

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE

Spécialité : Optique et Lasers – Physico-Chimie – Atmosphère

par

Moïse CROCHET

Adéquation moteurs propres-carburants en
combustion homogène. Etude expérimentale en
machine à compression rapide et modélisation de
carburants modèles types gazoles en milieu
ultra-pauvre

Soutenue le 12 décembre 2008 devant le jury composé de :

F. BATTIN-LECLERC	Directrice de Recherche CNRS - Nancy	Rapporteure
N. CHAUMEIX	Chargée de Recherche CNRS, HDR - Orléans	Rapporteure
G. PENGLOAN	Ingénieur PSA Peugeot Citroën	Examinatrice
P. DAGAUT	Directeur de Recherche CNRS - Orléans	Examineur
P. MANUELLI	Ingénieur TOTAL	Examineur
M. RIBAUOUR	Maître de Conférences, HDR - Lille 1	Examineur
J.-F. PAUWELS	Professeur de l'Université de Lille 1	Président du jury
R. MINETTI	Professeur de l'Université d'Artois	Directeur de thèse

Remerciements

Cette thèse s'est déroulée au laboratoire de Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère de l'Université de Lille 1 et c'est tout naturellement son directeur, Jean-François Pauwels, que je remercie chaleureusement. Durant ces trois années, il a su me conseiller et m'écouter et m'a accordé toute sa confiance en me faisant participer activement à la vie de son laboratoire. Il m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ma soutenance de thèse et je l'en remercie.

Un doctorant ne serait rien sans les recommandations avisées de son directeur de thèse. J'ai eu la chance d'être supervisé par Rodolphe Minetti qui a dépassé la frontière franco-belge pour venir me prodiguer de précieux conseils issus de sa riche expérience en chimie de la combustion. J'ai été son dernier thésard et je tiens à lui exprimer ici toute ma reconnaissance tant du point de vue professionnel que personnel. Il a su, tout au long de cette véritable formation par la recherche que constitue la thèse, m'initier aux joies de la chimie de basse température par la transmission d'une (infime) partie de ses connaissances. Il n'a cessé de m'encourager et de m'impliquer dans ce projet, me permettant de travailler en totale autonomie tout en développant mes capacités d'analyse et de réflexion. Ses grandes qualités humaines et ses talents d'orateur font également de lui un pédagogue reconnu, passé maître dans l'art de la narration d'histoires et d'anecdotes toutes plus improbables les unes que les autres. Merci pour tout Rodolphe.

Ce travail de thèse entre dans le cadre d'une convention CIFRE entre le PC2A et PSA Peugeot Citroën et je voudrais remercier Pierre Macaudière, chef du service "Carburants et Chimie des Systèmes Essence et Diesel" de PSA pour son accueil au sein du service pendant plusieurs semaines et pour l'intérêt qu'il a apporté à ce projet. Mais je voudrais surtout remercier Gaëlle Pengloan grâce à qui tout a plus ou moins commencé lors de mon stage de Master chez PSA Peugeot Citroën en 2004. Après m'avoir lancé sur le chemin de la recherche, elle reste mon responsable industriel pendant ces trois années. Merci Gaëlle de m'avoir fait confiance sur ce projet, cela a été un plaisir de travailler à tes côtés. Ton enthousiasme et ton dynamisme ont été un excellent carburant pour *booster* de temps à autre toute cette machinerie.

Je tiens à remercier mes deux rapporteuses, Frédérique Battin-Leclerc, Directrice de Recherche au DCPR de Nancy et Nabiha Chaumeix, Chargée de Recherche - HDR de l'institut ICARE d'Orléans, pour l'intérêt qu'elles ont manifesté en jugeant ce mémoire de thèse. Merci également aux autres membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail : Philippe Dagaut, Directeur de Recherche CNRS à Orléans et Pascal Manuelli, ingénieur chez TOTAL. L'élaboration de ce mémoire a été possible grâce à leurs compétences et

leurs remarques pertinentes lors de la soutenance et je tiens à les remercier. Je voudrais aussi adresser mes remerciements amicaux à Françoise Douce, ingénieur chez TOTAL et à Claude-Étienne Paillard, professeur de l'Université d'Orléans, qui n'ont pas pu assister à la soutenance mais qui ont fait partie intégrante du projet PNIR CAM 1 dans lequel cette thèse était impliquée. Les remarques professionnelles dont ils m'ont fait part lors des réunions semestrielles ont été très utiles à la rédaction de ce manuscrit. Il convient de citer aussi Gabriel Plassat de l'ADEME qui a participé à la mise en place de ce vaste projet. Merci à eux.

Je tiens à présent à remercier les personnes avec qui j'ai travaillé au jour le jour et qui ont du me supporter plus ou moins longtemps : tout d'abord Marc Ribaucour et Guillaume Vanhove de l'équipe MCR du PC2A. L'un et l'autre m'ont apporté une aide précieuse concernant respectivement les travaux de modélisation, et l'étude expérimentale. Leur expérience sur le sujet m'a été d'un grand secours en cas de problèmes techniques... et Dieu sait s'il y en a eu. Je voudrais ensuite remercier mes collègues industriels Jean-Florent, Romain et Martin du service CCED/MCCP. Leur expertise en "modélisation moteur" m'a permis de surmonter les difficultés inhérentes aux travaux complexes de modélisation, et je les en remercie.

Cette thèse n'aurait sans doute pas pu voir le jour sans l'aide de l'ensemble du personnel technique du PC2A. Je tiens à remercier tout particulièrement : Sylvie Gosselin la souffleuse de verre qui m'a réparé (trop) souvent la verrerie que j'ai pu briser, Béatrice Lecrenier qui contribue à la bonne humeur du laboratoire, Valérie Vilain pour sa grande gentillesse et ses cours de ch'ti pendant les pauses cafés, Patrick Bartier pour sa disponibilité, Michel Clément qui a été d'un grand secours lors des réparations mécaniques de la MCR, Pascal Demaux et Jean-Jacques Lédée, les rois de l'électronique et de l'informatique. Merci à vous et continuez de faire vivre ce laboratoire en gardant cette bonne humeur contagieuse. J'en profite pour remercier ici l'ensemble du personnel du PC2A pour leur gentillesse.

Merci également aux doctorants, post-docs ou jeunes docteurs issus du PC2A avec qui j'ai passé des soirées excellentes à profiter des joies du Nord. Je pense spécialement aux anciens : Benoîte, Carole, Élodie, Katarzyna, Sabine, Solène, Étienne, Gautier, Jérémy, le petit Jérôme, le grand Jérôme (et Hélène), Nicolas (et Muriel), Romain, Xavier. Merci également aux plus jeunes : Alina, Raluca, Sara, Silvia, Alessandro, Claudio (*Forza Italia !*), Alex, Quang et Maxime. Je fais un clin d'oeil à mes collègues doctorants du PNIR CAM 1 : Pascal, Émir et Thomas, qui comme moi se sont investis à fond dans ce projet.

Je tiens à remercier tout particulièrement trois personnes qui me sont très chères, mes colocataires Élodie, Solène et Étienne avec qui j'ai partagé des moments extraordinaires pendant plusieurs années. Au départ peu motivés par l'idée de partager un même toit en plein cœur de Lille, nous sommes parvenus à trouver un terrain d'entente idéal autour des multiples bières et spécialités gastronomiques du Nord (Quelle cuisinière cette Solène!). Tous embarqués dans la même galère, vous avez toujours été présents lors des moments difficiles, pour me soutenir et m'encourager à aller jusqu'au bout de l'aventure. La thèse est terminée, notre amitié reste intacte et j'ai même gardé plus qu'une colocataire, plus

REMERCIEMENTS

qu'une amie... Élo, tu as réussi à me faire retrouver le sourire, faisons en sorte que cela dure encore longtemps.

J'ai eu la chance durant cette thèse d'effectuer une partie de mes travaux de modélisation au DCPR de Nancy et je voudrais ici remercier l'ensemble du personnel du DCPR pour les discussions scientifiques, les moments de détente à jouer à la belote pendant les pauses, et toute la sympathie dont ils ont fait preuve à mon égard. Ces personnes ont tout fait pour rendre mon séjour en Lorraine très agréable, et je voudrais remercier particulièrement : Gabriel Wild le directeur, Frédérique Battin-Leclerc, Pierre-Alexandre Glaude mais également Céline, Hélène (sans oublier Nicolas son mari), Émir, Joffrey, Olivier, Pierre, Pierrick, Rémy, Richard, Sébastien et Thibault.

Je tiens à remercier Claudine Dumont notre "bonne fée" à tous, et Jean-Michel Ledoux qui m'a guidé pendant le travail de rédaction du nouveau chapitre de la thèse. Je voudrais également citer Pascale Woisel de l'ICL pour la confiance qu'elle m'a accordée en me proposant des heures de vacation à la FLST, et merci aux personnes qui m'ont conforté ou aidé à me lancer dans ce projet de thèse au travers de longues discussions, je pense notamment à Sandra Javoy, Françoise Maguin et Claude-Étienne Paillard, tous les trois de l'Université d'Orléans.

Enfin, je n'oublierai pas de remercier tous mes amis Gillocruciens, Manceaux, Orléanais ou d'ailleurs un peu partout dans le monde, ma famille et tous mes proches bien sûr qui m'ont soutenu de près ou de loin durant toutes ces années.

Route Terre et bon vent... Un grand merci à tous.

Résumé

Adéquation moteurs propres-carburants en combustion homogène. Etude expérimentale en machine à compression rapide et modélisation de carburants modèles types gazoles en milieu ultra-pauvre

La cinétique d'oxydation, d'auto-inflammation et de combustion en milieu pauvre et ultra-pauvre de trois hydrocarbures types représentatifs du comportement des carburants gazoles pour automobiles a été étudiée à haute pression (0,34 - 2,32 MPa) et basse température (600 - 950 K) : le *n*-butylbenzène pour les constituants aromatiques, le *n*-propylcyclohexane pour les naphténiques et le *n*-décane pour les paraffiniques. Une base exhaustive de données thermocinétiques expérimentales et théoriques a été élaborée. Les expériences d'auto-inflammation ont été réalisées avec une machine à compression rapide originale équipée d'une chaîne analytique performante. Des données globales de réactivité - délais et phénoménologie de l'auto-inflammation - ainsi que des données détaillées - identification et quantification des produits intermédiaires d'oxydation - ont permis de reconnaître et d'interpréter les voies prépondérantes d'auto-inflammation et de formation de polluants à basse température. Des schémas réactionnels complexes sont construits. Des modèles thermocinétiques sont développés et validés par les données originales. Des simulations numériques ont permis de prévoir l'effet de la recirculation des gaz brûlés (EGR) et le comportement en phase de compression. Ces travaux font partie d'un programme de quatre thèses destinées à élaborer les outils d'une optimisation du mode de combustion moteur par auto-inflammation homogène (mode HCCI pour *Homogeneous Charge Compression Ignition*), une alternative propre et prometteuse aux procédés conventionnels mais qui exige une connaissance approfondie des conditions d'auto-inflammation du carburant à basses températures.

Mots clés : combustion moteur homogène ultra-pauvre, machine à compression rapide, cinétique d'oxydation et d'auto-inflammation, délais d'auto-inflammation et de flammes froides, modélisation thermocinétique

Abstract

A modelling and experimental study in a rapid compression machine of the low-temperature autoignition of a surrogate diesel fuel in lean conditions

The oxidation, autoignition and combustion of hydrocarbons were studied at high pressure (0,34 - 2,32 MPa) and low temperature (600 - 950 K) for lean and ultra-lean gas mixtures. Three hydrocarbons typical of the chemical structure of diesel fuel components were chosen : *n*-butylbenzene for the aromatics, *n*-propylcyclohexane for the naphthenes and *n*-decane for the paraffins. An exhaustive base of experimental and theoretical thermokinetic data has been built. Autoignition experiments were conducted in an original rapid compression machine fitted with efficient analytical attachments. Global and detailed data of reactivities were collected : autoignition delay times and phenomenology of the autoignitions, speciation and determination of oxidation intermediates. They allowed recognizing and interpreting the main reaction pathways leading to the low-temperature autoignition and pollutant formation. Complex reaction schemes and thermokinetic models were developed and validated with the new experimental data. Numerical simulations were done to predict the effect of the exhaust gas and compression phase. This work has been a part of a project of four theses to elaborate efficient tools to optimise the clean and attractive HCCI (Homogeneous Charge Compression Ignition) mode of combustion, which requires a deep understanding of the conditions of low-temperature autoignition.

Keywords : ultra-lean homogeneous engine combustion, rapid compression machine, oxidation and autoignition kinetic, autoignition and cool flame delay times, thermokinetic modelling

Table des matières

Introduction	1
1 Bilan des travaux antérieurs	9
1.1 Travaux réalisés sur les composés aromatiques dont le <i>n</i> -butylbenzène . .	9
1.2 Travaux réalisés sur les composés naphténiqes dont le <i>n</i> -propylcyclohexane	22
1.3 Travaux réalisés sur le <i>n</i> -décane	29
1.4 Travaux sur la machine à compression rapide de Lille	37
1.5 Conclusions du Chapitre 1	38
2 Présentation du dispositif expérimental	39
2.1 La machine à compression rapide de Lille	39
2.1.1 Caractéristiques techniques	39
2.1.2 Préparation des mélanges	40
2.1.3 La chambre de combustion	42
2.1.4 Délais d'auto-inflammation et de flamme froide	43
2.2 Caractérisation du milieu comprimé	45
2.2.1 Compression rapide et état thermodynamique du gaz	45
2.2.2 Notion de température de cœur	51
2.2.3 Cœur pendant la compression	53
2.2.4 Cœur après la compression	56
2.2.5 La notion de cœur adiabatique et la phénoménologie de l'auto-inflammation	57
2.2.6 Délais d'auto-inflammation et MCR	61
2.2.7 Bilan et analyse des différentes MCR	64
2.3 Analyse des produits d'oxydation	65
2.3.1 Le système d'échantillonnage	65
2.3.2 Identification des produits	66
2.3.3 Quantification des produits	66
2.4 Vérification des dispositifs expérimentaux et fiabilité des mesures	69
2.4.1 Vérification du dispositif de chauffage	69
2.4.2 Calcul du taux de compression	70
2.4.3 Détection de fuites à haute pression	71
2.4.4 Vérification de la chaîne analytique	71
2.5 Conclusions du Chapitre 2	71

3	Etude expérimentale	73
3.1	Phénoménologie de l'auto-inflammation des composés purs	73
3.1.1	Résultats obtenus avec le <i>n</i> -butylbenzène	73
3.1.2	Résultats obtenus avec le <i>n</i> -propylcyclohexane	78
3.1.3	Phénoménologie détaillée de l'inflammation en deux stades par compression	78
3.1.4	Résultats obtenus avec le <i>n</i> -décane	84
3.2	Phénoménologie de l'auto-inflammation de mélanges d'hydrocarbures . .	86
3.2.1	Introduction à la réactivité des mélanges d'hydrocarbures	86
3.2.2	Mesure des délais d'auto-inflammation du mélange binaire	88
3.2.3	Mesure des délais d'auto-inflammation du mélange ternaire	90
3.2.4	Réflexions sur l'inflammation de premier stade	91
3.3	Analyses des produits intermédiaires d'oxydation	93
3.3.1	Produits d'oxydation du <i>n</i> -butylbenzène	93
3.3.2	Produits d'oxydation du <i>n</i> -propylcyclohexane	103
3.3.3	Produits d'oxydation du <i>n</i> -décane	108
3.3.4	Produits d'oxydation des mélanges d'hydrocarbures	111
3.4	Schéma d'oxydation de basse température du <i>n</i> -butylbenzène	111
3.5	Schéma d'oxydation de basse température du <i>n</i> -propylcyclohexane	115
3.6	Schéma d'oxydation de basse température du <i>n</i> -décane	126
4	Travaux de modélisation	133
4.1	Introduction et rappels des objectifs de modélisation	133
4.2	Méthodologie et outils de calculs	133
4.2.1	Les systèmes et outils de calculs	133
4.2.2	La base de données thermodynamiques	136
4.2.3	Les données cinétiques	138
4.3	Modélisation de l'oxydation du <i>n</i> -butylbenzène	138
4.3.1	Premiers résultats de calculs	138
4.3.2	Prise en compte des pertes thermiques dans la machine à compres- sion rapide	139
4.4	Modélisation de l'oxydation du <i>n</i> -décane et effet de l'EGR	144
4.4.1	Eléments bibliographiques sur l'effet cinétique de l'ajout d'EGR .	144
4.4.2	Résultats de modélisation et discussion	145
4.5	Modélisation en "conditions moteurs"	152
4.5.1	Rappel des objectifs de modélisation de PSA Peugeot Citroën dans le cadre du projet PNIR CAM 1	152
4.5.2	Les modèles thermocinétiques mis à notre disposition dans le cadre du projet PNIR CAM 1	153
4.5.3	Calculs en conditions de réacteur homogène	154
4.5.4	Comparaison des outils CHEMKIN-IV et Engine 0D en "conditions moteurs"	157
4.5.5	Bilan et perspectives des travaux de modélisation en "conditions moteurs"	164
	Conclusion générale	167

Table des figures

1.1	Processus responsables de l'arrachement à haute température de la chaîne latérale du <i>n</i> -butylbenzène (Brezinsky <i>et al.</i> , 1986)	12
1.2	Délais d'auto-inflammation du <i>n</i> -butylbenzène en machine à compression rapide (Roubaud, 1999)	14
1.3	Réactivité globale d'oxydation à basse température de 11 alkylbenzènes (Roubaud <i>et al.</i> , 2000b)	15
1.4	Abstraction d'hydrogène sur le <i>n</i> -propylcyclohexane et formation du méthylènegcyclohexane (Marchal, 1997)	23
1.5	Schéma réactionnel d'oxydation du <i>n</i> -propylcyclohexane et formation des principaux produits intermédiaires (Ristori <i>et al.</i> , 2001a)	24
1.6	Délais d'auto-inflammation du <i>n</i> -décane obtenus en tube à choc (Pfahl <i>et al.</i> , 1996a)	30
1.7	Modélisation de l'auto-inflammation du <i>n</i> -décane (Glaude <i>et al.</i> , 1998) .	31
2.1	Photo d'ensemble de la machine à compression rapide de Lille	39
2.2	Schéma explicatif de la machine à compression rapide de Lille	40
2.3	Schéma du banc de dilution thermostaté	41
2.4	Schéma en coupe de la chambre de combustion	43
2.5	Profils de pression et d'émission lumineuse enregistrés en MCR	44
2.6	Profil typique de pression pour un mélange non réactif obtenu sur la MCR de Lille	45
2.7	Profil typique de pression pour un mélange non réactif obtenu sur la MCR de Galway (Dooley <i>et al.</i> , 2008)	46
2.8	Profils pression/temps pour des mélanges <i>n</i> -butane/air, <i>iso</i> -butane/air et non réactif, obtenus sur la MCR de Leeds (Franck <i>et al.</i> , 1986)	46
2.9	Profils pression/temps obtenus pour un mélange <i>iso</i> -octane/air sur la machine de Cleveland avec un piston plat et un piston crevassé (Mittal et Sung, 2006)	47
2.10	La MCR de Leeds (Beeley <i>et al.</i> , 1980)	47
2.11	La MCR de Cleveland (Mittal et Sung, 2006)	47
2.12	La MCR de Galway (Affleck et Thomas, 1968)	48
2.13	Effet du mouvement des gaz provoqué par une grille sur le pic de pression au PMH (Franck <i>et al.</i> , 1986)	49
2.14	La MCR de Ann Arbor (Donovan <i>et al.</i> , 2004)	49
2.15	Profil de pression obtenu pour un mélange inerte sur la MCR de Ann Arbor (Donovan <i>et al.</i> , 2004)	50

2.16	Délais d'auto-inflammation du butanoate de méthyle obtenus sur la MCR de Galway (Dooley <i>et al.</i> , 2008)	50
2.17	Délais d'auto-inflammation de l'hydrogène obtenus sur la MCR de Cambridge MA (Lee et Hochgreb, 1998a)	51
2.18	Influence du temps de compression sur l'adiabaticité dans la machine à compression rapide de Lille	54
2.19	Délais de flamme froide de mélanges <i>n</i> -heptane/"air" obtenus dans la MCR de Lille. Avec et sans réaction pendant la compression	55
2.20	Intensité de la flamme froide en fonction de la température de cœur, cas de mélanges <i>n</i> -heptane/"air"	56
2.21	Intensité de l'émission lumineuse de flamme froide, cas de mélanges <i>n</i> -heptane/"air"	56
2.22	Influence de la vitesse de compression sur les délais en cas de réaction pendant la compression, cas de mélanges <i>n</i> -heptane/"air"	57
2.23	Mesures de températures par diffusion Rayleigh dans la MCR de Lille (Desgroux <i>et al.</i> , 1995)	58
2.24	Délais d'auto-inflammation et de flamme froide d'un hydrocarbure type présentant un comportement non-Arrhenius	58
2.25	Auto-inflammation en MCR du <i>n</i> -heptane, pur et en mélange avec le benzène et le toluène (Vanhove <i>et al.</i> , 2006)	60
2.26	Simulation de l'auto-inflammation dans la MCR de Leeds (Griffiths <i>et al.</i> , 1992b)	61
2.27	Comparaison des délais d'auto-inflammation de l' <i>iso</i> -octane obtenus dans divers réacteurs (Minetti <i>et al.</i> , 1996)	62
2.28	Comparaison entre les résultats de Cleveland et ceux de Lille dans la région du CNT (Mittal et Sung, 2006)	62
2.29	Schéma du dispositif d'échantillonnage de la MCR	66
2.30	Schéma du dispositif chromatographique pour l'analyse quantitative	67
3.1	Inflammation de mélanges <i>n</i> -butylbenzène/"air" (dilution de l'air)	74
3.2	Inflammation de mélanges <i>n</i> -butylbenzène/"air" (dilution plus faible)	75
3.3	Effet de la richesse sur l'auto-inflammation du <i>n</i> -butylbenzène	76
3.4	Effet de la richesse sur les délais de flamme froide du <i>n</i> -butylbenzène	76
3.5	Effet de la charge sur l'auto-inflammation du <i>n</i> -butylbenzène	77
3.6	Profils de pression et d'effet lumineux en fonction du temps obtenus lors de l'auto-inflammation du <i>n</i> -propylcyclohexane	78
3.7	Délais obtenus en MCR avec le <i>n</i> -propylcyclohexane	79
3.8	Profil typique de pression pour un mélange non réactif	80
3.9	Les différentes phases de l'auto-inflammation en MCR	82
3.10	Auto-inflammation de molécules alicycliques (Lemaire <i>et al.</i> , 2001)	83
3.11	Inflammation de mélanges <i>n</i> -décane/"air" ($\rho = 7,2$)	85
3.12	Délais d'auto-inflammation et de flamme froide du mélange binaire	89
3.13	Délais d'auto-inflammation et de flamme froide du mélange ternaire	90
3.14	Représentation Arrhenius des délais de flamme froide des hydrocarbures purs	91

3.15	Représentation Arrhenius des délais de flamme froide des hydrocarbures purs et en mélanges	92
3.16	Chromatogramme des produits d'oxydation du <i>n</i> -butylbenzène	94
3.17	Formation du propenal	96
3.18	Formation du benzène (Brezinsky <i>et al.</i> , 1986)	97
3.19	Formation du toluène et de l'éthylbenzène	97
3.20	Formation du radical benzyle	97
3.21	Formation de la <i>p</i> -benzoquinone	98
3.22	Formation du phénol	98
3.23	Formation du prop-1-énylbenzène	98
3.24	Formation du buta-1,3-diénylbenzène	99
3.25	Formation de l'éthylphénylcétone	100
3.26	Autre possibilité de formation de l'éthylphénylcétone	100
3.27	Formation de la vinylphénylcétone	100
3.28	Autre possibilité de formation de la vinylphénylcétone	101
3.29	Formation de la benzyléthylcétone et de la phénylpropylcétone	101
3.30	Autre possibilité de formation de la benzyléthylcétone et de la phénylpropylcétone	101
3.31	Sélectivité des produits d'oxydation du <i>n</i> -butylbenzène	102
3.32	Sélectivité des produits d'oxydation du <i>n</i> -propylcyclohexane	107
3.33	Sélectivité des produits d'oxydation du <i>n</i> -décane	111
3.34	Numérotation des atomes de carbone du <i>n</i> -butylbenzène	112
3.35	Formation des radicaux $R_iO_2^\bullet$ lors de l'oxydation du <i>n</i> -butylbenzène . . .	112
3.36	Réactions du radical $R_1O_2^\bullet$ lors de l'oxydation du <i>n</i> -butylbenzène	113
3.37	Réactions du radical $R_2O_2^\bullet$ lors de l'oxydation du <i>n</i> -butylbenzène	113
3.38	Réactions du radical $R_3O_2^\bullet$ lors de l'oxydation du <i>n</i> -butylbenzène	114
3.39	Réactions du radical $R_4O_2^\bullet$ lors de l'oxydation du <i>n</i> -butylbenzène	114
3.40	Numérotation des atomes de carbone du <i>n</i> -propylcyclohexane	115
3.41	Formation des radicaux $R_iO_2^\bullet$ lors de l'oxydation du <i>n</i> -propylcyclohexane	115
3.42	Transfert interne d'hydrogène dans le cas du <i>n</i> -propylcyclohexane	116
3.43	Réactions du radical $R_1O_2^\bullet$ lors de l'oxydation du <i>n</i> -propylcyclohexane . .	117
3.44	Réactions du radical $R_2O_2^\bullet$ lors de l'oxydation du <i>n</i> -propylcyclohexane . .	118
3.45	Réactions du radical $R_3O_2^\bullet$ lors de l'oxydation du <i>n</i> -propylcyclohexane . .	119
3.46	Réactions du radical $R_4O_2^\bullet$ lors de l'oxydation du <i>n</i> -propylcyclohexane . .	120
3.47	Réactions du radical $R_5O_2^\bullet$ lors de l'oxydation du <i>n</i> -propylcyclohexane (1/2)	121
3.48	Réactions du radical $R_5O_2^\bullet$ lors de l'oxydation du <i>n</i> -propylcyclohexane (2/2)	122
3.49	Réactions du radical $R_6O_2^\bullet$ lors de l'oxydation du <i>n</i> -propylcyclohexane (1/2)	123
3.50	Réactions du radical $R_6O_2^\bullet$ lors de l'oxydation du <i>n</i> -propylcyclohexane (2/2)	124
3.51	Réactions du radical $R_7O_2^\bullet$ lors de l'oxydation du <i>n</i> -propylcyclohexane . .	125
3.52	Numérotation des atomes de carbone du <i>n</i> -décane	126
3.53	Formation des radicaux $R_iO_2^\bullet$ lors de l'oxydation du <i>n</i> -décane	127
3.54	Réactions du radical $R_1O_2^\bullet$ lors de l'oxydation du <i>n</i> -décane	128
3.55	Réactions du radical $R_2O_2^\bullet$ lors de l'oxydation du <i>n</i> -décane	129
3.56	Réactions du radical $R_3O_2^\bullet$ lors de l'oxydation du <i>n</i> -décane	130
3.57	Réactions du radical $R_4O_2^\bullet$ lors de l'oxydation du <i>n</i> -décane	131
3.58	Réactions du radical $R_5O_2^\bullet$ lors de l'oxydation du <i>n</i> -décane	132

4.1	L'environnement de calcul CHEMKIN-II	135
4.2	Architecture globale du système EXGAS	137
4.3	Auto-inflammation du <i>n</i> -butylbenzène, expérience et modélisation à volume constant, $\phi = 0,5$	139
4.4	Auto-inflammation du <i>n</i> -butylbenzène, expérience et modélisation à volume constant, $\phi = 0,4$	140
4.5	Auto-inflammation du <i>n</i> -butylbenzène, expérience et modélisation à volume constant, $\phi = 0,3$	140
4.6	Modèle de pertes thermique (Tanaka <i>et al.</i> , 2003)	141
4.7	Auto-inflammation du <i>n</i> -butylbenzène, expérience et modélisation avec pertes thermiques, $\phi = 0,5$	142
4.8	Auto-inflammation du <i>n</i> -butylbenzène, expérience et modélisation avec pertes thermiques, $\phi = 0,4$	142
4.9	Auto-inflammation du <i>n</i> -butylbenzène, expérience et modélisation avec pertes thermiques, $\phi = 0,3$	143
4.10	Modélisation des résultats obtenus en MCR avec le <i>n</i> -décane	146
4.11	Effet chimique sur les délais de l'ajout d'un composé présent dans l'EGR	147
4.12	Effet chimique sur les délais de l'ajout d'un composé présent dans l'EGR (Figure normalisée)	148
4.13	Effet du taux d'EGR sur les délais	150
4.14	Effet de la nature de l'EGR sur les délais	151
4.15	Comparaison des différents mécanismes d'oxydation du <i>n</i> -butylbenzène	155
4.16	Modélisation de l'oxydation du <i>n</i> -décane avec CHEMKIN-IV	156
4.17	Profils de pression obtenus lors de la modélisation de la compression adiabatique de mélanges <i>n</i> -butylbenzène/"air"	159
4.18	Modélisation de la compression adiabatique de mélanges <i>n</i> -décane/"air"	162
4.19	Comparaison des résultats obtenus avec CHEMKIN-IV et Engine 0D dans le cas de mélanges <i>n</i> -butylbenzène/"air"	163

Liste des tableaux

1	Emissions des polluants réglementés en g/km	2
1.1	Travaux réalisés sur les composés aromatiques	18
1.2	Travaux réalisés sur les composés naphténiques	27
1.3	Travaux expérimentaux sur le <i>n</i> -décane	35
2.1	Détails concernant l'auto-inflammation de mélanges <i>iso</i> -octane/"air" dans différents réacteurs (Minetti <i>et al.</i> , 1996)	63
2.2	Comparaison des MCR de Leeds et Lille (Minetti et Sochet, 1990)	64
2.3	Comparaison des MCR reportées dans la littérature (Donovan <i>et al.</i> , 2004)	64
3.1	Conditions expérimentales lors des prélèvements	94
3.2	Produits d'oxydation du <i>n</i> -butylbenzène	94
3.3	Quantification des produits d'oxydation du <i>n</i> -butylbenzène	102
3.4	Produits d'oxydation du <i>n</i> -propylcyclohexane	103
3.5	Quantification des produits d'oxydation du <i>n</i> -propylcyclohexane	106
3.6	Produits d'oxydation du <i>n</i> -décane.	108
3.7	Quantification des produits d'oxydation du <i>n</i> -décane	110
4.1	Mécanismes du projet PNIR CAM 1	154
4.2	Délais d'auto-inflammation expérimentaux et calculés avec CHEMKIN-IV en "conditions moteurs"	159
4.3	Synthèse des calculs effectués avec le <i>n</i> -décane	161

Introduction

Généralités

En France, bien que dans différents secteurs d'activité une diminution des émissions polluantes soit observée, la part de la pollution liée aux transports est en constante augmentation. Qu'ils soient par allumage commandé ou allumage par compression, les moteurs de nos voitures rejettent dans l'atmosphère des polluants issus de la combustion du carburant. En effet, les transports motorisés représentent une des principales sources d'émissions d'oxydes d'azote et de particules en suspension, mais aussi de monoxyde ou de dioxyde de carbone et d'hydrocarbures imbrûlés.

D'un point de vue législatif, la communauté internationale a voulu agir lors de la convention signée à Rio de Janeiro en 1992. Au cours de celle-ci, les pays signataires se sont engagés à mettre en œuvre des moyens pour réduire les émissions de gaz à effet de serre. Suite à cela, le protocole de Kyoto, entré en vigueur en 2005, a imposé une réduction de 8% de six gaz à effet de serre pour les pays européens d'ici 2008-2012. Parmi ces gaz, le méthane, l'hémioxyde d'azote (N_2O), l'hexafluorure de soufre (SF_6), les hydrofluorocarbures (*HFC*), les perfluorocarbures (*PFC*), et le CO_2 qui est important. La France pour sa part s'est engagée à ne pas émettre en 2010 plus de gaz à effet de serre qu'elle n'en émettait en 1990, soit 144 millions de tonnes équivalents carbone. Pour tenir ses engagements, des moyens sont mis en œuvre notamment dans le domaine des transports qui représente environ un quart des émissions de gaz à effet de serre. A ce titre, un accord volontaire de réduction des émissions de CO_2 des véhicules a été signé entre la Commission Européenne et l'ACEA¹. Dans sa "directive relative à la promotion de véhicules de transport routier propres et économes en énergie"², la Commission Européenne a demandé une diminution de 25% de CO_2 en 2008 du niveau constaté en 1995 (soit 140 g/km contre 186 g/km) et exige une réduction supplémentaire de 35% en 2012, soit 120 g/km. La moyenne des émissions de CO_2 des véhicules neufs vendus en France en 2007 est de 149 g/km. Même si la moyenne générale a baissé, l'objectif d'une moyenne à 140 g de CO_2 /km ne sera pas atteint d'ici fin 2008 (Source : ADEME³).

L'évolution de la réglementation avec également la mise en place des normes Euro (Tableau 1), impose des taux d'émissions toujours plus faibles. Ces normes concernent le monoxyde de carbone CO , les hydrocarbures HC et les hydrocarbures non-méthaniques $HCNM$, les oxydes d'azote NOx et les particules PM .

¹ACEA : Association des Constructeurs Européens d'Automobiles

²Directive Européenne : COM 2007 (817) Final

³Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie - www.ademe.fr

Normes	Année		CO	HC	HCNM	HC+NOx	NOx	PM
	NT ^a	TT ^b						
Diesel								
Euro 1	1992		2,720	-	-	0,970	-	0,140
Euro 2/IDI ^c	1996		1,000	-	-	0,700	-	0,080
Euro 2/DI ^d	1999		1,000	-	-	0,900	-	0,100
Euro 3	01/2000	01/2001	0,640	-	-	0,560	0,500	0,050
Euro 4	01/2005	01/2006	0,500	-	-	0,300	0,250	0,025
Euro 5	09/2009	01/2011	0,500	-	-	0,230	0,180	0,005
Euro 6	09/2014	09/2015	0,500	-	-	0,170	0,080	0,005
Essence								
Euro 1	1992		2,720	-	-	0,970	-	-
Euro 2	1996		2,200	-	-	0,500	-	-
Euro 3	01/2000	01/2001	2,300	0,200	-	-	0,150	-
Euro 4	01/2005	01/2006	1,000	0,100	-	-	0,080	-
Euro 5	09/2009	01/2011	1,000	0,100	0,068	-	0,060	0,005 ^e
Euro 6	09/2014	09/2015	1,000	0,100	0,068	-	0,060	0,005

^aNT : Nouveaux Types de véhicules

^bTT : Tous Types de véhicules

^cIDI : Injection Indirecte

^dDI : Injection Directe

^e : pour les moteurs à Injection Directe en mélange pauvre

TAB. 1 – Emissions des polluants réglementés en g/km

Même si les avancées technologiques réalisées par les constructeurs automobiles comme le filtre à particules, le pot catalytique...etc, ont permis de réduire les émissions polluantes en sortie des véhicules, ceux-ci doivent trouver des solutions alternatives aux moteurs thermiques conventionnels actuels. Les améliorations technologiques peuvent s'opérer au niveau du type de motorisation, ou au niveau du combustible utilisé. Bien sûr, l'un ne va pas sans l'autre et une adéquation entre le moteur et le carburant est nécessaire au bon développement de véhicules propres. Parmi ces solutions, nous pourrions retenir les moteurs électriques ou hybrides qui sont différents en terme de motorisation, les moteurs fonctionnant aux biocarburants, au GPL⁴ ou au GNV⁵ qui sont différents en terme de carburants, ou encore la pile à combustible à plus long terme qui allie un nouveau type de carburant, l'hydrogène, à un moteur de nouvelle génération :

- Les véhicules hybrides sont dotés de deux moteurs, l'un thermique (essence), l'autre électrique. Cette technologie réduit fortement les émissions de dioxyde de carbone notamment en milieu urbain, mais elle est très coûteuse, principalement à cause des batteries. De plus, elle repose sur l'utilisation d'un moteur thermique fonctionnant au pétrole, et l'autonomie en mode électrique n'est pour le moment pas suffisante.
- Les moteurs électriques sont silencieux et n'émettent aucune émission polluante. Cependant les points négatifs sont nombreux : faible autonomie et coût des bat-

⁴GPL : Gaz de Pétrole Liquéfié

⁵GNV : Gaz Naturel pour Véhicule

teries, production d'électricité à partir d'énergies fossiles dans la plupart des pays développés d'où d'importantes émissions de dioxyde de carbone en amont.

- Les biocarburants : le superéthanol (E85) fonctionnant dans les moteurs *flex-fuel* et le biodiesel, issu d'huile végétale de colza principalement, sont mélangés entre 5 et 85% avec l'essence ou le gazole. Ces biocarburants de première génération sont parfaitement adaptés aux moteurs automobiles. Cependant, les infrastructures distribuant des biocarburants sont encore limitées notamment en France. De plus, le développement intensif de certaines cultures pour produire des biocarburants peut se montrer néfaste en terme d'émissions de CO_2 si celles-ci ne sont pas maîtrisées en amont. On envisage dès à présent des biocarburants de deuxième génération de composition chimique identique aux produits pétroliers. Le biogazole par exemple pourrait être produit à partir de la biomasse lignocellulosique des plantes (procédé BTL⁶).
- Le GPL est un mélange propane-butane provenant du raffinage du pétrole et de gisements de gaz naturel. Le principal avantage de la combustion du GPL est qu'elle n'émet pas de particules. Cependant, les différentes mesures politiques prises contre le GPL ont beaucoup retardé son développement. De plus, le GPL ne devient plus intéressant face aux normes Euro 4 et Euro 5.
- Le GNV quant à lui est constitué essentiellement de méthane. Ce carburant contenant moins de carbone que ses concurrents conventionnels, la combustion du GNV produit moins de CO_2 . Un autre avantage réside dans le fait que ses réserves naturelles sont beaucoup plus importantes que celles du pétrole. Cependant, ce carburant est un gaz ce qui ne facilite pas son utilisation dans l'automobile : difficultés de stockage et lourdes infrastructures de distribution. Tout comme pour le GPL, la recherche sur le GNV est avant tout un choix politique et la France reste prudente sur cette solution alternative.
- La pile à combustible utilise l'hydrogène pour transformer l'énergie chimique en électricité ce qui permet, via un moteur électrique, de faire avancer le véhicule. Ce procédé n'émet que de la vapeur d'eau et sa généralisation dans les transports résoudrait les problèmes de pollution. Outre les problèmes techniques liés au développement de ce type de moteur, l'hydrogène doit être produit à bord du véhicule ou stocké au préalable ce qui soulève d'autres difficultés. Ce projet est en cours d'élaboration mais est plutôt perçu comme une solution alternative à moyen ou à long terme.

Ces solutions ont pour point commun de réduire les émissions polluantes à la source et non plus cette fois-ci en sortie de moteur. Cependant, nous avons clairement identifié un grand nombre de freins au développement de ces divers projets. A plus court terme, un nouveau mode de combustion par auto-inflammation homogène (en anglais HCCI pour "Homogeneous Charge Compression Ignition") est en cours d'étude et pourrait être une réponse partielle aux difficultés rencontrées face aux autres procédés alternatifs de combustion. Afin d'optimiser les processus de combustion dans les moteurs conventionnels, les constructeurs concentrent leurs efforts sur les conditions de fonctionnement pour lesquelles la combustion est la moins bien maîtrisée. C'est le cas notamment de la combustion à faible charge pour laquelle le mode HCCI pourrait être une solution envisageable.

⁶BTL : Biomass To Liquid

C'est dans le cadre du développement de ce nouveau procédé de combustion moteur qu'a été réalisé ce travail de thèse.

Le mode de combustion HCCI

La combustion par auto-inflammation homogène (mode HCCI) est une alternative intéressante aux procédés de combustion conventionnels d'allumage commandé et d'allumage par compression. Le carburant et l'air sont mélangés avant la combustion comme dans les moteurs à allumage commandé. Cependant dans ce cas, l'allumage se fait par auto-inflammation. La combustion est homogène et sans propagation de flamme. Elle se déroule à des températures relativement basses et limite considérablement la formation de *NO* thermique et de particules. Lorsqu'elle est maîtrisée, elle présente également une remarquable stabilité cyclique avec un rendement thermique élevé à faible charge, ce qui réduit la consommation et les émissions de dioxyde de carbone.

Ce mode de combustion offre la potentialité de fonctionner dans tous types de moteurs alternatifs avec une large gamme de carburants. Cependant, le processus de combustion n'est adéquat que si la température et la pression en fin de compression permettent l'auto-inflammation du mélange carburant/air. Cette condition est obtenue par un contrôle de la température d'admission, du taux de compression, de la nature du carburant, de la richesse et de la dilution du mélange carburé. Par ailleurs, le mélange est homogène à l'allumage et il n'y a pas de différence entre les vitesses locales et globales de combustion, contrairement aux deux autres modes de combustion moteur. Pour obtenir une vitesse de combustion raisonnable le mélange doit encore être suffisamment dilué afin d'éviter les contraintes mécaniques excessives, le bruit et le cliquetis. C'est pourquoi les mélanges carburés doivent être très pauvres (excès d'air). La maîtrise de ces deux conditions, phasage de l'allumage et vitesse de combustion, nécessite une très bonne connaissance des propriétés physico-chimiques des carburants et surtout de la vitesse de leur oxydation conduisant à l'auto-inflammation.

L'optimisation de la combustion en milieu pauvre et ultra-pauvre, avec ou sans recirculation des gaz brûlés passe par l'élaboration de modèles cinétiques détaillés permettant de simuler non seulement l'auto-inflammation mais aussi la formation des polluants. L'oxydation des hydrocarbures est un phénomène complexe qui dépend de la température, de la pression, de la richesse, de la composition de la charge et du temps de séjour. Les mouvements de fluide et les transferts de chaleur peuvent encore compliquer le processus d'oxydation. Les mécanismes chimiques d'oxydation sont élaborés et validés sur des bases de données expérimentales fiables obtenues en laboratoire dans des conditions parfaitement maîtrisées et se rapprochant le plus possible des conditions réelles de fonctionnement d'un moteur HCCI. Très peu de renseignements sont disponibles sur les conditions d'oxydation et de combustion de molécules modèles de type gazole dans ces conditions, comme nous le verrons dans le chapitre 1 de ce mémoire.

Objectifs scientifiques de la thèse

Les relations entre auto-inflammation, nature du carburant et mode de combustion sont encore mal connues par manque d'informations sur les mécanismes chimiques d'oxydation des constituants des carburants types gazoles en milieu pauvre et ultra-pauvre. L'équipe "Cinétique Chimique et Combustion dans les moteurs" de l'UMR-CNRS 8522 "Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère" (PC2A) a réalisé des travaux dans ce domaine par l'utilisation d'une machine à compression rapide originale. Les mécanismes d'oxydation de divers hydrocarbures constituant les carburants automobiles types essences ont été examinés, et certains polluants cibles réputés toxiques (buta-1,3-diène, formaldéhyde, acétaldéhyde, monoxyde de carbone, benzène) ou mutagènes ont été analysés. L'objectif de cette thèse est d'examiner l'oxydation et l'auto-inflammation d'hydrocarbures constituant les carburants automobiles types gazoles.

Les gazoles commerciaux sont composés de plusieurs milliers d'espèces hydrocarbonées. Ces hydrocarbures peuvent contenir plus d'une vingtaine d'atomes de carbone, mais la majorité des molécules possèdent entre 10 et 20 atomes de carbone. Les hydrocarbures contenus dans un gazole commercial peuvent être répartis en quatre grandes familles chimiques dont les proportions en composition massique sont les suivantes⁷ :

- Les paraffines ou alcanes linéaires : 38,1%
- Les naphènes ou cyclo-alcanes : 31,1%
- Les composés mono-aromatiques : 24,5%
- Les composés polyaromatiques : 6,3%

Si on veut étudier l'oxydation du gazole, il est nécessaire de simplifier la composition du carburant en utilisant des mélanges modèles qui doivent néanmoins posséder des propriétés chimiques et physiques proches de celles d'un gazole commercial. Ces mélanges se composent d'hydrocarbures représentatifs des grandes familles chimiques énoncées ci-dessus. Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi un mélange modèle composé de trois hydrocarbures : un alcane linéaire, un cyclo-alcane et une molécule mono-aromatique qui regroupe les proportions à la fois des hydrocarbures mono- et polyaromatiques. En concertation avec l'ensemble des partenaires de ce projet, nous avons retenu le *n*-butylbenzène pour la famille des aromatiques, le *n*-propylcyclohexane pour la famille des naphènes et le *n*-décane pour la famille des *n*-paraffines, en proportions molaires respectives : 30/30/40. Ces molécules modèles ont été choisies en accord avec les différents partenaires du projet. Le choix s'est basé sur leurs propriétés chimiques, de telle sorte que ces hydrocarbures puissent être étudiés dans les divers réacteurs de laboratoire. Le choix s'est également effectué en fonction de la taille pas trop importante des molécules afin que la taille des modèles cinétiques reste raisonnable et compatible avec les calculs.

Ce projet fait partie d'un programme plus vaste initié par le Pôle National à Implantation Régionale (PNIR) "Carburants et Moteurs" du CNRS⁸, axe "Combustion Alternative Maîtrisée" (CAM), auquel participe outre le PC2A de Lille, l'institut ICARE⁹ d'Orléans et le DCPR¹⁰ de Nancy. L'ensemble de ces laboratoires est soutenu par l'ADEME, et

⁷Source : Total

⁸Centre National de la Recherche Scientifique

⁹ICARE : Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité et Environnement

¹⁰DCPR : Département de Chimie-Physique des Réactions

les sociétés TOTAL et PSA Peugeot Citroën. Deux collaborations antérieures faisant intervenir les mêmes partenaires avaient porté sur l'étude de l'oxydation et de l'auto-inflammation d'hydrocarbures constituant les carburants automobiles types essences, purs et en mélanges. Cette fois-ci nous nous intéressons aux hydrocarbures types gazoles. Ce partenariat repose sur le travail de quatre doctorants qui étudient les mêmes hydrocarbures en parallèle sur des réacteurs de laboratoire différents. Dans un travail de thèse classique, le doctorant est confronté seul à la problématique proposée. Ici, le doctorant participe à un effort commun de collaboration et à des échanges multi-latéraux entre les laboratoires, dont les résultats conditionnent en partie l'avancement de ses travaux. Des réunions scientifiques entre les quatre partenaires ont eu lieu deux fois par an afin de faire bénéficier à chaque doctorant les avancées de chacune des parties.

Les réacteurs utilisés en combustion

Moteurs et carburants sont en constante évolution. Dans un moteur, les larges variations de volume, de pression et de température conditionnent la phénoménologie de l'auto-inflammation des hydrocarbures. L'interprétation des données expérimentales s'en trouve particulièrement délicate quand il s'agit d'étudier les aspects cinétiques. Cependant la cinétique a un intérêt fondamental pour l'optimisation du moteur et se doit d'être abordée dans des systèmes de laboratoire où le volume, la pression et la température peuvent être contrôlés indépendamment. C'est pourquoi les études cinétiques de la combustion utilisent des réacteurs de laboratoire, dont les conditions expérimentales sont beaucoup mieux maîtrisées.

Les principales techniques expérimentales sont rappelées ici :

- Les tubes à choc utilisent une compression par une onde de choc pour porter le mélange à étudier à hautes pressions et températures (plusieurs dizaines de bar et jusqu'à 2600 K). Grâce aux tubes à choc, des délais d'auto-inflammation sont mesurés principalement. Généralement, le milieu est fortement dilué et s'écarte des conditions de dilution des moteurs Diesel.

- Les réacteurs ouverts comme le réacteur à écoulement turbulent ou le réacteur parfaitement agité, opèrent généralement entre 500 et 1200 K, à des pressions comprises entre 1 et 40 bar. Lors des expériences on minimise le dégagement de chaleur par une forte dilution dans l'azote le plus souvent, ce qui maintient le mélange à une température bien définie. Les réacteurs sont considérés comme isothermes et s'éloignent des "conditions moteurs".

- Les réacteurs fermés ou réacteurs statiques ont été les premiers réacteurs de laboratoire utilisés. Ils couvrent la gamme de températures 500-900 K et opèrent généralement en dessous de 1 bar. Les limitations de ce type de réacteur sont liées à l'influence des parois à cause des pertes thermiques qu'elles engendrent. Les données obtenues sont surtout intéressantes d'un point de vue qualitatif.

- Les moteurs monocylindres entraînés couvrent les gammes complètes de pressions et températures rencontrées par les gaz frais. Parfois couplés avec un système d'échantillonnage ou une baie d'analyse, les moteurs fournissent des données concernant les produits d'oxydation formés. Le lien entre ce type de réacteur et les moteurs réels est indéniable

mais l'interprétation cinétique des phénomènes observés est rendue plus difficile par les variations cycliques du volume de réaction.

- Les machines à compression rapide portent les mélanges à températures et pressions élevées et ont l'avantage de créer des conditions expérimentales semblables à celles subies par les gaz frais d'un moteur sans les inconvénients d'un volume de réaction variable. Les machines à compression rapide couvrent le domaine du régime d'oxydation de "basse température" (environ 600-900 K), la zone du coefficient négatif de température (zone où la vitesse du processus d'oxydation diminue lorsque la température augmente) et peuvent opérer entre 5 et 25 bar. La machine à compression rapide permet de mesurer les délais d'auto-inflammation à l'échelle de la milliseconde. Si en plus la machine est pourvue d'un système d'échantillonnage permettant d'identifier les produits intermédiaires d'oxydation, elle devient un outil parfaitement adapté à l'étude et à la validation de modèles thermocinétiques car elle permet de mesurer, dans des conditions de température et de pression identiques, délais et produits.

Les études en machine à compression rapide fournissent des données dans le domaine de basses températures et hautes pressions et dans des conditions de dilution typiques des moteurs. En plus de cela, il est possible d'opérer en milieu pauvre, voire ultra-pauvre. Ces données nous permettront d'approfondir la phénoménologie de l'oxydation des hydrocarbures à basses températures, notamment avec l'observation de flammes froides et l'analyse de produits intermédiaires d'oxydation. Néanmoins les aspects nouveaux de cette étude résultent de la réactivité particulièrement élevée des molécules modèles ainsi que du grand excès d'air qui dilue fortement l'hydrocarbure. Nous avons été contraints de mener des études préliminaires longues et difficiles sur l'adaptation et la mise au point des installations qui ont dû être performantes même lorsque la pression partielle initiale du combustible était très faible.

Plan de la thèse

Ce mémoire se divise en quatre chapitres :

Le chapitre 1 est consacré à l'étude bibliographique de l'oxydation et de l'auto-inflammation dans différents réacteurs des trois hydrocarbures étudiés, à savoir le *n*-butylbenzène, le *n*-propylcyclohexane et le *n*-décane. D'autres travaux en relation avec la combustion d'hydrocarbures types essence ou gazole, ainsi que les divers travaux menés sur la machine à compression rapide de Lille sont également reportés dans ce chapitre.

Le chapitre 2 présente les différents dispositifs expérimentaux utilisés au cours de cette thèse. Une attention particulière sera apportée à la caractérisation du milieu comprimé dans la machine à compression rapide. Nous détaillerons en quoi l'homogénéité au sein de la chambre de combustion est un critère important pour la fiabilité des mesures, et nous expliquerons les hypothèses thermodynamiques concernant la notion de cœur adiabatique.

Enfin, les deux derniers chapitres présentent les résultats obtenus au cours de ce travail, d'un point de vue expérimental dans le chapitre 3, et d'un point de vue numérique dans le chapitre 4.

Chapitre 1

Bilan des travaux antérieurs

L'objectif de ce premier chapitre est de répertorier et synthétiser les travaux effectués auparavant sur l'oxydation, l'auto-inflammation et la combustion des trois produits à étudier, à savoir : le *n*-butylbenzène, le *n*-propylcyclohexane et le *n*-décane. Nous avons également reporté les travaux relatifs à la modélisation de l'oxydation de divers composés aromatiques ou naphthéniques, ainsi que celle du gazole. Afin de compléter cette étude, il est rappelé dans ce chapitre l'essentiel des travaux menés en machine à compression rapide, l'outil expérimental utilisé au cours de cette thèse et qui sera décrit en détail par la suite. Le classement chronologique des différents travaux paraissait être ici la solution la mieux adaptée.

Nous avons limité nos recherches aux travaux les plus récents, c'est à dire depuis ces quinze dernières années. Néanmoins, quelques publications plus anciennes qui sont une source précieuse d'informations sont citées. Le lecteur qui souhaite connaître les travaux plus anciens pourra utilement consulter les citations des travaux discutés dans ce chapitre.

1.1 Travaux réalisés sur les composés aromatiques dont le *n*-butylbenzène

Dès 1936, Burgoyne et ses collaborateurs ont étudié l'oxydation d'hydrocarbures aromatiques en réacteur statique : Newitt et Burgoyne (1936), Burgoyne (1937), Burgoyne (1939), Burgoyne *et al.* (1939), Burgoyne (1940). Dans son article de 1937 (Burgoyne, 1937), il a étudié la combustion de divers aromatiques : benzène, toluène, éthyl-, *n*-propyl- et *n*-butylbenzène, les trois isomères du xylène (*o*-, *m*-, *p*-), et le 1,3,5-triméthylbenzène. Les richesses des mélanges étaient élevées ($\phi \geq 9$), la pression égale à 0,13 bar, avec des températures variant de 689 à 833 K. A l'aide de ces travaux, il a pu déterminer une énergie d'activation globale pour l'oxydation de chaque hydrocarbure et en a déduit que l'introduction d'une chaîne linéaire saturée sur le noyau benzénique facilite la combustion d'autant plus que la chaîne est longue. L'effet de l'ajout de plusieurs chaînes latérales est progressif et dépend de la disposition de ces groupements autour du noyau, la configuration symétrique étant la moins réactive. Lors de cette étude, Burgoyne a observé l'existence d'un coefficient négatif de température pour le *n*-butylbenzène associé à une flamme froide entre 573 et 673 K, pour une pression de 0,16 bar.

En 1939, Burgoyne a mesuré les températures d'auto-inflammation de ces mêmes hy-

drocarbures, en fonction de la pression, de 0,1 à 15 bar, pour des températures comprises entre 523 et 923 K (Burgoyne *et al.*, 1939). Là encore, on retrouve la plus grande réactivité pour le *n*-butylbenzène avec une zone de flamme froide bien définie mais, à haute pression, on peut aussi observer une flamme froide lors de l'inflammation du *n*-propylbenzène. Les trois isomères du xylène peuvent être également classés par réactivité croissante *p*-, *m*-, et *o*-. Enfin, dans la partie IV de son étude (Burgoyne, 1939), Burgoyne étudie l'effet de l'allongement de la chaîne sur les aromatiques monosubstitués. Il apparaît que plus la chaîne latérale s'allonge, plus le phénomène de coefficient négatif de température est marqué.

En 1965, Barnard et Ibberson exposent leurs travaux sur l'oxydation du toluène en réacteur statique entre 450 et 515 °C (Barnard et Ibberson, 1965a et 1965b). Dans un premier temps ils déterminent les ordres de réaction par rapport à l'oxygène ($n=2$) et au toluène ($n=1$) ainsi que l'énergie d'activation de la réaction ($E_{act} = 48,5$ kcal/mol = 202,9 kJ/mol). Ils ont également déterminé les principaux produits intermédiaires (H_2 , méthane, acétylène, benzène, acide benzoïque, benzaldéhyde) et suspectent la présence de quinones (cyclohexa-2,5-diène-1,4-dione). Ils notent également que la période d'induction de la réaction peut-être réduite voire supprimer par l'ajout de méthanal ou de benzaldéhyde.

Toujours en 1965, Salooja a étudié l'auto-inflammation de 17 hydrocarbures aromatiques en réacteur à écoulement entre 450 et 750 °C. L'analyse des résultats lui a permis d'établir des corrélations entre structure et réactivité : la présence d'atomes de carbone secondaires couplés à une longue chaîne alkyle favorise l'auto-inflammation. L'auteur a ainsi observé que les aromatiques peuvent être classés en deux groupes : ceux qui s'auto-enflamment difficilement, au-delà de 700 °C dans ces conditions expérimentales (benzène, toluène, *m*- et *p*-xylène, 1,3,5-triméthylbenzène) et ceux qui s'auto-enflamment plus facilement, aux alentours de 550-600 °C (propylbenzènes, butylbenzènes,...). Cette classification en deux groupes a également été observée par Roubaud *et al.* (2000b) qui ont étudié l'auto-inflammation de molécules aromatiques en machine à compression rapide. Nous redétaillerons ces travaux dans la suite de ce mémoire.

Burcat *et al.* (1979) ont mesuré les délais d'auto-inflammation en tube à choc de mélanges stœchiométriques toluène/ O_2 / Ar entre 1424 et 1643 K sous une pression de 4 atm. A partir de ces valeurs, ils ont pu déterminer une valeur de l'énergie d'activation apparente de 31800 cal/mol.

Des flammes de benzène ont également été étudiées par Bittner et Howard (1981) qui ont obtenu les profils de concentrations d'une cinquantaine d'espèces de flammes plates riches ($\phi = 1,8$) pré-mélangées et stabilisées à basse pression ($P = 20$ Torr). Ils ont mesuré les HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) et ont proposé un mécanisme expliquant leur formation par addition successive puis cyclisation de radicaux éthyne, vinylacétylène et méthyle. Quelques années plus tard, Davis *et al.* (1996) ont mesuré des vitesses de flamme de benzène en fonction de la richesse à pression atmosphérique.

En 1982, Venkat *et al.* étudient l'oxydation du benzène et du toluène dans le réacteur à écoulement piston de Princeton à 1200 K. Ils obtiennent les profils temporels d'une dizaine d'espèces, ce qui leur permet de proposer un mécanisme de dégradation du noyau aromatique qui depuis n'a pas été fondamentalement remis en cause. Selon celui-ci, la

dégradation du benzène se fait via la chaîne réactionnelle suivante : benzène \rightarrow radical phényle \rightarrow radical phénoxy \rightarrow radical cyclopentadiényle \rightarrow radical cyclopentadiénoxy \rightarrow radical butadiényle. Dans ce mécanisme la perte d'un atome de carbone par les différents cycles se fait par l'expulsion d'une molécule de monoxyde de carbone CO .

Venkat *et al.* ont également réalisé des expériences sur l'oxydation du toluène en réacteur à écoulement dans les conditions suivantes : $T \sim 1250$ K et $0,75 \leq \phi \leq 1,48$. Ils ont obtenu les profils de concentrations en fonction du temps d'environ 15 espèces, et ont remarqué de grandes similitudes entre l'oxydation du benzène et du toluène (concentrations des intermédiaires). Ces auteurs proposent alors deux voies de réactions pour expliquer ces résultats : soit un hydrogène est arraché au groupement méthyle pour former après oxydation (addition de O , OH , O_2) l'alcool benzylique ou le benzaldéhyde, soit le groupe méthyle est substitué par un atome d'hydrogène du milieu réactif formant ainsi le benzène. Ensuite ces composés nouvellement formés sont dégradés en radical phényle qui se décompose selon les voies indiquées pour le benzène.

Deux ans plus tard, Brezinsky *et al.* (1984) publient une étude sur l'oxydation du toluène en réacteur à écoulement ($T = 1180$ K ; $\phi = 0,63$ et $1,4$), s'intéressant plus particulièrement à la réactivité du groupement méthyle. L'analyse des profils d'espèces montre que les réactions radical-radical et radical-atome jouent un rôle important dans la formation du benzaldéhyde et de l'alcool benzylique à partir du radical benzyle. L'importance de ces réactions montre que l'oxydation du toluène est non représentative des alkylaromatiques à plus longue chaîne, ce qui s'explique par l'absence de réactions de β -scission possibles et la grande stabilité des radicaux benzyles.

En 1986, Brezinsky *et al.* ont étudié l'oxydation du *n*-butylbenzène à 1069 K et $\phi = 0,98$ en réacteur à écoulement avec une dilution de plus de 97% dans l'azote. Les espèces intermédiaires observées étaient essentiellement les mêmes que celles trouvées lors de l'oxydation des molécules de la série homologue : méthylbenzène (toluène), éthylbenzène (Litzinger *et al.*, 1986a), *n*-propylbenzène (Litzinger *et al.*, 1986b) et *iso*-propylbenzène (Litzinger *et al.*, 1986c). De plus, trois types de processus responsables de la dégradation de la chaîne latérale *n*-alkyle ont été définis (Figure 1.1) :

- 1) L'abstraction d'un atome d'hydrogène à partir du groupe alkyle, suivie de la décomposition du radical et de l'oxydation des espèces formées.
- 2) Le déplacement du groupe alkyle par une espèce radicalaire, souvent un atome d'hydrogène.
- 3) La rupture thermique (homolyse) d'une partie de la chaîne latérale suivie de l'oxydation des radicaux résultants.

Comme pour l'étude de l'oxydation des petits alkylbenzènes, le mécanisme d'oxydation de l'alcane correspondant au *n*-butylbenzène, ici le *n*-butane, fournit des indications quant à la prédiction des produits intermédiaires qui seraient formés par la dégradation de la chaîne latérale. Les résultats de cette étude ont conduit au développement d'un modèle de l'oxydation des *n*-alkylbenzènes.

Hamins et Seshadri (1987) ont déterminé la structure d'une flamme de toluène de diffusion à contre-courant stabilisée, et une production importante de suies a été observée dans la zone riche en toluène. D'autres études sur brûleur peuvent être citées, comme Davis *et al.* (1996) et Hirasawa *et al.* (2002) qui ont déterminé les vitesses de flammes

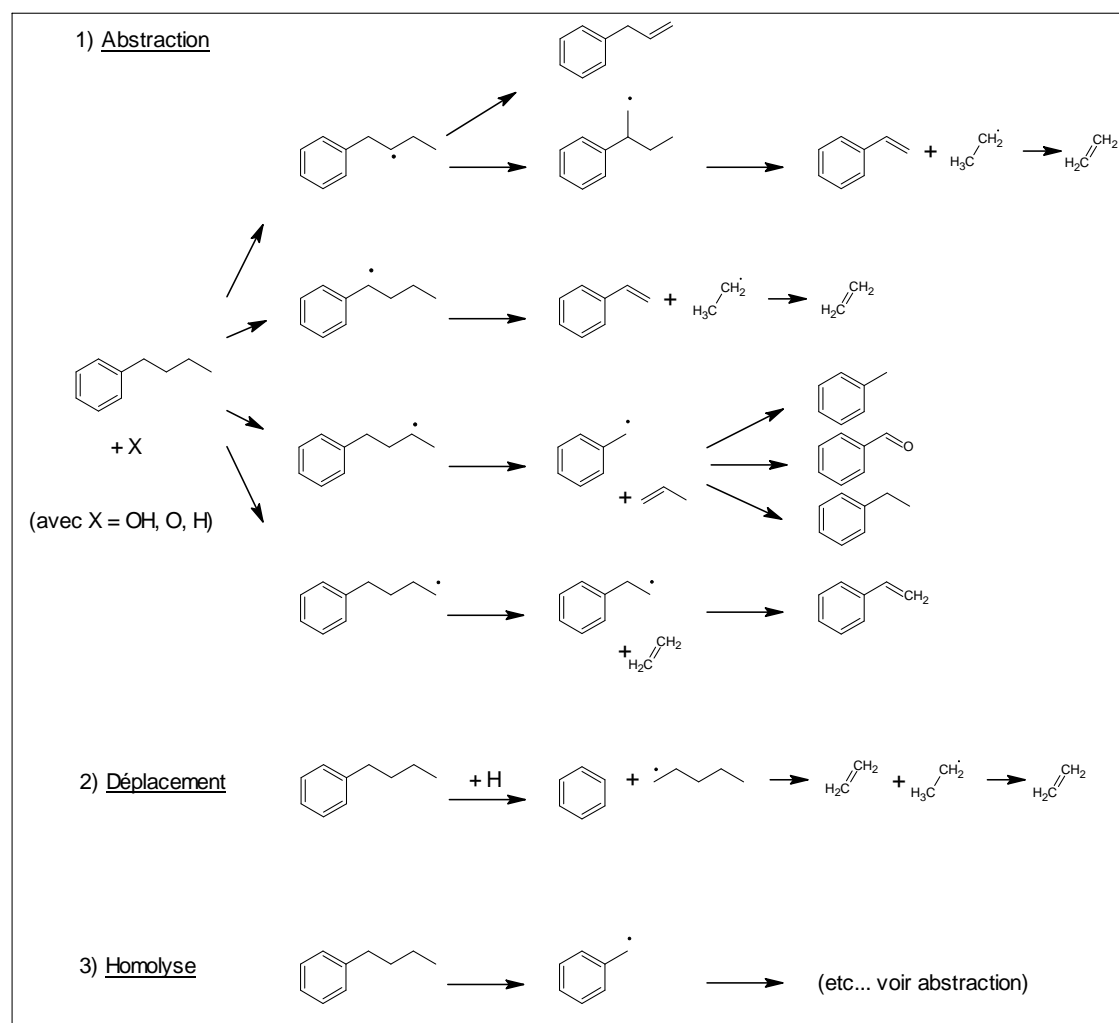


FIG. 1.1 – Processus responsables de l'arrachement à haute température de la chaîne latérale du *n*-butylbenzène (Brezinsky *et al.*, 1986).

laminaires toluène/air en fonction de la richesse et obtiennent des résultats en très bon accord. La vitesse maximale de flamme est obtenue pour une richesse de 1,1.

En 1992, Emdee *et al.* développent un mécanisme d'oxydation du benzène et du toluène, référencé dans de nombreuses publications sous le nom de mécanisme EBG. Ce modèle d'une centaine de réactions a été validé sur des profils d'espèces obtenus en réacteur à écoulement piston aux alentours de 1000 K. Le modèle reproduit convenablement les résultats expérimentaux, mais échoue quant à la modélisation d'autres systèmes d'oxydation (flammes par exemple). En 1995, Zhang et McKinnon modifient ce mécanisme EMD et modélisent avec succès les résultats de Bittner et Howard (1981) d'une flamme riche de benzène. Un an plus tard, Davis *et al.* (1996) reprennent ce mécanisme : ils modifient certaines constantes de vitesse et prennent en compte les effets de la pression. Ils obtiennent alors un bon accord modèle-expériences sur les données en réacteur piston et sur les vitesses de flamme uniquement en milieu stœchiométrique et riche.

En 1993, Griffiths *et al.* mesurent des délais d'auto-inflammation de mélanges toluène/air en machine à compression rapide entre 7 et 10 atm (Griffiths *et al.*, 1993a). Ils observent que le toluène ne s'auto-enflamme pas en-dessous de 850 K, mais qu'au-delà de cette température, les délais décroissent rapidement et ne sont vite plus mesurables. Ces résultats montrent, selon les auteurs, que l'auto-inflammation du toluène est dominée par des processus de décomposition et que les processus de ramification ont un rôle mineur.

Fieweger *et al.* (1994) ont également étudié l'oxydation du benzène en tube à choc à des pressions de 13 et 39 bar et des richesses de 0,5, 1 et 1,5. Les résultats obtenus entre 800 et 1300 K montrent que les délais diminuent de manière monotone avec la température, et que les mélanges riches et stœchiométriques présentent sensiblement le même comportement.

Un an plus tard, Bermudez et Pfefferle (1995) publient une étude sur l'oxydation du benzène ($\phi = 0,19$ et $P = 350$ Torr) en micro-réacteur (équivalent à un réacteur parfaitement agité) entre 800 et 1200 K. Des mesures par prélèvement puis analyse par spectrométrie de masse (quadripolaire et à temps de vol) leur permettent d'obtenir les profils de concentrations en fonction de la température des espèces stables mais aussi des espèces radicalaires hydrocarbonées. Les résultats apparaissent comme consistants avec les premières étapes du mécanisme proposé par Venkat *et al.* (1982). Avec le même dispositif expérimental, Chai et Pfefferle (1998) étudient de nouveau l'oxydation du benzène mais dans des conditions expérimentales différentes ($T = 900$ -1300 K ; $P = 350$ Torr ; $\phi = 0,19$ et 1,02). Une fois de plus ils obtiennent les profils de concentrations des espèces stables et radicalaires, confirmant une fois de plus la validité du mécanisme de Venkat *et al.* (1982) : observation de C_5H_5 , C_5H_5O et C_6H_5O comme espèces radicalaires principales.

Marchal (Marchal, 1997) puis Ristori (Ristori, 2000 et Ristori *et al.*, 2001b) ont étudié l'oxydation du benzène en réacteur parfaitement agité dans de nombreuses conditions ($1 \leq P \leq 10$ atm ; $900 \leq T \leq 1200$ K ; $0,5 \leq \phi \leq 2$). Ils ont obtenu les profils de fractions molaires en fonction de la température d'une vingtaine d'espèces, dont les principales sont l'acétylène, le phénol, le méthanal, l'éthylène et le vinylacétylène. Ils ont ainsi observé que le benzène était consommé tardivement ($T > 1050$ K). L'étude de l'influence de la pression a montré qu'elle favorisait la réactivité du mélange, mais semblait modifier les voies de dégradation du benzène. En effet, la concentration du 1,3-cyclopentadiène diminuait lorsque la pression augmentait laissant supposer que la voie de décomposition via cette espèce devenait négligeable au profit de la décomposition du radical phényle en acétylène et radical but-1-èn-3-yne-1-yl ($n-C_4H_3$). Leurs résultats ont abouti à l'élaboration d'un mécanisme d'oxydation du benzène qui au final comporte 921 réactions et 120 espèces. Ce mécanisme est validé dans de nombreuses conditions (réacteur parfaitement agité à 1 et 10 atm, vitesses de flamme, délais d'auto-inflammation) et fournit dans l'ensemble des résultats en bon accord avec l'expérience. Marchal (1997) puis Dagaut *et al.* (2002a) ont également étudié l'oxydation du toluène et du *n*-propylbenzène (Dagaut *et al.*, 2002b) en réacteur parfaitement agité dans de nombreuses conditions expérimentales. Les intermédiaires réactionnels détectés étaient sensiblement les mêmes que ceux observés lors de l'oxydation du benzène.

En 1999, la thèse de Roubaud (Roubaud, 1999) traite de l'oxydation et de la combustion en machine à compression rapide de quelques hydrocarbures aromatiques entrant

dans la composition des carburants automobiles. Le *n*-butylbenzène a été étudié à la dilution de l'air (79% de gaz inerte) et à dilution plus faible (73%), pour des pressions au point mort haut comprises entre 8 et 20 bar, en conditions stœchiométriques. La réactivité du *n*-butylbenzène a permis d'effectuer un balayage en températures pour plusieurs charges initiales différentes. L'évolution des délais d'auto-inflammation a pu être tracée en fonction de la température de cœur T_c (Figure 1.2).

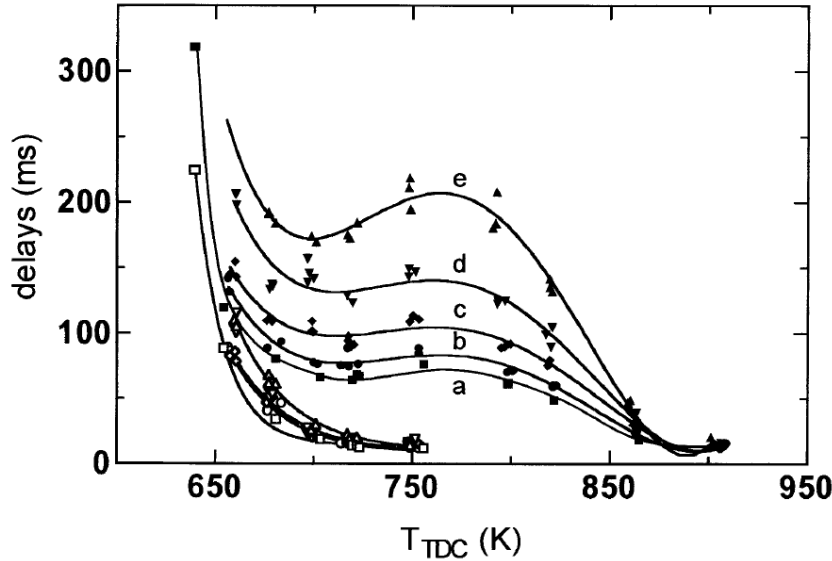


FIG. 1.2 – Evolution des délais d'auto-inflammation (symboles pleins) et des délais de flamme froide (symboles ouverts) du *n*-butylbenzène en fonction de la température de cœur (notée ici T_{TDC} pour "Top Dead Centre"), $[\text{inerte}]/[O_2] = 3,76$. a : $P = 14,8$ -20,1 bar, b : $P = 13,7$ -18,8 bar, c : $P = 12,7$ -17,5 bar, d : $P = 11,8$ -15,9 bar, e : $P = 10,8$ -14,3 bar (Roubaud, 1999).

