

50376  
1991  
178

67 360

50376  
1991  
178

# THESE

N° d'ordre 735

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE,  
FLANDRES-ARTOIS

pour obtenir le titre de

## DOCTEUR EN CHIMIE

Spécialité : SPECTROCHIMIE

par

Christian CORRE



" STRUCTURE D'UNE FLAMME EN DEUX STADES DE BUTANE.  
ACTION D'UN ADDITIF ANTIDETONANT : LA N-METHYLANILINE "

Soutenu le 21 Juin 1991 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

F. Baronnet  
G. Claus  
J. Grimblot  
R. Minetti  
K. Sahetchian  
L.-R. Sochet

INPL-ENSIC, Nancy  
ELF-FRANCE, Solaize  
Université de Lille I  
Université de Lille I  
Uni. P. et M. Curie, Paris  
Université de Lille I

**A mes parents.**

## **Avant-propos**

La totalité de la partie expérimentale de ce travail a été effectuée à l'Université de Lille, Flandres-Artois, dans les locaux du Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion, Unité de Recherche Associée ( URA 876 ) du Centre National de la Recherche Scientifique.

Je remercie son directeur L-R Sochet d'avoir guidé ce travail au cours de ces trois années passées au laboratoire.

Je tiens à remercier également Monsieur Rodolphe Minetti, Maître de Conférences à l'USTLFA, qui par ses directives et son appui constant m'a aidé à faire face aux (dures) exigences de la recherche expérimentale et à mener à bien ce travail.

Je remercie Monsieur F. Baronnet, Directeur de Recherche au CNRS, Département de Chimie-Physique des Réactions ( URA 328 ), Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je voudrais remercier Monsieur K. Sahetchian, Directeur de Recherche au CNRS, Laboratoire de Thermodynamique Appliquée aux Machines Thermiques ( URA 879 ) de l'Université P. et M. Curie, Paris VI, d'avoir participé à ce jury de thèse.

Je remercie également Monsieur J. Grimblot, Professeur à l'USTL, de faire partie de ce jury de thèse. C'est dans son équipe que j'ai eu la grande joie de démarrer mes premiers travaux de recherches ( en catalyse pétrolière ).

Je voudrais exprimer ici ma profonde reconnaissance à Monsieur Guy Claus, Chef du Projet " Combustion moteur " à ELF-FRANCE, pour les relations, tant scientifiques qu'humaines, qui sont nées au cours de ce travail, ... et qui continuent toujours ... !

Je souhaite remercier également Pascal Devolder pour les nombreuses discussions que nous avons généralement au cours du déjeuner, Jean-François Pauwels pour avoir mis au point le dispositif expérimental initial et développé les calculs de modélisation, ainsi que Michel Carlier pour ses conseils avisés, notamment lors de l'installation de la nouvelle RPE.

Je remercie enfin l'ensemble des membres du laboratoire pour l'aide qu'ils ont pu m'apporter et pour leur accueil.

La partie expérimentale de ce travail a été possible grâce à l'obtention d'une Bourse pour Docteur Ingénieur (bourse BDI) cofinancée par le Centre National de la Recherche Scientifique et par la société ELF-FRANCE.

Je me dois de remercier également toutes les personnes qui ont rendu possible mon séjour à l'Université de Princeton comme Visiting Researcher et où la totalité de cette thèse a été rédigée : le Professeur Fred Dryer, du département de Mechanical and Aerospace Engineering, qui m'a accueilli dans son laboratoire pendant ces deux années, Serge François du Ministère des Affaires Etrangères pour la bourse Lavoisier qui m'a été décernée, et, enfin et surtout, Claude Jablon, Directeur Scientifique de la Société Nationale Elf-Aquitaine, pour la confiance qu'il a toujours témoignée au cours de ce projet.

A tous merci.

Princeton, le 15 Juin 1991.

## Introduction générale

Pour de très nombreuses années encore, la production mondiale d'énergie sera principalement assurée par les énergies primaires ( pétrole, gaz, charbon ), malgré les nombreux inconvénients que cela peut comporter.

Historiquement , la première de ces conséquences fut la prise en compte par l'ensemble des pays industrialisés que leur croissance dépendait très largement du prix du pétrole ( cf les répercussions des précédents chocs pétroliers sur les taux de croissance et sur les balances des paiements ). Parmi les différentes stratégies adoptées pour y faire face, on retrouvait alors inmanquablement le recours aux économies d'énergie. Deux approches complémentaires possibles furent utilisées, l'une consistant tout simplement à réduire le besoin, l'autre, cherchant à améliorer le rendement des procédés existants. Les constructeurs automobiles eurent donc à relever le challenge sur ce dernier point. Une des solutions connues pour augmenter les performances d'un moteur passe par l'augmentation de son taux de compression. Or, on se heurte alors rapidement au phénomène de cliquetis, qui est semble-t-il crée par une auto-inflammation dans les gaz frais.

Dans le même temps, la prise de conscience des effets négatifs de la pollution atmosphérique sur l'environnement a conduit la communauté internationale à prendre ses premières mesures. Ainsi, pour réduire la production d'oxydes d'azote, d'oxyde de carbone et d'hydrocarbures imbrûlés d'origine automobile, l'utilisation de pots catalytiques est en train de se généraliser. Ceci a eu pour conséquence la suppression de tous les additifs plombés habituellement employés par les compagnies pétrolières pour augmenter l'indice d'octane des carburants. On se retrouvait donc encore confronté au phénomène de cliquetis !

Pour faire face au problème, une solution passe alors par la conception de nouvelles chambres de combustion prenant en compte la formulation des nouveaux carburants. Pour cela, les progrès en modélisation des processus de combustion sont maintenant en train de fournir de manière prédictive les principales informations, limitant ainsi le recours aux essais expérimentaux extrêmement coûteux. Cependant, pour valider ces codes, il est nécessaire de prendre en compte la totalité des paramètres impliqués ( turbulence, combustion turbulente, transferts de chaleur aux parois, chimie, ... ). Tous ces sous-modèles doivent donc être les plus performants possible, mais tout en gardant des temps de calculs raisonnables. La contribution de ce travail est en pratique de fournir les données de base pour la compréhension des réactions chimiques rencontrées dans les gaz frais en régime de cliquetis. Après la validation d'un mécanisme complet ( non développée dans ce manuscrit ), la seconde étape sera alors de le réduire suffisamment par des analyses de sensibilité afin de pouvoir l'incorporer dans des programmes plus globaux.

Parallèlement, les sociétés pétrolières travaillent également sur le moyen de fournir des carburants ayant des indices d'octane suffisants, à un coût acceptable, mais tout en étant relativement souple d'emploi. L'idéal serait bien sûr l'utilisation d'un additif organique présentant les mêmes propriétés que les composés plombés. Cependant, comme le mode d'action des composés antidétonants n'est toujours pas réellement identifié, toutes les tentatives basées sur des essais systématiques se sont révélées infructueuses. Le fait d'avoir étudié l'action de la N-méthylaniline sur une flamme en deux stades doit donc être considéré comme une contribution applicable de manière générale à ce type d'additif.

D'une manière pratique, ce travail comprend quatre parties.

Dans le premier chapitre, nous présentons une synthèse des connaissances actuelles sur le cliquetis et nous résumons les principales caractéristiques des phénomènes d'auto-inflammation qui semblent jouer un grand rôle dans le processus.

Dans le second chapitre, après une étude bibliographie détaillée sur les flammes en deux stades stabilisées en régime dynamique, nous décrivons le brûleur et l'ensemble des techniques analytiques utilisées. Les résultats de l'étude phénoménologique ayant permis de déterminer les conditions optimales de travail sont également présentés.

Puis le troisième chapitre est consacré entièrement aux résultats expérimentaux ( profils de température, profils d'espèces moléculaires par chromatographie en phase gaz, par polarographie et par colorimétrie, et profils de radicaux par résonance paramagnétique électronique ).

Enfin le dernier chapitre est réservé à l'analyse des résultats, en considérant successivement la chimie des flammes froides, celle des flammes de deuxième stade, la formation de suies lors de la diminution de la richesse du mélange, l'action d'additifs antidétonants sur ce type de flamme et enfin, les implications possibles sur le phénomène de cliquetis.

**LE CLIQUETIS DES MOTEURS A ALLUMAGE COMMANDE**  
**ET**  
**LES PHENOMENES D'AUTO-INFLAMMATION**

**Présentation**

Dans ce chapitre, nous allons essayer de faire une synthèse des connaissances concernant le cliquetis et les phénomènes d'auto-inflammation qui lui sont généralement associés.

Après un bref rappel du fonctionnement normal d'un moteur à quatre temps, nous avons passé en revue les différentes formes de cliquetis, en prenant en compte les principaux facteurs qui le contrôlent. Les quelques hypothèses proposées pour expliquer le phénomène y sont également résumées. Comme le moyen le plus utilisé pour atténuer le cliquetis consiste à ajouter des composés antidétonants aux carburants, cette question a également été discutée en répertoriant le faible nombre d'additifs effectivement commercialisés et en présentant les mécanismes pouvant expliquer leur action.

Puis dans un deuxième temps, nous nous sommes plus intéressés à l'aspect chimique, et principalement aux phénomènes susceptibles de se produire dans les gaz frais. Les différents modèles proposés dans la littérature permettant de rendre compte des réactions conduisant au cliquetis ont été étudiés, ainsi que l'influence de la structure des hydrocarbures sur l'indice d'octane.

# **LE CLIQUETIS DES MOTEURS A ALLUMAGE COMMANDE**

## **ET**

# **LES PHENOMENES D'AUTO-INFLAMMATION**

## **I.1 LE CLIQUETIS DES MOTEURS A ALLUMAGE COMMANDE**

### **I.1.1 Fonctionnement normal**

### **I.1.2 Fonctionnement anormal**

1. Définition
2. Différents types de fonctionnement anormal
3. Facteurs influençant le cliquetis
  1. la température
  2. la pression
  3. le temps
  4. la composition du mélange
4. Les différentes hypothèses
  1. une accélération du front de flamme
  2. une détonation
  3. une déflagration ( auto-inflammation )
  4. synthèse et remarques

### **I.1.3 Les additifs antidétonants**

1. Les composés plombés
  1. le plomb tétraéthyle ( PTE )
  2. le plomb tétraméthyle ( PTM )
  3. les mélanges de PTE et de PTM
  4. les alkyles de plomb
  5. les scavengers
2. Le mode d'action des composés plombés
3. Les autres composés antidétonants
  1. le fer pentacarbonyle
  2. les mélanges de xylidines
  3. le ferrocène
  4. le manganèse méthylcyclopentadiényltricarbonyle
4. A la recherche de nouveaux agents antidétonants

## **I.2 L'AUTO-INFLAMMATION DES GAZ**

### **I.2.1 Les phénomènes d'auto-inflammation**

1. Concepts généraux
2. Auto-inflammation et dispositifs expérimentaux
3. Historique du mélange en condition moteur
  1. la température
  2. la pression
  3. la vitesse de rotation du moteur

### **I.2.2 Les mécanismes d'auto-inflammation**

1. Modèle global
  1. le modèle de l'Institut Français du Pétrole
2. Modèles de basse température
  1. le modèle de la Shell
  2. le modèle de Princeton ( Natarajan et Bracco )
  3. le modèle de Volkswagen ( Shäpertons et Lee )
  4. le modèle d'Harwell ( Cox et Cole )
  5. le modèle de General Motors ( Najt )
  6. le modèle du MIT ( Keck )
3. Modèles de haute température
  1. le modèle de Lawrence Livermore Nat. Lab. ( Westbrook )
  2. le modèle de Heidelberg ( Warnatz )
4. Modèle mixte
  1. le modèle de Lawrence Livermore Nat. Lab. ( Pitz et Westbrook )

### **I.2.3 L'influence de la structure de l'hydrocarbure sur l'indice d'octane**

1. Définition de l'indice d'octane
2. Corrélations cliquetis - structure de la molécule

# **LE CLIQUETIS DES MOTEURS A ALLUMAGE COMMANDE**

## **ET**

# **LES PHENOMENES D'AUTO-INFLAMMATION**

## **I.1 LE CLIQUETIS DES MOTEURS A ALLUMAGE COMMANDE**

### **I.1.1 FONCTIONNEMENT NORMAL**

Afin de servir de base aux paragraphes qui vont suivre, le fonctionnement normal d'un moteur quatre temps à allumage commandé est résumé ci-après :

- 1- **l'admission**  
le piston étant en mouvement descendant, le mélange air-carburant pénètre dans la chambre de combustion par la soupape d'admission.
- 2- **la compression**  
la remontée du piston comprime le mélange, augmentant la pression et la température. Les soupapes sont alors fermées.
- 3- **l'allumage et la détente**  
légèrement avant la compression maximale ( point mort haut ), la bougie déclenche l'inflammation. La pression et la température augmentent fortement, repoussant le piston vers le bas.
- 4- **l'échappement**  
Un peu avant le point mort bas, la soupape d'échappement s'ouvre, permettant l'évacuation des gaz brûlés, facilitée par le mouvement ascendant du piston.

Ce cycle, proposé en 1862 par Beau de Rochas, est encore à la base des moteurs actuels. Il fut expérimenté pour la première fois par N. A. Otto en 1876.

En conclusion, dans un fonctionnement normal, la combustion est amorcée uniquement par l'étincelle de la bougie et le front de flamme traverse complètement le cylindre, brûlant ainsi l'ensemble de la charge [ 1 ].

## I.1.2 FONCTIONNEMENT ANORMAL

### I.1.2.1 DEFINITION

Toutefois, si un certain nombre de précautions ne sont pas prises, la combustion d'une partie de la charge peut également avoir lieu par un processus autre que la consommation normale à partir de la flamme issue de la bougie. On parle alors de combustion anormale. La compétition entre les deux phénomènes conduit habituellement à une diminution du rendement du moteur, et dans les cas les plus sévères, à des incidents mécaniques graves (destruction du piston).

D'une manière plus pratique, on considère généralement le cliquetis comme étant le bruit généré lors d'un équilibre de pression dans la chambre de combustion, forçant ainsi les parois à résonner à la même fréquence (habituellement comprise entre 4 000 et 6 000 Hz, mais pouvant monter jusqu'à 10 000 Hz).

Hoffman [ 1 ] a de plus clairement montré que le cliquetis n'était pas dû à un phénomène discontinu, mais qu'il était toujours présent à un degré plus ou moins important, compte tenu des conditions opératoires.

La frontière en est donc imprécise et dépend fortement du dispositif retenu pour l'étudier. Celui-ci peut être basé :

- sur des mesures photographiques ou de caméras ultra-rapides ---> détection visuelle des différents stades de l'auto-inflammation [ 2 ] [ 3 ] [ 4 ] [ 5 ].
- sur des capteurs de pression ---> détection des différences de pression dans la chambre de combustion ( cf Figures I.1 et I.2 ) [ 6 ] [ 7 ] [ 8 ].
- sur des mesures sonores ---> identification de tout bruit anormal lors du fonctionnement [ 9 ].
- sur des capteurs d'ionisation ---> détection du passage de la flamme [ 10 ] [ 11 ].
- et plus récemment, à partir de fibres optiques ---> détection visuelle des différents stades de l'auto-inflammation [ 12 ] [ 13 ].

A l'heure actuelle, le débat réside en partie dans l'origine de ces différences de pression, même si une des hypothèses semble être de plus en plus privilégiée ( cf paragraphe I.1.2.4 ).

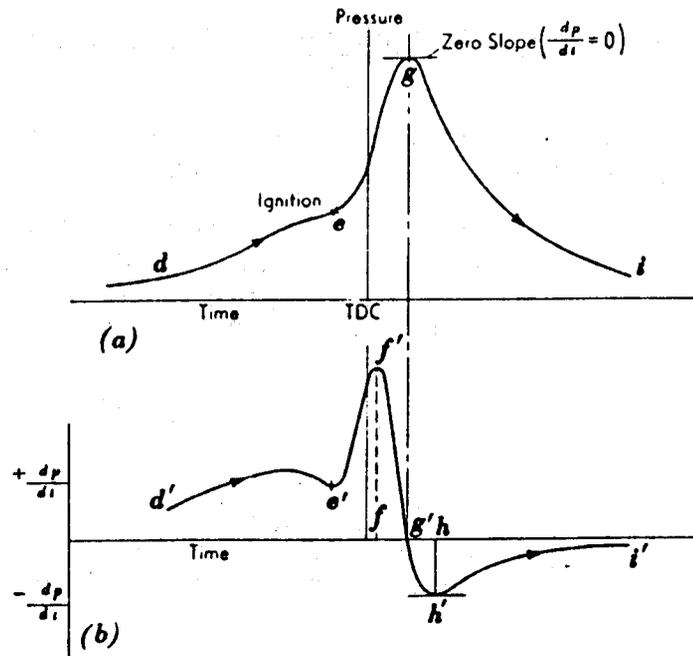


Figure I.1 : Pression et dérivée de la pression pour un cycle sans cliquetis; D'après Obert (I.1.1 [1]).

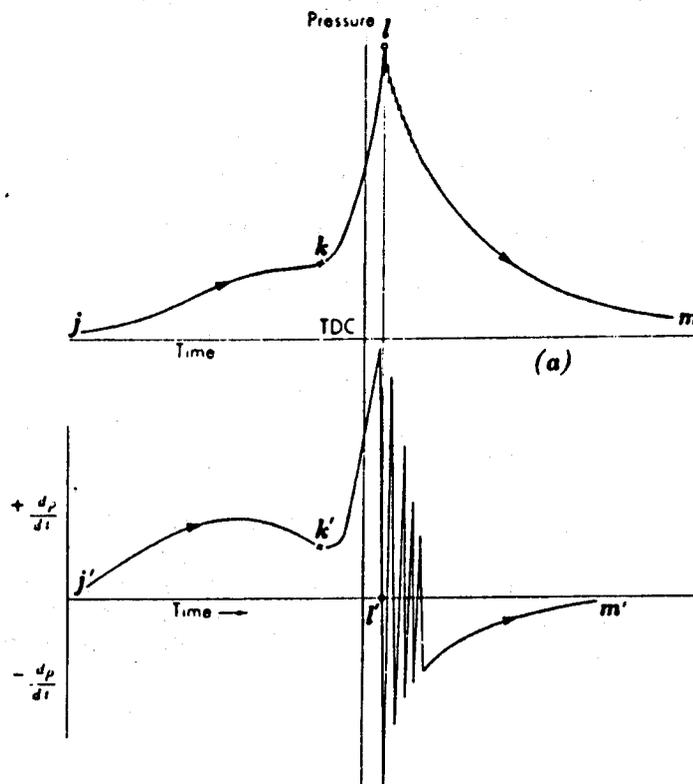


Figure I.2 : Pression et dérivée de la pression pour un cycle avec cliquetis. D'après Obert (I.1.1 [1]).

### I.1.2.2 DIFFERENTS TYPES DE FONCTIONNEMENT ANORMAL

Malgré la complexité des phénomènes observés, deux types peuvent être clairement identifiés, du moins d'un point de vue théorique [ 1 ].

- l'auto-inflammation dans les gaz frais, gouvernée uniquement par l'historique du mélange ( température et pression ). Son intensité peut être contrôlée par le calage de l'avance à l'allumage ( dans une certaine mesure seulement ! ). Avancer l'allumage en augmente l'intensité, le retarder en diminue la sévérité.
- l'auto-inflammation par allumage de surface [ 2 ], qui nécessite une interaction solide-gaz , la phase solide pouvant être :
  - soit une surface chaude ( hot surface ) [ 3 ]. Il s'agit généralement de la bougie ou de la soupape d'échappement, zones présentant potentiellement les températures les plus élevées.
  - soit un point chaud ( hot spot ), le cas le plus courant étant dû à des particules de carbone incandescentes, déposées sur les parois et pouvant conduire à de multiples points d'allumage.

L'intensité du phénomène n'est plus contrôlable par réglage et dépend uniquement de l'apparition de l'allumage de surface, le pré-allumage ( allumage avant l'étincelle de la bougie ) étant beaucoup plus sévère que le post-allumage.

Plusieurs types ( par surfaces ou points chauds ) peuvent être définis, même si leur différenciation n'est jamais aisée.

#### + l'auto-allumage permanent ( run-on )

Très connu car facilement identifiable, il se caractérise par un fonctionnement apparemment normal du moteur, bien que le système d'allumage soit arrêté.

#### + l'allumage à avance croissante ( runaway )

Comme son nom l'indique, l'allumage se fait de plus en plus tôt dans le cycle, généralement déclenché par une surface chaude ( bougie, soupape, ... ). Il peut conduire à une détérioration rapide du moteur [ 4 ].

+ le claquement ( wild ping )

Ce type de cliquetis est irrégulier d'un cycle à l'autre, car fonction de la présence ou non de particules incandescentes ( carbones, dépôts ), qui, une fois créées, peuvent, soit rester dans la chambre, soit être évacuées par les gaz brûlés [ 5 ]. Le cliquetis est caractérisé par des claquements occasionnels secs ( fréquence d'environ 3 000 Hz ) [ 6 ].

+ le grondement ( rumble )

Le grondement est un bruit stable de relativement basse fréquence ( 600 à 1 200 Hz ) que l'on associe habituellement à un allumage de surface dans les moteurs à taux de compression élevé. Les pics de pression sont donc très importants [ 7 ] [ 8 ] [ 9 ] [ 10 ].

Dans l'étude de Starkman sur moteur V-8 [ 7 ], la fréquence de base était de 600 Hz avec une seconde harmonique à 1 200 Hz, responsable en partie du bruit. Cette fréquence est indépendante de la vitesse du moteur, mais son amplitude lui est proportionnelle.

En réponse à ces différents types de combustions anormales ( voir Figure I.3 ), trois approches complémentaires doivent être développées :

- + Concernant les problèmes d'allumage par points chauds, l'effort doit être porté, d'une part sur le carburant, d'autre part sur la qualité des lubrifiants.
- + Concernant les problèmes d'allumage par surfaces chaudes, il s'agit alors de modifier la conception des pièces mécaniques pour permettre un refroidissement suffisant des zones critiques.
- + Enfin, concernant les problèmes d'auto-inflammation, c'est en premier lieu les caractéristiques du carburant à résister à l'oxydation ( dans des conditions données : température, pression, ... ) qui doivent être mises en cause. C'est ce dernier point qui justifie les recherches présentées dans ce travail.

Une présentation plus détaillée sur l'ensemble du sujet peut également être trouvée dans le livre de J. Weissman " Carburants et combustibles pour moteurs à combustion interne " de l'Institut Français du Pétrole : combustions normales, pages 181 à 207 et combustions anormales, pages 222 à 252.

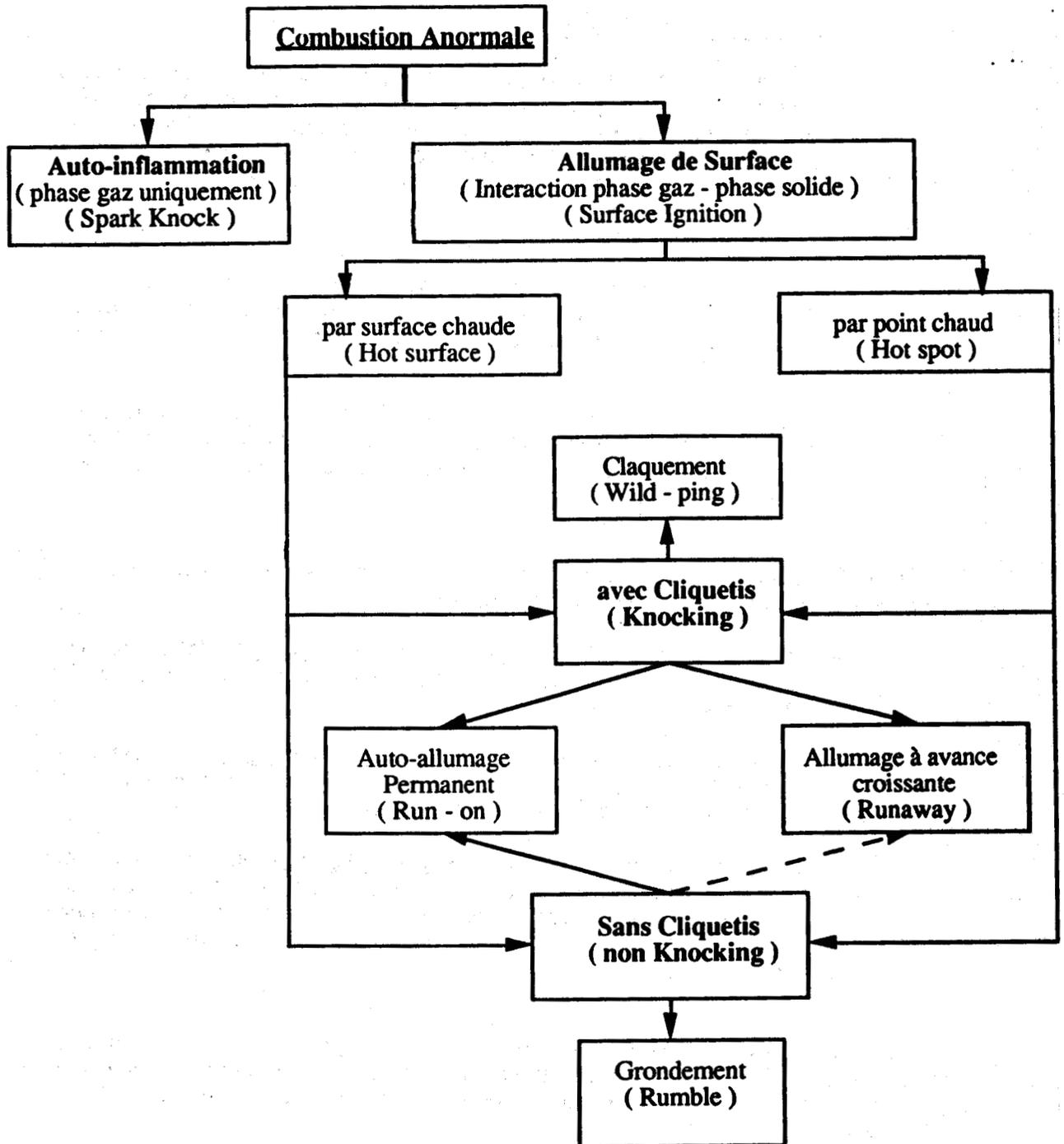


Figure I.3 : Diagramme de synthèse des différents types de combustions anormales.

### I.1.2.3 FACTEURS INFLUENÇANT LE CLIQUETIS

En tout état de cause, quelle que soit la définition retenue ou le type de cliquetis observé, un certain nombre de paramètres permettent de contrôler l'intensité du phénomène.

#### 1 - Influence de la température

La température des gaz frais dans le cylindre joue un rôle important car influençant directement la réactivité du mélange gazeux, siège de pré-réactions d'oxydation.

Cette température dépend principalement :

- du taux de compression [ 1 ].
- de la température d'admission du mélange [ 2 ].
- de la température des parois ( cylindre et piston ) [ 3 ].

#### 2 - Influence de la pression

Pour les constructeurs automobiles, c'est en pratique le moyen de contrôle le plus facile ( la contre-partie en est une diminution du rendement ! ). La figure I.4 représente l'évolution du taux de compression moyen aux Etats-Unis lors de ces 70 dernières années. L'augmentation fut régulière jusque vers 1970. Mais les modifications apportées aux carburants, notamment l'interdiction des composés plombés, ont imposé une réduction de près de 10% du taux de compression, seule option économiquement rentable pour éviter le cliquetis [ 4 ].

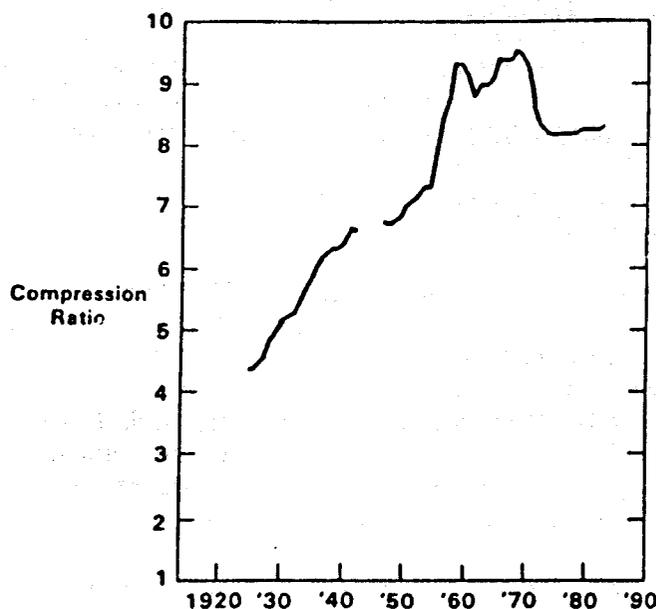
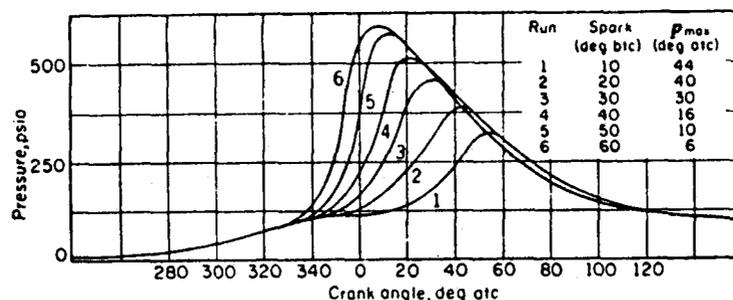


Figure I.4 : Taux de compression moyen des moteurs automobiles aux USA [ 4 ].

Le changement de la pression initiale dans la chambre et le taux de compression sont deux paramètres qui ont une incidence directe et linéaire sur le cliquetis [ 5 ].

L'avance à l'allumage est un autre facteur qui permet de modifier la pression maximale dans le cylindre ( et par la même occasion, la température ( compression adiabatique )) [ 6 ]. La figure I.5 en donne une illustration.



**Figure I.5** : Influence de l'avance à l'allumage sur la pression dans un cylindre, moteur CFR, 1 200 tr/mn ( Sloan Automotive Lab ).

### 3 - Influence du facteur temps

Les pré-réactions situées dans les gaz frais ayant des périodes d'induction variables, le temps durant lequel la charge est soumise à des conditions élevées de pression et de température influence fortement l'apparition du cliquetis.

Pour diminuer cette période, il est nécessaire d'avoir une combustion rapide, qui peut être obtenue par :

- une diminution du trajet de la flamme issue de la bougie ( positionnement optimum de la bougie ou choix de plusieurs bougies ) [ 7 ].
- une augmentation de la turbulence de la flamme ( en effet, une vitesse de propagation turbulente est toujours plus importante qu'une vitesse de propagation laminaire [ 8 ], et elle augmente avec le niveau de turbulence [ 9 ] ).
- une augmentation de la vitesse du moteur [ 10 ].

#### 4 - Influence de la composition du mélange

Les spécifications mécaniques étant déterminées ( géométrie de la chambre, forme du piston, taux de compression,... ), la composition de la charge joue ensuite un rôle primordial.

Le phénomène de cliquetis est contrôlé par :

- l'indice d'octane du carburant utilisé [ 11 ].
- la richesse du mélange ( un mélange riche ayant tendance à diminuer le cliquetis ) [ 12 ].
- le taux d'humidité de l'air injecté ( l'eau favorisant le refroidissement interne des gaz à cause de sa chaleur latente de vaporisation élevée ) [ 11 ].
- la quantité de gaz résiduels du précédent cycle [ 13 ].
- la répartition de la charge dans le cylindre ( concept de la charge stratifiée ) [ 14 ].

### I.1.2.4 LES DIFFERENTES HYPOTHESES

Après avoir passé en revue les différentes sortes de cliquetis et les facteurs pouvant l'influencer, nous allons maintenant essayer de faire le point sur les hypothèses qui ont été envisagées.

Bien que la question soit étudiée depuis près de 70 ans, il est assez paradoxal de noter qu'il n'y ait pas encore de véritable consensus sur la réponse, même si une des hypothèses semble fortement prédominer à l'heure actuelle.

#### 1 - Hypothèse d'une accélération du front de flamme issu de la bougie.

Cette hypothèse, présentée en 1963 par Curry [ 1 ] [ 2 ], est basée sur l'étude de la propagation du front de flamme issu de la bougie, et détecté par 49 capteurs d'ions.

Les conclusions de ces travaux montrent que :

- la présence d'espèces réactives produites lors des pré-réactions dans les gaz frais peut conduire à des vitesses de flamme 10 à 20 fois plus rapides que la normale ( jusqu'à 400 m/s ). Cependant, on est encore loin des vitesses supersoniques et le phénomène de cliquetis est présent.
- l'auto-inflammation dans les gaz frais n'est pas nécessaire pour engendrer le cliquetis, et d'après Curry, n'en produirait pas les vibrations caractéristiques.
- le processus de cliquetis est différent pour les hydrocarbures paraffiniques et pour le benzène ( qui est connu pour ne pas avoir de pré-réactions ).

Reprenant cette idée, Corbeels [ 3 ] utilisa le dispositif suivant pour étudier l'influence des pré-réactions sur une flamme normale :

- le mélange gazeux est préchauffé en régime dynamique dans un réacteur tube.
- une flamme normale est stabilisée en sortie du réacteur. Sa vitesse est déterminée par la méthode de l'angle du cône.

Elle put ainsi mettre en évidence que :

- les pré-réactions citées par Curry sont en fait les flammes froides ( et non les réactions lentes qui peuvent se passer à plus basses températures ).
- après une flamme foide, les conditions opératoires n'ont pas permis de stabiliser la flamme normale à cause de sa trop grande vitesse (phénomène de soufflage ( blow-off)).

Plus récemment (1982), Maly et Ziegler [ 4 ] ont développé un modèle pour analyser la vitesse de flamme dans un système fermé. Ils arrivent à la conclusion que l'accélération a pour origine l'augmentation de la turbulence et l'accroissement de la température dans les gaz frais. Mais le modèle peut aussi conduire à des vitesses infinies en système clos !

## 2 - Hypothèse d'une détonation

Historiquement plus ancienne, cette hypothèse permet d'expliquer un certain nombre de faits expérimentaux. Cependant, l'origine de la détonation reste encore très controversée ( comme la théorie en elle-même d'ailleurs ! ).

Elle a été proposée sur la base de travaux utilisant essentiellement la technique de photographie ultra-rapide ( Sokolik [ 5 ] Miller [ 6 ] Male [ 7 ] ) pour mesurer les vitesses de propagation, ou comme Firey, la déformation de pièces métalliques par l'onde de choc [ 8 ] .

Si ces auteurs sont d'accord sur le terme détonation, ils ne le sont pas du tout sur le phénomène engendrant l'onde de choc :

- pour certains, ce sont les pré-réactions dans les gaz frais qui conduisent à l'apparition d'une flamme froide, puis d'une flamme de deuxième stade qui déclenche la détonation ( Miller [ 6 ] Male [ 7 ] Firey [ 8 ] Spence et Townend [ 9 ] Antonik [ 10 ] .
- par contre, si l'on se réfère aux travaux de Maly et Ziegler [ 4 ] , la flamme normale peut théoriquement s'autoaccélérer pour atteindre une vitesse supersonique

## 3 - Hypothèse d'une déflagration ( auto-inflammation )

Cette hypothèse, proposée pour la première fois par Ricardo [ 11 ] , est celle qui est le plus généralement adoptée ( Ball [ 12 ] Affleck et Fish [ 13 ] Smith et coll. [ 14 ] ). Elle considère tout simplement que les gaz frais, soumis à une température et une pression suffisamment élevées, peuvent s'auto-inflammer ( en un ou deux stades, selon les conditions opératoires ). Il y a alors libération importante d'énergie dans un volume restreint, conduisant à une élévation très forte de la pression, qui se relaxe dans la chambre de combustion. Ces ondes de pression font ainsi vibrer la structure métallique, produisant le bruit caractéristique du cliquetis. Dans cette hypothèse, les vitesses restent dans tous les cas nettement inférieures à la vitesse du son ( déflagration ) et on ne parle donc pas de détonation.

## 4 - Synthèse et remarques

De l'ensemble des paragraphes précédents, on voit donc que le phénomène de cliquetis reste encore très controversé. Deux points sont toutefois communs à l'ensemble des hypothèses proposées :

- le fait que les vibrations soient engendrées par des inhomogénéités de pression dans la chambre.
- et que les pré-réactions se déroulant dans les gaz frais jouent un rôle important.

En pratique, le problème se situe dans l'identification du processus responsable de la création de ces ondes de pression. On peut penser que, si celui-ci était unique, le nombre impressionnant d'études consacrées à cette question aurait déjà apporté une réponse satisfaisante. Il serait donc plus vraisemblable d'envisager l'hypothèse d'une compétition entre plusieurs phénomènes ( par exemple, auto-inflammation et accélération du front de flamme ), et dont la prédominance serait directement fonction des conditions expérimentales au niveau des gaz frais ( température, pression, volume,... ).

Pour étayer cette hypothèse, deux études récentes permettent d'éclaircir le problème.

Spicher et Kollmeier de l'Université d'Aix-la-Chapelle ( I.1.2.1 [ 12 ] [ 13 ] ) ont bien mis en évidence que le cliquetis apparaissait comme conséquence d'une auto-inflammation et/ou de l'accélération du front de flamme issu de la bougie. Ils ont également mesuré des vitesses de 1 500 m/s, c'est à dire des détonations ( en régime sévère de cliquetis ). De plus, ils ont montré que le type de cliquetis ( intensité, vitesse de flamme, ... ) était fortement modifié d'un cycle sur l'autre, ce qui en rend l'analyse nettement plus difficile.

La seconde étude, par Cuttler et Girgis ( I.1.2.1 [ 5 ] ) offre l'avantage d'avoir été effectuée sur deux types de chambre.

Tout d'abord, dans une " disc chamber", le cliquetis est causé par l'auto-inflammation des gaz frais, ce qui va jusqu'à ralentir la vitesse de la flamme issue de la bougie.

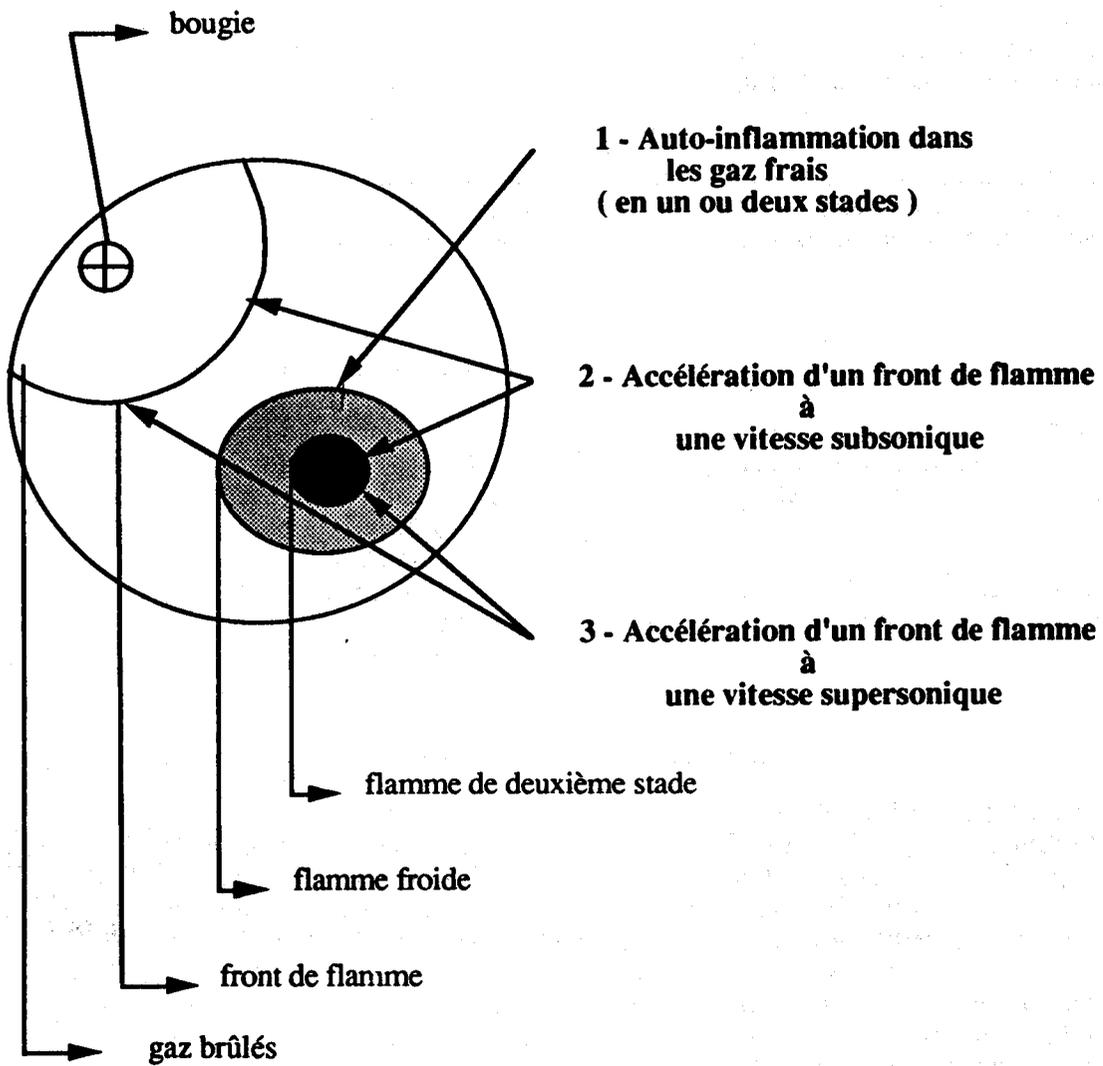
Par contre, dans une "compact chamber", pour des conditions semblables de fonctionnement, ils ne trouvèrent pas de différence entre les régimes avec et sans cliquetis. L'explication est en fait simple au vue des courbes de pression car l'absence de dendrites implique qu'il n'y a pas eu de vibrations de la masse gazeuse ( donc de cliquetis ), et qu'il ne s'agissait en pratique, que de conditions sévères de fonctionnement.

En résumé, même si de nombreux points restent encore à éclaircir, il est actuellement évident que l'effort de recherche pour limiter le cliquetis doit être porté sur le ralentissement des réactions se produisant dans les gaz frais.

Une des approches passe par la conception de nouvelles chambres de combustion par les constructeurs automobiles. Les sociétés pétrolières doivent, quant à elles, continuer à travailler sur l'indice d'octane des carburants, mais en essayant de déterminer en parallèle, les réactions ou les espèces-clés responsables des auto-inflammations dans les gaz frais, ceci afin de pouvoir y apporter des solutions adaptées.

**SYNTHESE DES PRINCIPALES HYPOTHESES**  
**CONCERNANT LE CLIQUETIS**

**HYPOTHESES**

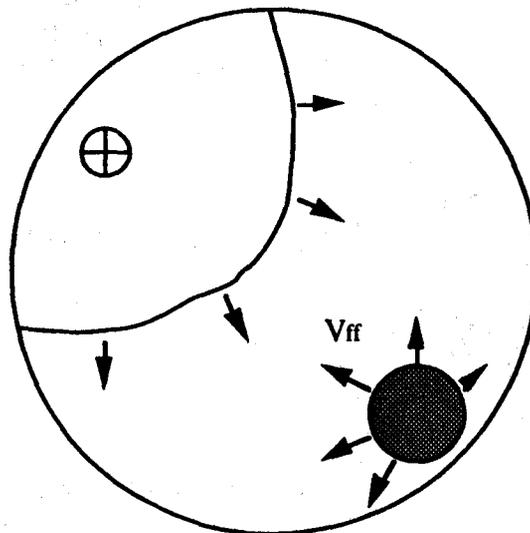


**Figure I.6 :** Synthèse des principales hypothèses concernant le cliquetis.

Les remarques suivantes peuvent également faire naître des éléments de réflexion.

+ Que se passe-t-il quand une flamme de deuxième stade rencontre une flamme froide ?

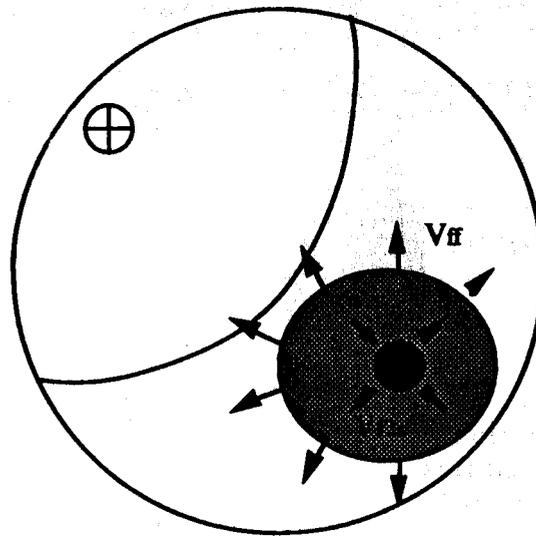
Si l'on considère l'hypothèse d'une auto-inflammation dans les gaz frais, le premier stade est l'apparition d'une flamme froide qui se propage à une vitesse  $V_{ff}$  relativement faible.



**Figure I.7 :** Propagation d'une flamme froide dans les gaz frais. Pour simplifier l'explication, l'auto-inflammation a été représenté comme initiée dans la masse gazeuse alors que d'une manière plus pratique, elle semble habituellement prendre son origine sur les parois du cylindre.

Après un certain délai, un deuxième stade peut être initié dans les gaz brûlés de la flamme froide, où, comme on le verra plus tard, se trouvent accumulées des espèces susceptibles de fournir des agents de ramification (notamment le peroxyde d'hydrogène).

Or cette flamme de deuxième stade a une vitesse de propagation  $V_{f2s}$  supérieure à  $V_{ff}$ .



**Figure I.8** : Propagation d'une flamme froide et d'une flamme de deuxième stade.

Il peut donc arriver un instant  $t$  pour lequel les deux fronts de flamme se rejoignent.

Les données expérimentales concernant un tel phénomène sont rares, mais on peut tout de même citer les études suivantes :

La plus complète a été effectuée par Townend et coll. [ 9 ] [ 15 ] [ 16 ].

Les paragraphes les plus significatifs sont repris ci-après [ 9 ] :

+ "Investigations in closed vessels"

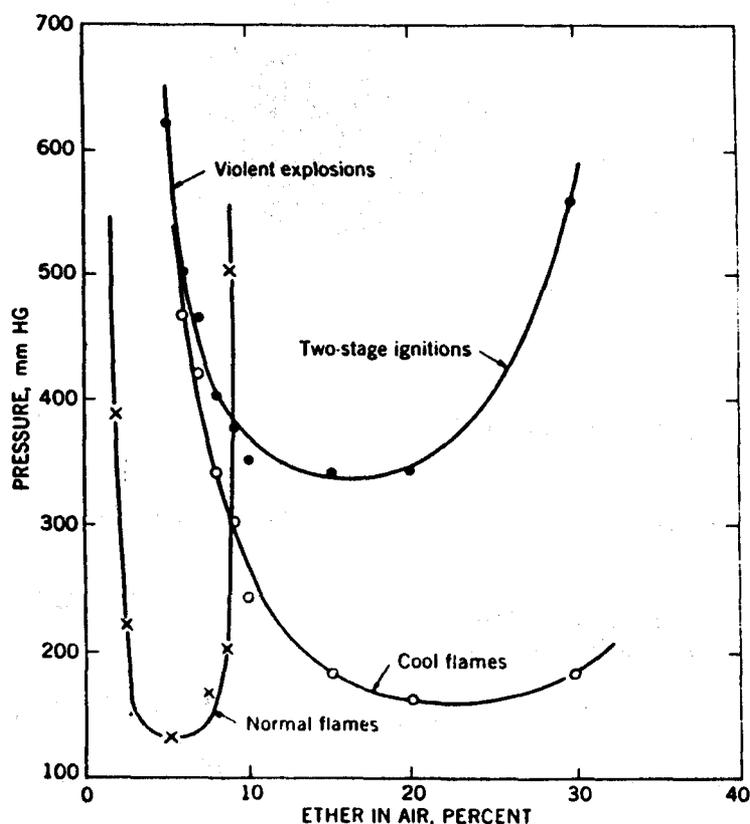
"For example, a new and interesting phenomenon was observed, particularly with mixtures rich in oxygen and in narrow tubes (...). The "cool" flame was first initiated and the second stage flame appeared behind it and, travelling with velocity overtook it producing a normal flame"

"With mixtures containing less than 45 percent of ether another interesting phenomenon occurred. Following ignition, the two-stage process occurred in the usual way, but the second flame was so violent that it flashed along the tube extinguishing the "cool" flame, and itself failing to survive."

+ "Investigations in open vessels"

"Over a narrow range above this pressure, the second-stage flame travelled in the tail of the "cool" flame but coalescence with this mixture resulted in violent oscillations as previously described with the experiments in closed tubes."

Ils ont également déterminé les limites d'apparition des différentes flammes dans le plan richesse - pression, mettant en évidence la présence de violentes explosions dans la région de coexistence de la flamme froide et de deuxième stade.



**Figure I.9 :** Limites de propagation de flammes normales, froides et de second stade (mélanges éther diéthylique - air à température ambiante et en tube fermé). Spence et Townend [ 9 ].

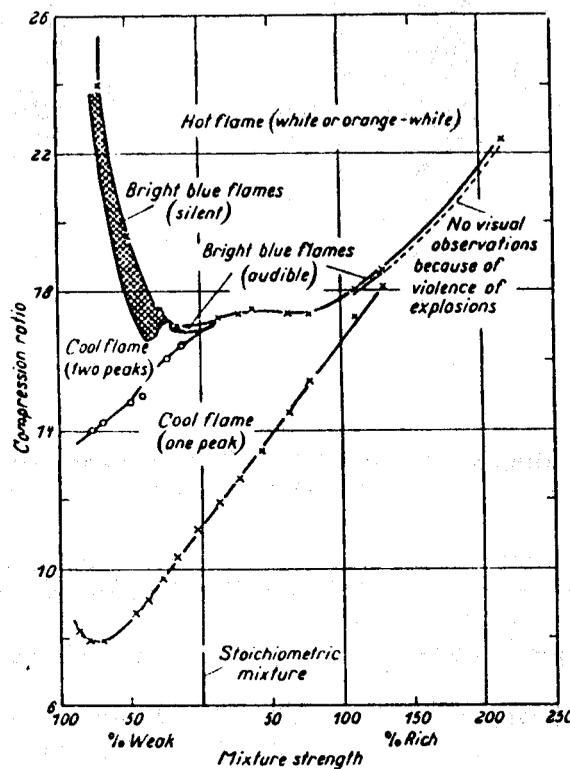
Par la suite, Bailey et Norrish [ 17 ] ont obtenu dans un réacteur tube horizontal un phénomène similaire (mélange hexane - oxygène).

+ "The sequence observed at atmospheric pressure as the concentration was increased was :"

cool flame ----> cool + blue flames ----> normal ignitions

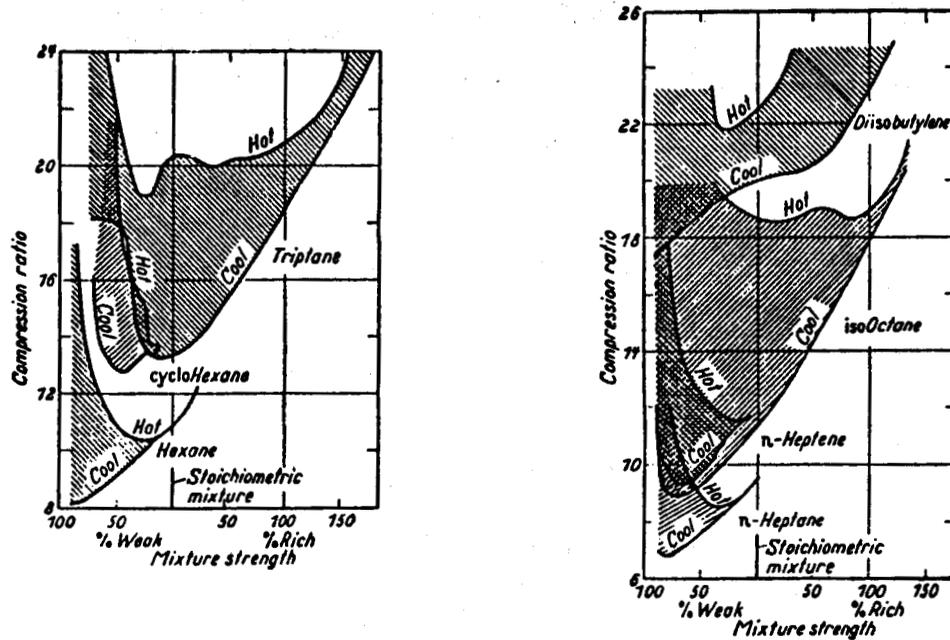
L'année suivante, Wheeler publia un diagramme d'existence des différents types de flammes observées sur moteur Ricardo E.6 entraîné [ 18 ] cf Figure I.10. La région d'intersection " cool flame " et " hot flame " y fût caractérisée par :

" No visual observations due to violence of explosions ".



**Figure I.10 :** Caractéristiques des différentes flammes observées sur moteur entraîné Ricardo E.6 avec des mélanges iso-octane - air. D'après Wheeler [ 18 ].

Toutefois, si cette zone d'explosion est obtenue en mélange riche dans le cas de l'iso-octane, elle correspond en pratique à des mélanges proches de la stoechiométrie pour des hydrocarbures conduisant plus facilement au cliquetis comme l'hexane, l'heptane ou l'heptène. Les diagrammes de la Figure I.11 permettent de comparer facilement les limites d'auto-inflammation pour quelques uns de ces composés.



**Figure I.11 :** Limites d'auto-inflammation pour quelques hydrocarbures sur moteur Ricardo E.6 entraîné ( vitesse : 1500 tr/mn ). D'après Wheeler [ 18 ].

On constate donc que le phénomène observé par Spence et Townend à basse pression et richesse faible est également présent à haute pression en mélanges riche ou stoechiométrique.

Ces explosions semblent alors bien liées à la succession trop rapprochée des flammes froide et de second stade. On peut même considérer qu'il est possible d'obtenir dans certaines conditions un processus en trois stades :

flamme froide ----> flamme de deuxième stade ----> "explosion"

Cette hypothèse sera discutée plus en détail dans le paragraphe IV.5 .

+ Qu'en est-il de la formation d'ions dans les flammes conduisant à l'auto-inflammation ?

Comme il a été écrit en début de chapitre, il est possible de détecter le passage d'un front de flamme par des capteurs d'ions, et ainsi, d'en déterminer la vitesse ( par exemple, les expériences de Curry ( I.1.2.1 [ 10 ] ) ).

Or, au début des années 1960, la détection d'ions impliquait obligatoirement une flamme normale. C'est d'ailleurs ce que pense encore aujourd'hui certains chercheurs utilisant cette technique !

Pourtant, les travaux de Williams et Sheinson ( 1973 ) ont depuis, mis en évidence que dans les flammes dites de transition (appelées aussi, flammes vertes), il y avait également formation d'ions [ 19 ].

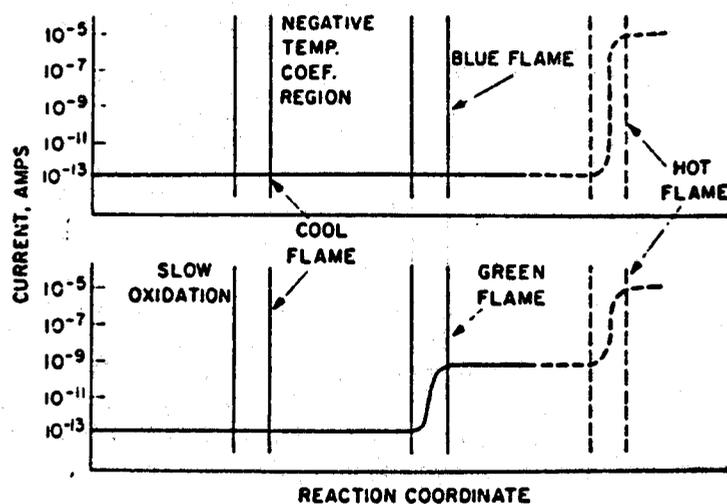


Figure I.12 : Détection d'ions dans les flammes froide, bleue, verte et chaude. Williams et Sheinson [ 19 ].

Ceci peut donc remettre en cause la validité de certaines études !

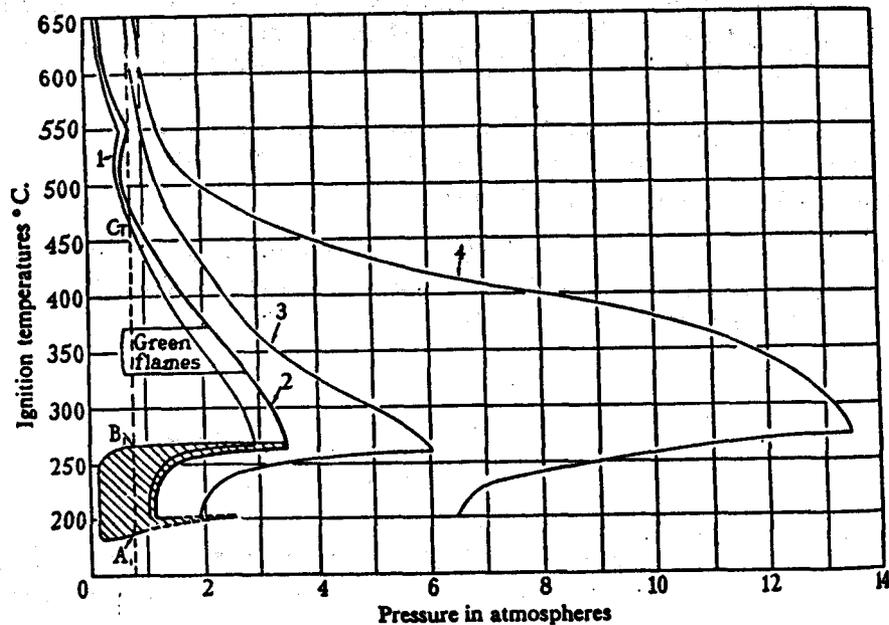
Mais que connaît-on sur ces flammes de transition ?

Assez étrangement, il n'y a que trois équipes à avoir publié sur ce type de flamme.

Elles furent découvertes par Townend et Chamberlain en 1937 [ 20 ]. Ils en donnèrent les caractéristiques suivantes :

"Between about 330 C et 365 C, a zone was found in which a new phenomenon was observed, namely, the propagation of green flames which differed markedly both from the slow travelling pale blue cool flames and the true ignitions which gave rise to a bright white or yellowish emission. These green flames travelled with a high velocity, as when true ignition occurred and gave rise to the

development of a pressure much greater than the small pulse observed with cool flame and more akin to the kick characteristic of true ignition;..."



**Figure I.13 :** Domaines d'existence des flammes vertes et des flammes froides (partie hachurée) pour un mélange 5% d'éther - air en réacteur statique. Pourcentages d'éther dans les différents mélanges, courbe 1 : 10%, 2 : 5%, 3 : 2%, 4 : 1% (les auteurs n'ont pas représenté les domaines des flammes froides et des flammes vertes pour ces mélanges par souci de clareté). Townend et Chamberlain [ 20 ].

Aucune étude particulière ne semble par ailleurs avoir été effectuée sur ces flammes.

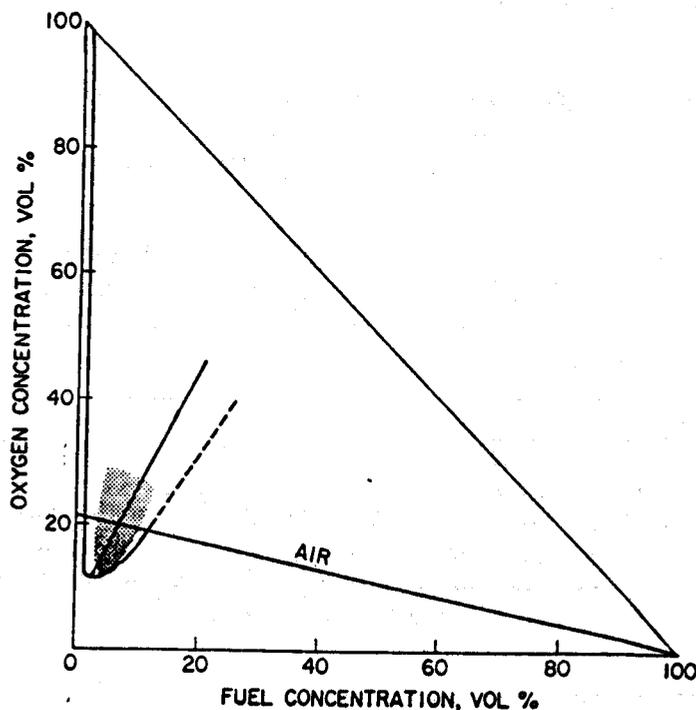
Par la suite, Burgoyne et Neale publièrent en 1953 les diagrammes d'inflammation et d'auto-inflammation pour le propane, l'éthylène, l'éther diéthylique et l'oxyde d'éthylène. Un domaine de flammes vertes fut identifié pour les trois premiers composés précités et dans le cas de l'éther diéthylique, les flammes furent qualifiées de " fast green flames " [ 21 ].

Il faut alors attendre le début des années 1970 pour avoir une première analyse du phénomène par Williams et Sheinson [ 19 ] [ 22 ] [ 23 ].

"The n-butane transition flame can be stabilized as a free floating flame stage in the VTR ( Vertical Tube Reactor ), as previously observed with diethyl ether and acetaldehyde fuels. Since the transition flame speed is much greater than that of the cool and blue flames, it is advisable to generate the transition flame carefully. The flame can accelerate through gas flow input tubes (e.g., 3 mm i.d.) and possibly cause an explosion !"

D'après [ 22 ].

Ils publient également les limites d'existence pour le n-butane à pression atmosphérique. On peut tout de suite remarquer qu'il est possible d'obtenir des flammes vertes avec de l'air comme oxydant, si le pourcentage en butane est correct ( conditions de stoechiométrie proches de celles des flammes normales ! ).



**Figure I.14 :** Domaine d'existence des flammes vertes de n-butane à pression atmosphérique ( partie hachurée ). Les limites de flammabilité pour la flamme normale sont données comme référence : — à 25 °C, ---- à 290 °C [ 22 ].

Ces trois études mettent en évidence le fait que les flammes de transition se propagent à vitesse élevée et qu'elles doivent donc être étudiées avec précaution. La détection d'ions dans ce type de flamme donne peut-être un début d'explication.

Toutefois, compte tenu de la très grande similarité entre flammes bleues et flammes vertes (flammes de deuxième stade, températures comparables (~800 °C)), il est étonnant de constater la quasi absence de recherches sur ce sujet.

Certes le domaine d'existence des flammes bleues est nettement plus important que celui des flammes vertes ( cf Figure II.25 ), et la plupart des expériences d'auto-inflammation font référence à des couleurs bleues, blanches, orangées ou jaunes. Cependant, comme il s'agit d'une flamme de transition dont le processus est rapide, l'observation doit en être extrêmement difficile.

### I.1.3 LES ADDITIFS ANTIDÉTONANTS

La découverte du premier composé antidétonant, l'iode, est à mettre à l'actif de Kettering, Midley et Boyd en 1916 [ 1 ]. L'équipe de General Motors testa par la suite un grand nombre de composés et leur travail aboutit en 1921 à la découverte du plomb tétraéthyle.

#### I.1.3.1 LES COMPOSÉS PLOMBES

##### 1 - Le plomb tétraéthyle ( PTE ) $Pb(C_2H_5)_4$

Il est clair que le plomb tétraéthyle est encore à l'heure actuelle l'agent antidétonant le plus performant.

De l'essence contenant du plomb tétraéthyle fut mise en vente pour la première fois le 1 Février 1923, dans une seule station à Dayton ( Ohio ). La vente en fut suspendue en 1925, mais elle reprit un an plus tard, cette fois-ci à l'échelle nationale [ 2 ].

Il est à noter qu'aucun autre composé antidétonant ne fut utilisé commercialement dans les essences américaines jusqu'en 1959 !

En moyenne, l'addition de 0.8 g de PTE par litre contribue à augmenter l'indice d'octane d'environ 10 points. Toutefois, la sensibilité d'un carburant au PTE dépend de son indice d'octane de départ : plus il est élevé, moins le plomb aura tendance à le relever

##### 2 - Le plomb tétraméthyle ( PTM ) $Pb(CH_3)_4$

La première utilisation commerciale du plomb tétraméthyle comme agent antidétonant fut faite par la Standard Oil Company of California en 1960.

On peut évidemment s'étonner d'une mise sur le marché si tardive d'un composé dont les propriétés avantageuses étaient reconnues dès les années 1930 [ 3 ] ( le plomb tétraméthyle se vaporise à 110 °C contre 199 °C pour le plomb tétraéthyle, mais il était considéré comme plus toxique ).

L'explication est en fait donnée par les modifications de l'outil de raffinage américain, qui pour augmenter l'indice d'octane des carburants, privilégiaient l'obtention d'hydrocarbures aromatiques et oléfiniques. Or, comme le plomb tétraméthyle est plus performant que le plomb tétraéthyle pour des essences contenant plus de 20 % d'aromatiques, son utilisation permit un gain de 1 à 2 points d'octane route.

### 3 - Les mélanges de plomb tétraéthyle et tétraméthyle

A partir des PTE et PTM, les pétroliers ont utilisé un certain nombre de mélanges dont les propriétés sont évidemment intermédiaires de celles des composés purs [ 4 ].

Leurs performances sont, d'après la littérature, très variables car fortement influencées par la composition des carburants ( donc le point d'ébullition moyen et l'indice d'octane ).

### 4 - Les alkyles de plomb

Enfin, il existe également des mélanges chimiques d'alkyles de plomb, qui sont des produits de réactions catalytiques contrôlées de PTE et de PTM, où les radicaux méthyles et éthyles sont redistribués ( méthyle triéthyle, diméthyle diéthyle, triméthyle éthyle ) [ 4 ].

### 5 - Les " scavengers "

Quels que soient les composés utilisés, les plombs alkyles se retrouvent à la fin de la combustion, sous forme d'oxydes de plomb PbO peu volatils, qui risqueraient d'encrasser assez rapidement les moteurs.

Pour cette raison, on ajoute des composés appelés " scavengers ", ou " agents de balayage ", dont le rôle est de transformer les oxydes de plomb en composés plus volatils. Ces produits doivent donc réagir avec PbO, mais ni trop tôt pour ne pas diminuer ses propriétés antidétonantes, ni trop tard pour ne pas risquer des rejets dans l'atmosphère [ 5 ].

Après de nombreuses expérimentations, les composés les plus intéressants se sont révélés être le dichloroéthane et le dibromoéthane, qui transforment les oxydes en chlorures et bromures, plus facilement évacués.

### I.1.3.2 LE MODE D'ACTION DES COMPOSES PLOMBES

Si les alkyles de plomb sont utilisés comme agent antidétonant depuis près de 70 ans, leurs mécanismes d'action restent encore sujet à bien des questions.

On admet aujourd'hui que l'action sur les flammes froides est relativement faible [ 1 ] ( notamment sur la période d'induction ), mais que les composés plombés y sont sans doute décomposés pour donner PbO ou Pb [ 2 ].

Par contre, l'action est nette sur les flammes de deuxième stade, dont les limites et les délais d'apparition sont retardés [ 3 ], en relation avec la réduction de la concentration en peroxyde d'hydrogène [ 1 ].

Il a été montré que le plomb tétraéthyle n'exerçait aucune action sur la décomposition des composés peroxydiques tant qu'il n'était pas lui même décomposé. Par contre, les oxydes de plomb ainsi que le plomb pulvérisé provoquent la dégradation intense de l'eau oxygénée dès 18 °C [ 4 ] [ 5 ]. Ce fait est toutefois en contradiction avec les travaux de Rifkin [ 6 ] qui a trouvé que du plomb finement divisé en suspension dans un carburant n'avait pas de propriétés antidétonantes ( plusieurs tentatives d'explication - d'ordre expérimental - sont données en conclusion de l'article ).

En 1955, Sturgis proposa dans un article de synthèse, que le plomb désactivait les radicaux du type HO et HO<sub>2</sub> [ 7 ] et en 1959, Cheaney et coll. montraient que HO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> réagissaient sur la surface des oxydes de plomb [ 8 ]. Cette idée a été reprise plus récemment par Pitz et Westbrook [ 9 ] qui ont effectué des calculs de sensibilité sur les délais d'auto-inflammation du butane en utilisant un modèle mixte basse et haute températures ( également haute pression ). Ils ont montré en effet que l'introduction dans le mécanisme des réactions de destruction hétérogène des espèces H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub> et RO<sub>2</sub> conduisait respectivement à une augmentation des délais de 23, 11 et 0.7 % .

#### Les différentes théories

Deux théories ont prévalu pendant de nombreuses années. Celle de Norrish qui était basée sur une action de PbO en phase gaz ( processus homogène ) [ 10 ] [ 14 ] et celle de Walsh qui considérait quant à lui que PbO était déjà en phase solide lors de la désactivation des radicaux ( processus hétérogène ) [ 8 ].

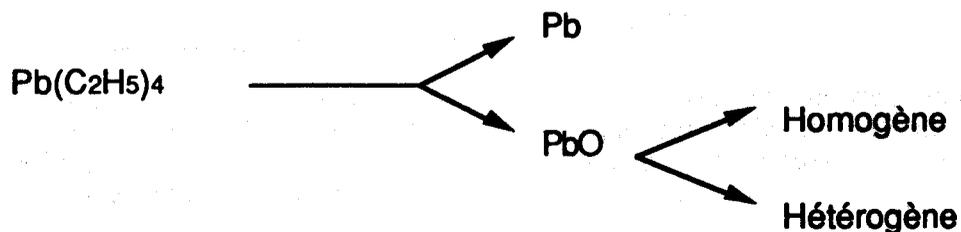
Bien entendu, un certain nombre de faits expérimentaux appuyaient chacune des théories, mais sans apporter d'éléments totalement convainquants.

#### Processus homogène car :

- l'action inhibitrice se manifeste uniquement pour des composés dont le métal ou ses oxydes sont volatils à la température des expériences [ 10 ].
- la présence de PbO moléculaire est en forte concentration ( mais résultats basés sur des expériences par photolyse flash ) [ 11 ].

Processus hétérogène car :

- mise en évidence de particules de PbO ( 100 Å ) lors de la combustion [ 12 ].
- les cristaux de PbO peuvent se présenter sous plusieurs formes ( jaunes, rouges,  $\beta$  ) influençant les performances antidétonantes [ 5 ] [ 13 ].



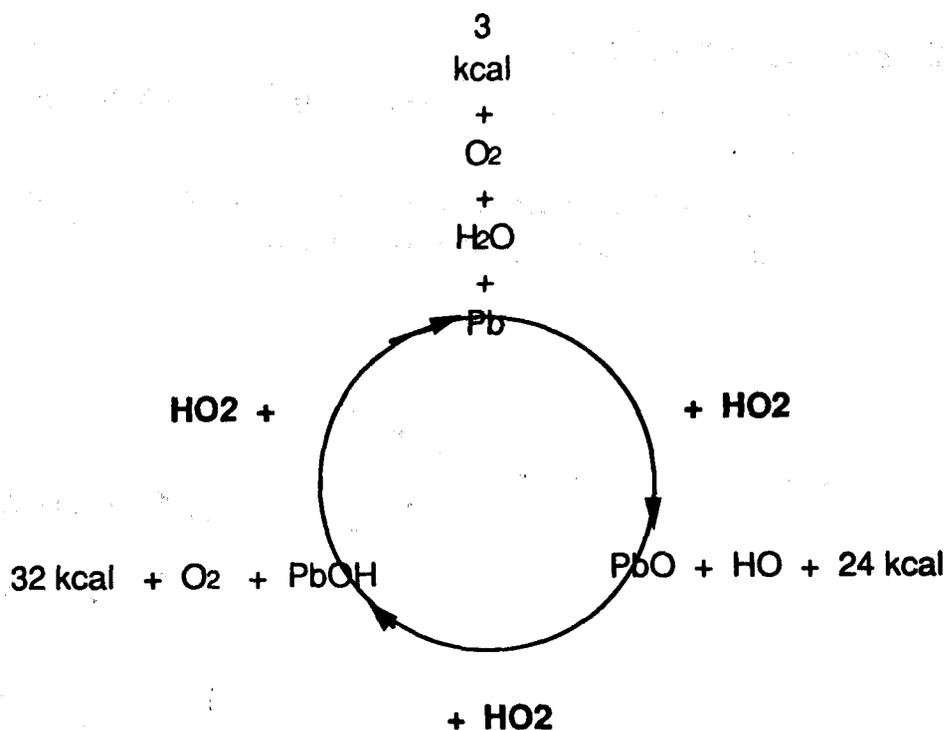
**Figure I.15 :** Les différentes hypothèses pour l'action antidétonante des composés plombés.

