00E+00	2,51E-06
	850	8,96E-06	4,56E-06	1,97E-05	1,57E-06	0,00E+00	1,88E-06	1,57E-06	0,00E+00	1,72E-06
	900	8,82E-06	4,11E-06	2,23E-05	7,84E-07	0,00E+00	2,19E-06	7,84E-07	0,00E+00	2,19E-06
	950	6,02E-06	2,06E-06	2,53E-05	0,00E+00	0,00E+00	2,04E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,04E-06
	1000	4,26E-06	0,00E+00	2,13E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1050	0,00E+00	0,00E+00	1,31E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		éthanol			oxétane			acroléine		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,54E-06	5,47E-06	3,22E-06
	575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,25E-06	0,00E+00	1,16E-05	3,41E-05	1,58E-05
	600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,97E-06	1,19E-05	1,53E-06	2,54E-05	4,05E-05	1,74E-05
	625	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,36E-06	8,25E-06	3,67E-06	1,71E-05	3,54E-05	1,35E-05
	650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,36E-06	5,20E-06	0,00E+00	1,48E-05	1,83E-05	1,61E-06
	675	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,89E-06	7,34E-06	0,00E+00	1,25E-05	1,64E-05	0,00E+00
	700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,42E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,61E-05	0,00E+00
	725	0,00E+00	2,18E-06	0,00E+00	0,00E+00	7,64E-06	0,00E+00	0,00E+00	3,44E-05	0,00E+00
	750	0,00E+00	4,37E-06	0,00E+00	0,00E+00	6,42E-06	0,00E+00	7,40E-06	3,93E-05	3,22E-06
	775	5,68E-06	7,86E-06	0,00E+00	7,03E-06	5,81E-06	6,11E-06	5,28E-05	4,67E-05	3,67E-05
	800	5,68E-06	5,68E-06	5,24E-06	5,50E-06	5,50E-06	7,34E-06	4,15E-05	2,51E-05	4,22E-05
	850	6,55E-06	0,00E+00	4,80E-06	4,28E-06	0,00E+00	5,20E-06	2,28E-05	1,22E-05	3,19E-05
	900	0,00E+00	0,00E+00	4,37E-06	0,00E+00	0,00E+00	4,59E-06	1,67E-05	7,40E-06	2,99E-05
	950	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,01E-06	3,54E-06	2,16E-05
	1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,15E-06	0,00E+00	9,65E-06
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		propanal			acétone			1,3-cyclopentadiène		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	3,97E-06	7,34E-06	3,36E-06	6,42E-06	1,25E-05	5,20E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	1,99E-05	1,80E-05	1,65E-05	1,59E-05	4,59E-05	2,75E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	600	3,03E-05	3,33E-05	1,62E-05	2,42E-05	3,64E-05	1,25E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	625	1,56E-05	1,93E-05	1,16E-05	4,92E-05	5,50E-05	3,24E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	650	1,31E-05	1,38E-05	1,53E-06	8,87E-06	1,25E-05	5,50E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	675	7,34E-06	2,23E-05	0,00E+00	7,95E-06	0,00E+00	5,17E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	700	0,00E+00	2,08E-05	0,00E+00	1,01E-05	1,50E-05	5,50E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	725	0,00E+00	1,86E-05	0,00E+00	1,41E-05	2,29E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,27E-06	0,00E+00
	750	3,36E-06	1,28E-05	1,53E-06	8,25E-06	1,44E-05	8,25E-06	1,27E-06	1,78E-06	6,37E-07
	775	2,17E-05	1,07E-05	1,62E-05	2,51E-05	2,32E-05	1,25E-05	5,35E-06	2,29E-06	5,10E-06
	800	1,50E-05	9,78E-06	1,25E-05	6,02E-05	2,63E-05	2,38E-05	6,75E-06	3,44E-06	7,90E-06
	850	6,11E-06	4,89E-06	6,73E-06	2,20E-05	1,04E-05	1,74E-05	4,59E-06	2,17E-06	7,52E-06
	900	3,67E-06	0,00E+00	6,11E-06	4,59E-05	1,74E-05	2,02E-05	2,93E-06	1,40E-06	6,88E-06
	950	0,00E+00	0,00E+00	3,36E-06	2,32E-05	1,99E-05	1,93E-05	1,78E-06	0,00E+00	6,11E-06
	1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,53E-05	4,16E-05	1,86E-05	1,27E-06	0,00E+00	4,84E-06
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,87E-06	1,22E-05	9,48E-06	0,00E+00	0,00E+00	3,82E-06

Nom de la molécule		1-butène, 3-méthyl			cyclopentène			1,3-pentadiène (cis ou trans)		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	625	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	675	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,25E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	725	0,00E+00	3,37E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,50E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	750	1,25E-06	1,87E-06	6,24E-07	1,87E-06	2,50E-06	6,24E-07	1,27E-06	1,40E-06	6,37E-07
	775	1,87E-06	1,50E-06	3,24E-06	6,86E-06	2,00E-06	8,11E-06	3,06E-06	1,27E-06	5,60E-06
	800	2,75E-06	1,50E-06	3,62E-06	6,74E-06	2,37E-06	1,04E-05	4,20E-06	6,37E-07	8,15E-06
	850	1,25E-06	0,00E+00	3,87E-06	2,87E-06	1,37E-06	6,24E-06	3,57E-06	6,37E-07	9,17E-06
	900	0,00E+00	0,00E+00	3,99E-06	2,25E-06	0,00E+00	3,49E-06	3,06E-06	1,27E-06	6,50E-06
	950	0,00E+00	0,00E+00	3,99E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,25E-06	1,27E-06	0,00E+00	4,46E-06
	1000	0,00E+00	0,00E+00	2,87E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,17E-06
	1050	0,00E+00	0,00E+00	1,62E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		1,3-pentadiène (cis ou trans)			butanal			2-butanone		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,26E-06	0,00E+00	6,52E-06	1,43E-05	4,69E-06
	575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,28E-06	4,89E-06	5,10E-06	2,14E-05	3,95E-05	1,67E-05
	600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,99E-06	8,76E-06	7,34E-06	3,48E-05	6,18E-05	1,69E-05
	625	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,06E-06	3,87E-06	3,46E-06	1,18E-05	4,73E-05	9,99E-06
	650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,45E-06	3,87E-06	0,00E+00	6,93E-06	3,85E-05	0,00E+00
	675	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,04E-06	3,87E-06	0,00E+00	6,11E-06	3,02E-05	0,00E+00
	700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,87E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,61E-05	0,00E+00
	725	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,89E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,00E-05	0,00E+00
	750	0,00E+00	0,00E+00	6,37E-07	0,00E+00	2,45E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,41E-05	0,00E+00
	775	1,66E-06	0,00E+00	3,18E-06	5,91E-06	3,46E-06	0,00E+00	1,45E-05	2,22E-05	2,04E-06
	800	2,55E-06	0,00E+00	4,33E-06	2,24E-06	0,00E+00	0,00E+00	6,11E-06	7,74E-06	4,69E-06
	850	2,17E-06	0,00E+00	4,97E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,45E-06	0,00E+00	0,00E+00
	900	1,66E-06	0,00E+00	3,44E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	950	6,37E-07	0,00E+00	2,29E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1000	0,00E+00	0,00E+00	1,27E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		1,3-pentadiène, 2-méthyl			Acide acétique			2-buténal		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,56E-04	2,92E-04	2,18E-04	0,00E+00	1,28E-06	0,00E+00
	575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,51E-04	5,50E-04	2,59E-04	2,55E-06	6,38E-06	4,85E-06
	600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,58E-04	6,73E-04	4,26E-04	6,38E-06	5,36E-06	7,65E-06
	625	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,57E-04	6,76E-04	7,40E-05	4,85E-06	4,34E-06	3,32E-06
	650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,66E-05	3,17E-04	2,02E-05	4,08E-06	3,83E-06	0,00E+00
	675	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,71E-05	2,42E-04	0,00E+00	3,57E-06	5,36E-06	0,00E+00
	700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,52E-04	0,00E+00	0,00E+00	4,85E-06	0,00E+00
	725	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,62E-05	0,00E+00	0,00E+00	9,69E-06	0,00E+00
	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,38E-05	0,00E+00	3,32E-06	1,22E-05	2,55E-06
	775	2,32E-06	0,00E+00	4,11E-06	1,69E-04	7,76E-05	2,08E-05	1,81E-05	1,02E-05	2,12E-05
	800	1,69E-06	0,00E+00	6,64E-06	5,38E-05	8,80E-05	2,38E-05	1,48E-05	6,38E-06	2,45E-05
	850	0,00E+00	0,00E+00	2,53E-06	2,81E-05	2,51E-05	2,69E-05	8,16E-06	3,06E-06	1,94E-05
	900	0,00E+00	0,00E+00	1,26E-06	3,06E-05	9,17E-06	2,38E-05	8,16E-06	0,00E+00	1,30E-05
	950	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,14E-05	0,00E+00	4,28E-05	2,81E-06	0,00E+00	6,89E-06
	1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,35E-05	0,00E+00	4,40E-05	0,00E+00	0,00E+00	3,32E-06
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,45E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		benzène			1,3-cyclohexadiène			cyclohexène		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	1,47E-06	1,47E-06	1,60E-06	6,89E-07	1,38E-06	0,00E+00	1,49E-06	3,12E-06	1,36E-06
	575	2,93E-06	6,93E-06	3,73E-06	2,21E-06	3,72E-06	3,45E-06	3,39E-06	4,34E-06	6,37E-06
	600	5,06E-06	5,20E-06	5,20E-06	3,86E-06	3,17E-06	4,00E-06	7,73E-06	4,34E-06	8,40E-06
	625	4,80E-06	6,40E-06	3,60E-06	3,03E-06	3,45E-06	3,58E-06	7,73E-06	1,21E-05	7,73E-06
	650	4,93E-06	7,86E-06	1,87E-06	3,58E-06	3,45E-06	1,38E-06	8,27E-06	8,67E-06	4,74E-06
	675	4,00E-06	6,80E-06	1,47E-06	2,48E-06	4,69E-06	0,00E+00	8,00E-06	8,27E-06	0,00E+00
	700	1,47E-06	9,60E-06	0,00E+00	0,00E+00	4,96E-06	0,00E+00	4,07E-06	1,03E-05	0,00E+00
	725	1,60E-06	1,68E-05	1,33E-06	0,00E+00	8,55E-06	0,00E+00	6,51E-06	1,71E-05	2,71E-06
	750	3,87E-06	1,44E-05	2,00E-06	4,14E-06	7,03E-06	2,07E-06	1,78E-05	1,52E-05	1,64E-05
	775	3,01E-05	3,64E-05	1,64E-05	1,06E-05	7,58E-06	1,38E-05	3,71E-05	1,53E-05	6,10E-05
	800	3,35E-05	3,04E-05	3,05E-05	8,13E-06	4,14E-06	1,10E-05	2,44E-05	8,27E-06	4,55E-05
	850	3,69E-05	2,67E-05	4,33E-05	4,27E-06	2,76E-06	8,27E-06	1,00E-05	4,47E-06	2,29E-05
	900	3,25E-05	1,67E-05	5,37E-05	3,72E-06	1,65E-06	6,20E-06	7,18E-06	2,17E-06	1,31E-05
	950	2,15E-05	9,33E-06	6,02E-05	1,65E-06	0,00E+00	4,96E-06	2,30E-06	0,00E+00	7,86E-06
	1000	1,48E-05	2,67E-06	5,72E-05	0,00E+00	0,00E+00	2,90E-06	0,00E+00	0,00E+00	3,80E-06
	1050	4,00E-06	0,00E+00	4,66E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,38E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,36E-06

Nom de la molécule		1-pentèn-3-one			pentanal			cyclohexène, 3-méthyl		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	4,10E-06	8,82E-06	2,46E-06	2,00E-06	5,20E-06	3,00E-06	0,00E+00	1,62E-06	0,00E+00
	575	1,15E-05	1,48E-05	1,64E-05	2,20E-06	1,08E-05	1,82E-05	1,16E-06	2,32E-06	0,00E+00
	600	1,95E-05	2,11E-05	2,05E-05	2,60E-06	1,28E-05	1,64E-05	1,85E-06	2,55E-06	0,00E+00
	625	1,60E-05	1,21E-05	0,00E+00	9,80E-06	9,40E-06	8,60E-06	1,16E-06	1,62E-06	0,00E+00
	650	1,29E-05	1,07E-05	2,46E-06	5,60E-06	8,00E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,74E-06	0,00E+00
	675	4,31E-06	9,64E-06	0,00E+00	3,40E-06	4,60E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	700	2,67E-06	1,52E-05	0,00E+00	0,00E+00	4,80E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	725	0,00E+00	2,46E-05	0,00E+00	0,00E+00	4,00E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,39E-06	0,00E+00
	750	3,08E-06	1,44E-05	0,00E+00	0,00E+00	4,00E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,16E-06	0,00E+00
	775	1,56E-05	1,11E-05	1,03E-05	0,00E+00	2,00E-06	3,00E-06	2,67E-06	1,16E-06	2,67E-06
	800	7,18E-06	9,43E-06	8,41E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,20E-06	1,27E-06	1,16E-06	3,01E-06
	850	2,26E-06	2,05E-06	2,05E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,16E-06	0,00E+00	3,01E-06
	900	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,51E-06
	950	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		cyclohexène, 1-méthyl			toluène			2-hexanone		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	0,00E+00	1,27E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,60E-06	3,84E-06	1,92E-06
	575	1,16E-06	1,74E-06	2,32E-06	1,14E-06	5,71E-07	0,00E+00	3,68E-06	7,20E-06	8,16E-06
	600	3,13E-06	2,78E-06	3,82E-06	2,17E-06	5,71E-07	0,00E+00	7,20E-06	7,52E-06	8,16E-06
	625	3,13E-06	3,94E-06	2,55E-06	1,49E-06	1,14E-06	0,00E+00	6,88E-06	7,20E-06	5,28E-06
	650	3,13E-06	3,82E-06	2,09E-06	1,37E-06	2,17E-06	0,00E+00	6,24E-06	7,04E-06	0,00E+00
	675	0,00E+00	4,52E-06	0,00E+00	5,48E-06	2,28E-06	0,00E+00	2,88E-06	5,76E-06	0,00E+00
	700	2,32E-06	5,68E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,17E-06	0,00E+00	0,00E+00	7,68E-06	0,00E+00
	725	3,36E-06	1,04E-05	0,00E+00	0,00E+00	2,28E-06	0,00E+00	0,00E+00	7,52E-06	0,00E+00
	750	5,45E-06	7,88E-06	4,87E-06	0,00E+00	3,08E-06	0,00E+00	2,40E-06	7,04E-06	0,00E+00
	775	1,43E-05	8,23E-06	1,68E-05	2,28E-06	3,66E-06	1,14E-06	5,12E-06	8,48E-06	1,04E-05
	800	7,65E-06	3,71E-06	1,47E-05	2,17E-06	2,06E-06	3,66E-06	3,36E-06	4,16E-06	7,04E-06
	850	3,25E-06	0,00E+00	7,65E-06	2,51E-06	0,00E+00	4,34E-06	1,60E-06	0,00E+00	1,76E-06
	900	2,67E-06	0,00E+00	4,29E-06	2,40E-06	0,00E+00	4,57E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	950	0,00E+00	0,00E+00	2,20E-06	1,26E-06	0,00E+00	4,68E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1000	0,00E+00	0,00E+00	1,27E-06	1,26E-06	0,00E+00	4,11E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,06E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		cyclohexane, éthényl			Cyclohexène, 4-éthyl			E,2,4-Ethylidèncyclohexène		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	1,21E-06	1,42E-06	1,62E-06	5,87E-06	9,41E-06	9,01E-06	4,82E-06	4,61E-06	2,87E-06
	575	2,02E-06	1,52E-06	5,06E-06	1,34E-05	8,81E-06	1,32E-05	6,46E-06	6,36E-06	5,95E-06
	600	3,85E-06	1,52E-06	6,28E-06	1,64E-05	8,30E-06	1,26E-05	9,02E-06	7,18E-06	8,00E-06
	625	3,54E-06	3,14E-06	4,25E-06	2,16E-05	1,11E-05	1,25E-05	3,79E-06	4,31E-06	5,54E-06
	650	4,66E-06	2,63E-06	2,73E-06	3,03E-05	1,63E-05	5,67E-06	3,59E-06	4,41E-06	1,54E-06
	675	8,81E-06	3,95E-06	0,00E+00	2,77E-05	2,57E-05	4,25E-06	5,43E-06	4,31E-06	0,00E+00
	700	2,43E-06	4,35E-06	0,00E+00	1,67E-05	3,15E-05	3,04E-06	1,33E-06	7,07E-06	0,00E+00
	725	3,24E-06	8,30E-06	0,00E+00	3,05E-05	5,63E-05	7,39E-06	1,64E-06	7,89E-06	0,00E+00
	750	4,96E-06	6,17E-06	2,83E-06	4,07E-05	4,48E-05	2,66E-05	2,46E-06	4,20E-06	1,23E-06
	775	8,00E-06	4,86E-06	6,78E-06	5,71E-05	3,76E-05	2,92E-05	6,56E-06	4,10E-06	7,07E-06
	800	3,04E-06	2,53E-06	6,07E-06	1,65E-05	9,21E-06	2,34E-05	2,77E-06	2,05E-06	4,92E-06
	850	1,01E-06	0,00E+00	1,32E-06	3,54E-06	0,00E+00	4,66E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	900	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,32E-06	0,00E+00	2,13E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	950	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		éthyl-benzène			E,2,4-Ethylidèncyclohexène			Cyclohexène, 1-éthyl		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	3,20E-06	2,70E-06	1,80E-06	0,00E+00	1,03E-06	1,03E-06	1,18E-05	7,49E-06	8,00E-06
	575	4,60E-06	5,20E-06	6,30E-06	1,03E-06	3,08E-06	3,38E-06	2,33E-05	1,27E-05	1,03E-05
	600	7,20E-06	7,40E-06	8,40E-06	3,28E-06	6,15E-06	2,87E-06	2,35E-05	1,17E-05	1,53E-05
	625	5,00E-06	1,49E-05	7,90E-06	3,38E-06	4,10E-06	2,46E-06	2,28E-05	1,20E-05	1,86E-05
	650	1,00E-05	1,29E-05	2,00E-06	3,59E-06	2,05E-06	1,33E-06	3,32E-05	1,73E-05	1,45E-05
	675	1,19E-05	1,65E-05	1,60E-06	4,20E-06	1,64E-06	0,00E+00	2,44E-05	2,08E-05	4,15E-06
	700	2,80E-06	1,88E-05	1,20E-06	1,85E-06	3,49E-06	0,00E+00	1,50E-05	2,59E-05	2,73E-06
	725	4,30E-06	1,95E-05	1,90E-06	2,36E-06	3,79E-06	0,00E+00	2,65E-05	3,68E-05	6,68E-06
	750	6,50E-06	2,61E-05	2,80E-06	2,67E-06	5,74E-06	1,74E-06	2,97E-05	3,23E-05	2,15E-05
	775	8,90E-06	2,55E-05	1,26E-05	2,77E-06	5,02E-06	5,54E-06	1,74E-05	2,09E-05	2,90E-05
	800	6,60E-06	1,43E-05	1,27E-05	2,97E-06	3,69E-06	6,15E-06	9,72E-06	5,36E-06	1,45E-05
	850	4,60E-06	0,00E+00	2,30E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,02E-06	0,00E+00	2,83E-06
	900	2,30E-06	0,00E+00	2,10E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,32E-06
	950	0,00E+00	0,00E+00	2,00E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1000	0,00E+00	0,00E+00	1,20E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1050	0,00E+00	0,00E+00	1,00E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		styrène			cyclohexanone			2-cyclohexèn-1-one		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	3,75E-06	5,87E-06	4,15E-06	2,48E-05	2,05E-05	1,22E-05	1,44E-05	1,89E-05	1,34E-05
	575	5,67E-06	7,90E-06	1,12E-05	4,57E-05	2,69E-05	2,45E-05	3,20E-05	3,48E-05	3,82E-05
	600	1,19E-05	8,30E-06	1,06E-05	4,53E-05	3,69E-05	2,81E-05	4,34E-05	6,76E-05	3,69E-05
	625	9,11E-06	1,13E-05	7,59E-06	3,45E-05	3,63E-05	2,00E-05	5,37E-05	7,65E-05	2,02E-05
	650	9,92E-06	1,03E-05	0,00E+00	2,57E-05	2,86E-05	5,92E-06	3,69E-05	7,00E-05	1,42E-05
	675	4,15E-06	1,13E-05	0,00E+00	1,50E-05	2,88E-05	0,00E+00	3,66E-05	6,33E-05	0,00E+00
	700	2,02E-06	1,47E-05	0,00E+00	3,68E-06	3,01E-05	0,00E+00	8,98E-06	7,57E-05	0,00E+00
	725	1,21E-06	2,25E-05	0,00E+00	2,88E-06	3,23E-05	0,00E+00	6,69E-06	8,31E-05	0,00E+00
	750	1,62E-06	2,04E-05	0,00E+00	2,88E-06	2,62E-05	3,04E-06	1,03E-05	4,50E-05	0,00E+00
	775	2,64E-05	1,55E-05	1,56E-05	2,05E-05	8,16E-06	9,92E-06	5,42E-05	2,48E-05	2,69E-05
	800	1,67E-05	1,25E-05	1,49E-05	1,02E-05	6,88E-06	7,84E-06	2,42E-05	1,70E-05	2,09E-05
	850	3,24E-06	4,35E-06	3,14E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,24E-06	2,77E-06	5,22E-06
	900	5,26E-06	2,02E-06	4,35E-06	0,00E+00	3,20E-06	0,00E+00	3,10E-06	0,00E+00	0,00E+00
	950	3,14E-06	0,00E+00	6,98E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1000	2,23E-06	0,00E+00	5,06E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1050	0,00E+00	0,00E+00	3,75E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Annexe E3: Résultats de l'étude de l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane en réacteur auto-agité par jets gazeux (Expérience 3/3)

Expérience	τ (s)	ϕ	X _{éthyl-cyclohexane} (%)	T (K)	P (bar)
1	2	0,25, 1, 2	0,5	500 - 1100	1,06
2	2	0,25, 1, 2	0,1	525 - 1050	10
3	2	1	0,5	850 & 800	1 - 10

