

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
جامعة عين تموشنت
Université Belhadj Bouchaib d'Ain-Temouchent
Institut de Technologie
Département de Génie Mécanique



Projet de fin d'études
Pour l'obtention du diplôme de Master en :
Domaine : Science et Technologie
Filière : GÉNIE MÉCANIQUE
Spécialité : Énergétiques
Thème

Reburning /C₂H₂ dans une flamme turbulente / réduction des émissions des NO_x dans les installations industrielles

Présenté par :

1. SIDI ALI CHERIF Dia Eddine
2. AOURAGH Mouna

Devant le jury composés de:

Pr. BOUAFIA F	Présidente	U.A.T.B.B "Ain T'émouchent"
Pr. E. BOUNIF Abdelhamid	Encadrant	U.A.T.B.B "Ain T'émouchent"
Pr. NEHARI Taieb	Examineur	U.A.T.B.B "Ain T'émouchent"

Année universitaire 2025/2026

Remerciement

Avant tout, nous remercions Allah le Tout-Puissant de nous avoir accordé la santé, la volonté et la persévérance nécessaires pour mener à bien ce travail.

*Nous exprimons notre profonde gratitude à notre encadrant, **PR. E Bounif Abdelhamid**, pour son accompagnement, sa disponibilité, ses précieux conseils et son soutien tout au long de la réalisation de ce mémoire.*

*Nous adressons également nos sincères remerciements aux membres du jury, **Pr A. Bouafia** et **Pr T. Nehari**, pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant d'évaluer ce travail ainsi que pour leurs remarques et suggestions constructives.*

Nos remerciements s'étendent à l'ensemble des enseignants du Département de Génie Mécanique et de la Faculté pour la qualité de leur enseignement et les connaissances acquises durant notre formation.

Nous avons une pensée particulière pour nos chères mères, aujourd'hui disparues. Qu'Allah leur accorde Sa miséricorde. Leur amour, leurs sacrifices et leurs encouragements demeurent une source d'inspiration permanente.

Enfin, nous remercions chaleureusement nos familles, nos amis et tous ceux qui nous ont soutenus de près ou de loin durant ce parcours.

Merci à tous.

Dédicace

Nous dédions ce modeste travail à la mémoire de nos très chères mères, qu'Allah leur accorde Sa miséricorde infinie et les accueille dans Son vaste Paradis. Leur amour, leurs sacrifices, leurs conseils et leurs prières resteront à jamais gravés dans nos cœurs. Que ce travail soit un humble témoignage de notre profonde reconnaissance et de notre affection éternelle.

*À nos chères familles **Aouragh** et **Zegrer** et **Sidi Ali Cherif**, pour leur soutien indéfectible, leur confiance, leurs encouragements et leur présence tout au long de notre parcours.*

À nos amis et collègues, pour leur aide, leur esprit de solidarité et les précieux moments partagés durant nos années d'études.

Enfin, à toutes les personnes qui nous ont soutenus de près ou de loin dans la réalisation de ce travail.

Avec toute notre gratitude et notre respect.

Résumé :

Cet article présente la simulation numérique par dynamique des fluides (CFD) de la réduction des NO_x par la technique de rebrûlage d'un mélange NO/C₂H₂/O₂ à pression atmosphérique. Les champs de vitesse, les profils de température et la distribution des espèces ont été étudiés numériquement.

Des modèles mathématiques de combustion, notamment le modèle FR-ED (Finite Rate/Eddy Dissipation) couplé à un mécanisme cinétique détaillé, ont été utilisés dans l'analyse numérique, considérant un modèle cinétique de combustion complet. De plus, une série de résultats CFD intégrant le modèle FR-ED ont été obtenus par des simulations bidimensionnelles. L'analyse a montré que la simulation 2D avec le modèle FR-ED prédit avec précision le champ dynamique, le profil de température et la distribution des espèces du processus de combustion, et permet une étude détaillée de la structure de la flamme pendant le rebrûlage, en tenant compte des différents paramètres de fonctionnement.

Les résultats CFD sont cohérents avec les données expérimentales obtenues précédemment.

Mots-clés : réacteur de combustion, simulation CFD, rebrûlage, modèles de combustion, phénomènes de transport.

Abstract:

This article presents the computational fluid dynamics (CFD) simulation of NO_x reduction using the reburning technique of a NO/C₂H₂/O₂ mixture at atmospheric pressure. Velocity fields, temperature profiles, and species distributions were studied numerically.

Mathematical combustion models, namely the Finite Rate/Eddy Dissipation (FR-ED) model coupled with a detailed kinetic mechanism, were used in the numerical analysis, considering a complete combustion kinetic model. Furthermore, a series of CFD results incorporating the FR-ED model were obtained through two-dimensional simulations. An analysis has shown that 2D simulation with the FR-ED model accurately predicts the dynamic field, temperature profile, and species distribution of the combustion process, and allows for a detailed study of the flame structure during reburning, taking into account the various operating parameters.

The CFD results are consistent with previously obtained experimental data.

Keywords: combustion reactor, CFD simulation, reburning, combustion models, transport phenomena.

ملخص:

تقدم هذه المقالة محاكاة ديناميكا الموائع الحسابية (CFD) لخفض أكاسيد النيتروجين باستخدام تقنية إعادة الاحتراق لمزيج من أكسيد النيتروجين والأسيتيلين والأكسجين عند الضغط الجوي. وقد دُرست حقول السرعة، وملامح درجة الحرارة، وتوزيعات الأنواع الكيميائية عدديًا.

استُخدمت نماذج الاحتراق الرياضية، وتحديدًا نموذج المعدل المحدود/تبديد الدوامات (FR-ED) المقترن بآلية حركية مفصلة، في التحليل العددي، مع الأخذ في الاعتبار نموذجًا حركيًا كاملاً للاحتراق. علاوة على ذلك، تم الحصول على سلسلة من نتائج ديناميكا الموائع الحسابية التي تتضمن نموذج FR-ED من خلال محاكاة ثنائية الأبعاد. وقد أظهر التحليل أن المحاكاة ثنائية الأبعاد باستخدام نموذج FR-ED تتنبأ بدقة بالحقل الديناميكي، وملامح درجة الحرارة، وتوزيع الأنواع الكيميائية لعملية الاحتراق، وتتيح دراسة تفصيلية لبنية اللهب أثناء إعادة الاحتراق، مع مراعاة مختلف معايير التشغيل.

تتوافق نتائج ديناميكا الموائع الحسابية مع البيانات التجريبية التي تم الحصول عليها سابقًا. الكلمات المفتاحية: مفاعل الاحتراق، محاكاة ديناميكيات الموائع الحسابية، إعادة الاحتراق، نماذج الاحتراق، ظواهر النقل.

SOMMAIRE

Remerciements.....	i
Dédicace.....	ii
Résumé / Abstract / ملخص.....	iii
Sommaire	v
Liste des figures	vii
Liste des tableaux.....	viii
Introduction générale	1
CHAPITRE I : Les oxydes d'azote (NO_x) : formation, effets et stratégies de réduction	3
Introduction.....	3
I. Source d'émissions des NO _x	3
I.1 Mécanismes de formation des NO _x	4
I.1.1 Mécanisme de Zeldovich — NO thermique.....	4
I.1.2 Mécanisme de Fenimore — NO précoce	5
I.1.3 Formation de NO par l'azote du carburant	6
I.1.4 Mécanisme intermédiaire N ₂ O	8
I.1.5 Mécanisme de formation du NO ₂	9
I.1.6 Mécanisme de formation du NO via NNH.....	9
I.2 Effets des NO _x	10
I.2.1 Effets sur la santé.....	10
I.2.2 Effets sur l'environnement	10
I.2.3 Effet de serre et forçage radiatif	11
I.3 Mécanismes de réduction des oxydes d'azote	11
I.3.1 Méthodes primaires de réduction des NO _x	12
I.3.2 Méthodes secondaires de réduction des NO _x	12
I.3.3 Comparaison des principales techniques	16
I.4 Conclusion	17
CHAPITRE II : Mise en équations, résultats et interprétations	18
II.1 Introduction	19
II.2 Présentation de code ANSYS-CFX.....	19
II.3 Étude du comportement du mélange C ₂ H ₂ dans le procédé de reburning.....	19
II.3.1 Introduction.....	19
II.3.2 Résultats et Discussion.....	20
II.3.3 Régimes de Combustion (selon le Nombre de Damköhler, Da)	21
II.4 Modélisation de la Combustion Non-Prémélangée.....	21
II.5 Modélisation numérique de la combustion turbulente	22
II.5.1 Introduction.....	22

II.5.2 Modélisation de l'écoulement des gaz	22
II.5.3 Modèles de combustion utilisés	23
II.5.4 Modélisation de la combustion	24
II.5.5 Hypothèses et conditions aux limites	25
II.6 Solution numérique	25
II.7 Influence du mécanisme réactionnel	27
II.8 Étude de l'effet de la richesse sur les grandeurs caractéristiques	28
II.9 Évolution de la fraction massique de NO à différentes richesses	32
II.9.1 Introduction.....	32
II.9.2 Comparaison synthétique.....	35
II.9.3 Calcul du taux de réduction.....	36
II.10 Variation de la fraction massique de NO à différentes températures.....	36
II.11 Évolution de la fraction massique de NO pour différentes vitesses d'injection.....	40
II.12 Conclusion.....	42
Conclusion générale	44
Références bibliographiques	47
Annexe : Mécanismes réactionnels utilisés	50

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Mécanisme proposé par Fenimore (1971) pour la formation précoce de NO	5
Figure I.2 : Schéma cinétique de l'oxydation de l'ammoniac — Miller et Bowman (1989)	7
Figure I.3 : Principe de la réduction catalytique sélective (SCR)	12
Figure I.4 : Schéma du procédé de réduction sélective non catalytique (SNCR).....	13
Figure I.5 : Schéma réactionnel impliqué dans le processus de recombustion des NOx	15
Figure II.1.a : Configuration des jets axisymétriques	20
Figure II.1.b : Trois types d'analyses des flammes turbulentes prémélangées ou non prémélangées	21
Figure II.1 : Influence du maillage sur le critère de convergence de calcul.....	26
Figure II.2 : Influence du mécanisme réactionnel sur la précision des résultats de simulation	27
Figure II.3 : Contour de température statique — Richesse $\Phi = 1.0$ à 300 K	28
Figure II.4 : Contour de température statique — Richesse $\Phi = 2.0$ à 300 K	29
Figure II.5 : Contour de température statique — Richesse $\Phi = 0,5$ à 300 K	30
Figure II.6 : Contour de température statique — Richesse $\Phi = 1,5$ à 300 K	31
Figure II.7 : Évolution de la fraction massique de NO — Température 300 K	32
Figure II.8 : Évolution de la fraction massique de NO — Température 600 K	33
Figure II.9 : Évolution de la fraction massique de NO — Température 900 K	33
Figure II.10 : Évolution de la fraction massique de NO — Température 1200 K	34
Figure II.11 : Évolution de la fraction massique de NO en fonction de la température — $\varphi =$ 0,5.....	36
Figure II.12 : Évolution de la fraction massique de NO en fonction de la température — $\varphi =$ 1	37
Figure II.13 : Évolution de la fraction massique de NO en fonction de la température — $\varphi =$ 1,5.....	38
Figure II.14 : Évolution de la fraction massique de NO en fonction de la température — $\varphi =$ 2	39
Figure II.15 : Fraction massique de NO en fonction de la position pour $v = 1, 5, 8$ et 10 m/s ; $T = 300$ K	41

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Contribution des gaz à effet de serre.....	11
Tableau I.2 : Comparaison des principales techniques de réduction des NO _x	16
Tableau II.1 : Conditions de fonctionnement pour la combustion de l'acétylène	24
Tableau II.2 : Performances de calcul vs les mécanismes réactionnels.....	27
Tableau II.3 : Résumé graphique et thermique pour chaque richesse.....	31
Tableau II.4 : Analyse comparative de l'effet de la température sur la formation et la réduction des NO	35
Tableau II.5 : Taux de réduction des NO en fonction de la température et du rapport de richesse r.....	36
Tableau II.6 : Analyse comparative du NO selon la température et la richesse	40
Tableau II.7 : Analyse du NO selon la vitesse.....	42

NOMENCLATURE

$A\Phi$ = facteur pré-exponentiel
 C = concentration, mol.cm^{-3}
 D = diamètre de la buse, m
 D = diamètre de la chambre de combustion, m
 $E\Phi$ = énergie d'activation, J.mol^{-1}
 G = accélération de la pesanteur, m.s^{-2}
 $Heff$ = enthalpie effective par unité de masse, J.kg^{-1}
 J_{ij} = flux de diffusion, $\text{mol. m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
 k = énergie cinétique turbulente, $\text{m}^2. \text{s}^{-2}$
 k_b = constante de vitesse de la réaction inverse
 k_r = constante d'équilibre de la r-ième réaction
 M = masse molaire, kg.mol^{-1}
 N = nombre d'espèces chimiques
 P = pression, N.m^{-2}
 r = rayon dans la direction, m
 r = constante de vitesse de réaction k , $\text{mol m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
 S_{ch} = source d'énergie due à la réaction chimique, kW.m^{-3}
 S_{rad} = source de rayonnement, kW.m^{-3}
 t = temps, s
 T = Température, K
TFN= Total Fixed Nitrogen
 u_{moy} = Vitesse axiale moyenne, m.s^{-1}
 v_{moy} = Vitesse radiale moyenne, m.s^{-1}
 w_{moy} = Vitesse tangentielle moyenne, m.s^{-1}
 x , direction axiale, m

Lettres grecques

β , constante du modèle $k-\epsilon$
 β_r , exposant de température
 γ^* , fraction massique des structures fines
 ϵ , taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente par unité de masse, $\text{m}^2.\text{s}^{-3}$
 η , rapport des échelles de temps de turbulence et de cisaillement moyen
 η' , η'' , exposants de vitesse directe
 λ , conductivité moléculaire, $\text{J.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{K}^{-1}$
 λ^t , conductivité turbulente, $\text{J.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{K}^{-1}$
 ν , viscosité cinématique, $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
 τ^* , échelle de temps caractéristique des structures fines, s

Introduction générale

Introduction générale :

La lutte contre l'impact environnemental des émissions polluantes exige la mise en œuvre de normes de plus en plus strictes pour limiter ces émissions. Dans ce contexte, les oxydes d'azote (NO_x) font l'objet d'une attention particulière de la part des organismes de réglementation nationaux et internationaux. De telles normes sont actuellement en vigueur, notamment pour les sources fixes (brûleurs industriels, centrales thermiques, chaudières, etc.) et mobiles (moteurs automobiles, avions, etc.). Les NO_x constituent une source importante de pollution car ils sont responsables de phénomènes tels que la pollution photochimique, les pluies acides, l'effet de serre et la production d'ozone troposphérique, qui ont tous des conséquences importantes sur la santé et l'environnement. Les NO_x sont essentiellement des sous-produits des réactions de combustion. Par conséquent, pour limiter ce type d'émission, des approches peuvent être envisagées, basées sur des procédés de traitement des gaz de combustion qui réduisent chimiquement la quantité initiale de NO_x présents dans ces gaz. Parmi ces procédés de dénitrification, les technologies de combustion améliorée (AR) sont actuellement en cours de validation à l'échelle industrielle. Les premières études indiquent que la combinaison des procédés de combustion secondaire et de réduction sélective non catalytique (RSNC) peut permettre d'atteindre des taux de réduction des NO_x proches de 80 %. Cependant, en raison du nombre limité de recherches fondamentales et appliquées menées à ce jour sur ce type de technologie, une optimisation efficace et une validation plus complète de ces nouvelles techniques restent difficiles à réaliser. Une étude détaillée des processus chimiques impliqués dans ces traitements ne peut donc que contribuer à leur optimisation. Afin de limiter les émissions de NO_x, sous-produits des réactions de combustion, les approches mises en œuvre reposent sur un procédé de traitement des gaz de combustion conçu pour réduire chimiquement la quantité de NO_x présente dans ces gaz.

Le présent mémoire est structuré comme suit :

Chapitre I : Les oxydes d'azote (NO_x) : formation, effets et stratégies de réduction.

Chapitre II : Mise en équations, résultats et interprétations.

CHAPITRE I

***" Les oxydes d'azote (NO_x)
: formation, effets et
stratégies de réduction "***

Introduction :

Les oxydes d'azote (NOx) constituent des polluants atmosphériques majeurs issus principalement des processus de combustion. Leur formation dépend de mécanismes complexes influencés par les conditions thermochimiques des flammes et la nature des combustibles utilisés.

I. Source d'émissions des NOx :

Les oxydes d'azote sont principalement formés lors des processus de combustion impliquant l'azote de l'air ou du combustible. Toute activité de combustion constitue donc une source potentielle d'émission de NOx.

Les principales sources comprennent les brûleurs industriels, les chaudières, les moteurs à combustion interne, les turbines aéronautiques et les centrales thermiques.

On distingue deux grandes catégories de sources :

1) Sources naturelles :

Les sources naturelles de NOx proviennent essentiellement :

- ☒ De l'activité microbienne des sols (processus de nitrification et dénitrification),
- ☒ Des éclairs, qui génèrent des températures très élevées favorisant la formation de NOx à partir de l'azote atmosphérique.

2) Sources anthropiques :

a) Sources fixes :

Les sources fixes regroupent les installations industrielles telles que les centrales thermiques, les chaudières, les fours industriels et les incinérateurs. Ces installations utilisent différents combustibles (charbon, fioul, gaz naturel, biomasse) et constituent des sources importantes de NOx. Les feux de biomasse, bien que parfois naturels, sont majoritairement d'origine humaine, notamment dans les activités agricoles.

b) Sources mobiles :

Les sources mobiles comprennent principalement le transport routier, qui représente une part importante des émissions de NOx en milieu urbain.

Les moteurs à combustion interne produisent des NOx en raison des températures élevées atteintes dans la chambre de combustion. L'aviation constitue également une source importante, car les émissions sont rejetées à haute altitude, influençant directement la chimie atmosphérique.

I.1 Mécanismes de formation des NOx :

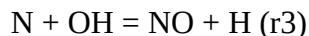
L'oxyde nitrique (NO) est un composé azoté toxique et polluant produit en quantités prédominantes lors des processus de combustion. On distingue trois catégories de mécanismes de formation du NO, selon l'origine de l'azote. Ainsi, deux mécanismes impliquent des atomes d'azote (N) provenant de l'azote atmosphérique : le mécanisme du NO thermique et le mécanisme du NO précoce. Le troisième mécanisme repose sur la présence d'azote lié à la chaîne carbonée du combustible ; il s'agit du mécanisme NO du combustible.

L'importance de ce mécanisme dans la formation globale de NO dépend directement de la réaction d'initiation (r1) : $N_2 + O_2 \rightarrow NO + N$. Cette réaction, qui lance le processus, possède une constante de vitesse bien établie et se caractérise par une énergie d'activation élevée, de l'ordre de 76 kcal/mol. Par conséquent, le mécanisme de formation du NO thermique est fortement influencé par la température ambiante. Cette forte sensibilité thermique exige une compréhension précise des paramètres cinétiques des réactions se produisant à haute température. Outre l'influence de la température, le mécanisme du NO thermique est fortement affecté par la concentration d'atomes d'oxygène et de radicaux OH dans la flamme. La concentration de ces espèces est souvent bien supérieure à celle attendue à l'équilibre ; on parle alors de suréquilibre dans les flammes, ce qui amplifie considérablement le rôle de ce mécanisme. Ce phénomène a déjà été démontré dans le cas de l'OH (Cattolica, 1982), (Drake et Blint, 1991) et (Narayan et Rajan, 1998).

I.1.1 Mécanisme de Zeldovich, dit du « NO-thermique » :

Le premier schéma réactionnel proposé pour expliquer la formation de monoxyde d'azote à partir de l'azote moléculaire de l'air à haute température a été proposé par

Zeldovich (1946). On parle donc couramment du mécanisme de formation du « NO thermique ». Le mécanisme considéré est le suivant :



I.1.2 Mécanisme de Fenimore, dit du « NO-précoce » (Fenimore, 1971):

Mécanisme de Fenimore, également connu sous le nom de mécanisme de « NO précoce » : Proposé par (Fenimore, 1971), le mécanisme de « NO précoce » (NO rapide) décrit la formation rapide d'oxydes d'azote dans les milieux réactionnels riches en combustible. Ce mécanisme débute par la réaction des radicaux hydrocarbonés de type CH_i ($i = 0, 1, 2$) avec l'azote (N_2) présent dans l'air. Ces réactions sont particulièrement actives dans la zone du front de flamme, durant la courte durée de vie des espèces CH_i . La principale réaction d'initiation du mécanisme est la suivante :



L'atome d'azote (N) ainsi formé poursuit sa réactivité à travers les étapes du mécanisme de NO thermique. Simultanément, le cyanure d'hydrogène (HCN) produit est rapidement oxydé, conduisant à la formation de NO ou de N_2 , selon le processus illustré sur la figure I.1.

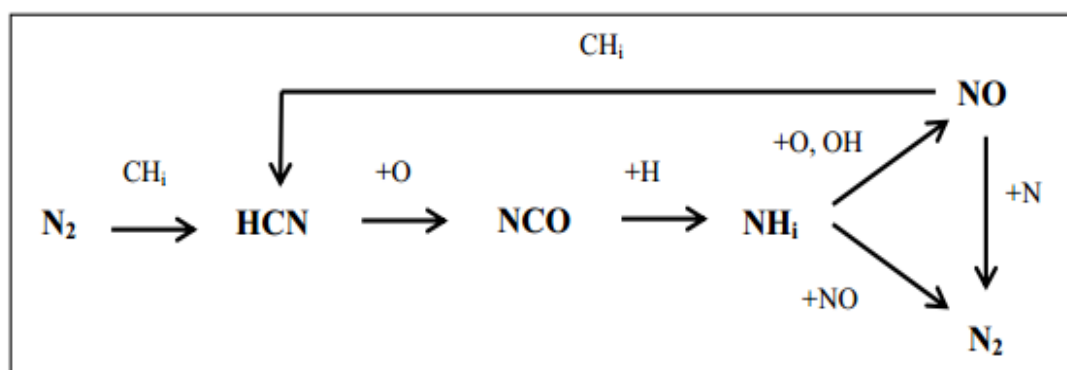


Figure I.1 : Mécanisme proposé par (Fenimore, 1971) de la formation précoce de NO.