Ce n'est qu'en 1988 que la question a été repensée de manière originale et convainquante par Benson [ 15 ] [ 16 ]. Il considère ( comme Norrish ) que la réaction se déroule en phase gaz, mais que par contre, l'espèce-clé est HO<sub>2</sub> ( comme Walsh ).

Deux mécanismes ont été proposés, un en 1986 [ 15 ] et un en 1988 [ 16 ].

Comme dans le mécanisme de 1986, l'étape PbOH + H ----> était assez peu probable compte tenu de la faible concentration en radicaux H dans le domaine de température considéré ( 800 à 1000 K ), il a présenté son nouveau schéma réactionnel où l'attaque se fait uniquement sur les radicaux HO<sub>2</sub> ( cf Figure I.16 ).

Le choix de HO<sub>2</sub> comme espèce cible provient principalement de la différence de sélectivité qui existe entre HO<sub>2</sub> et OH : OH est en effet considéré comme très réactif et donc, comme non sélectif ; HO<sub>2</sub> est par contre beaucoup plus stable, et aurait alors le temps de venir se désactiver au contact des espèces plombées ( particules ou molécules ).



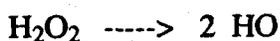
soit :



Figure I.16 : Mécanisme le plus probable. Benson ( 1988 ) [ 16 ].

On voit donc que trois radicaux HO<sub>2</sub> sont détruits par cycle et que le processus permet de régénérer l'espèce active ( PbO ou Pb ), ce qui explique la très grande efficacité des composés plombés.

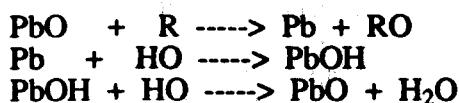
La ramification par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est par la même occasion considérablement freinée, ralentissant l'apparition de la flamme de deuxième stade responsable de l'importante libération d'énergie dans les gaz frais lors d'un processus en deux stades.



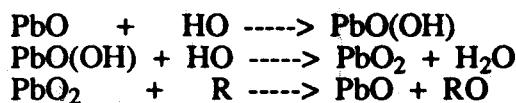
Par contre, si l'auto-inflammation est en un stade ( flamme normale ), le rôle joué par les composés plombés est plus difficile à expliquer par la théorie de Benson car le laps de temps disponible pour exercer leur action inhibitrice est très limité. La destruction directe de radicaux OH devrait alors également être prise en considération.

**ACTIONS DES COMPOSES PLOMBES****SYNTHESE****DES DIFFERENTS MECANISMES PROPOSES**

- **NORRISH (1958) [10].**



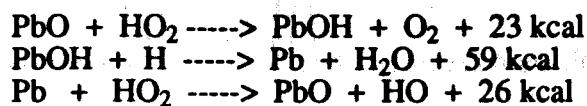
- **ERHARD et NORRISH (1960) [14].**



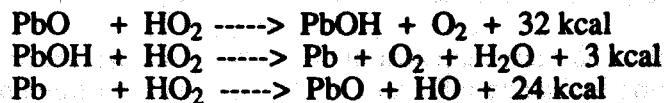
- **WALSH**

a proposé une théorie mais pas de mécanisme.

- **BENSON (1986) [15].**



- **BENSON (1988) [16].**



### I.1.3.3 LES AUTRES COMPOSES ANTIDÉTONANTS COMMERCIALISÉS

Si le plomb tétraéthyle fut commercialisé très rapidement, les recherches pour lui trouver de possibles concurrents furent actives. Cependant, malgré l'importance colossale du marché, aucun composé ne fut jamais en mesure de supplanter les alkyles de plomb.

En 70 ans, seuls les additifs ci-après ont été vendus dans les réseaux de distribution classiques, bien souvent durant des périodes très limitées.

#### 1 - Le fer pentacarbonyle $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Utilisé en Allemagne entre les deux guerres, il avait toutefois de nombreux inconvénients, notamment la formation d'oxydes de fer très abrasifs et son manque de stabilité à la lumière [ 1 ].

#### 2 - Les mélanges de xylidines $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$

Le seul autre agent antidétonant commercialisé avant 1958 fut un mélange de xylidines désigné " CS " ( Cumènes Substitués ), employé par les Anglais durant la seconde guerre mondiale dans les moteurs d'avion [ 2 ]

#### 3 - Le ferrocène ( ou fer biscyclopentadiényle ) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$

Découvert en 1951, le ferrocène fut le premier composé organométallique d'un métal de transition. Ses propriétés causèrent un grand intérêt parmi les chimistes travaillant dans le domaine et de nombreux brevets furent déposés couvrant des carburants contenant du ferrocène ou des dérivés ( fer cyclopentadiényle ). Les problèmes de corrosion en limitèrent l'emploi [ 3 ].

#### 4 - Le manganèse méthylcyclopentadiényletricarbone ( MMT ) $\text{CH}_3(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$

Commercialisé à partir de 1959 aux USA [ 4 ], il n'eut pas un succès important car trop onéreux. Il fut cependant ajouté en faible quantité sous le nom de AK-33X à des hydrocarbures contenant déjà du plomb tétraéthyle [ 5 ].

Dans les années 1970, suite à la suppression du plomb dans les carburants, il fut présenté comme additif de remplacement [ 6 ] [ 7 ].

Mais malgré tous les espoirs fondés sur lui, il fut interdit en 1979 par l'EPA ( Environmental Protection Agency ) [ 8 ].

#### I.1.3.4 A LA RECHERCHE DE NOUVEAUX AGENTS ANTIDÉTONANTS

Si l'on fait un bref historique des recherches dans le domaine, il faut remonter à Boyd, Kettering et Midgley qui mirent en évidence les propriétés antidétonantes de l'iode, des amines aromatiques ( aniline,...) et des composés à base de Sélénium et de Tellure [ 1 ].

Plus tard, dans les années 1960, les travaux avaient plus pour objectif de trouver des " antiknock extenders ", c'est à dire des composés améliorant l'efficacité du plomb par synergie. Les plus célèbres ont été le MMT et l'acide acétique [ 2 ].

Une autre étape importante fut la présentation par Mac Kinven des recherches effectuées par Shell sur 970 composés [ 3 ], 382 ( 40 % ) présentant une faible action sur le cliquetis, 302 ( 31 % ) étant antidétonants, 217 ( 22 % ) prodétonants et 69 ( 7 % ) trop faiblement solubles dans les carburants. La conclusion de cette étude fut qu'aucun des composés testés n'était susceptible de concurrencer le plomb. Cependant une analyse détaillée sur les coûts de la N-méthylaniline comme antidétonant fut réalisée, cette solution restant toutefois environ 20 fois plus onéreuse que celles utilisant des composés plombés.

Une intéressante revue de la question peut également être trouvée dans le chapitre de Ranneyz " Octane Improvers and Antiknock Compounds " tiré du livre " Fuel Additives for Internal Combustion Engines - Recent Developments " ( 1978 ) [ 4 ].

Depuis cette date, on peut noter les travaux de Haskell ( 1981 ) sur 23 titanates organiques [ 5 ] ou ceux de Cullis (1985) sur 60 silicones organiques [ 6 ].

Toutefois, l'espoir de découvrir un additif aussi performant que le plomb est actuellement extrêmement faible et une nouvelle approche du problème passe par l'utilisation de composés oxygénés à haut indice d'octane.

## I.2 L'AUTO-INFLAMMATION DES GAZ

### I.2.1 LES PHENOMENES D'AUTO-INFLAMMATION

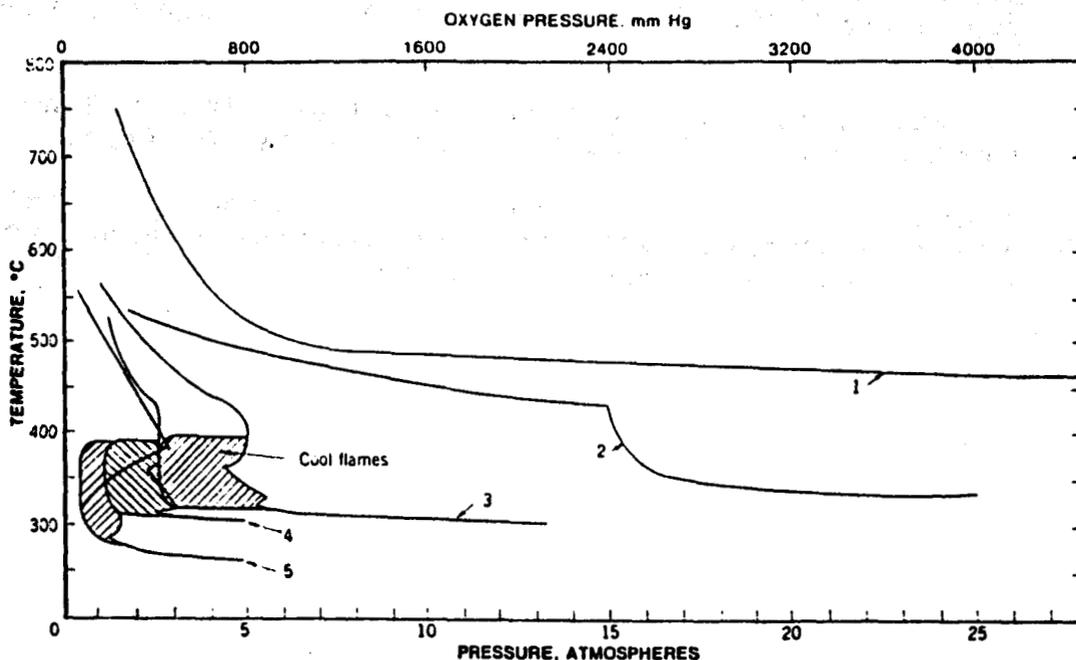
Si le cliquetis est engendré par une auto-inflammation des gaz frais comme on peut le penser, il est donc logique d'essayer de connaître les processus chimiques qui s'y produisent. Pour cela, des expériences aux conditions paramétriques mieux définies (réacteurs statiques, machines à compression rapide, réacteurs auto-agités, réacteurs piston, tubes à choc, ...) ont apporté par le passé la base de nos connaissances actuelles.

#### I.2.1.1 Concepts généraux

Nous allons présenter dans ce paragraphe les différents points susceptibles de fournir des éclaircissements pour la compréhension du phénomène de cliquetis.

Tout d'abord, il s'agit d'un domaine où nombres de questions n'ont pas encore obtenu de réponses entièrement satisfaisantes. Ceci tient au fait que les paramètres à prendre en compte sont relativement importants.

En premier lieu, il y a le type d'hydrocarbure retenu. Les alcanes légers ont par exemple des caractéristiques de combustion très différentes de celles des alcanes supérieurs ou des aromatiques ( cf Fig. I.17 ).



**Figure I.17 :** Diagrammes d'auto-inflammation dans l'air pour quelques hydrocarbures ( bombe adiabatique ) ; 1: méthane 13%, 2: éthane 10%, 3: propane 5%, 4: butane 3.8%, 5 : hexane 2.7%. D'après Townend et coll. [ 1 ].

L'hydrocarbure étant déterminé, les conditions expérimentales suivantes contrôlent en grande partie le type de combustion :

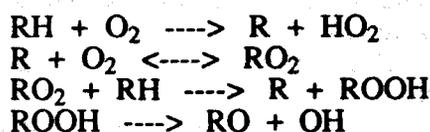
- la richesse du mélange
- la température
- la pression

Une seule variable modifiée et le processus d'auto-inflammation peut être totalement différent ( flammes froides, en deux stades, en trois stades, normales ).

Pour comprendre ces phénomènes, passons rapidement en revue les mécanismes proposés pour chaque plage de température.

- Régime de basse température (  $T < 600 \text{ K}$  )

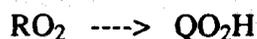
Les composés formés sont essentiellement des hydroperoxydes.



La réaction de ramification par les hydroperoxydes conduit à l'auto-accelération du phénomène et le processus étant exothermique, il peut conduire à une auto-inflammation ( flamme froide ) si l'excès de chaleur n'est pas dissipé.

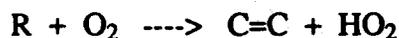
- Régime de température intermédiaire (  $650 - 900 \text{ K}$  )

Au dessus de  $600 \text{ K}$ , la réaction d'isomérisation des radicaux  $\text{RO}_2$  par abstraction interne d'un atome d'hydrogène peut prendre de l'importance et conduire aux radicaux  $\text{QO}_2\text{H}$ .

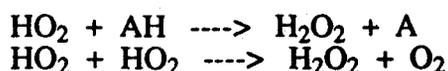


Ce radical peut également se peroxyder et conduire par réarrangement et coupure à une nouvelle ramification.

Parallèlement à la réaction de peroxydation, la formation directe d'oléfine à même nombre d'atomes de carbone que l'hydrocarbure de départ devient compétitive :



et le peroxyde d'hydrogène peut se former par des réactions du type :



où  $\text{AH}$  est un donneur d'hydrogène.

Des aldéhydes ( formaldéhyde et acétaldéhyde ) sont aussi formés d'une manière significative.

Le peroxyde d'hydrogène peut également se décomposer et conduire à une nouvelle ramification de chaînes par :



- Régime de haute température (  $T > 1000 \text{ K}$  )

C'est à ce niveau qu' a lieu l'essentiel du dégagement de chaleur par transformation de CO en CO<sub>2</sub>.

L'hydrocarbure y est totalement dégradé pour aboutir théoriquement à la production d'H<sub>2</sub>O et de CO<sub>2</sub>.

La présence de radicaux extrêmement réactifs ( O, H, HO ) rendent les attaques non-sélectives.

En pratique, ces trois domaines ne sont pas parfaitement séparés et le passage de l'un à l'autre se fait de manière progressive sur une plage de température plus au moins importante.

Cette remarque qui pourrait paraître sans grande conséquence conduit au contraire à des phénomènes tout à fait curieux, qui ont suscité l'intérêt des chercheurs depuis près d'un siècle.

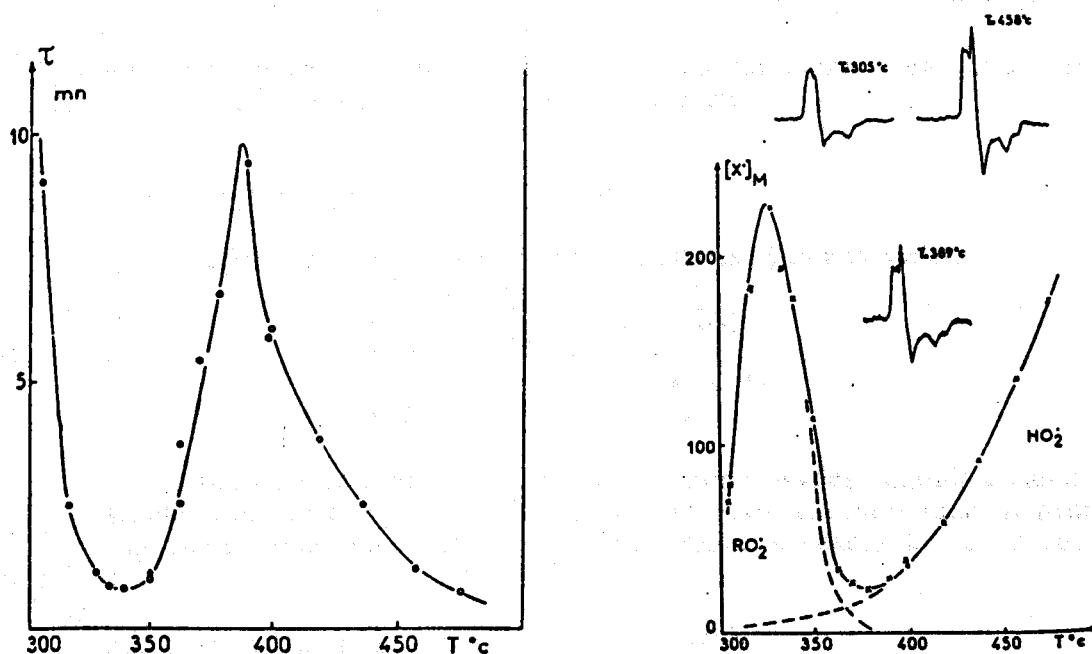
Parmi ceux-ci, on peut tout d'abord parler des flammes froides qui se caractérisent expérimentalement par un très faible dégagement de chaleur ( ~100 K ) une très faible luminosité ( bleue pâle ) et une très faible consommation de l'hydrocarbure ( ~10 à 20 % ). Elles n'apparaissent en outre qu'après une période d'induction extrêmement variable en fonction des conditions d'étude.

La plupart des hydrocarbures conduise facilement à l'obtention de ce phénomène, y compris le méthane et l'éthane, bien que pour ces derniers il soit plus difficile à mettre en évidence. D'autres composés organiques, surtout quand la chaîne hydrocarbonée est relativement grande, présentent également ce phénomène. Par contre, le formaldéhyde, le méthanol, le benzène, le toluène, le p-xylène, le formiate de méthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de tertio-butyle, ..., ce phénomène n'a pas, ou de manière incertaine, été mis en évidence.

Pour les composés qui permettent la formation de flammes froides, il est également possible d'observer un phénomène original de flammes périodiques, en réacteur statique. Le mélange s'auto-inflamme, produisant une flamme froide qui balaye l'ensemble du réacteur. Ce processus peut se reproduire jusqu'à consommation complète de l'hydrocarbure ( 5 fois et plus ).

Ce comportement périodique de flammes froides trouve son origine dans l'existence d'une région à coefficient négatif de température.

Contrairement aux règles classiques de la cinétique, vitesse de réaction et période d'induction diminuent avec la température sur une plage de 50 à 100 K environ, généralement entre 600 et 700 K suivant la nature de l'hydrocarbure et de la pression. La figure I.18 illustre ce phénomène dans le cas du butane. Il est remarquable de constater que le minimum de période d'induction est associé à un maximum de la concentration en radicaux libres et qu'il y a passage progressif des radicaux de type  $RO_2$  à basse température aux radicaux  $HO_2$  à haute température.



**Figures I.18 :** Influence de la température initiale sur :

- la période d'induction
- la concentration maximale  $[X]_M$  des radicaux peroxy
- la nature des radicaux :  $RO_2$  à basse température  
 $HO_2$  à haute température

oxydation du butane. 1  $C_4H_{10}$  : 1  $O_2$  : 28.4  $N_2$ .  $P_0 = 715$  Torr  
D'après Carlier et coll. [ 2 ].

Après cette présentation des phénomènes liés aux flammes froides et à la basse température, passons maintenant en revue les différentes hypothèses qui sont actuellement en vigueur.

- mécanisme lié à l'apparition des flammes froides.

Il est logique de penser que l'origine des flammes froides résulte d'une concentration critique d'une des espèces réactionnelles. Pendant longtemps, le doute a existé entre les aldéhydes et les peroxydes, mais il semble maintenant reconnu que ce sont ces derniers qui jouent le rôle d'espèce active.

Comme on peut le voir sur la Figure I.19 ( travaux de Sawerysyn ), la concentration en peroxydes organiques croit avant le passage de chacune des trois flammes froides, puis décomposés par l'élévation de température, elle chute alors de manière importante. En fait, l'augmentation de température aussi faible soit elle (  $\sim 10$  K ) peut être suffisante pour sortir du domaine d'existence des flammes froides. La production de ROOH et QOOH y est alors plus faible car un nouveau mécanisme est thermiquement favorisé par ces nouvelles conditions ( cf Fig. I.20 ).

On voit donc que l'étape-clé est l'équilibre (2). A basse température, il est déplacé vers la droite, permettant aux réactions (3) (4) et (6) de se dérouler à une vitesse appréciable. Il y a alors formation de radicaux HO qui contribuent à accélérer le système par la réaction



Or cette libération de chaleur tend à déplacer l'équilibre (2) vers la gauche et donc à favoriser les réactions du mécanisme de température intermédiaire. La formation de radicaux HO très réactifs est freinée pour faire place à des radicaux HO<sub>2</sub> beaucoup plus stables, d'où ralentissement global de l'oxydation.

#### - Mécanisme lié à l'apparition de la flamme de deuxième stade

Après la flamme froide, il est possible, dans certaines conditions opératoires bien définies, et après une seconde période d'induction, d'obtenir une deuxième flamme beaucoup plus énergétique, car consommant l'ensemble de l'hydrocarbure.

L'élévation de la température y est d'environ 300-400 K, mais la température finale n'est que de l'ordre de 1100 - 1300 K, bien loin de celle des flammes normales.

Comme pour la flamme froide, la question a été de savoir lequel du peroxyde d'hydrogène ou des aldéhydes était responsable de la ramification de chaîne. Il est maintenant accepté que c'est la décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui génère les radicaux HO permettant l'accélération de l'oxydation.



Le critère de stabilité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en fonction de la température et de la pression pour une richesse donnée est donc le point crucial qui contrôle l'apparition de cette flamme de deuxième stade.

De plus amples détails sur l'ensemble des mécanismes chimiques développés brièvement dans ce paragraphe peuvent être trouvés dans l'article très détaillé de Pollard, tiré du livre Comprehensive Chemical Kinetics [ 4 ].

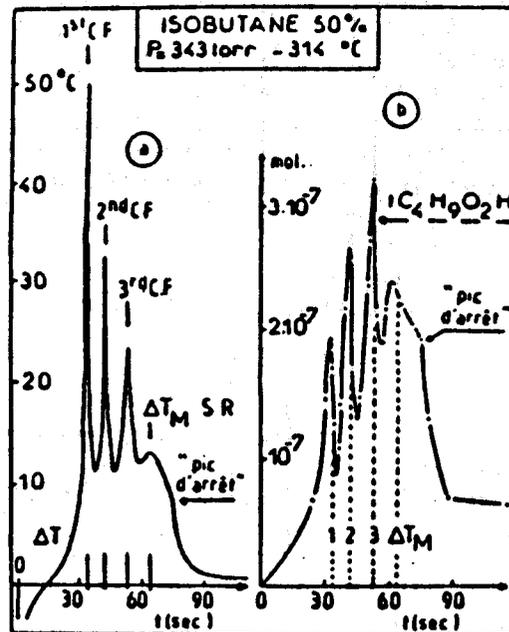
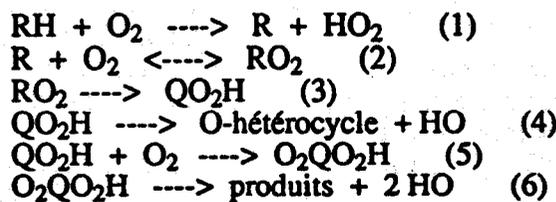


Figure I.19 : Evolutions de la température et de la concentration en t-butyl hydroperoxyde pour un mélange isobutane 50% - oxygène 50%.  $T_0 = 587 \text{ K}$ ,  $P_0 = 343 \text{ Torr}$ . D'après Sawerysyn [ 3 ].

Mécanisme de basse température



----->

<-----



Mécanisme de température intermédiaire

Figure I.20 : Changement de mécanisme dans la zone à coefficient négatif de température

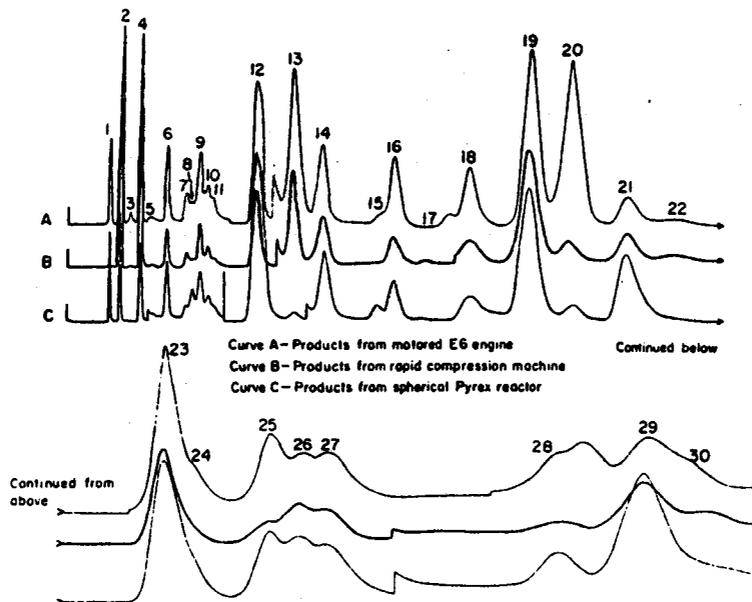
### I.2.1.2 Auto-inflammations et dispositifs expérimentaux

L'objectif final étant de comprendre les processus d'auto-inflammation en condition moteur, l'idéal serait donc de faire les études dans cet environnement. Toutefois, pour obtenir des données dans des conditions paramétriques mieux définies et plus aisées, la majorité des expériences ont été faites en réacteur statique où le contrôle de la température ne posait pas de problème. Par contre, il était plus difficile de travailler à des pressions représentatives de celles existant dans un cylindre.

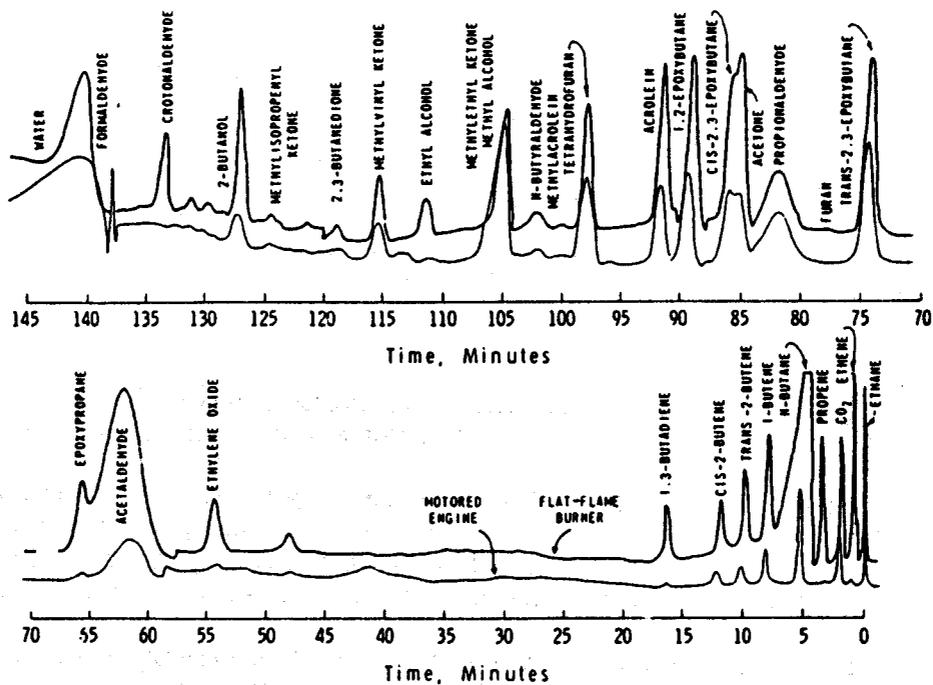
C'est pourquoi une nouvelle approche par l'utilisation de machines à compression rapide s'est révélée nécessaire. Il était alors possible de prendre en compte simultanément les effets de la température et de la pression sur les délais d'auto-inflammation. L'auto-inflammation dans ce dernier dispositif a cependant le désavantage d'être extrêmement rapide, ce qui ne facilite pas l'étude des processus chimiques.

Une autre possibilité ( celle que nous avons utilisée ), consiste au contraire à stabiliser la flamme en deux stades dans un écoulement dynamique. Il est alors facile de suivre l'évolution des espèces en fonction de la distance et non plus du temps, ce qui permet d'atteindre les fractions molaires les plus faibles ( composés instables, radicaux ) en jouant simplement sur le temps de piègeage.

Mais pour confirmer que l'ensemble de résultats obtenus par ces différentes approches soient directement applicables au phénomène de cliquetis, il est nécessaire d'avoir la preuve que les processus chimiques responsables de l'auto-inflammation soient identiques. La réponse est fournie par les chromatogrammes présentés en Figures I.21 et I.22 . Comme l'oxydation d'un hydrocarbure à basse température est extrêmement non-sélective, il est très probable que le fait de détecter les mêmes composés dans des conditions paramétriques si différentes résulte d'un même mécanisme.



**Figure I.21 :** Chromatogrammes des composés obtenus après une flamme froide; A: sur moteur, B: en machine à compression rapide et C: en réacteur statique; hydrocarbure : 2-méthylpentane. D'après Affleck et Fish [ 1].



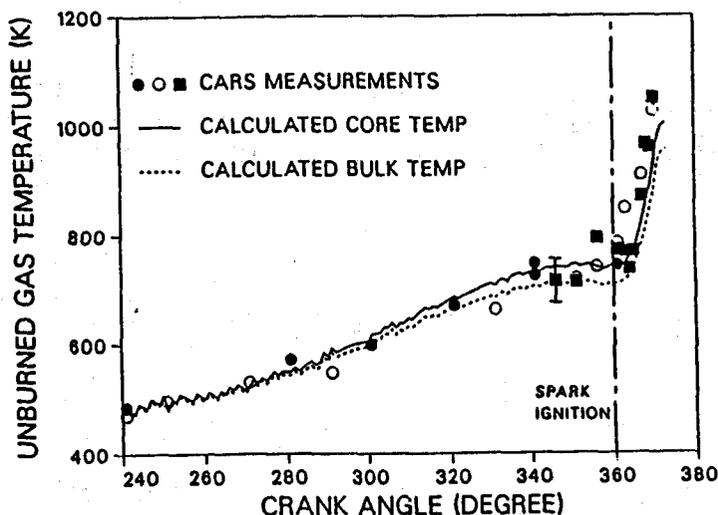
**Figure I.22 :** Chromatogrammes des composés obtenus après une flamme froide; A: sur moteur, B: sur brûleur à flamme plate ; hydrocarbure : butane. D'après Ballinger et Ryason [ 2].

### I.2.1.3 Historique du mélange en condition moteur

#### 1- la température

La connaissance l'évolution de la température dans les gaz frais en condition moteur ( si possible en régime normal et avec cliquetis ) est un des paramètres essentiel pour essayer de définir les mécanismes chimiques pouvant s'y dérouler.

Une telle entreprise présente toutefois de nombreuses difficultés si l'on ne veut pas perturber le milieu à analyser [ 1 ]. Cependant, avec le développement des techniques laser, de nouvelles voies se sont récemment ouvertes [ 2 ], principalement par CARS ( Coherent Anti-stokes Raman Scattering ) [ 3 ] [ 4 ] [ 5 ] permettant dans certains cas, de déterminer la température en un point à partir d'une seule impulsion laser. Bien que l'incertitude de mesure ne soit que d'environ 50 K, il semble que cela ne soit pas encore suffisant pour pouvoir rendre compte assez finement du phénomène de cliquetis. Un exemple de la plage de température observée est présenté en Figure I.23.



**Figure I.23 :** Mesures de la température des gaz frais par CARS dans le moteur de la Sandia ( mélange stoechiométrique n-butane-air ) [ 3 ].

La principale conclusion de leur étude fut que la température des gaz frais, en régime de cliquetis ou non, était sensiblement la même, en contradiction avec les travaux de Smith et coll. effectués sur le même moteur, mais par Raman spontané [ 6 ]. La différence de température observée était alors de l'ordre de 100 K.

Des travaux similaires ont montré également qu'une augmentation de l'intensité du cliquetis par un facteur 5 ne changeait la température des gaz frais que d'environ 50 K [ 5 ].

Les résultats que l'on peut retenir de ces expériences sont donc que :

- le mélange gazeux est soumis avant combustion à une variation de température de l'ordre de 600 K au cours du cycle, ce qui implique que l'éventail des réactions chimiques à considérer est important.
- le décalage de température obtenu entre les mesures en un point et les valeurs moyennes calculées ( bulk temperature ) suggère qu'il existe probablement avant l'auto-inflammation une zone réactionnelle dans les gaz frais où la réactivité chimiques s'est déjà traduite par une légère augmentation de chaleur ( point chaud ).

## 2- la pression

Le second paramètre fortement lié à la température est très logiquement la pression. Deux enregistrements typiques ont déjà été présentés en Figures I.1 ( sans cliquetis ) et I.2 ( avec cliquetis ). La plage de pression généralement rencontrée est alors comprise entre 1 et 30 bar.

Par la simple compression, la température du mélange est très largement augmentée, ce qui est suffisant pour déclencher une auto-inflammation si l'indice d'octane est trop faible. Dans ces conditions, il est alors difficile de savoir a priori si elle est due principalement à la pression ou à la température. Il faut donc se reporter à des expériences plus simples comme celles de Lignola et coll. qui ont montré que l'auto-inflammation du n-heptane à basse température était pratiquement indépendante de la pression, mais que par contre, celle de l'isooctane en était fortement dépendante [ 8 ]. De plus, dans le cas d'un même hydrocarbure, il est possible que l'augmentation de pression conduise lentement à un changement de mécanisme comme semble le prouver des études de sensibilité sur l'oxydation du butane à 1 et 10 atmosphères ( la chimie de  $\text{HO}_2$  y prenant progressivement de plus en plus d'importance ) [ 9 ].

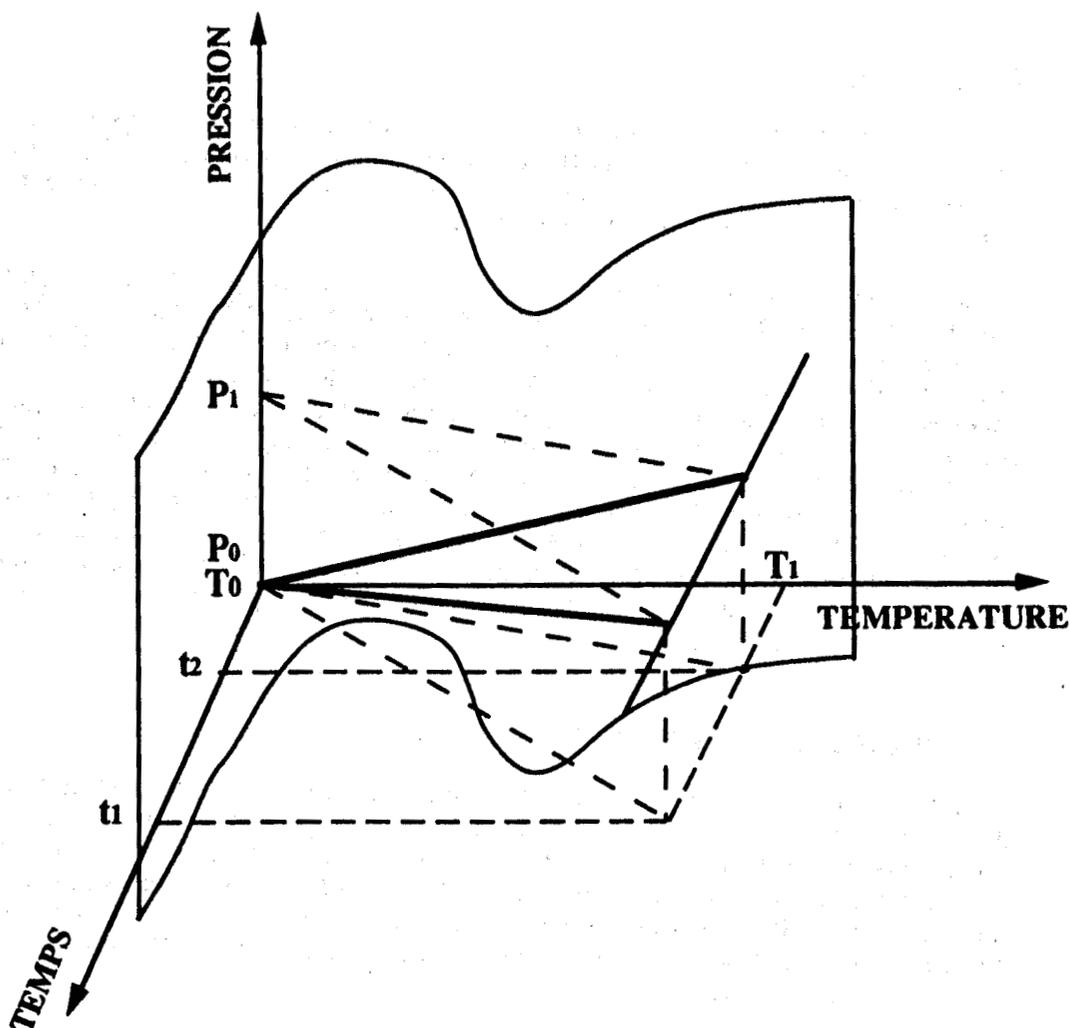
## 3- la vitesse de rotation du moteur

Enfin, le dernier paramètre que nous allons considérer est la vitesse de rotation du moteur qui définit le temps pendant lequel les gaz frais sont soumis à des conditions de pression et de température données ( contrôlant ainsi les différents mécanismes chimiques susceptible de se dérouler - basse, intermédiaire ou haute températures ) [ 10 ]. Comme nous l'avons vu précédemment, une ou plusieurs périodes d'induction sont nécessaires pour conduire à une auto-inflammation selon qu'elle soit en un ou deux stades.

Le schéma I.24 permet de visualiser les trois principaux paramètres qui contrôlent le phénomène ( pour un hydrocarbure et une richesse donnés ). En pratique, le mélange dans les gaz frais est porté à une pression  $P$  et une température  $T$  en un certain laps de temps  $t$ . Dans les mêmes conditions, ce mélange peut s'auto-inflammer après une certaine période d'induction, ce qui permet de définir une limite d'auto-inflammation dans l'espace (  $P, T, t$  ). Les courbes qui relient le point initial (  $P_0, T_0, 0$  ) aux points finals (  $P_1, T_1, t_1$  ) ou (  $P_1, T_1, t_2$  ) peuvent alors traverser cette surface de plusieurs manières, déterminant le type d'auto-inflammation. Si la vitesse de rotation du moteur est faible, le phénomène peut être

en deux stades ( flamme froide et flamme de deuxième stade - cf exemple 1 ) alors qu'à régime plus élevé, on n'obtient habituellement qu'un seul stade ( flamme normale - exemple 2 ).

Si ce raisonnement est simple, il se heurte toutefois au manque de données concernant la connaissance de cette surface en fonction de la pression. Ainsi la surface représentée est-elle extrapolée à partir de la courbe  $t = f(T)$  déterminée pour des pressions inférieures à la pression atmosphérique ( cf Figure I.18 ).



**Figure I.24 :** Schéma permettant de visualiser les différents types de flamme en fonction des conditions opératoires. La surface d'auto-inflammation représentée est une extrapolation de ce qui est connu à basse pression. Exemple 1 : auto-inflammation en deux stades ( vitesse de rotation du moteur faible ), exemple 2 : auto-inflammation en un stade ( vitesse de rotation élevée ).

## I.2.2 LES MECANISMES D'AUTO-INFLAMMATION

De tout ce qui précède, on doit reconnaître que le cliquetis est un phénomène particulièrement complexe.

Tout d'abord, les processus chimiques directement responsables de l'évolution des gaz frais ne sont pas encore totalement connus, et deuxièmement, le fonctionnement même des moteurs à allumage commandé offre des conditions d'études relativement hostiles.

Cependant, la nécessité de mieux caractériser le phénomène a conduit les chercheurs à présenter un certain nombre de modèles, permettant de rendre compte des données expérimentales obtenues en réacteurs statique ou dynamique, en machines à compression rapide, sur moteurs, ...

Certains de ces modèles sont très simples. D'autres, par contre, nécessitent des codes de calculs extrêmement puissants pour résoudre les systèmes d'équations différentielles qui en découlent.

Ce paragraphe présente un résumé des travaux effectués depuis une quinzaine d'années dans le domaine.

Les modèles sont classés en deux catégories :

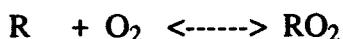
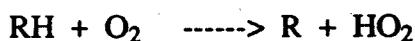
- les modèles globaux, dans lesquels le nombre de réactions chimiques considérées est volontairement limité.
- les modèles détaillés dans lesquels les processus chimiques pris en compte sont décrits en terme de réactions élémentaires.

Historiquement, les modèles globaux ont d'abord été des modèles dits de " basse température " où le rôle joué par les radicaux  $RO_2$  est très important, et les modèles détaillés, des modèles dits de " hautes température ", ceci afin d'éviter la complexité des mécanismes liés aux processus de basse température.

Toutefois, des modèles mixtes détaillés qui intègrent à la fois les processus de basse et de haute température sont actuellement en cours de développement.

On voit donc qu' en fonction de l'importance que l'on attribue à chaque domaine de température, les processus chimiques, et par conséquent les modèles, sont totalement différents :

- des températures de l'ordre de 800 à 900 K impliquent le choix de modèles de basse température avec prépondérance de l'oxydation de la molécule puis formation d'un alkyperoxyde :



- par contre, des températures supérieures à 1000 ou 1100 K conduisent à des mécanismes de haute température, c'est à dire dégradation de la molécule-mère par pyrolyse jusqu'à l'obtention de radicaux H ou CH<sub>3</sub>.

### I.2.2.1 Modèle global

#### 1- Le modèle de l'Institut Français du Pétrole ( IFP ) - Douaud et Eyzat (1975).

Ce modèle ( donné pour mémoire ) est particulièrement simple car il se base sur une seule équation [ 1 ] [ 2 ] [ 3 ].

Le cliquetis apparait quand une concentration critique en radicaux est atteinte dans les gaz frais.

Cette sursimplification offre cependant l'avantage de pouvoir incorporer aisément le modèle dans des codes de simulation directement applicables aux conditions moteur.

Plusieurs équipes ont obtenu des résultats encourageants par cette approche, qui prédit les délais d'auto-inflammation avec une précision suffisante ( hydrocarbures en C<sub>7</sub> et C<sub>8</sub> ) [ 4 ] [ 5 ].

Toutefois, il est bien sûr vain de vouloir reproduire le comportement complexe de l'oxydation des composés dans les différentes plages de température ( flammes froides - flammes en deux stades - coefficient négatif de température - ... ) d'où son utilisation très limitée.

### I.2.2.2 Modèles de basse température

#### 1- Le modèle de la Shell - Halstead, Hirst, Kirsch, Quinn et Prothero (1975).

Basé sur un mécanisme de ramification de chaîne dégénérée, il représente le minimum nécessaire pour simuler l'oxydation des alcanes dans une plage de températures inférieure à 1000 K [ 1 ] [ 2 ] [ 3 ] [ 4 ] [ 5 ] [ 6 ].

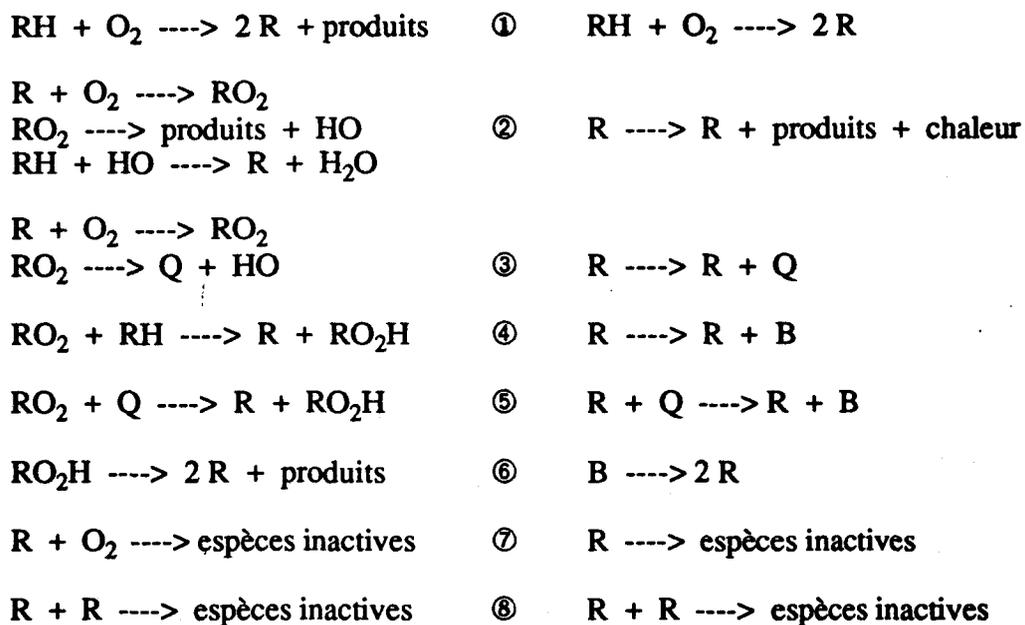
Bien que relativement simple ( 8 équations ) [ 3 ] [ 4 ] [ 5 ] [ 6 ], il permet de modéliser le comportement complexe des flammes froides, des flammes en deux stades et le coefficient négatif de température, en n'utilisant que trois espèces chimiques globalisées :

B : agents de ramification dégénérée.

Q : intermédiaires instables.

R : radicaux libres.

Le modèle comprend une réaction d'initiation ①, une réaction de propagation de chaîne ②, une réaction de formation de l'espèce intermédiaire instable Q ③, une réaction de ramification de chaîne dégénérée ④, deux réactions de terminaison de chaîne ⑦ ⑧ et deux voies de ramification ( une voie pour la flamme froide ④ et une voie de plus haute température pour le deuxième stade ⑤, mais sans différencier l'agent de ramification B ). cf Figure I.25 .

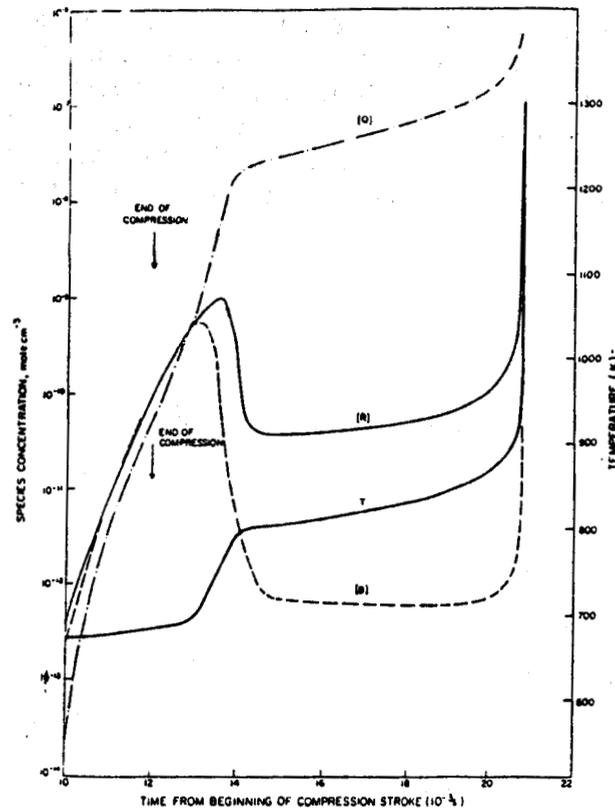


Notation originale (1975) [ 2 ]

Notation simplifiée (1977) [ 4 ]

**Figure I.25:** Modèle de basse température de la Shell [ 2 ] [ 4 ].

Un exemple de simulation d'auto-inflammation en machine à compression rapide est présenté en Figure I.26 [ 4 ]. On peut y remarquer l'accumulation de l'espèce Q qui augmente vers une valeur critique déclenchant le deuxième stade.

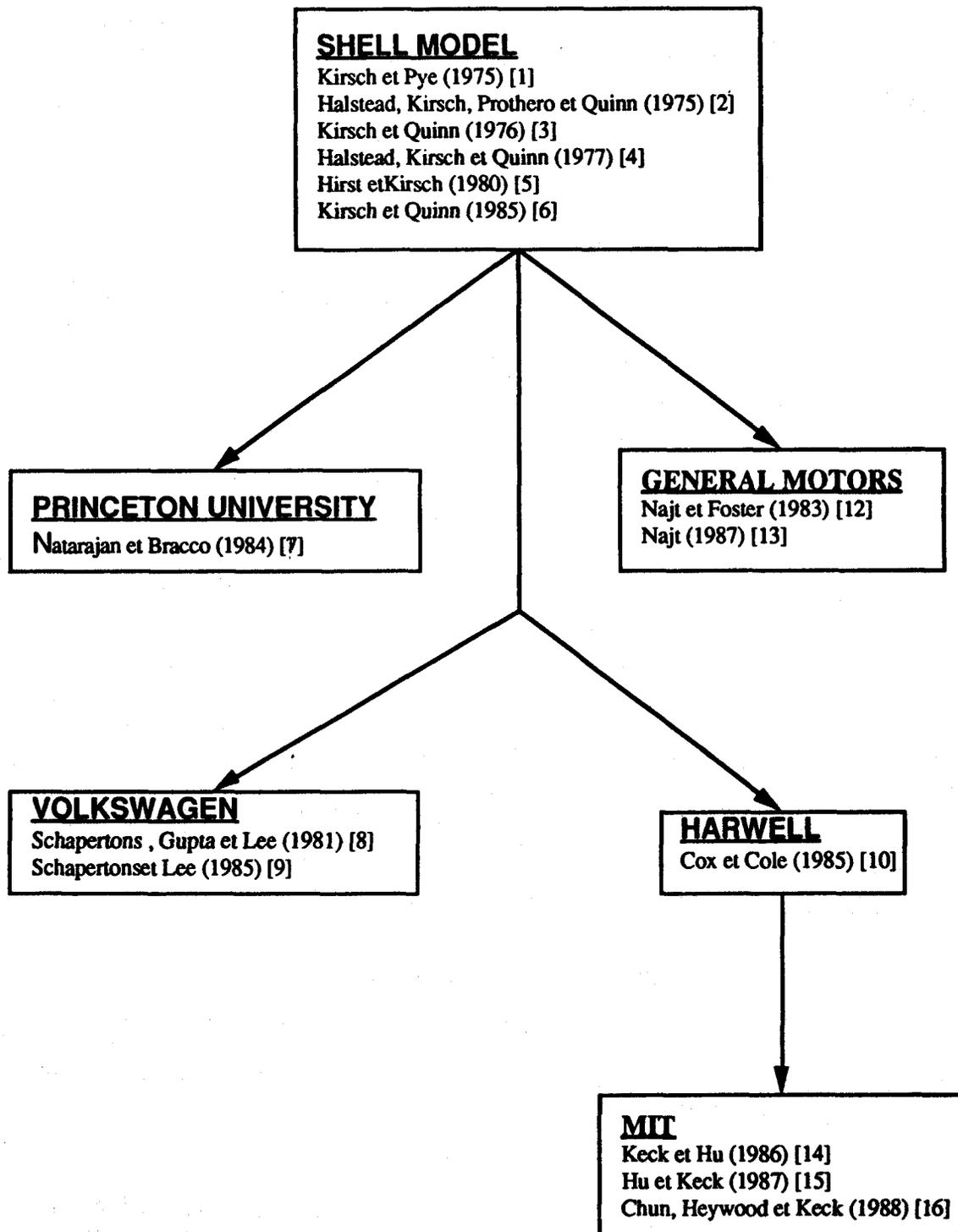


**Figure I.26 :** Simulation d'une auto-inflammation en deux stades en machine à compression rapide [ 4 ].

Ce modèle, qui a le mérite d'être le premier du genre, présente toutefois des faiblesses, dues en outre, à sa volonté de rester relativement simple [ 6 ].

- il ne permet pas de prendre en compte la structure des molécules et donc, de leur tendance au cliquetis.
- l'aspect quantitatif de la production de chaleur est trop peu développé ( modèle de Semenov ).
- les différentes constantes du modèle doivent être ajustées expérimentalement ( 26 paramètres cinétiques ).

Historiquement le plus ancien, il a servi de base à de nombreuses autres modèles ( cf Figure I.27 ).



**Figure I.27 :** Présentation schématique des modèles de basse température découlant du modèle de la Shell.

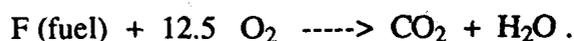
## 2- Le modèle de l'Université de Princeton - Natarajan et Bracco (1984).

Ils ont utilisé le modèle de la Shell pour tester dans un premier temps les résultats obtenus en bombe à volume constant, en machine à compression rapide et en réacteur auto-agité.

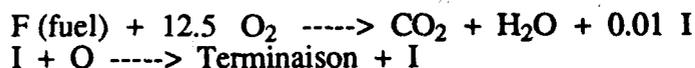
Par la suite, ils ont prolongé l'étude pour modéliser le cliquetis en condition moteur, et ceci en dimension deux.

Deux cas limites ont été considérés : celui de la limite d'inflammation et celui de la limite d'inhibition.

- critère d'inflammation : avant l'inflammation, seule la chimie de basse température est employée, après quoi, la chimie de haute température prend le relais ( une équation ) :



- critère d'inhibition : dans ce cas, une espèce supplémentaire I est incorporée dans le modèle de la Shell, servant d'interface entre les deux régimes de température :



La première étape génère l'espèce I, qui réagit ensuite avec Q. Q est considérée comme l'espèce-clé ( en fait un aldéhyde ) car contrôlant l'auto-inflammation du deuxième stade et donc, sa destruction en inhibe le processus

Les résultats obtenus par ces approches sont, dans le cas du critère d'inflammation, une accélération du front de flamme par auto-inflammation des gaz frais, et dans le second cas, une auto-inflammation soudaine en conditions moteur sévères et une propagation douce de la flamme en conditions normales.

## 3- Modèle de Volkswagen - Shäpertöns et Lee (1985).

A un précédent modèle de combustion (dimension deux - conditions moteur) (1981) [ 8 ], Shäpertöns et Lee ont incorporé un sous-modèle de simulation de cliquetis, basé sur le mécanisme de ramification de chaîne dégénérée de la Shell [ 9 ].

Cependant, des modifications y ont été apportées :

- afin de pouvoir modéliser le phénomène après l'apparition du cliquetis, il a été tenu compte des équations de conservation de masse. Ceci n'était pas le cas dans le modèle de la Shell où R et Q étaient en concentration négligeable durant les périodes d'induction, d'où leurs non prises en compte.

Toutefois, cette modification a conduit aux comportements suivants :

- oscillations de la concentration de B avant la flamme de deuxième stade.
- température finale de seulement 1150 K.
- non consommation de la totalité de l'hydrocarbure et de l'oxygène.

Ceci a conduit à deux nouvelles modifications :

- augmentation de la libération de chaleur en fonction de la consommation de réactants.
- fixation du taux de réaction à  $T = 950$  K pour limiter les réactions de terminaison, même si la température augmente bien au delà de cette valeur.

Ces changements, quelque peu arbitraires, permettent de simuler les comportements en machine à compression rapide et en conditions moteur.

#### 4 - Le modèle de Harwell - Cox et Cole (1985).

Il est basé sur des hypothèses relativement proches de celles du modèle de la Shell, mais il en améliore considérablement la portée.

- les composés globalisés sont identifiés : B est considéré être un hydroperoxyde ROOH et Q un aldéhyde RCHO.
- des réactions de ramification très importantes sont ajoutées par le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  et par les dihydroperoxydes HOOROOH.
- les constantes de réaction  $y$  sont corrigées en accord avec les données les plus récentes.

Le modèle se compose de 15 réactions et de 14 espèces chimiques résumées dans le tableau I.31.

La figure I.28 présente une approche schématisée des interconnexions entre les différentes espèces.

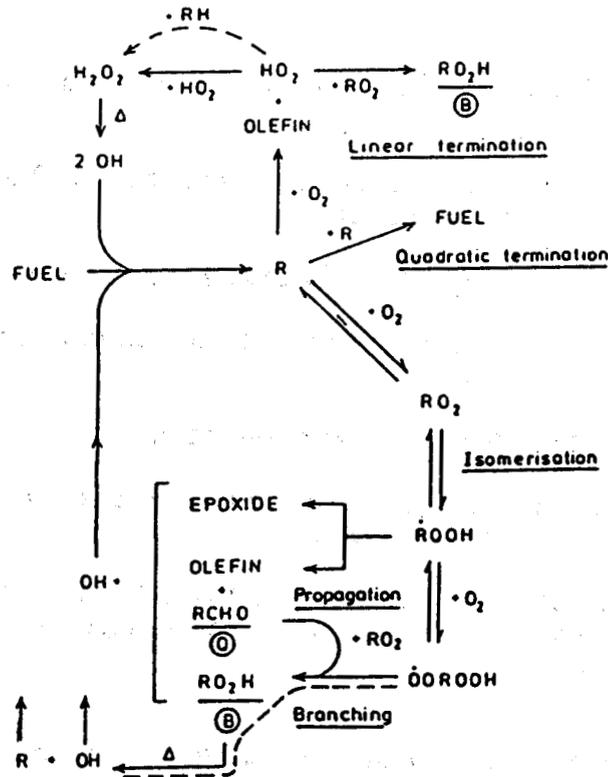


Figure I.28 : Diagramme schématique du modèle d'Harwell pour l'auto-inflammation d'un mélange hydrocarbure en  $\text{C}_8$  - air [ 10 ].

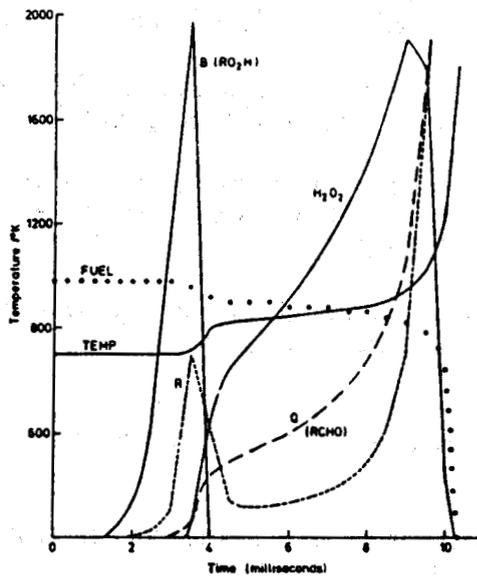
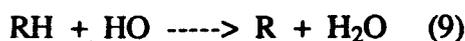


Figure I.29 : Simulation d'une auto-inflammation en deux stades avec le modèle d'Harwell [ 10 ].

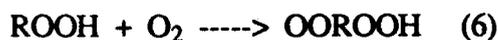
L'initiation est déclenchée par :



Les étapes de la propagation sont :



La ramification de chaîne est assurée par :



pour la basse température, et par  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour le deuxième stade :



Un exemple de simulation est donné en Figure I.29 . On peut noter les pics de  $\text{RO}_2\text{H}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  avant les fronts de flamme.

**NB** : Compte tenu de l'ambiguïté dans la notation originale [ 10 ] ( cf tableau I.31 où  $\text{R} = \text{R}, \text{RO}$  et  $\text{RCO}$  ! ), une notation plus explicite du mécanisme peut être trouvée dans l'article de Griffiths [ 11 ].

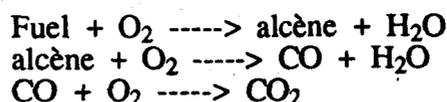
Tout récemment (1990), l'équipe de Harwell a également commencé la construction d'un modèle complet pour rendre compte de l'oxydation de l'acétaldéhyde ( 77 réactions, 32 espèces ) [ 12 ]. L'acide peracétique, l'hydroperoxyde de méthyle et le peroxyde d'hydrogène sont clairement mis en évidence comme agents de ramification. Les travaux sont en cours pour l'étendre à d'autres hydrocarbures.

### 5 - Modèle de General Motors - Najt (1987).

Développé pour analyser les résultats obtenus sur moteur, il comprend deux sous-modèles relativement simples [ 13 ] [ 14 ].

- la chimie de basse température est simulée par le modèle de la Shell.

- la chimie de haute température est représentée par l'approche de Dryer et Glassman :



avec l'équation suivante pour la libération d'énergie dans le système :

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = 10^{14.6} \exp\left(\frac{-40000}{RT}\right) [\text{CO}]^{1.0} [\text{O}_2]^{0.25} [\text{H}_2\text{O}]^{0.50}$$

L'intensité du cliquetis est alors définie par :

$$\text{Int. Cliquetis} = A \frac{d[\text{CO}_2]}{dt}$$

Les résultats, tant expérimentaux que de modélisation laissent à penser que :

- le cliquetis sévère apparaît à des températures supérieures à 1000 K, indépendamment de la chimie des flammes froides.
- le cliquetis léger serait un phénomène lié à la chimie de basse température ( 700 - 950 K ).

#### 6 - Modèle du Massachusetts Institute of Technology - Hu, Chun, Heywood et Keck (1988).

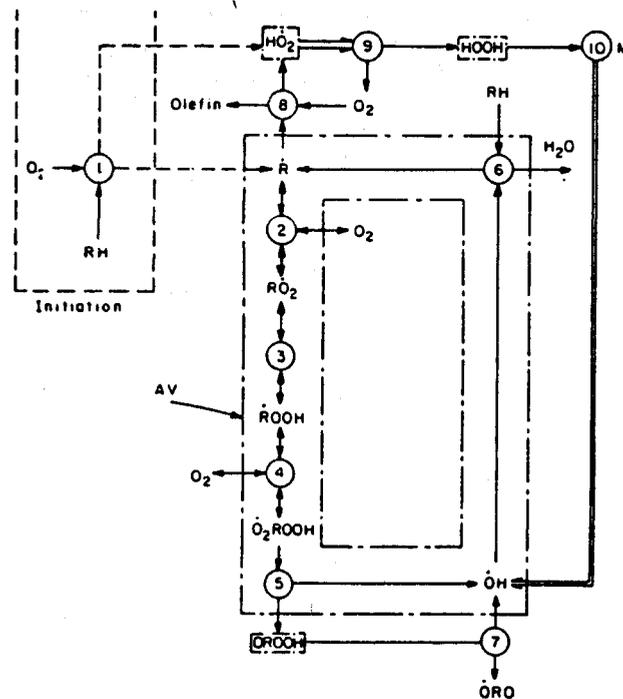
Ce modèle est le premier à se baser sur le mécanisme de Cox et Cole [ 15 ].

Il comprend dans sa dernière version 19 espèces et 19 réactions [ 17 ].

La figure I.30 présente les 10 réactions principales ( pour les conditions expérimentales de la bombe sphérique à volume constant et la machine à compression rapide du MIT ), les autres réactions étant considérées comme peu importantes [ 16 ].

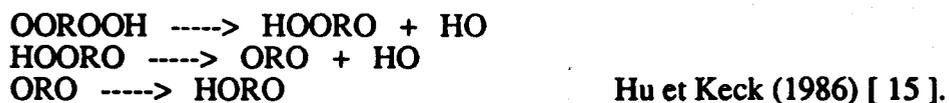
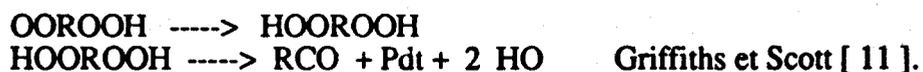
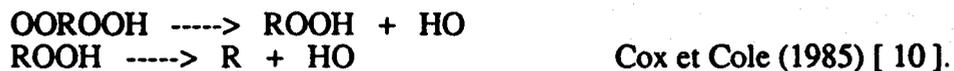
Il a par la suite été utilisé pour étudier le cliquetis en condition moteur. Les prédictions sont bonnes quand l'auto-inflammation se produit tôt dans le cycle, mais l'accord est plus faible pour des auto-inflammations tardives [ 17 ].

En pratique, la principale difficulté du modèle de Cox et Cole, et du MIT, réside dans l'étape de ramification de chaîne de basse température. Le tableau I.31 fait la synthèse des différentes réactions utilisées dans les modèles [ 10 ] [ 15 ] [ 16 ] [ 17 ].



**Figure I.30 :** Schéma de synthèse des différentes réactions de basse température - Keck [ 16 ].

Si la réaction  $RO_2 \rightleftharpoons ROOH$  est incontestable ( permettant également de prendre en compte la structure de l'hydrocarbure par le biais de la constante de vitesse ), et si la réaction  $ROOH + O_2 \rightarrow OOROOH$  est à la base des deux mécanismes, la décomposition de ces dihydroperoxydes est totalement inconnue. Les différentes hypothèses utilisées ont été :



En fait, la seule certitude est que, compte tenu du choix de ramification, il faut impérativement obtenir au moins deux radicaux HO par cycle !

Réactions	Cox et Cole [ 10 ]	Keck [ 15 ]	Keck [ 16 ]	Keck [ 17 ]
RH + O <sub>2</sub> ----> R + HO <sub>2</sub>	x	x	x	x
R + O <sub>2</sub> ----> RO <sub>2</sub>	x	x	x	x
RO <sub>2</sub> <----> ROOH	x	x	x	x
ROOH ----> époxy + OH	x			
ROOH ----> oléfine + RCHO + OH	x		x	x
ROOH + O <sub>2</sub> ----> OOROOH	x	x	x	x
OOROOH ----> RO <sub>2</sub> H + OH	x			
RO <sub>2</sub> H ----> R + OH	x			
OH + RH ----> H <sub>2</sub> O + R	x	x	x	x
R + O <sub>2</sub> ----> oléfine + HO <sub>2</sub>	x	x	x	x
R + R ----> RH	x		x	x
RO <sub>2</sub> + RCHO ----> RO <sub>2</sub> H + R	x			
HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> ----> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	x		x	x
HO <sub>2</sub> + RCHO ----> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + R	x			
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + M ----> OH + OH + M	x	x	x	x
OOROOH ----> OH + HO <sub>2</sub> RO		x	x	x
HO <sub>2</sub> RO ----> HO + ORO		x	x	x
ORO ----> HORO		x		
HORO + O <sub>2</sub> ----> HOROO <sub>2</sub>		x		
RH + HO <sub>2</sub> ----> R + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		x	x	x
RO <sub>2</sub> + RH ----> R + ROOH		x	x	x
ROOH ----> OH + R'O + oléfine		x		
ORO ----> R'CHO + R"			x	
RO <sub>2</sub> + R'CHO ----> ROOH + R'CO			x	x
HO <sub>2</sub> + R'CHO ----> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + R'CO			x	x
oléfine + HO <sub>2</sub> ----> époxy + OH			x	x
ORO ----> R'CHO + R"O				x
R"O + O <sub>2</sub> ----> O <sub>2</sub> R"O				x

**Figure I.31 :** Synthèse des différentes réactions de basse température ( Cox et Cole [ 10 ] - Keck [ 15 ] [ 16 ] [ 17 ] ).

### I.2.2.3 Modèles de haute température

#### 1 - Modèle de Lawrence Livermore National Lab. - Pitz et Westbrook

Ils ont construit le modèle le plus complet jamais réalisé pour simuler la combustion des hydrocarbures à haute température (> 1000 K). Toutes les réactions élémentaires y sont incorporées, ce qui en rend le traitement informatique particulièrement complexe.

Initialement mis au point par Westbrook et Dryer [ 1 ], il a été développé étape par étape, en prenant en compte un nombre important d'hydrocarbures : monoxyde de carbone [ 1 ], méthane [ 1 ], méthanol [ 2 ], acétylène [ 3 ], éthylène [ 4 ], éthane [ 5 ], propène [ 6 ], propane [ 6 ], n-butane [ 7 ], n-pentane [ 8 ] [ 9 ], n-octane [ 10 ], isooctane [ 10 ].

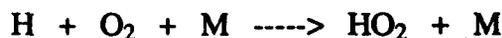
Il a également été validé dans des conditions expérimentales très variées :

- flammes laminaires [ 3 ] [ 7 ] [ 10 ]
- réacteurs à écoulement turbulent [ 1 ] [ 2 ] [ 4 ] [ 7 ] [ 10 ]
- tubes à choc [ 3 ] [ 6 ] [ 7 ] [ 8 ]
- réacteurs auto-agités [ 9 ]
- conditions moteur [ 5 ]

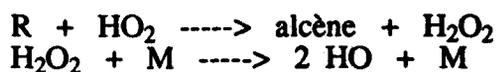
Le mécanisme de base repose sur les idées suivantes :

- à haute température ( > 1000 K ), il y a arrachement d'un atome d'hydrogène à la molécule initiale, puis décomposition de ce radical en radicaux plus petits, jusqu'à l'obtention de CO et H<sub>2</sub>O, dégageant une quantité importante d'énergie.

La réaction responsable de la ramification de chaîne est principalement  $H + O_2 + M \rightarrow O + HO$  mais à 1000 - 1100 K pour un système sous pression, il peut y avoir compétition avec



- à température intermédiaire, ( 850 - 1000 K ), le mécanisme est contrôlé par les réactions suivantes :



la ramification ne devenant possible qu'après la décomposition du peroxyde d'hydrogène.

Le domaine de température entre ces deux ramifications ( c. à d. température assez élevée pour dissocier H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mais trop faible pour que la réaction  $H + O_2 \rightarrow O + HO$  devienne prépondérante ) correspond en pratique à celle des gaz frais lors du phénomène de cliquetis.

Ce modèle a été utilisé par un grand nombre d'équipes Axelsson [ 10 ], Dryer [ 1 ] [ 2 ] [ 4 ] [ 7 ] [ 10 ], Leppard [ 5 ], Miller, Mitchell, Smoke et Kee [ 3 ], Thornton et Malte [ 9 ], ...

Deux excellentes synthèses des connaissances en matière de modélisation peuvent être trouvées en référence [ 11 ] et [ 12 ].

## 2 - Modèle de Heidelberg - Warnatz

Il est basé sur un principe très similaire à celui du modèle de Westbrook, c'est à dire décomposition de l'hydrocarbure en fragements plus petits (  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  ).

Le modèle global comprend plusieurs sous-parties :

- un sous-modèle pour la chimie de $\text{H}_2 / \text{O}_2 / \text{CO}$	[ 13 ]
- " " $\text{C}_1 / \text{C}_2$	[ 14 ]
- " " $\text{C}_3 / \text{C}_4$	[ 16 ]
- " " $\text{C} > 5$	[ 17 ]

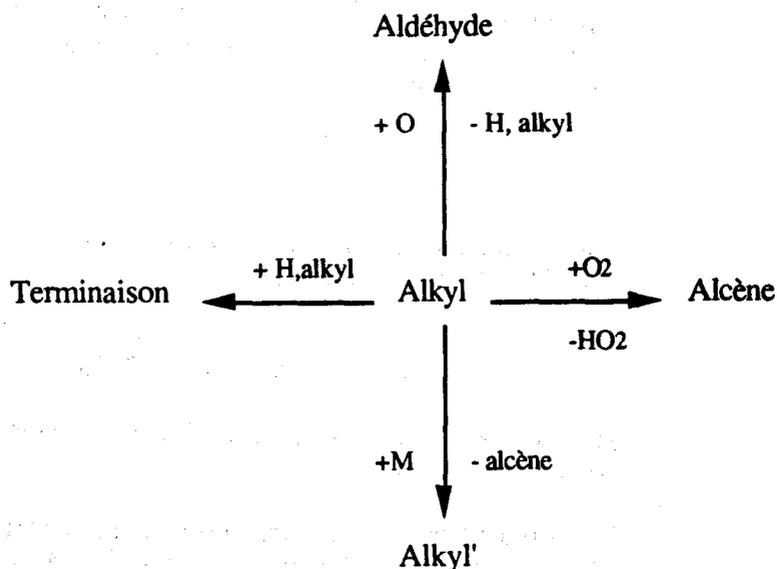
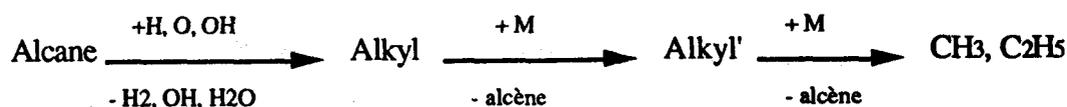


Figure I.32 : Schéma général pour la décomposition d'un alcane [ 17].

Il a été appliqué principalement à la simulation de structure de flammes laminaires de prémélange pour un certain nombre de composés légers ( méthane , éthane [ 14 ], acétylène [ 15 ], propane et butane [ 16 ] ), puis aux vitesses de propagation de flammes de pentane, d'hexane, d'heptane et d'octane [ 17 ]. Un intérêt tout particulier a également été apporté à la modélisation en conditions très riches ( suies ) [ 15 ] [ 16 ].

#### I.2.2.4 Modèle mixte - Pitz et Westbrook

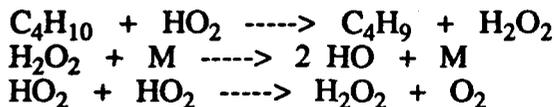
A partir de 1984, dans l'optique de proposer des mécanismes fiables pour caractériser le cliquetis des moteurs à allumage commandé, deux approches ont été menées en parallèle :

- une consistant à poursuivre l'extension du modèle de haute température à des molécules plus représentatives des carburants commerciaux ( heptane, octane ).
- l'autre se fixant comme objectif l'incorporation de mécanismes complets de basse température pour rendre compte des pré-réactions se déroulant dans les gaz frais.