Les différentes courbes de délais d'auto-inflammation présentent une zone de coefficient négatif de température très nette entre $T_c = 700$ et 775 K avec une limite inférieure d'inflammation située entre $T_c = 640$ et 660 K, suivant la charge initiale. De plus, des flammes froides ont été observées pour des températures de cœur comprises entre $T_c = 640$ et 756 K. Les délais de flamme froide peuvent être très longs (225 ms à $T_c = 640$ K), puis diminuent avec l'augmentation de la température jusqu'à la disparition du phénomène vers $T_c = 750$ K ; les dernières valeurs de délais mesurables étant comprises entre 10 et 20 ms.

Les travaux de recherche de Roubaud, ont conduit à la rédaction de trois publications en relation avec nos études portant sur le *n*-butylbenzène.

La première (Ribaucour *et al.*, 2000) traite de l'oxydation à basse température du *n*-butylbenzène, étudiée entre $T_c = 640$ et 840 K en machine à compression rapide. Les auteurs ont mesuré les délais d'auto-inflammation et de flamme froide dans le cas d'inflammation en deux stades. Dans ce dernier cas, les concentrations des espèces intermédiaires après la flamme froide ont également été mesurées. Leurs résultats ont été modélisés par un mécanisme comprenant 197 espèces et 1149 réactions.

Dans la deuxième publication (Roubaud *et al.*, 2000a), les auteurs se concentrent sur l'*o*-xylène, l'*o*-éthyltoluène et le *n*-butylbenzène et ont pu détecter les produits intermédiaires formés respectivement à 10, 20 et 35% d'hydrocarbure consommé. Il apparaît notamment que plus les chaînes latérales sont proches ou longues, plus il existe de voies compétitives d'oxydation conduisant à la formation de polluants.

Le lecteur peut également se référer à une troisième publication (Roubaud *et al.*, 2000b), dans laquelle les données sur l'auto-inflammation de onze alkylbenzènes en mélanges stœchiométriques avec une dilution égale ou inférieure à celle de l'air ont été comparées entre $T_c = 600$ et 900 K, jusqu'à $P = 25$ bar en fin de compression. Les différentes molécules étudiées ont été classées en deux groupes selon leur réactivité globale, c'est à dire leur facilité à s'auto-enflammer. Plus les délais d'auto-inflammation d'une molécule seront courts, plus la réactivité de celle-ci sera élevée. Le toluène, les *m*- et *p*-xylènes et le 1,3,5-triméthylbenzène forment un premier groupe de molécules qui s'auto-enflamment seulement à partir de $T_c = 900$ K et $P = 16$ bar. D'un autre côté, l'*o*-xylène, les éthyl-, propyl- et *n*-butylbenzène, les 1,2,3- et 1,2,4-triméthylbenzènes ainsi que le 2-éthyltoluène s'auto-enflamment à des températures et pressions beaucoup plus basses. Dans ce deuxième groupe de molécules, le *n*-butylbenzène qui nous intéresse tout particulièrement, possède une chaîne latérale suffisamment longue pour avoir un comportement proche de celui des alcanes dans le domaine de température étudié (600-900 K), avec une zone de coefficient négatif de température et une flamme froide caractérisées. (Figure 1.3)

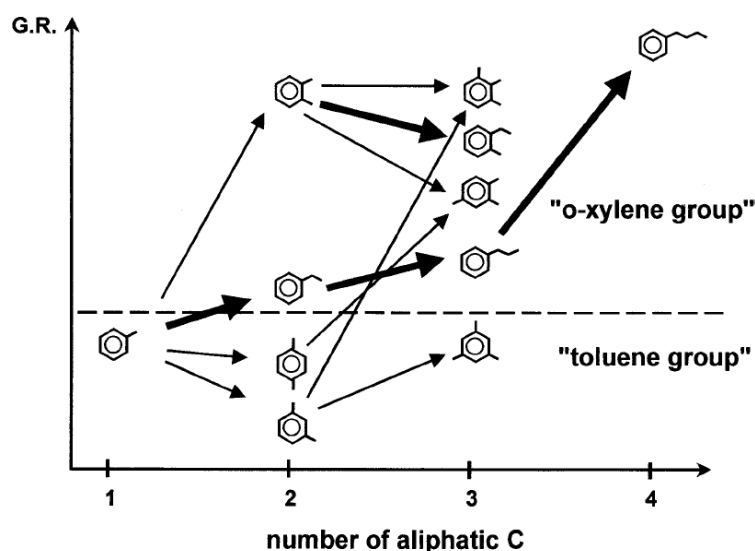


FIG. 1.3 – Réactivité globale (en anglais Global Reactivity : G.R.) des 11 alkylbenzènes pour l'oxydation à basse température. Les flèches fines correspondent à l'addition d'un groupe méthyle sur le noyau aromatique, et les flèches épaisses correspondent à l'extension de la chaîne latérale par un groupe méthylène (Roubaud *et al.*, 2000b).

En 2001, Pengloan a étudié l'oxydation de composés aromatiques (benzène, toluène, éthylbenzène et styrène) et leurs rôles dans la formation des polluants en moteur auto-

mobile. Dans ces travaux, la cinétique de combustion des divers composés est étudiée en réacteur parfaitement agité et en tube à choc pour des richesses de 0,5, 1 et 1,5. En réacteur auto-agité, les mélanges réactionnels, dilués dans l'azote, sont oxydés sur une gamme de températures telles que $950 \leq T \leq 1400$ K et à pression atmosphérique, et des profils de fractions molaires sont tracés. En tube à choc, les délais d'auto-inflammation sont déterminés à des pressions allant de 1 à 20 bar et pour des températures comprises entre $1300 \leq T \leq 2000$ K. Pengloan propose un mécanisme cinétique détaillé d'oxydation des hydrocarbures étudiés comprenant 963 réactions et 125 espèces. La même année, Da Costa (2001) a mené une étude similaire en réacteur parfaitement agité (923-933 K) et en tube à choc (1230-1970 K) et les résultats s'accordent avec les études précédentes.

Gaïl (2003) a publié une thèse effectuée à l'institut ICARE d'Orléans. Dans celle-ci, il étudie l'oxydation des isomères du xylène et du 1,2,4-triméthylbenzène avec les mêmes dispositifs expérimentaux que Pengloan (2001). Seuls les résultats expérimentaux obtenus pour l'oxydation du *p*-xylène ont été modélisés au moyen d'un mécanisme cinétique élaboré dans ce travail (Gaïl et Dagaut, 2005).

Auparavant, Guéret avait publié une thèse "Elaboration d'un modèle cinétique pour l'oxydation du kérosène et d'hydrocarbures représentatifs" (Gueret, 1989), et Voisin avait repris un sujet équivalent dans la thèse "Cinétique d'oxydation d'hydrocarbures et obtention d'un modèle pour la combustion du kérosène" (Voisin, 1997).

En 2005, Mati reprend le mécanisme d'oxydation de Pengloan du *n*-propylbenzène qu'il adapte pour simuler les données à hautes pressions. Ce modèle est alors validé sur toutes les données disponibles en réacteur parfaitement agité pour les aromatiques, du benzène au *n*-propylbenzène. L'accord avec les expériences est bon mais le modèle se montre trop peu réactif à hautes températures et hautes pressions. Tous ces travaux issus des laboratoires d'Orléans ont apporté de nombreuses informations sur la phénoménologie d'oxydation des hydrocarbures.

Par la suite, Scott et Walker (2002) et Ellis *et al.* (2003) ont publié une étude sur l'oxydation du toluène mais également de l'éthylbenzène en mélange avec $H_2/O_2/N_2$ à 773 K. Outre l'obtention des constantes de vitesse de cet hydrocarbure avec H et HO_2 , ils ont montré que les réactions radical-radical avaient une grande importance dans ces conditions, notamment la chaîne de réaction $C_6H_5CHCH_2 + HO_2 \rightarrow C_6H_5CHO + CH_2O + OH$.

Une autre étude a été menée par Dupont *et al.* (2003) sur l'oxydation d'une flamme plate, laminaire, stœchiométrique de méthane, dopée au benzène et stabilisée à basse pression ($P = 40$ Torr). Le couplage analyse par faisceau moléculaire-spectrométrie de masse et prélèvement-analyse en chromatographie en phase gazeuse a permis d'obtenir les profils en fonction de la distance au brûleur à la fois des espèces moléculaires mais également des espèces radicalaires. La simulation de ces résultats au moyen d'un mécanisme cinétique détaillé a permis de mettre en évidence les voies principales de consommation du benzène dans ces conditions ainsi que celles de ses intermédiaires de réactions.

En 2004, Sivaramakrishnan *et al.* ont étudié l'oxydation du toluène en tube à choc à haute température (1210-1480 K) et haute pression (22-550 bar) en conditions stœchiométriques et riches ($\phi = 5$). Les études ont permis de déterminer l'évolution de la concentration des produits d'oxydation en fonction de la température. Les produits majoritaires sont : le benzène, CO , CO_2 , auxquels s'ajoutent C_2H_2 et C_2H_4 aux plus faibles

pressions. En milieu riche, la formation d'hydrocarbures lourds a également été observée. Dans leurs travaux, les auteurs reprennent le modèle de Emdee *et al.* (1992) qu'ils modifient en ajoutant les réactions dépendantes de la pression pour modéliser leurs résultats. L'accord entre le modèle et leurs expériences en tube à choc est satisfaisant sauf pour des températures supérieures à 1350 K pour lesquelles le modèle n'est pas assez réactif.

Vasudevan *et al.* (2005) ont mesuré des délais d'auto-inflammation du toluène en tube à choc entre 1400 et 2000 K et 1,5 et 5 bar, et pour une richesse $\phi = 0,5-1,875$. Les auteurs ont déterminé une relation entre le délai d'auto-inflammation, la pression, la température, la richesse et la fraction molaire en oxygène. La même année, Davidson *et al.* (2005) publient leurs travaux sur les délais d'auto-inflammation de mélanges toluène/air obtenus en tube à choc. Le domaine de températures étudié (865-1269 K) est plus faible que celui des travaux de Vasudevan *et al.* mais les expériences ont été menées à plus haute pression, de 14 à 59 bar.

Toujours en 2005, Schöbel-Ostertag *et al.* se sont intéressés à l'oxydation du benzène dans des conditions proches de celles rencontrées dans les incinérateurs d'ordures ménagères (excès d'air, basse température 850-960 K, pression atmosphérique et long temps de séjour). Ils ont mené leurs travaux dans un réacteur particulier couplant un brûleur (pour la production de gaz brûlés à partir de méthane) et un réacteur à écoulement relié par une zone de mélange dans laquelle le benzène est injecté au sein des gaz de combustion. Ils ont obtenu les profils d'espèces en fonction du temps de séjour, montrant que le phénol est l'intermédiaire principal et le formaldéhyde l'intermédiaire oxygéné prépondérant mis à part *CO*. En étudiant l'influence de la richesse, ils ont observé une conversion maximale de benzène, indépendamment de la température, pour $\phi = 0,5$, ce qu'ils expliquent par la formation de *HO*₂, radical relativement stable, appauvrissant le milieu réactionnel en radicaux très réactifs et diminuant par conséquent la réactivité.

Plus récemment, Mittal et Sung (2007) ont étudié l'oxydation du benzène et du toluène. Ils ont mesuré des délais d'auto-inflammation en machine à compression rapide entre 920 et 1100 K à une pression de 45 bar. Comme dans l'étude de Fieweger *et al.* (1994), ils constatent une décroissance monotone des délais avec la température selon une loi type Arrhenius. Une analyse par régression leur a également permis de déterminer, dans leurs conditions, une relation entre le délai, la température et la fraction molaire initiale en oxygène.

Nous pouvons remarquer qu'un grand nombre de données expérimentales sur les composés aromatiques ont été obtenues dans divers réacteurs. Afin de synthétiser ces travaux, nous avons reporté dans le Tableau 1.1, une liste non exhaustive des éléments détaillés auparavant. Dans ce tableau, les hydrocarbures étudiés sont identifiés de la façon suivante : B : Benzène, T : Toluène, AA : Alkylaromatiques.

TAB. 1.1: Travaux réalisés sur les composés aromatiques

Auteurs	Hydroc.	Données exp.	Réacteur	Conditions
Burgoyne <i>et al.</i> , 1937-1940	B, T, AA	énergies d'activation	réacteur statique	$T = 685\text{-}833\text{ K}$ $\phi > 9$ $P = 0,13\text{ bar}$
Barnard et Ibberson, 1965	T	identification d'espèces	réacteur statique	$T = 723\text{-}788\text{ K}$ $\phi = -$ $P = -\text{ bar}$
Salooja, 1965	B, T, AA	délais d'auto-inflammation	réacteur à écoulement	$T = 723\text{-}1023\text{ K}$ $\phi = -$ $P = 1\text{ bar}$
Burcat <i>et al.</i> , 1979	T	délais d'auto-inflammation	tube à choc	$T = 1424\text{-}1643\text{ K}$ $\phi = 1$ $P = 4\text{ bar}$
Bittner et Howard, 1981	B	structure de flamme	brûleur	$T = -\text{ K}$ $\phi = 1,8$ $P = 0,026\text{ bar}$
Venkat <i>et al.</i> , 1982	B, T, AA	profils de fractions molaires	réacteur à écoulement	$T = 1200\text{ K}$ $\phi = -$ $P = 1\text{ bar}$
Brezinsky <i>et al.</i> , 1984	T	profils de fractions molaires	réacteur à écoulement	$T = 1180\text{ K}$ $\phi = 0,63 ; 1,4$ $P = 1\text{ bar}$
Litzinger <i>et al.</i> , 1986	AA	profils de fractions molaires	réacteur à écoulement	$T \sim 1070\text{ K}$ $\phi = 0,5\text{-}1,5$ $P = 1\text{ bar}$
Hamins et Seshadri, 1987	T	structure de flamme	brûleur	$T = -\text{ K}$ $\phi = -$
Suite sur la page suivante				

TAB. 1.1 – Suite de la page précédente

Auteurs	Hydroc.	Données expérimentales	Réacteur	Conditions
				$P = 1$ bar
Griffiths <i>et al.</i> , 1993a	T	délais d'auto-inflammation	machine à compression rapide	$T = 600\text{-}950$ K $\phi = 1$ $P = 7\text{-}10$ bar
Fieweger <i>et al.</i> , 1994	B	délais d'auto-inflammation	tube à choc	$T = 800\text{-}1300$ K $\phi = 0,5\text{-}1,5$ $P = 13\text{-}39$ bar
Bermudez et Pfefferle, 1995	B	profils de fractions molaires	réacteur parfaitement agité	$T = 800\text{-}1200$ K $\phi = 0,19$ $P = 0,46$ bar
Davis <i>et al.</i> , 1996	B, T	vitesses de flamme	brûleur	$T = -$ K $\phi = 0,5\text{-}1,4$ $P = -$ bar
Marchal, 1997	B, T, AA	profils de fractions molaires	réacteur parfaitement agité	$T = 900\text{-}1150$ K $\phi = 1$ $P = 10$ bar
Chai et Pfefferle, 1998	B	profils de fractions molaires	réacteur parfaitement agité	$T = 900\text{-}1300$ K $\phi = 0,19 ; 1,2$ $P = 1$ bar
Roubaud <i>et al.</i> , 1999-2000	AA	délais d'auto-inflammation	machine à compression rapide	$T = 600\text{-}900$ K $\phi = 1$ $P = 14\text{-}19$ bar
Ristori <i>et al.</i> , 2001b	B, T, AA	profils de fractions molaires	réacteur parfaitement agité	$T = 900\text{-}1200$ K $\phi = 0,5\text{-}1,5$ $P = 1$ bar
Pengloan, 2001	B, T, AA	profils de fractions molaires	réacteur parfaitement agité	$T = 950\text{-}1400$ K $\phi = 0,5\text{-}1,5$
Suite sur la page suivante				

TAB. 1.1 – Suite de la page précédente

Auteurs	Hydroc.	Données expérimentales	Réacteur	Conditions
				$P = 1$ bar
Pengloan, 2001	B, T, AA	délais d'auto-inflammation	tube à choc	$T = 1300-2000$ K $\phi = 0,5-1,5$ $P = 1-20$ bar
Da Costa, 2001	B, T	profils de fractions molaires	réacteur parfaitement agité	$T = 923-933$ K $\phi = 0,5-1,5$ $P = 1$ bar
Da Costa, 2001	B, T	délais d'auto-inflammation	tube à choc	$T = 1230-1970$ K $\phi = 0,5-1,5$ $P = 1-20$ bar
Hirasawa <i>et al.</i> , 2002	T	vitesses de flamme	brûleur	$T = -$ K $\phi = 0,7-1,3$ $P = 1$ bar
Scott <i>et al.</i> , 2002	T, AA	profils de fractions molaires	réacteur fermé	$T = 773$ K $\phi = -$ $P = 0,66$ bar
Dupont <i>et al.</i> , 2003	B	structure de flamme	brûleur	$T = -$ K $\phi = 1$ $P = 0,052$ bar
Sivaramakrishnan <i>et al.</i> , 2004	T	profils de fractions molaires	tube à choc	$T = 1250-1450$ K $\phi = 1 ; 5$ $P = 22-550$ bar
Gaïl et Dagaut, 2005	AA	profils de fractions molaires	réacteur parfaitement agité	$T = 900-1300$ K $\phi = 0,3-1,5$ $P = 1$ bar
Vasudevan <i>et al.</i> , 2005	T	délais d'auto-inflammation	tube à choc	$T = 1400-2000$ K $\phi = 0,5-1,875$
Suite sur la page suivante				

TAB. 1.1 – Suite de la page précédente

Auteurs	Hydroc.	Données expérimentales	Réacteur	Conditions
				$P = 1,5 ; 5 \text{ bar}$
Schöbel-Ostertag <i>et al.</i> , 2005	B	profils de fractions molaires	réacteur à écoulement	$T = 850\text{-}960 \text{ K}$ $\phi = 0,05\text{-}2$ $P = 1 \text{ bar}$
Mittal <i>et al.</i> , 2007	B, T	délais d'auto-inflammation	machine à compression rapide	$T = 920\text{-}1100 \text{ K}$ $\phi = 0,5\text{-}1$ $P = 45 \text{ bar}$

1.2 Travaux réalisés sur les composés naphténiques dont le *n*-propylcyclohexane

Dès 1965, Zeelenberg et De Bruijn ont étudié l'oxydation du cyclohexane en réacteur statique à 533 K. Ils ont identifié les produits majoritaires de la réaction, essentiellement des produits oxygénés comme la cyclohexanone et le pentanal, et ont également observé la formation de benzène. Un mécanisme réactionnel a été proposé dans lequel les radicaux cyclohexyles C_6H_{11} et peroxy-cyclohexyles $C_6H_{11}O_2$ jouent un rôle clé via leur décomposition par rupture de la liaison $C - C$ et/ou $C - O$. La présence de benzène a été expliquée par les déshydrogénations successives du cycle naphténiq.

La même année, Bonner et Tipper (1965) ont également étudié l'oxydation du cyclohexane en réacteur statique. Ils ont obtenu le diagramme Pression/Température de la limite entre la combustion lente et la flamme froide d'un mélange équimolaire cyclohexane-oxygène. Avant la flamme froide, le composé majoritairement produit est le cyclohexylhydroperoxyde $C_6H_{11}OOH$ dont la décomposition permet d'expliquer les produits détectés et les délais de flamme froide. Le mécanisme proposé est similaire à celui de Zeelenberg et De Bruijn (1965) à la différence près qu'il fait intervenir des réactions d'isomérisation de $C_6H_{11}O_2$.

Nous pouvons citer les travaux de Balès-Guérét *et al.* (1992), qui, en plus du *n*-décane, ont étudié le *n*-propylcyclohexane en réacteur auto-agité. Comme pour le *n*-décane que nous verrons par la suite, un mécanisme quasi-global a été proposé pour l'oxydation du *n*-propylcyclohexane. Il est constitué d'un sous-mécanisme détaillé de l'oxydation des composés de C_0 à C_4 , et d'un sous-mécanisme global de dégradation du *n*-propylcyclohexane comprenant 21 réactions. Ce modèle reproduit de manière satisfaisante les profils d'espèces obtenus en réacteur parfaitement agité.

Klaï et Baronnet (1993a) ont étudié l'oxydation du cyclohexane en phase gazeuse à 623 K en réacteur statique. Les produits de réaction ont été identifiés et quantifiés et les domaines de réactions lentes et de flammes froides ont été déterminés à partir du diagramme Pression/Température. Ces travaux ont abouti à l'élaboration d'un mécanisme cinétique détaillé rendant compte des produits formés (Klaï et Baronnet, 1993b). Il est intéressant de noter que leur étude a montré une grande similarité entre la chimie d'oxydation des naphtés et celle des alcanes.

Bennett *et al.* (1996) sont les rares auteurs à avoir étudié l'oxydation du cyclohexane en moteur monocylindre à haute température (1000-1500 K). Ils ont utilisé un mélange combustible équimolaire de cyclohexane C_6H_{12} et de cyclohexane deutéré C_6D_{12} . L'analyse isotopique des espèces identifiées leur a permis de confirmer le fait que le benzène est formé via la déshydrogénation successive du cyclohexane en cyclohexène, puis en 1,3-cyclohexadiène. Ces auteurs ont également proposé un schéma réactionnel de l'oxydation du cyclohexane.

En 1997, Zeppieri *et al.* ont étudié la pyrolyse et l'oxydation du méthylcyclohexane en réacteur à écoulement à haute température (1050-1200 K). Les espèces majoritairement formées sont l'éthylène, le 1,3-butadiène, le propène et sont les mêmes dans le cas de la pyrolyse ou de l'oxydation du méthylcyclohexane.

En 1997, Marchal a publié une thèse concernant l'étude de la contribution des familles chimiques constitutives des gazoles à la formation de polluants non réglementés (Marchal, 1997). Dans ce travail, Marchal a émis l'hypothèse selon laquelle un gazole peut être représenté par un nombre limité de corps purs représentatifs des différentes familles chimiques qui le composent. Ainsi, cinq familles chimiques ont été considérées : les hydrocarbures mono-aromatiques, les hydrocarbures poly-aromatiques, les *iso*-alcane, les hydrocarbures mono-cycliques, dont le *n*-propylcyclohexane, et les *n*-alcane. L'oxydation du *n*-propylcyclohexane en réacteur auto-agité a été menée à $P = 10$ bar, $\phi = 1$, $750 \leq T \leq 1050$ K, avec un temps de séjour des espèces $t = 0,5$ s. Marchal a proposé un schéma réactionnel d'oxydation du *n*-propylcyclohexane expliquant la formation des principales espèces intermédiaires (Voir, par exemple, la Figure 1.4).

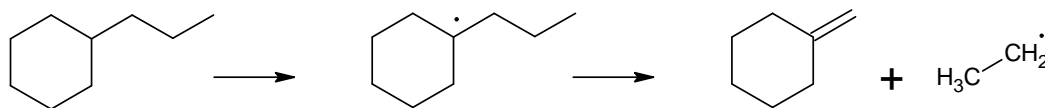


FIG. 1.4 – Abstraction d'hydrogène sur le *n*-propylcyclohexane et formation du méthylènecyclohexane (Marchal, 1997).

Il est intéressant de noter que les travaux de Marchal ont été poursuivis par Voisin *et al.* (1998), par Ristori (2000) puis par Mati (2005) comme nous allons le voir par la suite.

En 2000, après publication de la thèse de Ristori (Ristori, 2000), l'oxydation du *n*-propylcyclohexane a été étudiée par Ristori *et al.* (2001a) à pression atmosphérique en réacteur auto-agité de 900 à 1200 K avec $0,5 \leq \phi \leq 1,5$. Les profils de concentrations des réactifs, produits intermédiaires et finaux ont été déterminés. Le modèle détaillé comprend 176 espèces, fait intervenir 1369 réactions et met en évidence les principales voies réactionnelles d'oxydation du *n*-propylcyclohexane. L'abstraction d'un atome d'hydrogène forme sept radicaux propylcyclohexyles qui aboutissent par β -scission à la formation d'éthylène, de propène, de méthylènecyclohexane, de cyclohexène et de pent-1-ène. (Figure 1.5)

El Bakali *et al.* (2000) ont publié leurs travaux sur l'oxydation et la modélisation de l'oxydation du cyclohexane en réacteur parfaitement agité entre 1 et 10 bar. Ils ont observé que les réactions de décomposition thermique deviennent de moins en moins importantes au fur et à mesure que la pression augmente défavorisant ainsi la formation d'oléfines. Le mécanisme de Voisin *et al.* (1998) a été repris et réactualisé en ajoutant des réactions relatives à la formation et la consommation du hex-1-ène. Ce nouveau mécanisme comprend 107 espèces et 771 réactions et a été validé sur les résultats expérimentaux obtenus en réacteur parfaitement agité entre 1 et 10 bar, ainsi que sur les vitesses de flammes issues des travaux de Davis *et al.* (1996).

Nous pouvons citer les travaux de Lemaire (2001) qui a entrepris l'étude en machine à compression rapide entre 600 et 900 K non seulement du cyclohexane, mais également des intermédiaires de réaction menant au benzène, soit le cyclohexène et le cyclohexa-1,3-diène. Il remarque que l'on passe d'une inflammation en deux stades avec un coefficient

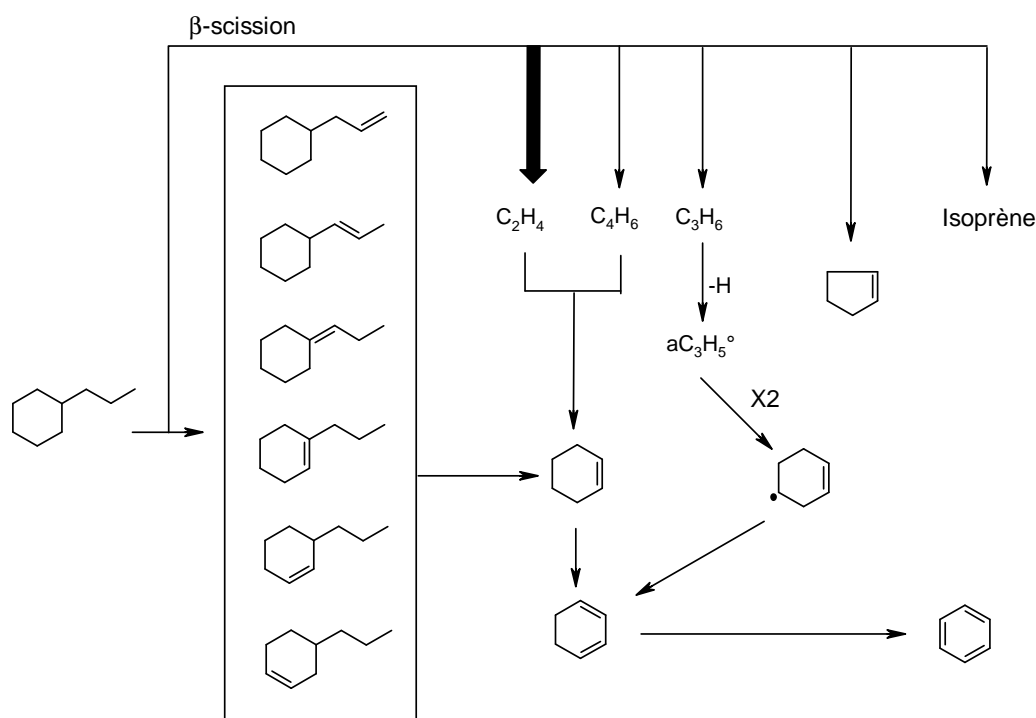


FIG. 1.5 – Schéma réactionnel d'oxydation du *n*-propylcyclohexane et formation des principaux produits intermédiaires selon Ristori *et al.*, (2001a).

négatif de température bien marqué pour le cyclohexane, à une inflammation en un seul stade pour le cyclohexa-1,3-diène. Une fois de plus la voie de formation du benzène est mise en évidence et se révèle être la voie de réaction majoritaire dans les conditions opératoires au détriment de la formation de composés oxygénés.

Deux ans plus tard, Granata *et al.* (2003) ont développé un mécanisme semi-détaillé pour la pyrolyse et l'oxydation à haute température du méthylcyclohexane. Ce mécanisme est validé sur les résultats expérimentaux de Zeppieri *et al.* (1997) obtenus en réacteur à écoulement.

L'étude de flammes $CH_4/O_2/Ar$ dopées au cyclohexane, cyclohexène et cyclohexadiène a été réalisée par McEnally et Pfefferle (2004). Les résultats obtenus montrent que dans des conditions de températures élevées, le cyclohexane et le cyclohexène réagissent principalement par décomposition unimoléculaire, alors que les cyclohexadiènes réagissent par déshydrogénation, formant ainsi de grandes quantités de benzène. A haute température dans le cas du cyclohexane, le cycle aromatique est issu de la recombinaison de plus petites espèces comme C_3H_4 ou C_3H_3 par exemple.

En 2005 Mati publie une thèse intitulée "Cinétique de combustion du gazole à haute pression : Etude expérimentale et modélisation" (Mati, 2005). Il reprend les travaux de Marchal sur le gazole (Marchal, 1997) et l'hypothèse selon laquelle, pour en modéliser sa combustion, un gazole peut être représenté par un nombre limité de corps purs représentatifs de cinq familles chimiques. Pour rappel, les cinq familles chimiques considérées

sont : les hydrocarbures mono-aromatiques, les hydrocarbures poly-aromatiques, les *iso*-alcanes, les hydrocarbures mono-cycliques et les *n*-alcanes. Les corps purs choisis pour représenter ces familles sont : le *n*-propylbenzène, le 1-méthyl-naphtalène, l'*iso*-octane, le *n*-propylcyclohexane et le *n*-hexadécane, respectivement. Comme ses prédécesseurs, Mati a étudié l'oxydation en réacteur auto-agité par jets gazeux des cinq corps purs et d'un gazole synthétique représentatif d'un gazole commercial à une pression de 10 bar, une température comprise entre 750 et 1200 K et une richesse variant de 0,5 à 2,0. Les profils de concentrations des réactifs et des produits stables ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à différents types de détecteurs : ionisation de flamme, catharomètre, spectrométrie de masse. Les mécanismes d'oxydation des corps purs ont été validés à 1 et 10 bar par confrontation avec les données expérimentales obtenues lors de cette étude et celle de Ristori (2000). Le modèle cinétique représente aussi l'auto-inflammation de l'*iso*-octane et du 1-méthyl-naphtalène. L'assemblage des sous-mécanismes conduit à un modèle cinétique détaillé de la combustion du gazole validé à 1 et 10 bar. Ce modèle est constitué de 377 espèces et 2755 réactions qui sont réversibles pour la plupart. Le modèle simule correctement la majorité des profils de fractions molaires mesurées en réacteur auto-agité à basses et moyennes températures. L'ensemble des travaux sera repris dans la publication très complète de Mati *et al.* (2007).

Nous pouvons citer les travaux de Dagaut *et al.* (2006) traitant de la combustion du kérosène et du *n*-décane que nous reverrons. En effet, afin de modéliser la combustion du kérosène, ces auteurs ont combiné plusieurs modèles cinétiques. L'un reproduit la combustion d'un mélange binaire *n*-décane/*n*-propylcyclohexane (74/26), et l'autre d'un mélange ternaire *n*-décane/*n*-propylbenzène/*n*-propylcyclohexane (74/15/11). C'est le mécanisme ternaire qui est en meilleur accord avec les données obtenues en réacteur parfaitement agité. Ces auteurs ont également confronté le modèle ternaire, comprenant 209 espèces et 1673 réactions, avec des données expérimentales antérieures, et là encore celui-ci reproduit correctement les données obtenues en réacteur parfaitement agité à hautes pressions (10, 20 et 40 bar) et en brûleur (Douté *et al.*, 1995).

Orme *et al.* (2006) ont mesuré les délais d'auto-inflammation du méthylcyclohexane en tube à choc à haute température (1250-2100 K), pour des pressions de 1 à 4 bar et des richesses comprises entre 0,5 et 2. Ils ont observé un effet de la pression et de la richesse sur les délais, à savoir que plus la pression est élevée et le mélange pauvre, plus les délais sont courts. Un mécanisme cinétique détaillé comprenant 190 espèces et 904 réactions a été proposé. L'accord entre les expériences et les simulations est satisfaisant même si le modèle surestime la réactivité. Une validation supplémentaire du mécanisme a été effectuée sur les résultats de Zeppieri *et al.* (1997) en réacteur à écoulement et un bon accord expérience-simulation a été observé sur les profils d'espèces. Une analyse de flux et de sensibilité a également été effectuée afin de mettre en évidence les principales voies de dégradation du méthylcyclohexane.

Toujours en 2006, Buda *et al.* ont proposé un mécanisme cinétique détaillé de l'oxydation du cyclohexane à basse température comprenant 531 espèces et 2446 réactions. Il a été validé sur les résultats obtenus en machine à compression rapide par Lemaire (2001) et en réacteur parfaitement agité par Voisin *et al.* (1998) et El Bakali *et al.* (2000). Les principales voies de dégradation du cyclohexane ont été mises en évidence. Les travaux sur le cyclohexane seront repris par Sirjean *et al.* (2007) qui en plus du cyclohexane, ont

étudié l'oxydation du cyclopentane. Les mécanismes ont été validés sur des nouveaux résultats expérimentaux obtenus en tube à choc à haute température (1230-1840 K) pour des pressions allant de 7,3 à 9,5 bar.

Enfin, nous pouvons citer les travaux de Pitz *et al.* (2007) qui ont étudié l'oxydation du méthylcyclohexane en machine à compression rapide entre 680 et 980 K pour une pression allant de 10 à 20 bar et une richesse de 1. Un mécanisme cinétique d'oxydation du méthylcyclohexane composé de 7026 réactions a été proposé et validé sur leurs résultats expérimentaux. La même année, Silke *et al.* (2007) ont proposé un mécanisme d'oxydation du cyclohexane composé de 5859 réactions validé à haute et basse température sur les résultats expérimentaux obtenus en machine à compression rapide par Lemaire (2001) et en réacteur parfaitement agité par Voisin *et al.* (1998) et par El Bakali *et al.* (2000).

Nous pouvons remarquer qu'un grand nombre de données expérimentales sur les composés naphténiques ont été obtenues dans divers réacteurs, notamment sur le cyclohexane. Afin de synthétiser ces travaux, nous avons reporté dans le Tableau 1.2, une liste non exhaustive des éléments détaillés auparavant. Dans ce tableau, les hydrocarbures étudiés sont identifiés de la façon suivante : C : Cyclohexane, AC : Alkylcyclohexanes.

TAB. 1.2: Travaux réalisés sur les composés naphténiqes

Auteurs	Hydroc.	Données exp.	Réacteur	Conditions
Zeelenberg et De Bruijn, 1965	C	identification d'espèces	réacteur statique	$T = 533 \text{ K}$ $\phi = -$ $P = 0,1\text{-}0,3 \text{ bar}$
Bonner et Tipper, 1965	C	identifiacion d'espèces	réacteur statique	$T = 533 \text{ K}$ $\phi = -$ $P = 0,1\text{-}0,3 \text{ bar}$
Balès-Gueret <i>et al.</i> , 1992	AC	profils de fractions molaires	réacteur parfaitement agité	$T = 873\text{-}1033 \text{ K}$ $\phi = 0,2\text{-}1,5$ $P = 1 \text{ bar}$
Klaï et Baronnet, 1993	C	identification d'espèces	réacteur statique	$T = 635 \text{ K}$ $\phi = 9$ $P = 0,06 \text{ bar}$
Bennett <i>et al.</i> , 1996	C	identification d'espèces	moteur monocylindre	$T = 1000\text{-}1500 \text{ K}$ $\phi = 9$ $P = - \text{ bar}$
Zeppieri <i>et al.</i> , 1997	AC	profils de fractions molaires	réacteur à écoulement	$T = 1050\text{-}1200 \text{ K}$ $\phi = -$ $P = 1 \text{ bar}$
El Bakali <i>et al.</i> , 2000	C	profils de fractions molaires	réacteur parfaitement agité	$T = 750\text{-}1200 \text{ K}$ $\phi = 0,5\text{-}1,5$ $P = 1\text{-}10 \text{ bar}$
Lemaire <i>et al.</i> , 2001	C	délais d'auto-inflammation	machine à compression rapide	$T = 600\text{-}900 \text{ K}$ $\phi = 1$ $P = 7\text{-}14 \text{ bar}$
Ristori <i>et al.</i> , 2001a	AC	profils de fractions molaires	réacteur parfaitement agité	$T = 950\text{-}1250 \text{ K}$ $\phi = 0,5\text{-}1,5$
Suite sur la page suivante				

TAB. 1.2 – Suite de la page précédente

Auteurs	Hydroc.	Données expérimentales	Réacteur	Conditions
				$P = 1$ bar
McEnally et Pfefferle, 2004	C	structure de flamme	brûleur	$T = -$ K $\phi = -$ $P = 1$ bar
Dagaut <i>et al.</i> , 2006	AC	profils de fractions molaires	réacteur parfaitement agité	$T = 950-1200$ K $\phi = 1$ $P = 1$ bar
Orme <i>et al.</i> , 2006	AC	délais d'auto-inflammation	tube à choc	$T = 1250-2100$ K $\phi = 0,5-2$ $P = 1-4$ bar
Mati <i>et al.</i> , 2007	AC	profils de fractions molaires	réacteur parfaitement agité	$T = 800-1200$ K $\phi = 0,5-2$ $P = 10$ bar
Sirjean <i>et al.</i> , 2007	C	délais d'auto-inflammation	tube à choc	$T = 1230-1840$ K $\phi = -$ $P = 7,3-9,5$ bar
Pitz <i>et al.</i> , 2007	AC	délais d'auto-inflammation	machine à compression rapide	$T = 680-980$ K $\phi = 1$ $P = 10-20$ bar

1.3 Travaux réalisés sur le *n*-décane

En 1990, Delfau *et al.* ont déterminé des profils de fractions molaires d'espèces formées dans une flamme riche ($\phi = 1,9$) *n*-décane/ O_2 /*Ar* à une pression de 6 kPa, soit $P = 0,06$ bar. Les auteurs ont également élaboré un mécanisme d'oxydation du *n*-décane comportant 221 réactions et faisant intervenir 43 espèces. Ce mécanisme est basé sur celui de Bastin *et al.* (1989) modifié. Les fractions molaires des réactifs et des produits légers mesurées expérimentalement sont très bien reproduites par le modèle, sauf pour les espèces en C_4 .

Balès-Guéret *et al.* (1992) ont étudié l'oxydation du *n*-décane, mais également du *n*-propylcyclohexane que nous avons détaillée, en réacteur auto-agité par jets gazeux dans une gamme de températures comprise entre 873 et 1033 K à pression atmosphérique. La dilution du mélange réactif dans l'inerte est élevée (concentration en hydrocarbures de 0,1%). Les concentrations d'espèces moléculaires initiales, intermédiaires et finales ont été mesurées à différents temps de réaction par chromatographie en phase gazeuse. Les principales espèces intermédiaires formées au cours de l'oxydation du *n*-décane sont l'éthylène, le propène, le méthane, le buta-1,3-diène et l'éthane. Parallèlement aux travaux expérimentaux, un mécanisme d'oxydation du *n*-décane comportant 360 réactions et 56 espèces a été construit. Il reproduit de façon satisfaisante les mesures de fractions molaires des espèces analysées.

Par la suite, Dagaut *et al.* (1994) ont modélisé l'oxydation du *n*-décane en réacteur auto-agité à pression plus élevée et dans un domaine de températures plus étendu. Leur modèle est validé sur des mesures pour lesquelles les conditions expérimentales étaient les suivantes : pression de 10 bar, température comprise entre 550 et 1150 K, temps de séjour des espèces de 0,5 et 1 s et une richesse telle que $0,1 \leq \phi \leq 1,5$. Leur mécanisme détaillé fournit une bonne description des profils des espèces pour des températures supérieures à 800 K mais ne coïncide pas avec les données expérimentales pour les régions de basses et moyennes températures.

En 1996, Pfahl et ses collaborateurs (Pfahl *et al.*, 1996a et 1996b) ont mesuré les délais d'auto-inflammation en tube à choc pour des mélanges *n*-décane/ O_2 / N_2 à pressions élevées et sans dilution pour des températures comprises entre 700 et 1300 K. Un exemple des résultats des expériences à différentes richesses ($\phi = 0,5, 1, 2$) est présenté sur la Figure 1.6. Nous pouvons remarquer sur cette figure la présence d'une zone de coefficient négatif de température, caractéristique de l'auto-inflammation de basse température d'un grand nombre d'alcanes.

En 1997, la structure chimique d'une flamme prémélangée de *n*-décane/ O_2 / N_2 , de richesse $\phi = 1,7$, stabilisée à pression atmosphérique sur un brûleur à flamme plate, a été modélisée avec deux mécanismes réactionnels par Douté *et al.* (1997). Dans le premier mécanisme, la consommation de l'hydrocarbure est décrite en détail. Les cinq radicaux *n*-décyle formés par abstraction d'un atome d'hydrogène sont distingués et leur consommation est systématiquement décrite. Ce mécanisme comprend 78 espèces et met en jeu 638 réactions élémentaires. Il conduit à des profils de fractions molaires d'espèces en bon accord avec les résultats expérimentaux. Les voies réactionnelles de formation des produits finaux et intermédiaires ont également été identifiées.

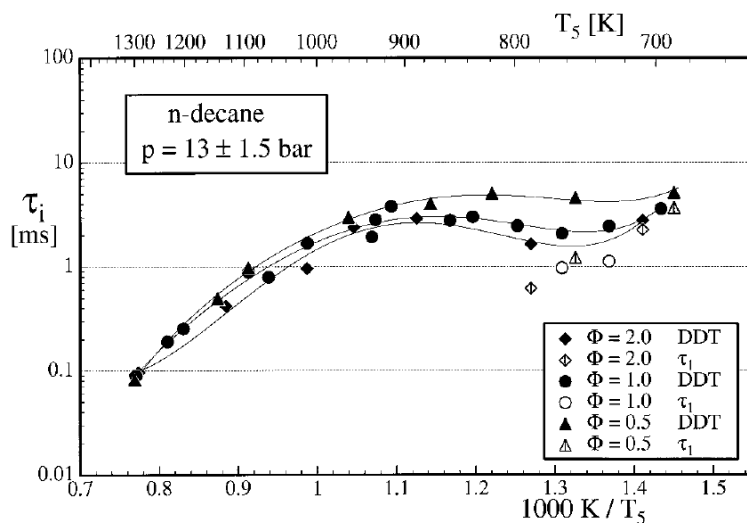


FIG. 1.6 – Délais d'auto-inflammation en fonction de la température pour des mélanges *n*-décane/air avec $P = 13$ bar à $\phi = 0,5$ (triangles), 1 (cercles), et 2 (losanges), Pfahl *et al.*, (1996a).

Le second mécanisme est dérivé du premier en ôtant successivement un nombre croissant de radicaux *n*-décyle. Il est possible de maintenir la concordance entre les expériences et les prédictions du modèle avec un seul radical *n*-décyle dans le mécanisme. Dans cette version simplifiée, le nombre d'espèces est réduit à 62 et le nombre de réactions à 467.

Il est important de noter que Douté et ses collaborateurs avait déjà rédigé en 1995 un article "Chemical structure of atmospheric pressure premixed *n*-decane and kerosene flames", dans lequel ils étudiaient une flamme de *n*-décane stabilisée sur brûleur (Douté *et al.*, 1995).

Faravelli *et al.* (1998) ont publié leurs travaux "Detailed thermokinetic modelling of alkane autoignition as a tool for the optimization of performance of internal combustion engines", dans lesquels l'auto-inflammation des alcanes est étudiée théoriquement ou par modélisation. Le but de cet article est de montrer comment les modèles cinétiques détaillés d'oxydation et de combustion peuvent être appliqués à la combustion dans les moteurs automobiles. Malgré l'intervalle de température et de pression que subit le mélange gazeux dans un cycle moteur, et malgré la complexité des mécanismes d'oxydation des hydrocarbures à basses, moyennes et hautes températures, il y a une connaissance suffisante des réactions élémentaires impliquées, et des schémas cinétiques satisfaisants sont disponibles, surtout concernant les alcanes. Des phénomènes typiques tels que les flammes froides ou les oscillations de pression sont prédits et doivent être pris en compte lors de la validation des modèles. Le modèle cinétique pour la combustion des alcanes est décrit et sa robustesse testée avec des données expérimentales. Comme celles-ci doivent s'étendre sur un large domaine de pressions et de températures, elles sont obtenues à partir de plusieurs réacteurs de laboratoire : réacteur statique, réacteur parfaitement agité, et machine à compression rapide.

Par la suite, la réactivité de mélanges carburant/air à hautes pressions et tempéra-

tures pouvant être atteintes dans le cylindre d'un moteur, est étudiée en considérant la chambre de combustion comme un réacteur auto-agité à volume variable. Les résultats de l'auto-inflammation des mélanges sont comparés à ceux obtenus avec un moteur automobile. Ces comparaisons montrent qu'une meilleure connaissance de la chimie détaillée d'oxydation pourra être utile, notamment à la formulation des carburants et leur adaptation à l'évolution des moteurs. Cela permettra aussi d'évaluer l'impact des additifs sur le déroulement de la combustion et la formation de polluants.

Toujours en 1998, l'élaboration automatique d'un modèle détaillé de l'oxydation du *n*-décane a été menée par Glaude *et al.* (1998) qui ont comparé leurs données à celles obtenues précédemment en réacteur auto-agité par Balès-Guéret *et al.* (1992). A pression atmosphérique, la gamme de températures était comprise entre 922 et 1033 K et les temps de séjour entre 0,1 et 0,22 s, avec une fraction molaire initiale en hydrocarbure de 0,001 dilué dans l'azote. Leur mécanisme d'oxydation du *n*-décane comportait 7920 réactions et faisait intervenir 1216 espèces. En considérant qu'aucun ajustement des paramètres cinétiques n'a été effectué, l'accord entre le modèle et les résultats expérimentaux était satisfaisant notamment concernant la formation des polluants (Figure 1.7). Deux ans plus tard, Glaude *et al.* (2000), puis Battin-Leclerc *et al.* (2000) ont modélisé à nouveau l'oxydation du *n*-décane en s'appuyant sur les mêmes données en réacteur auto-agité (Balès-Guéret *et al.*, 1992), mais aussi sur les données d'une flamme laminaire prémélangée (Delfau *et al.*, 1990) de 550 à 1600 K. Le mécanisme utilisé était le même que celui des travaux de Glaude *et al.* (1998).

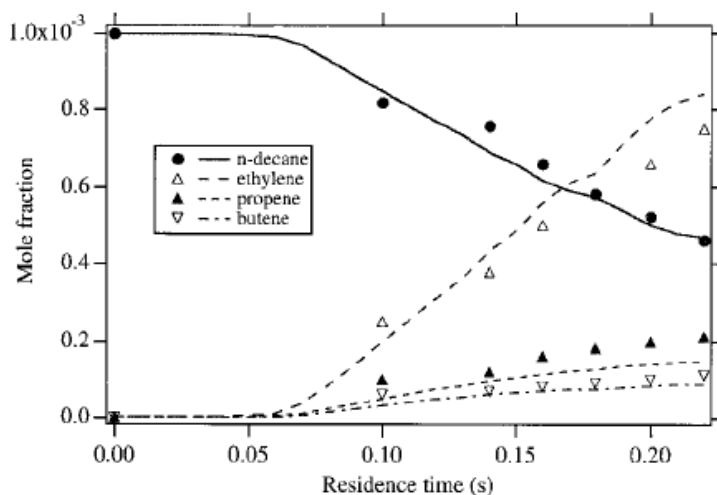


FIG. 1.7 – Oxydation du *n*-décane à 922 K, $P = 1$ atm, et une richesse de 0,2. Les points correspondent aux expériences en réacteur parfaitement agité et les traits à la simulation (Glaude *et al.*, 1998).

En 2000, Zeppieri *et al.* ont développé un mécanisme partiellement réduit de l'oxydation de mélanges stoechiométriques *n*-décane/air ($P = 1$ atm, $T = 1019$ K) et de la pyrolyse du *n*-décane ($P = 1$ atm et $T = 1060$ K). Leur modèle, qui comprend 58 espèces et met en jeu 449 réactions réversibles, a été validé en confrontant des données obtenues en réacteur à écoulement continu, en réacteur auto-agité (Balès-Guéret *et al.*, 1992), ainsi qu'en tube à choc dont les travaux sont reportés dans les travaux de Nehse

et al. (1996). D'une manière générale, nous observons un bon accord entre les prédictions du modèle et les mesures expérimentales aussi bien pour l'oxydation ou la pyrolyse du *n*-décane. La consommation de l'hydrocarbure est bien prédite ainsi que la formation des produits intermédiaires, sauf pour les concentrations en propène et en buta-1,3-diène qui sont respectivement surestimées et sous-estimées par le modèle. Rappelons que le buta-1,3-diène est considéré comme un produit toxique cible.

Toujours en 2000, Ristori publie une thèse de doctorat à l'Université d'Orléans (Ristori, 2000) concernant la modélisation de la combustion du gazole. Dans celle-ci, il étudie les aspects chimiques de l'oxydation en réacteur auto-agité par jets gazeux des divers hydrocarbures représentatifs du gazole, dont le *n*-décane et le *n*-propylcyclohexane que nous avons étudié auparavant. Le domaine de températures se situe entre 900 et 1200 K pour des richesses comprises entre 0,5 et 1,5 avec une dilution élevée de l'hydrocarbure dans l'azote. Le regroupement de quatre sous-mécanismes d'oxydation d'hydrocarbures simples (*n*-propylbenzène, *n*-hexadécane basé sur le *n*-décane, *n*-propylcyclohexane et l'*iso*-octane) a permis d'établir un modèle cinétique détaillé de l'oxydation d'un mélange représentatif du gazole. A température modérée ($T \leq 1200$ K), la concordance modèle-expérience est raisonnable.

Un an plus tard, Davidson *et al.* (2001) étudient l'oxydation de quatre alcanes en tube à choc : le *n*-propane, le *n*-butane, le *n*-heptane, et le *n*-décane. Ils ont obtenu des concentrations en radicaux *OH* durant l'inflammation de mélanges hydrocarbures/air, pour des températures comprises entre 1357 et 1784 K, des pressions derrière l'onde de choc réfléchi de 2,02 à 3,80 bar, et des richesses comprises entre $\phi = 0,8$ et 1,2. Dans leurs travaux, les auteurs ont utilisé un modèle d'oxydation du *n*-décane établi par Lindstedt et Maurice (1997).

Suite aux travaux de thèse de Bikas (2001), un mécanisme cinétique de la combustion du *n*-décane a également été compilé et validé par Bikas et Peters (Bikas et Peters, 2001) pour différents régimes de combustion. La validation s'est effectuée en utilisant des données provenant de travaux réalisés sur une flamme prémélangée de *n*-décane/ O_2/N_2 , stabilisée à 1 bar sur un brûleur à flamme plate (Douté *et al.*, 1997), en tube à choc (Pfahl *et al.*, 1996a), en réacteur auto-agité (Dagaut *et al.*, 1994) et avec une flamme prémélangée se propageant librement (Bradley *et al.*, 1991). Le mécanisme cinétique ainsi établi comporte 600 réactions et 67 espèces, et inclut la décomposition thermique des alcanes, l'abstraction des atomes d'hydrogène, l'isomérisation des radicaux alkyles, les réactions de décomposition à hautes températures et quelques réactions à basses températures. La transition entre les basses et hautes températures et la zone de coefficient négatif de température sont prises en compte.

Heyberger publie en 2002 à l'Institut National Polytechnique de Nancy une thèse de doctorat intitulée : "Mécanismes de combustion d'alcanes, d'alcènes et de cyclanes - Contribution au développement du système EXGAS" (Heyberger, 2002). Dans son travail, elle aborde de nombreux points sur la combustion essence et Diesel. Le but de ce travail était de générer des mécanismes d'oxydation de diverses familles d'hydrocarbures, dont les alcanes, avec en particulier l'oxydation du *n*-hexadécane et du *n*-décane. Le mécanisme du *n*-décane, est celui qu'avaient utilisé auparavant Glaude *et al.* (1998). Heyberger valide son mécanisme en utilisant des données obtenues en réacteur parfaitement agité (Dagaut

et al., 1994), et sur brûleur (Delfau *et al.*, 1990). D'une manière générale, les prédictions de son modèle d'oxydation du *n*-décane sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

En 2003, les délais d'auto-inflammation en tube à choc entre 1260 et 1560 K, 500 et 1000 kPa (soit 5 et 10 bar) et $0,5 \leq \phi \leq 1,5$, ainsi que les vitesses d'une flamme laminaire pré-mélangée de *n*-décane ($0,9 \leq \phi \leq 1,3$) à pression atmosphérique, ont été déterminés par Skjöth-Rasmussen *et al.* (2003). Lors des mesures en tube à choc, un facteur de dilution dans l'argon de 20 à 25 était appliqué. Ces données ont été comparées aux prédictions de quatre mécanismes réactionnels : Dagaut *et al.* (1994), Glaude *et al.* (1998), Zeppieri *et al.* (2000), Bikas et Peters (2001). Seul le mécanisme détaillé de Dagaut *et al.* (1994) est en accord avec les mesures de vitesse de flamme, mais les délais d'auto-inflammation ne coïncident avec aucun des modèles.

Zhao *et al.* (2004) publient de nouvelles données. Dans cet article, les vitesses de flammes laminaires de mélanges *n*-décane/air ont été déterminées expérimentalement sur une large gamme de richesses, à 500 K et à pression atmosphérique. L'effet de la dilution par N_2 sur la vitesse de la flamme laminaire a également été étudié dans les mêmes conditions. Les expériences ont été réalisées à l'aide d'un brûleur à flamme stabilisée. Les résultats obtenus, et notamment les vitesses de flamme, sont différents de ceux prédits par les modèles cinétiques existants, y compris celui validé par Zeppieri *et al.* (2000). Cependant, après quelques modifications, Zhao *et al.* (2004) obtiennent des résultats satisfaisants qui concordent avec les différentes expériences menées en réacteur auto-agité (Balès-Guéret *et al.*, 1992), en tube à choc concernant les délais d'auto-inflammation (Pfahl *et al.*, 1996a), et sur brûleur (Douté *et al.*, 1995).

En 2005, Buda *et al.* ont présenté un modèle cinétique détaillé de l'auto-inflammation des alcanes de C_4 à C_{10} entre 600 et 1200 K, avec une pression allant de 1 à 50 bar et une gamme de richesses de 0,5 à 2. Le nouveau mécanisme pour l'oxydation du *n*-décane, basé sur celui de Battin-Leclerc *et al.* (2000) modifié, a été généré automatiquement et comprend 3872 réactions faisant intervenir 715 espèces. D'une manière générale, le modèle reproduit très bien les délais d'auto-inflammation notamment ceux obtenus en tube à choc non dilué par Pfahl *et al.* (1996b), y compris la zone de coefficient négatif de température.

Plus récemment, Dagaut *et al.* (2006) ont étudié la combustion du kérosène et du *n*-décane en réacteur auto-agité à pression atmosphérique, et temps de séjour constant, pour la gamme de températures 900-1300 K, et pour des richesses telles que $0,5 \leq \phi \leq 2$. Les profils de concentration des réactifs, produits intermédiaires stables et produits finaux ont été obtenus par des analyses en chromatographie en phase gazeuse *on-line* ou *off-line*. L'oxydation du *n*-décane et du kérosène dans ces conditions a été modélisée en utilisant un mécanisme cinétique détaillé (209 espèces et 1673 réactions). Le présent modèle a été utilisé avec succès pour simuler la structure d'une flamme riche prémélangée *n*-décane/ O_2/N_2 . Lors de la modélisation, la combustion du kérosène était représentée par quatre modèles d'hydrocarbures : 100% *n*-décane, *n*-décane/*n*-propylbenzène (74/26), *n*-décane/*n*-propylcyclohexane (74/26), et *n*-décane/*n*-propylbenzène/*n*-propylcyclohexane (74/15/11). Le modèle à trois composés était le plus approprié pour simuler les expériences en réacteur auto-agité, et également pour simuler la structure d'une flamme riche prémélangée de kérosène/ O_2/N_2 .

La même année, Moréac *et al.* (2006), publient un article dans lequel les auteurs ont développé un mécanisme d'oxydation du *n*-décane à 13 et 50 bar. Ce mécanisme de 506 espèces et 3684 réactions a été généré automatiquement en utilisant le générateur REACTION. Ce mécanisme a été validé sur un large domaine de données expérimentales obtenues en tube à choc (Pfahl *et al.*, 1996a), et couvre la zone de flamme froide, le régime de coefficient négatif de température, et le domaine de hautes températures. Dans cet article, les auteurs comparent leur propre modèle à ceux trouvés dans la littérature. Celui-ci est beaucoup plus petit que le modèle de Buda *et al.* (2005), avec un sous-mécanisme en C_{10} quasi-identique, et possède une chimie plus détaillée que dans le modèle de Bikas et Peters (2001). D'une manière générale, les délais d'auto-inflammation sont très bien reproduits par le modèle développé par Moréac et ses collaborateurs.

En 2008, Natelson *et al.* ont examiné la réactivité de deux mélanges comme carburants possibles pour l'aviation et les moteurs Diesel, respectivement :

- *n*-décane/*n*-butylcyclohexane/*n*-butylbenzène (2/1/1)
- *n*-décane/*n*-butylcyclohexane/*n*-butylbenzène (1/1/1).

Les expériences ont été menées en réacteur à écoulement sur une gamme de températures de 600 à 800 K, une pression de 8 bar, une richesse $\phi = 0,3$ et une dilution des mélanges de 80 % dans l'azote. Les auteurs ont mesuré des fractions molaires en monoxyde de carbone et ont essayé de dégager des conclusions sur l'optimisation de futurs mélanges à étudier pour se rapprocher le plus possible des carburants réels.

Zhukov *et al.* (2008) ont mesuré des délais d'auto-inflammation obtenus en tube à choc entre 800 et 1300 K, jusqu'à 80 bar, et pour des richesses comprises entre 0,5 et 1. Leurs résultats ont été comparés à quatre mécanismes d'oxydation du *n*-décane existant dans la littérature : le mécanisme de Lindstedt et Maurice (1997), celui de Zeppieri *et al.* (2000) modifié en 2004 par Zhao *et al.*, le mécanisme élaboré par Battin-Leclerc *et al.* (2000) lui aussi modifié par la suite en 2005 par Buda *et al.*, et enfin le mécanisme de Bikas et Peters (2001). Le mécanisme de Lindstedt et Maurice (1997) reproduit très bien les données expérimentales obtenues à une pression de 13 bar. A des pressions plus élevées, c'est le mécanisme de Bikas et Peters (2001) qui reproduit de façon satisfaisante les délais d'auto-inflammation obtenus en tube à choc sur toute la gamme de températures et de richesses.

Enfin Betbeder-Rey (2008) a réalisé au cours de sa thèse une étude détaillée de structures de flammes de diffusion à contre-courant de *n*-décane- N_2/O_2-N_2 de richesse globale, $\phi = 3,63$. La technique de prélèvement par microsonde, couplée à une méthode d'analyse par chromatographie en phase gazeuse, a permis d'élaborer des profils de fractions molaires des réactifs et des espèces stables formées dans la flamme. L'influence de gaz brûlés sur la combustion a été également représentée en substituant du CO_2 à une partie de l'azote de l'air. Les résultats ont montré que seule la production de CO dans la flamme était réellement affectée par la présence de CO_2 dans les gaz frais.

Nous pouvons remarquer qu'un grand nombre de données expérimentales sur le *n*-décane ont été obtenues dans divers réacteurs. Afin de synthétiser ces travaux, nous avons reporté dans le Tableau 1.3, une liste non exhaustive des éléments détaillés auparavant.

TAB. 1.3: Travaux expérimentaux sur le *n*-décane

Auteurs	Données expérimentales	Réacteur	Conditions
Delfau <i>et al.</i> , 1990	profils de fractions molaires	brûleur	$T = 473$ K $\phi = 1,9$ $P = 0,06$ bar
Balès-Gueret <i>et al.</i> , 1992	profils de fractions molaires	réacteur parfaitement agité	$T = 873$ - 1033 K $\phi = 0,2$; 1 ; $1,5$ $P = 1$ bar
Dagaut <i>et al.</i> , 1994	profils de fractions molaires	réacteur parfaitement agité	$T = 550$ - 1150 K $\phi = 0,1$ - $1,5$ $P = 10$; 40 bar
Pfahl <i>et al.</i> , 1996	délais d'auto-inflammation	tube à choc	$T = 700$ - 1300 K $\phi = 0,5$; 1 ; 2 $P = 13$; 50 bar
Douté <i>et al.</i> , 1997	profils de fractions molaires	brûleur	$T = 473$ K $\phi = 1,7$ $P = 1$ bar
Skjöth-Rasmussen <i>et al.</i> , 2003	délais d'auto-inflammation	tube à choc	$T = 1260$ - 1560 K $\phi = 0,5$ - $1,5$ $P = 5$ - 10 bar
Skjöth-Rasmussen <i>et al.</i> , 2003	vitesses de flamme	brûleur	$T = 473$ K $\phi = 0,9$ - $1,3$ $P = 1$ bar
Zhao <i>et al.</i> , 2004	vitesses de flamme	brûleur	$T = 500$ K $\phi = 0,6$ - $1,4$ $P = 1$ bar
Dagaut <i>et al.</i> , 2006	profils de fractions molaires	réacteur parfaitement agité	$T = 900$ - 1300 K $\phi = 0,5$ - 2
Suite sur la page suivante			

TAB. 1.3 – Suite de la page précédente

Auteurs	Données expérimentales	Réacteur	Conditions
			$P = 1$ bar
Natelson <i>et al.</i> , 2008	profils de fractions molaires	réacteur à écoulement	$T = 600\text{-}800$ K $\phi = 0,3$ $P = 8$ bar
Zhukov <i>et al.</i> , 2008	délais d'auto-inflammation	tube à choc	$T = 800\text{-}1300$ K $\phi = 0,5\text{-}1$ $P = 13\text{-}80$ bar
Betbeder-Rey, 2008	profils de fractions molaires	brûleur à contre-courant	$T = 473$ K $\phi = 3,6$ $P = 1$ bar

En 2003, Simmie publie un article revue intitulé "Detailed chemical kinetic models for the combustion of hydrocarbon fuels" (Simmie, 2003). Dans ce travail, il présente différents modèles cinétiques caractérisant l'oxydation, l'inflammation et la combustion à moyenne et haute température de plusieurs hydrocarbures. Il nous rappelle également les expériences qui ont permis de valider ces modèles. Toutes les familles d'hydrocarbures sont représentées, à savoir : les alcanes linéaires (dont le *n*-décane), les alcènes, les alcynes, les cyclo-alcanes (comme le *n*-propylcyclohexane) ainsi que les aromatiques (dont les alkylaromatiques comme le *n*-butylbenzène).

Plus récemment, Battin-Leclerc (2008) a rédigé un article très complet sur le développement des mécanismes thermocinétiques utilisés dans la littérature pour modéliser l'oxydation et l'auto-inflammation d'hydrocarbures types essences ou gazoles à basse température. De nombreuses familles de molécules chimiques sont représentées, les alcanes et cyclo-alcanes, les alcènes, les éthers, les esters et les aromatiques. Certains modèles de mélanges d'hydrocarbures représentatifs des essences et gazoles sont également reportés. Pour chacun des modèles présentés, l'auteur a pris soin de mentionner les travaux expérimentaux qui ont servi à sa validation. Auparavant, Dagaut (2002) avait également rédigé un article très bien référencé sur la cinétique d'oxydation de nombreux hydrocarbures, du gaz naturel au kérosène et au gazole.

1.4 Travaux sur la machine à compression rapide de Lille

La machine à compression rapide de Lille a été conçue et mise au point par l'équipe de "Cinétique chimique et combustion dans les moteurs". Le lecteur pourra se référer au travail de Ribaucour (1992) dans lequel il présente une étude détaillée de l'auto-inflammation d'alcanes, et décrit les phénomènes de flamme froide, de coefficient négatif de température et leurs rôles dans le cliquetis des moteurs automobiles.

Par la suite, ces travaux ont été étendus à d'autres hydrocarbures. Ribaucour *et al.* (1998) ont étudié l'auto-inflammation du *n*-pentane et du pent-1-ène. Nous pouvons également citer les travaux de Roubaud (1999) sur la cinétique d'oxydation et d'auto-inflammation à haute pression d'hydrocarbures aromatiques; les travaux de Lemaire (2001) sur les hydrocarbures alicycliques; ceux de Vanhove (2004) sur l'oxydation, la co-oxydation et l'auto-inflammation à basses températures d'alcènes et aromatiques types, et leurs interactions au sein d'un carburant modèle; et ceux de Hadj-Ali (2007) qui s'est attaché à la cinétique d'oxydation des biocarburants et plus particulièrement du diméthyléther. Enfin, Hadj-Ali *et al.* (2009) ont étudié l'auto-inflammation d'une série d'esters méthyliques d'acides gras de C_4 à C_8 , avec une étude plus approfondie de l'hexanoate de méthyle pour lequel les auteurs ont identifié les principaux produits intermédiaires d'oxydation.

Entre-temps, Ribaucour (2002) a résumé une grande partie des travaux effectués au sein de l'équipe de Lille en rédigeant une thèse d'Habilitation à Diriger des Recherches "Autoinflammation et oxydation de divers hydrocarbures entre 600 et 1000 K à haute pression : Etude expérimentale en machine à compression rapide et modélisation". Cet ouvrage

rassemble un grand nombre de données relatives aux phénomènes d'auto-inflammation des hydrocarbures étudiés jusqu'à cette date.

1.5 Conclusions du Chapitre 1

Le premier chapitre de cette thèse était consacré à la rédaction d'un bilan des récents travaux se rapportant aux hydrocarbures étudiés : le *n*-décane, le *n*-propylcyclohexane et le *n*-butylbenzène dans les différents réacteurs de laboratoire utilisés en chimie de la combustion. Nous avons pu constater que beaucoup d'auteurs se sont intéressés aux aspects expérimentaux et théoriques de l'oxydation du *n*-décane. La combustion du *n*-propylcyclohexane a été étudiée principalement en réacteur auto-agité à Orléans, alors que le *n*-butylbenzène a surtout fait l'objet d'études en machine à compression rapide à Lille. C'est pourquoi nous avons étendu notre étude bibliographique aux travaux se rapportant au benzène ou au toluène concernant les aromatiques, mais également au cyclohexane et au divers alkylacyclo-alcanes.

Au vu de l'état de l'art établi, nous proposons d'apporter avec cette thèse des données expérimentales supplémentaires notamment dans le domaine des hautes pressions ($P \geq 10$ bar), et des basses températures ($T \leq 900$ K) avec les phénomènes complexes de flamme froide et de coefficient négatif de température. L'originalité de ce travail réside également dans le fait que le dispositif expérimental utilisé permet non seulement d'obtenir des données globales comme les délais d'auto-inflammation, mais des données précises comme la nature des composés intermédiaires d'oxydation de basse température. L'identification et la quantification de ces produits sont des informations précieuses pour parvenir à dégager les différentes voies réactionnelles d'oxydation mises en jeu au cours de nos expérimentations.

Chapitre 2

Présentation du dispositif expérimental

2.1 La machine à compression rapide de Lille

2.1.1 Caractéristiques techniques

La technique de la machine à compression rapide (Figure 2.1) permet d'étudier l'oxydation de molécules modèles entre 600 et 900 K de 3 à 25 bar. Ces conditions sont relativement proches de celles que l'on rencontre dans la phase d'auto-inflammation des moteurs HCCI.

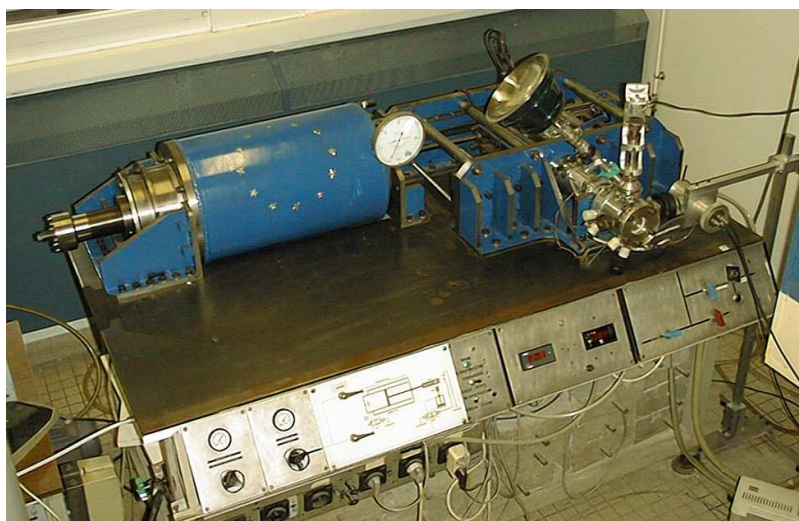


FIG. 2.1 – Photo d'ensemble de la machine à compression rapide de Lille.

Sous l'impulsion d'un piston moteur, un piston compresseur se déplace rapidement dans un cylindre de compression et comprime ainsi les mélanges gazeux dans la chambre de combustion, comme cela est illustré sur la Figure 2.2.

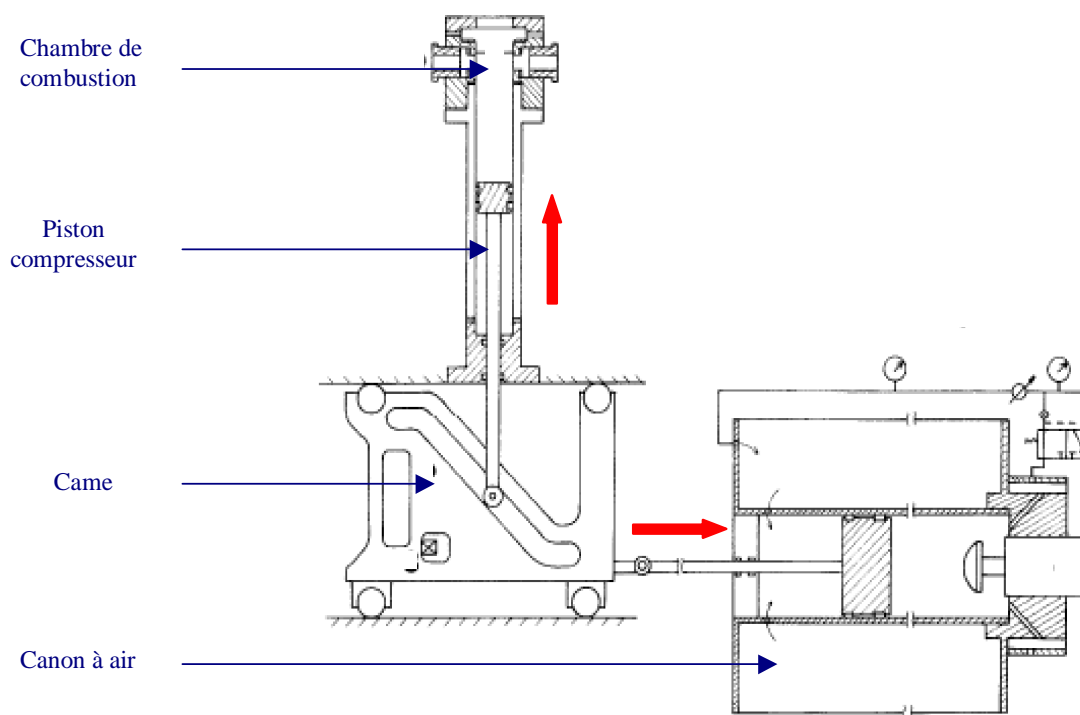


FIG. 2.2 – Schéma d'ensemble de la machine à compression rapide. Les flèches rouges représentent les mouvements des pistons moteur et compresseur.

Une came de géométrie particulière assure le couplage entre les deux pistons et prévient tout rebond du piston compresseur en fin de course. Le temps de compression peut être varié de 20 à 80 ms. Cette configuration particulière distingue la machine de Lille des autres machines à compression dans lesquelles les pistons moteurs et compresseurs sont solidaires, ce qui rend plus difficile la maîtrise du rebond et la vitesse de compression.