A 850 K :

Nom de la molécule		Oxygène	CO	CO ₂	éthyl- cyclohexane	méthane	Ethylène+acétylène
P (bar)	1,06	5,05E-02	4,99E-03	6,29E-04	1,54E-03	7,00E-04	2,78E-03
	1,06	5,10E-02	7,31E-03	1,02E-03	1,11E-03	7,68E-04	2,99E-03
	2	4,09E-02	1,40E-02	1,85E-03	4,69E-04	1,01E-03	3,28E-03
	3	3,52E-02	1,80E-02	3,40E-03	3,03E-04	1,11E-03	3,33E-03
	4	3,51E-02	1,80E-02	4,46E-03	1,92E-04	6,79E-04	2,03E-03
	6	3,02E-02	1,89E-02	8,29E-03	6,49E-05	5,08E-04	1,26E-03
	8	2,65E-02	1,73E-02	1,14E-02	4,90E-05	3,22E-04	7,67E-04
	10	2,48E-02	1,55E-02	1,39E-02	3,47E-05	2,63E-04	5,71E-04

Nom de la molécule		éthane	propylène	oxirane	acétaldéhyde	1-butène	1,3-butadiène
P (bar)	1,06	4,26E-05	2,96E-04	4,65E-05	2,48E-04	8,78E-05	1,37E-04
	1,06	5,00E-05	2,96E-04	1,06E-04	2,87E-04	6,67E-05	1,25E-04
	2	5,24E-05	2,54E-04	9,84E-05	2,66E-04	5,68E-05	7,48E-05
	3	5,50E-05	1,94E-04	1,38E-04	3,04E-04	3,98E-05	4,98E-05
	4	2,98E-05	1,01E-04	1,16E-04	2,83E-04	2,02E-05	2,40E-05
	6	2,38E-05	5,22E-05	6,30E-05	1,42E-04	9,89E-06	1,34E-05
	8	1,37E-05	2,69E-05	3,97E-05	9,99E-05	5,09E-06	7,49E-06
	10	7,73E-06	2,01E-05	3,06E-05	8,89E-05	3,89E-06	6,02E-06

Nom de la molécule		2-butène (cis ou trans)	2-butène (cis ou trans)	1-butyne	éthanol	oxétane	acroléine
P (bar)	1,06	1,10E-05	8,62E-06	1,59E-06	1,40E-05	1,86E-05	1,46E-04
	1,06	9,73E-06	9,31E-06	1,67E-06	1,73E-05	1,49E-05	9,99E-05
	2	7,52E-06	7,05E-06	1,59E-06	2,36E-05	1,71E-05	1,28E-04
	3	5,80E-06	5,33E-06		2,40E-05	1,10E-05	9,85E-05
	4	3,76E-06	2,67E-06	0,00E+00	1,79E-05	9,48E-06	7,88E-05
	6	1,57E-06	1,57E-06	0,00E+00	8,30E-06	5,50E-06	3,96E-05
	8	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,37E-06	8,87E-06	2,80E-05
	10	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,34E-06	2,32E-05

Nom de la molécule		propanal	acétone	1,3-cyclopentadiène	1-butène, 3-méthyl	cyclopentène	1,3-pentadiène (cis ou trans)
P (bar)	1,06	3,73E-05	5,81E-05	5,20E-05	2,40E-05	4,01E-05	7,08E-05
	1,06	3,74E-05	3,85E-05	5,88E-05	2,61E-05	4,50E-05	5,94E-05
	2	3,48E-05	1,41E-04	3,64E-05	1,46E-05	2,61E-05	2,73E-05
	3	3,06E-05	1,13E-04	2,50E-05	9,73E-06	1,92E-05	1,64E-05
	4	2,48E-05	1,03E-04	1,32E-05	4,62E-06	8,98E-06	7,64E-06
	6	1,16E-05	4,55E-05	5,73E-06	1,50E-06	4,49E-06	4,08E-06
	8	8,87E-06	3,91E-05	3,69E-06	6,24E-07	2,12E-06	2,04E-06
	10	7,64E-06	3,36E-05	3,06E-06	0,00E+00	1,87E-06	1,53E-06

Nom de la molécule		1,3-pentadiène (cis ou trans)	butanal	2-butanone	1,3-pentadiène, 2-méthyl	Acide acétique	2-buténal
P (bar)	1,06	3,95E-05	3,46E-06	7,74E-06	2,07E-05	4,34E-05	9,95E-05
	1,06	3,22E-05	6,79E-06	1,36E-05	2,36E-05	0,00E+00	7,88E-05
	2	1,45E-05	3,46E-06	1,02E-05	7,70E-06	3,06E-05	4,87E-05
	3	9,04E-06	2,65E-06	9,99E-06	5,06E-06	1,77E-05	3,60E-05
	4	4,46E-06	2,24E-06	9,99E-06	2,00E-06	4,34E-05	2,24E-05
	6	2,42E-06	0,00E+00	5,71E-06	5,27E-07	3,73E-05	1,20E-05
	8	1,27E-06	0,00E+00	4,08E-06	0,00E+00	3,97E-05	8,42E-06
	10	6,37E-07	0,00E+00		0,00E+00	3,12E-05	6,38E-06

Nom de la molécule		benzène	1,3-cyclohexadiène	cyclohexène	1-pentèn-3-one	pentanal	vinyl-cyclopentane
P (bar)	1,06	1,85E-04	7,06E-05	2,51E-04	7,38E-06	0,00E+00	1,22E-05
	1,06	1,92E-04	4,99E-05	1,68E-04	1,18E-05		
	2	2,35E-04	3,70E-05	1,10E-04	1,05E-05	0,00E+00	5,22E-06
	3	2,13E-04	2,16E-05	7,73E-05	1,11E-05	0,00E+00	3,13E-06
	4	1,31E-04	1,28E-05	3,71E-05	1,00E-05	0,00E+00	1,97E-06
	6	7,72E-05	7,58E-06	1,91E-05	9,23E-06	0,00E+00	0,00E+00
	8	5,86E-05	5,38E-06	1,30E-05	5,95E-06	0,00E+00	0,00E+00
	10	4,26E-05	4,14E-06	9,62E-06	4,10E-06	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		Cyclohexane, 1-méthyl	Cyclohexène, 3-méthyl	Cyclohexène, 1-méthyl	toluène	2-hexanone	Cyclohexane, éthényle
P (bar)	1,06	1,62E-05	1,70E-05	8,00E-05	2,16E-05	1,34E-05	1,19E-05
	1,06	1,22E-05	1,17E-05	5,24E-05	2,29E-05	1,08E-05	7,12E-06
	2	6,63E-06	7,88E-06	3,07E-05	1,84E-05	5,44E-06	6,38E-06
	3	4,23E-06	5,33E-06	2,29E-05	1,25E-05	7,20E-06	5,06E-06
	4	1,94E-06	2,20E-06	1,05E-05	5,71E-06	4,80E-06	4,05E-06
	6	0,00E+00	1,16E-06	5,33E-06	2,63E-06	3,04E-06	2,13E-06
	8	0,00E+00	0,00E+00	4,40E-06	1,94E-06	1,92E-06	1,62E-06
	10	0,00E+00	0,00E+00	3,13E-06	1,37E-06	1,76E-06	0,00E+00

Nom de la molécule		Cyclohexène, 4-éthyl	E,2,4-Ethylidène-cyclohexène	éthyl-benzène	E,2,4-Ethylidène-cyclohexène	Cyclohexène, 1-éthyl	styrène
P (bar)	1,06	9,54E-05	6,25E-06	2,02E-05	7,38E-06	5,62E-05	1,79E-05
	1,06	7,08E-05	5,12E-06	1,94E-05	7,02E-06	4,06E-05	2,98E-05
	2	4,48E-05	4,00E-06	1,78E-05	5,43E-06	2,52E-05	1,72E-05
	3	3,36E-05	3,38E-06	1,32E-05	2,26E-06	1,85E-05	1,49E-05
	4	2,24E-05	1,95E-06	1,14E-05	1,54E-06	1,25E-05	1,08E-05
	6	1,12E-05	1,13E-06	6,10E-06	1,13E-06	4,96E-06	8,20E-06
	8	8,00E-06	0,00E+00	2,30E-06	0,00E+00	3,44E-06	6,68E-06
	10	6,98E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,24E-06	5,67E-06

Nom de la molécule		cyclohexanone	2-cyclohexène-1-one
P (bar)	1,06	8,96E-06	1,11E-05
	1,06	1,23E-05	3,01E-05
	2	7,04E-06	1,52E-05
	3	4,96E-06	1,62E-05
	4	4,48E-06	1,04E-05
	6	3,04E-06	1,08E-05
	8	2,08E-06	8,49E-06
	10	1,76E-06	8,49E-06

A 800 K :

Nom de la molécule		Oxygène	CO	CO ₂	éthyl-cyclohexane	méthane	Ethylène+acétylène
P (bar)	1,06	5,80E-02	7,75E-05	1,05E-04	3,98E-03	2,88E-05	1,18E-04
	1,06	5,92E-02	1,16E-04	1,53E-04	3,99E-03	4,11E-05	2,73E-04
	2	5,20E-02	3,38E-03	8,69E-04	2,10E-03	2,87E-04	1,57E-03
	3	4,94E-02	5,72E-03	1,05E-03	1,77E-03	3,22E-04	1,57E-03
	4	4,61E-02	8,92E-03	1,72E-03	7,32E-04	3,46E-04	1,67E-03
	6	3,92E-02	1,51E-02	3,75E-03	3,12E-04	4,74E-04	1,51E-03
	8	3,47E-02	1,71E-02	6,08E-03	1,46E-04	3,85E-04	1,14E-03
	10	3,29E-02	1,73E-02	7,29E-03	5,42E-05	3,39E-04	8,31E-04

Nom de la molécule		éthane	propylène	oxirane	acétaldéhyde	1-butène	1,3-butadiène
P (bar)	1,06	0,00E+00	1,18E-05	0,00E+00	3,59E-05	4,04E-06	6,76E-06
	1,06	2,70E-06	2,76E-05	8,80E-06	6,69E-05	9,32E-06	1,34E-05
	2	1,63E-05	1,46E-04	4,65E-05	3,80E-04	6,73E-05	6,02E-05
	3	1,89E-05	1,37E-04	6,48E-05	3,49E-04	5,65E-05	4,31E-05
	4	2,12E-05	1,23E-04	8,87E-05	3,89E-04	4,01E-05	3,25E-05
	6	2,46E-05	8,98E-05	1,05E-04	3,17E-04	2,43E-05	1,75E-05
	8	1,83E-05	5,29E-05	8,19E-05	2,31E-04	1,53E-05	1,18E-05
	10	1,09E-05	3,50E-05	6,48E-05	1,30E-04	8,54E-06	7,05E-06

Nom de la molécule		2-butène (cis ou trans)	2-butène (cis ou trans)	1-butyne	éthanol	oxétane	acroléine
P (bar)	1,06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,40E-06
	1,06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,27E-05
	2	8,15E-06	6,11E-06	1,86E-06	1,35E-05	1,35E-05	1,18E-04
	3	7,84E-06	5,17E-06	1,59E-06	1,88E-05	1,56E-05	1,02E-04
	4	6,27E-06	5,33E-06	1,33E-06	2,45E-05	1,56E-05	1,04E-04
	6	3,14E-06	2,82E-06	0,00E+00	2,18E-05	1,10E-05	7,47E-05
	8	1,88E-06	2,19E-06		1,40E-05	1,53E-05	5,31E-05
	10	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,05E-05	2,72E-05	4,02E-05

Nom de la molécule		propanal	acétone	1,3-cyclopentadiène	1-butène, 3-méthyl	cyclopentène	1,3-pentadiène (cis ou trans)
P (bar)	1,06	3,36E-06	2,69E-05	0,00E+00	3,24E-06	3,99E-06	7,52E-06
	1,06	7,70E-06	3,85E-06	3,21E-06	6,29E-06	8,76E-06	1,24E-05
	2	5,44E-05	6,42E-05	2,18E-05	1,75E-05	3,49E-05	2,84E-05
	3	5,35E-05	4,77E-05	2,17E-05	1,41E-05	2,60E-05	1,48E-05
	4	5,14E-05	6,51E-05	1,62E-05	8,98E-06	1,71E-05	8,92E-06
	6	3,36E-05	5,53E-05	1,03E-05	5,12E-06	9,23E-06	4,20E-06
	8	2,42E-05	4,40E-05	5,73E-06	1,87E-06	3,99E-06	2,80E-06
	10	1,53E-05	4,04E-05	4,20E-06	1,25E-06	1,87E-06	1,40E-06

Nom de la molécule		1,3-pentadiène (cis ou trans)	butanal	2-butanone	1,3-pentadiène, 2-méthyl	Acide acétique	2-buténal
P (bar)	1,06	4,20E-06	0,00E+00	0,00E+00	4,85E-06	0,00E+00	1,28E-05
	1,06	6,76E-06	0,00E+00	0,00E+00	9,49E-06	0,00E+00	2,22E-05
	2	1,49E-05	5,91E-06	1,30E-05	1,35E-05	0,00E+00	5,99E-05
	3	8,15E-06	6,73E-06	1,98E-05	5,69E-06	1,53E-05	4,36E-05
	4	4,84E-06	5,50E-06	2,32E-05	3,48E-06	2,32E-05	3,29E-05
	6	2,17E-06	4,28E-06	2,10E-05	2,42E-06	6,48E-05	2,24E-05
	8	1,66E-06	2,45E-06	1,73E-05	0,00E+00	7,15E-05	1,79E-05
	10	1,27E-06	0,00E+00	1,43E-05	0,00E+00	2,32E-04	1,12E-05

Nom de la molécule		benzène	1,3-cyclohexadiène	cyclohexène	1-pentèn-3-one	pentanal	vinyl-cyclopentane
P (bar)	1,06	8,00E-06	6,48E-06	6,65E-05	0,00E+00	0,00E+00	8,69E-06
	1,06	1,37E-05	1,80E-05	1,18E-04	2,09E-06	0,00E+00	
	2	1,03E-04	6,78E-05	2,87E-04	2,52E-05	0,00E+00	1,38E-05
	3	1,24E-04	4,29E-05	1,46E-04	2,73E-05	0,00E+00	8,00E-06
	4	1,13E-04	2,37E-05	7,56E-05	2,56E-05	0,00E+00	4,98E-06
	6	1,09E-04	1,27E-05	3,80E-05	2,11E-05	0,00E+00	2,32E-06
	8	1,01E-04	1,08E-05	3,35E-05	1,62E-05	0,00E+00	0,00E+00
	10	8,29E-05	8,27E-06	1,48E-05	5,95E-06	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		Cyclohexane, 1-méthyl	Cyclohexène, 3-méthyl	Cyclohexène, 1-méthyl	toluène	2-hexanone	Cyclohexane, éthényle
P (bar)	1,06	2,06E-06	0,00E+00	2,16E-05	0,00E+00	1,76E-06	7,29E-06
	1,06	4,65E-06	1,61E-06	3,56E-05	0,00E+00	5,92E-06	1,19E-05
	2	1,35E-05	7,77E-06	8,92E-05	1,21E-05	1,14E-05	3,87E-05
	3	6,63E-06	6,37E-06	4,72E-05	1,02E-05	1,52E-05	2,52E-05
	4	3,66E-06	3,82E-06	2,49E-05	6,28E-06	1,20E-05	1,60E-05
	6	1,71E-06	2,67E-06	1,26E-05	6,51E-06	1,20E-05	7,59E-06
	8	0,00E+00	1,85E-06	1,11E-05	4,91E-06	8,48E-06	4,45E-06
	10	0,00E+00	0,00E+00	7,88E-06	4,46E-06	8,32E-06	2,73E-06

Nom de la molécule		Cyclohexène, 4-éthyl	E,2,4-Ethylidène-cyclohexène	éthyl-benzène	E,2,4-Ethylidène-cyclohexène	Cyclohexène, 1-éthyl	styrène
P (bar)	1,06	5,53E-05	1,33E-06	6,10E-06	1,95E-06	4,28E-05	0,00E+00
	1,06	1,07E-04	2,94E-06	6,84E-06	4,17E-06	7,00E-05	1,87E-06
	2	3,16E-04	1,41E-05	5,85E-05	1,91E-05	1,92E-04	4,28E-05
	3	2,01E-04	9,64E-06	6,44E-05	2,07E-05	1,22E-04	4,13E-05
	4	9,99E-05	8,20E-06	5,18E-05	1,23E-05	5,84E-05	3,80E-05
	6	4,20E-05	6,77E-06	2,55E-05	3,38E-06	2,70E-05	3,04E-05
	8	2,45E-05	4,31E-06	2,38E-05	4,82E-06	1,48E-05	2,50E-05
	10	9,72E-06	4,41E-06	2,21E-05	3,38E-06	6,38E-06	2,30E-05

Nom de la molécule		cyclohexanone	2-cyclohexène-1-one
P (bar)	1,06	0,00E+00	0,00E+00
	1,06	3,99E-06	0,00E+00
	2	2,61E-05	5,30E-05
	3	2,21E-05	6,69E-05
	4	1,78E-05	6,32E-05
	6	1,95E-05	7,12E-05
	8	1,41E-05	7,38E-05
	10	8,96E-06	5,70E-05

Annexe F

Résultats de l'étude de l'oxydation du *n*-octane et du 1-octène en RPA

Annexe F: Résultats de l'étude de l'oxydation du *n*-octane et du 1-octène en réacteur auto-agité par jets gazeux (comparaison avec l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane)

Expérience	τ (s)	ϕ	x (%)	T (K)	P (bar)
1	2	1	$X_{n\text{-octane}} = 0,5 \%$	500 - 1100	1,06
2	2	1	$X_{1\text{-octène}} = 0,5 \%$	500 - 1100	1,06

Nom de la molécule		réactifs			monoxyde de carbone			dioxyde de carbone		
Réactif		ECH	<i>n</i> -octane	1-octène	ECH	<i>n</i> -octane	1-octène	ECH	<i>n</i> -octane	1-octène
T (K)	500	4,87E-03	4,97E-03	5,08E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	4,84E-03	4,84E-03	5,06E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	4,83E-03	4,02E-03	5,07E-03	0,00E+00	4,18E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	3,97E-03	2,79E-03	3,43E-03	3,18E-04	6,59E-04	1,82E-04	1,28E-04	0,00E+00	1,53E-04
	600	2,82E-03	2,17E-03	2,82E-03	2,09E-03	1,97E-03	1,45E-03	3,83E-04	0,00E+00	5,62E-04
	625	2,48E-03	1,76E-03	2,52E-03	2,80E-03	3,65E-03	2,20E-03	6,13E-04	9,31E-04	6,38E-04
	650	3,21E-03	1,96E-03	3,18E-03	1,27E-03	3,14E-03	1,73E-03	3,06E-04	1,14E-04	3,58E-04
	675	4,74E-03	2,39E-03	4,23E-03	0,00E+00	1,86E-03	7,23E-04	0,00E+00	0,00E+00	3,06E-04
	700	4,84E-03	3,16E-03	4,72E-03	0,00E+00	8,06E-04	2,69E-04	0,00E+00	0,00E+00	7,66E-05
	725	4,78E-03	3,90E-03	4,79E-03	0,00E+00	1,78E-04	8,67E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,28E-04
	750	4,80E-03	4,78E-03	4,82E-03	0,00E+00	2,81E-05	8,67E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,02E-04
	775	4,61E-03	4,59E-03	4,19E-03	0,00E+00	3,86E-05	2,60E-04	0,00E+00	0,00E+00	1,28E-04
	800	3,99E-03	3,96E-03	2,68E-03	1,16E-04	3,16E-04	1,26E-03	1,53E-04	0,00E+00	2,12E-04
	825	2,31E-03	2,09E-03	1,61E-03	3,01E-03	2,10E-03	5,44E-03	3,58E-04	0,00E+00	5,36E-04
	850	1,11E-03	1,00E-03	8,98E-04	7,31E-03	6,49E-03	9,71E-03	1,02E-03	4,17E-04	8,43E-04
	875	6,85E-04	4,87E-04	4,88E-04	1,27E-02	1,06E-02	1,46E-02	1,40E-03	8,59E-04	1,76E-03
	900	4,72E-04	2,72E-04	3,45E-04	1,64E-02	1,47E-02	1,69E-02	2,15E-03	1,94E-03	2,15E-03
	925	3,10E-04	1,60E-04	1,89E-04	1,93E-02	1,76E-02	1,99E-02	2,91E-03	2,99E-03	4,29E-03
	950	2,15E-04	9,76E-05	1,04E-04	2,13E-02	1,97E-02	2,18E-02	4,93E-03	4,72E-03	4,80E-03
	975	1,04E-04	3,66E-05	4,43E-05	2,21E-02	2,04E-02	2,22E-02	6,66E-03	7,00E-03	7,56E-03
	1000	4,08E-05	1,21E-05	8,74E-06	2,13E-02	2,07E-02	2,34E-02	1,17E-02	8,04E-03	1,00E-02
	1025	2,76E-05	1,10E-05	0,00E+00	7,81E-03	6,90E-03	9,08E-03	2,73E-02	2,16E-02	2,65E-02
	1050	2,31E-06	0,00E+00	0,00E+00	4,31E-03	6,84E-03	6,25E-03	3,37E-02	2,74E-02	3,21E-02
	1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,60E-03	2,93E-03	6,45E-03	3,75E-02	3,26E-02	3,56E-02
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,22E-03	1,71E-03	3,95E-02	3,61E-02	3,94E-02