Les radicaux CH_2 et C peuvent également jouer un rôle plus ou moins important dans ce mécanisme, selon les réactions d'initiation suivantes : $\text{CH}_2 + \text{N}_2 = \text{HCN} + \text{NH}$ (r5) et

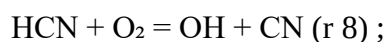
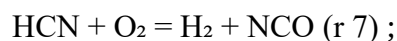
$C + N_2 = CN + N_2$ (r6). Les concentrations typiques de NO précoce formé varient de quelques ppm à plusieurs centaines de ppm, selon les conditions expérimentales. Dans une flamme riche en combustible à une température inférieure à 2000 K, ce mécanisme est la principale source d'oxydes d'azote. Le mécanisme de formation précoce de NO est très sensible au rapport d'équivalence du mélange réactionnel, ainsi qu'à la nature de l'hydrocarbure. Récemment, il a été démontré que la réaction $CH_2 + N_2 = HCN + N_2$ (r4), généralement considérée comme l'étape d'initiation de ce processus, peut être structurellement interdite (Moskaleva et Lin, 2000). Par conséquent, le processus le plus probable implique la formation de NCN selon la réaction :



(El Bakali et al., 2006) comme cela avait déjà été suggéré expérimentalement par Smith (2003) qui a mesuré le NCN par fluorescence induite par laser (LIF) à basse pression dans des flammes de méthane/air et de méthane/NO.

1.1.3 Mécanisme de formation de NO par l'azote du carburant :

La combustion des combustibles fossiles, du charbon ou des carburants utilisés pour la propulsion aéronautique, par exemple, génère des oxydes d'azote en raison de la présence de composés azotés dans le carburant. Proposé par Fenimore et Jones (1961), ce mécanisme concerne la formation de NO à partir de l'atome d'azote du carburant (groupe amine ou pyrimidique). Les liaisons entre le carbone et l'azote ont une énergie de liaison bien inférieure à celle de la triple liaison $N \equiv N$ dans la molécule de N_2 . Cette voie de formation de NO est donc plus facile et plus rapide à basse température que le mécanisme thermique de formation de NO. Des réactions rapides conduisent à la formation de cyanure d'hydrogène, HCN, qui réagit avec l'oxygène atomique :



Le radical CN^- produit du NCO_3 via :





En milieu oxydant, le NCO conduit à la formation de NO et de monoxyde de carbone (CO).



La quantité de NO formée ne dépend pas de la structure des espèces chimiques contenant de l'azote, car HCN, NH₃ et leurs fragments se forment rapidement dans la flamme. L'oxydation de ces composés conduit à la formation de NO. La formation de monoxyde d'azote par ce processus est, en général, plus sensible à l'environnement de combustion qu'au type de combustible utilisé (Miller et Bowman, 1989). L'étude de ce mécanisme est généralement très complexe. Une approche simplifiée consiste à étudier les mécanismes d'oxydation de NH₃, considéré comme un combustible contenant de l'azote lié. En effet, dans les conditions de flamme, le mécanisme NO-combustible conduit à la formation rapide de HCN et NH₃, espèces qui sont ensuite oxydées pour former du NO. Le schéma général d'oxydation de l'ammoniac est présenté sur la figure I.2. L'oxydation de HCN suit le même processus que dans le cas du mécanisme initial de NO. Ainsi, la transformation de l'azote du carburant en NO est liée à trois mécanismes : le NO thermique, le NO précoce et le NO du carburant, dont l'importance relative dépend des conditions expérimentales.

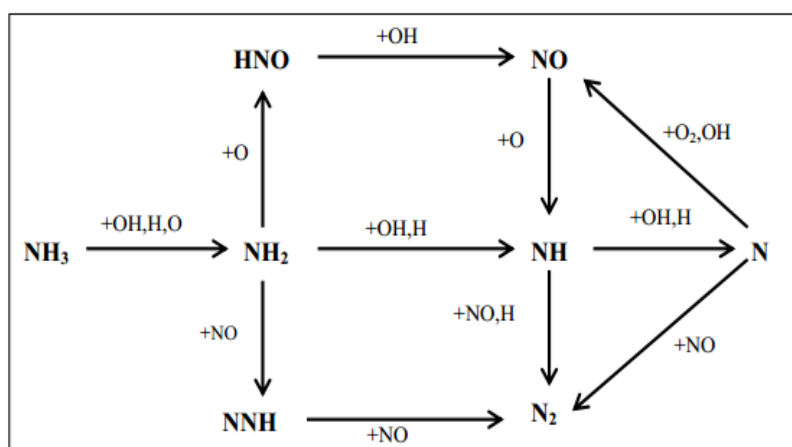
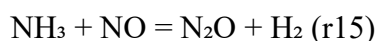
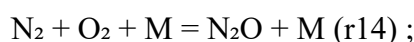


Figure I.2 : Schéma cinétique de l'oxydation de l'ammoniac proposé par (Miller et Bowman, 1989).

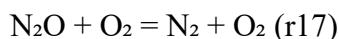
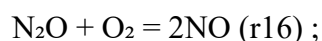
I.1.4 Le mécanisme dit « intermédiaire N₂O » :

Lors de la combustion d'hydrocarbures ne contenant pas de composés azotés, les trois principaux mécanismes de formation des oxydes d'azote sont le NO thermique, le NO précoce et le mécanisme dit « intermédiaire N₂O ». Ce dernier, dont la contribution reste souvent limitée (Drake et Blint, 1991), a été postulé pour la première fois par Wolfrum (1972) et par Malte et Pratt (1974). Le mécanisme « intermédiaire N₂O » comprend les voies réactionnelles suivantes :

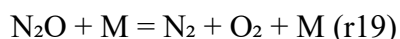
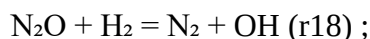
Formation de N₂O :



Consommation de N₂O :



La réaction d'initiation de ce processus, $\text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{M} = \text{N}_2\text{O} + \text{M}$ (r14), est une réaction tri moléculaire très sensible à la pression. De plus, l'importance de ce mécanisme dans la formation globale de NO est directement liée à la quantité d'oxygène atomique présente dans l'environnement, et il est donc sensible à un suréquilibre d'O₂. Par conséquent, le mécanisme intermédiaire N₂O peut contribuer à la formation de NO dans la flamme de la même manière que les mécanismes NO initial et NO thermique. L'oxyde nitreux (N₂O) a une durée de vie très courte car il se décompose thermiquement ou réagit rapidement avec H₂ pour former de l'azote moléculaire selon les réactions suivantes :

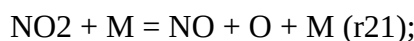


I.1.5 Mécanisme de formation du NO₂ :

L'oxyde nitrique (NO₂), comme le NO, joue un rôle important dans les processus de combustion, même s'il est produit en plus faibles quantités. Au niveau réactionnel, il se forme par la réaction :

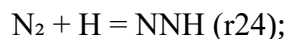


Le radical hydroperoxyde HO₂ est un composé intermédiaire présent principalement dans la zone de gradient de température (front de flamme). HO₂ réagit avec le monoxyde d'azote qui s'est diffusé dans les gaz frais pour former finalement du NO₂. La conversion de NO₂ en NO est rapide ; elle est facilitée par la présence en grande quantité des espèces atomiques O et H. Le mécanisme réactionnel est le suivant (Nishioka et al., 1994):



I.1.6 Mécanisme de formation du NO via NNH :

Plus récemment, des travaux expérimentaux de (Hayhurst et Hutchinson, 1998), basés sur les calculs de (Bozzelli et Dean, 1995), ont conduit à la postulation d'une nouvelle voie de formation du NO dans la zone de combustion intense des flammes riches (avec une température maximale inférieure à 2100 K). Ce mécanisme implique l'addition d'un atome d'hydrogène à l'azote moléculaire, suivie d'une attaque de l'oxygène atomique sur l'espèce NNH initialement formée, conduisant à la formation de NO :



I.2 Effets des NOx :

I.2.1 Effets sur la santé :

Le dioxyde d'azote (NO₂), particulièrement toxique, est environ quatre fois plus nocif que le monoxyde d'azote (NO) et représente une menace importante pour la santé respiratoire. Il a la capacité de s'introduire profondément dans les poumons, ce qui entraîne des irritations des muqueuses, une hypersensibilité bronchique et différents problèmes respiratoires, en particulier à partir de niveaux de concentration élevés. Le NO a aussi un impact sur la santé en dérangeant le transport de l'oxygène dans le sang. Par ailleurs, les oxydes d'azote contribuent à la création de polluants secondaires tels que l'ozone de surface, exacerbant ainsi les épisodes de contamination de l'air et leurs conséquences sur la santé humaine.

I.2.2 Effets sur l'environnement :

Dans l'atmosphère, les composés azotés se transforment chimiquement pour donner naissance à des acides, notamment l'acide nitrique (HNO₃) dérivé des NOx. Ensemble avec le dioxyde de soufre, ces substances participent au phénomène des pluies acides, qui provoque l'acidification d'environnements naturels comme les lacs et les sols, ainsi que la détérioration des forêts. L'ammoniac peut aussi contribuer à ces processus et intensifier l'acidification. Ces pluies acides conduisent à la dissolution de métaux nocifs tels que l'aluminium et entraînent une diminution des nutriments clés pour les végétaux (Ca, Mg, K), ce qui impacte par conséquent la fertilité du sol. De plus, les composés contenant de l'azote peuvent stimuler l'eutrophisation des environnements aquatiques, caractérisée par une croissance démesurée d'algues. Enfin, la pollution atmosphérique liée aux NOx a aussi des impacts sur les infrastructures, provoquant leur corrosion et leur dégradation progressive.

I.2.3 Effet de serre et forçage radiatif :

Des gaz tels que le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau, qui sont des gaz à effet de serre, ont une influence significative sur la régulation de la température terrestre. Ils permettent le passage des ondes courtes de la lumière solaire, mais capturent une portion du rayonnement infrarouge émis par la surface de la Terre, entraînant ainsi l'effet de serre. Ce processus naturel est essentiel à l'existence sur notre planète, car en son absence, la température moyenne serait approximativement -18°C au lieu de 15 à 25°C . Toutefois, les actions humaines ont amplifié la concentration des gaz à effet de serre et des polluants de l'air, en particulier les NOx, ce qui participe au dérèglement climatique et à la détérioration de la qualité de l'atmosphère. Dans cette optique, ce projet vise à diminuer les émissions de NOx, notamment grâce à l'emploi de méthodes de combustion assistées par l'introduction de combustibles tels que l'acétylène (C_2H_2), dans le but d'optimiser l'efficacité de réduction et de restreindre la pollution de l'air. Un récapitulatif des contributions de chaque gaz à effet de serre :

Gaz	Contribution
CO_2	49 à 55 %
CFC	14 à 24 %
CH_4	11 à 18 %
N_2O	4 à 6 %
O_3 troposphérique	6 à 13 %

Tableau I.1 : Contribution des gaz à effet de serre (Bozzelli J.W. and Dean A.M., 1995)

I.3 Mécanismes de réduction des oxydes d'azote :

L'accent est mis sur les principales méthodes de réduction des émissions d'oxydes d'azote (NOx), une catégorie de polluants comprenant principalement l'oxyde nitrique (NO) et le dioxyde d'azote (NO_2), le NO étant le polluant prédominant. Afin de limiter ces émissions et de se conformer aux exigences réglementaires en vigueur, l'industrie met en œuvre diverses stratégies de traitement, souvent combinées ou adaptées aux caractéristiques spécifiques de chaque installation.

I.3.1 Méthodes primaires de réduction des NOx :

Les méthodes principales pour réduire les NOx cherchent à minimiser leur production directement dans la chambre de combustion en optimisant les conditions d'opération. Elles opèrent principalement sur la température de combustion et la concentration d'oxygène afin de diminuer la production du NO thermique, qui est l'élément dominant des NOx. Ces techniques se basent donc sur le réglage des paramètres de combustion comme l'excédent d'air et la distribution du carburant. On peut identifier diverses méthodes parmi celles-ci, notamment la combustion avec un excès d'air minime ou considérable, la recirculation des gaz issus de la combustion, et la combustion en étages. Cette dernière technique permet d'atténuer les pics de chaleur en répartissant l'entrée du combustible et de l'air sur plusieurs zones. Les solutions pour réduire les émissions incluent aussi la combustion catalytique et les brûleurs à faible teneur en NOx. Globalement, ces techniques permettent une diminution des émissions de NOx de l'ordre de 20% à 60%, surtout lorsqu'elles sont mises en œuvre conjointement.

I.3.2 Méthodes secondaires de réduction des NOx :

Les méthodes secondaires sont utilisées pour traiter les NOx déjà formés dans les gaz de combustion.

a) Réduction catalytique sélective (SCR) :

Basée sur l'injection d'ammoniac (ou d'urée) en présence d'un catalyseur, généralement à base d'oxydes métalliques.

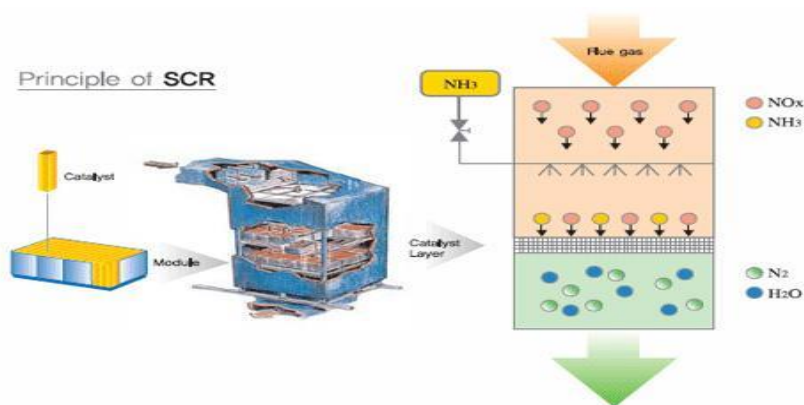


Figure I.3 : Principe de la SCR (Lecomte et al., 2013)

b) Réduction sélective non catalytique (SNCR) :

Basée sur l'injection directe de composés azotés réducteurs (tels que NH_3 ou l'urée) à haute température, sans catalyseur.

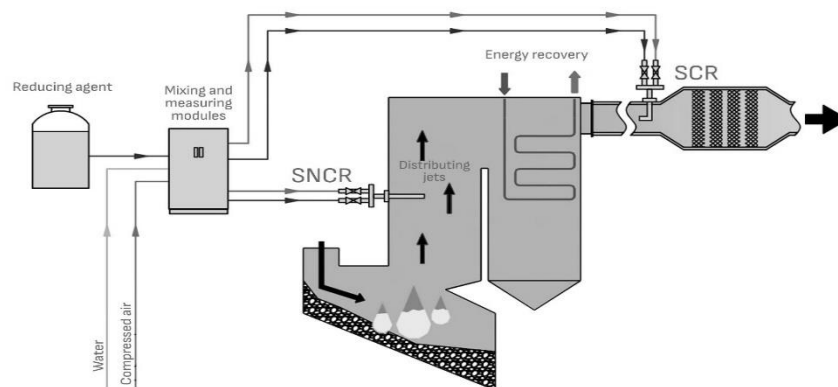


Figure I.4 : Schéma du procédé de réduction sélective non catalytique -SNCR

(Lecomte et al., 2013)

c) Les technologies de combustion améliorées (AGR) :

Améliorations apportées aux systèmes de combustion utilisant, entre autres, des mélanges gazeux optimisés.

d) La recombustion au gaz naturel (RGN) :

Une partie du combustible est injectée dans une zone spécifique afin de créer un environnement réducteur favorisant la transformation des NOx.

Il est essentiel de souligner que les technologies primaires et secondaires ne sont pas incompatibles. Elles sont généralement complémentaires et leur combinaison permet d'accroître l'efficacité de la réduction des NOx tout en garantissant le respect des normes environnementales. La technique de recombustion des NOx est particulière car elle relève à la fois des techniques de combustion primaire, puisqu'elle représente une forme de combustion étagée, et des techniques de combustion secondaire, puisqu'elle peut également être considérée comme un traitement des gaz de combustion issus de la zone de combustion principale. Le principe de la recombustion au gaz naturel (RGN) est illustré par ce type de procédé, qui distingue trois zones :

- Une première zone, correspondant à la chambre de combustion primaire, où 85 % à 90 % du combustible est brûlé avec un léger excès d'air ;
- Une deuxième zone, appelée zone de recombustion, où du gaz naturel est injecté pour créer un milieu réducteur et permettre la réduction du NO en N₂. Cependant, des espèces indésirables telles que HCN et NH₃ peuvent également être produites dans cette zone ;
- Enfin, une troisième zone, appelée zone de postcombustion, où de l'air est introduit pour oxyder les particules imbrûlées des deux premières zones et ainsi limiter les émissions de polluants. Le processus de recombustion fait réagir le gaz naturel, un combustible, avec le NO contenu dans les gaz de combustion traités. Cette réaction est obtenue en injectant, à haute température et en aval de la chambre de combustion primaire, une quantité appropriée de gaz naturel (le réactif), créant une zone pauvre en air (par exemple, un taux d'aération compris entre 0,9 et 1), appelée zone de recombustion. Sous l'effet de la température et de l'atmosphère réductrice de la zone de combustion secondaire, le gaz naturel se décompose en radicaux CHi. Ces radicaux transforment, par un mécanisme thermochimique complexe, les molécules de NO en diazote (N₂) d'une part, et en composés azotés intermédiaires d'autre part. La zone de combustion secondaire produit également des particules imbrûlées telles que le CO. Ces composés azotés intermédiaires et ces particules sont éliminés par injection d'air de postcombustion (zone de postcombustion). Cette étape permet de rétablir la composition des gaz de combustion à la sortie de la chambre de combustion à un niveau compatible avec les équipements situés en aval (échangeurs de chaleur, régénérateurs, filtres, etc.) et conforme à la réglementation en vigueur sur les émissions.

L'efficacité de la réaction dépend principalement de la température, du temps de séjour dans la zone de recombustion, du taux d'aération dans les zones primaires et de recombustion, et du rapport de mélange entre les gaz de combustion et le réactif injecté. La plage de température optimale se situe entre 1100 K et 1300 K. Selon l'application et les conditions opératoires, le rendement du procédé peut atteindre 70 %. La plupart des combustibles peuvent être utilisés pour la recombustion. Le gaz naturel offre le meilleur compromis entre efficacité et facilité de mise en œuvre. Plus facile à utiliser et à mélanger aux gaz de combustion, il ne génère pas de pollution secondaire. La recombustion des NOx est un procédé de traitement très intéressant car il permet d'atteindre un rendement de dénitrification proche de 70 % pour un investissement

initial raisonnable. Par ailleurs, cette approche peut être optimisée en la combinant à d'autres stratégies, primaires et secondaires. Elle se caractérise également par une grande flexibilité d'utilisation, tant dans le choix du combustible de recombustion que dans les types de procédés industriels auxquels elle peut être appliquée. Ses principales limitations sont directement liées au risque de surconsommation de combustible, dû notamment à la forte teneur en oxygène des gaz de combustion. L'utilisation de fioul lourd comme agent de recombustion peut engendrer des risques de particules imbrûlées et d'encrassement. Le principe de réduction des NOx lors des interactions NO/CHi impliquées dans le processus de recombustion se caractérise par la prédominance des étapes d'initiation suivantes :



Les principaux secteurs concernés par le recombustion du gaz naturel sont les chaudières industrielles, les centrales thermiques, les cimenteries, les fours verriers et les usines d'incinération des déchets municipaux.

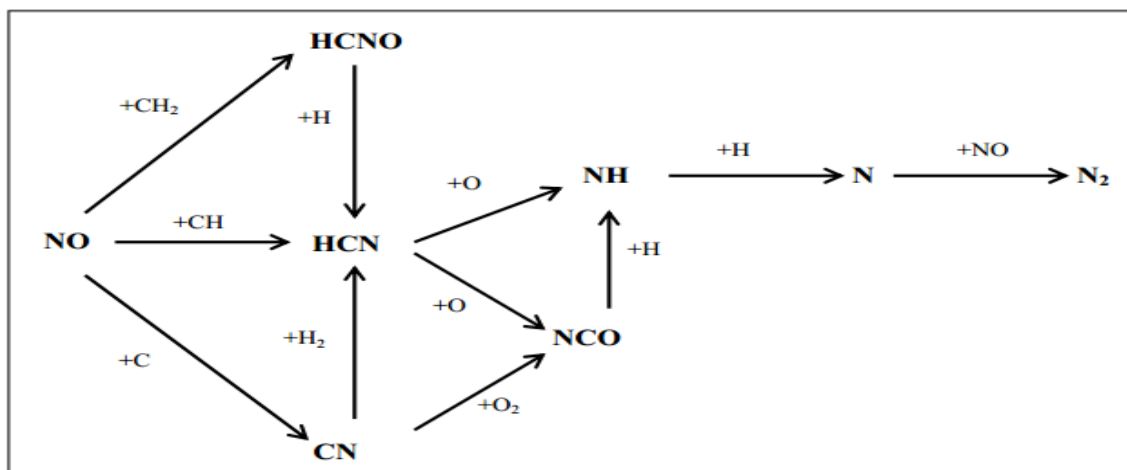


Figure I.5 : Schéma réactionnel impliqué dans le processus de recombustion des NOx
(Lecomte et al., 2013)

I.3.3 Comparaison des principales techniques :

Technique	Principe	Température	Rendement	Avantages	Inconvénients
SCR	Réduction catalytique avec injection d'ammoniac ou d'urée en présence d'un catalyseur	300–400 °C	80–90 %	Très efficace, forte réduction des NOx	Coût élevé, besoin de catalyseur, gestion de l'ammoniac
SNCR	Réduction sans catalyseur par injection de réactifs azotés	900–1200 K	40–60 % (jusqu'à 75 %)	Installation simple, coût réduit	Rendement limité, forte dépendance à la température
AGR	Optimisation des conditions de combustion et des mélanges gazeux	Variable	20–60 %	Réduction à la source, améliore l'efficacité énergétique	Dépend fortement du réglage du procédé
RGN	Injection de gaz naturel créant une zone réductrice	Élevée (zone de combustion)	Moyen	Technique simple, réduction efficace des NOx	Moins précise que SCR, dépend des conditions de fonctionnement

Tableau I.2: Comparaison des principales techniques de réduction des Nox (Lecomte et al., 2013)

I.4 Conclusion :

Les oxydes d'azote (NOx) représentent des polluants majeurs issus des processus de combustion, dont la formation résulte de mécanismes complexes dépendant fortement des conditions thermiques, de la composition du mélange et de la nature du combustible. Les principaux mécanismes identifiés — NO thermique, NO précoce, NO du combustible, ainsi que les voies intermédiaires telles que N₂O et NNH — illustrent la diversité des chemins réactionnels conduisant à la formation de ces espèces.