2.1.2 Préparation des mélanges

Les mélanges hydrocarbures/"air" sont préparés à l'aide de bancs de dilution suivant la méthode des pressions partielles croissantes. Dans notre cas, en raison de la faible tension de vapeur des hydrocarbures utilisés, les gaz sont pré-mélangés dans un banc de dilution entouré d'une enceinte thermostatée. L'installation est décrite dans la thèse de Roubaud (1999). Nous rappellerons ici les éléments de ce dispositif (Figure 2.3).

Le banc de dilution, composé de trois ballons en pyrex de 5 L, est chauffé et maintenu en permanence à une température de 80 °C grâce à une résistance à ailettes de 1000 W dont l'alimentation est contrôlée par un régulateur à PID¹ auto-adaptatif (temps de cycle chaud de 4 s). Un ventilateur homogénéise l'air chaud au sein de l'enceinte et la température est contrôlée par une sonde Pt 100. Par mesure de sécurité, un thermocouple K relié à un autre lecteur de température a été rajouté au dispositif. La pression est

¹PID : Proportionnel Intégral Dérivé

mesurée par deux jauges capacitives de 100 et 1000 Torr (MKS Baratron type 628A) dont la membrane est chauffée à 100 °C pour éviter tout phénomène de condensation au niveau des raccords. La partie supérieure des jauges est à l'extérieur de l'enceinte de façon à prévenir la surchauffe des composants électroniques. Afin de ne pas refroidir les mélanges à préparer, les gaz extérieurs (O_2 , N_2 , Ar , CO_2 , Ne) sont préchauffés dans un serpentin en cuivre à l'intérieur de l'enceinte avant d'être introduits dans les ballons. Enfin, une fois les mélanges gazeux préparés, ceux-ci sont acheminés vers la chambre de combustion de la machine à compression rapide via des tubes et raccords en inox calorifugés et maintenus à une température de 80 °C à l'aide de cordons chauffants. L'utilisation du banc de dilution thermostaté est rendue possible grâce à des robinets en Teflon (Young) à carottes longues pouvant être manipulés de l'extérieur.

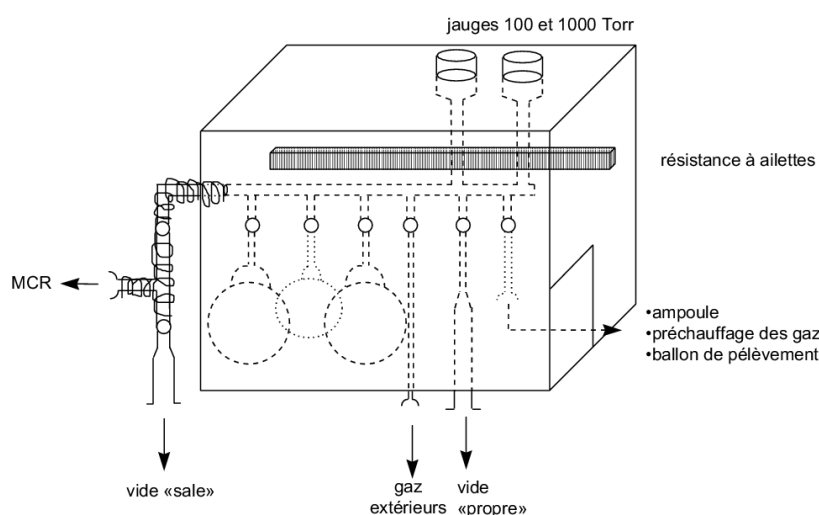


FIG. 2.3 – Schéma du banc de dilution thermostaté.

Afin d'éliminer toute trace d'éventuels gaz dissous, les hydrocarbures liquides sont introduits dans une ampoule et subissent trois dégazages à l'azote liquide. Par la suite, les pressions partielles d'hydrocarbure, d'oxygène et de gaz inerte introduites dans les ballons sont strictement contrôlées de façon à obtenir la richesse et la dilution souhaitées pour nos expérimentations.

La charge, la dilution, la nature du gaz inerte et la richesse

- **La charge.** Dans nos expériences, la charge notée P_0 , correspond à la pression de gaz frais introduite initialement dans la chambre de combustion de la machine à compression rapide une fois les mélanges préparés. Cette pression est mesurée à l'aide des jauges capacitives utilisées pour préparer nos mélanges gazeux. D'un point de vue pratique, la charge est exprimée en Torr (1 Torr = 0,00132 bar).
- **La dilution.** Dans ce travail, nous appellerons dilution le pourcentage de gaz inerte dans le mélange gazeux. Dans le cas de l'air, la proportion en gaz inerte étant de 79% et celle de l'oxygène de 21%, nous aurons dans ce cas-là une dilution de 79%. Afin

d'augmenter la réactivité de nos mélanges, nous avons à plusieurs reprises diminué la proportion de gaz inerte jusqu'à 73% dans le cas de l'étude de l'auto-inflammation du *n*-butylbenzène par exemple.

- **Nature du gaz inerte.** Afin de varier la température de la charge comprimée, nous avons remplacé l'azote de l'air par de l'argon ou du dioxyde de carbone. L'argon est un gaz inerte monoatomique qui diminue la capacité calorifique et permet d'atteindre des températures de gaz comprimé supérieures à celles atteintes avec de l'azote pur. Le dioxyde de carbone, gaz inerte triatomique, a l'effet inverse.
- **La richesse.** La richesse ϕ (équation 2.1) est définie comme étant le rapport entre les concentrations en hydrocarbure et en oxygène, dans les conditions de l'expérience et en milieu stœchiométrique.

$$\phi = \frac{\left(\frac{[HC]}{[O_2]}\right)_{ex.}}{\left(\frac{[HC]}{[O_2]}\right)_{st.}} \quad (2.1)$$

Dans nos expériences, nous avons systématiquement travaillé en milieu pauvre, c'est à dire avec $\phi < 1$.

2.1.3 La chambre de combustion

La chambre de combustion (Figure 2.4) a été usinée en acier inoxydable, son volume est de $37,9 \text{ cm}^3$ (diamètre : 50 mm et hauteur : 19,3 mm) et elle est maintenue à une température de 90 °C par des colliers chauffants mica blindés, eux-mêmes régulés par des variateurs de tension. La chambre est équipée de dispositifs de diagnostic permettant de suivre l'évolution des phénomènes avant, pendant et après l'auto-inflammation :

- Un capteur piézo-électrique de pression (KISTLER 601 A) connecté à un amplificateur de charge qui transforme la charge engendrée par le capteur en une tension proportionnelle. L'amplificateur utilisé permet de travailler à différentes échelles (500 mbar/V, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20 et 50 bar/V) et fournit une tension de sortie qui varie de 0 à 10 V. Cette tension est divisée par 5 par un potentiomètre de manière à avoir un maximum de 2 V en pleine échelle. Ce signal analogique est ensuite converti en signal numérique par le convertisseur du micro-ordinateur :

$$P = P_0 + (U - U_{offset}) \times ech$$

avec :

P : la pression dans la chambre de combustion

P_0 : la pression initiale

U : la tension fournie par le micro-ordinateur en mV

U_{offset} : la tension de l'offset en mV

ech : l'échelle de l'amplificateur de charge

- La chambre de combustion est également munie d'un hublot latéral en quartz sur lequel vient s'adapter un photomultiplicateur (RCA 1P21) équipé d'un filtre bleu centré sur 4000 Å. Ce procédé permet de visualiser l'apparition de phénomènes lumineux, conséquence directe de l'existence d'une réactivité accompagnée de chimiluminescence.

- Un deuxième hublot se situe de l'autre côté de la chambre. Celui-ci est en inox et porte en son centre un thermocouple chromel-alumel qui mesure la température des gaz au sein du milieu réactionnel.

Les gaz à étudier sont introduits par une vanne à pointeau située sous la chambre de combustion, et l'orifice supérieur sert à l'installation d'un dispositif d'échantillonnage que nous détaillerons par la suite. Afin d'éviter toute fuite au niveau des différents éléments rattachés à la chambre de combustion, un ensemble de joints toriques en viton ou en Teflon est mis en place au niveau des raccords.

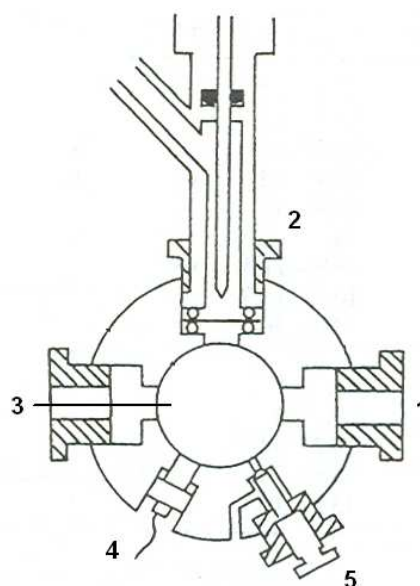


FIG. 2.4 – Schéma en coupe de la chambre de combustion. 1 : photomultiplicateur, 2 : système de prélèvement, 3 : thermocouple, 4 : capteur de pression, 5 : vanne d'introduction des gaz.

2.1.4 Délais d'auto-inflammation et de flamme froide

La pression est enregistrée toutes les $40 \mu s$ pendant et après la compression. Les profils de pression en fonction du temps peuvent ainsi être tracés (Figure 2.5). Leur nature nous renseigne sur la phénoménologie de l'oxydation des hydrocarbures. L'auto-inflammation peut se dérouler en deux stades suivant qu'il y ait ou non un saut de pression avant l'inflammation finale. Généralement, ce saut de pression est associé à un léger phénomène lumineux, enregistré simultanément à l'aide du photomultiplicateur, appelé flamme froide. A partir des profils de pression, on peut mesurer le temps entre le point mort haut (PMH), c'est à dire la fin de compression, et l'auto-inflammation caractérisée par une augmentation brutale et intense de la pression et de l'émission lumineuse : on obtient le délai d'auto-inflammation (ou délai de flamme normale) noté τ_{FN} . De la même manière, le temps entre le point mort haut et la flamme froide est mesuré, c'est le délai de flamme froide τ_{FF} . Notons que les termes de flamme normale et de flamme froide sont

utilisés par commodité car ils ne correspondent pas ici à un processus de propagation. Il serait préférable d'utiliser les termes d'explosion froide ou chaude.

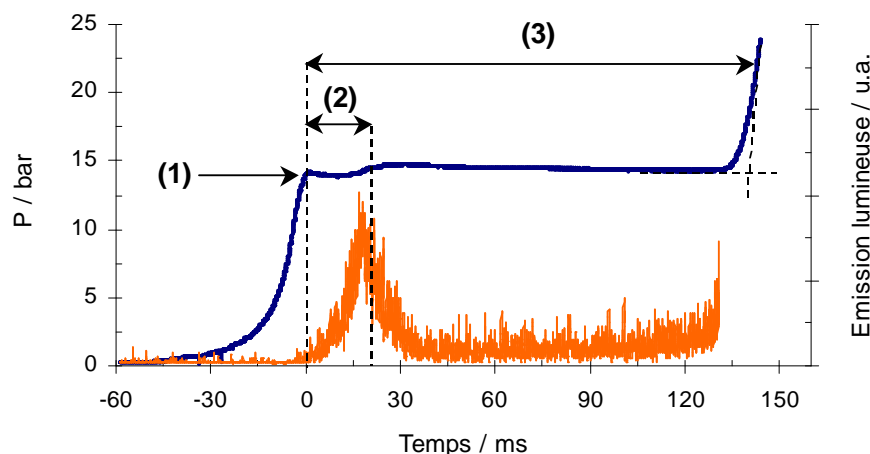


FIG. 2.5 – Profil pression/émission lumineuse en fonction du temps et grandeurs caractéristiques de l'auto-inflammation. (1) : Point Mort Haut, (2) : délais de flamme froide noté τ_{FF} , (3) : délais d'auto-inflammation noté τ_{FN} .

Lorsque la montée en pression est peu brutale comme c'est le cas lors de l'auto-inflammation de mélanges très pauvres, les délais d'auto-inflammation sont mesurés entre le point mort haut et l'intersection de deux droites : une droite est tangente à la portion du signal lors de la montée en pression associée à l'auto-inflammation, l'autre est tangente à la portion du signal avant l'auto-inflammation comme cela est illustré sur la Figure 2.5.

On peut observer sur cette figure deux plateaux de pression successifs, l'un immédiatement après la compression, l'autre après l'inflammation froide. Les deux plateaux présentent des états de pression quasi-stationnaires qui séparent des états critiques d'élévation brusque de la pression, les explosions. Ils possèdent une signification cinétique certaine : si la pression n'évolue pas au cours du temps, il en est de même de la température. Dès lors, les deux états critiques d'inflammation froide et normale prennent naissance dans un état de température quasi-stationnaire et ont pour origine un emballement de la réaction qui n'est pas dû à une exothermicité de réaction en milieu adiabatique mais bien dû à une ramification dégénérée des processus en chaîne d'oxydation (Semenov, 1935). Des prélèvements de gaz peuvent être effectués pendant les phases quasi-stationnaires de l'auto-inflammation et leur analyse donner des renseignements très précieux sur les voies de formation des agents de ramification. C'est surtout dans cet aspect que la machine à compression rapide équipée d'un système de prélèvement et d'analyse des gaz se révèle un outil particulièrement bien adapté à l'étude de la chimie d'auto-inflammation de basse température dans les moteurs.

2.2 Caractérisation du milieu comprimé

2.2.1 Compression rapide et état thermodynamique du gaz

L'examen du profil de pression d'un gaz inerte pendant une expérience de compression rapide effectuée sur la machine de Lille montre que la pression diminue de façon monotone après la fin de la compression. (Figure 2.6)

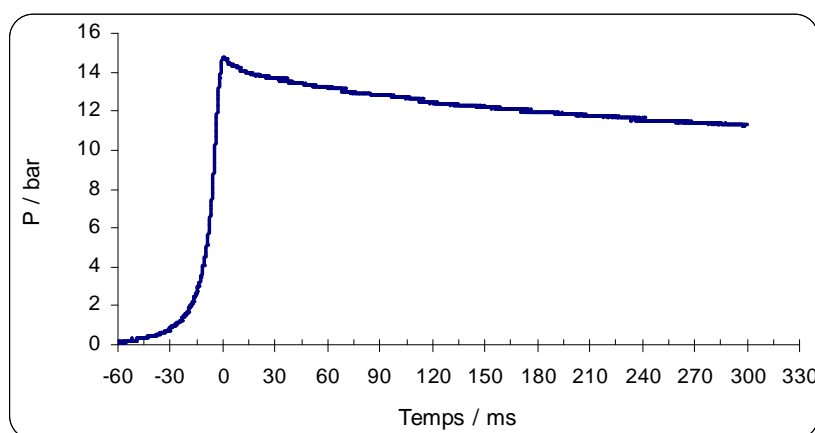


FIG. 2.6 – Profil typique de pression pour un mélange non réactif obtenu sur la MCR de Lille.

L'allure générale de ce profil dépend sensiblement de la configuration de la MCR. Ainsi, la MCR de Galway de conception différente de celle de Lille montre nettement un pic de pression au point mort haut et une décroissance de la pression en deux phases comme on le voit sur la Figure 2.7, extraite de Dooley *et al.* (2008).

Ce pic de pression s'observe également dans la MCR de Leeds (Figure 2.8) pour un mélange inerte et un mélange butane/air comme cela est présenté dans les travaux de Franck *et al.* (1986).

Parfois ce pic de pression est suivi d'oscillations au point mort haut comme dans le cas de la machine de Cleveland (Figure 2.9).

Le pic de pression et/ou les oscillations peuvent avoir plusieurs origines. Il peut s'agir d'un rebond du piston en fin de course. En effet, la machine de Leeds (Beeley *et al.*, 1980) présentée sur la Figure 2.10, et celle de Cleveland (Mittal et Sung, 2006) sur la Figure 2.11, ont un piston moteur solidaire du piston compresseur, tandis que les deux pistons de la MCR de Lille sont désolidarisés par une came (Figure 2.2).

La MCR de Galway, conçue et réalisée par la Shell (Affleck et Thomas, 1968) est d'une configuration différente : la compression du mélange réactionnel est assurée par deux pistons opposés (Figure 2.12). Cette configuration a l'inconvénient d'une coordination imparfaite des mouvements des deux pistons (Würmel et Simmie, 2005).

Dans une étude bien menée de l'effet du mouvement des gaz sur les délais d'auto-inflammation du butane, le groupe de Leeds a montré que le mouvement des gaz contribue

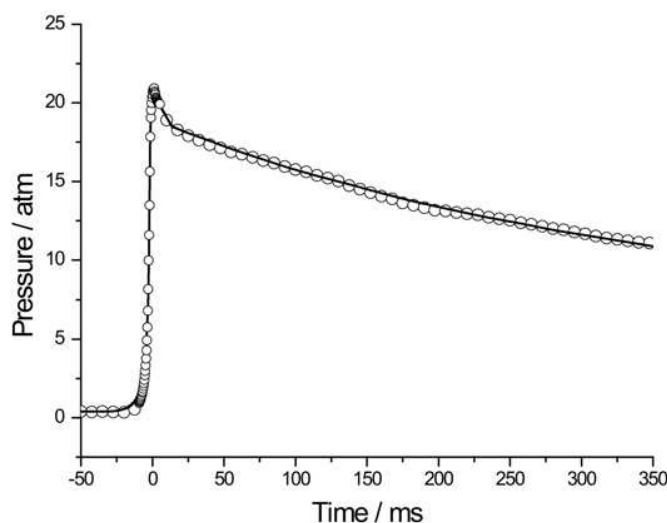


FIG. 2.7 – Profil typique de pression pour un mélange non réactif obtenu sur la MCR de Galway (Dooley *et al.*, 2008).

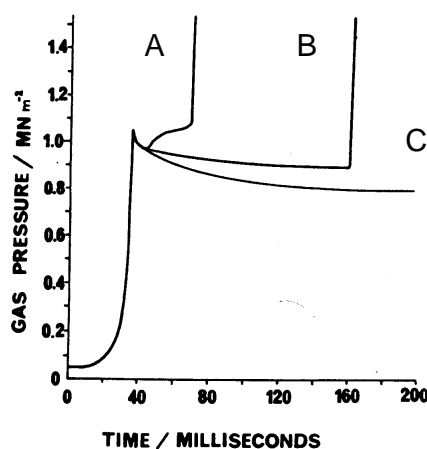


FIG. 2.8 – Profils pression/temps pour un mélange *n*-butane/air (A), *iso*-butane/air (B) et non réactif (C) obtenus sur la MCR de Leeds (Franck *et al.*, 1986).

sensiblement à l'intensité du pic de pression au PMH (Figure 2.13). Le pic proviendrait d'un transport de chaleur convectif vers les parois induit par un intense mouvement des gaz provoqué par le piston. Ce mouvement convectif provoquerait un abaissement rapide de la température et de la pression mais serait de courte durée. Son importance est en relation directe avec la vitesse de compression. Lorsque celle-ci est très élevée, le mouvement des gaz au PMH est très important et provoque des pertes thermiques rapides.

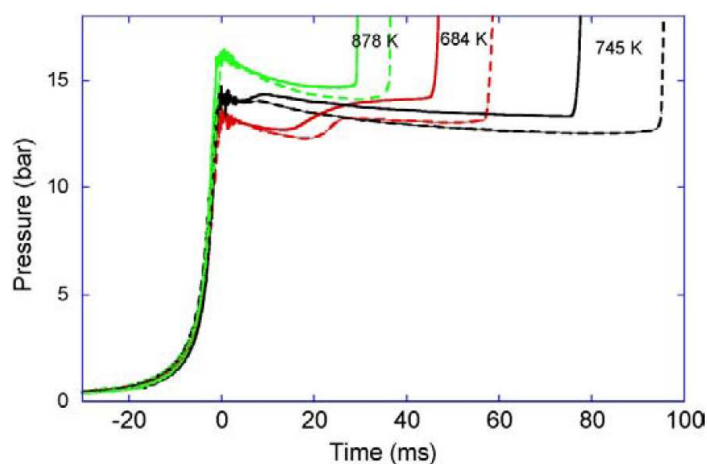


FIG. 2.9 – Profils pression/temps obtenus pour un mélange *iso*-octane/air sur la machine de Cleveland avec un piston plat (ligne continue) et crevassé (traits), d'après Mittal et Sung (2006).

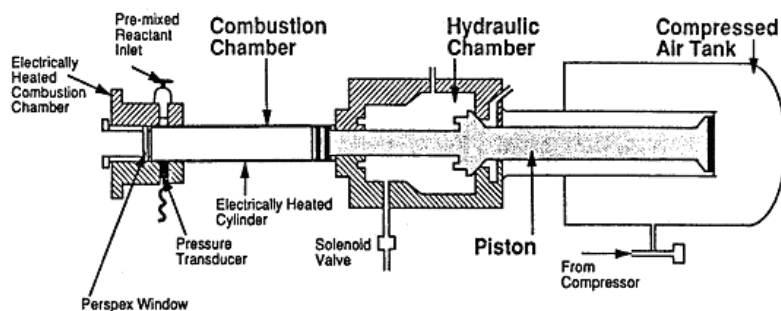


FIG. 2.10 – La MCR de Leeds (Beeley *et al.*, 1980).

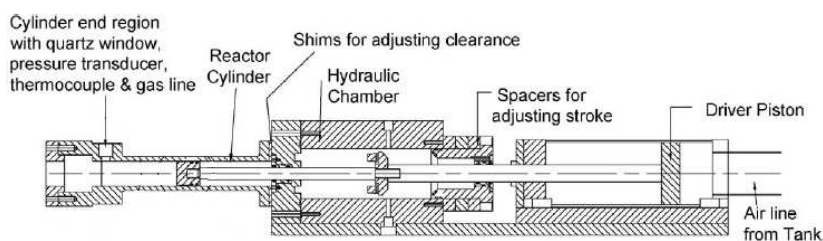


FIG. 2.11 – La MCR de Cleveland (Mittal et Sung, 2006).

Il en résulte un abaissement brusque de la température et de la pression immédiatement après le PMH (Figures 2.7 et 2.8). Ensuite, lorsque le mouvement des gaz s'apaise, les

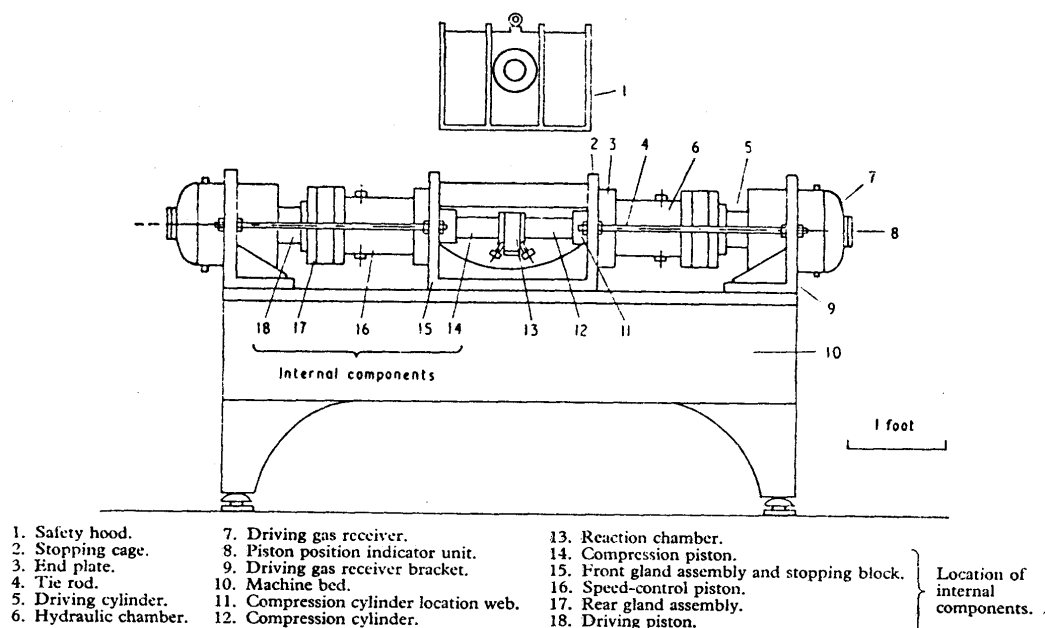


FIG. 2.12 – La MCR de Galway (Affleck et Thomas, 1968).

pertes thermiques sont lentes. En revanche, lorsque la vitesse de compression est peu élevée, les mouvements de gaz sont moins importants et aucun pic de pression au PMH n'apparaît (Figure 2.6). Dans ce cas, seules les pertes thermiques lentes par conduction abaissent la température et la pression.

Il faut remarquer, à l'appui de cette hypothèse, que les vitesses de compression utilisées sont très différentes pour les quatre machines : Lille 60 ms, Cleveland 30 ms, Leeds 22 ms et Galway 15 ms pour chaque piston. Ainsi, on peut conclure que la vitesse des gaz en fin de compression sera la plus élevée dans la MCR de Galway et la moins élevée dans la MCR de Lille. L'effet de la vitesse de compression sur l'instabilité de la pression au PMH a pu être clairement mis en évidence sur la MCR de Lille (Ribaucour *et al.*, 1992). En effet, la configuration particulière de cette MCR permet de faire varier progressivement la vitesse de compression. L'apaisement du mouvement des gaz après la compression a été confirmé par des simulations CFD (Griffiths *et al.*, 1992a).

Plus récemment, une MCR à piston libre a été présentée par le groupe de Ann Arbor (Figure 2.14). Le temps de compression est ici de 100 ms. Le pic de pression au PMH est inexistant (Figure 2.15).

Selon toute vraisemblance, l'apparition d'oscillations de pression et d'un pic de pression au point mort haut ont pour origine un important mouvement des gaz dû à une vitesse élevée de compression.

Des mouvements de gaz importants provoquent inmanquablement une inhomogénéité des températures au PMH et une mauvaise reproductibilité des résultats. Les fluctuations

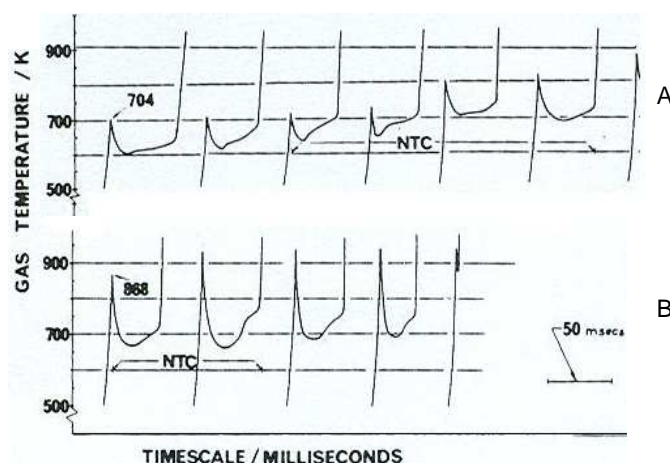


FIG. 2.13 – Effet du mouvement des gaz provoqué par une grille sur le pic de pression au PMH lors de l'auto-inflammation de mélanges *n*-butane/"air", $P_{PMH} \sim 15$ bar. A : sans grille, B : avec grille (Franck *et al.*, 1986).

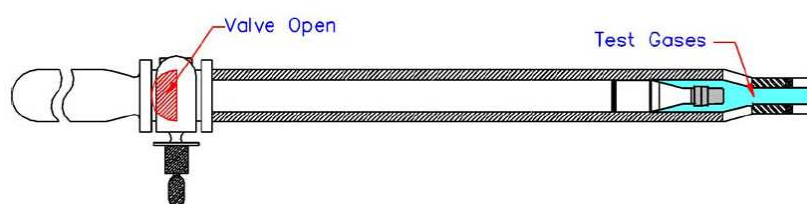


FIG. 2.14 – La MCR de Ann Arbor (Donovan *et al.*, 2004).

autour d'une valeur moyenne du délai obtenue sur la machine de Galway en étudiant le butanoate de méthyle à 785 K peuvent dépasser 200% (Figure 2.16). Ce groupe reconnaît que la vitesse relative des gaz a un effet direct sur le champ de température.

La question de savoir si le mouvement des gaz en fin de compression est turbulent ou laminaire reste posée. Le groupe de Cambridge MA croit que le mouvement est turbulent et qu'il serait la cause des différences de résultats obtenus par différentes machines (Park et Keck, 1990). Ce groupe a mis au point une MCR dont le piston est pourvu de crevasses (également appelées rainures) qui limiteraient fortement la turbulence et augmenteraient la reproductibilité des mesures (Lee et Hochgreb, 1998b). Cependant on constate encore une dispersion importante des résultats comme nous pouvons le voir sur la Figure 2.17 (Lee et Hochgreb, 1998a). L'idée de modifier la forme du piston a été reprise par le groupe de Cleveland (Mittal et Sung, 2006), ainsi que par le groupe de Galway (Würmel et Simmie, 2005) pour améliorer la MCR de la Shell dont les résultats étaient réputés peu fiables (Halstead *et al.*, 1975 et Park et Keck, 1990).

Dans la MCR de Leeds, le mouvement des gaz serait laminaire d'après Griffiths *et al.* (2001) malgré une vitesse approximative de 10 m/s. Pour la MCR de Cleveland, l'état

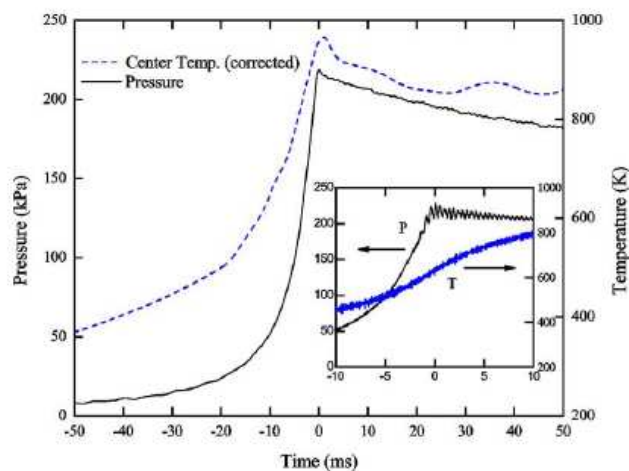


FIG. 2.15 – Profil de pression obtenu pour un mélange inerte sur la MCR de Ann Arbor (Donovan *et al.*, 2004).

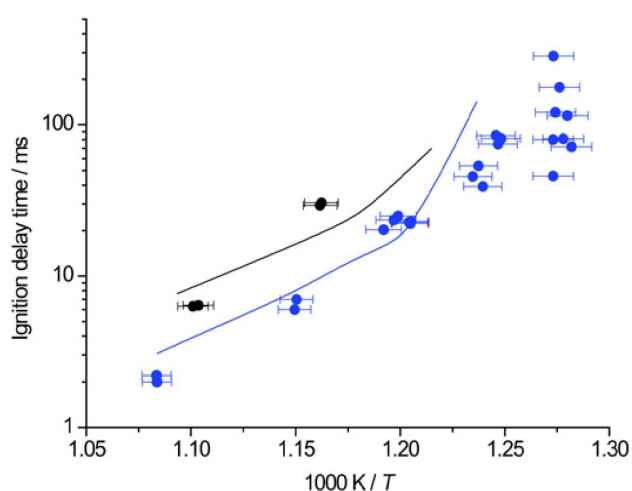


FIG. 2.16 – Délais d'auto-inflammation du butanoate de méthyle obtenus sur la MCR de Galway (Dooley *et al.*, 2008).

du gaz en fin de compression serait quelque part "*entre un état laminaire et turbulent*" (Mittal et Sung, 2006).

Des mesures physiques optiques et par thermocouple ont donné une idée plus claire de l'homogénéité en température du mélange de gaz après la compression. Dans les machines de Leeds (Griffiths *et al.*, 2001) et de Cleveland (Mittal et Sung, 2006), il existerait un volume froid au centre de la chambre de combustion. En revanche, dans les machines de Lille (Desgroux *et al.*, 1996) et de de Ann Arbor (Donovan *et al.*, 2004), où l'on comprime

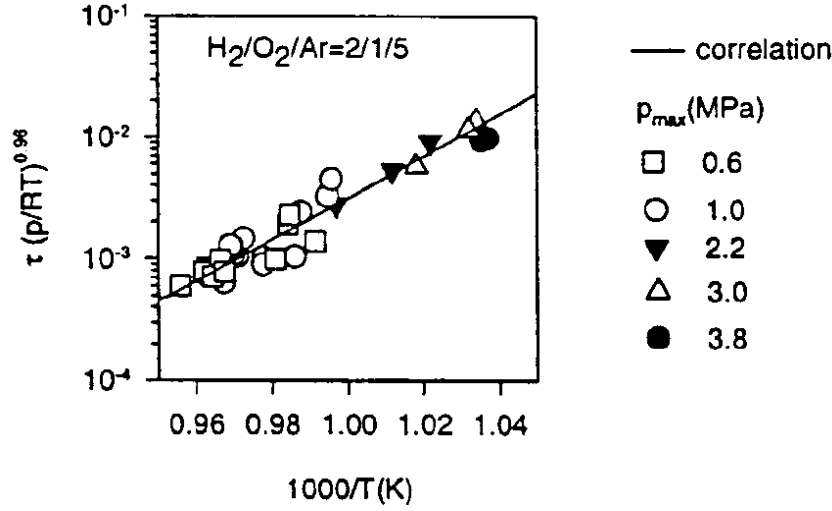


FIG. 2.17 – Délais d'auto-inflammation de l'hydrogène obtenus sur la MCR de Cambridge MA (Lee et Hochgreb, 1998a).

plus lentement, cette zone froide serait absente.

Afin de rationaliser les résultats obtenus en MCR et de s'affranchir le plus possible des fluctuations de température dues aux mouvements des gaz, le concept de cœur adiabatique a été proposé et accepté par toutes les équipes. Il suppose qu'une fraction du volume comprimé appelé cœur ne subit pas de perte thermique dissipative, ni pendant la phase de compression, ni pendant la durée du délai. Ce cœur n'est pas en contact avec les parois métalliques. Le flux de conduction thermique sortant du cœur est négligé. Ce cœur est considéré comme adiabatique et est entouré d'une enveloppe qui subit seule les pertes thermiques aux parois.

2.2.2 Notion de température de cœur

Le concept de cœur adiabatique est basé sur les trois hypothèses suivantes :

1. Le cœur est homogène, de sorte que la description locale dans un élément de volume $d\nu$ suffit.
2. Le cœur est constitué uniquement de gaz obéissant à la loi des gaz parfaits :

$$P\nu = RT \quad (2.2)$$

ou, sous forme d'équation différentielle logarithmique,

$$d \ln P + d \ln \nu = d \ln T \quad (2.3)$$

ν est ici le volume molaire. La pression P du cœur est identique à la pression mesurée dans la chambre car l'équilibre local des pressions est supposé instantané. Le gaz est considéré comme semi-parfait et le rapport des capacités calorifiques $\gamma = C_p/C_v$ dépend

de la température.

3. Le cœur est un système fermé qui ne subit aucun processus irréversible. Il n'y a donc ni flux de chaleur interne, ni flux de chaleur externe, ni processus chimique. Le cœur est adiabatique et isentropique. Dès lors, l'énergie interne molaire u du système peut s'exprimer, soit à partir des grandeurs mesurables P , ν et T , soit à partir des propriétés du gaz C_p ou $\gamma = C_p/(C_p - R)$:

$$du = -Pd\nu \quad (2.4)$$

et

$$du = (C_p/\gamma)dT \quad (2.5)$$

de sorte que, dans le cœur, la relation entre P , ν et T est simple :

$$Pd\nu + (C_p/\gamma)dT = 0 \quad (2.6)$$

L'équation 2.3 permet d'éliminer une des trois variables. Par exemple P :

$$(\gamma - 1)d\nu/\nu + dT/T = 0 \quad (2.7)$$

ou, sous forme logarithmique,

$$d \ln T + (\gamma - 1)d \ln \nu = 0 \quad (2.8)$$

De même, on peut éliminer ν :

$$\gamma d \ln T + (\gamma - 1)d \ln P = 0 \quad (2.9)$$

et, naturellement, à partir de (2.8) et (2.9)

$$d \ln P + \gamma d \ln \nu = 0 \quad (2.10)$$

relation qui n'est autre que la loi de compression adiabatique.

On voit donc que si P diminue, T aussi, mais ν augmente car $\gamma > 1$. C'est ce qui se produit au PMH : la pression du cœur adiabatique, qui est celle de l'ensemble de la chambre, diminue à cause des pertes thermiques de l'enveloppe du cœur. Il en résulte une diminution de la température du cœur et une augmentation de son volume molaire.

Si le cœur subit une réaction chimique d'avancement ξ et de vitesse $d\xi/dt$, il est le siège d'un processus irréversible et l'équation (2.5) doit être modifiée :

$$du = (C_p/\gamma)dT + \Delta u d\xi$$

Théoriquement, le terme $\Delta u d\xi$ peut être calculé à chaque intervalle de temps dt par un modèle thermocinétique.

Dans la mesure où la vitesse globale de réaction $d\xi/dt$ dépend de la température en suivant une loi classique d'Arrhenius à énergie d'activation positive, l'auto-inflammation

prendra naissance à l'endroit où la vitesse d'oxydation est la plus rapide, c'est à dire à l'endroit le plus chaud. Celui-ci ne peut être que le cœur, éventuellement réduit à un élément de volume $d\nu$ (*hot spot*). Ce sont les valeurs des paramètres thermodynamiques à cet endroit qui vont déterminer le moment de l'auto-inflammation. Cet endroit se trouve évidemment loin des parois. Pour calculer le délai d'auto-inflammation, il suffit de connaître les propriétés physico-chimiques du cœur et de disposer d'un modèle thermocinétique réaliste.

L'hypothèse de cœur suppose donc qu'il existe tout au long du délai au moins un élément adiabatique $d\nu$ du système. Si cet élément n'existe pas, le délai sera sous la double dépendance de la vitesse de réaction et du flux de chaleur dq sortant de l'élément de volume où va naître l'auto-inflammation. L'équation (2.4) doit être modifiée :

$$du = dq - Pd\nu \quad (2.11)$$

Comme dq n'est pas une propriété du cœur mais un flux de chaleur qui dépend des conditions extérieures et des conditions aux limites de $d\nu$, son évaluation est particulièrement difficile. Le calcul a priori du délai d'auto-inflammation devient alors très incertain.

La température T_c du cœur $d\nu$ avant le développement des réactions s'obtient à partir des conditions expérimentales initiales P_0 , T_0 et finales P_1 par intégration de la relation (2.9) :

$$\int_{T_0}^{T_c} \frac{\gamma}{\gamma - 1} \times \frac{dT}{T} = \ln \frac{P_1}{P_0} \quad (2.12)$$

On comprend l'importance capitale d'une mesure précise de la pression au point mort haut P_1 pour le calcul de la température de l'élément réactionnel. Les oscillations et les pics de pression au point mort haut sont des sources d'incertitudes sur la température du cœur. Le risque d'une erreur sur l'évaluation de T_c augmente à vitesse de compression élevée.

2.2.3 Cœur pendant la compression

Dissipation de chaleur

Si la pression mesurée en fin de compression, P_1 est égale à la pression théorique calculée à partir de la pression initiale P_0 du volume initial V_0 et du volume final V_1 par une forme intégrée de la loi de compression adiabatique (2.10), on considère que l'ensemble du volume V est un cœur adiabatique et isentropique. Comme γ dépend de la température, le calcul théorique de P_1 se fait en deux temps : calcul de T_1 à partir de (2.7) et calcul de P_1 par la loi (2.2).

Le cas peu probable où la dissipation de chaleur dq/dt serait exactement compensée par la production de chaleur $\Delta u d\xi/dt$ ne peut qu'être fortuit et exceptionnel.

Si la pression P_1 mesurée en fin de compression est inférieure à la pression calculée par la loi (2.10), on considère qu'il y a eu un flux de chaleur vers l'extérieur pendant la compression. La pression P_1 ne peut plus être calculée. Le flux de chaleur induit une inhomogénéité de température. On considère que les pertes de chaleur du cœur vers son enveloppe sont très lentes et négligeables devant le transfert de chaleur de l'enveloppe du

cœur vers les parois. La température de cœur T_c se calcule alors par l'équation (2.12). Cependant, si la compression est trop lente, le cœur peut disparaître avant la fin de compression. On comprend que l'existence et la dimension du cœur sont en étroite relation avec le temps de compression et qu'il faut vérifier sa présence expérimentalement.

La différence entre la température de cœur et la température adiabatique dépend très nettement de la vitesse de compression (Figure 2.18).

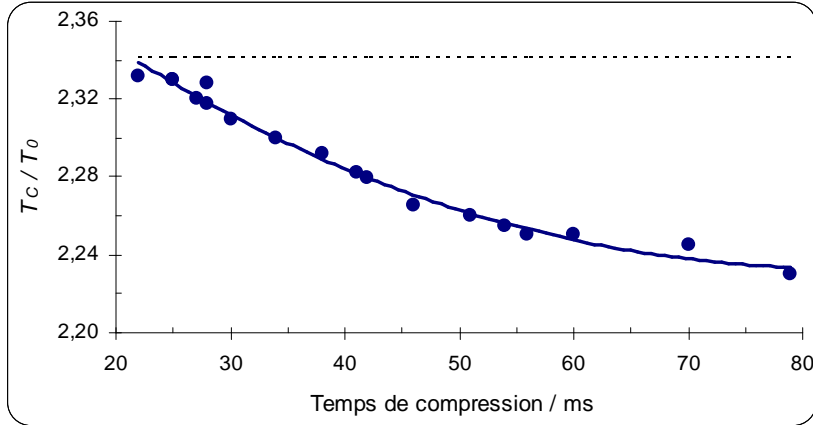


FIG. 2.18 – Influence du temps de compression t_c sur l'adiabaticité dans la MCR de Lille avec T_c et T_0 , respectivement température de cœur et initiale en K. $P_0 = 300$ Torr N_2 , $T_0 = 297$ K, ligne discontinue : cas d'une compression adiabatique.

Des mesures expérimentales effectuées à Lille par Desgroux *et al.* (1995 et 1996), à Leeds par Griffiths *et al.* (2001), et à Cleveland par Mittal et Sung (2006) confortent le concept de cœur qui peut occuper plus de 90% du volume.

Réactions pendant la compression

Si la pression expérimentale P_1 est supérieure à la pression calculée par la loi adiabatique (2.10), on considère qu'il y a eu réaction pendant la compression. Dans ce cas, la compression n'est plus isentropique et la prévision numérique des délais devra tenir compte de la phase de compression. La température de cœur ne peut plus être obtenue à partir de la pression P_1 .

Pression et température augmentent très lentement au début de la compression (Figure 2.6). On estime que, dans la MCR de Lille, 70% de l'augmentation de pression a lieu pendant les 5 dernières millisecondes de la compression. C'est donc en fin de compression que des réactions sont le plus à craindre. Une réaction pendant la compression peut également être reconnue expérimentalement par une analyse des gaz au point mort haut, par un examen attentif du profil de pression pendant la compression et par la mesure de l'émission lumineuse pendant la compression. On comprend l'intérêt d'utiliser un détecteur lumineux bien adapté et d'effectuer des analyses de gaz au PMH.

Une étude a été réalisée en machine à compression rapide au laboratoire pour un mélange stoechiométrique *n*-heptane/"air" à des temps de compression t_c de 60 à 26 ms. A $t_c = 35$ ms, l'émission lumineuse dite de flamme froide apparaît toujours après la compression, quelle que soit la température du cœur. En revanche, à $t_c = 60$ ms, la flamme froide apparaît avant la fin de compression pour une température de cœur inférieure à 760 K (Figure 2.19). Dans ces circonstances, la mesure de la pression P_1 au point mort haut est difficile car les réactions de la flamme froide donnent lieu à une élévation de la pression ΔP qu'il est difficile d'évaluer. Cette élévation de pression a été mesurée pour un temps de compression $t_c = 35$ ms, lorsque la flamme froide apparaît après la compression (Figure 2.20).

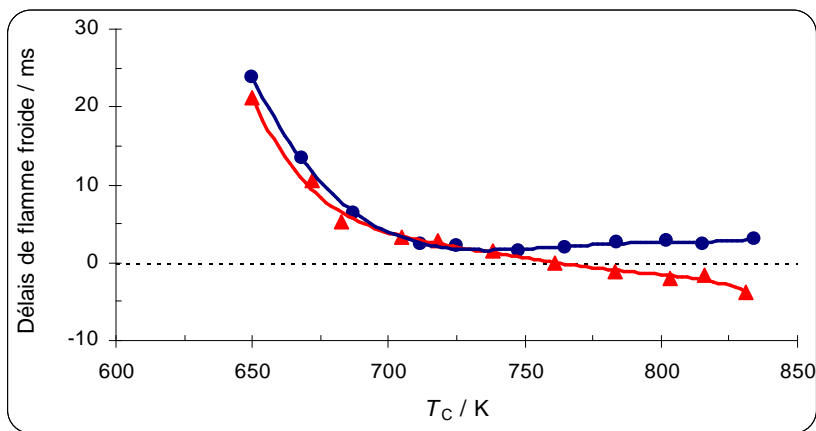


FIG. 2.19 – Délais de flamme froide de mélanges *n*-heptane/"air", $P_0 = 130$ Torr, cercles : $t_c = 35$ ms, pas de réaction pendant la compression, et triangles : $t_c = 60$ ms, réaction pendant la compression.

L'accroissement de pression dû à la flamme froide diminue à mesure que la température de cœur augmente. Pour la valeur de $\Delta P = 0,025$ bar ($T_c = 834$ K) et 0,375 bar ($T_c = 650$ K), l'incidence sur la température du cœur est respectivement de 1 et 7 K, ce qui est relativement faible. On peut donc considérer que l'influence de la flamme froide pendant la compression sur le calcul de la température de cœur est négligeable eu égard aux autres imprécisions expérimentales. Parallèlement, l'intensité lumineuse de la flamme froide diminue avec la température de cœur (Figure 2.21).

La réaction pendant la compression a pour résultat de diminuer le délai d'auto-inflammation mesuré à partir du point mort haut. Le délai d'auto-inflammation est plus court à 60 ms qu'à 35 ms d'environ 10 ms (Figure 2.22.)

On observe également que la dispersion des résultats expérimentaux est plus grande lorsque le temps de compression est plus court. On peut estimer que l'écart à la moyenne double lorsque le temps de compression est réduit de 60 à 35 ms. Ceci est en accord avec l'hypothèse d'un mouvement de gaz intense.

Dans cette thèse, nous avons choisi de comprimer les mélanges gazeux en 60 ms. Ceci a pour grand avantage de ralentir le mouvement des gaz et de limiter les pertes thermiques

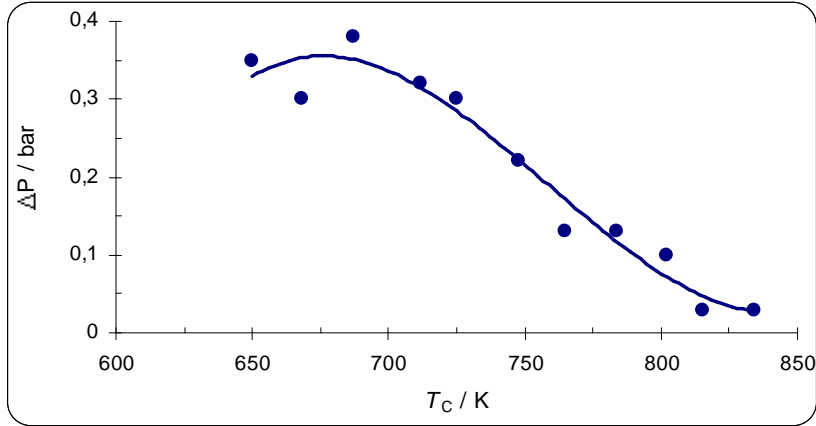


FIG. 2.20 – Intensité de la flamme froide en fonction de la température de cœur, mélanges *n*-heptane/"air", $P_0 = 130$ Torr, $t_c = 35$ ms.

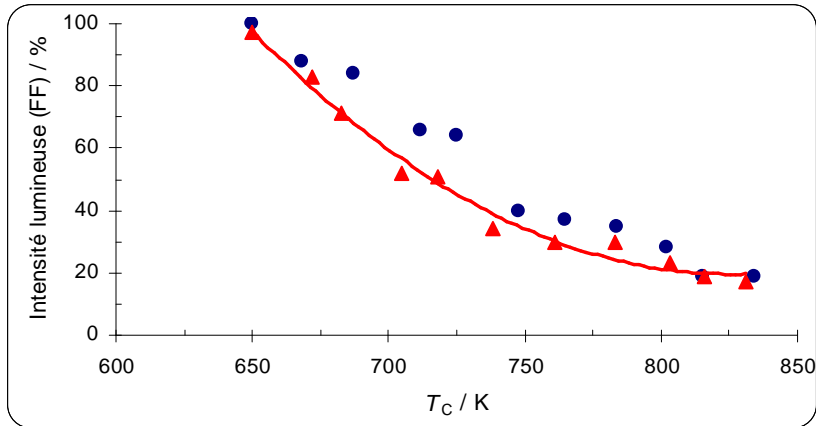


FIG. 2.21 – Intensité de l'émission lumineuse de flamme froide, mélanges *n*-heptane/"air", $P_0 = 130$ Torr, cercles : $t_c = 35$ ms et triangles : $t_c = 60$ ms.

après le PMH, et aussi d'augmenter la reproductibilité et la précision de T_c . En outre, la durée d'existence du cœur adiabatique après le PMH est plus longue, on l'estime à 100 ms. En revanche, il faudra tenir compte, pour les mélanges les plus réactifs, de possibilités de réactions pendant la compression.

2.2.4 Cœur après la compression

Le cœur adiabatique se maintient après la compression tant qu'il n'est pas affecté par les dissipations thermiques. Cependant sa pression, donc sa température, baissent. L'abaissement de la pression qui s'observe expérimentalement est dû aux pertes thermiques de l'enveloppe du cœur. Une correction des délais qui tient compte de l'abaisse-

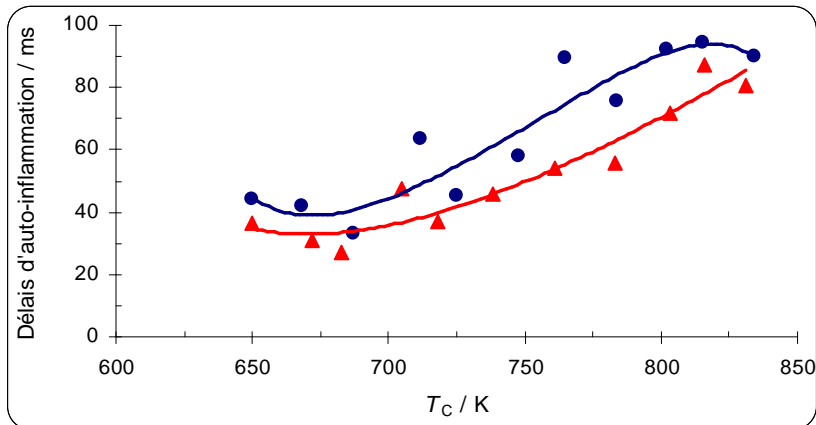


FIG. 2.22 – Influence de la vitesse de compression sur les délais en cas de réaction pendant la compression, mélanges *n*-heptane/"air", $P_0 = 130$ Torr, cercles : $t_c = 35$ ms et triangles : $t_c = 60$ ms.

ment de pression après le PMH est indispensable lorsque la compression est très rapide et les pertes thermiques après la compression sont importantes à cause du mouvement intense des gaz. En revanche, elle est souvent négligée lorsque la compression est plus lente mais peut être introduite pour une meilleure validation des modèles (Tanaka *et al.*, 2003). On peut l'estimer expérimentalement par l'abaissement de la pression après le point mort haut (Heyne *et al.*, 2008).

On peut s'attendre à ce que la vitesse de compression ait une influence décisive sur la durée de vie du cœur en raison du mouvement des gaz et de la dissipation après la compression qu'elle engendre. On observe bien une rapide baisse de pression immédiatement après le point mort haut, indice de fortes pertes thermiques, lorsque le temps de compression est court (Figure 2.7). Cette baisse de pression est beaucoup moins accentuée pour un temps de compression de 60 ms (Figure 2.6). Dans ces circonstances, la compression n'est pas adiabatique mais le cœur se maintient plus longtemps après la compression (Figure 2.23).

2.2.5 La notion de cœur adiabatique et la phénoménologie de l'auto-inflammation

Le concept de cœur suppose un comportement Arrhenius avec une énergie d'activation positive de la vitesse globale de réaction. Ce n'est pas le cas des réactions dites d'auto-inflammation en deux stades. Il faut alors soigneusement considérer les risques d'utiliser le concept de cœur pour caractériser les conditions d'auto-inflammation par compression. La figure 2.24 montre les délais de premier stade (premier saut de pression correspondant à la flamme froide) et deuxième stade de l'auto-inflammation d'un hydrocarbure à longue chaîne. Ils sont reportés en fonction de la température du cœur adiabatique en fin de compression.

Manifestement, la réaction globale qui conduit à l'auto-inflammation ne suit pas la

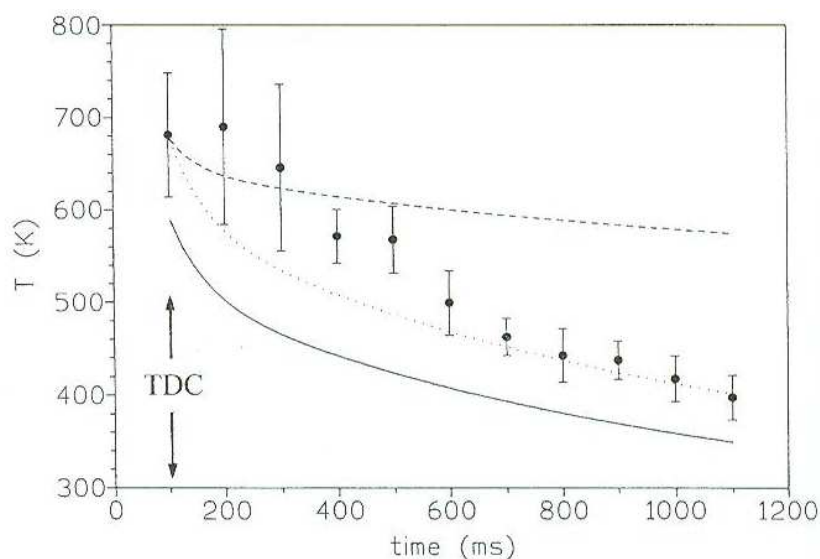


FIG. 2.23 – Mesures de températures par diffusion Rayleigh dans la MCR de Lille, $P_0 = 660$ mbar N_2 , $T_0 = 295$ K. Ligne pointillée : température moyenne calculée dans le cas d'un mélange idéal à partir de la pression mesurée et de la température au PMH, ligne discontinue : température de cœur calculée selon la formule détaillée dans ce mémoire et ligne continue : température moyenne calculée à partir des conditions initiales. (Desgroux *et al.*, 1995).

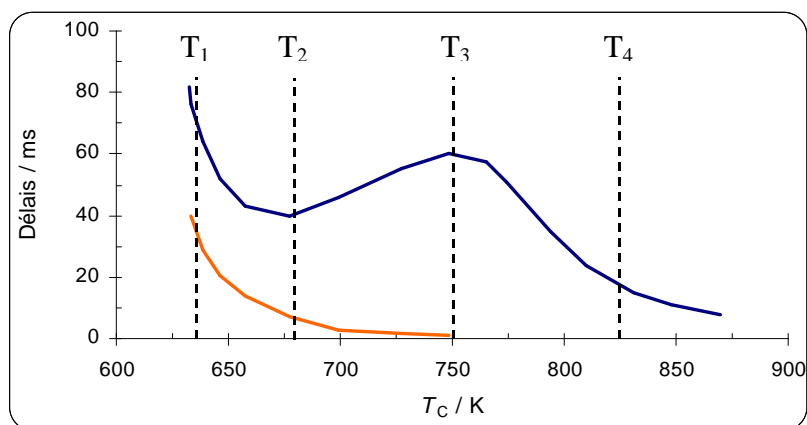


FIG. 2.24 – Délais d'auto-inflammation (courbe bleue) et de flamme froide (courbe orange) d'un hydrocarbure type présentant un comportement non-Arrhenius.

loi d'Arrhenius. Cette observation est évidente si l'on examine un profil de pression d'auto-inflammation en deux stades (Figure 2.5). La vitesse globale dP/dt subit un ralentissement après la flamme froide, alors que se déroulent des réactions exothermiques d'oxydation en milieu adiabatique. Ce comportement varie notablement en fonction de la

température de cœur au PMH. Son interprétation cinétique repose sur une compétition entre deux voies d'oxydation, l'une dite de basse température, l'autre de température intermédiaire.

A la température T_1 (Figure 2.24), le premier stade de l'auto-inflammation est long, des réactions d'oxydation de basse température se développent. Elles sont dominées par l'addition réversible et exothermique de l'oxygène aux radicaux alkyles : $R + O_2 \rightarrow RO_2$. Les radicaux peroxydes résultants vont subir une série de transformations et donner finalement des éthers et des agents de ramifications dégénérées peroxydiques. Par rupture des liaisons faible $O - O$, ils engendrent une multiplication des radicaux porteurs de chaîne et un emballement de la réaction. C'est le premier stade de l'auto-inflammation qui s'accompagne d'une brusque élévation de température et d'une flamme froide intense. L'élévation de température va conduire le système à une température limite, au-dessus de laquelle l'addition d'oxygène n'est plus possible et est remplacée par une abstraction d'hydrogène par l'oxygène : $R + O_2 \rightarrow \text{alcène} + HO_2$.

A ce moment, le milieu qui s'est transformé pendant le premier stade contient une quantité non négligeable d'éthers et d'alcènes. Ceux-ci vont facilement s'oxyder et conduire rapidement à l'auto-inflammation de deuxième stade. Elle est déclenchée par la décomposition du peroxyde d'hydrogène provenant de HO_2 .

Le premier stade de l'auto-inflammation obéit à la loi d'Arrhenius comme cela a été montré dans Vanhove *et al.* (2006), (Figure 2.25). Le concept de cœur adiabatique lui est donc parfaitement adapté.

A la température T_2 (Figure 2.24), le temps de développement de la chimie de basse température se réduit, tandis que celui de l'inflammation de deuxième stade s'allonge. Manifestement, le milieu réactionnel a moins évolué pendant le premier stade et il faut plus de temps pour atteindre le second stade.

A la température T_3 (Figure 2.24), le premier stade devient très court et le deuxième stade s'allonge considérablement. Cette diminution de réactivité de deuxième stade, alors que la température augmente, relève manifestement d'un comportement non-Arrhenius caractérisé par un coefficient négatif de température (Figure 2.25). Il n'est pas certain que le cœur adiabatique, théoriquement le plus chaud, soit le lieu de l'auto-inflammation car les réactions y seront relativement lentes.

A la température T_4 (Figure 2.24), tout rentre dans l'ordre et la loi d'Arrhenius est à nouveau suivie. La température limite est très rapidement atteinte, la flamme froide est très peu intense et seul le mécanisme de température intermédiaire joue un rôle. Le concept de cœur adiabatique retrouve toute son importance.

Une interprétation plus approfondie de la phénoménologie de l'auto-inflammation en deux stades de la Figure 2.24 sera faite à l'occasion de l'étude du *n*-propylcyclohexane en §3.1.3.

Des simulations numériques ont été réalisées par le groupe de Leeds (Griffiths *et al.*, 1992b). Un modèle thermocinétique simple mais pouvant simuler la phénoménologie de l'auto-inflammation en deux stades par compression a été couplé à un modèle de mécanique des fluides à trois dimensions. La simulation de l'auto-inflammation dans la machine de Leeds (sensiblement de même dimension que celle de Lille) montre que l'auto-inflammation n'est pas homogène à toutes les températures. Le cœur adiabatique est confirmé. A 670 K (Figure 2.26 (a)) la température monte plus vite au centre. A 700 K,

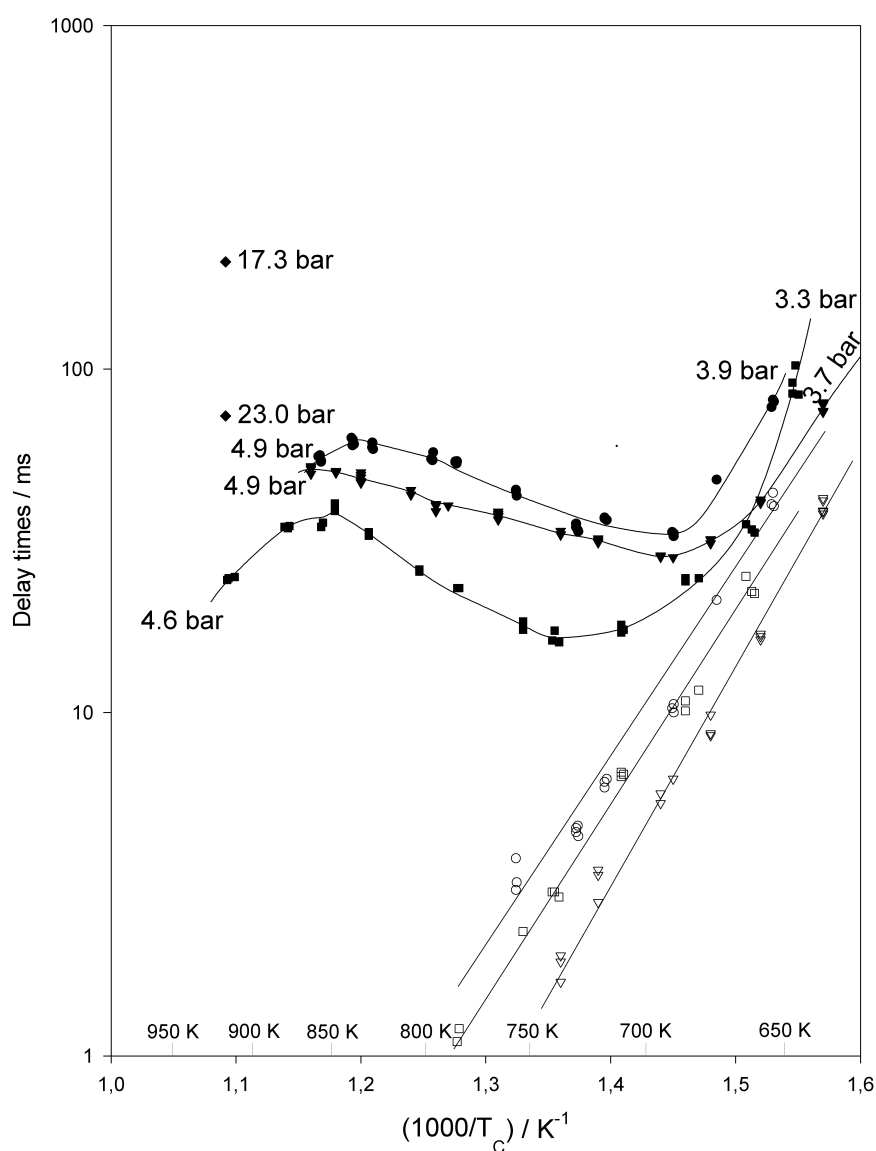


FIG. 2.25 – Délais d'auto-inflammation (symboles pleins) et de flamme froide (symboles ouverts) de mélanges stœchiométriques *n*-heptane/"air" (carrés), *n*-heptane/benzène/"air" (triangles) et *n*-heptane/toluène/"air" (cercles), d'après Vanhove *et al.* (2006).

(Figure 2.26 (b)) elle monte plus vite au bord, apparemment dans l'enveloppe du cœur. A 800 K (Figure 2.26 (c)), l'inflammation est homogène. Quoique les auteurs reconnaissent que leurs résultats n'ont qu'une valeur qualitative car les calculs ont nécessité un ajustement arbitraire des températures, un choix arbitraire de modèle de fluide et de grille

et ont négligé la propagation de l'inflammation (Griffiths *et al.*, 1993b), il n'en reste pas moins qu'une grande prudence doit être attachée aux interprétations des délais de deuxième stade dans la zone de coefficient négatif de température. En effet, même si celui-ci va niveler le champs de température après le premier stade, comme cela a été prouvé expérimentalement à Lille et à Leeds (Desgroux *et al.*, 1996; Griffiths *et al.*, 2001), la composition ne sera pas homogène. Dans les zones froides où la chimie de basse température aura plus de temps pour se développer, la composition chimique et la réactivité auront le plus changé.

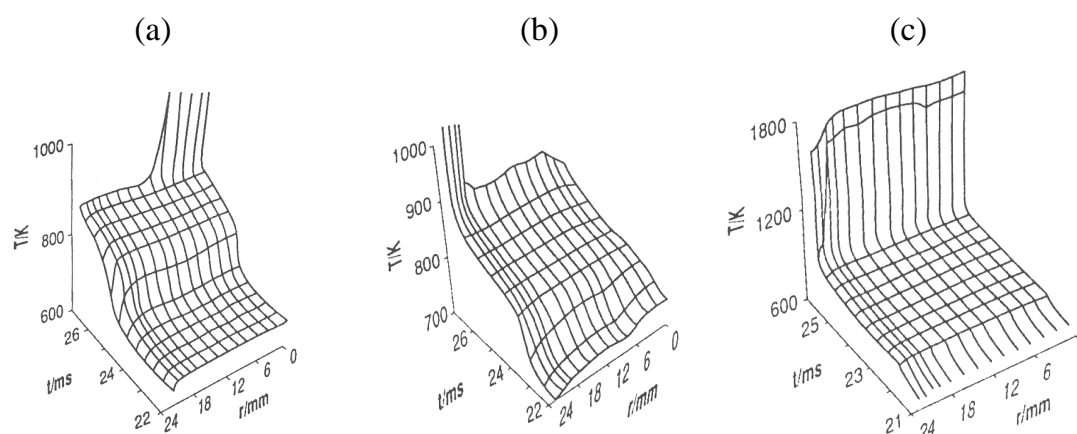


FIG. 2.26 – Simulation de l'auto-inflammation dans la MCR de Leeds (Griffiths *et al.*, 1992b).

2.2.6 Délais d'auto-inflammation et MCR

Une comparaison des délais d'auto-inflammation de l'*iso*-octane obtenus par différentes MCR est présentée sur la Figure 2.27 dont les détails ont été reportés dans le Tableau 2.1. Sur cette dernière, les carrés représentent les travaux de Minetti *et al.* (1996), les cercles ceux de Halstead *et al.* (1977) et Hu et Keck (1987), les triangles ceux de Park et Keck (1990), et les chiffres 1 et 2 correspondent aux travaux de Griffiths *et al.* (1993a). Des résultats obtenus en tube à choc par Fieweger *et al.* (1994) sont également reportés sur la Figure 2.27 et représentés par des astérisques. Depuis lors, des résultats supplémentaires ont été obtenus sur la MCR de Cleveland par Mittal et Sung (2006) et ont été ajoutés en rouge sur la Figure 2.27. Les résultats obtenus à Cleveland et Lille ont été comparés plus directement dans l'article de Mittal et Sung (2006), comme nous pouvons le voir sur la Figure 2.28.

Ces figures appellent quelques commentaires :

- Les résultats obtenus à Cleveland s'écartent sensiblement des autres à basse température et on peut regretter qu'aucune valeur ne soit présentée en dessous de 684 K, c'est à dire au début de la zone de CNT. Il est curieux que d'un système à l'autre, les délais varient du simple au double mais que la position de la zone du CNT, et

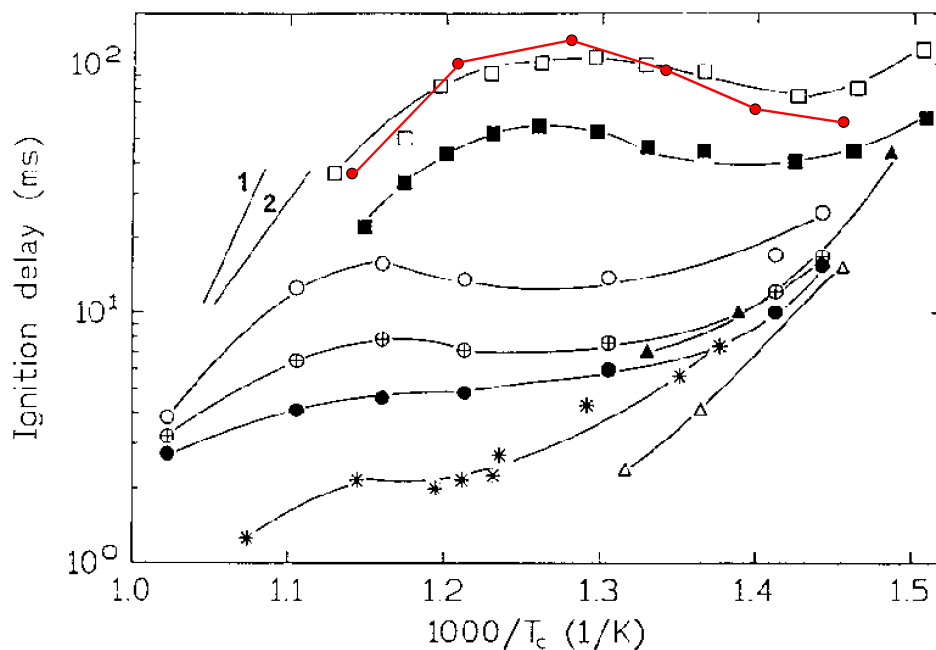


FIG. 2.27 – Comparaison des délais d'auto-inflammation de l'*iso*-octane obtenus dans divers réacteurs (Minetti *et al.*, 1996). En rouge, les résultats de Cleveland.

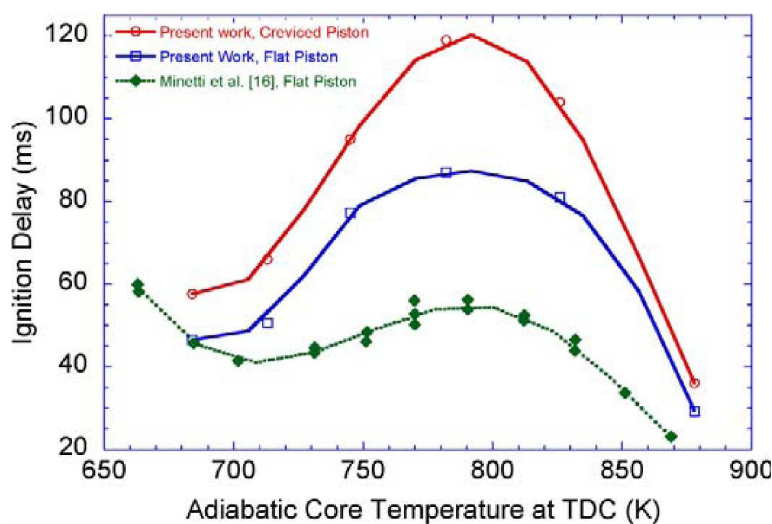


FIG. 2.28 – Comparaison entre les résultats de Cleveland et ceux de Lille dans la région du CNT (Mittal et Sung, 2006).

particulièrement au maximum, ne s'en trouve pas modifiée. Dans une zone aussi

	P_0 / Torr	T_0 / K	P_1 / 10^5 Pa	T_c / K	Auteurs
Thornton $\phi = 0,9$ $\rho = 9,6$ Inerte/ $O_2 = 3,76$	775 \circ 1034 \oplus 1551 \bullet	373 373 373	17-22,5 22,7-30 34-45	693-978 693-957 693-978	Halstead <i>et al.</i> , 1977 Hu et Keck, 1987
MIT $\phi = 1$ $\rho = 15,8$ Inerte/ $O_2 = 3,77$	500 \blacktriangle 1000 \triangle	299 296 298 299 300 296	18,5 19,5 20,2 39 41,2 42,8	673 720 752 687 733 760	Park et Keck, 1990
Leeds $\phi = 1$ $\rho = 11,1$ Inerte/ $O_2 = 3,76$	200 (1) 250 (2)	350 350	~ 8 ~ 10	900-950 900-950	Griffiths <i>et al.</i> , 1993a
Lille $\phi = 1$ $\rho = 9,8$ Inerte/ $O_2 = 3,76$	500 \square 600 \blacksquare	355 355	10,7-14,3 12,6-16	664-886 663-870	Minetti <i>et al.</i> , 1996

TAB. 2.1 – Détails concernant l'auto-inflammation de mélanges *iso*-octane/"air" dans différents réacteurs (Minetti *et al.*, 1996).

sensible, on pourrait attendre que toute modification de la vitesse des réactions affecte et le délai et la position du maximum de la zone du CNT.