Nom de la molécule		méthane			éthylène			acétylène		
Réactif		ECH	<i>n</i> -octane	1-octène	ECH	<i>n</i> -octane	1-octène	ECH	<i>n</i> -octane	1-octène
T (K)	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,98E-06	4,99E-05	2,56E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,69E-05	1,15E-04	1,13E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	625	0,00E+00	9,86E-06	5,13E-06	1,35E-04	2,51E-04	1,63E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	650	0,00E+00	1,79E-05	5,13E-06	1,30E-04	4,15E-04	2,05E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	675	0,00E+00	1,72E-05	5,13E-06	3,99E-06	4,19E-04	1,34E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	700	0,00E+00	1,85E-05	5,13E-06	0,00E+00	2,86E-04	6,23E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	725	0,00E+00	8,62E-06	5,13E-06	0,00E+00	1,19E-04	4,45E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	750	0,00E+00	0,00E+00	6,16E-06	3,33E-06	4,68E-05	6,39E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	775	0,00E+00	1,60E-05	2,62E-05	3,29E-05	7,75E-05	2,25E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	800	4,11E-05	0,00E+00	1,34E-04	2,73E-04	4,89E-05	8,94E-04	0,00E+00	0,00E+00	3,63E-06
	825	3,50E-04	5,19E-04	5,24E-04	1,59E-03	2,98E-03	2,48E-03	2,01E-05	7,62E-06	2,50E-05
	850	7,68E-04	1,03E-03	8,61E-04	2,96E-03	5,05E-03	3,44E-03	2,91E-05	2,15E-05	3,04E-05
	875	1,09E-03	1,27E-03	1,12E-03	3,50E-03	5,60E-03	3,96E-03	4,84E-05	3,43E-05	4,81E-05
	900	1,27E-03	1,46E-03	1,29E-03	3,69E-03	5,54E-03	4,16E-03	6,41E-05	4,68E-05	6,47E-05
	925	1,43E-03	1,50E-03	1,33E-03	3,57E-03	4,89E-03	3,66E-03	7,31E-05	5,39E-05	7,01E-05
	950	1,35E-03	1,54E-03	1,29E-03	2,92E-03	4,20E-03	3,33E-03	7,53E-05	5,77E-05	7,29E-05
	975	1,16E-03	1,34E-03	1,24E-03	2,10E-03	2,99E-03	2,71E-03	6,03E-05	4,30E-05	7,13E-05
	1000	7,99E-04	1,21E-03	9,86E-04	1,51E-03	2,07E-03	1,83E-03	4,95E-05	3,56E-05	5,08E-05
	1025	6,31E-04	7,54E-04	5,88E-04	1,27E-03	1,75E-03	1,55E-03	4,64E-05	3,89E-05	5,68E-05
	1050	3,48E-04	3,01E-04	3,10E-04	8,45E-04	9,87E-04	9,81E-04	4,23E-05	3,02E-05	4,75E-05
	1075	1,69E-04	1,47E-04	2,21E-04	3,15E-04	3,20E-04	5,12E-04	1,36E-05	1,63E-05	3,40E-05
	1100	0,00E+00	2,96E-05	8,10E-05	0,00E+00	1,89E-05	9,62E-05	0,00E+00	2,72E-06	1,21E-05

Nom de la molécule		éthane			propylène			oxirane		
Réactif		ECH	<i>n</i> -octane	1-octène	ECH	<i>n</i> -octane	1-octène	ECH	<i>n</i> -octane	1-octène
T (K)	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,28E-05	0,00E+00	1,43E-05	6,11E-05	0,00E+00
	600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,36E-06	5,83E-05	4,23E-05	1,26E-04	9,24E-05	1,20E-05
	625	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,51E-05	1,06E-04	6,24E-05	1,94E-04	9,08E-05	1,35E-04
	650	0,00E+00	3,30E-06	0,00E+00	1,53E-05	1,70E-04	9,50E-05	7,65E-05	8,75E-05	1,64E-04
	675	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,84E-06	2,22E-04	7,12E-05	0,00E+00	3,80E-05	2,22E-05
	700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,85E-04	3,80E-05	0,00E+00	2,15E-05	8,54E-06
	725	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,14E-04	2,77E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,96E-05	1,67E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	775	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,41E-06	6,71E-05	1,07E-04	0,00E+00	0,00E+00	8,48E-05
	800	2,70E-06	0,00E+00	6,66E-06	2,76E-05	4,96E-05	3,49E-04	8,80E-06	2,15E-05	3,19E-05
	825	1,43E-05	3,80E-05	3,47E-05	1,67E-04	1,11E-03	7,16E-04	5,50E-05	1,57E-04	5,58E-05
	850	5,00E-05	8,58E-05	6,66E-05	2,96E-04	1,28E-03	7,68E-04	1,06E-04	3,27E-04	6,66E-05
	875	7,57E-05	1,07E-04	8,83E-05	2,82E-04	9,94E-04	6,37E-04	8,97E-05	3,20E-04	8,99E-05
	900	9,11E-05	1,17E-04	1,03E-04	2,56E-04	7,19E-04	5,78E-04	7,48E-05	2,72E-04	3,81E-05
	925	1,00E-04	1,15E-04	9,75E-05	2,16E-04	4,89E-04	4,00E-04	4,51E-05	1,62E-04	4,72E-05
	950	8,22E-05	1,14E-04	9,72E-05	1,51E-04	3,38E-04	3,25E-04	2,86E-05	1,12E-04	2,62E-05
	975	7,35E-05	9,31E-05	9,18E-05	1,22E-04	1,91E-04	2,16E-04	1,49E-05	5,12E-05	1,88E-05
	1000	6,41E-05	8,32E-05	7,66E-05	1,10E-04	1,30E-04	1,41E-04	6,60E-06	2,15E-05	6,83E-06
	1025	5,81E-05	8,09E-05	6,94E-05	7,85E-05	1,34E-04	1,33E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1050	4,41E-05	4,85E-05	4,86E-05	4,36E-05	7,67E-05	8,86E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1075	2,00E-05	2,87E-05	3,22E-05	5,88E-06	9,56E-06	2,14E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1100	0,00E+00	0,00E+00	8,05E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		acétaldéhyde			1-butène			1,3-butadiène		
Réactif		ECH	<i>n</i> -octane	1-octène	ECH	<i>n</i> -octane	1-octène	ECH	<i>n</i> -octane	1-octène
T (K)	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	0,00E+00	5,48E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	0,00E+00	1,80E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	1,04E-04	4,29E-04	8,97E-05	1,46E-06	1,34E-05	0,00E+00	0,00E+00	3,47E-06	0,00E+00
	600	2,90E-04	6,50E-04	2,09E-04	6,39E-06	2,06E-05	4,09E-06	0,00E+00	0,00E+00	4,64E-06
	625	2,71E-04	6,39E-04	2,28E-04	1,13E-05	3,52E-05	2,28E-05	1,51E-06	0,00E+00	1,35E-05
	650	1,93E-04	6,05E-04	1,64E-04	1,25E-05	5,50E-05	2,95E-05	2,19E-06	2,26E-06	2,38E-05
	675	1,76E-05	4,62E-04	1,22E-04	0,00E+00	7,21E-05	2,63E-05	0,00E+00	3,82E-06	2,73E-05
	700	0,00E+00	3,17E-04	4,82E-05	0,00E+00	7,92E-05	1,97E-05	0,00E+00	7,64E-06	2,35E-05
	725	0,00E+00	1,34E-04	3,01E-05	0,00E+00	5,72E-05	1,53E-05	0,00E+00	5,73E-06	2,11E-05
	750	0,00E+00	5,21E-05	3,27E-05	0,00E+00	3,18E-05	2,41E-05	0,00E+00	3,13E-06	2,82E-05
	775	1,50E-05	4,09E-05	6,12E-05	0,00E+00	4,04E-05	5,68E-05	0,00E+00	0,00E+00	7,66E-05
	800	6,69E-05	1,39E-04	1,70E-04	9,32E-06	2,12E-04	1,52E-04	1,34E-05	2,85E-05	1,92E-04
	825	2,26E-04	3,15E-04	3,59E-04	4,83E-05	4,24E-04	2,14E-04	7,75E-05	1,10E-04	2,78E-04
	850	2,87E-04	3,80E-04	3,24E-04	6,67E-05	3,76E-04	1,82E-04	1,25E-04	1,36E-04	2,67E-04
	875	2,33E-04	3,27E-04	2,92E-04	4,75E-05	2,33E-04	1,21E-04	1,18E-04	1,09E-04	2,02E-04
	900	1,93E-04	2,67E-04	2,26E-04	3,94E-05	1,45E-04	1,01E-04	1,08E-04	7,85E-05	1,84E-04
	925	1,46E-04	2,00E-04	1,64E-04	3,12E-05	8,65E-05	6,16E-05	1,01E-04	5,07E-05	1,18E-04
	950	1,00E-04	1,45E-04	1,28E-04	2,06E-05	5,50E-05	4,83E-05	8,08E-05	3,33E-05	9,41E-05
	975	6,22E-05	9,44E-05	7,60E-05	1,60E-05	2,89E-05	3,42E-05	6,58E-05	2,28E-05	6,59E-05
	1000	4,77E-05	5,68E-05	4,30E-05	2,10E-05	1,52E-05	1,88E-05	5,45E-05	1,18E-05	3,88E-05
	1025	2,28E-05	3,89E-05	3,48E-05	1,48E-05	2,27E-05	1,99E-05	4,80E-05	2,41E-05	5,09E-05
	1050	1,40E-05	1,98E-05	1,66E-05	5,59E-06	1,07E-05	9,93E-06	4,58E-05	1,84E-05	3,43E-05
	1075	2,59E-06	7,92E-06	7,26E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,04E-06	2,47E-06	1,74E-06	8,24E-06
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		acroléine			Propanal			acétone		
Réactif		ECH	<i>n</i> -octane	1-octène	ECH	<i>n</i> -octane	1-octène	ECH	<i>n</i> -octane	1-octène
T (K)	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,72E-05	0,00E+00	3,58E-06		9,39E-06
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,12E-05	0,00E+00	4,40E-06		9,39E-06
	575	3,19E-06	2,78E-05	0,00E+00	9,63E-06	1,82E-04	0,00E+00	6,33E-06	1,21E-04	1,39E-05
	600	2,03E-05	4,90E-05	1,83E-05	3,82E-05	2,17E-04	2,28E-05	1,84E-05	1,13E-04	2,87E-05
	625	2,66E-05	5,80E-05	8,00E-05	4,10E-05	2,20E-04	7,49E-05	1,95E-05		4,61E-05
	650	1,85E-05	8,30E-05	8,63E-05	2,20E-05	2,11E-04	6,35E-05	1,35E-05	7,89E-05	3,13E-05
	675	0,00E+00	6,70E-05	4,73E-05	0,00E+00	1,74E-04	3,98E-05	0,00E+00	6,17E-05	2,82E-05
	700	0,00E+00	4,79E-05	1,83E-05	0,00E+00	1,27E-04	1,57E-05	0,00E+00	4,79E-05	1,39E-05
	725	0,00E+00	2,12E-05	9,89E-06	0,00E+00	6,24E-05	8,25E-06	0,00E+00	4,29E-05	1,34E-05
	750	0,00E+00	6,95E-06	1,20E-05	0,00E+00	2,61E-05	6,55E-06	0,00E+00	2,38E-05	1,57E-05
	775	0,00E+00	0,00E+00	2,64E-05	0,00E+00	2,24E-05	1,59E-05	0,00E+00	2,28E-05	9,68E-06
	800	1,27E-05	2,74E-05	7,10E-05	7,70E-06	5,74E-05	3,02E-05	3,85E-06	1,29E-05	3,10E-05
	825	7,10E-05	1,17E-04	1,50E-04	3,27E-05	8,65E-05	4,87E-05	2,39E-05	4,26E-05	5,01E-05
	850	9,99E-05	1,62E-04	1,38E-04	3,74E-05	6,47E-05	3,64E-05	3,85E-05	4,22E-05	5,86E-05
	875	8,66E-05	1,34E-04	1,14E-04	2,23E-05	3,20E-05	2,68E-05	3,47E-05	5,15E-05	4,84E-05
	900	7,41E-05	9,03E-05	8,81E-05	2,34E-05	2,38E-05	2,13E-05	3,52E-05	2,77E-05	4,53E-05
	925	5,39E-05	5,49E-05	5,72E-05	1,38E-05	1,55E-05	1,17E-05	2,78E-05	1,58E-05	3,22E-05
	950	3,65E-05	3,23E-05	4,07E-05	7,15E-06	1,02E-05	1,22E-05	2,06E-05	1,75E-05	2,62E-05
	975	2,03E-05	1,46E-05	2,46E-05	4,40E-06	6,27E-06	5,69E-06	1,10E-05	8,25E-06	1,37E-05
	1000	1,62E-05	8,68E-06	1,23E-05	3,58E-06	3,96E-06	3,70E-06	1,38E-05	4,29E-06	1,39E-05
	1025	1,07E-05	1,11E-05	9,89E-06	0,00E+00	4,62E-06	3,42E-06	6,88E-06	0,00E+00	1,25E-05
	1050	2,90E-06	4,86E-06	5,09E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,75E-06	0,00E+00	1,22E-05
	1075	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,39E-06
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,25E-06

Nom de la molécule		benzène		
Réactif		ECH	<i>n</i> -octane	1-octène
T (K)	500	0,00E+00	0,00E+00	4,24E-06
	525	0,00E+00	0,00E+00	2,67E-06
	550	0,00E+00	0,00E+00	5,53E-06
	575	5,18E-06	1,57E-06	4,97E-06
	600	7,40E-06	2,74E-06	1,84E-06
	625	1,07E-05	3,27E-06	2,86E-06
	650	1,01E-05	4,31E-06	5,25E-06
	675	0,00E+00	4,18E-06	3,22E-06
	700	0,00E+00	2,74E-06	2,86E-06
	725	0,00E+00	1,44E-06	2,67E-06
	750	0,00E+00	0,00E+00	3,41E-06
	775	0,00E+00	0,00E+00	4,33E-06
	800	1,37E-05	3,01E-06	1,21E-05
	825	1,05E-04	6,79E-06	2,93E-05
	850	1,92E-04	1,10E-05	4,56E-05
	875	2,48E-04	1,12E-05	5,73E-05
	900	2,43E-04	1,22E-05	5,63E-05
	925	2,24E-04	9,02E-06	4,29E-05
	950	1,83E-04	6,14E-06	3,45E-05
	975	1,29E-04	3,53E-06	2,76E-05
	1000	1,29E-04	2,09E-06	1,52E-05
	1025	7,90E-05	1,83E-06	1,46E-05
	1050	4,49E-05	0,00E+00	1,02E-05
	1075	7,40E-06	0,00E+00	5,43E-06
	1100	0,00E+00	0,00E+00	1,66E-06

Annexes G1, G2 et G3

Résultats de l'étude de l'oxydation du *n*-butyl-cyclohexane en RPA

Annexe G1: Résultats de l'étude de l'oxydation du *n*-butyl-cyclohexane en réacteur auto-agité par jets gazeux (Expérience 1/3)

Expérience	τ (s)	ϕ	X <i>n</i> -butyl-cyclohexane (%)	T (K)	P (bar)
1	2	0,25, 1, 2	0,4	500 - 1100	1,06
2	2	0,25, 1, 2	0,08	525 - 1050	10
3	2	1	0,5	850 & 800	1 - 10

Nom de la molécule		oxygène			monoxyde de carbone			dioxyde de carbone		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	500	6,26E-02	2,26E-01	3,08E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	6,24E-02	2,25E-01	3,11E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	6,07E-02	2,24E-01	2,98E-02	5,78E-05	3,76E-04	0,00E+00	0,00E+00	4,60E-04	0,00E+00
	575	5,84E-02	2,17E-01	2,73E-02	7,49E-04	2,25E-03	5,84E-04	3,14E-04	1,12E-03	2,04E-04
	600	5,34E-02	2,14E-01	2,51E-02	2,21E-03	5,18E-03	8,10E-04	7,41E-04	2,07E-03	2,55E-04
	625	5,12E-02	2,09E-01	2,59E-02	3,38E-03	6,65E-03	1,42E-03	9,45E-04	2,28E-03	3,22E-04
	650	5,26E-02	2,11E-01	2,77E-02	2,39E-03	7,50E-03	5,46E-04	5,18E-04	2,24E-03	1,79E-04
	675	5,67E-02	2,10E-01	3,00E-02	1,04E-03	6,10E-03	9,25E-05	2,81E-04	1,39E-03	6,13E-05
	700	5,98E-02	2,11E-01	3,00E-02	1,24E-04	3,85E-03	0,00E+00	1,12E-04	9,19E-04	0,00E+00
	725	6,22E-02	2,15E-01		0,00E+00	2,75E-03		0,00E+00	7,41E-04	
	750	6,08E-02	2,19E-01	2,99E-02	0,00E+00	1,82E-03	0,00E+00	0,00E+00	4,85E-04	0,00E+00
	775	6,10E-02	2,16E-01	2,98E-02	5,78E-05	2,21E-03	0,00E+00	7,66E-05	5,16E-04	0,00E+00
	800	6,02E-02	2,19E-01	2,95E-02	5,78E-05	2,85E-03	1,39E-04	1,28E-04	6,21E-04	1,17E-04
	825	5,55E-02	2,02E-01	2,84E-02	2,78E-03	1,07E-02	3,67E-04	2,04E-04	1,48E-03	1,86E-04
	850	5,29E-02	2,04E-01	2,43E-02	5,02E-03	1,31E-02	4,03E-03	4,75E-04	2,28E-03	2,83E-04
	875	5,15E-02	1,88E-01		7,98E-03	1,89E-02		7,10E-04	3,88E-03	
	900	4,64E-02	1,89E-01	2,07E-02	1,15E-02	2,25E-02	9,54E-03	1,17E-03	7,58E-03	7,41E-04
	925	4,15E-02	1,89E-01		1,54E-02	2,29E-02		2,81E-03	1,05E-02	
	950	3,77E-02	1,80E-01	1,66E-02	1,68E-02	1,61E-02	1,37E-02	4,58E-03	1,61E-02	1,47E-03
	975	3,05E-02	1,80E-01		1,92E-02	9,19E-03		8,15E-03	2,11E-02	
	1000	2,43E-02	1,76E-01	1,25E-02	1,95E-02	6,16E-03	1,70E-02	1,30E-02	2,61E-02	2,65E-03
	1025	1,52E-02			6,62E-03			2,92E-02		
	1050	1,03E-02	1,74E-01	8,00E-03	4,18E-03	1,73E-04	2,17E-02	3,42E-02	3,89E-02	3,90E-03
	1075	5,12E-03			1,79E-03			4,02E-02		
	1100	3,19E-03	1,67E-01	3,01E-03	0,00E+00	0,00E+00	2,68E-02	4,24E-02	3,86E-02	5,77E-03

Nom de la molécule		<i>n</i> -butyl-cyclohexane			méthane			éthylène		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	500	3,90E-03	3,89E-03	3,98E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	3,88E-03	3,89E-03	3,96E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,66E-06	0,00E+00
	550	3,68E-03	3,61E-03	3,88E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,66E-06	1,53E-05	0,00E+00
	575	3,21E-03	2,74E-03	3,23E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,59E-05	4,89E-05	2,56E-05
	600	2,35E-03	1,65E-03	2,63E-03	5,14E-06	5,14E-06	0,00E+00	7,59E-05	1,09E-04	6,52E-05
	625	1,87E-03	1,40E-03	2,43E-03	5,14E-06	9,25E-06	0,00E+00	1,65E-04	1,71E-04	1,11E-04
	650	2,12E-03	1,27E-03	2,91E-03	5,14E-06	8,02E-06	0,00E+00	2,10E-04	3,21E-04	7,88E-05
	675	3,16E-03	1,33E-03	3,52E-03	0,00E+00	7,71E-06	0,00E+00	1,42E-04	4,00E-04	1,16E-05
	700	3,62E-03	1,47E-03	3,73E-03	0,00E+00	8,73E-06	0,00E+00	2,86E-05	4,11E-04	0,00E+00
	725	3,76E-03	1,96E-03		0,00E+00	1,23E-05		9,98E-06	3,89E-04	
	750	3,87E-03	2,74E-03	3,89E-03	0,00E+00	1,39E-05	0,00E+00	1,83E-05	2,73E-04	1,13E-05
	775	3,89E-03	3,24E-03	3,98E-03	7,71E-06	3,65E-05	5,14E-06	5,79E-05	4,26E-04	2,30E-05
	800	2,71E-03	2,08E-03	3,22E-03	4,11E-05	7,45E-05	4,16E-05	2,99E-04	7,16E-04	2,22E-04
	825	1,83E-03	8,79E-04	1,91E-03	2,50E-04	3,17E-04	1,70E-04	1,56E-03	1,84E-03	9,31E-04
	850	5,94E-04	5,48E-04	8,25E-04	3,96E-04	4,52E-04	4,69E-04	2,14E-03	2,30E-03	2,21E-03
	875	4,54E-04	3,14E-04		5,43E-04	5,36E-04		2,57E-03	2,27E-03	
	900	2,00E-04	1,51E-04	4,08E-04	6,87E-04	4,78E-04	1,23E-03	2,71E-03	1,77E-03	4,19E-03
	925	1,50E-04	9,88E-05		8,40E-04	1,78E-04		2,78E-03	6,15E-04	
	950	1,07E-04	2,05E-05	1,97E-04	9,69E-04	1,67E-04	1,85E-03	2,64E-03	5,10E-04	4,73E-03
	975	4,36E-05	2,99E-06		1,01E-03	7,50E-05		2,20E-03	1,94E-04	
	1000	1,22E-05	0,00E+00	4,85E-05	5,80E-04	5,86E-05	2,54E-03	1,13E-03	1,00E-04	4,78E-03
	1025	5,65E-06			4,62E-04			1,28E-03		
	1050	0,00E+00	0,00E+00	3,46E-06	1,78E-04	0,00E+00	3,11E-03	5,29E-04	0,00E+00	3,81E-03
	1075	0,00E+00			2,98E-05			3,59E-05		
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,70E-03	0,00E+00	0,00E+00	1,83E-03