Le premier mécanisme mixte a été étudié sur le butane en condition moteur. Il comprenait 13 réactions de basse température [ 1 ].

La modélisation montra que ces réactions affectaient très peu les délais d'auto-inflammation ( ceci est sans grande surprise car des réactions très importantes comme l'isomérisation de  $\text{RO}_2$  n'étaient pas prise en compte ).

Ce modèle fut étendu par la suite à 82 réactions ( pour la basse température ) [ 2 ] [ 3 ] et montra que la production et consommation de  $\text{HO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  influençaient de manière non négligeable les délais d'auto-inflammation, notamment par :



Pour l'étude de l'isobutane, les conclusions furent identiques [ 4 ].

Le modèle fut étendu par la suite [ 5 ], notamment aux hydrocarbures en  $\text{C}_5$  et  $\text{C}_6$  [ 6 ] puis aux  $\text{C}_7$  et  $\text{C}_8$  [ 7 ].

La tendance actuelle est maintenant d'affiner les sous-modèles pour l'oxydation des alcènes à basse température, tout particulièrement dans la région du coefficient négatif de température [ 8 ] [ 9 ] [ 10 ] ou de simuler l'oxydation de mélanges d'hydrocarbures [ 11 ] [ 12 ].

Le modèle le plus complet actuellement publié pour le butane et l'isobutane peut être trouvé en référence [ 12 ]. Il comprend 833 réactions réversibles. L'attention se porte de plus en plus sur les réactions d'isomérisation des radicaux  $\text{RO}_2$  pour expliquer les différences d'indice d'octane entre composés.

### I.2.3 L'INFLUENCE DE LA STRUCTURE DE L'HYDROCARBURE SUR L'INDICE D'OCTANE

#### I.2.3.1 Définition de l'indice d'octane

Comme nous l'avons vu précédemment, les conditions d'apparition du cliquetis dépendent étroitement de la structure chimique de la molécule. Il était donc nécessaire de se fixer une échelle permettant de quantifier les propriétés antidétonantes d'un carburant.

L'indice d'octane est défini par la valeur du pourcentage d'isooctane ( en volume ) dans un mélange d'isooctane et de n-heptane, dont les caractéristiques antidétonantes équivalent à celles du carburant étudié, lorsqu'on les compare suivant des méthodes standards [ 1 ].

Ce dernier terme est très important car il autorise la comparaison de résultats provenant de différents laboratoires. Pour ce, des conditions très strictes de test sont définies :

- utilisation sur moteur CFR (Cooperative Fuel Research).
- valeur 0 pour le n-heptane.
- valeur 100 pour l'isooctane.
- spécifications des conditions de test comme indiquées dans le tableau I.33 .

Deux types d'indice d'octane sont classiquement mesurés :

- l'indice d'octane recherche ( RON : Research Octane Number ).
- l'indice d'octane moteur ( MON : Motor Octane Number ).

Les deux méthodes se distinguent essentiellement par la vitesse de rotation ( RON : 600 tr/mn, MON : 900 tr/mn ), la température d'admission ( RON : 51.7 °C, MON : 149 °C ) et le choix de l'avance à l'allumage ( RON : fixe, MON : variable ).

On peut remarquer que les conditions "moteur" sont plus sévères que les conditions "recherche", ce qui conduit à l'obtention d'indice d'octane différents.

On a ainsi été amené à considérer la notion de sensibilité définie par :

$$S = \text{RON} - \text{MON}$$

Toutefois cette valeur n'est indicative, compte tenu de la non-linéarité de l'échelle "octane".

En général, les alcanes sont peu sensibles alors que les composés insaturés et les aromatiques le sont beaucoup plus [ 2 ].

CONDITIONS D'ESSAIS	MÉTHODE « RECHERCHE » OU $F_1$	MÉTHODE « MOTEUR » OU $F_2$
Vitesse de rotation du moteur ..	600 tr/mn $\pm$ 6 tr/mn	900 tr/mn $\pm$ 9 tr/mn
Nombre S.A.E. de l'huile.....	30	30
Température de l'huile.....	57 °C $\pm$ 8,5 °C	57 °C $\pm$ 8,5 °C
Température du fluide de refroidissement .....	100 °C $\pm$ 1,5 °C	100 °C $\pm$ 1,5 °C
Humidité de l'air admis (g/kg d'air) .....	3,0 à 7,0	3,0 à 7,0
Température du mélange carburé .....	non précisé	149 °C $\pm$ 1,1 °C
Température de l'air admis ...	Variable en fonction de la pression atmosphérique	38 °C $\pm$ 2,8 °C
Avance à l'allumage.....	13°	Variable avec le taux de compression
Écartement des électrodes de bougie .....	0,51 mm $\pm$ 0,13 mm	0,51 mm $\pm$ 0,13 mm
Écartement des vis platinées du rupteur .....	0,51 mm	0,51 mm
Richesse du mélange carburé...	Réglée pour obtention du cliquetis maximal variable	Réglée pour obtention du cliquetis maximal variable
Taux de compression .....		

**Tableau I.33 :** méthodes normalisées pour la détermination des indices d'octane. D'après Weissmann [ 1 ].

De plus, pour tenir compte des carburants ayant un indice d'octane supérieur à 100, l'échelle a été prolongée par l'emploi d'isooctane additivé par du plomb tétraéthyle.

Pour fournir des données de base sur l'indice d'octane des composés purs, un important projet a été lancé aux USA dans les années 1950. Les résultats en sont résumés dans l'ouvrage de l'ASTM " Knocking Characteristics of Pur Hydrocarbons " (1958) [ 3 ].

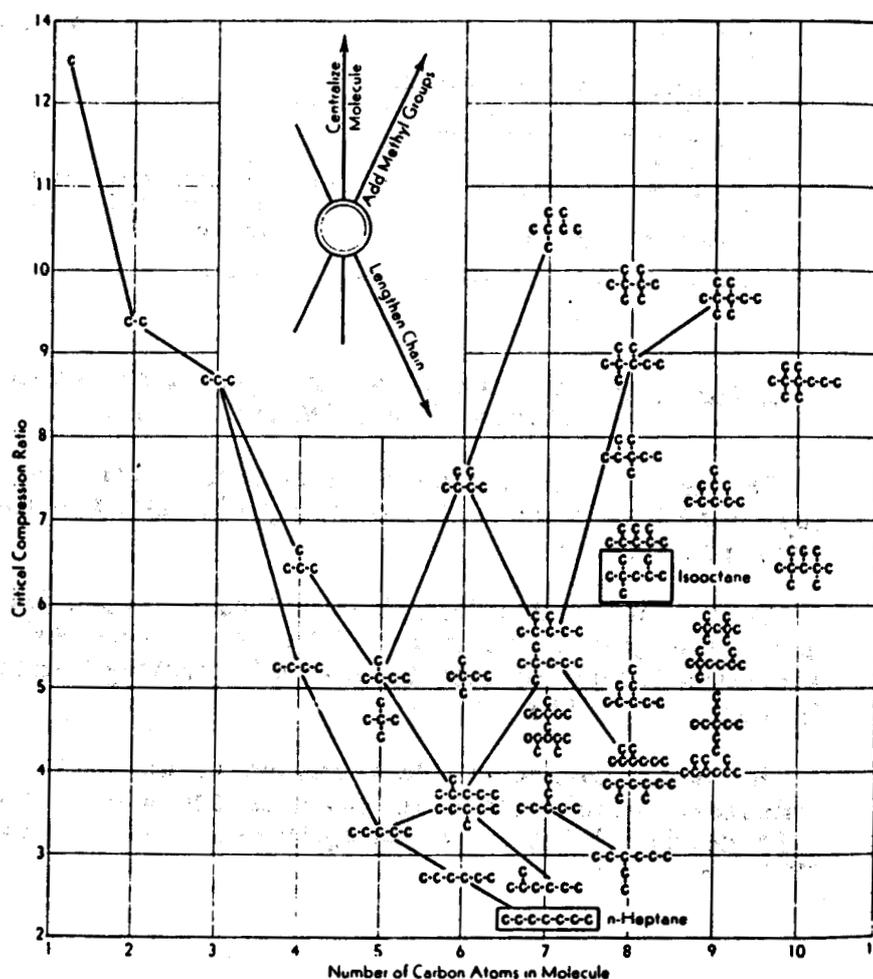
En outre, comme ces deux techniques de détermination dites de "laboratoire" ne reflètent pas totalement les conditions réelles d'utilisation, des méthodes dites de "route" peuvent également être effectuées ( cf l'ouvrage de Weissmann page 334 [ 1 ] ).

### I.2.3.2 Corrélations Cliquetis - Structure de la molécule

L'indice d'octane est donc une mesure de la résistance d'un hydrocarbure à conduire au cliquetis ( sur moteur CFR ).

Il est alors naturel d'essayer de déterminer des corrélations cliquetis - structure de la molécule pour expliquer les constatations expérimentales.

La figure I.34 montre la relation entre le taux de compression critique et le nombre de carbone, pour les alcanes (  $C \leq 11$  ). De telles données sont également disponibles pour les alcènes linéaires, les alcènes ramifiés, les composés cycliques, les dioléfines et les aromatiques ( Lovell [ 1 ] ).



**Figure I.34 :** Influence de la structure de la molécule sur le taux de compression critique ( mesure indirecte de l'indice d'octane ) pour la famille des alcanes. D'après Lovell [ 1 ].

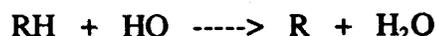
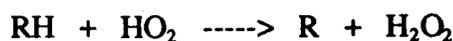
Les conclusions de cette étude sont que la résistance au cliquetis :

- diminue quand la chaîne hydrocarbonée est plus longue.
- augmente avec la ramification ( notamment des groupes méthyles )
- augmente avec la présence d'une double liaison pour une chaîne linéaire si  $C \geq 5$ . Par contre, pour les molécules ramifiées, la situation est beaucoup plus complexe.
- augmente en fonction de la position de la double liaison pour les alcènes linéaires (  $C \geq 6$  ) 1-alcène < 2-alcène < 3-alcène.

Pour expliquer ces comportements, il est bien sûr nécessaire de revenir aux mécanismes chimiques qui sont responsables de l'auto-inflammation. De toute évidence, celui-ci doit être de basse température pour tenir compte de l'historique du mélange. La réaction d'initiation est donc tout simplement l'attaque de l'hydrocarbure par l'oxygène :



puis accélération du processus par :



l'attaque par les radicaux H et O étant négligée dans ce domaine de température (  $T \leq 700 \text{ K}$  ).

Il convient de signaler dès à présent le problème de la détermination de l'hydrogène arraché.

Walsh [ 2 ] avait initialement proposé que celui-ci se faisait préférentiellement sur un carbone tertiaire, secondaire puis primaire ( sans préciser l'espèce responsable de l'arrachement ). Plus récemment, Dryer et Brezinsky en déterminait l'importance relative en fonction du radical [ 3 ].

Cullis [ 4 ], en réponse à Walsh considérait par contre que l'attaque se faisait essentiellement sur les hydrogènes du groupe  $-CH_2-$  ( secondaire ), idée que reprenait par la suite Livingston [ 5 ].

Depuis Axelsson et coll. [ 6 ] ont publié les constantes de vitesse pour ce type de réaction. A 700 K, on obtient comme ordre de grandeur :

	C primaire	C secondaire	C tertiaire
HO <sub>2</sub>	1	5	56
HO	1	4.4	1.9

On retrouve donc des arguments pour les deux hypothèses précédentes.

Si l'attaque se fait par des espèces relativement stables ( $O_2$ ,  $HO_2$ ), la règle tertiaire, secondaire, primaire semble s'appliquer (c'est à dire inversement proportionnel au nombre de liaisons de chaque type usuellement rencontrées dans les molécules)

Par contre, pour les radicaux très réactifs, (comme  $HO$ ), l'attaque est peu sélective, avec toutefois une légère préférence pour les hydrogènes des carbones secondaires.

En pratique, ces considérations conduisent à l'obtention des différents types de radicaux  $R$  dans des proportions quasi comparables, compliquant notablement l'écriture des étapes ultérieures.

La question que l'on peut alors tout naturellement se poser réside dans les relations qu'il peut y avoir entre atomes d'hydrogène et cliquetis (s'il y en a!).

Pour ce, nous avons tout d'abord tracé le nombre d'hydrogène sur carbone primaire et secondaire en fonction de l'indice d'octane de l'hydrocarbure considéré (Blending Octane Number) (justificatif de ce choix dans l'article de Morley [7]), ceci pour les différents isomères des alcanes ( $4 \leq C \leq 10$ ).

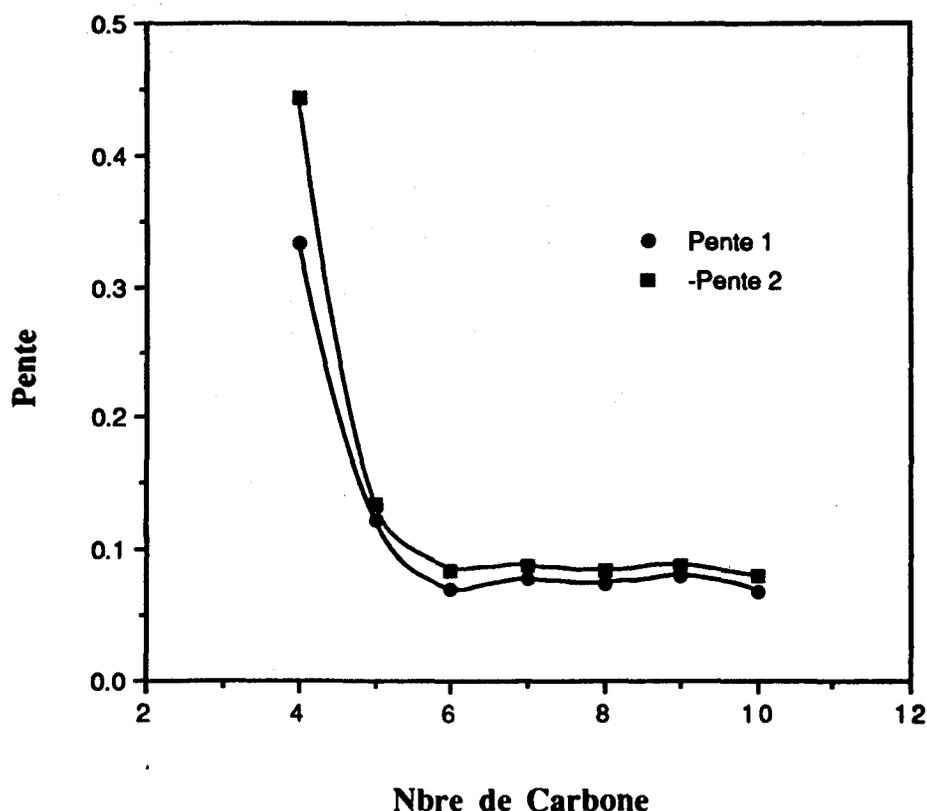
Les courbes sont données en annexe A1 et le tableau I.35 en fait une synthèse.

	Pts	H en $-CH_3$		H en $-CH_2-$	
		Pente	Corrélation	Pente	Corrélation
Butanes	2	0.3333	1	-0.4444	-1
Pentanes	3	0.1215	0.88	-0.1343	-0.95
Hexanes	5	0.0693	0.87	-0.0851	-0.90
Heptanes	9	0.0774	0.96	-0.0876	-0.94
Octanes	17	0.0744	0.96	-0.0842	-0.93
Nonanes	8	0.0804	0.96	-0.0882	-0.89
Décanes	6	0.0685	0.90	-0.0796	-0.92

**Tableau I.35 :** Pente des droites et indices de corrélation en fonction du nombre d'atomes de carbone.

Les relations sont linéaires et la particularité est que pour  $C \geq 6$ , ces pentes sont pratiquement constantes, ce qui laisse à penser que les différentes classes d'alcane se comportent de manières similaires. Concernant les butanes et les pentanes, il est difficile de déterminer si l'écart doit être attribué à un faible nombre de données (2 pour les  $C_4$  et 3 pour les  $C_5$ ) ou s'il correspond plus à des mécanismes d'oxydation dont les constantes sont très différentes.

La figure I.36 ci-après présente la variation de pente en fonction du nombre de carbone.



**Figure I.36 :** Pente de la droite Indice d'octane =  $f$  ( nombre de carbone ) en fonction du nombre de carbone.

pente 1 : H en  $-CH_3$

- pente 2 : H en  $-CH_2-$

Or, dans les travaux de modélisation, les constantes utilisées pour les alcanes supérieurs sont celles déterminées pour le butane et l'isobutane [ 6 ]. On voit donc que si la courbe précédente est correcte, cette approximation peut-être assez éloignée des valeurs réelles!

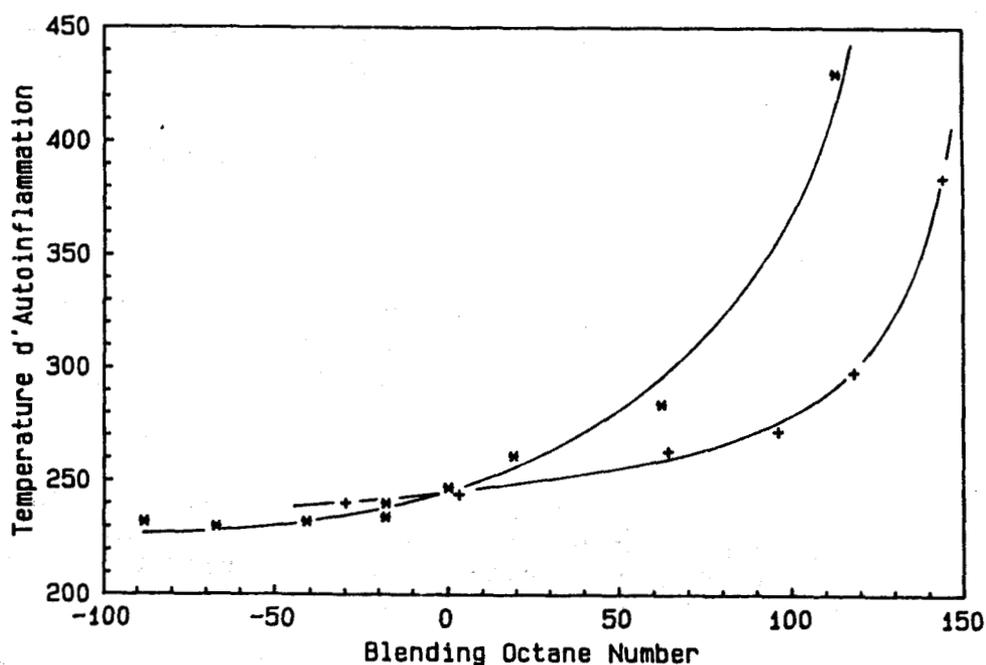
**NB :** L'étude sur les carbones tertiaires n'a pas été présentée car, compte tenu du faible nombre de données usuellement disponibles, il serait vain de vouloir en déduire des corrélations réalistes.

Une autre approche peut se baser sur le raisonnement suivant : si le cliquetis est bien déclenché par une auto-inflammation dans les gaz frais, il doit exister une relation entre l'indice d'octane et la température d'auto-inflammation d'un hydrocarbure donné. De plus, si cette étude se fait sur une classe d'alcane bien spécifique ( par exemple les n-alcane ou les 1-alcènes ), il est alors possible de déduire l'influence des atomes d'hydrogènes des carbones secondaires ( ceux des carbones primaires ou de la double liaison restant constants ).

Les courbes suivantes ont donc été tracées pour les n-alcane et les 1-alcènes :

- Température d'auto-inflammation [ 8 ] en fonction de l'indice d'octane ( Blending Octane Number ) [ 9 ]. Figure I.37 .
- Nombre d'hydrogène en  $-CH_2-$  en fonction de la température d'auto-inflammation. Figure I.38 .
- Nombre d'hydrogène en  $-CH_2-$  en fonction de l'indice d'octane. Figure I.39 .

Les données numériques utilisées peuvent être trouvées en annexe A2.



**Figure I.37 :** Température d'auto-inflammation en fonction de l'indice d'octane ; + : 1-alcènes, \* : n-alcane.

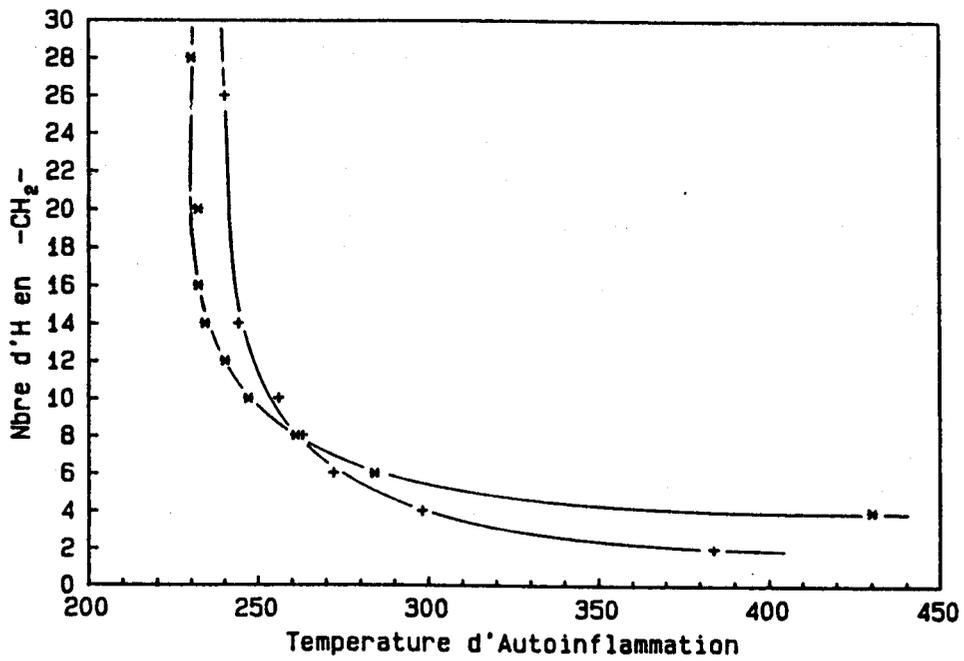


Figure I.38 : Nombre d'hydrogène en  $-CH_2-$  en fonction de la température d'auto-inflammation ; + : 1-alcènes, \* : n-alcanes.

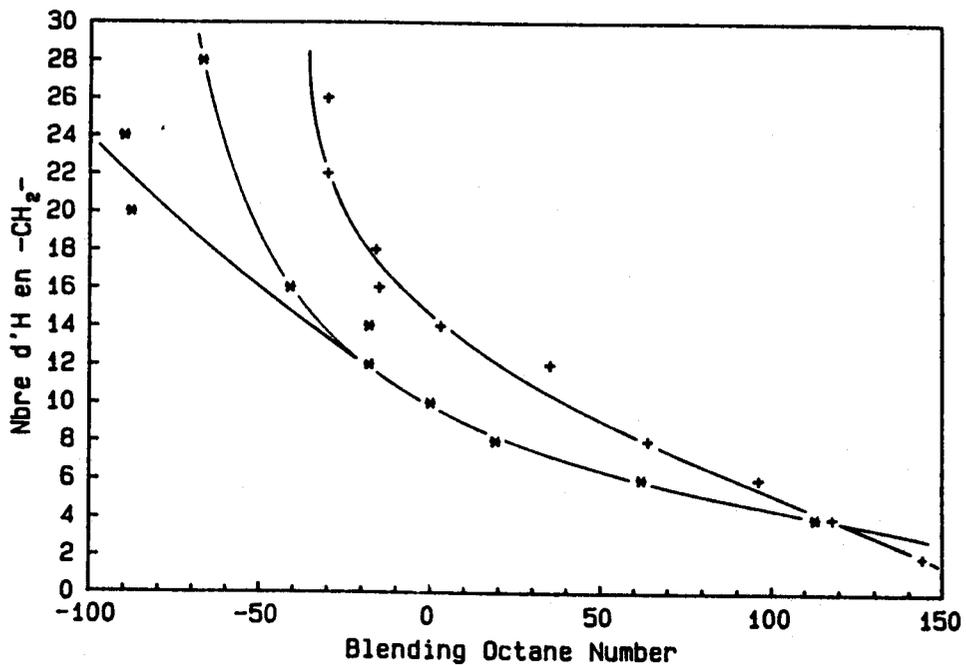


Figure I.39 : Nombre d'hydrogène en  $-CH_2-$  en fonction de l'indice d'octane ; + : 1-alcènes, \* : n-alcanes.

---

Ces courbes montrent bien le lien étroit qu'il peut y avoir entre ces trois variables.

Dans la logique de l'hypothèse d'une auto-inflammation, les données de Barusch et Payne sur les corrélations entre indice d'octane et formation des flammes froides méritent également d'être soulignées [ 10], tous comme les travaux de Cramer et coll. [ 11], Johnson et coll. [ 12] ou Gülder et coll. [ 13 ].

## CHAPITRE I

### LE CLIQUETIS DES MOTEURS A ALLUMAGE COMMANDE

#### ET

### LES PHENOMENES D'AUTO-INFLAMMATION

#### BIBLIOGRAPHIE

##### I.1 LE CLIQUETIS DES MOTEURS A ALLUMAGE COMMANDE

###### I.1.1 Fonctionnement normal

- [ 1 ] Obert, E. F.: Internal Combustion Engines and Air Pollution, Harper & Row, p. 3-4 (1973).

###### I.1.2 Fonctionnement anormal

###### I.1.2.1 Définition

- [ 1 ] Hoffman, R.: " A New Technique for Determining the Knocking Resistance of Fuels ", SAE Paper 258 C (1961).
- [ 2 ] Iwashita, Y., et Saito, A. : " Observation of Knock Using a High Speed Shutter TV Camera System ", SAE Paper 831696 (1983).
- [ 3 ] Nakajima, Y., Nagai, T., Iijima, T., Yokoyama, J., et Nakamura K. : "Analysis of Combustion Patterns Effective in Improving Anti-knock Performance of Spark-Ignition Engine ", SAE Rev. 13, p. 9-17 (1984).
- [ 4 ] Nakagawa, Y., Takagi, Y., Itoh, T., et Iijima, T. : " Laser Shadowgraphic Analysis of Knocking in S.I. Engine ", 20th FISITA International Congress, vol. 1, p. 9-16 (1984).
- [ 5 ] Cuttler, D. H., et Girgis, N. S. : " Photography of Combustion during Knocking Cycles in Disc and Compact Chambers ", SAE Paper 880195 (1988).
- [ 6 ] Evers, L., W. : " Spark Plug Pressure Transducers for Measuring Indicated Work ", SAE Paper 780148 (1978).

- [ 7 ] Arrigoni, V., Calvi, G. F., Gaetani, S., Giavazzi, F., et Zanoni, G. F : " Recent Advances in the Detection of Knock in S-I Engines ", SAE Paper 780153 (1978).
- [ 8 ] Lee, W., et Schaefer, H. J. : " Analysis of Local Pressures, Surface Temperatures and Engine Damages under Knock Conditions ", SAE Paper 830508 (1983).
- [ 9 ] Judge, A. W. : Testing High-speed I. C. Engines, 3rd Ed., Chapman & Hall, London, p. 67-68 (1943).
- [ 10 ] Curry, S. : " Effect of Antiknocks on Flame Propagation in a Spark Ignition Engine ", Ninth Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 1056-1068 (1962).
- [ 11 ] Warren, J. A., et Hinkamp, J. B. : " New Instrumentation for Engine Combustion Studies ", SAE Trans. 64, p. 665-679 (1956).
- [ 12 ] Spicher, U., et Kollmeier, H. P. : " Detection of Flame Propagation during Knocking Combustion by Optical Fiber Diagnostics ", SAE Paper 861532 (1986).
- [ 13 ] Spicher, U., Schmitz, G., et Kollmeier, H. P. : " Application of a New Optical Fiber Technique for Flame Propagation Diagnostics in IC Engines ", SAE Paper 881637 (1988).

#### I.1.2.2 Différents types de fonctionnement anormal

- [ 1 ] Heron, S. D. : " Uncontrolled Combustion in Spark-Ignition Engines ", SAE Trans. 62, p. 25-31 (1954).
- [ 2 ] Black, J. B. : " Some Aspects of Surface Ignition in an Internal Combustion Engine ", M. S. Thesis, Dpt of Mechanical Engineering, MIT, (1954).
- [ 3 ] Livengood et coll. : " Surface Ignition in a Motored-Engine ", Proc. Joint. Conference on Combustion, Boston, 15-17 June, London, 25-27 October (1955).
- [ 4 ] Scott, L., Ryan, J., et Baker, J. : " Deposit Induced Runaway Surface Ignition ", (DIRSI) SAE Paper (1962).
- [ 5 ] Tomsic, V. J. : " Surface Ignition Behavior of Fuels ", SAE Trans. 62, p. 74-91 (1962).
- [ 6 ] Perry, R. H., et Lowther, H. V. : " Knock-Knock : Spark-Knock, Wild-ping or Rumble ? ", SAE Trans. 67, p. 145-151 (1959).
- [ 7 ] Starkman, E., et Sytz, W. : " Rumble and Thud ", SAE Trans. 68, p. 93-100 (1960).

- [ 8 ] Pless, L. : " Surface Ignition and Rumble in Engines ", SAE Paper 650391 (1966).
- [ 9 ] Stebar, R., Wiese, W., et Everett, R. : " Engine Rumble ", SAE Trans. 68, p. 206-216 (1960).
- [ 10 ] Felt, A. E., Warren, J. A., et Hall, C. A. : " Rumble - A Deposit Effect at High Compression Ratios ", SAE Trans. 67, p. 138-144 (1959).
- [ 11 ] Weissmann, J. : Carburants et Combustibles pour Moteurs à Combustion Interne, Ed. Technip, Paris, p. 222-252 (1970).

### I.1.2.3 Facteurs influençant le cliquetis

- [ 1 ] Taylor, C. F. et coll. : " Ignition of Fuels by Rapid Compression ", SAE Quart. Trans. 4, p. 232- (1950).
- [ 2 ] Heron, S. D., et Felt, A. E. : " Cylinder Performance Compression Ratio and Mechanical Octane-Number Effects ", SAE Quart. Trans. 4, p. 455- (1950).
- [ 3 ] Taylor, C. F. : " The Effects of Cylinder Size on Detonation and Octane Requirement ", SAE Trans. 70, p. 175-186 (1962).
- [ 4 ] Agnew, W. G. : " Room at the Piston Top - Contributions of Combustion Science to Engine Design", Twentieth Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 1-17 (1984).
- [ 5 ] Hesselberg, A., et Lovell, W. G. : " What Fuel Antiknock Quality Means in Engine Performance ", Jour. SAE 59, p. 32- (1951).
- [ 6 ] Taylor, C. F. : The Internal Combustion Engine in Theory and Practice, vol. 2, John Wiley & Sons, p. 61 (1985).
- [ 7 ] Diggs, D. : " The Effects of Combustion Time on Knock in a S.I. Engine ", SAE Trans. 61, p. 402-408 (1953).
- [ 8 ] Ballal, D. R., et Lefevre, A. H. : " The Structure and Propagation of Turbulent Flames ", Proc. Roy. Soc., A344, p. 217-234 (1975).
- [ 9 ] Mattavi, J. N., Groff, E. G., et Matekunas, F. V. : " Turbulence, Flame Motion and Combustion Chamber Geometry - Their Interactions in a Lean-Combustion Engine ", Conference on Fuel Economy and Emissions of Lean Burn Engines, Inst. Mech. Eng., Paper C100/79 (1979).
- [ 10 ] Røensch, M. M., et Hughes, E. C. : " Evaluation of Motor Fuels for Higher Compression Engines ", SAE Quart. Trans. 5, p. 71- (1951).

- [ 11 ] Weatherford Jr, W. D., et Quillian Jr, R. D. : " Total Cooling of Piston Engines by Direct Water Injection ", SAE Paper 700886 (1970).
- [ 12 ] Johnson, J., Myers, P., et Ueyehara, O. : " End-Gas Temperatures, Pressures, Reaction Rates and Knock ", SAE Paper 650505 (1965).
- [ 13 ] Gumbleton, J. J., Bolton, R. A., et Lang, H.W. : " Optimizing Engine Parameters with Exhaust Gas Recirculation ", SAE Paper 740104 (1974).
- [ 14 ] Barber, E. M., Reynolds, B., et Tierney, W. T. : " The Elimination of Combustion Knock - Texaco Combustion Process ", SAE Summer Meeting, June 5, (1980).

#### I.1.2.4 Les différentes hypothèses du cliquetis

##### Accélération du front de flamme

- [ 1 ] Curry, S. : " Effect of Antiknocks on flame Propagation in a Spark Ignition Engine ", Ninth Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 1056-1068 (1962).
- [ 2 ] Curry, S. : " A three Dimensional Study of Flame Propagation in a Spark Ignition Engines ", SAE Trans. p. 628-650 (1963).
- [ 3 ] Corbeels, R. J. : " Flame Propagation in Slowly Combusting Fuel-Air Mixtures ", Combustion and Flame, vol. 14, p. 49-60 (1970).
- [ 4 ] Maly, R., et Ziegler, G. : " Thermal Combustion Modeling - Theoretical and Experimental Investigation of the Knocking Process ", SAE Paper 820759 (1982).

##### Détonation

- [ 5 ] Sokolik, A., et Voinov, C. : Bull. Acad. Sci. USSR, p. 123- (1927).
- [ 6 ] Miller, C. D. : " Roles of Detonation Waves and Autoignition in Spark-Ignition Engine Knock as Shown by Photographs Taken at 40 000 and 200 000 Frames per Second ", SAE Quart. Trans. 1, p. 98-143 (1947).
- [ 7 ] Male, T. : " Photographs at 500 000 Frames per Second of Combustion and Detonation in a Reciprocating Engine ", Third Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena, The Williams & Wilkins Co., p. 721-726, (1948).
- [ 8 ] Firey, J. C. : " A Detonation Theory of Gasoline Engine Knock ", Sixth Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 878-886 (1956).

- [ 9 ] Spence, K., et Townend, D. T. A. : " The Two-Stage Process in the Combustion of Higher Hydrocarbons and their Derivates ", Third Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena, The Williams & Wilkins Co., p. 404-415 (1948).
- [ 10 ] Antonik, S., Scache, D., Devyst, J.P., et Thomas, D. G. : " Le phénomène de Cliquetis dans les Moteurs à Combustion Interne ", Entropie, vol. 134, p. 34-39 (1987).

### Déflagration

- [ 11 ] Ricardo, R. : The High Speed Internal Combustion Engine , Blockie & Sons Ltd., London, Glasgow, (1923).
- [ 12 ] Ball, G. A. : " Photographic Studies of Cool Flames and Knock in an Engine ", Fifth Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 366-372 (1954).
- [ 13 ] Affleck, W. S., et Fish, A. : " Knock : Flame Acceleration or Spontaneous Ignition ? ", Combustion and Flame, vol. 12 , p. 243-252 (1968).
- [ 14 ] Smith, J., Green, R., Westbrook, C., et Pitz, W. : " An Experimental and Modeling Study of Engine Knock ", Twentieth Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 91-100 (1984).

### Synthèse et remarques

- [ 15 ] Maccormac, M., et Townend, D. T. A. : " An Examination of the Mechanism by which Cool Flames Give Rise to Normal Flames. Part. III. The Physical Characteristics of the Two-Stage Process of Ignition of Ether-Oxygen Mixtures ", J. Chem. Soc., p. 143-150 (1940).
- [ 16 ] Spence, K., et Townend, D. T. A. : " The Cool Flame and Two-Stage Ignition Systems in Ether-Air Mixtures at Room Temperature ", Nature, vol. 155, p. 330-331 (1945).
- [ 17 ] Bailey, H. C., et Norrish, R. G. W.: " The Oxidation of Hexane in the Cool Flame Region ", Proc. Roy. Soc., A212, p. 311-330 (1952).
- [ 18 ] Downs, D., Street, J.C., et Wheeler, R.W. : " Cool Flame Formation in a Motored Engine ", Fuel, vol. 32, p. 279-309 (1953), la figure présentée dans " Abnormal Combustion Effects on Economy " in Fuel Economy in Road Vehicles Powered by Spark-Ignition Engines, Plenum Press, p. 246 (1984) étant fausse.

- [ 19 ] Williams, F. W., et Sheinson, R. S. : " Onset of Ions in Flames ", Combustion Science and Technology, vol. 8, p. 293-296 (1974).
- [ 20 ] Townend, D. T. A., et Chamberlain, E. A. C. : " The Influence of Pressure on the Spontaneous Ignition and Limits of Inflammability of Ether-Air Mixtures ", Proc. Roy. Soc., A158, p. 415-429 (1937).
- [ 21 ] Burgoyne, J. H., et Neale, R. F. : " Limits of Inflammability and Spontaneous Ignition of some Organic Combustibles in Air ", Fuel, vol. 32, p. 17-27 (1953).
- [ 22 ] Williams, F. W., Indritz, D., et Sheinson R. S. : " Concentration Limits for n-Butane Low Temperature Flames ", Combustion Science and Technology, vol. 11, p. 67-73 (1975).
- [ 23 ] Sheinson, R. S., et Williams, F.W. : "The transition flame", Combustion Institute European Symposium, University of Sheffield, Academic Press, F.J. Weinberg, Ed., Academic Press, New York, p. 707-711 (1973)

### I.1.3 Les additifs antidétonants

#### I.1.3.1 Les composés plombés

- [ 1 ] Walsh, A. D. : " The Mode of Action of Anti-knocks " in Low Temperature Oxidations, W. Jost, Gordon and Breach (1956).
- [ 2 ] Boyd, T. A. : " Pathfinding in Fuels and Engines ", SAE Quart. Trans. 4, p. 182- (1950).
- [ 3 ] Oliver, G., et Rowling, H. : " The Application of TML as an Antiknock in European Cars ", SAE Paper 967 C (1965).
- [ 4 ] Hesselberg, H., et Howard, J. : " Antiknock Behavior of Alkyl Lead Compounds ", SAE Trans. 69, p. 5-16 (1961).
- [ 5 ] Cordera, F., Foster, H., Henderson, B., et Woodruff, R. : " TEL Scavengers in Fuel Affect Engine Performance and Durability ", SAE Trans. 73, p. 576-608 (1965).

#### I.1.3.2 Le mode d'action des composés plombés

- [ 1 ] Downs, D., Griffiths, S. T., et Wheeler, R. W. : " Pre-Flame Reactions in the Spark-Ignition Engine and the Influence of Tetraethyl Lead and other Antiknocks ", J. Inst. Petrol. 49, p. 469- (1963).

- 
- [ 2 ] Downs, D., Griffiths, S. T., et Wheeler, R. W. : " The Part Played by the Preparational Stage in Determining Lead Anti-Knock Effectiveness ", J. Inst Petrol. 47, p. 445- (1961).
- [ 3 ] Agnew, W. G. : " The Effects of Certain Additives on Two-Stage Cool Flames Stabilized in a Flat-Flame Burner ", Combustion and Flame, vol. 4, p. 29-44 (1960).
- [ 4 ] Egerton, A. C., et Jain, B. D. : " Effect of Certain Metals and Metallic Oxides on the Decomposition of Peroxides ", Fuel, vol. 31, p. 62-67 (1952).
- [ 5 ] Salooja, K. C. : " Decomposition of Peroxides by Lead Oxides : Accompanying Changes in the Nature of Lead Oxides ", Combustion and Flame, vol. 12, p. 302-306 (1968).
- [ 6 ] Ross, A., et Rifkin, E. B. : " Theory of TEL Action ", Ind. Eng. Chem., vol.48, p. 1528-1532 (1956).
- [ 7 ] Sturgis, B. M. : " Some Concepts of Knock and Antiknock Action ", SAE Trans. 63, p. 253-264 (1955).
- [ 8 ] Cheaney, D. E., Davies, D. A., Davis, A., Hoare, D. E., Protheroe, J., et Walsh, A. D. : " Effects of Surfaces on Combustion of Methane and Mode of Action of Anti-knocks Containing Metals ", Seventh Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 183-187 (1958).
- [ 9 ] Pitz, W. J., et Westbrook, C. K. : " Chemical Kinetics of High Pressure Oxidation of n-Butane and its Relation to Engine Knock ", Combustion and Flame, vol. 63, p. 113-133 (1986).
- [ 10 ] Norrish, R. G. W. : " Discussion ", Seventh Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 203 (1958).
- [ 11 ] Callear, A. B., et Norrish, R. G. W. : " the Behavior of Additives in Explosions and the Mechanism of Antiknock ", Proc. Roy. Soc., A259, p. 304-324 (1960).
- [ 12 ] Zimpel, C. F., et Graiff, L. B. : " An Electron Microscopic Study of Tetrethyl Lead Decomposition in an Internal Combustion Engine ", Eleventh Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 1015-1025 (1966).
- [ 13 ] Graiff, L. B. : " The Mode of Action of TEL and Supplemental Antiknock Agents ", SAE Paper 660780 (1966).
- [ 14 ] Erhard, K. L., et Norrish, R. G. W. : " Studies of Knock and Antiknock by Kinetic Spectroscopy ", Proc. Roy. Soc., A259, p. 297-303 (1960).

- [ 15 ] Benson, S. W. : " Combustion, a Chemical and Kinetic View ", Twenty-First Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 703-711 (1986).
- [ 16 ] Benson, S. W. : " The Mechanism of Inhibition of Knock by Lead Additives, a Chain Debranching Reaction " J. Phys. Chem., vol. 92, p. 1531-1533 ( 1988).

#### I.1.3.3 Les autres composés antidétonants

- [ 1 ] Obert, E, F. : Internal Combustion Engines and Air Pollution, 3<sup>rd</sup> éd., Harper & Row, p.320 (1973).
- [ 2 ] Taylor, C. F. : The Internal Combustion Engine in Theory and Practice, vol. 2, The MIT Press, p. 149 (1985).
- [ 3 ] Wheeler, R. W. : " Abnormal Combustion Effects on Economy " in Fuel Economy in Road Vehicles Powered by Spark-Ignition Engines, Plenum Press, p. 248 (1984).
- [ 4 ] Brown, J.E. et Lovell, W. G. : " A New Manganese Antiknock ", Ind. Eng. Chem., vol. 50, p.1547-1550 (1958).
- [ 5 ] Graiff, L. B. : " The Mode of Action of TEL and Supplemental Antiknock Agents ", SAE Paper 660780 (1966).
- [ 6 ] Faggan, J. E., Bailie, J. D., Desmond, E. A., et Lenane, D. L. : " An Evaluation of Manganese as an Antiknock in Unleaded Gasoline ", SAE Paper 750925 (1975).
- [ 7 ] Morgan, J. B. : " The Environmental Implications of Manganese as an Alternate Anti-knock ", SAE Paper 750926 (1975).
- [ 8 ] Wallace, J. S., et Garbe, R. J. : " Effects of MMT on Exhaust Emissions ", SAE Paper 790707 (1979).

#### I.1.3.4 A la recherche de nouveaux agents antidétonants

- [ 1 ] Walsh, A. D. : " The Mode of Action of Anti-knocks " in Low Temperature Oxidations, W. Jost, Gordon and Breach, p. 329-332 (1965).
- [ 2 ] Richardson, W. L., Barusch, M. R., Stewart, W. T., Kautsky, G.J., et Stone, R. K. : " Extenders for Tetraethyllead ", Ind. Eng. Chem., vol. 53, p. 306- (1961).
- [ 3 ] Mac Kinven, R. ; " Etude des Composés Organiques comme Substituants du Plomb Tétraéthyle ", Shell Research Ltd, Communication à la " 24 Haupttagung der Deutschen Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kochlechemie ", Hambourg, (RFA), 30 Sept. - 3 Oct. (1974).

- [ 4 ] Ranney, M. W. : " Octane Improvers and Antiknock Compounds ", in Fuel Additives for Internal Combustion Engines - Recent Developments, Noyes Data Corporation, p. 196-215 (1978).
- [ 5 ] Haskell, W. W., et Kiovsky, T. E. : " Antiknock Compounds for Unleaded Gasolines : Organic Titanates ", Combustion and Flame, vol. 43, p. 303-315 (1985).
- [ 6 ] Cullis, C. F., Herron, D., et Hirschler, M. M. : " Organosilicon Compounds as Antiknock Additives ", Combustion and Flame, vol. 59, p.151-165 (1985).

## I.2 L'AUTO-INFLAMMATION DES GAZ

### I.2.1 Les phénomènes d'auto-inflammation

#### I.2.1.1 Concepts généraux

- [ 1 ] Kane, G. P., Chamberlain, E. A. C., et Townend, D. T. A. : voir dans Combustion, Flames and Explosions of Gases, Third Edition, B. Lewis et G. Von Elbe, p. 170 (1986).
- [ 2 ] Carlier, M., et Sochet, L.-R. : " Etude par RPE des Réactions d'Oxydation des Substances Organiques en Phase Gaseuse. II.- Les Radicaux Peroxyle et Hydroperoxyle dans l'Oxydation des Hydrocarbures Supérieurs ", J. Chim. Phys., vol. 72, p. 623-630 (1975).
- [ 3 ] Sawerysyn, J. P. : Commentaires sur " Peroxides in a Cool Flames in Isobutane ", Combustion and Flame, vol. 59, p. 97-98 (1985).  
Egalement Thèse d'Etat, Lille, CNRS AO 10947 (1974).
- [ 4 ] Pollard, R. T. : chap. 2 " Hydrocarbons ", Comprehensive Chemical Kinetics, vol. 17, p. 249-367, Bamford et Tipper Eds (1977).

#### I.2.1.2 Auto-inflammations et dispositifs expérimentaux

- [ 1 ] Affleck, W. S., et Fish, A. : " Two-Stage Ignition under Engine Conditions Parallels that at Low Pressures ", Eleventh Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 1003-1013 (1966).
- [ 2 ] Ballinger, P. R., et Ryason, P. R. : " Isolated Stable Cool Flames of Hydrocarbons ", Thirteenth Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 271-277 (1970).

### I.2.1.3 Historique du mélange

- [ 1 ] Amann, C. A. : " Classical Combustion Diagnostics for Engine Research ", SAE paper 850395 (1985).
- [ 2 ] Dyer, T. M. ; " New Experimental Techniques for in-Cylinder Engine Studies ", SAE paper 850396 (1985).
- [ 3 ] Lucht, R. P., Teets, R. E., Green, R. M., Palmer R. E. et Ferguson, C. R. : " Unburned Gas Temperatures in an Internal Combustion Engine. I: CARS Temperature Measurements ", Combust., Sci. and Tech., vol. 55, p. 41-61 (1987).
- [ 4 ] Lucht, R. P., Teets, R. E., Green, R. M., Palmer R. E. et Ferguson, C. R. : " Unburned Gas Temperatures in an Internal Combustion Engine. II: Heat Release Computations ", Combust., Sci. and Tech., vol. 55, p. 41-61 (1987).
- [ 5 ] Marie, J. J., et Cottureau, M. J. : " Single Shot Temperature Measurements by CARS in an I.C. Engine for Normal and Knocking Conditions ", SAE paper 870458 (1987).
- [ 6 ] Smith, J. R., Green, R. M., Westbrook, C. K., et Pitz, W. J. : " An Experimental and Modeling Study of Engine Knock ", Twentieth Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 91-100 (1984).
- [ 7 ] Townend, D. T. A., et Mandlekar, M. R. : " The Influence of Pressure on the Spontaneous Ignition of Inflammable Gas-Air Mixtures. I. - Butane-Air Mixtures ", Proc. Roy. Soc., vol. A141, p. 484-493 (1933).
- [ 8 ] Lignola, P. G., et Reverchon, E. : " Dynamics of n-Heptane and i-Octane Combustion Processes in a Jet Stirred Flow Reactor Operated under Pressure ", Combustion and Flame, vol. 64, p. 177-183 (1986).
- [ 9 ] Chakir, A., Cathonnet, M., Boettner, J. C., et Gaillard, F. : " Kinetic Study of n-Butane Oxidation ", Combust., Sci. and Tech., vol. 65, p. 207-230 (1989).
- [ 10 ] Westbrook, C. K., et Pitz, J. : " Detailed Kinetic Modeling of Autoignition Chemistry ", SAE paper 872107 (1987).

## I.2.2 Les mécanismes d'auto-inflammation

### I.2.2.1 Modèle global

### Modèle de l'IFP

- [ 1 ] Douaud, A., et Eyzat, P. : " Modélisation du Fonctionnement des Moteurs au Voisinage du Cliquetis ", Second European Symposium on Combustion, Orléans, France, vol. 2, p. 800-805 (1975).
- [ 2 ] Douaud, A. M., et Eyzat, P. : " Four-Octane-Number Method for Predicting the Anti-Knock Behavior of Fuels and Engines ", SAE paper 780080 (1978).
- [ 3 ] Douaud, A. : " Modeling the Knocking Phenomenon in Engines - Applications to Identifying the Auto-Ignition Delay of Fuels and to Optimizing the Engine- Fuel System ", International Symposium on " Knocking of Combustion Engines ", Wolfsburg, Nov. 26-27 (1981).
- [ 4 ] Makajima, Y., Nagai, T., Iijima, T., Yokoyama, J., et Nakamura, K. : " Analysis of Combustion Patterns Effective in Improving Anti-Knock Performance of a Spark-Ignition Engine ", ISAE Review, p. 10-17 (1984).
- [ 5 ] Belli, M., Danielei, G., Amelio, M., Bova, S., et Fragiaco, N. : " A Detonation Model in Spark Ignition Engines : Preliminary Results on Engine Octane Requirement ", SAE Paper 841338 (1984).

### I.2.2.2 Modèles de basse température

#### Modèle de la Shell

- [ 1 ] Kirsch, L. J., et Pye, D. B. : " Modelling the Action of Antiknock Agents ", Second European Symposium on Combustion, Orléans, France, vol. 2, p. 806-811 (1975).
- [ 2 ] Halstead, M. P., Kirsch, L. J., Prothero, A., et Quinn, C. P. : " A Mathematical Model for Hydrocarbon Autoignition at High Pressures ", Proc. Roy. Soc., A346, p. 515-538 (1975).
- [ 3 ] Kirsch, L. J., et Quinn, C. P. : " A Fundamentally Based Model of Knock in the Gasoline Engine ", Sixteenth Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 233-244 (1976).
- [ 4 ] Halstead, M. P., Kirsch, L. J., et Quinn, C. P. : " The Autoignition of Hydrocarbon Fuels at High Temperatures and Pressures - Fitting of a Mathematical Model ", Combustion and Flame, vol. 30, p. 45-60 (1977).
- [ 5 ] Hirst, S. L., et Kirsch, L. J. : " The Application of a Hydrocarbon Autoignition Model in Simulating Knock and other Engine

Combustion Phenomena ", in Combustion Modeling in Reciprocating Engines, Ed. J. Mattavi et C. Amann, Plenum Press, New York, p. 193-229 (1980).

- [ 6 ] Kirsch, L. J., et Quinn, C. P. : " Progress Towards a Comprehensive Model of Hydrocarbon Autoignition ", J. Chim. Phys., vol. 82, p. 459-473 (1985).

#### Modèle de Princeton

- [ 7 ] Natarajan B., et Bracco. F. V. : " On Multidimensional Modeling of Auto-Ignition in Spark-Ignition Engines ", Combustion and Flame, vol. 57, p. 179-197 (1984).

#### Modèle de Volkswagen

- [ 8 ] Schäpertöns, H., Gupta, H. C., et Lee, W. : " Preliminary Attempts to Simulate Knocking in Spark Ignition Engines with a Two-Dimensional Model ", International Symposium on " Knocking of Combustion Engines ", Wolfsburg, (1981).
- [ 9 ] Schäpertöns, H., et Lee, W. : " Multidimensional Modelling of Knocking Combustion in SI Engines ", SAE Paper 850502 (1985).

#### Modèle de Harwell

- [ 10 ] Cox, R. A., et Cole, J. A. : " Chemical Aspects of the Autoignition of Hydrocarbon - Air Mixtures ", Combustion and Flame, vol. 60, p. 109-123 (1985).
- [ 11 ] Griffiths, J. F. et Scott, S. K. : " Thermokinetic Interaction : Fundamentals of Spontaneous Ignition and Cool Flames ", Progr. Energy Combust. Sci., vol. 13, p. 161-197 (1987).
- [ 12 ] Cavanagh, J., Cox, R. A., et Olson, G. : " Computer Modeling of Cool Flames and Ignition of Acetaldehyde ", Combustion and Flame, vol. 82, p. 15-39 (1990).

#### Modèle de General Motors

- [ 13 ] Najt, P. M., et Foster, D. E. : " Compression - Ignited Homogeneous Charge Combustion ", SAE Paper 830264 (1983).
- [ 14 ] Najt P. M. : " Evaluating Threshold Knock with a Semi-Empirical Model - Initial Results ", SAE Paper (1987).

Modèle du MIT

- [ 15 ] Keck, J. C., et Hu, H. : " Explosions of Adiabatically Compressed Gases in a Constant Volume Bomb ", Twenty-first Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 521-529 (1986).
- [ 16 ] Hu, H., et Keck, J. : " Autoignition of Adiabatically Compressed Combustible Gas Mixtures ", SAE Paper 872110 (1987).
- [ 17 ] Chun, K. M., Heywood J. B., et Keck, J. C. : " Prediction of Knock Occurrence in a Spark-Ignition Engine ", Twenty-second Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 455-463 (1988).

I.2.2.3 Modèles de haute températureModèle de Lawrence Livermore National Lab.

- [ 1 ] Westbrook, C. K., Creighton, J., Lund, C., et Dryer, F. L. : " A Numerical Model of Chemical Kinetics in a Turbulent Flow Reactor ", J. Phys. Chem., vol. 81, p. 2542-2554 (1977).
- [ 2 ] Westbrook, C. K., et Dryer, F. L. : " A Comprehensive Mechanism for Methanol Oxidation ", Combustion Science and Technology, vol. 20, p. 125-140 (1979).
- [ 3 ] Miller, J. A., Mitchell, R. E., Smooke, M. D., et Kee, R. J. : " Toward a Comprehensive Chemical Kinetic Mechanism for the Oxidation of Acetylene : Comparison of Model Predictions with Results from Flame and Shock Tube Experiments ", Nineteenth Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 181-196 (1982).
- [ 4 ] Westbrook, C. K., Dryer, F. L., et Schug, K. P. : " A Comprehensive Mechanism for the Pyrolysis and Oxidation of Ethylene ", Nineteenth Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 153-166 (1982).
- [ 5 ] Leppard, W. R. : " A Detailed Chemical Kinetics Simulation of Engine Knock ", Combustion Science and Technology, vol. 43, p. 1-20 (1985).
- [ 6 ] Westbrook, C. K., et Pitz, W. J. : " A Comprehensive Chemical Kinetic Reaction Mechanism for Oxidation and Pyrolysis of Propane and Propene ", Combustion Science and Technology, vol. 37, p. 117-152 (1984).
- [ 7 ] Pitz, W. J., Westbrook, C. K., Proscia, W. M., et Dryer, F. L. : " A Comprehensive Chemical Kinetic Reaction Mechanism for the

Oxidation of n-Butane ", Twentieth Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 831-843 (1984).

- [ 8 ] Wesbrook, C. K., et Pitz, W. J. : " Chemical Kinetics of the Influence of Molecular Structures on Shock Tube Ignition Delay ", in Shock Waves and Shock Tubes, D. Bershader and R. Hanson Ed., Stanford University Press, p. 287- (1986).
- [ 9 ] Wesbrook, C. K., Pitz, W. J., Thornton, M. M., et Malte, P. C. : " A Kinetic Modeling Study of n-Pentane Oxidation in a Well-Stirred Reactor ", Combustion and Flame, vol. 72, p. 45-62 (1988).
- [ 10 ] Axelsson, E. I., Brezinzky, K., Dryer, F. L., Pitz, W. J., et Wesbrook, C. K. : " Chemical Kinetic Modeling of the Oxidation of Large Alkane Fuels : n-Octane and Iso-Octane ", Twenty-first Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 783-793 (1986).
- [ 11 ] Wesbrook, C. K., et Dryer, F. L. : "Chemical Kinetics and Modeling of Combustion Processes ", Eighteenth Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 749-767 (1980).
- [ 12 ] Wesbrook, C. K., et Dryer, F. L. : " Chemical Kinetic Modeling of Hydrocarbon Combustion ", Prog. Energy Combust. Sci., vol. 10, p. 1-57 (1984).

#### Modèle de l'Université de Heidelberg

- [ 13 ] Warnatz, J. : " Concentration-, Pressure-, and Temperature- Dependence of the Flame Velocity in Hydrogen-Oxygen-Nitrogen Mixtures ", Combustion Science and Technology, vol. 26, p. 203-213 (1981).
- [ 14 ] Warnatz, J. : " The Structure of Laminar Alkane-, Alkene-, and Acetylene Flames ", Eighteenth Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 369-384 (1980).
- [ 15 ] Warnatz, J., Bockhorn, H., Mäser, A., et Wenz, H. W. : " Experimental Investigations and Computational Simulation of Acetylene - Oxygen Flames from near Stoichiometric to Sooting Conditions ", Nineteenth Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 197-209 (1982).
- [ 16 ] Warnatz, J. : " The Mechanism of High Temperature Combustion of Propane and Butane ", Combustion Science and Technology, vol. 34, p. 177-200 (1983).

- [ 17 ] Warnatz, J. : " Chemistry of High Temperature Combustion of Alkanes up to Octane ", Twentieth Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 845-856 (1984).

### I.2.2.3 Modèle mixte

#### Modèle de Lawrence Livermore National Lab.

- [ 1 ] Smith, J. R., Green, R. M., Westbrook, C. K., et Pitz, W. J. : " An Experimental and Modeling Study of Engine Knock ", Twentieth Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 91-100 (1984).
- [ 2 ] Pitz, W. J., et Westbrook, C. K. : " Chemical Kinetics of the High Pressure Oxidation of n-Butane and its Relation to Engine Knock ", Combustion and Flame, vol. 63, p. 113-133 (1986).
- [ 3 ] Cernansky, N. P., Green, R. M., Pitz, W. J., et Westbrook, C. K., : " Chemistry of Fuel Oxidation Preceding End-Gas Autoignition ", Combustion Science and Technology, vol.50, p. 3-25 (1986).
- [ 4 ] Green, R. M., Parker, C. D., Pitz, W. J., et Westbrook, C. K., : " The Autoignition of Isobutane in a Knocking Spark Ignition Engine ", SAE Paper 870169 (1987).
- [ 5 ] Westbrook, C. K., et Pitz, W. J. : " Detailed Kinetic Modeling of Autoignition Chemistry ", SAE Paper 872107 (1987).
- [ 6 ] Westbrook, C. K., et Pitz, W. J. : " Reaction Mechanisms for Pyrolysis and Oxidation of Hydrocarbon Fuels of Intermediate Size over Extended Temperature Ranges ", Swansea (1988).
- [ 7 ] Westbrook, C. K., Warnatz, J., et Pitz, W. J. : " A Detailed Chemical Kinetic Reaction Mechanism for the Oxidation of Iso-Octane and n-Heptane over an Extended Temperature Range and its Application to Analysis of Engine Knock ", Twenty-Second Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 893-901 (1988).
- [ 8 ] Wilk, R. D., Pitz, W. J., Westbrook, C. K., et Cernansky, N. P. : " Chemical Kinetic Modeling of Ethene Oxidation at Low and Intermediate Temperatures ", Paper WSSCI 89-31, Spring Meeting of the Western States Section, The Combustion Institute, Pullman, WA (1989).
- [ 9 ] Wilk, R. D., Cernansky, N. P., Pitz, W. J., et Westbrook, C. K. : " Propene Oxidation at Low and Intermediate Temperatures : a Detailed Chemical Kinetic Model ", Combustion and Flame, vol. 77, p.145-170 (1989).

- [ 10 ] Wilk, R. D., et Cernansky, N. P. : " The Role of Olefins in the Autoignition Chemistry of Paraffinic Hydrocarbons ", Fall Meeting of the Eastern Section of the Combustion Institute, Albany, NW (1989).
- [ 11 ] Griffiths, J. F., Coppersthaite, D., Phillips, C. H., Westbrook, C. K., et Pitz, W. J. : " Auto-Ignition Temperatures of Binary Mixtures of Alkanes in a Closed Vessel : Comparisons Between Experimental Measurements and Numerical Predictions ", Twenty-Third Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute (1990).
- [ 12 ] Wilk, R. D., Green, R. M., Pitz, W. J., Westbrook, C. K., Addagarla, S., Miller, D. L., et Cernansky, N.P. : " An Experimental and Kinetic Modeling Study of the Combustion of n-Butane and Isobutane in an Internal Combustion Engine ", SAE Paper 900028 (1990).

### I.2.3 L'influence de la structure de l'hydrocarbure sur l'indice d'octane

#### I.2.3.1 Définition de l'indice d'octane

- [ 1 ] Weissmann, J. : Carburants et Combustibles pour Moteurs à Combustion Interne, Ed. Technip, Paris, p. 326-357 (1970).
- [ 2 ] Obert, E. F. : Internal Combustion Engines and Air Pollution, Harper & Row, p. 3-4 (1973).
- [ 3 ] ASTM : " Knocking Characteristics of Pure Hydrocarbons " from API Research Project 45, American Society for Testing Materials, Special Publication 225 (1958).

#### I.2.3.2 Corrélation structure - indice d'octane

- [ 1 ] Lovell, W. : " Knocking Characteristics of Hydrocarbons ", Ind. Eng. Chem., vol. 40, p. 2388-2438 (1948).
- [ 2 ] Walsh, A. D. : Trans. Faraday Soc., vol. 42, p.269- (1946).
- [ 3 ] Dryer, F. L., et Brezinsky, K. : " A Flow Reactor Study of the Oxidation of n-Octane and Iso-Octane ", Combustion Science and Technology, vol. 45, p.199-212 (1986).
- [ 4 ] Cullis, C. F. : " The Slow Oxidation of 2-Methyl Pentane ", Trans. Faraday Soc., vol. 45, p. 709-714 (1949).
- [ 5 ] Livingston, H. K. : " Knock Resistance of Pure Hydrocarbons - Correlation with Chemical Structure ", Ind. Eng. Chem., vol. 43, p. 2834-2840 (1951).

- 
- [ 6 ] Axelsson, E. I., Brezinzky, K., Dryer, F. L., Pitz, W. J., et Westbrook, C. K. : " Chemical Kinetic Modeling of the Oxidation of Large Alkane Fuels : n-Octane and Iso-Octane ", Twenty-First Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 783-793 (1986).
- [ 7 ] Morley, C. : " A Fundamentally Based Correlation Between Alkane Structure and Octane Number ", Combustion Science and Technology, vol. 55, p. 115-123 (1987).
- [ 8 ] Glassman, I : " Spontaneous Ignition Temperature Data ", Combustion, Academic Press, p. 472-485 (1987).
- [ 9 ] ASTM : " Knocking Characteristics of Pure Hydrocarbons " from API Research Project 45, American Society for Testing Materials, Special Publication 225 (1958).
- [ 10 ] Barusch, M. R., et Payne, J. Q. : " Relation of Octane Number to Cool Flame Formation ", Ind. Eng. Chem., vol. 43, p. 2329-2332 (1951).
- [ 11 ] Cramer, P. L., et Campbell, J. M. : " Combustion of Hydrocarbons ", Ind. Eng. Chem., vol. 41, p. 893-897 (1949).
- [ 12 ] Johnson, J. E., Crellin, J. W., et Carhart, H. W. : " Ignition Behavior of the Hexanes ", Ind. Eng. Chem., vol. 46, p. 1512-1516 (1954).
- [ 13 ] Gülder, O. L., et Glavincevski, B. : " Ignition Quality Determination of Diesel Fuel from Hydrogen Type Distribution of Hydrocarbons ", Combustion and Flame, vol. 63, p. 231-238 (1986).

## LES ETUDES SUR BRULEUR

### Présentation

Dans ce second chapitre, nous allons maintenant passer à l'aspect expérimental du présent travail.

Toutefois, une importante étude bibliographique est présentée en première partie sur les flammes en deux stades stabilisées sur brûleur à flamme plate et en réacteur tube vertical. Elle permet de fournir les connaissances de base sur les flammes en deux stades pour lesquelles de nombreux points ne sont pas encore réellement connus. L'action d'additifs sur ce type de flamme y est également résumée.

Et ce n'est donc que dans la seconde partie que l'on trouve la présentation du brûleur et de l'ensemble du dispositif expérimental utilisé au cours de ce travail. Le choix du combustible ( le butane ) et de l'additif ( la N-méthylaniline ) y est également discuté.

Puis les différentes techniques expérimentales permettant de caractériser le système sont détaillées : mesure de la température par thermocouple, analyses par chromatographie en phase gaz pour la détection des espèces stables, puis couplé à un spectrographe de masse pour l'identification, analyses par résonance paramagnétique électronique pour l'étude des radicaux, par polarographie pour le peroxyde d'hydrogène et par colorimétrie pour suivre l'évolution du profil de l'additif.

Enfin, afin de déterminer les meilleures conditions de travail, une étude phénoménologique à été entreprise en fonction de la richesse, de la température, de la pression et de la quantité d'additif injectée.

## LES ETUDES SUR BRULEUR

### II. 1 HISTORIQUE

#### II.1.1 Etudes des flammes froides et en deux stades sur brûleur

1. Travaux de Powling, Egerton, Thabet et Spokes
2. Travaux d'Agnew, Agnew, Donovan, Roblee et Wark
3. Travaux de Foresti
4. Travaux de Ballinger et Ryason
5. Travaux de Vovelle et Delbourgo
6. Travaux de Sochet et Carlier
7. Travaux d'Otha et Takahashi
8. Travaux de Morley
9. Tableau de synthèse

#### II.1.2 Etudes des flammes froides et en deux stades en réacteur tube vertical

1. Travaux de Carhart, Jonhson, Indritz, Williams et Sheinson
2. Travaux de Tipper, Skirrow, Jones, Moore, Bradley et Griffiths
3. Travaux de Sueyasu et Hikita
4. Travaux de Zaghini, Mangolini, Cornetti, Salvatori et Rizzi
5. Tableau de synthèse

#### II.1.3 Actions d'additifs sur des flammes en deux stades

1. Travaux de Foresti
2. Travaux d'Agnew
3. Travaux de Ballinger et Ryason
4. Travaux de Tipper et Moore

### II.2 DISPOSITIF EXPERIMENTAL

#### II. 2.1 Montage expérimental

1. L'alimentation
2. Le brûleur et l'enceinte pressurisable
3. Le prélèvement
4. L'évacuation des gaz brûlés
5. Les modifications effectuées pour injecter l'additif

#### II.2.2 Choix du combustible

#### II.2.3 Choix de l'additif

#### II.2.4 Protocole expérimental

1. L'allumage de la flamme
2. L'extinction de la flamme

### II.3 **TECHNIQUES EXPERIMENTALES D'ETUDE**

#### II.3.1 Présentation

#### II.3.2 Détermination des températures

#### II.3.3 Analyses par chromatographie en phase gaz

1. composés majoritaires
2. composés minoritaires

#### II.3.4 Identification par spectrographie de masse

#### II.3.5 Analyses par Résonance Paramagnétique Electronique

1. en phase gaz
2. en phase solide

#### II. 3 6 Analyses par polarographie

#### II.3.7 Analyses par colorimétrie

### II.4 **ETUDES PHENOMENOLOGIQUES DES FLAMMES**

#### II.4.1 Les différents paramètres

1. la richesse
2. la température
3. la pression

#### II.4.2 Description des flammes

#### II.4.3 Influence de quelques paramètres

#### II.4.4 Choix des conditions d'étude

#### II.4.5 Influence de l'additif

## LES ETUDES SUR BRULEUR

### II.1 HISTORIQUE

Si le phénomène a été étudié depuis longtemps en statique, les travaux en régime dynamique n'ont réellement démarré que dans les années 1950 ( brûleur à flamme plate d'une part, et réacteur tube vertical d'autre part ).

Depuis, le nombre d'équipes ayant utilisées un de ces dispositifs pour stabiliser des flammes en deux stades est resté relativement faible. Il s'agit pourtant là d'une approche expérimentale fournissant des éléments intéressants sur l'oxydation des hydrocarbures dans un domaine crucial de température ( 600 - 1100 K ).

Townend, Maccormac, Spence et Topps ( Leeds ) furent les premiers à réussir la stabilisation de flammes en deux stades dans un système dynamique [ 1 ] [ 2 ] [ 3 ] [ 4 ]. A la pression atmosphérique, dans un simple réacteur tube horizontal, ils purent obtenir des flammes d'éther ou d'acétaldéhyde en un ou deux stades selon les conditions opératoires, la flamme en un stade correspondant à une flamme "froide", le deuxième stade étant qualifié de flamme "bleue".

Bailey et Norrish (Cambridge) observèrent les mêmes phénomènes avec l'hexane [ 5 ].

Actuellement, Sahetchian ( Paris ) dispose également d'un dispositif identique ( réacteur tube horizontal ) susceptible de stabiliser des flammes en deux stades. Les travaux restent cependant centrés sur l'étude des flammes froides avec notamment l'analyse des hydroperoxydes, des peracides et des radicaux peroxydiques [ 6 ]

#### II.1.1 ETUDES DES FLAMMES FROIDES ET EN DEUX STADES SUR BRULEUR

##### 1 - Travaux de Powling, Egerton, Thabet et Spokes

Nous leurs devons la mise au point d'un nouveau type de brûleur permettant la stabilisation de flammes très lentes, ceci dans l'optique de déterminer des vitesses fondamentales, des limites d'inflammabilité et des mesures de température [ 1 ] [ 2 ].

La particularité de ce brûleur est l'obtention d'un écoulement dont la vitesse est constante sur toute sa section. Ceci est réalisé par un diffuseur constitué, soit d'un ruban métallique cannelé et spiralé, soit d'une plaque poreuse en métal fritté.

La zone de combustion est entourée d'un cylindre de verre et surmontée d'un treillis métallique. C'est cette grille qui permet l'accrochage du deuxième stade pour les flammes d'éther et d'acétaldéhyde.

Comme l'étude des flammes froides ou en deux stades n'était pas l'objectif des travaux, peu de mesures ont été effectuées sur ce type de brûleur dans les laboratoires d'Imperial College de Londres ( Spokes [ 3 ] ).

## 2 - Travaux d'Agnew, Agnew, Donovan, Roblee et Wark

Ces travaux furent menés pendant plus de 10 ans par General Motors ( W. G. Agnew ) en collaboration avec l'université de Purdue ( J. T. Agnew ).

Basés initialement sur des techniques spectroscopiques ( infra-rouge [ 4 ] [ 5 ] [ 8 ] [ 9 ], visible [ 6 ] et ultra-violet [ 7 ] ), ils mirent notamment en évidence que :

- $\text{CH}_2\text{O}^*$  serait responsable de l'émission lumineuse de la flamme froide alors que pour le deuxième stade, il s'agirait plutôt de  $\text{HCO}^*$  [ 6 ].
- les spectres issus des réactions de flammes froides stabilisées sur brûleur et des pré-réactions associées à une combustion en régime de cliquetis sont tout à fait similaires [ 4 ] [ 7 ].
- $\text{C}_3\text{O}_2$  (  $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$  ) pourrait être un produit intermédiaire dans l'oxydation en flamme froide de l'éther. Cette hypothèse n'a pas eu de suite [ 11 ].
- l'addition de différents composés dans des flammes stabilisées sur brûleur permettait de retrouver leurs propriétés pro- ou antidétonantes [ 10 ] [ 12 ]. Ce sujet sera repris et discuté plus loin dans ce chapitre.

Par la suite, l'application des techniques chromatographiques et de spectrographie de masse permirent de déterminer avec précision l'évolution des différents composés ( 37 pour l'éther ). Un mécanisme détaillé de l'oxydation de l'éther fut proposé en 1965 [ 13 ].

## 3 - Travaux de Foresti

Effectués au bureau des Mines de Pittsburgh, ces recherches avaient pour but la mesure des températures dans des flammes en deux stades d'éther, d'heptane et d'hexane [ 14 ].

Pour ce, un certain nombre de modifications ont été apportées au brûleur, notamment la possibilité de préchauffer les gaz jusqu'à 300 °C. Ainsi, cette température était de 200 °C pour stabiliser la flamme d'heptane et de 250 °C pour celle d'hexane. Faute de préchauffage suffisant, Foresti ne put obtenir de flammes, ni de pentane, ni de butane.

Il montra que la température de flamme froide était fixe à environ 520 °C, quelle que soit la richesse ( flamme d'éther ), la température de préchauffage ( flamme d'éther ) ou l'hydrocarbure ( éther, heptane et hexane ).

Trois prélèvements par sonde furent également effectués sur une flamme d'éther ( gaz frais - interflamme - gaz brûlés ) et analysés par chromatographie en phase gaz et par spectrographie de masse.

Il testa aussi l'influence de deux composés (  $\text{CCl}_4$  et  $\text{PbO}$  ) sur les profils de température d'une flamme d'éther en deux stades.