- La comparaison faite par Mittal et Sung (2006) porte essentiellement sur la zone de CNT, celle où la complexité des interactions thermocinétiques/mouvement des gaz rendent les interprétations particulièrement délicates, où l'hétérogénéité joue un rôle important sur les délais et où le cœur adiabatique n'est pas obligatoirement le lieu de naissance de l'auto-inflammation de second stade.
- Les délais de flamme froide pour lesquels le concept de cœur est parfaitement adapté ne sont pas publiés dans la publication de Mittal et Sung (2006), de sorte qu'il est impossible de distinguer la part due aux mécanismes de basse et de température intermédiaire dans le délai total.
- L'interprétation donnée par Mittal et ses collaborateurs, dans Mittal et Sung (2006), qui suppose que les délais les plus longs sont dûs à un cœur adiabatique plus grand et plus homogène associé à un plus grand rapport surface/volume est sujette à caution dans la mesure où la cinétique présente un CNT.
- Il n'est pas fait mention des travaux décrits dans Westbrook *et al.* (2002) qui a observé que les délais d'auto-inflammation de l'*iso*-octane dans la zone de CNT sont trop longs pour être mesurés dans la MCR de Leeds, malgré le fait que ses dimensions soient très proches de celles de la MCR de Lille comme le montre le Tableau 2.2, extrait de Minetti et Sochet (1990).
- Aucun compte n'est tenu des différentes vitesses de compression à Lille, Cleveland et Leeds et de leur conséquence sur le mouvement des gaz, l'homogénéité et les délais d'auto-inflammation dans la zone de CNT.

	Leeds	Lille
Type of machine	axial	right angle
Bore	4.6 cm	5 cm
Stroke	23.2 cm	20 cm
Combustion chamber at TDC	37.8 cm^3 , 2.27 cm	37.9 cm^3 , 1.93 cm
Compression ratio	11.2 : 1	10 : 1
Driving to compressing piston diameter ratio	2.2 : 1	2.5 : 1
Compression time	22 ms	20-80 ms
Heated cylinder	355 K	293 to 360 K
Inert gas	variable mixture of N_2 and Ar	N_2 , $1N_2/1Ar$, Ar
Optical access	1	3
Pressure transducer	Kistler 601A	Kistler 601A
Data process. and ac. system resolution	200 μs	40 μs
Additional gas motion	possible	

TAB. 2.2 – Comparaison des caractéristiques des MCR de Leeds et Lille (Minetti et Sochet, 1990).

2.2.7 Bilan et analyse des différentes MCR

Les diverses vitesses de compression peuvent générer diverses configurations spatiales après la compression. Les subtilités des profils spatio-temporels de température sont certainement spécifiques à chaque machine et des différences significatives peuvent provenir de conditions opératoires différentes aussi bien que de modèles de chambre différents.

Le groupe de Ann Arbor (Donovan *et al.*, 2004) a publié un tableau intéressant à cet égard (Tableau 2.3) :

Facility	P_{max} (kPa)	T_{max} (K)	Compression Ratio	Compression Time (ms)
University of Michigan	> 2000	1000 (N_2) 2000 (Ar)	16-37	~ 100
Leeds University	2000	1000	< 14.6	22
UST at Lille	2500	900	~ 10	20-80
MIT	7000	1200	19	10-30
University of Ireland, Galway	4000	1060	13.4	< 22

TAB. 2.3 – Caractéristiques expérimentales des MCR reportées dans la littérature (Donovan *et al.*, 2004).

Ce tableau montre que les mouvements des gaz pendant et après la compression seront moins intenses dans les MCR de Ann Arbor et Lille dont les temps de compression sont de 100 et 60 ms respectivement. Celles de Cleveland (absente du tableau, temps de compression 30 ms) de Cambridge MA (MIT) et de Galway ont un piston pourvu de crevasses qui limiteraient le mouvement des gaz. Néanmoins, l'allure des profils de

pression obtenus sur ces MCR font penser que les pertes thermiques après la compression sont importantes. Il faut rappeler ici que la MCR de Galway est à double piston et que le mouvement des gaz engendré pendant la compression est particulièrement intense en raison de la vitesse relative d'un piston par rapport à l'autre.

L'influence du temps de compression sur le comportement à l'auto-inflammation a été imparfaitement reconnue par les divers groupes. C'est le groupe de Leeds qui s'en est le plus soucié. On pourra lire avec intérêt les commentaires de Westbrook *et al.* (2002) ainsi que les publications antérieures du groupe de Leeds qui y sont référées. Malheureusement, pour des raisons pratiques, ce groupe ne peut augmenter le temps de compression au-dessus de 22 ms. En revanche, le groupe de Galway (Würmel et Simmie, 2005) reconnaît que la vitesse relative des gaz a un effet direct sur le champ de température mais n'en tire pas de conclusion pour la comparaison des MCR. De même, le groupe de Cleveland (Mittal et Sung, 2006) reconnaît que l'aérodynamique dépend du temps de compression mais n'utilise pas cet argument dans la comparaison qu'il fait avec les résultats de la MCR de Lille.

Rappelons que le passage d'une flamme froide à l'issue du premier stade de l'auto-inflammation produit une certaine homogénéisation du milieu, surtout en température, et que, si le concept de cœur adiabatique est tout à fait adapté à l'étude des délais de flamme froide, il l'est moins à celle des délais de second stade à cause de la zone de CNT. Actuellement, seul le groupe de Lille publie des délais d'inflammation de flamme froide en MCR. Ces données sont indispensables pour une validation correcte des modèles cinétiques détaillés de la chimie de basse température de l'auto-inflammation en deux stades. En effet, dans la zone de CNT, le délai de second stade est intimement lié au délai de premier stade dans la mesure où celui-ci influence directement, non seulement la température du milieu mais également sa composition. A cet égard, l'analyse des produits intermédiaires de réaction pendant le délai, données que seul le groupe de Lille publie, apporte un complément important et tout à fait spécifique aux données des délais de flamme froide pour une validation correcte des modèles thermocinétiques détaillés.

2.3 Analyse des produits d'oxydation

2.3.1 Le système d'échantillonnage

Pour suivre l'évolution des espèces chimiques pendant le délai d'auto-inflammation, un système de prélèvement par perçage d'une membrane en aluminium permet d'inhiber rapidement les réactions en cours dans la chambre de combustion par une détente quasi-adiabatique des gaz dans une chambre d'échantillonnage avec un rapport volumique de détente de 40. Avant d'être analysés, les produits gazeux sont transférés de la chambre d'échantillonnage dans un cylindre légèrement chauffé, puis comprimés lentement pour être reconcentrés. Un échantillon est ensuite prélevé à l'aide d'une seringue à gaz légèrement chauffée, et analysé. Nous retrouvons sur la Figure 2.29 les numéros des étapes de la procédure d'échantillonnage.

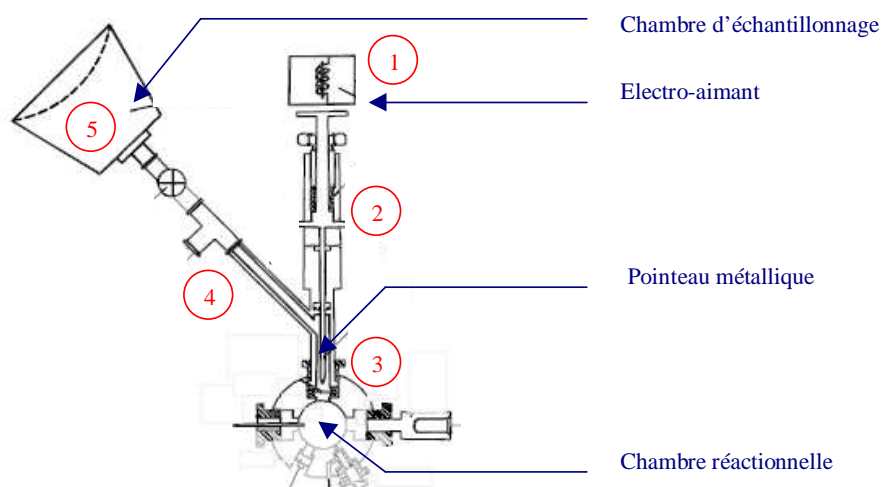


FIG. 2.29 – Schéma du dispositif d'échantillonnage de la MCR de Lille et principales étapes de fonctionnement : (1) L'électro-aimant est coupé, ce qui fait tomber le pointeau métallique (2), et perce la membrane en aluminium (3). Les gaz de combustion subissent une forte détente (4) et sont collectés dans une chambre d'échantillonnage (5).

2.3.2 Identification des produits

L'analyse qualitative des produits se fait par spectrométrie de masse après séparation en chromatographie en phase gazeuse. L'appareil utilisé est le GCD G1800A (Hewlett Packard). La chaîne analytique comprend un injecteur à diviseur de flux ($T = 250\text{ °C}$), une colonne capillaire interchangeable et un détecteur de masse ($T = 250\text{ °C}$). Deux colonnes sont utilisées :

- Une CP-PoraPlot Q (copolymère styrène-divinylbenzène greffé, épaisseur de phase = $10\text{ }\mu\text{m}$, $L = 50\text{ m}$, $\phi_{int} = 0,32\text{ mm}$) pour la séparation des hydrocarbures légers (de C_1 à C_5).
- Soit une HP5 (copolymère diphenyle 5%-diméthylsiloxane 95% greffé, épaisseur de phase = $1,05\text{ }\mu\text{m}$, $L = 50\text{ m}$, $\phi_{int} = 0,32\text{ mm}$) pour la séparation des espèces lourdes à partir de C_6 .

La spectrométrie de masse fonctionne en mode de fragmentation par impact électronique. La comparaison des spectres de masse avec les spectres de référence permet souvent de retrouver la nature de l'espèce détectée. Dans les autres cas, une interprétation détaillée du spectre de masse est nécessaire.

2.3.3 Quantification des produits

L'analyse quantitative des produits se fait par chromatographie en phase gazeuse couplée à la détection par ionisation de flamme² et par conductivité thermique³. L'appareil utilisé est un HP5890 série II (Hewlett Packard). La Figure 2.30 est un schéma du dispositif d'analyse quantitative. Il comprend deux injecteurs à diviseurs de flux, un système de trois colonnes capillaires et les deux détecteurs. Les trois colonnes sont placées dans

²aussi appelé FID de l'anglais "Flame Ionization Detector"

³soit TCD pour "Thermal Conductivity Detector"

un four unique dont la température est programmée de 30 à 200 °C. Les colonnes utilisées sont :

- Une CP-PoraPlot Q identique à celle utilisée pour l'analyse qualitative.
- Une HP5 identique à celle utilisée pour l'analyse qualitative.
- Un tamis moléculaire CP-molsieve 5 Å (épaisseur de phase = $30\mu\text{m}$, $L = 10\text{ m}$, $\phi_{int} = 0,32\text{ mm}$) pour séparer les gaz permanents (O_2 , N_2 , CO , Ne , Ar).

Le système a été pourvu d'une vanne supplémentaire (vanne 2) permettant d'inverser le flux du gaz vecteur (*backflush*) dans le tamis moléculaire. Ceci permet de désorber les éventuelles espèces contaminatrices (CO_2 , H_2O et hydrocarbures notamment) à l'issue de chaque analyse.

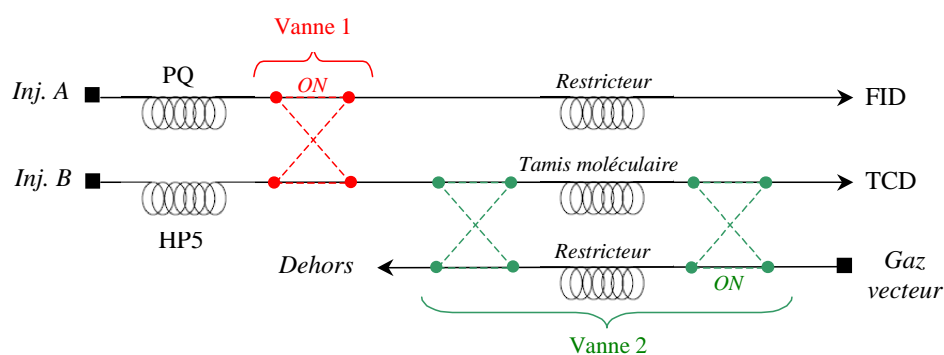


FIG. 2.30 – Schéma du dispositif chromatographique pour l'analyse quantitative.

Pour étudier les produits légers, le mélange gazeux est introduit par la voie A. Les gaz permanents non séparés par la colonne CP-PoraPlot Q sont envoyés sur le tamis moléculaire et détectés par le TCD (vanne 1 en position OFF et la vanne 2 en position ON). Quand les gaz permanents sont passés dans le tamis, la vanne 1 bascule automatiquement grâce à un commutateur pneumatique programmé, et les hydrocarbures correctement séparés sont détectés à l'aide du FID.

Les espèces plus lourdes (hydrocarbures $> C_6$) sont quantifiées par une deuxième analyse via l'injecteur B. Après le passage des gaz permanents dans le tamis (vanne 1 et 2 dans la configuration ON), la vanne 1 est basculée en position OFF. Les espèces séparées par la colonne capillaire HP5 peuvent alors être détectées par FID.

La dérive de la réponse des détecteurs

La stabilité des deux détecteurs est suivie par un mélange étalon néon/méthane/azote avant et après chaque analyse. Le néon, ainsi que l'azote de l'air sont détectés sur le TCD, alors que le méthane est analysé par FID. Les aires des pics chromatographiques correspondantes sont relevées et nous permettent de calculer le rapport des facteurs de réponse $F_{\text{CH}_4}/F_{\text{Ne}}$ des deux détecteurs et de déceler ainsi d'éventuelles dérives qui nécessiteront une correction par le calcul.

L'étalonnage des détecteur et le dosage

Le système d'échantillonnage ne nous permet pas de connaître les concentrations absolues des produits formés dans le milieu réactionnel. Afin de palier à ce problème, nous utilisons le néon comme standard interne, introduit en quantité connue dans le mélange initial. Le dispositif chromatographique sépare parfaitement le standard interne des autres gaz. Comme la quantité de néon mesurée est toujours strictement proportionnelle à la quantité d'hydrocarbure de départ, quel que soit le volume d'échantillon prélevé, nous pouvons tenir compte des pertes et fluctuations inhérentes aux manipulations, depuis la compression jusqu'à l'entrée de l'échantillon dans la colonne.

La concentration des espèces formées dans le milieu réactionnel est exprimée en pourcentage d'atomes de carbone formés par rapport à la quantité de carbone de l'hydrocarbure de départ. Autrement dit, pour 100 atomes de carbone introduits dans la machine à compression rapide sous forme de l'hydrocarbure initial, le nombre d'atomes de carbone présents sous forme de l'espèce i formée sera :

$$[\%C_i] = \frac{n_i}{n_{HC}^\circ} \times \frac{\gamma_i}{\gamma_{HC}} \times 100 \quad (2.13)$$

avec :

n_i : le nombre de moles de l'espèce i dans le mélange réactionnel

n_{HC}° : le nombre de moles d'hydrocarbure initial

γ_i : le nombre d'atomes de carbone dans l'espèce i

γ_{HC} : le nombre d'atomes de carbone dans l'hydrocarbure de départ

Lors de nos analyses, le facteur de réponse du détecteur pour l'espèce i est égal à l'aire du pic produit par une mole de l'espèce i . On a donc : $A_i = F_i \times n_i$, et de la même manière pour notre standard : $A_{Ne} = F_{Ne} \times n_{Ne}$.

En utilisant les expressions ci-dessus, on obtient alors :

$$\frac{n_i}{n_{Ne}} = \frac{A_i}{A_{Ne}} \times \frac{F_{Ne}}{F_i} \quad (2.14)$$

Dans l'équation 2.14, le rapport des facteurs de réponse du néon et de l'espèce i peut être connu en faisant intervenir le méthane de la façon suivante :

$$\frac{F_{Ne}}{F_i} = \frac{F_{Ne}}{F_{CH_4}} \times \frac{F_{CH_4}}{F_i} \quad (2.15)$$

Dans cette dernière équation, le rapport F_{Ne}/F_{CH_4} est déterminé par l'étalonnage des détecteurs avec le mélange méthane/néon comme cela a été décrit dans le paragraphe ci-dessus, et le rapport F_{CH_4}/F_i peut être déterminé soit en utilisant des tables de corrélation, soit expérimentalement comme cela a été fait dans le travail de Lemaire (2001).

De plus, la quantité de néon n_{Ne} est directement proportionnelle à la quantité d'hydrocarbure initial n_{HC}° , selon l'équation :

$$\frac{n_i}{n_{HC}^\circ} = \frac{n_{Ne}}{n_{HC}^\circ} \times \frac{n_i}{n_{Ne}} \quad (2.16)$$

avec n°_{Ne} qui correspond à la quantité initiale de néon introduite dans le mélange.

En se servant des équations 2.14, 2.15 et 2.16, et si l'on remplace le tout dans l'équation 2.13, on obtient finalement :

$$[\%C_i] = \frac{n^\circ_{Ne}}{n^\circ_{HC}} \times \frac{A_i}{A_{Ne}} \times \frac{F_{Ne}}{F_i} \times \frac{\gamma_i}{\gamma_{HC}} \times 100 \quad (2.17)$$

La sélectivité

La sélectivité S d'une espèce est définie par le nombre d'atomes de carbone de cette espèce pour 100 atomes de carbone de l'hydrocarbure initial qui ont été consommés.

$$S_i(\%) = \frac{[\%C_i]}{100 - [\%C_{HC}]} \times 100 \quad (2.18)$$

La sélectivité se révèle être un indicateur très efficace pour dégager les principales voies réactionnelles lors de l'oxydation d'un hydrocarbure.

2.4 Vérification des dispositifs expérimentaux et fiabilité des mesures

L'étude des carburants de type gazole en machine à compression rapide présente des difficultés qui n'avaient pas été rencontrées précédemment en raison de la faible volatilité des hydrocarbures choisis et de leur réactivité élevée. Aussi a-t-il fallu procéder à un examen détaillé et attentif de tous les équipements et, le cas échéant, les modifier pour les adapter aux nouvelles conditions de mesure.

De plus, la manipulation de la machine à compression rapide nécessite la surveillance constante des paramètres de contrôle, notamment de la température initiale de la chambre de combustion, de la détection des fuites à haute pression et du taux de compression. Une campagne de vérification des paramètres a été menée et a permis de mettre en évidence une série de faiblesses à corriger avant d'effectuer les nouvelles mesures. Ainsi, il a fallu modifier la vanne d'introduction des gaz de la chambre de combustion pour assurer une bonne étanchéité, une grande partie des robinets en Teflon du banc de dilution a également été remplacée, les éventuels points froids au niveau du transfert des gaz vers la chambre de combustion ont été supprimés.

2.4.1 Vérification du dispositif de chauffage

Les tous premiers essais réalisés avec un mélange stœchiométrique *n*-butylbenzène/"air" (dilution de l'oxygène à 79%) n'étaient pas concluants puisque le mélange ne s'auto-enflammait pas et aucune réactivité du mélange n'était observée. En effet, l'existence de points froids au niveau du transfert des gaz empêchait le maintien du mélange en phase gazeuse, c'est pourquoi la première vérification du dispositif expérimental concernait la température.

Pour cela, la température du banc de dilution thermostaté dans lequel sont préparés les mélanges hydrocarbures/"air" a été contrôlée. De plus, une plaque de plexiglas de 8 mm d'épaisseur a été usinée et placée à l'avant du banc de dilution. L'avantage est double : tout d'abord l'épaisseur importante de la plaque garantit un bon maintien de la température du banc de dilution ; et la transparence du plexiglas permet aisément de vérifier la présence ou non de gouttelettes de condensation de l'hydrocarbure sur les parois des ballons de dilution.

Suite à cela, l'ensemble des tubes en Teflon ou en inox permettant le transfert des gaz vers la chambre de dilution a été calorifugé par plusieurs cordons chauffants programmés à 90 °C, entourés d'une couche de laine de verre et de papier aluminium. Des contrôles de température à l'intérieur des tubes à l'aide d'une sonde thermique souple ont permis de vérifier la bonne homogénéité du dispositif.

Enfin, nous avons contrôlé la température interne de la chambre de combustion en réajustant les différents potentiomètres qui régulent la puissance des colliers chauffants placés sur la machine. Ce contrôle a été mené au moyen d'une microsonde thermique que nous avons déplacé selon les axes longitudinal et transversal du cylindre. Nous avons programmé la consigne de température de 50 à 90 °C par palier de 10 °C, et les résultats montrent un écart maximal de ± 2 °C par rapport à la consigne.

2.4.2 Calcul du taux de compression

Le taux de compression, noté ρ , est le rapport entre les volumes de la chambre de combustion au point mort bas (PMB) et au point mort haut (PMH). Il ne peut pas être calculé directement à partir des dimensions de la chambre de combustion car ce calcul ne tient pas compte des imperfections de la surface. Le taux de compression est donc mesuré à partir des variations de pression des gaz lorsque le piston de la machine passe du point mort haut au point mort bas. Le capteur de pression piézo-électrique placé sur la chambre de combustion ne peut pas être utilisé dans ce cas par manque de précision dans ce domaine de pression. Comme les mesures nécessitent une jauge de pression, nous utilisons la jauge capacitive de 1000 Torr (MKS Baratron type 628A), du banc de dilution qui est connectée à la chambre via la vanne d'introduction.

Le protocole à suivre pour mesurer le taux de compression, qui est répété dix fois pour obtenir une valeur moyenne, est le suivant :

1. La chambre de combustion est mise sous vide et isolée par la vanne, le piston est au point mort haut et on relève la pression atmosphérique P_0 dans le banc de dilution.
2. On ouvre la vanne de la chambre de combustion provoquant ainsi une première détente. On relève la pression dans le banc et dans la chambre au point mort haut (P_{PMH}).
3. Le piston est abaissé au point mort bas, on relève la pression obtenue (P_{PMB}).

En notant V_b le volume du banc de dilution, et V_{PMB} , V_{PMH} les volumes de la chambre respectivement quand le piston est au point mort bas et au point mort haut, le calcul de ρ s'obtient donc de la manière suivante :

$$\text{On a : } P_0 V_b = P_{PMH}(V_b + V_{PMH}) = P_{PMB}(V_b + V_{PMB}) = \text{constante}$$

$$\text{Or : } \rho = \frac{V_{PMB}}{V_{PMH}}$$

D'où en utilisant les relations ci-dessus, nous obtenons :

$$\rho = \frac{\left(\frac{P_0}{P_{PMB}}\right) - 1}{\left(\frac{P_0}{P_{PMH}}\right) - 1} \quad (2.19)$$

A l'aide de l'expression 2.19, nous avons calculé un taux de compression moyen de $9,5 \pm 0,1$.

2.4.3 Détection de fuites à haute pression

Des fuites importantes sont parfois constatées au niveau du piston compresseur de la machine à compression rapide. Ces fuites sont dues à l'usure des joints de piston et des segments de piston notamment. Après démontage complet du système "chambre de combustion-cylindre-piston", les joints défectueux sont remplacés et les parties mécaniques de la machine à compression rapide sont nettoyées à l'éther de pétrole et regraissées.

Afin de palier au mieux aux problèmes d'étanchéité, nous avons également entrepris la conception de nouveaux éléments. Par exemple, nous avons réalisé l'usinage de joints en Teflon parfaitement adaptés aux dimensions des hublots de la chambre de combustion, également un hublot en acier inoxydable permettant le fonctionnement de la machine à de très hautes pressions sans risque de briser les hublots en quartz habituellement utilisés. Enfin, une nouvelle vanne d'introduction des gaz dans la chambre de combustion a dû être réalisée.

2.4.4 Vérification de la chaîne analytique

Le dernier point exposé dans cette section concerne la chaîne analytique du dispositif expérimental.

Pour rappel, l'identification des produits, c'est à dire l'analyse qualitative, se fait par spectrométrie de masse après séparation en chromatographie en phase gazeuse.

L'analyse quantitative des produits se fait par chromatographie en phase gazeuse couplée aux FID et TCD. Le dispositif comprend deux injecteurs à diviseurs de flux, un système de trois colonnes capillaires et les deux détecteurs. Le système a été pourvu d'une vanne supplémentaire permettant d'inverser le flux du gaz vecteur (*backflush*) dans le tamis moléculaire.

Afin de paramétrer au mieux le pouvoir séparateur des appareils chromatographiques, quelques échantillons faisant office d'étalons ont été régulièrement analysés, ce qui a permis de vérifier le bon fonctionnement de la chaîne analytique.

2.5 Conclusions du Chapitre 2

Les conditions de mesures particulièrement délicates en raison de la forte réactivité des molécules modèles de type gazole et de la forte dilution des mélanges ultra-pauvres ont nécessité un important travail préliminaire d'adaptation et de caractérisation de l'outil de

laboratoire. Tous les aspects ont été examinés, y compris le point délicat de l'homogénéité de la charge en fin de compression.

Nous espérons que ce travail préliminaire permettra une meilleure évaluation de la pertinence des modèles thermocinétiques utilisés pour simuler l'auto-inflammation de basse température par compression.

Chapitre 3

Etude expérimentale de l'auto-inflammation de trois hydrocarbures représentatifs d'un gazole

A la demande des partenaires industriels de ce projet, les résultats expérimentaux de ce travail de thèse sont actuellement couverts par une clause de confidentialité. De ce fait, les valeurs expérimentales obtenues en machine à compression rapide ne sont pas présentées dans le corps ou en annexe de ce mémoire, mais peuvent être trouvées dans les rapports de Crochet et Minetti (2006, 2007 et 2008). Toutefois, afin de faciliter l'interprétation de nos résultats, ceux-ci seront illustrés par des figures que nous détaillerons le plus clairement possible.

3.1 Phénoménologie de l'auto-inflammation des composés purs

3.1.1 Résultats obtenus avec le *n*-butylbenzène

Dans cette partie sont présentés les nouveaux résultats obtenus pour l'étude de l'oxydation du *n*-butylbenzène en machine à compression rapide. Tout comme dans les travaux de Roubaud (1999), nous avons appliqué aux mélanges hydrocarbures/"air" une dilution de l'oxygène de 79% comme dans l'air ($[\text{inerte}]/[O_2] = 3,76$) ou de 73% pour augmenter la réactivité du mélange ($[\text{inerte}]/[O_2] = 2,70$). Cependant, nous nous sommes placés dans des conditions de richesse pauvres c'est à dire pour ϕ allant de 0,3 à 0,5.

Expérimentations à la dilution de l'air

Dans un premier temps, nous avons étudié les conditions d'auto-inflammation des mélanges *n*-butylbenzène/oxygène/inerte, avec une dilution de l'oxygène dans l'inerte identique à celle de l'air, et une richesse en hydrocarbure de 0,5 :

$$0,5 C_{10}H_{14} + 13,5 (O_2 + 3,76 \text{ inerte}) \quad (3.1)$$

Après plusieurs essais préliminaires, nous nous sommes rapidement aperçus que les mélanges ne s'auto-enflammaient que pour une charge initiale de gaz frais de $P_0 = 900$ Torr.

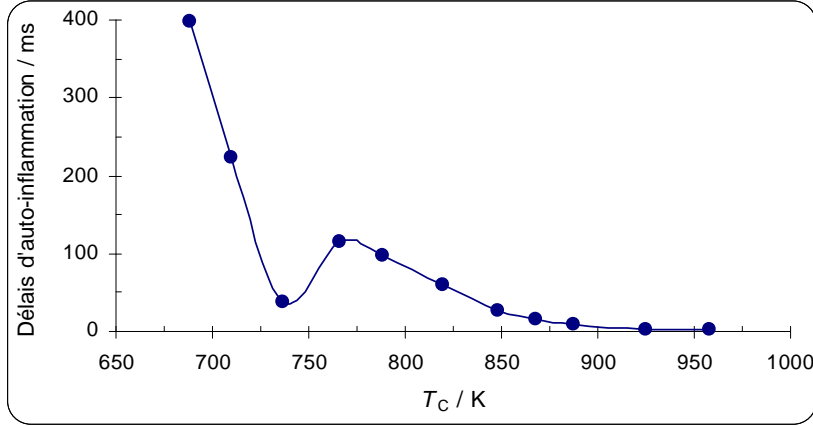
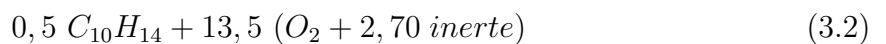


FIG. 3.1 – Délais d'auto-inflammation de mélanges *n*-butylbenzène/"air" ($[\text{inerte}]/[\text{O}_2] = 3,76$) en fonction de la température de cœur (T_c) pour $17,2 \leq P_{PMH} \leq 23,2$ bar, $\phi = 0,5$ et $P_0 = 900$ Torr.

La température de la charge comprimée a été variée en changeant la nature de l'inerte (Ar , N_2 , CO_2). La courbe des délais en fonction de la température de cœur est représentée sur la Figure 3.1. Elle montre bien la présence d'un coefficient négatif de température (noté CNT) entre 730 et 770 K. Cette phénoménologie, que nous décrirons en détail lors de l'oxydation du *n*-propylcyclohexane en §3.1.3, est associée aux inflammations en deux stades avec flammes froides. Cependant, avec une charge initiale P_0 aussi élevée, il était impossible d'équiper la MCR de hublots en quartz pour visualiser les effets lumineux. De plus, comme les sauts de pression habituellement associés aux flammes froides n'étaient pas nettement visibles sur les profils de pression expérimentaux, aucun délai de flamme froide n'a pu être mesuré. La limite inférieure d'auto-inflammation (notée T_l) se situe aux alentours de 680 K et les délais les plus courts, environ 3 ms, ont été obtenus pour des températures de cœur avoisinant 950 K.

Expérimentations à dilution plus faible

Face aux difficultés évoquées au paragraphe précédent et dûes surtout à la pression initiale très élevée, nous avons décidé de diminuer la dilution, c'est à dire de diminuer la proportion de gaz inerte afin de rendre le mélange plus réactif et pouvoir ainsi introduire une charge plus faible sans changer la richesse :



L'évolution des délais d'auto-inflammation en fonction de T_c sur la Figure 3.2 montre bien la présence d'un coefficient négatif de température mais celui-ci se situe dans un

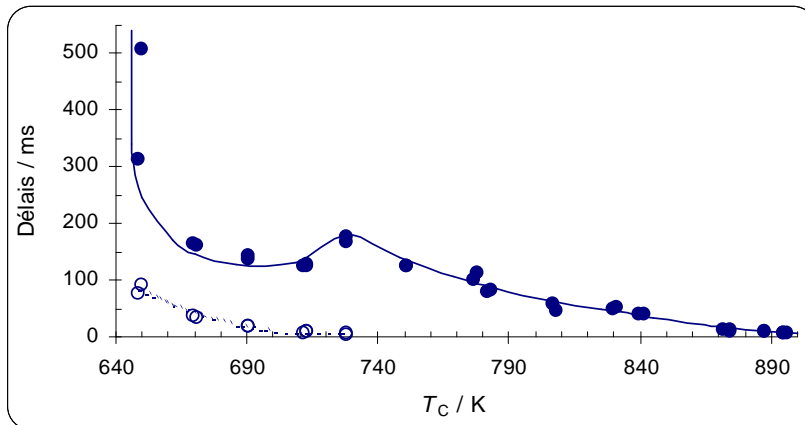


FIG. 3.2 – Délais d'auto-inflammation (symboles pleins) et de flamme froide (symboles ouverts) de mélanges *n*-butylbenzène/"air" ($[\text{inerte}]/[\text{O}_2] = 2,70$) en fonction de T_c pour $13,3 \leq P_{PMH} \leq 17,0$ bar, $\phi = 0,5$ et $P_0 = 700$ Torr.

domaine de températures plus basses (de 680 à 730 K) en raison de la pression plus faible. La limite inférieure d'inflammation est descendue de 680 K à 640 K en raison de la plus faible dilution. Cette fois, des flammes froides sont observées de $T_c = 640$ à 740 K ; leurs délais peuvent être longs et atteindre quasiment 100 ms à $T_c = 640$ K, puis le phénomène disparaît avec l'augmentation de température.

Dans la suite de ce travail, nous avons voulu observer l'effet de la pression et celui de la richesse sur les courbes de délais d'auto-inflammation. Pour cela, nous avons réitéré les mesures à la même dilution de O_2 avec des charges initiales P_0 et des conditions de richesses différentes.

Effet de la richesse

Les résultats pris en compte pour étudier l'effet de la richesse peuvent être observés sur la Figure 3.3. Nous avons également reporté les résultats des travaux de Roubaud (1999) pour $\phi = 1$. D'une manière générale, en diminuant la richesse des mélanges, la réactivité a diminué. Ceci se traduit par des délais d'auto-inflammation augmentés et un déplacement des limites inférieures d'inflammation vers des températures plus élevées. En effet, pour $\phi = 0,5$ la limite se situe aux alentours de $T_l = 640$ K alors qu'elle vaut $T_l = 730$, puis 790 K respectivement pour $\phi = 0,4$ et 0,3.

La courbe des délais d'auto-inflammation présente une nette zone de coefficient négatif de température moins visible lorsque la richesse diminue car les délais deviennent très longs et, selon toute probabilité, le cœur adiabatique disparaît car l'inflammation n'a plus lieu.

L'évolution des délais de flammes froides est reportée sur la Figure 3.4. Le changement de richesse a peu d'effet sur ces délais. Ceux-ci diminuent avec l'augmentation de la température de cœur jusqu'à la disparition du phénomène vers 740 K. Pour une richesse de $\phi = 0,3$ aucune flamme froide n'a été observée, c'est pourquoi seuls les délais de

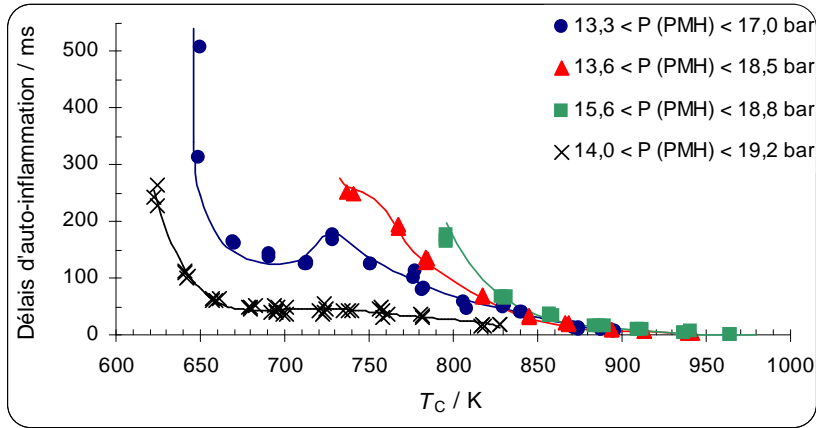


FIG. 3.3 – Délais d'auto-inflammation de mélanges *n*-butylbenzène/"air" ($[\text{inerte}]/[\text{O}_2] = 2,70$) en fonction de T_c , $\phi = 1$ (croix), 0,5 (cercles), 0,4 (triangles), 0,3 (carrés) et $P_0 = 700$ Torr.

flamme froide obtenus à $\phi = 0,4$ et 0,5 apparaissent sur la Figure 3.4. Là encore, nous avons reporté, à titre de comparaison, les résultats de Roubaud (1999) pour $\phi = 1$.

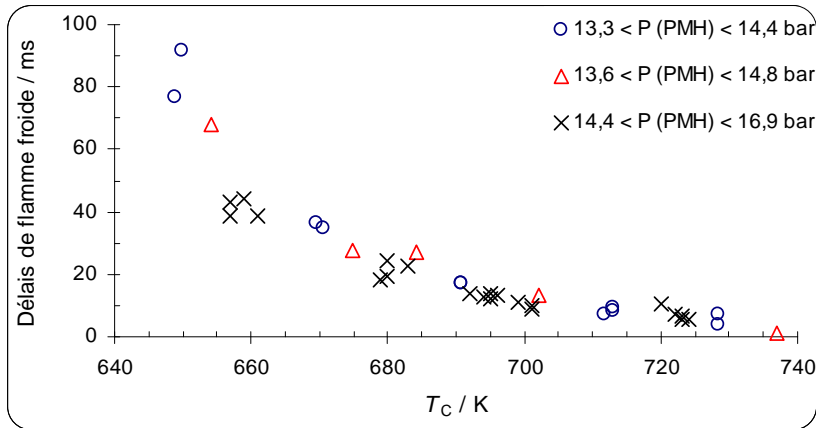


FIG. 3.4 – Délais de flamme froide de mélanges *n*-butylbenzène/"air" ($[\text{inerte}]/[\text{O}_2] = 2,70$) en fonction de T_c , $\phi = 1$ (croix), 0,5 (cercles), 0,4 (triangles) et $P_0 = 700$ Torr.

Effet de la charge initiale

Les résultats concernant l'effet de la charge initiale sont reportés sur la Figure 3.5. L'effet d'une diminution de la charge initialement introduite dans la chambre de combustion s'apparente à une diminution de la richesse dans le sens où elle diminue la réactivité. Les délais s'allongent et la zone de coefficient négatif de température s'estompe. Les limites d'inflammation se déplacent vers les températures plus élevées.

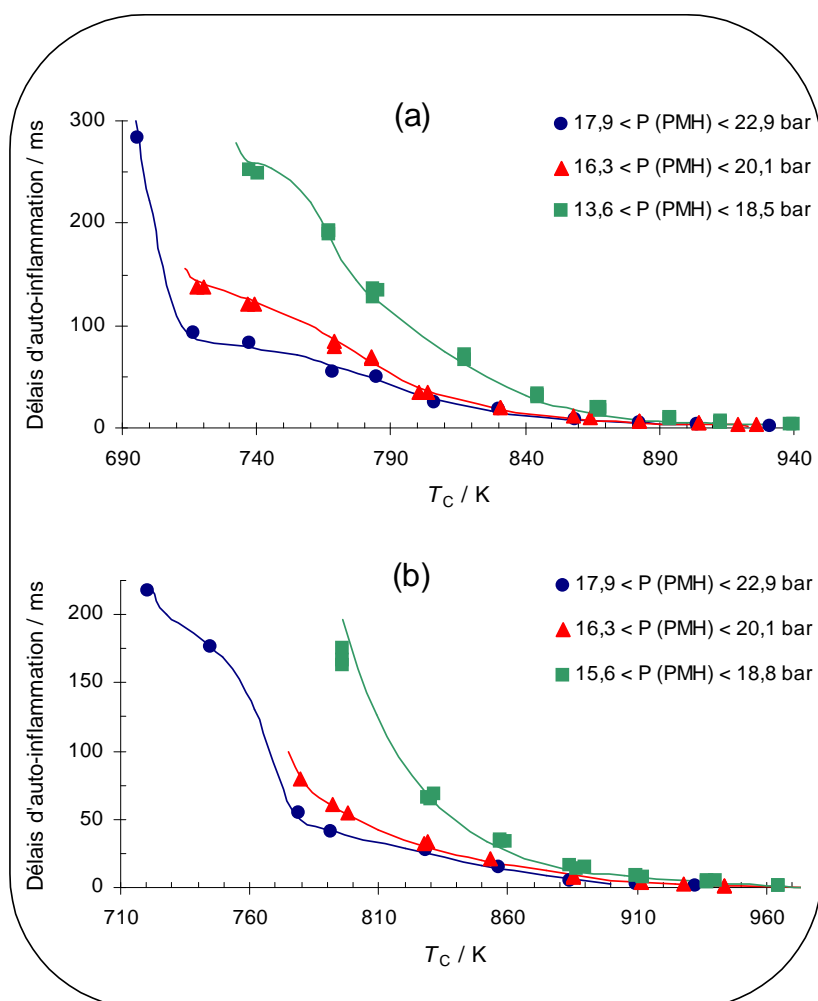
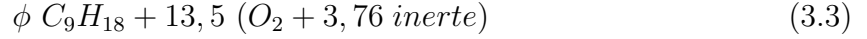


FIG. 3.5 – Délais d'auto-inflammation de mélanges *n*-butylbenzène/'air' ($[\text{inerte}]/[O_2] = 2,70$) en fonction de T_c . $\phi = 0,4$ (a) et $0,3$ (b), $P_0 = 700$ (carrés), 800 (triangles) et 900 (cercles) Torr.

3.1.2 Résultats obtenus avec le *n*-propylcyclohexane

Nous avons mesuré les délais d'auto-inflammation du *n*-propylcyclohexane mélangé dans l'"air" avec une dilution de l'oxygène dans l'inerte identique à celle de l'air :



Trois richesses ont été étudiées ($\phi = 0,3, 0,4$ et $0,5$) et trois charges de gaz frais différentes ($P_0 = 250, 350$ et 500 Torr). En changeant la composition du gaz inerte (Ar, N_2, CO_2), nous avons pu balayer une large gamme de températures (de 620 à 930 K), et de pressions (de $4,5$ à $13,4$ bar). D'une manière générale, le *n*-propylcyclohexane présente une auto-inflammation en deux stades avec une flamme froide associée à un saut de pression bien marqué, comme cela est illustré sur l'exemple de la Figure 3.6.

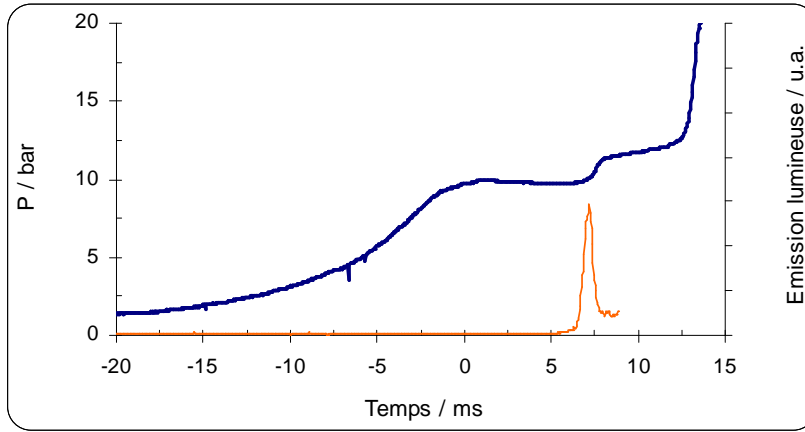


FIG. 3.6 – Profil de pression (trait bleu) et effet lumineux (trait orange) en fonction du temps lors de l'auto-inflammation en MCR du *n*-propylcyclohexane. $\phi = 0,5$; $P_0 = 500$ Torr; $T_c = 663$ K; $P_{PMH} = 9,67$ bar et $[inerte]/[O_2] = 3,76$.

Les résultats des mesures de délais d'auto-inflammation en fonction de la température sont présentés sur la Figure 3.7 où a, b et c, correspondant aux richesses $\phi = 0,5, 0,4$ et $0,3$ respectivement.

3.1.3 Phénoménologie détaillée de l'inflammation en deux stades par compression

L'examen simultané des Figures 3.6 (que l'on peut rapprocher des Figures 3.8 et 3.9) et 3.7 donne une idée précise de la phénoménologie de l'auto-inflammation du *n*-propylcyclohexane entre $T_c = 600$ et 950 K que nous résumons ci-dessous. En dessous de $T_c = 750$ K l'auto-inflammation se produit en deux stades c'est à dire que l'évolution de la pression se fait en six phases comme cela est illustré sur la Figure 3.9 : (i) compression jusqu'au point mort haut, (ii) état quasi-stationnaire sans chimiluminescence pendant le

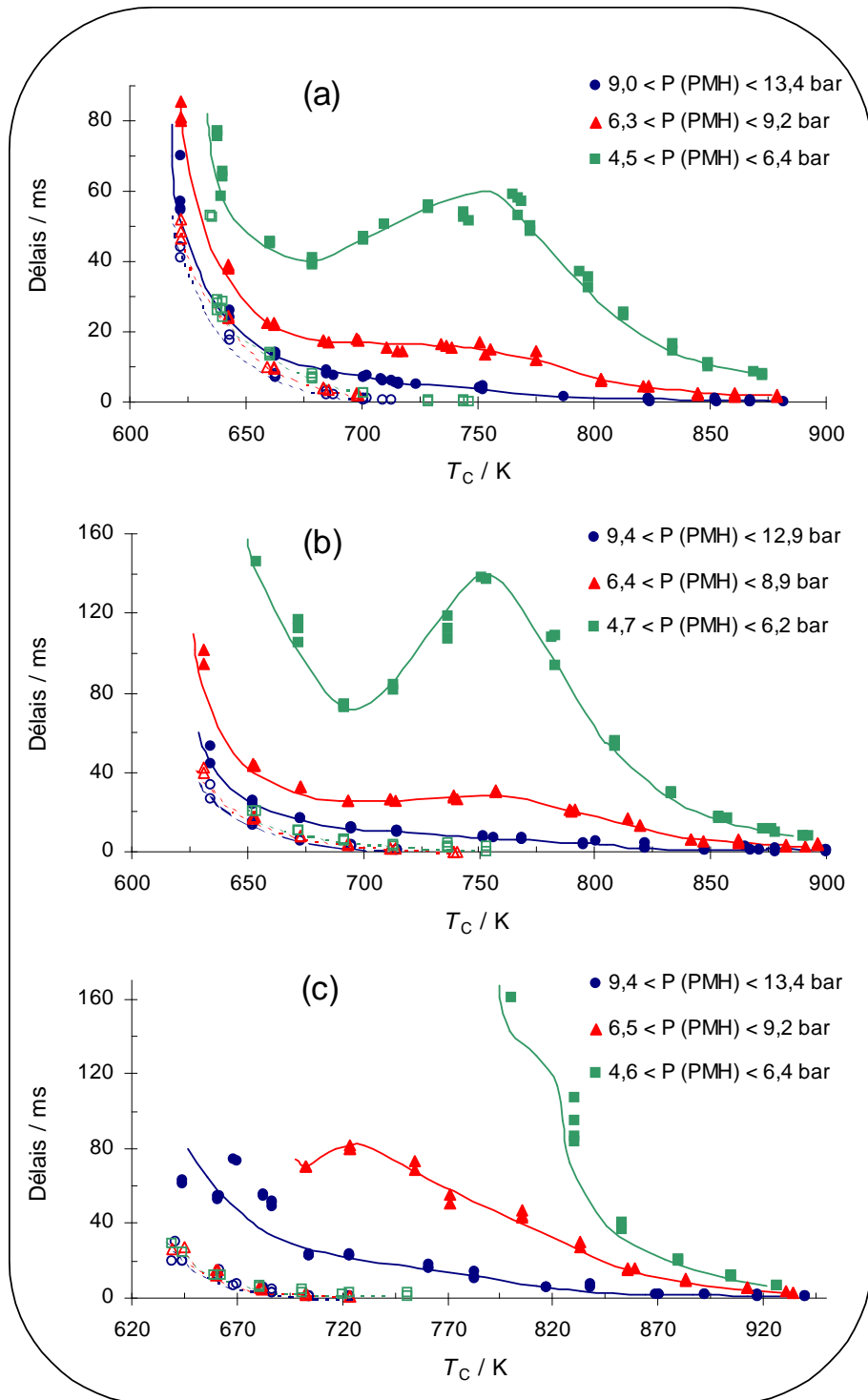


FIG. 3.7 – Délais d'auto-inflammation (symboles pleins) et de flamme froide (symboles ouverts) en fonction de T_c de mélanges *n*-propylcyclohexane/"air" ($[inerte]/[O_2] = 3,76$) à différentes richesses et charges initiales. $\phi = 0,5$ (a), $0,4$ (b), $0,3$ (c). $P_0 = 500$ (cercles), 350 (triangles), 250 Torr (carrés).

délai de flamme froide, (iii) état transitoire, emballement et chimiluminescence de flamme froide, (iv) nouvel état quasi-stationnaire sans chimiluminescence pendant le délai de second stade, (v) état transitoire et emballement final avec forte émission lumineuse et (vi) état quasi-stationnaire final. Ces six phases correspondent à des états thermocinétiques très différents et les deux états transitoires (iii) et (v) peuvent être considérés comme des états thermocinétiques critiques. L'importance relative des six phases varie avec la température. Cet aspect a été discuté lors de l'exposé du concept de cœur en §2.2.5.

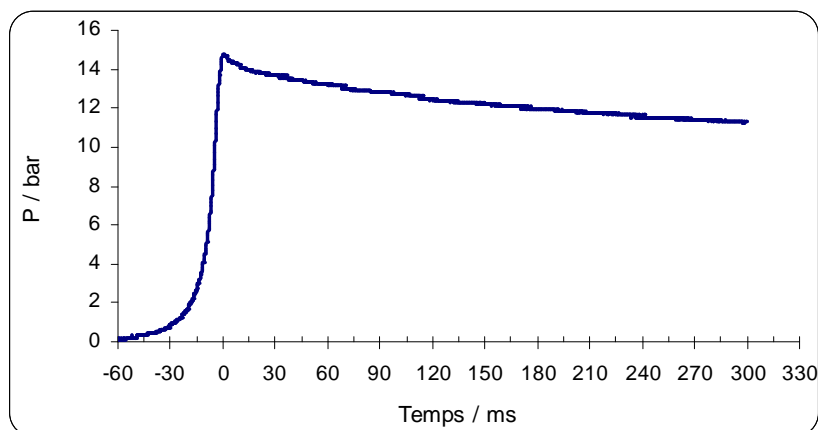


FIG. 3.8 – Profil typique de pression pour un mélange non réactif.

La phase (i) est une compression mécanique dans laquelle un cœur isentropique est conservé, à condition de vérifier qu'aucune réaction chimique n'ait eu lieu. Pour un gaz semi-parfait subissant une compression isentropique, la température est directement liée à la pression par l'équation 2.9. On peut donc considérer, avec une bonne approximation, que la température du cœur augmente parallèlement à celle de la pression mesurée. A cet égard, il est utile de remarquer que 70% de l'augmentation de pression a lieu pendant les cinq dernières millisecondes de la compression et qu'il doit en être de même de la température.

La phase (ii) est quasi-isotherme et correspond à l'oxydation lente de l'hydrocarbure et l'accumulation lente d'agents de ramification de basse température de type hydroperoxydes. Comme cette oxydation lente est exothermique, la température du cœur augmente lentement jusqu'à l'état critique de décomposition des agents de ramifications dégénérées de basse température pendant la phase (iii). On comprend l'intérêt d'éviter au maximum les pertes thermiques importantes pendant cette phase, pertes inévitables quand la compression est trop rapide et engendre des mouvements de convection dissipatifs.

La phase (iii) est un état critique et le saut de température provoque un ralentissement des réactions d'oxydation en raison du coefficient négatif de température associé à la réversibilité rapide des réactions exothermiques d'addition d'oxygène moléculaire aux radicaux hydrocarbonés.

La phase (iv) est également quasi-isotherme et correspond à la poursuite de l'oxydation lente de l'hydrocarbure et l'accumulation d'agents de ramification de température

intermédiaire dont le peroxyde d'hydrogène est le mieux connu. Comme cette oxydation est également exothermique, la température du cœur augmente lentement jusqu'à l'état critique de décomposition des agents de ramifications dégénérées de température intermédiaire pendant la phase (v).

La phase (v) est un état critique et le saut de température associé est tel qu'il entraîne la pyrolyse et accélère fortement la réaction de ramification de haute température : $H + O_2 \rightarrow OH + O$. Cet emballement final de la réaction s'arrête lorsqu'un partenaire a complètement disparu. Le mélange gazeux est alors chimiquement inerte et sa température est très élevée.

La phase (vi) est un lent refroidissement de la masse inerte des gaz brûlés par transfert de chaleur aux parois.

Au-dessus de $T_c = 750$ K les phases (ii) et (iii) sont tellement rapides qu'elles ne permettent pas le développement de la chimie de basse température en prévenant l'addition d'oxygène aux radicaux hydrocarbonés. Seules les phases (iv) à (vi) sont observées.

Lorsque l'on porte les délais en fonction de la température de cœur au PMH (T_c), les courbes représentent les états critiques (iii) et (v) et délimitent les surfaces "températures de cœur/délais" correspondant aux phases (ii) et (iv) comme cela est présenté sur la Figure 3.9 (b).

A la richesse la plus élevée (Figure 3.7), la température limite inférieure d'inflammation (T_l) du *n*-propylcyclohexane est bien marquée pour les trois pressions étudiées, et vaut $T_l = 620$ K à $P_0 = 500$ et 350 Torr, et $T_l = 630$ K à $P_0 = 250$ Torr. Lorsque la température de cœur augmente, on observe un net coefficient négatif de température compris entre $T_c = 670$ et 750 K pour $P_0 = 250$ Torr. Aux pressions plus élevées, le CNT n'est plus observé. Seul un changement de pente dans la courbe des délais est visible à $P_0 = 350$ Torr. Pour les flammes froides, les délais sont relativement peu sensibles aux pressions et diminuent de façon monotone de $T_c = 620$ à 700 K.

D'une manière générale, quand on diminue la richesse ou la charge, les délais d'auto-inflammation augmentent. Sur la Figure 3.7 à $\phi = 0,4$, les limites inférieures d'inflammation sont moins marquées. Elles tendent vers $T_l = 630$ K pour $P_0 = 500$ et 350 Torr, et vers $T_l = 650$ K pour $P_0 = 250$ Torr. Tout comme pour $\phi = 0,5$, le CNT est très peu visible à pression élevée, en revanche il est présent à $P_0 = 250$ Torr entre $T_c = 680$ et 750 K. Le domaine de températures dans lequel est observé le CNT ne varie pas beaucoup avec la richesse mais son amplitude est très différente puisqu'elle vaut 20 ms à $\phi = 0,5$ et 70 ms dans le cas présent à $\phi = 0,4$. Le domaine de flammes froides change peu avec la richesse. Il s'étend de $T_c = 630$ à 750 K, soit pour des températures de cœur un peu plus élevées qu'à $\phi = 0,5$.

Le troisième graphique (Figure 3.7 (c)) présente l'évolution des délais d'inflammation de premier et de second stade à $\phi = 0,3$. A $P_0 = 250$ Torr, les mélanges *n*-propylcyclohexane/"air" ne s'auto-enflamment plus en-dessous de 800 K. Le CNT n'est pas aussi bien marqué qu'aux richesses plus élevées, mais on peut noter un changement de pente dans la courbe de délais entre $T_c = 810$ et 820 K. En augmentant la charge initiale P_0 à 350 Torr, les mélanges parviennent à s'auto-enflammer à des températures plus basses, puisque ici la limite T_l vaut environ 700 K. Nous pouvons mettre en évidence la présence d'un faible CNT entre $T_c = 700$ et 720 K. En travaillant avec une charge

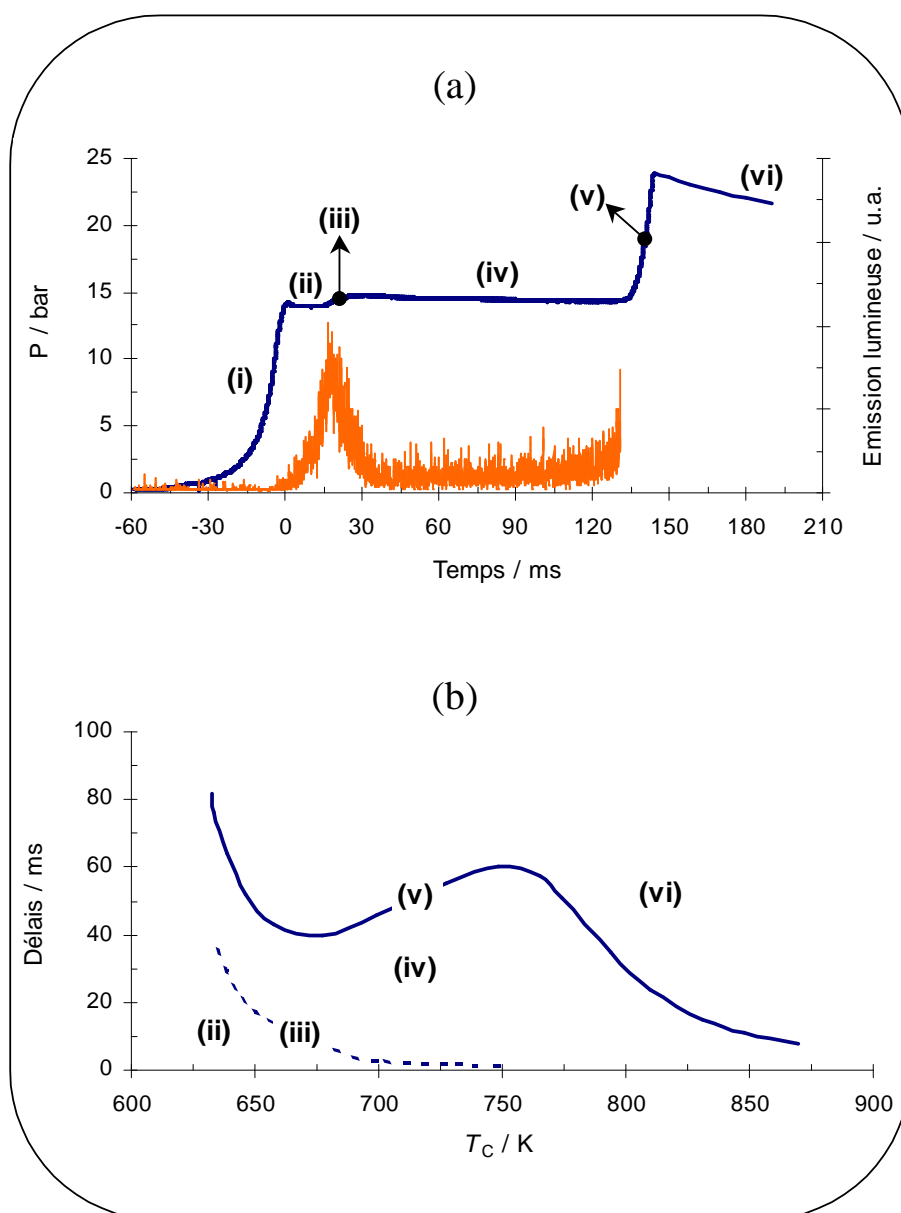


FIG. 3.9 – Les différentes phases de l'auto-inflammation en MCR.

$P_0 = 500$ Torr, nous avons obtenu une limite inférieure d'auto-inflammation située vers $T_c = 640$ K. Les délais de flammes froides, comme aux richesses plus élevées, diminuent progressivement de $T_c = 640$ à 750 K.

Deux remarques s'imposent. Dans la Figure 3.7 (a), il existe entre $T_c = 730$ et 770 K pour $P_0 = 250$ Torr un comportement particulier qui pourrait suggérer une auto-inflammation en trois stades avec double coefficient négatif de température. A ces températures, le délai de flamme froide est très court et il n'est pas possible de déceler si on a effectivement affaire à une flamme froide périodique comme cela a été observé en moteur HCCI (Machrafi et Cavadias, 2008). Notons cependant qu'une phénoménologie semblable a été observée dans une autre molécule cyclique, le cyclohexane (Lemaire *et al.*, 2001) comme nous pouvons le voir sur la Figure 3.10. Ces résultats sont trop fragmentaires pour autoriser une interprétation. Il y a là, cependant, un domaine qui mériterait d'être exploré par l'étude de l'auto-inflammation d'autres molécules alicycliques.

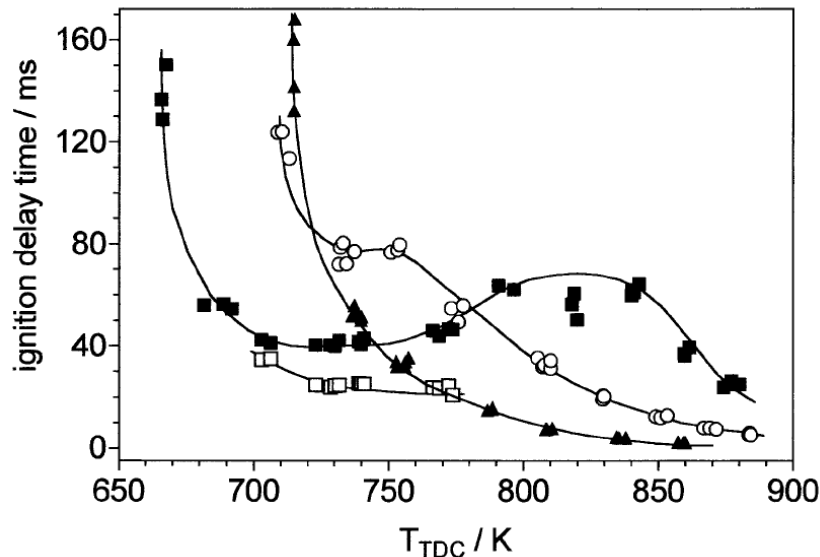


FIG. 3.10 – Délais d'auto-inflammation et de flamme froide en fonction de T_c de mélanges hydrocarbures/"air" ($[\text{inerte}]/[\text{O}_2] = 3,76$) à $\phi = 1$ et $P_0 = 350$ Torr. Carrés pleins : τ_{FN} du cyclohexane, carrés ouverts : τ_{FF} du cyclohexane, cercles : τ_{FN} du cyclohexène, triangles : τ_{FN} du cyclohexa-1,3-diène, (Lemaire *et al.*, 2001).

Dans la Figure 3.7 (c), nous pouvons observer une dispersion des points expérimentaux aux basses températures de $T_c = 640$ à 680 K à $\phi = 0,3$ et $P_0 = 500$ Torr. A cette richesse, l'hydrocarbure représente moins de 0,5% du mélange. Pour atteindre des températures de cœur basses, nous substituons l'azote par du dioxyde de carbone afin d'augmenter la capacité calorifique du mélange initial. L'effet thermique de l'inerte sur les délais d'auto-inflammation est bien compris mais nous connaissons peu l'effet cinétique de l'inerte sur les délais d'auto-inflammation. Ceci pourrait expliquer les instabilités et la forte dispersion des points lorsqu'on s'approche de la limite T_l . Ces systèmes deviennent plus instables et

sensibles aux fluctuations spatio-temporelles à cause des réactions auto-catalytiques dont ils sont le siège.

3.1.4 Résultats obtenus avec le *n*-décane

Résultats préliminaires

Le *n*-décane est l'hydrocarbure le plus réactif qui ait été étudié dans la MCR de Lille. Lors de son étude phénoménologique, nous avons été confrontés à des problèmes dus à la réactivité pendant la phase de compression. En effet, outre l'apparition de flamme froide pendant la compression, le mélange gazeux *n*-décane/oxygène/inerte s'auto-enflamme pour certaines compositions de l'inerte avant que le piston n'atteigne le point mort haut, et cela pour n'importe quelle charge P_0 introduite et n'importe quelle richesse. Des délais d'auto-inflammation significatifs n'ont été obtenus que sur une gamme restreinte de températures de cœur et de pressions, de $T_c = 607$ à 708 K et de $P = 3,43$ à $7,77$ bar respectivement. Les autres conditions n'étaient pas propices à la mesure des délais à volume constant puisque toute, ou une partie de la réactivité avait lieu pendant la phase de compression. L'interprétation cinétique est alors beaucoup plus difficile du fait des interactions thermocinétiques présentes dans ces domaines de températures. Aussi avons nous abaissé le taux de compression de la MCR afin de diminuer la température au point mort haut et donc de se situer dans des conditions expérimentales plus propices à l'étude de l'auto-inflammation du *n*-décane. Pour cela, il a fallu concevoir et construire une nouvelle culasse de géométrie identique à la précédente mais moins épaisse de façon à augmenter le volume de la chambre de combustion, et donc diminuer le taux de compression.

Après avoir adapté la nouvelle culasse, le taux de compression a été mesuré selon la méthodologie décrite au chapitre 2 en §2.4.2. Le taux de compression a été réduit à $\rho = 7,2 \pm 0,1$ alors qu'il était de $\rho = 9,5 \pm 0,1$ auparavant. Un calcul rapide montre que l'on peut attendre une diminution de T_c de l'ordre de 10%.

Résultats après modifications sur la MCR

Après être parvenus à baisser le taux de compression en changeant de culasse, nous avons repris les essais. Nous avons utilisé les conditions expérimentales retenues pour l'étude phénoménologique du *n*-propylcyclohexane au cours de laquelle nous avons obtenu de bons résultats : $\phi = 0,3$, $0,4$ et $0,5$, trois charges de gaz frais $P_0 = 250$, 350 et 500 Torr, et la dilution de l'oxygène dans l'inerte de l'air :



L'ensemble des résultats est présenté sur la Figure 3.11.

A la richesse la plus élevée (Figure 3.11 (a)), la température limite d'inflammation augmente quand la charge diminue. Elle vaut 607 K, 610 K et 645 K à $P_0 = 500$, 350 et 250 Torr respectivement. Quand la température de cœur augmente, les délais d'auto-inflammation diminuent progressivement jusqu'à 650 K, puis on observe un léger changement de pente de 650 à 680 K aux pressions les plus élevées, et de 650 à 700 K environ pour la charge la plus faible. Il est important de noter qu'à $P_0 = 350$ et 500 Torr,

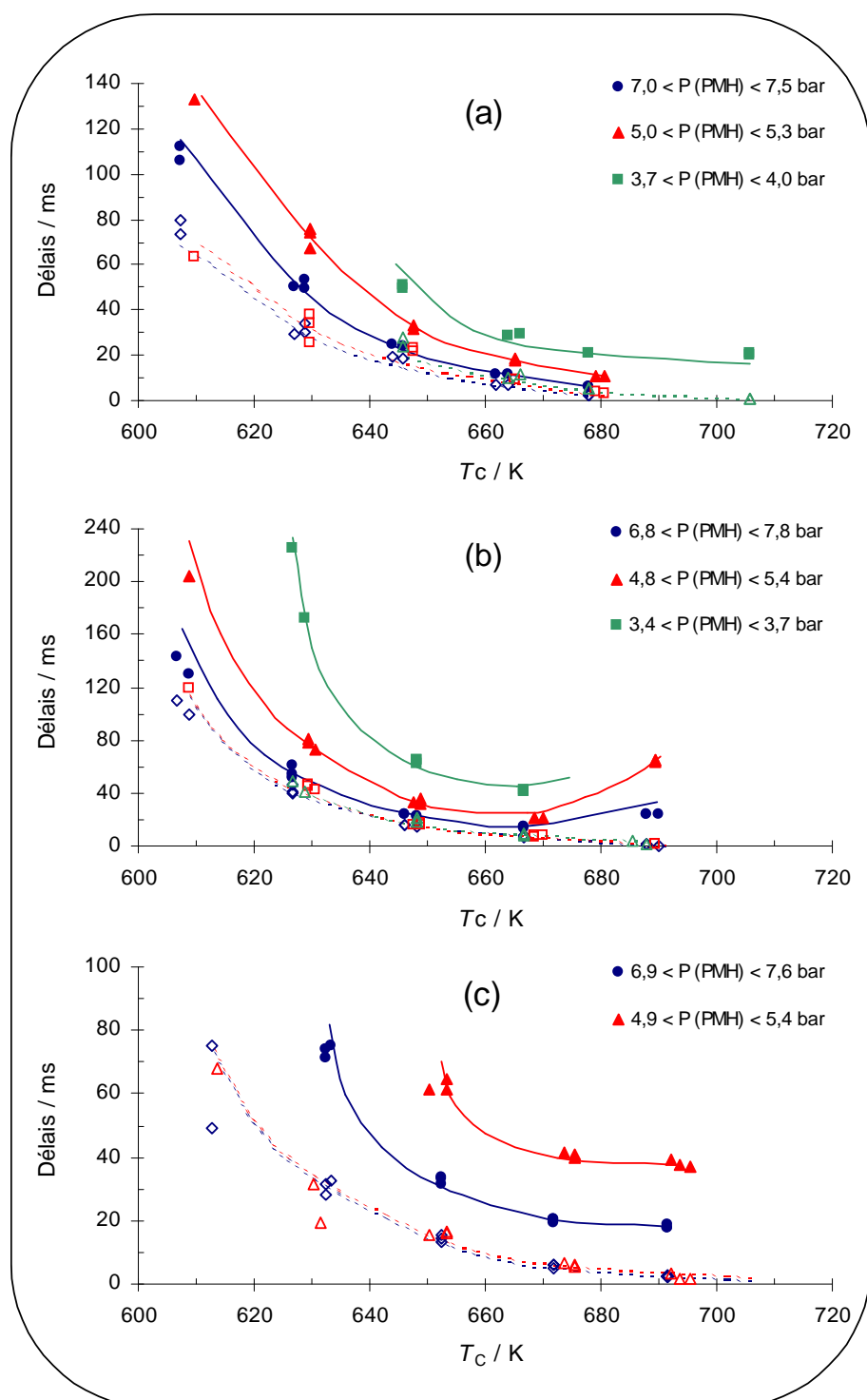


FIG. 3.11 – Délais d'auto-inflammation (symboles pleins) et de flamme froide (symboles ouverts) de mélanges n -décane/"air" en fonction de T_c . $\rho = 7,2$. $\phi = 0,5$ (a), $0,4$ (b), $0,3$ (c). $[\text{inerte}]/[O_2] = 3,76$. $P_0 = 500$ (cercles), 350 (triangles) et 250 (carrés) Torr.

nous avons observé des phénomènes de réactivité pendant la phase de compression à partir de 680 K, c'est pourquoi aucun délai d'auto-inflammation n'a pu être mesuré au-dessus de cette température. Concernant les délais de flamme froide, ils varient peu en fonction de la charge initialement introduite et diminuent de façon monotone avec la température de cœur. La faible dépendance des délais de flamme froide vis-à-vis de la pression a été observée pour la plupart des composés étudiés en machine à compression rapide.

Pour $\phi = 0,4$ (Figure 3.11 (b)), les limites inférieures d'inflammation sont plus marquées. Elles valent 607, 610 et 630 K pour $P_0 = 500, 350$ et 250 Torr respectivement. Les délais d'auto-inflammation diminuent quand T_c augmente jusqu'à 670 K. Puis de 670 à 690 K, les délais d'auto-inflammation augmentent de façon bien marquée ce qui pourrait annoncer la présence d'un coefficient négatif de température à partir de $T_c = 690$ K. Au-dessus de cette température, il y a apparition d'effets lumineux pendant la phase de compression, c'est pourquoi nous n'avons pas pu mesurer de délais d'auto-inflammation et ainsi confirmer la présence du CNT. Comme pour la richesse la plus élevée, les délais de flammes froides restent inchangés quelle que soit la charge et diminuent de façon monotone dans le domaine de température étudié.

Enfin, pour $\phi = 0,3$ (Figure 3.11 (c)), la quantité d'hydrocarbure devenant très faible, nous n'observons pas d'auto-inflammation pour la charge la plus faible, soit $P_0 = 250$ Torr. En revanche, les délais d'auto-inflammation ont pu être mesurés de 630 à 705 K et de 650 à 707 K pour $P_0 = 500$ et 350 Torr respectivement. Contrairement aux expériences menées à $\phi = 0,4$, les délais d'auto-inflammation décroissent sans changement de pente quand la température de cœur augmente. Il est aussi intéressant de noter que pour les deux charges les plus élevées, nous avons observé des flammes froides jusqu'à 610 K sans pour autant que le mélange gazeux s'auto-enflamme.

Bien qu'il n'ait pas été possible de couvrir expérimentalement un domaine de températures suffisamment large pour faire apparaître toute la zone de coefficient négatif de température, l'observation relativement précise des délais de flamme froide indique que ce coefficient négatif est bien présent. Ces résultats peuvent être valablement utilisés pour la validation des modèles de basse température si l'on tient compte à la fois des délais de flamme froide et de flamme normale.

3.2 Phénoménologie de l'auto-inflammation de mélanges d'hydrocarbures

3.2.1 Introduction à la réactivité des mélanges d'hydrocarbures

La phénoménologie de l'oxydation et de l'auto-inflammation des trois hydrocarbures représentatifs des constituants d'un carburant Diesel a été étudiée dans les sections précédentes. Rien ne permet de présager du comportement de ces hydrocarbures lorsqu'ils seront mélangés. En effet, l'auto-inflammation est conditionnée par plusieurs phases : l'initiation au cours de laquelle l'oxygène arrache un atome d'hydrogène de l'hydrocarbure, la propagation au cours de laquelle un radical réactif et peu sélectif, tel OH , ou un radical peu actif mais très sélectif, tel HO_2 ou RO_2 , arrache également un atome d'hydrogène de l'hydrocarbure. Les radicaux porteurs de chaîne sont formés en grande partie

à partir d'agents de ramifications dégénérées du genre peroxydes, espèces dont la nature, la structure et les propriétés sont très mal connues. La formation des agents de ramification de basse température passe par des étapes successives dont certaines impliquent des transferts internes d'hydrogène, réactions limitantes de vitesse pour lesquelles la structure spatiale de l'hydrocarbure joue un rôle déterminant. Les réactions de ramification par décomposition des agents de ramifications dégénérées, sont aussi mal connues que leurs réactions de formation. La réaction de formation du peroxyde d'hydrogène par arrachement d'hydrogène par le radical HO_2 est mieux connue mais dépend également de la nature de l'hydrogène arraché par HO_2 . Enfin, la réaction de décomposition thermique du peroxyde d'hydrogène est la seule réaction indépendante de la nature de l'hydrocarbure. Le lecteur pourra se référer aux ouvrages fondamentaux sur l'auto-inflammation (Barnard *et al.*, 1977 et Baulch *et al.*, 1997) ainsi qu'à un excellent article de Griffiths sur le rôle du peroxyde d'hydrogène (Griffiths *et al.*, 2005).