Nom de la molécule		acétylène			éthane			propylène		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,39E-06	0,00E+00
	575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,44E-06	9,20E-06	6,99E-06
	600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,78E-05	1,88E-05	2,10E-05
	625	0,00E+00	1,67E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,01E-05	2,61E-05	3,31E-05
	650	0,00E+00	2,51E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,44E-05	5,09E-05	2,94E-05
	675	0,00E+00	2,68E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,04E-05	7,61E-05	7,17E-06
	700	0,00E+00	3,18E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,51E-05	1,12E-04	0,00E+00
	725	0,00E+00	3,01E-06		0,00E+00	0,00E+00		7,36E-06	1,27E-04	
	750	0,00E+00	1,67E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,16E-05	1,06E-04	6,62E-06
	775	0,00E+00	4,85E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,89E-05	1,77E-04	9,56E-06
	800	1,67E-06	6,69E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,70E-06	0,00E+00	1,12E-04	2,53E-04	6,57E-05
	825	1,00E-05	2,61E-05	5,69E-06	1,24E-05	7,30E-06	7,57E-06	3,28E-04	3,92E-04	2,13E-04
	850	2,16E-05	3,58E-05	2,16E-05	2,57E-05	1,24E-05	3,41E-05	3,73E-04	3,85E-04	4,09E-04
	875	2,85E-05	4,37E-05		3,70E-05	1,49E-05		3,63E-04	2,48E-04	
	900	4,20E-05	4,13E-05	5,98E-05	4,54E-05	1,30E-05	1,14E-04	2,41E-04	1,50E-04	5,16E-04
	925	5,16E-05	1,76E-05		5,46E-05	4,87E-06		2,06E-04	1,15E-04	
	950	5,71E-05	1,52E-05	1,07E-04	6,14E-05	5,68E-06	1,61E-04	1,64E-04	5,96E-05	4,10E-04
	975	5,77E-05	6,53E-06		6,35E-05	0,00E+00		1,22E-04	1,49E-05	
	1000	2,74E-05	5,02E-06	1,54E-04	4,60E-05	0,00E+00	1,84E-04	7,50E-05	3,31E-06	2,55E-04
	1025	4,80E-05			5,06E-05			8,63E-05		
	1050	2,68E-05	0,00E+00	1,57E-04	2,49E-05	0,00E+00	1,63E-04	2,80E-05	0,00E+00	1,01E-04
	1075	1,67E-06			2,70E-06			0,00E+00		
	1100	0,00E+00	0,00E+00	1,39E-04	0,00E+00	0,00E+00	9,00E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,47E-05

Nom de la molécule		oxirane			acétaldéhyde			1-butène		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,65E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	0,00E+00	1,10E-05	1,43E-05	1,78E-05	8,35E-05	5,19E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	3,96E-05	6,88E-05	4,79E-05	1,07E-04	1,36E-04	1,06E-04	4,13E-06	3,06E-06	5,73E-06
	600	1,19E-04	1,66E-04	1,03E-04	1,63E-04	1,79E-04	1,31E-04	1,01E-05	7,19E-06	1,28E-05
	625	2,10E-04	1,80E-04	9,74E-05	2,16E-04	2,25E-04	1,25E-04	2,08E-05	9,59E-06	1,88E-05
	650	1,23E-04	2,15E-04	3,19E-05	1,55E-04	2,77E-04	6,17E-05	2,61E-05	2,09E-05	1,81E-05
	675	4,29E-05	1,71E-04	0,00E+00	8,82E-05	2,94E-04	1,35E-05	2,48E-05	3,33E-05	4,93E-06
	700	0,00E+00	1,05E-04	0,00E+00	1,92E-05	2,68E-04	0,00E+00	9,59E-06	5,30E-05	0,00E+00
	725	0,00E+00	6,22E-05		5,19E-06	2,07E-04		5,73E-06	5,50E-05	
	750	0,00E+00	3,08E-05	0,00E+00	6,22E-06	1,30E-04	5,19E-06	8,65E-06	5,19E-05	5,19E-06
	775	0,00E+00	4,24E-05	0,00E+00	1,24E-05	1,48E-04	7,78E-06	2,22E-05	8,04E-05	8,79E-06
	800	8,80E-06	4,84E-05	0,00E+00	4,05E-05	1,87E-04	1,50E-05	7,74E-05	1,13E-04	6,43E-05
	825	4,68E-05	1,14E-04	1,71E-05	1,31E-04	2,47E-04	5,08E-05	1,97E-04	1,27E-04	1,76E-04
	850	4,51E-05	1,06E-04	3,36E-05	1,40E-04	2,26E-04	1,08E-04	1,44E-04	1,19E-04	2,37E-04
	875	4,90E-05	7,15E-05		1,40E-04	1,58E-04		1,31E-04	7,06E-05	
	900	4,57E-05	4,02E-05	6,33E-05	1,12E-04	9,91E-05	1,64E-04	6,74E-05	4,58E-05	1,65E-04
	925	2,92E-05	1,10E-05		9,60E-05	4,67E-05		5,21E-05	1,92E-05	
	950	2,64E-05	5,50E-06	2,86E-05	7,68E-05	3,84E-05	1,27E-04	3,90E-05	2,14E-05	1,06E-04
	975	1,43E-05	0,00E+00		5,65E-05	2,18E-05		2,62E-05	2,26E-06	
	1000	7,15E-06	0,00E+00	1,21E-05	2,75E-05	5,19E-06	7,42E-05	1,81E-05	0,00E+00	4,17E-05
	1025	5,50E-06			2,75E-05			1,54E-05		
	1050	0,00E+00	0,00E+00	6,05E-06	1,14E-05	0,00E+00	3,11E-05	2,80E-06	0,00E+00	1,12E-05
	1075	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00		
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		1,3-butadiène			2-butène (cis et trans)			éthanol		
Richesse		$\varphi = 1$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 2$	$\varphi = 1$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 2$	$\varphi = 1$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 2$
T (K)	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,04E-06	1,61E-05	8,25E-06
	600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,77E-05	2,16E-05	1,38E-05
	625	1,51E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,16E-05	2,52E-05	9,83E-06
	650	1,92E-06	2,33E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,53E-05	3,03E-05	4,72E-06
	675	2,88E-06	5,07E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,47E-06	3,10E-05	0,00E+00
	700	0,00E+00	9,88E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,67E-05	0,00E+00
	725	0,00E+00	1,25E-05		0,00E+00	1,41E-06		0,00E+00	2,36E-05	
	750	0,00E+00	1,32E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,69E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,34E-05	0,00E+00
	775	2,47E-06	2,56E-05	1,37E-06	0,00E+00	2,26E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,52E-05	0,00E+00
	800	1,40E-05	4,13E-05	1,07E-05	0,00E+00	2,82E-06	0,00E+00	4,72E-06	2,67E-05	0,00E+00
	825	6,86E-05	6,79E-05	5,53E-05	3,67E-06	4,23E-06	2,82E-06	2,52E-05	4,99E-05	0,00E+00
	850	7,82E-05	7,48E-05	1,15E-04	4,37E-06	4,09E-06	5,36E-06	1,85E-05	3,42E-05	1,10E-05
	875	8,09E-05	5,46E-05		3,10E-06	2,26E-06		1,61E-05	1,89E-05	
	900	6,53E-05	4,01E-05	1,55E-04	2,68E-06	1,41E-06	7,20E-06	7,86E-06	8,25E-06	1,14E-05
	925	6,06E-05	1,96E-05		2,26E-06	0,00E+00		5,50E-06	0,00E+00	
	950	5,51E-05	2,54E-05	1,60E-04	1,83E-06	0,00E+00	6,91E-06	0,00E+00	0,00E+00	3,93E-06
	975	4,83E-05	6,58E-06		1,41E-06	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	1000	3,66E-05	0,00E+00	1,23E-04	0,00E+00	0,00E+00	4,51E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1025	3,09E-05			0,00E+00			0,00E+00		
	1050	1,48E-05	0,00E+00	6,49E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,83E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1075	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00		
	1100	0,00E+00	0,00E+00	5,49E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		oxétane			2-propenal			propanal		
Richesse		$\varphi = 1$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 2$	$\varphi = 1$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 2$	$\varphi = 1$	$\varphi = 0,25$	$\varphi = 2$
T (K)	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,98E-06	0,00E+00
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,90E-06	3,05E-05	1,07E-05
	575	0,00E+00	3,30E-06	0,00E+00	6,08E-06	1,16E-05	8,69E-06	5,75E-05	6,77E-05	1,18E-04
	600	3,03E-06	4,95E-06	3,03E-06	1,48E-05	2,20E-05	1,74E-05	8,61E-05	9,02E-05	1,36E-04
	625	3,85E-06	5,23E-06	3,03E-06	2,64E-05	2,14E-05	1,68E-05	1,19E-04	8,03E-05	1,03E-04
	650	4,13E-06	6,05E-06	0,00E+00	2,49E-05	3,79E-05	9,27E-06	1,15E-04	1,22E-04	7,40E-05
	675	3,03E-06	8,53E-06	0,00E+00	1,45E-05	4,87E-05	0,00E+00	9,33E-05	1,56E-04	2,97E-05
	700	0,00E+00	8,53E-06	0,00E+00	0,00E+00	5,15E-05	0,00E+00	3,27E-05	1,81E-04	4,40E-06
	725	0,00E+00	8,25E-06		0,00E+00	4,40E-05		1,62E-05	1,64E-04	
	750	0,00E+00	4,68E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,81E-05	0,00E+00	1,68E-05	1,32E-04	9,90E-06
	775	0,00E+00	7,15E-06	0,00E+00	0,00E+00	4,49E-05	0,00E+00	2,42E-05	1,36E-04	9,35E-06
	800	2,75E-06	7,98E-06	0,00E+00	1,22E-05	5,47E-05	5,21E-06	5,09E-05	1,34E-04	2,26E-05
	825	6,88E-06	1,49E-05	0,00E+00	5,97E-05	9,44E-05	2,81E-05	7,48E-05	1,04E-04	3,30E-05
	850	1,05E-05	1,32E-05	1,05E-05	6,17E-05	9,06E-05	6,69E-05	3,85E-05	7,81E-05	3,22E-05
	875	1,05E-05	8,53E-06		6,83E-05	5,94E-05		2,67E-05	4,07E-05	
	900	6,05E-06	5,23E-06	1,05E-05	4,72E-05	3,71E-05	9,12E-05	1,40E-05	1,65E-05	2,04E-05
	925	4,40E-06	3,30E-06		3,68E-05	1,39E-05		8,53E-06	9,08E-06	
	950	3,30E-06	0,00E+00	5,23E-06	3,01E-05	1,59E-05	5,39E-05	6,33E-06	4,68E-06	1,21E-05
	975	0,00E+00	0,00E+00		1,94E-05	5,50E-06		4,68E-06	5,23E-06	
	1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,98E-06	0,00E+00	2,26E-05	0,00E+00	0,00E+00	6,05E-06
	1025	0,00E+00			8,40E-06			0,00E+00		
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,90E-06	0,00E+00	4,92E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1075	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00		
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		acétone			1,3-cyclopentadiène			1-butène, 3-méthyl		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	7,70E-06	3,05E-05	9,63E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	2,01E-05	3,63E-05	3,71E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	600	2,31E-05	4,48E-05	3,25E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	625	2,64E-05	3,27E-05	2,31E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	650	1,76E-05	2,72E-05	1,40E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	675	1,62E-05	2,26E-05	1,02E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,24E-06	0,00E+00
	700	9,35E-06	1,71E-05	7,43E-06	0,00E+00	1,15E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,02E-06	0,00E+00
	725	6,33E-06	1,79E-05		0,00E+00	1,83E-06		0,00E+00	2,25E-06	
	750	7,70E-06	2,39E-05	6,60E-06	0,00E+00	2,87E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,36E-06	0,00E+00
	775	8,25E-06	3,16E-05	7,15E-06	0,00E+00	6,30E-06	0,00E+00	0,00E+00	3,82E-06	0,00E+00
	800	1,05E-05	3,55E-05	1,02E-05	3,10E-06	1,03E-05	1,26E-06	2,02E-06	5,84E-06	0,00E+00
	825	1,24E-05	5,80E-05	1,32E-05	2,45E-05	2,22E-05	1,18E-05	7,64E-06	5,05E-06	5,61E-06
	850	1,79E-05	1,22E-04	2,06E-05	3,15E-05	2,65E-05	3,03E-05	8,09E-06	5,17E-06	1,33E-05
	875	2,67E-05	8,53E-05		3,48E-05	2,04E-05		8,87E-06	3,03E-06	
	900	2,78E-05	7,92E-05	3,58E-05	2,44E-05	1,47E-05	3,95E-05	5,84E-06	2,92E-06	1,67E-05
	925	3,14E-05	1,02E-05		1,98E-05	5,96E-06		5,50E-06	2,36E-06	
	950	3,25E-05	9,35E-06	2,78E-05	1,66E-05	8,37E-06	3,60E-05	5,05E-06	1,80E-06	1,70E-05
	975	2,86E-05	6,60E-06		1,49E-05	2,06E-06		4,83E-06	0,00E+00	
	1000	2,67E-05	5,23E-06	1,38E-05	1,22E-05	0,00E+00	2,85E-05	4,38E-06	0,00E+00	1,18E-05
	1025	1,24E-05			1,20E-05			1,35E-06		
	1050	9,08E-06	0,00E+00	7,70E-06	4,47E-06	0,00E+00	1,55E-05	0,00E+00	0,00E+00	4,60E-06
	1075	7,15E-06			0,00E+00			0,00E+00		
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,81E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		cyclopentène			1,3-pentadiène (cis ou trans)			1,3-pentadiène (cis ou trans)		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	600	0,00E+00	0,00E+00	1,57E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	625	1,35E-06	0,00E+00	1,46E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	650	1,91E-06	0,00E+00	1,12E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	675	1,57E-06	2,81E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,38E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	700	0,00E+00	5,28E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,15E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	725	0,00E+00	5,05E-06		0,00E+00	1,26E-06		0,00E+00	0,00E+00	
	750	0,00E+00	5,17E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,60E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	775	0,00E+00	9,66E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,18E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,15E-06	0,00E+00
	800	7,75E-06	1,56E-05	7,30E-06	1,95E-06	3,67E-06	1,15E-06	1,15E-06	1,83E-06	1,15E-06
	825	2,98E-05	1,79E-05	5,06E-05	5,96E-06	5,85E-06	9,86E-06	3,10E-06	3,10E-06	4,24E-06
	850	2,36E-05	1,66E-05	4,09E-05	8,37E-06	6,08E-06	1,58E-05	5,62E-06	4,13E-06	8,02E-06
	875	2,04E-05	9,77E-06		9,51E-06	3,44E-06		4,70E-06	1,95E-06	
	900	1,20E-05	7,19E-06	2,20E-05	7,22E-06	2,98E-06	1,69E-05	4,24E-06	1,72E-06	8,94E-06
	925	7,86E-06	4,83E-06		5,62E-06	1,15E-06		3,67E-06	0,00E+00	
	950	5,61E-06	3,82E-06	6,29E-06	5,04E-06	0,00E+00	1,10E-05	3,32E-06	0,00E+00	4,93E-06
	975	4,49E-06	0,00E+00		4,13E-06	0,00E+00		2,64E-06	0,00E+00	
	1000	1,24E-06	0,00E+00	2,36E-06	2,29E-06	0,00E+00	6,30E-06	1,49E-06	0,00E+00	2,64E-06
	1025	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00		
	1050	0,00E+00	0,00E+00	1,12E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1075	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00		
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		butanal			2-butanone			1,3-pentadiène, 2-méthyl		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	0,00E+00	2,75E-06	0,00E+00	0,00E+00	4,40E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	0,00E+00	1,30E-05	1,83E-06	0,00E+00	7,70E-06	8,25E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	2,55E-05	2,97E-05	3,81E-05	7,70E-06	1,71E-05	3,47E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	600	3,81E-05	3,69E-05	5,06E-05	1,61E-05	1,91E-05	4,09E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	625	5,03E-05	3,25E-05	3,58E-05	1,98E-05	1,94E-05	1,83E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,52E-06
	650	5,03E-05	4,92E-05	2,71E-05	1,47E-05	2,20E-05	7,34E-06	1,33E-06	0,00E+00	1,52E-06
	675	3,47E-05	5,76E-05	6,05E-06	1,06E-05	2,07E-05	3,30E-06	1,71E-06	0,00E+00	0,00E+00
	700	1,01E-05	7,45E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,80E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,52E-06	0,00E+00
	725	4,04E-06	6,33E-05		0,00E+00	1,56E-05		0,00E+00	1,90E-06	
	750	3,48E-06	4,62E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,19E-05	0,00E+00	0,00E+00	2,09E-06	0,00E+00
	775	6,97E-06	4,71E-05	2,20E-06	0,00E+00	1,03E-05	0,00E+00	0,00E+00	2,85E-06	0,00E+00
	800	1,69E-05	4,26E-05	5,87E-06	6,42E-06	1,08E-05	0,00E+00	6,55E-06	4,27E-06	6,83E-06
	825	1,87E-05	2,66E-05	7,70E-06	1,28E-05	1,16E-05	2,38E-06	1,36E-05	4,17E-06	1,56E-05
	850	8,62E-06	1,82E-05	8,25E-06	5,32E-06	1,06E-05	5,87E-06	1,20E-05	5,31E-06	1,84E-05
	875	6,60E-06	8,62E-06		3,48E-06	9,35E-06		9,58E-06	3,04E-06	
	900	2,57E-06	2,57E-06	3,12E-06	2,57E-06	4,04E-06	4,22E-06	3,89E-06	2,37E-06	9,58E-06
	925	0,00E+00	2,38E-06		1,83E-06	2,57E-06		3,13E-06	1,04E-06	
	950	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,67E-06	2,37E-06	0,00E+00	6,17E-06
	975	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1025	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00		
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1075	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00		
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		Acide acétique			2-buténal			benzène		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	0,00E+00	1,49E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	0,00E+00	1,21E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	7,65E-05	2,86E-04	3,41E-04	0,00E+00	2,29E-06	0,00E+00	2,11E-06	3,66E-06	0,00E+00
	600	9,41E-05	3,41E-04	2,26E-05	2,29E-06	5,04E-06	5,50E-06	3,99E-06	6,98E-06	2,44E-06
	625	1,02E-04	2,17E-04	1,27E-05	6,42E-06	5,96E-06	5,96E-06	5,54E-06	7,09E-06	3,44E-06
	650	5,12E-05	1,89E-04	0,00E+00	1,03E-05	1,03E-05	5,04E-06	6,43E-06	1,35E-05	1,33E-06
	675	7,70E-06	1,60E-04	0,00E+00	7,57E-06	1,26E-05	0,00E+00	4,54E-06	2,15E-05	0,00E+00
	700	0,00E+00	5,39E-05	0,00E+00	4,81E-06	1,38E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,86E-05	0,00E+00
	725	0,00E+00	5,61E-05		0,00E+00	1,67E-05		0,00E+00	1,87E-05	
	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,52E-06	1,24E-05	2,29E-06	0,00E+00	1,04E-05	0,00E+00
	775	0,00E+00	3,80E-05	0,00E+00	5,27E-06	2,34E-05	0,00E+00	0,00E+00	2,99E-05	0,00E+00
	800	0,00E+00	1,21E-05	0,00E+00	7,34E-06	2,59E-05	1,58E-05	1,33E-06	3,89E-05	2,11E-06
	825	0,00E+00	5,72E-05	0,00E+00	5,25E-05	3,16E-05	4,31E-05	5,94E-05	1,18E-04	2,05E-05
	850	0,00E+00	4,29E-05	0,00E+00	4,47E-05	3,37E-05	5,75E-05	9,40E-05	1,44E-04	8,72E-05
	875	0,00E+00	6,00E-05		2,82E-05	2,80E-05		1,20E-04	1,63E-04	
	900	0,00E+00	3,03E-05	0,00E+00	2,27E-05	1,65E-05	4,68E-05	1,23E-04	1,04E-04	1,82E-04
	925	0,00E+00	2,37E-05		1,58E-05	8,25E-06		1,23E-04	5,70E-05	
	950	0,00E+00	8,80E-06	0,00E+00	1,26E-05	4,13E-06	2,66E-05	1,16E-04	4,69E-05	2,09E-04
	975	0,00E+00	0,00E+00		8,94E-06	0,00E+00		9,02E-05	1,76E-05	
	1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,90E-06	0,00E+00	8,25E-06	7,45E-05	6,98E-06	1,83E-04
	1025	0,00E+00			2,29E-06			5,73E-05		
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,36E-05	0,00E+00	1,61E-04
	1075	0,00E+00			0,00E+00			1,99E-06		
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,85E-05