#### 4 - Travaux de Ballinger et Ryason

Travaillant pour Chevron Research Company, ils améliorèrent également de façon importante le chauffage du brûleur. Ils stabilisèrent des flammes en deux stades d'heptane, d'hydrocarbures commerciaux, et pour la première fois de butane [ 15 ].

Ils déterminèrent les profils de température par thermocouple et purent montrer par chromatographie et spectrographie de masse, la similitude des composés formés dans une flamme froide stabilisée sur brûleur et dans un moteur ( hydrocarbure : le butane ).

Enfin, ils étudièrent l'influence de 9 additifs sur une flamme en deux stades d'heptane.

Des essais furent également faits sur une flamme de butane, mais les modifications observées furent faibles. L'explication retenue fut que la température élevée nécessaire à la stabilisation de la flamme de butane détruisait les additifs ( le plomb tétraéthyle et le nitrite d'isoamyle ) avant qu'ils ne puissent affecter la flamme.

Le comportement de ces différents additifs sera repris dans la partie II.1.3 de ce chapitre.

#### 5 - Travaux de Vovelle et Delbourgo

Ces travaux effectués à l'université d'Orléans ont permis la stabilisation de flammes d'éther en un ou deux stades.

Les profils de température et l'évolution des espèces moléculaires par chromatographie ont été déterminés pour différents pourcentages d'éther et pour différentes pressions ( entre 500 et 760 Torr ). Une analyse de la structure de la flamme froide et de second stade a été effectuée pour la première fois. Ils ont également montré que le passage d'une flamme froide seule en une flamme en deux stades se trouvait sous la dépendance de la pression [ 16 ][ 17 ].

#### 6 - Travaux de Sochet et Carlier

Sur un brûleur identique à celui d'Orléans, ils ont été les premiers à suivre l'évolution de l'oxygène et des radicaux peroxy dans une flamme d'éther en un ou deux stades, par Résonance Paramagnétique Electronique [ 18 ].

Ils ont ainsi mis en évidence le phénomène de diffusion des radicaux hydroperoxyde vers les gaz frais et ont montré un décalage entre le maximum de vitesse de réaction et le maximum de concentration des radicaux peroxyde.

Dans un deuxième temps, des études par Spectroscopie Raman Pulsée Multicanal ont permis la détection simultanée des espèces majoritaires (  $N_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $O_2$ , Ether,.... ) dans des flammes d'éther en deux stades et de richesses variables [ 19 ] [ 20 ] [ 21 ].

### 7 - Travaux d'Otha et Takahashi \*

Ils ont étudié tout spécialement la libération d'énergie associée aux flammes froides et de deuxième stade en utilisant un brûleur dérivé de celui de Powling ( flammes riches d'éther diéthylique - pression atmosphérique ) [ 22 ].

Ils en ont déduit des énergies d'activation effectives :

$E = 5$  kcal/mole dans la flamme froide

$E = 20$  à  $30$  kcal/mole dans la flamme de deuxième stade

Des mesures sur moteur mono-cylindre ont également permis de déterminer l'influence de la pression  $P$  sur le dégagement de chaleur  $Q$  :

Flamme froide :  $\log Q = 1.48 \log P + 4.66$

Interflamme :  $\log Q = 2.26 \log P + 3.94$

Deuxième stade :  $\log Q = 4.00 \log P + 3.50$

avec  $Q$  en Watt et  $P$  en MPa.

En traçant  $\ln Q$  en fonction de  $1/T$ , ils ont démontré que la production de chaleur de la flamme de second stade était la même sur moteur ( haute pression - entre 11 et 24 atm. ) et sur brûleur ( pression atmosphérique ).

\* 1981, Nagoya Institute of Technology, Nagoya, Japon.

### 8 - Travaux de Morley

Plus récemment ( 1988 ), des travaux ont été entrepris sur des flammes d'heptane en un ou deux stades, au laboratoire de la Shell à Thornton [ 23 ], puis étendus au pentane et à l'hexane [ 24 ].

Le radical HO, produit photochimiquement à partir du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2 HO$ ) y est détecté par fluorescence laser. Il devient ainsi possible d'en déduire l'évolution du peroxyde d'hydrogène.

Cette méthode permet également de déterminer certaines constantes de vitesse utilisables par la suite dans le modèle de basse température dit de la Shell. La différence de réactivité entre alcanes proviendrait alors de l'étape d'isomérisation.

9 - Tableau de synthèse des travaux effectués sur des flammes en deux stades  
( brûleur à flamme plate )

Laboratoire	Hydrocarbure	P	$\Phi$	T <sub>0</sub>	Année	Techniques Analytiques	Réf.
Imperial College (Londres)	Ether	1	2.75	/	1949	Photographie	[1]
	Acétaldéhyde	1	riche	/			
	Ether	1	4.65	/	1958	Spectroscopie (Abs. - Emis.)	[3]
	Acétaldéhyde	1	riche	/			
General Motors (Detroit) & Purdue University	Ether	1	~3	/	1954	Spectroscopie I-R	[4]
	Ether	1	~3	/	1955	Spectroscopie I-R	[5]
	Ether	1	6.0	/	1956	Spectroscopie Visible	[6]
	"	1	9.1	/			
	Ether	1	9.1	/	1956	Visible - Ultra-Violet Proche Infra-Rouge	[7]
	"	1	3.7	/			
	"	1	4.8	/			
	Acétaldéhyde	1	4.0	/			
	n-Heptane	1	6.5	!		Infra-Rouge	
	Acétaldéhyde	1	~3	/	1957	Infra-Rouge	[8]
	Ether	1	!	/	1958	Infra-Rouge	[9]
	Acétaldéhyde	1	!	/			
	n-Heptane	1	!	~200			
Ether	1	4.4	/	1960	Visible et Photographie	[10]	
Ether	1	~4	/	1961	Infra-Rouge	[11]	
Ether	1	4.3	/	1962	Visible et Photographie	[12]	
Ether	1	3.9	/	1964	Chromatographie Spectrographie de masse Thermocouple	[13]	
Bureau des Mines (Pittsburg)	Ether	1	4.9	/	1954	Chromatographie Spectrographie de masse Thermocouple	[14]
	n-Heptane	1	!	~200			
	n-Hexane	1	!	250			
n-Pentane	1	!	300		Thermocouple		
						Pas d'auto-inflammation	
Chevron (Richmond)	n-Heptane	1		165	1970	Photographie	[15]
	"	1		237			
	"	1		237			
	"	1		220			
	"	1		230			
	49 ON PRF	1		303			
	60 ON PRF	1		277			
n-Butane	1		360		Chromato et Spectro de masse		
"	1		350		Thermocouple		

CRCCHT (Orléans)	Ether "	1 0.7	4.3 2.4	/ /	1971	Thermocouple, Chromatographie "	[16]
LC3 (Lille)	Ether	0.9	5.8	/	1978	Thermocouple, RPE	[18]
	Ether	1	5.2	/	1978	Raman Pulsée Multicanal	[19]
	Ether	1	5.2	/	1978	Raman Pulsée Multicanal	[20]
	Ether	1	4.6	/	1979	Raman Pulsée Multicanal	[21]
Nagoya Inst. of Tech. (Nagoya)	Ether	1	3.33	/	1982	Thermocouple Thermocouple Chromatographie	[22]
	"	1	4.34	/			
	"	1	riche	/			
Shell (Thornton)	n-Heptane	1	5	355	1988	Fluorescence Laser, Thermocouple Colorimétrie	[23]
	n-hexane	1	!	!	1990	"	[24]
	n-pentane	1	!	!		"	

NB 1 : P est la pression du brûleur en atmosphère.

NB 2 :  $T_0$  représente la température de préchauffage des gaz frais en °C.

(" / " indique l'absence de préchauffage et " ! " signifie que la donnée n'est pas explicitée dans l'article).

NB 3 :  $\Phi$  représente la richesse du mélange définie par :

$$\Phi = [ \% RH / \% O_2 ]_{exp} / [ \% RH / \% O_2 ]_{stoe}$$

## II.1.2 ETUDES DES FLAMMES FROIDES ET EN DEUX STADES

### EN REACTEUR TUBE VERTICAL

#### 1 - Travaux de Carhart, Johnson, Indritz, Williams et Sheinson

Effectués au Naval Research Laboratory ( Washington DC ), ces travaux sont les premiers à utiliser de manière importante la technique du Réacteur Tube Vertical.

Initialement basés sur des mesures de température [ 1 ] [ 2 ], ils ont par la suite développé des analyses par chromatographie en phase gaz [ 3 ] [ 4 ], des études spectroscopiques ( UV - Visible ) [ 5 ] [ 6 ], des études sur les phénomènes d'ionisation dans les flammes dites de transition [ 6 ] [ 7 ], des profils par spectrographie de masse ( hydroperoxyde de méthyle ) [ 8 ], les limites d'existence des différents types de flamme pour le butane [ 9 ] et des études sur la chimiluminescence de l'hydroperoxyde de di-tertio-butyle [ 10 ] [ 11 ] [ 12 ].

Plus récemment, ils ont repris l'étude détaillée de l'oxydation du butane dans l'optique de valider les modèles cinétiques d'auto-inflammation à basse température [ 13 ] [ 14 ].

## 2 - Travaux de Tipper, Skirrow, Jones, Moore, Bradley et Griffiths

Ils ont étudiés l'oxydation de six hydrocarbures par chromatographie ( phases gaz et liquide ) et par spectrographie de masse, mais en cherchant à mettre en évidence les composés instables [ 15 ] [ 16 ] [ 17 ] [ 18 ] [ 19 ]:

- les peroxydes par chromatographie sur couche mince et iodométrie.
- l'acide peracétique par chromatographie sur couche mince.
- le peroxyde d'hydrogène par colorimétrie.

Malheureusement, ces dernières techniques ( et particulièrement la chromatographie sur couche mince ), ne présentent pas toujours la fiabilité voulue. Certains résultats peuvent donc prêter à discussion ( cf paragraphe IV.2.2 ).

Les travaux sur l'influence de 22 additifs dans des flammes de cyclohexane et d'heptane sont analysés dans le paragraphe suivant [ 19 ].

\* Donnan Laboratories, Liverpool

## 3 - Travaux de Sueyasu et Hikita

Effectués à l'université de Tokyo, ils ont consisté à déterminer la vitesse de propagation de flammes froides et de second stade en réacteur conique. L'hydrocarbure utilisé fut un mélange à 70 % d'hexane - 30 % d'hexène, ce qui est sans doute à l'origine du fait qu'ils ont stabilisé pour la première fois en système dynamique deux flammes froides suivies d'une flamme de deuxième stade [ 20 ].

## 4 - Travaux de Zaghini, Mangolini, Cornetti, Salvatori et Rizzi

Ces travaux, qui se sont déroulés dans les laboratoires de SNAM - PROGETTI à Milan, sont les seuls à avoir utilisés les flammes en deux stades pour l'étude de la formation des composés polycycliques [ 21 ].

Outre les mesures classiques en phase gazeuse ( chromatographie, spectrographie de masse ), une attention toute particulière a été portée à l'analyse des suies ( microscopie électronique, résonance paramagnétique électronique ).

**5 - Tableau de synthèse des travaux effectués sur des flammes en deux stades  
( Réacteur Tube Vertical )**

Laboratoire	Hydrocarbure	P	$\Phi$	$T_0$	Année	Techniques Analytiques	Réf.
Naval Research Lab. (Washington)	n-Hexane	1	5.1	350	1959	Photographie et Thermocouple	[2]
	2-Méthylpentane	1	5.1	350		"	
	3-Méthylpentane	1	5.1	350		"	
	1-Héxène	1	5.1	350		"	
	Cyclohexane	1	5.1	350		"	
	2,3-Diméthyl butane	1	3.1	500		Pas d'auto-inflammation.	
	n-Butane	1	6.5	315	1973	Thermocouple, IR&UV, Chromatographie	[4]
	n-Butane	1	6.5	!	1973	Visible, UV	[5]
	Acétaldéhyde	1	2.0	!		"	
	Ether	1	riche	/	1973	Electrodes en or, UV	[6]
Acétaldéhyde	1	2.0	/		"		
Ether	1	riche	/	1974	Electrodes en or	[7]	
Acétaldéhyde	1	2.0	/		"		
n-Butane	1	variable	variable	1975	Photographie, Thermocouple	[9]	
n-Butane	1	variable	!	1982	Chimiluminescence	[13]	
n-Butane	1	7.2	390	1984	Chromatographie	[14]	
Donnan Lab. (Liverpool)	Acétaldéhyde	1	2.0	200	1965	Thermocouple, Spectro masse, Chromato, Chromato couche mince	[15]
	Propionaldéhyde	1	4.0	270		"	
	Acétaldéhyde	1	2.9	200	1966	Thermocouple, Spectro masse, Chromato	[16]
	Propionaldéhyde	1	5.8	270		"	
	Cyclohexane	1	5.4	325	1968	Thermocouple, Chromatographie, Colorimétrie, Iodométrie, Chromato couche mince	[17]
	Acétaldéhyde	1	2.3	205	1969	Thermocouple, Chromatographie, Colorimétrie, Iodométrie, Chromato couche mince	[18]
	Propène	1	2.3	285		"	
	Cyclohexane	1	!	!	1972	Thermocouple, Chromato couche mince	[19]
n-Heptane	1	!	!	Chromatographie, Colorimétrie			
U. of Tokyo	70% Hexane 30% Hexène	1	variable	> 300	1965	Thermocouple, Chromatographie	[20]
SNAM PROGETTI (Milan)	n-Heptane	1	4.4	~100	1972	Thermocouple, Spectro masse, Chromato suies ---> RPE, Microscopie, UV	[21]

NB 1 : P est la pression du réacteur en atmosphère.

NB 2 :  $T_0$  représente la température de préchauffage des gaz frais en °C.  
( “ / “ indique l'absence de préchauffage et “ ! “ signifie que la donnée n'est pas explicitée dans l'article ).

NB 3 :  $\Phi$  représente la richesse du mélange définie par :

$$\Phi = [ \% \text{ RH} / \% \text{ O}_2 ]_{\text{exp}} / [ \% \text{ RH} / \% \text{ O}_2 ]_{\text{stoe}}$$

NB 4 : en référence [13], la richesse est comprise entre 1.9 et 8.9.

NB 5 : en référence [18], la flamme de propène est stabilisée par addition d'acétaldéhyde.

NB 6 : Whitehead, de la société BP, a également obtenu des flammes en deux stades, mais sans publication des résultats : " Combustion Studies in a Vertical Flow Reactor ", presented at a One-day Informal Discussion on " Low Temperature Ignition of Organic Substances in the Gas-Phase ", Donnan Laboratories, University of Liverpool, December 19th, 1967.

### II.1.3 ACTIONS D'ADDITIFS SUR DES FLAMMES EN DEUX STADES

Parmi les équipes ayant travaillé sur des flammes en deux stades en régime dynamique, seules quatre ont publié le résultat de travaux comportant l'introduction d'un additif dans le système.

Ces études étaient de plus directement liées aux problèmes du cliquetis dans les moteurs à allumage commandé.

En effet, un composé ayant des propriétés antidétonantes doit théoriquement avoir une action prononcée sur la stabilité ou l'existence des flammes (froide ou de deuxième stade).

Cependant, on peut remarquer que ces études ont été beaucoup plus qualitatives que quantitatives, c'est à dire que l'on s'est souvent borné à observer l'aspect macroscopique du système (modifications dans les positions des fronts de flamme dues à un ralentissement ou une accélération des réactions).

En pratique, neuf cas de figures peuvent se présenter. Ils sont schématisés en Figure II.1.

		deuxième stade accéléré	1
	flamme froide accélérée	deuxième stade non modifié	2
		deuxième stade retardé	3
		deuxième stade accéléré	4
additif	flamme froide non modifiée	deuxième stade non modifié	5
		deuxième stade retardé	6
		deuxième stade accéléré	7
	flamme froide retardée	deuxième stade non modifié	8
		deuxième stade retardé	9

**Figure II.1 :** Différents modes d'action d'un additif sur une flamme en deux stades.

### 1 - Travaux de Foresti ( Bureau des Mines, Pittsburg ) 1955

Il a testé l'influence de  $\text{CCl}_4$  ( 4% en volume ) et de particules de  $\text{PbO}$  ( 4% en volume ) sur une flamme d'éther en deux stades [ 1 ].

Aucun effet particulier ne fut remarqué, ni sur l'aspect visuel de la flamme, ni sur la température ( cas de figure n° 5 ).

### 2 - Travaux d' Agnew ( General Motors, Warren ) 1960

Les travaux d'Agnew constituent les premières recherches importantes sur l'influence d'additifs dans des flammes stabilisées sur brûleur [ 2 ] [ 3 ].

Dans un premier temps, l'influence d'additifs en phase gaz a été étudiée. Neuf composés ont été testés. Ils ont été injectés dans la partie centrale d'une flamme d'éther en deux stades, la couronne ne recevant pas d'additif servant de référence pour déterminer les modifications du front de flamme. En complément de l'étude photographique, les spectres d'émission dans le visible ont également été obtenus.

#### - Influence du plomb tétraéthyle ( PTE ) $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$

Des quantités croissantes de PTE ont été introduites dans le système ( de 0 à 0.42% en volume par rapport à l'éther ).

Quelle que soit la concentration injectée, la flamme froide reste non affectée. Par contre, le deuxième stade est retardé et pour une quantité donnée ( non précisée ), il disparaît totalement ( cas de figure n° 6 ).

Le spectre visible de la flamme de deuxième stade présente les bandes de l'oxyde de plomb et du plomb atomique ( plus faiblement ). Cependant, cette dernière augmente quand le mélange devient plus pauvre ( passage de 28.5% d'éther à 19.1% ).

#### - Influence du plomb tétraméthyle ( PTM ) $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$

La procédure est identique à celle utilisée pour le PTE.

La flamme froide reste non modifiée. Le deuxième stade est tout d'abord retardé ( cas de figure n° 6 comme le PTE ), mais pour une concentration plus élevée, une zone blanchâtre brillante y apparaît soudainement, et qui, pour des quantités croissantes de PTM, se rapproche du premier stade ( accélération du second stade, contrairement au PTE qui éteignait la flamme ) ( cas de figure n° 4 ).

Une première explication est apportée par l'étude spectrale. En effet, la bande du plomb atomique se corrèle avec l'importance de cette zone brillante.



- Influence du fer carbonyle  $\text{Fe}(\text{CO})_5$

L'addition de fer carbonyle n'a aucun effet sur la flamme froide, quelqu'en soit la concentration.

La flamme de deuxième stade est quant à elle retardée, avec apparition d'une coloration rouge-orange ( cas de figure n° 6 ). Les spectres ne présentent à aucun moment les bandes du fer atomique ou de l'oxyde de fer.

- Influence du nitrate d'éthyle  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$

Dans ce cas, la flamme froide est accélérée et donc, se rapproche du brûleur.

Le deuxième stade est légèrement modifié, mais Agnew l'attribue plus à des effets aérodynamiques que chimiques ( cas de figure n° 2 ). Il y a apparition d'une coloration rose. Les spectres sont caractérisées par une disparition de la bande du formaldéhyde.

- Influence du nitrite d'éthyle  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$

On obtient un comportement identique à celui du nitrate d'éthyle ( cas de figure n° 2 ), mais difficultés expérimentales compte tenu de sa pression de vapeur élevée ( composé uniquement disponible en solution dans l'éthanol ).

- Influence du méthanol  $\text{CH}_3\text{OH}$

Il retarde le premier stade et en accélère le deuxième ( cas de figure n° 7 ). L'interflamme tend donc à diminuer et pour des concentrations plus élevées, on passe en flamme de coalescence.

- Influence de l'éthanol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Elle est en tout point semblable à celle obtenue avec le méthanol ( cas de figure n° 7 ).

- Influence du peroxyde de di-tertio-butyle  $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$

Ce composé accélère de manière importante la flamme froide et semble retarder le deuxième stade ( cas de figure n° 3 ). La bande du formaldéhyde diminue d'intensité.

- Influence de l'oxyde nitrique NO

L'oxyde nitrique ne semble pas avoir d'influence sur les flammes à faible concentration, mais pour une légère augmentation, il y a extinction des deux stades ( la flamme froide devient très instable sur l'ensemble du diamètre du brûleur, puis disparaît avec le deuxième stade ).

Puis, dans un deuxième temps, des particules solides ont directement été introduites dans le système [ 3 ]. Pour les composés retardant la flamme de deuxième stade, l'influence la plus importante est obtenue quand l'addition se fait juste après la flamme froide.

On peut remarquer l'absence de modifications en présence de plomb métallique ( Pb ) ou d'oxydes de plomb ( PbO et PbO<sub>2</sub> ).

Le tableau II.2 résume les résultats expérimentaux.

Compound	Melting point °C	Boiling point °C	Effect
Engine deposit	—	—	Retards second stage. Colours it white
Charcoal	(subl. 3 650)	—	None
Charcoal + PbO	—	—	None
Pb (shavings)	327	1 613	None
PbO (yellow)	888	1 293	None
PbO <sub>2</sub> (red)	(decomposes 290)	—	None
PbCl <sub>2</sub>	501	950	Retards second stage. Colours it white
PbBr <sub>2</sub>	373	916	Retards second stage. Colours it white
Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1 014	—	None
Pb (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O	75 (anh.)	280	None
Engine deposit with tricresyl phosphate	—	—	None
CuO	(decomposes 1 026)	—	None
FeCl <sub>2</sub>	670	1 023	Colours second stage greenish-blue

Figure II.2 : Influence d'additifs solides sur une flamme d'éther en deux stades [ 3 ].

### 3 - Travaux de Ballinger et Ryason (Chevron, Richmond) 1969

Ils ont testé 14 composés sur une flamme de n-heptane en deux stades [ 4 ].

Les additifs sont introduits dans le brûleur par barbotage d'une partie du flux d'air dans le liquide à injecter. Deux circuits sont disponibles permettant l'injection simultanée de deux composés, ceci afin d'étudier les mélanges PTE + acide acétique ( lead extender ) ou PTE + sulfide de diméthyle ( lead antagonist ).

Les résultats de ces travaux étant uniquement qualitatifs, ils sont résumés ci-après ( Figure II.3 ):

Additive	Amount used, mole % of n-heptane	Effect
Tetraethyl lead	0.06 (max)	Cool flame unaffected; second-stage flame eliminated at highest concentration. Emission from second-stage flame grayish-white at concentrations insufficient to eliminate it.
Tetramethyl lead	0.067 (max)	Same as for TEL.
Iron carbonyl	2.3	Slight decrease in distance between cool flame and burner; second-stage flame delayed; second stage became rose colored.
N-Methylamine	0.94	No effect on either flame.
Methyl iodide	~10	No effect on cool flame; delayed second-stage flame.
Dimethyl sulfide	~2.1	No effect on cool flame; advanced second-stage flame slightly at highest concentration.
Isoamyl nitrite	~1	Both flames advanced.
di-n-Butyl peroxide	~0.2 ~0.3	First-stage flame advanced; second-stage flame delayed. Second-stage flame eliminated; cool flame unstable.
Diethyl mercury	~1	No effect on either flame.
Stannic chloride	~0.05	Second-stage flame markedly delayed with very bright white emission.
Propionaldehyde	~1 ~5	Delayed cool flame; no effect on second stage. Flames coalesced.
Nitromethane	~1	Both flames advanced, less than isoamyl nitrite.
Diethylamine	9.5 13.7	Cool flame delayed, second stage almost quenched. Second stage quenched, cool flame no longer stable.
Triethylamine	22 (max)	No effect.

**Figure II.3 :** Actions d'additifs sur une flamme en deux stades n-heptane / air / O<sub>2</sub> [ 4 ].

### 4 - Travaux de Tipper (Donnan Laboratories) 1969

Dans cette étude, Tipper a utilisé un réacteur tube vertical pour tester l'influence de 22 additifs sur des flammes de cyclohexane et de n-heptane [ 5 ].

Les profils du formaldéhyde et du peroxyde d'hydrogène ont été déterminés avec et sans additif. Ils sont toutefois en désaccord avec ceux obtenus plus tard par d'autres équipes, notamment pour H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Le tableau de synthèse donne le pourcentage d'effet sur la position des fronts de flamme (  $\tau_1$  : période d'induction de la flamme froide,  $\tau_2$  : période d'induction de la flamme de deuxième stade ).

Fuel: Additive <sup>a</sup>	% effect <sup>b</sup> on		Fuel Additive <sup>a</sup>	% effect <sup>b</sup> on	
	$\tau_1$	$\tau_2$		$\tau_1$	$\tau_2$
<i>Nitrogen Compounds</i>			<i>Alcohols</i>		
H: ammonia (42)	+18	+75	H: methanol (27)	+21	+21
C: ethylamine (22)	(+)	+25 <sup>c</sup>	H: ethanol (22)	+22	~ 0 <sup>d</sup>
H: ethylamine (5)	+93	+ 8 <sup>c</sup>	H: n-propanol (9)	+10	
H: n-propylamine (4)	+68	+20 <sup>c</sup>	H: iso-propanol (20)	+15	+13
C: dimethylamine (3)	(+)	+25 <sup>c</sup>	H: iso-butanol (7)	+11	+ 5
H: dimethylamine (3)	+49	+17 <sup>c</sup>	<i>Halogen Compounds (see also unsaturates)</i>		
C: trimethylamine (6)	(-)	-57	C: ethyl bromide (27)		-17 <sup>e</sup>
H: trimethylamine (6)	-33	-44	H: ethyl bromide (33)	-13	-70 <sup>e</sup>
<i>Unsaturated Compounds</i>			H: chloroform (4)	0	+ 9
C: propene (25)		-17	H: carbon tetrachloride (6)	0	+18
H: propene (31)	+51	-11	H: thionyl chloride (8)	-36	-95
C: 1-pentene (32)		-31	H: methyl iodide (9)	+10	+25 <sup>e</sup>
C: 2-pentene (22)		-36	<i>Other Compounds</i>		
H: cyclohexene (11)	+73	-38	C: acetaldehyde (6)	f	-58
C: 1,2-dibromoethylene (15)		-20	H: carbon disulphide (24)	+18	+42
H: 1,2-dibromoethylene (22)	- 4	-28 <sup>e</sup>			
H: 1,2-dichloroethylene (9)	-17	-33 <sup>e</sup>			

**Figure II.4 :** Actions d'additifs sur les périodes d'induction de flammes en deux stades de cyclohexane ( C ) et de n-heptane ( H ) [ 5 ].

Le chiffre entre parenthèse est le % d'additif dans l'hydrocarbure. Le symbole + indique une augmentation de  $\tau$  ( inhibition ) et - une diminution de  $\tau$  ( promotion ).

Après cette revue de l'ensemble des travaux concernant la stabilisation de flammes en deux stades en régime dynamique ( avec et sans additif ), nous allons maintenant présenter ceux effectués au cours de cette étude.

## **II.2 DISPOSITIF EXPERIMENTAL**

Le dispositif expérimental utilisé durant ce travail a été conçu et réalisé au laboratoire. Il a pour objectif la stabilisation de flammes d'hydrocarbures en un ou plusieurs stades, sur brûleur à flamme plate.

Comme nous venons de le voir, Ballinger et Ryason ont été les seuls à obtenir des flammes de butane en un ou deux stades sur brûleur à flamme plate.

Par contre, aucune étude à ce jour n'a été effectuée à des pressions supérieures à une atmosphère.

Le choix de travailler sous pression, avec comme hydrocarbure le butane, nous a donc permis d'obtenir des données expérimentales uniques.

### **II.2.1 MONTAGE EXPERIMENTAL**

Il peut se diviser schématiquement en quatre parties :

- l'alimentation
- le brûleur et l'enceinte pressurisable
- le prélèvement d'échantillons
- le circuit d'évacuation des gaz brûlés

Dans un deuxième temps, un certain nombre de modifications ont été apportées pour permettre l'injection de la N-méthylaniline dans le mélange réactionnel.

#### **1 - L'alimentation**

La volonté de pouvoir travailler indifféremment avec des hydrocarbures liquides ou gazeux a conduit à la réalisation du montage présenté en Figure II.5 .

Chaque ligne d'alimentation ( azote et oxygène ) comprend un filtre à poussières ( F ), une vanne d'arrêt Hoke ( V1 et V3 ), et un régulateur de débit massique TYLAN ( Mass Flow Controller ) modèle FC 260, ( RDM1 et RDM3 ).

La pression en amont de ces régulateurs de débit massique est maintenue constante à 4 bar.

L'alimentation en hydrocarbure gazeux ( dans notre cas, le butane), nécessite des conditions particulières. En effet, l'obtention d'une pression suffisante en sortie de bouteille n'est possible que par chauffage de celle-ci au moyen de cordons chauffants. L'ensemble est alors isolé thermiquement par une protection de laine de verre. Une vanne réglable à aiguille ( VR1 ) permet en sortie de manomètre d'assurer une plus grande stabilité du débit. On retrouve ensuite un filtre à poussières ( F ), un régulateur de débit massique ( RDM2 ) et une vanne d'arrêt Hoke ( V2 ).

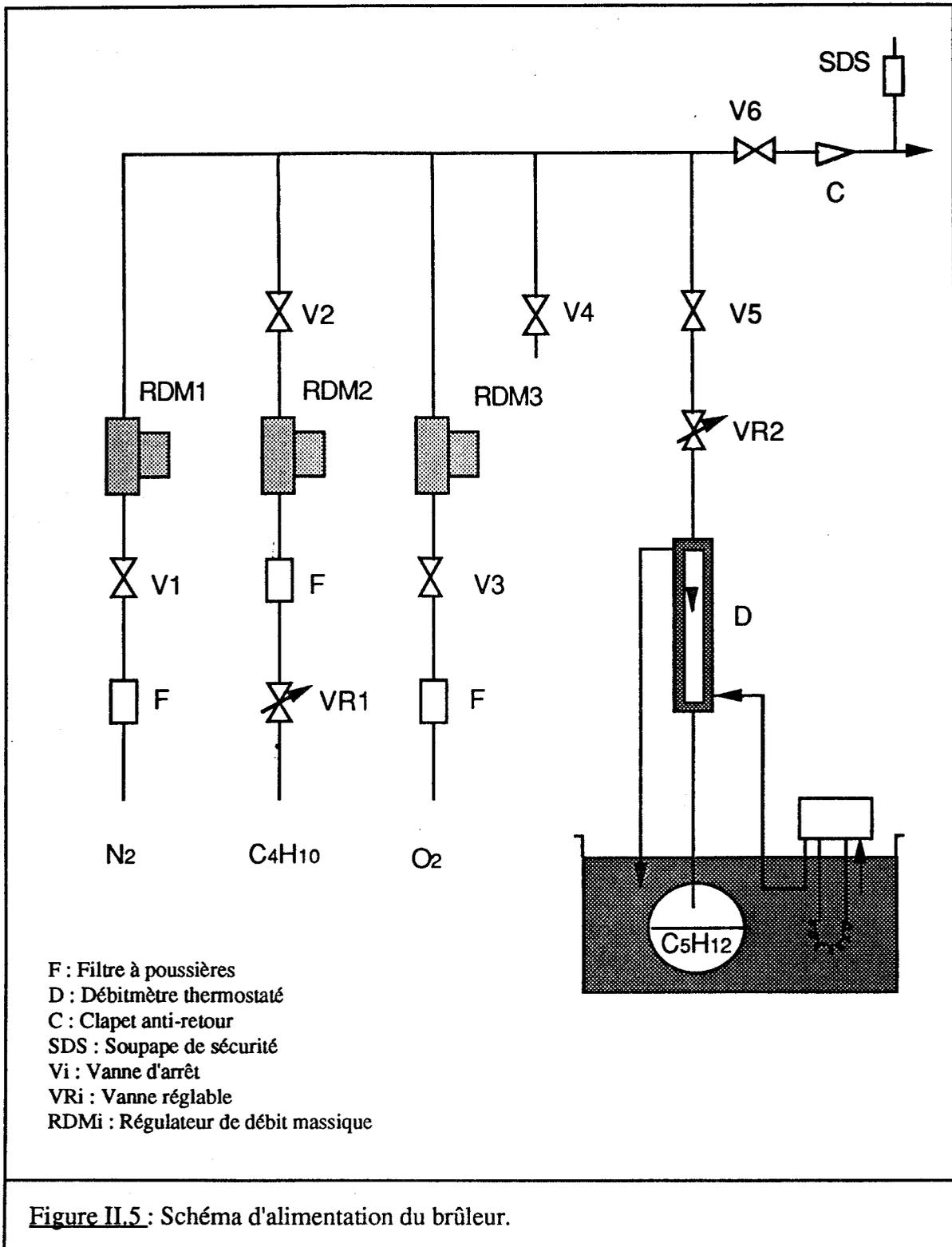


Figure II.5 : Schéma d'alimentation du brûleur.

L'alimentation à partir d'un hydrocarbure non gazeux ( par exemple, le pentane ) est obtenue par évaporation . Le combustible liquide est placé dans un ballon de 1 litre et maintenu en température dans un bain d'eau thermostatée ( 70 °C dans le cas du pentane ). Une pompe permet une agitation constante du bain et une circulation d'eau autour du débitmètre ( D ), ceci afin d'éviter toute condensation. Le débit est contrôlé par ce débitmètre et ajusté par une vanne réglable à aiguille ( VR2 ).

Dans les deux cas de figure, le mélange hydrocarbure, oxygène, azote se fait dans les canalisations, maintenues à la température d'environ 80 °C au moyen de cordons chauffants.

La protection du circuit d'alimentation comprend, outre la vanne d'arrêt V6, un clapet anti-retour ( C ) et une soupape de sécurité ( SDS ), tarée à 3 bar absolus. La vanne V4 permet la mise à la pression atmosphérique de l'ensemble du circuit.

## 2 - Le brûleur et l'enceinte pressurisable

Du circuit d'alimentation, le mélange pénètre dans le brûleur, où il passe dans un tube en inox ( 1 ) de diamètre intérieur 24 mm ( cf Figure II.6 ), contenant également les fils des résistances chauffantes et des thermocouples associés ( non représentés sur le schéma ).

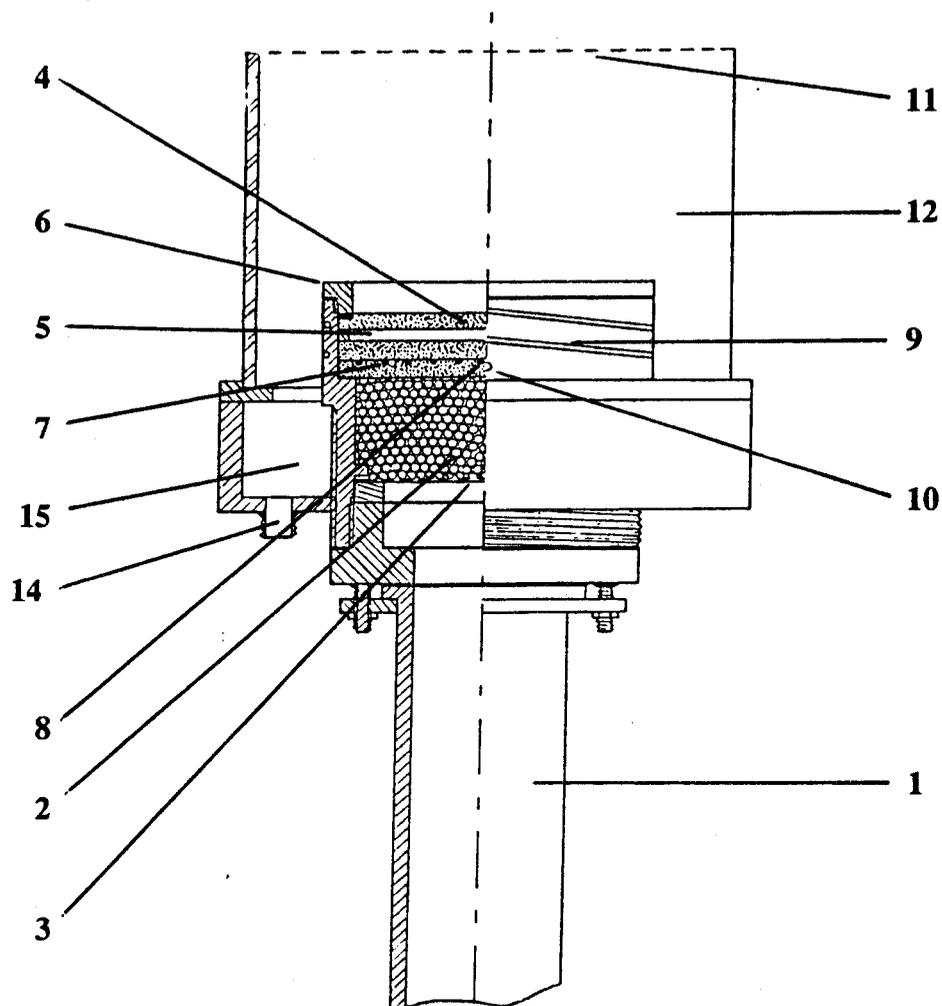
Le flux gazeux traverse alors un lit de 18 mm de billes de verre ( 2 ) de diamètre 2 mm, maintenu dans sa partie inférieure par un fin grillage ( 3 ). Il passe ensuite au travers de trois disques en métal fritté ( 4 ) ( porosité : 10  $\mu\text{m}$  ; épaisseur : 3 mm ; section de passage : 1735 mm<sup>2</sup> ). Le dernier poreux est séparé des deux autres par un léger espace ( 5 ) permettant une meilleure homogénéisation du flux en sortie. Une couronne en laiton ( 6 ) canalise enfin le mélange sur 6 mm, favorisant l'obtention de filets gazeux parfaitement parallèles et animés d'une même vitesse.

Le chauffage, critère déterminant dans la stabilisation de flammes plates présente la particularité d'utiliser deux résistances électriques THERMOCOAX à extrémités froides ( diamètre : 1 mm ), régulées par l'intermédiaire de deux thermocouples THERMOCOAX Chromel - Alumel.

La résistance centrale ( 7 ), spiralée dans la masse du poreux inférieur, permet le chauffage du mélange réactionnel. Le thermocouple associé ( 8 ) est quant à lui soudé au centre de ce même disque.

La seconde résistance ( 9 ) est enroulée dans une rainure hélicoïdale située à l'extérieur du brûleur. Le contrôle se fait alors par un thermocouple soudé dans la masse métallique ( 10 ).

La stabilisation des flammes en deux stades nécessite la présence d'une grille ( 11 ), située à 47 mm du dernier poreux. Au cours des expériences effectuées dans ce travail, cette grille fut maintenue par l'intermédiaire d'un verre cylindrique ( 12 ), favorisant ainsi l'écoulement unidimensionnel.



- |                            |  |
|----------------------------|--|
| 1 : Tube Inox              | 9 : Résistance extérieure                |
| 2 : Billes de verre        | 10 : Thermocouple extérieur              |
| 3 : Grille                 | 11 : Grille de stabilisation             |
| 4 : Disque en métal fritté | 12 : Verre cylindrique                   |
| 5 : Espace                 | 14 : Entrée azote latéral                |
| 6 : Couronne en laiton     | 15 : Homogénéisation de l' azote latéral |
| 7 : Résistance intérieure  |  |
| 8 : Thermocouple intérieur |  |

**Figure II.6 :** Vues du brûleur : à gauche en coupe, à droite en vue extérieure.

Il est cependant possible de s'en affranchir en suspendant la grille par de fins fils métalliques et en utilisant un flux d'azote annulaire de vitesse élevée ( conditions de diagnostic laser ). L'azote pénètre alors dans l'enceinte par le point de passage ( 13 ) et est ensuite relié au brûleur par une canalisation venant se fixer en ( 14 ). L'homogénéisation du flux est obtenue par l'utilisation du poreux ( 15 ).

L'accès optique se fait par les deux hublots latéraux ( ( 16 ) et ( 17 ) ). Les études visuelles et les mesures de position se font quant à elles par les hublots ( 18 ) et ( 19 ).

L'étanchéité de l'ensemble du système est assurée par des joints toriques, refroidis par circulation d'eau thermostatée ( 20 ), sauf pour l'entrée des thermocouples et des résistances de chauffage dans le tube inox ( 1 ), où elle se fait au moyen d'une résine, refroidie à l'air comprimé.

Le déplacement du brûleur à l'intérieur de l'enceinte est rendu possible grâce à une vis molletée ( 21 ).

Les positions du brûleur, des fronts de flammes et de l'extrémité de la sonde sont mesurées à l'aide d'une lunette de visée ( précision : 1/20 de mm ).

L'ensemble de l'enceinte est entouré de cordons chauffants permettant une mise en température suffisante avant l'allumage de la flamme.

Une vue extérieure de l'enceinte est présentée en Figure II.7.

### 3 - Le prélèvement

Le prélèvement des échantillons a été effectué au moyen de sondes en quartz.

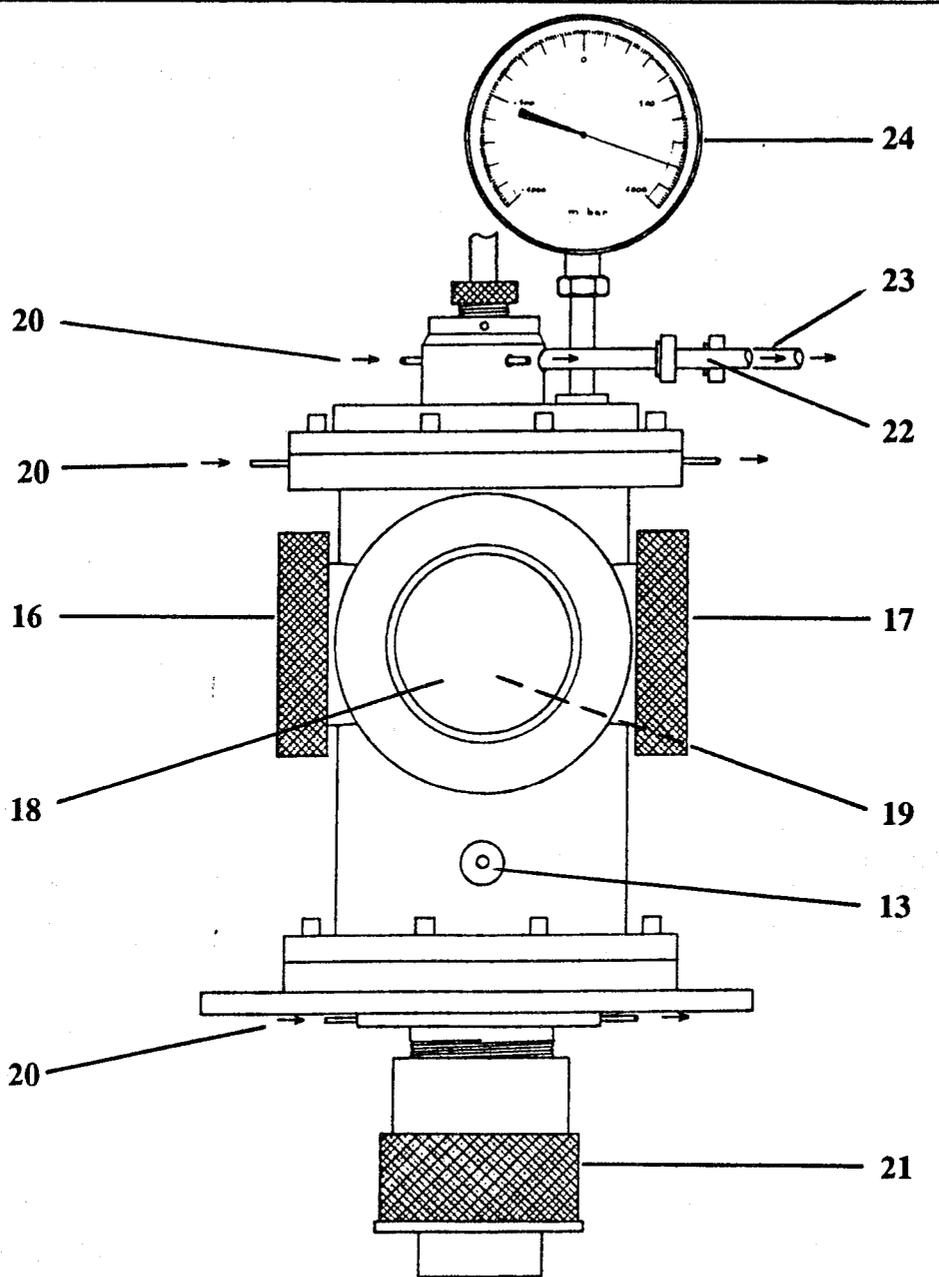
De nombreuses études ont montré la validité d'une telle technique pour déterminer la répartition spatiale des espèces chimiques dans les flammes [ 1 ].

Cependant, certaines précautions sont nécessaires pour en optimiser la précision, c'est à dire, pour diminuer au maximum les perturbations affectant le système [ 2 ].

#### - modifications aérodynamiques :

Le flux gazeux en sortie du brûleur peut être modifié à la fois par la présence de la sonde ( effet de sillage ) et par le pompage ( effet de prélèvement ).

La solution pour minimiser ces phénomènes est donc d'utiliser des sondes effilées avec prélèvement très faible.



- |                                   |                                 |
|-----------------------------------|---------------------------------|
| 13 : Point de passage de l' azote | 20 : circuit de refroidissement |
| 16 : Hublot latéral gauche        | 21 : Vis molletée               |
| 17 : Hublot latéral droit         | 22 : Evacuation des gaz brûlés  |
| 18 : Hublot de mesure             | 23 : Evacuation des gaz brûlés  |
| 19 : Hublot arrière               | 24 : Manomètre                  |

Figure II.7 : Vue extérieure de l' enceinte pressurisable.

- modifications thermiques :

La présence de la sonde a pour conséquence de réduire la température locale du point d'échantillonnage.

L'utilisation de sonde en quartz dont l'émissivité est faible ( $\epsilon \sim 0.02$ ) associée à des flammes de température relativement peu élevée ( $T \sim 1000$  K), permet, en première approximation, de ne pas prendre en compte cet effet dans nos conditions opératoires.

- Effets catalytiques :

Si le quartz est connu pour sa faible réactivité, les problèmes de décompositions hétérogènes à la surface interne de la sonde ne peuvent pas être négligés, tout spécialement lors de l'étude de composés instables (radicaux, peroxydes).

Des traitements de parois se révèlent alors obligatoires. Cette question est discutée ci-après.

De plus, le fait de maintenir la partie sonde sous très basse pression ( $< 0.01$  Torr) permet d'obtenir un blocage efficace des réactions par refroidissement du mélange.

La technique de fabrication des sondes est celle proposée par Fristrom et Westenberg [ 1 ]. Elle peut être résumée de la manière suivante : étirement de l'extrémité de la sonde en un fin capillaire puis ouverture par frottement sur papier abrasif. Toutefois, si la fuite ainsi créée se révélait trop grande, il est possible d'en réduire le débit par réajustement de la section du capillaire au moyen d'une micro-torche.

Une fois terminée, la sonde est alors nettoyée méticuleusement à l'acide nitrique, puis rincée à l'eau distillée. Il est particulièrement important de bloquer tous les sites basiques de la paroi interne de la sonde. Cette particularité a nettement été mise en évidence lors des mesures polarographiques.

Pour cela, la dernière étape consiste à recouvrir l'intérieur de la sonde par une fine pellicule d'acide borique [ 3 ]. Il est d'abord déposé par évaporation d'une solution saturée, puis les cristaux sont fondus par micro-torche afin d'obtenir une surface homogène et translucide.

Une photographie de la sonde dans l'enceinte est présentée en Figure II.8. On y distingue la sonde passant au travers de la grille et venant prélever l'échantillon en sortie du poreux.



**Figure II.8 :** Sonde de prélèvement dans l'enceinte pressurisable.

#### 4 - L'évacuation des gaz brûlés

L'évacuation des gaz brûlés se fait par pompage. Deux circuits indépendants jouent ce rôle ( cf Figure II.7 ).

Tout d'abord, un premier circuit collecte l'essentiel des gaz brûlés par l'intermédiaire de six trous répartis sur le flasque supérieur. Ces gaz sont ensuite évacués par la canalisation ( 22 ).

Un second circuit ( 23 ) prélève quant à lui une fraction plus faible du flux, mais est relié à un manomètre à lame d'acier ( 24 ), indiquant la pression dans l'enceinte.

Les circuits ( 22 ) et ( 23 ) se rejoignent par la suite. Une vanne de réglage du taux de pompage permet de faire varier la pression dans le réacteur. Entre cette vanne et la pompe, un piège collecte les composés liquides obtenus après le refroidissement causé par la détente des gaz.

### 5 - Les modifications effectuées pour injecter l'additif

Le choix du mode d'injection de la N-méthylaniline ( NMA ) devait répondre aux conditions suivantes :

- vaporisation de la NMA ( température d'ébullition à 1 atm de 196 °C )
- régularité de l'injection
- précision dans la connaissance du débit injecté
- nécessité de pouvoir injecter à une pression de 2 bar absolus
- nécessité de pouvoir modifier facilement le débit de NMA

La solution retenue fut l'emploi d'un pousse-seringue médical ( P ), couplé à un injecteur chromatographique ( I ) ( cf Figure II. 9 ).

Une seringue de 10 ml ( S ) remplie de NMA est placée dans le pousse-seringue. Une force F constante permet d'injecter régulièrement et avec une grande précision le débit de NMA voulu. Par mesure de sécurité, une micro-vanne ( MV ) est située entre la seringue et l'aiguille.

La NMA, portée à 250 °C dans l'injecteur, est diluée dans la totalité du flux d'azote avant de rejoindre le mélange butane - oxygène. Afin d'éviter toute condensation de l'amine après sa vaporisation, l'ensemble des canalisations est chauffé à plus de 150 °C.

Il a alors été vérifié ( par colorimétrie ) que, d'une part, la NMA n'était pas décomposée au niveau de l'injecteur et que, d'autre part, on la retrouvait bien en totalité au niveau du brûleur

Concernant les gaz brûlés, un piège à l'acide sulfurique a été employé pour éviter de rejeter les amino-oxydes toxiques dans l'atmosphère ( précipitation sous forme de sels dans la solution acide ).

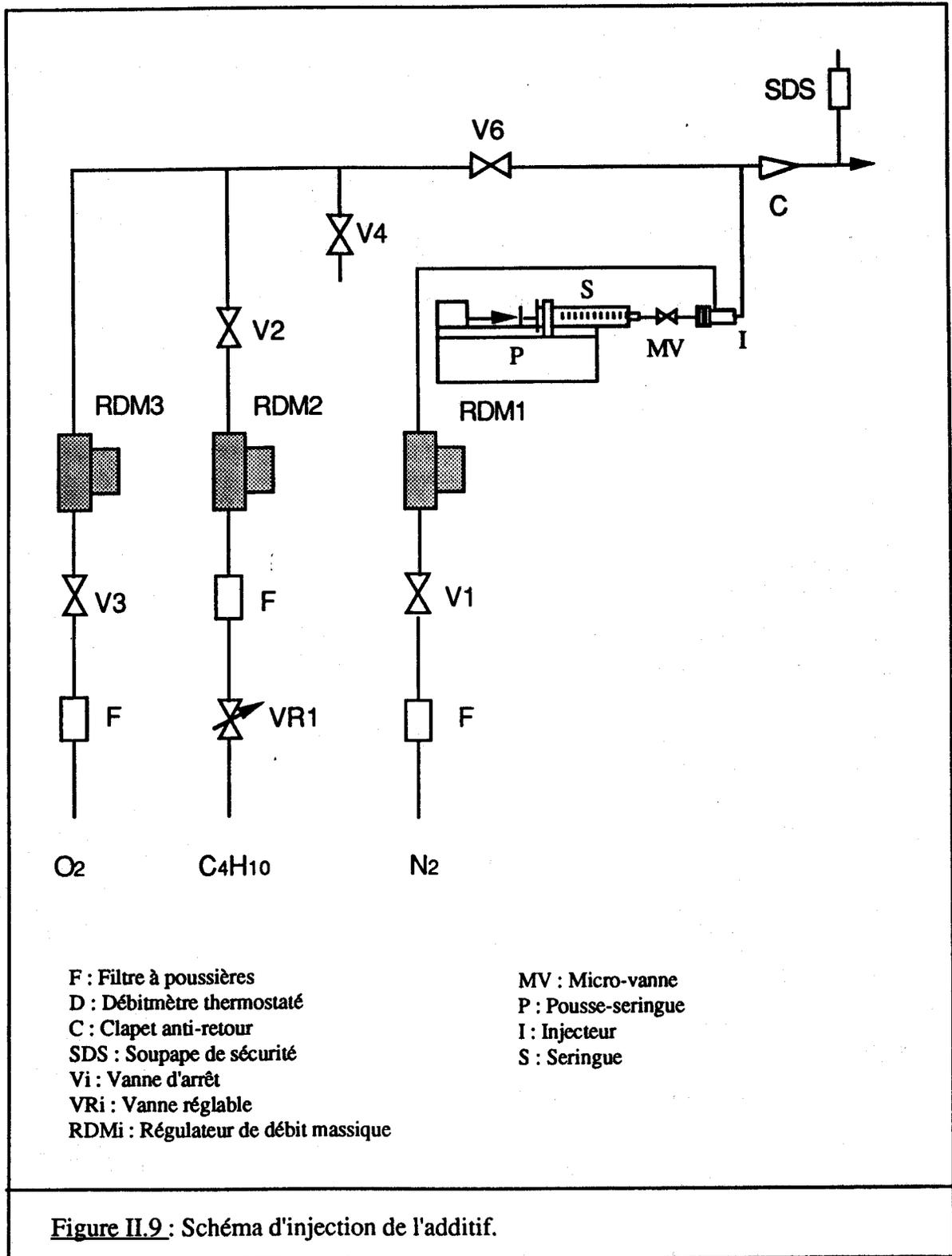


Figure II.9 : Schéma d'injection de l'additif.

## II.2.2 CHOIX DU COMBUSTIBLE

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, le problème du cliquetis dans les moteurs à allumage commandé se pose de manière cruciale dès que l'on augmente le taux de compression ( amélioration du rendement ) ou que l'on diminue l'indice d'octane ( suppression des composés plombés ).

Dans les recherches sur ce phénomène, l'idéal serait donc d'étudier le mélange hydrocarboné effectivement utilisé dans les moteurs. Or, compte tenu de la complexité d'un tel carburant, toute proposition de schémas réactionnels serait impossible.

Il est donc nécessaire de se fixer un combustible modèle, suffisamment simple pour permettre l'écriture de mécanismes aussi complets que possible, mais assez proche des molécules présentes dans les coupes " essences ".

Ce choix s'est porté sur le n-butane.

D'un point de vue expérimental tout d'abord, le n-butane est l'alcane le plus simple pouvant être stabilisé sur brûleur à flamme plate pour l'étude de flammes en deux stades [ 1 ].

De plus, il est également le premier alcane à présenter le phénomène de cliquetis en laboratoire, sur moteur à allumage commandé [ 2 ].

Enfin, le butane reste un hydrocarbure pour lequel la possibilité de validation de mécanismes chimiques détaillés est encore très acceptable [ 3 ].

## II.2.3 CHOIX DE L'ADDITIF

Concernant le choix de l'additif, deux approches pouvaient être retenues.

Une consistait à étudier un composé plombé ( plomb tétraéthyle ou tétraméthyle ) afin d'essayer d'élucider les processus responsables de son efficacité. Cependant, comme l'utilisation d'additifs à base de métaux est incompatible avec l'emploi de pots catalytiques, cette approche n'aurait pu fournir que des données de base, pouvant tout au mieux aider à orienter les recherches futures.

Par contre, le choix d'étudier un composé organique restait cohérent avec la possibilité d'une utilisation commerciale.

C'est cette seconde approche qui a été retenue en choisissant la N-méthylaniline ( NMA ).

Dès 1919, les propriétés antidétonantes des amines avaient été mises en évidence et en 1955, on comptait déjà plus de 100 brevets et plus de 200 articles sur le sujet [ 1 ].

Toutefois, l'étude la plus importante est sans conteste celle de Brown et coll. qui ont testé plus d'une centaine d'amines aromatiques [ 1 ].

Depuis, ce sont principalement les chercheurs de Shell qui ont publié sur l'action de la NMA, en condition moteur [ 2 ] ou en machine à compression rapide [ 3 ] [ 4 ].

Une étude détaillée sur le coût de la NMA comme antidétonant commercial a même été effectuée en 1974 [ 5 ].

## II.2.4 PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Le protocole expérimental explicité ci-après ne concerne que l'allumage et l'arrêt de la flamme de butane.

Les modes opératoires particuliers à chaque technique analytique seront donnés dans le paragraphe II. 3.

### 1 - L'allumage de la flamme

#### ◆ Préparation de l'enceinte pressurisable

- mise de l'enceinte et des canalisations sous vide.
- ouverture du circuit d'eau de refroidissement des joints d'étanchéité.
- ouverture du circuit d'air comprimé pour le refroidissement de la résine ( entrée des résistances et des thermocouples ).
- chauffage par cordons chauffants de l'enceinte.
- mise sous tension du réchauffeur d'eau assurant le refroidissement des joints d'étanchéité.

La mise en température de l'enceinte nécessite environ 45 mn.

#### ◆ Préparation de l'allumage

- réglage de la pression en amont des régulateurs de débit massique ( 4 bar ).
- introduction d'un courant d'azote de l'ordre de 300 l/h ( pression dans l'enceinte d'environ 50 mbar ).
- mise sous tension des résistances de chauffage du brûleur et montée progressive en température :

Température de consigne : rés. centrale ---> 360 °C

rés. latérale ---> 360 °C

- mise en place du dispositif de sécurité devant l'enceinte.
- introduction du butane ( 70 l/h ).
- introduction de l'oxygène ( 70 l/h ).

La préparation de l'allumage nécessite environ 30 mn.

◆ Allumage de la flamme

- réglage du débit d'azote à 250 l/h.
- extinction de tout éclairage ( noir absolu dans la pièce pendant au moins 5 mn ).
- montée progressive de la pression dans l'enceinte en jouant sur la vanne de contrôle du taux de pompage.
- auto-inflammation du mélange vers 1.3 bar absolu, juste sous la grille. On est alors en présence de la flamme froide seule.
- réglage de la pression à 1.8 bar ; flamme froide seule mais très déformée.
- diminution de la température centrale à 270 °C ; apparition de la flamme de deuxième stade en dessous de la grille parallèlement à la baisse de température ; grille chauffée au rouge.

Le positionnement correct des flammes demande alors environ 30 mn.

◆ Injection de la NMA

- mise sous pression de la NMA dans la seringue.
- ouverture lente de la micro-vanne d'arrêt jusqu'à l'équilibre des pressions ( entre la seringue et l'enceinte ).
- réglage du débit de NMA à la valeur fixée.

La NMA utilisée provient de chez Merck ( > 98% ). Elle n'a pas fait l'objet de purification supplémentaire.

2 - L'extinction de la flamme

- diminution de la pression en dessous de 1 bar absolu pour obtenir l'extinction de la flamme.
- arrêt de l'oxygène.
- arrêt du butane.
- consigne des résistances chauffantes centrale et latérale à zéro.
- après environ une heure, arrêt du réchauffeur d'eau.
- environ deux heures après l'extinction de la flamme, arrêt du débit d'azote, de l'eau et de l'air comprimé de refroidissement.
- arrêt du pompage.

Si l'expérience s'effectue avec injection de NMA, la première opération consiste bien entendu à isoler la seringue du dispositif par fermeture de la micro-vanne.

## II.3 TECHNIQUES EXPERIMENTALES D'ETUDE

### II.3.1 PRESENTATION

Si l'étude expérimentale des phénomènes de combustion se révèle souvent difficile à mettre en œuvre, l'interprétation des résultats le reste tout autant.

La complexité du système, d'un point de vue purement chimique, s'explique généralement par le nombre élevé d'espèces présentes, celles-ci pouvant être instables ( peroxydes, peracides,... ) ou extrêmement réactives ( radicaux ).

La détection de l'ensemble de ces composés ( initiaux, intermédiaires ou finals ) nécessite donc des techniques analytiques variées qu'il n'est pas toujours facile d'adapter aux contraintes expérimentales.

Dans cette étude, la plus grande attention a été donnée au suivi de l'évolution des fractions molaires des différentes espèces. L'objectif est d'obtenir ainsi un grand nombre de données numériques, utilisables par la suite, dans la validation de modèles.

Un schéma de l'ensemble des techniques analytiques employées est présenté en Figure II.10.

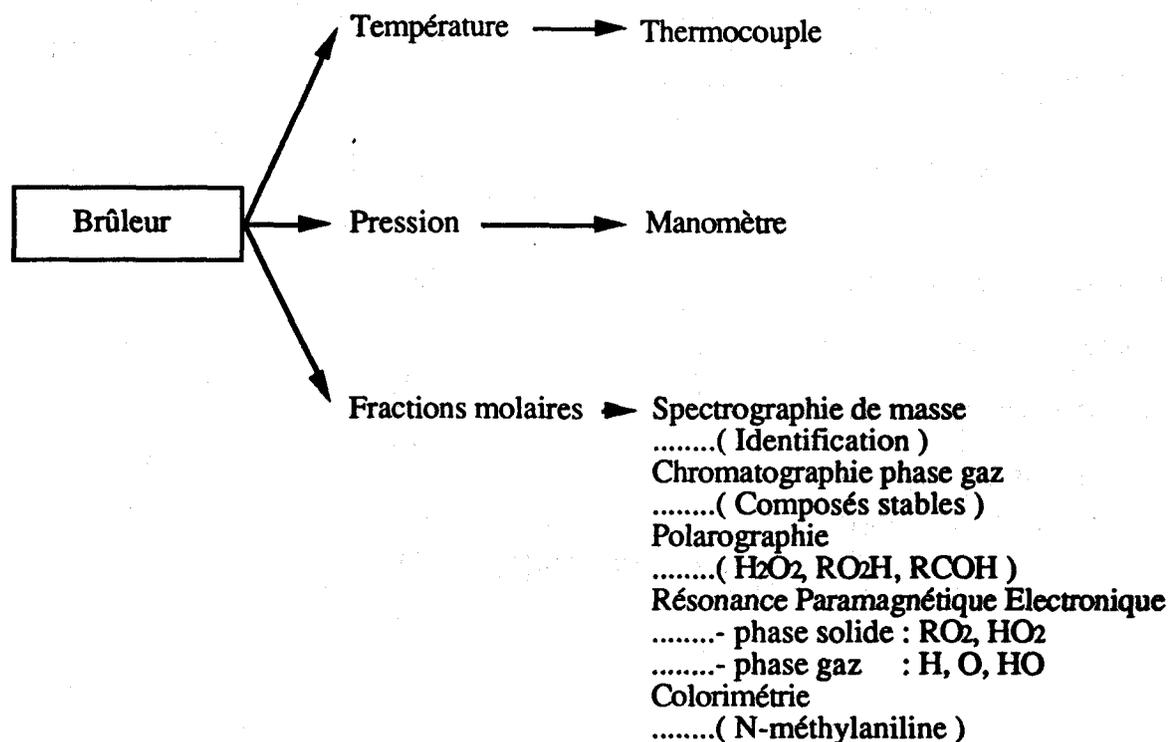


Figure II.10 : Vue schématique des techniques analytiques utilisées.

### II.3.2 DETERMINATION DES TEMPERATURES

La température des flammes a été mesurée à l'aide de thermocouples Chromel - Alumel recouverts de silicate de sodium. L'efficacité de ce type de revêtement a été testée dans nos conditions opératoires, l'absence de recouvrement conduisant à des réactions catalytiques importantes.

La soudure chaude est constituée de fils de  $80\ \mu\text{m}$ , reliés à des fils de  $300\ \mu\text{m}$  qui servent de support. Ces derniers sont guidés dans une gaine en alumine (diamètre extérieur :  $3\ \text{mm}$ ), maintenue dans un tube inox de diamètre identique à celui de la sonde de prélèvement ( $7\ \text{mm}$ ). L'étanchéité du système est assurée par des joints toriques.

En pratique, seuls les fils de  $80\ \mu\text{m}$  pénètrent dans la flamme, ceci afin d'éviter un pompage thermique trop important. Lors de l'étude de flammes en deux stades, la partie du thermocouple située dans le deuxième stade est alors portée à incandescence.

Un schéma du dispositif expérimental est présenté en Figure II.11.

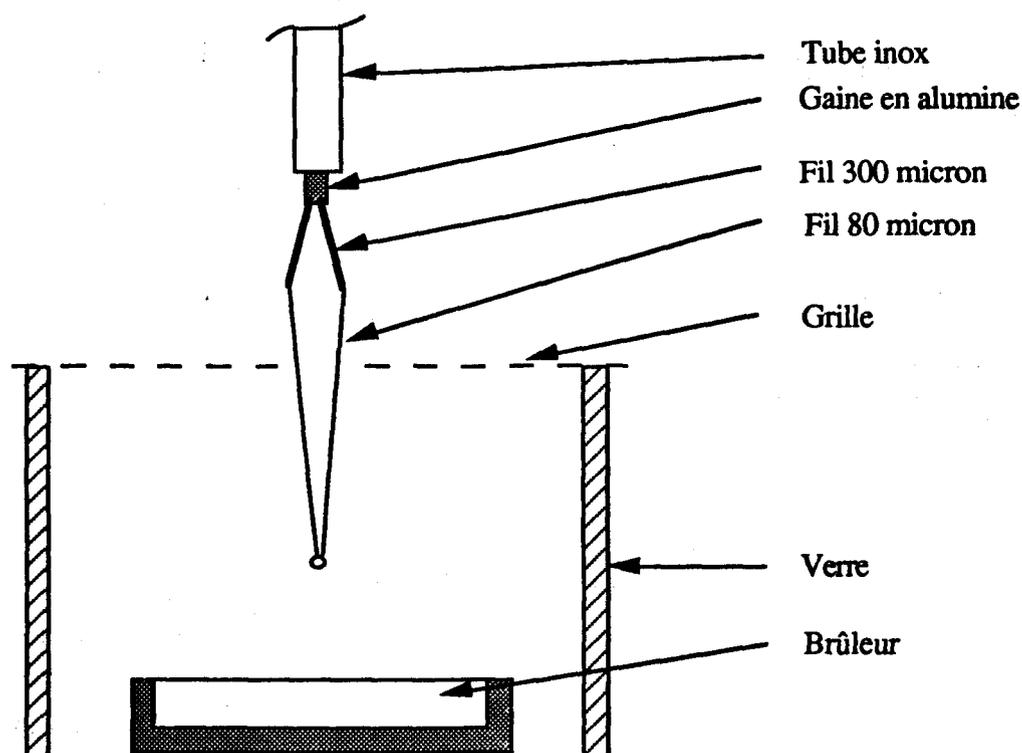


Figure II.11 : Vue schématique du thermocouple et du brûleur.

### II.3.3 ANALYSES PAR CHROMATOGRAPHIE

Les processus d'oxydation des hydrocarbures conduisent à la formation d'un nombre important de composés. La technique chromatographique permet alors de les séparer de manière satisfaisante, sous réserve d'un choix de colonnes adaptées.

#### 1 - Analyse des composés majoritaires

Ils correspondent en pratique, à l'ensemble des composés ayant un temps de rétention inférieur à celui du butane, sur une colonne Porapak Q.

Le schéma de principe du dispositif d'injection chromatographique est représenté en Figure II.12. Il permet d'extraire sous très faible pression, dans un cylindre muni d'un piston, une infime partie des gaz à analyser par l'intermédiaire d'une sonde en quartz, de les comprimer dans une boucle d'échantillonnage, puis de les injecter dans le système chromatographique [ 1 ].

##### ◆ l'extraction

Elle s'effectue à partir d'une sonde effilée en quartz ( cf Figure II.8 ), maintenue sous basse pression ( environ 0.02 Torr ) par pompage permanent ( vannes V7, V8, V9, V10, V12, V15 ouvertes et vannes VR3, V11, V13, V14 fermées ). L'ensemble du circuit se trouve donc à cette même pression.

Lors du prélèvement, les vannes V7 et V8 sont fermées et la vanne VR3 est ouverte. La pression monte alors dans le système ( cylindre + boucle d'échantillonnage ) et par réglage de VR3, elle est ajustée à précisément 10 Torr ( mesure par jauge absolue de pression 0 - 10 Torr MKS Instruments type 122A ).

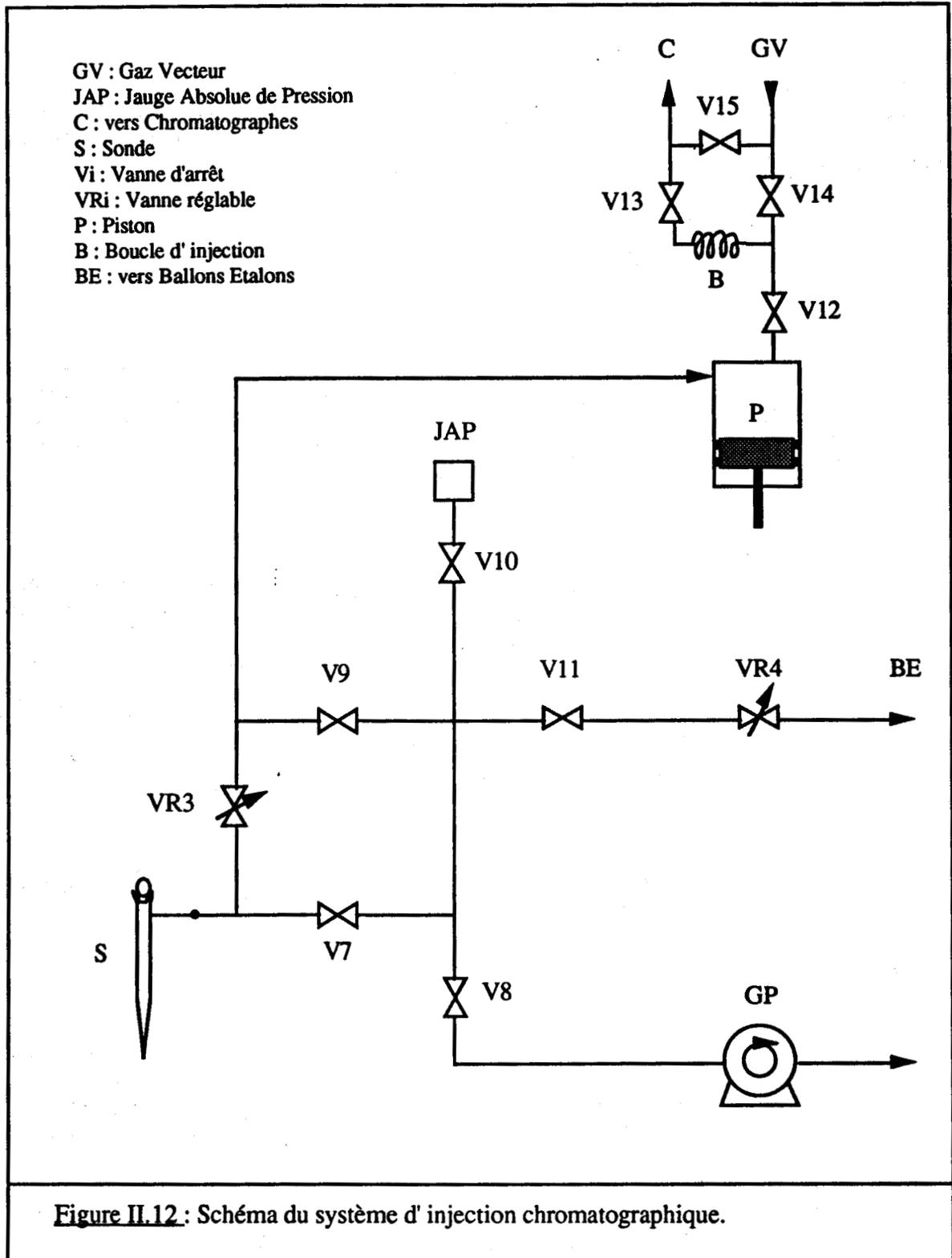
Les vannes V9 et V10 sont ensuite fermées, isolant le mélange gazeux dans un volume fixé ( cylindre + boucle d'échantillonnage ) et à une pression donnée ( 10 Torr ).

##### ◆ la compression

Elle se fait au moyen d'un cylindre en acier inoxydable dans lequel coulisse un piston. L'étanchéité lors du déplacement est assurée par des joints toriques. La compression est obtenue manuellement par un verrin hydraulique, une butée permettant d'assurer un taux de compression identique pour chaque expérience.

Une fois comprimé, le mélange gazeux est isolé dans la boucle d'échantillonnage par la fermeture de la vanne V12.

Le piston, les vannes V12, V13, V14, V15 et la boucle d'échantillonnage sont chauffés à 120 °C et isolés thermiquement, ce qui limite les risques de condensation lors de la compression.



◆ l'injection

La procédure d'injection consiste à modifier le circuit du gaz vecteur ( hélium ) par fermeture de V15 et ouverture rapide de V14 et V13.