La réactivité de l'hydrogène RH dépend très sensiblement de son environnement dans la molécule. Il est bien connu que les hydrogènes tertiaires sont les plus réactifs tandis que les aromatiques sont les moins réactifs, en passant par les secondaires, les primaires et les allyliques. Encore faut-il que le partenaire soit suffisamment peu réactif pour distinguer les différents atomes d'hydrogène à arracher. A cet égard, l'oxygène moléculaire est le plus sélectif. Les radicaux peroxydes RO_2 et HO_2 le sont beaucoup moins et le radical OH pas du tout. Il est bien connu également que les structures carbonées flexibles comme celle du n -décane offrent peu de résistance aux réactions monomoléculaires de transferts internes d'hydrogène tandis que les structures cycliques comme le n -propylcyclohexane ou aromatiques comme le n -butylbenzène en offrent beaucoup plus.

Or ces réactions de transferts internes, qui sont des isomérisations de radicaux, sont considérées comme des réactions limitant la formation d'agents de ramifications dégénérées, sources de radicaux OH . Ce sont ces caractéristiques, labilité des atomes d'hydrogène et facilité de transfert interne d'hydrogène qui conditionnent largement la réactivité de basse température et la phénoménologie de leur auto-inflammation.

Le nombre de réactions élémentaires est d'autant plus grand que la molécule possède beaucoup d'atomes d'hydrogène. Les réactions d'arrachement d'hydrogène, que ce soit par O_2 , HO_2 , OH ou par transfert interne sont compétitives, ce qui rend l'estimation de la réactivité globale très problématique. Que faut-il penser alors de l'estimation de la réactivité de mélanges d'hydrocarbures dans lesquels les proportions de chaque type d'hydrogène varie non seulement à cause de la position de l'hydrogène dans la molécule mais aussi à cause de la proportion de chaque constituant dans le mélange. Les études précédentes de Vanhove *et al.* (2006) ont montré toutes les difficultés inhérentes à l'interprétation de la réactivité par compression d'un mélange d'hydrocarbures avec l'oxygène. Retenons l'idée de base que l'initiation génère un *pool* de radicaux, HO_2 , OH , CH_3 , éventuellement RO_2 d'autant plus facilement que les hydrocarbures possèdent des hydrogènes labiles et qu'ils peuvent être le siège de transferts internes faciles d'hydrogène ; que ce *pool* est enrichi par des réactions de ramification et que la réactivité globale du mélange est le résultat d'une compétition entre les hydrocarbures constitutifs du mélange pour le *pool* de radicaux. Ainsi, l'auto-inflammation de basse température d'un mélange d'hydrocarbures contenant un hydrocarbure très réactif qui possède des hydrogènes labiles et/ou une structure spatiale favorisant les transferts d'hydrogène internes, et un hydrocarbure très

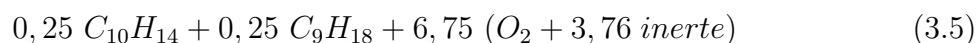
peu réactif de type aromatique et/ou à chaîne carbonée courte, est entièrement dominée par l'hydrocarbure le plus réactif. L'hydrocarbure le moins réactif ne réagira que pendant la phase (v) de l'auto-inflammation lorsque le délai d'auto-inflammation est écoulé (Figure 3.9). Son rôle à basse température sera surtout physique : dilution et capacité calorifique. A cette compétition s'ajoutent éventuellement des réactions de terminaison croisées entre radicaux issus des deux hydrocarbures. L'étude précédente (Vanhove *et al.*, 2006) a montré que seuls les radicaux stabilisés par résonance sont susceptibles de former des produits de terminaison croisés.

Lorsque l'on étudie l'oxydation d'un mélange d'hydrocarbures se pose immédiatement la question de la richesse. Si le mélange avec l'oxygène est strictement stœchiométrique la réactivité de chaque partenaire est plus élevée que s'il était seul à la stœchiométrie puisque la concentration de son partenaire de réaction, l'oxygène, a été augmentée. On ne peut donc en aucun cas comparer la réactivité vis-à-vis de l'oxygène d'un hydrocarbure seul et d'un hydrocarbure partenaire d'un mélange d'hydrocarbures. La réaction d'auto-inflammation des mélanges est une véritable réaction de co-oxydation qui doit être traitée comme telle, indépendamment de la réactivité des hydrocarbures partenaires pris isolément.

L'étude des mélanges d'hydrocarbures a été menée avec un taux de compression $\rho = 9,5 \pm 0,1$. Comme pour l'étude phénoménologique de l'oxydation du *n*-décane pur, nous avons été rapidement confrontés aux problèmes d'une réactivité très élevée. En effet, dès que la teneur en *n*-décane dépasse 30%, les mélanges s'auto-enflamment pendant la phase de compression quelles que soient la température ou la charge de gaz frais introduite. Nous avons été limités à l'étude de l'auto-inflammation du mélange binaire *n*-butylbenzène/*n*-propylcyclohexane (50/50), et d'un mélange ternaire *n*-butylbenzène/*n*-propylcyclohexane/*n*-décane 40/40/20. Pour ces deux mélanges, nous avons fixé la dilution de l'oxygène comme l'air ($[\text{inerte}]/[\text{O}_2] = 3,76$), avec une richesse globale de 0,5.

3.2.2 Mesure des délais d'auto-inflammation du mélange binaire

Les délais d'auto-inflammation ont été mesurés pour des mélanges *n*-butylbenzène/*n*-propylcyclohexane/oxygène/inerte avec une dilution de l'oxygène dans l'inerte comme l'air :



La richesse $\phi = 0,5$ a été choisie afin d'obtenir des pressions partielles en hydrocarbures au moins égales à 1 Torr, suffisamment mesurables pour la préparation des mélanges à trois charges de gaz frais : 500, 350 et 250 Torr.

Les délais d'auto-inflammation ont été obtenus sur des gammes de températures et de pressions allant de $T_c = 625$ à 930 K et $P = 4,6$ à $13,8$ bar respectivement. L'ensemble des résultats est présenté sur la Figure 3.12. Les mélanges présentent la phénoménologie d'auto-inflammation typique des alcanes : inflammation en deux stades avec une zone de coefficient négatif de température bien marquée dans certaines conditions expérimentales.

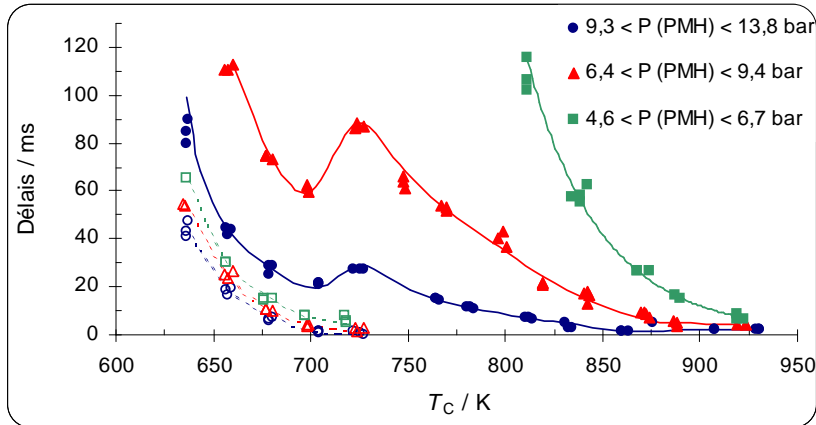


FIG. 3.12 – Délais d'auto-inflammation (symboles pleins) et de flamme froide (symboles ouverts) de mélanges *n*-butylbenzène/*n*-propylcyclohexane/"air" en fonction de T_c . $\phi = 0,5$. $[\text{inerte}]/[\text{O}_2] = 3,76$. $P_0 = 500$ (cercles), 350 (triangles) et 250 (carrés) Torr.

Comme nous pouvons l'observer sur la Figure 3.12, la température limite d'inflammation augmente quand la charge diminue. Elle vaut $T_l = 625$ K, 650 K et 810 K à $P_0 = 500$, 350 et 250 Torr respectivement. A la charge la plus élevée ($P_0 = 500$ Torr), quand la température de cœur augmente, les délais d'auto-inflammation diminuent progressivement jusqu'à $T_c = 700$ K, puis on observe un léger coefficient négatif de température jusqu'à $T_c = 720$ K. Ensuite les délais d'auto-inflammation diminuent jusqu'aux températures les plus élevées. Avec une charge de gaz frais intermédiaire de $P_0 = 350$ Torr, l'évolution des délais d'auto-inflammation est la même sauf que le coefficient négatif de température est plus marqué. Enfin, à la charge la plus faible $P_0 = 250$ Torr, la zone de coefficient négatif de température ne peut être observée car le mélange gazeux ne s'auto-enflamme plus en-dessous de $T_c = 820$ K.

Les délais de flamme froide varient peu en fonction de la charge initialement introduite et décroissent de façon monotone avec la température de cœur entre 625 et 720 K. Comme nous l'avons rappelé précédemment, les délais de flamme froide dépendent peu de la pression.

La comparaison de la Figure 3.12 avec les Figures 3.7 (a) du *n*-propylcyclohexane pur et 3.2 du *n*-butylbenzène pur apporte des indications sur le comportement du mélange. Malgré une charge plus élevée et une pression finale plus élevée, le *n*-butylbenzène pur (Figure 3.2) réagit moins vite que le *n*-propylcyclohexane (Figure 3.7 (a)). Dans le mélange, on constate des délais de flamme froide plus longs que pour le *n*-propylcyclohexane et un CNT plus étroit. On peut conclure que le *n*-propylcyclohexane, quoique plus réactif que le *n*-butylbenzène, voit sa phénoménologie d'auto-inflammation modifiée par la présence du *n*-butylbenzène. Cette modification peut avoir plusieurs causes : (1) le rapport oxygène/*n*-propylcyclohexane est double, (2) le *pool* de radicaux n'est pas alimenté uniquement par les réactions du *n*-propylcyclohexane et, enfin, (3) le *n*-propylcyclohexane est mis en compétition avec le *n*-butylbenzène pour la consommation des radicaux du *pool*. Les Figures 3.7 (a), (b) et (c) montrent que les délais de flamme froide du *n*-propylcyclohexane sont

peu sensibles au rapport oxygène/*n*-propylcyclohexane. C'est donc vers les causes (2) et (3) qu'il faut se tourner pour interpréter le comportement du mélange. La production de radicaux du *pool* par le *n*-butylbenzène peut être significative dans la mesure où cette molécule possède deux atomes d'hydrogène benzyliques particulièrement labiles et une chaîne latérale de quatre atomes qui peut subir sans trop de tension les transferts internes d'hydrogène nécessaires à la production d'agents de ramifications dégénérées et donc de radicaux *OH*. En revanche, la compétition pour les radicaux n'est pas favorable au *n*-butylbenzène dans la mesure où cette molécule ne porte que neuf atomes d'hydrogène labiles (les atomes d'hydrogène benzéniques réagissent très peu à basse température) alors que le *n*-propylcyclohexane en porte 18.

3.2.3 Mesure des délais d'auto-inflammation du mélange ternaire

Les délais d'auto-inflammation ont été mesurés pour des mélanges *n*-butylbenzène/*n*-propylcyclohexane/*n*-décane (40/40/20) avec une dilution de l'oxygène dans l'inerte identique à celle de l'air. Comme pour le mélange binaire précédent, seule la richesse la plus élevée ($\phi = 0,5$) a été choisie à cause des limites inférieures de pressions accessibles pour la préparation des mélanges :

$$0,20 C_{10}H_{14} + 0,20 C_9H_{18} + 0,10 C_{10}H_{22} + 6,95 (O_2 + 3,76 \text{ inerte}) \quad (3.6)$$

Trois charges de gaz frais ont été étudiées : 500, 350 et 250 Torr. Nous avons obtenu des délais d'auto-inflammation sur des gammes de températures et de pressions allant de $T_c = 625$ à 935 K et $P = 4,7$ à 13,5 bar respectivement. L'ensemble des résultats est présenté sur la Figure 3.13. Dans ces conditions, le mélange présente une inflammation en deux stades avec une zone de coefficient négatif de température bien marquée.

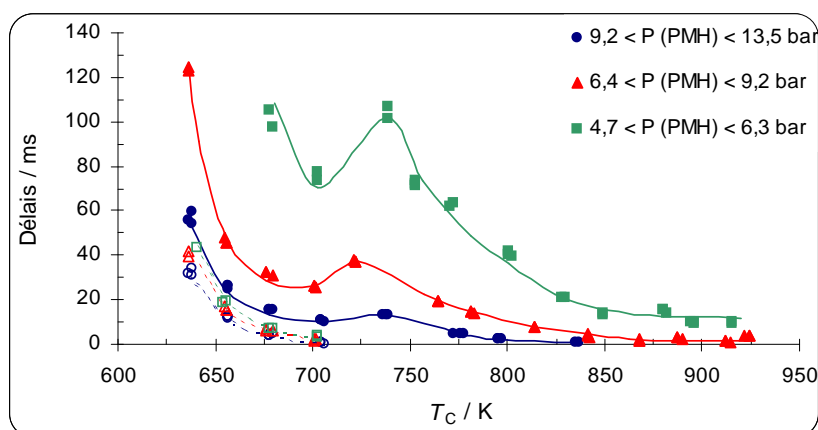


FIG. 3.13 – Délais d'auto-inflammation (symboles pleins) et de flamme froide (symboles ouverts) de mélanges *n*-butylbenzène/*n*-propylcyclohexane/*n*-décane/"air" en fonction de T_c . $\phi = 0,5$. $[inerte]/[O_2] = 3,76$. $P_0 = 500$ (cercles), 350 (triangles) et 250 (carrés) Torr.

Comme lors de l'étude du mélange binaire ci-dessus, nous remarquons que la température limite d'inflammation augmente quand la charge diminue. Elle est similaire aux charges les plus élevées et vaut $T_l = 625$ K, alors qu'à $P_0 = 250$ Torr cette valeur est de $T_l = 675$ K environ. Nous pouvons noter que le coefficient négatif de température, compris entre $T_c = 690$ et 730 K environ, voit son amplitude augmenter lorsque la charge diminue. Là encore, les délais de flamme froide varient peu en fonction de la charge initialement introduite et diminuent de façon monotone avec la température de cœur jusqu'à disparition du phénomène vers $T_c = 700$ K.

3.2.4 Réflexions sur l'inflammation de premier stade

Afin de pouvoir étudier la réactivité des hydrocarbures purs et en mélanges, il nous a paru intéressant de comparer les représentations d'Arrhenius des délais de flamme froide. La linéarité est satisfaisante comme on peut le voir sur les Figures 3.14 et 3.15.

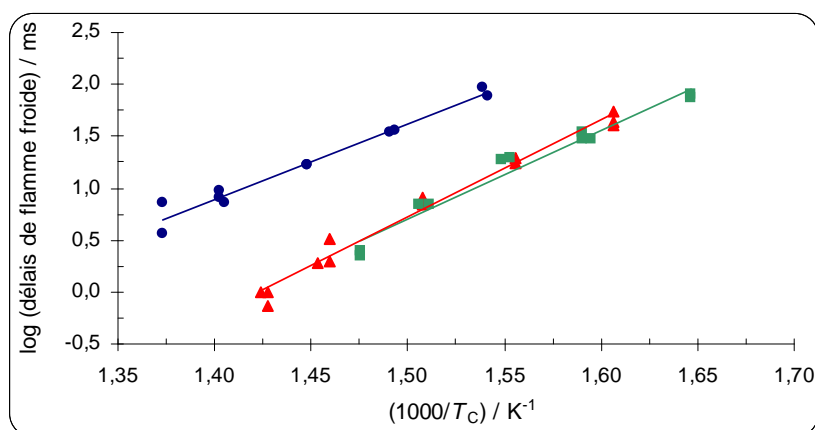


FIG. 3.14 – Représentation Arrhenius des délais de flamme froide des hydrocarbures purs. Cercles : *n*-butylbenzène, triangles : *n*-propylcyclohexane, carrés : *n*-décane.

On peut apparenter les coefficients directeurs des droites à une énergie d'activation globale du délai de flamme froide et à une mesure de réactivité indépendante des concentrations. Cette réactivité varie peu d'un hydrocarbure pur à l'autre. L'énergie d'activation la plus élevée est celle du *n*-propylcyclohexane, et la plus basse celle du *n*-butylbenzène. Cependant, les écarts ne sont que de l'ordre de 20% malgré la différence importante de structure moléculaire des hydrocarbures et de la réactivité de leurs hydrogènes. Les différences de délais de flamme froide proviendraient plutôt des différences de facteurs préexponentiels, toutes choses égales par ailleurs. Effectivement, la théorie de l'oxydation des hydrocarbures à basse température prévoit que l'étape limitante du premier stade de l'auto-inflammation est une isomérisation monomoléculaire dont le facteur préexponentiel est très sensible à la structure moléculaire. En revanche, les barrières énergétiques des isomérisations seraient toutes du même ordre de grandeur.

Lorsque les hydrocarbures sont en mélanges (Figure 3.15), l'énergie d'activation n'a pas vraiment changé puisque les coefficients directeurs des droites représentant les délais de

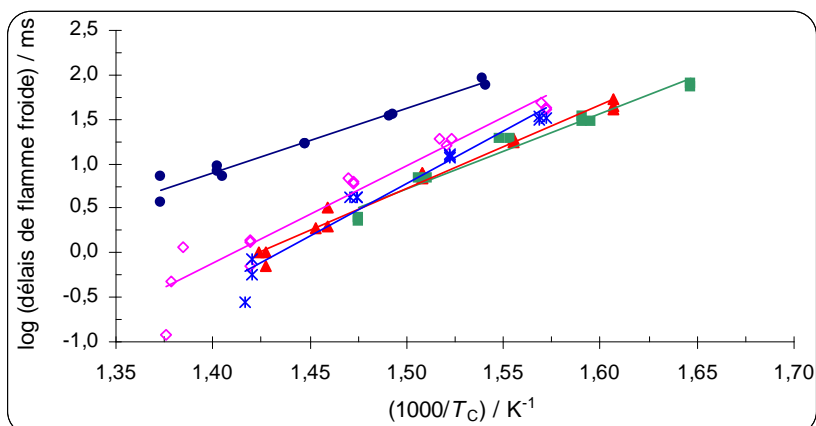


FIG. 3.15 – Représentation Arrhenius des délais de flamme froide des hydrocarbures purs et en mélanges. Cercles : *n*-butylbenzène, triangles : *n*-propylcyclohexane, carrés : *n*-décane, diamants : mélange binaire, étoiles : mélange ternaire.

flamme froide des mélanges binaire et ternaire sont très proches de ceux des hydrocarbures purs. La réactivité conduisant au premier stade de l'inflammation n'est pas modifiée par le mélange. Les différences se situent donc au niveau du second stade. Cette hypothèse se révèle difficile à vérifier puisque la présence du coefficient négatif de température ne nous permet pas de tracer l'évolution des délais d'auto-inflammation en représentation Arrhenius et de définir une énergie d'activation globale comme critère de réactivité.

3.3 Analyses des produits intermédiaires d'oxydation

L'étude des conditions d'auto-inflammation de chaque produit ne constitue qu'une base de données globales, utile à la validation des modèles. L'interprétation de ces données est délicate, comme nous avons pu le voir à l'occasion de l'étude du *n*-propylcyclohexane et de ses mélanges. Pour obtenir des renseignements sur les voies réactionnelles qui conduisent à cette auto-inflammation, des prélèvements ont été effectués au sein de la chambre de combustion à l'aide du dispositif d'échantillonnage décrit dans ce mémoire.

Afin de pouvoir identifier un maximum de produits intermédiaires d'oxydation, le moment du prélèvement doit être judicieusement choisi. S'il est effectué trop tôt après la compression, la chimie d'oxydation n'a pas eu le temps de se développer suffisamment pour produire une quantité détectable de produits intermédiaires. S'il est effectué trop tard, l'oxydation est trop avancée et les seuls produits observés sont ceux de la fin de l'oxydation : monoxyde de carbone, dioxyde de carbone et eau. Ces produits n'apparaissent qu'après la destruction de la chaîne hydrocarbonnée et sont peu représentatifs des voies d'oxydation de basse température.

On comprend les difficultés d'effectuer des analyses de produits intermédiaires lorsque l'évolution de la vitesse d'oxydation après la compression prend une allure exponentielle, comme c'est toujours le cas des explosions en un stade et des explosions thermiques. Il faudrait pour cela disposer d'un système d'échantillonnage permettant une résolution temporelle bien inférieure à la milliseconde. L'inertie des parties mécaniques empêche d'atteindre cet objectif. Dans le cas où l'auto-inflammation se produit en deux stades, la situation est différente. Le système est alors le siège d'interactions thermocinétiques qui dépendent d'un coefficient négatif de température : toute évolution de la réaction d'oxydation entraîne une élévation de température qui en réduit la vitesse. Il en résulte un état quasi-stationnaire de la température et de la pression (Figure 3.9 (a)) dans lequel il est beaucoup plus facile d'effectuer un prélèvement dont la composition est significative de la chimie d'oxydation de basse température. Cet état de quasi-stationnarité s'observe après l'apparition de la flamme froide, mais avant l'auto-inflammation finale.

L'ensemble des conditions expérimentales des prélèvements est rassemblé dans le Tableau 3.1.

3.3.1 Produits d'oxydation du *n*-butylbenzène

Afin de compléter l'étude sur l'oxydation du *n*-butylbenzène, nous avons effectué un prélèvement dans le milieu réactionnel à l'aide du dispositif d'échantillonnage. Les caractéristiques expérimentales sont rappelées au Tableau 3.1. Notre prélèvement a eu lieu à environ 12% du délai qui suit la flamme froide.

Identification des produits

L'analyse qualitative de l'échantillon prélevé s'effectue en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Les détails de la technique ont été présentés au §2.3. Un exemple de chromatogramme obtenu est présenté sur la Figure 3.16.

Hydrocarbures	<i>n</i> -butylbenzène	<i>n</i> -propylcyclohexane	<i>n</i> -décane
Conditions			
[inerte]/[O ₂]	2,70	3,76	3,76
ϕ	0,5	0,5	0,5
P_0 /Torr	700	350	350
P_{PMH} /bar	14,0	6,5	6,7
T_C /K	675	670	682
τ_{FN} /ms	130	22	16
τ_{FF} /ms	16	10	6
Prélèvement/ms	30	17	9

TAB. 3.1 – Conditions expérimentales lors des prélèvements au sein du milieu réactionnel

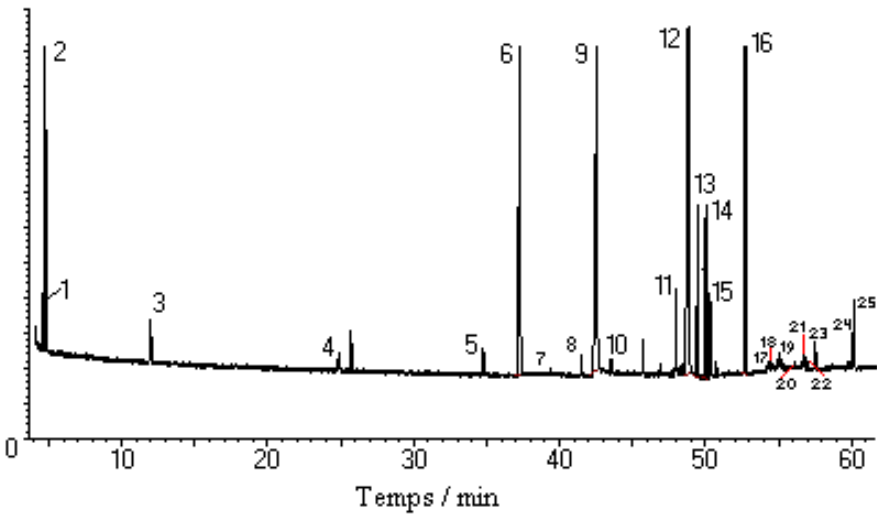



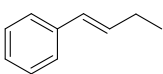

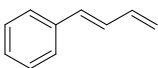




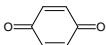

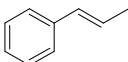
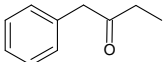

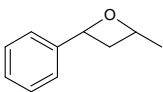

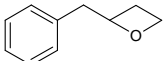
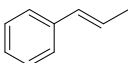
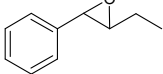
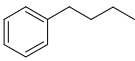
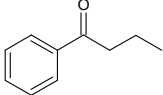
FIG. 3.16 – Chromatogramme des produits d’oxydation du *n*-butylbenzène.

Une analyse rigoureuse des spectres de fragmentation à permis de mettre en évidence 25 composés qui sont répertoriés dans le Tableau 3.2. Dans ce tableau, chaque produit est numéroté selon le temps d’élution sur une colonne HP5.

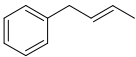
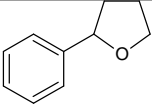
TAB. 3.2: Produits d’oxydation du *n*-butylbenzène.

N	Nom	Formule	N	Nom	Formule
1	propénal	<chem>C=CC=O</chem>	14	but-1-énylbenzène (cis/trans)	<chem>CCCC=Cc1ccccc1</chem>
2	propanal	<chem>CCC=O</chem>	15	but-2-énylbenzène (cis/trans)	<chem>CCC=CCc1ccccc1</chem>
Suite sur la page suivante					

TAB. 3.2 – Suite de la page précédente

N	Nom	Formule	N	Nom	Formule
3	benzène		16	but-1-énylbenzène (cis/trans)	
4	toluène		17	but-1,3-diénylbenzène (cis/trans)	
5	éthylbenzène		18 ^a	éthylphénylcétone	
6	styrène		18 ^b	vinylphénylcétone	
7	<i>p</i> -quinone		19	1,2,3,4-tétrahydronaphtalène	
8	prop-1-énylbenzène (cis/trans)		20	1-phénylbutan-2-one	
9	benzaléhyde		21	2-méthyl-4-phényloxétane	
10	phénol		22	2-benzyloxétane	
11	prop-1-énylbenzène (cis/trans)		23	2-éthyl-3-phényloxirane	
12	<i>n</i> -butylbenzène		24	phénylpropylcétone	
Suite sur la page suivante					

TAB. 3.2 – Suite de la page précédente

N	Nom	Formule	N	Nom	Formule
13	but-2-énylbenzène (cis/trans)		25	2-phényl-tétrahydrofuranne	

Les notations *cis/trans* désignent les deux isomères géométriques de l'espèce que nous n'avons pas pu différencier. Les espèces 18^a et 18^b n'ont pas été séparées. Parmi ces 25 produits, 12 figurent dans le schéma réactionnel d'oxydation de basse température proposé par Ribaucour *et al.* (2000). Concernant les autres produits, nous nous proposons de commenter ci-dessous quelques voies possibles de formation de ces espèces. On observe une grande stabilité à l'oxydation du noyau benzénique. Seule la *p*-quinone (traces) indique une oxydation d'un carbone aromatique.

Formation du propenal : Le propenal peut être formé par abstraction d'hydrogène du radical $CHO - CH_2 - CH_2^\bullet$ par l'oxygène (Figure 3.17).

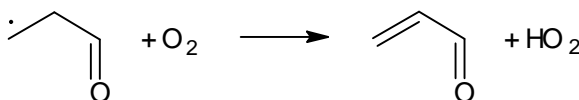


FIG. 3.17 – Formation du propenal.

Formation du benzène : Le benzène peut être formé via de nombreuses voies réactionnelles. Nous pouvons cependant retenir celle proposée par Brezinsky *et al.* (1986) lors de ces travaux sur le *n*-butylbenzène. Selon l'auteur, le benzène serait formé par substitution de la chaîne alkyle du toluène, de l'éthylbenzène, voire du *n*-butylbenzène lui-même par un atome d'hydrogène (Figure 3.18).

Formation du toluène et de l'éthylbenzène : Ces deux composés sont formés à partir du radical benzyle selon les réactions présentées sur la Figure 3.19.

Pour rappel, le radical benzyle peut être produit par β -scission d'un des radicaux primaires issus du *n*-butylbenzène (noté R_i^\bullet dans le mécanisme que nous détaillerons plus loin), ou par rupture d'une liaison *C-C* du *n*-butylbenzène positionnée en β par rapport au noyau aromatique (Figure 3.20).

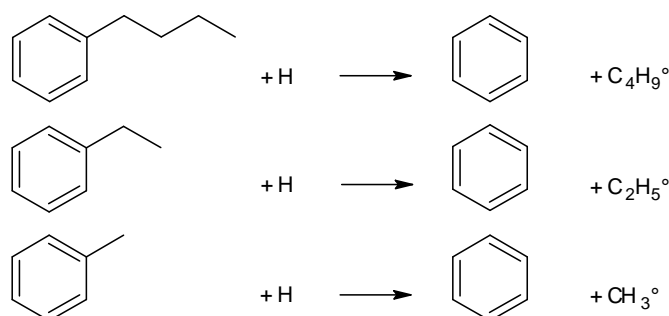
FIG. 3.18 – Formation du benzène d'après Brezinsky *et al.* (1986).

FIG. 3.19 – Formation du toluène et de l'éthylbenzène.

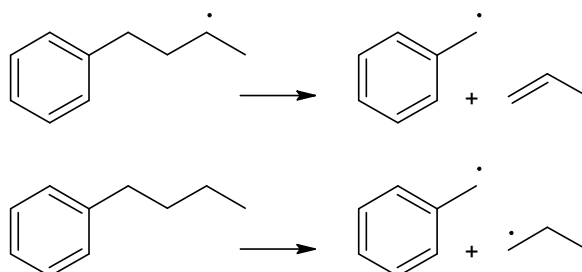
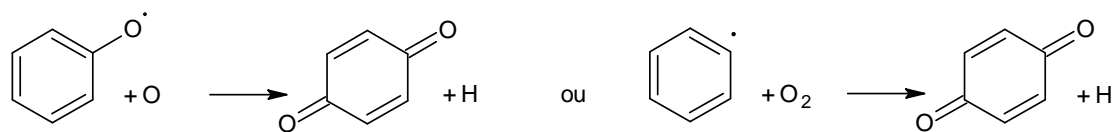


FIG. 3.20 – Formation du radical benzyle.

Formation de la *p*-benzoquinone : La *p*-quinone, également appelée *p*-benzoquinone, peut être formée via le radical phénoxy produit lors de l'oxydation du benzène, du toluène ou de l'éthylbenzène, par réaction avec un atome d'oxygène. Une autre possibilité pourrait être l'addition de O_2 sur le radical phényl (Figure 3.21). Ces réactions ont été proposées dans de nombreux travaux portant sur l'oxydation de divers hydrocarbures (Rotzoll, 1985; Tan et Frank, 1996; Chai et Pfefferle, 1998; Pengloan, 2001 et Mati, 2005).

Formation du phénol : Le phénol, produit majoritaire retrouvé lors de nos analyses, peut également être formé à partir du radical phénoxy ou à partir du benzène comme cela a été décrit par Pengloan (2001), Dupont *et al.* (2003) et El Bakali *et al.* (2006). Ces

FIG. 3.21 – Formation de la *p*-benzoquinone.

deux réactions sont présentées sur la Figure 3.22.

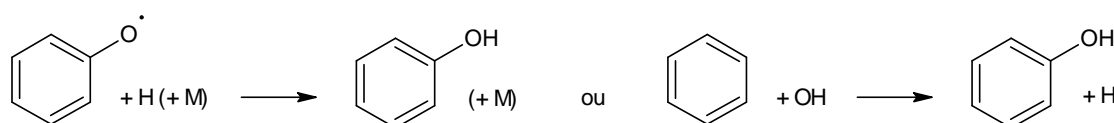


FIG. 3.22 – Formation du phénol.

Formation du prop-1-énylbenzène : Ce composé peut être formé via les réactions présentées sur la Figure 3.23.

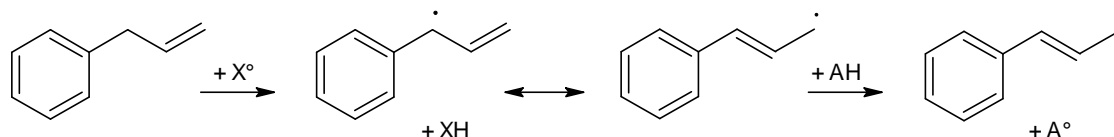


FIG. 3.23 – Formation du prop-1-énylbenzène.

Dans cette séquence, les deux formes mésomères du radical $Ph - CH^{\bullet} - CH = CH_2$ sont impliquées (Ph correspondant au cycle benzénique) et AH représente un donneur d'hydrogène.

Formation du buta-1,3-diénylbenzène : Le buta-1,3-diénylbenzène est un produit d'oxydation du but-1-énylbenzène. Il est formé à partir de deux radicaux possibles (Figure 3.24 (1)). On a ensuite addition d'une molécule d'oxygène, transfert interne d'un atome d'hydrogène (Figure 3.24 (2)), et enfin rupture de la liaison $C - O$ avec production d'un radical HO_2 (Figure 3.24 (3)).

Formation de l'éthylphénylcétone : Cette cétone peut être formée selon une séquence de réactions initiée par l'addition de OH sur le prop-2-énylbenzène (Figure 3.25).

Cette même cétone peut également être formée à partir du radical $Ph - CO - CH_2 - CH_2^{\bullet}$ produit par la décomposition d'un cétohydroperoxyde. La réaction de ce radical

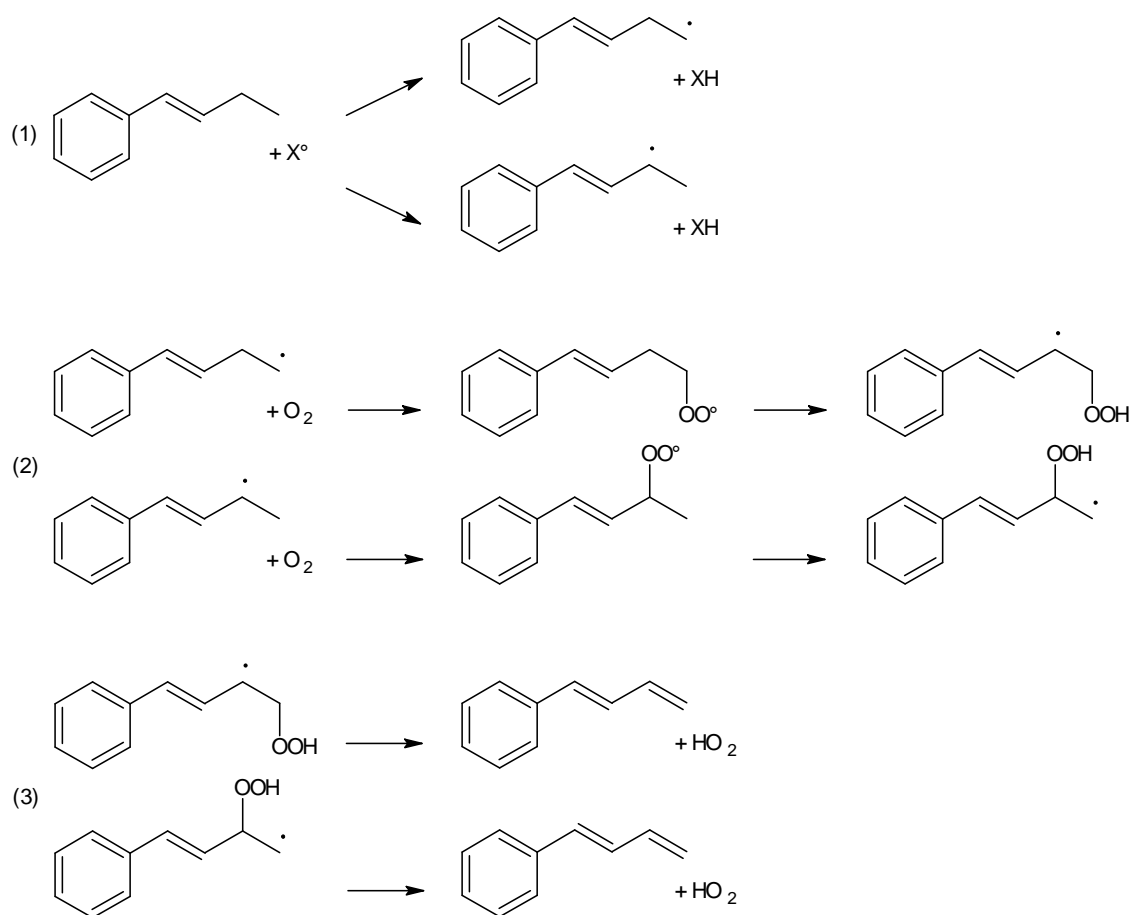


FIG. 3.24 – Formation du buta-1,3-diénylbenzène.

avec un donneur d'hydrogène (noté AH) produit l'éthylphénylcétone. AH est une espèce ayant des atomes d'hydrogène labiles : cela peut être un aldéhyde, ou le n -butylbenzène lui-même avec ses deux atomes H benzyliques (Figure 3.26).

Formation de la vinylphénylcétone : La vinylphénylcétone est également un produit d'oxydation du prop-2-énylbenzène impliquant la formation d'un radical alkoxy $Ph - CHO^\bullet - CH = CH_2$ (Figure 3.27).

Cette cétone peut également être formée à partir du radical $Ph - CO - CH_2 - CH_2^\bullet$ produit par la décomposition d'un cétohydroperoxyde (Figure 3.28).

Formation de la benzyléthylcétone et de la phénylpropylcétone : La formation de ces deux cétones implique la décomposition d'un radical alkoxy secondaire comme cela est présenté sur la Figure 3.29.

Une autre voie probable pourrait être l'isomérisation d'un oxirane conduisant à la formation de deux cétones après rupture d'une des liaisons $C - O$ (Lifschitz et Tamburu,

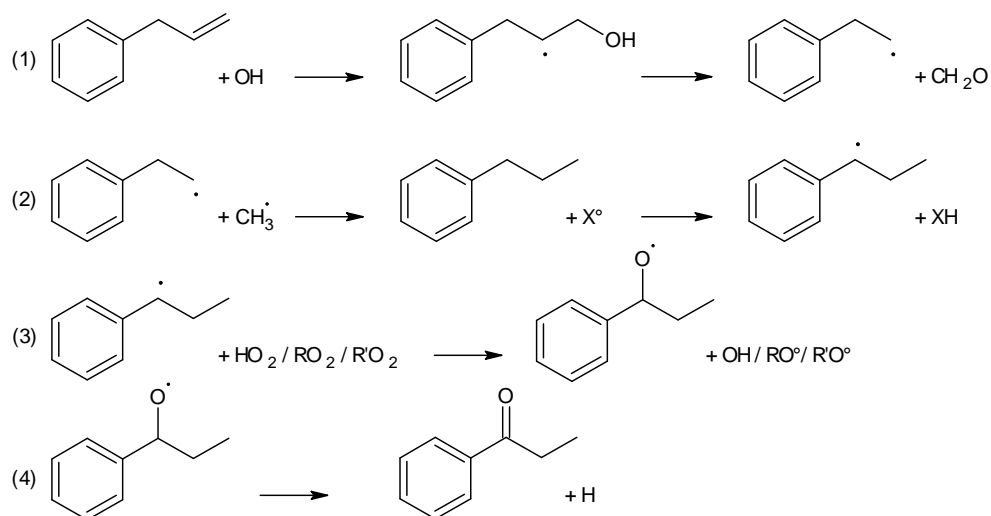


FIG. 3.25 – Formation de l'éthylphénylcétone.

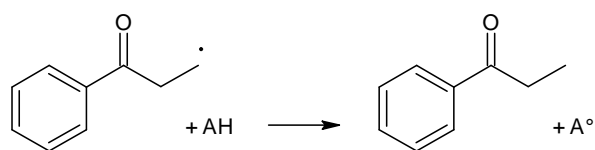


FIG. 3.26 – Autre possibilité de formation de l'éthylphénylcétone.

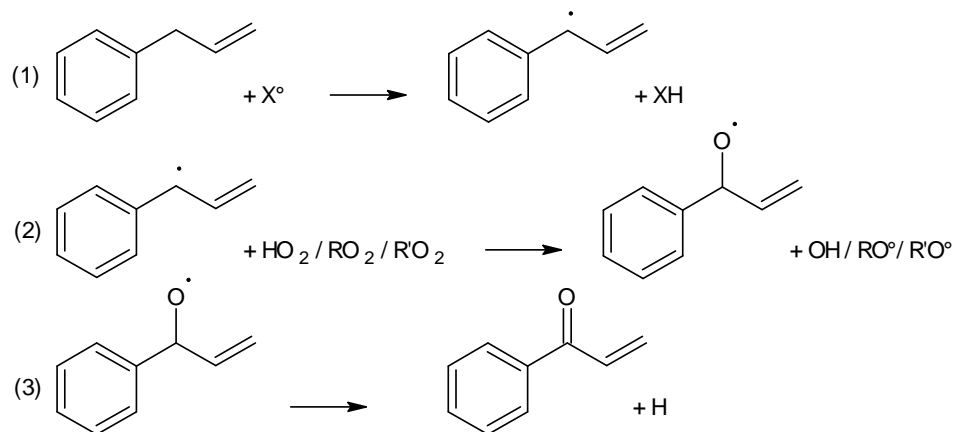


FIG. 3.27 – Formation de la vinylphénylcétone.

1995). Dans notre cas, il s'agit de la décomposition du 2-éthyl-3-phényloxirane (Figure 3.30).

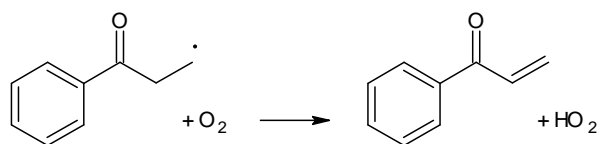


FIG. 3.28 – Autre possibilité de formation de la vinylphénylcétone.

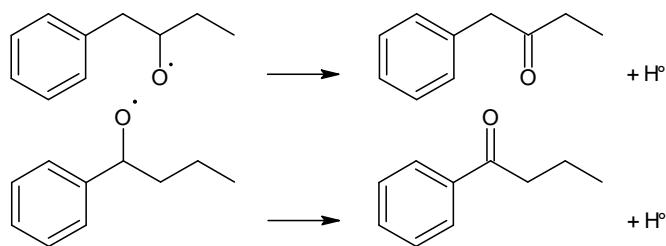


FIG. 3.29 – Formation de la benzyléthylcétone et de la phénylpropylcétone.

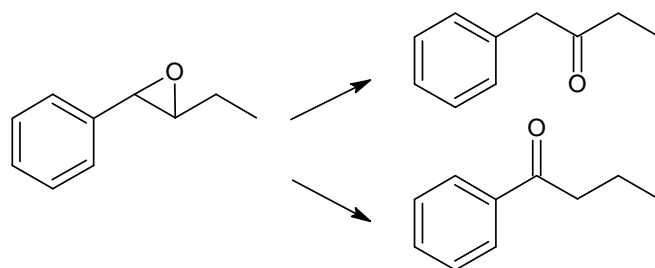


FIG. 3.30 – Autre possibilité de formation de la benzyléthylcétone et de la phénylpropylcétone.

Quantification des produits

A l'aide de la chaîne analytique, nous avons quantifié les 15 produits d'oxydation majoritaires. Cette opération nécessite l'utilisation d'un étalon interne, le néon, qui permet de calculer des % de carbone (noté % C_i). A l'aide de ces % C_i nous définissons également la sélectivité S_i de chacun des produits par rapport au *n*-butylbenzène. Ces aspects ont été décrits dans le chapitre 2 de ce mémoire. L'avantage de la sélectivité est qu'elle nous renseigne immédiatement sur l'importance relative des voies d'oxydation parallèles. L'ensemble de ces données est rassemblé dans le Tableau 3.3 et illustré par la Figure 3.31.

Nous pouvons voir que 60% du carbone transformé se retrouve sous forme d'une structure conjuguée isoélectronique.

Numéro	Nom de l'espèce	% C_i	S_i
2	propanal	1,06	6,37
3	benzène	0,55	3,29
4	toluène	0,28	1,69
5	éthylbenzène	0,19	1,17
6	styrène	6,99	42,11
8	prop-1-énylbenzène (cis/trans)	0,11	0,69
9	benzaléhyde	3,70	22,26
10	phénol	0,12	0,71
11	prop-1-énylbenzène (cis/trans)	0,18	1,10
12	<i>n</i> -butylbenzène	83,40	
13	but-2-énylbenzène	0,72	4,37
14	but-1-énylbenzène	0,49	2,94
15	but-2-énylbenzène	0,33	1,96
16	but-1-énylbenzène	1,70	10,26
	monoxyde de carbone	0,18	1,08

TAB. 3.3 – Quantification des produits d'oxydation du *n*-butylbenzène par le calcul du % C_i et de la sélectivité S_i .

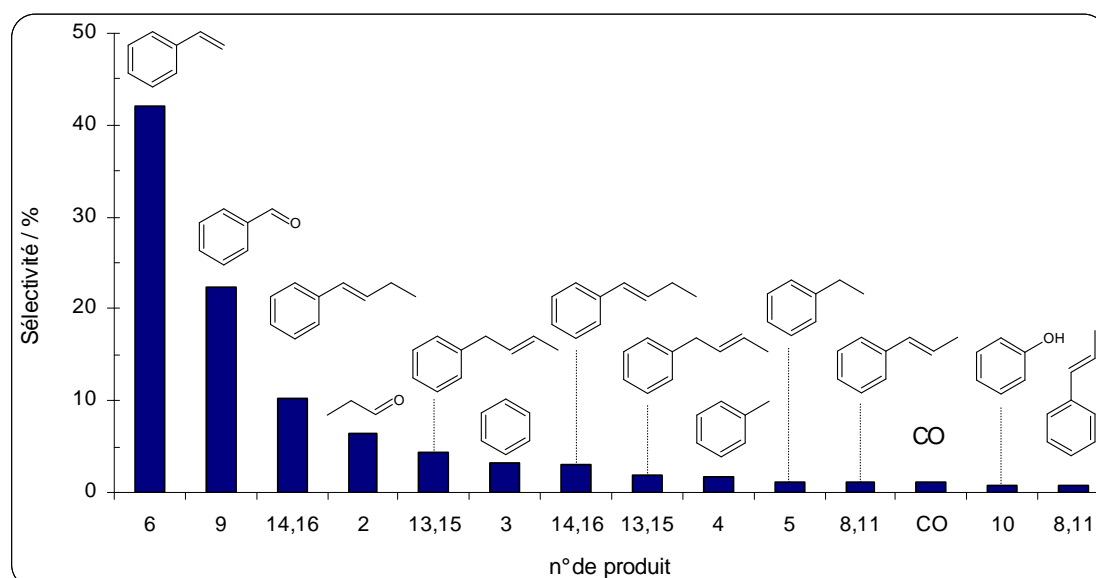


FIG. 3.31 – Sélectivité des produits d'oxydation du *n*-butylbenzène.

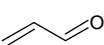

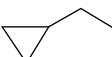

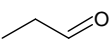


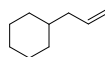

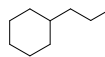
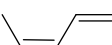


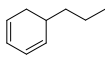

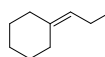
3.3.2 Produits d'oxydation du *n*-propylcyclohexane

Les caractéristiques expérimentales de prélèvement sont reprises au Tableau 3.1. Notre prélèvement a eu lieu à 58% du délai après la flamme froide.


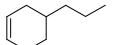
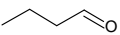
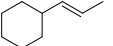

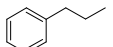
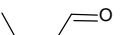
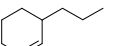

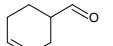
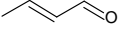
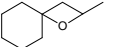

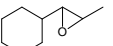

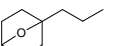

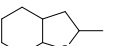

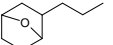
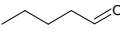
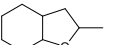

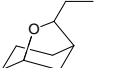
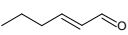
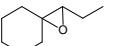
Identification des produits

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse suivant le protocole décrit en §2.3, à permis de mettre en évidence 47 composés qui sont répertoriés dans le Tableau 3.4. Il est important de préciser ici qu'une étude approfondie des spectres de masse et des schémas de fragmentation après impact électronique a été nécessaire à l'identification de certains de ces produits. Chaque produit du tableau est numéroté selon le temps d'élution sur une colonne HP5.

TAB. 3.4: Produits d'oxydation du *n*-propylcyclohexane.

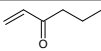
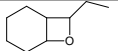
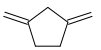


N	Nom	Formule	N	Nom	Formule
1	propénal		25	2-cyclopentén-3-one	
2	éthylcyclopropane		26	cycloheptène	
3	propanal		27	cyclohexanone	
4	furanne		28	propén-2-ylcyclohexane	
5	2-méthyl-1,3-butadiène		29	<i>n</i> -propylcyclohexane	
6	penta-1,3-diène (Z)		30	cyclohex-2-én-1-one	
7	cyclopenta-1,3-diène		31	propyl-5-cyclohexa-1,3-diène	
8	cyclopentène		32	propylidène-cyclohexane	
Suite sur la page suivante					

TAB. 3.4 – Suite de la page précédente

N	Nom	Formule	N	Nom	Formule
9	1-butén-3-one		33	propyl-4-cyclohexène	
10	butanal		34	propèn-1-ylcyclohexane (c/t)	
11	tétrahydrofuranne		35	<i>n</i> -propylbenzène	
12	2-butenal (Z)		36	propyl-3-cyclohexène	
13	méthylènegcyclopentane		37	cyclohexène-4-carboxaldéhyde	
14	2-buténal (E)		38	cyclohexanespiro-(méthyl-3-ox-2-étane)	
15	benzène		39	cyclohexyle-2-méthyle-3-oxirane	
16	4-méthylène-cyclopentène		40	propyl-2-oxabicyclo-[2,2,1]-heptane	
17	cyclohexène		41	2-méthyl-hexahydro-benzofuranne	
18	1-pentén-3-one		42	propyl-3-oxabicyclo-[2,2,1]-heptane	
19	pentanal		43	Isomère de l'espèce 41	
20	méthylènegcyclohexane		44	propyl-2-oxabicyclo-[1,3,1]-heptane	
21	2-hexénal		45	cyclohexanespiro-(éthyl-2-ox-2-irane)	

Suite sur la page suivante

TAB. 3.4 – Suite de la page précédente

N	Nom	Formule	N	Nom	Formule
22	1-hexén-3-one		46	éthyl-2-hexan-hydrobenzoxétane	
23	1,3-diméthylène-cyclopentane		47	6-nonénal	
24	cyclopentanone				

Nous avons envisagé tous les produits intermédiaires d'oxydation stables qui résultent de l'application du schéma d'oxydation de basse température théorique, à l'exclusion des produits qui se forment par rupture d'une liaison $C - C$. En partant de la formule brute du *n*-propylcyclohexane C_9H_{18} , nous avons prédit la formation de tous les alcènes formés par abstraction de deux atomes d'hydrogène, c'est à dire les propylcyclohexènes et les propénylcyclohexanes de formules brutes C_9H_{16} .

Puis nous avons répertorié les composés oxygénés de formules brutes $C_9H_{16}O$, en allant des cétones aux hétérocycles oxygénés à six pièces. Ces derniers composés sont formés après décomposition des radicaux $\bullet QOOH$ suivie d'une cyclisation avec formation d'une liaison $C - O$. Ces hétérocycles à 3, 4, 5 ou 6 pièces sont formés en fonction des positions respectives de la fonction OOH et du carbone radicalaire, et par conséquent du type d'isomérisation ayant formé le radical $\bullet QOOH$. Nous retrouvons l'ensemble de ces produits de formule C_9H_{16} et $C_9H_{16}O$ dans les schémas réactionnels d'oxydation de basse température établis dans la suite de ce mémoire.

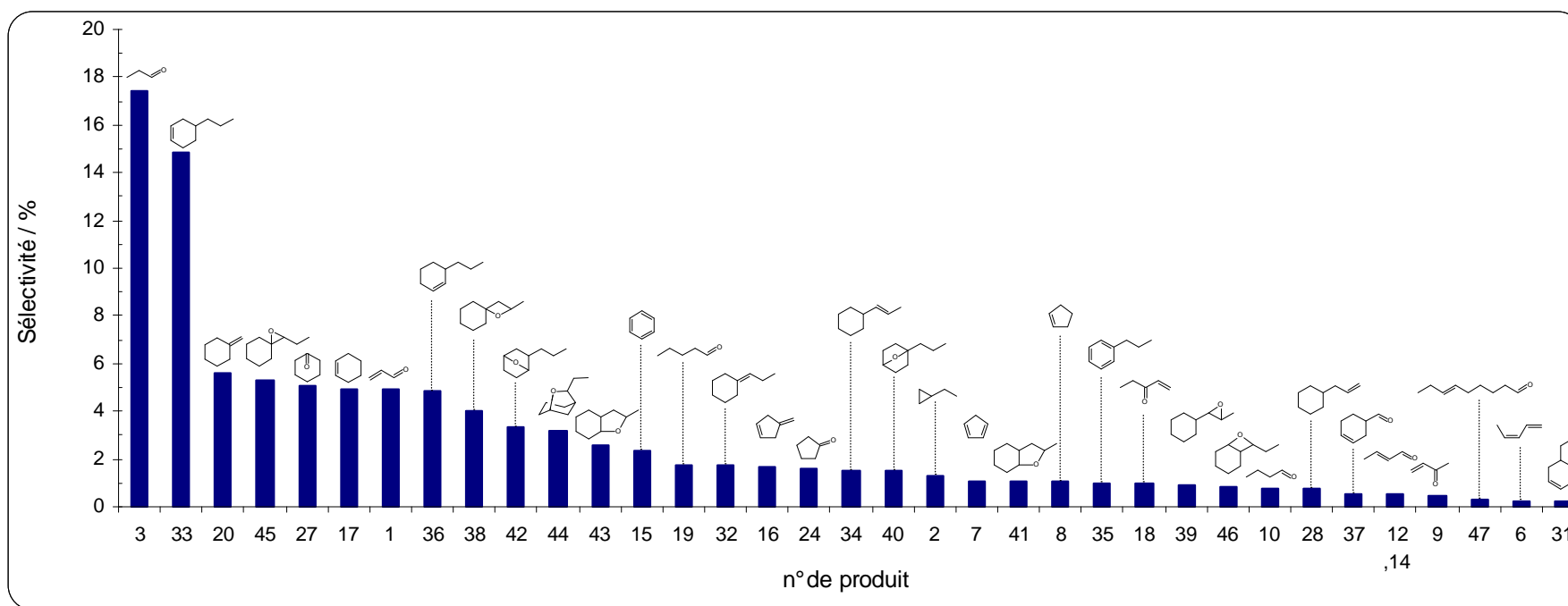
Quantification des produits

Nous avons quantifié les 37 produits d'oxydation majoritaires. Cette opération nécessite l'utilisation d'un étalon interne, le néon, qui permet de calculer des % de carbone (noté % C_i). A l'aide de ces % C_i nous définissons également la sélectivité S_i de chacun des produits par rapport au *n*-propylcyclohexane. Ces aspects ont été décrits dans le chapitre 2 de ce mémoire. L'avantage de la sélectivité est qu'elle nous renseigne immédiatement sur l'importance relative des voies d'oxydation parallèles. Nous avons reporté dans le Tableau 3.5 les différents % C_i et la sélectivité S_i de chacun des produits par rapport au *n*-propylcyclohexane.

Nous pouvons remarquer sur la Figure 3.32 que la sélectivité est plus faible que pour le *n*-butylbenzène. Ceci peut s'expliquer par une compétition plus forte entre les voies d'oxydation du *n*-propylcyclohexane.

Numéro	Nom de l'espèce	% C_i	S_i
1	2-propénal	0,99	4,89
2	éthylcyclopropane	0,26	1,28
3	propanal	3,51	17,39
6	penta-1,3-diène (Z)	0,05	0,26
7	cyclopenta-1,3-diène	0,21	1,06
8	cyclopentène	0,21	1,03
9	1-butén-3-one	0,09	0,45
10	butanal	0,16	0,77
12, 14	2-buténal (Z et E)	0,11	0,53
15	benzène	0,47	2,32
16	4-méthylène-cyclopentène	0,33	1,66
17	cyclohexène	0,99	4,90
18	1-pentén-3-one	0,19	0,95
19	pentanal	0,36	1,77
20	méthylèncyclohexane	1,13	5,58
24	cyclopentanone	0,32	1,57
27	cyclohexanone	1,02	5,07
28	propén-2-ylcyclohexane (cis/trans)	0,15	0,74
29	<i>n</i> -propylcyclohexane	79,82	
31	propyl-5-cyclohexa-1,3-diène	0,04	0,20
32	propylidèncyclohexane	0,34	1,71
33	propyl-4-cyclohexène	3,00	14,85
34	propén-1-ylcyclohexane (cis/trans)	0,31	1,55
35	<i>n</i> -propylbenzène	0,20	0,97
36	propyl-3-cyclohexène	0,98	4,86
37	cyclohexène-4-carboxaldéhyde	0,11	0,56
38	cyclohexanespiro-(méthyl-3-ox-2-étane)	0,79	3,98
39	cyclohexyle-2-méthyl-3-oxirane	0,18	0,90
40	propyl-2-oxabicyclo[2,2,1]heptane	0,31	1,53
41	2-méthylhexahydrobenzofuranne	0,21	1,04
42	propyl-3-oxabicyclo[2,2,1]heptane	0,68	3,36
43	2-méthylhexahydrobenzofuranne	0,53	2,61
44	propyl-2-oxabicyclo[1,3,1]heptane	0,64	3,19
45	cyclohexanespiro-(éthyl-2-ox-2-irane)	1,08	5,34
46	éthyl-2-hexanehydrobenzoxétane	0,17	0,83
47	6-nonénal	0,06	0,30

TAB. 3.5 – Quantification des produits d'oxydation du *n*-propylcyclohexane par le calcul du % C_i et de la sélectivité S_i .

FIG. 3.32 – Sélectivité des produits d'oxydation du *n*-propylcyclohexane.

3.3.3 Produits d'oxydation du *n*-décane

Les conditions expérimentales sont rappelées au Tableau 3.1. Notre prélèvement a eu lieu à 30% du délai après la flamme froide.


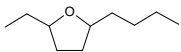
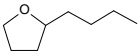
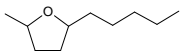
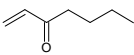
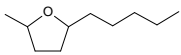
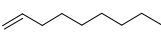
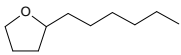
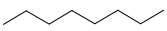
Identification des produits

La séparation chromatographique de l'échantillon prélevé sur une colonne capillaire nous a permis d'identifier 31 produits intermédiaires d'oxydation, qui sont répertoriés dans le Tableau 3.6. Là encore, les produits identifiés lors de l'oxydation à basse température du *n*-décane sont numérotés selon le temps d'élution sur une colonne HP5.

TAB. 3.6: Produits d'oxydation du *n*-décane.

N	Nom	Formule	N	Nom	Formule
1	propanal		17	heptanal	
2	butanal		18	1-décène	
3	2-buténal		19	4-décène (Z)	
4	2-méthyltétrahydrofuranne		20	3-décène (E)	
5	1-heptène		21	<i>n</i> -décane	
6	pentanal		22	octanal	
7	2-propyltétrahydrofuranne		23	2-décène (Z)	
8	1-hexén-3-one		24	2-décène (E)	
9	1-octène		25	2,5-dipropyl-tétrahydrofuranne	
10	hexanal		26	2-butyl-5-éthyltétrahydrofuranne	
11	2-hexénal		27	Isomère de 25	
Suite sur la page suivante					

TAB. 3.6 – Suite de la page précédente

N	Nom	Formule	N	Nom	Formule
12	butan-2-one		28	Isomère de 26	
13	2-butyltétrahydrofuranne		29	2-pentyl-5-méthyltétrahydrofuranne	
14	1-heptén-3-one		30	Isomère de 29	
15	1-nonène		31	2-hexyltétrahydrofuranne	
16	<i>n</i> -octane				

Parmi les 31 produits identifiés lors de l'oxydation à basse température du *n*-décane, nous sommes parvenus à mettre en évidence tous les décènes et les époxydes types tétrahydrofurannes substitués. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur la publication de Dagaut *et al.* (1995). Dans ce travail, les auteurs ont identifié par spectrométrie de masse les éthers cycliques formés lors de l'oxydation en réacteur parfaitement agité de divers hydrocarbures dont le *n*-décane. Leurs études se sont déroulées à une pression de 10 bar et dans la zone de flamme froide, c'est à dire entre 550 et 750 K. Une étude approfondie de nos spectres de fragmentation, et une comparaison minutieuse avec ceux reportés dans cette publication, nous ont permis d'identifier les produits d'oxydation de basse température du *n*-décane.

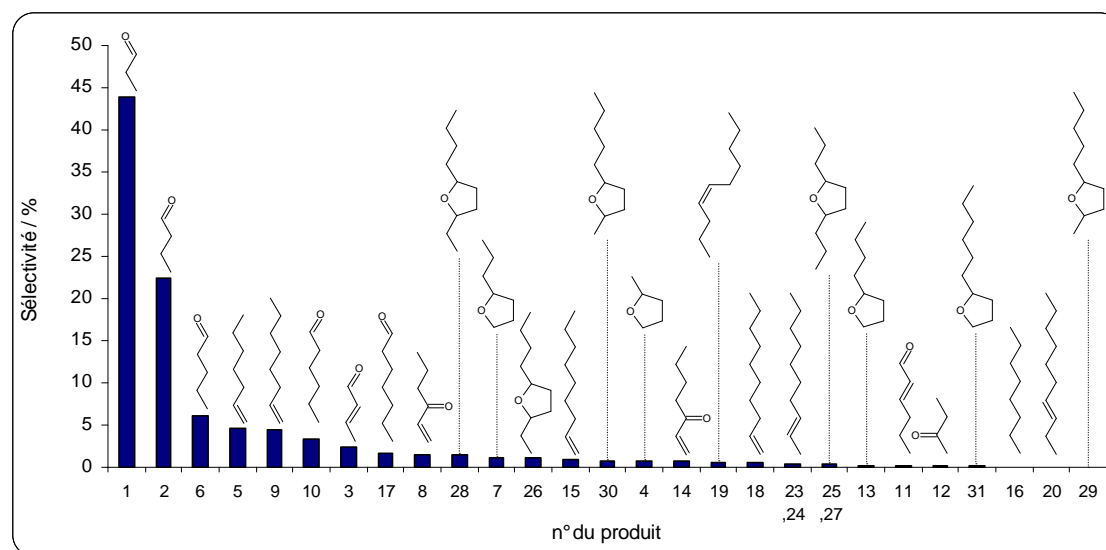
Quantification des produits

Nous avons quantifié l'ensemble des produits identifiés. Cette opération nécessite l'utilisation d'un étalon interne, le néon, qui permet de calculer des % de carbone (noté % C_i). A l'aide de ces % C_i nous définissons également la sélectivité S_i de chacun des produits par rapport au *n*-décane. Ces aspects ont été décrits dans le chapitre 2 de ce mémoire. L'avantage de la sélectivité est qu'elle nous renseigne immédiatement sur l'importance relative des voies d'oxydation parallèles. Nous avons reporté dans le Tableau 3.7 les différents % C_i et la sélectivité S_i de chacun des produits par rapport au *n*-décane.

Nous pouvons remarquer sur la Figure 3.33 que la sélectivité est assez forte. Les produits formés résultent de la fragilité des liaisons $C - C$. Ceci est à mettre en parallèle avec la grande réactivité du *n*-décane déjà observée lors des mesures de délais d'auto-inflammation en machine à compression rapide.

Numéro	Nom de l'espèce	% C_i	S_i
1	propanal	10,78	43,80
2	butanal	5,50	22,35
3	2-buténal	0,59	2,41
4	2-méthyltétrahydrofuranne	0,19	0,75
5	1-heptène	1,15	4,66
6	pentanal	1,51	6,14
7	2-propyltétrahydrofuranne	0,26	1,07
8	1-hexén-3-one	0,36	1,47
9	1-octène	1,11	4,49
10	hexanal	0,83	3,38
11	2-hexénal	0,06	0,25
12	butan-2-one	0,05	0,22
13	2-butyltétrahydrofuranne	0,07	0,27
14	1-heptén-3-one	0,16	0,67
15	1-nonène	0,23	0,95
16	<i>n</i> -octane	0,02	0,09
17	heptanal	0,43	1,73
18	1-décène	0,12	0,50
19	4-décène (Z)	0,15	0,60
20	3-décène (E)	0,01	0,04
21	<i>n</i> -décane	75,39	
23, 24	2-décène (Z et E)	0,10	0,42
25, 27	2,5-dipropyltétrahydrofuranne	0,07	0,29
26	2-butyl-5-éthyltétrahydrofuranne	0,26	1,07
28	2-butyl-5-éthyltétrahydrofuranne	0,35	1,41
29	2-pentyl-5-méthyltétrahydrofuranne	0,01	0,02
30	2-pentyl-5-méthyltétrahydrofuranne	0,19	0,77
31	2-hexyltétrahydrofuranne	0,05	0,18

TAB. 3.7 – Quantification des produits d'oxydation du *n*-décane par le calcul du % C_i et de la sélectivité S_i .

FIG. 3.33 – Sélectivité des produits d'oxydation du *n*-décane.

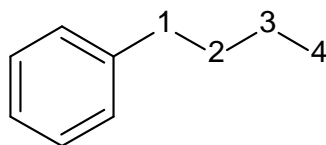
3.3.4 Produits d'oxydation des mélanges d'hydrocarbures

Afin de compléter cette étude sur la formation des produits d'oxydation des trois hydrocarbures étudiés, nous avons également effectué des prélèvements du milieu réactionnel au cours de l'oxydation des mélanges binaires et ternaires.

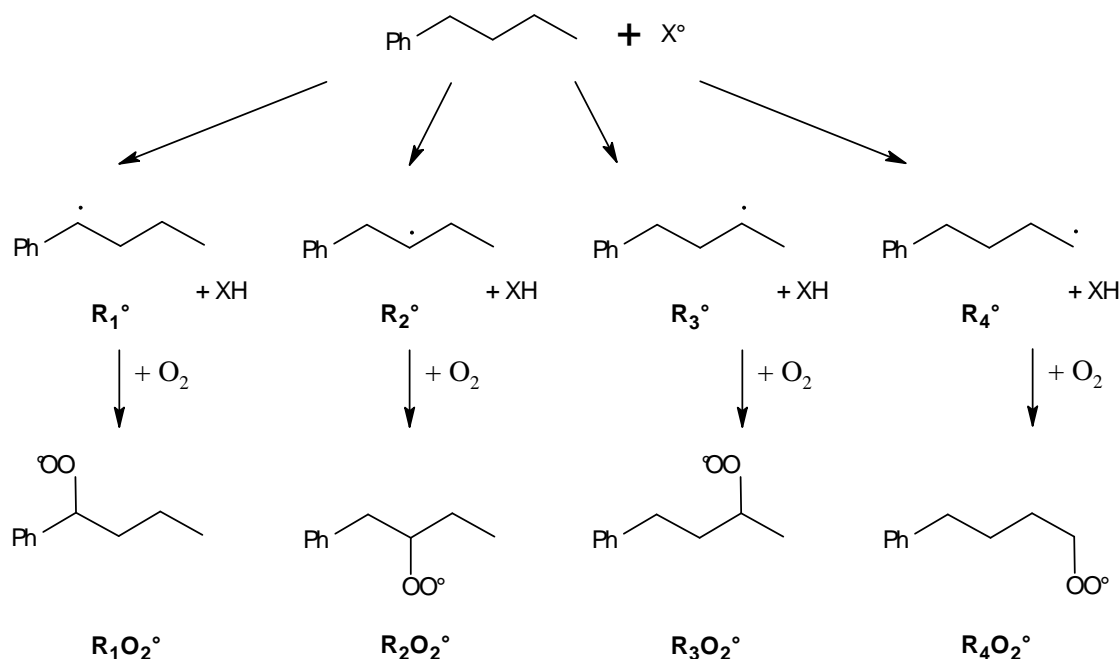
Nous n'avons pas identifié de produits issus du croisement entre les différents hydrocarbures de départ. Une interaction de co-oxydation entre divers hydrocarbures a bien été observée lors d'une étude précédente sur la MCR de Lille (Vanhove *et al.*, 2006). Les seuls produits croisés qui ont été identifiés résultaient d'une réaction entre deux radicaux stabilisés par résonance, cependant dans notre cas, seul le *n*-butylbenzène forme des radicaux stabilisés. De plus, la faible pression partielle en hydrocarbures de départ, ne permet pas la formation d'un *pool* de radicaux stables important. Nous retrouvons bien les produits analysés lors de l'oxydation des corps purs, mais en quantité beaucoup plus faible puisque la fraction molaire initiale en hydrocarbure était moindre.

3.4 Schéma d'oxydation de basse température du *n*-butylbenzène

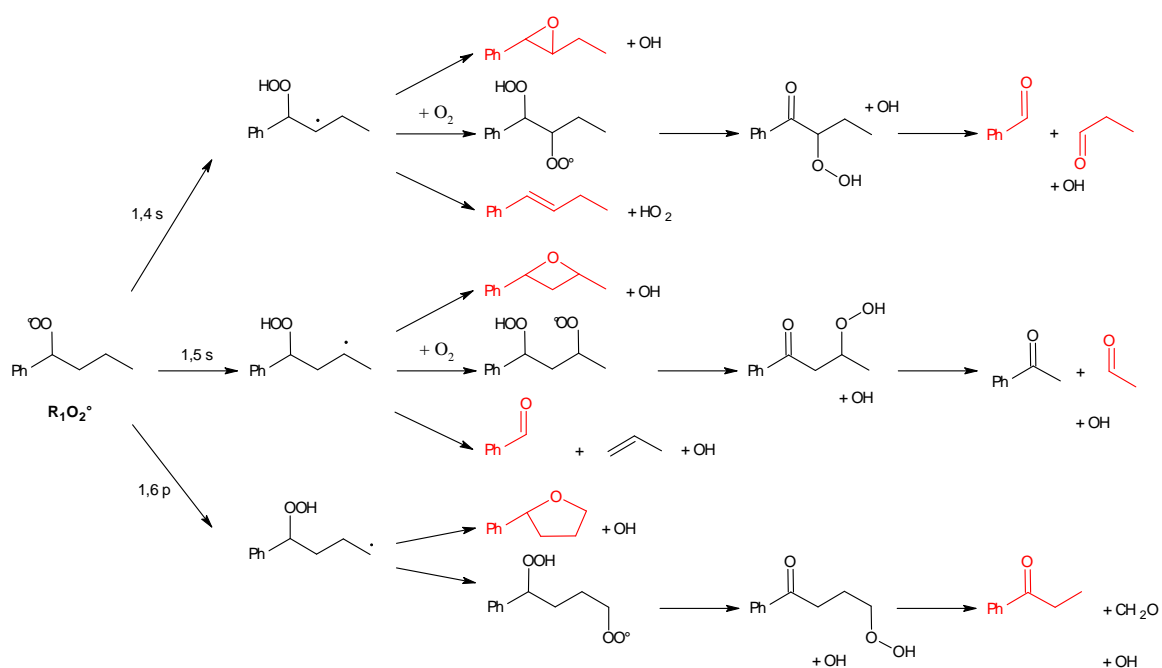
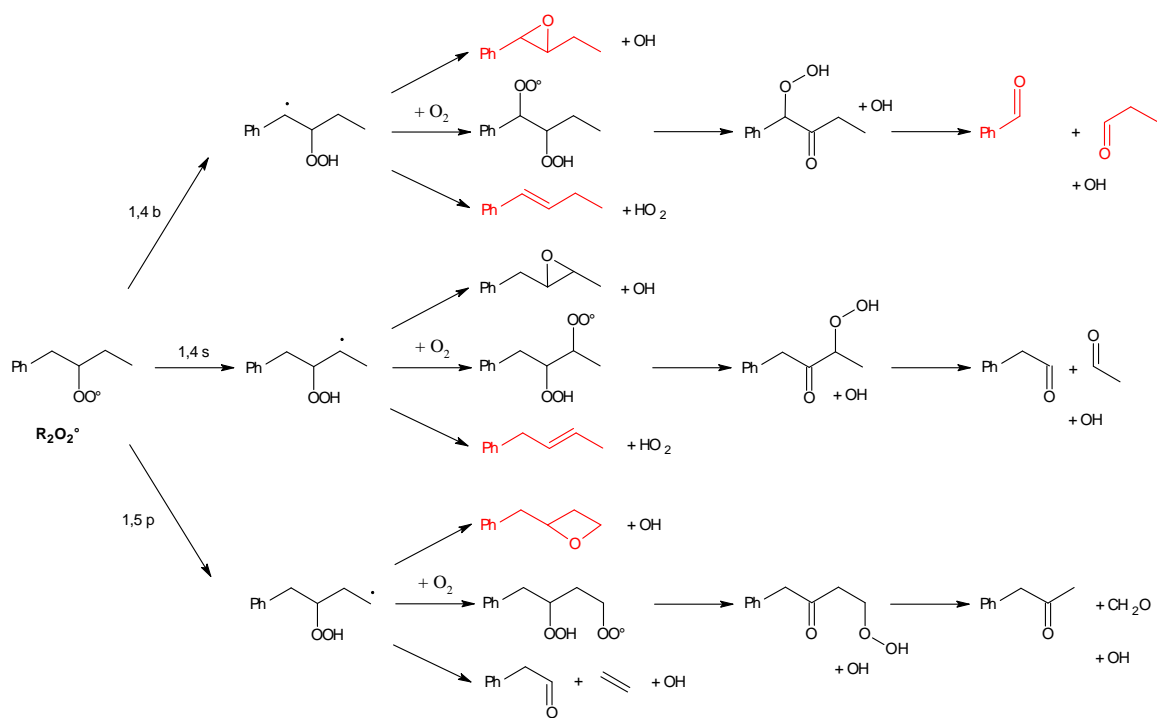
Un mécanisme d'oxydation de basse température du *n*-butylbenzène a été élaboré par Ribaucour *et al.* (2000). Celui-ci a été construit en appliquant le mécanisme d'oxydation des alcanes à la chaîne latérale du *n*-butylbenzène. Dans une première étape (Figure 3.35), l'arrachement d'hydrogène par un radical sur la chaîne latérale de l'hydrocarbure produit quatre radicaux R_1^\bullet , R_2^\bullet , R_3^\bullet et R_4^\bullet . L'indice 1 a été attribué au radical dont le point radicalaire est porté par le carbone lié au cycle benzénique (Figure 3.34). Dans un souci de lisibilité des schémas, le cycle benzénique est représenté par le groupement *Ph*.