Nom de la molécule		1,3-cyclohexadiène			cyclohexène			1-pentène-3-one		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,75E-06	0,00E+00	4,77E-06	0,00E+00	0,00E+00
	575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,68E-05	7,10E-06	5,97E-06	1,88E-06	1,13E-05
	600	0,00E+00	0,00E+00	1,38E-06	7,66E-06	1,84E-05	1,17E-05	9,38E-06	2,05E-06	1,02E-05
	625	0,00E+00	1,49E-06	2,06E-06	1,35E-05	1,16E-05	1,19E-05	1,45E-05	2,56E-06	5,11E-06
	650	4,36E-06	3,32E-06	1,83E-06	2,22E-05	1,93E-05	1,35E-05	1,07E-05	2,90E-06	1,70E-06
	675	3,44E-06	5,62E-06	0,00E+00	2,03E-05	2,67E-05	6,20E-06	3,92E-06	1,64E-05	0,00E+00
	700	1,15E-06	8,83E-06	0,00E+00	1,00E-05	3,62E-05	0,00E+00	0,00E+00	2,34E-05	0,00E+00
	725	0,00E+00	1,17E-05		5,07E-06	4,33E-05		0,00E+00	2,51E-05	
	750	1,15E-06	1,47E-05	0,00E+00	1,01E-05	5,11E-05	5,18E-06	0,00E+00	2,64E-05	0,00E+00
	775	2,87E-06	2,20E-05	0,00E+00	2,68E-05	6,86E-05	0,00E+00	2,39E-06	2,69E-05	0,00E+00
	800	3,44E-06	2,52E-05	5,62E-06	3,04E-05	8,17E-05	5,89E-05	2,39E-06	2,01E-05	2,73E-06
	825	3,67E-05	3,04E-05	2,27E-05	1,47E-04	7,10E-05	1,25E-04	3,75E-06	1,47E-05	4,26E-06
	850	2,73E-05	2,54E-05	3,07E-05	8,59E-05	5,68E-05	1,10E-04	3,92E-06	6,99E-06	3,75E-06
	875	2,28E-05	2,01E-05		7,38E-05	4,27E-05		3,24E-06	5,46E-06	
	900	1,49E-05	1,17E-05	3,00E-05	3,71E-05	2,60E-05	8,07E-05	0,00E+00	4,09E-06	2,22E-06
	925	1,16E-05	9,74E-06		2,81E-05	1,42E-05		0,00E+00	0,00E+00	
	950	1,13E-05	6,42E-06	1,81E-05	2,29E-05	1,03E-05	3,83E-05	2,39E-06	0,00E+00	0,00E+00
	975	7,68E-06	0,00E+00		1,40E-05	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	1000	4,47E-06	0,00E+00	9,63E-06	5,63E-06	0,00E+00	1,25E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1025	2,64E-06			1,47E-06			0,00E+00		
	1050	0,00E+00	0,00E+00	3,21E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,13E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1075	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00		
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		pentanal			Cyclohexane, 1-méthyl			Cyclohexène, 3-méthyl		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	550	1,66E-06	1,66E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	3,82E-06	4,32E-06	1,05E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	600	1,30E-05	6,82E-06	1,41E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	625	1,41E-05	5,32E-06	1,06E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	650	1,26E-05	9,81E-06	4,49E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	675	8,81E-06	1,20E-05		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	700	0,00E+00	1,48E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	725	0,00E+00	1,18E-05		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	750	0,00E+00	9,47E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	775	0,00E+00	7,15E-06	0,00E+00	1,90E-06	3,51E-06	0,00E+00	0,00E+00	9,64E-07	0,00E+00
	800	0,00E+00	5,32E-06	0,00E+00	2,75E-06	5,89E-06	5,13E-06	1,73E-06	3,28E-06	4,14E-06
	825	0,00E+00	3,66E-06	0,00E+00	1,51E-05	5,03E-06	1,20E-05	1,28E-05	4,05E-06	9,35E-06
	850	0,00E+00	2,99E-06	0,00E+00	9,88E-06	4,94E-06	1,07E-05	9,25E-06	4,24E-06	9,93E-06
	875	0,00E+00	0,00E+00		7,69E-06	3,99E-06		6,36E-06	2,79E-06	
	900	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,84E-06	2,09E-06	9,50E-06	3,76E-06	1,93E-06	6,46E-06
	925	0,00E+00	0,00E+00		3,51E-06	1,33E-06		2,89E-06	1,25E-06	
	950	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,13E-06	9,50E-07	5,03E-06	1,35E-06	0,00E+00	2,89E-06
	975	0,00E+00	0,00E+00		1,71E-06	0,00E+00		9,64E-07	0,00E+00	
	1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,71E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1025	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00		
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1075	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00		
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		Cyclohexène, 1-méthyl			toluène			2-hexanone		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	550	1,25E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,71E-06	0,00E+00	0,00E+00
	575	5,78E-06	0,00E+00	6,94E-06	0,00E+00	0,00E+00	9,50E-07	1,57E-05	0,00E+00	1,33E-06
	600	8,96E-06	0,00E+00	1,48E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,42E-06	1,62E-05	0,00E+00	1,46E-06
	625	1,36E-05	7,13E-06	1,69E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,71E-06	7,45E-06	0,00E+00	2,53E-06
	650	2,20E-05	1,42E-05	3,03E-05	0,00E+00	0,00E+00	2,28E-06	4,26E-06	0,00E+00	1,86E-06
	675	2,92E-05	2,96E-05		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	700	2,19E-05	4,66E-05	1,45E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	725	1,17E-05	6,09E-05		0,00E+00	0,00E+00		1,33E-06	0,00E+00	
	750	1,72E-05	7,09E-05	7,81E-06	0,00E+00	4,37E-06	0,00E+00	1,33E-06	1,10E-05	1,33E-06
	775	3,61E-05	1,03E-04	1,12E-05	0,00E+00	7,69E-06	0,00E+00	4,26E-06	2,29E-05	1,60E-06
	800	3,31E-05	9,30E-05	5,69E-05	0,00E+00	9,88E-06	1,99E-06	3,99E-06	1,10E-05	7,45E-06
	825	1,22E-04	5,75E-05	1,08E-04	1,33E-05	1,48E-05	6,93E-06	2,41E-05	8,51E-06	1,41E-05
	850	6,23E-05	4,55E-05	8,27E-05	1,77E-05	1,46E-05	1,81E-05	1,01E-05	7,71E-06	1,16E-05
	875	5,15E-05	2,92E-05		1,85E-05	1,43E-05		5,72E-06	8,64E-06	
	900	2,41E-05	1,53E-05	5,22E-05	1,21E-05	7,69E-06	2,33E-05	3,06E-06	3,32E-06	3,06E-06
	925	1,88E-05	8,96E-06		1,08E-05	3,70E-06		1,46E-06	0,00E+00	
	950	1,40E-05	4,14E-06	3,77E-05	8,83E-06	3,04E-06	2,32E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	975	9,25E-06	0,00E+00		6,74E-06	1,61E-06		0,00E+00	0,00E+00	
	1000	3,28E-06	0,00E+00	9,83E-06	4,75E-06	0,00E+00	1,27E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1025	1,64E-06			2,85E-06			0,00E+00		
	1050	0,00E+00	0,00E+00	9,64E-07	1,90E-06	0,00E+00	6,93E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1075	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00		
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		Cyclohexane, éthényl			cyclohexanone			2-cyclohexène-1-one		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,02E-05	1,29E-05	0,00E+00	0,00E+00	4,36E-05	0,00E+00
	575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,67E-05	6,01E-05	2,27E-05	5,74E-05	6,49E-05	4,75E-06
	600	0,00E+00	0,00E+00	9,26E-07	1,22E-04	1,62E-04	3,62E-05	8,55E-05	1,13E-04	1,30E-05
	625	0,00E+00	0,00E+00	1,26E-06	1,24E-04	1,49E-04	2,78E-05	1,15E-04	1,34E-04	8,68E-06
	650	0,00E+00	0,00E+00	4,12E-06	9,45E-05	1,27E-04	1,82E-05	1,02E-04	1,14E-04	6,51E-06
	675	4,71E-06	0,00E+00		6,89E-05	1,09E-04		6,78E-05	8,86E-05	
	700	4,21E-06	6,65E-06	0,00E+00	8,64E-06	8,68E-05	0,00E+00	4,48E-06	5,74E-05	0,00E+00
	725	2,78E-06	1,20E-05		1,99E-06	3,36E-05		0,00E+00	4,95E-05	
	750	5,89E-06	1,66E-05	2,69E-06	1,33E-06	1,33E-06	0,00E+00	0,00E+00	6,78E-06	0,00E+00
	775	1,46E-05	2,87E-05	4,71E-06	4,65E-06	4,26E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	800	1,53E-05	3,51E-05	2,72E-05	3,19E-06	2,66E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	825	6,17E-05	2,42E-05	5,45E-05	3,80E-05	4,15E-05	3,59E-06	4,95E-05	3,15E-05	1,90E-06
	850	3,28E-05	2,19E-05	4,41E-05	8,11E-06	7,05E-06	4,39E-06	1,23E-05	2,88E-05	4,48E-06
	875	2,77E-05	1,58E-05		5,45E-06	5,45E-06		4,88E-06	4,88E-06	
	900	1,38E-05	9,93E-06	3,00E-05	1,99E-06	1,99E-06	1,73E-06	2,85E-06	2,85E-06	2,85E-06
	925	1,02E-05	6,14E-06		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	950	9,09E-06	3,62E-06	1,57E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,33E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	975	5,30E-06	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00		0,00E+00	0,00E+00	
	1000	2,27E-06	0,00E+00	5,55E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1025	8,42E-07			0,00E+00			0,00E+00		
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1075	0,00E+00			0,00E+00			0,00E+00		
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		4-butyl-cyclohexène			1-butyl-cyclohexène		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	500	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	525	0,00E+00	0,00E+00	2,47E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	8,75E-06	3,63E-05	4,55E-06	5,50E-06	1,76E-05	2,50E-06
	575	4,40E-05	5,29E-05	3,41E-05	3,58E-05	2,24E-05	2,42E-05
	600	5,97E-05	3,28E-05	5,31E-05	4,45E-05	1,67E-05	3,13E-05
	625	6,68E-05	2,61E-05	6,69E-05	5,03E-05	8,14E-06	3,31E-05
	650	8,76E-05	6,01E-05	9,09E-05	5,90E-05	2,08E-05	4,19E-05
	675	7,58E-05	1,17E-04	3,84E-05	5,56E-05	4,24E-05	1,75E-05
	700	6,12E-05	1,95E-04	2,84E-06	2,82E-05	7,72E-05	1,39E-06
	725	2,54E-05	2,12E-04		1,19E-05	8,32E-05	
	750	2,90E-05	2,56E-04	1,11E-05	1,34E-05	1,04E-04	4,81E-06
	775	4,47E-05	2,58E-04	2,02E-05	1,95E-05	1,07E-04	8,23E-06
	800	6,43E-05	1,72E-04	3,87E-05	2,39E-05	6,67E-05	1,67E-05
	825	8,35E-05	6,70E-05	4,55E-05	2,86E-05	2,32E-05	1,75E-05
	850	2,35E-05	4,86E-05	2,22E-05	9,77E-06	2,02E-05	7,21E-06
	875	1,32E-05	5,01E-05		7,46E-06	1,55E-05	
	900	5,09E-06	1,13E-05	1,02E-05	1,70E-06	9,97E-06	5,73E-06
	925	3,32E-06	1,15E-05		1,42E-06	3,32E-06	
	950	3,19E-06	3,73E-06	2,66E-06	1,22E-06	4,61E-06	3,88E-06
	975	1,02E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,29E-06	0,00E+00
	1000	0,00E+00	0,00E+00	9,48E-07	0,00E+00	0,00E+00	2,03E-06
	1025	0,00E+00			0,00E+00		
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,25E-07
	1075	0,00E+00			0,00E+00		
	1100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Annexe G2: Résultats de l'étude de l'oxydation du *n*-butyl-cyclohexane en réacteur auto-agité par jets gazeux (Expérience 2/3)

Expérience	τ (s)	ϕ	$X_{n\text{-butyl-cyclohexane}}$ (%)	T (K)	P (bar)
1	2	0,25, 1, 2	0,4	500 - 1100	1,06
2	2	0,25, 1, 2	0,08	525 - 1050	10
3	2	1	0,5	850 & 800	1 - 10

Nom de la molécule		Oxygène			Monoxyde de carbone			Dioxyde de carbone		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	525	1,12E-02	4,67E-02	5,73E-03	2,98E-05	7,15E-05	0,00E+00	0,00E+00	7,40E-05	0,00E+00
	550	1,05E-02	4,54E-02	4,95E-03	1,33E-04	3,58E-04	8,15E-05	5,73E-05	2,59E-04	3,88E-05
	575	1,03E-02	4,52E-02	4,63E-03	5,37E-04	1,07E-03	2,70E-04	1,48E-04	5,07E-04	9,06E-05
	600	9,46E-03	4,39E-02	4,44E-03	7,55E-04	1,43E-03	3,58E-04	2,59E-04	5,92E-04	1,09E-04
	625	8,89E-03	4,39E-02	4,59E-03	1,09E-03	1,63E-03	4,57E-04	2,96E-04	7,03E-04	7,40E-05
	650	1,01E-02	4,42E-02	5,25E-03	6,76E-04	1,49E-03	1,79E-04	2,40E-04	6,47E-04	0,00E+00
	675	1,04E-02	4,53E-02	5,37E-03	3,30E-04	1,33E-03	5,96E-05	8,88E-05	3,70E-04	0,00E+00
	700	1,10E-02	4,50E-02	5,52E-03	1,69E-04	1,17E-03	0,00E+00	4,44E-05	3,05E-04	0,00E+00
	725	1,13E-02	4,48E-02	5,31E-03	1,51E-04	1,31E-03	5,96E-05	4,25E-05	4,12E-04	0,00E+00
	750	1,09E-02	4,41E-02	5,42E-03	2,62E-04	1,97E-03	1,19E-04	6,10E-05	5,55E-04	0,00E+00
	775	1,05E-02	4,40E-02	5,54E-03	8,35E-04	3,26E-03	6,95E-04	1,04E-04	6,84E-04	1,18E-04
	800	9,60E-03	4,44E-02	4,02E-03	1,63E-03	3,78E-03	1,20E-03	2,03E-04	9,25E-04	1,50E-04
	850	8,55E-03	4,29E-02	3,11E-03	2,68E-03	3,78E-03	2,23E-03	6,47E-04	1,70E-03	2,59E-04
	900	6,26E-03	4,15E-02	2,45E-03	3,70E-03	3,54E-03	2,74E-03	1,72E-03	2,77E-03	4,62E-04
	950	5,67E-03	4,16E-02	2,01E-03	3,24E-03	3,10E-03	3,28E-03	2,16E-03	3,50E-03	7,21E-04
	1000	4,32E-03	4,19E-02	1,65E-03	2,78E-03	2,42E-03	3,22E-03	3,46E-03	4,66E-03	8,14E-04
	1050	3,38E-03	4,01E-02	8,80E-04	2,01E-03	2,05E-03	4,21E-03	4,53E-03	5,84E-03	9,25E-04

Nom de la molécule		<i>n</i> -butyl-cyclohexane			méthane			Éthylène + acétylène		
Richesse		$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$	$\phi = 1$	$\phi = 0,25$	$\phi = 2$
T (K)	525	7,21E-04	7,21E-04	7,69E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	5,59E-04	3,65E-04	6,46E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,10E-06	6,71E-06	3,73E-06
	575	3,30E-04	1,73E-04	5,30E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,70E-06	1,19E-05	5,97E-06
	600	2,83E-04	1,61E-04	3,75E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,72E-05	2,24E-05	1,72E-05
	625	2,94E-04	1,41E-04	3,86E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,31E-05	4,03E-05	3,10E-05
	650	3,56E-04	1,27E-04	4,87E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,48E-05	5,56E-05	1,27E-05
	675	4,66E-04	1,20E-04	5,83E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,83E-05	8,24E-05	5,22E-06
	700	5,77E-04	1,33E-04	6,25E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,05E-05	8,32E-05	3,73E-06
	725	6,30E-04	1,03E-04	6,06E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,76E-05	1,13E-04	2,95E-05
	750	4,41E-04	8,44E-05	5,09E-04	1,61E-05	1,33E-05	6,65E-06	1,28E-04	1,89E-04	4,40E-05
	775	2,69E-04	5,18E-05	3,36E-04	3,38E-05	3,05E-05	4,05E-05	2,44E-04	2,60E-04	2,85E-04
	800	1,05E-04	3,11E-05	1,91E-04	7,21E-05	4,55E-05	1,06E-04	4,33E-04	2,56E-04	5,77E-04
	850	3,49E-05	4,40E-06	5,93E-05	1,01E-04	5,16E-05	1,64E-04	4,66E-04	2,15E-04	6,59E-04
	900	1,11E-05	8,80E-07	2,39E-05	1,35E-04	3,83E-05	2,33E-04	4,12E-04	1,47E-04	6,96E-04
	950	2,32E-06	0,00E+00	8,96E-06	7,99E-05	2,99E-05	3,96E-04	1,88E-04	8,43E-05	8,23E-04
	1000	0,00E+00	0,00E+00	2,88E-06	5,16E-05	1,77E-05	3,44E-04	8,17E-05	2,42E-05	5,45E-04
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,50E-05	5,55E-06	6,23E-04	1,90E-05	0,00E+00	6,80E-04

Nom de la molécule		éthane			propylène			oxirane		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,04E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,28E-06	2,90E-06	0,00E+00	6,73E-06	1,10E-05	0,00E+00
	600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,94E-06	4,15E-06	4,98E-06	6,11E-06	1,41E-05	0,00E+00
	625	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,43E-06	5,80E-06	8,91E-06	6,11E-06	1,83E-05	7,34E-06
	650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,35E-05	7,88E-06	4,56E-06	7,34E-06	1,59E-05	1,59E-05
	675	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,08E-06	1,37E-05	2,90E-06	0,00E+00	1,59E-05	0,00E+00
	700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,05E-06	1,70E-05	2,69E-06	0,00E+00	1,22E-05	0,00E+00
	725	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,16E-05	2,80E-05	1,29E-05	0,00E+00	1,35E-05	0,00E+00
	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,19E-05	3,96E-05	1,78E-05	6,11E-06	2,87E-05	0,00E+00
	775	2,86E-06	0,00E+00	5,72E-06	5,99E-05	4,58E-05	6,14E-05	8,56E-06	3,12E-05	7,34E-06
	800	4,01E-06	0,00E+00	1,29E-05	6,97E-05	3,48E-05	8,81E-05	1,47E-05	1,96E-05	1,41E-05
	850	9,73E-06	0,00E+00	2,09E-05	3,77E-05	1,95E-05	6,41E-05	1,16E-05	9,17E-06	1,47E-05
	900	7,44E-06	0,00E+00	3,06E-05	2,51E-05	9,74E-06	5,35E-05	8,56E-06	0,00E+00	7,34E-06
	950	4,58E-06	0,00E+00	3,52E-05	9,12E-06	3,52E-06	4,83E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1000	2,86E-06	0,00E+00	2,69E-05	3,73E-06	0,00E+00	1,80E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1050	0,00E+00	0,00E+00	2,89E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,18E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		acétaldéhyde			1-butène			1,3-butadiène		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	525	1,10E-05	2,21E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	3,04E-05	4,69E-05	5,52E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	3,92E-05	5,41E-05	1,66E-05	7,49E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	600	3,26E-05	5,63E-05	3,09E-05	2,70E-06	1,50E-06	2,55E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	625	3,75E-05	6,35E-05	3,86E-05	3,60E-06	2,10E-06	5,09E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	650	3,31E-05	6,57E-05	2,04E-05	5,84E-06	3,30E-06	3,15E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	675	1,88E-05	7,34E-05	8,28E-06	4,19E-06	5,84E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	700	1,44E-05	7,51E-05	7,73E-06	3,60E-06	6,89E-06	1,50E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	725	1,33E-05	7,51E-05	1,10E-05	6,89E-06	1,00E-05	9,44E-06	0,00E+00	2,50E-06	0,00E+00
	750	3,92E-05	7,95E-05	1,05E-05	1,95E-05	1,23E-05	1,14E-05	5,00E-06	4,11E-06	1,47E-06
	775	6,51E-05	7,34E-05	4,75E-05	2,35E-05	1,32E-05	3,76E-05	7,64E-06	5,58E-06	8,08E-06
	800	7,23E-05	8,06E-05	7,29E-05	2,55E-05	7,79E-06	3,98E-05	9,40E-06	4,56E-06	1,25E-05
	850	3,92E-05	2,98E-05	4,25E-05	1,20E-05	3,60E-06	2,10E-05	7,05E-06	3,67E-06	1,25E-05
	900	2,87E-05	1,71E-05	3,53E-05	5,24E-06	1,80E-06	1,38E-05	6,17E-06	2,50E-06	1,19E-05
	950	9,94E-06	8,28E-06	2,87E-05	0,00E+00	0,00E+00	8,39E-06	2,64E-06	1,47E-06	1,28E-05
	1000	5,52E-06	0,00E+00	1,10E-05	0,00E+00	0,00E+00	2,40E-06	1,47E-06	0,00E+00	6,61E-06
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,11E-06

Nom de la molécule		2-butène (cis et trans)			éthanol			oxétane		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,24E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,55E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	625	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,86E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,37E-06	7,42E-06	0,00E+00	0,00E+00	3,36E-06	0,00E+00
	675	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,17E-06	0,00E+00	0,00E+00	3,06E-06	0,00E+00
	700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,73E-06	0,00E+00	0,00E+00	3,06E-06	0,00E+00
	725	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,17E-06	0,00E+00	0,00E+00	4,28E-06	0,00E+00
	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,42E-06	1,97E-05	0,00E+00	3,06E-06	7,34E-06	0,00E+00
	775	0,00E+00	0,00E+00	7,84E-07	0,00E+00	1,35E-05	6,55E-06	3,06E-06	5,50E-06	3,06E-06
	800	0,00E+00	0,00E+00	1,88E-06	0,00E+00	8,73E-06	0,00E+00	4,28E-06	0,00E+00	4,28E-06
	850	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,36E-06
	900	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	950	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		acroléine			propanal			acétone		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,81E-06	1,19E-05	5,20E-06	5,20E-06	7,03E-06	1,53E-05
	550	3,54E-06	4,51E-06	0,00E+00	1,65E-05	1,80E-05	6,11E-06	1,53E-05	1,99E-05	3,12E-05
	575	4,51E-06	5,47E-06	0,00E+00	2,35E-05	2,02E-05	1,50E-05	2,17E-05	2,85E-04	7,21E-05
	600	5,79E-06	7,08E-06	7,72E-06	2,45E-05	2,14E-05	2,93E-05	6,94E-05	3,36E-05	1,56E-05
	625	5,15E-06	1,09E-05	1,35E-05	2,32E-05	2,75E-05	3,73E-05	1,25E-05	0,00E+00	3,30E-05
	650	5,47E-06	2,00E-05	0,00E+00	2,20E-05	3,18E-05	3,45E-05	1,04E-05	9,51E-05	5,99E-04
	675	4,83E-06	2,03E-05	0,00E+00	2,14E-05	3,79E-05	7,03E-06	4,10E-05	2,19E-04	2,93E-05
	700	3,54E-06	1,96E-05	0,00E+00	1,50E-05	4,04E-05	9,17E-06	3,91E-05	1,99E-05	5,50E-06
	725	3,54E-06	2,00E-05	3,22E-06	1,83E-05	4,31E-05	1,59E-05	4,59E-06	1,47E-05	3,00E-05
	750	1,87E-05	2,86E-05	4,18E-06	3,61E-05	3,85E-05	1,62E-05	5,99E-05	2,14E-05	4,59E-06
	775	2,25E-05	2,70E-05	2,03E-05	2,81E-05	2,90E-05	2,32E-05	1,80E-05	1,99E-05	1,01E-05
	800	2,38E-05	1,96E-05	2,99E-05	1,71E-05	1,93E-05	1,93E-05	1,22E-05	8,07E-05	2,90E-05
	850	1,48E-05	9,33E-06	2,00E-05	4,59E-06	4,89E-06	4,59E-06	1,56E-05	7,34E-06	8,87E-06
	900	1,25E-05	4,18E-06	1,54E-05	3,06E-06	0,00E+00	3,67E-06	8,74E-05	3,21E-05	1,28E-05
	950	4,18E-06	0,00E+00	1,16E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,78E-06	8,25E-06	5,56E-05
	1000	0,00E+00	0,00E+00	3,22E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,77E-05	4,89E-06	4,89E-06
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,52E-05	1,83E-05