L'échantillon à analyser est alors comprimé puis entraîné directement en tête de colonne.

Il est à noter que l'injection est d'autant meilleure quand le volume est faible ( environ  $2 \text{ cm}^3$  pour la boucle d'échantillonnage ) et la pression proche de celle du gaz porteur (  $3 \text{ kg/cm}^2$  ).

◆ le dispositif chromatographique

Il comprend 2 chromatographes installés en série, comme le montre la Figure II.13.

- un chromatographe Shimadzu GC - 9A

colonne : Porapak Q, 1/4 de pouce, 3.6 m de long  
température du four :  $105 \text{ }^\circ\text{C}$

détecteurs : TCD 1 : catharomètre  
courant de filament : 150 mA  
température détecteur :  $130 \text{ }^\circ\text{C}$

FID : ionisation de flamme

- un chromatographe Girdel 30

colonne : tamis moléculaire 5 Å, 1/4 de pouce, 4 m de long  
température du four :  $50 \text{ }^\circ\text{C}$

détecteur : TCD 2 : catharomètre  
courant de filament : 250 mA  
température détecteur :  $80 \text{ }^\circ\text{C}$

A ce système est associé deux voies, balayées chacune par un même débit de gaz vecteur (  $100 \text{ cm}^3/\text{mn}$  d'hélium - pression  $3 \text{ kg/cm}^2$  ).

Pour reproduire les pertes de charge ( PC ) créées par les deux colonnes, deux micro-vannes réglables sont incorporées dans le circuit.

La voie 1 est reliée au système d'injection présenté précédemment. C'est par elle que se fait l'introduction des gaz à analyser.

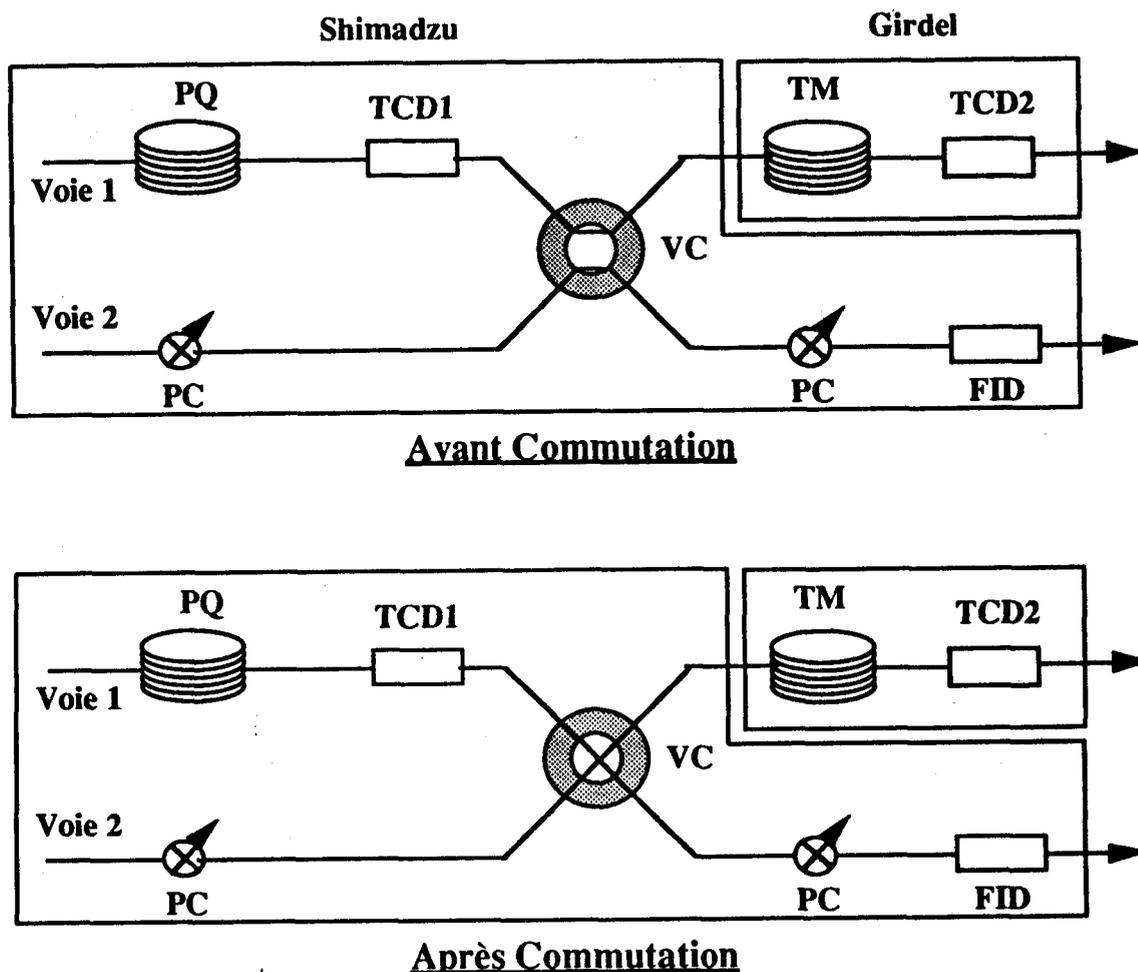


Figure II.13 : Schéma du circuit chromatographique.

PQ : Porapak Q  
 PC : Perte de Charge  
 FID : Flame Ionisation Detector

TM : Tamis Moléculaire  
 VC : Vanne de Commutation  
 TCD : Thermal Conductivity Detector

A l'intérieur du four du chromatographe Shimadzu, une vanne pneumatique programmable Valco - type T - 6 voies permet de commuter une fraction du mélange hydrocarboné sur le détecteur TCD 2 ou FID, à un temps  $t$  donné.

En pratique, cette commutation a lieu 3 mn après l'injection. Elle permet d'une part de protéger la colonne tamis moléculaire des composés comme  $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$  qui seraient susceptibles de s'y adsorber, et d'autre part, d'utiliser la plus grande sensibilité du détecteur à ionisation de flamme pour les hydrocarbures.

### ◆ l'étalonnage des composés

Les droites d'étalonnage pour l'ensemble des composés ont été déterminées en fonction des différents détecteurs utilisés, c'est à dire :

TCD 1	dioxyde de carbone, éthylène, éthane, eau, formaldéhyde, propylène, propane, méthanol, acétaldéhyde, isobutane, 1-butène, n-butane.
TCD 2	hydrogène, oxygène, azote, méthane, monoxyde de carbone.
FID	éthylène, éthane, propylène, propane, méthanol, acétaldéhyde, isobutane, 1-butène, n-butane.

Pour les composés gazeux, des mélanges synthétiques ont été préparés dans des ballons de stockage en utilisant la loi des pressions partielles et injectés par la méthode décrite précédemment ( 10 Torr de mélange ).

Pour les composés liquides ( eau, méthanol, acétaldéhyde ), ils ont été préalablement dégazés pour supprimer toutes traces d'oxygène et d'azote. Ils sont ensuite maintenus sous vide, favorisant ainsi l'obtention d'une tension de vapeur suffisante pour l'injection ( la fraction molaire est alors proportionnelle à la pression dans le piston ).

Le composé le plus difficile à étalonner dans notre étude a été sans conteste le formaldéhyde, qui polymérise rapidement en paraformaldéhyde. Pour obtenir du formaldéhyde en phase gaz, nous avons déshydraté sous vide du paraformaldéhyde en poudre. Puis, par chauffage très léger, celui-ci se décompose en monomère, fournissant la tension de vapeur nécessaire au remplissage du système d'injection.

## 2 - Analyse des composés minoritaires

L'étude des composés minoritaires de la flamme de butane n'a pas pu se faire par la méthode décrite en 1 - compte tenu des temps de rétention élevés nécessaire à l'élution des composés de poids moléculaires importants.

Nous avons donc effectué la séparation sur le chromatographe Shimadzu GC - 9A équipé d'une colonne semi-capillaire DB-1 ( phase méthylsilicone - longueur : 30 m - épaisseur du film : 1.5  $\mu\text{m}$  ).

L'extraction de l'échantillon se fait toujours par la sonde en quartz, mais au lieu d'injecter par le système présenté en 1 - ( piston + boucle d'échantillonnage ), elle se fait par seringue à gaz. Pour cela, la vanne VR4 est remplacée par un septum de prélèvement. Par fermeture de V7 et V8, et ouverture de VR3, la pression monte dans le circuit ( V12 étant également fermée ). A 80 Torr, on isole l'ensemble et on prélève 10 microlitres que l'on injecte directement dans le chromatographe.

#### Conditions chromatographiques :

- température du four : 23 °C
- température d'injecteur : 23 °C
- débit d'hélium : 8 ml/mn
- pression d'hélium : 1 kg/cm<sup>2</sup>

Le détecteur utilisé est le FID, au maximum de sa sensibilité ( 1 000 fois supérieure à celle employée pour l'étude des composés majoritaires ).

Les espèces détectées par ce dispositif n'ont pas fait l'objet d'un étalonnage en vue d'une analyse quantitative.

#### II.3.4 IDENTIFICATION PAR SPECTROGRAPHIE DE MASSE

L'identification des composés a été effectuée au Centre Commun de Mesures de l'université, sur un spectrographe de masse Ribergmag R10-10 B ( énergie des électrons : 70 eV ).

La séparation des différents constituants du mélange a été obtenue sur chromatographe Girdel 30 équipé de deux colonnes en série :

- une colonne semi-capillaire DB 1, longueur 30 m, épaisseur du film 5µm
- une colonne capillaire DB 1, longueur 30 m, épaisseur du film 0.15µm

La programmation de la température du four a été la suivante :

- 15 mn à 30 °C
- montée en température de 10 °C/mn pendant 7 mn
- 15 mn à 100 °C

Les mélanges à analyser ont été stockés en ballons de 1 litre munis de septum, à une pression de 100 Torr et maintenus en température à l'aide d'un chauffe-ballon. On y prélève 1 cm<sup>3</sup> de gaz que l'on injecte immédiatement.

L'identification est obtenue par comparaison avec les données de la bibliothèque de spectres. Celle-ci a été vérifiée ultérieurement à partir de catalogues de spectres et par la méthode de renforcement des pics, pour les composés majoritaires identifiés sur Porapak Q.

### II.3.5 ANALYSES PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

La Résonance Paramagnétique Electronique ( RPE ), également appelée Electron Spin Resonance ( ESR ), est une technique spectroscopique d'absorption où une radiation micro-onde induit des transitions électroniques entre différents niveaux énergétiques ( électrons non appariés dans un champ magnétique ) [ 1 ].

Elle a déjà été utilisée avec succès dans l'étude de l'oxydation des hydrocarbures, notamment en URSS ( Laboratoire de Physique Chimie de l'Académie des Sciences - Erévan - Arménie ) [ 2 ] et en France ( Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion - Lille ) [ 3 ].

Deux types d'analyses peuvent être effectuées par RPE comme le montre le tableau de synthèse ci-dessous [ 4 ] :

- en phase solide : Les radicaux du type  $\text{HO}_2$ ,  $\text{DO}_2$ ,  $\text{RO}_2$  ou R sont piégés à l'extrémité d'un doigt froid dans une matrice généralement de  $\text{CO}_2$  sous basse pression.
- en phase gaz : Les espèces telles que O, H, OH,  $\text{O}_2$ , NO, Cl, ... , sont analysées directement en phase gaz sous très basse pression. La sensibilité est toutefois plus faible qu'en phase solide à cause d'une part, des destructions possibles aux parois, et d'autre part pour les espèces polyatomiques, à la détection plus difficile des transitions, l'énergie étant répartie sur de nombreuses raies, conduisant finalement à l'impossibilité de les détecter.

ESR	Gaseous reaction	Detection	Examples
Gas phase H, O, OH, X, $\text{O}_2$ , NO...	Low pressure $P < 10$ Torr	In situ	Fast flow systems Rarefied flames
50 ppm (0.1 Torr)	Normal pressure $10 \text{ Torr} < P < 1000 \text{ Torr}$	Probing + low pressure analysis	Flames Pyrolysis
Solid phase $\text{HO}_2$ , $\text{DO}_2$ , R, $\text{RO}_2$ ...	Low pressure $P < \text{a few Torr}$	Freezing on a cold finger	Photolysis Oxidation
0.1 ppm	Normal pressure $\text{a few Torr} < P < 1000 \text{ Torr}$	Probing + freez- ing on a cold finger	Oxidation Reactions includ- ing cool flames

Figure II.14 : Tableau de synthèse pour l'utilisation de la Résonance Paramagnétique Electronique dans l'étude des réactions en phase gaz [ 4 ].

### 1- RPE en phase solide

Le montage expérimental utilisé pour cette technique est schématisé en Figure II.15.

#### ◆ Le dispositif de piègeage

Il permet d'obtenir l'échantillon à analyser sous forme solide. Pour cela, les gaz prélevés par la sonde d'extraction sont dilués dans un flux de dioxyde de carbone, avant d'être congelés à l'extrémité d'un doigt froid refroidi par de l'azote liquide et situé au centre de la cavité RPE.

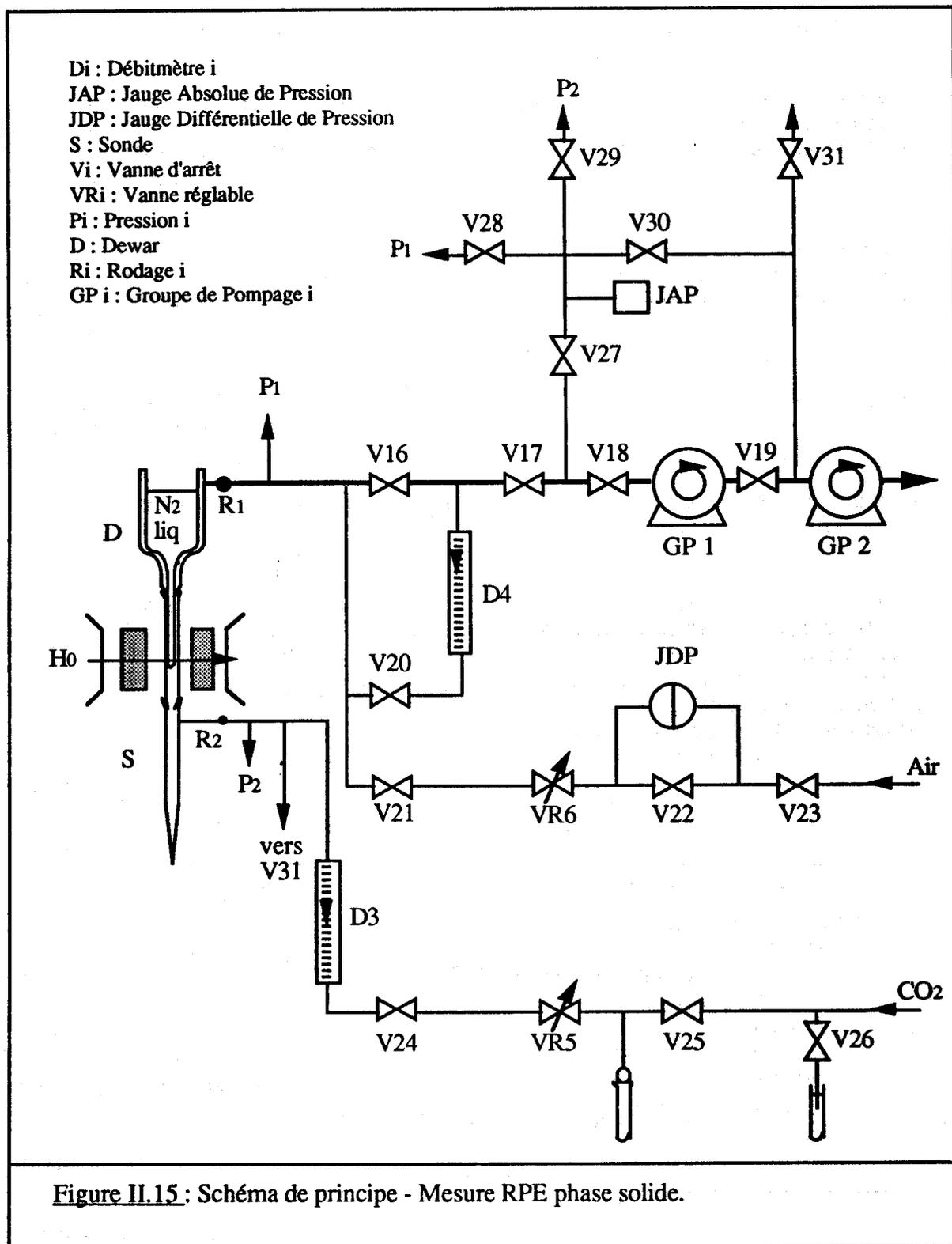
La réactivité des radicaux peroxy et hydroperoxy nécessite des conditions de prélèvement très strictes d'où :

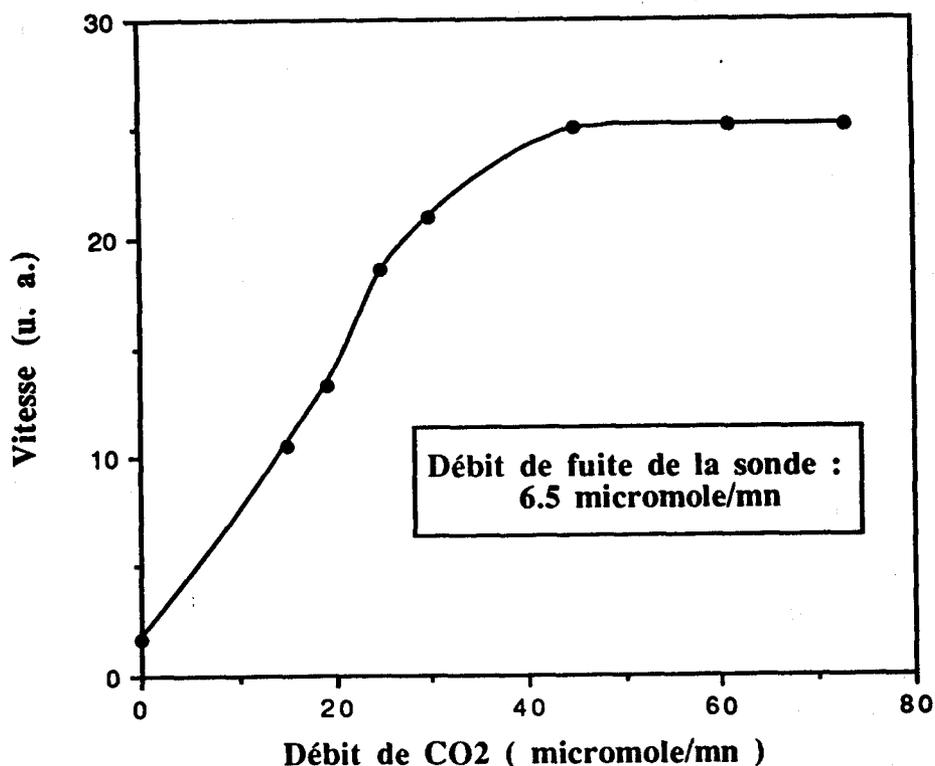
- importance de la pression dans la sonde, afin de limiter les recombinaisons ( radical - radical ou radical - molécule ) [ 5 ]. Cette pression doit donc être la plus faible possible [ 6 ].
- importance du recouvrement à l'acide borique pour éviter les destructions aux parois. Comme en polarographie, cette opération est effectuée méticuleusement avant chaque expérience [ 2 ] [ 7 ].
- importance du débit de  $\text{CO}_2$ . A 77 K, les gaz sont congelés à l'extrémité du doigt froid. Cependant, de précédents travaux ont montré que l'utilisation d'une matrice artificielle de  $\text{CO}_2$  améliorerait de manière très importante le coefficient de piègeage des radicaux [ 6 ].

Afin de déterminer le débit optimal dans nos conditions opératoires, nous avons suivi la vitesse d'accumulation des radicaux hydroperoxy en fonction du débit de  $\text{CO}_2$  ( cf Figure II. 16 ).

On remarque immédiatement que :

- pour avoir une réponse indépendante du débit de  $\text{CO}_2$ , il faut travailler avec un rapport  $\text{CO}_2$ /fuite supérieur à 8.
- dans ces conditions, le coefficient de piègeage est multiplié par 13.





**Figure II.16 :** Vitesse de piégeage des radicaux hydroperoxyde en fonction du débit de CO<sub>2</sub> ( débit de fuite de la sonde 6.5  $\mu$ mole/mn ).

◆ Le choix des paramètres spectroscopiques

Les études expérimentales ont été effectuées sur un appareil Brüker ESR 300.

Schématiquement, le dispositif comprend :

- une source de radiation micro-onde de fréquence constante et d'amplitude variable ( klystron ).
- un moyen d'appliquer cette puissance micro-onde à l'échantillon ( pont micro-onde ).
- une cavité résonnante rectangulaire double ( échantillon et référence ( "strong pitch" ) ).

- un champ magnétique homogène et stable pour lever la dégénérescence ( champ entre 500 et 10 000 G ).
- un champ magnétique alternatif surimposé au champ magnétique principal.
- un détecteur pour mesurer la puissance micro-onde absorbée.
- un enregistreur graphique X - Y et un micro-ordinateur de commande.

Expérimentalement, avant toutes études qualitative ou quantitative, il est nécessaire de se fixer certains paramètres spectroscopiques ( les valeurs suivantes se rapportent aux radicaux hydroperoxyde ).

- champ magnétique central :  $CF = 3413.8 \text{ G}$
- amplitude de balayage :  $CF \pm 85 \text{ G}$  ( étude qualitative ).
- fréquence micro-onde :  $\nu = 9.56 \text{ GHz}$
- puissance micro-onde :  $P = 10 \text{ mW}$

Cette valeur est déterminée en traçant l'aire sous le spectre en fonction de la racine carrée de la puissance micro-onde appliquée. La relation est tout d'abord linéaire puis un phénomène de saturation apparait progressivement. On choisit alors la puissance la plus élevée donnant une réponse linéaire ( cf Figure II.17 ).

- modulation d'amplitude :  $MA = 0.5 \text{ G}$  ( étude qualitative ).  
 $MA = 10.0 \text{ G}$  ( étude quantitative ).

Pour ce, on trace la hauteur ( h ) et la surface sous le spectre ( S ) en fonction de la modulation d'amplitude ( MA ).

$S = f ( MA )$  est linéaire.

$h = f ( MA )$  est tout d'abord linéaire puis s'infléchit.

On se fixe alors la modulation d'amplitude la plus élevée fournissant une réponse linéaire ( cf Figure II.18 ).

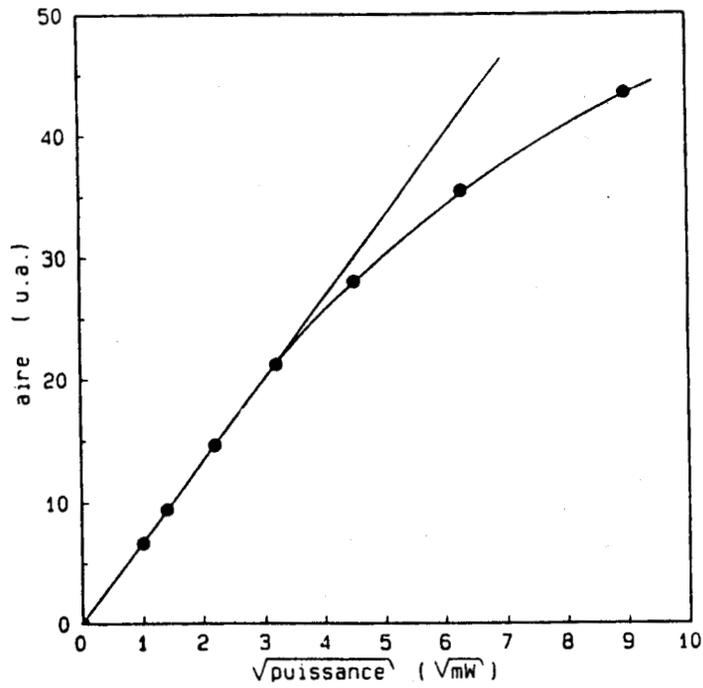


Figure II.17 : Détermination de la puissance micro-onde pour les radicaux hydroperoxye.

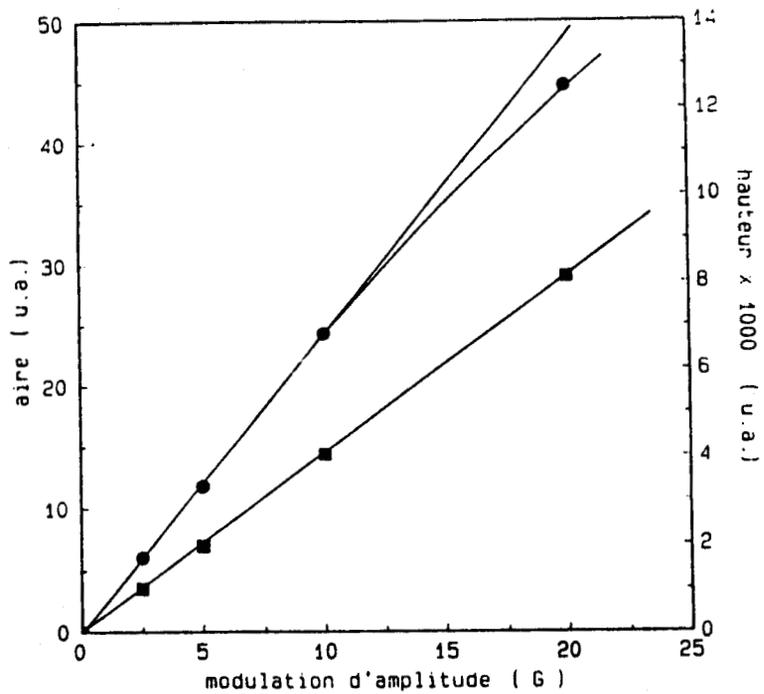
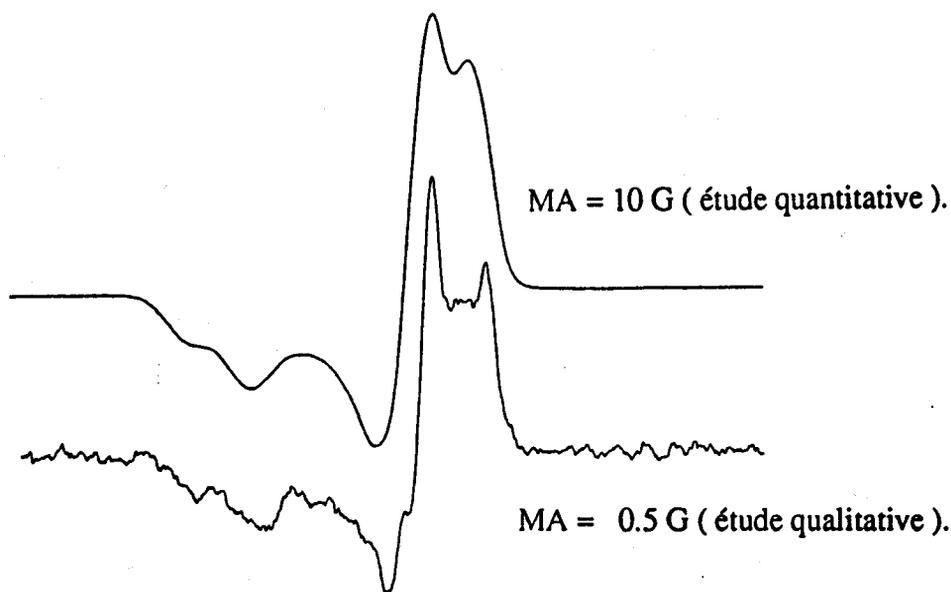


Figure II.18 : Détermination de la modulation d'amplitude pour les radicaux hydroperoxye ; ■ : aire sous le spectre, ● : hauteur du spectre.

Pour l'étude qualitative, le choix s'est porté sur des modulations d'amplitude faibles ( $MA = 0.5 \text{ G}$ ), compte tenu de la meilleure résolution, permettant ainsi l'identification des types de radicaux piégés ( $\text{HO}_2$ ,  $\text{RO}_2$ , ...). Par contre, pour l'étude quantitative, afin d'accroître le rapport signal/bruit, nous avons choisi une valeur de  $MA = 10 \text{ G}$ . Le spectre obtenu est alors déformé (cf Fig. II.19) mais l'aire sous la courbe d'absorption proportionnelle à la concentration de l'espèce paramagnétique variant linéairement avec l'amplitude de modulation (cf Figure II.18), nous pouvons plus facilement accéder à la mesure quantitative de la concentration des radicaux piégés.



**Figure II.19 :** Influence de la modulation d'amplitude sur la forme du spectre des radicaux hydroperoxyde.

#### ◆ L'étalonnage par la Di Phényl Picryl Hydrazyle (DPPH)

Afin de pouvoir déterminer les profils quantitatifs en radicaux, il est nécessaire de connaître le coefficient de réponse de l'appareil en utilisant de la 1,1-Di Phényl-2'-Picryl Hydrazyl.

Des quantités croissantes de DPPH (en solution dans du benzène) sont déposées à l'extrémité du doigt froid (entre 0 et 5 microlitres). Après évaporation du solvant, les spectres sont pris dans les mêmes conditions opératoires que lors de l'étude des radicaux (paramètres spectroscopiques et température).

Il est ainsi possible de tracer une droite d'étalonnage : Aire du spectre en fonction de la "concentration en spins".

On obtient alors qu' "une mole de spins" est égale à  $108 \cdot 10^6$  unités arbitraires.

#### ◆ Détermination de la fuite de la sonde

Dans l'étude par chromatographie, la connaissance du débit de fuite passant par la sonde n'était pas nécessaire car le volume de référence et la pression restaient constants pour l'ensemble des expériences.

Par contre, en Résonance Paramagnétique électronique, cette donnée devient indispensable pour passer d'un nombre de mole de radicaux, à une fraction molaire.

Un dispositif de mesure pour très faible débit a été construit au laboratoire. Il est représenté en Figure II.15.

Une première étape consiste à étalonner le débitmètre D4. Pour cela, le circuit de mesure est déconnecté du dewar au niveau du rodage R1 puis isolé. Les pompes 1 et 2 étant en fonctionnement, une fuite artificielle est créée en ouvrant les vannes V23, V22, VR6, V21, V20, V17, V18 et V19 ( les vannes V16, V27, V30 et V31 étant fermées ). La pression est mesurée en P1. Le débit de fuite est déterminé par la vanne VR6.

Quand le flux est stabilisé dans l'ensemble du système, la vanne V22 est fermée. Il est alors possible d'enregistrer la différence de pression en fonction du temps à partir de la Jauge Différentielle de Pression ( JDP ) et ainsi de pouvoir déterminer la pente de la droite (  $\Delta P / \Delta t$  ). En effectuant cette opération pour des valeurs de fuites différentes, on peut alors obtenir l'étalonnage du débitmètre D4 en  $\mu\text{mole} / \text{mn}$ .

Lors des mesures sur brûleur, R1 est connecté au dewar et la vanne V21 est fermée. Après chaque piègage, la matrice ayant fondue et le CO<sub>2</sub> étant coupé, la fuite est mesurée par lecture sur le débitmètre D4 ( V16 fermée et V20 ouverte ).

La nécessité de la déterminer en chaque point s'impose car elle varie en fonction de la position de la sonde ( c'est à dire en fonction de la température, de la vitesse des gaz, ... ).

#### ◆ Le protocole expérimental

La flamme étant allumée et stabilisée, la pression du compartiment sonde est vérifiée par une Jauge Absolue de Pression ( JAP ). Elle doit être alors de l'ordre de  $P_2 = 0.1 \text{ Torr}$  ( vannes V20, V21, V24, V27, V28 et V30 fermées, vannes V16, V17, V18, V19 et V29 ouvertes ).

Cette condition étant vérifiée, le dioxyde de carbone est introduit en continu dans le circuit sonde :

- évaluation de la pression nécessaire en sortie de bouteille ( très faible ) par barbotage dans de l'eau ( vanne V25 fermée et V26 ouverte ).

- injection dans le circuit ( vanne V26 fermée et V24, V25, VR5 ouvertes ). Le réglage du débit se fait par VR5 et est mesuré par le rotamètre D3. La pression dans la sonde est alors d'environ  $P_2 = 0.2$  Torr.

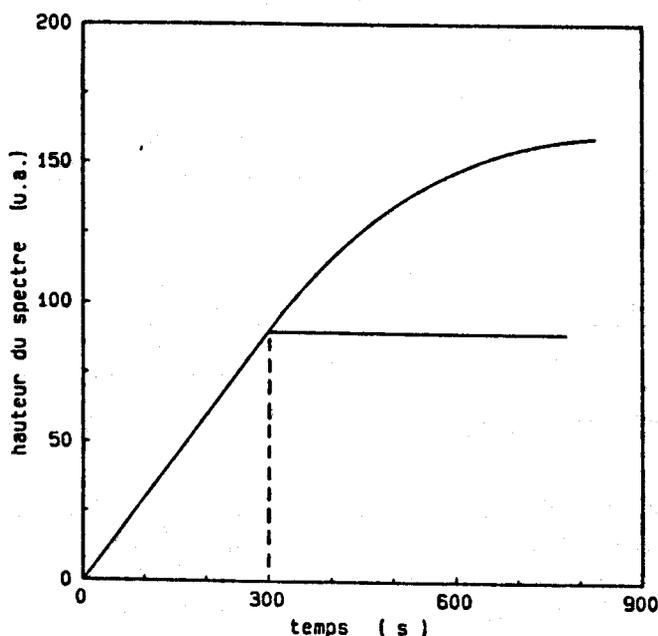
Sans azote liquide dans le dewar, la ligne de base est contrôlée pour les deux cavités.

Dans la cavité de référence, on place le " strong pitch " qui permet la détermination précise du champ central, ceci en présence d'azote liquide dans le dewar.

Après évaporation de l'azote, on passe sur la cavité de mesure contenant le doigt froid. Dès que l'on verse à nouveau l'azote, les gaz sont piégés à son extrémité et le signal RPE est proportionnel au nombre de radicaux. Puis, pour des temps de piègage élevés, un phénomène de saturation apparait et l'on tend vers une asymptote.

La figure II.20 présente la courbe de vitesse de piègage des radicaux.

En pratique, on se place à champ fixe ( déterminé par le " strong pitch " ), et l'on suit l'évolution de la hauteur du spectre en fonction du temps ( puissance micro-onde : 10 mW, modulation d'amplitude : 10 G ).



**Figure II.20 :** Vitesse de piègage des radicaux.

Dans notre étude, le temps de piègage a été fixé à 300 secondes. La droite correspondant à la vitesse d'accumulation est alors stockée en mémoire et le piègage est stoppé par ouverture de la vanne V31 et fermeture de V16 et V24.

Le spectre à  $t = 300$  s est enregistré sur 0.5 G (étude qualitative) et sur 10 G (étude quantitative). Ces données sont également stockées sur le disque dur du spectromètre pour traitement ultérieur.

Après évacuation de l'azote liquide du dewar par évaporation, la vanne V16 est ouverte et V31 est fermée. La fonte de la matrice (extrémité du doigt froid) est alors suivie par variation de la pression P2. Quand celle-ci est redevenue stable à 0.1 Torr, l'anhydride carbonique est de nouveau injectée dans le circuit pour le piègage suivant.

#### ◆ Calcul des fractions molaires en radicaux

Pour chaque position  $z$  dans la flamme, la pente  $a(z)$  de la droite d'accumulation est obtenue par régression linéaire. Cette valeur est normalisée par la formule suivante :

$$dh(z) / dt = [ a(z) ] / [ RG \cdot P^{0.5} \cdot MA ]$$

avec RG : gain

P : Puissance micro-onde,  $P = 10$  mW

MA : modulation d'amplitude,  $MA = 10$  G

L'aire des spectres relevés après 300 s est obtenue par une méthode de double intégration numérique de la dérivée première d'absorption, après correction de la ligne de base. La hauteur des spectres est mesurée à la fréquence du strong-pitch .

On détermine alors pour chaque spectre, le rapport aire normalisé  $A(z)$  / hauteur normalisée  $h(z)$ , permettant de définir un facteur de forme  $f(z)$  :

$$f(z) = A(z) / h(z)$$

Nous calculons ensuite un facteur de forme  $f$  moyenné sur tous les spectres.

La vitesse d'augmentation de l'aire ( en unité d'amplitude par ms ) est égale à :

$$dA(z) / dt = f \cdot dh(z) / dt$$

La vitesse d'accumulation des radicaux  $n(z)$  est alors de :

$$dn(z) / dt = 1/a \cdot dA(z) / dt$$

avec  $a$  : aire standard pour une mole de spins, calculée à partir des mesures de DPPH ;  $a = 108 \cdot 10^6$  ua / mole.

La fraction molaire  $\chi$  est enfin obtenue en divisant la vitesse d'accumulation des radicaux par le débit molaire total  $n$  ( obtenu par la mesure de la fuite ) :

$$\chi(z) = [ dn(z) / dt ] / [ dn / dt ]$$

## 2 - RPE en phase gaz

Le dispositif utilisé est basé, comme en phase solide, sur l'étude des espèces paramagnétiques directement introduites au centre de la cavité résonnante par une micro-fuite.

Pour les radicaux peroxy, il était nécessaire de travailler en statique ( piègeage sur doigt froid ). Par contre, l'étude de  $O_2$ , O et H peut se faire en dynamique, le flux de gaz prélevé ne faisant que passer en continu dans la cavité.

### ◆ Dispositif pour l'étude de O et H

La figure II.21 présente le dispositif expérimental ( lors de la détermination des conditions paramétriques pour O et H ).

Le dewar avec le doigt froid a été remplacé par un tube en quartz, connecté directement sur le circuit de pompage.

Afin de déterminer plus facilement les conditions optimales d'étude, des radicaux O et H ont été créés artificiellement par décharges micro-onde dans de la vapeur d'eau. Il a ainsi été plus aisé d'identifier la valeur du champ pour chaque type de radical.

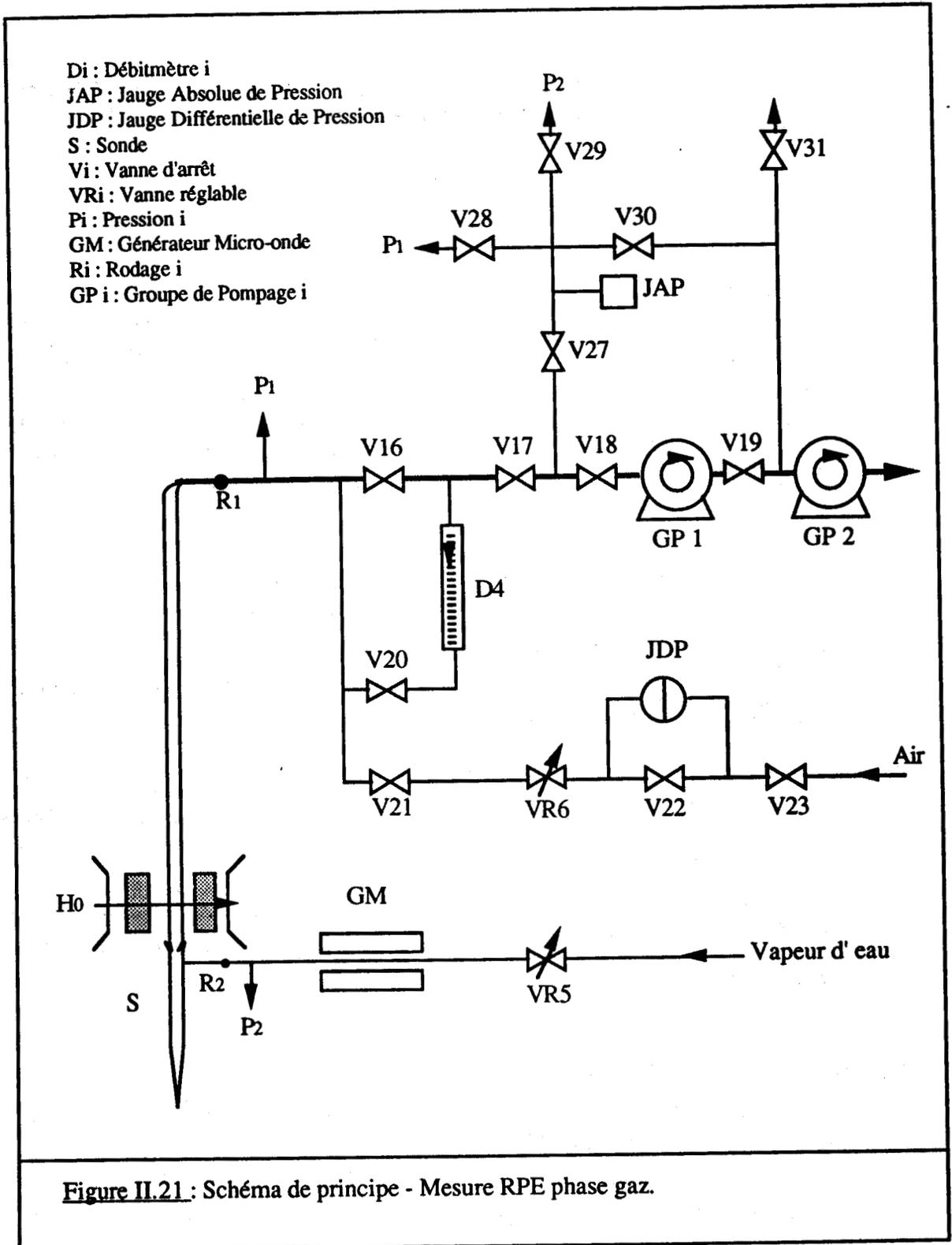
Toutefois, lors de l'étude sur des flammes en deux stades, il n'a pas été possible de mettre en évidence les atomes O et H, compte tenu de leur fraction molaire très faible (  $< 5 \cdot 10^{-5}$ , limite de détection de l'appareil dans nos conditions opératoires ).

### ◆ Dispositif pour l'étude de $O_2$

En complément de l'étude chromatographique, le profil de l'oxygène a également été déterminé par RPE.

Les études préliminaires ont été faites par passage d'un flux d'air dans la sonde. Le calibrage a été défini par cette méthode ( 21 % d'oxygène dans l'air ).

Le spectre de l'oxygène étant relativement complexe, nous avons travaillé sur la raie  $K = 1, J = 2, M = 1 \rightarrow 2$ , qui est une des plus intenses [ 8 ].



### II.3.6 ANALYSES PAR POLAROGRAPHIE

La méthode que nous avons utilisée dérive de celles de MacNevin [ 1 ] et Sandler [ 2 ].

Le dispositif expérimental de piègeage est identique à celui employé pour les études RPE en phase solide. Les échantillons sont prélevés du milieu réactionnel par une micro-sonde recouverte intérieurement à l'acide borique et piégés sur doigt froid en présence de  $\text{CO}_2$ .

Pour effectuer l'analyse polarographique, il est par contre nécessaire de démonter le dewar, de vider l'azote liquide et de faire fondre la matrice dans  $25 \text{ cm}^3$  d'eau distillée ( solution mère ).

En milieu acide ou neutre, en prenant comme électrolyte support  $\text{LiCl}$  0.5 M, on dose de préférence le peroxyde d'hydrogène et les peroxydes organiques.

En milieu basique, avec  $\text{LiOH}$  0.5 M comme support électrolytique, on dose généralement les aldéhydes.

Dans une première étape, pour l'identification des composés, il a été employé une sonde de diamètre relativement important ( de l'ordre de  $20 \mu\text{m}$  ) afin de piéger des quantités suffisantes de produits.

Dans une deuxième étape, une sonde de débit beaucoup plus faible a été nécessaire pour obtenir un piègeage linéaire en fonction du temps ( débit de fuite de  $0.6 \mu\text{mole} / \text{s}$  à 1.8 bar ; temps de piègeage de 15 mn ).

Le mode opératoire des mesures quantitatives a alors été le suivant :

- ajout de  $2.5 \text{ cm}^3$  de  $\text{LiCl}$  0.5 M ( ou  $\text{LiOH}$  0.5 M ) à  $10 \text{ cm}^3$  de la solution mère.
- dégazage par barbottage d'azote gazeux pendant 15 mn.
- analyse au moyen d'un polarographe Radiometer PO4 à électrode à goutte de mercure reliée à une électrode au calomel saturé.

Comme pour la RPE, le débit total de fuite est mesuré avec soin pour chaque position de la sonde, ceci afin de travailler ultérieurement en fraction molaire.

Pour chaque échantillon, une analyse est faite dans  $\text{LiOH}$  et  $\text{LiCl}$ , et une moyenne pondérée est retenue.

A partir d'étalonnages préalables, nous avons obtenu l'équivalence :

$$1 \mu\text{A} = 0.101 \text{ mM d'H}_2\text{O}_2.$$

### II.3.7 ANALYSES PAR COLORIMETRIE

Dans l'étude des flammes avec additif, aucune des techniques utilisées précédemment ne permettait de mettre en évidence la N-méthylaniline.

Le choix de la colorimétrie comme méthode d'analyse s'est imposé compte tenu de sa sensibilité et de sa simplicité de mise en œuvre [ 1 ].

Elle nous a permis d'une part, de vérifier que la NMA arrivait correctement au niveau du brûleur sans être dégradée par la température élevée de l'injecteur, et d'autre part, de suivre son évolution dans la flamme.

Etant donnée la quantité très faible de NMA injectée ( 0.3 % en mole par rapport au butane ), une sonde de diamètre très important a été nécessaire ( environ 3 mm ). Le piègeage s'est fait dans un tube en U refroidi par un mélange méthanol - azote liquide à -130 °C. Le temps de piègeage a été fixé à 20 mn. La pression dans la sonde était de l'ordre de 0.4 Torr.

Le piège, réchauffé à température ambiante, est ensuite rincé par 5 ml d'acide sulfurique 0.1 M puis par 5 ml de soude 0.1 M. Au 10 ml ainsi obtenu, on ajoute 2 ml d'hypochlorite de calcium fraîchement préparé. La solution jaunit progressivement et le spectre est pris après 15 mn à 440 nm.

La concentration en NMA est déterminée à partir d'une droite d'étalonnage.

Pour chaque point, 2 standards sont préparés et analysés avec l'échantillon pour contrôler une possible instabilité des solutions en fonction du temps.

## II.4 ETUDES PHENOMENOLOGIQUES DES FLAMMES

Ce paragraphe présente les données expérimentales préliminaires qui ont conduit au choix définitif des différents paramètres.

De plus, un certain nombre de graphiques issus de la littérature illustrent la difficulté et la complexité de l'étude des flammes en deux stades.

### II.4.1 LES DIFFERENTS PARAMETRES

Schématiquement, l'espace de travail peut être visualisé comme suit :

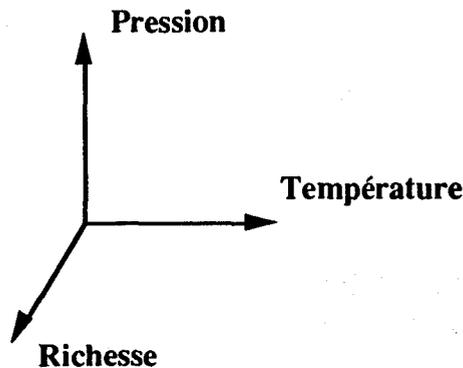


Figure II.22 : Représentation de l'espace de travail.

Ainsi, pour des coordonnées ( pression - température - richesse ) déterminées, la flamme peut présenter des aspects totalement différents comme nous allons le voir.

La figure II.23 ci-après résume les différents paramètres expérimentaux utilisés au cours de cette étude.

	Contrôle des débits	oxygène butane azote	<b>RICHESSSE</b>
<b>Brûleur</b>	Contrôle de la pression		<b>PRESSION</b>
	Contrôle de la température	centrale latérale enceinte canalisation	<b>TEMPERATURE</b>

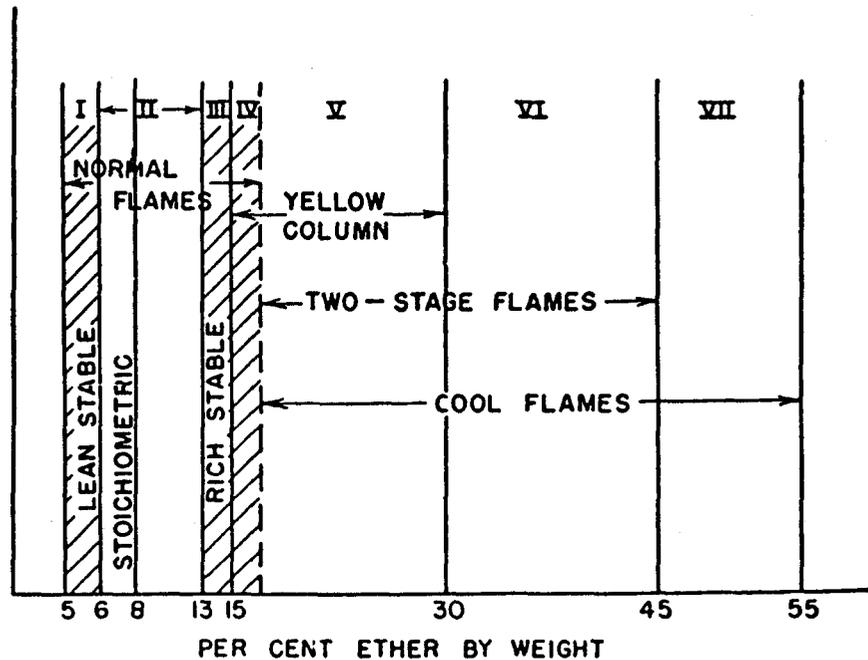
Figure II.23 : Paramètres expérimentaux d'étude.

◆ Influence de la richesse  $\Phi$

C'est le paramètre le plus simple d'emploi car dans les conditions normales (  $P = 1 \text{ atm.}$  et  $T = 300 \text{ K}$  ), il permet à lui seul l'obtention de l'ensemble des différents types de flammes pour un hydrocarbure comme l'éther diéthylique ( ce qui explique les si nombreuses études effectuées avec ce système ! ).

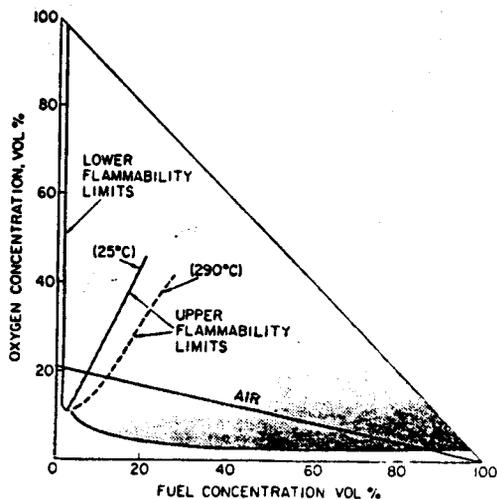
Pour se fixer les idées, la figure II.24 offre un aperçu de ces différentes possibilités pour l'éther diéthylique, mais ceci est également vrai pour le butane.

Une présentation détaillée en sera faite dans la section II.4 .2.

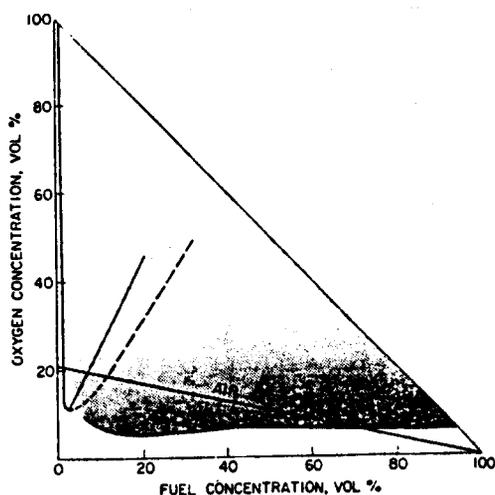


**Figure II.24 :** Différents types de flammes en fonction du pourcentage d'éther diéthylique ( en poids )  $P = 1 \text{ atm.}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $\Phi = \text{variable}$ , d'après Agnew [ 1 ].

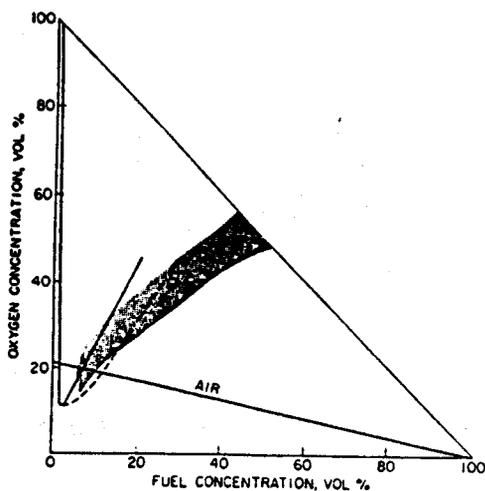
Une présentation différente est également possible en traçant les domaines d'existence en fonction du pourcentage d'hydrocarbure et d'oxygène. Les données présentées en Figure II.25 sont les seules disponibles pour le butane et ont été obtenues en réacteur tube vertical par Williams et Sheinson [ 2 ].



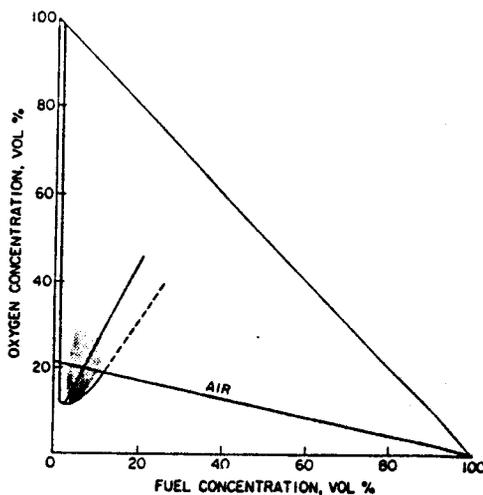
Flamme froide



Flamme bleue



Flamme jaune



Flamme verte

Figure II.25 : Domaines d'existence des différents types de flamme pour le butane,  $P = 1 \text{ atm.}$ ,  $T = \text{variable}$ ,  $\Phi = \text{variable}$ ; les limites d'inflammabilité sont également données à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  ( — ) et à  $290 \text{ }^\circ\text{C}$  ( ---- ); d'après Williams et Sheinson [ 2 ].

◆ Influence de la température T

Si l'obtention de flammes en deux stades pour l'éther et l'acétaldéhyde ne pose pas de problème à température ambiante, la situation est très différente pour les autres hydrocarbures. Ils doivent en effet être préchauffés, parfois de manière importante, pour pouvoir présenter les phénomènes d'auto-inflammation ( flamme froide ou flamme normale selon les conditions opératoires ). La figure II.26 illustre cette difficulté pour les principaux alcanes. On comprend alors pourquoi les études sur le butane ( et plus globalement sur les alcanes ) sont restées si rares.

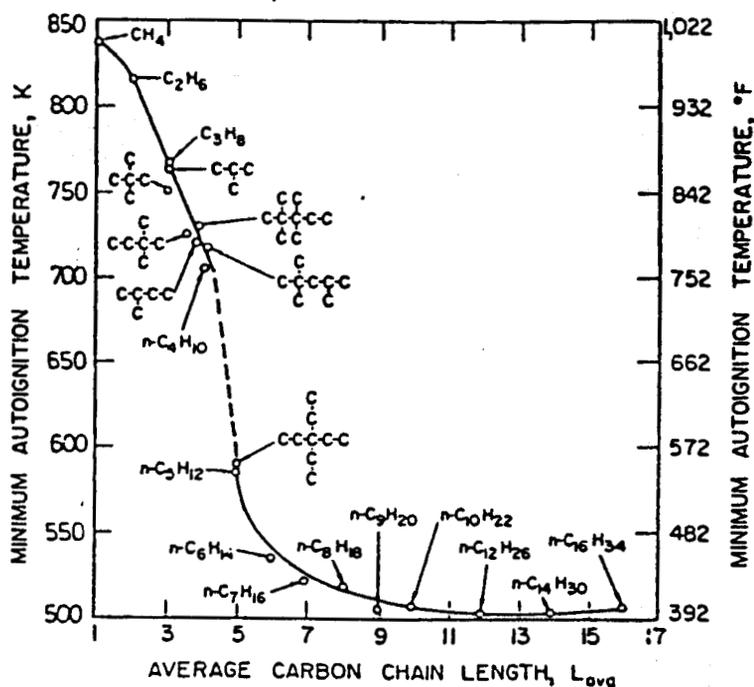


Figure II.26: Influence de la longueur de la chaîne hydrocarbonée et de la structure de la molécule sur la température d'auto-inflammation. D'après Kuhta [ 3 ].

◆ Influence de la pression P

C'est en pratique la dimension qui a été la moins utilisée et la moins étudiée.

Seules deux équipes ont travaillé à des pressions autres que la pression atmosphérique ( Vovelle et Delbourgo à Orléans, entre 350 et 760 Torr [ 4 ], Carlier et Sochet à Lille, à 684 Torr [ 5 ] ).

Elles ont donc toutes les deux stabilisé des flammes d'éther diéthylique en dessous de une atmosphère sur brûleur à flamme plate. Dans ces conditions, les fronts de flammes sont élargis, favorisant l'étude spatiale des espèces chimiques.

La figure II.27 présente les différentes flammes obtenues dans le plan Richesse - Pression [ 4 ].

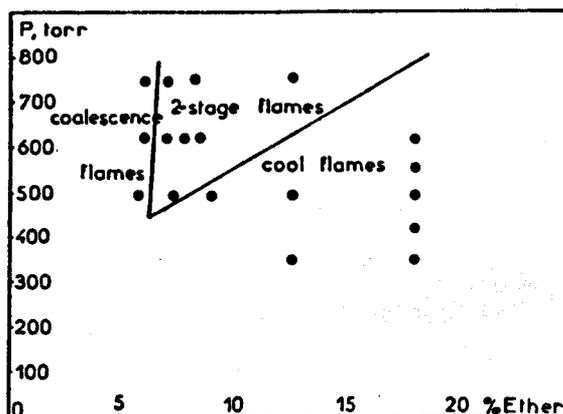


Figure II.27 : Stabilité des différents types de flammes d'éther diéthylique, d'après Vovelle et Delbourgo [ 4 ].

Par contre, aucune étude effectuée au dessus de la pression atmosphérique n'a été publiée.

Les avantages sont pourtant de deux ordres :

- le fait de travailler sous pression favorise l'auto-inflammation et la stabilisation des flammes, imposant un chauffage moins sévère.
- dans l'optique d'une meilleure compréhension du phénomène de cliquetis, il est souhaitable de se rapprocher des conditions réelles d'apparition, qui se trouvent être fortement dépendantes de la pression.

C'est d'ailleurs l'orientation qui est également prise pour les réacteurs à écoulement ( Dryer à l'université de Princeton [ 6 ], Cernansky à l'université de Drexel [ 7 ], Litzinger à Pennsylvania State University ) où la plage d'étude est maintenant comprise entre 1 et 15 atmosphères.

## II.4.2 DESCRIPTION DES FLAMMES

Dans ce paragraphe, nous allons discuter des différents types de flammes obtenues expérimentalement sur le brûleur, avec cependant une extension aux flammes vertes ( que nous n'avons pas cherché à observer ).

Les figures II.24 et II.25 synthétisent d'une manière claire les caractéristiques générales applicables à l'ensemble des hydrocarbures pouvant être stabilisés en plusieurs stades.

### ◆ La flamme froide ( FF )

Dans nos conditions, nous l'obtenons par simple élévation de la pression dans le réacteur. Vers 1.3 bar, il y a auto-inflammation juste sous la grille. La flamme se caractérise alors par une très faible émission bleuâtre, nécessitant une accoutumance de 10 à 15 minutes dans l'obscurité totale.

Pour comparaison, les flammes froides de pentane ou d'éther diéthylique sont beaucoup plus intenses que celles de butane.

La photographie II.28 représente une flamme froide seule à 1.4 bar.

Afin de garantir une meilleure stabilité lors des analyses, la flamme a été maintenue dans ces conditions, c'est à dire accrochée au bord du brûleur.

Toutefois, par augmentation de la température latérale, il est possible d'obtenir une flamme froide se présentant sous forme d'un disque plat, stabilisé entre le poreux et la grille.

### ◆ La flamme de deuxième stade ( F2S ) ou flamme bleue

A partir d'une flamme froide, elle peut s'obtenir, soit par élévation de la pression, soit par diminution de la richesse ( cf Figures II.24 et II.27 ).

Dans les deux cas de figure, la flamme froide se rapproche lentement du brûleur et la flamme de deuxième stade apparaît alors sous la grille.

Egalement de couleur bleue, mais beaucoup plus intense que celle de la flamme froide, elle est aussi plus énergétique, ce qui lui permet de porter à incandescence la grille stabilisatrice.

Comme on peut le voir sur la photographie II.29, les deux flammes sont séparées par une zone sombre d'environ 10 mm ( mais variable en fonction des conditions opératoires ). Les fronts de flamme sont alors plans et parallèles, pour la région correspondant globalement à la surface du poreux, preuve que l'écoulement peut être considéré comme quasi unidimensionnel.



Figure II.28 : Flamme froide seule : P = 1.4 bar.



Figure II.29 : Flamme en deux stades avec la sonde de prélèvement : P = 1.8 bar.

◆ La flamme de coalescence ( FC ) ou flamme jaune

Si dans les conditions d'étude de la flamme en deux stades, on diminue encore la richesse, il y a apparition d'une lueur jaunâtre entre la flamme bleue et la grille. En accentuant le phénomène, on obtient alors une colonne jaune extrêmement lumineuse, rendant à peine visible la flamme froide et la flamme de deuxième stade, plaquées contre le poreux.

La quantité de suie produite est très importante.

Ce type de flamme n'a fait l'objet d'aucune analyse lors de ce travail.

◆ La flamme de transition ( FT ) ou flamme verte

Seuls Williams et Sheinson ont caractérisé ce type de flamme, qu'ils ont observé pour l'acétaldéhyde [ 1 ][ 2 ], l'éther diéthylique [ 1 ][ 2 ] et le butane [ 3 ].

Elle se présente après une flamme froide et diffère d'une flamme de deuxième stade bleue par :

- la couleur verte, attribuée à l'émission des radicaux  $C_2$  [ 1 ].
- la formation d'ions, bien que la température soit comparable à celle des flammes bleues [ 2 ].
- une vitesse de propagation élevée [ 3 ].

Compte tenu du domaine d'existence relativement réduit, elles sont sensibles à toutes modifications du système et peuvent, soit se transformer en flamme bleue, soit conduire à une flamme normale ( d'où son nom de flamme de transition ).

### II.4.3 INFLUENCE DE QUELQUES PARAMETRES SUR LA POSITION DES FLAMMES

Afin de définir les conditions exactes d'étude, nous avons suivi l'évolution de la position des fronts de flamme en fonction :

- de la pression.
- de la richesse
- de la dilution par l'azote

#### ◆ Influence de la pression

Nous avons fait varier la pression dans l'enceinte du brûleur entre 0.1 et 2 bar absolu, pour une richesse de 6.5.

En pratique, une flamme est stabilisée quand sa période d'induction ( $\tau_1$  pour la flamme froide,  $\tau_2$  pour la flamme bleue ) est atteinte en dessous de la grille stabilisatrice.

L'augmentation de la pression a donc pour effet de diminuer ces périodes.

Soit  $\tau_0$  le temps nécessaire à une molécule pour parcourir la distance poreux - grille à une pression P donnée.

$\tau_1$  la période d'induction de la flamme froide à la pression P.

$\tau_2$  la période d'induction de la flamme de deuxième stade à la pression P.

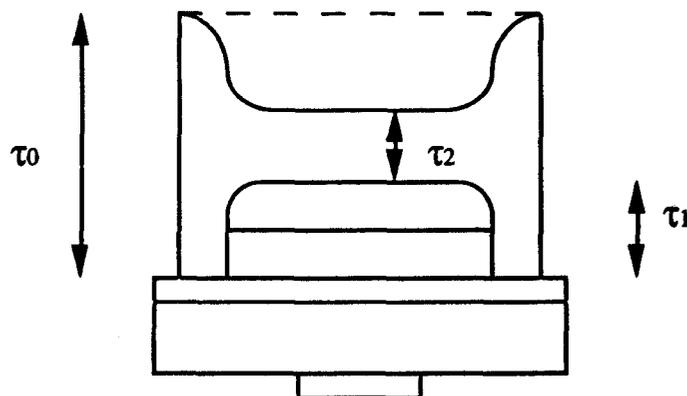
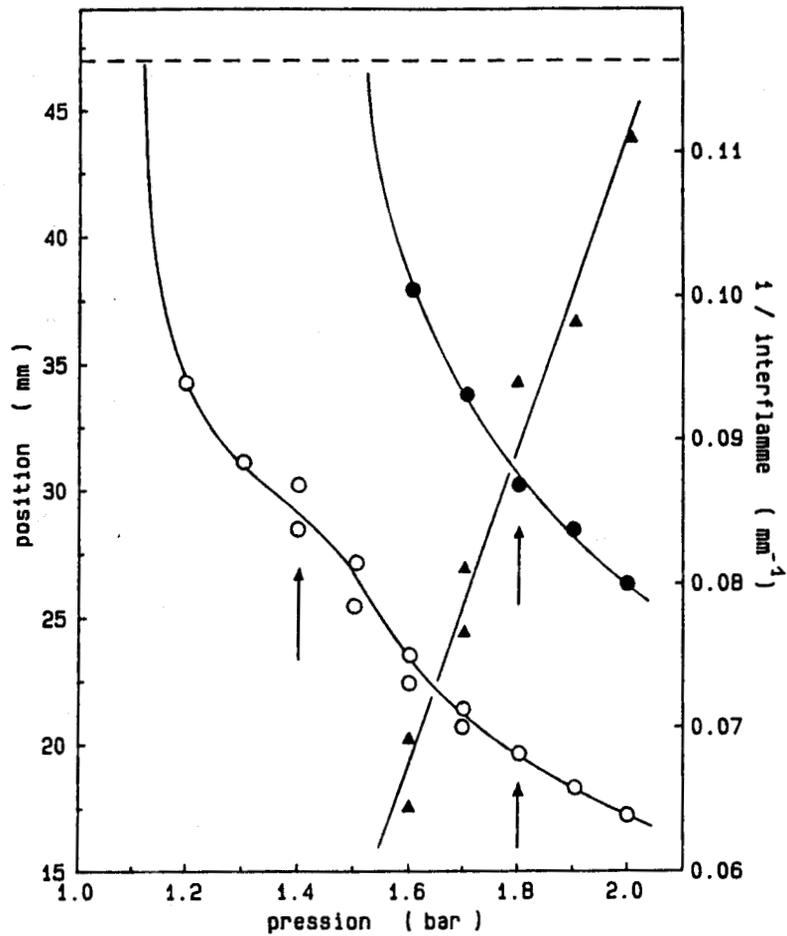


Figure II.30 : Représentation schématique d'une flamme en deux stades.

si  $\tau_1 + \tau_2 < \tau_0$  alors FF + F2S.  
 $\tau_1 < \tau_0$  alors FF seule.  
 $\tau_1 > \tau_0$  alors pas de flamme stabilisée.

La figure II.31 présente la position des fronts de flamme en fonction de la pression.



**Figure II.31** : Influence de la pression sur la position des fronts de flamme (richesse de 6.5).

- : flamme froide
- : flamme bleue
- ▲ : 1 / Interflamme

On peut voir que dans ces conditions de richesse, si :

$P < 1.125$  bar -----> pas de stabilisation de flamme.

$1.125 < P < 1.525$  bar -----> flamme froide seule.

$P > 1.525$  bar -----> flamme froide + flamme bleue.

Si l'on trace  $1 / \text{Interflamme}$  en fonction de  $P$ , on obtient alors la relation :

$$1 / \text{Interflamme} = 0.11 P - 0.109$$

avec l'interflamme en mm et la pression en bar.

Comme l'interflamme représente en fait la période d'induction de la flamme de deuxième stade ( $\tau_2$ ), toute augmentation de la pression a donc pour conséquence de la réduire de manière linéaire ( pour  $1.525 < P$  ( bar )  $< 2.00$  ).

Si ce type de relation est également vrai à plus haute pression, les conséquences pour la compréhension du phénomène de cliquetis sont importantes.

◆ Influence de la richesse

L'influence de la richesse a été étudiée à 1.4 bar ( flamme froide seule ) et à 1.8 bar ( flamme en deux stades ).

Le débit total a été maintenu constant à 390 l/h ( mesuré à 25 °C ).

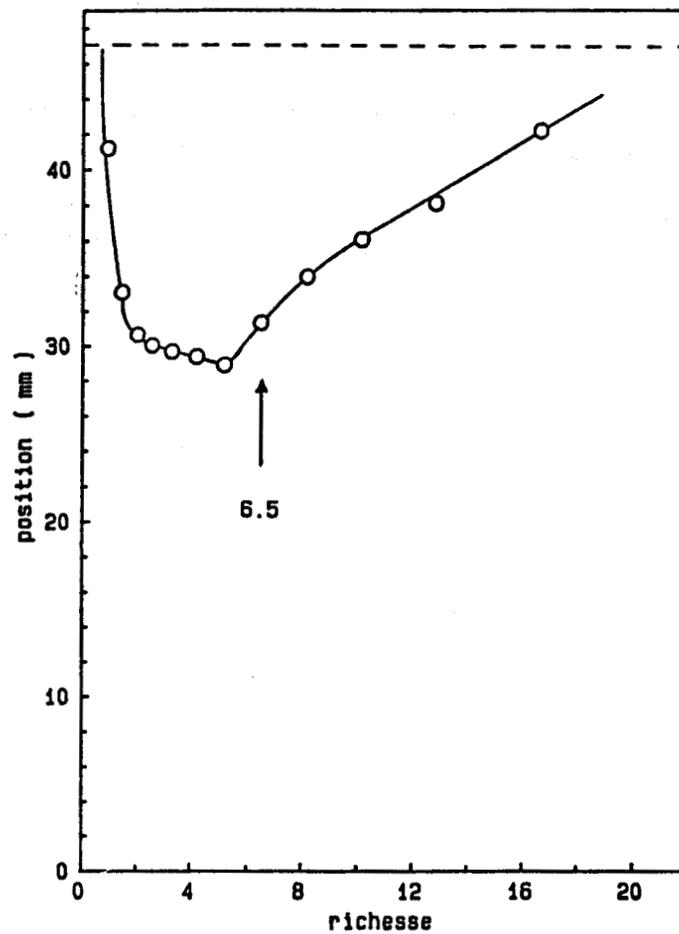
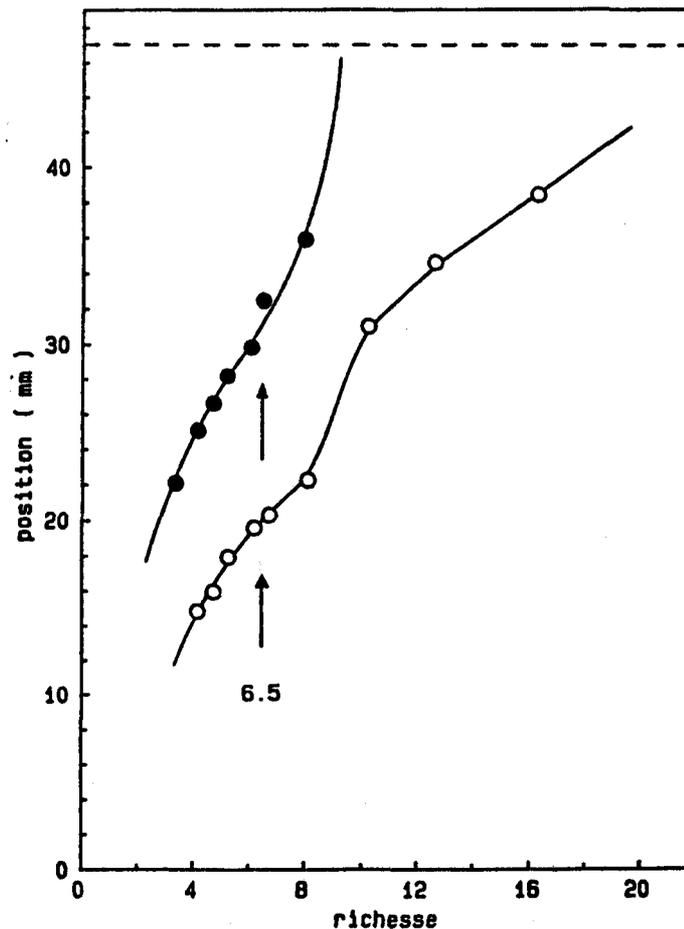


Figure II.32 : Position de la flamme froide ( O ) en fonction de la richesse à P = 1.4 bar.