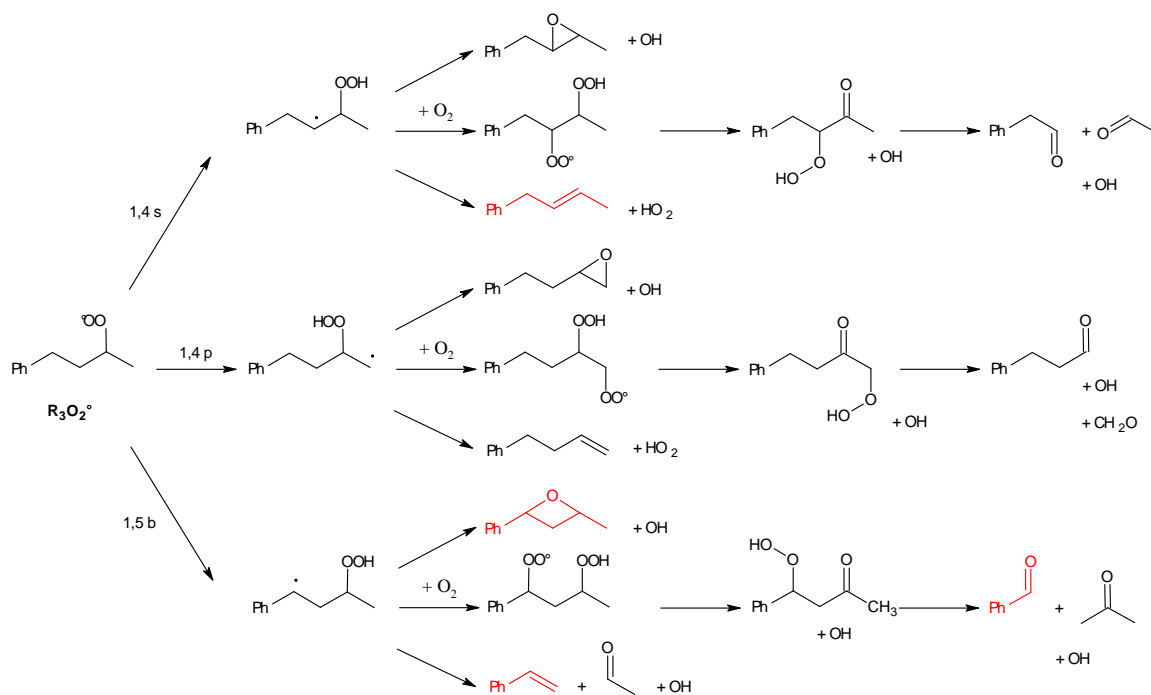
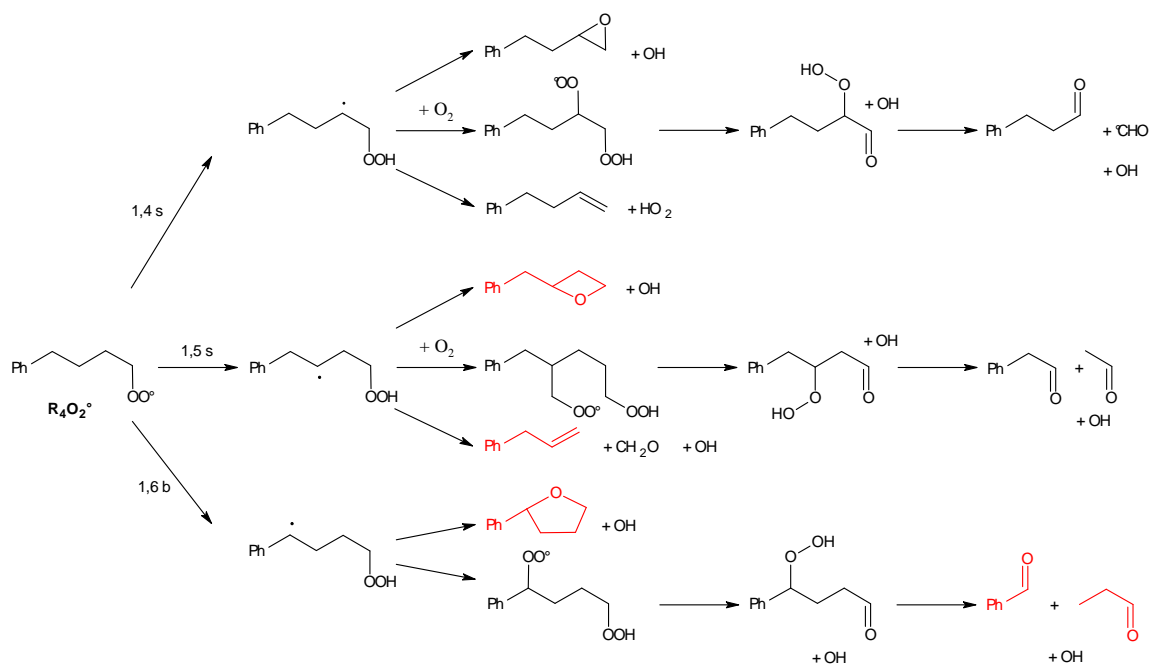
FIG. 3.34 – Numérotation des atomes de carbone de la chaîne latérale du *n*-butylbenzène.

Chacun de ces radicaux R_i^\bullet additionne l'oxygène pour former quatre radicaux peroxydes de $R_1O_2^\bullet$ à $R_4O_2^\bullet$. Après transfert interne d'hydrogène, ces radicaux aboutissent à la formation de radicaux hydroperoxydes de type $^\bullet QOOH$ qui réagissent par addition de O_2 ou rupture de liaisons $C-O$, $O-O$ ou $C-C$ (β -scission) pour former les différents produits de basse température. Sur leurs schémas réactionnels, les auteurs ont également précisé le type de transfert - (1,4), (1,5) ou (1,6) - ainsi que la nature de l'hydrogène transféré : primaire (*p*), secondaire (*s*) ou benzylique (*b*).

FIG. 3.35 – Formation des radicaux $R_iO_2^\bullet$ lors de l'oxydation du *n*-butylbenzène.

Les figures 3.36 à 3.39 représentent les voies réactionnelles envisagées pour chacun des radicaux peroxydes. Nous avons indiqué en rouge les différents produits identifiés lors de ce travail de thèse.

FIG. 3.36 – Réactions du radical $R_1O_2^\bullet$ lors de l'oxydation du *n*-butylbenzène.FIG. 3.37 – Réactions du radical $R_2O_2^\bullet$ lors de l'oxydation du *n*-butylbenzène.

FIG. 3.38 – Réactions du radical $R_3O_2^\bullet$ lors de l'oxydation du *n*-butylbenzène.FIG. 3.39 – Réactions du radical $R_4O_2^\bullet$ lors de l'oxydation du *n*-butylbenzène.

3.5 Schéma d'oxydation de basse température du *n*-propylcyclohexane

Dans cette section, nous proposons d'élaborer un schéma d'oxydation de basse température du *n*-propylcyclohexane. Par souci de clarté, les atomes de carbone ont été numérotés comme cela est illustré sur la Figure 3.40.

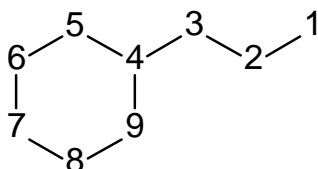


FIG. 3.40 – Numérotation des atomes de carbone du *n*-propylcyclohexane.

L'arrachement d'hydrogène par un radical sur la molécule du *n*-propylcyclohexane produit sept radicaux de R_1^\bullet à R_7^\bullet . Chacun des radicaux R_i^\bullet additionne l'oxygène pour aboutir à la formation de sept radicaux peroxydes de $R_1O_2^\bullet$ à $R_7O_2^\bullet$, comme le montre la Figure 3.41.

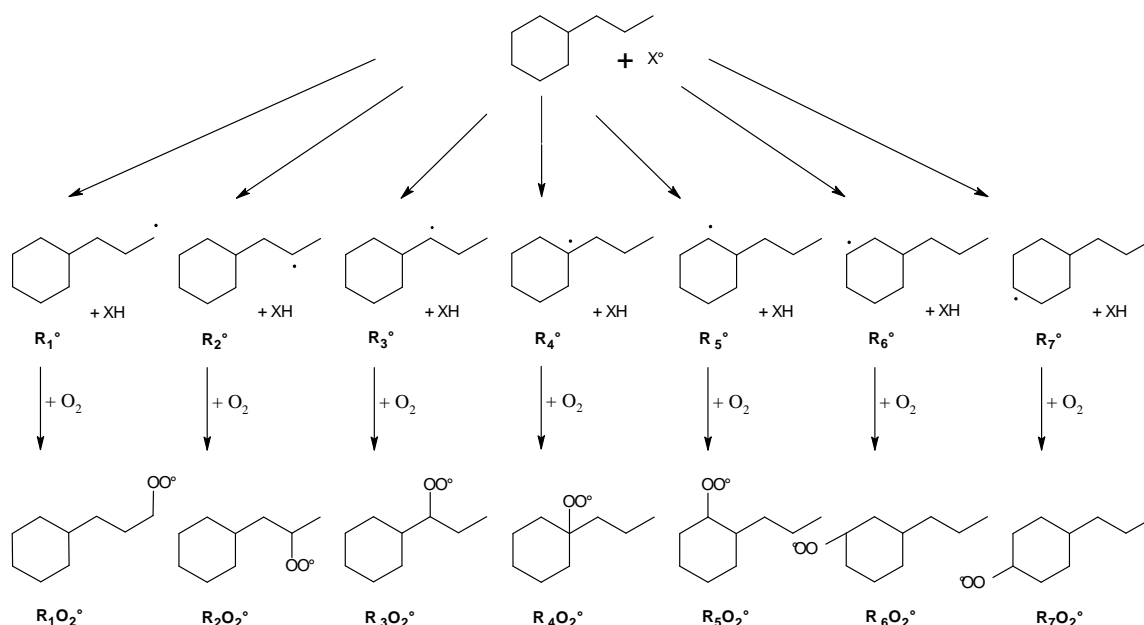


FIG. 3.41 – Formation des radicaux $R_iO_2^\bullet$ lors de l'oxydation du *n*-propylcyclohexane.

Les Figures 3.43 à 3.51 présentent les différentes voies réactionnelles envisagées pour chaque radical $R_iO_2^\bullet$. Après transfert interne d'hydrogène, nous avons formation de radicaux hydroperoxydes de type $^\bullet QOOH$. Ces derniers peuvent réagir de la façon suivante :

- rupture d’une liaison $O - O$ qui libère un radical OH et forme un produit oxygéné après cyclisation. Les produits formés peuvent être des aldéhydes, des cétones, ou des hétérocycles oxygénés suivant les positions respectives du carbone radicalaire et de la fonction OOH .
- rupture d’une liaison $C - O$ pour former l’alcène conjugué du n -propylcyclohexane avec libération d’un radical HO_2 .
- rupture d’une liaison $C - C$ en β du carbone radicalaire. Cette β -scission libère un radical OH et forme un alcène inférieur et un aldéhyde.
- addition d’oxygène pour former des radicaux $\bullet O_2QOOH$. Ces derniers donneront des produits oxygénés de types aldéhydes et cétones en appliquant le principe de la β -scission.

Nous avons limité les transferts d’hydrogène de type $(1,n)$, avec $n = 3, 4, 5, 6$ ou 7 . Le numéro 1 correspond à l’oxygène radicalaire et n au carbone sur lequel l’hydrogène est arraché. Il est important de préciser ici que le numéro n n’est en aucun cas rattaché à la numérotation des atomes de carbone établie sur la Figure 3.40. Le transfert d’hydrogène peut également se caractériser par la taille de l’état de transition cyclique (noté ETC) impliqué. Dans le cas où $n = 7$, on aura un ETC à 8 centres comme le montre la Figure 3.42. Les transferts généralement considérés ne dépassent pas des ETC à plus de 8 centres.

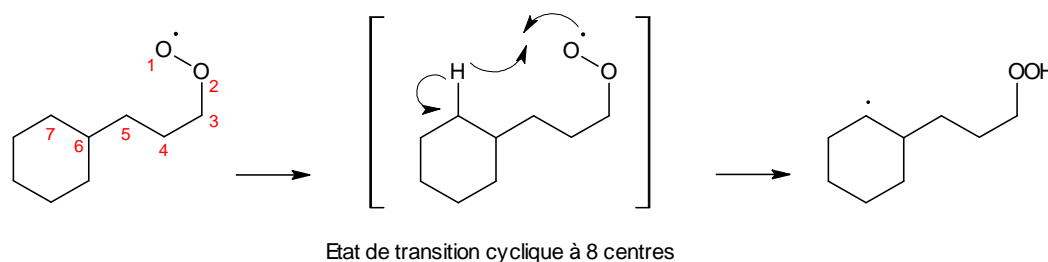
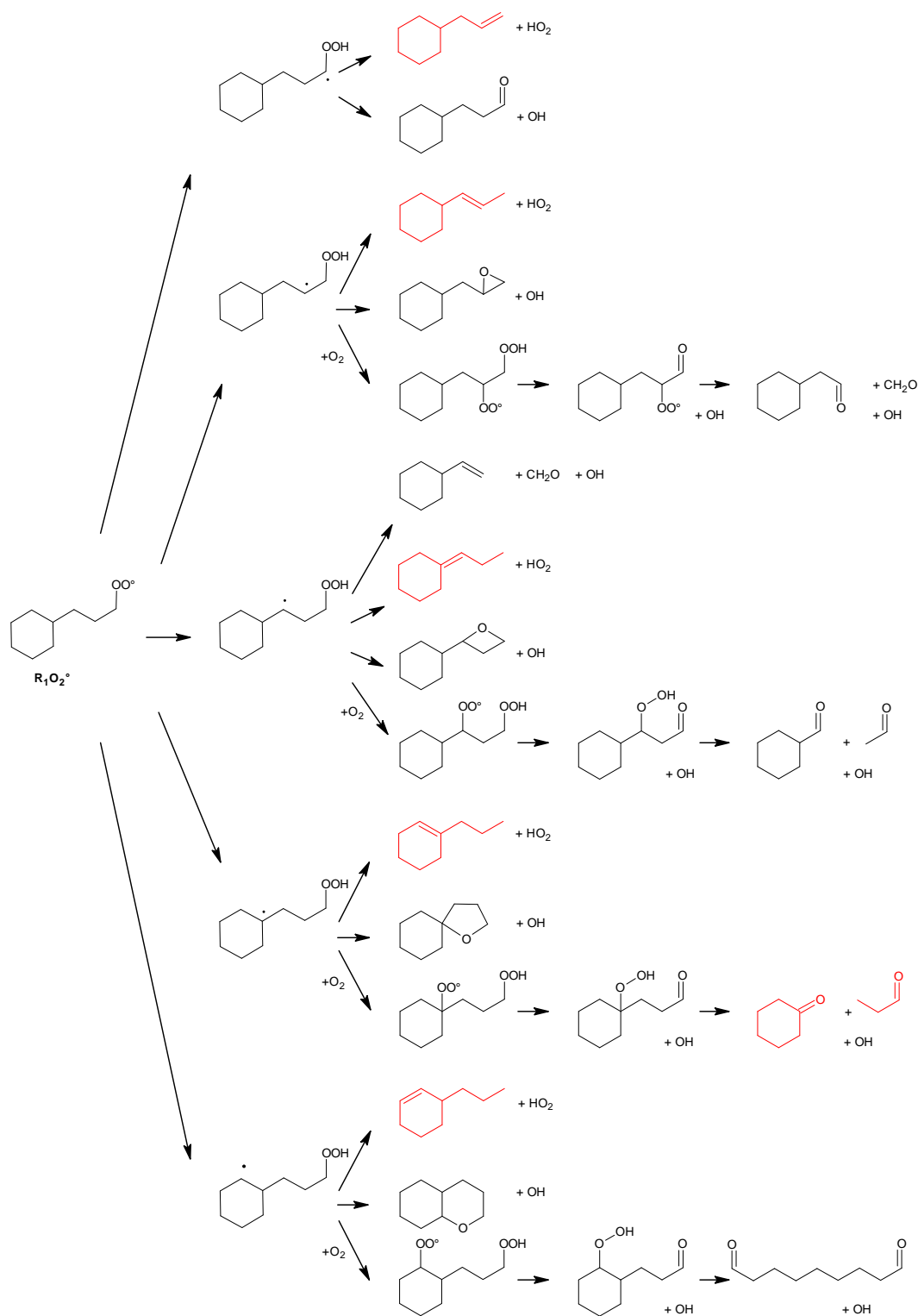
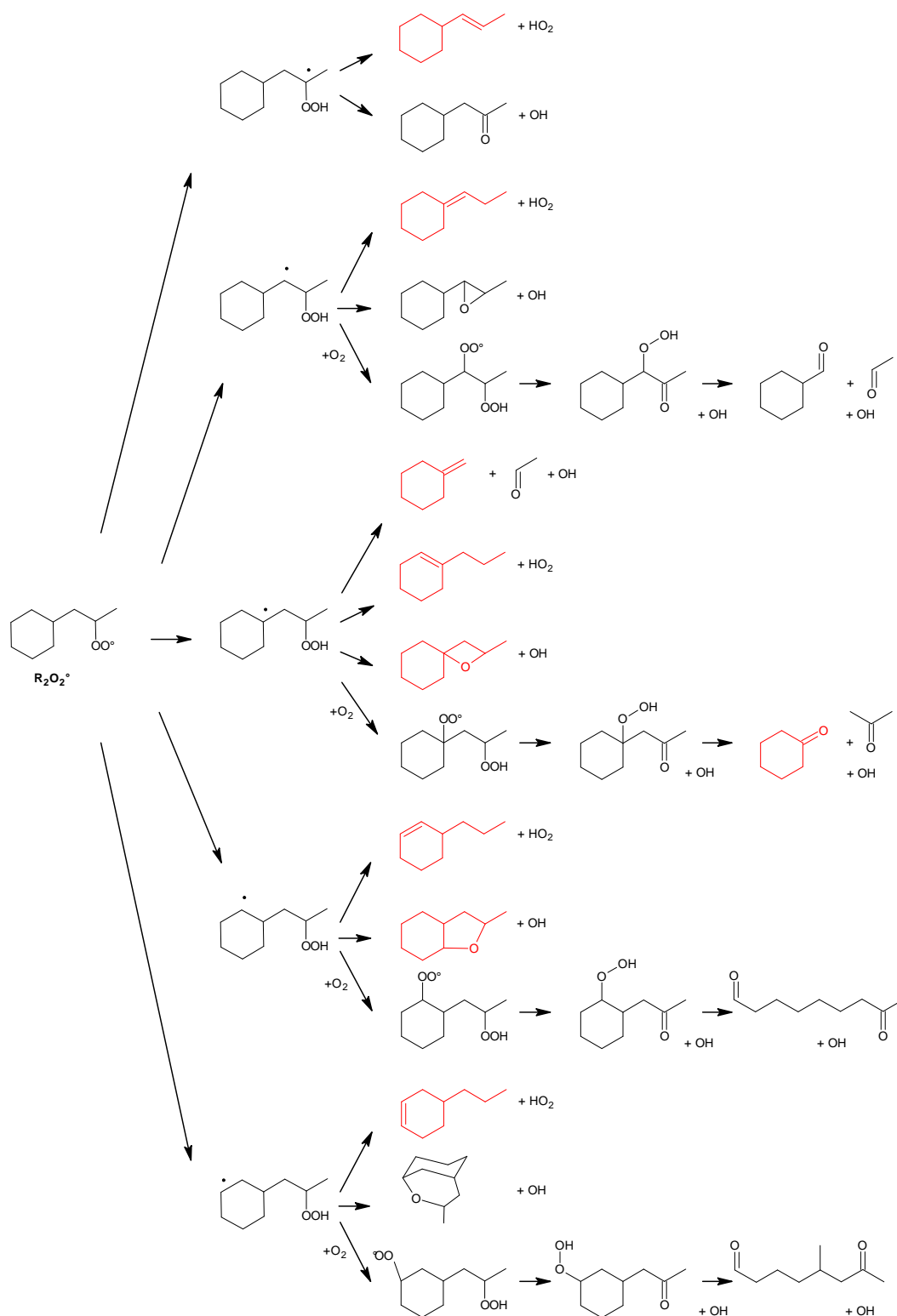


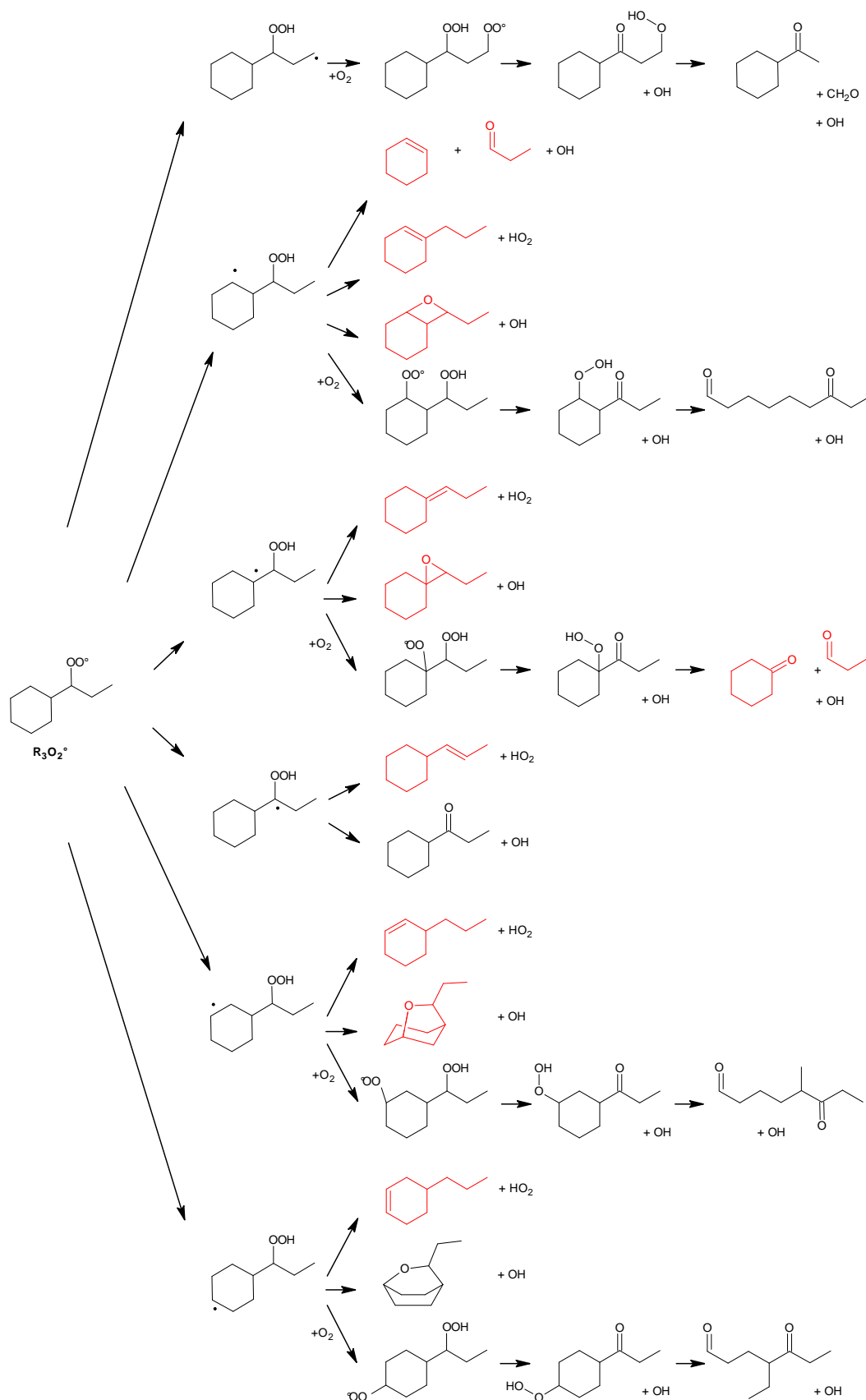
FIG. 3.42 – Transfert interne d’hydrogène de type $(1,7)$ dans le cas du n -propylcyclohexane.

Afin de ne pas surcharger les schémas réactionnels, nous n’avons pas écrit plus de quatre réactions possibles pour chaque radical $\bullet QOOH$. Pour cela, seule la formation d’un des deux alcènes conjugués possibles a été reportée, en prenant soin de vérifier si tous les alcènes étaient présents dans les schémas. Si les produits d’une réaction étaient déjà formés via la réaction d’un autre radical $R_iO_2\bullet$, celle-ci n’a pas été mentionnée sur le schéma réactionnel considéré.

Nous avons indiqué en rouge sur les Figures 3.43 à 3.51, les produits identifiés lors de nos analyses. Nous retrouvons une grande partie des alcènes conjugués obtenus à partir du n -propylcyclohexane et quelques hétérocycles oxygénés. L’addition d’oxygène sur les radicaux $\bullet QOOH$ peut mener à la formation de dialdéhydes ou de dicétones, composés que nous n’avons pas identifiés lors de nos expérimentations.

FIG. 3.43 – Réactions du radical $R_1O_2^\bullet$ lors de l'oxydation du *n*-propylcyclohexane.

FIG. 3.44 – Réactions du radical $R_2O_2^\bullet$ lors de l'oxydation du *n*-propylcyclohexane.

FIG. 3.45 – Réactions du radical $R_3O_2^\bullet$ lors de l'oxydation du *n*-propylcyclohexane.

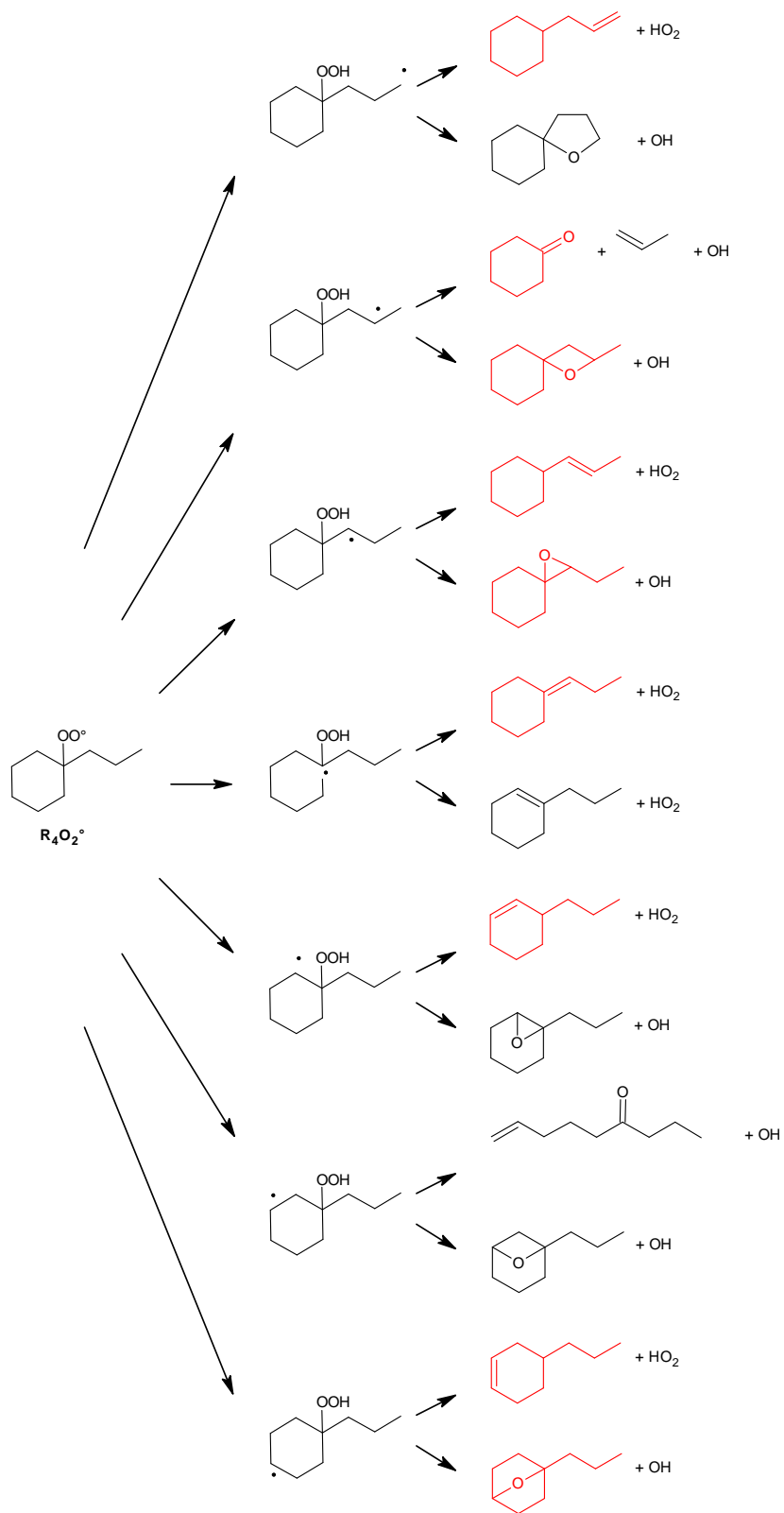
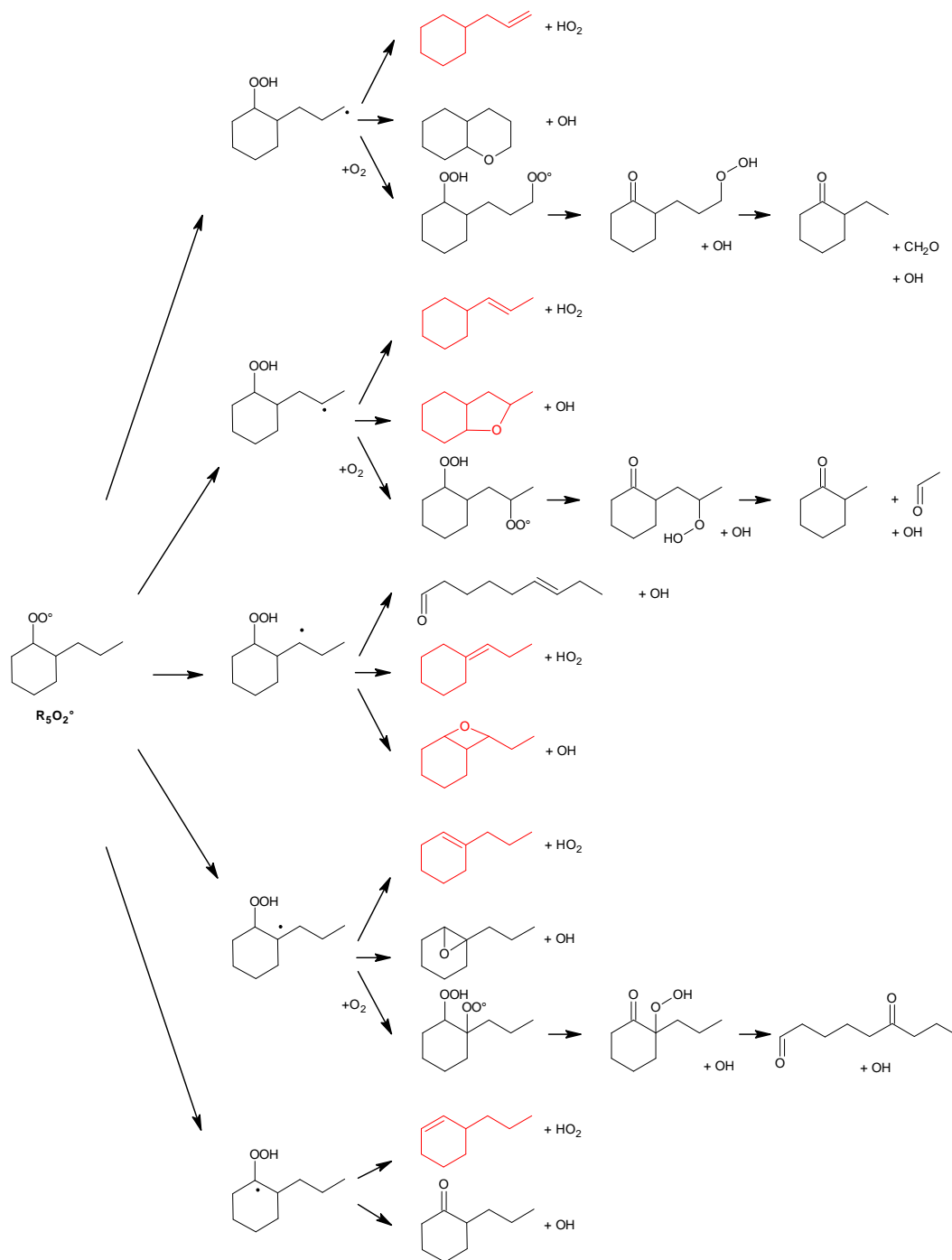
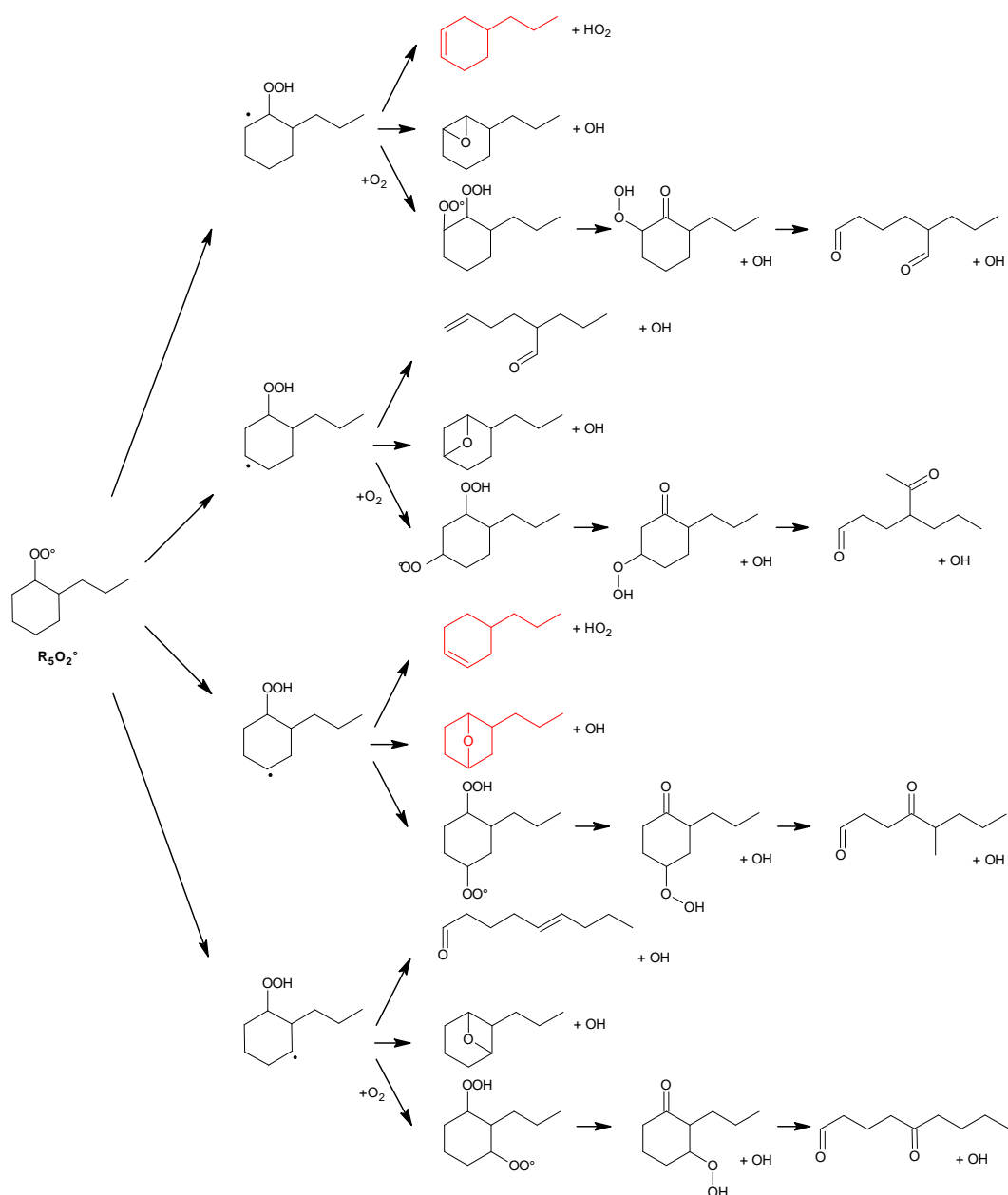
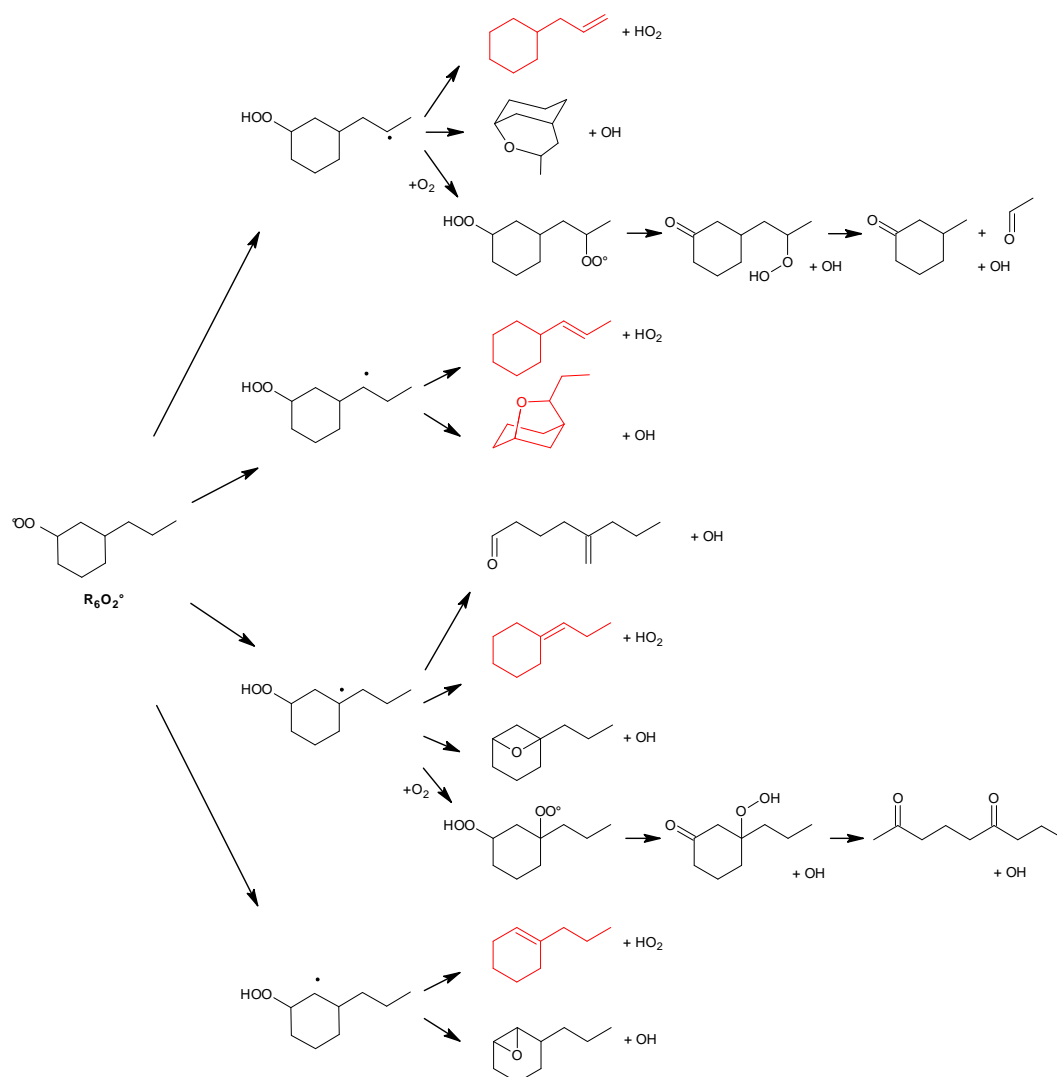
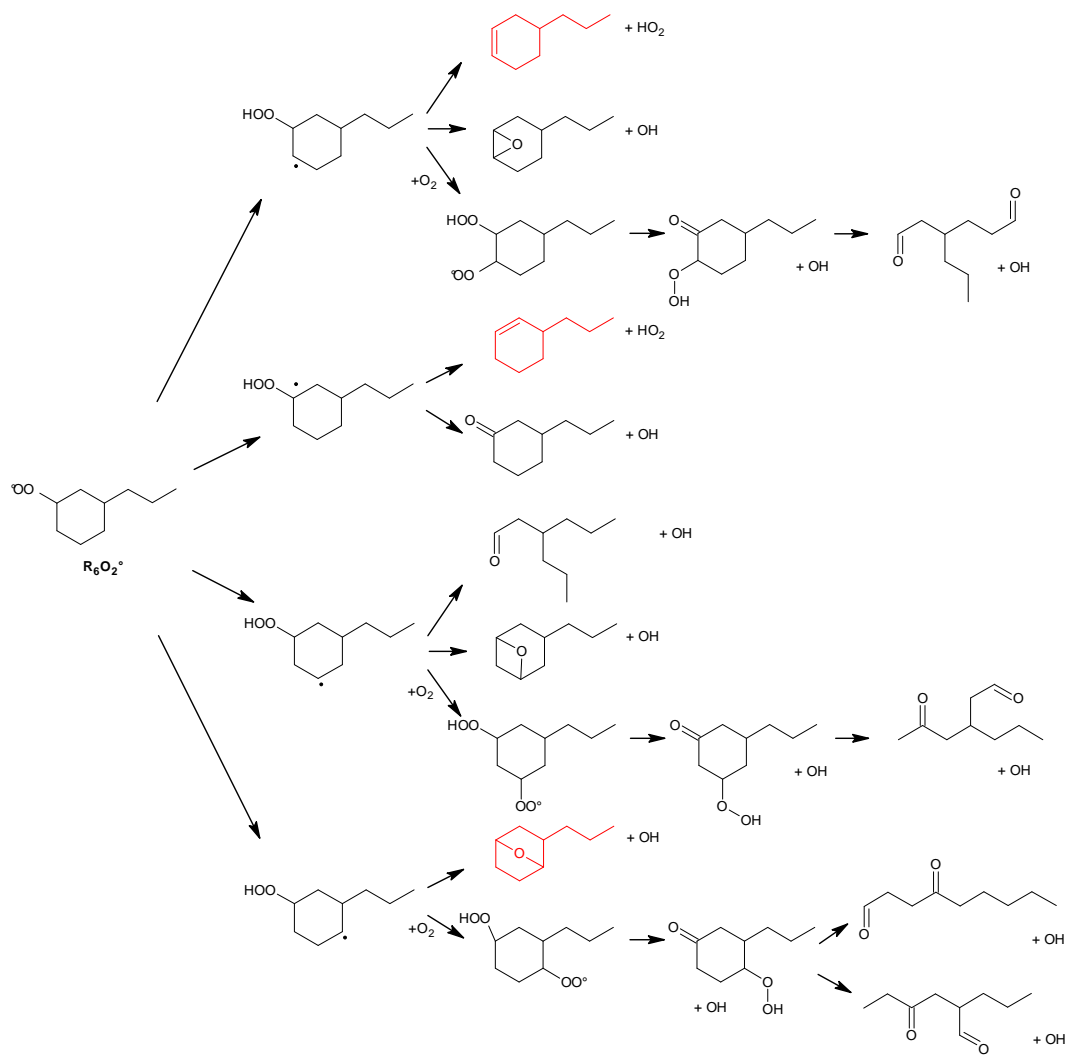


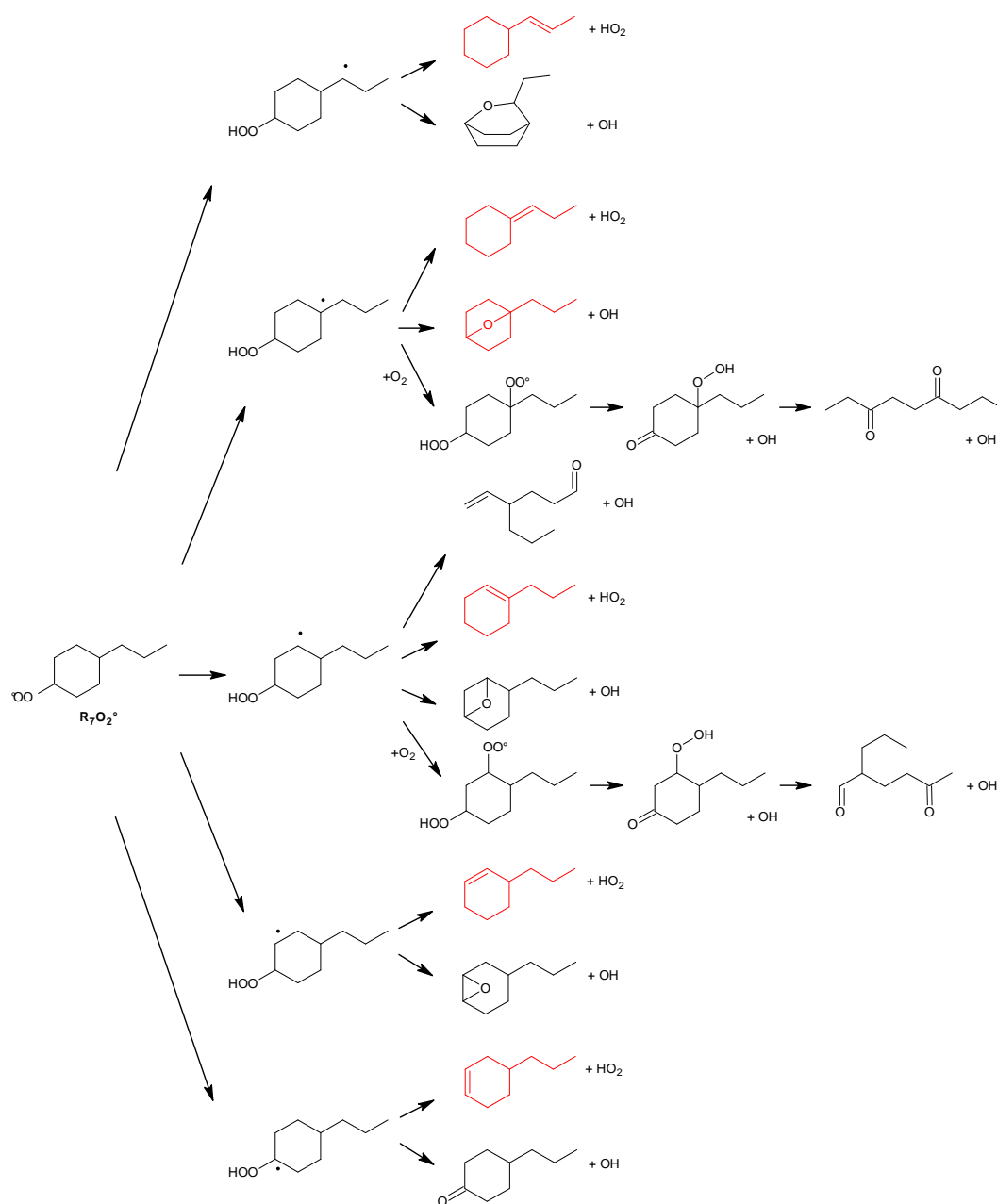
FIG. 3.46 – Réactions du radical $R_4O_2^\bullet$ lors de l'oxydation du *n*-propylcyclohexane.

FIG. 3.47 – Réactions du radical $R_5O_2^\bullet$ lors de l'oxydation du *n*-propylcyclohexane (1/2).

FIG. 3.48 – Réactions du radical $R_5O_2^\bullet$ lors de l'oxydation du *n*-propylcyclohexane (2/2).

FIG. 3.49 – Réactions du radical $R_6O_2^\bullet$ lors de l'oxydation du *n*-propylcyclohexane (1/2).

FIG. 3.50 – Réactions du radical $R_6O_2^\bullet$ lors de l'oxydation du *n*-propylcyclohexane (2/2).

FIG. 3.51 – Réactions du radical $R_7O_2^\bullet$ lors de l'oxydation du *n*-propylcyclohexane.

3.6 Schéma d'oxydation de basse température du *n*-décane

Comme précédemment pour le *n*-butylbenzène et le *n*-propylcyclohexane, nous avons élaboré un schéma d'oxydation de basse température du *n*-décane. Les atomes de carbone ont été numérotés comme cela est illustré sur la Figure 3.52.

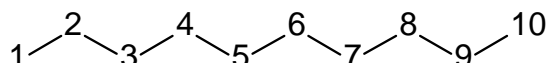


FIG. 3.52 – Numérotation des atomes de carbone du *n*-décane.

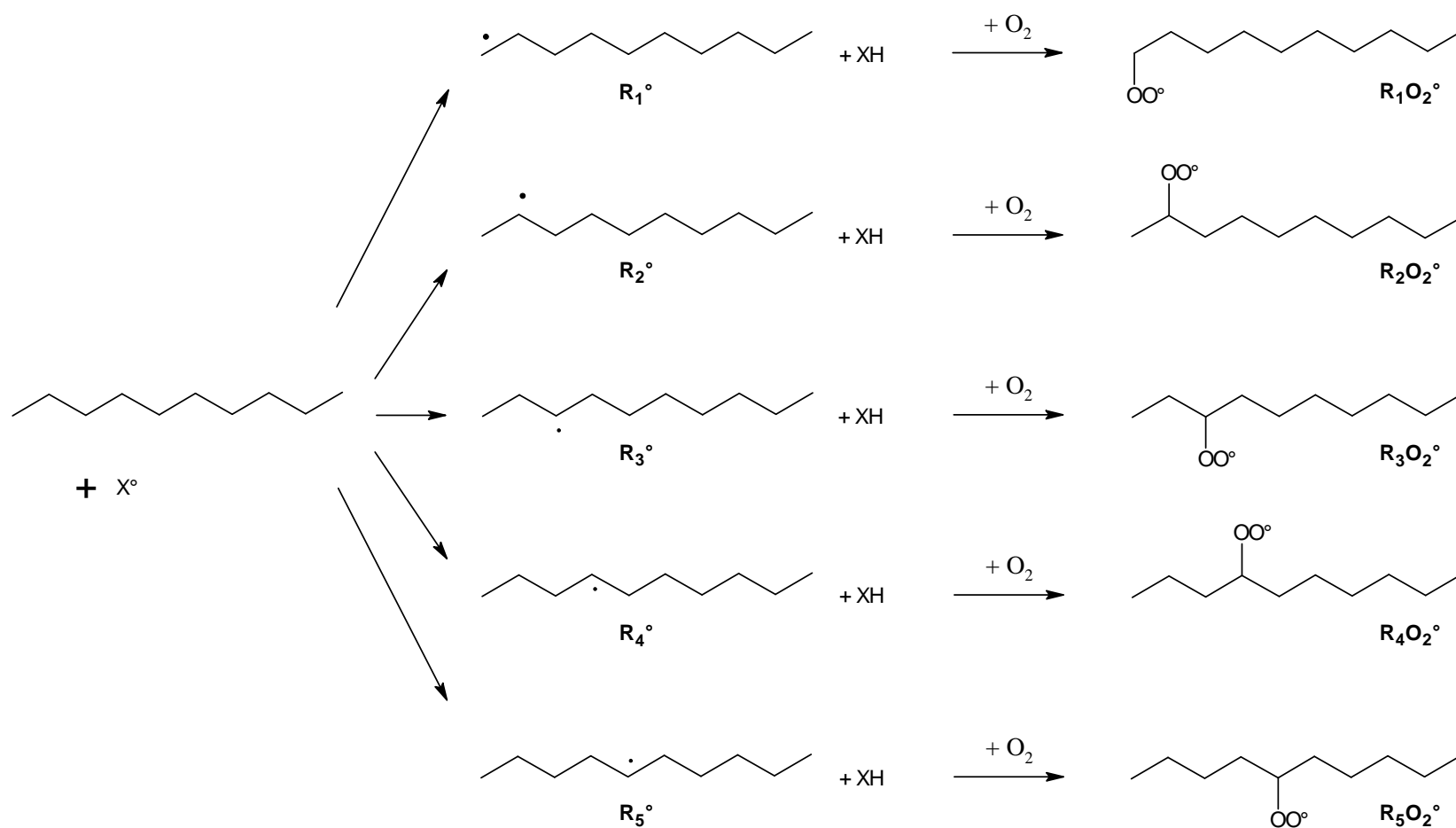
Nous avons raisonné de la même façon, à savoir que l'arrachement d'hydrogène par un radical sur la molécule du *n*-décane produit cette fois-ci cinq radicaux de R_1^\bullet à R_5^\bullet . Chacun des radicaux R_i^\bullet additionne l'oxygène pour aboutir à la formation de cinq radicaux peroxydes de $R_1O_2^\bullet$ à $R_5O_2^\bullet$, comme le montre la Figure 3.53.

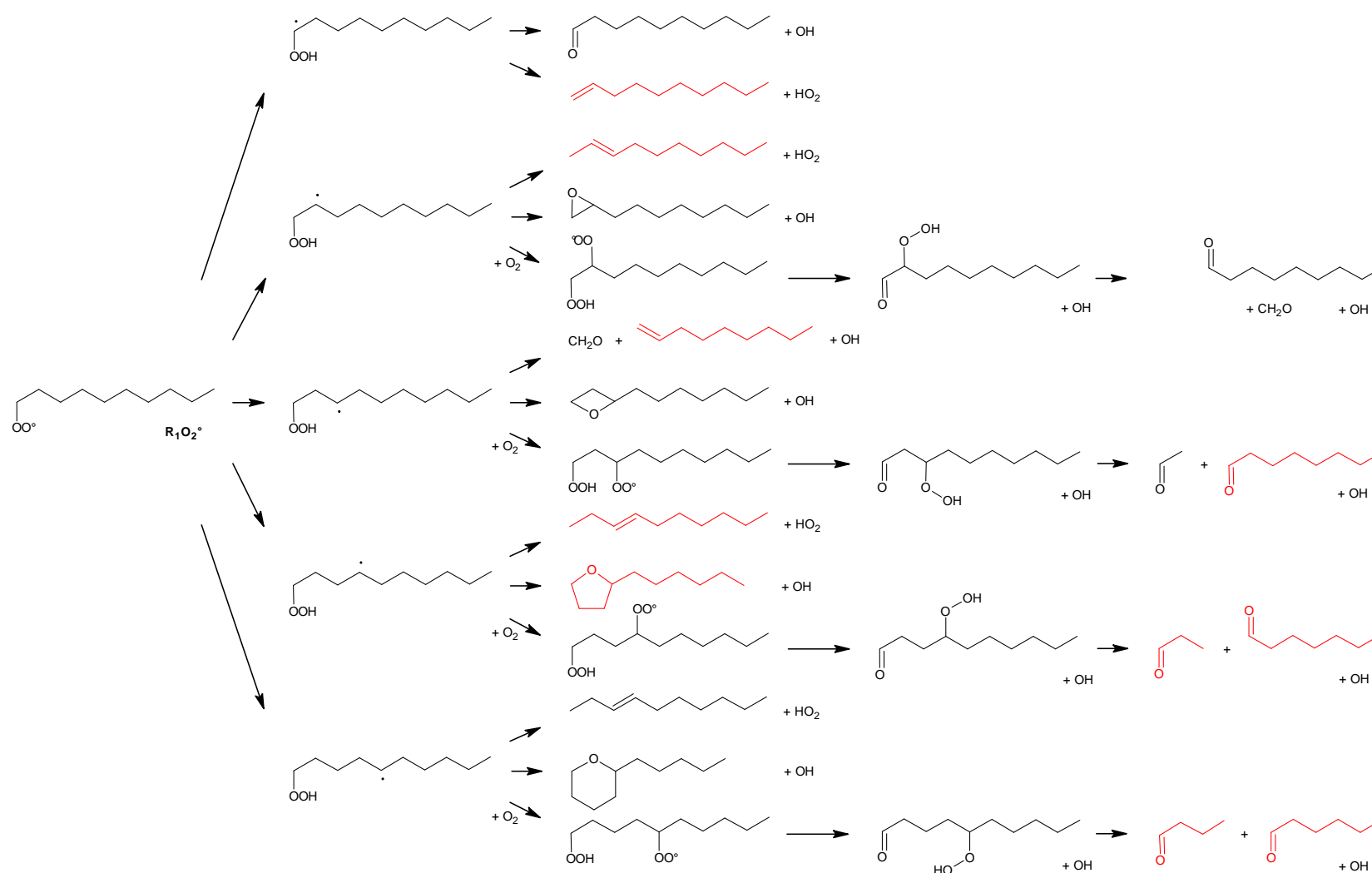
Les Figures 3.54 à 3.58 présentent les différentes voies réactionnelles envisagées pour chaque radical $R_iO_2^\bullet$. Après transfert interne d'hydrogène, nous avons formation de radicaux hydroperoxydes de type $^\bullet QOOH$. Ces derniers réagissent de la même manière que pour le *n*-propylcyclohexane, ruptures de liaisons $O - O$, $C - O$ ou $C - C$, ou addition d'oxygène, réactions que nous avons détaillées plus haut.

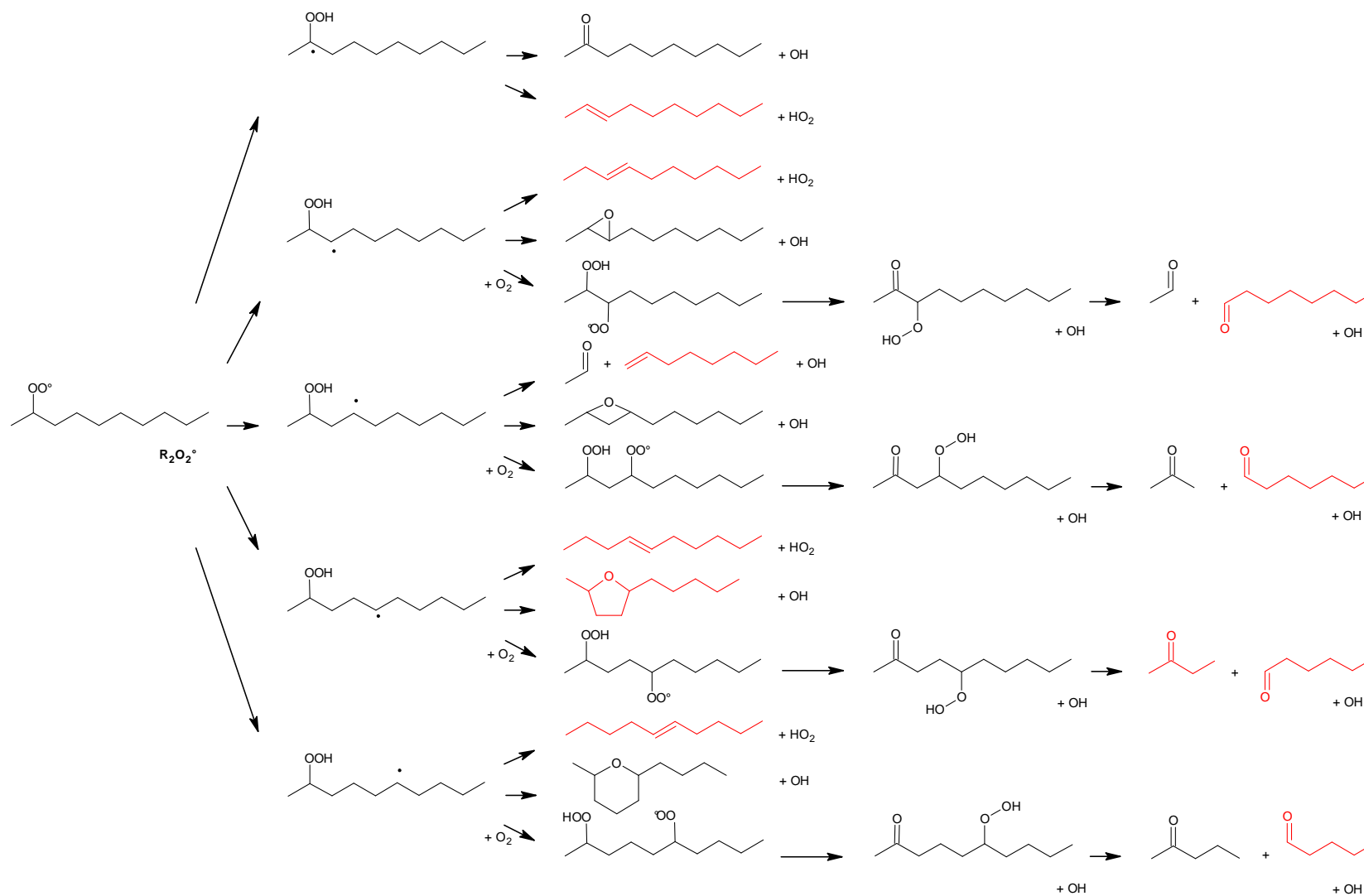
Par souci de clarté, nous avons limité les transferts d'hydrogène de type (1,*n*), avec $n = 3, 4, 5, 6$ ou 7 . Le numéro 1 correspond à l'oxygène radicalaire et n au carbone sur lequel l'hydrogène est arraché. Il est important de préciser ici que le numéro n n'est en aucun cas rattaché à la numérotation des atomes de carbone établie sur la Figure 3.52. Le transfert d'hydrogène peut également se caractériser par la taille de l'état de transition cyclique (noté ETC) impliqué. Dans le cas où $n = 7$, on aura un ETC à 8 centres et on admet généralement que les transferts ne dépassent pas des ETC à plus de 8 centres.

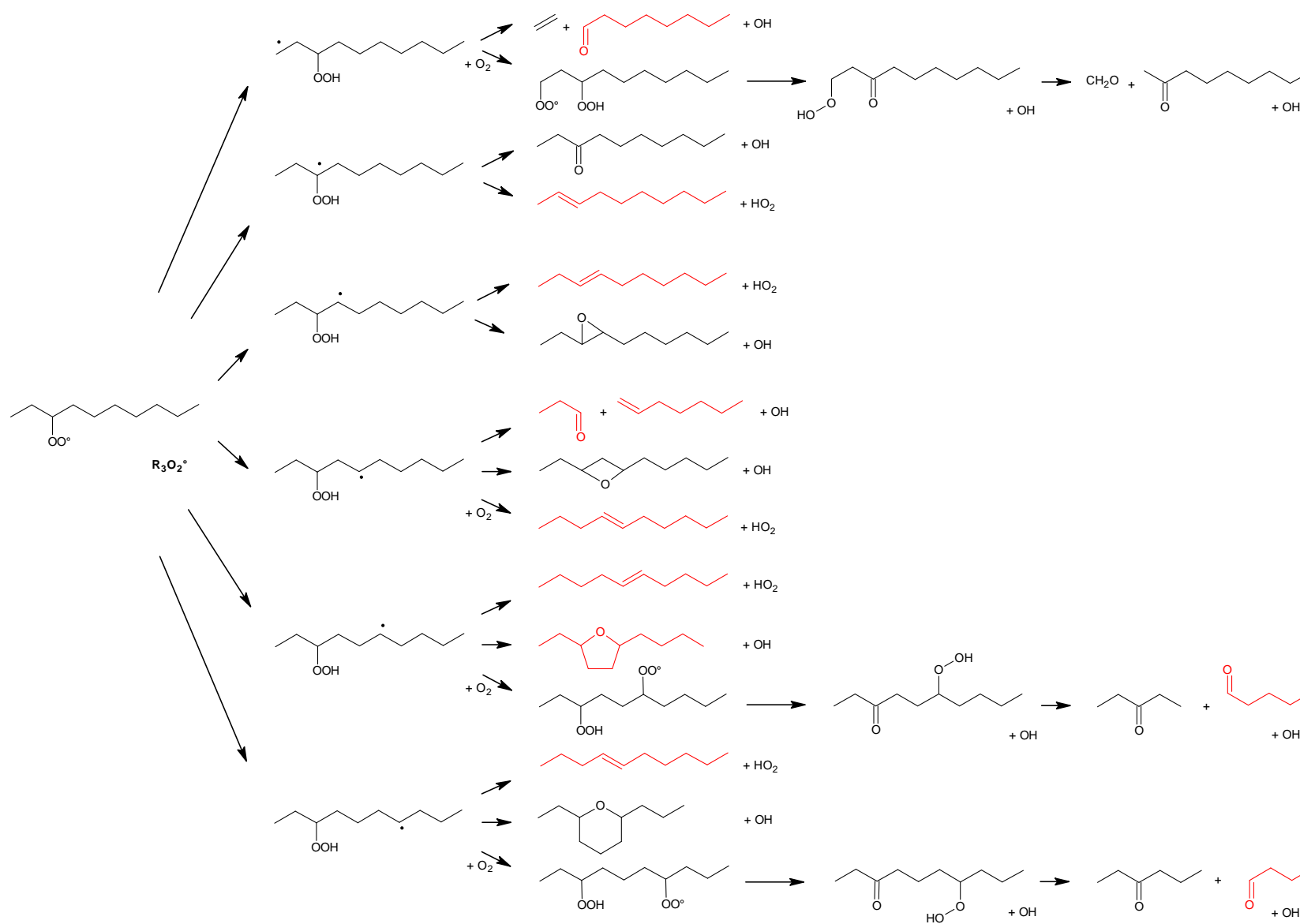
De plus, seule la formation d'un des deux alcènes conjugués possibles du *n*-décane a été reportée pour chaque radical $^\bullet QOOH$, et nous n'avons pas reporté les réactions déjà existantes pour la formation des produits minoritaires.

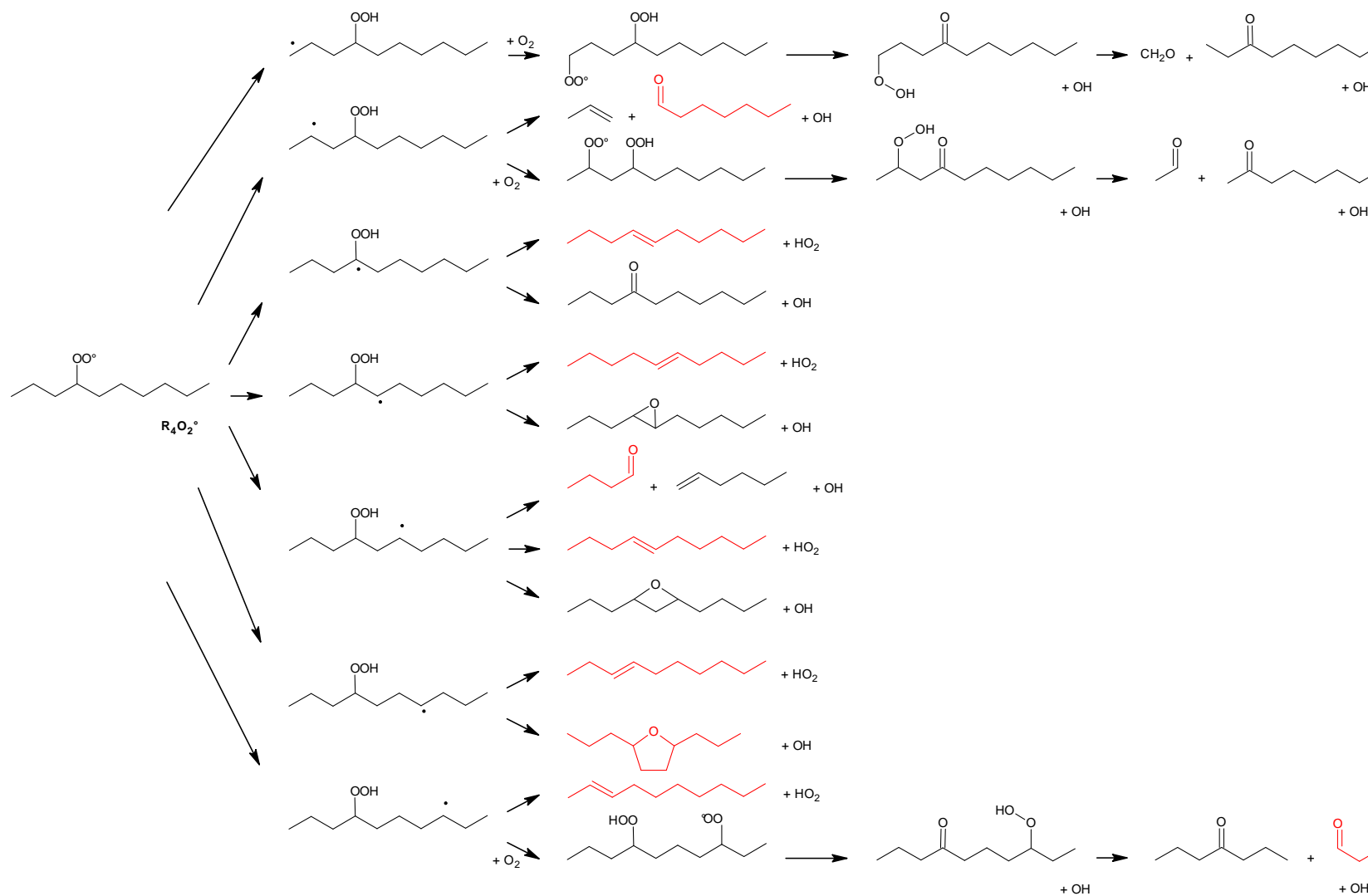
Là encore, nous avons indiqué en rouge sur les Figures 3.54 à 3.58, les produits identifiés lors de nos analyses. Nous remarquons que tous les alcènes conjugués du *n*-décane et tous les tétrahydrofurannes substitués ont été identifiés, ainsi que quelques alcènes inférieurs comme le 1-heptène, le 1-octène et le 1-nonène, produits issus de réactions de β -scission.

FIG. 3.53 – Formation des radicaux $R_iO_2^\bullet$ lors de l'oxydation du *n*-décane.

FIG. 3.54 – Réactions du radical $R_1O_2^\bullet$ lors de l'oxydation du *n*-décane.