Nom de la molécule		1,3-cyclopentadiène			1-butène, 3-méthyl			cyclopentène		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	625	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	675	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	725	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	750	1,78E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,25E-06	0,00E+00	0,00E+00	3,74E-06	0,00E+00	1,25E-06
	775	3,06E-06	1,53E-06	3,18E-06	1,25E-06	0,00E+00	1,50E-06	4,24E-06	0,00E+00	7,36E-06
	800	4,33E-06	2,29E-06	6,37E-06	1,25E-06	0,00E+00	2,37E-06	4,37E-06	1,62E-06	9,23E-06
	850	2,67E-06	1,40E-06	4,46E-06	1,25E-06	0,00E+00	1,62E-06	2,12E-06	0,00E+00	3,62E-06
	900	2,93E-06	0,00E+00	3,44E-06	1,25E-06	0,00E+00	1,62E-06	1,87E-06	0,00E+00	1,62E-06
	950	0,00E+00	0,00E+00	3,31E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,75E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1000	0,00E+00	0,00E+00	1,66E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1050	0,00E+00	0,00E+00	1,40E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		1,3-pentadiène (cis ou trans)			1,3-pentadiène (cis ou trans)			butanal		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,24E-06	3,67E-06	0,00E+00
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,32E-06	6,73E-06	2,04E-06
	575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,58E-06	7,74E-06	6,32E-06
	600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,18E-05	8,56E-06	1,16E-05
	625	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,06E-05	1,20E-05	1,35E-05
	650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,99E-06	1,47E-05	4,48E-06
	675	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,95E-06	1,49E-05	2,24E-06
	700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,50E-06	1,71E-05	2,45E-06
	725	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,73E-06	1,71E-05	4,89E-06
	750	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,53E-05	1,26E-05	4,48E-06
	775	0,00E+00	0,00E+00	1,27E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,99E-06	0,00E+00	7,54E-06
	800	0,00E+00	0,00E+00	1,27E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,48E-06	3,87E-06	4,08E-06
	850	0,00E+00	0,00E+00	1,53E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,27E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	900	0,00E+00	0,00E+00	1,40E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,27E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	950	0,00E+00	0,00E+00	6,37E-07	0,00E+00	0,00E+00	6,37E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		2-butanone			1,3-pentadiène, 2-méthyl			Acide acétique		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	525	2,85E-06	2,04E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	4,28E-06	7,13E-06	2,04E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,48E-05	2,23E-04	0,00E+00
	575	5,71E-06	8,15E-06	4,08E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,97E-05	1,75E-04	2,20E-05
	600	5,10E-06	8,15E-06	5,91E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,30E-05	7,95E-05	0,00E+00
	625	6,11E-06	1,10E-05	5,91E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,65E-05	2,54E-04	8,44E-05
	650	4,69E-06	1,18E-05	2,04E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,41E-04	3,02E-04	3,30E-05
	675	3,26E-06	9,58E-06	2,04E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,22E-05	1,74E-04	0,00E+00
	700	2,85E-06	9,37E-06	2,04E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,61E-05	8,38E-05	8,99E-05
	725	2,04E-06	7,95E-06	2,04E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,56E-05	6,11E-06
	750	4,08E-06	9,17E-06	2,04E-06	1,79E-06	0,00E+00	0,00E+00	9,17E-06	1,16E-04	6,11E-06
	775	3,06E-06	7,74E-06	2,65E-06	1,37E-06	0,00E+00	3,69E-06	9,17E-06	7,52E-05	6,11E-06
	800	2,24E-06	3,67E-06	3,87E-06	1,79E-06	0,00E+00	3,06E-06	1,35E-05	1,10E-05	1,16E-05
	850	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,37E-06	3,91E-05	9,78E-06	6,73E-06
	900	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,00E-04	3,36E-05	2,38E-05
	950	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,04E-05	1,04E-05	2,81E-05
	1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,22E-05
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,17E-06

Nom de la molécule		2-butène			benzène			1,3-cyclohexadiène		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	600	2,55E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,73E-06	1,33E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,38E-06	0,00E+00
	625	3,06E-06	2,55E-06	2,55E-06	2,93E-06	2,53E-06	1,73E-06	1,38E-06	1,38E-06	1,38E-06
	650	4,85E-06	2,55E-06	2,55E-06	3,20E-06	3,33E-06	1,33E-06	1,79E-06	1,38E-06	1,38E-06
	675	2,55E-06	2,81E-06	0,00E+00	1,60E-06	5,06E-06	0,00E+00	1,38E-06	1,79E-06	0,00E+00
	700	2,55E-06	4,34E-06	0,00E+00	1,33E-06	6,93E-06	0,00E+00	1,38E-06	1,79E-06	0,00E+00
	725	0,00E+00	3,57E-06	0,00E+00	0,00E+00	5,46E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,79E-06	0,00E+00
	750	6,38E-06	5,61E-06	4,85E-06	5,06E-06	8,00E-06	1,73E-06	3,45E-06	2,48E-06	2,34E-06
	775	1,07E-05	6,12E-06	1,53E-05	1,36E-05	1,73E-05	1,15E-05	6,34E-06	3,17E-06	7,86E-06
	800	9,69E-06	5,87E-06	1,81E-05	1,85E-05	1,97E-05	2,12E-05	4,14E-06	2,62E-06	7,03E-06
	850	5,36E-06	2,55E-06	9,18E-06	2,17E-05	1,48E-05	2,72E-05	3,03E-06	1,38E-06	4,14E-06
	900	3,06E-06	0,00E+00	5,87E-06	2,03E-05	1,13E-05	3,53E-05	1,93E-06	0,00E+00	3,03E-06
	950	0,00E+00	0,00E+00	3,83E-06	1,11E-05	6,00E-06	4,11E-05	0,00E+00	0,00E+00	2,34E-06
	1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,40E-06	1,60E-06	2,40E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,88E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		cyclohexène			1-pentène-3-one			pentanal		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	525	1,36E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	2,58E-06	1,36E-06	1,36E-06	1,03E-06	2,46E-06	2,46E-06	1,00E-06	0,00E+00	2,00E-06
	575	3,25E-06	2,17E-06	2,44E-06	2,05E-06	6,36E-06	1,00E-05	2,00E-06	0,00E+00	3,40E-06
	600	5,69E-06	5,01E-06	2,98E-06	3,49E-06	1,07E-05	9,84E-06	3,40E-06	6,20E-06	3,20E-06
	625	8,81E-06	5,42E-06	5,83E-06	1,23E-05	1,37E-05	6,77E-06	1,12E-05	0,00E+00	4,20E-06
	650	7,86E-06	7,18E-06	5,01E-06	5,13E-06	1,60E-05	5,74E-06	5,60E-06	8,40E-06	4,40E-06
	675	4,20E-06	4,88E-06	2,98E-06	3,69E-06	5,13E-06	0,00E+00	2,40E-06	1,04E-05	0,00E+00
	700	4,20E-06	5,69E-06	1,76E-06	3,08E-06	7,38E-06	0,00E+00	2,00E-06	5,60E-06	0,00E+00
	725	5,56E-06	4,74E-06	4,88E-06	0,00E+00	3,69E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,40E-06	0,00E+00
	750	1,68E-05	9,08E-06	1,45E-05	3,49E-06	3,90E-06	2,05E-06	2,00E-06	2,00E-06	0,00E+00
	775	2,41E-05	9,22E-06	4,23E-05	4,51E-06	4,31E-06	3,90E-06	2,20E-06	2,00E-06	2,20E-06
	800	1,52E-05	5,01E-06	3,09E-05	2,46E-06	5,13E-06	3,69E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	850	7,59E-06	1,36E-06	1,25E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	900	3,25E-06	0,00E+00	6,91E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	950	0,00E+00	0,00E+00	3,39E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		Cyclohexane, 1-méthyl			Cyclohexène, 3-méthyl			Cyclohexène, 1-méthyl		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,74E-06	0,00E+00	1,97E-06
	575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,74E-06	0,00E+00	2,32E-06
	600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,55E-06	0,00E+00	2,55E-06
	625	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,72E-06	2,78E-06	4,87E-06
	650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,07E-06	2,78E-06	6,03E-06
	675	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,88E-06	3,36E-06	6,37E-06
	700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,74E-06	5,68E-06	7,19E-06
	725	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,74E-06	6,03E-06	8,69E-06
	750	3,31E-06	0,00E+00	1,26E-06	1,16E-06	0,00E+00	1,16E-06	2,39E-05	7,65E-06	2,02E-05
	775	1,94E-06	0,00E+00	4,34E-06	1,39E-06	0,00E+00	4,17E-06	2,77E-05	7,65E-06	4,50E-05
	800	1,60E-06	0,00E+00	3,31E-06	1,16E-06	0,00E+00	3,94E-06	1,19E-05	4,40E-06	2,54E-05
	850	1,14E-06	0,00E+00	1,37E-06	1,16E-06	0,00E+00	1,39E-06	4,52E-06	1,27E-06	7,53E-06
	900	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,85E-06	0,00E+00	3,82E-06
	950	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,85E-06
	1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		toluène			2-hexanone			Cyclohexane, éthényl		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	525	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	550	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	575	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,60E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	600	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,92E-06	2,08E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	625	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,36E-06	3,04E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	650	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,36E-06	3,20E-06	0,00E+00	1,42E-06	0,00E+00	0,00E+00
	675	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,40E-06	4,48E-06	0,00E+00	1,21E-06	0,00E+00	0,00E+00
	700	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,40E-06	5,60E-06	0,00E+00	2,23E-06	0,00E+00	1,92E-06
	725	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,60E-06	6,08E-06	1,60E-06	3,24E-06	1,01E-06	3,24E-06
	750	3,20E-06	1,14E-06	1,14E-06	4,48E-06	8,64E-06	1,76E-06	8,60E-06	1,32E-06	8,40E-06
	775	2,63E-06	2,17E-06	3,66E-06	5,60E-06	8,64E-06	5,12E-06	1,43E-05	1,92E-06	2,46E-05
	800	2,40E-06	1,94E-06	4,57E-06	3,04E-06	6,08E-06	6,08E-06	6,17E-06	1,92E-06	1,45E-05
	850	1,83E-06	0,00E+00	3,20E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,73E-06	0,00E+00	4,15E-06
	900	1,37E-06	0,00E+00	3,43E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,32E-06	0,00E+00	2,83E-06
	950	0,00E+00	0,00E+00	3,31E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,01E-06
	1000	0,00E+00	0,00E+00	1,49E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		cyclohexanone			2-cyclohexèn-1-one			4-butyl-cyclohexène		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$	$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	525	1,84E-05	5,47E-05	1,07E-05	3,75E-06	1,93E-05	4,73E-06	6,62E-06	7,51E-06	6,22E-06
	550	4,06E-05	6,43E-05	1,68E-05	1,97E-05	3,69E-05	1,13E-05	1,23E-05	5,57E-06	1,17E-05
	575	4,48E-05	6,06E-05	2,03E-05	2,42E-05	5,16E-05	1,76E-05	9,29E-06	5,09E-06	1,43E-05
	600	4,56E-05	1,31E-05	1,23E-05	2,33E-05	6,61E-05	2,43E-05	7,43E-06	3,47E-06	8,72E-06
	625	2,86E-05	4,40E-05	1,20E-05	2,51E-05	8,31E-05	3,12E-05	1,71E-05	8,08E-06	2,20E-05
	650	2,85E-05	1,66E-05	1,18E-05	2,32E-05	8,19E-05	9,63E-06	2,15E-05	8,16E-06	2,33E-05
	675	3,04E-05	4,48E-05	1,41E-05	2,12E-05	8,13E-05	8,65E-06	3,06E-05	8,32E-06	2,46E-05
	700	4,21E-05	5,98E-05	1,28E-05	2,25E-05	7,72E-05	8,16E-06	6,89E-05	2,12E-05	8,19E-05
	725	4,99E-05	5,37E-05	1,42E-05	1,62E-05	8,32E-05	6,36E-06	5,41E-05	1,43E-05	8,89E-05
	750	4,86E-05	5,21E-05	1,87E-05	3,66E-05	5,52E-05	1,11E-05	4,86E-05	1,81E-05	4,70E-05
	775	2,69E-05	2,77E-05	2,40E-05	3,07E-05	4,85E-05	1,96E-05	4,19E-05	1,30E-05	4,21E-05
	800	1,12E-05	2,81E-05	1,54E-05	1,21E-05	5,70E-05	2,24E-05	1,02E-05	9,37E-06	1,70E-05
	850	0,00E+00	1,92E-06	1,60E-06	2,94E-06	4,41E-06	3,10E-06	1,86E-06	2,18E-06	2,02E-06
	900	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,41E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,69E-07
	950	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		1-butyl-cyclohexène		
Richesse		$\Phi = 1$	$\Phi = 0,25$	$\Phi = 2$
T (K)	525	6,70E-06	4,12E-06	5,41E-06
	550	1,16E-05	4,20E-06	1,34E-05
	575	9,69E-06	5,25E-06	1,40E-05
	600	4,77E-06	2,10E-06	4,68E-06
	625	8,16E-06	4,52E-06	5,33E-06
	650	7,92E-06	2,83E-06	6,46E-06
	675	1,25E-05	4,60E-06	1,11E-05
	700	2,63E-05	9,69E-06	3,84E-05
	725	2,24E-05	5,65E-06	4,52E-05
	750	2,37E-05	7,11E-06	2,09E-05
	775	1,81E-05	4,36E-06	1,63E-05
	800	4,68E-06	5,57E-06	7,67E-06
	850	8,89E-07	1,53E-06	3,55E-06
	900	4,60E-06	0,00E+00	3,96E-06
	950	0,00E+00	0,00E+00	1,78E-06
	1000	0,00E+00	0,00E+00	8,89E-07
	1050	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Annexe G3: Résultats de l'étude de l'oxydation du *n*-butyl-cyclohexane en réacteur auto-agité par jets gazeux (Expérience 3/3)

Expérience	τ (s)	ϕ	$X_{n\text{-butyl-cyclohexane}}$ (%)	T (K)	P (bar)
1	2	0,25, 1, 2	0,4	500 - 1100	1,06
2	2	0,25, 1, 2	0,08	525 - 1050	10
3	2	1	0,5	850 & 800	1 - 10

A 850 K :

Nom de la molécule	Oxygène	CO	CO ₂	<i>n</i> -butyl-cyclohexane	méthane	Ethylène+acétylène
P (bar)	1,06	5,29E-02	5,02E-03	4,75E-04	5,94E-04	3,96E-04
	2	4,88E-02	7,01E-03	7,40E-04	2,91E-04	4,19E-04
	3	4,29E-02	9,96E-03	1,89E-03	2,06E-04	4,27E-04
	4	4,08E-02	1,18E-02	2,74E-03	1,78E-04	3,96E-04
	6	3,31E-02	1,48E-02	6,14E-03	2,68E-04	3,65E-04
	8	2,96E-02	1,59E-02	8,23E-03	6,69E-05	2,92E-04
	10	2,15E-02	1,98E-02	1,28E-02	3,00E-05	2,55E-04

Nom de la molécule	éthane	propylène	Ethylène oxyde	acétaldéhyde	1-butène	1,3-butadiène
P (bar)	1,06	2,57E-05	3,73E-04	4,51E-05	1,40E-04	1,44E-04
	2	2,15E-05	2,51E-04	5,01E-05	1,66E-04	9,15E-05
	3	2,12E-05	2,02E-04	6,05E-05	1,76E-04	5,26E-05
	4	1,86E-05	1,49E-04	6,36E-05	1,60E-04	3,66E-05
	6	1,77E-05	8,81E-05	4,77E-05	1,31E-04	2,29E-05
	8	1,20E-05	7,03E-05	4,16E-05	7,84E-05	1,59E-05
	10	1,03E-05	8,23E-05	4,04E-05	7,84E-05	1,69E-05

Nom de la molécule	2-butène (cis ou trans)	2-butène (cis ou trans)	éthanol	oxétane	2-propenal	propanal
P (bar)	1,06	4,37E-06		1,85E-05	1,05E-05	6,17E-05
	2	3,61E-06	3,61E-06	2,14E-05	8,25E-06	7,34E-05
	3	2,19E-06	2,35E-06	2,23E-05	6,73E-06	6,11E-05
	4	1,57E-06	1,72E-06	2,10E-05	5,81E-06	5,15E-05
	6	0,00E+00	0,00E+00	1,22E-05	6,42E-06	3,70E-05
	8	0,00E+00	0,00E+00	1,44E-05	4,59E-06	3,44E-05
	10	0,00E+00	0,00E+00	1,14E-05	4,59E-06	4,44E-05

Nom de la molécule	acétone	1,3-cyclopentadiène	1-butène, 3-méthyl	cyclopentène	1,3-pentadiène (cis ou trans)	1,3-pentadiène (cis ou trans)
P (bar)	1,06	1,79E-05	3,15E-05	8,09E-06	2,36E-05	8,37E-06
	2	3,00E-05	2,14E-05	5,61E-06	1,71E-05	5,22E-06
	3	3,33E-05	1,29E-05	3,24E-06	9,36E-06	2,93E-06
	4	2,51E-05	1,01E-05	2,37E-06	6,61E-06	2,04E-06
	6	2,08E-05	6,24E-06	1,50E-06	3,87E-06	1,27E-06
	8	2,90E-05	4,20E-06	1,25E-06	2,62E-06	0,00E+00
	10	6,21E-05	7,01E-06	1,25E-06	2,75E-06	0,00E+00

Nom de la molécule		butanal	2-butanone	1,3-pentadiène, 2-méthyl	Acide acétique	2-buténal	benzène
P (bar)	1,06	8,62E-06	5,32E-06	1,20E-05	0,00E+00	4,47E-05	9,40E-05
	2	7,74E-06	4,69E-06	4,53E-06	3,55E-05	2,42E-05	9,00E-05
	3	6,32E-06	4,89E-06	2,42E-06	1,17E-04	1,99E-05	1,02E-04
	4	5,91E-06	4,28E-06	1,79E-06	1,12E-04	1,66E-05	8,81E-05
	6	4,48E-06	3,87E-06	1,05E-06	6,56E-04	1,73E-05	6,78E-05
	8	5,50E-06	6,52E-06	0,00E+00	6,83E-04	1,66E-05	6,02E-05
	10	5,30E-06	9,99E-06	0,00E+00	3,33E-04	1,58E-05	5,37E-05

Nom de la molécule		1,3-cyclohexadiène	cyclohexène	1-pentèn-3-one	pentanal	Cyclohexane, 1-méthyl	Cyclohexène, 3-méthyl
P (bar)	1,06	2,73E-05	8,59E-05	3,92E-06	0,00E+00	9,88E-06	9,25E-06
	2	1,76E-05	4,99E-05	4,31E-06	0,00E+00	5,71E-06	4,52E-06
	3	1,17E-05	3,36E-05	4,92E-06	0,00E+00	3,77E-06	3,48E-06
	4	8,69E-06	2,51E-05	4,51E-06	0,00E+00	2,63E-06	2,32E-06
	6	7,86E-06	1,78E-05	8,82E-06	0,00E+00	2,06E-06	2,43E-06
	8	7,17E-06	1,63E-05	8,61E-06	0,00E+00	2,17E-06	3,48E-06
	10	7,17E-06	1,49E-05	7,59E-06	0,00E+00	1,94E-06	2,43E-06

Nom de la molécule		Cyclohexène, 1-méthyl	toluène	2-hexanone	Cyclohexane, éthényl	cyclohexanone	2-cyclohexèn-1-one
P (bar)	1,06	6,23E-05	1,77E-05	1,01E-05	3,28E-05	8,11E-06	1,23E-05
	2	3,77E-05	1,15E-05	4,96E-06	1,96E-05	1,09E-05	1,09E-05
	3	2,29E-05	1,06E-05	5,76E-06	1,19E-05	1,38E-05	1,34E-05
	4	1,73E-05	8,57E-06	7,52E-06	9,52E-06	1,33E-05	1,88E-05
	6	1,58E-05	6,74E-06	7,36E-06	9,11E-06	2,10E-05	2,81E-05
	8	1,51E-05	7,08E-06	1,25E-05	1,09E-05	5,82E-05	2,19E-04
	10	1,46E-05	7,31E-06	1,31E-05	1,10E-05	5,25E-05	2,38E-04

Nom de la molécule		Cyclohexène, 4-butyl	Cyclohexène, 1-butyl
P (bar)	1,06	2,35E-05	9,77E-06
	2	1,99E-05	7,92E-06
	3	1,78E-05	5,98E-06
	4	1,67E-05	6,22E-06
	6	2,25E-05	7,11E-06
	8	1,37E-05	4,52E-06
	10	1,24E-05	3,39E-06

A 850 K :

Nom de la molécule		Oxygène	CO	CO ₂	<i>n</i> -butyl-cyclohexane	méthane	Ethylène+acétylène
P (bar)	1,06	6,02E-02	5,78E-05	1,28E-04	2,71E-03	4,11E-05	2,99E-04
	2	5,58E-02	3,70E-04	1,85E-04	2,21E-03	2,61E-05	2,22E-04
	3	5,21E-02	3,00E-03	6,47E-04	1,46E-03	1,33E-04	9,01E-04
	4	4,82E-02	7,29E-03	1,63E-03	9,95E-04	4,06E-04	1,81E-03
	6	4,14E-02	1,06E-02	2,85E-03	3,71E-04	3,50E-04	1,30E-03
	8	3,68E-02	1,31E-02	5,49E-03	2,46E-04	3,45E-04	1,35E-03
	10	3,22E-02	1,38E-02	6,25E-03	2,18E-05	2,28E-04	6,84E-04

Nom de la molécule		éthane	propylène	Ethylène oxyde	acétaldéhyde	1-butène	1,3-butadiène
P (bar)	1,06	0,00E+00	1,12E-04	8,80E-06	4,05E-05	7,74E-05	1,40E-05
	2	0,00E+00	8,40E-05	0,00E+00	4,69E-05	5,45E-05	1,12E-05
	3	6,87E-06	2,33E-04	3,30E-05	1,38E-04	9,38E-05	3,09E-05
	4	2,00E-05	3,00E-04	9,17E-05	1,89E-04	8,75E-05	3,12E-05
	6	1,43E-05	1,59E-04	8,25E-05	1,69E-04	4,00E-05	1,60E-05
	8	1,89E-05	2,62E-04	8,68E-05	1,39E-04	6,29E-05	2,04E-05
	10	6,30E-06	5,99E-05	7,28E-05	1,15E-04	9,29E-06	3,67E-06