Schématiquement, trois zones peuvent être définies :

- $\Phi < 2$  : La période d'induction est extrêmement sensible au facteur richesse. Une diminution de  $\Phi$  la retarde de manière importante ( i. e. : la flamme froide se rapproche de la grille avant de la traverser et de disparaître ).
- $2 < \Phi < 6$  : Dans ce domaine, la période d'induction est au contraire pratiquement insensible et la flamme est stabilisée à environ 30 mm du poreux.
- $\Phi > 6$  : Enfin, pour des richesses élevées, la période d'induction semble linéairement retardée et la flamme se rapproche de la grille.

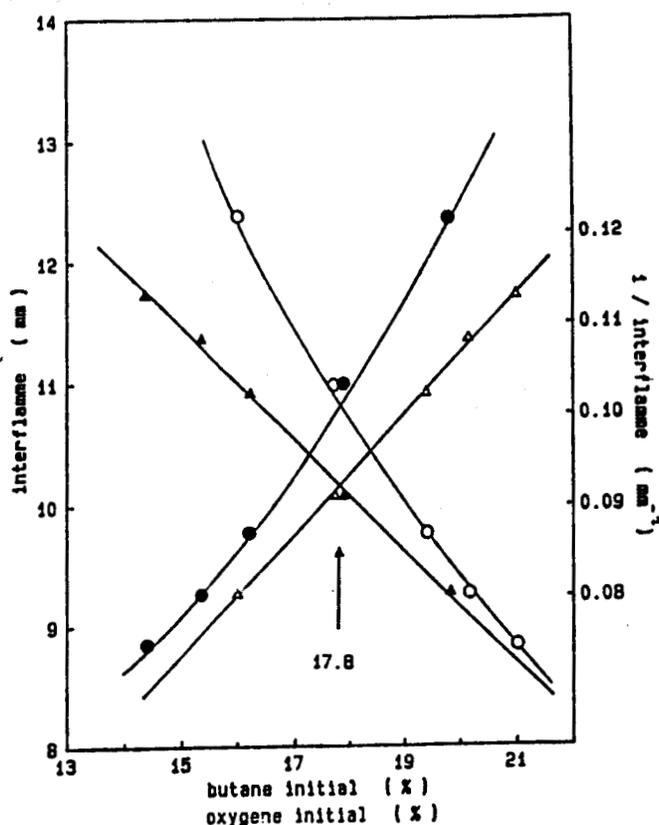


**Figure II.33 :** Positions de la flamme froide (○) et de la flamme bleue (●) en fonction de la richesse à  $P = 1.8$  bar.

A  $P = 1.8$  bar, la situation est totalement différente :

- Tout d'abord, la flamme n'est en deux stades que pour une richesse inférieure à 9.
- Le deuxième stade est fortement dépendant de la richesse.
- Son apparition réchauffe l'ensemble du système, d'où une légère diminution de la période d'induction de la flamme froide.
- Pour une richesse inférieure à environ 5, premiers signes de la flamme jaune ( troisième stade ) entre la flamme bleue et la grille. L'accentuation du phénomène conduit à une flamme extrêmement lumineuse , générant une grande quantité de suie.

La figure II.34 présente l'influence du pourcentage d'oxygène et de butane sur l'importance de l'interflamme ( donc sur la période d'induction du deuxième stade ).

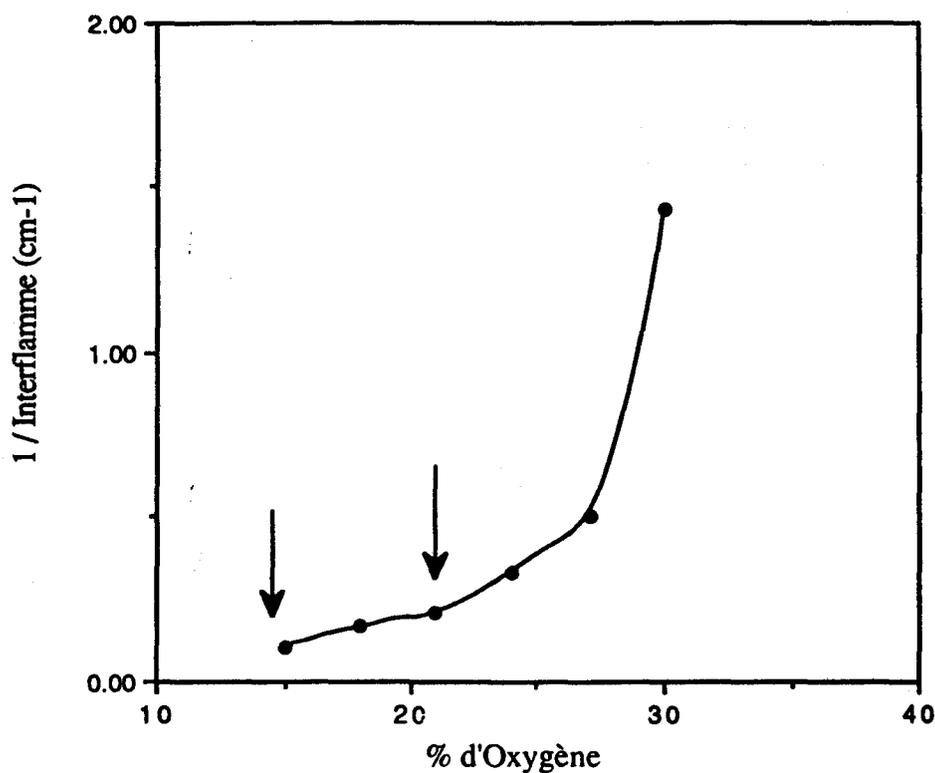


**Figure II.34 :** Influence du pourcentage d'oxygène et de butane sur une flamme en deux stades ( $P = 1.8$  bar).

- : Interflamme en fonction du % de butane
- ▲ : 1 / Interflamme en fonction du % de butane
- : Interflamme en fonction du % d'oxygène
- △ : 1 / Interflamme en fonction du % d'oxygène

On remarque donc que, pour le domaine de richesse étudié ( $4 < \Phi < 8$ ), la relation entre  $1 / \text{Interflamme}$  et le pourcentage de butane ( ou d'oxygène ) est linéaire. Ceci peut être comparé aux résultats de Bardwell qui a trouvé une relation similaire pour les périodes d'induction de flammes froides de butane en réacteur statique ( bien que la pression initiale n'ait pas été maintenue constante ) [ 1 ].

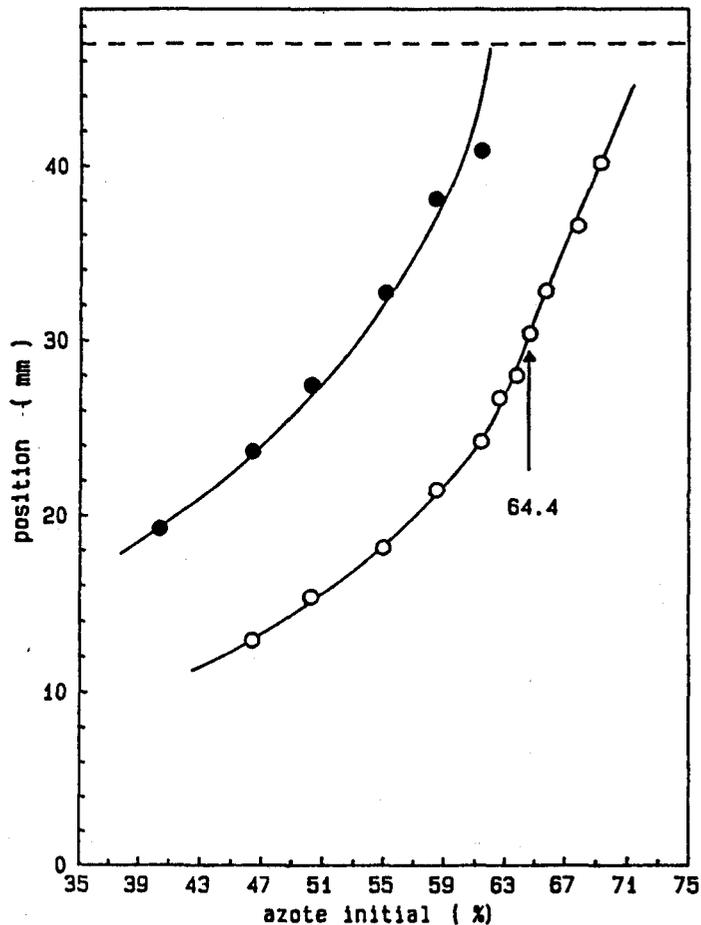
Toutefois l'étude des résultats de Williams et coll. [ 2 ] montrent que cette relation n'est exacte que sur une plage limitée et que la courbe réelle à l'allure ci-dessous ( cf Figure II.35 ).



**Figure II.35 :** Influence du pourcentage d'oxygène sur l'interflamme. D'après Williams et coll. [ 2 ] ( Flamme en deux stades de 2-méthylpentane ). Les deux flèches représentent le domaine d'étude de la Figure II. 34.

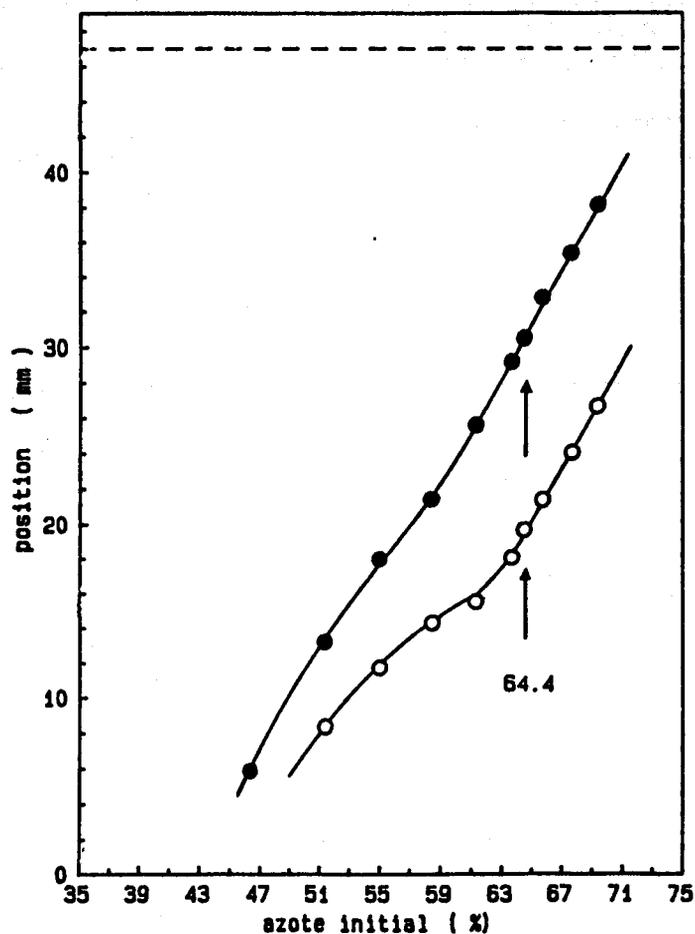
◆ Influence de la dilution par l'azote

Un moyen simple pour modifier la position des flammes consiste à faire varier le débit d'azote. Comme le but de cette expérience était de déterminer les meilleures conditions opératoires et non pas de faire une étude détaillée de la dilution, le débit total n'a pas été maintenu constant ( d'où conséquence sur la vitesse initiale des gaz et sur la richesse ! ).



**Figure II.36 :** Influence de la dilution par l'azote à  $P = 1.4$  bar - position de la flamme froide ( O ), de la flamme bleue ( ● ).

On voit ici que l'influence de l'azote est identique sur les deux flammes, et que, tout naturellement une augmentation du débit repousse les flammes vers la grille ( vitesse des gaz plus élevée , refroidissement, dilution, ... ). On peut noter que pour un pourcentage d'azote inférieur à 62%, la flamme est en deux stades à une pression de 1.4 bar ( pression escomptée pour l'étude en un stade ).



**Figure II.37** : Influence de la dilution par l'azote à  $P = 1.8$  bar - position de la flamme froide (○), de la flamme bleue (●).

A  $P = 1.8$  bar, on retrouve le même comportement qu'à 1.4 bar, avec toutefois une modification des positions quasi linéaire en fonction du débit d'azote.

#### II.4.4 CHOIX DES CONDITIONS D'ETUDE

A partir de l'ensemble des données précédentes, il fallait donc déterminer les conditions opératoires permettant l'étude de la flamme froide et de la flamme en deux stades.

Un des points importants à prendre en compte était que ces deux études devaient être effectuées dans les conditions expérimentales les plus proches, afin de faciliter les comparaisons ultérieures.

Il a donc été choisi de garder constants tous les paramètres, exceptée la pression.

Les contraintes concernant la position des flammes étaient d'avoir une flamme froide bien centrée entre le poreux et la grille (étude en un stade) et un interflamme suffisamment large pour séparer la contribution de la flamme froide et de deuxième stade (étude en deux stades).

Le choix des paramètres a été le suivant :

##### - Débits

	Butane	Oxygène	Azote
Débit ( l/h )*	70	70	251
% en mole	17.8	17.8	64.4

\* : à 25 °C et 1 atm.

Ces conditions sont assez proches de celles de Williams et Sheinson ( 15 % de butane, 15 % d'oxygène et 70 % azote [ 1 ], 14 % de butane, 17 % d'oxygène et 69 % d'azote [ 2 ] ).

##### - Richesse



$$\begin{aligned} \Phi &= [ \% \text{ C}_4\text{H}_{10} / \% \text{ O}_2 ]_{\text{exp}} / [ \% \text{ C}_4\text{H}_{10} / \% \text{ O}_2 ]_{\text{stoe}} \\ &= 6.5 [ \% \text{ C}_4\text{H}_{10} / \% \text{ O}_2 ]_{\text{exp}} \\ &= 6.5 \end{aligned}$$

- Débit total

391 l/h à 25 °C et 1 atm. ( 108.61 cm<sup>3</sup>/s )

- Pressions

- étude de la flamme en un stade : P = 1.4 bar.
- étude de la flamme en deux stades : P = 1.8 bar.

#### II.4.5 INFLUENCE DE L'ADDITIF

Historiquement, l'ensemble des expériences sur la flamme sans additif ont été effectuées avant la modification du système pour injecter la N-méthylaniline.

Afin de déterminer la quantité de NMA à employer, nous avons fait varier son pourcentage ( % en mole par rapport au butane ) pour différentes pressions du brûleur ( même si à ce stade nous savions déjà que les expériences allaient se dérouler à 1.4 et 1.8 bar ).

La première constatation est que l'addition de la NMA rend la flamme de deuxième stade extrêmement instable dès que l'on dépasse une valeur de l'ordre de 0.6 %. Les positions indiquées en Figure II.38 doivent donc être regardées comme des valeurs moyennes ( pour la flamme bleue uniquement ). La flamme froide est au contraire très stable quelque soit le pourcentage utilisé. Elle est toutefois légèrement retardée à forte concentration.

Comme en pratique il est absolument nécessaire de travailler avec des flammes tout à fait stables, nous avons dû choisir un pourcentage en NMA très faible ( 0.3 % par rapport au butane ). A cette concentration, il n'y a pas de différence entre une flamme avec ou sans additif ( même position, même couleur, ... ).

Ce comportement de la NMA est en accord avec les travaux de Kirsch et Pye [ 1 ], mais diffère totalement de ceux de Ballinger et Ryason qui ont trouvé qu'elle n'avait aucune influence sur une flamme en deux stades d'heptane (0.94 % d'additif par rapport à l'heptane ) [ 2 ].

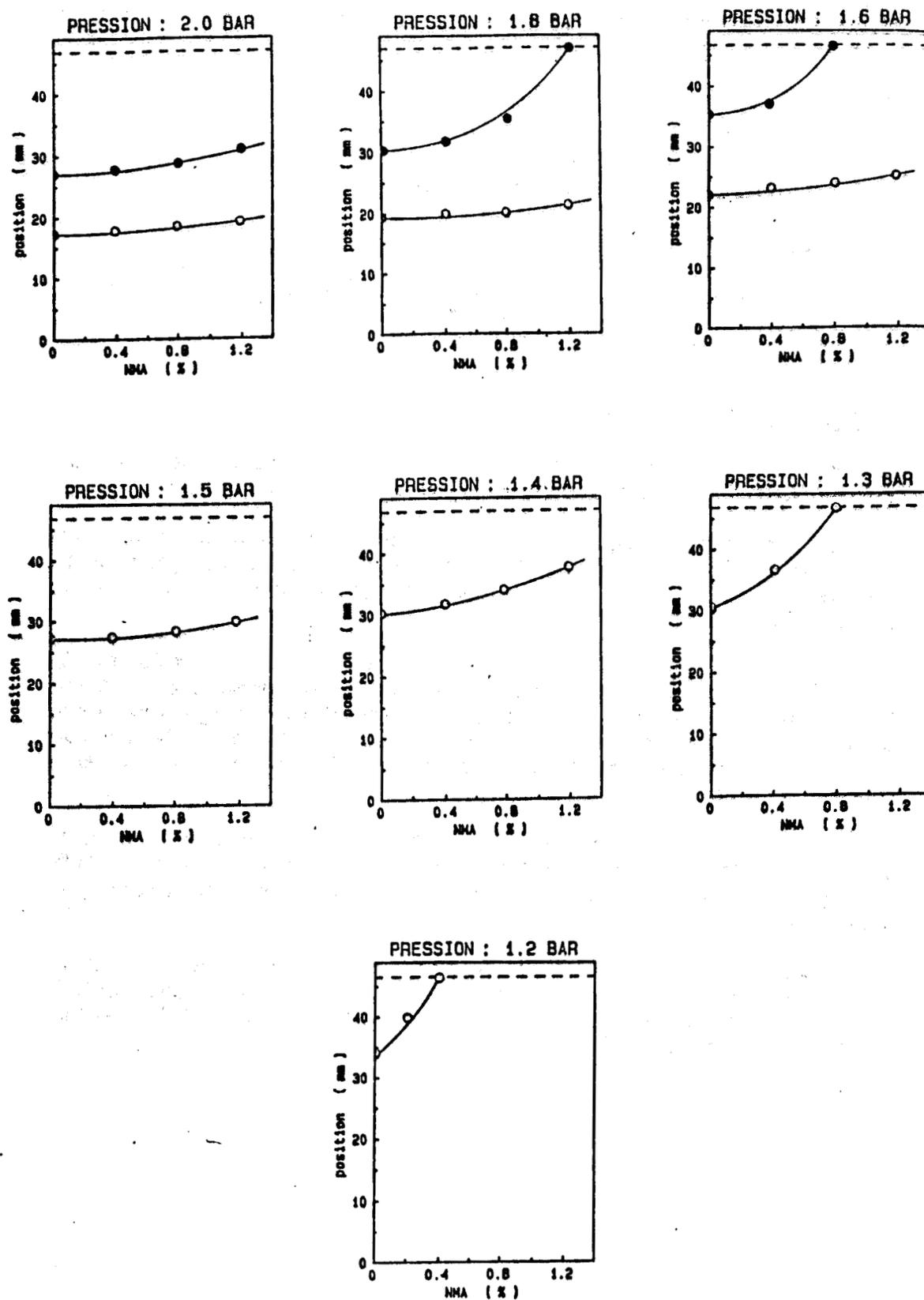


Figure II.38 : Influence de la concentration en N-méthylaniline sur la position des flammes à différentes pressions.

## CHAPITRE II

### LES ETUDES SUR BRULEUR

#### BIBLIOGRAPHIE

#### II.1 HISTORIQUE

##### II.1.0 Historique

- [ 1 ] Maccormac, M., et Townend, D. T. A. : " An Examination of the Mechanism by which Cool Flames Give Rise to Normal Flames. Part III. The Physical Characteristics of the Two-Stage Process of Ignition of Ether-Oxygen Mixtures ", J. Chem. Soc., p. 143-150 (1940). Part IV. " The Chemical Character of the Blue Flame Initiated in the Cool Flame Products of Ether-Oxygen Mixtures ", J. Chem. Soc., p. 151- 156 (1940).
- [ 2 ] Spence, K., et Townend, D. T. A. : " The Cool-Flame and Two-Stage Ignition Systems in Ether-Air Mixtures at Room Temperature ", Nature, vol. 155. p. 330-331 (1945).
- [ 3 ] Topps, J. E. C., et Townend, D. T. A. : Trans. Faraday. Soc., vol. 42, p. 345- (1946).
- [ 4 ] Spence, K., et Townend, D. T. A. : " The Two-Stage Process in the Combustion of Higher Hydrocarbons and their Derivatives ", Third Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena , The Williams & Wilkins Co., p. 404-415 (1948).
- [ 5 ] Bailey, H. C., et Norrish, F. R. S. : " The Oxidation of Hexane in the Cool Flame Region ", Proc. Roy. Soc., A212, p. 311-330 (1952).
- [ 6 ] Sahetchian, K. A., Blin, N., Rigny, R., Seydi, A., et Murat, M. : " The Oxidation of n-Butane and n-Heptane in a CFR Engine. Isomerization Reactions and Delay of Autoignition ", Combustion and Flame, vol. 79, p. 242-249 (1990).

##### II.1.1 Etudes des flammes froides et en deux stades sur brûleur.

###### Travaux de Powling et coll.

- [ 1 ] Powling, J. : " A New Burner Method for the Determination of Low Burning Velocities and Limits of Inflammability ", Fuel, vol. 28, p. 25-28 (1949).

- [ 2 ] Egerton, A. C. G., et Thabet, S. K. : " Flame Propagation : the Measurement of Burning Velocities of Slow Flames and the Determination of Limits of Combustion ", Proc. Roy., Soc., A211, p. 445-471 (1952).
- [ 3 ] Spokes, G. N. : " Emission and Absorption Spectra of Flat Flames ", Seventh Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 229-234 (1958).

Travaux d'Agnew et coll.

- [ 4 ] Agnew, W. G., Agnew, J. T., et Wark, K. Jr : " Infrared Emission Cool-Flame - Stabilized Cool Flames ; Engine Cool flame Reactions : Gas Temperatures Deduced from Infrared Emission ", Fifth Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 766-778 (1954).
- [ 5 ] Donovan, R. E., et Agnew, W. G. : " Infrared Spectrum of Two-Stage Cool Flame of Diethyl Ether ", J. Chem. Phys., vol. 23, p. 1592-1596 (1955).
- [ 6 ] Agnew, W. G., et Agnew, J. T. : " Visible Emission Spectra of Two-Stage Flames of Diethyl Ether Produced in Flat-Flame Burner ", Ind. Eng. Chem., vol. 48, p. 2224-2231 (1956).
- [ 7 ] Agnew, J. T., Agnew, W. G., et Wark, K. Jr : " Comparison of Emission Spectra of Low Temperature Combustion Reactions Produced in an Engine and in a Flat-Flame Burner ", Sixth Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 894-902 (1956).
- [ 8 ] Donovan, R. E. : " Infrared Spectrum of Two-Stage Cool Flame of Acetaldehyde ", J. Chem. Phys., vol. 27, p. 324-326 (1957).
- [ 9 ] Wark, K. Jr, Agnew, J. T., et Agnew, W. G. : " Infrared Emission Spectra of Two-Stage Hydrocarbon Flames ", Ind. Eng. Chem., Chemical and Engineering Data Series, vol. 3, p.313-322 (1958).
- [ 10 ] Agnew, W. G. : " The Effects of Certain Additives on Two-Stage Cool Flames Stabilized in a Flat-Flame Burner ", Combustion and Flame, vol. 4, p. 29-44 (1960).
- [ 11 ] Roblee, L. H. S., Agnew, J. T., et Wark, K. Jr : " Evidence for Carbon Suboxide,  $C_3O_2$ , as an Intermediate Product in the Cool Flame Oxidation Products of Diethyl Ether ", Combustion and Flame, vol. 5, p. 65-70 (1961).
- [ 12 ] Agnew, W. G. : " The Effects of Certain Solid Additives on Two-Stage Cool Flames Stabilized in a Flat-Flame Burner ", Combustion and Flame, vol. 6, p. 361-364 (1962).

- [ 13 ] Agnew, W. G., et Agnew, J. T. : " Composition Profiles of the Diethyl Ether- Air Two-Stage Reaction Stabilized in a Flat-Flame Burner ", Tenth Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 123-138 (1964)

#### Travaux de Foresti

- [ 14 ] Foresti, R. J. : " Stabilization and Temperature Measurement of Flat Cool Flames ", Fifth Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 582-589 (1954).

#### Travaux de Ballinger et Ryason

- [ 15 ] Ballinger, P. R., et Ryason, P. R. : " Isolated Stable Cool Flames of Hydrocarbons ", Thirteenth Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 271-277 (1970).

#### Travaux de Vovelle et Delbourgo

- [ 16 ] Vovelle, C., et Delbourgo, R. : " L'Analyse des Profils de Concentrations et de Températures des Fronts de Flamme dans le Cas des Flamme Multiples ", J. Chim. Phys., vol. 68. p. 1252-1257 ( 1971).
- [ 17 ] Vovelle, C., et Delbourgo, R. : " Concentration and Temperature Profiles for Cool and Second-Stage Diethyl Ether-Air Flames ", Fourteenth Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 267-276 ( 1972).

#### Travaux de Sochet et Carlier

- [ 18 ] Carlier, M., et Sochet, L.-R. : " An ESR Investigation of Cool and Two-Stage Flames Stabilized in a Flat-Flame Burner. Determination of Peroxy Radical, Oxygen, and Temperature Profiles ", Combustion and Flame, vol. 33, p. 1-4 (1978).
- [ 19 ] Bridoux, M., Crunelle-Cras, M., Grase, F., et Sochet, L.-R. : " Analyse Spectrale de Flamme Stabilisées par Spectrométrie Raman Multicanal Pulsée ", Comptes Rend. Acad. Sci. ( Paris ) C 286, p. 573-576 (1978).
- [ 20 ] Bridoux, M., Crunelle-Cras, M., Grase, F., et Sochet, L.-R. : " Space Resolved Analysis of Flames Stabilized in a Flat-Flame Burner by Multichannel Pulsed Raman Spectroscopy ", Proceedings of the VI th International Conference on Raman Spectroscopy, Bangalore (India), Heyden, London, vol. 2, p.256-257 (1978).

- [ 21 ] Sochet, L.-R., Lucquin, M., Bridoux, M., et coll. : " Use of Multichannel Pulsed Raman Spectroscopy as a Diagnostic Technique in Flames ", *Combustion and Flame*, vol.36, p. 109-116 (1979).

#### Travaux d'Otha et Takahashi

- [ 22 ] Otha, Y., et Takahashi, H. : " Temperature and Pressure Effects in Cool and Blue Flames ", *Progress in Astronautics and Aeronautics*, vol. 88, p. 38-56 (1982).

#### Travaux de Morley

- [ 23 ] Morley, C. : " Photolytic Perturbation Method to Investigate the Kinetics of Hydrocarbon Oxidation near 800 K ", *Twenty-Second Symposium ( International ) on Combustion*, The Combustion Institute, p. 911-918 (1988).
- [ 24 ] Morley, C. : " Kinetic Parameters for the Oxidation of Alkanes near 800 K by Photolytic Perturbation ", *Twenty-Third Symposium ( International ) on Combustion*, The Combustion Institute, poster (1990).

### II.1.2 Etudes des flammes froides et en deux stades en réacteur tube vertical

#### Travaux de Williams et coll.

- [ 1 ] Williams, K. G., Johnson, J. E., et Cahart, H. W. : " Sampling Studies of Cool Flames ", *Ind. Eng. Chem.*, vol. 47 p. 2528-2532 (1955).
- [ 2 ] Williams, K. G., Johnson, J. E., et Cahart, H. W. : " The Vertical Tube Reactor - A Tool for Study of Flame Processes ", *Seventh Symposium ( International ) on Combustion*, The Combustion Institute, p. 392-398 ( 1958).
- [ 3 ] Williams, F. W., et Stumpf, W. L. Jr : " Quantitative Sampling from a Vertical Tube Reactor ", *Anal. Chem.*, vol. 44, p. 1829-1833 ( 1972).
- [ 4 ] Williams, F. W., et Sheinson, R. S. : " Manipulation of Cool and Blue Flames in the Winged Vertical Tube Reactor ", *Combustion Science and Technology*, vol. 7, p. 85-92 ( 1973).
- [ 5 ] Sheinson, R. S., et Williams, F. W. : " Chemiluminescence Spectra from Cool and Blue Flames : Electronically Excited Formaldehyde ", *Combustion and Flame*, vol. 21, p. 221-230 ( 1973).

- [ 6 ] Sheinson, R. S., et Williams, F. W. : " The Transition Flame ", Combustion Institute European Symp., F. J. Weinberg, Ed. Academic Press, London, p. 707-711 ( 1973 ).
- [ 7 ] Williams, F. W., et Sheinson, R. S. : " Onset of Ions in Flames ", Combustion Science and Technology, vol. 8, p. 293-296 (1974).
- [ 8 ] Decorpo, J. J., McDowell, M. V., Sheinson, R. S., et Wyatt, J. R. : " Quantitative Measurement of Methyl Hydroperoxide in the Acetaldehyde Cool Flame ", J. C. S. Chem. Comm., p. 533-534 (1974).
- [ 9 ] Williams, F. W., Indritz, D., et Sheinson, R. S. : " Concentration Limits for n-Butane Low Temperature Flames ", Combustion Science and Technology, vol. 11, p. 67-73 ( 1975 ).
- [ 10 ] Indritz, D., Rabitz, H., et Williams, F. W. : " Use of Modeling to Design Experiments. Doping Radicals into Complex Combustion Systems ", J. Phys. Chem., vol. 81, p. 2526-2531 (1977).
- [ 11 ] Indritz, D. : " Chemiluminescence from Di-t-Butyl Peroxide and the Computer Design of Experiments ", Ph.D. dissertation, Princeton University, (1978).
- [ 12 ] Oran E. S., et Boris, J. P. : " Detailed Modelling of Combustion Systems ", Progr. Energy Combust. Sci., vol. 7, p. 1-72 (1981).
- [ 13 ] Sheinson, R. S. , et Litz, C. E. : " Hydrogen Peroxide Concentration in Spontaneous Ignition ", 183rd National ACS, Las Vegas, (1982).
- [ 14 ] Sheinson, R. S., et Williams, F. W. : " Spontaneous Ignition Low-Temperature n-Butane Flames ", Fall Meeting of the Eastern States Section of the Combustion Institute, Clearwater, FL, (1984).

#### Travaux de Tipper et coll.

- [ 15 ] Bradley, J. N., Jones, G. A., Skirrow, G., et Tipper, C. F. H. : " A Mass-Spectrometric Study of Stabilized Low-Temperature Flames of Aldehydes ", Tenth Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 139-144 (1964).
- [ 16 ] Bradley, J. N., Jones, G. A., Skirrow, G., et Tipper, C. F. H. : " Stabilized Low Temperature Flames of Acetaldehyde and Propionaldehyde - A Mass-Spectrometric Study ", Combustion and Flame, vol. 10, p. 259-266 ( 1966 ).
- [ 17 ] Griffiths, J. F., Skirrow, G., et Tipper, C. F. H. : " Studies of Stabilized low Temperature Ignition. I - Cyclohexane ", Combustion and Flame, vol. 12, p. 443-446 (1968).

- [ 18 ] Griffiths, J. F., Skirrow, G., et Tipper, C. F. H. : " Studies of Low Temperature Ignition. II - Acetaldehyde and Propene ", *Combustion and Flame*, vol. 13, p. 195-198 (1969).
- [ 19 ] Moore, F., et Tipper, C. F. H. : " The Effect of Additives on Low-Temperature Hydrocarbon Ignition in a Flow System ", *Combustion and Flame*, vol. 19, p. 81-87 (1972).

#### Travaux de Sueyasu et Hikita

- [ 20 ] Sueyasu, S., et Hikita, T. : " Study of Low Temperature Flames of n-Hexane ", *Combustion and Flame*, vol. 9, p. 1-6 (1965).

#### Travaux de Zaghini et coll.

- [ 21 ] Zaghini, N., Mangolini, S., Cornetti, G., Salvatori, T., et Rizzi, G. : " Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Vertical Flow Reactor ", *Combustion Science and Technology*, vol. 5, p. 225-236 (1972).

### II. 1.3 Actions d'additifs sur des flammes en deux stades

- [ 1 ] Foresti, R. J. : " Stabilization and Temperature Measurement of Flat Cool Flames ", Fifth Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 582-589 (1954).
- [ 2 ] Agnew, W. G. : " The Effects of Certain Additives on Two-Stage Cool Flames Stabilized in a Flat-Flame Burner ", *Combustion and Flame*, vol. 4, p. 29-44 (1960).
- [ 3 ] Agnew, W. G. : " The Effects of Certain Solid Additives on Two-Stage Cool Flames Stabilized in a Flat-Flame Burner ", *Combustion and Flame*, vol. 6, p. 361-364 (1962).
- [ 4 ] Ballinger, P. R., et Ryason, P. R. : " Isolated Stable Cool Flames of Hydrocarbons ", Thirteenth Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 271-277 (1970).
- [ 5 ] Moore, F., et Tipper, C. F. H. : " The Effect of Additives on Low-Temperature Hydrocarbon Ignition in a Flow System ", *Combustion and Flame*, vol. 19, p. 81-87 (1972).

## II.2 DISPOSITIF EXPERIMENTAL

### II.2.1 Montage expérimental

- [ 1 ] Fristrom, R. M., Prescott, R., et Grunfelder, C. : " Flame Zone Studies. III. Techniques for the Determination of Composition Profiles of Flame Fronts ", *Combustion and Flame*, vol. 1, p. 102-113 (1957).

- [ 2 ] Fristrom, R. M., et Westenberg, A. A. : Flame Structure, chap. IX, Mc Graw-Hill, New York (1965).
- [ 3 ] Lewis, B., et Von Elbe, G. : Combustion, Flames and Explosions of gases, Third Ed., p. 63, Academic Press, New York (1986).

### II.2.2 Choix du combustible

- [ 1 ] Ballinger, P. R., et Ryason, P. R. : " Isolated Stable Cool Flames of Hydrocarbons ", Thirteenth Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 271-277 (1970).
- [ 2 ] Smith, J. R., Green, R. M., Westbrook, C. K., et Pitz, W. J. : " An Experimental and Modeling Study of Engine Knock ", Twentieth Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 91-100 (1984).
- [ 3 ] Wilk, R. D., Green, R. M., Pitz, W. J., Westbrook, C. K., Addagarla, S., Miller, D. L., et Cernansky, N.P. : " An Experimental and Kinetic Modeling Study of the Combustion of n-Butane and Isobutane in an Internal Combustion Engine ", SAE Paper 900028 (1990).

### II.2.3 Choix de l'additif

- [ 1 ] Brown, J. E., Markley, F. X., et Shapiro, H. : " Mechanism of Aromatic Amine Antiknock Action ", Ind. Eng. Chem., vol. 47, p. 2141-2146 (1955).
- [ 2 ] Affleck, W. S., Bright, P. E., et Fish, A. : " Run-On in Gasoline Engines : a Chemical Description of some Effects of Fuel Composition ", Combustion and Flame, vol. 12, p. 307-317 (1968).
- [ 3 ] Halstead, M. P., et Quinn, C. P. : " Inhibition of Autoignition at High Pressure ", Combustion and Flame, vol. 20, p. 223-230 (1973).
- [ 4 ] Kirsch, L. J., et Pye, D. B. : " Modelling the Action of Antiknock Agents ", Second European Symposium on Combustion, Orléans, France, vol. 2, p. 806-811 (1975).
- [ 5 ] Mac Kinven, R. : " Etude des Composés Organiques comme Substituants du Plomb Tétréthyle ", Shell Research Ltd, Communication à la " 24 Haupttagung der Deutschen Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kochlechemie ", Hambourg, (RFA), 30 Sept. - 3 Oct. (1974).

### II.2.4 Protocole expérimental

## II.3 TECHNIQUES EXPERIMENTALES D'ETUDE

### II.3.1 Présentation

### II.3.2 Détermination des températures

### II.3.3 Analyses par chromatographie en phase gaz

- [ 1 ] Pauwels, J.-F., Carlier, M., et Sochet, L.-R. : " Couplage d'une technique d'échantillonnage sous basse pression à un chromatographe en phase gazeuse ", J. of Chromatographie, vol. 211, p. 247-251 (1981).

### II.3.4 Identification par spectrographie de masse

### II.3.5 Analyses par Résonance Paramagnétique Electronique

- [ 1 ] Willard, H. H., Merritt, L. L. Jr., et Dean, J. A. : " Electron Spin Resonance Spectroscopy ", Instrumental Methods of Analysis, Fifth Ed., D. Van Nostrand Co., chap. IX, p. 236-257 (1974).
- [ 2 ] Vardanyan, I. A., Sachyan, G. A., et Nalbandyan, A. B. : " Kinetics and Mechanism of Formaldehyde Oxidation ", Combustion and Flame, vol. 17, p. 315-322 (1971).
- [ 3 ] Carlier, M., et Sochet, L.-R. : " An ESR Investigation of Cool and Two-Stage Flames Stabilized in a Flat-Flame Burner. Determination of Peroxy Radical, Oxygen and Temperature Profiles ", Combustion and Flame, vol. 33, p. 1-4 (1978).
- [ 4 ] Carlier, M., Pauwels, J.-F. et Sochet, L.-R. : " Application of ESR Techniques to the Study of Gas-Phase Oxidation and Combustion Phenomena ", Oxidation Communications, vol. 1-4, p. 141-156 (1984).
- [ 5 ] Carlier, M., et Sochet, L.-R. : " Detection by E.S.R. of Peroxy Radicals : The Importance of Radical - Radical Reactions in the Slow Oxidation of Butane ", Combustion and Flame, vol. 25, p. 309-312 (1975).
- [ 6 ] Carlier, M., et Sochet, L.-R. : " Etude par RPE des Réactions d'Oxydation des Substances Organiques en Phase Gaseuse. I.-Méthode Expérimentale ", J. Chim. Phys., vol. 71, p. 1223-1230 (1974).
- [ 7 ] Agkpo, A., et Sochet, L.-R. : " Electron Spin Resonance Studies of Gas-Phase Oxidation Reactions. The Hydrogen-Oxygen System at Atmospheric Pressure ", Combustion and Flame, vol. 23, p. 47-55 (1974).

- [ 8 ] Carlier, M., et Sochet, L.-R. : " Etude par RPE des Réactions d'Oxydation des Substances Organiques en Phase Gaseuse. II.- Les Radicaux Peroxyle et Hydroperoxyle dans l'Oxydation des Hydrocarbures Supérieurs ", J. Chim. Phys., vol. 72, p. 623-630 (1975).

### II.3.6 Analyses par polarographie

- [ 1 ] MacNevin, W. M., Urone, P. F., Omietanski, M. L. B., et Dunton, M. L. : " Polarographic Study of Cool-Flame Oxidation Products of Hydrocarbons ", Fifth Symposium ( International ) on Combustion, Reinhold, p. 402-405 (1954).
- [ 2 ] Sandler, S., et Chung, Y.-H. : " Polarographic Determination of Hydrogen Peroxide, Formaldehyde and Acetaldehyde in Mixtures ", Analytical Chemistry, vol. 30, p. 1252-1255 (1958).

### II.3.7 Analyses par colorimétrie

- [ 1 ] Snell, F. D., et Snell, C. T. : Colorimetric Methods of Analysis, Third Ed., vol. IV, chap. 5, Aromatic primary, secondary and tertiary amines, p. 199, Van Nostrand, N Y, (1954).

## II.4 ETUDES PHENOMENOLOGIQUES DES FLAMMES

### II.4.1 Les différents paramètres

- [ 1 ] Agnew, W. G., et Agnew, J. T. : " Visible Emission Spectra of Two-Stage Flames of Diethyl Ether Produced in Flat-Flame Burner ", Ind. Eng. Chem., vol. 48, p. 2224-2231 (1956).
- [ 2 ] Williams, F. W., Indritz, D., et Sheinson, R. S. : " Concentration Limits for n-Butane Low Temperature Flames ", Combustion Science and Technology, vol. 11, p. 67-73 ( 1975 ).
- [ 3 ] Kuhta, J. M. : " Summary of Ignition Properties of Jet Fuels and other Combustible Fluids ", AFAPL-TR-75-70, US-Bureau of Mines, Pittsburg Mining and Safety Research Center (1975).
- [ 4 ] Vovelle, C., et Delbourgo, R. : " Concentration and Temperature Profiles for Cool and Second-Stage Diethyl Ether-Air Flames ", Fourteenth Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 267-276 ( 1972 ).
- [ 5 ] Carlier, M., et Sochet, L.-R. : " An ESR Investigation of Cool and Two-Stage Flames Stabilized in a Flat-Flame Burner. Determination of Peroxy Radical, Oxygen, and Temperature Profiles ", Combustion and Flame, vol. 33, p. 1-4 (1978).

- [ 6 ] Vermeersch M. L., Yetter R. A., Stein Y., et Dryer, F. L. : Poster , 23 Symposium (International) on Combustion, Orléans, (1990).
- [ 7 ] Koert, D. N., et Cernansky, N. P. : " A Pressurized Flow Reactor for Studies of Homogeneous Gas-Phase Hydrocarbon Oxidation Through the NTC Region ", Fall Meeting of the Eastern Section of the Combustion Institute, Albany, NY, (1989).

#### II.4.2 Description des flammes

- [ 1 ] Sheinson, R. S., et Williams, F. W. : " The Transition Flame ", Combustion Institute European Symp., F. J. Weinberg, Ed. Academic Press, London, p. 707-711 ( 1973).
- [ 2 ] Williams, F. W., et Sheinson, R. S. : " Onset of Ions in Flames ", Combustion Science and Technology, vol.8, p. 293-296 (1974).
- [ 3 ] Williams, F. W., Indritz, D., et Sheinson, R. S. : " Concentration Limits for n-Butane Low Temperature Flames ", Combustion Science and Technology, vol. 11, p. 67-73 ( 1975 ).

#### II.4.3 Influence de quelques paramètres

- [ 1 ] Bardwell, J. : " Cool Flames in Butane Oxidation ", Fifth Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 529-534 (1954).
- [ 2 ] Williams, K. G., Johnson, J. E., et Cahart, H. W. : " The Vertical Tube Reactor - A tool for Study of Flame Processes ", Seventh Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 392-398 ( 1958).

#### II.4.4 Choix des conditions d'étude

- [ 1 ] Williams, F. W., et Sheinson, R. S. : " Manipulation of Cool and Blue Flames in the Winged Vertical Tube Reactor ", Combustion Science and Technology, vol. 7, p. 85-92 ( 1973).
- [ 2 ] Sheinson, R. S., et Williams, F. W. : " Spontaneous Ignition Low-Temperature n-Butane Flames ", Fall Meeting of the Eastern States Section of the Combustion Institute, Clearwater, FL, (1984).

#### II.4.5 Influence de l'additif

- [ 1 ] Kirsch, L. J., et Pye, D. B. : " Modelling the Action of Antiknock Agents ", Second European Symposium on Combustion, Orléans, France, vol. 2, p. 806-811 (1975).
- [ 2 ] Ballinger, P. R., et Ryason, P. R. : " Isolated Stable Cool Flames of Hydrocarbons ", Thirteenth Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 271-277 (1970).

**STRUCTURE DES FLAMMES FROIDES**  
**ET EN DEUX STADES DU BUTANE**  
**RESULTATS EXPERIMENTAUX**

**Présentation**

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus à partir du brûleur à flamme plate sont regroupés dans ce chapitre.

Une première approche qualitative a d'abord été faite en ce qui concerne la chromatographie en phase gaz, la polarographie et la résonance paramagnétique électronique.

Puis dans un deuxième temps, nous présentons la totalité des profils déterminés par thermocouple, par polarographie, par chromatographie en phase gaz, par résonance paramagnétique électronique et par colorimétrie.

**STRUCTURE DES FLAMMES FROIDES**  
**ET EN DEUX STADES DU BUTANE**  
**RESULTATS EXPERIMENTAUX**

**III.1 ASPECT QUALITATIF****III.1.1 CHROMATOGRAPHIE ET SPECTROGRAPHIE DE MASSE**

- 1 - Séparation sur Porapak Q et tamis moléculaire
- 2 - Séparation sur colonne DB 1
- 3 - Chromatographie en présence d'additif

**III.1.2 POLAROGRAPHIE****III.1.3 RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE**

- 1 - en phase solide sur une flamme en un stade
- 2 - en phase solide sur une flamme en deux stades

**III.2 ASPECT QUANTITATIF****III.2.1 PROFILS DE TEMPERATURE****III.2.2 PROFILS D'ESPECES PAR POLAROGRAPHIE****III.2.3 PROFILS D'ESPECES PAR CHROMATOGRAPHIE**

- 1 - Après séparation sur Porapak Q et tamis moléculaire
- 2 - Après séparation sur colonne DB 1

**III.2.4 PROFILS D'ESPECES PAR RPE**

- 1 - HO<sub>2</sub> & RO<sub>2</sub> sans additif
- 2 - HO<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub> & NMAO<sub>2</sub> avec additif
- 3 - O<sub>2</sub> sans additif

**III.2.5 PROFILS DE L'ADDITIF PAR COLORIMETRIE**

**STRUCTURE DES FLAMMES FROIDES**  
**ET EN DEUX STADES DU BUTANE**  
**RESULTATS EXPERIMENTAUX**

### **III.1 ASPECT QUALITATIE**

#### **III.1.1 CHROMATOGRAPHIE ET SPECTROGRAPHIE DE MASSE**

La chromatographie et la spectrographie de masse sont sans conteste les moyens les plus puissants pour séparer et identifier les mélanges complexes d'hydrocarbures.

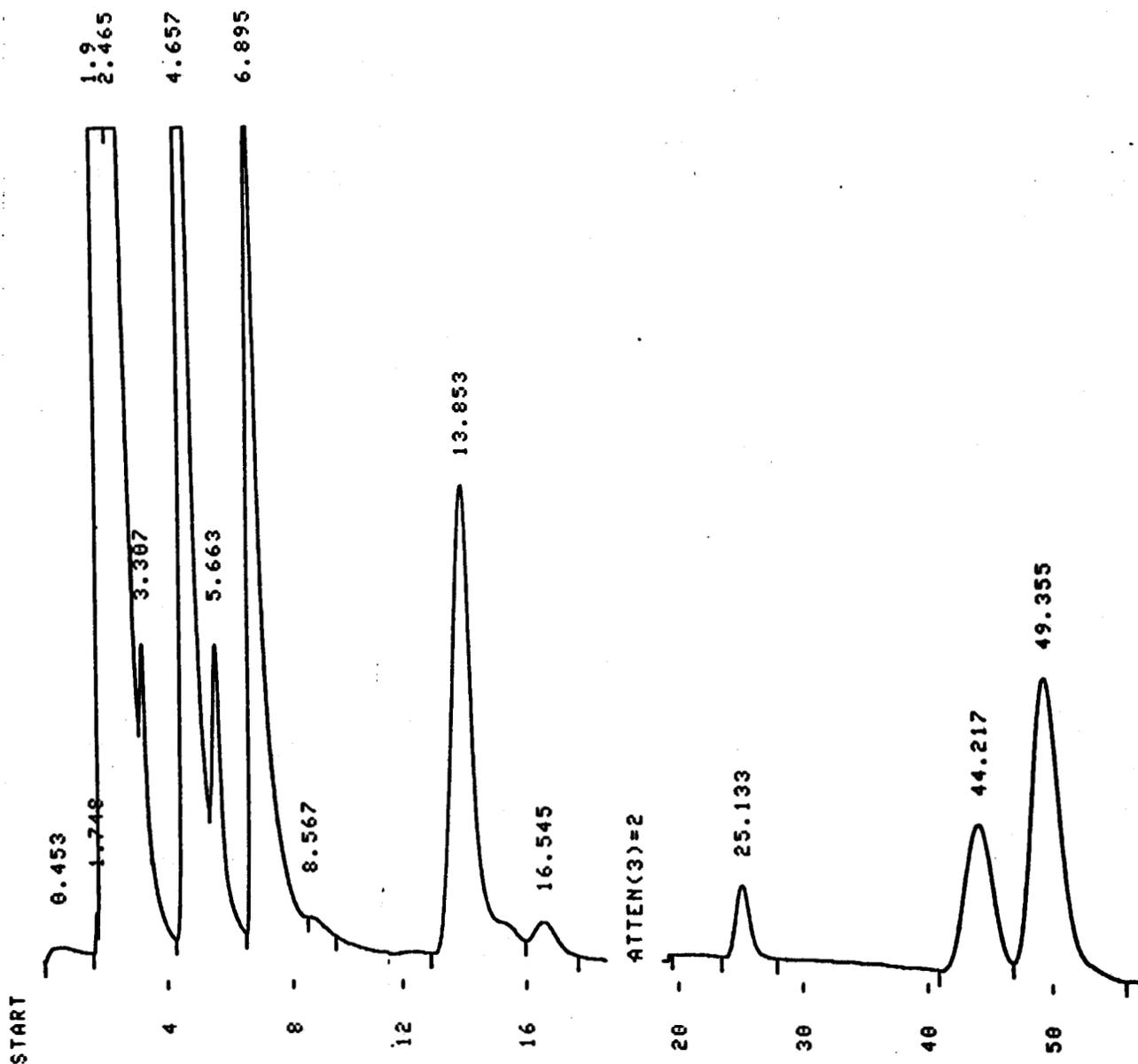
Dans notre étude, la chromatographie a été effectuée en deux temps : tout d'abord en utilisant une colonne Porapak Q et une colonne tamis moléculaire pour les composés ayant des temps de rétention inférieurs à celui du butane, puis une colonne semi-capillaire DB 1 pour les temps supérieurs.

La spectrographie de masse a été faite uniquement après séparation sur colonne DB 1.

##### **III.1.1.1 Séparation sur Porapak Q et tamis moléculaire**

Avec ce dispositif, 3 chromatogrammes sont obtenus pour chaque injection :

- un en sortie de la colonne Porapak Q par catharomètre.  
Tous les composés stables y sont détectés mais non parfaitement séparés.  
(cf Figure III.1).
- un en sortie de la colonne tamis moléculaire par catharomètre.  
La séparation de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote, du méthane et du monoxyde de carbone y est excellente.
- un en sortie de la colonne Porapak Q par FID.  
Y sont détectés : l'éthylène, l'éthane, le propène, le propane, le méthanol, l'acétaldéhyde, l'isobutane, le 1-butène et le butane ( mais pas les composés au temps de rétention inférieur à 3 mn qui sont passés sur la colonne tamis moléculaire, ni le dioxyde de carbone, l'eau et le formaldéhyde qui ne répondent pas à ce type de détecteur ).



- |                                      |                       |
|--------------------------------------|-----------------------|
| 0.453 : perturbation d'injection     | 8.567 : Formaldéhyde  |
| 1.748 : Hydrogène                    | 13.853 : Propène      |
| 1.900 : Oxygène, Azote               | ~ 15 : Propane        |
| 2.456 : Monoxyde de carbone, Méthane | 16.545 : Méthanol !   |
| 3.307 : Dioxyde de carbone           | 25.133 : Acétaldéhyde |
| 4.657 : Ethylène                     | ~ 41 : Isobutane      |
| 5.663 : Ethane                       | 44.217 : 1-Butène     |
| 6.895 : Eau                          | 49.355 : n-Butane     |

**Figure III.1 :** Chromatogramme-type en sortie de Porapak Q par catharomètre (échantillonnage dans la flamme de deuxième stade). La valeur au dessus de chaque pic correspond au temps de rétention en minute. Après 18 mn, la sensibilité a été augmentée d'un facteur 4.

En pratique, le fait de mesurer l'eau et le formaldéhyde nous impose des températures assez élevées ( 105 °C ), ce qui a pour conséquence de réduire la bonne séparation entre certains pics rapprochés.

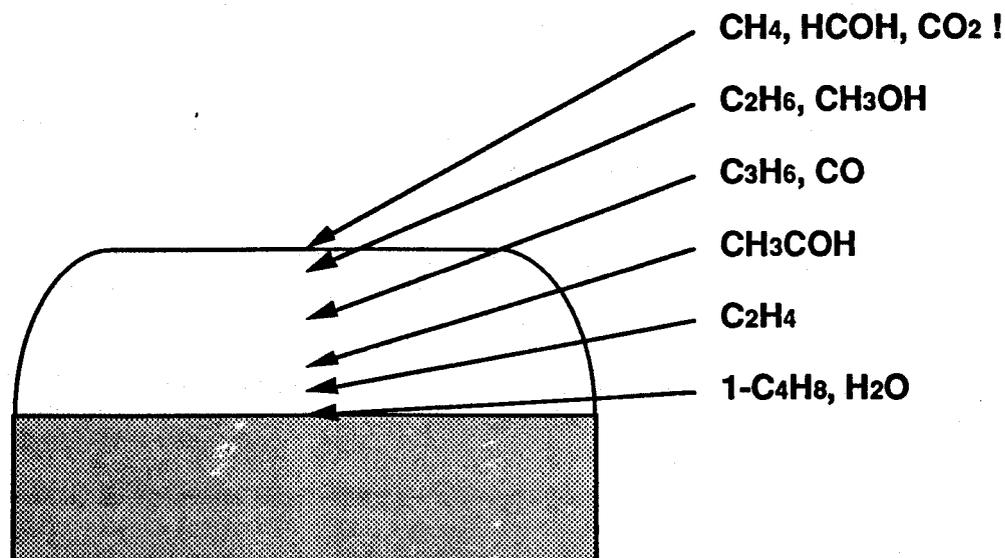
Des composés produits en quantités minimales par ce type de flamme peuvent alors se trouver englobés dans des pics plus importants. On peut citer en outre :

- l'acétylène avec l'éthylène
- le propyne et le propadiène avec le méthanol
- le 1,3 butadiène avec le 1-butène
- le cis et trans 2-butène avec le n-butane

L'oxyde d'éthylène a également été identifié en très faible quantité, mais uniquement dans le front de flamme de deuxième stade.

De plus, l'utilisation de la spectrographie de masse n'a pu identifier le pic à ~15 mn comme étant celui du méthanol. Nous nous sommes donc basés sur la méthode de renforcement des pics et sur la littérature de ce type de colonne pour l'identification.

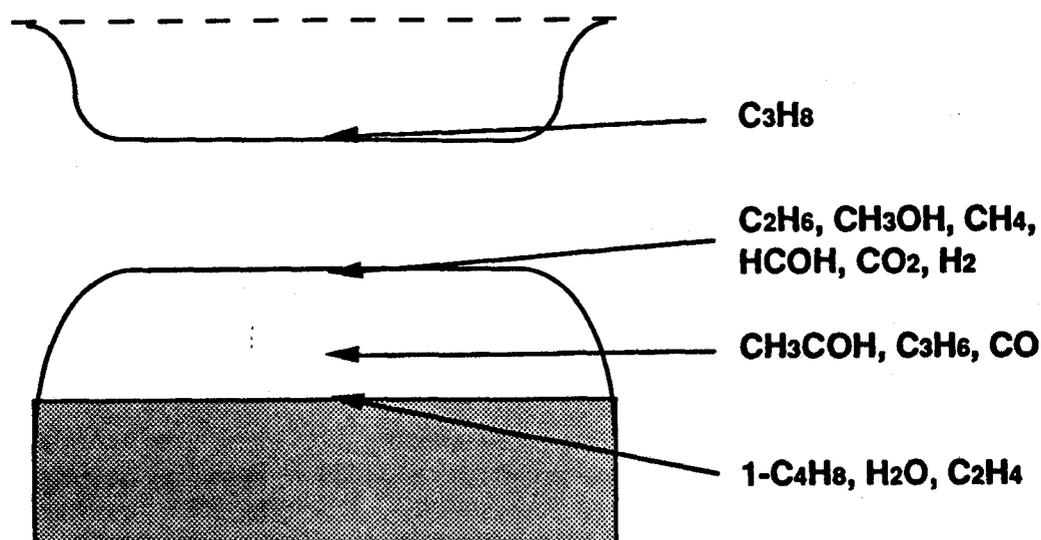
L'ordre d'apparition des différents pics peut également être étudié par ce système. On ne tient alors pas compte des processus de transport qui peuvent intervenir. Ces résultats sont présentés en Figure III.2 pour la flamme froide seule et en Figure III.3 pour une flamme en deux stades.



**Figure III.2 :** Ordre de détection des différents composés par chromatographie, pour une flamme froide seule.

On remarque tout d'abord qu'il n'y a pas d'hydrogène et de propane produits par la flamme froide. Ce dernier résultat est en accord avec les données de Sheinson ( pour l'hydrogène, il n'y a pas de comparaison possible car il n'est pas détectable par FID ) [ 1 ].

Compte tenu de la faible quantité de dioxyde de carbone et de l'importance du pic d'azote et d'oxygène, le chromatographe ne permet pas séparer ces composés dans les premiers stades de la réaction. Dans nos conditions opératoires, il est donc difficile de préciser à quel niveau  $\text{CO}_2$  commence à être effectivement produit.



**Figure III.3 :** Ordre de détection des différents composés par chromatographie, pour une flamme en deux stades.

Etant donné le rapprochement de la flamme froide par rapport au brûleur, la résolution spatiale est moins bonne que pour la flamme en un stade, mais les résultats sont cohérents dans les deux cas .

L'hydrogène apparaît maintenant dans l'interflamme dû très probablement à des phénomènes de diffusion, et la production de propane démarre dans le deuxième stade.

### III.1.1.2 Séparation sur colonne DB 1

La même étude a également été faite avec une colonne DB 1 pour une flamme en deux stades.

La figure III.4 représente trois de ces chromatogrammes pour différentes positions de la sonde. On peut noter le nombre élevé de composés détectables par cette méthode qui est extrêmement rapide ( inférieure à 4 mn ).

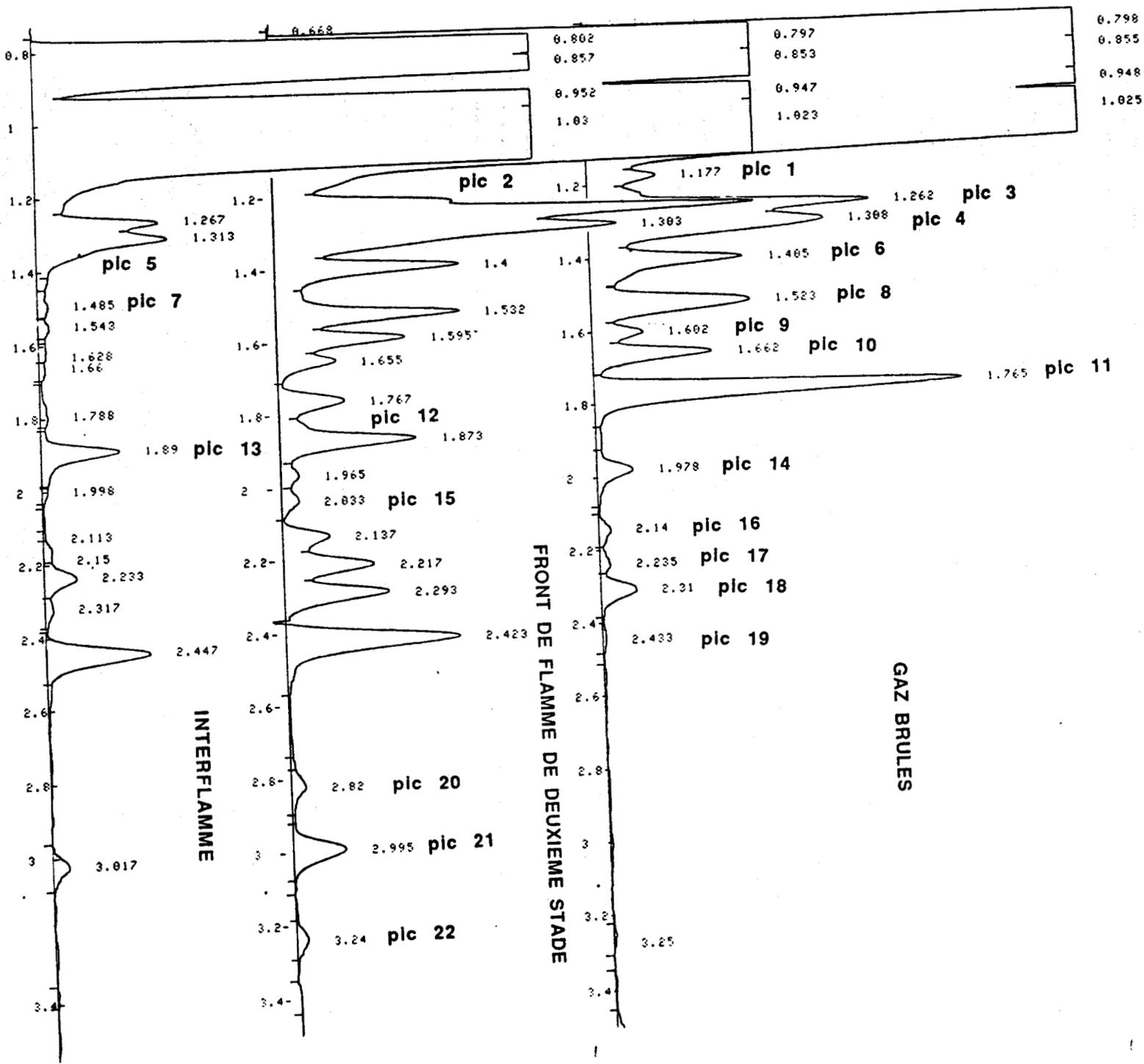


Figure III.4 : Exemples de chromatogrammes d'une flamme en deux stades sur colonne DB 1 ( par FID ).

L'identification des composés est donnée dans le tableau III.5 ci-après :

Pic	Masse	Formule	Composé
1			
2	70	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	méthylbutène !
3	56	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	propenal ( acroléine )
4	58	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	acétone ( propanone ) [ et propanal [ 2 ] ]
5			[ oxyde de propylène [ 2 ] ]
6	70	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	1-pentène ou éthylcyclopropane
7	74	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	diéthyléther
8	70	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	1,2 diméthylcyclopropane ou 2-pentène ou 2(3)méthylbutène-1
9	70	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	1,2 diméthylcyclopropane ou 2-pentène ou 2(3)méthylbutène-1
10	68	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	1,3 pentadiène
11	66	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	cyclopentadiène
12	72		[ méthylvinylcétone [ 2 ] ]
13	72	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	trans-2,3 époxybutane
14	68	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	cyclopentène
15			
16	70	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	méthylvinylcétone ? [ alcool allylique [ 2 ] ]
17	72	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	butanal [ et cis-2,3 époxybutane [ 2 ] ]
18	72	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	2-butanone ( méthyléthylcétone )
19	72	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	1,2 époxybutane
20	84	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	2-hexène ou 3-hexène
21	72	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	tétrahydrofurane
22	70	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	2-buténal ( crotonaldéhyde )
23	80	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	méthylcyclopentadiène ou 1,3 cyclohexadiène
24	80	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	méthylcyclopentadiène ou 1,3 cyclohexadiène
25	78	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	benzène
26	80		
27	282		phase stationnaire !

On remarque le nombre important de composés de poids moléculaire supérieur à celui du butane. Parmi ceux-ci on peut distinguer les composés oxygénés à quatre carbones présents dans l'interflamme ( provenant principalement de la dégradation des C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>OOH ) et les composés en C<sub>5</sub> et C<sub>6</sub> produits dans la flamme de second stade. Ces derniers s'expliquent par la richesse du mélange (  $\Phi = 6.5$  ) et sont les précurseurs des suies dans le cas de flammes de troisième stade ( flammes jaunes - cf Figure II.24 ).

A ce niveau de la discussion, il peut être important de souligner la difficulté que représente l'identification des isomères . D'un point de vue mécanistique, la question se pose principalement pour les composés oxygénés à trois ou quatre carbones. Une revue de la littérature permet alors dans certains cas de confirmer les premières hypothèses.

L'article le plus complet est sans aucun doute celui de Leppard [ 2 ] de General Motors qui a étudié l'auto-inflammation du butane en condition moteur. Malgré le type d'expériences radicalement différentes, la similitude des

chromatogrammes sur colonne DB 1 est frappante, ce qui autorise une comparaison assez aisée.

Ainsi, le pic 4 doit être considéré comme étant un mélange d'acétone et de propanal .

Le pic 5 en épaulement correspond sans doute à celui de l'oxyde de propylène.

Il a également montré que le 2,3 époxybutane se présente sous la forme cis et trans, le pic 13 correspondant au trans 2,3 époxybutane alors que le cis 2,3 époxybutane ne peut être séparé du butanal ( pic 17 ).

Si toutes les autres identifications sont en accord dans les deux études, il faut tout de même noter la divergence concernant la méthylvinylcétone ( pic 16 ). Pour Leppard, ce composé est élué juste avant le trans 2,3 époxybutane ce qui correspondrait peut-être au pic inconnu 12 ( mais dont la masse molaire est de 72 ). Le pic 16 serait alors un alcool allylique ( cf discussion IV.1.2 ).

Ne disposant pas des chromatogrammes pour les autres études, il est plus difficile d'en tirer des renseignements. On peut toutefois souligner certaines incohérences dans l'identification de composés pour deux publications récentes, démontrant la prudence qu'il est nécessaire d'adopter dans ce type de travail.

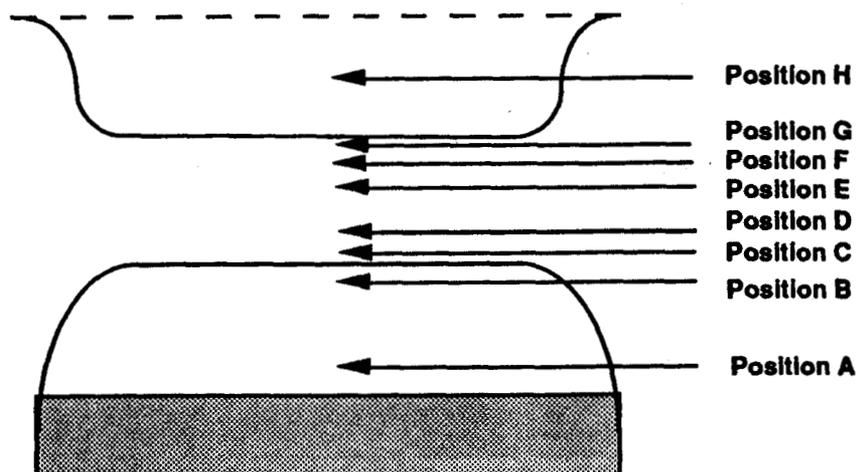
Dans leur article sur l'étude des flammes de butane en deux stades [ 1 ], Sheinson et Williams donnent les profils du tétrahydrofurane, de la crotonaldéhyde, du 2,3 époxybutane ( 2 courbes supposées être le cis et le trans ! ) et plus étrange, de l'isobutyraldéhyde ( dont la concentration est la plus importante des composés cités ). Or, nos travaux et ceux de Leppard montrent bien que l'isomère en plus forte concentration est le 1,2 époxybutane ( qu'ils n'ont pas détecté par ailleurs ). On est donc amené à penser qu'il y a sans doute erreur d'identification !

Wilk, Cernansky et Cohen ont détectés lors de leurs travaux sur l'oxydation du butane à basse et intermédiaire températures les composés suivants [ 3 ] : 1,2 époxybutane, butyraldéhyde, 2-butanone, crotonaldéhyde, tétrahydrofurane, 2,3 époxybutane, mais aussi méthacroléine ! Compte tenu de la colonne utilisée ( Porapak Q avec hélium comme gaz vecteur ), la courbe donnée pour le 2,3 époxybutane est en fait le composé trans-, et le composé cis- est englobé dans le pic 1,2 époxybutane, 2-butanone et butyraldéhyde.

NB : L'ordre d'apparition des composés est donné en Figure III.6 ci-après.

### III.1.1.3 Chromatographie en présence d'additif

Aucun pic nouveau provenant de la dégradation de la N-méthylaniline n'a pu être mis en évidence en utilisant les colonnes Porapak Q et tamis moléculaire. Nous n'avons donc pas d'éléments fournissant des renseignements sur la fragmentation de la molécule.



**Figure III.6 :** Ordre d'apparition des composés ayant un temps de rétention supérieur à celui du butane (colonne DB 1).

- Position A :** pic 4 : acétone ( $C_3H_6O$ ) [ et propanal ( $C_3H_6O$ ) [ 2 ] ]  
 pic 8 : inconnu ( $C_5H_{10}$ )  
 pic 17 : butanal ( $C_4H_8O$ ) [ et cis-2,3 époxybutane ( $C_4H_8O$ ) [ 2 ] ]  
 pic 18 : 2-butanone ( $C_4H_8O$ )
- Position B :** pic 3 : propène ( $C_3H_4O$ )  
 pic 13 : 2,3 époxybutane ( $C_4H_8O$ )  
 pic 19 : 1,2 époxybutane ( $C_4H_8O$ )  
 pic 21 : tétrahydrofurane ( $C_4H_8O$ )
- Position C :** pic 16 : méthylvinylcétone ( $C_4H_6O$ )? [ alcool allylique ( $C_4H_6O$ ) [ 2 ] ]
- Position D :** pic 5 : oxyde de propylène ( $C_3H_6O$ ) [ 2 ] ]
- Position E :** pic 22 : 2-butène ( $C_4H_6O$ )
- Position F :** pic 2 : méthylbutène ( $C_5H_{10}$ )  
 pic 6 : 1-pentène ou éthylcyclopropane ( $C_5H_{10}$ )  
 pic 9 : 2-pentène ou 1,2 diméthylcyclopropane ou méthylbutène ( $C_5H_{10}$ )  
 pic 25 : benzène ( $C_6H_6$ )
- Position G :** pic 1 : inconnu  
 pic 10 : 1,3 pentadiène ( $C_5H_8$ )  
 pic 11 : cyclopentadiène ( $C_5H_6$ )  
 pic 15 : inconnu  
 pic 20 : 2-hexène ou 3-hexène ( $C_6H_{12}$ )  
 pic 23 : méthylcyclopentadiène ou 1,3 cyclohexadiène ( $C_6H_{12}$ )  
 pic 26 : inconnu
- Position H :** pic 7 : diéthyléther ( $C_4H_{10}O$ )  
 pic 24 : méthylcyclopentadiène ou 1,3 cyclohexadiène ( $C_6H_8$ )

### III.1.2 POLAROGRAPHIE

Par piégage sur doigt froid des produits de combustion, nous avons pu mettre en évidence par polarographie:

	Potentiel de demi vague
- dans LiOH : le peroxyde d'hydrogène	-1.25 V
le formaldéhyde	-1.70 V
l'acétaldéhyde	-1.90 V
- dans LiCl : le peroxyde d'hydrogène	-0.95 V
les aldéhydes insaturés	-1.35 V
le formaldéhyde	-1.60 V
l'acétaldéhyde	-1.85 V

Pour les aldéhydes insaturés, le potentiel de demi-vague ( en V ) correspond à celui déterminé pour les composés suivants : acroléine (  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COH}$  ), méthacroléine (  $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{CH}_3)-\text{COH}$  ) et crotonaldéhyde (  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COH}$  ).

Par contre, il n'a pas été possible de détecter de peroxydes organiques dans les flammes étudiées.

La figure III.7 présente un enregistrement polarographique d'un piégage dans l'interflamme, analysé dans LiCl et LiOH.