FIG. 3.55 – Réactions du radical $R_2O_2^\bullet$ lors de l'oxydation du *n*-décane.

FIG. 3.56 – Réactions du radical $R_3O_2^\bullet$ lors de l'oxydation du *n*-décane.

FIG. 3.57 – Réactions du radical $R_4O_2^\bullet$ lors de l'oxydation du *n*-décane.

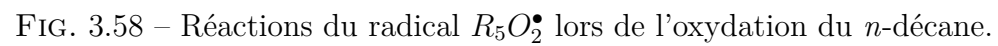


FIG. 3.58 – Réactions du radical $R_5O_2^\bullet$ lors de l'oxydation du n -décane.

Chapitre 4

Travaux de modélisation

4.1 Introduction et rappels des objectifs de modélisation

Un des objectifs initiaux de ce programme consistait à modéliser les résultats expérimentaux obtenus à l'aide des différents réacteurs utilisés au sein des laboratoires impliqués dans cette action de recherche. Le présent chapitre résume les activités de recherche sur la modélisation des trois molécules modèles choisies. Il est important de noter que ce travail résulte d'une collaboration entre les différents partenaires du projet, le DCPR de Nancy, ICARE d'Orléans et le PC2A de Lille.

Dans un premier temps, nous décrirons les outils de calculs utilisés au cours des travaux de modélisation : le *package* CHEMKIN qui est destiné aux calculs en conditions de réacteur idéal, l'outil Engine 0D qui est plus orienté vers les applications moteurs, et le système EXGAS également destiné aux calculs en conditions de réacteur idéal. Par la suite, nous verrons comment nous sommes parvenus à modéliser l'oxydation du *n*-butylbenzène, en essayant d'apporter quelques améliorations aux calculs futurs. La modélisation de l'oxydation du *n*-décane a ensuite été menée au DCPR en tenant compte de la recirculation des gaz brûlés, également appelée EGR¹, qui constitue un moyen de réduction des émissions polluantes et du cliquetis en combustion HCCI. Enfin, dans la dernière partie des travaux de modélisation, nous détaillerons les calculs effectués en "conditions moteurs" chez PSA Peugeot Citroën. Nous verrons les avantages et inconvénients des différents calculs et établirons le bilan de ces travaux.

4.2 Méthodologie et outils de calculs

4.2.1 Les systèmes et outils de calculs

La modélisation nécessite un code de calcul pour résoudre numériquement des systèmes d'équations différentielles. L'objectif est de décrire l'évolution d'un système réactif gazeux à partir d'un ensemble de données cinétiques et thermodynamiques initiales. Au

¹EGR : Exhaust Gas Recirculation

cours de ce travail, nous avons utilisé trois outils de calculs différents afin de dégager les informations nécessaires.

Le *package* CHEMKIN

Dans cet outil, Le code de calcul est SENKIN de la bibliothèque de programmes CHEMKIN-II développé par Kee *et al.* (1989) aux Sandia National Laboratories, à Livermore aux Etats Unis. La Figure 4.1 présente l'environnement CHEMKIN-II et le code de calcul SENKIN utilisé au PC2A.

Les calculs sont effectués dans les conditions d'un réacteur strictement adiabatique et ne s'appliquent en toute rigueur qu'au cœur adiabatique de la MCR. Si le délai d'auto-inflammation est relativement long (quelques centaines de ms), comme c'est le cas dans certaines de nos expériences menées en machine à compression rapide, les pertes thermiques aux parois peuvent réduire le cœur adiabatique jusqu'à sa disparition totale. A ce moment, le modèle adiabatique n'est plus adapté. C'est pourquoi lors des travaux ultérieurs, nous avons introduit un coefficient de pertes thermiques déterminé à l'aide de mélange non-réactifs.

Nous avons été amenés à utiliser CHEMKIN-IV qui est une version améliorée du programme CHEMKIN-II utilisé couramment, et qui nécessite l'acquisition d'une licence d'utilisation. CHEMKIN-IV est doté d'une interface facile d'utilisation qui ne nécessite aucune connaissance en programmation ou langage UNIX. A chaque réacteur chimique correspond une icône graphique que l'on peut paramétrer à souhait. Quand le processeur est parvenu à compiler le mécanisme détaillé et le fichier thermodynamique qui lui est associé, l'utilisateur peut créer ses fichiers d'entrée en détaillant les propriétés physiques du réacteur, les espèces mises en jeu, les données relatives au solveur (temps final, pas de temps, tolérance,...), ainsi que les données récupérées en sortie (fractions molaires d'espèces, délais d'auto-inflammation, analyses de sensibilité,...). CHEMKIN-IV possède l'avantage de pouvoir traiter les fichiers de sortie directement à la fin du calcul, via un module de post-traitement très performant. L'utilisateur a accès à une interface graphique dans laquelle il peut tracer les courbes de résultats qu'il souhaite (profils de pression, de concentrations d'espèces en fonction de variables comme la température, la richesse,...).

L'outil Engine 0D

Cet outil a été conçu sur la base du *package* CHEMKIN-II, et est utilisé au sein de la société PSA Peugeot Citroën. Engine 0D est utilisé sous environnement UNIX, nécessite des fichiers sources en langage fortran, et exige un minimum de connaissances dans ces domaines. Les potentiels de calculs de cet outil sont orientés vers les applications moteurs, avec possibilité d'effectuer des calculs en conditions adiabatiques comme c'est le cas pour CHEMKIN-II, mais l'utilisateur peut également ajouter une phase de compression, des pertes thermiques aux parois, et également la recirculation des gaz brûlés au sein du réacteur. Les fichiers de sortie doivent être post-traités par le modélisateur via un programme qu'il aura lui-même écrit et compilé.

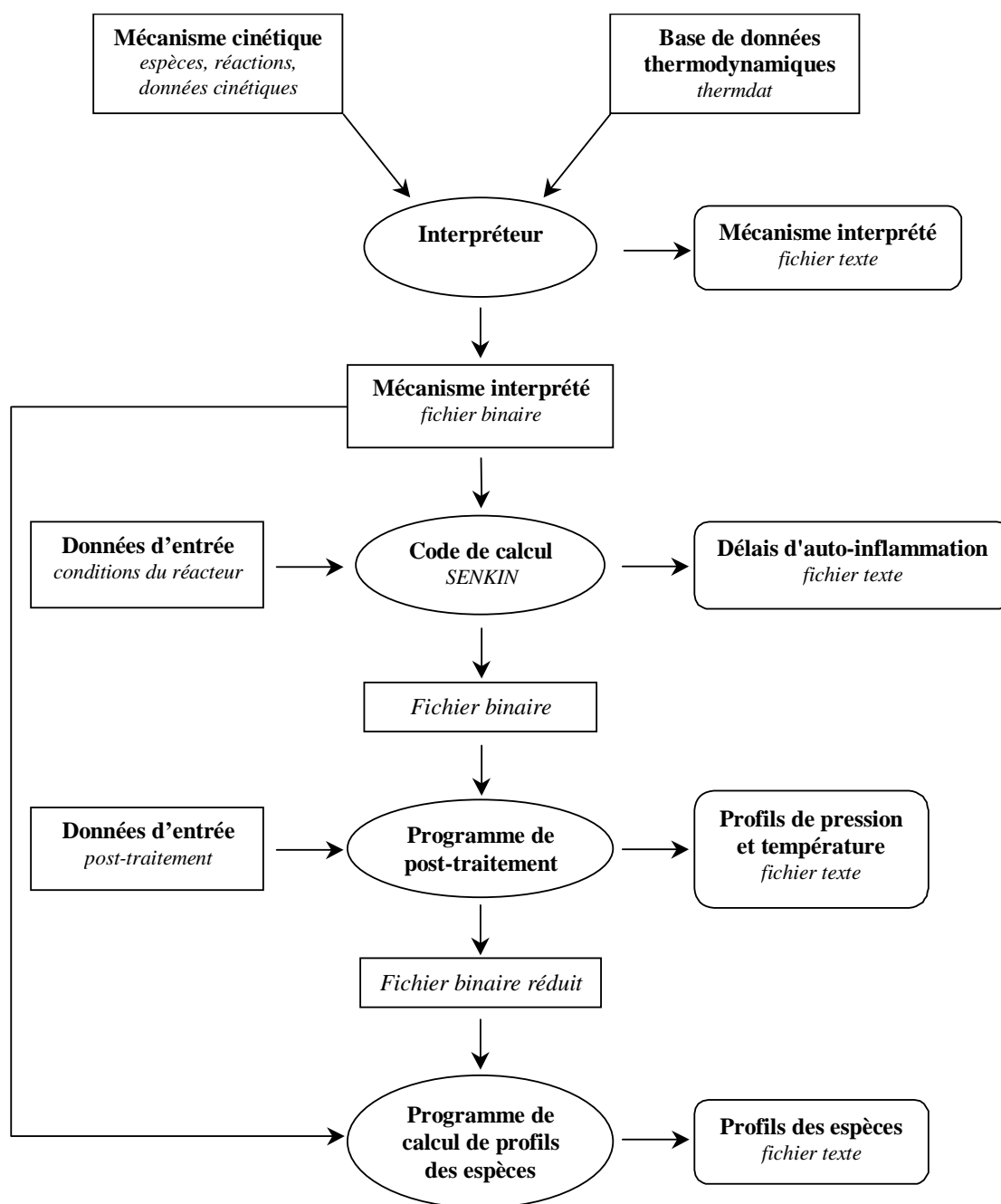


FIG. 4.1 – L'environnement de calcul CHEMKIN-II.

Le système EXGAS

L'équipe Cinétique Radicalaire du DCPR utilise le générateur de mécanisme EXGAS pour développer les mécanismes cinétiques détaillés d'oxydation des hydrocarbures. Une description complète de cet outil peut être trouvée dans la publication de Warth *et al.* (1998). Des modifications significatives ont récemment été apportées au système, en particulier au mécanisme secondaire (Biet *et al.*, 2008), cependant nous rappellerons ici les principaux éléments. Le système EXGAS est composé de trois parties principales :

- La première partie est constituée d'**une base de réactions dite C_0 - C_2** qui comprend toutes les réactions impliquant les radicaux ou les molécules contenant moins de trois atomes de carbone. Les données cinétiques de cette base de réactions sont tirées de la littérature. Il est important de noter que les constantes de réactions dépendantes de la pression selon le formalisme de Troe sont également prises en compte.
- **Un générateur de mécanisme primaire** dans lequel ne sont considérés que les radicaux formés dans ce mécanisme ainsi que ceux provenant de la base C_0 - C_2 , les réactifs initiaux et l'oxygène. Ce mécanisme comprend des réactions élémentaires d'oxydation des alcanes : décompositions uni- et bimoléculaires, décomposition et oxydation des radicaux alkyles, addition d'oxygène sur les radicaux alkyles et hydroperoxyalkyles, des réactions d'isomérisation, de formation d'éthers cycliques, mais également des réactions de métathèses impliquant l'arrachage sur le réactif de départ d'un atome H par un radical, et enfin des réactions de terminaison. Les produits primaires stables formés sont globalisés, c'est à dire que les différents isomères de même formule brute et possédant les mêmes groupements fonctionnels sont écrits sous une formule unique, afin de limiter la taille du mécanisme en nombre de réactions et d'espèces.
- **Un générateur de mécanisme secondaire** de consommation des produits primaires constitue le troisième ensemble du système EXGAS. Les réactions mises en jeu sont dites "globales" et regroupent une succession d'étapes élémentaires dégradant les produits primaires globalisés sous forme de petites espèces contenues dans la base C_0 - C_2 ou dans le mécanisme primaire. On considère que la vitesse de la réaction "globale" est celle du premier processus élémentaire mis en jeu.

L'architecture du système EXGAS est schématisée sur la Figure 4.2.

4.2.2 La base de données thermodynamiques

A chaque espèce déclarée dans le mécanisme cinétique, est attribué un ensemble de données thermodynamiques comme la capacité calorifique, l'enthalpie et l'entropie. Ces données sont calculées à partir de coefficients rédigés en formalisme de la NASA (Gordon et Mc Bride, 1971), compatible avec les différents outils de calculs utilisés. Pour chaque espèce il faut préciser : son nom, les différents atomes qui la composent, son état physique (bien qu'ici nous travaillons systématiquement en phase gazeuse), ainsi que trois valeurs de température : la température limite inférieure (T_{inf}), la température limite supérieure (T_{sup}) et la température moyenne (T_{moy}). Après avoir précisé ces informations, les données suivantes correspondent aux 14 coefficients a_i des polynômes. Les sept premiers coefficients

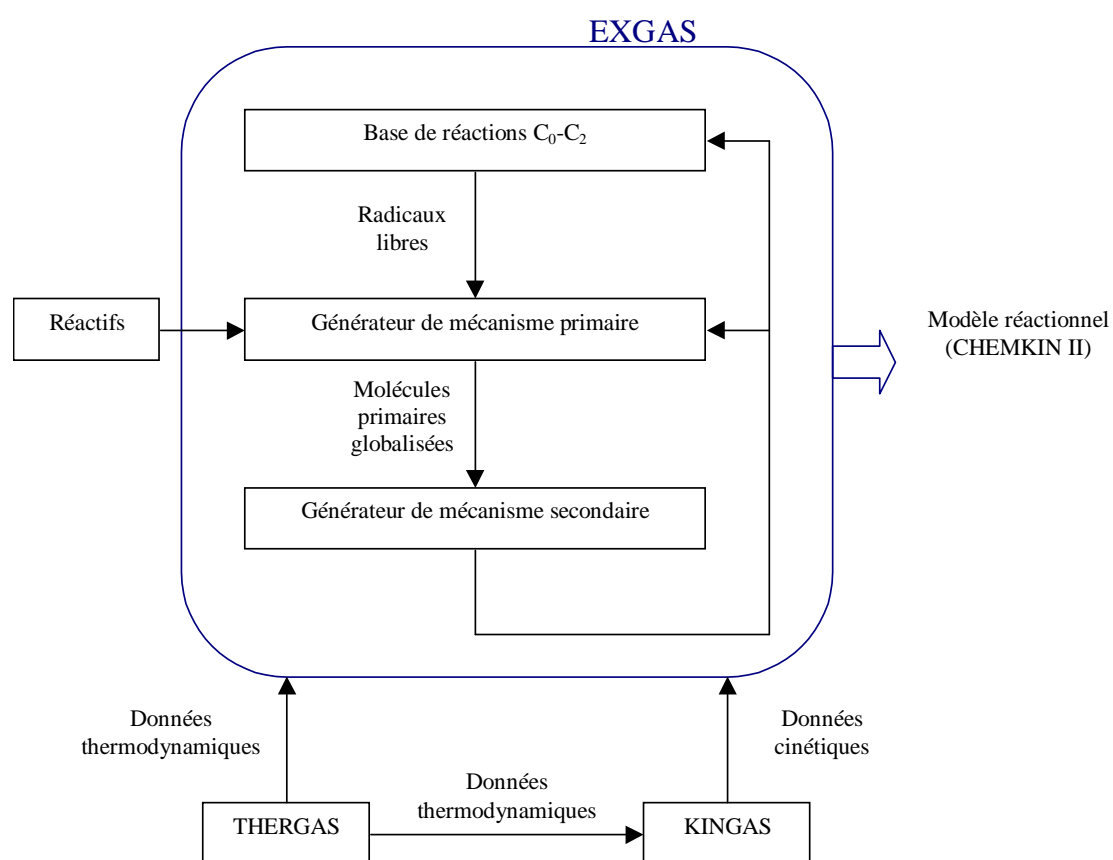


FIG. 4.2 – Architecture globale du système EXGAS.

sont utilisés pour le domaine de haute température ($T_{moy} < T < T_{sup}$), et les sept suivants pour le domaine de basse température ($T_{inf} < T < T_{moy}$).

Les polynômes du formalisme NASA permettant de calculer la capacité calorifique, l'enthalpie et l'entropie correspondent aux équations 4.1, 4.2 et 4.3 respectivement.

$$C_P = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4 \quad (4.1)$$

$$\frac{H}{RT} = a_1T + a_2\frac{T^2}{2} + a_3\frac{T^3}{3} + a_4\frac{T^4}{4} + a_5\frac{T^5}{5} + a_6 \quad (4.2)$$

$$\frac{S}{R} = a_1 \ln T + a_2T + a_3\frac{T^2}{2} + a_4\frac{T^3}{3} + a_5\frac{T^4}{4} + a_7 \quad (4.3)$$

Quand ils ne se trouvent pas dans la littérature, les coefficients a_i des polynômes sont calculés avec les logiciels THERM (Ritter, 1991), ou THERGAS (Muller *et al.*, 1996), dont le principe repose sur la théorie d'additivité des groupes de Benson (Benson, 1976). L'utilisation de ces logiciels est indispensable lorsqu'il s'agit de déterminer les propriétés thermodynamiques de radicaux.

4.2.3 Les données cinétiques

Un mécanisme thermocinétique est un ensemble de plusieurs centaines de réactions qui décrivent la réactivité d'un système. Les données cinétiques des réactions, dans le sens direct ou inverse, correspondent aux coefficients A , n et E_a de la relation d'Arrhenius, rappelée dans l'équation 4.4.

$$k = AT^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.4)$$

avec :

k : la constante de vitesse de la réaction (mêmes unités que A)

A : le facteur pré-exponentiel exprimé en s^{-1} pour une réaction monomoléculaire ou en $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$ pour une réaction bimoléculaire

T : la température en K

n : le facteur de puissance sur la température

E_a : l'énergie d'activation de la réaction exprimée en $cal.mol^{-1}$

R : la constante des gaz parfaits égale à $1,987 cal.K^{-1}.mol^{-1}$

Les données cinétiques non référencées dans la littérature sont estimées ou peuvent se calculer, notamment à l'aide du logiciel KINGAS qui a été décrit dans Boch-Michel (1995).

4.3 Modélisation de l'oxydation du *n*-butylbenzène

4.3.1 Premiers résultats de calculs

L'oxydation du *n*-butylbenzène a été modélisée à l'aide du *package* CHEMKIN-II en utilisant le modèle thermocinétique établi par Ribaucour *et al.* (2000). Ce modèle avait été

optimisé pour l'étude de l'oxydation de mélanges stœchiométriques *n*-butylbenzène/"air" en machine à compression rapide. Nos premiers résultats ont mis en évidence que le modèle reproduisait bien les délais d'auto-inflammation expérimentaux à $\phi = 0,5$ pour une charge initiale de 700 Torr (Figure 4.3), mais ne reproduisait que qualitativement l'effet de la charge lorsque la richesse diminuait à $\phi = 0,4$ et $0,3$ comme nous pouvons le voir sur les Figures 4.4 et 4.5.

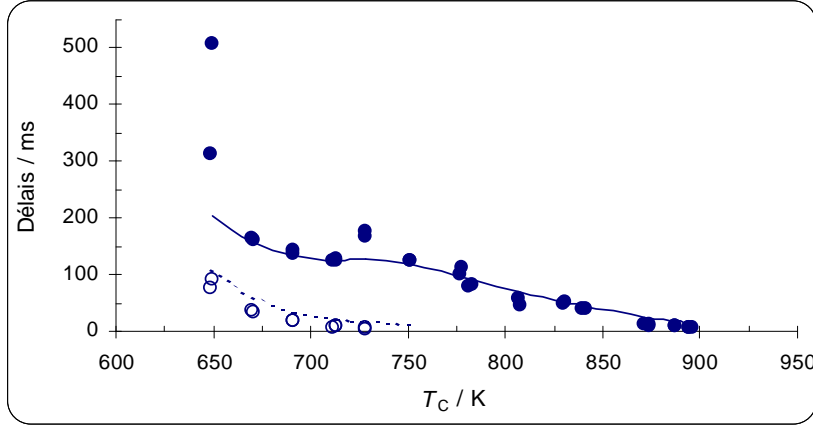


FIG. 4.3 – Evolution des délais de flamme froide et de flamme normale de mélanges *n*-butylbenzène/"air" en fonction de T_c . Expériences : symboles. Simulations à volume constant : lignes. $\phi = 0,5$, $P_0 = 700$ Torr et $[\text{inerte}]/[\text{O}_2] = 2,70$.

En raison de la longueur des délais d'auto-inflammation observés pour l'oxydation du *n*-butylbenzène, l'hypothèse généralement admise d'un cœur adiabatique qui se maintient après la compression ne peut plus être considérée comme raisonnable. Il a été décidé d'utiliser la correction proposée par Tanaka *et al.* (2003) pour tenir compte de l'influence des pertes thermiques sur l'évolution de la pression pendant le délai d'auto-inflammation. Cette correction ayant donné des résultats satisfaisants dans l'étude de l'auto-inflammation du gaz naturel en machine à compression rapide (Heyne *et al.*, 2008), nous l'avons testée pour modéliser l'oxydation du *n*-butylbenzène.

4.3.2 Prise en compte des pertes thermiques dans la machine à compression rapide

Dans leurs travaux en machine à compression rapide, Tanaka et ses collaborateurs tiennent compte des transferts de chaleur de la façon suivante : en fin de compression isentropique, le volume V du cœur est défini par un cylindre de rayon r et de hauteur h (Figure 4.6). Les pertes thermiques de l'enveloppe du cœur amènent un abaissement de la pression du cœur qui va être assimilé à une détente adiabatique, de telle sorte que le volume V va s'élargir dans toutes les directions d'une distance δ .

Le volume de cœur V_c est calculé par la relation 4.5. L'épaisseur de la couche d'expansion δ augmente avec le temps et avec le coefficient de diffusivité thermique α selon

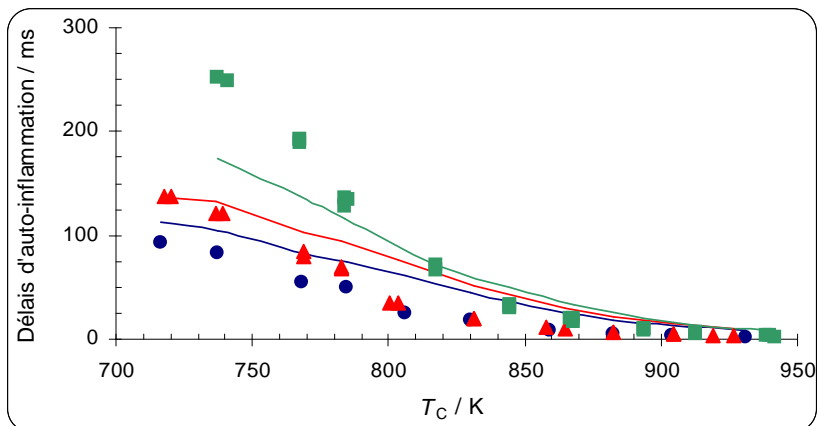


FIG. 4.4 – Evolution des délais d'auto-inflammation de mélanges n -butylbenzène/"air" en fonction de T_c . Expériences : symboles. Simulations à volume constant : lignes. $\phi = 0,4$, $P_0 = 700$ (carrés), 800 (triangles) et 900 (cercles) Torr, $[inerte]/[O_2] = 2,70$.

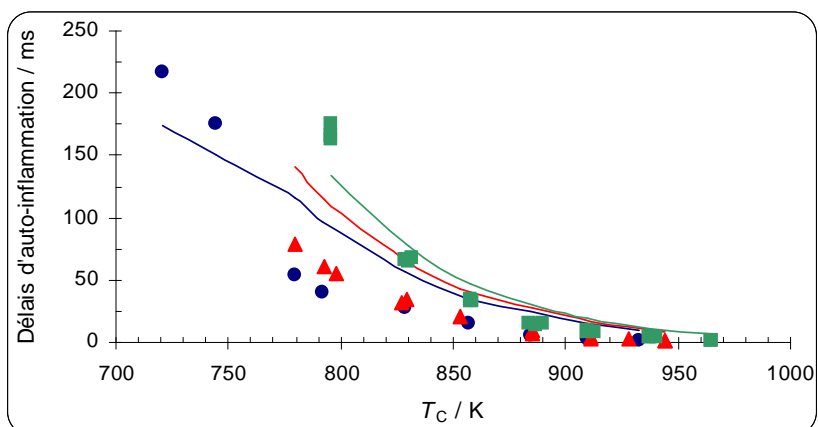
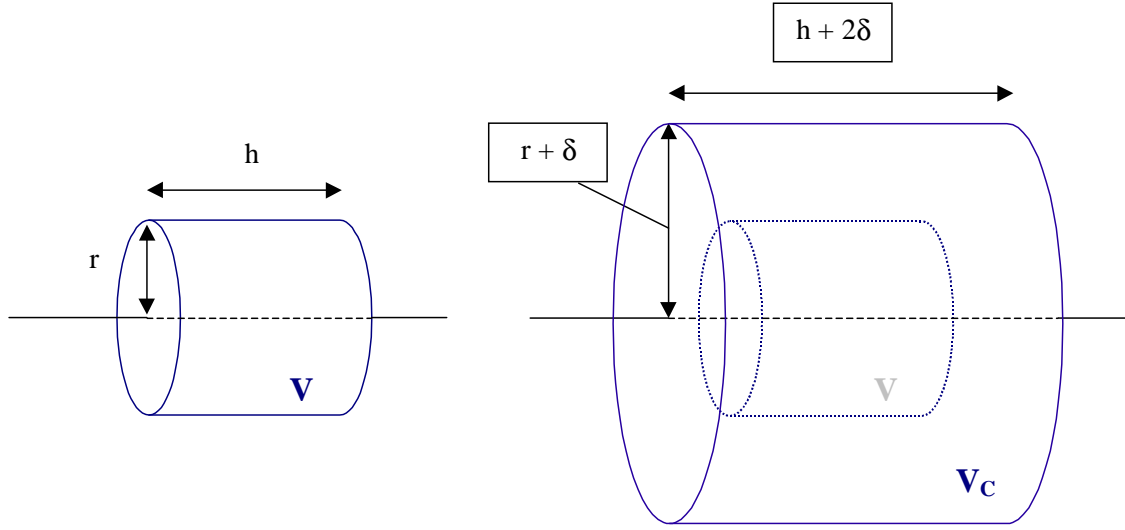


FIG. 4.5 – Evolution des délais d'auto-inflammation de mélanges n -butylbenzène/"air" en fonction de T_c . Expériences : symboles. Simulations à volume constant : lignes. $\phi = 0,3$, $P_0 = 700$ (carrés), 800 (triangles) et 900 (cercles) Torr, $[inerte]/[O_2] = 2,70$.

FIG. 4.6 – Modèle de pertes thermique selon Tanaka *et al.* (2003).

l'équation 4.6.

$$V_c = \pi(r + \delta)^2 \times (h + 2\delta) \quad (4.5)$$

$$\alpha = \frac{\delta^2}{t} \quad (4.6)$$

Ce coefficient α est déterminé à partir des profils de pression expérimentaux obtenus dans le cas de mélanges non réactifs hydrocarbure/inerte (exemple de la Figure 3.8).

La Figure 4.7 présente l'évolution des délais d'auto-inflammation et de flamme froide pour des mélanges *n*-butylbenzène/"air" de richesse $\phi = 0,5$. Le rapport $[\text{inerte}]/[\text{O}_2] = 2,70$ et la charge initialement introduite est de 700 Torr. Les symboles correspondent aux expériences, les traits noirs aux résultats de modélisation à volume constant, et les traits rouges correspondent aux nouveaux résultats de modélisation qui tiennent compte des pertes thermiques. D'une manière générale, l'amplitude et l'allure du coefficient négatif de température sont mieux reproduites mais les délais sont surestimés par rapport à l'expérience. Concernant l'évolution des délais de flamme froide, l'ajout de pertes thermiques perturbe complètement l'adéquation entre les résultats expérimentaux et la modélisation.

Le deuxième exemple, Figure 4.8, présente les résultats expérimentaux et de modélisation obtenus à richesse 0,4 pour une charge initiale de 700 Torr. Nous avons pu remarquer précédemment que le modèle d'oxydation de basse température du *n*-butylbenzène ne reproduisait que qualitativement les délais d'auto-inflammation à faible richesse. Les délais d'auto-inflammation étaient soit surestimés à haute température, soit sous-estimés à basse température. Après avoir pris en compte les pertes thermiques, l'évolution des délais d'auto-inflammation calculés n'est pas plus cohérente et cette fois-ci le modèle surestime les délais d'auto-inflammation sur toute la gamme de températures étudiée.

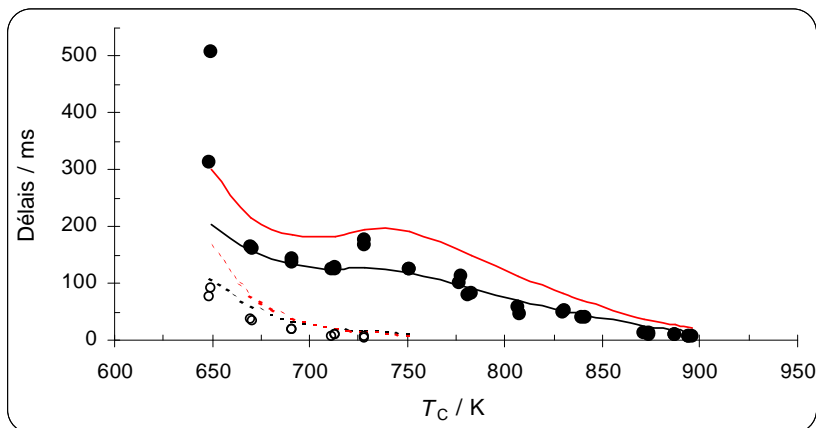


FIG. 4.7 – Evolution des délais d'auto-inflammation et de flamme froide de mélanges *n*-butylbenzène/"air" en fonction de T_c . Expériences : symboles. Simulations à volume constant : lignes noires. Simulations avec les pertes thermiques : lignes rouges. $\phi = 0,5$, $P_0 = 700$ Torr et $[\text{inerte}]/[O_2] = 2,70$.

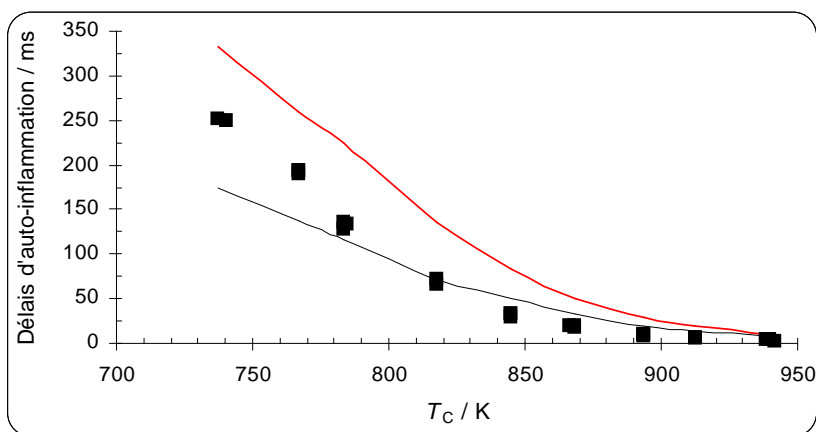


FIG. 4.8 – Evolution des délais d'auto-inflammation de mélanges *n*-butylbenzène/"air" en fonction de T_c . Expériences : symboles. Simulations à volume constant : lignes noires. Simulations avec les pertes thermiques : lignes rouges. $\phi = 0,4$, $P_0 = 700$ Torr et $[\text{inerte}]/[O_2] = 2,70$.

Le troisième exemple sur la Figure 4.9, présente les résultats expérimentaux et de modélisation obtenus à richesse 0,3 pour une charge initiale de 700 Torr. Les résultats de modélisation à volume constant étaient satisfaisants mais l'ajout de pertes thermiques a fortement augmenté les délais d'auto-inflammation pour $T_c \leq 900$ K.

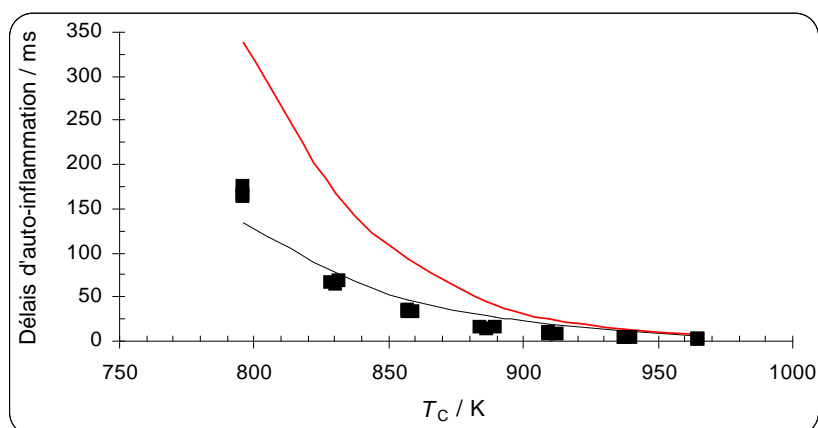


FIG. 4.9 – Evolution des délais d'auto-inflammation de mélanges *n*-butylbenzène/"air" en fonction de T_c . Expériences : symboles. Simulations à volume constant : lignes noires. Simulations avec les pertes thermiques : lignes rouges. $\phi = 0,3$, $P_0 = 700$ Torr et $[\text{inerte}]/[O_2] = 2,70$.

Les résultats présentés nous permettent de valider l'hypothèse selon laquelle l'existence de pertes thermiques perturbe l'adéquation entre résultats expérimentaux et calculés par le modèle adiabatique d'oxydation de basse température du *n*-butylbenzène. D'une manière générale, la correction apportée augmente les délais d'auto-inflammation notamment aux plus basses températures, mais elle n'améliore pas la reproduction des données globales par le modèle. La question de tenir compte ou non des pertes thermiques afin de simuler les délais obtenus en machine à compression rapide reste posée et des hypothèses supplémentaires sont sans doute nécessaires.

4.4 Modélisation de l'oxydation du *n*-décane et effet de l'EGR sur les délais d'auto-inflammation

Dans un premier temps, nous établirons une synthèse des divers travaux qui nous ont permis d'orienter notre démarche. Nous verrons par la suite les résultats obtenus et l'analyse de ces derniers. Il est important de noter que les travaux effectués ont pris en compte l'effet de la recirculation des gaz brûlés (EGR) qui a lieu dans le moteur HCCI. En accord avec les partenaires industriels soutenant ce projet, nous avons défini la composition précise de cet EGR. Nous verrons ainsi l'effet sur les délais d'auto-inflammation et de flamme froide de l'ajout de tel ou tel composé chimique dans notre système réactif.

4.4.1 Éléments bibliographiques sur l'effet cinétique de l'ajout d'EGR

Notre travail s'est en partie inspiré de la publication de Piperel *et al.* (2007). Dans celle-ci, les auteurs sont parvenus à déterminer la composition précise des gaz d'échappement d'un moteur de type HCCI, depuis la sortie du système, en passant par la ligne de recirculation des gaz brûlés (EGR), et jusqu'au niveau de la réinjection de ces gaz dans le moteur. Un système de piégeage des gaz couplé à une chaîne analytique performante a permis de déterminer le comportement des EGR en sortie d'un moteur HCCI. L'évolution de plusieurs composés a été suivie : les hydrocarbures imbrûlés (comprenant des hydrocarbures de C_1 à C_9 , 22 aldéhydes ou cétones), les oxydes d'azote, le CO , le CO_2 et l'oxygène. Dans leurs travaux, les auteurs ont également pu quantifier l'évolution de 14 hydrocarbures aromatiques polycycliques (de C_{10} à C_{16}). Il ressort de cette étude qu'aucune espèce ne semble disparaître le long du conduit d'EGR et que certains composés peuvent avoir un impact chimique possible non négligeable comme les NO_x , le CO , le CO_2 , l'oxygène, les hydrocarbures en C_1 - C_9 , les petits aldéhydes comme le formaldéhyde, l'acétaldéhyde ou le 2-propénal, et l'acétone. Ces conclusions nous serviront dans la suite de cette étude qui vise à déterminer l'effet chimique de certains de ces composés.

Les travaux de Anderlohr et ses collaborateurs (Anderlohr *et al.*, 2009) ont également été utiles à la compréhension de l'influence de l'EGR sur l'oxydation d'hydrocarbures. Dans ce travail est présentée l'étude expérimentale de l'impact d'additifs comme le NO , l'éthylène et le méthanol sur l'oxydation d'un carburant modèle *n*-heptane/toluène entre 550 et 1100 K en réacteur agité par jets-gazeux. Ces travaux ont abouti à l'élaboration d'un modèle thermocinétique détaillé de l'oxydation de ce carburant modèle, qui prend également en compte l'impact d'additifs (les composés étudiés expérimentalement, mais aussi l'éthane, le formaldéhyde et le CO). Cette étude met en évidence le fait que la présence de NO peut influencer fortement les profils d'espèces obtenus en réacteur agité. En effet, l'addition de NO réduit la formation d'éthylène, d'éthane, de CO et de H_2 au-dessus 900 K et augmente celle de CO_2 et de H_2O . L'ajout d'éthylène et de méthanol semble avoir peu d'effet sur l'oxydation du carburant modèle en question. De plus, il est démontré que CO n'a pas qu'un effet de dilution sur le contrôle de l'oxydation, mais semble jouer un léger rôle cinétique également.

4.4.2 Résultats de modélisation et discussion

Modélisation des résultats expérimentaux

La première partie du travail de modélisation consistait à reproduire les mesures expérimentales obtenues en machine à compression rapide. Nous avons mesuré à Lille des délais d'auto-inflammation du *n*-décane à trois richesses différentes ($\phi = 0,3$; $0,4$ et $0,5$) et trois charges de gaz frais : 250, 350 et 500 Torr. Cependant, nous n'avons pu obtenir des résultats que sur une gamme de températures restreinte ($T \leq 700$ K) suite à la forte réactivité du *n*-décane pendant la compression. Le modèle thermocinétique utilisé (Biet *et al.*, 2008) comporte 3115 réactions élémentaires faisant intervenir 529 espèces. Les résultats sont présentés sur la Figure 4.10.

Nous pouvons remarquer que les délais expérimentaux couvrent bien la limite en température en dessous de laquelle l'auto-inflammation n'est plus observée. D'une manière générale, les délais modélisés sont plus élevés que les délais expérimentaux, et ce à n'importe quelle richesse. Les ordres de grandeur sont corrects ce qui nous permet de penser que le modèle reproduit les valeurs expérimentales de façon assez satisfaisante, au moins à $T \leq 700$ K.

Effet chimique de l'ajout d'un composé présent dans l'EGR

Par la suite, nous avons voulu connaître l'effet chimique de l'ajout d'un composé dans le mélange réactionnel. Pour cela, nous nous sommes basés sur les données expérimentales obtenues en tube à choc pour des mélanges stœchiométriques *n*-décane/oxygène/azote à une pression $P = 12$ bar. Ces travaux publiés par Pfahl *et al.* (1996b) ont été modélisés par l'équipe Cinétique Radicalaire du DCPR et le modèle montrait une correcte adéquation avec les données expérimentales (Biet *et al.*, 2008).

Nous avons voulu étudier l'influence de cinq composés : CO , CO_2 , CH_2O , NO , H_2 . Afin d'observer l'effet chimique de ces composés, nous avons substitué une partie de l'azote du mélange réactionnel par l'une des cinq molécules ci-dessus, en utilisant les quantités suivantes : 0,5% de CO , 10% de CO_2 , 200 ppm de formaldéhyde, 200 ppm de NO et 10% de H_2 . Les concentrations utilisées sont représentatives de celles effectivement mesurées dans les EGR par Piperel *et al.* (2007). Nous avons ajouté à notre mécanisme d'oxydation du *n*-décane, la chimie de haute température de l'azote, inspirée du mécanisme GRI MECH 3.0 (Smith *et al.*), afin de pouvoir étudier l'influence de NO . Notons que nous n'avons pas considéré les réactions de basse température entre NO et les radicaux peroxyalkyles dont l'influence inhibitrice en dessous de 700 K a été montrée par plusieurs auteurs dont Anderlohr *et al.* (2009). Au final, le mécanisme complet qui sera utilisé jusqu'à la fin de cette section concernant la modélisation du *n*-décane, comporte 554 espèces et 3254 réactions élémentaires.

Sur la Figure 4.11 sont présentés les délais d'auto-inflammation et les délais de flamme froide en fonction de la température. Les calculs ont été effectués sur une gamme de températures allant de 660 à 1300 K. Nous pouvons voir la présence d'un net coefficient négatif de température situé entre 800 et 950 K et une zone de flammes froides s'étendant de 660 à 820 K.

Concernant les délais de flammes froides, nous pouvons clairement observer que l'ajout

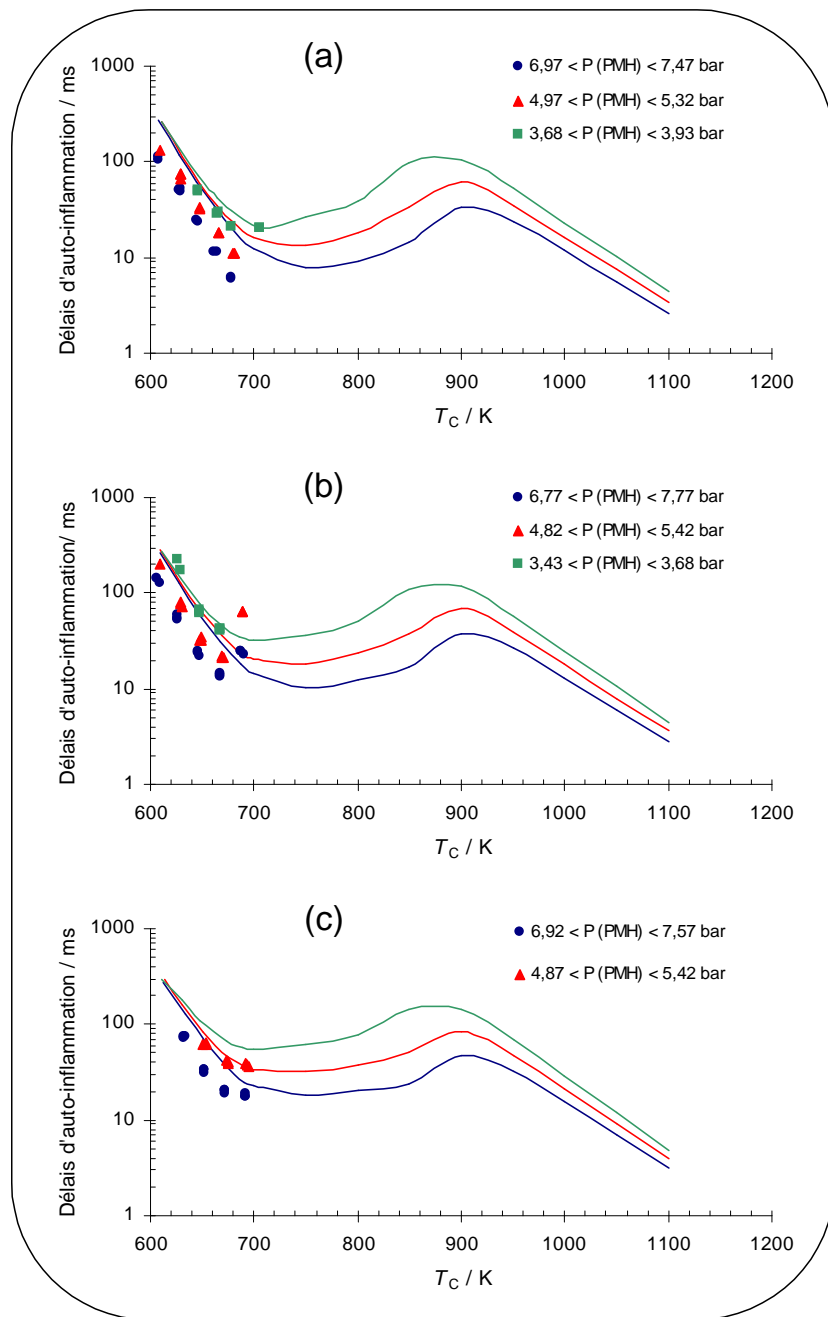


FIG. 4.10 – Délais d'auto-inflammation expérimentaux (symboles) et modélisés (traits continus) de mélanges n -décane/ O_2 /inerte, avec $[\text{inerte}]/[O_2] = 3,76$, $\phi = 0,5$ (a), $0,4$ (b), $0,3$ (c) et $P_0 = 500$ (cercles), 350 (triangles) et 250 (carrés) Torr.

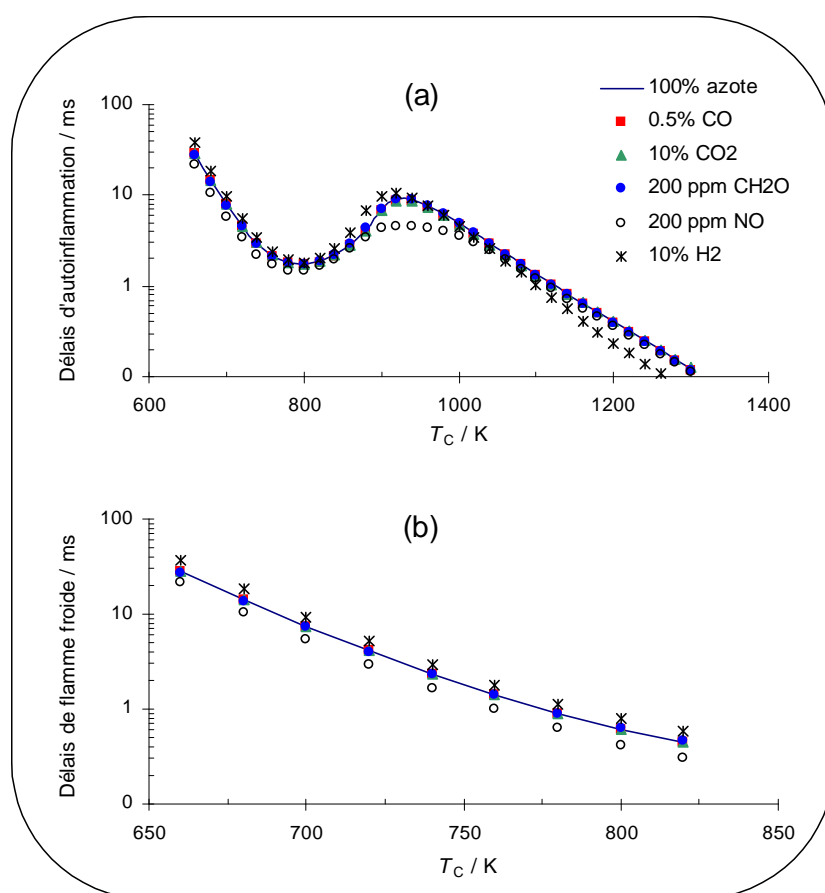


FIG. 4.11 – Délais d'auto-inflammation (a) et de flamme froide (b) calculés pour des mélanges stœchiométriques à $P = 12$ bar.

de CO , CO_2 ou de formaldéhyde n'a pas modifié l'évolution des délais en fonction de la température. Par contre, le remplacement de 10% de l'azote par de l'hydrogène augmente les délais de flamme froide alors que le monoxyde d'azote diminue ces délais. L'exploitation du graphique présentant l'évolution des délais d'auto-inflammation semble difficile tel qu'il est présenté ici. Afin de voir l'effet de l'ajout d'un composé sur les délais de flamme normale, nous avons reporté sur la Figure 4.12 le rapport entre les délais d'auto-inflammation des mélanges contenant un des composés étudiés (noté i) et les délais du mélange de référence 100% azote (noté (100% N_2)). Dans ce cas, nous pouvons clairement observer que l'ajout de CO , de CO_2 ou de formaldéhyde ne change pas les délais d'auto-inflammation. Par contre, concernant l'ajout d'hydrogène, ce dernier a un effet inhibiteur à basse température de 660 à 950 K puisque les délais d'auto-inflammation sont plus élevés, mais il adopte un comportement opposé à haute température c'est à dire de 950 à 1300 K puisque dans ce cas, les délais d'auto-inflammation sont plus courts en présence de ce composé. Enfin, lorsque l'azote est remplacé par du NO , les délais d'auto-inflammation sont plus courts sur toute la gamme de températures étudiée. Il est intéressant de noter que pour ces deux derniers composés, H_2 et NO , un extremum est observé à 880 et 940 K respectivement pour l'un et l'autre.

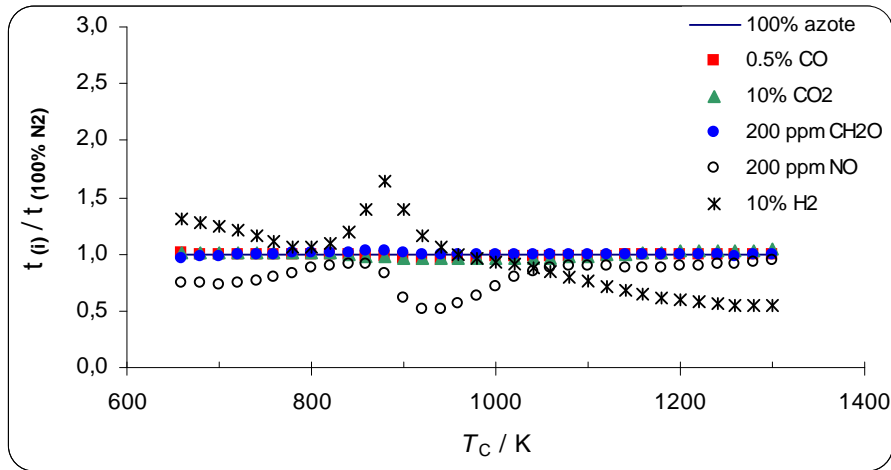


FIG. 4.12 – Rapport entre les délais d'auto-inflammation de mélanges n -décane/'air' et ceux contenant les divers composants d'EGR. $\phi = 1$, $P = 12$ bar.

Nous avons vu que l'ajout d'hydrogène ou de NO a peu d'effet sur les délais de flamme froide, mais fait varier les délais d'auto-inflammation. Cette variation va donc dépendre de la décomposition du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , principal agent de ramification de température intermédiaire. L'oxydation lente de l'hydrocarbure est exothermique et va faire augmenter la température jusqu'à l'état critique de décomposition des agents de ramifications dégénérées de température intermédiaire qui se sont accumulés. La quantité de radicaux H_2O_2 est bien sûr liée à la vitesse de formation et de décomposition de ces radicaux. La variation des délais d'auto-inflammation est donc à mettre en relation avec les réactions entre H_2 , NO et H_2O_2 . De plus, à basse température, nous avons la réaction : $NO + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH$. Nous avons production d'un radical OH très réactif qui accélère l'oxydation de l'hydrocarbure. Cela pourrait expliquer les délais d'auto-inflammation plus

courts à basse température lorsque nous ajoutons du *NO* dans le milieu réactionnel (Figure 4.12).

Effet d'un EGR modèle sur les délais d'auto-inflammation et de flamme froide

En accord avec les différents partenaires du projet, nous avons défini la composition d'un EGR modèle qui sera utilisé dans nos calculs de modélisation. La composition est la suivante : 78% de N_2 , 11% d' O_2 , 6,7% de CO_2 , 3,9% de H_2O , 0,2% de CO et 0,2% d'hydrocarbures imbrûlés (notés HC). Nous nous sommes placés en milieu pauvre de telle sorte que nos conditions se rapprochent de celles que l'on rencontre dans un moteur HCCI. Nous avons donc choisi une richesse $\phi = 0,5$ et une pression $P = 12$ bar. Dans un premier temps, nous verrons l'effet d'un changement du taux d'EGR, puis dans un second temps, nous faisons varier la nature des HC dans l'EGR afin d'observer l'évolution des délais d'auto-inflammation et de flamme froide en fonction de l'hydrocarbure ajouté.

- **Effet du taux d'EGR** Nous avons réalisé deux séries de calculs en utilisant un taux d'EGR de 40% et 60%. Dans les deux cas, la composition de cet EGR était identique, en utilisant du méthane comme hydrocarbure imbrûlé. Les résultats sont présentés sur la Figure 4.13, où là encore nous avons reporté le rapport entre les délais avec EGR (notés t_i) et les délais sans EGR, en fonction de la température. Nous pouvons ainsi dire que l'ajout d'EGR augmente les délais de flamme froide et d'auto-inflammation, et que plus le taux d'EGR est important, plus les délais augmentent également.
- **Effet de la nature des HC dans l'EGR** Dans un second temps, nous avons fixé le taux d'EGR à 40% et nous avons fait varier la nature des hydrocarbures imbrûlés. Nous avons choisi du méthane, de l'éthylène, du propène et pour finir du *n*-décane qui n'aurait pas réagi. A chaque fois, la quantité d'HC est constante et a été calculée de telle sorte à avoir une richesse de 0,5. Dans le cas où les HC sont assimilés à du *n*-décane, la richesse globale du mélange a augmenté légèrement et est égale dans ce cas à 0,57. Les résultats concernant l'évolution des délais de flamme froide sont présentés sur la Figure 4.14 (b). Sur cette dernière nous pouvons voir que dans tous les cas, l'ajout d'EGR, quelle que soit sa nature, augmente les délais de flamme froide. Aussi, lorsque les HC sont assimilés soit à du méthane, soit à de l'éthylène, les délais varient peu. Le *n*-décane présent dans l'EGR augmente légèrement la richesse et donc la réactivité du mélange, provoquant une diminution légère des délais. Cependant, lorsque du propène est ajouté dans l'EGR, les délais de flamme froide augmentent remarquablement de 660 à 820 K.

La Figure 4.14 (a) présente l'évolution des délais d'auto-inflammation en fonction de la nature des EGR. A basse température, de 660 à 900 K, les EGR contenant du méthane ou de l'éthylène présentent les délais d'auto-inflammation les plus longs, sauf entre 660 et 700 K où l'EGR contenant du propène augmente le plus les délais, alors que l'on observe des délais courts pour l'EGR contenant du *n*-décane. Entre 900 et 1100 K, alors que la température augmente, les délais diminuent quelle que soit la composition de l'EGR. Toutefois, les délais sont plus courts en présence de propène. A haute température, de 1100 à 1300 K, les tendances s'inversent puisque l'EGR qui présente les délais les plus longs est celui contenant du propène et l'EGR qui présente les délais les plus courts est celui contenant de l'éthylène.

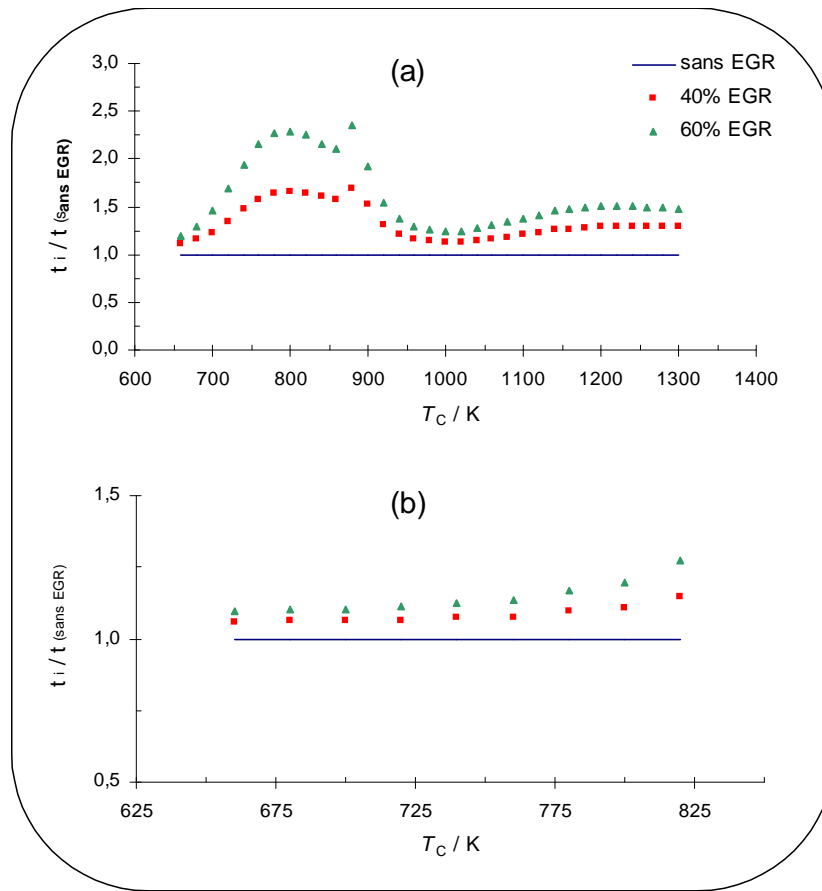


FIG. 4.13 – Effet du taux d'EGR sur les délais d'auto-inflammation (a) et de flamme froide (b). $\phi = 0,5$, $P = 12$ bar.

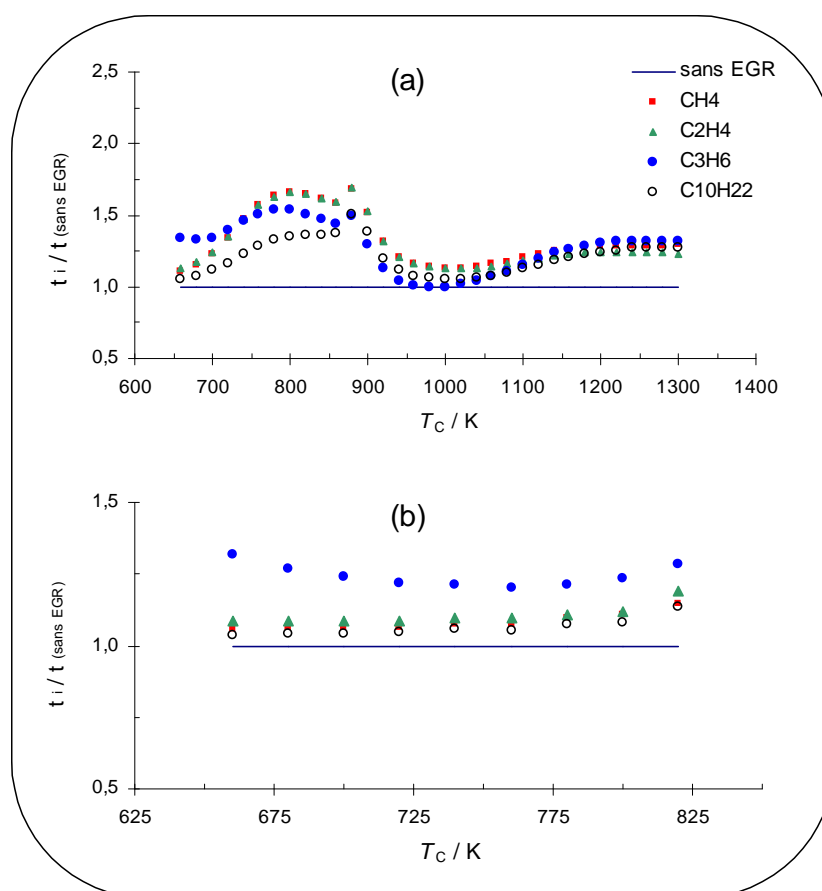


FIG. 4.14 – Effet de la nature de l'EGR sur les délais d'auto-inflammation (a) et de flamme froide (b). $\phi = 0,5$, $P = 12$ bar et taux d'EGR = 40%.

Face à cette interprétation difficile, nous pouvons nous rendre compte que la nature de l'hydrocarbure imbrûlé dans l'EGR va influencer l'évolution des délais d'auto-inflammation. De plus, cette évolution va changer en fonction de la température à laquelle se déroule l'expérience.

Conclusions sur la modélisation de l'oxydation du *n*-décane

Au cours de cette étude, nous avons pu modéliser les résultats obtenus avec le *n*-décane en machine à compression rapide. Globalement, l'adéquation entre les résultats expérimentaux et la simulation est assez satisfaisante même si la gamme de températures étudiée expérimentalement n'était pas très importante. Nous avons pu observer une zone de coefficient négatif de température à toutes les richesses, comprise entre 750 et 900 K approximativement.

Par la suite, nous avons observé l'influence chimique de cinq composés : CO , CO_2 , CH_2O , NO et H_2 . Les simulations ont été réalisées à richesse 1 et avec une pression de 12 bar. Les trois premiers composés influencent très peu les délais d'auto-inflammation alors que le monoxyde d'azote et l'hydrogène font évoluer fortement l'allure des délais même en faible quantité puisque seulement 200 ppm de NO ont été ajoutés dans le milieu réactionnel. Enfin, nous avons effectué des simulations avec un EGR modèle en milieu pauvre, avec une richesse fixée à $\phi = 0,5$. Nous avons dans un premier temps regardé l'effet du taux d'EGR. Il en est ressorti que plus le taux d'EGR était grand, plus les délais de flamme froide et d'auto-inflammation augmentaient quelle que soit la température de l'expérience. Dans un second temps, nous avons gardé constant le taux d'EGR et nous avons fait varier la nature des hydrocarbures imbrûlés dans l'EGR. Nous avons utilisé des hydrocarbures avec un nombre croissant d'atomes de carbone : le méthane, l'éthylène, le propène et le *n*-décane. Dans tous les cas, la présence d'EGR augmente les délais d'auto-inflammation. Cependant en fonction de l'hydrocarbure ajouté, et en fonction de la température de l'expérience, les délais d'auto-inflammation varient de façon notable.

4.5 Modélisation en "conditions moteurs"

Afin de compléter les travaux de modélisation effectués au cours de cette thèse, nous avons utilisé les outils de calcul CHEMKIN-IV et Engine 0D dans le but de se rapprocher des conditions rencontrées dans un moteur automobile. Cette activité s'est déroulée au sein de l'équipe "Modélisation de la Chimie de la Combustion et du Post-traitement" au centre technique PSA Peugeot Citroën de La Garenne-Colombes. Nous avons reproduit les données expérimentales obtenues en machine à compression rapide car c'est ce réacteur, dans son mode de fonctionnement, qui se rapproche le plus du moteur réel.

4.5.1 Rappel des objectifs de modélisation de PSA Peugeot Citroën dans le cadre du projet PNIR CAM 1

Un des objectifs du projet PNIR CAM 1 débuté en octobre 2005, était de capitaliser en interne chez PSA Peugeot Citroën les différents modèles cinétiques issus des laboratoires

participant au programme. Les outils disponibles chez PSA Peugeot Citroën pour modéliser la chimie de la combustion des hydrocarbures sont CHEMKIN-IV et Engine 0D. Une description détaillée de ces outils a été effectuée en §4.2.1. La principale différence réside dans le fait que CHEMKIN-IV, qui est une version améliorée de CHEMKIN-II couramment utilisé au sein des laboratoires, est doté d'une interface facile d'utilisation qui ne nécessite aucune connaissance en programmation. Au contraire, Engine 0D, outil lui aussi basé sur CHEMKIN-II, est utilisé sous environnement UNIX. Il nécessite des fichiers sources en langage fortran et exige un minimum de compétences dans ces domaines.

L'étape de capitalisation comportait deux phases :

1. Il a fallu tout d'abord tester la robustesse des modèles à des simulations dans des conditions représentatives du fonctionnement moteur. Dans un premier temps, nous avons vérifié la cohérence des résultats de modélisation en utilisant les outils disponibles chez PSA Peugeot Citroën en conditions de réacteurs idéaux, puis dans un second temps nous avons effectué des simulations avec les outils CHEMKIN-IV et Engine 0D plus adaptés aux conditions moteurs (avec prise en compte de la phase de compression notamment).
2. La deuxième étape consistait à évaluer les outils utilisés chez PSA Peugeot Citroën en identifiant le potentiel d'utilisation de chacun d'eux : quelles sont les différences entre ces outils ? Quel est le plus adapté en fonction des besoins de modélisation des projets au sein de PSA Peugeot Citroën ?

4.5.2 Les modèles thermocinétiques mis à notre disposition dans le cadre du projet PNIR CAM 1

Au total, six mécanismes ont été utilisés au cours de ces travaux de modélisation provenant des différents laboratoires impliqués dans le programme : le DCPR de Nancy, ICARE d'Orléans et le PC2A de Lille. Afin de faciliter la compréhension de ce mémoire, nous avons pris soin de numéroté aléatoirement les mécanismes dont quelques informations sont rappelées ci-dessous :

- mécanisme n°1 : mécanisme d'oxydation du *n*-butylbenzène élaboré au PC2A par Ribaucour *et al.* (2000). Il a été validé sur la base des résultats expérimentaux obtenus à basses températures en machine à compression rapide avec $\phi = 1$ et $T = 600-900$ K. Il comporte 1981 réactions et fait intervenir 197 espèces.
- mécanisme n°2 : mécanisme d'oxydation du *n*-butylbenzène élaboré au DCPR et mis à jour par Pousse *et al.* (2008). Il a été validé sur la base des résultats expérimentaux obtenus sur brûleur à flamme plate en milieu pauvre ($\phi = 0,7$), à haute température et basse pression ($P = 50$ Torr). Il comporte 1341 réactions et fait intervenir 207 espèces.
- mécanisme n°3 : mécanisme d'oxydation du *n*-décane élaboré au DCPR et mis à jour par Biet *et al.* (2008). Il a été validé sur la base de nombreux résultats expérimentaux, sur une large gamme de températures, de pressions et de richesses. Il comporte 3254 réactions et fait intervenir 554 espèces.
- mécanisme n°4 : mécanisme d'oxydation du mélange *n*-butylbenzène/*n*-décane élaboré à ICARE et mis à jour par Diévert (2008). Il a été validé sur la base des

résultats expérimentaux obtenus en réacteur parfaitement agité avec $\phi = 0,5-1,5$ et $T = 550-1100$ K. Il comporte 5719 réactions et fait intervenir 1440 espèces.

- mécanisme n°5 : mécanisme d'oxydation du mélange *n*-propylcyclohexane/*n*-décane élaboré à ICARE et mis à jour par Diévert (2008). Il a été validé sur la base des résultats expérimentaux obtenus en réacteur parfaitement agité avec $\phi = 0,5-1,5$ et $T = 550-1100$ K. Il comporte 5524 réactions et fait intervenir 1712 espèces.
- mécanisme n°6 : mécanisme d'oxydation du mélange ternaire contenant les trois hydrocarbures : *n*-butylbenzène, *n*-propylcyclohexane et *n*-décane. Ce mécanisme a été élaboré à ICARE et mis à jour par Dubois *et al.* (2008). Il a été validé sur la base des résultats expérimentaux obtenus en tube à choc avec $\phi = 0,2-1,5$, à haute température ($T = 1200-1700$ K) et haute pression ($P = 9-12$ bar). Il comporte 1981 réactions et fait intervenir 246 espèces.

Nous avons reporté dans le Tableau 4.1, une synthèse des caractéristiques de chacun des modèles disponibles.

n°	Hydrocarbures	Nombre d'espèces	Nombre de réactions	HT	BT	Auteurs
1	BBZ	197	1981	non	oui	Ribaucour <i>et al.</i> , 2000
2	BBZ	207	1341	oui	non	Pousse <i>et al.</i> , 2008
3	DEC	554	3254	oui	oui	Biet <i>et al.</i> , 2008
4	BBZ + DEC	1440	5719	oui	oui	Diévert, 2008
5	PCH + DEC	1712	5524	oui	oui	Diévert, 2008
6	BBZ + PCH + DEC	246	1981	oui	non	Dubois <i>et al.</i> , 2008

TAB. 4.1 – Mécanismes du projet PNIR CAM 1, avec BBZ : *n*-butylbenzène, PCH : *n*-propylcyclohexane, DEC : *n*-décane, HT : haute température, et BT : basse température.

4.5.3 Calculs en conditions de réacteur homogène

Pour cette première étape de calculs, nous avons utilisé l'outil CHEMKIN-IV en conditions de réacteur idéal, de façon à vérifier la reproductibilité des résultats en changeant la version de l'outil CHEMKIN. L'intégration des différents mécanismes a été difficile puisque certains fichiers d'entrée comportaient quelques erreurs de format d'écriture ce qui rendait impossible la compilation des mécanismes par CHEMKIN-IV. Après une vérification minutieuse de tous les mécanismes et des fichiers de données thermodynamiques qui leur sont associés, nous sommes parvenus à créer les fichiers de sortie binaires nous indiquant qu'aucune erreur n'était survenue pendant la compilation des fichiers.

Nous avons voulu comparer nos résultats de calculs avec les données expérimentales obtenues en machine à compression rapide. Nous nous sommes intéressés à la détermination des délais d'auto-inflammation et de flamme froide à partir des profils de pression depuis le point mort haut. Dans un premier temps nous n'avons pas tenu compte de la phase de compression et nous avons considéré qu'il n'y avait aucun échange de chaleur au niveau des parois de la chambre de combustion. Pour chaque fichier de données d'entrée, nous avons précisé les conditions de calculs voulues, à savoir la dilution de l'oxygène dans l'inerte, la richesse du mélange carburé, la température et la pression initiales (au point

mort haut dans ce cas là), et les différentes fractions molaires des espèces constituant le mélange gazeux à étudier.

Modélisation du *n*-butylbenzène

Pour modéliser les résultats obtenus pour le *n*-butylbenzène pur, nous avons quatre modèles thermocinétiques à notre disposition, à savoir les modèles n° 1, 2, 4 et 6.

Concernant les modèles 1, 2 et 6, nous n'avons pas observé de problème particulier lors de la compilation des mécanismes, et nous avons obtenu des résultats que nous commenterons par la suite.

Pour le modèle 4, la compilation des fichiers a duré plusieurs heures, cela était sûrement dû au nombre très important d'espèces et de réactions mises en jeu. Comme chaque calcul durait plusieurs dizaines d'heures, par la suite nous avons décidé de réduire la taille du mécanisme n°4 en ne gardant que le sous-mécanisme du *n*-butylbenzène. Au final, ce mécanisme comportait 952 espèces et 3784 réactions. Malgré les temps de calculs encore relativement longs, nous sommes parvenus à obtenir des résultats présentés sur la Figure 4.15 avec ceux des autres modèles.

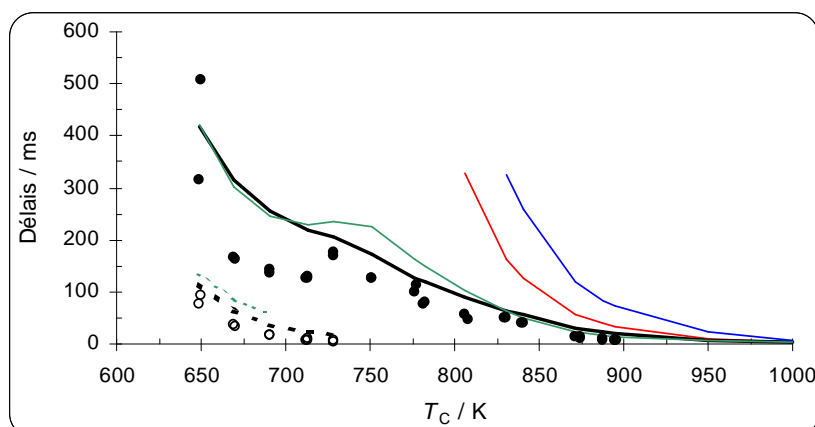


FIG. 4.15 – Délais d'auto-inflammation (lignes continues) et de flamme froide (lignes discontinues) de mélanges *n*-butylbenzène/"air" en conditions de réacteur idéal. $[\text{inerte}]/[\text{O}_2] = 2,70$, $\phi = 0,5$, $P_0 = 700$ Torr. Les symboles correspondent aux expériences et les lignes aux différents modèles du projet, noir : mécanisme 1, bleu : mécanisme 2, vert : mécanisme 4, rouge : mécanisme 6.

D'après la Figure 4.15, nous pouvons dire que les modèles n°1 et 4 reproduisent de façon correcte les délais expérimentaux avec une zone de coefficient négatif de température. Les mécanismes 2 et 6 ne tiennent pas compte de la chimie de basse température, c'est pour cela que la réactivité des mélanges n'est plus prédite en-dessous de 850 K environ.

Modélisation du *n*-propylcyclohexane

Concernant les résultats obtenus avec le *n*-propylcyclohexane pur, nous avons deux modèles à notre disposition, les n°5 et 6.

Pour ces deux modèles, les temps de calculs pour la compilation des mécanismes thermochimiques ainsi que pour l'acquisition des données étaient tellement longs, que nous avons décidé de ne pas poursuivre les calculs avec cet hydrocarbure.

Modélisation du *n*-décane

Trois modèles nous ont permis ensuite d'étudier l'auto-inflammation des mélanges *n*-décane/"air". Il s'agit des n°3, 4 et 6.

Le modèle n°4 nous a posé les mêmes problèmes que précédemment, à savoir que les temps de calculs se sont révélés être beaucoup trop longs c'est pourquoi nous n'avons pas poursuivi les calculs.