L'étude de ces mécanismes met en évidence l'influence déterminante de la température, de la richesse du mélange et de la disponibilité des radicaux actifs sur la production des NOx. Par ailleurs, les effets de ces polluants sur la santé humaine et l'environnement confirment la nécessité de leur maîtrise.

Dans ce contexte, plusieurs stratégies de réduction ont été développées, allant des méthodes primaires agissant directement sur les conditions de combustion, aux techniques secondaires permettant le traitement des gaz émis. Parmi celles-ci, les procédés de réduction catalytique, non catalytique et la recombustion apparaissent comme des solutions efficaces et complémentaires.

Ainsi, ce chapitre a permis de présenter les principaux mécanismes de formation des NOx, leurs impacts, ainsi que les différentes approches de réduction, constituant une base essentielle pour la compréhension des travaux développés dans la suite de ce mémoire.

CHAPITRE II
MISE EN EQUATIONS
RESULTATS & INTERPRETATIONS.

II.1 Introduction :

La combustion des hydrocarbures, utilisée pour la production d'énergie thermique, génère des polluants atmosphériques tels que les poussières, les SO_x et surtout les NO_x, responsables de la dégradation de la qualité de l'air. La réduction de ces émissions constitue donc un enjeu environnemental majeur.

Dans ce contexte, le procédé de reburning apparaît comme une technique efficace de dépollution secondaire. Il consiste à injecter un combustible réducteur, ici l'acétylène (C₂H₂), en zone post-flamme afin de transformer le NO en N₂, sous l'effet des conditions de température, de mélange et de turbulence.

Ce chapitre présente une étude numérique CFD réalisée sous ANSYS Fluent afin d'évaluer l'impact de l'injection de C₂H₂ sur la réduction des NO_x ainsi que sur les champs d'écoulement, de température et de concentration des espèces.

II.2 Présentation de code ANSYS-CFX :

CFX est une appellation globale qui désigne une série de codes CFD universels, aptes à gérer des flux tridimensionnels complexes. Cela inclut également des programmes de génération de maillage, de création de géométrie ou d'importation à partir de la CAO. Le code de simulation ANSYS-CFX emploie une approche couplée dans laquelle les équations dynamiques (u, v, w et p) sont résolues en tant qu'équation unique. Cette technique emploie une démarche intégralement pour chaque intervalle de temps. Dans un état d'écoulement stationnaire, l'intervalle de temps fonctionne comme un facteur d'accélération afin de rendre la solution non seulement convergente, mais aussi essentiellement réelle.

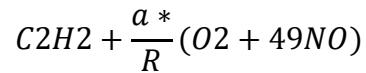
II.3 Étude du comportement du mélange $C_2H_2 + \frac{a^*}{R} (O_2 + 49NO)$

dans le cadre du procédé de reburning :

II.3.1 Introduction :

L'activité de combustion à l'échelle industrielle constitue un contributeur majeur aux oxydes d'azote (NO_x), qui sont à l'origine de la pollution de l'air. On utilise couramment la méthode du reburning pour réduire ces émissions. Sa base repose sur l'utilisation d'un agent réducteur, comme l'acétylène (C₂H₂), injecté dans les gaz contenant du NO, favorisant ainsi sa transformation en azote moins polluant (N₂). Dans

ce chapitre, nous analysons le comportement d'un mélange réactif défini par l'expression suivante :



Dans ce manuscrit, nous examinons un système réactif enrichi en NO dans le but d'évaluer l'efficacité de la réduction du combustible injecté. Différentes simulations sont effectuées en fonction de différentes températures et conditions de richesse, en particulier pour l'examen des fractions massiques des espèces et des gradients thermiques.

II.3.2 Résultats et Discussion :

Configuration du cas étudié :

La géométrie simulée est un brûleur axisymétrique 2D modélisant un jet turbulent non Prémélangé d'acétylène (C_2H_2) injecté dans un oxydant contenant du NO. Les simulations ont été réalisées sous ANSYS Fluent avec le modèle de turbulence RNG k- ϵ et les modèles de combustion FR-ED et EDC (Prieler et al.,2014), pour des richesses allant de $\Phi = 0,5$ à 2 et des températures d'entrée de 300 K à 1200 K. Les résultats sont présentés sous forme de contours de température, de profils de fraction massique de NO et de taux de Réduction des NO_x .

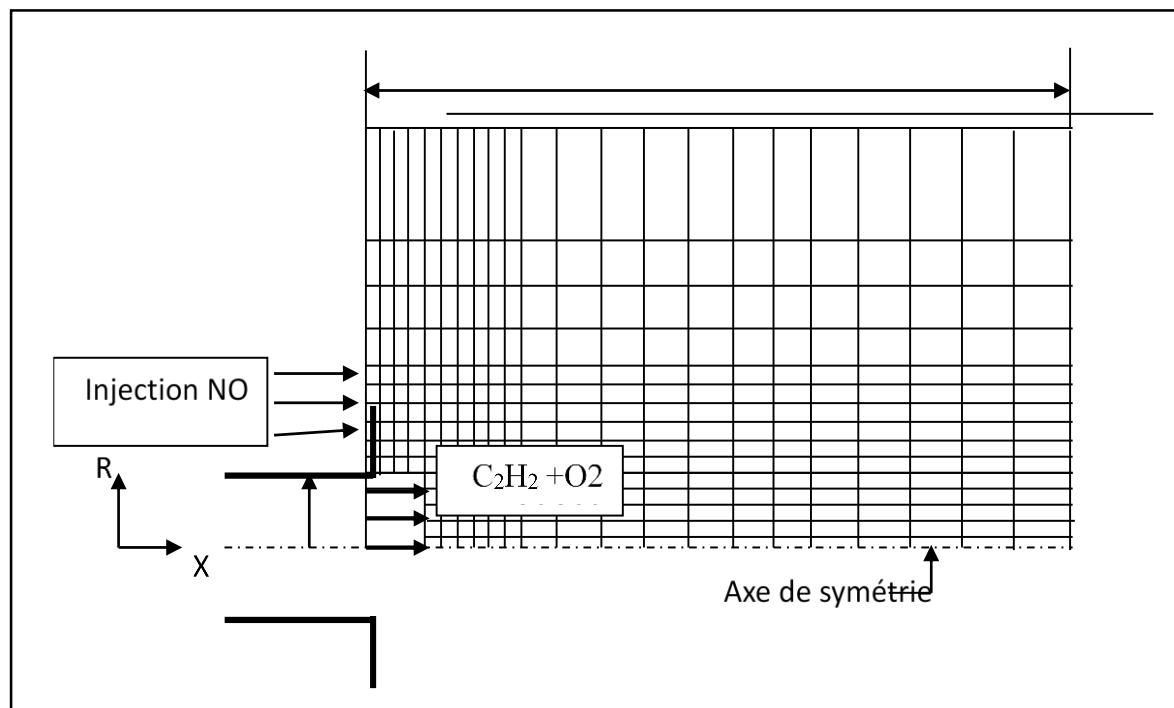


Figure II.1.a : Configuration des jets axisymétriques (Lecomte F, Dagaut P.2013)

II.3.3 Régimes de Combustion (selon le Nombre de Damköhler, Da) :

Nombre de Damköhler → définit les régimes de combustion non-prémélangée :

temps turbulent (grande échelle) / temps chimique (Bounif et al., 2025) :

- ❖ $Da \gg 1$: chimie suffisamment rapide, régime de flamme mince peu d'impact de la turbulence sur la structure interne de la flamme → régime de flammelettes.
- ❖ $Da \ll 1$: chimie lente, régime de flamme épaisse/distribuée la turbulence « défait » la structure de la flamme → régime des zones de réactions distribuées
- ❖ $Da =$ temps de mélange / temps chimique

Cas	Interprétation
$Da \gg 1$	Chimie très rapide → Régime de flamme mince (flammelettes)
$Da \ll 1$	Chimie lente → Régime de flamme distribuée (la turbulence détruit la flamme)

II.4 Modélisation de la Combustion Non-Prémélangée :

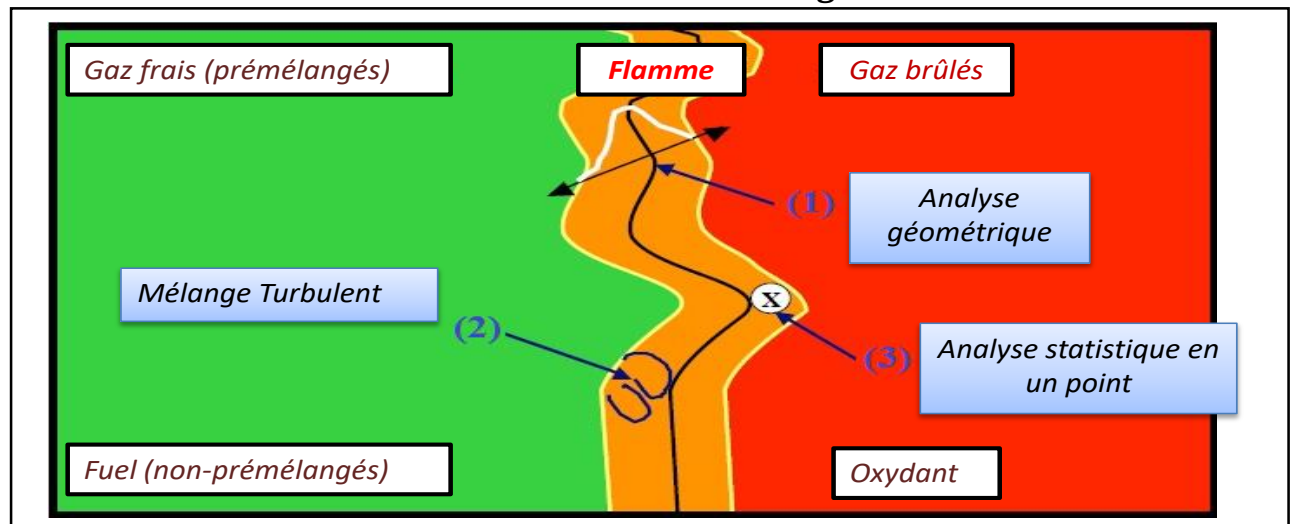


Figure II.1.b : Trois types d'analyses des flammes turbulentes prémélangées ou non prémélangée (Bounif et al., 2025)

II.5 Modélisation Numérique de la Combustion Turbulente Non-Prémélangé sous Injection de NO : Analyse des Régimes Réactionnels

II.5.1 Introduction :

-Turbulence :

La plupart des flux d'importance technologique sont turbulents. Ce phénomène de turbulence stimule les mécanismes de mélange ainsi que les échanges de chaleur et/ou de matière, ce qui contribue à optimiser l'efficacité de la combustion.

Défis associés à la turbulence : clôture du tenseur de Reynolds et des termes liés au transport. Différents types de fermetures → fermetures au second ordre (RSM).

-Combustion :

La combustion demeure, à ce jour, l'un des principaux procédés de conversion de l'énergie. Cette combustion entraîne une intense émission de chaleur, des gradients de température marqués, une densité élevée et la présence d'espèces chimiques.

Problèmes associés à la réaction chimique : Clôture des termes sources concernant la combustion. Différents modes de combustion → PDF transmis.

II.5.2 Modélisation de l'écoulement des gaz :

Le principe du milieu continu et les équations de transport (conservation de la masse, de la quantité de mouvement, de l'énergie et du taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente) (Versteeg and Malalasekera, 2007) sont présentés ci-dessous.

II.5.2.1 Equation de continuité :

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j) = 0 \quad (1)$$

II.5.2.2 Equation de conservation de la quantité de mouvement :

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j u_i) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} + \rho g_i \quad (2)$$

II.5.2.3 Equation de l'énergie :

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j H_{eff}) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left((\lambda + \lambda_t) \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\sum_{m=1}^{NS} \rho (D + D_t) h_m \frac{\partial y_m}{\partial x_j} \right) + S_{ch} + S_R \quad (3)$$

$$\text{Où } \rho H_{eff} = \rho E + \rho_{eff}, \lambda_t = \frac{\mu_t c_p}{Pr_t}, \mu_t = \frac{c_p \mu k^2}{\epsilon}, C_\mu = 0.0845, D_t = \frac{D \mu_t}{\mu}$$

S_{ch} est la source d'énergie libérée par la réaction chimique (kW/m³) et S_R est la source de rayonnement obtenue en résolvant les équations du modèle de rayonnement à coordonnées discrètes.

II.5.2.4 Modèle de turbulence k-ε :

a) Équation de l'énergie cinétique turbulente k :

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho k u_j) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\alpha_k (\mu + \mu_t) \frac{\partial k}{\partial x_i} \right) + P_k - \rho \epsilon \quad (4)$$

$$\alpha_k = \alpha_e = 1.39, \mu_t = C_\mu \rho k^2 / \epsilon, P_k = 2\mu_t S_{ij} S_{ij}, S = \sqrt{2S_{ij} S_{ij}}, S_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

b) Équation de dissipation ε :

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho \epsilon u_j) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\alpha_\epsilon (\mu + \mu_t) \frac{\partial \epsilon}{\partial x_j} \right) + C_{1\epsilon} \frac{\epsilon}{k} P_k - C_{2\epsilon} \rho \frac{\epsilon^2}{k} \quad (5)$$

Où : $C_{1\epsilon} = 1.42 - \frac{\eta(1-\eta/\eta_0)}{1+\beta\eta^3}$, $\eta = sK/\epsilon$, $\eta_0 = 4.38$, $\beta = 0.012$, $C_{2\epsilon} = 1.68$.

II.5.2.5 Équation de transport des espèces chimiques :

Les profils de concentration des espèces sont déterminés en résolvant les équations de transport des espèces sur la base des éléments suivants :

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j Y_i) = -\frac{\partial J_{ij}}{\partial x_j} + R_i \quad (6)$$

Où J_{ij} représente le flux de diffusion de l'espèce i dans la direction j , qui combine la diffusion multi composante complète et la diffusion thermique. Y_i est la fraction massique de l'espèce i et R_i son taux de production par réaction chimique.

II.5.3 Modèles de Combustion Utilisés :

II.5.3.1 Les modèles de combustion FR-ED et EDC (Prieler et al.,2014) :

$$\begin{aligned} R_{i,r} &= M_{w,i} \sum_{r=1}^{N_r} R_{i,r} \\ R_{i,r} &= \Gamma (\tau_{i,r}^{r'} - \tau_{i,r}^{r'}) \left(k_{f,r} \prod_{N_r}^{j=1} [C_{j,r}]^{\eta'_{j,r}} - k_{b,r} \prod_{N_r}^{j=1} [C_{j,r}]^{\eta'_{j,r}} \right) \\ \Gamma &= \sum_j^{N_r} \gamma_{j,r} C_j \\ k_{f,r} &= \mathbf{A}_r \mathbf{T}^{\beta_r} \exp \left(-\frac{\mathbf{E}_r}{RT} \right) \\ k_{b,r} &= \frac{k_{f,r}}{K_r} \end{aligned} \quad (7)$$

II.5.3.2 Équations de vitesse de réaction :

$$R_{k, \text{mix}} = AB \frac{\epsilon}{k} \rho \min \left(\frac{y_{\text{fuel}}}{M_{\text{fuel}}}, \frac{b}{a} \frac{Y_{O_2}}{M_{O_2}} \right), \quad A = 4, \quad B = 0,5 \quad (8)$$

$$R_{k, \text{tot}} = \left(\frac{1}{r_{k, \text{mix}}} + \frac{1}{\gamma^* \left(\frac{\rho}{\rho^*} \right) r_k(c_i^*, T^*)} \right)^{-1}$$

Avec

$$\gamma^* = c_\xi \left(\frac{\nu \epsilon}{k} \right)^{\frac{3}{4}}, \quad c_\xi = 2.1377$$

$$\tau^* = c_\tau \left(\frac{\nu}{\epsilon} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad c_\tau = 0.4082$$

II.5.4 Modélisation de la combustion :

Les modèles de combustion FR-ED et EDC (Prieler et al., 2014) sont utilisés pour calculer les taux de production nets moyens des espèces (R_m) lors de la combustion de l'acétylène C_2H_2 . Ces modèles sont décrits en 5.3.1. Les constantes de vitesse de réaction pour le mécanisme en deux étapes et la constante de vitesse de réaction totale sont présentées 5.3.2.

Le jet turbulent non prémélangée d'acétylène-air à 1 atm, mesuré par Brookes et Moss, est étudié afin de comparer les performances des modèles PDF et EDM. La référence correspondante peut être consultée pour des informations importantes, notamment sur la géométrie de la flamme, les méthodes d'acquisition et de traitement des données. Tous les calculs ci-dessus ont été effectués simultanément à l'aide du logiciel de CFD commercial FLUENT version 6.3, qui fait office de processeur et de post-processeur.

Pression de fonctionnement	1 atm
Richesse du mélange	0,5-1,0-1,5-2
Débit massique de combustible (g^{-1})	0,265-0,530-1,06-6,9
Débit massique d'air (g^{-1})	100-1000
Température du combustible (K)	300-1200
Température de l'air (K)	300-1200
Vitesse du jet de combustible (m/s)	1-5-8-10

Tableau II.1: Conditions de fonctionnement pour la combustion de l'acétylène

II.5.5 Hypothèses et conditions aux limites :

Les hypothèses et conditions aux limites utilisées dans les simulations sont les suivantes :

- La combustion débute par l'allumage simulé, qui crée une petite zone à haute température dans la chambre de combustion. L'effet de la gravité sur l'écoulement est négligé.
- La combustion est supposée non adiabatique et se déroule avec différents rapports air-carburant ($\Phi = 0,5 - 2$).
- L'énergie thermique créée par les effets visqueux est négligée. Une condition d'adhérence est appliquée à la paroi de la chambre de combustion. Le domaine de résolution est considéré axisymétrique.
- Les vitesses du carburant et de l'air à l'entrée de la chambre de combustion sont fixées à 1, 10 et 50 m/s. Une condition limite de pression est sélectionnée à la sortie du brûleur. Dans cette zone, la pression est supposée atmosphérique.

II.6 Solution numérique :

Les modèles d'écoulement et de combustion FR-ED et EDC (Prieler et al., 2014) ont été utilisés en régime permanent. Des informations complémentaires sur les modèles de combustion, disponibles dans la documentation ANSYS FLUENT®, sont présentées en (Tableau II.2). Un solveur axisymétrique 2D a été sélectionné pour les simulations. Les équations de transport et le taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente ont été résolus par la méthode des volumes finis. Le modèle de turbulence RNG k- ϵ a été utilisé pour calculer la vitesse de réaction. Le couplage pression-vitesse a été analysé à l'aide de l'algorithme SIMPLE (Versteeg et Malalasekera, 2007). Un mécanisme en deux étapes a été choisi pour modéliser la réaction en phase gazeuse. Le terme de convection a été discrétisé à l'aide d'un schéma de discrétisation excentré du second ordre, et une formulation implicite a été utilisée pour résoudre l'équation de quantité de mouvement. La discrétisation spatiale a été réalisée à l'aide de cellules tétraédriques non structurées. Cette stratégie de maillage a été déterminée en testant différentes tailles de cellules jusqu'à ce qu'aucun changement significatif ne soit observé pour les cellules plus fines dans la température de flamme prédite. Les résultats de cette étude de cohérence du maillage pour la chambre de combustion ont été déterminés, ne montrant aucune différence significative entre la température prédite par un écart de 2,5 % à 0,8 % (Figure II.1). Ainsi, le maillage de calcul a été réalisé en utilisant (48320-133510]

cellules (90915 cellules ont été sélectionnées en raison de son temps de calcul plus court).

Tableau II.2 : Résumé des codes de simulation disponibles dans ANSYS FLUENT :

- 1- Flammelet CDP, Jet comb. (Lysenko, Ertesvåg et Rian 2014)
- Corps de type Flammelet (Pitsch 2006)
- 2- Flammes tourbillonnantes de type Flammelet, FR-EDC LESLIE (Prieler et al. 2014-2015)
- 3- Fonction de description de flamme (FDF) Corps de type Flammelet (Pitsch et Peters 1998)
- 4- Flammelet, flammes tourbillonnantes de type Flammelet (Ćosić, Moeck et Paschereit 2013)

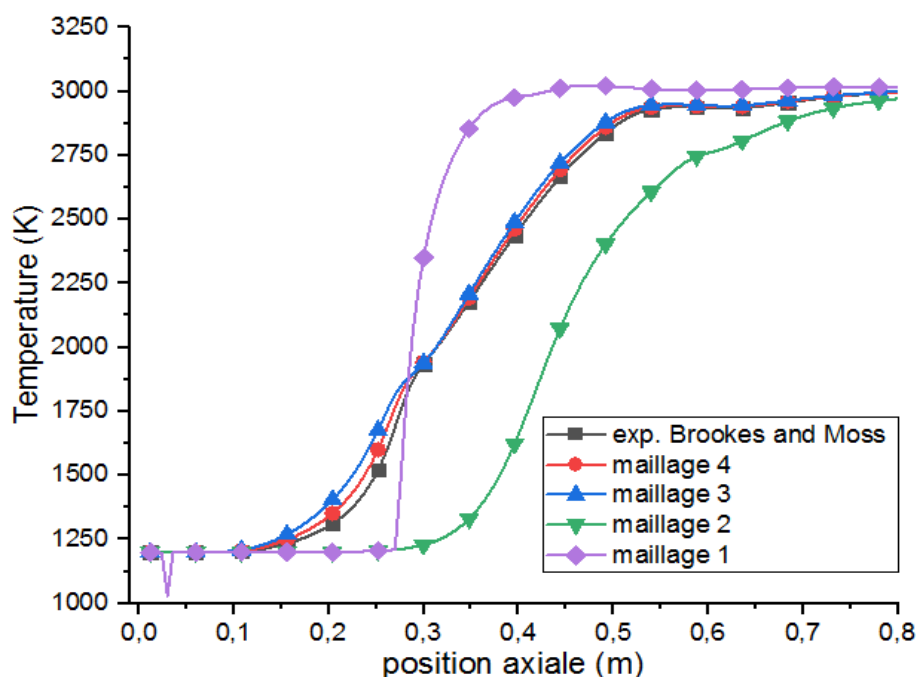


Figure II.1 : Influence du maillage sur le critère de convergence de calcul
Maillage (1 :48320, 2 :72480, 3 :90915, 4 :133510) cellules

Exp. (Brookes. R and Moss. L, 2007). Analysis of methane/nitric oxide/ammonia/air premixed flames: experiment, modelling, application to the nitrogen oxides reduction process, Combustion Sciences and Tech-CST, Volume 73, Number 11, June 2007, pp. 917-940.