Nom de la molécule		2-butène (cis ou trans)	2-butène (cis ou trans)	éthanol	oxétane	2-propénal	propanal
P (bar)	1,06	0,00E+00		4,72E-06	2,75E-06	1,22E-05	5,09E-05
	2	0,00E+00	0,00E+00	5,68E-06	0,00E+00	1,64E-05	6,02E-05
	3	2,98E-06	2,51E-06	3,10E-05	8,25E-06	6,89E-05	8,59E-05
	4	3,92E-06	3,92E-06	4,15E-05	1,16E-05	1,01E-04	8,53E-05
	6	3,45E-06	3,29E-06	4,19E-05	9,78E-06	6,44E-05	5,04E-05
	8	2,35E-06	1,88E-06	3,14E-05	9,48E-06	5,76E-05	4,34E-05
	10	0,00E+00	0,00E+00	2,58E-05	1,25E-05	4,86E-05	2,48E-05

Nom de la molécule		acétone	1,3-cyclopentadiène	1-butène, 3-méthyl	cyclopentène	1,3-pentadiène (cis ou trans)	1,3-pentadiène (cis ou trans)
P (bar)	1,06	1,05E-05	3,10E-06	2,02E-06	7,75E-06	1,95E-06	1,15E-06
	2	7,03E-06	2,42E-06	2,62E-06	1,02E-05	2,55E-06	1,27E-06
	3	3,03E-05	1,08E-05	4,24E-06	1,35E-05	2,93E-06	1,53E-06
	4	6,02E-05	1,63E-05	5,12E-06	1,32E-05	3,06E-06	1,78E-06
	6	4,86E-05	5,48E-06	1,75E-06	9,48E-06	1,40E-06	1,27E-06
	8	1,08E-04	7,64E-06	1,25E-06	5,49E-06	6,37E-07	6,37E-07
	10	8,47E-05	2,17E-06	1,25E-06	1,25E-06	0,00E+00	0,00E+00

Nom de la molécule		butanal	2-butanone	1,3-pentadiène, 2-méthyl	Acide acétique	2-buténal	benzène
P (bar)	1,06	1,69E-05	6,42E-06	6,55E-06	0,00E+00	7,34E-06	1,33E-06
	2	2,28E-05	6,11E-06	3,48E-06	0,00E+00	1,33E-05	8,80E-06
	3	2,55E-05	6,93E-06	3,69E-06	4,83E-05	2,93E-05	5,21E-05
	4	2,43E-05	1,53E-05	3,27E-06	5,28E-04	3,39E-05	1,17E-04
	6	1,43E-05	1,77E-05	1,79E-06	6,85E-04	3,39E-05	1,55E-04
	8	1,02E-05	2,20E-05	2,64E-06	8,33E-04	3,62E-05	1,59E-04
	10	3,26E-06	1,96E-05	1,05E-06	0,00E+00	3,52E-05	1,68E-04

Nom de la molécule		1,3-cyclohexadiène	cyclohexène	1-pentèn-3-one	pentanal	Cyclohexane, 1-méthyl	Cyclohexène, 3-méthyl
P (bar)	1,06	3,44E-06	3,04E-05	2,39E-06	0,00E+00	2,75E-06	1,73E-06
	2	1,14E-05	5,88E-05	6,56E-06	3,00E-06	5,03E-06	3,25E-06
	3	1,93E-05	7,26E-05	1,91E-05	9,60E-06	5,03E-06	3,94E-06
	4	2,14E-05	6,76E-05	2,09E-05	9,00E-06	4,57E-06	5,56E-06
	6	1,43E-05	3,06E-05	2,44E-05	8,40E-06	2,28E-06	3,13E-06
	8	1,35E-05	0,00E+00	2,17E-05	8,20E-06	1,14E-06	1,74E-06
	10	1,09E-05	0,00E+00	1,66E-05	7,00E-06	1,14E-06	1,39E-06

Nom de la molécule		Cyclohexène, 1-méthyl	toluène	2-hexanone	Cyclohexane, éthényl	cyclohexanone	2-cyclohexèn-1-one
P (bar)	1,06	3,31E-05	0,00E+00	3,99E-06	1,53E-05	3,19E-06	0,00E+00
	2	6,28E-05	0,00E+00	5,44E-06	2,82E-05	2,69E-05	3,00E-05
	3	7,00E-05	7,54E-06	2,11E-05	3,02E-05	1,10E-04	2,18E-04
	4	5,67E-05	1,31E-05	3,79E-05	2,39E-05	2,46E-04	4,36E-04
	6	2,97E-05	9,25E-06	2,56E-05	1,17E-05	1,30E-04	3,03E-04
	8	2,38E-05	7,08E-06	1,95E-05	1,03E-05	1,12E-04	2,69E-04
	10	2,18E-05	4,68E-06	2,02E-05	1,19E-05	1,16E-04	2,28E-04

Nom de la molécule		Cyclohexène, 4-butyl	Cyclohexène, 1-butyl
P (bar)	1,06	6,43E-05	2,39E-05
	2	1,01E-04	3,88E-05
	3	1,42E-04	5,53E-05
	4	1,41E-04	5,24E-05
	6	4,84E-05	2,47E-05
	8	4,73E-05	2,44E-05
	10	4,67E-05	2,08E-05

Annexe H

Bilans carbone des différentes études réalisées en RPA

Annexe H: Bilans carbone des différentes études réalisées en réacteur auto-agité par jets gazeux

Pour les différentes expériences effectuées lors de cette thèse, un bilan carbone a été réalisé. Le nombre de moles en entrée du réacteur s'obtient en multipliant la fraction molaire initiale du réactif par le nombre d'atomes de carbone de ce réactif. Le nombre de moles de carbone en sortie du réacteur s'obtient en additionnant le nombre de moles de carbone de chaque espèce dosée. Les tables présentent les résultats obtenus pour chaque réactif. Les différences en pourcentage sont commentées à la fin de chaque tableau. Il arrive qu'une différence négative apparaisse, cela signifie que plus de carbone est dosé en sortie ce qui est en réalité impossible. Ces petites différences résultent en général des imprécisions sur les mesures notamment dans les zones de températures à forte réactivité (par exemple l'oxydation du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone).

1) Bilans carbone lors de l'oxydation de l'éthyl-benzène

Expérience	τ (s)	ϕ	$x_{\text{éthyl-benzène}}$ (%)	T (K)	P (bar)
1	2	0,25, 1, 2	0,5	750 - 1100	1,06
2	2	0,25, 1, 2	0,1	750 - 1100	10
3	2	1	0,5	750 - 1100	6
4	2	1	0,5	950 et 900	1,06 - 10

Expérience 1

T (K)	Ecart (%) n_C entrée – n_C sortie $\phi = 1$	Ecart (%) n_C entrée – n_C sortie $\phi = 0,25$	Ecart (%) n_C entrée – n_C sortie $\phi = 2$
750	0	-2,2	0,8
775	-2	-1,5	-0,7
800	2	-2,3	0,1
825	2	-5,4	-1,0
850	-2	-9,4	-1,3
875	5	-12,6	-7,0
900	6,8	-5,5	-14,4
925	8,5	-3,2	-2,9
950	6,8	3,4	-3,4
975	8,1	0,4	0,6
1000	6,5	1,3	1,8
1025	9,3	-1,0	4,8
1050	5,8	0,4	4,2
1075	-1,6	0,5	6,1
1100	0,7	0,5	5,4

Les bilans carbone sont bons aux 3 richesses étudiées, avec globalement une différence inférieure à 10%. Aux richesses de 0,25 et 2, on dose plus de carbone à la sortie (autours de 875 K), cela est

certainement dû à l'imprécision sur la mesure du monoxyde de carbone. En effet, dans cette zone la fraction molaire du monoxyde de carbone, produit en très grande quantité, varie énormément.

Expérience 2

T (K)	Ecart (%) n_C entrée – n_C sortie $\phi = 1$	Ecart (%) n_C entrée – n_C sortie $\phi = 0,25$	Ecart (%) n_C entrée – n_C sortie $\phi = 2$
750	5,0	-8,7	-0,2
800	10,9	-1,6	-2,8
850	17,7	-5,3	-2,8
900	6,4	3,3	-5,1
950	-4,0	7,3	1,7
1000	-9,6	8,0	7,4
1050	-9,3	4,1	0,5
1100	-0,8	4,5	4,0

Les bilans carbone sont bons aux 3 richesses étudiées, avec globalement une différence inférieure à 10%. Il faut également souligner que le benzofurane et le phénol, deux espèces importantes, ne sont pas dosées dans cette étude et ne sont donc pas prises en compte dans le bilan carbone.

Expérience 3

T (K)	Ecart (%) n_C entrée – n_C sortie $\phi = 1$
750	1,0
800	-2,8
825	4,9
850	14,6
875	7,9
900	4,1
925	16,7
950	18,8
1000	9,4
1050	7,7
1100	7,5

Le bilan carbone est satisfaisant, cependant des différences de 17 et 19% sont obtenues à 925 et 950 K. Cela peut s'expliquer par la forte réactivité dans cette zone de température correspondant à l'oxydation du CO en CO₂. Il faut également souligner que le benzofurane et le phénol, deux espèces importantes ne sont pas dosées dans cette étude et ne sont donc pas prises en compte dans le bilan carbone.

Expérience 4

P (bar)	Ecart (%) n_C entrée – n_C sortie T = 950 K	Ecart (%) n_C entrée – n_C sortie T = 900 K
1,06	11,8	13,3
2	-1,2	14,3
3	9,5	15,8
4	14,5	8,3
5	15,4	5,7
6	18,8	1,3
7	15,1	2,8
8	22,0	5,4
9	22,1	4,6
10	18	12,6

Les bilans carbone sont satisfaisants, une différence significative d'environ 20% après 8 bar s'explique par la forte réactivité (oxydation de CO en CO₂). Il faut également souligner que le benzofurane et le phénol, deux espèces importantes ne sont pas dosées dans cette étude et ne sont donc pas prises en compte dans le bilan carbone.

2) Bilans carbone lors de l'oxydation du *n*-butyl-benzène

Expérience	τ (s)	ϕ	$x_{n\text{-butyl-benzène}}$ (%)	T (K)	P (bar)
1	2	0,25, 1, 2	0,4	500 - 1100	1,06
2	2	0,25, 1, 2	0,08	550 - 1100	10

Expérience 1

T (K)	Ecart (%) n_C entrée – n_C sortie φ = 1	Ecart (%) n_C entrée – n_C sortie φ = 0,25	Ecart (%) n_C entrée – n_C sortie φ = 2
600	-5,0	1,7	-4,8
625	4,0		
650	7,0	12,0	0,2
675	2,4		
700	-5,7	-0,4	-1,6
725	-6,7		
750	-6,9	1,2	-1,0
775	-7,0		
800	-2,7	-1,5	-2,1
825	4,1		
850	12,5	-9,5	-2,9
875	15,0		
900	-8,2	16,1	15,9
925	12,7		
950	24,7	22,7	4,5
975	31,8		
1000	25,6	16,0	18,3
1050	20,7	5,5	35,5
1100	12,2	0,1	43,6

Les bilans carbone sont bons aux 3 richesses étudiées, avec globalement une différence inférieure à 15%. A haute température ($T > 950\text{K}$) dans les conditions riches une importante différence apparaît, cela s'explique par la formation de grosses molécules polycycliques et de suies qui ne sont pas dosées lors de cette étude.

Expérience 2

T (K)	Ecart (%) n_C entrée – n_C sortie φ = 1	Ecart (%) n_C entrée – n_C sortie φ = 0,25	Ecart (%) n_C entrée – n_C sortie φ = 2
550	-2,1	-1,4	-1,9
575	-2,3	3,2	0,1
600	0,2	-1,6	-3,2
625	-0,2	0,2	0,0
650	-1,4	-1,6	-2,7
700	-4,0	-1,2	0,2
750	-1,6	4,0	-2,0
800	14,5	10,2	8,9
850	15,3	17,9	10,6
900	15,2	8,1	9,8
950	13,5	16,6	11,1
1000	19,7	16,8	12,0
1050	17,9	8,6	14,6
1100	14,1	3,7	16,8

Les bilans carbone sont bons aux 3 richesses étudiées, avec globalement une différence inférieure à 15%. A haute température ($T > 950\text{K}$) des différences plus importantes apparaissent, cela s'explique par la formation de grosses molécules polycycliques et de suies qui ne sont pas dosées lors de cette étude. Il faut également souligner que le benzofurane et le phénol, deux espèces importantes ne sont pas dosées dans cette étude et ne sont donc pas prises en compte dans le bilan carbone.

3) Bilans carbone lors de l'oxydation de l'éthyl-cyclohexane

Expérience	τ (s)	ϕ	$X_{\text{éthyl-cyclohexane}}$ (%)	T (K)	P (bar)
1	2	0,25, 1, 2	0,5	500 - 1100	1,06
2	2	0,25, 1, 2	0,1	525 - 1050	10
3	2	1	0,5	850 et 800	1 - 10

Expérience 1

T (K)	Ecart (%) n_C entrée – n_C sortie $\phi = 1$	Ecart (%) n_C entrée – n_C sortie $\phi = 0,25$	Ecart (%) n_C entrée – n_C sortie $\phi = 2$
500	2,6	-0,6	0,5
525	3,2	1,1	
550	2,7	-0,9	-0,3
575	9,9	15,0	3,0
600	14,1	21,5	14,8
625	15,6	12,9	8,2
650	9,3	23,5	3,5
675	2,6	23,7	
700	3,1	18,1	0,7
725	3,9	-5,0	
750	3,1	-10,0	4,6
775	4,9	-15,1	
800	5,8	-3,4	2,6
825	-0,4	-1,6	9,3
850	2,6	2,8	14,3
875	2,6	-8,3	8,3
900	-0,2	-8,0	10,7
925	-1,6	-6,4	
950	-0,3	-3,6	9,4
975	3,9	-8,1	
1000	0,2	-9,6	2,0
1025	-1,1	-6,5	-0,6
1050	-3,1	-3,0	4,6
1075	-3,1	-5,1	0,2
1100	1,2	-4,3	-3,1

Les bilans carbone sont bons aux 3 richesses étudiées, avec globalement une différence inférieure à 15%. Pour un mélange pauvre, à basse température, on observe des différences légèrement plus importantes, cela s'explique par la forte réactivité de l'éthyl-cyclohexane dans cette région.

Expérience 2

T (K)	Ecart (%) n_C entrée – n_C sortie $\varphi = 1$	Ecart (%) n_C entrée – n_C sortie $\varphi = 0,25$	Ecart (%) n_C entrée – n_C sortie $\varphi = 2$
525	-4,2	-2,5	-3,1
550	1,7	5,3	-0,1
575	1,8	1,3	-1,9
600	-0,5	-2,7	-0,9
625	10,6	-0,7	1,1
650	15,2	13,4	0,8
675	7,6	17,4	-3,2
700	-0,5	14,7	-1,3
725	-4,5	0,1	-1,1
750	1,8	8,1	-0,7
775	-0,4	5,0	-1,4
800	7,5	8,3	4,8
850	3,8	1,5	8,3
900	-2,8	0,0	7,3
950	0,6	-4,8	3,7
1000	-1,7	-6,7	-3,4
1050	-1,4	-4,2	-1,0

Les bilans carbone sont bons aux 3 richesses étudiées, avec globalement une différence inférieure à 15%.

Expérience 3

P (bar)	Ecart (%) n_C entrée – n_C sortie T = 850 K	Ecart (%) n_C entrée – n_C sortie T = 800 K
1.06	12,8	14,1
2	12,5	5,7
3	4,9	13,6
4	17,3	30,9
6	17,3	24,5
8	18,4	22,0
10	19,2	24,1

Les bilans carbones sont satisfaisants aux 2 températures étudiées. Les composés ayant une masse molaire égale à 126 g/mol n'ont pas été dosés dans cette étude.

4) Bilans carbone lors de l'oxydation du *n*-butyl-cyclohexane

Expérience	τ (s)	ϕ	$x_{n\text{-butyl-cyclohexane}}$ (%)	T (K)	P (bar)
1	2	0,25, 1, 2	0,4	500 - 1100	1,06
2	2	0,25, 1, 2	0,08	525 - 1050	10
3	2	1	0,5	850 et 800	1 - 10

Expérience 1

T (K)	Ecart (%) n_C entrée – n_C sortie $\phi = 1$	Ecart (%) n_C entrée – n_C sortie $\phi = 0,25$	Ecart (%) n_C entrée – n_C sortie $\phi = 2$
500	2,6	2,8	0,5
525	3,1	2,4	0,9
550	6,9	2,8	2,3
575	10,4	13,6	9,6
600	23,1	28,1	22,5
625	28,6	30,5	26,1
650	26,5	28,1	17,0
675	7,5	28,7	8,6
700	4,9	28,3	6,4
725	4,3	19,5	
750	0,9	3,5	1,5
775	-2,0	-14,2	-1,4
800	22,2	13,7	10,8
825	16,7	16,8	30,3
850	43,5	15,9	36,5
875	37,5	8,1	
900	37,6	2,3	19,8
925	25,8	6,2	
950	20,4	13,0	12,6
975	11,1	22,2	
1000	7,7	18,6	8,3
1025	-0,5		
1050	-0,3	2,4	2,3
1075	-5,4		
1100	-5,9	3,5	-0,2

Les bilans carbone sont satisfaisants aux 3 richesses étudiées. Des différences plus importantes dans cette étude s'explique car les composés ayant une masse molaire égale à 154 g/mol (produits en quantité importante) n'ont pas été dosés dans cette étude.

Expérience 2

T (K)	Ecart (%) n_C entrée – n_C sortie $\phi = 1$	Ecart (%) n_C entrée – n_C sortie $\phi = 0.25$	Ecart (%) n_C entrée – n_C sortie $\phi = 2$
525	5,1	-0,5	0,5
550	15,4	28,4	10,1
575	36,2	29,4	16,7
600	36,7	38,2	37,3
625	30,4	27,4	27,9
650	24,6	27,1	3,3
675	20,2	28,6	17,5
700	1,4	35,7	0,9
725	-0,7	37,6	-0,7
750	5,1	25,1	15,0
775	17,3	13,8	5,8
800	32,6	8,2	12,9
850	30,3	19,3	28,2
900	6,2	12,8	23,9
950	24,0	13,6	10,8
1000	17,9	10,3	26,5
1050	17,5	-1,5	6,5

Les bilans carbone sont satisfaisants aux 3 richesses étudiées. Des différences plus importantes dans cette étude s'explique car les composés ayant une $m/z = 154$ (produits en quantité importante) n'ont pas été dosés dans cette étude.

Expérience 3

P (bar)	Ecart (%) n_C entrée – n_C sortie T = 850 K	Ecart (%) n_C entrée – n_C sortie T = 800 K
1.06	24,7	23,2
2	22,0	21,6
3	24,4	28,0
4	21,6	10,7
6	24,2	27,6
8	20,3	17,3
10	1,5	20,9

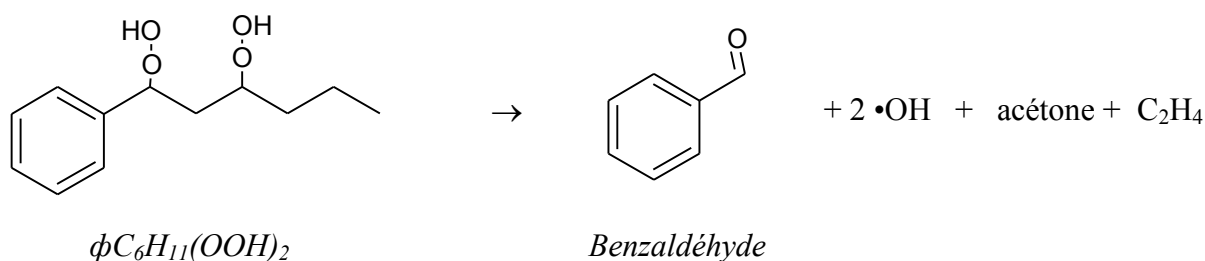
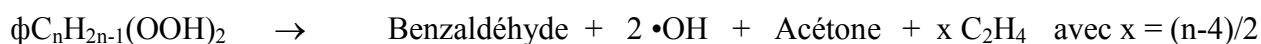
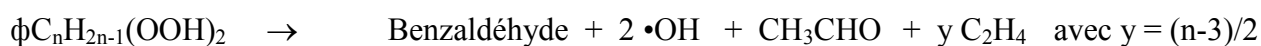
Les bilans carbone sont satisfaisants aux 2 températures étudiées. Des différences plus importantes dans cette étude s'explique car les composés ayant une $m/z = 154$ (produits en quantité importante) n'ont pas été dosés dans cette étude.

Annexe I

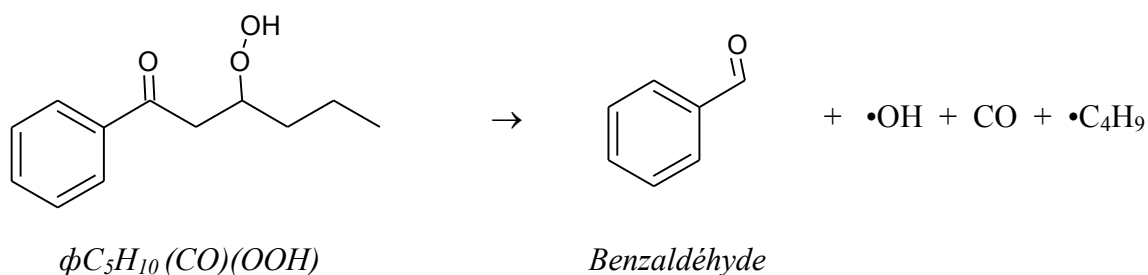
Règles génériques de consommation des espèces primaires dans le secondaire d'Exgas Alkyl-aromatiques

Annexe I: Règles génériques de consommation des espèces primaires dans le secondaire.