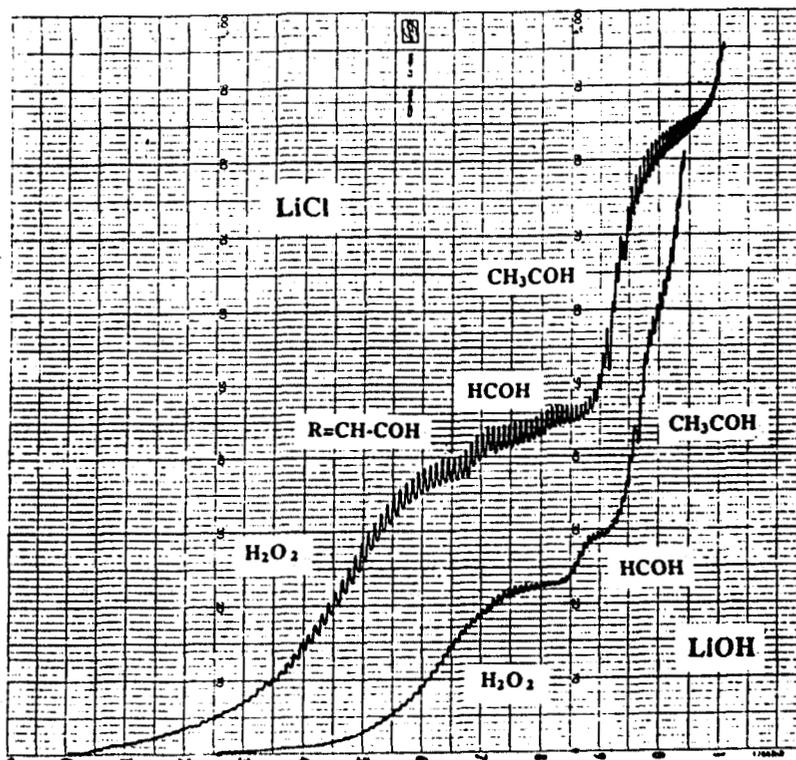
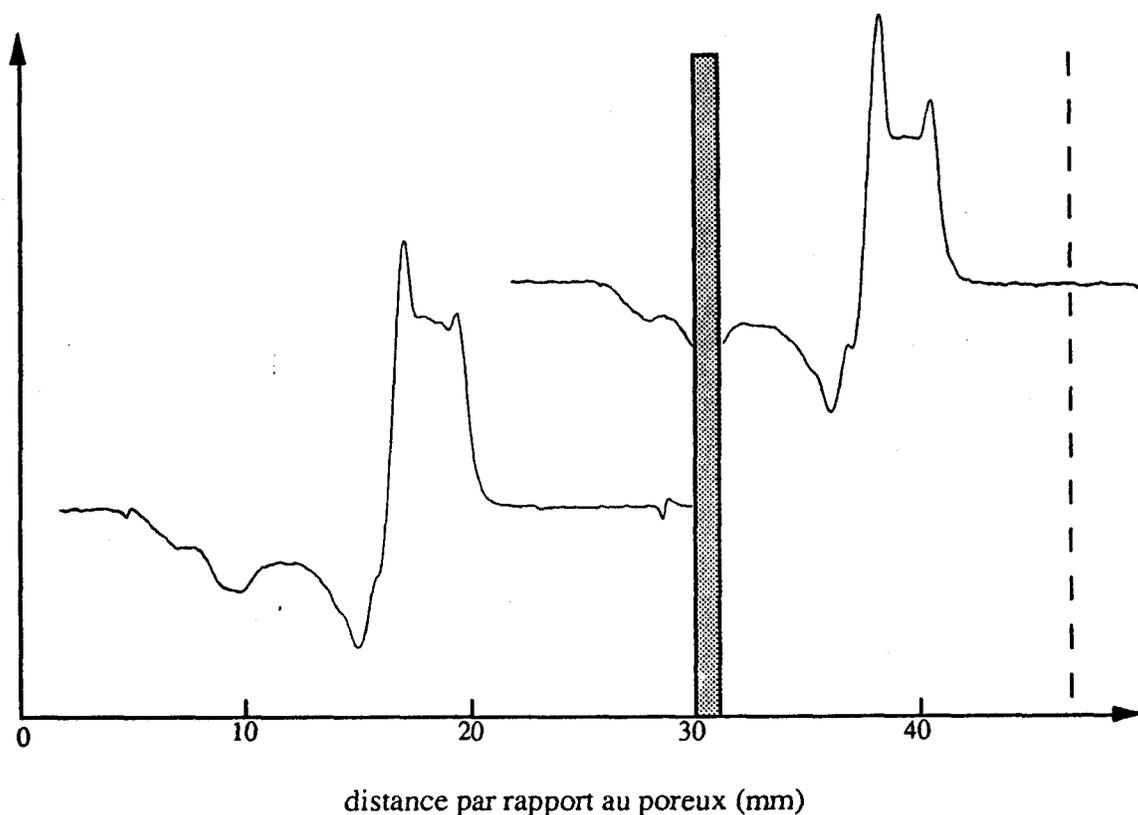


Figure III.7 : Polarogramme d'un échantillon piégé dans l'interflamme et analysé dans LiCl et LiOH.

### III.1.3 RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

#### III.1.3.1 RPE en phase solide sur une flamme froide seule

Par échantillonnage dans une flamme froide seule, il a été possible de suivre l'évolution des radicaux peroxyde avant et après le front de flamme. La figure III.8 résume les deux types de spectres obtenus.

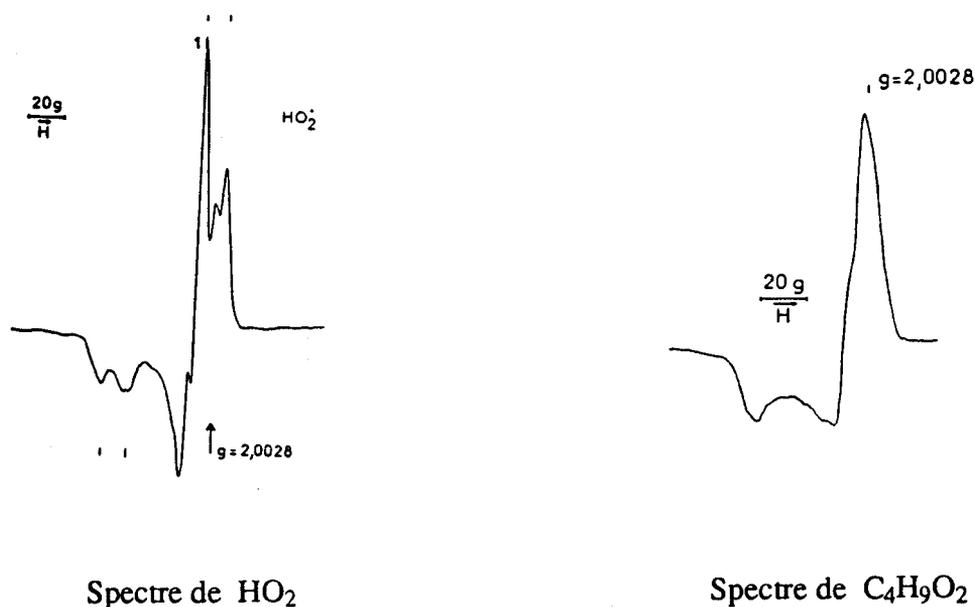


**Figure III.8 :** Etude qualitative de l'évolution des spectres des radicaux  $\text{HO}_2$  &  $\text{RO}_2$  dans une flamme froide seule.

Expérimentalement, les spectres enregistrés sont très similaires sur toute la plage étudiée. Deux exemples caractéristiques sont représentés en Figure III.8. Le passage de l'un à l'autre se fait très progressivement.

La seule différence vient de l'accentuation plus marquée qu'il y a entre les deux pics supérieurs.

Pour identifier avec certitude les espèces impliquées, il est nécessaire de connaître le spectre "pur" pour chaque type de radicaux. La figure III.9 présente ces données pour  $\text{HO}_2$  et  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$ , tirées de la référence [ 4 ].



**Figure III.9 :** Spectres des radicaux  $\text{HO}_2$  et  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$  ( en matrice  $\text{CO}_2$  ).

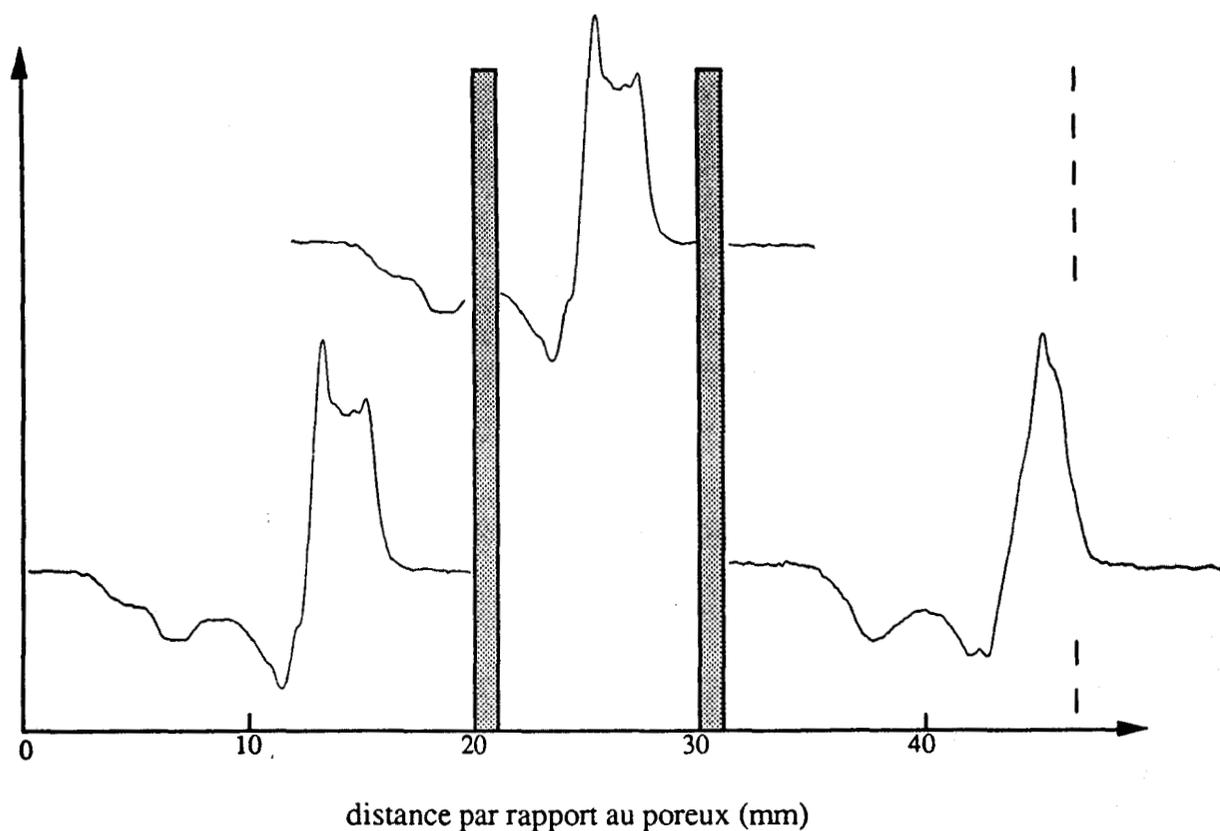
- $\text{HO}_2$  : provenant de l'oxydation de l'hydrogène en système statique à 815 K ( 1 atmosphère ).  
 $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$  : provenant de l'oxydation du butane en système statique à 549 K ( 1 atmosphère ).

Le spectre de  $\text{HO}_2$  présente à 77 K en matrice de  $\text{CO}_2$  une anisotropie et un doublet hyperfin dont l'écartement  $\Delta \nu$  est d'environ 12 gauss. Par contre, le spectre des radicaux alkylperoxy se caractérise par l'absence de structure hyperfine.

Le spectre obtenu dans les gaz brûlés peut donc être attribué aux seuls radicaux  $\text{HO}_2$  alors que celui des gaz frais semble formé d'une forte composante  $\text{HO}_2$ , mais avec une faible proportion de  $\text{RO}_2$  (difficile à évaluer compte-tenu des effets de matrice ) qui contribuent à rehausser le plateau entre les deux pics.

### III.1.3.2 RPE en phase solide sur des flammes en deux stades

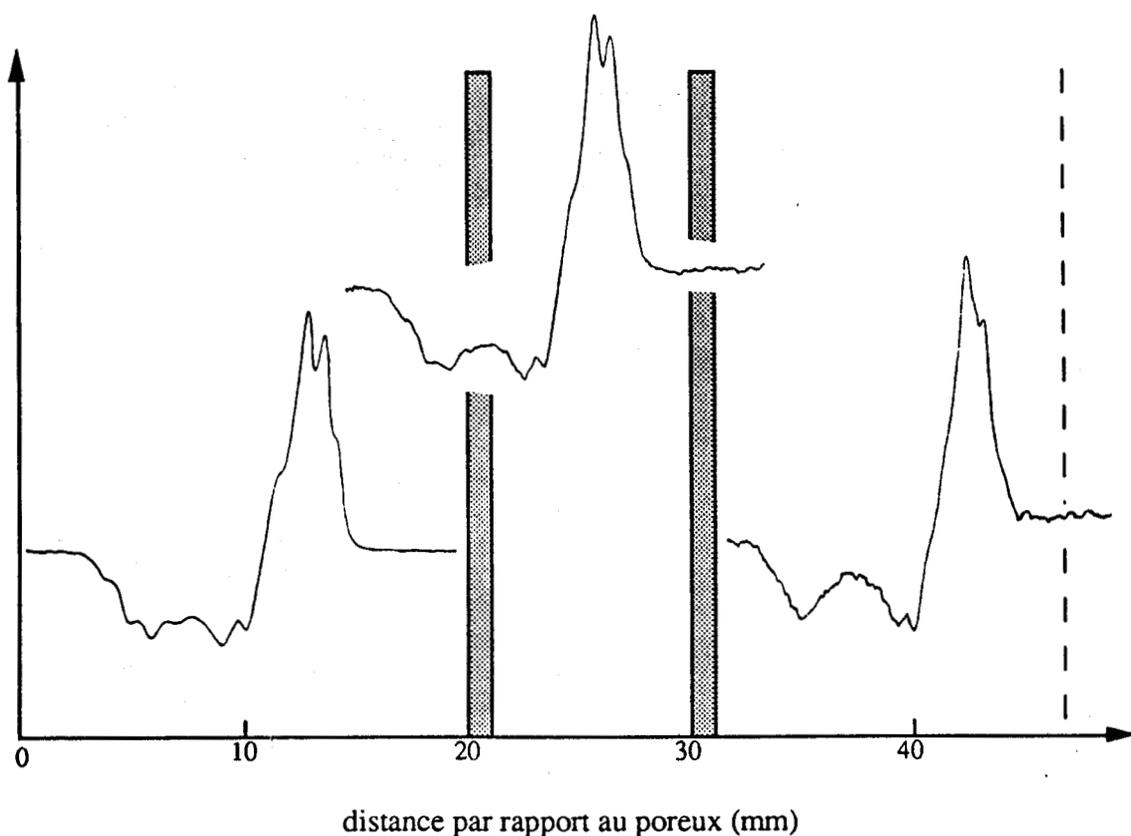
La même étude sur une flamme en deux stades a conduit aux spectres présentés en Figure III.10.



**Figure III.10 :** Etude qualitative de l'évolution des spectres des radicaux  $\text{HO}_2$  &  $\text{RO}_2$  dans une flamme en deux stades.

Contrairement aux spectres de la flamme froide, il n'y a plus maintenant de différence entre le spectre dans les gaz frais et celui dans l'interflamme. Par contre, le spectre obtenu dans les gaz brûlés correspond à celui des radicaux  $\text{RO}_2$ , ce qui à ce stade de la discussion est en contradiction avec tous les mécanismes proposés.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié le même système en présence d'additif. Les résultats sont regroupés en Figure III.11.



**Figure III.11** : Etude qualitative de l'évolution des spectres des radicaux  $\text{HO}_2$ ,  $\text{RO}_2$  et  $\text{NMAO}_2$  dans une flamme en deux stades.

Comme on peut le voir, l'addition de N-méthylaniline (NMA) interfère de manière importante dans le spectre des radicaux  $\text{HO}_2$  &  $\text{RO}_2$ , sans aucun doute également sous forme de radicaux peroxy (car l'absorption a lieu pour la même valeur de champ magnétique). Toutefois, le radical formé n'a pu être comparé de manière formelle à des spectres de référence connus, comme dans le cas de  $\text{HO}_2$  &  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$ . Cependant, en accord avec l'hypothèse la plus probable, ce type de spectre (avec les deux pics centraux) sera considéré comme étant représentatif de  $\text{NMAO}_2$  ( $\Phi\text{NO}_2(-\text{CH}_3)$ ).

Comme précédemment, les spectres sont donc en fait l'addition de la contribution des radicaux  $\text{HO}_2$ ,  $\text{RO}_2$  et maintenant  $\text{NMAO}_2$ . Bien que cet additif n'ait pratiquement pas d'influence sur la flamme froide dans nos conditions opératoires, on peut remarquer qu'il est déjà présent sous forme peroxy avant le front de flamme.

Concernant les radicaux  $\text{HO}_2$ , leur contribution peut être attribuée aux épaulements présents de chaque côté du spectre. Celle-ci décroît au fur et à mesure que l'on se rapproche de la flamme de deuxième stade, alors que les deux pics caractéristiques de  $\text{NMAO}_2$  sont encore visibles dans la première moitié des gaz brûlés.

## III.2 ASPECT QUANTITATIF

### III.2.1 PROFILS DE TEMPERATURE

Ils ont été déterminés par thermocouple recouvert de silicate de sodium.

Les profils des températures mesurées pour une flamme froide seule et une flamme en deux stades, avec et sans additif sont présentés en Figure III.12.

Pour pouvoir comparer plus facilement les deux types de flammes, nous avons superposé le front de flamme de la flamme froide seule avec celui de la flamme en deux stades. On peut ainsi remarquer la similitude des profils jusqu'à environ la moitié de l'interflamme, mais avec toutefois un décalage constant de 45 K.

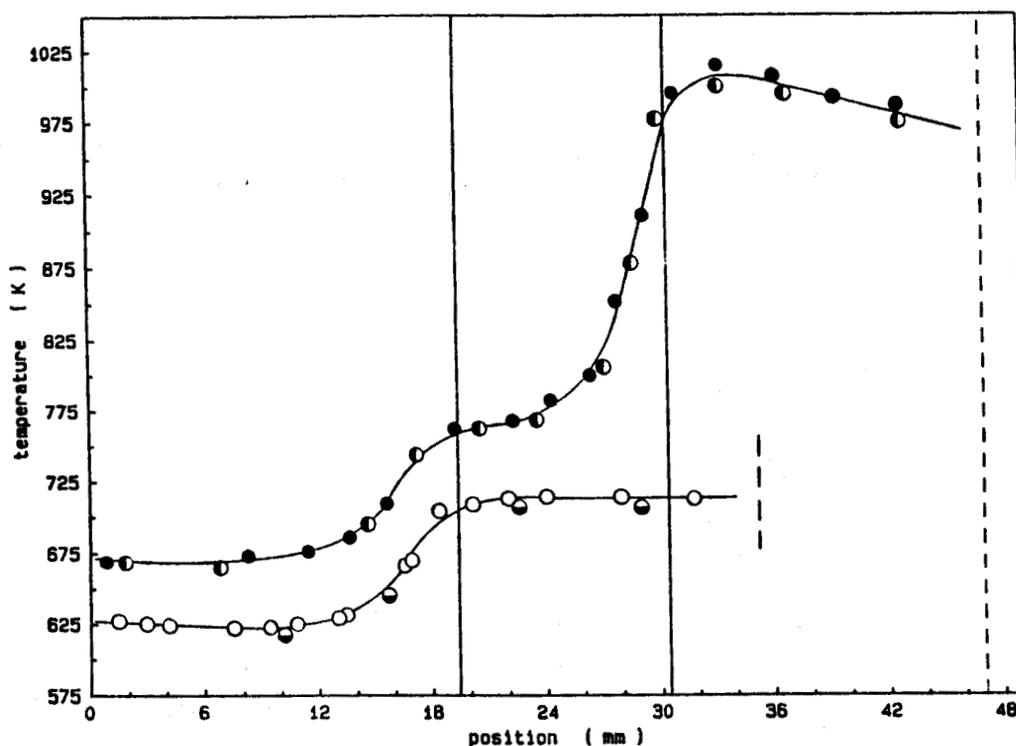


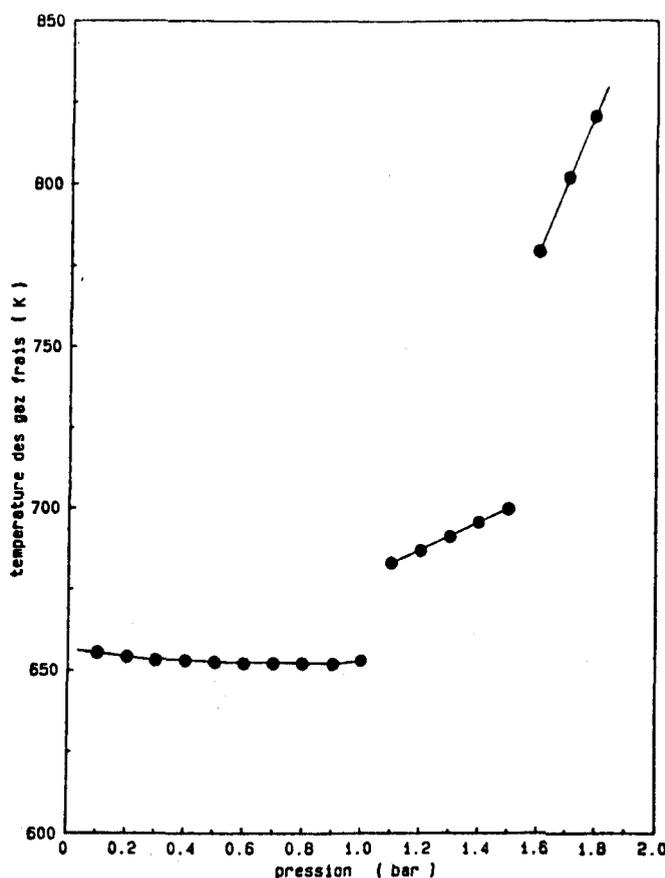
Figure III.12 : Profils de température sans correction pour une flamme froide seule (○ : sans additif, ● : avec additif) et pour une flamme en deux stades (● : sans additif, ○ : avec additif), les flammes froides étant ramenées à la même position.

On observe bien des profils en plateaux comme l'on pouvait s'y attendre, la flamme froide augmentant la température du mélange d'environ 80 K et celle de deuxième stade de 250 K. Les points d'inflexion sont dans les deux cas assez nettement avant la zone lumineuse des fronts de flamme.

Compte tenu du faible pourcentage d'additif utilisé, on ne note pas d'influence sur les profils de température.

Afin d'essayer de comprendre l'origine de ce décalage de 45 K, deux études effectuées lors des expériences préliminaires apportent des éléments de réponse.

La première avait consisté à analyser l'influence de la pression sur la température des gaz frais. Pour cela, nous avons placé le thermocouple à environ 1 mm du poreux et nous avons fait varier la pression entre 0.1 et 1.8 bar. La figure III.13 résume ces observations. Toutefois, les conditions de chauffage et de richesse utilisées pour l'auto-allumage de la flamme lors de ces expériences sont malheureusement différentes des conditions retenues ultérieurement. On ne peut donc considérer que l'allure générale des courbes.



**Figure III.13** : Influence de la pression sur la température des gaz frais en sortie du poreux.

Tant qu'il n'y a pas de flamme, la température est quasi constante à environ 650 K. Mais dès que la flamme froide se stabilise sous la grille, on observe un décrochage de 25-30 K sur la température mesurée dans les gaz frais. Au fur et à mesure que la pression est augmentée, la flamme se rapproche du poreux, réchauffant linéairement le mélange. Le même phénomène se retrouve également lors de l'apparition de la flamme de deuxième stade, mais plus accentué (décrochage de 80 K et pente plus forte).

De plus, étant donnée la géométrie du thermocouple, la possibilité de décalages dus à des problèmes de conduction ne peut pas être totalement écartée.

La seconde expérience avait consisté à remplacer l'oxygène par de l'azote et à déterminer le profil de température à 0.1, 1.4 et 1.8 bar ( cf Figure III.14 ).

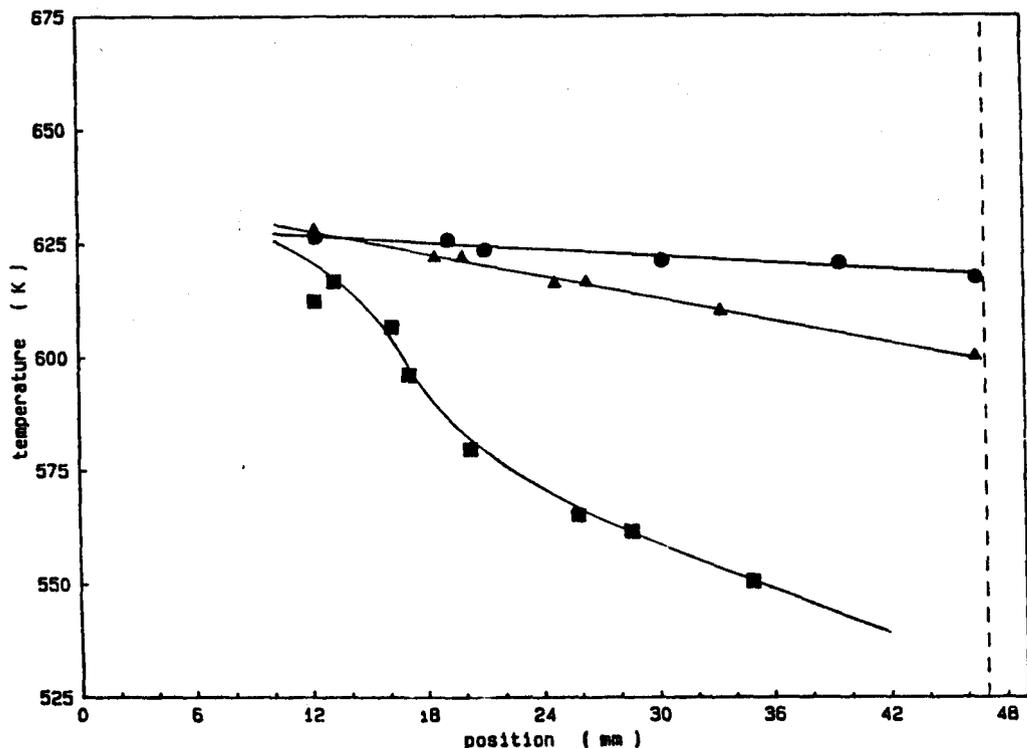
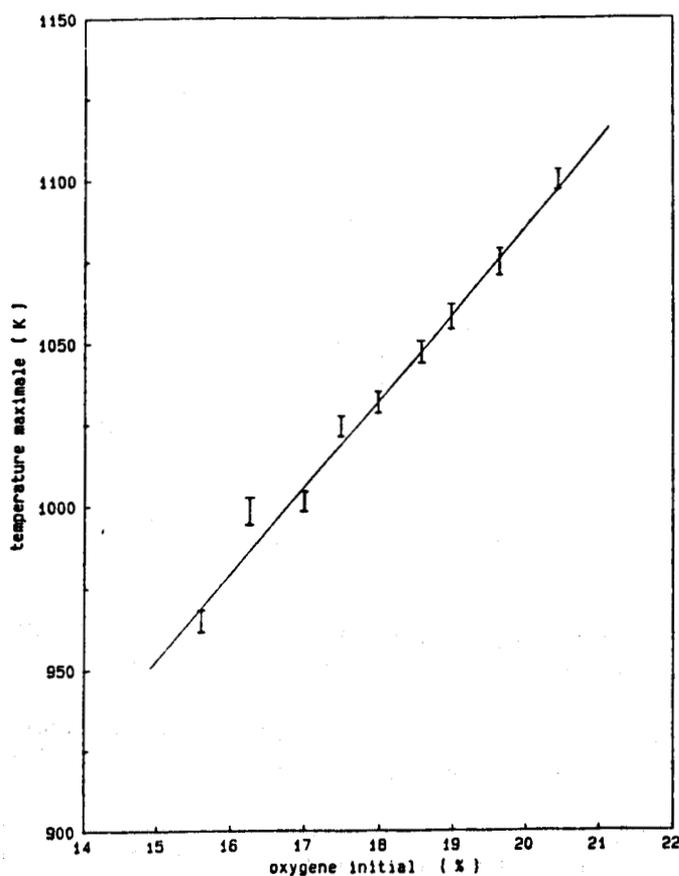


Figure III.14 : Profils de température à 0.1 bar (●), 1.4 bar (▲) et 1.8 bar (■), l'oxygène étant remplacé par une quantité équivalente d'azote (chaleur massique identique).

Il est ainsi possible d'avoir une idée assez précise de l'adiabaticité du système dans nos conditions d'étude. A pression faible, la vitesse des gaz dans l'enceinte est relativement rapide, d'où un refroidissement peu important. Par contre, à 1.8 bar, cet effet est beaucoup plus marqué et l'on perd pratiquement 100 K entre le poreux et la grille.

Toutes les températures reportées précédemment ont été déduites des tables d'équivalence tension mesurée - température. Dans l'optique de quantifier les pertes possibles par radiation, nous avons aussi déterminé une température corrigée. La méthode de correction et les données numériques se trouvent en Annexes A3.1 et A3.2.

Une étude de la température maximale de la flamme de deuxième stade a également été effectuée en faisant varier le pourcentage d'oxygène dans le mélange (NB : le débit total n'est pas resté constant compte tenu de la non correction des débits de butane et d'azote. Toutefois la variation reste minime étant donné le taux de dilution important).



**Figure III.15 :** Température maximale de la flamme de deuxième stade en fonction du pourcentage d'oxygène initial.

### III.2.2 PROFILS D'ESPECES PAR POLAROGRAPHIE

Seul le profil du peroxyde d'hydrogène a été déterminé par cette méthode. La figure III.16 présente les résultats pour la flamme froide seule et la flamme en deux stades.

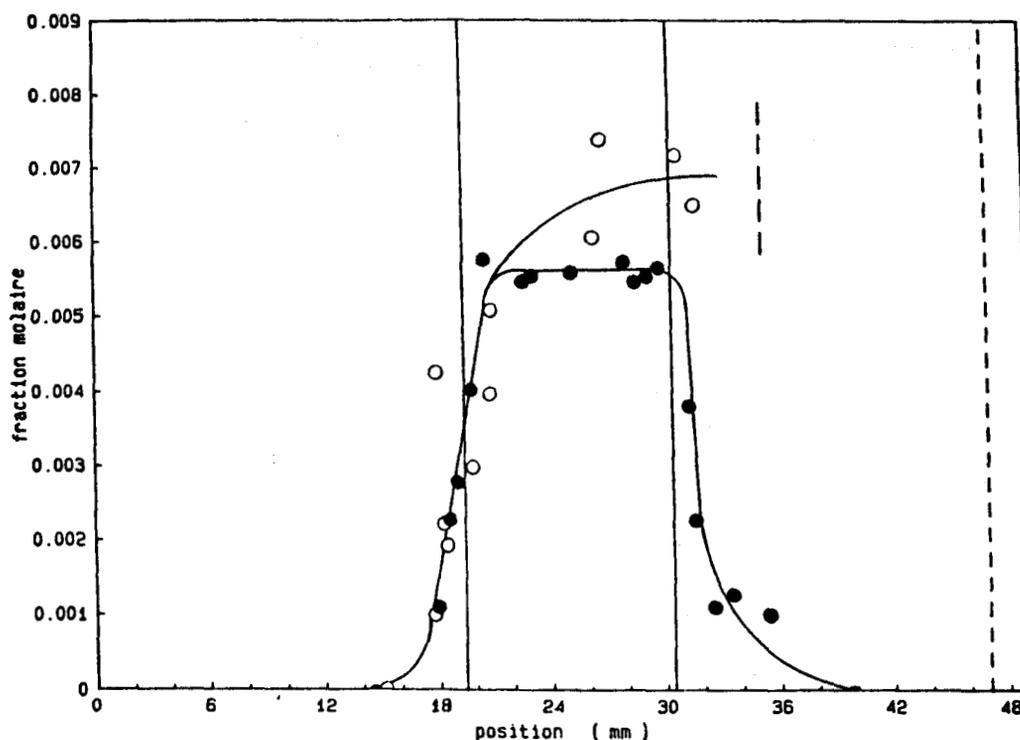


Figure III.16 : Profil du peroxyde d'hydrogène pour une flamme froide seule (O) et pour une flamme en deux stades (●).

En accord avec les théories existantes, le peroxyde d'hydrogène est créé par la flamme froide. En fait, les divergences concernent plus son évolution ultérieure.

En flamme froide seule, étant donnée la dispersion des points, il est difficile de dire si l'on obtient un plateau ou s'il y a encore une augmentation dans les gaz brûlés.

Pour la flamme en deux stades, la situation est plus claire. Dans l'interflamme, la fraction molaire reste stable 0.56 % et le peroxyde d'hydrogène ne commence à se décomposer que dans le front de flamme, conformément au rôle d'agent de ramification qui lui est attribué.

La remarque la plus importante vient en réalité de la différence qui est observée après la flamme froide. Il est en effet capital de connaître la relation qu'il peut y avoir entre fraction molaire d' $H_2O_2$ , pression et température, ceci afin de déduire dans un second temps, la concentration critique déclenchant la flamme de deuxième stade.

Le profil du peroxyde d'hydrogène a également été déterminé pour une flamme avec N-méthylaniline comme le montre la Figure III.17.

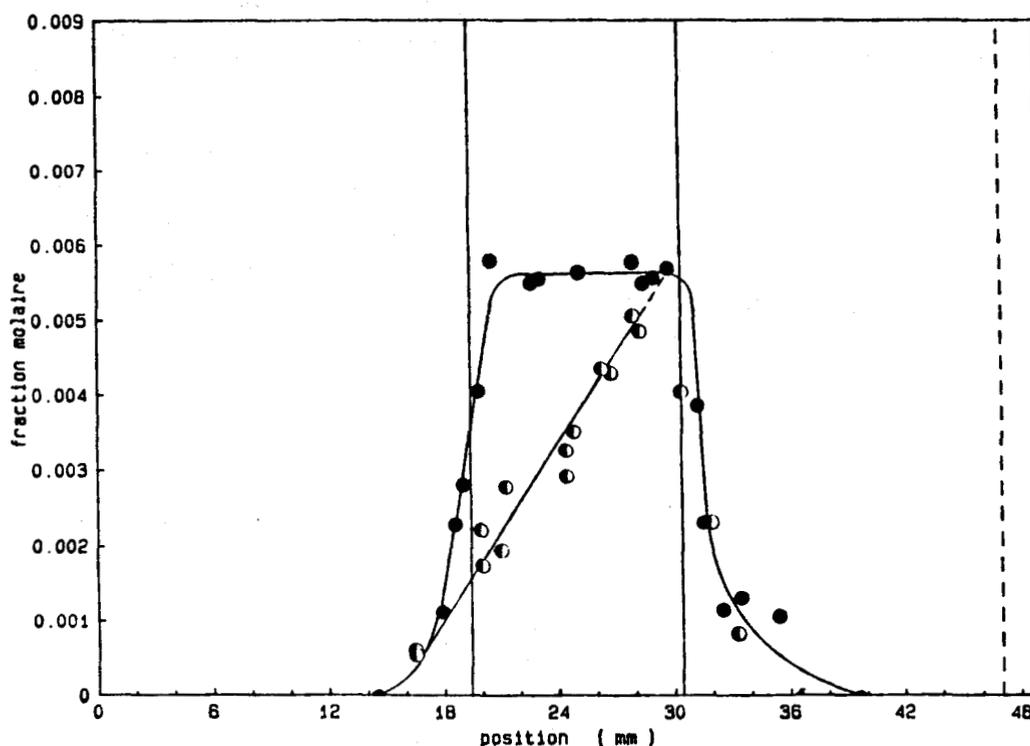


Figure III.17 : Profil du peroxyde d'hydrogène pour une flamme en deux stades, avec (●) et sans additif (○).

Bien qu'avec le pourcentage de NMA ajouté, il n'y ai aucune différence visible au niveau macroscopique ( position, couleur, ... ), on remarque que la production d' $H_2O_2$  est linéairement ralentie sur l'ensemble de l'interflamme. Toutefois, la même fraction molaire est atteinte juste avant la flamme de deuxième stade, avant que la destruction n'intervienne dans la zone lumineuse du front, comme dans le cas d'une flamme sans additif.

### III.2.3 PROFILS D'ESPECES PAR CHROMATOGRAPHIE

#### III.2.3.1 Après séparation sur Porapak Q et tamis moléculaire

Les profils quantitatifs de tous les composés ayant un temps de rétention inférieur ou égal au butane ont été déterminés par TCD et FID simultanément. Comme les droites d'étalonnage d'un composé sont différentes pour chacun des deux détecteurs, ceci constitue un excellent moyen de contrôle pour la valeur de la fraction molaire.

En pratique, les deux valeurs obtenues sont généralement identiques. Toutefois, pour le composé identifié comme étant le méthanol, les deux profils sont très différents dans la région des gaz brûlés de la flamme de deuxième stade ( cf Figure III.25 ). On doit donc en conclure que ce pic contient également un ou des composés, dont les réponses sont très différentes entre le TCD et le FID ( sans doute le propyne et le propadiène ).

Les figures III.18 à III.27 résument l'ensemble des profils expérimentaux obtenus.

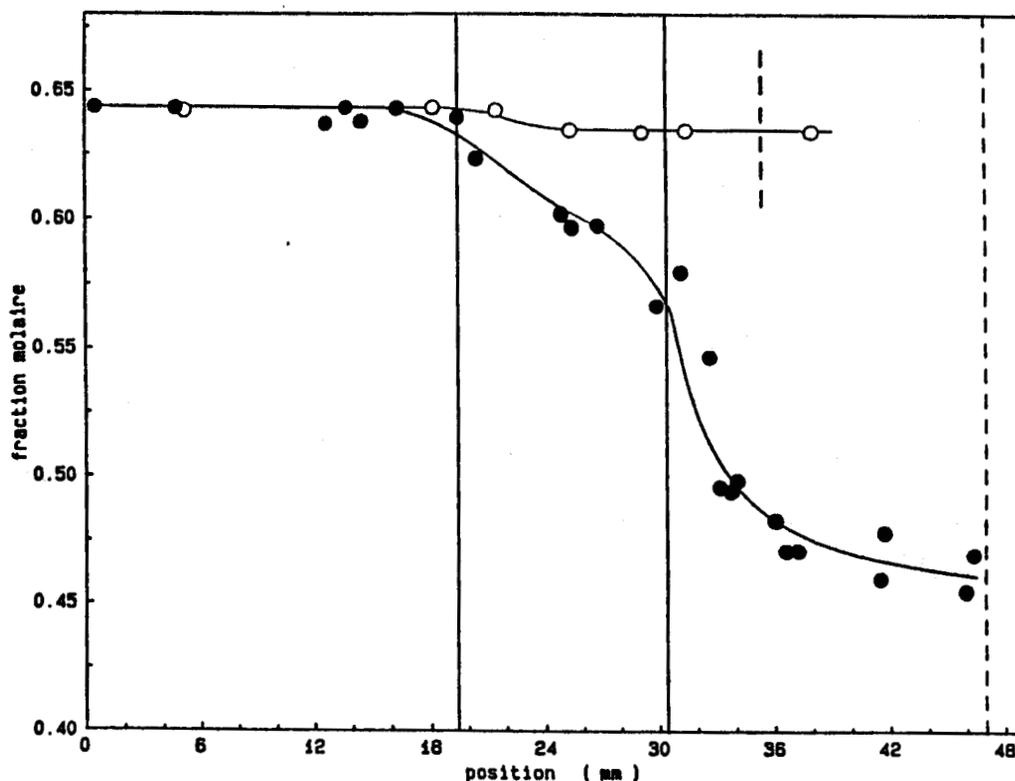


Figure III.18 : Profil de l'azote pour une flamme en un stade FF (O) ou en deux stades F2S (●).

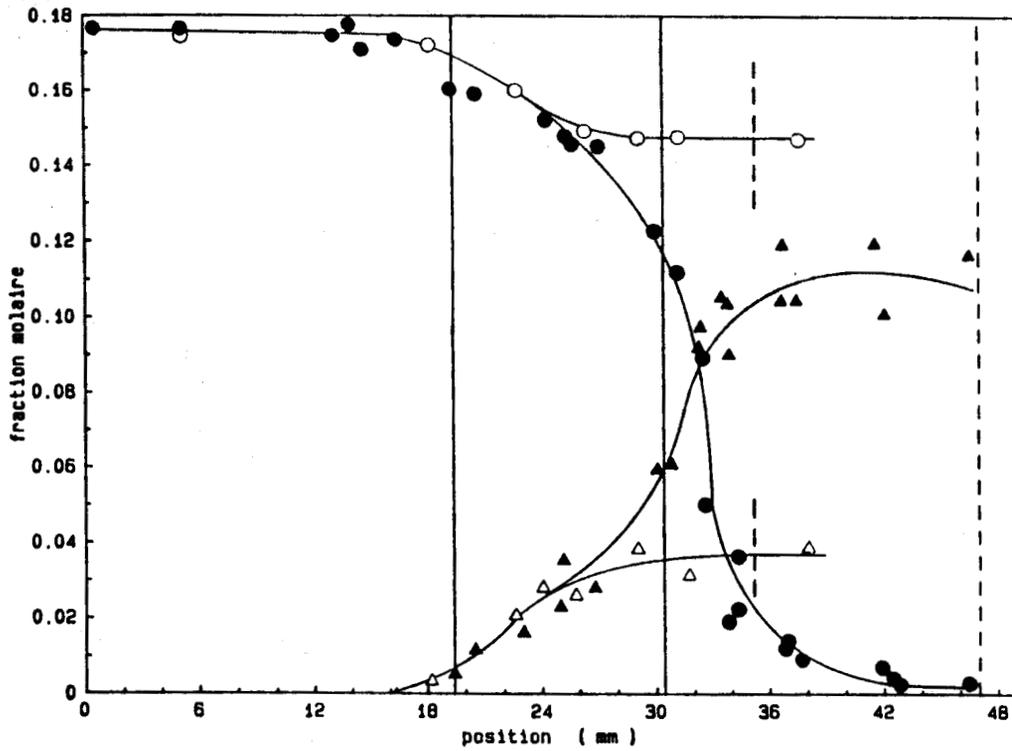


Figure III.19 : Profils du butane ( FF ( ○ ) ; F2S ( ● ) ) et de l'eau ( FF ( △ ) ; F2S ( ▲ ) ).

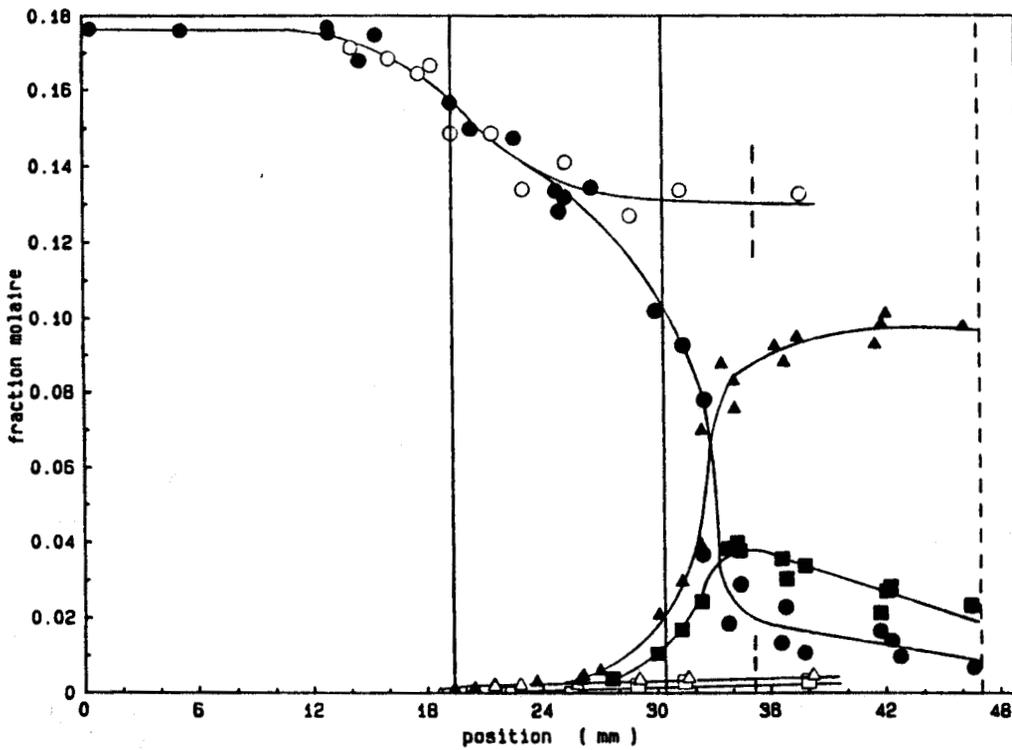


Figure III.20 : Profils de l'oxygène ( FF ( ○ ) ; F2S ( ● ) ), de l'éthylène ( FF ( △ ) ; F2S ( ▲ ) ) et du propylène ( FF ( □ ) ; F2S ( ■ ) ).

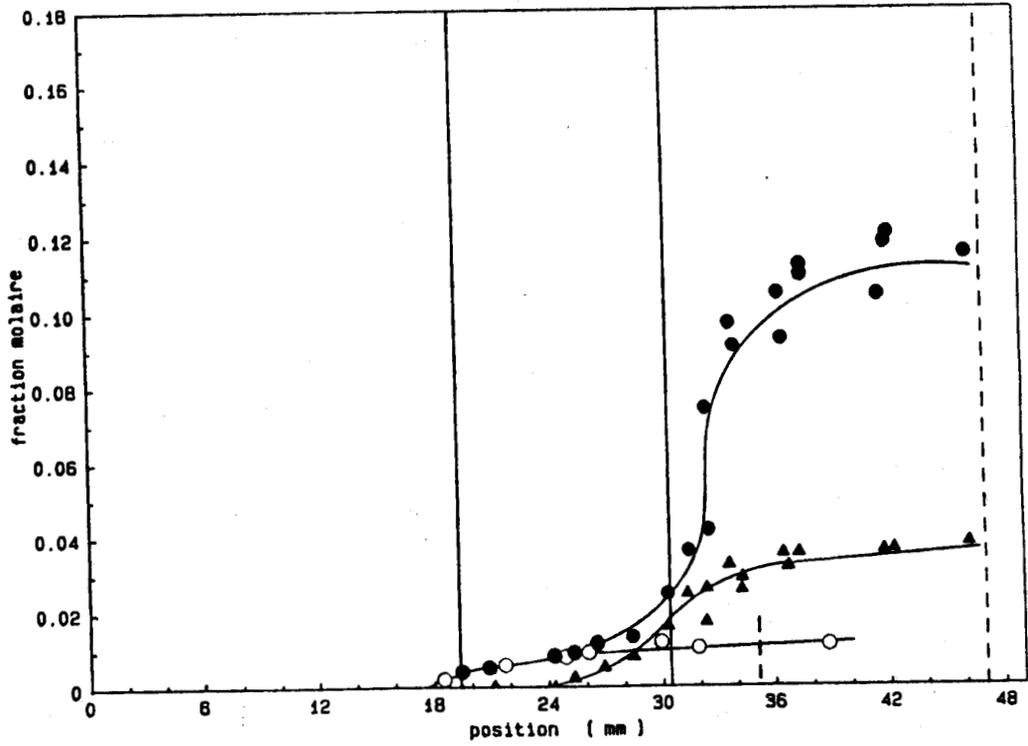


Figure III.21 : Profils du monoxyde de carbone ( FF ( ○ ) ; F<sub>2</sub>S ( ● ) ) et de l'hydrogène ( F<sub>2</sub>S ( ▲ ) ).

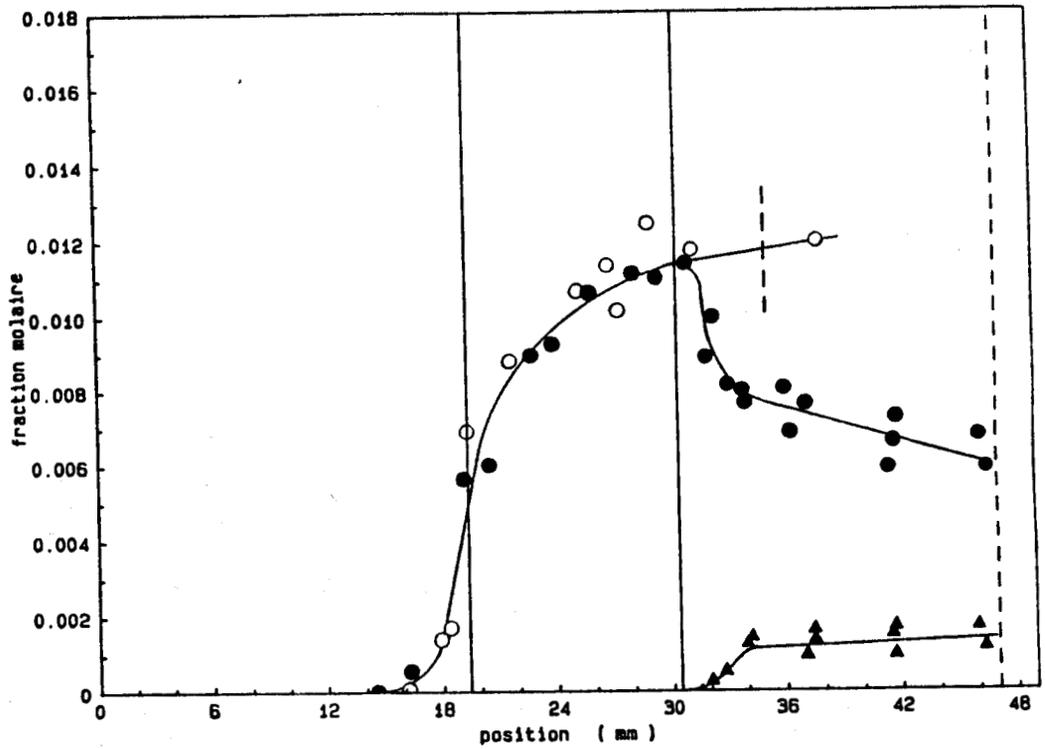


Figure III.22 : Profils du 1-butène ( FF ( ○ ) ; F<sub>2</sub>S ( ● ) ) et du propane ( F<sub>2</sub>S ( ▲ ) ).

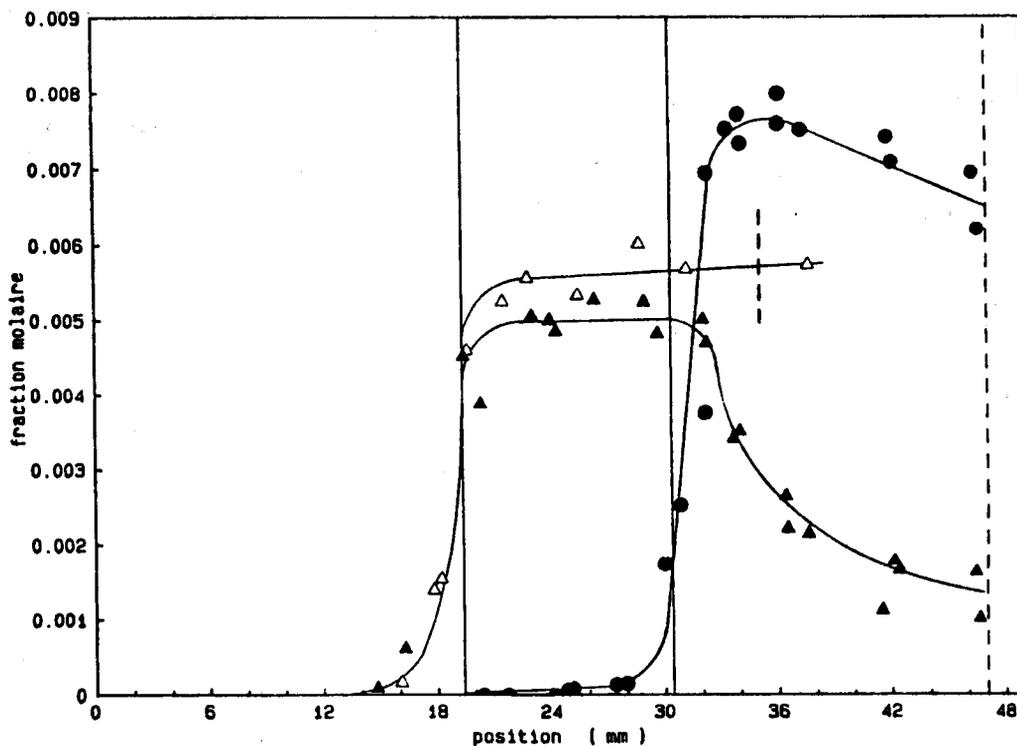


Figure III.23 : Profils de l'éthane ( F2S ( ● ) ) et de l'acétaldéhyde ( FF ( Δ ) ; F2S ( ▲ ) ).

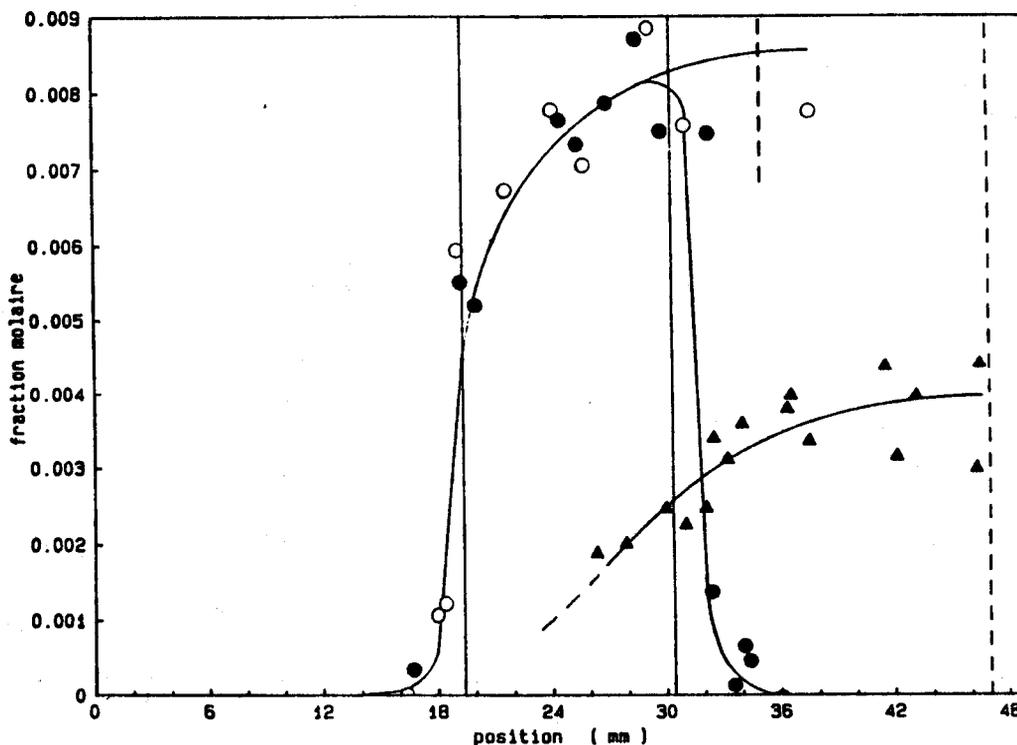


Figure III.24 : Profils du formaldéhyde ( FF ( ○ ) ; F2S ( ● ) ) et du dioxyde de carbone ( F2S ( ▲ ) ).

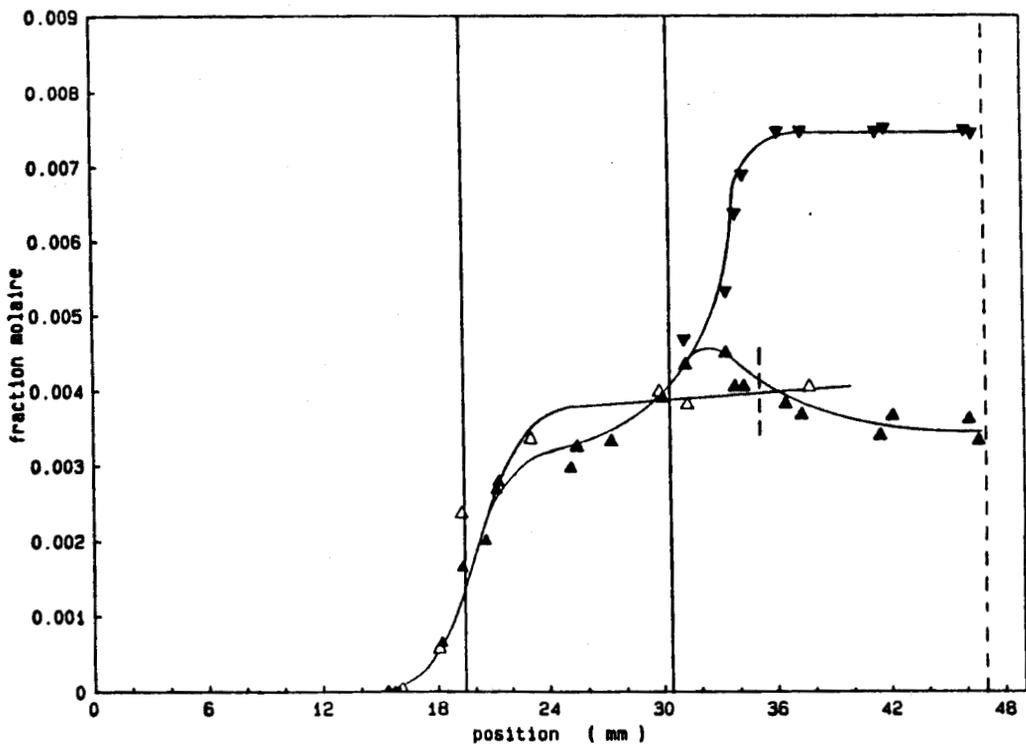


Figure III.25 : Profils du méthanol ! ( FF (  $\Delta$  ) ; F2S par TCD(  $\blacktriangle$  ) ; par FID (  $\blacktriangledown$  ) ).

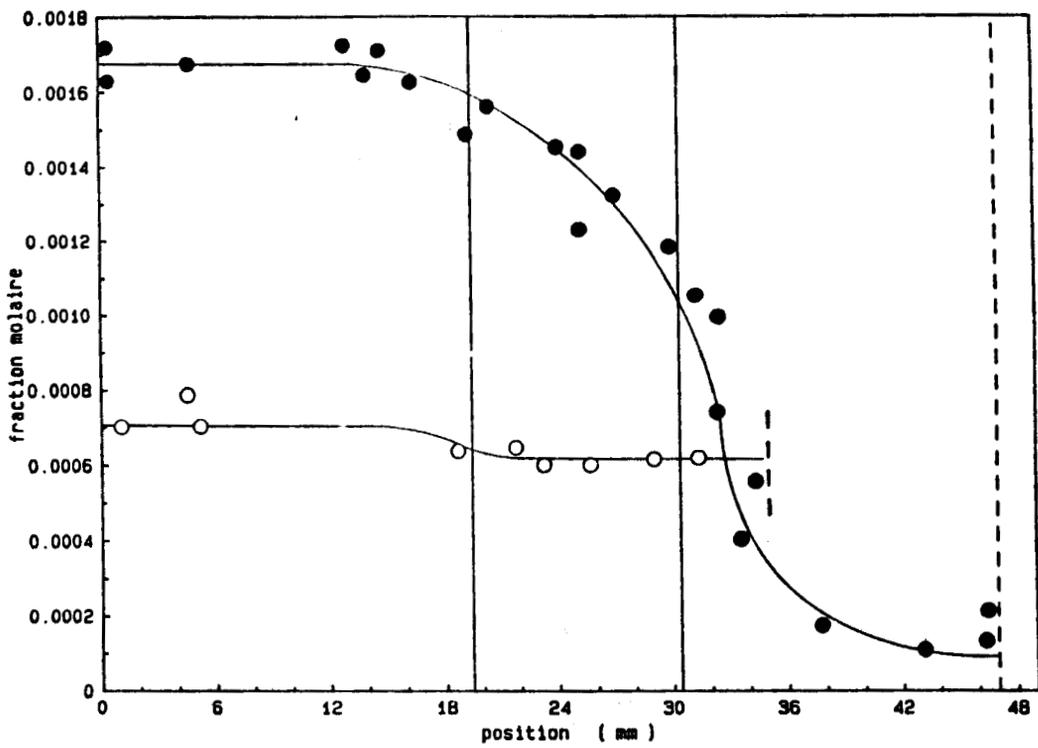
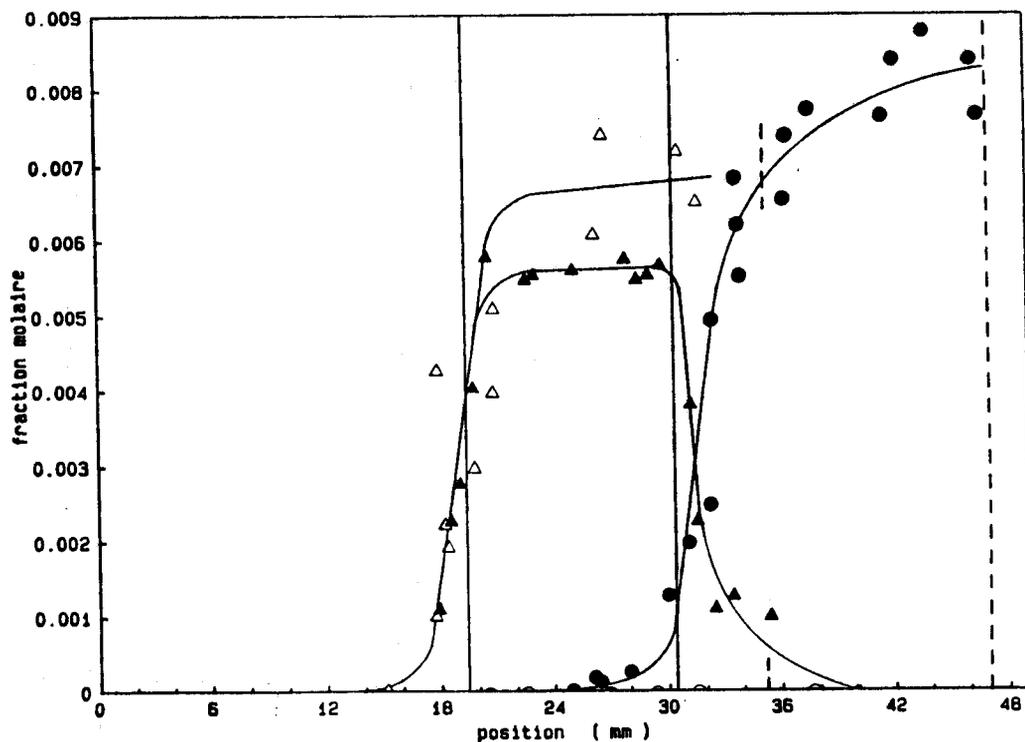


Figure III.26 : Profils de l'isobutane ( FF (  $\circ$  ) ; F2S (  $\bullet$  ) ).



**Figure III.27 :** Profils du méthane ( FF ( O ) ; F2S ( ● ) ) et du peroxyde d'hydrogène ( FF ( Δ ) ; F2S ( ▲ ) ) - pour comparaison.

### III.2.3.1 Après séparation sur DB 1

Dans une deuxième série de mesures, les profils des espèces ayant un temps de rétention supérieur à celui du butane ont été obtenus. Compte tenu de leur fraction molaire peu importante, les droites d'étalonnage n'ont pas été déterminées. Les résultats sont donc donnés en pourcentage de la valeur la plus élevée pour chaque composé.

Schématiquement, les profils peuvent être classés en quatre types :

- composés formés dans la flamme froide et décomposés dans le deuxième stade.
- composés formés en partie dans la flamme froide, stables dans l'interflamme, créés de nouveau dans le front de flamme de deuxième stade et se décomposant dans les gaz brûlés.
- composés ne se formant que dans le front de flamme de deuxième stade et se décomposant dans les gaz brûlés.
- composés ne se formant que dans le front de flamme de deuxième stade et augmentant ( ou se stabilisant ) dans les gaz brûlés.

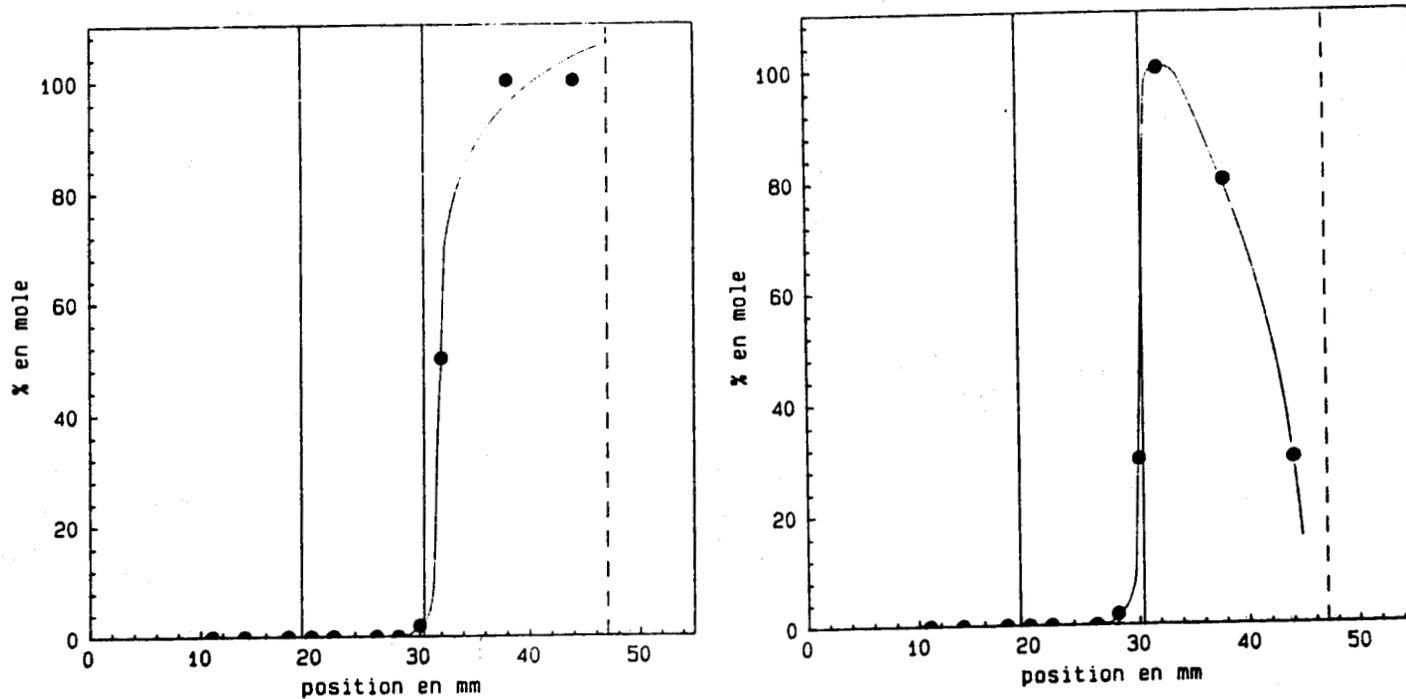


Figure III.28 : Profils de l'inconnu 1 ( pic 1 ) et du méthylbutène ( pic 2 ).

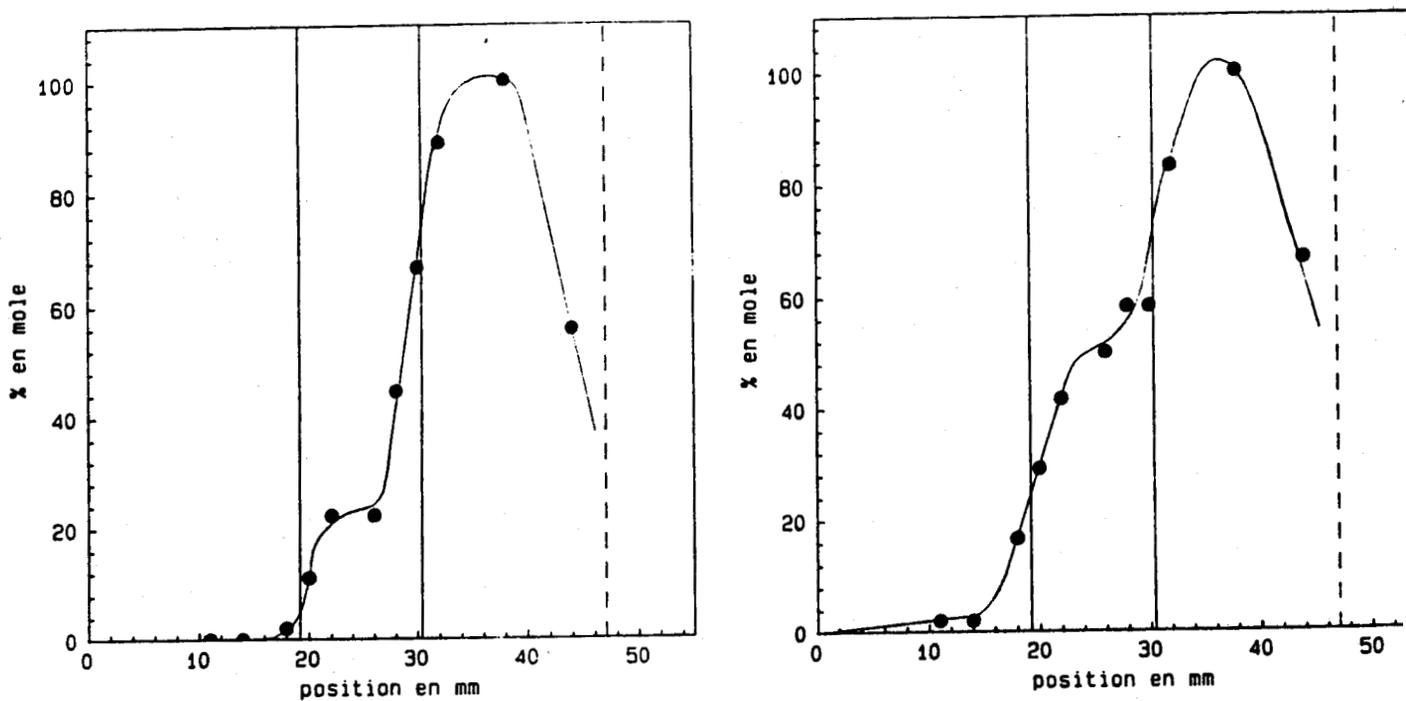


Figure III.29 : Profils du propenal ( pic 3 ) et du propanone & propanal ( pic 4 ).

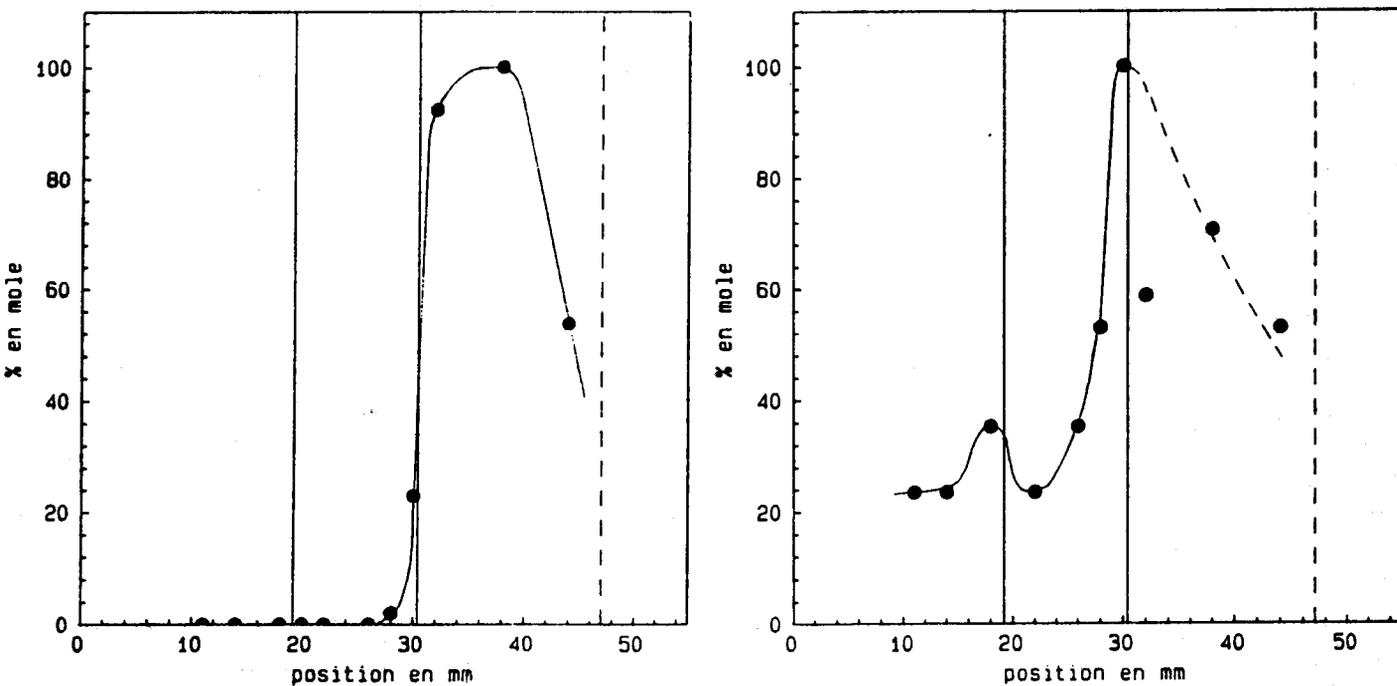


Figure III.30 : Profils de l'inconnu 6 ( $C_5H_{10}$ ) ( pic 6 ) et de l'inconnu 8 ( $C_5H_{10}$ !) ( pic 8 ).