II.7 Influence du mécanisme réactionnel implémenté dans la simulation :

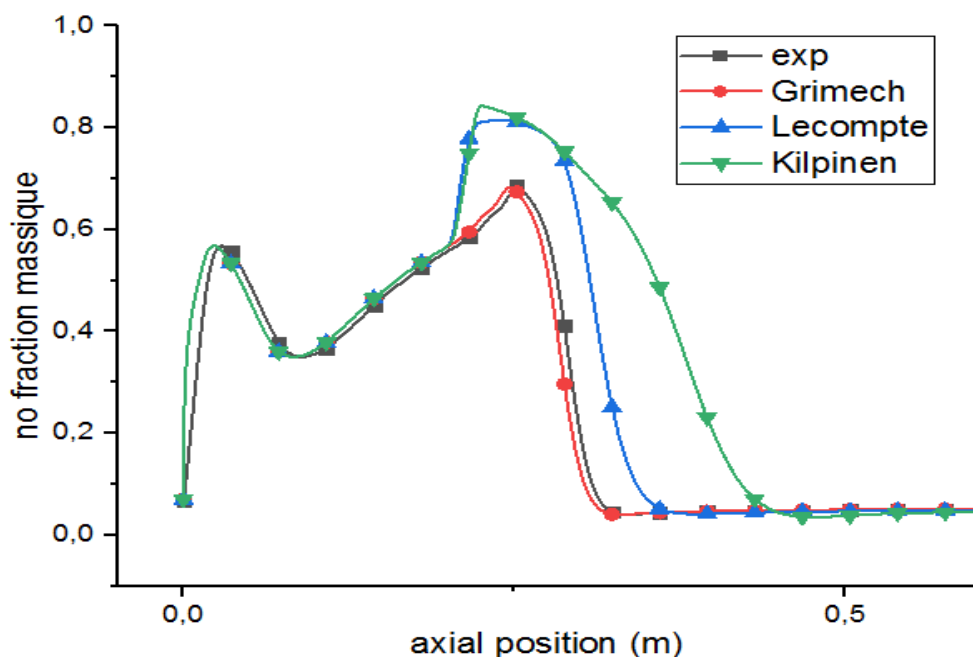


Figure II.2 : Influence du mécanisme réactionnel sur la précision des résultats de simulation.

- **Simul.** -Kilpinen P., Glarborg P. and Hupa M. Reburning Chemistry: A Kinetic Modeling Study. Ind. Eng. Chem. Res, p1477. Department of Chemical Engineering, Abo Akademi University, SF-20520 Turku, Finland. Department of Chemical Engineering, University of Denmark, DK-2800 Lyngby. (1992).
-
- **Exp.& Simul.** -Lecomte F, Dagaut P. Experimental and kinetic modeling study of the reduction of NO by hydrocarbons and interactions with SO₂ in a JSR at 1atm*, Fuel-Elsevier Science, Volume 82, Number 9, June 2013, pp. 1033-1040(8).
- **Simul.** -GRI-Mech Version 3.0 7/30/99 CHEMKIN-II format: See README30 file at anonymous FTP site unix.sri.com, directory http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/ or through <http://www.gri.org>, under 'Basic Research'.

	RAM Requièrè [KBytes]	Ratio	Précision	CPU [ms]	Ratio
Kilpinen P., Mécanisme 39 espèces, 79 réactions FR-ED	48,384	1	-8% ± 8%	24990	1
Lecomte F, Mécanisme 45 espèces, 83 réactions FR-ED	45,6	0,93	-5% ± 5 %	723260	28
GRI-Mech Version 3.0 7/30/99 CHEMKIN 53 espèces, 337 réactions EDC FR-ED	304,6	6,33	-0,5% ± 0,5%	424000	16,9

Tableau II.2: Les performances de calcul vs les mécanismes réactionnels

Le tableau II.2 ci-dessus résume les performances de la simulation numérique (RAM, CPU) de reburning du C₂H₂ -O₂/NO simulation dans les cas suivants : programme fluent-Chemkin avec chimie détaillée GRI-mech FR-EDC, programme fluent-Chemkin avec chimie simplifiée Kilpinen FR-ED et CFD-PDF / FR-ED Lecomte avec chimie intermédiaire. Le passage du mécanisme simplifié au mécanisme détaillé améliore considérablement la précision des résultats, au prix d'une augmentation de la RAM et du CPU (la précision est évaluée par l'erreur relative par rapport aux résultats expérimentaux).

Cependant, l'application d'une correction au mécanisme simplifié remédie à ces deux inconvénients. En effet, cette approche permet d'améliorer la précision et de réduire le temps de calcul (CPU), de manière significativement supérieure à celle obtenue avec le mécanisme réactionnel détaillé. Néanmoins, une légère augmentation de la RAM est observée par rapport au mécanisme simplifié. L'implémentation du mécanisme détaillé couplée au calcul CFD pourrait s'avérer impossible en raison de l'espace RAM requis, qui devient très important et dépasse nos capacités de calcul actuelles.

II.8 Étude de l'effet de la richesse sur les grandeurs caractéristiques du procédé de reburning à 300K :

II.8.1 Effet de la richesse du mélange sur la distribution de température à 300 K :

II.8.1.1 Contours of Static Temperature (k) — Richesse $\Phi = 1.0$:

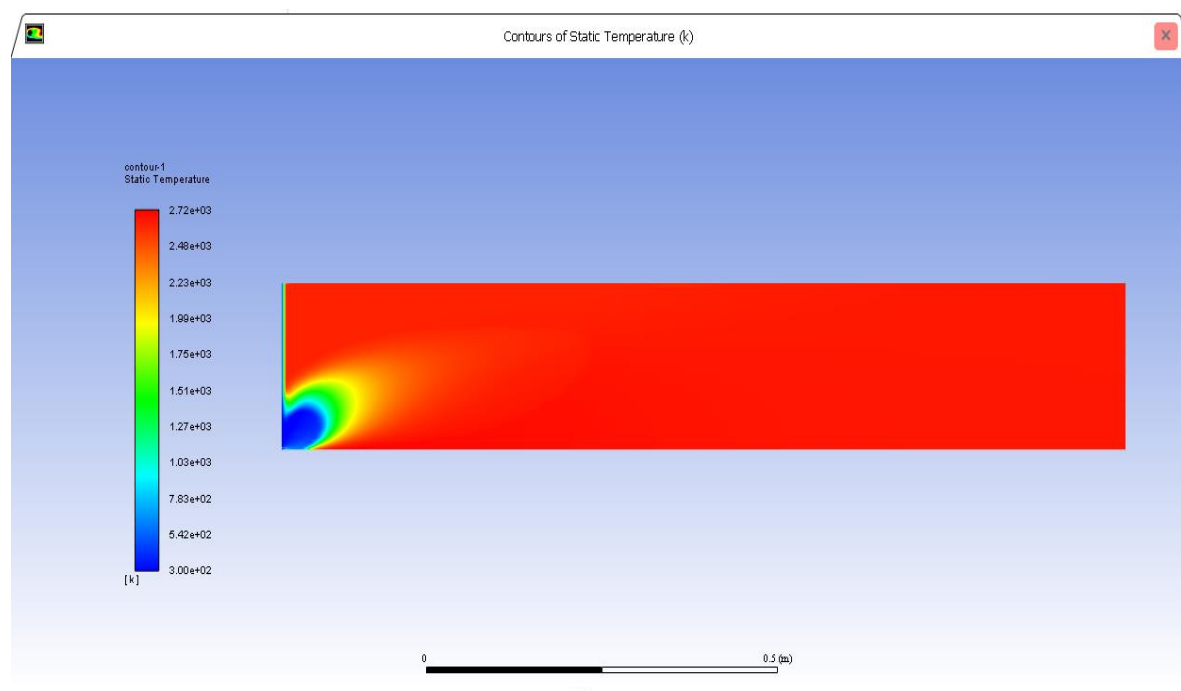


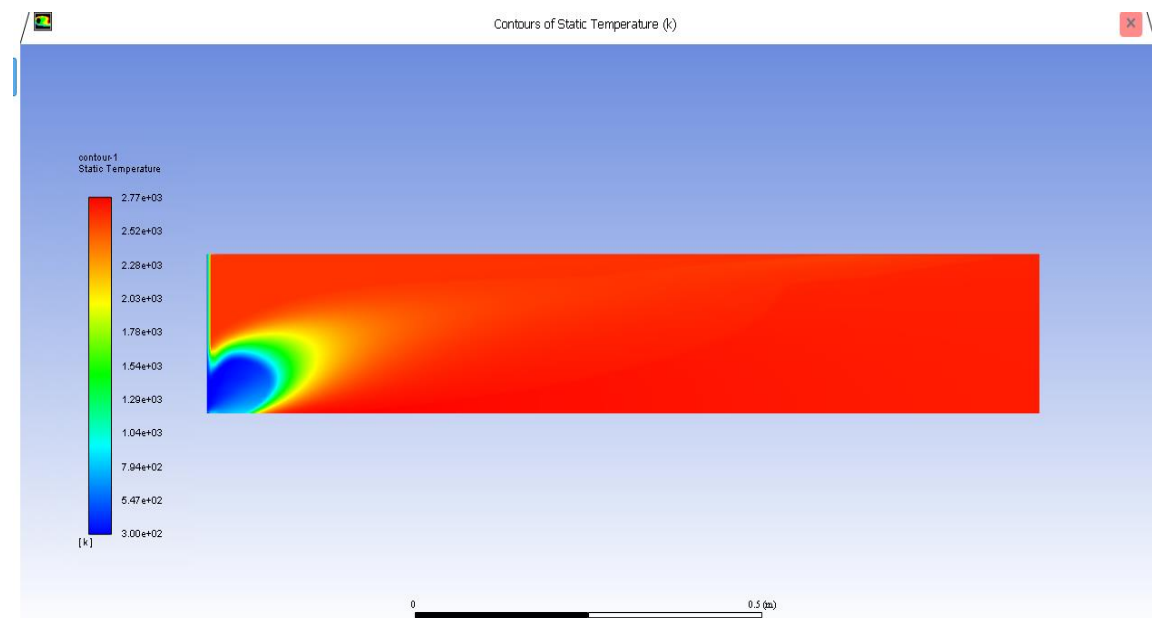
Figure II.3 : Contour de température statique pour une richesse $\Phi = 1.0$ à 300 K

Analyse détaillée :**Cas $\Phi = 1.0$ (Stœchiométrique)**

- Température max ≈ 2720 K.
- Combustion optimale et équilibrée
- Bonne répartition de la température
- Formation de NOx modère a élevée

Interprétation :

- Température maximale : ≈ 2720 K.
- C'est le meilleur compromis entre performance et stabilité

II.8.1.2 Contours of Static Temperature (k) — Richesse $\Phi = 2.0$:**Figure II.4 :** Contour de température statique pour une richesse $\Phi = 2.0$ à 300 K**Analyse détaillée :****Cas $\Phi = 2.0$ (Très riche)**

- Température max très élevée ≈ 2780 K.
- Excès de carburant
- Risque de zones mal brûlées(imbrulés)
- Formation possible de CO et suies

Interprétation :

- Température maximale : ≈ 2780 K, la plus élevée de tous les cas.
- Mélange très riche et température élevée mais combustion moins propre et moins efficace

II.8.1.3 Contours of Static Temperature (k) — Richesse $\Phi = 0,5$:

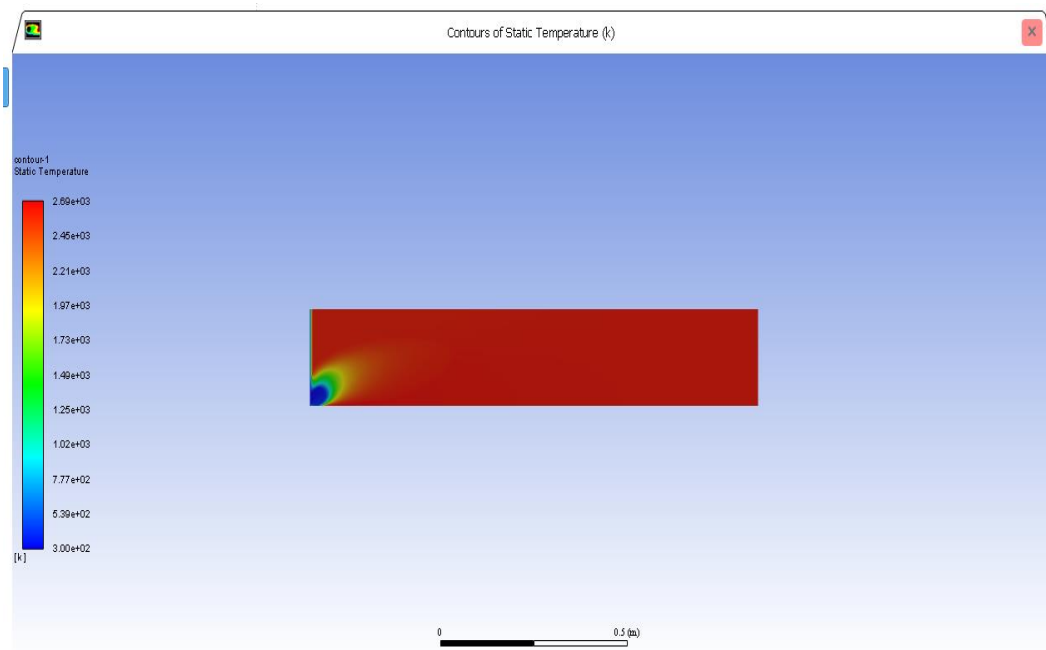


Figure II.5: Contour de température statique pour une richesse $\Phi = 0,5$ à 300 K

Analyse détaillée :

Cas $\Phi = 0,5$ (Pauvre) :

- Température maximale ≈ 2690 K mais localisée.
- La combustion est faible et instable
- La chaleur est concentrée en amont (zone limitée)
- Faible formation de NO_x (important avantage)
- Rendement thermique faible

Interprétation :

- Température maximale : ≈ 2690 K, localisée en amont.
- Mélange pauvre $\longrightarrow$ pas assez de carburant $\longrightarrow$ combustion incomplète mais moins polluante

II.8.1.4 Contours of Static Temperature (k) — Richesse $\Phi = 1,5$:

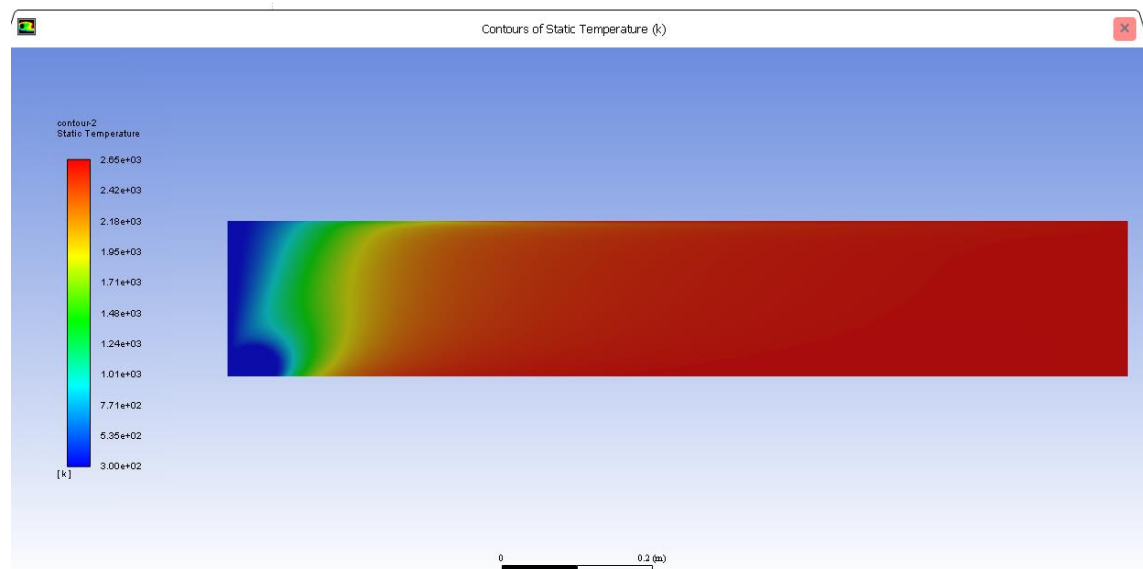


Figure II.6 : Contour de température statique pour une richesse $\Phi = 1,5$ à 300 K

Analyse détaillée :

Cas $\Phi = 1,5$

- Température max similaire à R1 (≈ 2660 K).
- Température bien répartie
- Combustion stable
- Moins chaude que $\Phi = 1 \longrightarrow$ début d'excès de carburant

Interprétation :

- Température maximale : ≈ 2660 K, bien répartie
- Mélange un peu riche $\longrightarrow$ combustion encore stable mais efficacité commence à diminuer

II.8.1.5 Résumé graphique et thermique :

Richesse	Temp.max(k)	Stabilité	Risque NOX	Combustion
0,5	≈ 2690	Faible	Faible	Incomplète/Faible
1	≈ 2710	Bonne	Modéré a élevé	Optimale
1,5	≈ 2660	Bonne	Modéré	Stable(légèrement riche)
2	≈ 2780	Moyenne	Faible à modéré	Incomplète(excès fuel)

Tableau II.3 : graphique et thermique pour chaque richesse des différentes températures

II.9 Évolution de la fraction massique de NO en fonction du rapport de richesse à différentes températures :

II.9.1 Introduction :

L'approche du reburning cherche à diminuer les émissions de NO en introduisant un agent réducteur tel que l'acétylène C_2H_2 dans une zone où la température est maîtrisée. Ce segment expose la progression du rapport massique de NO selon la température, dans le but d'apprécier l'efficacité du procédé à 300 K, 600 K, 900 K et 1200 K. Le but est de définir à quelle température la réduction du NO est la plus efficace. Les graphiques ci-après démontrent comment la fraction massique de NO varie en fonction de la température, pour différents ratios de richesse de l'acétylène.

- À basse Température (300K) :

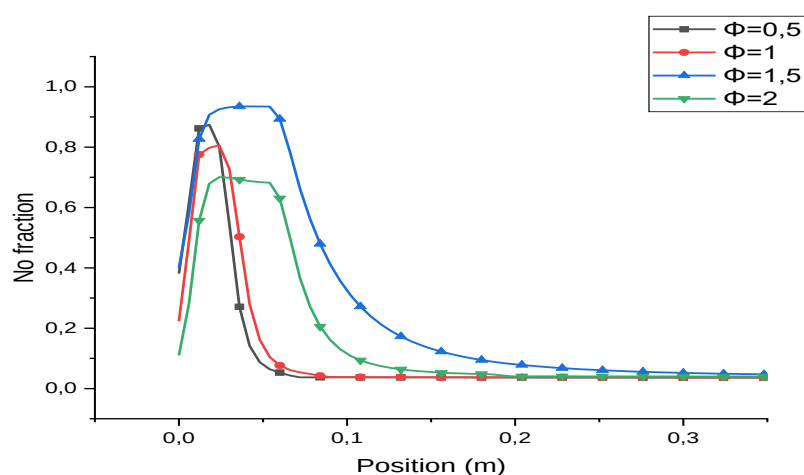


Figure II.7 : Évolution de la fraction massique de NO en fonction de la position –
Température 300 K

Commentaire sur diagramme :

À 300 K, la réaction de reburning est cinétiquement limitée. La fraction massique de NO reste élevée en entrée de zone (valeurs proches de la concentration initiale), puis diminue progressivement le long de l'axe. Pour les faibles rapports de richesse ($\Phi = 0,5$ à 1), la réduction du NO est modérée car la quantité d'acétylène injectée est insuffisante pour engendrer une réduction complète. En revanche, pour les richesses élevées ($r \geq 1,5$), la fraction massique de NO chute de manière plus prononcée dès l'entrée de la zone de reburning, traduisant une disponibilité accrue en hydrocarbures réducteurs.

Globalement, à 300 K, l'activité chimique reste faible en raison de la basse température, ce qui limite l'efficacité des réaction de réduction par reburning avec l'acétylène.

- À température modérée (600K)

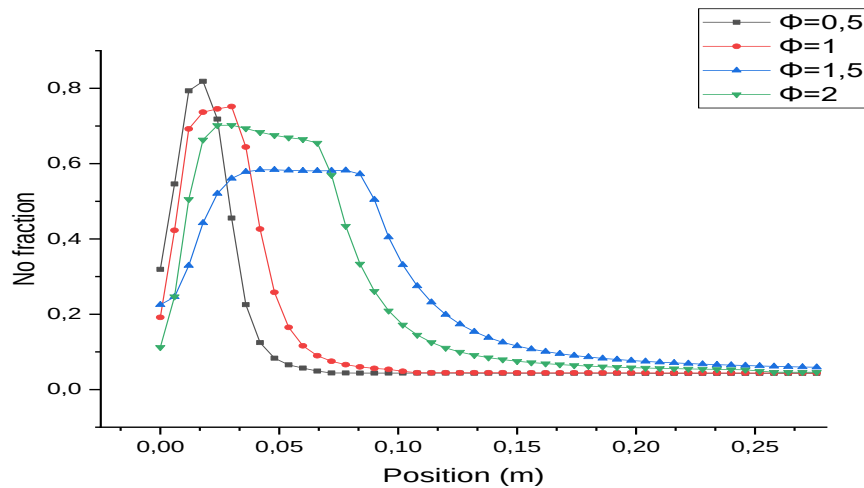


Figure II.8 : Évolution de la fraction massique de NO en fonction de la position –
Température 600 K

Commentaire sur diagramme :

À 600 K, les cinétiques chimiques s'activent davantage. On observe une réduction plus rapide de la fraction massique de NO, notamment dans les premiers tiers de la zone axiale. Les courbes correspondant aux richesses intermédiaires ($\Phi = 1$ et $\Phi = 1,5$) présentent une décroissance sensiblement plus marquée comparée aux résultats à 300 K. Le procédé de reburning s'avère plus efficace à cette température : les radicaux CHi issus de la pyrolyse de l'acétylène réagissent plus activement avec le NO pour former N_2 et d'autres produits azotés moins nocifs. Les valeurs finales en sortie de zone montrent une réduction de 20 à 40 % selon la richesse.