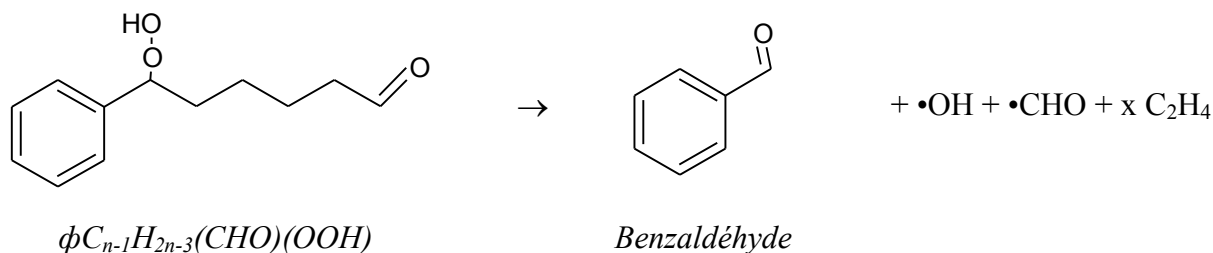
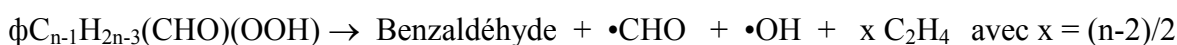
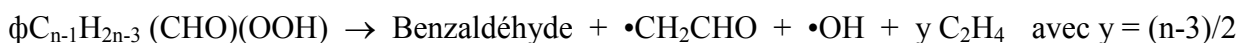
Dans cette annexe sont exposées les règles génériques de consommation des espèces primaires dans le secondaire. Ne sont mentionnées ici que les cas non détaillés dans le chapitre IV. Pour chaque molécule, un exemple précède la règle générique.

a. Règles génériques de décomposition des agents de branchement dégénéré**► Molécule R(OOH)₂, formule $\phi C_n H_{2n-1}(OOH)_2$: di-hydropéroxyde****Règle générique :****Si n pair ($n \geq 4$)****Si n impair ($n \geq 3$)**

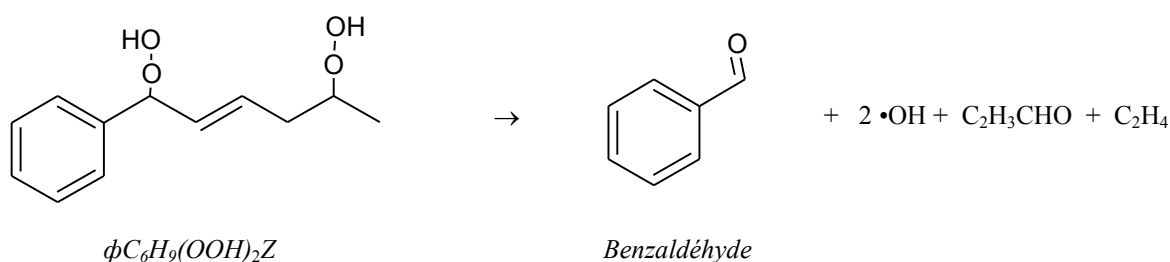
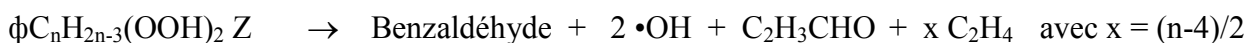
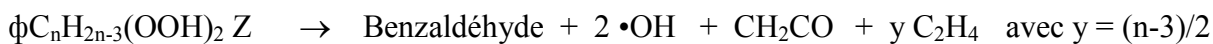
$$k = 3 \cdot 10^{16} \exp(-43000/RT) s^{-1}$$

► Molécule R(CO)(OOH), formule $\phi C_{n-1} H_{2n-2}(CO)(OOH)$ **Règle générique :****Si $n \geq 3$** 

$$k = 1,5 \cdot 10^{16} \exp(-43000/RT) s^{-1}$$

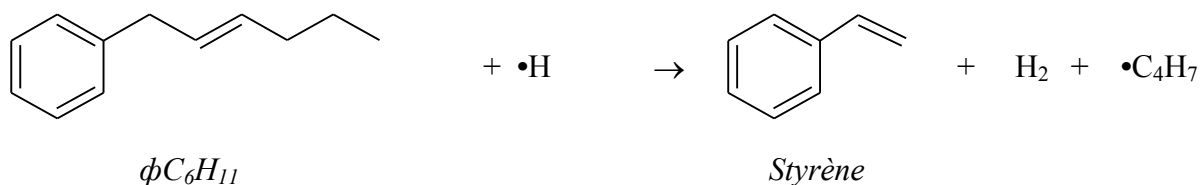
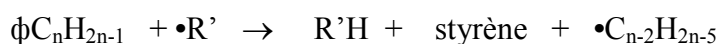
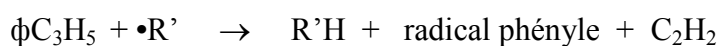
► Molécule $R(CHO)(OOH)$, formule $\phi C_{n-1}H_{2n-3}(CHO)(OOH)$ **Règle générique :****Si n pair ($n \geq 2$)****Si n impair ($n \geq 3$)**

$$k = 1,5 * 10^{16} \exp(-43000/RT) s^{-1}$$

b. Règles génériques de décomposition des agents de branchement dégénéré contenant une double liaison entre deux atomes de carbone► Molécule $R(OOH)_2Z$, formule $\phi C_nH_{2n-3}(OOH)_2Z$ **Règle générique :****Si n pair ($n \geq 4$)****Si n impair ($n \geq 3$)**

$$k = 3 * 10^{16} \exp(-43000/RT) s^{-1}$$

c. Règles génériques de consommation des alkyl-aromatiques insaturés par métathèse

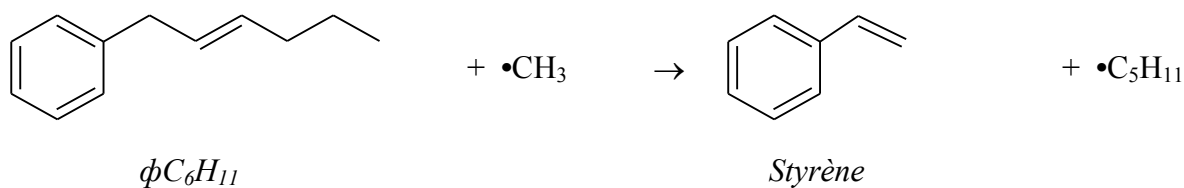
► Réaction $ZH + \bullet R'$: $\phi C_n H_{2n-1}$ (Alkyl-aromatiques insaturés) + $\bullet R'$ **Règle générique :****Si $n > 4$** **Cas particulier $n=4$** (pour éviter la formation de $\bullet C_2 H_3$)**Cas particulier $n=3$** 

Si $n \geq 4$: 2 atomes d'H benzyliques, $2n-8$ atomes d'H alkyliques secondaires, 2 atomes d'H allyliques secondaires

Si $n=4$: 2 atomes d'H benzyliques, 2 atomes d'H alkyliques secondaires

Si $n=3$: 2 atomes d'H benzyliques

d. Règles génériques de consommation des alcènes par addition d'un radical sur la double liaison

► Réaction d'addition des radicaux $\bullet CH_3$ sur un alkyl-aromatique insaturé ($\phi C_n H_{2n-1}$)

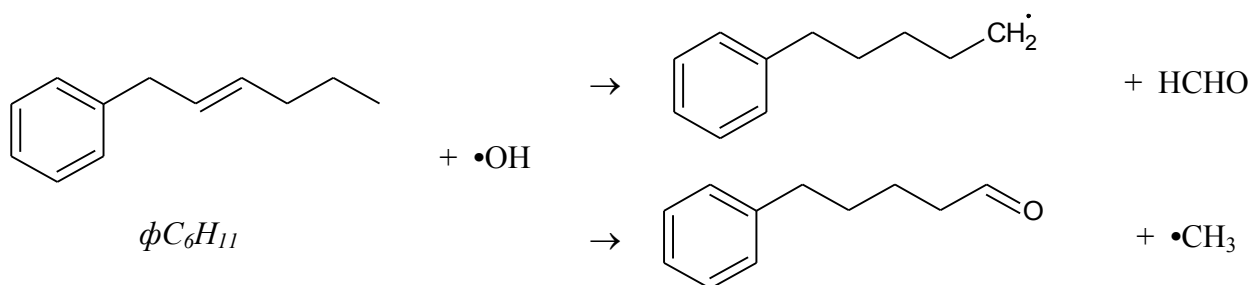
Règle générique :**Si $n \geq 3$** 

2 réactions sont générées par Exgas (produits identiques mais données cinétiques différentes)

$$k = AT^n \exp(-E_a/RT)$$

$$A = 1,69 \cdot 10^{13} \quad n = 0,0 \quad E_a = 7400 \quad (\text{addition sur un atome de carbone secondaire})$$

$$A = 9,64 \cdot 10^{13} \quad n = 0,0 \quad E_a = 8000 \quad (\text{addition sur un atome de carbone tertiaire})$$

► Réaction d'addition des radicaux $\bullet OH$ sur un alkyl-aromatique insaturé ($\phi C_n H_{2n-1}$)

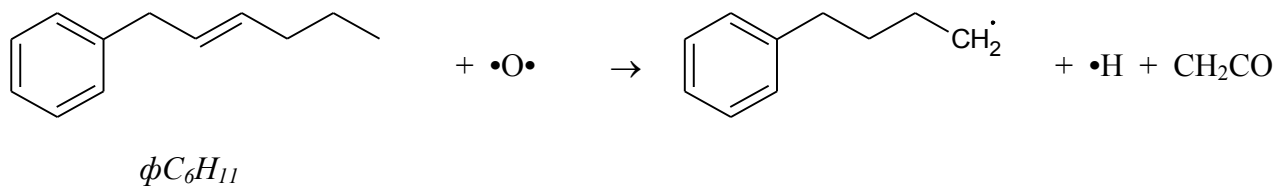
Deux réactions sont considérées pour mieux représenter la décomposition du radical intermédiaire.

Les données cinétiques sont identiques pour ces deux réactions.

Règle générique :**Pour tout n** 

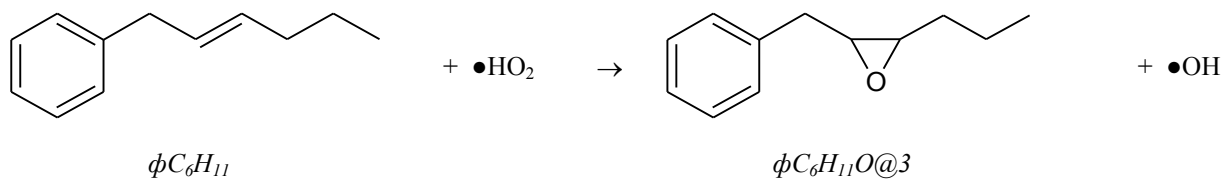
$$k = AT^n \exp(-E_a/RT)$$

$$A = 1,4 \cdot 10^{12} \quad n = 0,0 \quad E_a = -1040$$

► Réaction d'addition des radicaux $\bullet\text{O}\bullet$ sur un alkyl-aromatique insaturé ($\phi\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$)**Règle générique :****Pour tout n**

$$k = AT^n \exp(-E_a/RT)$$

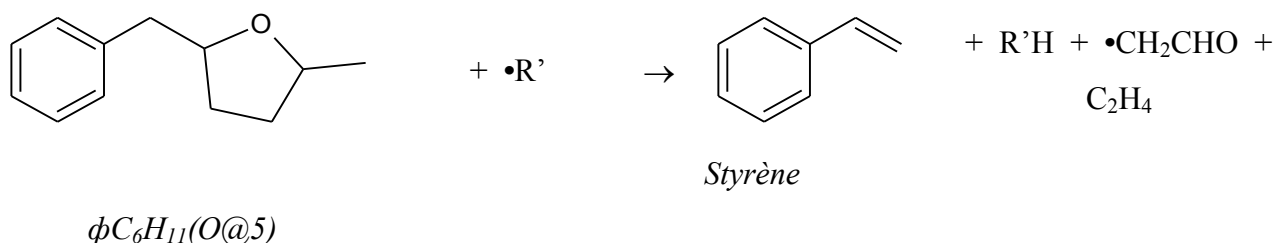
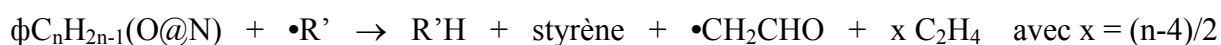
$$A = 1,2 \cdot 10^5 \quad n = 2,56 \quad E_a = -1130$$

► Réaction d'addition des radicaux $\bullet\text{O}\bullet$ sur un alkyl-aromatique insaturé ($\phi\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$)**Règle générique :****Pour tout n**

$$k = AT^n \exp(-E_a/RT)$$

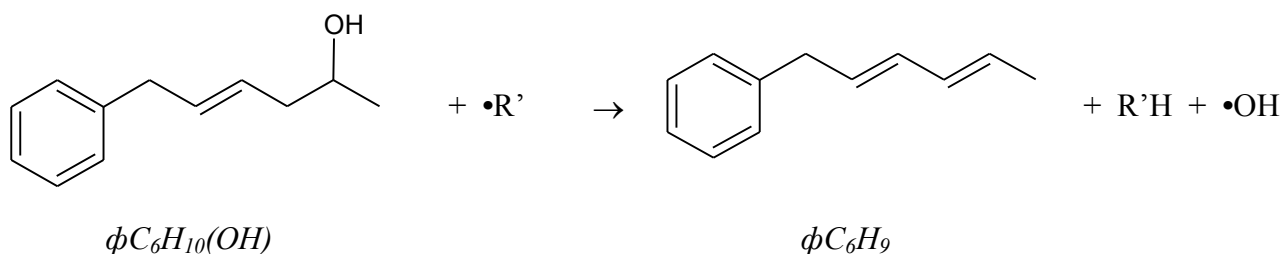
$$A = 1,0 \cdot 10^{12} \quad n = 0,0 \quad E_a = 14200$$

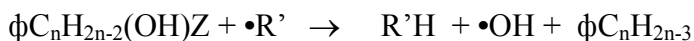
e. Règles génériques de consommation des éthers cycliques

► Ethers cycliques $\phi C_n H_{2n-1}(O@N)$ + $\bullet R'$, avec N = 4, 5 or 6**Règle générique :****Si n pair (n ≥ 4)****Si n impair (n ≥ 3)**

Si n ≥ 3: 3 atomes d'H alkyls primaires, 2n-6 atomes d'H alkyls secondaires, 2 atomes d'H benzyliques

f. Règles génériques de consommation des alcools saturés et insaturés

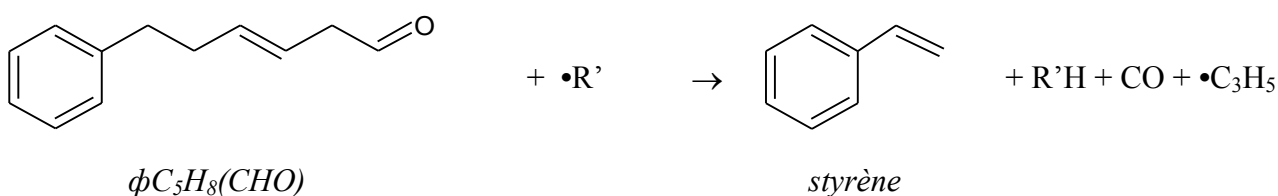
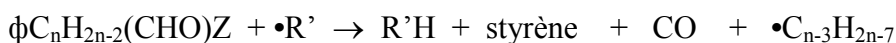
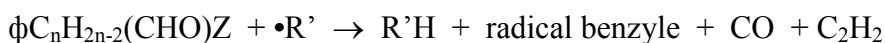
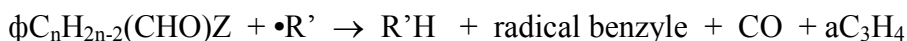
► Arrachage d'un atome d'hydrogène entre un alcool insaturé $\phi C_n H_{2n-2}(OH)$ et un radical $\bullet R'$ 

Règle générique :**Pour tout n**

Si $n \geq 3$: 3 atomes d'H alkyliques primaires, $2n-3$ atomes d'H alkyliques secondaires, 2 atomes d'H benzyliques, 2 atomes d'hydrogène vinyliques

g. Règles génériques de décomposition des aldéhydes

► Arrachage d'un atome d'hydrogène entre un aldéhyde insaturé $\phi C_n H_{2n-2} (CHO)$ et un radical $\bullet R'$

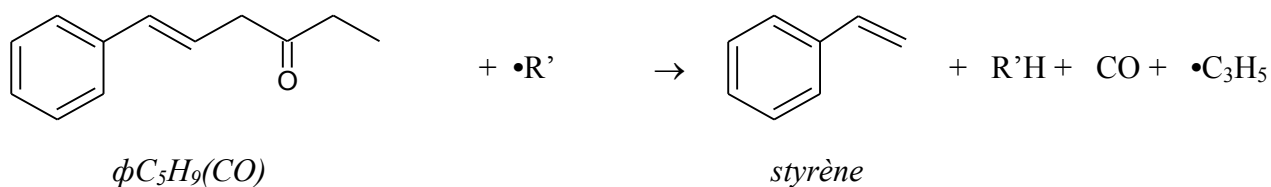
**Règle générique :****Si $n \geq 5$** **Cas particulier $n=3$** **Cas particulier $n=4$** 

Si $n \geq 3$: 1 atome d'H aldéhydique, $2n-6$ atomes d'H alkyliques secondaires, 2 atomes d'H allyliques

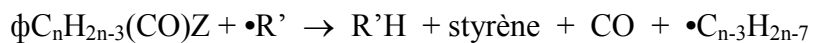
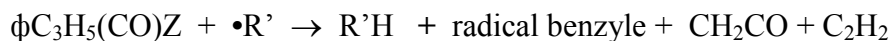
Si $n=3$: 1 atome d'H aldéhydique

h. Règles génériques de décomposition des cétones

► Arrachage d'un atome d'hydrogène entre une cétone insaturée $\phi C_{n-1}H_{2n-3} (CO)$ et un radical $\bullet R'$

**Règle générique :**

Si $n \geq 5$

**Cas particulier $n=4$** 

Si $n \geq 4$: 2 atomes d'H allyliques, 3 atomes d'H alkyliques primaires, 2 atomes d'H allyliques, $2n-8$ atomes d'H alkyliques secondaires

Si $n = 3$: 3 atomes d'H vinyliques secondaires

Etude en réacteur auto-agité par jets gazeux de l'oxydation d'hydrocarbures naphthéniques et aromatiques présents dans les gazoles

RESUME

L'étude de l'oxydation d'hydrocarbures naphthéniques (éthyl-cyclohexane, *n*-butyl-cyclohexane) et aromatiques (éthyl-benzène, *n*-butyl-benzène, *n*-hexyl-benzène) a été réalisée en réacteur auto-agité par jets-gazeux (pression de 1 à 10 bar, température de 500 à 1100 K, richesse : 0,25, 1 et 2, temps de passage : 2s). Les produits de réaction ont été quantifiés par chromatographie en phase gazeuse et identifiés par couplage avec la spectrométrie de masse. L'influence sur la réactivité et sur la sélectivité de la richesse, de la pression et de la taille de la chaîne alkyle greffée sur le cycle aromatique ou naphthénique a été déterminée. La réactivité de l'éthyl-cyclohexane a également été comparée à celle obtenue pour deux autres composés contenant 8 atomes de carbone (le *n*-octane et le 1-octène).

Les résultats expérimentaux pour l'éthyl-cyclohexane et le *n*-butyl-benzène sont en bon accord avec des prédictions réalisées à l'aide de modèles de la littérature, sauf pour le composé naphthénique pour des températures inférieures à 800 K. Un mécanisme cinétique détaillé d'oxydation de l'éthyl-benzène a été développé (1411 réactions ; 205 espèces) et validé à partir des résultats obtenus lors de cette thèse mais également à partir de résultats disponibles dans la littérature. Ce mécanisme constitue la « base aromatique » implémentée dans le nouveau logiciel EXGAS Alkyl-aromatiques développé parallèlement à cette thèse et qui permet la génération automatique de mécanismes cinétiques d'oxydation des composés Alkyl-aromatiques. Une étude des règles génériques de décomposition des espèces primaires dans le mécanisme secondaire de ce logiciel a été réalisée lors de cette thèse.

Mots clefs : Oxydation, Réacteur auto-agité par jets gazeux, Aromatiques, Naphthéniques, Gazoles, Modélisation cinétique détaillée, Génération automatique, Mécanisme radicalaire

Oxidation study in a jet-stirred reactor of aromatic and naphthenic compounds contained in Diesel fuels

ABSTRACT

The study of the oxidation of naphthenic (ethyl-cyclohexane, *n*-butyl-cyclohexane) and aromatic (ethyl-benzene, *n*-butyl-benzene, *n*-hexyl-benzene) hydrocarbons was performed in a jet-stirred reactor (pressure from 1 to 10 bar, temperature from 500 to 1100 K, equivalence ratio: 0.25, 1 and 2, residence time: 2s). Reaction products were quantified by gas chromatography and identified using mass spectrometry. The influence on the reactivity and the product selectivity of the equivalence ratio, the pressure and the size of the side alkyl chain attached to the aromatic or naphthenic ring was determined. The reactivity of ethyl-cyclohexane was also compared to that obtained for two other compounds containing 8 carbon atoms (*n*-octane and 1-octene).

The experimental results for ethyl-cyclohexane and *n*-butyl-benzene have been satisfactorily compared with prediction made using detailed kinetic mechanisms from the literature, except for the naphthenic at temperature below 800 K. A detailed kinetic mechanism for the oxidation of ethyl-benzene has been developed (1411 reactions, 205 species) and validated from experimental results obtained in this study but also from results available in literature. This mechanism has now become the "aromatic base" implemented in the software EXGAS Alkyl-aromatics which has been developed together with this PhD work and which allows the automatic generation of alkyl-aromatics oxidation kinetic mechanisms. A study of the generic rules of decomposition of primary species in the secondary mechanism of this software was conducted in this thesis.

Keywords: Oxidation, Jet-stirred reactor, Aromatics, Naphthenics, Diesel, Detailed kinetic modeling, Automatic generation, Radical mechanism