Le modèle 3 reproduit correctement les délais d'auto-inflammation et de flamme froide obtenus en machine à compression rapide (Figure 4.16). Suite à des problèmes d'ordre expérimental, nous n'avons pu obtenir des résultats que sur une gamme restreinte de températures, mais le modèle n°3 semble donner une tendance très satisfaisante comme cela est présenté sur la Figure 4.16. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus au DCPR à Nancy dans le cadre du programme PNIR CAM 1.

Enfin, concernant le modèle n°6, nous sommes parvenus à effectuer des calculs à l'aide de CHEMKIN-IV, cependant les délais calculés ne sont pas représentatifs des résultats expérimentaux car ce modèle ne tient pas compte du domaine de basse température.

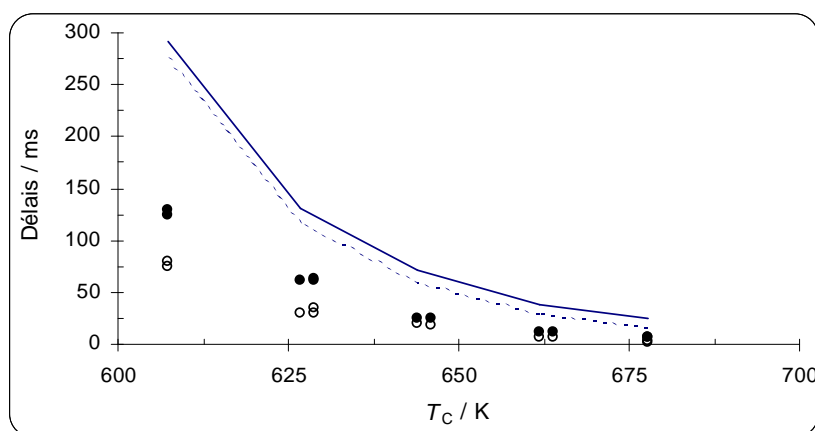


FIG. 4.16 – Délais d'auto-inflammation (ligne continue) et de flamme froide (ligne discontinue) de mélanges *n*-décane/"air" en conditions de réacteur idéal obtenus à l'aide du mécanisme n°3. $[\text{inerte}]/[\text{O}_2] = 3,76$, $\phi = 0,5$, $P_0 = 500$ Torr. Les symboles représentent les données expérimentales obtenues en machine à compression rapide.

Modélisation des mélanges d'hydrocarbures

Avec la machine à compression rapide du PC2A de Lille, nous avons également mesuré des délais d'auto-inflammation et de flamme froide d'un mélange binaire entre les molécules aromatique et naphénique (50/50), et également d'un mélange ternaire *n*-butylbenzène/*n*-propylcyclohexane/*n*-décane (40/40/20). Afin de modéliser ces résultats

expérimentaux, nous avons utilisé le mécanisme n°6 qui tient compte de l'oxydation des trois hydrocarbures. Cependant, comme aucune réactivité de basse température n'a été prise en compte lors de l'élaboration de ce mécanisme, les résultats de calculs ne sont pas représentatifs des valeurs expérimentales obtenues en machine à compression rapide.

Conclusions sur les calculs en conditions de réacteur homogène

Pour conclure cette partie sur les premiers calculs en conditions de réacteur idéal, nous pouvons souligner le fait que l'utilisation de CHEMKIN-IV impose des contraintes supplémentaires au niveau du formalisme d'écriture. Dans le cadre du programme PNIR CAM 1 et des programmes futurs, une attention toute particulière devra être apportée à l'élaboration des mécanismes thermocinétiques. Peut être qu'une des solutions seraient, lors de collaborations ultérieures, d'harmoniser l'écriture de ces fichiers afin de simplifier leur utilisation par les différents partenaires.

Nous avons également été confrontés à des problèmes d'intégration des mécanismes trop volumineux. La compilation de ces fichiers par CHEMKIN-IV peut alors prendre plusieurs dizaines d'heures. C'est pour cette raison que dans la suite de ce travail, nous n'allons utiliser que les mécanismes 1 et 3. Deux raisons principales pour argumenter ce choix : d'une part ces mécanismes ont été validés sur la base de données expérimentales obtenues en machine à compression rapide et en réacteur parfaitement agité, ils tiennent donc compte de la réactivité des mélange gazeux à basse température avec une zone de coefficient négatif de température et des flammes froides ; et surtout, leur taille en terme de nombre d'espèces et de réactions étant raisonnable, les temps de compilation et de calculs sont relativement courts.

4.5.4 Comparaison des outils CHEMKIN-IV et Engine 0D en "conditions moteurs"

L'objectif de ce projet était de modéliser l'auto-inflammation de composés type gazole en "conditions moteurs". Afin de reproduire ce qui se passe réellement dans un cylindre de moteur automobile, nous ne pouvons plus considérer le réacteur chimique comme adiabatique. C'est pourquoi dans la suite de ce travail, nous allons observer les profils de pression depuis le début de la phase de compression des gaz frais (point mort bas) jusqu'à la fin de la détente, c'est-à-dire après auto-inflammation du mélange comprimé. Concernant la phase de compression, nous avons calculé la vitesse du piston de façon à obtenir un temps de compression identique à celui de la machine à compression rapide, c'est à dire 60 ms.

En plus de cela, nous prendrons également en compte l'existence de pertes thermiques dans la chambre de combustion. Pour faire une analyse des pertes thermiques dans un moteur, nous pouvons résoudre les équations de transmission de chaleur entre les gaz à l'intérieur du cylindre et ses parois, mais aussi entre les gaz et le fluide de refroidissement que l'on retrouve également dans les moteurs. Le type principal d'échange de chaleur entre les gaz et les parois du cylindre est la convection. A travers les parois, le type d'échange est la conduction, et entre les parois externes du cylindre et le fluide de refroidissement, nous retrouvons la convection. Ce problème est très complexe pour plusieurs raisons :

- La température des gaz varie avec le temps, mais aussi entre les différents points du volume du cylindre.
- La température du fluide de refroidissement varie elle aussi, cependant d'une manière bien plus faible que dans le cas des gaz.
- Les surfaces de transmission de chaleur varient aussi avec le temps puisque le piston se déplace.
- Les valeurs des coefficients de transferts de chaleur entre les gaz et les parois, et entre les parois et le fluide de refroidissement varient dans le temps et dans l'espace, cela est dû aux variations des propriétés thermodynamiques, physiques,...
- Les valeurs des coefficients de conductivité sont aussi très variables, à cause des différences d'épaisseur et de matériaux.

En raison de la difficulté d'un tel calcul, certains auteurs ont déterminé des équations expérimentales pour exprimer les pertes de chaleur d'un moteur par unité de temps, soit pour certaines parties du moteur, soit globalement. Dans les outils de calculs CHEMKIN-IV et Engine 0D, les pertes thermiques sont simulées en utilisant l'équation de Woschni (Woschni, 1967).

En plus des éléments cités ci-dessus, prise en compte de la phase de compression et des pertes thermiques, les calculs en "conditions moteurs" nécessitent de connaître certains paramètres propres au dispositif expérimental : le taux de compression, le volume de la chambre de combustion, le diamètre de la tête de piston, la vitesse de déplacement et la course du piston, et bien sûr les températures et pressions initiales avant compression.

Les calculs ont été effectués sous CHEMKIN-IV et Engine 0D, en incluant tout d'abord une phase de compression adiabatique, puis dans un second temps, en ajoutant les paramètres de Woschni pour simuler les pertes thermiques.

Calculs à l'aide de l'outil CHEMKIN-IV

Nous avons modélisé l'auto-inflammation de mélanges *n*-butylbenzène/"air" et *n*-décane/"air" avec les mécanismes 1 et 3 respectivement. Pour le *n*-butylbenzène, les conditions de calculs étaient les suivantes : $\rho = 9,5$, $\phi = 0,5$, $P_0 = 700$ Torr et $[\text{inerte}]/[O_2] = 2,70$. Alors que pour le *n*-décane, nous nous sommes placés dans les conditions : $\rho = 7,2$, $\phi = 0,5$, $P_0 = 500$ Torr et $[\text{inerte}]/[O_2] = 3,76$.

Pour les deux hydrocarbures, et dans les deux cas, c'est-à-dire avec une compression adiabatique puis en ajoutant les pertes thermiques, les modèles reproduisent très bien les délais d'auto-inflammation obtenus expérimentalement en machine à compression rapide pour les plus hautes températures au point mort haut (Tableau 4.2).

Lorsque l'on diminue la température en fin de compression, en fonction de la nature du gaz inerte (*Ar*, *N*₂, *CO*₂), les modèles ne prédisent aucune auto-inflammation, alors que cela avait été observé expérimentalement en machine à compression rapide. Sur les profils de pression, nous observons alors la phase de compression, puis la phase de détente du mélange réactionnel sans pour autant que celui-ci ne s'auto-enflamme. La Figure 4.17 présente un exemple de profils de pression obtenus pour la compression adiabatique d'un mélange *n*-butylbenzène/"air" avec et sans auto-inflammation.

Le fait qu'aucune auto-inflammation ne soit observée peut s'expliquer par le fait que nos mélanges sont très pauvres ($\phi = 0,5$), ce qui implique une fraction molaire en hydro-

T_c/K	$\tau(\text{exp.})/\text{ms}$	$\tau(\text{calc.})/\text{ms}$ Adia.	$\tau(\text{calc.})/\text{ms}$ Woschni
<i>n</i> -butylbenzène			
895	5,6	4,5	4,9
888	8,8	4,1	5,7
872	11,7	6,4	9,7
841	40,8	10,1	-
831	50,7	-	-
<i>n</i> -décane			
678	6,5	3,2	11,1
662	11,8	8,6	-
644	25,4	-	-

TAB. 4.2 – Délais d'auto-inflammation expérimentaux ($\tau(\text{exp})$) et calculés ($\tau(\text{calc})$) avec CHEMKIN-IV en "conditions moteurs", avec Adia. : délais calculés en ajoutant une compression adiabatique, et Woschni : délais calculés en ajoutant les pertes thermiques.

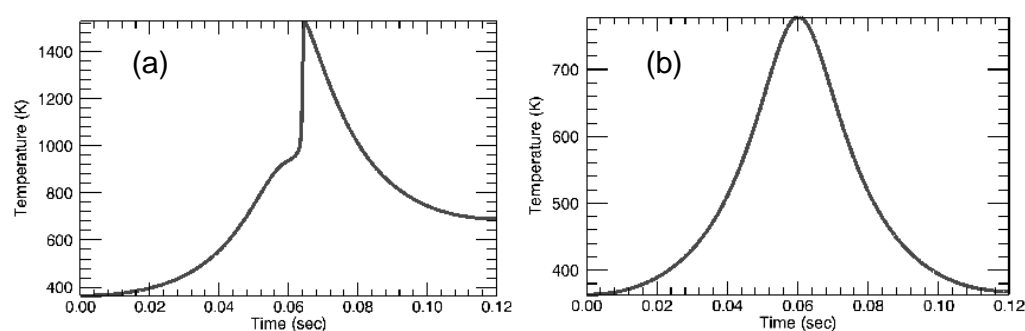


FIG. 4.17 – Profils de pression obtenus avec le mécanisme n°1 lors de la compression adiabatique de mélanges *n*-butylbenzène/"air". $[\text{inerte}]/[O_2] = 2,70$, $\phi = 0,5$ et $P_0 = 700$ Torr. (a) : *n*-butylbenzène/ O_2 / Ar . (b) : *n*-butylbenzène/ O_2 / N_2 .

carbure très faible. Cependant, alors que nous avons obtenu des résultats encourageants en conditions de réacteur idéal, le modèle ne répond plus lorsqu'une compression (adiabatique ou non) est ajoutée aux simulations. Il apparaît donc que la phase de compression joue un rôle important dans la cinétique d'oxydation des hydrocarbures. Jusqu'ici, les modèles thermocinétiques ont été établis sans tenir compte de ce qui pouvait se produire avant le point mort haut. Un axe d'amélioration pourrait être d'inclure dans nos travaux de modélisation une phase de compression afin de se rapprocher le plus possible des "conditions moteurs".

Lorsque nous avons réalisé des expériences en machine à compression rapide avec des mélanges *n*-décane/"air" et un taux de compression de 9,5, nous avons été confrontés à des problèmes de réactivité des mélanges pendant la phase de compression. L'exploitation des résultats était alors impossible puisque les valeurs de pression et température étaient erronées. La solution adoptée avait été de baisser le taux de compression à 7,2 pour obtenir des conditions expérimentales pour lesquelles les mélanges ne s'auto-enflammaient pas avant le point mort haut. C'est avec ces données que nous avons effectué nos simulations décrites précédemment dans ce rapport. Afin de poursuivre les calculs avec CHEMKIN-IV, et de voir l'impact d'une compression adiabatique sur l'auto-inflammation du *n*-décane, nous avons voulu réaliser des calculs avec le mécanisme 3, en utilisant un taux de compression de 9,5. Le Tableau 4.3 résume les tests effectués dans différentes conditions de calculs.

Les tests n°1 à 9 nous ont permis de voir l'effet de la richesse et de la pression initiale sur les délais. Dans tous les cas, quelle que soit la richesse ou la pression initiale, la flamme froide apparaît avant le point mort haut. La chimie de basse température n'est donc pas dépendante de P_0 . Toutefois, nous pouvons noter qu'à une richesse donnée, quand la pression diminue, les délais d'auto-inflammation augmentent. Cependant, pour la richesse la plus faible, nous n'observons plus d'auto-inflammation lorsque la charge initiale est de 250 Torr.

Avec les tests n°10, 11 et 12, nous avons voulu voir l'effet de la dilution de l'oxygène dans l'inerte. Nous avons choisi une dilution de 85% (soit $[\text{inerte}]/[O_2] = 5,67$), identique à celle que nous avons testée expérimentalement en machine à compression rapide. Là encore, et même en diminuant la richesse, la flamme froide intervient pendant la phase de compression puisque les délais sont négatifs.

Nous avons ensuite changé le taux de compression de 9,5 à 7,2 pour les 4 tests suivants du n°13 au n°16. Pour le mélange contenant de l'azote, nous observons des délais d'auto-inflammation et de flamme froide après le point mort haut, ce qui avait été observé expérimentalement en machine à compression rapide. Cependant en substituant l'azote par de l'argon dans le mélange réactionnel ce qui a pour effet d'augmenter la température au point mort haut, nous sommes de nouveau confrontés aux problèmes de réactivité pendant la phase de compression, et ce quelle que soit la richesse. Ceci avait été également observé en machine à compression rapide.

Test	ρ	Dil./%	ϕ	Inerte	P_0 /Torr	T_0 /K	Tour/min	Compression/ms	τ_{FN} /ms	τ_{FF} /ms
1	9,5	79	0,5	N_2	500	363	500	60	-2,7	-4,6
2	9,5	79	0,5	N_2	350	363	500	60	-1,2	-4,4
3	9,5	79	0,5	N_2	250	363	500	60	1,5	-4,2
4	9,5	79	0,4	N_2	500	363	500	60	-2,2	-5,0
5	9,5	79	0,4	N_2	350	363	500	60	-0,4	-4,9
6	9,5	79	0,4	N_2	250	363	500	60	3,4	-4,7
7	9,5	79	0,3	N_2	500	363	500	60	-0,9	-5,5
8	9,5	79	0,3	N_2	350	363	500	60	1,9	-5,3
9	9,5	79	0,3	N_2	250	363	500	60	pas AI	-5,2
10	9,5	85	0,5	N_2	500	363	500	60	-0,9	-5,2
11	9,5	85	0,4	N_2	500	363	500	60	0,5	-5,5
12	9,5	85	0,3	N_2	500	363	500	60	pas AI	-5,8
13	7,2	79	0,5	N_2	500	363	500	60	3,2	0,2
14	7,2	79	0,5	Ar	500	363	500	60	-7,9	-10,2
15	7,2	79	0,4	Ar	500	363	500	60	-7,7	-10,8
16	7,2	79	0,3	Ar	500	363	500	60	-7,4	-11,3
17	9,5	79	0,5	N_2	500	363	3000	10	pas AI	0,1
18	9,5	79	0,5	N_2	500	363	2500	12	pas AI	0
19	9,5	79	0,5	N_2	500	363	2000	15	pas AI	-0,2
20	9,5	79	0,5	N_2	500	363	1500	20	2,2	-0,6
21	9,5	79	0,5	N_2	500	363	1000	30	0,3	-1,5
22	9,5	79	0,5	N_2	500	363	500	60	-2,7	-4,6
23	9,5	79	0,5	N_2	500	363	250	120	-10,0	-11,6

TAB. 4.3 – Synthèse des calculs effectués avec le n -décane. τ_{FN} et τ_{FF} correspondent respectivement aux délais d'auto-inflammation et de flamme froide, et "pas AI" signifie qu'il n'y a pas eu d'auto-inflammation.

Enfin, au cours des 7 derniers tests, nous avons fait varier la vitesse du piston donc le temps de compression de 10 à 120 ms. Il est important de préciser qu'expérimentalement, le temps de compression de la machine à compression rapide est fixé à 60 ms, ce que nous avons également fait pour l'ensemble des calculs effectués auparavant. Lorsque la vitesse varie de 3000 à 2000 tr/min, nous observons des délais de flamme froide plus courts, mais sans inflammation de deuxième stade. Lorsque le temps de compression augmente de 20 à 120 ms, nous sommes parvenus à calculer des délais d'auto-inflammation mais les flammes froides apparaissent pendant la phase de compression. En résumé, plus le temps de compression augmente, plus la flamme froide et la flamme normale apparaissent tôt après le début de la compression.

Afin d'illustrer l'apparition des flammes froide et normale pendant la phase de compression, un exemple de profil de pression est exposé sur la Figure 4.18, sur laquelle le point mort haut a été représenté par une ligne discontinue après une compression de 60 ms.

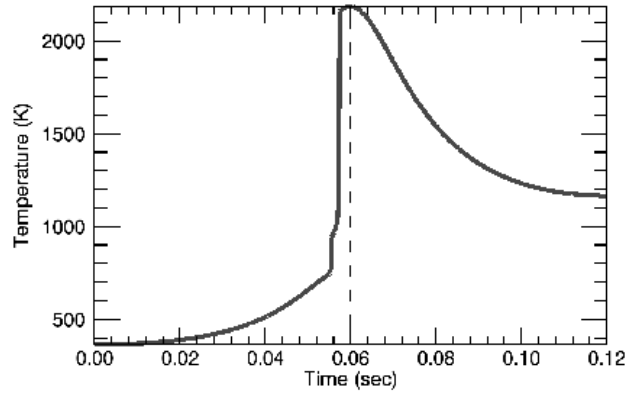


FIG. 4.18 – Profil de pression obtenu avec le mécanisme n°3 lors de la compression adiabatique d'un mélange *n*-décane/"air", $\rho = 9,5$, $[\text{inerte}]/[O_2] = 3,76$, $\phi = 0,5$ et $P_0 = 500$ Torr.

Calculs à l'aide de l'outil Engine 0D.

Afin de se familiariser avec Engine 0D et son environnement, nous avons tout d'abord effectué des tests en utilisant le mécanisme n°1, en condition de réacteur idéal, c'est-à-dire sans inclure la phase de compression, ni les pertes thermiques aux parois du réacteur. Les résultats obtenus sont très surprenants car comme nous pouvons le voir sur la Figure 4.19, les valeurs de délais d'auto-inflammation des mélanges *n*-butylbenzène/"air" sont différentes lorsque l'on utilise CHEMKIN-IV ou Engine 0D dans les mêmes conditions. Il est important de noter que les deux outils n'utilisent pas le même solveur d'équations, cependant les résultats ne devraient a priori pas différer. Un axe d'amélioration serait d'effectuer des tests supplémentaires avec ces deux outils afin de mieux comprendre l'origine des désaccords observés sur les résultats de calculs.

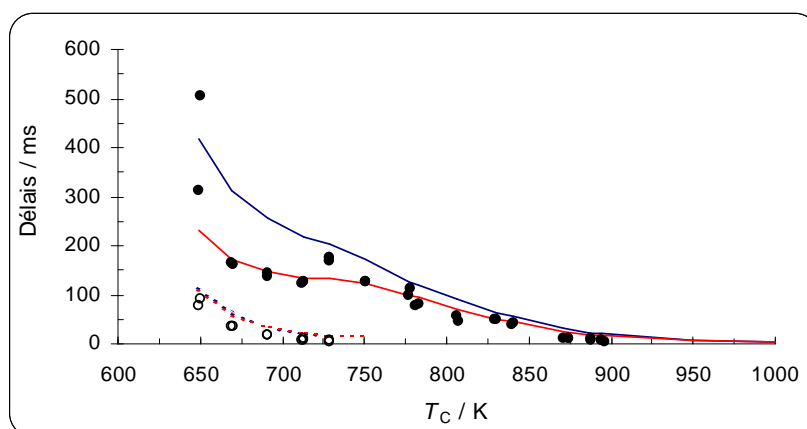


FIG. 4.19 – Comparaison des résultats obtenus en conditions de réacteur idéal avec CHEMKIN-IV et Engine 0D pour le mécanisme n°1. Mélanges *n*-butylbenzène/"air", $[\text{inerte}]/[\text{O}_2] = 2,70$, $\phi = 0,5$ et $P_0 = 700$ Torr, bleu : CHEMKIN-IV, rouge : Engine 0D. Les symboles correspondent aux points expérimentaux.

Pour la suite des calculs avec Engine 0D, nous avons utilisé le modèle n°1 en "conditions moteurs" c'est à dire en tenant compte à la fois de la phase de compression, et des pertes thermiques. Cependant, comme avec CHEMKIN-IV, le modèle ne prédit aucune flamme froide, ni auto-inflammation lorsque la température en fin de compression diminue, quelles que soient les conditions expérimentales imposées à Engine 0D. Cela confirme les conclusions que nous avons apportées plus haut après les calculs effectués en "conditions moteurs" avec CHEMKIN-IV.

4.5.5 Bilan et perspectives des travaux de modélisation en "conditions moteurs"

Concernant l'utilisation des différents modèles thermocinétiques issus des laboratoires du PNIR CAM 1 chez PSA Peugeot Citroën, nous avons soulevé les contraintes de format d'écriture imposé par CHEMKIN-IV. Une solution serait d'harmoniser les formats, et idéalement le nom des espèces au niveau des mécanismes.

L'ensemble ou presque, des mécanismes issus des laboratoires, peuvent être utilisés si leur taille, en termes de nombre d'espèces et de réactions, reste raisonnable. En effet, les mécanismes trop importants augmentent considérablement les temps de calculs qui peuvent alors atteindre plusieurs dizaines d'heures. Leur utilisation n'est alors pas envisageable.

La comparaison des outils de calculs CHEMKIN-IV et Engine 0D a permis de mettre en évidence quelques différences. La principale réside dans le fait que CHEMKIN-IV est doté d'une interface très facile d'utilisation grâce à laquelle le modélisateur peut être tout de suite opérationnel (conversion automatique des unités de température et de pression, dénomination des espèces par leur formule,...). Un autre point fort de CHEMKIN-IV concerne son module de post-traitement. Ce dernier donne accès à une interface graphique qui permet de représenter l'ensemble des résultats souhaités par l'utilisateur.

L'outil Engine 0D utilise une interface sous environnement UNIX. Les fichiers de sortie doivent être post-traités manuellement par l'utilisateur via un programme qu'il aura lui-même écrit et compilé. Il est important de noter que l'utilisateur d'Engine 0D a accès aux fichiers sources en langage fortran, afin de faire évoluer l'outil en fonction de ses besoins, ce qui n'est pas le cas avec CHEMKIN-IV. Cette fois-ci, le modélisateur aura besoin d'un minimum de connaissances en programmation et en langage fortran. L'outil Engine 0D semble être plus adapté aux "conditions moteurs", les temps de calculs sont extrêmement rapides et le panel de paramètres modifiables par l'utilisateur est plus important.

Il est important de préciser ici que les modèles thermocinétiques issus des laboratoires du PNIR CAM 1, ne semblent pas robustes aux changements de conditions de calculs. En effet, aucun des mécanismes élaborés et validés en conditions de réacteur idéal, n'a donné de résultats satisfaisants quand des paramètres "moteurs" ont été ajoutés aux calculs (ajout de la phase de compression et des pertes thermiques). Ainsi les calculs nous montrent que la phase de compression semble jouer un rôle important sur le déroulement de l'auto-inflammation des hydrocarbures. Les modèles thermocinétiques devraient donc être utilisables pour effectuer des calculs sur l'ensemble du cycle moteur, c'est-à-dire du début de la compression, jusqu'à la fin de la phase de détente. Des données expérimentales supplémentaires en machine à compression rapide sont peut être nécessaires afin de parvenir à mettre en évidence notamment l'impact de la phase de compression ou de l'existence de pertes thermiques, sur la cinétique d'oxydation des hydrocarbures.

En termes de perspectives en interne PSA Peugeot Citroën, il faudra tout d'abord identifier l'origine des différences de résultats obtenus lorsque nous avons utilisé CHEMKIN-IV et Engine 0D. Ensuite, le choix de l'outil va dépendre de plusieurs critères :

1. Le choix de l'outil sera fonction de l'utilisateur. Un modélisateur novice sera orienté vers l'utilisation de CHEMKIN-IV, du fait de son interface graphique facile d'utilisation. Un modélisateur plus expérimenté utilisera plutôt Engine 0D, outil plus

flexible notamment en termes de possibilités d'évolution (accès aux sources du solveur).

2. Le choix de l'outil se fera aussi en fonction du type de calcul souhaité. Si le modélisateur souhaite voir l'impact de la chimie, comme par exemple l'influence de la composition du carburant sur la formation des polluants, il devra se tourner vers CHEMKIN-IV. Si le modélisateur souhaite par contre étudier l'impact des paramètres moteurs, comme par exemple voir l'impact de la vitesse de compression ou de la variation de l'angle vilebrequin sur l'inflammation des hydrocarbures, l'utilisation d'Engine 0D sera ici plus appropriée.
3. Les mécanismes détaillés, de part leur taille trop importante, ne sont pas utilisables en l'état dans des codes de calculs moteurs. Le choix de l'outil dépendra également du choix de la méthode d'intégration :
 - Soit on veut intégrer un mécanisme dans le code, auquel cas il faudra passer par une étape de réduction à l'aide d'un outil adapté.
 - Soit on veut faire de la tabulation. Dans ce cas, un outil performant en termes de cinétique chimique sera suffisant (pas de paramètres moteurs), et par conséquent CHEMKIN-IV sera ici plus approprié.

Conclusion générale

Rappel des objectifs

Ce projet fait partie intégrante du Pôle National à Implantation Régionale "Carburants et Moteurs", axe "Combustion Alternative Maîtrisée", et est issu d'une collaboration entre le DCPR de Nancy, ICARE D'Orléans et le PC2A de Lille, et soutenu par l'ADEME, TOTAL et PSA Peugeot Citroën. L'objectif de cette thèse était d'examiner l'oxydation et l'auto-inflammation d'hydrocarbures représentatifs des carburants automobiles types gazoles. Parmi les milliers d'espèces chimiques constituant un gazole, trois molécules ont été retenues pour cette étude : le *n*-butylbenzène, le *n*-propylcyclohexane et le *n*-décane. L'aspect original du projet résidait dans le développement d'un nouveau procédé de combustion moteur, le mode HCCI. Cette combustion par auto-inflammation homogène en milieu pauvre pourrait être une alternative intéressante aux procédés de combustion conventionnels d'allumage commandé et d'allumage par compression, en terme de consommation et d'émissions polluantes. En effet, lorsqu'elle est maîtrisée, la combustion HCCI présente un rendement élevé, ce qui réduit la consommation de carburant, et se déroule à des températures relativement basses limitant ainsi deux sources de pollution : le *NO* thermique et les particules.

Afin de mener à bien ce travail, nous avons réalisé des expériences d'auto-inflammation avec une machine à compression rapide originale. Celle-ci avait été utilisée précédemment pour établir des bases de données quantitatives et détaillées de molécules modèles représentant les carburants types essences ainsi que leurs mélanges. Ces molécules sont relativement résistantes à l'auto-inflammation qui, dans les moteurs à allumage commandé, est considérée comme une combustion anormale génératrice de cliquetis.

Pour la première fois, dans ce travail, nous avons utilisé la machine à compression rapide pour étudier l'auto-inflammation de molécules modèles représentant les carburants types gazoles. Ces molécules sont peu résistantes à l'auto-inflammation qui est leur procédé d'allumage classique. Les risques de cliquetis sont fortement diminués par la très grande dilution de l'hydrocarbure, soit par un excès d'air, soit par une recirculation des gaz brûlés. Ces deux conditions - réactivité élevée de l'hydrocarbure et important excès d'air - nous ont amenés à réexaminer en détail les conditions mécaniques et physiques auxquelles sont soumises les charges pendant la compression, notamment les inflammations précoces et l'influence de la vitesse de compression sur l'homogénéité du gaz comprimé.

Ce dispositif expérimental nous a permis d'obtenir à la fois des données globales sur les processus d'oxydation comme les limites, et les délais d'auto-inflammation et de flammes froides lorsque l'inflammation s'est déroulée en deux stades, et aussi des données détaillées comme l'identification et la quantification de produits intermédiaires d'oxydation grâce

à un système d'échantillonnage couplé à une chaîne analytique performante. Parallèlement aux études en machine à compression rapide, nous avons appuyé nos résultats par des calculs numériques. Cette étape passe par l'élaboration de modèles thermocinétiques détaillés faisant intervenir plusieurs centaines d'espèces chimiques impliquées dans un système de plusieurs milliers de réactions élémentaires. Un modèle thermocinétique doit être validé par confrontation des résultats de calculs avec les données expérimentales obtenues à l'aide de différents réacteurs de combustion. Ainsi, ces travaux de modélisation ont été l'aboutissement d'une étroite collaboration entre les différents laboratoires du projet.

Très peu de renseignements sont disponibles sur l'oxydation et la combustion de molécules modèles types gazoles dans les conditions de fonctionnement d'un moteur HCCI. C'est pourquoi nous avons proposé d'apporter avec cette thèse des données expérimentales supplémentaires à faible richesse ($\phi \leq 0,5$), à hautes pressions ($P \geq 10$ bar) et à basses températures ($T \leq 1000$ K), conditions qui se rapprochent de celles rencontrées en moteur HCCI. L'association des résultats expérimentaux, données globales et détaillées, aux résultats numériques, nous a permis d'obtenir des informations quant aux mécanismes chimiques impliqués dans l'oxydation des hydrocarbures.

Phénoménologie de l'auto-inflammation

Nous avons d'abord étudié l'auto-inflammation des trois hydrocarbures purs. Nous avons reconnu l'influence de la richesse mais aussi de la charge initialement introduite dans la machine à compression rapide puisque nous avons travaillé avec une richesse $\phi = 0,3, 0,4$ et $0,5$ et avec une charge initiale $P_0 = 700, 800, 900$ Torr pour le *n*-butylbenzène et $P_0 = 250, 350$ et 500 Torr pour les deux autres composés. D'une manière générale, les trois hydrocarbures présentent une inflammation en deux stades avec une flamme froide et un coefficient négatif de température bien marqué dans certaines zones de températures et de pressions. Les résultats numériques ont été compilés sous la forme de bases de données exhaustives dans des rapports confidentiels qui ne sont pas reproduits ici. Dans ce mémoire, les résultats ont été présentés sous forme de diagrammes d'auto-inflammation à deux dimensions : pression-temps ou temps (délai) - température de cœur en fin de compression. Ces représentations sont réductrices puisque les variables richesse, température ou pression sont arbitrairement et à tour de rôle maintenues constantes. Néanmoins, pour la clarté, nous avons renoncé à des représentations à trois dimensions et choisi les représentations en fonction de l'aspect particulier de la phénoménologie que nous voulions faire ressortir. Ainsi, nous avons pu mettre en évidence que la réactivité de basse température à l'origine de la flamme froide, a un coefficient de température constant assez peu sensible à la structure moléculaire et à la pression. En revanche, la réactivité de second stade y est beaucoup plus sensible. C'est donc de ce côté, c'est à dire dans le domaine des températures intermédiaires 700-900 K, qu'il faut rechercher l'origine des comportements différents à l'auto-inflammation. Une meilleure compréhension de la thermocinétique pourrait être utilement recherchée en étudiant l'oxydation dans un moteur entraîné qui permettrait la mesure des effets thermiques.

Au regard des résultats obtenus, quelques comportements limites ont été observés :

- En travaillant avec la molécule aromatique, nous avons rencontré des difficultés

- à auto-enflammer les mélanges *n*-butylbenzène/"air". Nous avons dû abaisser la dilution de l'oxygène dans le gaz inerte lors de la préparation des mélanges gazeux.
- Dans certaines conditions expérimentales, le *n*-propylcyclohexane adopterait un comportement particulier qui pourrait suggérer une inflammation en trois stades avec double coefficient négatif de température. Un comportement similaire avait été observé lors d'une étude précédente en MCR avec un autre composé alicyclique. Des travaux supplémentaires seraient nécessaires à la compréhension d'un tel phénomène.
 - Des instabilités et une forte dispersion des points expérimentaux ont été observées au cours des expériences menées avec le *n*-propylcyclohexane aux environs de la limite d'inflammation. Ceci pourrait provenir d'un effet cinétique non négligeable du gaz inerte à basses températures.
 - Le *n*-décane est l'hydrocarbure le plus réactif qui ait été étudié en MCR. Dans certaines conditions expérimentales, toute ou une partie de la réactivité avait lieu pendant la phase de compression. Afin de remédier au problème, nous avons dû abaisser le taux de compression de la MCR pour se situer dans des gammes de températures et de pressions au point mort haut propices à l'inflammation des mélanges *n*-décane/"air".

Dans un second temps, nous avons étudié l'auto-inflammation de mélanges d'hydrocarbures. Tout d'abord un mélange binaire *n*-butylbenzène/*n*-propylcyclohexane (50/50), puis un mélange ternaire *n*-butylbenzène/*n*-propylcyclohexane/*n*-décane (40/40/20). Ces deux mélanges ont été étudiés en milieu pauvre avec une richesse $\phi = 0,5$, et à trois charges de gaz frais, $P_0 = 250, 350$ et 500 Torr de façon à observer l'effet de la pression initiale sur les délais de flammes froides et de flammes normales. D'une façon générale, le mélange d'hydrocarbures adopte un comportement vis-à-vis de l'auto-inflammation, similaire à celui de l'hydrocarbure le plus réactif du mélange. Celui-ci génère rapidement un *pool* de petits radicaux qui attaque par des voies parallèles et compétitives les produits oxydables du mélange : les hydrocarbures de départ mais également des produits intermédiaires plus ou moins oxydables tels que les alcènes, les éthers ou les aldéhydes. Nous n'avons pas observé de réactions croisées entre radicaux hydrocarbonés d'origines différentes. Le couplage entre les oxydations des partenaires du mélange se fait par l'intermédiaire du *pool* commun de petits radicaux. Toutefois, cette conclusion n'est pas tout à fait générale : elle est valable ici car seul un des constituants du mélange - le *n*-butylbenzène - forme des radicaux stabilisés par résonance d'une durée de vie suffisante. Il n'est pas exclu que des réactions croisées aient lieu dans le cas où plusieurs partenaires forment des radicaux stabilisés.

Identification des voies réactionnelles d'oxydation

Les voies réactionnelles principales d'oxydation ont pu être dégagées par les analyses quantitatives des produits intermédiaires d'oxydation. Nous sommes parvenus à identifier 25 produits d'oxydation du *n*-butylbenzène, 47 produits lors de l'oxydation du *n*-propylcyclohexane et 31 pour le *n*-décane. Dans les trois cas, des voies prépondérantes d'oxydation de basse température ont pu être identifiées.

Par la suite, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de schémas réactionnels d'oxydation. Ceux-ci ont été construits en se basant sur le mécanisme d'oxydation des alcanes, en incluant la formation des radicaux peroxydes issus de l'hydrocarbure, les transferts internes d'hydrogène suivis de ruptures de liaisons avec formation des produits caractéristiques, tels que les aldéhydes, cétones, hétérocycles oxygénés divers, les alcènes conjugués. Nous avons mis en évidence les produits retrouvés lors de nos analyses en machine à compression rapide.

Interprétation des résultats de modélisation

Un des objectifs initiaux de ce projet consistait à modéliser les résultats expérimentaux obtenus dans les différents réacteurs de laboratoire. Dans ce travail, la modélisation a été plus qu'un outil de validation de modèles puisque nous l'avons également utilisée en tant qu'outil prédictif des phénomènes d'auto-inflammation par compression homogène en utilisant des mécanismes thermocinétiques préalablement validés :

- Nous avons tout d'abord modélisé les résultats expérimentaux obtenus avec le *n*-butylbenzène, en introduisant par la suite une correction pour décrire l'évolution de la pression pendant le délai d'auto-inflammation en tenant compte des pertes thermiques. Jusqu'ici, les calculs étaient effectués en conditions de réacteur adiabatique, mais nous avons souhaité observer les résultats obtenus en utilisant des conditions plus réalistes des phénomènes étudiés.
- Les résultats obtenus en machine à compression rapide avec le *n*-décane ont ensuite été reproduits numériquement. Nous avons également pris en compte l'effet de la recirculation des gaz brûlés qui a lieu en moteur HCCI, afin d'observer les répercussions sur les délais d'auto-inflammation.
- Finalement, nous avons utilisé d'autres outils de calculs afin de se rapprocher des conditions rencontrées dans un moteur automobile. Pour cela, les tests de calculs ont pris en compte la phase de compression des gaz dans le cylindre de combustion, mais aussi les pertes thermiques aux parois pendant l'auto-inflammation.

Etudier, comprendre et prédire l'auto-inflammation de carburants gazoles en mode HCCI est un vaste projet qui ne peut être complètement réalisé à l'occasion d'une seule thèse. Néanmoins, les résultats obtenus ici apportent un éclairage supplémentaire sur des phénomènes thermocinétiques de première importance dont la complexité est telle que toute interprétation définitive ne pourra être valablement trouvée qu'à la lumière des travaux complémentaires en cours chez nos partenaires.

Références

- Affleck, W. S. et A. Thomas (1968). An opposed piston rapid compression machine for preflame reaction studies. *Proc. Inst. Mech. Eng.* 183, 365–387.
- Anderlohr, J. M., A. Piperel, A. Pirez Da Cruz, R. Bounaceur, F. Battin-Leclerc, P. Dagaut, et X. Montagne (2009). Influence of EGR compounds on the oxidation of a HCCI-diesel surrogate. *Proc. Combust. Inst.* 32, 2851–2859.
- Balès-Guéret, C., M. Cathonnet, J.-C. Boettner, et F. Gaillard (1992). Experimental study and kinetic modeling of higher hydrocarbons oxidation in a jet-stirred flow reactor. *Energy & Fuels* 6, 189–194.
- Barnard, J. A., D. J. Dixon, G. Dixon-Lewis, R. T. Pollard, G. Skirrow, et D. J. Williams (1977). *Gas-Phase Combustion, Comprehensive Chemical Kinetics*, Volume 17. Elsevier.
- Barnard, J. A. et V. J. Ibberson (1965a). The gaseous oxidation of toluene. I- The general features of the reactions. *Combust. Flame* 9, 81–87.
- Barnard, J. A. et V. J. Ibberson (1965b). The gaseous oxidation of toluene. II- The analytical results. *Combust. Flame* 9, 149–157.
- Bastin, E., J.-L. Delfau, M. Reuillon, C. Vovelle, et J. Warnatz (1989). Experimental and computational investigation of the structure of a sooting $C_2H_2 - O_2 - Ar$ flame. *Proc. Combust. Inst.* 22, 313–322.
- Battin-Leclerc, F. (2008). Detailed chemical kinetic models for the low-temperature combustion of hydrocarbons with application to gasoline and diesel fuel surrogates. *Progress in Energy and Combustion Science* 34, 440–498.
- Battin-Leclerc, F., R. Fournet, P.-A. Glaude, B. Judenherc, V. Warth, et G.-M. Côme (2000). Modeling of the gas-phase oxidation of *n*-decane from 550 to 1,600 K. *Proc. Combust. Inst.* 28, 1597–1605.
- Baulch, D. L., D. Bradley, J. F. Griffiths, C. Mohamed, C. Morley, M. J. Pilling, S. H. Robertson, S. K. Scott, P. W. Seakins, A. S. Tomlin, T. Turanyi, et R. W. Walker (1997). *Low-temperature combustion and autoignition, Comprehensive Chemical Kinetics*, Volume 35. Elsevier.
- Beeley, P., J. F. Griffiths, et P. Gray (1980). Rapid compression studies on spontaneous ignition of isopropyl nitrate. Part I : Nonexplosive decomposition, explosive oxidation and conditions for safe handling. *Combust. Flame* 39, 255–268.
- Bennett, P. J., D. Gregory, et R. A. Jackson (1996). Mechanistic studies on the combustion of isotopically labelled cyclohexane within a single cylinder internal combustion engine. *Combust. Sci. Tech.* 115, 83–103.
- Benson, S. W. (1976). *Thermochemical kinetics*. Jonh Wiley and Sons Inc.

- Bermudez, G. et L. D. Pfefferle (1995). Laser ionization time-of-flight mass spectrometry combined with residual gas analysis for the investigation of moderate temperature benzene oxidation. *Combust. Flame* 100, 41–51.
- Betbeder-Rey, E. (2008). *Vers la prédiction des hydrocarbures imbrûlés pour la combustion Diesel : Etude expérimentale et numérique de flammes de diffusion à contre-courant*. Thèse, Ecole Centrale Paris, France.
- Biet, J., M. H. Hakka, V. Warth, P.-A. Glaude, et F. Battin-Leclerc (2008). Experimental and modeling study of the low-temperature oxidation of large alkanes. *Energy & Fuels* 22, 2258–2269.
- Bikas, G. (2001). *Kinetic mechanisms for hydrocarbon ignition*. Ph. D. thesis, Institut für Technische Mechanik, Aachen, Allemagne.
- Bikas, G. et N. Peters (2001). Kinetic modelling of *n*-decane combustion and autoignition. *Combust. Flame* 126, 1456–1475.
- Bittner, J. D. et J. B. Howard (1981). Composition profiles and reaction mechanism in a near sooting premixed benzene/oxygen/argon flame. *Proc. Combust. Inst.* 18, 1105–1116.
- Boch-Michel, V. (1995). *Logiciel d'estimation de paramètres cinétiques de processus élémentaires en phase gazeuse*. Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine de Nancy, France.
- Bonner, B. H. et C. F. H. Tipper (1965). The cool flame combustion of hydrocarbons. 1-Cyclohexane. *Combust. Flame* 9, 317–327.
- Bradley, D., S. E.-D. Habik, et S. A. El-Sherif (1991). A generalization of laminar burning velocities and volumetric heat release rates. *Combust. Flame* 87, 336–345.
- Brezinsky, K., G. T. Linteris, T. A. Litzinger, et I. Glassman (1986). High temperature oxidation of *n*-alkylbenzenes. *Proc. Combust. Inst.* 21, 833–840.
- Brezinsky, K., T. A. Litzinger, et I. Glassman (1984). The high temperature oxidation of the methyl side chain of toluene. *Int. J. Chem. Kinet.* 16, 1053–1074.
- Buda, F., R. Bounaceur, V. Warth, P.-A. Glaude, R. Fournet, et F. Battin-Leclerc (2005). Progress toward a unified detailed kinetic model for the autoignition of alkanes from C_4 to C_{10} between 600 and 1200 K. *Combust. Flame* 142, 170–186.
- Buda, F., B. Heyberger, R. Fournet, P.-A. Glaude, V. Warth, et F. Battin-Leclerc (2006). Modeling of the gas-phase oxidation of cyclohexane. *Energy & Fuels* 20, 1450–1459.
- Burcat, A., R. C. Farmer, R. L. Espinoza, et R. A. Matula (1979). Comparative ignition delay times for selected ring-structured hydrocarbons. *Combust. Flame* 36, 313–316.
- Burgoyne, J. H. (1937). The combustion of aromatic and alicyclic hydrocarbons, I- The slow combustion of benzene, toluene, ethylbenzene, *n*-propylbenzene, *n*-butylbenzene, *o*-xylene, *m*-xylene, *p*-xylene and mesitylene. *Proc. Roy. Soc. A* 161, 48–67.
- Burgoyne, J. H. (1939). The combustion of aromatic and alicyclic hydrocarbons, IV- The kinetics of the slow combustion of benzene and its mono-alkyl derivatives at low temperature. *Proc. Roy. Soc. A* 174, 394–409.
- Burgoyne, J. H. (1940). The combustion of aromatic and alicyclic hydrocarbons, V- The products of combustion of benzene and its mono-alkyl derivatives. *Proc. Roy. Soc. A* 175, 539–563.

- Burgoyne, J. H., T. L. Tang, et D. M. Newitt (1939). The combustion of aromatic and alicyclic hydrocarbons, III- Ignition and cool flame characteristics. *Proc. Roy. Soc. A* 174, 379–393.
- Chai, Y. et L. D. Pfefferle (1998). An experimental study of benzene oxidation at fuel-lean and stoichiometric equivalence ratio conditions. *Fuel* 77, 313–320.
- Crochet, M. et R. Minetti (2006). *Adéquation moteurs propres-carburants en combustion homogène. Etude expérimentale en machine à compression rapide et modélisation de carburants modèles types gazoles en milieu ultra-pauvre*. Rapports d'avancement 1 et 2, Projet "PNIR CAM 1".
- Crochet, M. et R. Minetti (2007). *Adéquation moteurs propres-carburants en combustion homogène. Etude expérimentale en machine à compression rapide et modélisation de carburants modèles types gazoles en milieu ultra-pauvre*. Rapports d'avancement 3 et 4, Projet "PNIR CAM 1".
- Crochet, M. et R. Minetti (2008). *Adéquation moteurs propres-carburants en combustion homogène. Etude expérimentale en machine à compression rapide et modélisation de carburants modèles types gazoles en milieu ultra-pauvre*. Rapport d'avancement 5, Projet "PNIR CAM 1".
- Da Costa, I. (2001). *Etude cinétique de réactions de composés aromatiques : application à la formation de polluants dans les moteurs automobiles*. Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine de Nancy, France.
- Dagaut, P. (2002). On the kinetics of hydrocarbons oxidation from natural gas to kerosene and diesel fuel. *Physical Chemistry and Chemical Physics* 4, 2079–2094.
- Dagaut, P., A. El Bakali, et A. Ristori (2006). The combustion of kerosene : Experimental results and kinetic modelling using 1- to 3-component surrogate model fuels. *Fuel* 85, 944–956.
- Dagaut, P., G. Pengloan, et A. Ristori (2002a). Oxidation, ignition and combustion of toluene : experimental and detailed chemical kinetic modeling. *Physical Chemistry and Chemical Physics* 4, 1846–1854.
- Dagaut, P., M. Reuillon, et M. Cathonnet (1994). High-pressure oxidation of liquid fuels from low to high-temperature. 3.*n*-decane. *Combust. Sci. Tech.* 103, 349–359.
- Dagaut, P., M. Reuillon, M. Cathonnet, et D. Presvots (1995). Gas chromatography and mass spectrometry identification of cyclic ethers formed from reference fuels combustion. *Chromatographia* 40, 147–154.
- Dagaut, P., A. Ristori, A. El Bakali, et M. Cathonnet (2002b). Experimental and kinetic modeling study of the oxidation of *n*-propylbenzene. *Fuel* 81, 173–184.
- Davidson, D. F., B. M. Gauthier, et R. K. Hanson (2005). Shock tube ignition measurements of iso-octane/air and toluene/air at high pressures. *Proc. Combust. Inst.* 30, 1175–1182.
- Davidson, D. F., J. T. Herbon, D. C. Horning, et R. K. Hanson (2001). OH concentration time histories in *n*-alkane oxidation. *Int. J. Chem. Kinet.* 33, 775–783.
- Davis, S. G., H. Wang, K. Brezinsky, et C. K. Law (1996). Laminar flame speeds and oxidation kinetics of benzene-air and toluene-air-flames. *Proc. Combust. Inst.* 26, 1025–1033.
- Delfau, J.-L., M. Bouhria, M. Reuillon, O. Sanogo, R. Akrich, et C. Vovelle (1990).

- Experimental and computational investigation of the structure of a sooting decane- O_2 -Ar flame. *Proc. Combust. Inst.* 23, 1567–1572.
- Desgroux, P., L. Gasnot, et L.-R. Sochet (1995). Instantaneous temperature measurement in a rapid compression machine using laser rayleigh scattering. *Appl. Phys. B* 61, 69–72.
- Desgroux, P., R. Minetti, et L.-R. Sochet (1996). Temperature distribution induced by pre-ignition reactions in a rapid compression machine. *Combust. Sci. Tech.* 113–114, 193–203.
- Diévert, P. (2008). *Oxydation et combustion en milieu ultra-pauvre de carburants types gazoles. Etude expérimentale en réacteur agité et modélisation*. Thèse, Université de Lille 1, France.
- Donovan, M. T., X. He, B. T. Zigler, T. R. Palmer, M. S. Wooldridge, et A. Atreya (2004). Demonstration of a free-piston rapid compression facility for the study of high temperature combustion phenomena. *Combust. Flame* 137, 351–365.
- Dooley, S., H. J. Curran, et J. M. Simmie (2008). Autoignition measurements and a validated kinetic model for the biodiesel surrogate, methyl butanoate. *Combust. Flame* 153, 2–32.
- Douté, C., J.-L. Delfau, R. Akrich, et C. Vovelle (1995). Chemical structure of atmospheric pressure premixed *n*-decane and kerosene flames. *Combust. Sci. Tech.* 106, 327–344.
- Douté, C., J.-L. Delfau, et C. Vovelle (1997). Modeling of the structure of a premixed *n*-decane flame. *Combust. Sci. Tech.* 130, 269–313.
- Dubois, T., N. Chaumeix, et C.-E. Paillard (2008). *Adéquation moteur propre-carburant en combustion homogène. Oxydation et combustion en milieu ultra-pauvre de carburants modèles types gazoles. Construction d'un modèle cinétique applicable à la combustion d'un gazole dans un moteur HCCI*. Rapport d'avancement 5, Projet "PNIR CAM 1".
- Dupont, L., A. El Bakali, J.-F. Pauwels, I. Da Costa, P. Meunier, et H. Richter (2003). Investigation of stoichiometric methane/air/benzene (1.5%) and methane/air low pressure flames. *Combust. Flame* 135, 171–183.
- El Bakali, A., M. Braun-Unkhoff, P. Dagaut, P. Frank, et M. Cathonnet (2000). Detailed kinetic reaction mechanism for cyclohexane oxidation at pressure up to ten atmospheres. *Proc. Combust. Inst.* 28, 1631–1638.
- El Bakali, A., M. Ribaucour, A. Saylam, G. Vanhove, E. Therssen, et J.-F. Pauwels (2006). Benzene addition to a fuel-stoichiometric methane/ O_2/N_2 flat flame and to *n*-heptane/air mixtures under rapid compression machine. *Fuel* 85, 881–895.
- Ellis, C., M. Scott, et R. W. Walker (2003). Addition of toluene and ethylbenzene to mixtures of H_2 and O_2 at 773 K : Part II : Formation of products and determination of kinetic data for $H+$ additive and for other elementary reactions involved. *Combust. Flame* 132, 291–304.
- Emdee, J. L., K. Brezinsky, et I. Glassman (1992). A kinetic model for the oxidation of toluene near 1200 K. *J. Physical Chemistry* 96, 2151–2161.
- Faravelli, T., P. Gaffuri, E. Ranzi, et J. F. Griffiths (1998). Detailed thermokinetic modelling of alkane autoignition as a tool for the optimization of performance of internal combustion engines. *Fuel* 77, 147–155.

- Fieweger, K., R. Blumenthal, et G. Adomeit (1994). Shock-tube investigations on the self-ignition of hydrocarbon-air mixtures at high pressures. *Proc. Combust. Inst.* 25, 1579–1585.
- Franck, J., J. F. Griffiths, et W. Nimmo (1986). The control of spontaneous ignition under rapid compression. *Proc. Combust. Inst.* 21, 447–454.
- Gaïl, S. (2003). *Etude cinétique de l'oxydation de composés aromatiques en relation avec la combustion du gazole et de l'essence : Approche expérimentale et modélisation cinétique détaillée*. Thèse, Université d'Orléans, France.
- Gaïl, S. et P. Dagaut (2005). Experimental kinetic study of the oxidation of *p*-xylene in a JSR and comprehensive detailed kinetic modeling. *Combust. Flame* 141, 281–297.
- Glaude, P.-A., F. Battin-Leclerc, R. Fournet, V. Warth, G.-M. Côme, et G. Scacchi (2000). Construction and simplification of a model for the oxidation of alkanes. *Combust. Flame* 122, 451–462.
- Glaude, P.-A., V. Warth, R. Fournet, F. Battin-Leclerc, G. Scacchi, et G.-M. Côme (1998). Modeling of the oxidation of *n*-octane and *n*-decane using an automatic generation of mechanisms. *Int. J. Chem. Kinet.* 30, 949–959.
- Gordon, S. et B. J. Mc Bride (1971). *NASA SP-273*.
- Granata, S., T. Faravelli, et E. Ranzi (2003). A wide range kinetic modeling study of the pyrolysis and combustion of naphthenes. *Combust. Flame* 132, 533–544.
- Griffiths, J. F., P. A. Halford-Maw, et D. J. Rose (1993a). Fundamental features of hydrocarbon autoignition in a rapid compression machine. *Combust. Flame* 95, 291–306.
- Griffiths, J. F., K. J. Hughes, et R. Porter (2005). The role and rate of hydrogen peroxide decomposition during hydrocarbon two-stage autoignition. *Proc. Combust. Inst.* 30, 1083–1091.
- Griffiths, J. F., Q. Jiao, W. Kordylewski, M. Schreiber, J. Meyer, et K. F. Knoche (1993b). Experimental and numerical studies of ditertiary butyl peroxide combustion at high pressures in a rapid compression machine. *Combust. Flame* 93, 303–315.
- Griffiths, J. F., Q. Jiao, M. Schreiber, J. Meyer, et K. F. Knoche (1992a). Development of thermokinetic models for autoignition in a CFD code : Experimental validation and application of the results to rapid compression studies. *Proc. Combust. Inst.* 24, 1809–1815.
- Griffiths, J. F., J. P. MacNamara, C. Mohamed, B. J. Whitaker, J. Pan, et C. G. W. Sheppard (2001). Temperature fields during the development of autoignition in a rapid compression machine. *Faraday Discuss.* 119, 287–303.
- Griffiths, J. F., D. J. Rose, M. Schreiber, J. Meyer, et K. F. Knoche (1992b). Application of CFD to the modelling of autoignition at high pressure in a cylinder. *Proc. I. Mech. E. C448/030*, 29–35.
- Gueret, C. (1989). *Elaboration d'un modèle cinétique pour l'oxydation du kérosène et d'hydrocarbures représentatifs*. Thèse, Université d'Orléans, France.
- Hadj-Ali, K. (2007). *Etude cinétique de l'oxydation et de l'auto-inflammation en milieu gazeux homogène pauvre de carburants de substitution issus de la biomasse*. Thèse, Université de Lille 1, France.

- Hadj-Ali, K., M. Crochet, G. Vanhove, M. Ribaucour, et R. Minetti (2009). A study of the low-temperature autoignition of methyl esters. *Proc. Combust. Inst.* 32, 239–246.
- Halstead, M. P., L. J. Kirsch, A. Prothero, et C. P. Quinn (1975). A mathematical model for hydrocarbon autoignition at high pressure. *Proc. Roy. Soc. A* 346, 515–538.
- Halstead, M. P., L. J. Kirsch, et C. P. Quinn (1977). The autoignition of hydrocarbon fuels at high temperatures and pressures. Fitting of a mathematical model. *Combust. Flame* 30, 45–60.
- Hamins, A. et K. Seshadri (1987). The structure of diffusion flames burning pure, binary, and ternary solutions of methanol, heptane, and toluene. *Combust. Flame* 68, 295–307.
- Heyberger, B. (2002). *Mécanismes de combustion d’alcane, d’alcènes et de cyclanes - Contribution au développement du système EXGAS*. Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine de Nancy, France.
- Heyne, S., A. Roubaud, M. Ribaucour, G. Vanhove, R. Minetti, et D. Favrat (2008). Development of natural gas reaction mechanisms for engine simulations based on rapid compression machine experiments using a multi-objective optimisation strategy. *Fuel* 87, 3046–3054.
- Hirasawa, T., C. J. Sung, A. Joshi, Z. Yang, H. Wang, et C. K. Law (2002). Determination of laminar flame speeds using digital particle image velocimetry : binary fuel blends of ethylene, *n*-butane, and toluene. *Proc. Combust. Inst.* 20, 1427–1434.
- Hu, H. et J. Keck (1987). Autoignition of adiabatically compressed combustible gas mixtures. *SAE Paper 87-2110*.
- Kee, R. J., F. M. Ruppley, et J. A. Miller (1989). Chemkin-II : A FORTRAN chemical kinetics package for the analysis of gas phase chemical kinetics. *Gov. Pub. SAND89-9009B*.
- Klaï, S. E. et F. Baronnet (1993a). Study of the homogeneous gas-phase oxidation of cyclohexane. I : Experimental study. *J. Chimie Physique* 90, 1929–1950.
- Klaï, S. E. et F. Baronnet (1993b). Study of the homogeneous gas-phase oxidation of cyclohexane. II : Reaction mechanism and modelling. *J. Chimie Physique* 90, 1951–1998.
- Lee, D. et S. Hochgreb (1998a). Hydrogen autoignition at pressures above the second explosion limit (0.6 - 4.0 MPa). *Int. J. Chem. Kinet.* 30, 385–406.
- Lee, D. et S. Hochgreb (1998b). Rapid compression machines : Heat transfer and suppression of corner vortex. *Combust. Flame* 114, 531–545.
- Lemaire, O. (2001). *Etude expérimentale et par modélisation de la cinétique d’oxydation et d’auto-inflammation à haute pression d’hydrocarbures alicycliques*. Thèse, Université de Lille 1, France.
- Lemaire, O., M. Ribaucour, M. Carlier, et R. Minetti (2001). The production of benzene in the low-temperature oxidation of cyclohexane, cyclohexene, and cyclohexa-1,3-diene. *Combust. Flame* 127, 1971–1980.
- Lifschitz, A. et C. Tamburu (1995). Isomerization and decomposition of 2,3-dimethyloxirane. Studies with a single-pulse shock tube. *J. Phys. Chem.* 99, 10251–10260.

- Lindstedt, R. P. et L. Q. Maurice (1997). A detailed chemical kinetic model for aviation fuels. *AIAA Paper 97-2836. Presented at the 33rd Joint Propulsion Meeting, Seattle, WA.*
- Litzinger, T. A., K. Brezinsky, et I. Glassman (1986a). The oxidation of ethylbenzene near 1060 K. *Combust. Flame* 63(1-2), 251–267.
- Litzinger, T. A., K. Brezinsky, et I. Glassman (1986b). Reactions of *n*-propylbenzene during gas phase oxidation. *Combust. Sci. Tech.* 50, 117–133.
- Litzinger, T. A., K. Brezinsky, et I. Glassman (1986c). Gas-phase oxidation of isopropylbenzene at high temperature. *J. Physical Chemistry* 90, 508–513.
- Machrafi, H. et S. Cavadias (2008). Three-stage autoignition of gasoline in a HCCI engine : An experimental and chemical kinetic modeling investigation. *Combust. Flame.* 155, 557–570.
- Marchal, A. (1997). *Etude de la contribution des familles chimiques constitutives des gazoles à la formation de polluants non réglementés*. Thèse, Université d'Orléans, France.
- Mati, K. (2005). *Cinétique de combustion du gazole à haute pression : Etude expérimentale et modélisation*. Thèse, Université d'Orléans, France.
- Mati, K., A. Ristori, S. Gail, G. Pengloan, et P. Dagaut (2007). The oxidation of a diesel fuel at 1-10 atm : Experimental study in a JSR and detailed chemical kinetic modeling. *Proc. Combust. Inst.* 31, 2939–2946.
- McEnally, C. S. et L. D. Pfefferle (2004). Experimental study of fuel decomposition and hydrocarbon growth processes for cyclohexane and related compounds in non-premixed flames. *Combust. Flame* 136, 155–167.
- Minetti, R., M. Carlier, M. Ribaucour, E. Therssen, et L.-R. Sochet (1996). Comparison of oxidation and autoignition of the two primary reference fuels by rapid compression. *Proc. Combust. Inst.* 26, 747–753.
- Minetti, R. et L.-R. Sochet (1990). Collection of global reaction kinetic data for high C fuels. *Gas/surface interactions and damaging mechanisms in knocking combustion. Contrat : JOUE-0028-D-(MB)*.
- Mittal, G. et C.-J. Sung (2006). Aerodynamics inside a rapid compression machine. *Combust. Flame* 145, 160–180.
- Mittal, G. et C.-J. Sung (2007). Autoignition of toluene and benzene at elevated pressures in a rapid compression machine. *Combust. Flame* 150, 355–368.
- Moréac, G., E. S. Blurock, et F. Mauss (2006). Automatic generation of a detailed mechanism for the oxidation of *n*-decane. *Combust. Sci. Tech.* 178, 2025–2038.
- Muller, C., V. Michel, G. Scacchi, et G.-M. Côme (1996). THERGAS : A fortran computer code package for the evaluation of thermochemical data of molecules and free radicals in the gas phase. *J. Chim. Phys.* 92, 1154–1178.
- Natelson, R. H., M. S. Kurman, N. P. Cernansky, et D. L. Miller (2008). Experimental investigation of surrogates for jet and diesel fuels. *Fuel* 87, 2339–2342.
- Nehse, M., J. Warnatz, et C. Chevalier (1996). Kinetic modeling of the oxidation of large aliphatic hydrocarbons. *Proc. Combust. Inst.* 26, 773–780.
- Newitt, D. M. et J. H. Burgoyne (1936). The oxidation of aromatic hydrocarbons at high pressure. *Proc. Roy. Soc. A* 153, 448–462.

- Orme, J. P., H. J. Curran, et J. M. Simmie (2006). An experimental and modeling study of methyl cyclohexane pyrolysis and oxidation. *J. Physical Chemistry A* 110, 114–131.
- Park, P. et J. C. Keck (1990). Rapid compression machine measurements of ignition delays for primary reference fuels. *SAE Paper 900027*.
- Pengloan, G. (2001). *Etude cinétique de l'oxydation de composés aromatiques : Application à la formation des polluants dans les moteurs automobiles*. Thèse, Université d'Orléans, France.
- Pfahl, U., K. Fieweger, et G. Adomeit (1996a). Self-ignition of diesel-relevant hydrocarbon-air mixtures under engine conditions. *Proc. Combust. Inst.* 26, 781–789.
- Pfahl, U., K. Fieweger, et G. Adomeit (1996b). Shock tube investigation of ignition delay times of multi-component fuel/air mixtures under engine relevant conditions. *Subprogram FK4, IDEA-EFFECT, Final report*.
- Piperel, A., X. Montagne, et P. Dagaut (2007). HCCI engine combustion control using EGR : Gas composition evolution and consequences on combustion processes. *SAE Paper 2007-24-0087*.
- Pitz, W. J., C. V. Naik, T. Ni Mhaolduin, C. K. Westbrook, H. J. Curran, J. P. Orme, et J. M. Simmie (2007). Modeling and experimental investigation of methylcyclohexane ignition in a rapid compression machine. *Proc. Combust. Inst.* 31, 267–275.
- Pousse, E., R. Porter, P.-A. Glaude, R. Fournet, et F. Battin-Leclerc (2008). *Développement et validation de modèles cinétiques détaillés de molécules modèles présentes dans les gazoles*. Rapport d'avancement 5, Projet "PNIR CAM 1".
- Ribaucour, M. (1992). *Autoinflammation et cliquetis dans les moteurs. Etude en machine à compression rapide de l'influence de la structure de l'hydrocarbure sur les délais d'autoinflammation*. Thèse, Université de Lille 1, France.
- Ribaucour, M. (2002). *Autoinflammation et oxydation de divers hydrocarbures entre 600 et 1000 K à haute pression : Etude expérimentale en machine à compression rapide et modélisation*. Habilitation à Diriger des Recherches, Université de Lille 1, France.
- Ribaucour, M., R. Minetti, M. Carlier, et L.-R. Sochet (1992). Autoinflammation à haute pression. Conception, réalisation et test d'une machine à compression rapide. *J. Chim. Phys.* 89, 2127–2152.
- Ribaucour, M., R. Minetti, et L.-R. Sochet (1998). Autoignition of *n*-pentane and 1-pentene : Experimental data and kinetic modeling. *Proc. Combust. Inst.* 27, 345–351.
- Ribaucour, M., A. Roubaud, R. Minetti, et L.-R. Sochet (2000). The low-temperature autoignition of alkylaromatics : Experimental study and modeling of the oxidation of *n*-butylbenzene. *Proc. Combust. Inst.* 28, 1701–1707.
- Ristori, A. (2000). *Modélisation de la combustion du gazole. Etude des aspects chimiques*. Thèse, Université d'Orléans, France.
- Ristori, A., P. Dagaut, A. El Bakali, et M. Cathonnet (2001a). The oxidation of *n*-propylcyclohexane : Experimental results and kinetic modeling. *Combust. Sci. Tech.* 165, 197–228.

- Ristori, A., P. Dagaut, A. El Bakali, G. Pengloan, et M. Cathonnet (2001b). Benzene oxidation : experimental results in a JSR and comprehensive kinetic modelling in JSR, shock-tube and flame. *Combust. Sci. Tech.* 167, 223–256.
- Ritter, E. (1991). THERM : A computer code for estimating thermodynamic properties for species important to combustion and modeling. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 31, 400–408.
- Rotzoll, G. (1985). Molecular beam sampling mass-spectrometric study of high-temperature benzene oxidation. *Int. J. Chem. Kinet.* 17, 637–653.
- Roubaud, A. (1999). *Etude de l'oxydation et de la combustion de quelques hydrocarbures aromatiques entrant dans la composition des carburants automobiles*. Thèse, Université de Lille 1, France.
- Roubaud, A., O. Lemaire, R. Minetti, et L.-R. Sochet (2000a). High pressure auto-ignition and oxidation mechanisms of *o*-xylene, *o*-ethyltoluene, and *n*-butylbenzene between 600 and 900 K. *Combust. Flame* 123, 561–571.
- Roubaud, A., R. Minetti, et L.-R. Sochet (2000b). Oxidation and combustion of low alkylbenzenes at high pressure : Comparative reactivity and auto-ignition. *Combust. Flame* 121, 535–541.
- Salooja, K. C. (1965). Studies of combustion processes leading to ignition of aromatic hydrocarbons. *Combust. Flame* 9, 121–129.
- Schöbel-Ostertag, A., M. Braun-Unkhoff, C. Wahl, et L. Krebs (2005). The oxidation of benzene under conditions encountered in waste incinerators. *Combust. Flame* 140, 359–370.
- Scott, M. et R. W. Walker (2002). Addition of toluene and ethylbenzene to mixtures of H_2 and O_2 at 773 K : Part I : Kinetic measurements for H and HO_2 reactions with the additives and a data base for H abstraction by HO_2 from alkanes, aromatics and related compounds. *Combust. Flame* 129, 365–377.
- Semenov, N. N. (1935). *Chemical Kinetics and Chain Reactions*. Oxford University Press.
- Silke, E. J., W. J. Pitz, C. K. Westbrook, et M. Ribaucour (2007). Detailed chemical kinetic modeling of cyclohexane oxidation. *J. Physical Chemistry A* 111, 3761–3775.
- Simmie, J. M. (2003). Detailed chemical kinetic models for the combustion of hydrocarbon fuels. *Progress in Energy and Combustion Science* 29, 599–634.
- Sirjean, B., F. Buda, H. Hakka, P.-A. Glaude, R. Fournet, V. Warth, F. Battin-Leclerc, et M. F. Ruiz-Lopez (2007). The autoignition of cyclopentane and cyclohexane in a shock tube. *Proc. Combust. Inst.* 31, 277–284.
- Sivaramakrishnan, R., R. S. Tranter, et K. Brezinsky (2004). High-pressure, high-temperature oxidation of toluene. *Combust. Flame* 139, 340–350.
- Skjöth-Rasmussen, M. S., M. Braun-Unkhoff, C. Naumann, et P. Frank (2003). Experimental and numerical study of *n*-decane chemistry. *Proc. Europ. Combust. Meeting 2003*, Orléans, France.
- Smith, G. P., D. M. Golden, M. Frenklach, N. W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C. T. Bowman, R. K. Hanson, S. Song, W. C. Gardiner Jr, V. V. Lissianski, et Z. Qin. GRI-Mech 3.0, [http ://www.me.berkeley.edu/gri_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/).
- Tan, Y. et P. Frank (1996). A detailed comprehensive kinetic model for benzene oxidation using the recent kinetic results. *Proc. Combust. Inst.* 26, 677–684.

- Tanaka, S., F. Ayala, et J. C. Keck (2003). A reduced chemical kinetic model for HCCI combustion of primary reference fuels in a rapid compression machine. *Combust. Flame* 133, 467–481.
- Vanhove, G. (2004). *Oxydation, co-oxydation et auto-inflammation à basses températures d'alcènes et aromatiques types. Etude expérimentale des interactions au sein d'un carburant modèle*. Thèse, Université de Lille 1, France.
- Vanhove, G., G. Petit, et R. Minetti (2006). Experimental study of the kinetic interactions in the low-temperature autoignition of hydrocarbon binary mixtures and a surrogate fuel. *Combust. Flame* 145, 521–532.
- Vasudevan, V., D. F. Davidson, et R. K. Hanson (2005). Shock tube experiments of toluene ignition times and OH concentration time histories. *Proc. Combust. Inst.* 30, 1155–1163.
- Venkat, C., K. Brezinsky, et I. Glassman (1982). High temperature oxidation of aromatic hydrocarbons. *Proc. Combust. Inst.* 19, 143–152.
- Voisin, D. (1997). *Cinétique d'oxydation d'hydrocarbures et obtention d'un modèle pour la combustion du kérosène*. Thèse, Université d'Orléans, France.
- Voisin, D., A. Marchal, M. Reuillon, J.-C. Boettner, et M. Cathonnet (1998). Experimental and kinetic modelling study of cyclohexane oxidation in a JSR at high pressure. *Combust. Sci. Tech.* 138, 137–158.
- Warth, V., N. Stef, P.-A. Glaude, F. Battin-Leclerc, G. Scacchi, et G.-M. Côme (1998). Computer-aided derivation of gas-phase oxidation mechanisms : Application to the modeling of the oxidation of *n*-butane. *Combust. Flame* 114, 81–102.
- Westbrook, C. K., W. J. Pitz, J. E. Boercker, H. J. Curran, J. F. Griffiths, C. Mohamed, et M. Ribaucour (2002). Detailed chemical kinetic reaction mechanisms for autoignition of isomers of heptane under rapid compression. *Proc. Combust. Inst.* 29, 1311–1318.
- Woschni, G. (1967). A universally applicable equation for the instantaneous heat transfer coefficient in the internal combustion engine. *SAE Paper 670931*.
- Würmel, J. et J. M. Simmie (2005). CFD studies of a twin-piston rapid compression machine. *Combust. Flame* 141, 417–430.
- Zeelenberg, A. P. et H. W. De Bruijn (1965). Kinetics, mechanism and products of the gaseous oxidation of cyclohexane. *Combust. Flame* 9, 281–295.
- Zeppieri, S. P., K. Brezinsky, et I. Glassman (1997). Pyrolysis studies of methylcyclohexane and oxidation studies of methylcyclohexane and methylcyclohexane/toluene blends. *Combust. Flame* 108, 266–286.
- Zeppieri, S. P., S. D. Klotz, et F. L. Dryer (2000). Modeling concepts for larger carbon number alkanes : A partially reduced skeletal mechanism for *n*-decane oxidation and pyrolysis. *Proc. Combust. Inst.* 28, 1587–1595.
- Zhang, H.-Y. et J. T. McKinnon (1995). Elementary reaction modeling of high-temperature benzene combustion. *Combust. Sci. Tech.* 107, 261–300.
- Zhao, Z., J. Li, A. Kazakov, S. P. Zeppieri, et F. L. Dryer (2004). Burning velocities and a high temperature skeletal kinetic model for *n*-decane. *Combust. Sci. Tech.* 177, 89–106.
- Zhukov, V. P., V. A. Sechenov, et A. Y. Starikovskii (2008). Autoignition of *n*-decane at high pressure. *Combust. Flame* 153, 130–136.