- À haute température (900K)

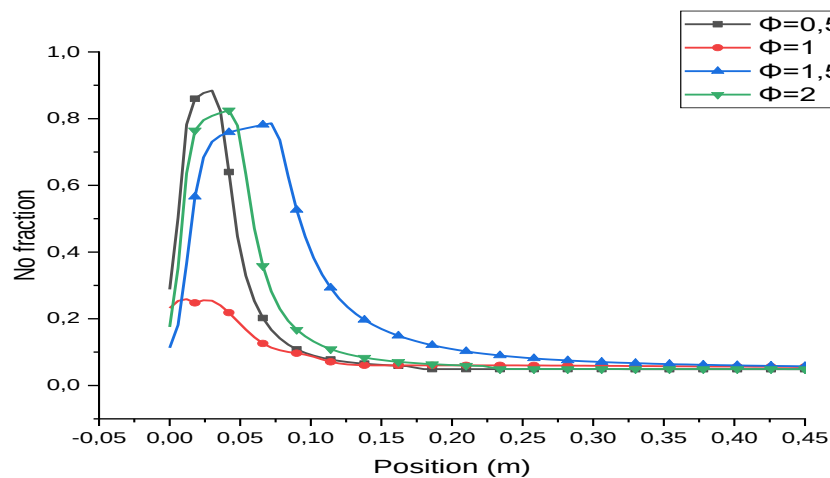


Figure II.9 : Évolution de la fraction massique de NO en fonction de la position –
Température 900 K

Commentaire sur diagramme :

À 900 K, la réduction de NO est nettement plus efficace. Les courbes montrent une chute rapide dès les premières positions axiales pour toutes les richesses, avec un plateau atteint plus tôt le long de la zone de reburning. Pour les richesses en excès ($\Phi = 1,5$ et $\Phi = 2$), la fraction massique de NO atteint des valeurs très faibles voire quasi nulles en sortie, ce qui confirme l'activation complète des voies réactionnelles de réduction à cette température. Toutefois, pour les richesses pauvres ($\Phi = 0,5$), la réduction demeure partielle car le manque de combustible limite la génération de radicaux réducteurs. On note également l'apparition d'un léger relargage de NO dans la zone aval pour certaines richesses, pouvant être attribué à des réactions de recombinaison thermique.

- **À très haute température (1200K)**

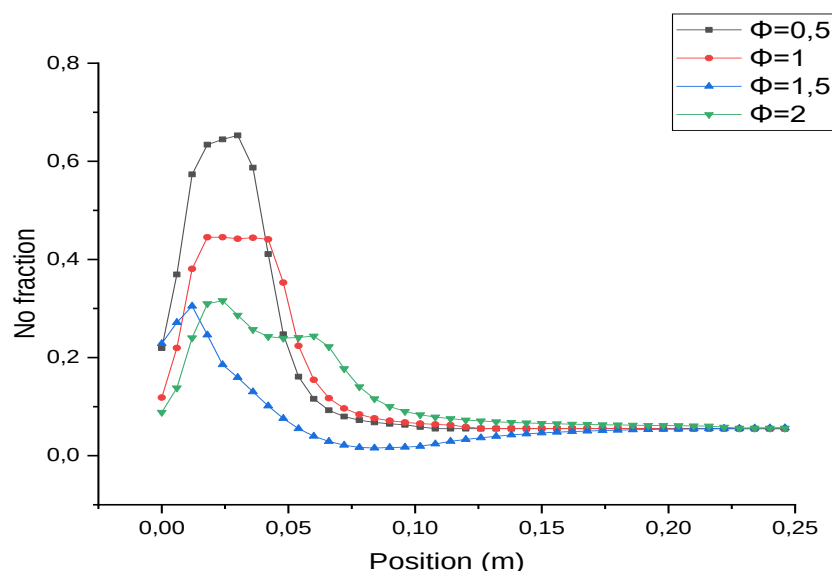


Figure II.10 : Évolution de la fraction massique de NO en fonction de la position –
Température 1200 K

Commentaire sur diagramme :

À 1200 K, la situation se complexifie. Bien que la réduction de NO soit initialement très rapide, on observe pour certaines richesses élevées une légère remontée de la fraction massique de NO en aval de la zone de reburning. Cela s'explique par la réoxydation partielle des composés azotés intermédiaires (HCN, NH_3 , etc.) à haute température sous l'effet du mélange avec les gaz chauds. Pour les richesses pauvres, la

réduction reste efficace grâce aux températures élevées qui activent les mécanismes thermiques de réduction du NO (voie Zeldovich inverse). Dans l'ensemble, la réduction à 1200 K est rapide mais moins sélective qu'à 900 K

II.9.2 Comparaison synthétique :

L'analyse comparative des quatre températures montre que l'augmentation de la température améliore significativement l'efficacité du procédé de reburning avec l'acétylène (C_2H_2). À 300 K, les réactions chimiques restent faibles et la réduction du NO demeure limitée. À 600 K, l'activité réactionnelle augmente et la diminution du NO devient plus importante. À 900 K, les réactions de réduction sont fortement intensifiées, permettant une baisse rapide de la fraction massique de NO. Enfin, à 1200 K, le procédé atteint sa meilleure efficacité grâce à une cinétique chimique très rapide, conduisant à des valeurs résiduelles très faibles de NO. Globalement, l'augmentation de la température améliore considérablement l'efficacité du procédé de reburning. Les meilleurs résultats de réduction des NO sont obtenus aux températures élevées, particulièrement à 1200 K avec une richesse voisine de $\Phi = 1$.

Le tableau ci-dessous résume l'effet de la température sur l'efficacité du reburning à l'acétylène pour différents rapports de richesse

Température	Comportement du NO	Efficacité du reburning	Observation principale
300 K	Augmentation initiale suivie d'une faible diminution	Faible	Activité chimique limitée et réduction peu efficace du NO
600 K	Diminution plus rapide du NO après le pic initial	Moyenne	Intensification des réactions chimiques grâce à l'élévation de la température
900 K	Forte baisse du NO le long du réacteur	Élevée	Réduction importante des NOx, particulièrement pour $\Phi = 1$
1200 K	Chute très rapide du NO vers des valeurs résiduelles faibles	Très élevée	Meilleure efficacité du procédé, avec une condition optimale autour de $\Phi = 1,5$

Tableau II.4 : Analyse comparative de l'effet de la température sur la formation et la réduction des NO dans le procédé de reburning

II.9.3 Calcul Taux de réduction : $\text{Tau} = 1 - Q_{\text{sortie}} / Q_{\text{entre}}(\text{air} + \text{fuel})$

On observe que le taux de réduction reste globalement élevé à basse température, mais diminue progressivement lorsque la température augmente, en particulier pour les rapports de richesse élevés

Température	$\Phi = 0,5$	$\Phi = 1$	$\Phi = 1,5$	$\Phi = 2$
300K	65%	79,6%	74,7%	67%
600K	70,1%	84,7%	79,7%	73,6%
900K	72,2%	87%	80,3%	73,9%
1200K	75,3%	89,9%	83,9%	78,4%

Tableau II.5 : Taux de réduction des NO en fonction de la température et du rapport de richesse r

II.10 Variation de la fraction massique de NO à différentes températures pour un rapport de richesse constant :

- À Richesse 0,5 :

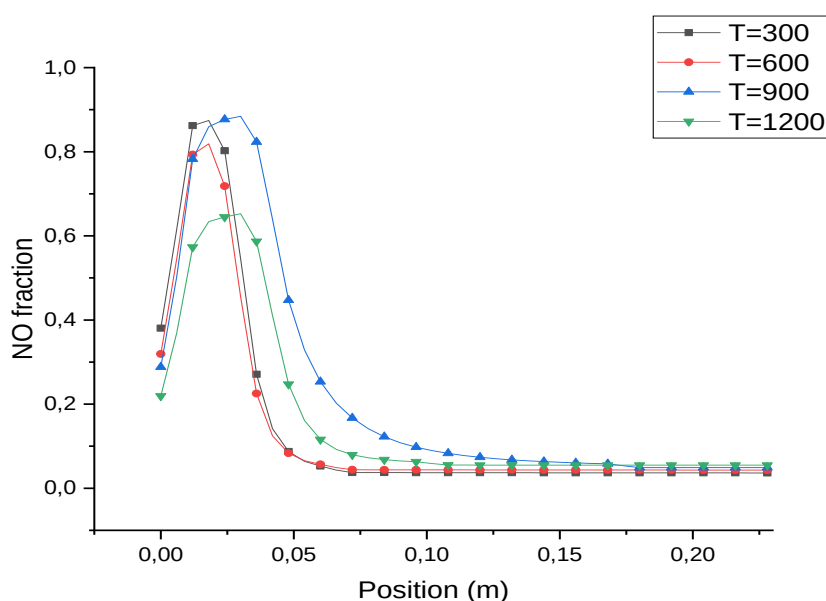


Figure II.11 : Évolution de la fraction massique de NO en fonction de la température pour une richesse $\phi = 0,5$

Commentaire des graphes :

Pour une richesse $\phi = 0,5$ (mélange pauvre en acétylène), la fraction massique de NO décroît légèrement avec l'augmentation de la température. Les courbes à 300 K et 600

K sont pratiquement superposées, indiquant que l'activation thermique est insuffisante à ces niveaux pour engager la réduction. À partir de 900 K, une diminution plus perceptible s'observe, liée à l'activation partielle des mécanismes de réduction. La très faible quantité d'acétylène disponible limite structurellement le taux de réduction, quelles que soient les conditions thermiques.

Conclusion :

À richesse pauvre ($\phi = 0,5$), le reburning est peu efficace quelle que soit la température. La faible disponibilité des hydrocarbures réducteurs constitue le facteur limitant principal. Une augmentation de la température améliore légèrement les performances, mais reste insuffisante pour une réduction significative des émissions de NO.

• À Richesse 1 :

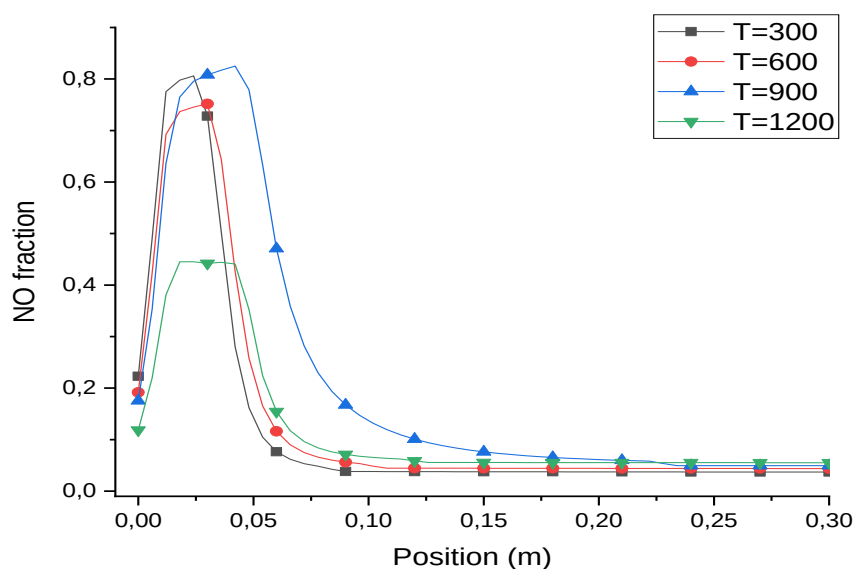


Figure II.12 : Évolution de la fraction massique de NO en fonction de la température pour une richesse $\phi = 1$

Commentaire sur diagramme :

À richesse stœchiométrique ($\phi = 1,0$), l'effet de la température devient plus marqué. La fraction massique de NO diminue sensiblement à mesure que la température s'élève : la courbe à 900 K présente une décroissance deux fois plus rapide que celle à 300 K.

L'équilibre entre l'apport en acétylène et l'oxydant est optimal, ce qui favorise les réactions de réduction sélective. On observe néanmoins que la réduction n'est pas complète, suggérant que d'autres voies de formation du NO (mécanismes thermiques) restent actives à haute température.

Conclusion :

La richesse unité représente un point d'équilibre intéressant : la réduction est nettement améliorée entre 300 K et 900 K. Cependant, à 1200 K, une légère recombinaison thermique est observable. La plage 900–1000 K semble être la zone optimale pour cette richesse.

• À Richesse 1,5 :

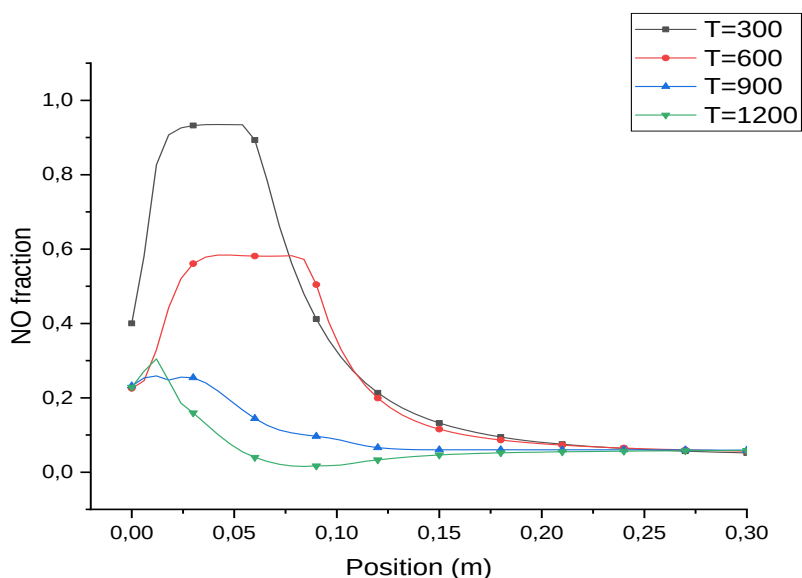


Figure II.13 : Évolution de la fraction massique de NO en fonction de la température pour une richesse $\phi = 1,5$

Commentaire sur diagramme :

Pour $\phi = 1,5$, le milieu est riche en acétylène. On constate une réduction très significative de la fraction massique de NO à partir de 600 K, et une réduction quasi totale à 900 K et 1200 K sur les premières sections axiales. La sur-richesse en combustible assure une disponibilité abondante en radicaux CH_i , ce qui accélère les

voies cinétiques de réduction. À 1200 K, une légère remontée est visible en aval, témoignant d'une réoxydation partielle due à l'excès d'énergie thermique.

Conclusion :

La richesse $\phi = 1,5$ offre les meilleures performances de réduction du NO dans la plage 900–1000 K. La surabondance d'acétylène permet d'alimenter efficacement les réactions de reburning. À très haute température, la gestion de la réoxydation devient importante.

• À Richesse 2 :

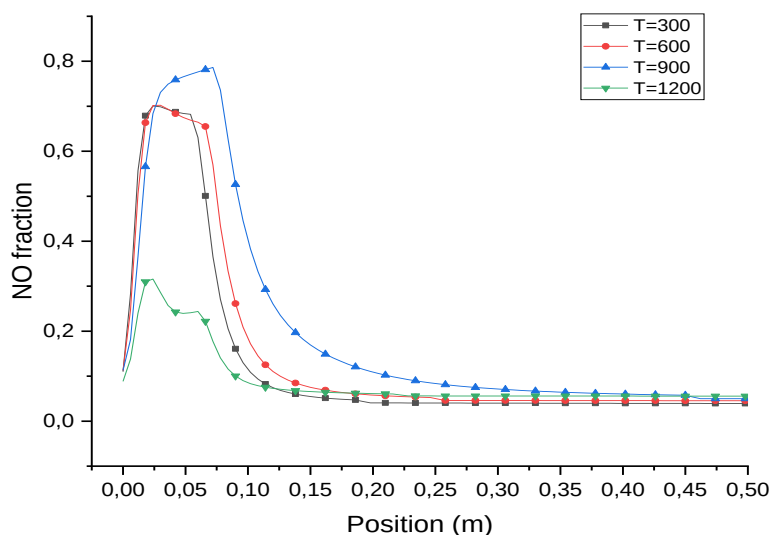


Figure II.14 : Évolution de la fraction massique de NO en fonction de la température pour une richesse $\phi = 2$

Commentaire sur diagramme :

À $\phi = 2,0$ (très riche en combustible), la réduction du NO est la plus rapide observée dans cette étude. Dès 900 K, la fraction massique de NO chute quasi instantanément à des valeurs très proches de zéro dans les premières positions axiales. Cependant, à 1200 K, le phénomène de relargage de NO est plus prononcé qu'aux richesses inférieures : la surabondance de combustible génère des intermédiaires azotés (HCN, N, NH) qui peuvent se réoxyder à haute température pour redonner du NO. Ce comportement

montre qu'au-delà d'un certain seuil de richesse, l'augmentation de la concentration en acétylène ne conduit plus à une amélioration monotone de la réduction.

Conclusion :

La richesse $\varphi = 2,0$ est optimale à 900 K mais présente des effets contre-productifs à 1200 K. Il existe donc une richesse et une température optimales pour maximiser la réduction du NO par reburning à l'acétylène.

Analyse :

L'étude montre que la formation du NO dépend fortement de la richesse et de la température. Pour les mélanges pauvres et stoechiométriques ($\varphi = 0,5$ et $\varphi = 1$), le NO augmente avec la température et atteint un maximum à 900 K, puis diminue légèrement à 1200 K en raison des effets d'équilibre chimique.

Pour les richesses élevées ($\varphi = 1,5$ et $\varphi = 2$), le comportement est dominé par le reburning. On observe des pics initiaux de NO à basse et moyenne température, qui disparaissent progressivement lorsque la température augmente, surtout à 1200 K.

Globalement, les fortes richesses et les hautes températures favorisent une meilleure réduction du NO, avec une efficacité optimale à $\varphi=1$ et $T = 1200$ K.

II.10.2 Tableau comparatif de l'évolution de la fraction massique de NO selon la température :

Richesse φ	300 K	600 K	900 K	1200 K	Comportement global
0,5	NO modéré	NO augmente	NO maximal	légère baisse	Dominé par la formation thermique (Zeldovich)
1	NO modéré	NO augmente	NO maximal	baisse légère	Formation thermique dominante + début équilibre
1,5	pic local en entrée	pic élevé	pic atténué	forte réduction	Régime reburning efficace
2	pic élevé	pic élevé	pic maximal	pic fortement réduit	Forte richesse $\rightarrow$ instabilité + reburning intensif

Tableau II.6 : Analyse comparative du NO selon la température et la richesse

II.11 Évolution de la Fraction Massique de NO en Fonction de la Position pour Différentes Vitesses d'Injection de C_2H_2 à 300 K :

II.11.1 Introduction :

Cette partie illustre la variation de la fraction massique du monoxyde d'azote (NO) selon la position axiale pour diverses vitesses d'injection de l'acétylène (C_2H_2) à une température fixe de 300 K. Des simulations ont été effectuées en utilisant quatre vitesses d'injection distinctes : 1 m/s, 5 m/s, 8 m/s et 10 m/s.

Le but est d'étudier l'impact de la vitesse d'injection sur la structure de l'écoulement, le mélange combustible-oxydant, ainsi que sur la création des oxydes d'azote dans la zone de combustion. Une accélération de la vitesse d'injection change le temps de présence des espèces réactives et peut donc influencer les processus de création du NO tout le long de l'axe examiné.

II.11.2 Impact de quatre débits d'injection de l'acétylène ($v = 1, 5, 8$ et 10) sur la diminution du NO à 300 K :

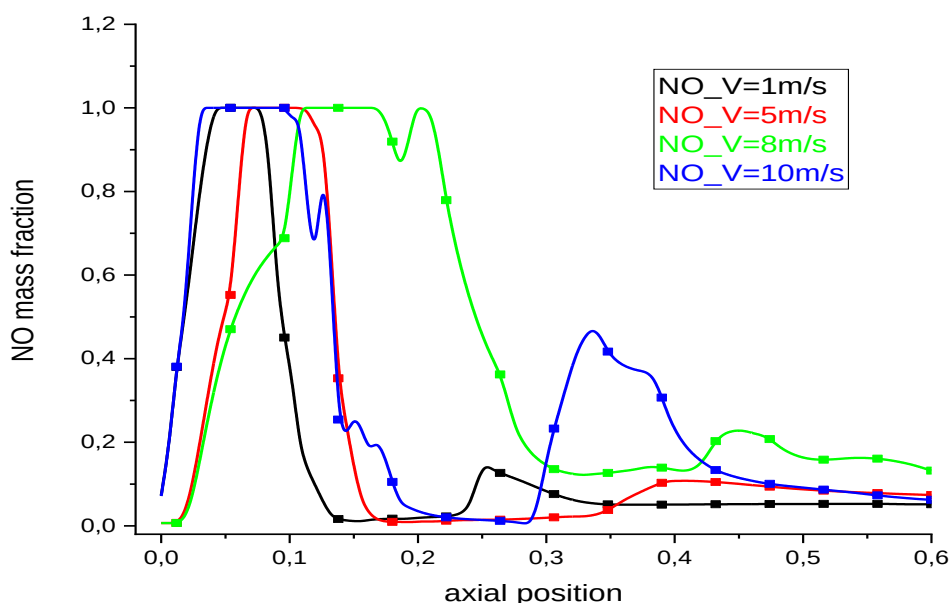


Figure II.15: Fraction massique de NO en fonction de la position pour $v=1$, $v=5$, $v=8$ et $v=10$; $T = 300$ K

Interprétation de la courbe :

La figure présente l'évolution de la fraction massique de NO selon la position axiale pour différents débits d'injection de l'acétylène ($v = 1$ à 10 m/s) à basse température (300 K).

En zone proche du réacteur, toutes les configurations montrent une forte accumulation de NO sous forme de plateau, mais son extension dépend fortement du débit. À faible vitesse ($v = 1$), le mélange est rapide et le pic est limité spatialement, ce qui permet une réduction précoce du NO. À l'inverse, à des vitesses élevées ($v = 8$ et 10), le jet froid pénètre plus profondément, retardant l'activation du reburning et déplaçant la zone de réaction vers l'aval.

En zone intermédiaire, des fluctuations et pics secondaires apparaissent pour les vitesses élevées, liés à une mauvaise homogénéisation du mélange et à des phénomènes de recirculation entraînant des réactions locales de formation de NO.

En zone aval, toutes les courbes se stabilisent, mais les faibles vitesses permettent d'atteindre les niveaux résiduels les plus faibles ($\sim 0,05$) aux vues que les temps de séjour sont très élevés ($tS=L/U_{\text{moy}}$) tandis que les vitesses élevées conservent des valeurs plus importantes ; temps de séjour réduit.

II.11.3 Analyse :

Une faible vitesse d'injection est plus efficace pour optimiser le reburning, car elle favorise un meilleur mélange, une activation rapide des radicaux et une réduction plus stable du NO.

Vitesse d'injection (m/s)	Mélange turbulent	Temps de résidence	Réduction NO en sortie	Efficacité globale
$v = 1$ m/s	Faible	Très long	Maximale	Élevée
$v = 5$ m/s	Modéré	Long	Bonne	Bonne
$v = 8$ m/s	Élevé	Court	Partielle	Modérée
$v = 10$ m/s	Très élevé	Très court	Faible	Faible

Tableau II.7 : Analyse du NO selon la vitesse

II.12 Conclusion :

Ce chapitre a présenté une étude numérique CFD du procédé de **reburning à l'acétylène (C_2H_2)** pour la réduction des émissions de NOx, menée sous ANSYS Fluent avec les modèles de turbulence RNG k- ϵ et les modèles de combustion FR-ED et EDC.

Sur le plan méthodologique, la simulation s'appuie sur un brûleur axisymétrique 2D modélisant un jet turbulent non Prémélangé. L'étude de sensibilité au maillage a retenu 90 915 cellules comme compromis optimal entre précision et coût de calcul. Parmi les

mécanismes réactionnels comparés, le mécanisme GRI-Mech (53 espèces, 337 réactions) offre la meilleure précision ($\pm 0,5$ %), tandis que le mécanisme de Kilpinen corrigé constitue un compromis raisonnable entre précision et ressources de calcul.

Sur l'effet de la richesse, les simulations à 300 K révèlent que la richesse stœchiométrique ($\varphi = 1$) assure la combustion la plus équilibrée ($T_{\text{max}} \approx 2710$ K), tandis que la richesse $\varphi = 1,5$ offre le meilleur compromis entre efficacité de réduction et stabilité de flamme. Les mélanges très riches ($\varphi = 2$) génèrent des températures plus élevées mais produisent des imbrûlés et risquent de former des suies.

Sur l'effet de la température, l'analyse comparative des quatre niveaux thermiques montre une progression claire de l'efficacité du reburning : faible à 300 K (réduction de 65–80 %), améliorée à 600 K (70–85 %), élevée à 900 K (72–87 %), et optimale à 1200 K avec des taux atteignant jusqu'à **89,9 %** pour $\varphi = 1$. Les meilleures conditions se situent autour de $\varphi = 1$ à 1,5 et $T = 900$ –1200 K. À très haute température, un phénomène de réoxydation partielle des intermédiaires azotés (HCN, NH_3) est observé pour les richesses élevées, ce qui nuance l'optimisation.

Sur l'effet de la vitesse d'injection, une vitesse faible ($v = 1$ m/s) maximise la réduction du NO grâce à un meilleur mélange et un temps de résidence plus long, tandis que les vitesses élevées ($v = 8$ –10 m/s) retardent l'activation du reburning et dégradent l'efficacité de réduction.

En synthèse, ce chapitre confirme que le reburning à l'acétylène est un procédé de dépollution secondaire efficace, dont les performances dépendent de trois paramètres couplés : la richesse du mélange, la température d'injection et la vitesse d'injection. Les conditions optimales identifiées sont $\varphi \approx 1$ –1,5, $T \approx 900$ –1200 K et v faible (≈ 1 m/s), permettant des taux de réduction des NOx supérieurs à 85 %.

Conclusion générale

Conclusion Générale

Le présent mémoire avait pour objectif l'étude numérique de la réduction des oxydes d'azote (NOx) dans les installations industrielles par la technique de reburning, en utilisant l'acétylène (C_2H_2) comme combustible réducteur. L'approche adoptée repose sur la simulation par dynamique des fluides computationnelle (CFD) réalisée sous ANSYS Fluent, couplée à des mécanismes cinétiques détaillés, afin de reproduire fidèlement les phénomènes réactionnels et thermiques complexes mis en jeu lors du processus de reburning.

Le premier chapitre a dressé un état des lieux complet des mécanismes de formation des NOx issus des réactions de combustion. Les principales voies réactionnelles identifiées — NO thermique (mécanisme de Zeldovich), NO précoce (mécanisme de Fenimore), NO du combustible (Fenimore et Jones), ainsi que les voies intermédiaires N_2O et NNH (Hayhurst et Hutchinson ; Bozzelli et Dean) — ont mis en évidence la complexité thermochimique de ces polluants et leur forte dépendance aux conditions opératoires. Les effets nocifs des NOx sur la santé humaine et l'environnement, ainsi que les différentes stratégies de réduction disponibles (SCR, SNCR, recombustion), ont également été passés en revue, soulignant l'intérêt de la technique de reburning comme solution efficace et économiquement viable.

Le deuxième chapitre a présenté la mise en équations du problème et les résultats des simulations numériques. La géométrie étudiée est un brûleur axisymétrique 2D modélisant un jet turbulent non Prémélangé d'acétylène injecté dans un oxydant contenant du NO. Les simulations ont été réalisées avec le modèle de turbulence RNG k- ϵ couplé aux modèles de combustion FR-ED et EDC, pour des rapports de richesse allant de $\Phi = 0,5$ à 2 et des températures d'entrée variant de 300 K à 1200 K.

L'analyse comparative des mécanismes réactionnels a montré que le mécanisme détaillé GRI-Mech 3.0 (53 espèces, 337 réactions) offre la meilleure précision ($\pm 0,5$ %), au prix d'un coût de calcul élevé. Le mécanisme de Kilpinen (39 espèces, 79 réactions) représente un bon compromis entre précision et efficacité de calcul. L'étude de sensibilité au maillage a confirmé la convergence des résultats pour un maillage de 90 915 cellules.

Les résultats obtenus ont permis de dégager les conclusions suivantes. Concernant l'effet de la richesse sur les champs de température, le mélange stœchiométrique ($\Phi = 1$) offre le meilleur compromis thermique avec une température maximale de 2710 K. Les mélanges pauvres ($\Phi = 0,5$) présentent des émissions de NOx réduites mais une combustion incomplète, tandis que les mélanges riches ($\Phi = 2$) génèrent les températures les plus élevées (2780 K) avec un risque accru de formation de CO et de suies. L'efficacité du procédé de reburning s'améliore significativement avec l'augmentation de la température, les taux de réduction les plus élevés étant obtenus à 1200 K où la cinétique chimique est la plus favorable à la destruction des NOx. La richesse stœchiométrique $\Phi = 1$ apparaît comme la condition opératoire optimale, avec un taux de réduction des NOx atteignant **89,9 %** à 1200 K, combinant ainsi une combustion équilibrée, une stabilité thermique maximale et une efficacité de réduction supérieure à celle des mélanges riches ou pauvres. Enfin, l'analyse de l'effet de la vitesse d'injection de l'acétylène a révélé qu'une faible vitesse ($v = 1$ m/s) favorise un meilleur mélange combustible-oxydant, une activation rapide des radicaux hydrocarbures et une réduction plus stable et plus efficace du NO, grâce à un temps de séjour plus élevé dans la zone réactionnelle.

En perspective, les résultats de ce travail ouvrent plusieurs axes de recherche prometteurs. Il serait intéressant d'étendre l'étude à des géométries tridimensionnelles et à d'autres combustibles de reburning (méthane, hydrogène, biogaz) afin de comparer leur efficacité de réduction. L'intégration de modèles de rayonnement plus avancés et la prise en compte des interactions flamme-paroi pourraient également améliorer la fidélité des prédictions. Enfin, une validation expérimentale complémentaire sur des installations industrielles représentatives constituerait une étape déterminante pour le transfert technologique de ce procédé à grande échelle.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- Bounif A, Said A, Senouci M and Gokalp I, Probability Density Function in Low Damköhler Number Reacting Zone, Combustion Science and Technology, Volume 197, 19, 2025.
- Bozzelli J.W., Dean A.M. (1995), « O + NNH: A possible new route for NO_x formation in flames ». International Journal of Chemical Kinetics, 27, 1097-1109.
- Brookes R. and Moss J.B., Analysis of methane/nitric oxide/ammonia/air premixed flames: experiment, modelling, application to the nitrogen oxides reduction process, Combustion Sciences and Tech-CST, Volume 73, Number 11, June 2007, pp. 917-940.
- Ćosić, B., J. P. Moeck, and C. O. Paschereit. 2013. ASME Turbo Expo 2013: Turbine Technical Conference and Exposition. Vol. Volume 1A Prediction of Pressure Amplitudes of Self-Excited Thermoacoustic Instabilities for a Partially Premixed Swirl-Flame Combustion, Fuels and Emissions.
- Drake M.C., Blint R.J. (1991), « Calculations of NO_x formation pathways in propagating laminar, high pressure premixed CH₄/air flames ». Combustion Science and Technology, 75, 261-285.
- El Bakali A., Pillier L., Desgroux P., Lefort B., Gasnot L., Pauwels J.F., Da Costa I. (2006), « NO Prediction in Natural Gas Flames using GDF-Kin^{3.0} mechanism. NCN and HCN contribution to Prompt-NO Formation ». Fuel, 85, 896-909.
- Fenimore C.P. (1971), « Formation of NO in premixed hydrocarbon flames ». 13th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, pp. 373-380.
- Fenimore C.P., Jones G.W. (1961), « Oxidation of ammonia in flames ». Journal of Physical Chemistry 65, 298-303.
- Glarborg, P., R. J. Kee, J. F. Grcar and J. A. Miller "PSR: A Fortran Program for Modeling Well-Stirred Reactors," Sandia National Laboratories, SAND86-8209.UC-4 (1992).
- Hayhurst A.N., Hutchinson E.M. (1998), « Evidence for a new way of producing NO via NNH in fuel-rich flames at atmospheric pressure ». Combustion and Flame, 114, 274-279.

- Kee, R. J., F. M. Rupley and J. A. Miller "Chemkin-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics," Sandia National Laboratories, SAND89-8009B. UC706 (1992).
- Kilpinen P., Glarborg P. and Hupa M. Reburning Chemistry: A Kinetic Modeling Study. Ind. Eng. Chem. Res, p1477. Department of Chemical Engineering, Abo Akademi University, SF-20520 Turku, Finland. Department of Chemical Engineering, University of Denmark, DK-2800 Lyngby. (1992).
- Lecomte F, Dagaut P. Experimental and kinetic modeling study of the reduction of NO by hydrocarbons and interactions with SO₂ in a JSR at 1atm*, Fuel-Elsevier Science, Volume 82, Number 9, June 2013, pp. 1033-1040(8).
- Lysenko, D. A., I. S. Ertesvåg, and K. E. Rian. 2014. "Numerical Simulation of Non-Premixed Turbulent Combustion Using the Eddy Dissipation Concept and Comparing with the Steady Laminar Flammelet" Flow, Turbulence and Combustion 93 (4): 577.
- Malte P.C., Pratt D.T. (1974), « The role of energy-releasing kinetics in NO_x formation: fuel lean, jet stirred CO-air combustion ». Combustion Science and Technology, 9, 221.
- Mereb J. B. and Wendt J.O.L. Reburning Mechanisms in a Pulverized Coal Combustor. 23rd Symposium (international) on combustion, p 1273. Department of Chemical Engineering, University of Arizona, Tucson. (1990).
- Miller J.A., Bowman C.T. (1989), « Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in combustion ». Progress in Energy and Combustion Science, 15, 287-338.
- Nishioka M., Nakagawa S., Ishikawa Y., Takeno T. (1994), « NO emission characteristics of methane-air double flame ». Combustion and Flame, 98, 127-138.
- Pauwels, J. F., Marschallek, K., & Gasnot, L. (2007). Analysis of methane/nitric oxide/ammonia/air premixed flames: experiment, modelling, application to the nitrogen oxides reduction process.
- Pitsch, H 2006. "Large-Eddy Simulation of Turbulent Combustion." Annual Review of Fluid Mechanics 38 (1): 453.

- Pitsch H. and Peters N. 1998. "A Consistent Flamelet Formulation for Non-Premixed Combustion Considering Differential Diffusion Effects." *Combustion and Flame* 114 (1–2): 26–40.
- Prieler R., Demuth M., Spoljaric D., and Hochenauer C. 2014. "Evaluation of a Steady Flamelet Approach for Use in Oxy-Fuel Combustion." *Fuel* 118: 55–68.
- Prieler R., Demuth M., Spoljaric D., and Hochenauer C. 2015. "Numerical Investigation of the Steady Flamelet Approach under Different Combustion Environments." *Fuel* 140: 731–743.
- Rutar T., Kramlich J. C & Malte P.C. N₂O Emissions Control by Reburning Combustion and Flame, p 453. Combustion Laboratories, Department of Mechanical Engineering, Box 352600. University of Washington, Seattle, Washington 98195-2600. (1996).
- Zamansky V., Maly P., Seeker W.R. Reburning Promoted by Nitrogen and Sodium Containing Compounds Submitted for Publication and presentation at the 25th Symposium on Combustion Energy & Environmental Research Corporation, 18 Mason, Irvine, CA 92718, USA. (1996).
- Zeldovich Y.B. (1946), « The oxidation of nitrogen in combustion and explosions », *Acta Physicochimica URSS*, 21, 557-628.
- Versteeg H.K. and Malalasekera W. 2007. *An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method*. 2nd ed. Harlow, U.K.: Pearson Education Limited.

ANNEXES

ANNEXE : MECANISMES REACTIONNELS UTILISES

1/ Kilpinen P., Mécanisme

39 Spèces, 79 réactions FR-ED

- **Simul.** -Kilpinen P., Glarborg P. and Hupa M. Reburning Chemistry: A Kinetic Modeling Study. Ind. Eng. Chem. Res, p1477. Département of Chemical Engineering, Abo Akademi University, SF-20520 Turku, Finland. Département of Chemical Engineering, University of Denmark, DK-2800 Lyngby. (1992).

ELEMENTS C H O N END

SPECIES H H2 O O2 OH H2O HO2 H2O2 CO CO2 HCO C CH
CH2 CH3 CH4 CH2O CH2CO CH3O C2H HCCO C2H2 C2H3 C2H4 C2H5 C2H6
C3H2 N NH NH2 NH3 NO HNO NO2 N2 NNH N2H2 N2O CN HCN HCNO
HOCN NCO HNCO C2N2 END

REACTIONS	A	b	E	REACTIONS	A	b	E
1. N2H2+M=NNH+H+M	5.00E+16	0.0	50000.0	41. N2O+O=N2+O2	1.00E+14	0.0	28200.0
2. N2H2+H=NNH+H2	5.00E+13	0.0	1000.0	42. HCN+O=CN+OH	1.38E+06	2.1	6121.0
3. NNH+M=N2+H+M	2.00E+14	0.0	20000.0	43. HCN+O=NCO+H	1.40E+04	2.6	4980.0
4. NNH+H=N2+H2	3.70E+13	0.0	3000.0	44. HCN+O=NH+CO	3.50E+03	2.6	4980.0
5. NNH+NO=N2+HNO	5.00E+13	0.0	0.0	45. HCN+OH=CN+H2O	1.50E+13	0.0	10929.0
6. NH3+M=NH2+H+M	1.40E+16	0.0	90600.0	46. HCN+OH=HOCN+H	9.20E+12	0.0	15000.0
7. NH3+H=NH2+H2	7.00E+06	2.4	10171.0	47. HCN+OH=HNCO+H	4.80E+11	0.0	11000.0
8. NH3+O=NH2+OH	2.10E+13	0.0	9000.0	48. HCN+CN=C2N2+H	2.00E+13	0.0	0.0
9. NH3+OH=NH2+H2O	2.04E+06	2.0	566.0	49. CN+O=CO+N	1.02E+13	0.0	0.0
10. NH2+H=NH+H2	6.02E+12	0.0	0.0	50. CN+OH=NCO+H	5.00E+13	0.0	0.0
11. NH2+O=NH+OH	6.90E+11	0.4	-201.0	51. CN+H2=HCN+H	1.81E+14	0.0	7962.0
12. NH2+O=HNO+H	8.94E+14	-0.5	326.0	52. CN+O2=NCO+O	5.60E+12	0.0	0.0
13. NH2+OH=NH+H2O	4.33E+05	1.7	0.0	53. CN+NO2=NCO+NO	3.00E+13	0.0	0.0
14. NH2+N=N2+H+H	7.20E+13	0.0	0.0	54. CN+N2O=NCO+N2	1.00E+13	0.0	0.0
15. NH2+NH=N2H2+H	5.00E+13	0.0	0.0	55. NCO+M=N+CO+M	3.10E+16	-0.5	48000.0
16. NH2+NO=NNH+OH	8.80E+15	-1.3	0.0	56. NCO+H=NH+CO	5.00E+13	0.0	0.0
17. NH2+NO=N2+H2O	3.80E+15	-1.3	0.0	57. NCO+O=NO+CO	4.21E+13	0.0	0.0
18. NH+H=N+H2	3.00E+13	0.0	0.0	58. CO+OH=NO+CO+H	1.00E+13	0.0	0.0
19. NH+O=NO+H	2.00E+13	0.0	0.0	59. NCO+H2=HNCO+H	8.60E+12	0.0	9000.0
20. NH+OH=HNO+H	2.00E+13	0.0	0.0	60. NCO+N=N2+CO	2.00E+13	0.0	0.0
21. NH+OH=N+H2O	5.00E+11	0.5	2000.0	61. NCO+NO=N2O+CO	1.00E+13	0.0	-390.0
22. NH+O2=HNO+O	1.00E+13	0.0	12000.0	62. HOCN+H=HNCO+H	1.00E+13	0.0	0.0
23. NH+O2=NO+OH	1.40E+11	0.0	2000.0	63. CNO+H=>HCN+OH	5.00E+13	0.0	12000.0
24. NH+NO=N2O+H	8.00E+13	0.0	14800.0	64. HNCO+H=NH2+CO	2.00E+13	0.0	3000.0
25. NH+N=N2+H	3.00E+13	0.0	0.0	65. C2N2+O=NCO+CN	4.60E+12	0.0	8880.0
26. N+O2=NO+O	6.40E+09	1.0	6280.0	66. +OH=HOCN+CN	1.90E+11	0.0	2900.0
27. N+OH=NO+H	3.21E+13	-0.3	0.0	67. C+NO=CN+O	1.00E+14	0.0	0.0
28. N+NO=N2+O	3.30E+12	0.3	0.0	68. C+N2O=CN+NO	1.00E+13	0.0	0.0
29. NO+HO2=NO2+OH	1.90E+11	0.0	3400.0	69. CH+NO=HCN+O	1.10E+14	0.0	0.0
30. NO2+M=NO+O+M	5.00E+13	0.0	0.0	70. CH+N2=HCN+N	2.50E+11	0.0	13600.0
31. NO2+H=NO+OH	2.10E+12	0.0	-480.0	71. CH+NH2=HCN+H+H	3.00E+13	0.0	0.0
32. NO2+O=NO+O2	1.10E+16	0.0	66000.0	72. CH+NH=HCN+H	5.00E+13	0.0	0.0
33. HNO+M=H+NO+M	3.50E+14	0.0	1500.0	73. CH+N=CN+H	1.30E+13	0.0	0.0
34. HNO+H=H2+NO	1.00E+13	0.0	600.0	74. CH2+NO=>HCNO+H	1.40E+12	0.0	-1100.0
35. HNO+OH=NO+H2O	1.50E+16	0.0	48680.0	75. CH2+N2=HCN+NH	1.00E+13	0.0	74000.0
36. N2O+M=N2+O+M	5.00E+12	0.0	0.0	76. CH2+NH=HCN+H+H	3.00E+13	0.0	0.0
37. N2O+H=N2+OH	3.60E+13	0.0	0.0	77. CH2+N=HCN+H	5.00E+13	0.0	0.0
38. N2O+O=NO+NO	1.60E+14	0.0	51600.0	78. CH3+N=HCN+H+H	5.00E+13	0.0	0.0
39. N+CO2=NO+CO	7.60E+13	0.0	15200.0	79. CH4+N=NH+CH3	1.00E+13	0.0	24000.0
40. N+HCCO=HCN+CO	1.00E+14	0.0	28200.0				

The detailed chemistry calculation used in this study is an updated version developed from the original model by Kilpinen et al. [16], (The complete mechanism consists of 79 reactions).

ELEMENTS C H O N END

2/ Mécanisme : Lecomte F, Mécanisme 45 espèces, 80 réactions FR-ED

- **Exp.& Simul.** -Lecomte F, Dagaut P. Experimental and kinetic modeling study of the reduction of NO by hydrocarbons and interactions with SO₂ in a JSR at 1atm*, Fuel-Elsevier Science, Volume 82, Number 9, June 2013, pp. 1033-1040(8).

SPECIES H H2 O O2 OH H2O HO2 H2O2 CO CO2 HCO C
 CH CH2 CH3 CH4 CH2O CH2CO CH3O C2H HCCO C2H2 C2H3 C2H4
 C2H5 C2H6 C3H2 N NH NH2 NH3 NO HNO NO2 N2 NNH N2H2
 N2O CN HCN HCNO HOCN NCO HNCO C2N2 END

REACTIONS

1. N2H2 + M = NNH + H + M	5.000E+16	0.0	50000.0
2. N2H2 + H = NNH + H2	5.000E+13	0.0	1000.0
3. NNH + M = N2 + H + M	2.000E+14	0.0	20000.0
4. NNH + H = N2 + H2	3.700E+13	0.0	3000.0
5. NNH + NO = N2 + HNO	5.000E+13	0.0	0.0
6. NH3 + M = NH2 + H + M	1.400E+16	0.0	90600.0
7. NH3 + H = NH2 + H2	7.000E+06	2.39	10171.0
8. NH3 + O = NH2 + OH	2.100E+13	0.0	9000.0
9. NH3 + OH = NH2 + H2O	2.040E+06	2.04	566.0
10. NH2 + H = NH + H2	6.020E+12	0.0	0.0! COM

EXPERTS

11. NH2 + O = NH + OH BOZZELLI-DEAN	6.900E+11	0.356	-201.0!
12. NH2 + O = HNO + H BOZZELLI-DEAN	8.940E+14	-0.489	326.0!
13. NH2 + OH = NH + H2O	4.330E+05	1.7	0.0
14. NH2 + N = N2 + H + H	7.200E+13	0.0	0.0
15. NH2 + NH = N2H2 + H	5.000E+13	0.0	0.0
16. NH2 + NO = NNH + OH	8.800E+15	-1.25	0.0
17. NH2 + NO = N2 + H2O	3.800E+15	-1.25	0.0
18. NH + H = N + H2	3.000E+13	0.0	0.0
19. NH + O = NO + H	2.000E+13	0.0	0.0
20. NH + OH = HNO + H	2.000E+13	0.0	0.0
21. NH + OH = N + H2O	5.000E+11	0.5	2000.0
22. NH + O2 = HNO + O	1.000E+13	0.0	12000.0
23. NH + O2 = NO + OH	1.400E+11	0.0	2000.0
24. NH + NO = N2O + H ROOSE	8.000E+13	0.00	14800.0!
25. NH + N = N2 + H	3.000E+13	0.0	0.0
26. N + O2 = NO + O	6.400E+09	1.0	6280.0
27. N + OH = NO + H	3.210E+13	-0.25	0.0 ! NBS
28. N + NO = N2 + O	3.300E+12	0.3	0.0
29. N + CO2 = NO + CO	1.900E+11	0.0	3400.0
30. N + HCCO = HCN + CO	5.000E+13	0.0	0.0
31. NO + HO2 = NO2 + OH	2.100E+12	0.0	-480.0
32. NO2 + M = NO + O + M	1.100E+16	0.0	66000.0
33. NO2 + H = NO + OH	3.500E+14	0.0	1500.0
34. NO2 + O = NO + O2	1.000E+13	0.0	600.0

35. $\text{HNO} + \text{M} = \text{H} + \text{NO} + \text{M}$	1,500E+16	0.0	48680.0
36. $\text{H}_2\text{O} / 6 / \text{H}_2 / 2 / \text{O}_2 / 2 / \text{N}_2 / 2 /$			
37. $\text{HNO} + \text{H} = \text{H}_2 + \text{NO}$	5.000E+12	0.0	0.0
38. $\text{HNO} + \text{OH} = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	3.600E+13	0.0	0.0
39. $\text{N}_2\text{O} + \text{M} = \text{N}_2 + \text{O} + \text{M}$	1.600E+14	0.0	51600.0
40. $\text{N}_2\text{O} + \text{H} = \text{N}_2 + \text{OH}$	7.600E+13	0.0	15200.0
41. $\text{N}_2\text{O} + \text{O} = \text{NO} + \text{NO}$	1.000E+14	0.0	28200.0
42. $\text{N}_2\text{O} + \text{O} = \text{N}_2 + \text{O}_2$	1.000E+14	0.0	28200.0
43. $\text{HCN} + \text{O} = \text{CN} + \text{OH}$	1.380E+06	2.10	6121.0! COM
EXPERTS			
44. $\text{HCN} + \text{O} = \text{NCO} + \text{H}$	1.400E+04	2.64	4980.0 !
45. $\text{HCN} + \text{O} = \text{NH} + \text{CO}$	3.500E+03	2.64	4980.0 !
46. $\text{HCN} + \text{OH} = \text{CN} + \text{H}_2\text{O}$	1,500E+13	0.0	10929.0
47. $\text{HCN} + \text{OH} = \text{HOCN} + \text{H}$	9.200E+12	0.0	15000.0
48. $\text{HCN} + \text{OH} = \text{HNCO} + \text{H}$	4.800E+11	0.0	11000.0
49. $\text{HCN} + \text{CN} = \text{C}_2\text{N}_2 + \text{H}$	2.000E+13	0.0	0.0
50. $\text{CN} + \text{O} = \text{CO} + \text{N}$	1.020E+13	0.0	0.0! COM EXPERTS
51. $\text{CN} + \text{OH} = \text{NCO} + \text{H}$	5.000E+13	0.0	0.0! WEST
52. $\text{CN} + \text{H}_2 = \text{HCN} + \text{H}$	1.810E+14		0.07962.0!
NATARAJANROTH			
53. $\text{CN} + \text{O}_2 = \text{NCO} + \text{O}$	5.600E+12	0.0	0.0
54. $\text{CN} + \text{NO}_2 = \text{NCO} + \text{NO}$	3.000E+13	0.0	0.0
55. $\text{CN} + \text{N}_2\text{O} = \text{NCO} + \text{N}_2$	1.000E+13	0.0	0.0
56. $\text{NCO} + \text{M} = \text{N} + \text{CO} + \text{M}$	3.100E+16	-0,5	48000.0
57. $\text{NCO} + \text{H} = \text{NH} + \text{CO}$	5.000E+13	0.0	0.0
58. $\text{NCO} + \text{O} = \text{NO} + \text{CO}$	4.210E+13	0.0	0.0! COM
EXPERTS			
59. $\text{NCO} + \text{OH} = \text{NO} + \text{CO} + \text{H}$	1.000E+13	0.0	0.0
60. $\text{NCO} + \text{H}_2 = \text{HNCO} + \text{H}$	8.600E+12	0.0	9000.0
61. $\text{NCO} + \text{N} = \text{N}_2 + \text{CO}$	2.000E+13	0.0	0.0
62. $\text{NCO} + \text{NO} = \text{N}_2\text{O} + \text{CO}$	1.000E+13	0.0	-390.0
63. $\text{HOCN} + \text{H} = \text{HNCO} + \text{H}$	1.000E+13	0.0	0.0
64. $\text{HCNO} + \text{H} \Rightarrow \text{HCN} + \text{OH}$	5.000E+13	0.0	12000.0
65. $\text{HNCO} + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{CO}$	2.000E+13	0.0	3000.0
66. $\text{C}_2\text{N}_2 + \text{O} = \text{NCO} + \text{CN}$	4.600E+12	0.0	8880.0
67. $\text{C}_2\text{N}_2 + \text{OH} = \text{HOCN} + \text{CN}$	1.900E+11	0.0	2900.0
68. $\text{C} + \text{NO} = \text{CN} + \text{O}$	1.000E+14	0.0	0.0! WEST
69. $\text{C} + \text{N}_2\text{O} = \text{CN} + \text{NO}$	1.000E+13	0.0	0.0
70. $\text{CH} + \text{NO} = \text{HCN} + \text{O}$	1.100E+14	0.0	0.0
71. $\text{CH} + \text{N}_2 = \text{HCN} + \text{N}$	2.500E+11	0.0	13600.0! NBS
72. $\text{CH} + \text{NH}_2 = \text{HCN} + \text{H} + \text{H}$	3.000E+13	0.0	0.0
73. $\text{CH} + \text{NH} = \text{HCN} + \text{H}$	5.000E+13	0.0	0.0
74. $\text{CH} + \text{N} = \text{CN} + \text{H}$	1.300E+13	0.0	0.0
75. $\text{CH}_2 + \text{NO} \Rightarrow \text{HCNO} + \text{H}$	1.400E+12	0.0	-1100.0
76. $\text{CH}_2 + \text{N}_2 = \text{HCN} + \text{NH}$	1.000E+13	0.0	74000.0
77. $\text{CH}_2 + \text{NH} = \text{HCN} + \text{H} + \text{H}$	3.000E+13	0.0	0.0
78. $\text{CH}_2 + \text{N} = \text{HCN} + \text{H}$	5.000E+13	0.0	0.0
79. $\text{CH}_3 + \text{N} = \text{HCN} + \text{H} + \text{H}$	5.000E+13	0.0	0.0
80. $\text{CH}_4 + \text{N} = \text{NH} + \text{CH}_3$	1.000E+13	0.0	24000.0
81. END			

3/ GRI-Mech Version 3.0 7/30/99 CHEMKIN

53 espèces, 337 réactions EDC FR-ED GRI-Mech Version 3.0 7/30/99 CHEMKIN-II

http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/ or through <http://www.gri.org>, under 'Basic Research',

ELEMENTS

O H C N AR END

SPECIES

H2 H O O2 OH H2O HO2 H2O2
 C CH CH2 CH2(S) CH3 CH4 CO CO2
 HCO CH2O CH2OH CH3O CH3OH C2H C2H2 C2H3
 C2H4 C2H5 C2H6 HCCO CH2CO HCCOH N NH
 NH2 NH3 NNH NO NO2 N2O HNO CN
 HCN H2CN HCNN HCNO HOCN HNCO NCO N2
 AR C3H7 C3H8 CH2CHO CH3CHO END

THERMO Insert GRI-Mech thermodynamics here or use in default file END

REACTIONS

1	2O+M<=>O2+M	1.200E+17	-1.000	.00
2	H2/ 2.40/ H2O/15.40/ CH4/ 2.00/ CO/ 1.75/ CO2/ 3.60/ C2H6/ 3.00/ AR/ .83/			
3	O+H+M<=>OH+M	5.000E+17	-1.000	.00
4	H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1,50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
5	O+H2<=>H+OH	3.870E+04	2.700	6260.00
6	O+HO2<=>OH+O2	2.000E+13	.000	.00
7	O+H2O2<=>OH+HO2	9.630E+06	2.000	4000.00
8	O+CH<=>H+CO	5.700E+13	.000	.00
9	O+CH2<=>H+HCO	8.000E+13	.000	.00
10	O+CH2(S)<=>H2+CO	1,500E+13	.000	.00
11	O+CH2(S)<=>H+HCO	1,500E+13	.000	.00
12	O+CH3<=>H+CH2O	5.060E+13	.000	.00
13	O+CH4<=>OH+CH3	1.020E+09	1,500	8600.00
14	O+CO(+M) <=>CO2(+M)	1.800E+10	.000	2385.00
15	LOW/ 6.020E+14 .000 3000.00/			
16	H2/2.00/ O2/6.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1,50/ CO2/3.50/ C2H6/3.00/ AR/ .50/			
17	O+HCO<=>OH+CO	3.000E+13	.000	.00
18	O+HCO<=>H+CO2	3.000E+13	.000	.00
19	O+CH2O<=>OH+HCO	3.900E+13	.000	3540.00
20	O+CH2OH<=>OH+CH2O	1.000E+13	.000	.00
21	O+CH3O<=>OH+CH2O	1.000E+13	.000	.00
22	O+CH3OH<=>OH+CH2OH	3.880E+05	2.500	3100.00
23	O+CH3OH<=>OH+CH3O	1.300E+05	2.500	5000.00
24	O+C2H<=>CH+CO	5.000E+13	.000	.00
25	O+C2H2<=>H+HCCO	1.350E+07	2.000	1900.00
26	O+C2H2<=>OH+C2H	4.600E+19	-1.410	28950.00
27	O+C2H2<=>CO+CH2	6.940E+06	2.000	1900.00
28	O+C2H3<=>H+CH2CO	3.000E+13	.000	.00
29	O+C2H4<=>CH3+HCO	1.250E+07	1.830	220.00
30	O+C2H5<=>CH3+CH2O	2.240E+13	.000	.00
31	O+C2H6<=>OH+C2H5	8.980E+07	1.920	5690.00

32	O+HCCO<=>H+2CO	1.000E+14	.000	.00
33	O+CH2CO<=>OH+HCCO	1.000E+13	.000	8000.00
34	O+CH2CO<=>CH2+CO2	1.750E+12	.000	1350.00
35	O2+CO<=>O+CO2	2.500E+12	.000	47800.00
36	O2+CH2O<=>HO2+HCO	1.000E+14	.000	40000.00
37	H+O2+M<=>HO2+M	2.800E+18	-.860	.00
38	O2/ .00/ H2O/ .00/ CO/ .75/ CO2/1,50/ C2H6/1,50/ N2/ .00/ AR/ .00/			
39	H+2O2<=>HO2+O2	2.080E+19	-1.240	.00
40	H+O2+H2O<=>HO2+H2O	11.26E+18	-.760	.00
41	H+O2+N2<=>HO2+N2	2.600E+19	-1.240	.00
42	H+O2+AR<=>HO2+AR	7.000E+17	-.800	.00
43	H+O2<=>O+OH	2.650E+16	-.6707	17041.00
44	2H+M<=>H2+M	1.000E+18	-1.000	.00
45	H2/ .00/ H2O/ .00/ CH4/2.00/ CO2/ .00/ C2H6/3.00/ AR/ .63/			
46	2H+H2<=>2H2	9.000E+16	-.600	.00
47	2H+H2O<=>H2+H2O	6.000E+19	-1.250	.00
48	2H+CO2<=>H2+CO2	5.500E+20	-2.000	.00
49	H+OH+M<=>H2O+M	2.200E+22	-2.000	.00
50	H2/ .73/ H2O/3.65/ CH4/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .38/			
51	H+HO2<=>O+H2O	3.970E+12	.000	671.00
52	H+HO2<=>O2+H2	4.480E+13	.000	1068.00
53	H+HO2<=>2OH	0.840E+14	.000	635.00
54	H+H2O2<=>HO2+H2	1.210E+07	2.000	5200.00
55	H+H2O2<=>OH+H2O	1.000E+13	.000	3600.00
56	H+CH<=>C+H2	1.650E+14	.000	.00
57	H+CH2(+M) <=>CH3(+M)	6.000E+14	.000	.00
58	LOW / 1.040E+26 -2.760 1600.00/			
59	TROE/ .5620 91.00 5836.00 8552.00/			
60	H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1,50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
61	H+CH2(S)<=>CH+H2	3.000E+13	.000	.00
62	H+CH3(+M) <=>CH4(+M)	13.90E+15	-.534	536.00
63	LOW / 2.620E+33 -4.760 2440.00/			
64	TROE/ .7830 74.00 2941.00 6964.00 /			
65	H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/3.00/ CO/1,50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
66	H+CH4<=>CH3+H2	6.600E+08	1.620	10840.00
67	H+HCO(+M) <=>CH2O(+M)	1.090E+12	.480	-260.00
68	LOW / 2.470E+24 -2.570 425.00/			
69	TROE/ .7824 271.00 2755.00 6570.00 /			
70	H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1,50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
71	H+HCO<=>H2+CO	7.340E+13	.000	.00
72	H+CH2O(+M) <=>CH2OH(+M)	5.400E+11	.454	3600.00
73	LOW / 1.270E+32 -4.820 6530.00/			
74	TROE/ .7187 103.00 1291.00 4160.00 /			
75	H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1,50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/			
76	H+CH2O(+M) <=>CH3O(+M)	5.400E+11	.454	2600.00
77	LOW / 2.200E+30 -4.800 5560.00/			
78	TROE/ .7580 94.00 1555.00 4200.00 /			
79	H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1,50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/			
80	H+CH2O<=>HCO+H2	5.740E+07	1.900	2742.00

81	H+CH ₂ OH(+M) <=>CH ₃ OH(+M)	1.055E+12	.500	86.00
82	LOW / 4.360E+31 -4.650 5080.00/			
83	TROE/ .600 100.00 90000.0 10000.0 /			
84	H ₂ /2.00/ H ₂ O/6.00/ CH ₄ /2.00/ CO/1,50/ CO ₂ /2.00/ C ₂ H ₆ /3.00/			
85	H+CH ₂ OH<=>H ₂ +CH ₂ O	2.000E+13	.000	.00
86	H+CH ₂ OH<=>OH+CH ₃	1.650E+11	.650	-284.00
87	H+CH ₂ OH<=>CH ₂ (S)+H ₂ O	3.280E+13	-.090	610.00
88	H+CH ₃ O(+M) <=>CH ₃ OH(+M)	2.430E+12	.515	50.00
89	LOW / 4.660E+41 -7.440 14080.0/			
90	TROE/ .700 100.00 90000.0 10000.00 /			
91	H ₂ /2.00/ H ₂ O/6.00/ CH ₄ /2.00/ CO/1,50/ CO ₂ /2.00/ C ₂ H ₆ /3.00/			
92	H+CH ₃ O<=>H+CH ₂ OH	4.150E+07	1.630	1924.00
93	H+CH ₃ O<=>H ₂ +CH ₂ O	2.000E+13	.000	.00
94	H+CH ₃ O<=>OH+CH ₃	1,500E+12	.500	-110.00
95	H+CH ₃ O<=>CH ₂ (S)+H ₂ O	2.620E+14	-.230	1070.00
96	H+CH ₃ OH<=>CH ₂ OH+H ₂	1.700E+07	2.100	4870.00
97	H+CH ₃ OH<=>CH ₃ O+H ₂	4.200E+06	2.100	4870.00
98	H+C ₂ H(+M) <=>C ₂ H ₂ (+M)	1.000E+17	-1.000	.00
99	LOW / 3.750E+33 -4.800 1900.00/			
100	TROE/ .6464 132.00 1315.00 5566.00 /			
101	H ₂ /2.00/ H ₂ O/6.00/ CH ₄ /2.00/ CO/1,50/ CO ₂ /2.00/ C ₂ H ₆ /3.00/ AR/ .70/			
102	H+C ₂ H ₂ (+M) <=>C ₂ H ₃ (+M)	5.600E+12	.000	2400.00
103	LOW / 3.800E+40 -7.270 7220.00/			
104	TROE/ .7507 98.50 1302.00 4167.00 /			
105	H ₂ /2.00/ H ₂ O/6.00/ CH ₄ /2.00/ CO/1,50/ CO ₂ /2.00/ C ₂ H ₆ /3.00/ AR/ .70/			
106	H+C ₂ H ₃ (+M) <=>C ₂ H ₄ (+M)	6.080E+12	.270	280.00
107	LOW / 1.400E+30 -3.860 3320.00/			
108	TROE/ .7820 207.50 2663.00 6095.00 /			
109	H ₂ /2.00/ H ₂ O/6.00/ CH ₄ /2.00/ CO/1,50/ CO ₂ /2.00/ C ₂ H ₆ /3.00/ AR/ .70/			
110	H+C ₂ H ₃ <=>H ₂ +C ₂ H ₂	3.000E+13	.000	.00
111	H+C ₂ H ₄ (+M) <=>C ₂ H ₅ (+M)	0,540E+12	.454	1820.00
112	LOW / 0.600E+42 -7.620 6970.00/			
113	TROE/ .9753 210.00 984.00 4374.00 /			
114	H ₂ /2.00/ H ₂ O/6.00/ CH ₄ /2.00/ CO/1,50/ CO ₂ /2.00/ C ₂ H ₆ /3.00/ AR/ .70/			
115	H+C ₂ H ₄ <=>C ₂ H ₃ +H ₂	1.325E+06	2.530	12240.00
116	H+C ₂ H ₅ (+M) <=>C ₂ H ₆ (+M)	5.210E+17	-.990	1580.00
117	LOW / 1.990E+41 -7.080 6685.00/			
118	TROE/ .8422 125.00 2219.00 6882.00 /			
119	H ₂ /2.00/ H ₂ O/6.00/ CH ₄ /2.00/ CO/1,50/ CO ₂ /2.00/ C ₂ H ₆ /3.00/ AR/ .70/			
120	H+C ₂ H ₅ <=>H ₂ +C ₂ H ₄	2.000E+12	.000	.00
121	H+C ₂ H ₆ <=>C ₂ H ₅ +H ₂	1.150E+08	1.900	7530.00
122	H+HCCO<=>CH ₂ (S)+CO	1.000E+14	.000	.00
123	H+CH ₂ CO<=>HCCO+H ₂	5.000E+13	.000	8000.00
124	H+CH ₂ CO<=>CH ₃ +CO	1.130E+13	.000	3428.00
125	H+HCCOH<=>H+CH ₂ CO	1.000E+13	.000	.00
126	H ₂ +CO(+M) <=>CH ₂ O(+M)	4.300E+07	1,500	79600.00
127	LOW / 5.070E+27 -3.420 84350.00/			
128	TROE/ .9320 197.00 1540.00 10300.00 /			
129	H ₂ /2.00/ H ₂ O/6.00/ CH ₄ /2.00/ CO/1,50/ CO ₂ /2.00/ C ₂ H ₆ /3.00/ AR/ .70/			

130	OH+H2<=>H+H2O	2.160E+08	1,510	3430.00
131	2OH(+M) <=>H2O2(+M)	7.400E+13	-.370	.00
132	LOW / 2.300E+18	-.900	-1700.00/	
133	TROE/ .7346	94.00	1756.00	5182.00 /
134	H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1,50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
135	2OH<=>O+H2O	3.570E+04	2.400	-2110.00
136	OH+HO2<=>O2+H2O	1.450E+13	.000	-500.00
137	DUPLICATE			
138	OH+H2O2<=>HO2+H2O	2.000E+12	.000	427.00
139	DUPLICATE			
140	OH+H2O2<=>HO2+H2O	1.700E+18	.000	29410.00
141	DUPLICATE			
142	OH+C<=>H+CO	5.000E+13	.000	.00
143	OH+CH<=>H+HCO	3.000E+13	.000	.00
144	OH+CH2<=>H+CH2O	2.000E+13	.000	.00
145	OH+CH2<=>CH+H2O	1.130E+07	2.000	3000.00
146	OH+CH2(S)<=>H+CH2O	3.000E+13	.000	.00
147	OH+CH3(+M) <=>CH3OH(+M)	2.790E+18	-1.430	1330.00
148	LOW / 4.000E+36	-5.920	3140.00/	
149	TROE/ .4120	195.0	5900.00	6394.00/
150	H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1,50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/			
151	OH+CH3<=>CH2+H2O	5.600E+07	1.600	5420.00
152	OH+CH3<=>CH2(S)+H2O	6.440E+17	-1.340	1417.00
153	OH+CH4<=>CH3+H2O	1.000E+08	1.600	3120.00
154	OH+CO<=>H+CO2	4.760E+07	1.228	70.00
155	OH+HCO<=>H2O+CO	5.000E+13	.000	.00
156	OH+CH2O<=>HCO+H2O	3.430E+09	1.180	-447.00
157	OH+CH2OH<=>H2O+CH2O	5.000E+12	.000	.00
158	OH+CH3O<=>H2O+CH2O	5.000E+12	.000	.00
159	OH+CH3OH<=>CH2OH+H2O	1.440E+06	2.000	-840.00
160	OH+CH3OH<=>CH3O+H2O	6.300E+06	2.000	1500.00
161	OH+C2H<=>H+HCCO	2.000E+13	.000	.00
162	OH+C2H2<=>H+CH2CO	2.180E-04	4.500	-1000.00
163	OH+C2H2<=>H+HCCOH	5.040E+05	2.300	13500.00
164	OH+C2H2<=>C2H+H2O	3.370E+07	2.000	14000.00
165	OH+C2H2<=>CH3+CO	4.830E-04	4.000	-2000.00
166	OH+C2H3<=>H2O+C2H2	5.000E+12	.000	.00
167	OH+C2H4<=>C2H3+H2O	3.600E+06	2.000	2500.00
168	OH+C2H6<=>C2H5+H2O	3.540E+06	2.120	870.00
169	OH+CH2CO<=>HCCO+H2O	7.500E+12	.000	2000.00
170	2HO2<=>O2+H2O2	1.300E+11	.000	-1630.00
171	DUPLICATE			
172	2HO2<=>O2+H2O2	4.200E+14	.000	12000.00
173	DUPLICATE			
174	HO2+CH2<=>OH+CH2O	2.000E+13	.000	.00
175	HO2+CH3<=>O2+CH4	1.000E+12	.000	.00
176	HO2+CH3<=>OH+CH3O	3.780E+13	.000	.00
177	HO2+CO<=>OH+CO2	1,500E+14	.000	23600.00
178	HO2+CH2O<=>HCO+H2O2	5.600E+06	2.000	12000.00

179	C+O2<=>O+CO	5.800E+13	.000	576.00
180	C+CH2<=>H+C2H	5.000E+13	.000	.00
181	C+CH3<=>H+C2H2	5.000E+13	.000	.00
182	CH+O2<=>O+HCO	6.710E+13	.000	.00
183	CH+H2<=>H+CH2	1.080E+14	.000	3110.00
184	CH+H2O<=>H+CH2O	5.710E+12	.000	-755.00
185	CH+CH2<=>H+C2H2	4.000E+13	.000	.00
186	CH+CH3<=>H+C2H3	3.000E+13	.000	.00
187	CH+CH4<=>H+C2H4	6.000E+13	.000	.00
188	CH+CO(+M) <=>HCCO(+M)	5.000E+13	.000	.00
189	LOW / 2.690E+28 -3.740 1936.00/			
190	TROE/ .5757 237.00 1652.00 5069.00 /			
191	H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1,50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
192	CH+CO2<=>HCO+CO	1.900E+14	.000	15792.00
193	CH+CH2O<=>H+CH2CO	9.460E+13	.000	-515.00
194	CH+HCCO<=>CO+C2H2	5.000E+13	.000	.00
195	CH2+O2=>OH+H+CO	5.000E+12	.000	1500.00
196	CH2+H2<=>H+CH3	5.000E+05	2.000	7230.00
197	2CH2<=>H2+C2H2	1.600E+15	.000	11944.00
198	CH2+CH3<=>H+C2H4	4.000E+13	.000	.00
199	CH2+CH4<=>2CH3	2.460E+06	2.000	8270.00
200	CH2+CO(+M) <=>CH2CO(+M)	8.100E+11	.500	4510.00
201	LOW / 2.690E+33 -5.110 7095.00/			
202	TROE/ .5907 275.00 1226.00 5185.00 /			
203	H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1,50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
204	CH2+HCCO<=>C2H3+CO	3.000E+13	.000	.00
205	CH2(S)+N2<=>CH2+N2	1,500E+13	.000	600.00
206	CH2(S)+AR<=>CH2+AR	9.000E+12	.000	600.00
207	CH2(S)+O2<=>H+OH+CO	2.800E+13	.000	.00
208	CH2(S)+O2<=>CO+H2O	1.200E+13	.000	.00
209	CH2(S)+H2<=>CH3+H	7.000E+13	.000	.00
210	CH2(S)+H2O(+M) <=>CH3OH(+M)	4.820E+17	-1.160	1145.00
211	LOW / 1.880E+38 -6.360 5040.00/			
212	TROE/ .6027 208.00 3922.00 10180.0 /			
213	H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1,50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/			
214	CH2(S)+H2O<=>CH2+H2O	3.000E+13	.000	.00
215	CH2(S)+CH3<=>H+C2H4	1.200E+13	.000	-570.00
216	CH2(S)+CH4<=>2CH3	1.600E+13	.000	-570.00
217	CH2(S)+CO<=>CH2+CO	9.000E+12	.000	.00
218	CH2(S)+CO2<=>CH2+CO2	7.000E+12	.000	.00
219	CH2(S)+CO2<=>CO+CH2O	1.400E+13	.000	.00
220	CH2(S)+C2H6<=>CH3+C2H5	4.000E+13	.000	-550.00
221	CH3+O2<=>O+CH3O	3.560E+13	.000	30480.00
222	CH3+O2<=>OH+CH2O	2.310E+12	.000	20315.00
223	CH3+H2O2<=>HO2+CH4	2.450E+04	2.470	5180.00
224	2CH3(+M) <=>C2H6(+M)	6.770E+16	-1.180	654.00
225	LOW / 3.400E+41 -7.030 2762.00/			
226	TROE/ .6190 73.20 1180.00 9999.00 /			
227	H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1,50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			

228	2CH3<=>H+C2H5	6.840E+12	.100	10600.00
229	CH3+HCO<=>CH4+CO	2.648E+13	.000	.00
230	CH3+CH2O<=>HCO+CH4	3.320E+03	2.810	5860.00
231	CH3+CH3OH<=>CH2OH+CH4	3.000E+07	1,500	9940.00
232	CH3+CH3OH<=>CH3O+CH4	1.000E+07	1,500	9940.00
233	CH3+C2H4<=>C2H3+CH4	2.270E+05	2.000	9200.00
234	CH3+C2H6<=>C2H5+CH4	6.140E+06	1.740	10450.00
235	HCO+H2O<=>H+CO+H2O	1,500E+18	-1.000	17000.00
236	HCO+M<=>H+CO+M	1.870E+17	-1.000	17000.00
237	H2/2.00/ H2O/ .00/ CH4/2.00/ CO/1,50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/			
238	HCO+O2<=>HO2+CO	13.45E+12	.000	400.00
239	CH2OH+O2<=>HO2+CH2O	1.800E+13	.000	900.00
240	CH3O+O2<=>HO2+CH2O	4.280E-13	7.600	-3530.00
241	C2H+O2<=>HCO+CO	1.000E+13	.000	-755.00
242	C2H+H2<=>H+C2H2	5.680E+10	0.900	1993.00
243	C2H3+O2<=>HCO+CH2O	4.580E+16	-1.390	1015.00
244	C2H4(+M) <=>H2+C2H2(+M)	8.000E+12	.440	86770.00
245	LOW / 1,580E+51 -9.300 97800.00/			
246	TROE/ .7345 180.00 1035.00 5417.00 /			
247	H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1,50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
248	C2H5+O2<=>HO2+C2H4	8.400E+11	.000	3875.00
249	HCCO+O2<=>OH+2CO	3.200E+12	.000	854.00
250	2HCCO<=>2CO+C2H2	1.000E+13	.000	.00
251	N+NO<=>N2+O	2.700E+13	.000	355.00
252	N+O2<=>NO+O	9.000E+09	1.000	6500.00
253	N+OH<=>NO+H	3.360E+13	.000	385.00
254	N2O+O<=>N2+O2	1.400E+12	.000	10810.00
255	N2O+O<=>2NO	2.900E+13	.000	23150.00
256	N2O+H<=>N2+OH	3.870E+14	.000	18880.00
257	N2O+OH<=>N2+HO2	2.000E+12	.000	21060.00
258	N2O(+M) <=>N2+O(+M)	7.910E+10	.000	56020.00
259	LOW / 6.370E+14 .000 56640.00/			
260	H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1,50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .625/			
261	HO2+NO<=>NO2+OH	2.110E+12	.000	-480.00
262	NO+O+M<=>NO2+M	1.060E+20	-1.410	.00
263	H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1,50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
264	NO2+O<=>NO+O2	3.900E+12	.000	-240.00
265	NO2+H<=>NO+OH	1.320E+14	.000	360.00
266	NH+O<=>NO+H	4.000E+13	.000	.00
267	NH+H<=>N+H2	3.200E+13	.000	330.00
268	NH+OH<=>HNO+H	2.000E+13	.000	.00
269	NH+OH<=>N+H2O	2.000E+09	1.200	.00
270	NH+O2<=>HNO+O	4.610E+05	2.000	6500.00
271	NH+O2<=>NO+OH	1.280E+06	1,500	100.00
272	NH+N<=>N2+H	1,500E+13	.000	.00
273	NH+H2O<=>HNO+H2	2.000E+13	.000	13850.00
274	NH+NO<=>N2+OH	2.160E+13	-.230	.00
275	NH+NO<=>N2O+H	3.650E+14	-.450	.00
276	NH2+O<=>OH+NH	3.000E+12	.000	.00

277	NH ₂ +O<=>H+HNO	3.900E+13	.000	.00
278	NH ₂ +H<=>NH+H ₂	4.000E+13	.000	3650.00
279	NH ₂ +OH<=>NH+H ₂ O	9.000E+07	1,500	-460.00
280	NNH<=>N ₂ +H	3.300E+08	.000	.00
281	NNH+M<=>N ₂ +H+M	1.300E+14	-.110	4980.00
282	H ₂ /2.00/ H ₂ O/6.00/ CH ₄ /2.00/ CO/1,50/ CO ₂ /2.00/ C ₂ H ₆ /3.00/ AR/ .70/			
283	NNH+O ₂ <=>HO ₂ +N ₂	5.000E+12	.000	.00
284	NNH+O<=>OH+N ₂	2.500E+13	.000	.00
285	NNH+O<=>NH+NO	7.000E+13	.000	.00
286	NNH+H<=>H ₂ +N ₂	5.000E+13	.000	.00
287	NNH+OH<=>H ₂ O+N ₂	2.000E+13	.000	.00
288	NNH+CH ₃ <=>CH ₄ +N ₂	2.500E+13	.000	.00
289	H+NO+M<=>HNO+M	4.480E+19	-1.320	740.00
290	H ₂ /2.00/ H ₂ O/6.00/ CH ₄ /2.00/ CO/1,50/ CO ₂ /2.00/ C ₂ H ₆ /3.00/ AR/ .70/			
291	HNO+O<=>NO+OH	2.500E+13	.000	.00
292	HNO+H<=>H ₂ +NO	9.000E+11	.720	660.00
293	HNO+OH<=>NO+H ₂ O	1.300E+07	1.900	-950.00
294	HNO+O ₂ <=>HO ₂ +NO	1.000E+13	.000	13000.00
295	CN+O<=>CO+N	7.700E+13	.000	.00
296	CN+OH<=>NCO+H	4.000E+13	.000	.00
297	CN+H ₂ O<=>HCN+OH	8.000E+12	.000	7460.00
298	CN+O ₂ <=>NCO+O	6.140E+12	.000	-440.00
299	CN+H ₂ <=>HCN+H	2.950E+05	2.450	2240.00
300	NCO+O<=>NO+CO	2.350E+13	.000	.00
301	NCO+H<=>NH+CO	5.400E+13	.000	.00
302	NCO+OH<=>NO+H+CO	0.250E+13	.000	.00
303	NCO+N<=>N ₂ +CO	2.000E+13	.000	.00
304	NCO+O ₂ <=>NO+CO ₂	2.000E+12	.000	20000.00
305	NCO+M<=>N+CO+M	3.100E+14	.000	54050.00
306	H ₂ /2.00/ H ₂ O/6.00/ CH ₄ /2.00/ CO/1,50/ CO ₂ /2.00/ C ₂ H ₆ /3.00/ AR/ .70/			
307	NCO+NO<=>N ₂ O+CO	1.900E+17	-1,520	740.00
308	NCO+NO<=>N ₂ +CO ₂	3.800E+18	-2.000	800.00
309	HCN+M<=>H+CN+M	1.040E+29	-3.300	126600.00
310	H ₂ /2.00/ H ₂ O/6.00/ CH ₄ /2.00/ CO/1,50/ CO ₂ /2.00/ C ₂ H ₆ /3.00/ AR/ .70/			
311	HCN+O<=>NCO+H	2.030E+04	2.640	4980.00
312	HCN+O<=>NH+CO	5.070E+03	2.640	4980.00
313	HCN+O<=>CN+OH	3.910E+09	1,580	26600.00
314	HCN+OH<=>HOCN+H	1.100E+06	2.030	13370.00
315	HCN+OH<=>HNCO+H	4.400E+03	2.260	6400.00
316	HCN+OH<=>NH ₂ +CO	1.600E+02	2.560	9000.00
317	H+HCN(+M) <=>H ₂ CN(+M)	3.300E+13	.000	.00
318	LOW / 1.400E+26 -3.400 1900.00/			
319	H ₂ /2.00/ H ₂ O/6.00/ CH ₄ /2.00/ CO/1,50/ CO ₂ /2.00/ C ₂ H ₆ /3.00/ AR/ .70/			
320	H ₂ CN+N<=>N ₂ +CH ₂	6.000E+13	.000	400.00
321	C+N ₂ <=>CN+N	6.300E+13	.000	46020.00
322	CH+N ₂ <=>HCN+N	3.120E+09	0.880	20130.00
323	CH+N ₂ (+M) <=>HCNN(+M)	3.100E+12	.150	.00
324	LOW / 1.300E+25 -3.160 740.00/			
325	TROE/ .6670 235.00 2117.00 4536.00 /			

326	H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1,50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ 1.0/			
327	CH2+N2<=>HCN+NH	1.000E+13	.000	74000.00
328	CH2(S)+N2<=>NH+HCN	1.000E+11	.000	65000.00
329	C+NO<=>CN+O	1.900E+13	.000	.00
330	C+NO<=>CO+N	2.900E+13	.000	.00
331	CH+NO<=>HCN+O	4.100E+13	.000	.00
332	CH+NO<=>H+NCO	1.620E+13	.000	.00
333	CH+NO<=>N+HCO	2.460E+13	.000	.00
334	CH2+NO<=>H+HNCO	3.100E+17	-1.380	1270.00
335	CH2+NO<=>OH+HCN	2.900E+14	-.690	760.00
336	CH2+NO<=>H+HCNO	3.800E+13	-.360	580.00
337	CH2(S)+NO<=>H+HNCO	3.100E+17	-1.380	1270.00
338	CH2(S)+NO<=>OH+HCN	2.900E+14	-.690	760.00
339	CH2(S)+NO<=>H+HCNO	3.800E+13	-.360	580.00
340	CH3+NO<=>HCN+H2O	9.600E+13	.000	28800.00
341	CH3+NO<=>H2CN+OH	1.000E+12	.000	21750.00
342	HCNN+O<=>CO+H+N2	2.200E+13	.000	.00
343	HCNN+O<=>HCN+NO	2.000E+12	.000	.00
344	HCNN+O2<=>O+HCO+N2	1.200E+13	.000	.00
345	HCNN+OH<=>H+HCO+N2	1.200E+13	.000	.00
346	HCNN+H<=>CH2+N2	1.000E+14	.000	.00
347	HNCO+O<=>NH+CO2	9.800E+07	1.410	8500.00
348	HNCO+O<=>HNO+CO	1,500E+08	1,570	44000.00
349	HNCO+O<=>NCO+OH	2.200E+06	2.110	11400.00
350	HNCO+H<=>NH2+CO	2.250E+07	1.700	3800.00
351	HNCO+H<=>H2+NCO	1.050E+05	2.500	13300.00
352	HNCO+OH<=>NCO+H2O	3.300E+07	1,500	3600.00
353	HNCO+OH<=>NH2+CO2	3.300E+06	1,500	3600.00
354	HNCO+M<=>NH+CO+M	1.180E+16	.000	84720.00
355	H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1,50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
356	HCNO+H<=>H+HNCO	2.100E+15	-.690	2850.00
357	HCNO+H<=>OH+HCN	2.700E+11	.180	2120.00
358	HCNO+H<=>NH2+CO	1.700E+14	-.750	2890.00
359	HOCN+H<=>H+HNCO	2.000E+07	2.000	2000.00
360	HCCO+NO<=>HCNO+CO	0.900E+13	.000	.00
361	CH3+N<=>H2CN+H	6.100E+14	-.310	290.00
362	CH3+N<=>HCN+H2	3.700E+12	.150	-90.00
363	NH3+H<=>NH2+H2	5.400E+05	2.400	9915.00
364	NH3+OH<=>NH2+H2O	5.000E+07	1.600	955.00
365	NH3+O<=>NH2+OH	9.400E+06	1.940	6460.00
366	NH+CO2<=>HNO+CO	1.000E+13	.000	14350.00
367	CN+NO2<=>NCO+NO	6.160E+15	-0.752	345.00
368	NCO+NO2<=>N2O+CO2	3.250E+12	.000	-705.00
369	N+CO2<=>NO+CO	3.000E+12	.000	11300.00
370	O+CH3=>H+H2+CO	3.370E+13	.000	.00
371	O+C2H4<=>H+CH2CHO	6.700E+06	1.830	220.00
372	O+C2H5<=>H+CH3CHO	1.096E+14	.000	.00
373	OH+HO2<=>O2+H2O	0,500E+16	.000	17330.00
374	DUPLICATE			

375	OH+CH3=>H2+CH2O	8.000E+09	.500	-1755.00
376	CH+H2(+M) <=>CH3(+M)	1.970E+12	.430	-370.00
377	LOW/ 4.820E+25 -2.80 590.0 /			
378	TROE/ .578 122.0 2535.0 9365.0 /			
379	H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1,50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
380	CH2+O2=>2H+CO2	5.800E+12	.000	1500.00
381	CH2+O2<=>O+CH2O	2.400E+12	.000	1500.00
382	CH2+CH2=>2H+C2H2	2.000E+14	.000	10989.00
383	CH2(S)+H2O=>H2+CH2O	6.820E+10	.250	-935.00
384	C2H3+O2<=>O+CH2CHO	3.030E+11	.290	11.00
385	C2H3+O2<=>HO2+C2H2	1.337E+06	1.610	-384.00
386	O+CH3CHO<=>OH+CH2CHO	2.920E+12	.000	1808.00
387	O+CH3CHO=>OH+CH3+CO	2.920E+12	.000	1808.00
388	O2+CH3CHO=>HO2+CH3+CO	3.010E+13	.000	39150.00
389	H+CH3CHO<=>CH2CHO+H2	2.050E+09	1.160	2405.00
390	H+CH3CHO=>CH3+H2+CO	2.050E+09	1.160	2405.00
391	OH+CH3CHO=>CH3+H2O+CO	2.343E+10	0.730	-1113.00
392	HO2+CH3CHO=>CH3+H2O2+CO	3.010E+12	.000	11923.00
393	CH3+CH3CHO=>CH3+CH4+CO	2.720E+06	1.770	5920.00
394	H+CH2CO(+M) <=>CH2CHO(+M)	4.865E+11	0.422	-1755.00
395	LOW/ 1.012E+42 -7.63 3854.0/			
396	TROE/ 0.465 201.0 1773.0 5333.0 /			
397	H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1,50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
398	O+CH2CHO=>H+CH2+CO2	1,500E+14	.000	.00
399	O2+CH2CHO=>OH+CO+CH2O	1.810E+10	.000	.00
400	O2+CH2CHO=>OH+2HCO	2.350E+10	.000	.00
401	H+CH2CHO<=>CH3+HCO	2.200E+13	.000	.00
402	H+CH2CHO<=>CH2CO+H2	1.100E+13	.000	.00
403	OH+CH2CHO<=>H2O+CH2CO	1.200E+13	.000	.00
404	OH+CH2CHO<=>HCO+CH2OH	3.010E+13	.000	.00
405	CH3+C2H5(+M) <=>C3H8(+M)	.9430E+13	.000	.00
406	LOW/ 2.710E+74 -16.82 13065.0 /			
407	TROE/ .1527 291.0 2742.0 7748.0 /			
408	H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1,50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
409	O+C3H8<=>OH+C3H7	1.930E+05	2.680	3716.00
410	H+C3H8<=>C3H7+H2	1.320E+06	2.540	6756.00
411	OH+C3H8<=>C3H7+H2O	3.160E+07	1.800	934.00
412	C3H7+H2O2<=>HO2+C3H8	3.780E+02	2.720	1500.00
413	CH3+C3H8<=>C3H7+CH4	0.903E+00	3.650	7154.00
414	CH3+C2H4(+M) <=>C3H7(+M)	2.550E+06	1.600	5700.00
415	LOW/ 3.00E+63 -14.6 18170. /			
416	TROE/ .1894 277.0 8748.0 7891.0 /			
417	H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1,50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
418	O+C3H7<=>C2H5+CH2O	9.640E+13	.000	.00
419	H+C3H7(+M) <=>C3H8(+M)	3.613E+13	.000	.00
420	LOW/ 4.420E+61 -13.545 11357.0/			
421	TROE/ .315 369.0 3285.0 6667.0 /			
422	H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1,50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
423	H+C3H7<=>CH3+C2H5	4.060E+06	2.190	890.00

424	OH+C3H7<=>C2H5+CH2OH	2.410E+13	.000	.00
425	HO2+C3H7<=>O2+C3H8	2.550E+10	0.255	-943.00
426	HO2+C3H7=>OH+C2H5+CH2O	2.410E+13	.000	.00
427	CH3+C3H7<=>2C2H5	1.927E+13	-0.320	.00
428	END			
429				