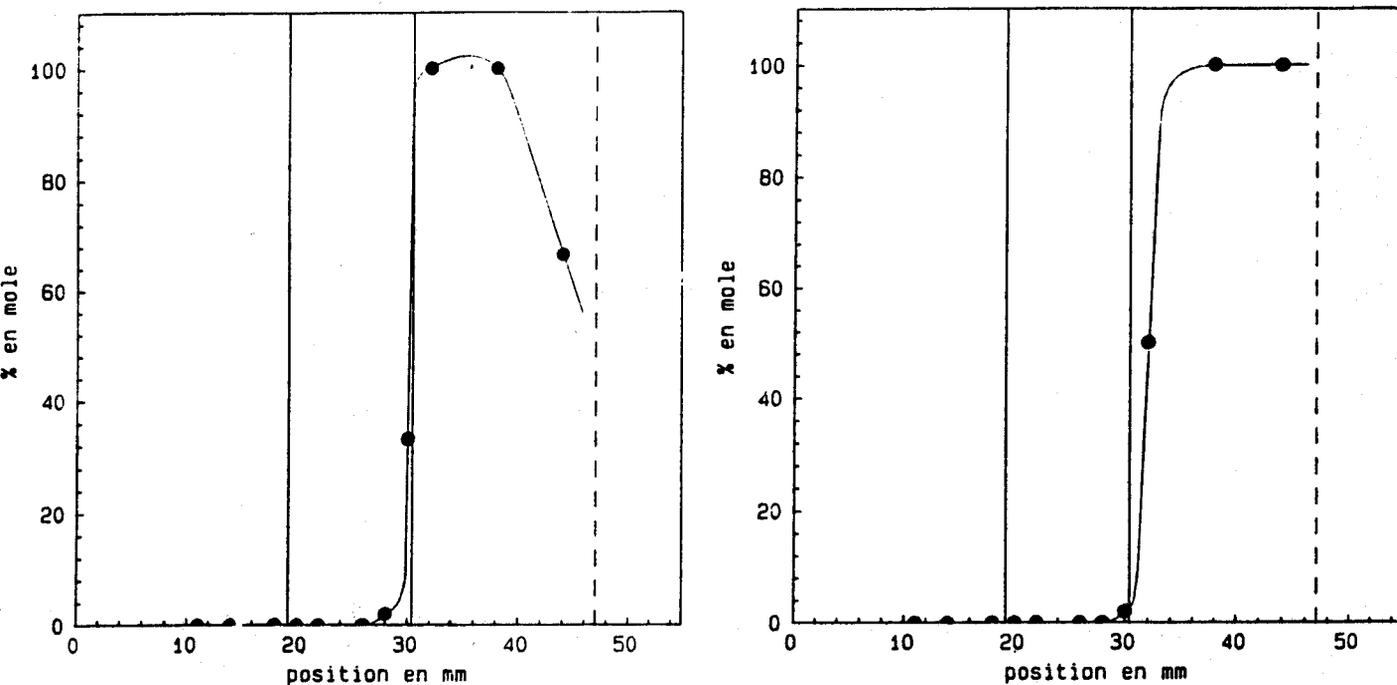


Figure III.31 : Profils de l'inconnu 9 ( $C_5H_{10}$ ) ( pic 9 ) et du 1,3 pentadiène ( pic 10 ).

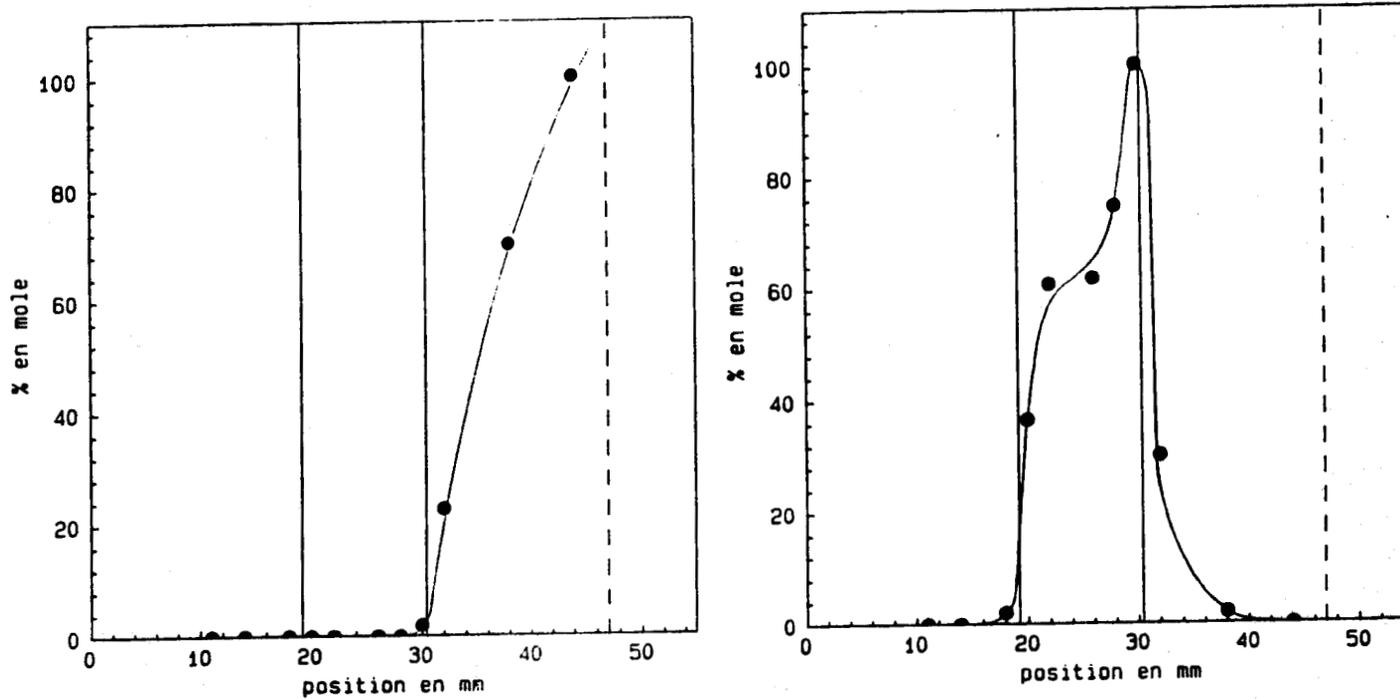


Figure III.32 : Profils du cyclopentadiène ( pic 11 ) et du trans 2,3 époxybutane ( pic 13 ).

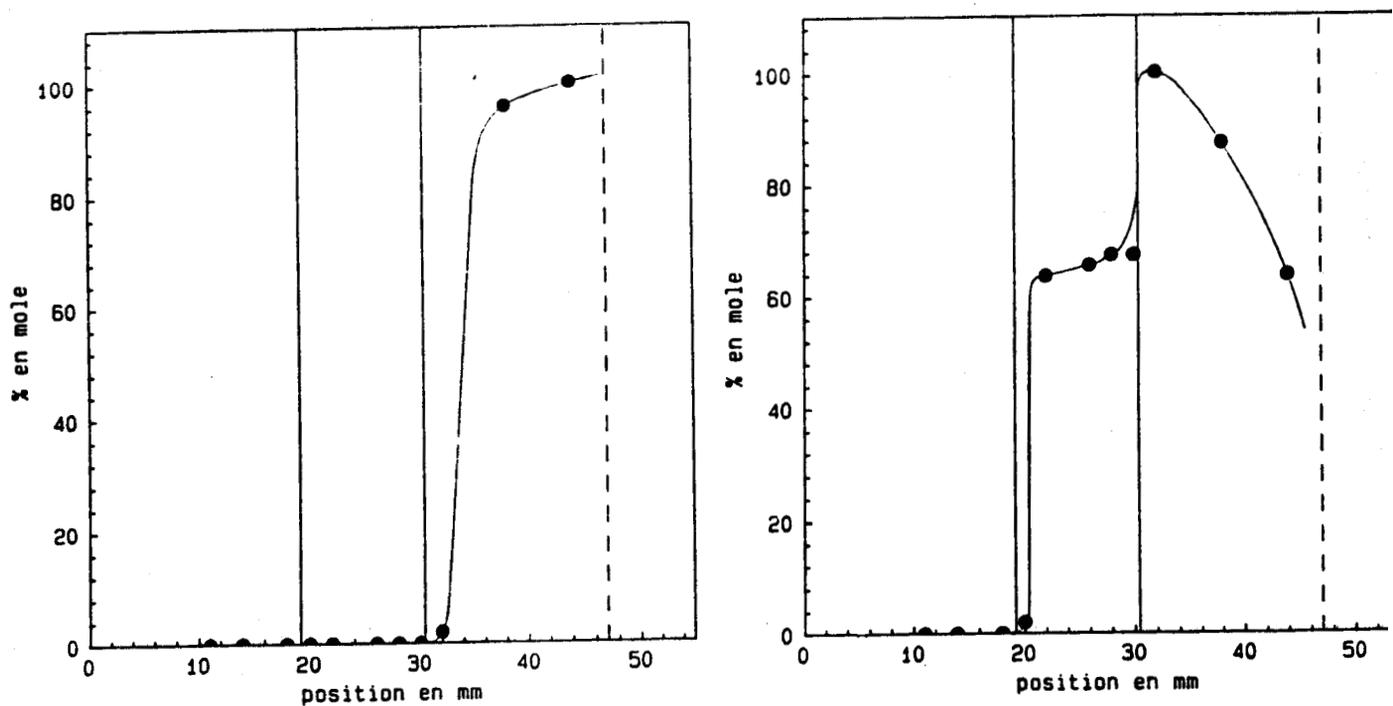


Figure III.33 : Profils du cyclopentène ( pic 14 ) et du butène-1, one-3 ( pic 16 ) ( cf paragraphe IV.1.2 ).

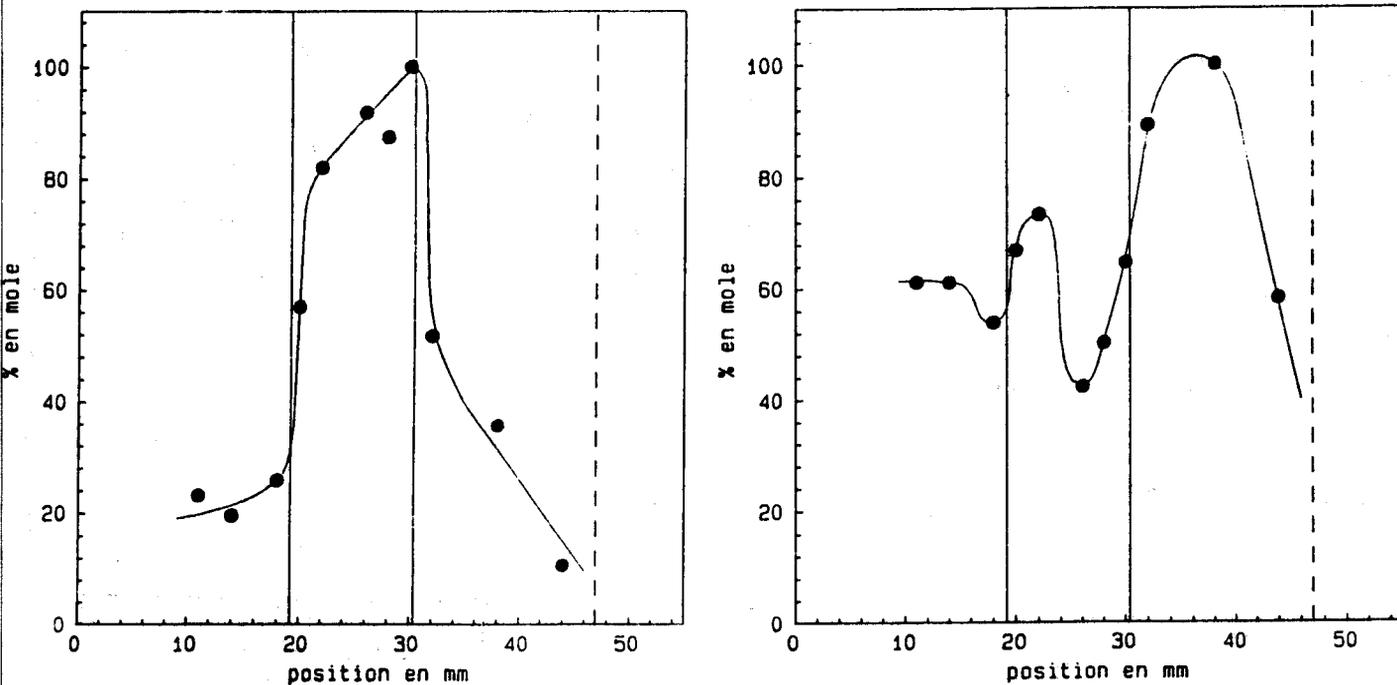


Figure III.34 : Profils du butanal & cis 2,3 époxybutane ( pic 17 ) et du 2-butanone ( pic 18 ).

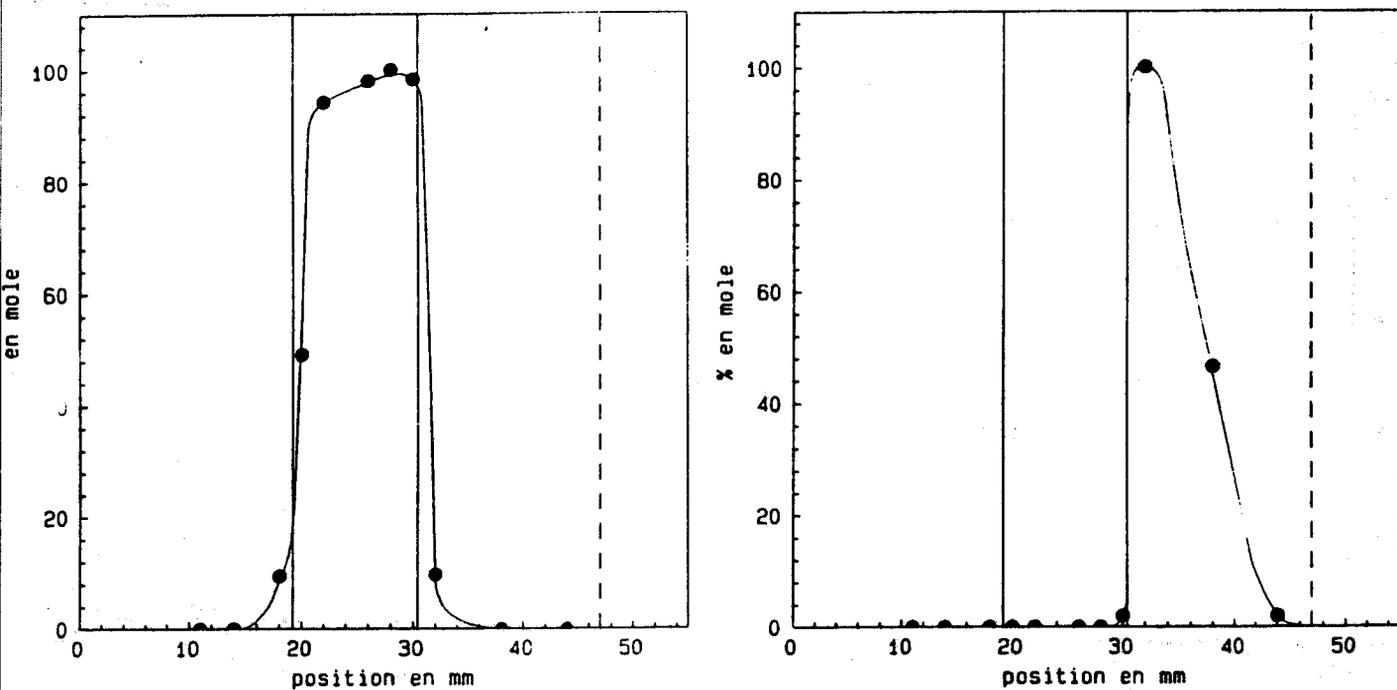


Figure III.35 : Profils du 1,2 époxybutane ( pic 19 ) et du 2 ou 3-hexène ( pic 20 ).

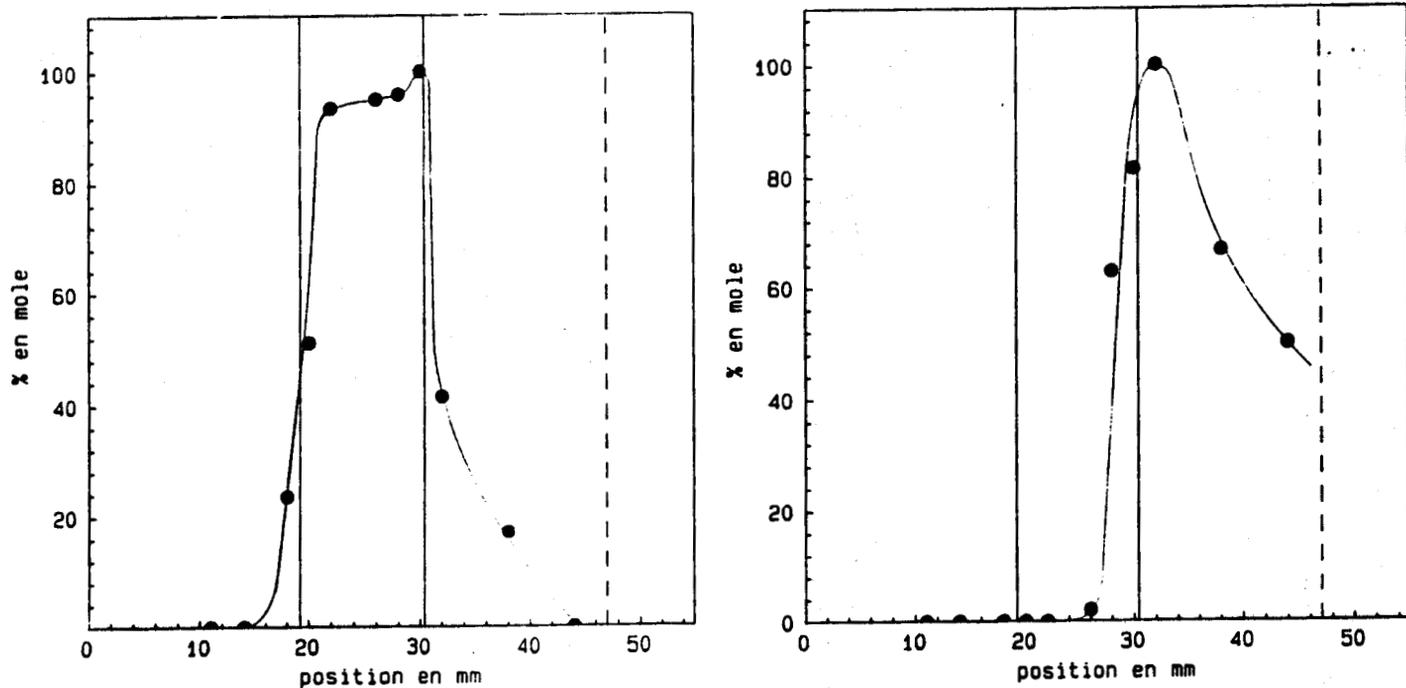


Figure III.36 : Profils du tétrahydrofurane ( pic 21 ) et du 2-butèneal ( pic 22 ).

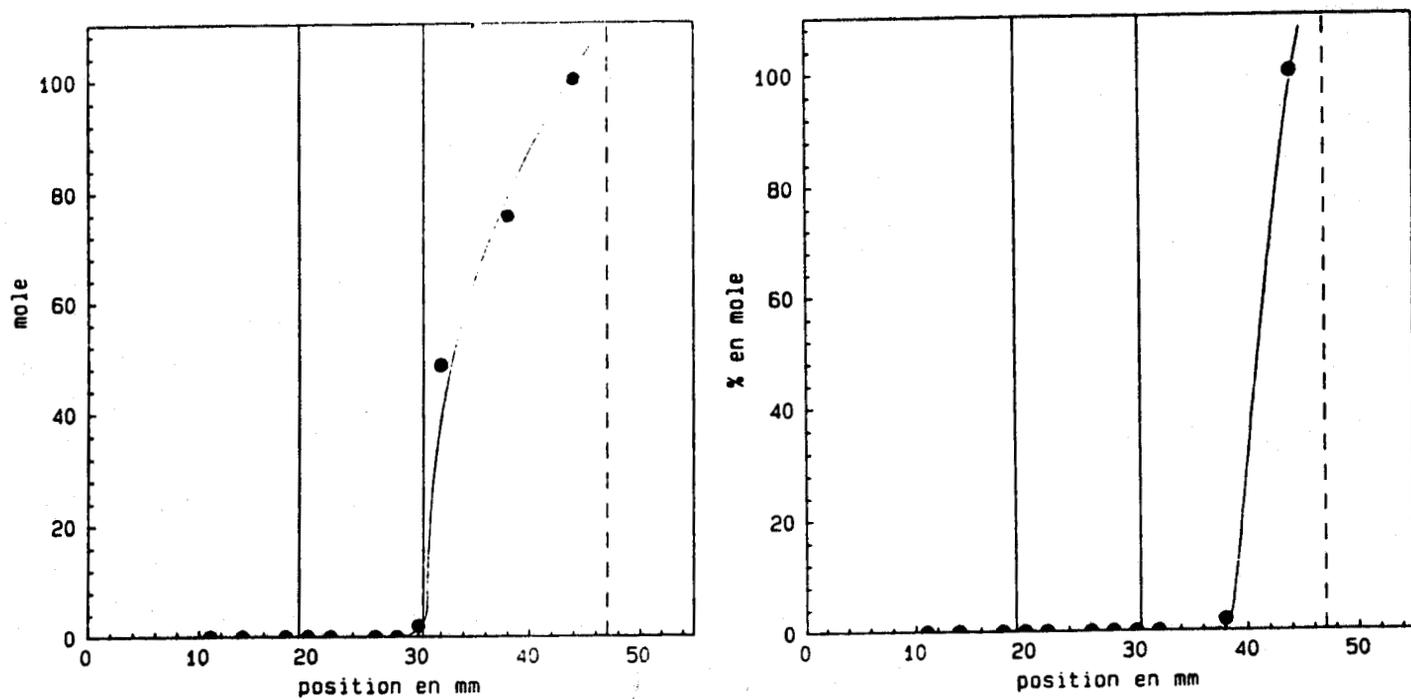
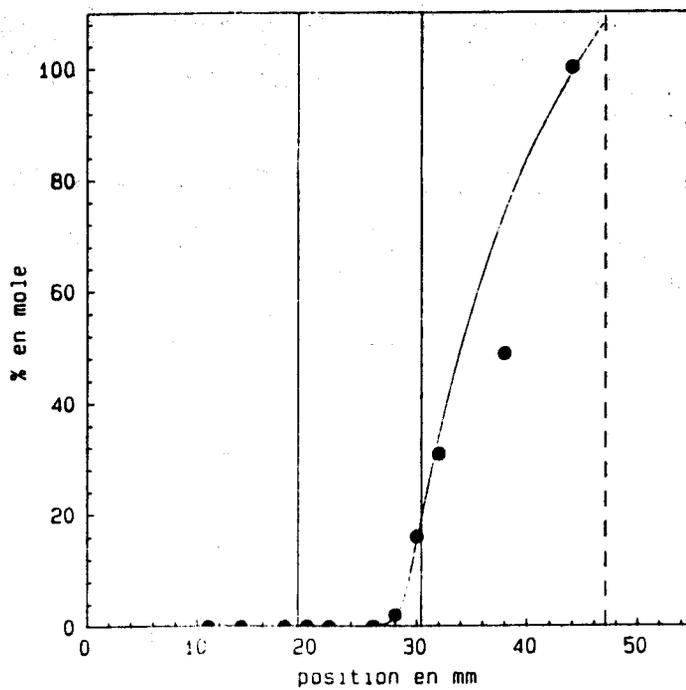


Figure III.37 : Profils du 1,3 cyclohexadiène ( pic 23 ) et du méthyl cyclopentadiène ( pic 24 ).



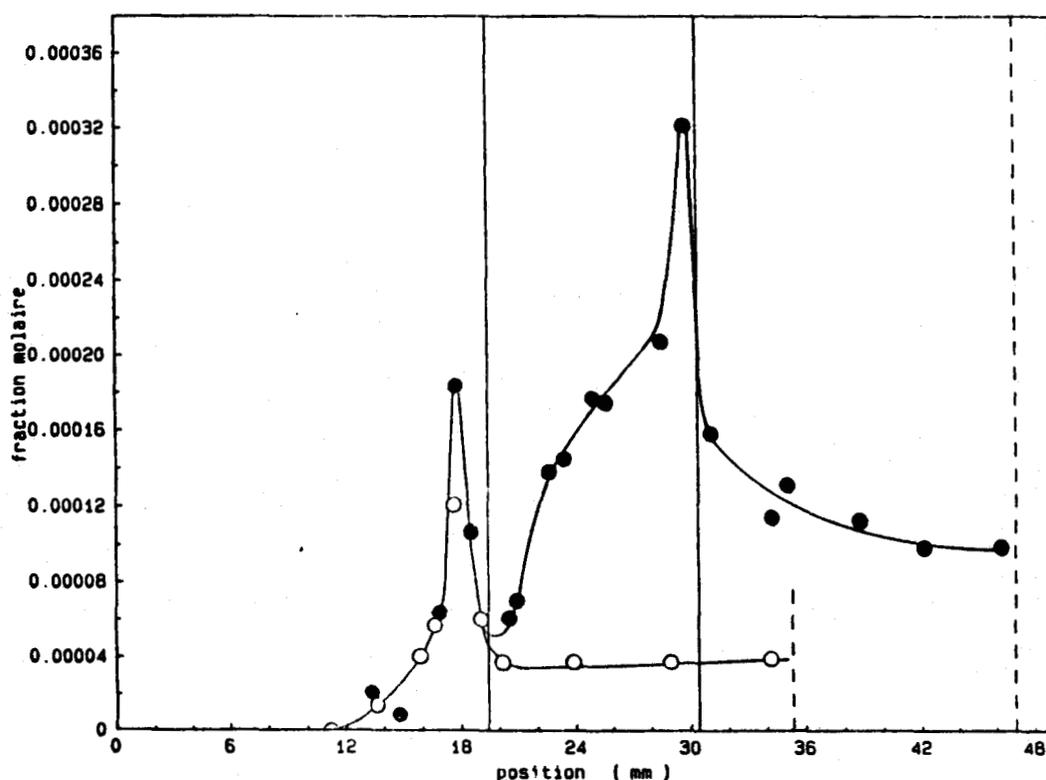
**Figure III.38** : Profils du benzène ( pic 25 ).

### III.2.4 PROFILS D'ESPECES PAR RPE

L'utilisation de la Résonance Paramagnétique Electronique constitue sans aucun doute la partie la plus originale et la plus importante de ce travail. L'accès à la mesure des radicaux est en effet la clé qui doit permettre de mieux comprendre les processus d'oxydation.

#### III.2.4.1 Profils des radicaux $\text{HO}_2$ & $\text{RO}_2$ dans une flamme sans additif

La figure III.39 présente les résultats obtenus pour la flamme froide seule et pour la flamme en deux stades.



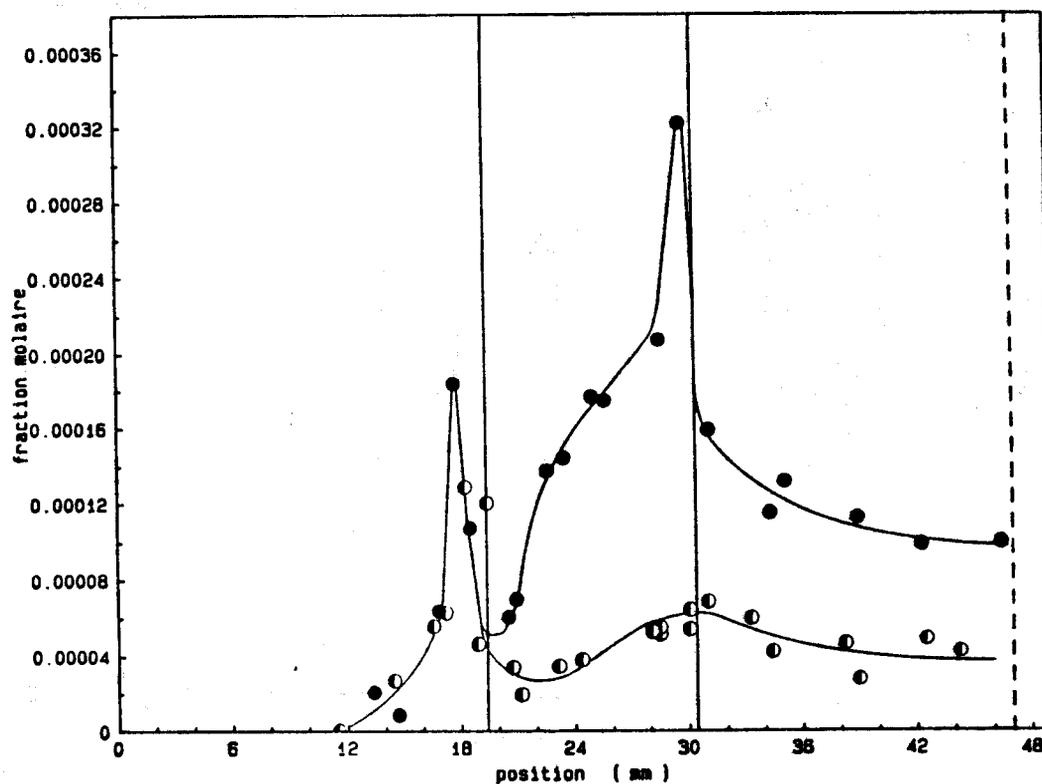
**Figure III.39 :** Profils de la fraction molaire des radicaux  $\text{HO}_2$  &  $\text{RO}_2$  pour une flamme froide seule (O) et pour une flamme en deux stades (●).

Comme on peut le remarquer, les deux profils sont caractérisés par l'apparition d'un pic très pointu de radicaux  $\text{HO}_2$  avant chaque front de flamme. Du point de vue quantitatif, il est donc évidemment très difficile de déterminer la valeur maximale effectivement atteinte.

Si l'on compare ces résultats avec ceux obtenus pour une flamme d'éther en deux stades, l'accord est bon en ce qui concerne la flamme froide. Par contre, on ne retrouve pas de concentration critique en radicaux hydroperoxyde avant le front de flamme de deuxième stade dans le cas de l'éther [ 5 ].

### III.2.4.2 Profils des radicaux $\text{HO}_2$ , $\text{RO}_2$ et $\text{NMAO}_2$ dans une flamme avec additif

Puis, dans l'optique de mieux appréhender le rôle joué par la N-méthylaniline, nous avons effectué la même expérience en présence d'additif, toujours dans le cas d'une flamme en deux stades.



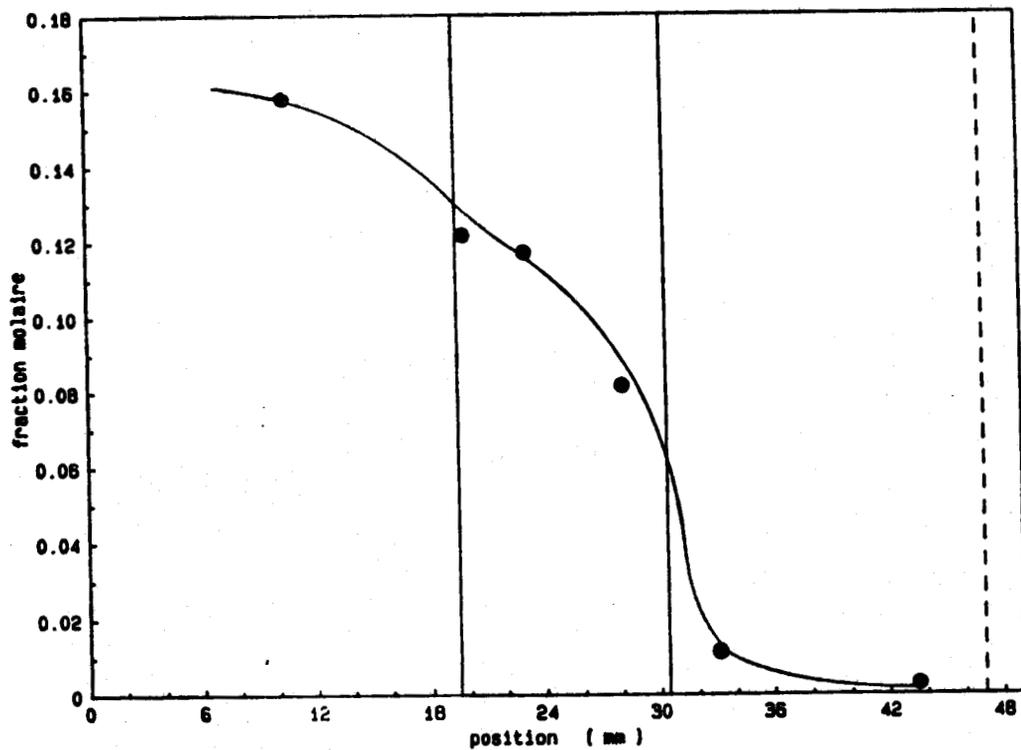
**Figure III.40 :** Profils de la fraction molaire des radicaux  $\text{HO}_2$  &  $\text{RO}_2$  pour une flamme en deux stades sans additif (●) et avec additif (○).

Aux vues des résultats de la Figure III.40, il était légitime de penser que les flammes apparaissaient quand une concentration critique en radicaux hydroperoxyde était atteinte. Si cette hypothèse peut être retenue dans le cas de la flamme froide, elle est tout à fait erronée pour le deuxième stade comme le montre la Figure III.40, et en accord avec les résultats obtenus pour l'éther en référence [ 5 ].

De plus, la grande stabilité de la flamme froide en présence d'additif est sûrement à rapprocher de l'absence de modifications observées sur la mesure quantitative du pic des radicaux peroxy dans les gaz frais.

### III.2.4.3 Profil de l'oxygène dans une flamme sans additif

La RPE permet également de détecter la présence d'oxygène moléculaire dans le milieu. Nous avons donc utilisé cette possibilité pour confirmer le profil d' $O_2$  dans le cas d'une flamme en deux stades.



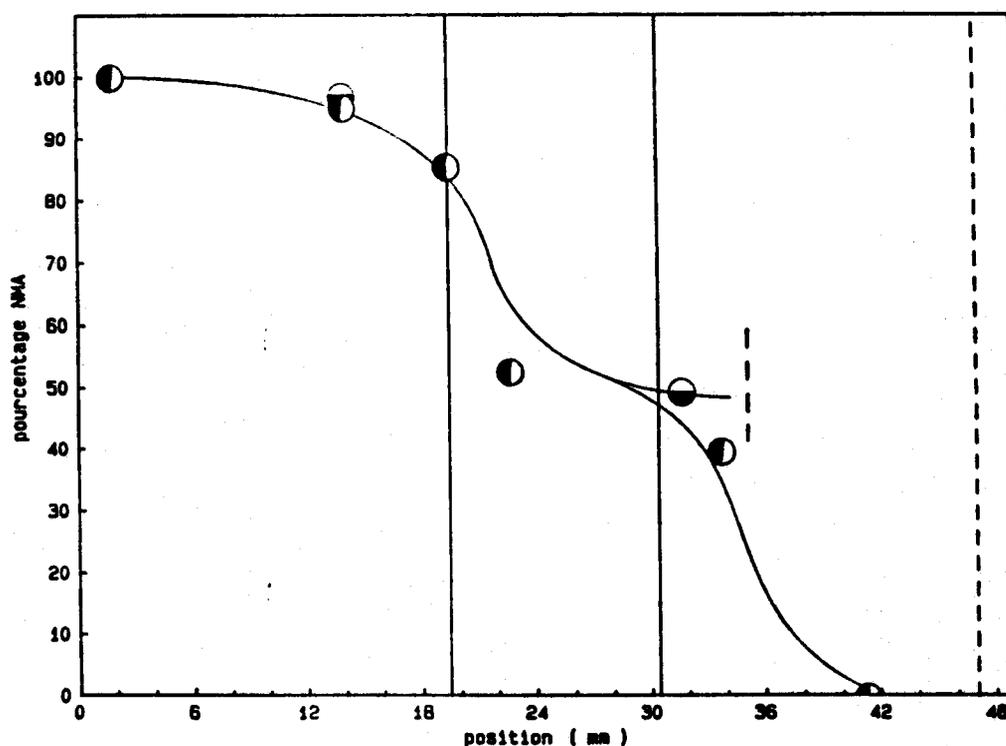
**Figure III.41** : Profil de l'oxygène moléculaire dans une flamme en deux stades par RPE.

Nous retrouvons bien le profil obtenu précédemment par chromatographie en phase gaz.

### III.2 5 PROFILS DE L'ADDITIF PAR COLORIMETRIE

Afin de déterminer à quel niveau de la flamme la N-méthylaniline était décomposée, nous avons choisi d'utiliser la technique colorimétrique.

Six points ont été obtenus pour une flamme en deux stades et deux points pour une flamme froide seule. Les résultats sont présentés en Figure III.42.



**Figure III.42 :** Profils de la N-méthylaniline pour une flamme froide seule (●) et pour une flamme en deux stades (○). Les résultats sont donnés en pourcentage de la quantité injectée initialement.

On voit donc que la décomposition se fait pour moitié dans la flamme froide et pour autre moitié dans le second stade. Encore faut-il se mettre d'accord sur le terme décomposition. Car entre le simple arrachement de l'hydrogène attaché à l'azote ou la rupture complète du cycle, les conséquences sont extrêmement différentes !

### CHAPITRE III

#### STRUCTURE DES FLAMMES FROIDES

#### ET EN DEUX STADES DU BUTANE

#### RESULTATS EXPERIMENTAUX

- [ 1 ] Sheinson, R. S., et Williams, F. W. : " Spontaneous Ignition Low Temperature n-Butane Flames ", Fall Meeting of the Eastern States Section, Clearwater Beach, FL, papier 45 (1984).
- [ 2 ] Leppard, W. R. : " The Autoignition Chemistry of n-Butane : an Experimental Study ", SAE paper 872150 (1987).
- [ 3 ] Wilk, R. D., Cernansky, N. P., et Cohen, R. S. : " The Transition in the Oxidation Chemistry of n-Butane from Low to Intermediate Temperatures ", Fall Meeting of the Western States Section, Davis, CA (1985).
- [ 4 ] Carlier, M., et Sochet, L.-R. : " Etude par RPE des Réactions d'Oxydation des Substances Organiques en phase Gaseuse. II.- Les Radicaux Peroxyle et Hydroperoxyle dans l'Oxydation des Hydrocarbures Supérieurs ", J. Chim. Phys., vol. 72, p. 623-630 (1975).
- [ 5 ] Carlier, M., et Sochet, L.-R. : " An ESR Investigation of Cool and Two-Stage Flames Stabilized in a Flat-Flame Burner. Determination of Peroxy Radical, Oxygen, and Temperature Profiles ", Combustion and Flame, vol. 33, p. 1-4 (1978).

## **DISCUSSIONS**

### **Présentation**

Dans ce chapitre, le point sera fait sur l'ensemble des connaissances concernant les flammes en deux stades et les phénomènes qui lui sont associés.

Tout d'abord, nous allons étudier la chimie des flammes froides en essayant de dégager les réactions les plus importantes dans la formation de chaque produit. La question de l'isomérisation retiendra particulièrement notre attention. Un schéma simplifié sera également proposé.

Puis nous avons effectué la même démarche sur la flamme de second stade, en approfondissant quelque peu le rôle joué par le peroxyde d'hydrogène.

Une explication a aussi été donnée au phénomène assez paradoxal qui consiste à augmenter la quantité de suie quand on diminue la richesse du mélange initial.

Après ces réflexions sur les flammes sans additif, nous avons considéré le cas plus complexe de flammes dopées par un composé antidétonant. Nous avons étudié dans un premier temps le rôle de la N-méthylaniline à partir principalement de nos résultats expérimentaux, puis nous avons étendu le raisonnement aux composés plombés afin d'expliquer certains phénomènes issus de la littérature.

La suite logique a donc été d'appliquer l'ensemble des nouveaux éléments dégagés directement au phénomène de cliquetis, ce qui nous a permis de proposer une nouvelle hypothèse.

Enfin, une brève synthèse termine ce travail.

## **DISCUSSIONS**

### **IV.1 DISCUSSIONS SUR LES FLAMMES FROIDES**

- IV.1.1 Analyses des données
- IV.1.2 La question du " thermal switch " \*
- IV.1.3 Mécanisme de basse température

### **IV.2 DISCUSSIONS SUR LES FLAMMES DE DEUXIEME STADE**

- IV.2.1 Analyses des données
- IV.2.2 La question du peroxyde d'hydrogène

### **IV.3 DISCUSSIONS SUR LES FLAMMES DE TROISIEME STADE**

- IV.3.1 Les précurseurs de suies

### **IV.4 DISCUSSIONS SUR L'ACTION DES ADDITIFS ANTIDETONANTS**

- IV.4.1 La N-méthylaniline
- IV.4.2 Les composés plombés

### **IV.5 CONSEQUENCES SUR LE PHENOMENE DE CLIQUETIS**

### **IV.6 SYNTHESE**

- IV.6.1 La technique expérimentale et l'analyse
- IV.6.2 La compréhension des flammes en deux stades
- IV.6.3 L'action d'additifs sur ce type de flamme
- IV.6.4 La modélisation des flammes en deux stades

\* : par "thermal switch", nous considérons un changement de mécanisme chimique contrôlé par la température.

## DISCUSSIONS

### IV.1 DISCUSSIONS SUR LES FLAMMES FROIDES

#### IV.1.1 Analyses des données

Dans ce paragraphe, nous allons faire la synthèse des différentes espèces obtenues après la flamme froide. Les mécanismes de formation les plus probables pour chaque molécule seront également discutés.

Schématiquement, les données peuvent être séparées en deux catégories : celles pour lesquelles nous disposons d'informations quantitatives (représentant les espèces les plus importantes en fraction molaire) et les autres (dont nous ne possédons que les profils en valeur relative).

Le diagramme IV.1 ci-après permet de visualiser simplement le premier groupe de ces composés.

La répartition par nombre de carbone présent dans les produits formés fournit également une approche aisée pour analyser la dégradation de la molécule de butane (avec la fraction molaire en pourcentage quand elle est connue).

#### Molécules à 4 atomes de carbone

1-Butène	1.21
1,2 Epoxybutane	!
Tétrahydrofurane	!
2,3 Epoxybutane	!
2-Butanone	!
Butanal	!
Alcool allylique	?
2-Butène	pas de données

#### Molécules à 3 atomes de carbone

Propène	0.27
Propène	!
Propanone	!
Propanal	!
Oxyde de propylène	!

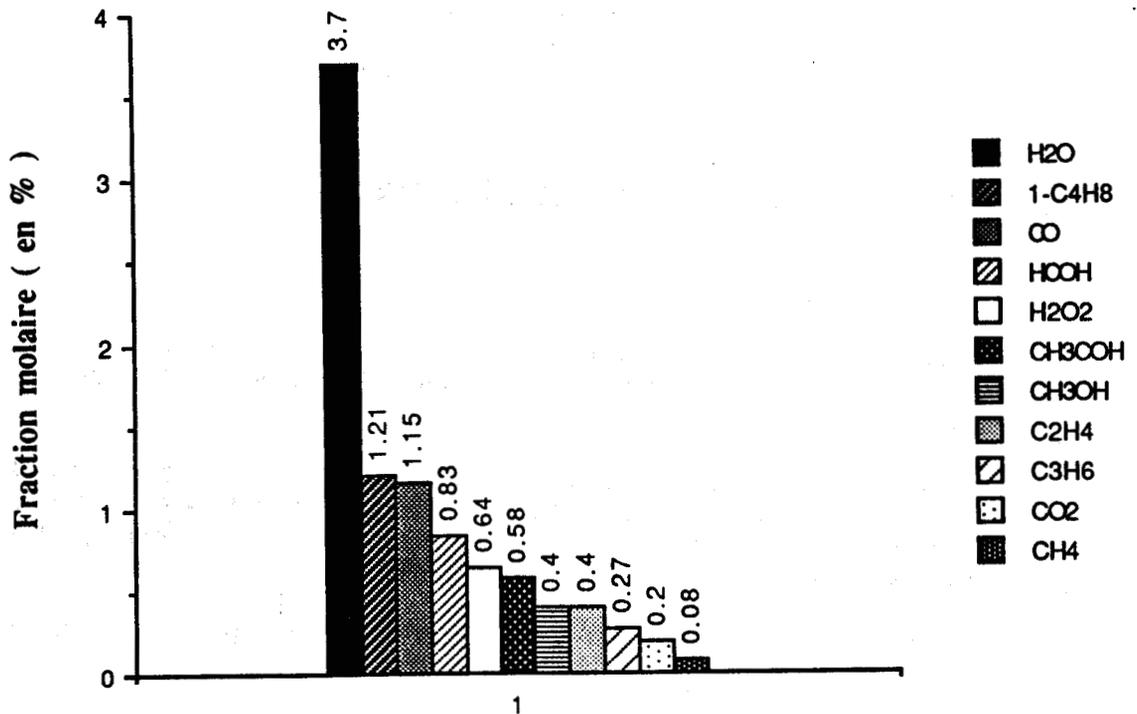


Figure IV.1 : Fractions molaires des principaux composés après la flamme froide.

#### Molécules à 2 atomes de carbone

Acétaldéhyde	0.58
Ethylène	0.40
Ethane	traces

#### Molécules à 1 atome de carbone

Monoxyde de carbone	1.15
Formaldéhyde	0.83
Méthanol	0.40
Dioxyde de carbone	0.20
Méthane	0.08

### Molécules à 0 atome de carbone

Eau	3.70
Peroxyde d'hydrogène	0.64

Si l'on compare ces données à celles de Sheinson et Williams [ 1 ] ( qui sont les seules disponibles ), on obtient des résultats tout à fait comparables, les décalages les plus significatifs étant enregistrés sur le 1-butène et l'eau ( une comparaison quantitative exacte est difficilement possible car dans les deux études, les résultats sont donnés en fraction molaire des espèces détectées - qui sont différentes dans les deux cas ).

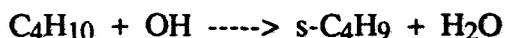
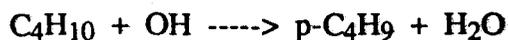
Dans les deux cas, la valeur de la fraction molaire de l'eau est celle qui a été effectivement mesurée, sans qu'aucune correction n'y soit apportée.

On peut souligner également qu'il n'y a pas de formation d'hydrogène et de propane dans une flamme froide de n-butane.

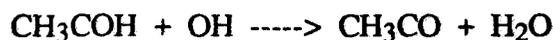
Après ces rappels, essayons de déterminer les principales réactions responsables de l'apparition des différents composés ( l'idée n'est pas ici de vouloir lister l'ensemble des réactions susceptibles de former un produit considéré, mais, au contraire, de tenter de mettre en évidence les voies les plus importantes ). Nous avons choisi comme ordre d'étude celui de la détection obtenu expérimentalement ( cf Figure III.2 ).

#### Eau

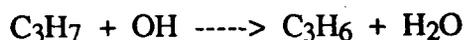
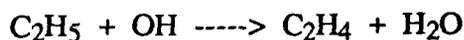
Le premier composé à être détecté, il est aussi le plus abondant après la flamme froide. L'eau est formée par arrachement d'un atome d'hydrogène par un radical OH provenant de la dégradation d'espèces du type QOOH ( cf paragraphe IV.1.2 ). Dans un premier temps, la seule source d'hydrogène atomique est le butane :



Puis, au fur et à mesure de l'apparition de nouvelles espèces ( notamment les aldéhydes ), les possibilités se multiplient rendant plus difficile l'identification des nombreuses voies potentielles :

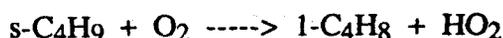
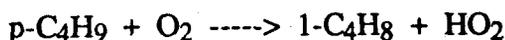


En fait, compte tenu de la grande réactivité de OH, toute collision permettant l'arrachement d'un hydrogène conduit à la formation d'une nouvelle molécule d'eau :



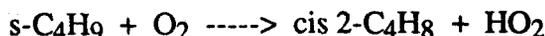
### 1-Butène

La formule des butènes étant très proche de celle de l'hydrocarbure initial, les réactions de formation sont relativement simples à déterminer. Il s'agit principalement de l'attaque de l'oxygène sur un radical butyle primaire ou secondaire :



### 2-Butènes

Bien que non séparés chromatographiquement dans notre étude, nous savons qu'ils sont formés en parallèle avec le 1-butène selon un mécanisme analogue.



Les travaux de Sheinson montrent de plus que la formation de cis 2-butène est deux fois plus faible que celle de 1-butène, et que celle de trans 2-butène est pratiquement nulle [ 1 ].

### Ethylène

Il s'agit du premier composé détecté résultant de la dégradation de la chaîne carbonée. Deux possibilités peuvent alors être envisagées : tout d'abord une rupture au niveau de la molécule de butane, ou plus tard dans le processus, à partir du radical butyle.

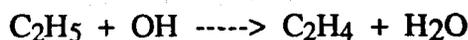
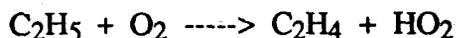


ou



Des travaux de Wilk et coll. [ 2 ], cette dernière hypothèse semble la plus probable car dans une étude comparative sur l'oxydation et la pyrolyse du butane, ils ont montré que la dégradation directe n'avait qu'une importance limitée.

Puis, le radical  $\text{C}_2\text{H}_5$  peut alors réagir à basse température par :



En pratique, toute décomposition faisant apparaître des radicaux  $C_2H_5$  doit être considérée comme une voie de formation d'éthylène. Ainsi, les radicaux  $C_4H_9O$ , après dégradation, sont-ils susceptibles de participer de manière non négligeable à ce processus.

### Acétaldéhyde

Avec l'acétaldéhyde, nous arrivons à un type de molécule pour lequel aucune voie de formation ne semble se dégager de manière claire.

Baker [ 3 ] a proposé la réaction suivante :

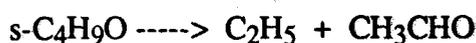


Plusieurs faits nouveaux permettent de douter de ce mécanisme :

- tout d'abord, cette équation a été retenue uniquement pour permettre d'expliquer la présence de formaldéhyde et d'acétaldéhyde, mais sans que les schémas de rupture des différentes liaisons n'aient pu être mis en évidence.
- Baker considère le passage par un composé complexe instable. Or les travaux de Sahetchian et coll. ( en réacteur tube et sur moteur CFR ) montrent que ce type de molécule n'a pu être détecté dans le cas du butane [ 4 ].
- enfin, on pourrait s'attendre à détecter les deux types d'aldéhydes à la même position dans nos conditions opératoires, ce qui n'est pas le cas ( la diffusion aurait favorisé le formaldéhyde par rapport à l'acétaldéhyde, or c'est l'ordre inverse qui est observé ).

Waddington a proposé quant à lui l'attaque d'une double liaison du butène par un radical OH, suivi par l'attachement d'une molécule d'oxygène sur le carbone adjacent, formant ainsi un cycle complexe à six atomes [ 5 ]. Ce complexe se décomposerait en acétaldéhyde dans le cas du 1-butène et en propanal et formaldéhyde dans le cas du 2-butène. Outre les deux derniers points cités précédemment, cette hypothèse est très improbable, car comme nous allons le démontrer plus loin, il n'y a pas d'attaque des butènes dans les gaz frais de la flamme froide.

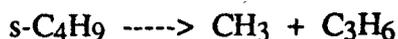
La proposition qui semble la plus probable est en fait celle développée par Wilk et coll. [ 2 ] pour qui il y a décomposition selon la réaction :



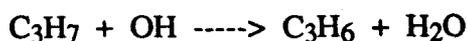
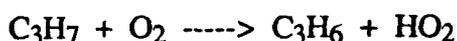
Comme le radical  $C_2H_5$  est rapidement attaqué par l'oxygène pour donner de l'éthylène et un radical hydroperoxy, on retrouve bien nos observations expérimentales.

**Propylène**

Le processus est le même que celui présenté pour l'éthylène :

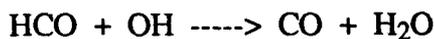
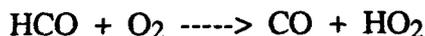


avec comme réaction complémentaire :

**Monoxyde de carbone**

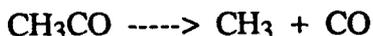
Bien que produit en concentration élevée dans toutes les expériences faisant intervenir les mécanismes de basses températures, les modes de formation restent assez hypothétiques. Ceci s'explique par le fait que le monoxyde de carbone n'apparaît qu'après une séquence de plusieurs réactions, dont les étapes ne sont pas toujours bien identifiées. Actuellement, on considère qu'il est formé essentiellement à partir du formaldéhyde.

puis



Toutefois, ceci est à première vue incompatible avec nos données expérimentales car nous aurions alors dû détecter le formaldéhyde avant le monoxyde de carbone. Deux possibilités peuvent peut-être apporter des éléments de réponse : 1- les limites de détection différentes pour les deux composés ( celle du monoxyde de carbone étant meilleure que celle du formaldéhyde ), 2- une diffusion de CO plus facile compte tenu de l'encombrement stérique plus faible.

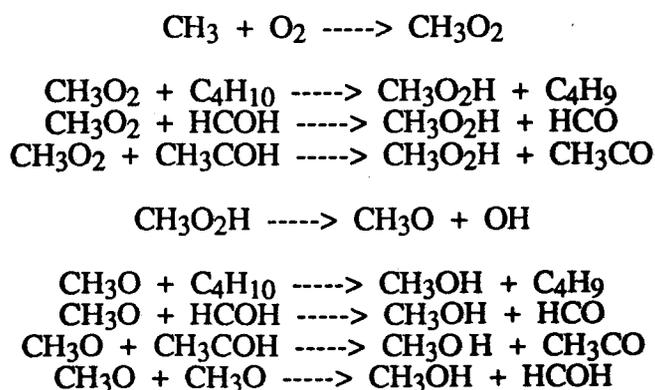
Cependant, dans les flammes froides d'éther où la concentration en formaldéhyde est faible, le monoxyde de carbone est supposé provenir de la décomposition de l'acétaldéhyde:



Même si cette voie semble dans nos conditions assez limitée, elle permet sans doute d'expliquer plus aisément l'apparition de monoxyde de carbone bien avant celle du formaldéhyde .

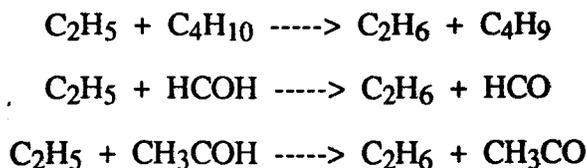
### Méthanol

La formation du méthanol fait également partie des espèces pour lesquelles certains doutes subsistent. On peut admettre actuellement la séquence suivante :



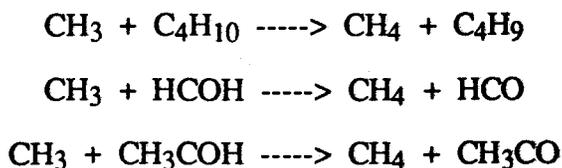
### Ethane

La concentration d'éthane, bien que reportée en Figure III.2, est si faible qu'elle doit être considérée comme pratiquement nulle. Son niveau reste très proche de la limite de détection avant comme après le front de flamme froide. Il est formé à partir de  $\text{C}_2\text{H}_5$  par arrachement d'un atome d'hydrogène sur des molécules comme le butane, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, ...



### Méthane

Egalement formé en concentration minimale, il est obtenu comme pour l'éthane par l'arrachement d'un atome d'hydrogène.

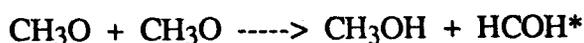
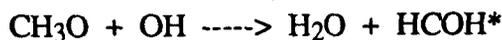


### Formaldéhyde

Nous ne reviendrons pas sur l'hypothèse de Baker qui semble à écarter, et ne retiendrons que la plus probable, c'est à dire :



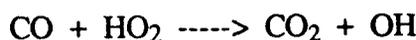
Toutefois, cette réaction ne permet pas d'expliquer la couleur bleue de la flamme froide qui est due au formaldéhyde excité. Williams et Sheinson proposent les deux équations suivantes pour prendre en compte ce phénomène [ 6 ] :



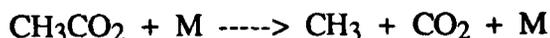
### Dioxyde de carbone

La mauvaise définition du pic du dioxyde de carbone dans les premiers temps de la réaction ne permet pas de définir réellement à quel moment commence sa formation dans la flamme froide. Il n'est donc pas possible de déterminer si  $\text{CO}_2$  est formé à partir de  $\text{CO}$ , ou en parallèle, par des réactions non clairement identifiées ( dont les aldéhydes, simples ou insaturés, seraient le point de départ ). Comme de plus, la plage de température étudiée se trouve située dans la région du coefficient négatif de température, il faut sans doute envisager les deux possibilités.

A partir de  $\text{CO}$ , on pourrait avoir des réactions du type :

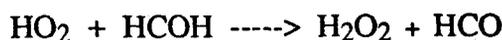
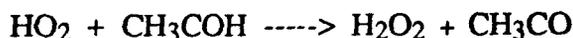
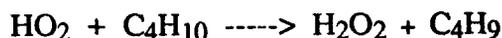
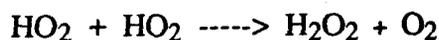


et dans le deuxième cas, du type :



### Peroxyde d'hydrogène

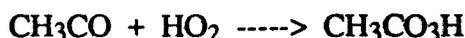
Formé en concentration relativement importante dans la flamme froide, ce composé joue un rôle de tout premier plan dans les flammes en deux stades, ce qui justifie que le paragraphe IV.2.2 lui soit consacré. Toutefois, une première présentation peut déjà être faite en considérant que le radical précurseur est dans tous les cas  $\text{HO}_2$ .



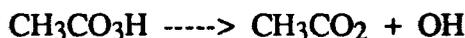
Deux voies se dégagent donc : une par réaction mutuelle, qui comme on le verra se trouve être la principale, et l'autre, par réaction avec un donneur d'hydrogène ( butane, acétaldéhyde, formaldéhyde, ... ).

### Acide peracétique

Bien que ce composé n'ait pas été détecté dans notre étude, il est reconnu qu'il est formé en concentration non négligeable ( par exemple, environ la moitié de celle du peroxyde d'hydrogène - en réacteur dynamique et sur moteur CFR [ 4 ] ). Par contre, son rôle dans les processus d'oxydation est extrêmement mal défini. Si l'on admet que la liaison C - H de l'acétaldéhyde est faible, la concentration en radicaux  $\text{CH}_3\text{CO}$  est suffisante pour conduire à des réactions du type :

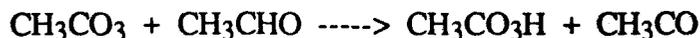
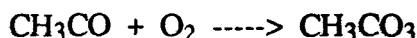


Comme la rupture se fait alors par :



on retrouve bien le remplacement d'un radical  $\text{HO}_2$  par  $\text{OH}$  ( accélération de la réaction ) et la formation de  $\text{CH}_3\text{CO}_2$ , radical permettant d'expliquer la formation de  $\text{CO}_2$  à basse température [ 7 ].

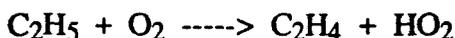
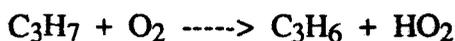
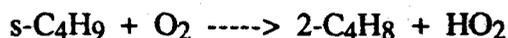
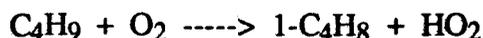
**NB** : Cavanagh et coll. ont proposé la séquence de réactions suivante pour l'oxydation de l'acétaldéhyde [ 8 ] :



L'idée peut bien sûr être reprise en considérant que le donneur d'hydrogène de la deuxième équation peut également s'étendre, dans le cas du butane, aux autres aldéhydes ou à l'hydrocarbure de départ.

### Radicaux hydroperoxyde

En accord avec le profil présenté en Figure III.39, les radicaux hydroperoxyde sont formés juste avant la zone visible du front de flamme froide par des réactions du type :



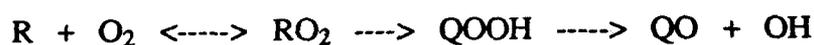
Après la flamme, la faible concentration en radicaux hydroperoxyde observée résulte probablement de l'équilibre qui existe entre  $\text{HO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

#### IV.1.2 La question du " thermal switch "

L'explication des flammes froides, du coefficient négatif de température et de tous les phénomènes associés repose en fait sur la compétition qu'il peut y avoir entre deux mécanismes chimiques, plus ou moins prédominants selon la plage de température.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'étape clé est celle de l'attaque du radical alkyle R par l'oxygène.

A basse température, nous avons :



L'oxygène vient donc se greffer sur le radical R, donnant un alkylperoxyde  $RO_2$  relativement stable. L'équilibre ainsi obtenu dépend fortement de la température et est déplacé vers la droite à basse température. Il y a alors possibilité de réarrangement interne conduisant à des radicaux du type QOOH qui se décomposent ensuite par rupture de la liaison oxygène-oxygène. On obtient ainsi des O-hétérocycles, des aldéhydes ou des cétones ayant le même nombre de carbone que l'hydrocarbure initial et surtout, un radical hydroxyle très réactif qui va pouvoir attaquer RH, contribuant à générer les radicaux alkyle nécessaire à l'accélération du processus.



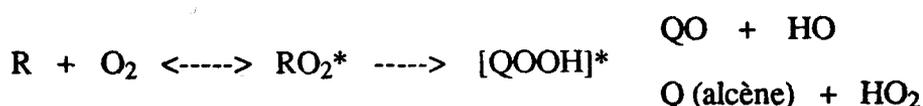
Toutefois, l'énergie dégagée par cette réaction ( formation d'eau ) déplace lentement l'équilibre vers la gauche, ralentissant progressivement la vitesse globale d'oxydation.

En lien avec cette élévation de température, la réaction conduisant à la formation de l'alcène conjugué :



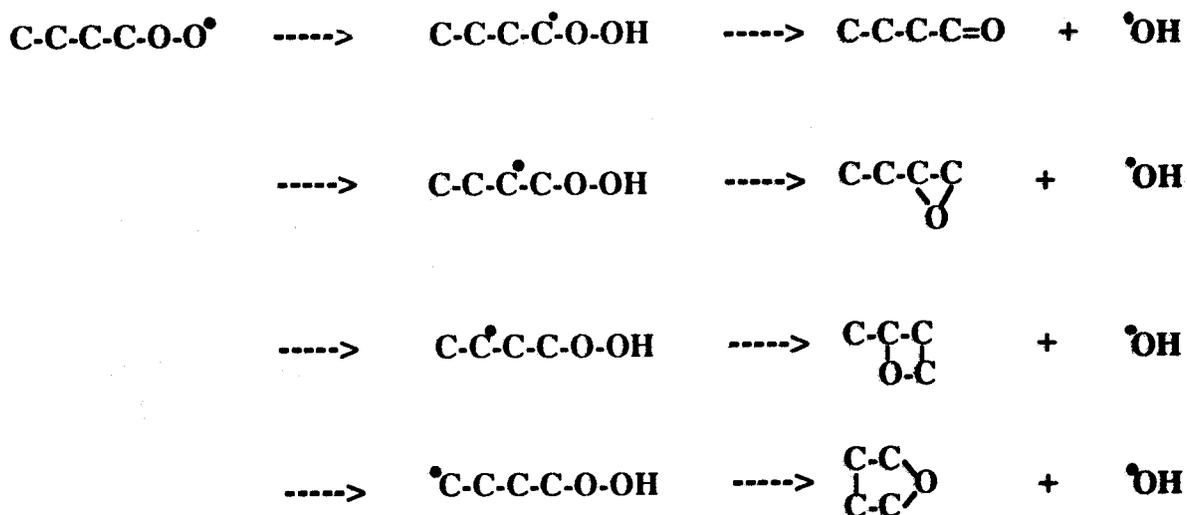
prend alors le relais. Deux processus importants vont ensuite contribuer à accentuer le ralentissement déjà amorcé ; d'une part la faible réactivité du radical hydroperoxyde  $HO_2$  et d'autre part, le fait que cette réaction soit quasiment athermique.

En résumé, le radical pivot peut être considéré comme étant le composé intermédiaire  $[QOOH]^*$  ( bien que certains auteurs lui préfère  $RO_2^*$  [ 1 ] [ 2 ] ) et les deux réactions possibles peuvent être schématisées par :

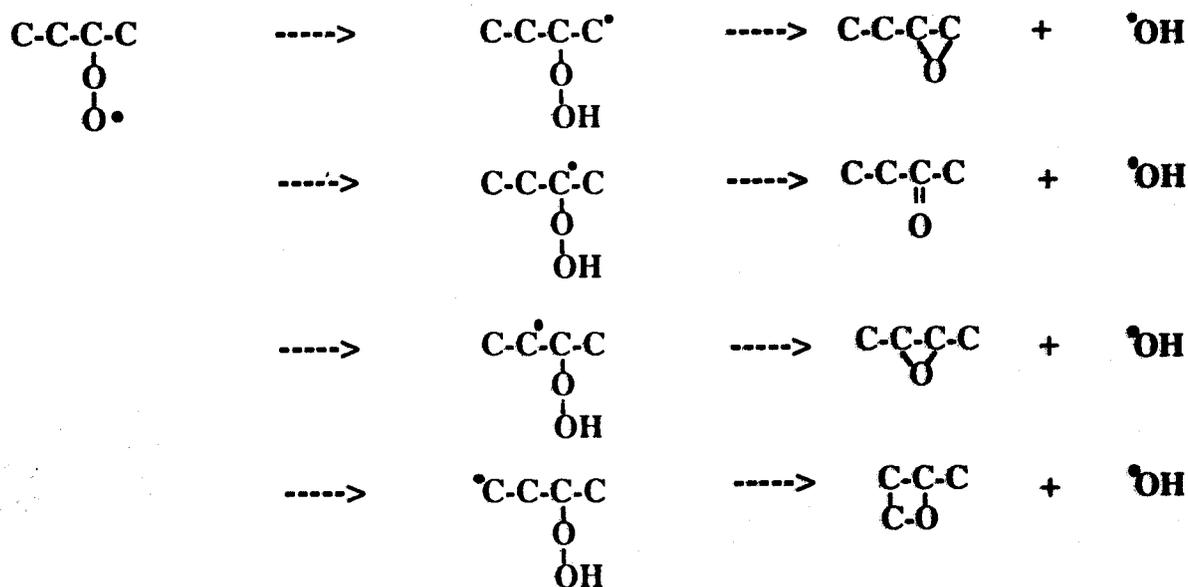


Nous allons maintenant étudier ces deux voies dans le cas du butane, afin d'essayer d'expliquer la formation des composés oxygénés à quatre atomes de carbone.

Si l'on envisage les réactions impliquant le radical alkylperoxy  $RO_2$ , un des chemins réactionnels privilégié passe par une isomérisation interne. Les figures ci-après résument simplement les différentes possibilités.



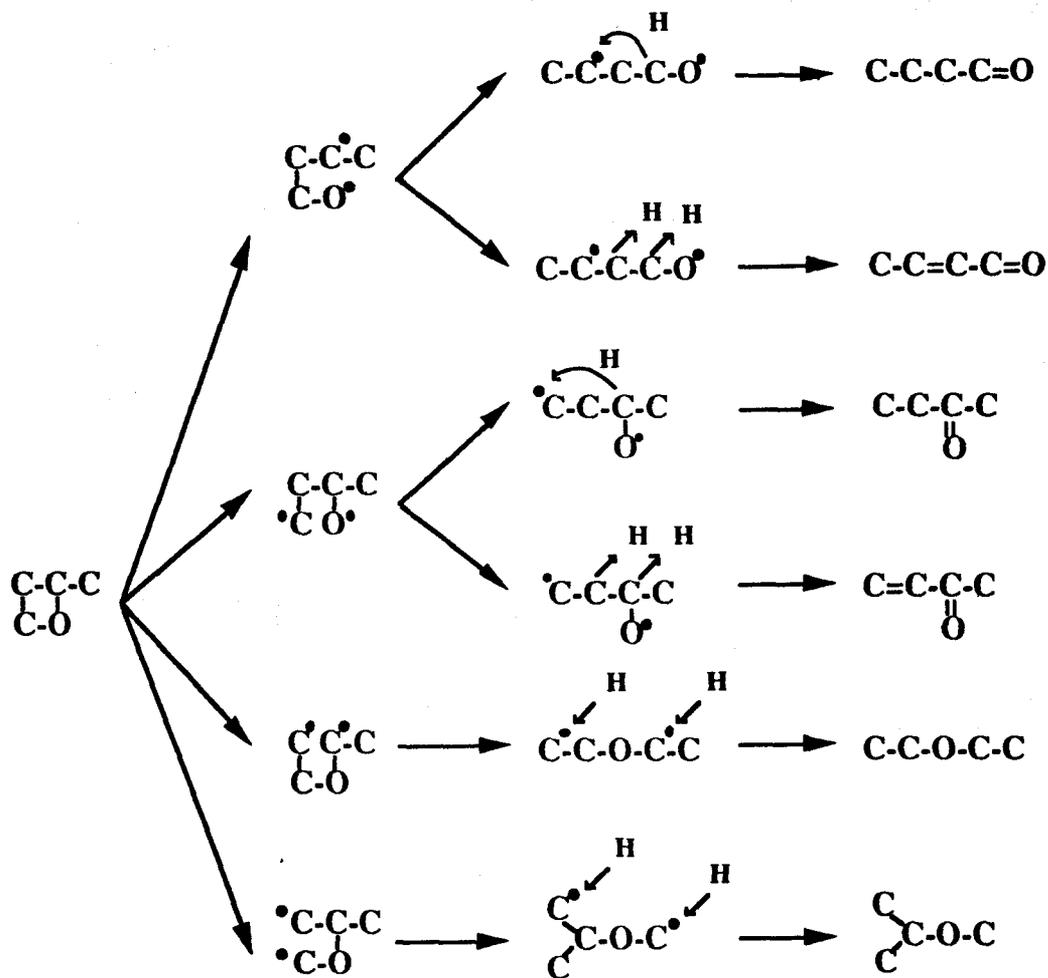
**Figure IV.2:** Différentes isomérisations possibles pour le radical  $p\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2$  avec décomposition par  $QO + OH$ .



**Figure IV.3:** Différentes isomérisations possibles pour le radical  $s\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2$  avec décomposition par  $QO + OH$ .

On voit que l'on retrouve ainsi tous les composés apparaissant dans les premiers stades de la réaction, exceptée la 2-méthylloxétane. Or cette molécule, compte tenu de la tension engendrée par un cycle à quatre atomes, est connue pour ne pas être très stable

thermiquement. Il paraît donc intéressant d'analyser les différentes possibilités de rupture comme le montre la Figure IV.4.



**Figure IV.4:** Différentes possibilités de rupture du cycle pour la 2-méthylloxétane.

Sur les quatre possibilités de rupture, on peut donc voir que celles impliquant les liaisons C-C ne se produisent pas car ni le méthylisopropyléther, ni le diéthyléther ne sont détectés dans la flamme froide (même si ce dernier composé a été trouvé sous forme de trace dans les gaz brûlés du deuxième stade).

Par contre, les quatre autres molécules ont bien été identifiées, et assez étrangement, celles résultant d'un transfert interne d'hydrogène (le butanal et le 2-butanone) sont les deux premières molécules à être détectées (dès la sortie des gaz frais au niveau du poreux) et celles résultant de l'arrachement de deux atomes d'hydrogène supplémentaires (le crotonaldéhyde et la méthylvinylcétone) sont détectées au contraire très tard dans l'interflamme (quand la température commence à augmenter).

Or, cette constatation est en contradiction avec le fait que ces réactions doivent théoriquement se produire en "parallèle", juste après la rupture du cycle. Si un transfert interne d'hydrogène pour stabiliser la molécule est assez concevable (cas du butanal et du butanone), l'arrachement de deux atomes d'hydrogène est par contre beaucoup plus improbable (crotonaldéhyde et méthylvinylcétone). Il semble alors plus logique de faire intervenir la possibilité d'addition d'un radical HO<sub>2</sub> sur la double liaison d'un butène, comme nous allons le voir dans la suite du raisonnement.

Le tableau ci-dessous résume les principales observations expérimentales.

<u>Ordre d'importance</u>		<u>Surface</u>		<u>Ordre d'apparition</u>	
pic 19		340		pic 18	A
pic 21		115		pic 17	
pic 13		113		pic 19	B
pic 18		102		pic 21	
pic 17		92		pic 13	
pic 16		35		pic 16	C
pic 22		0		pic 22	D
pic 7		0			

**Figure IV.5:** Synthèse des données pour les composés oxygénés à quatre atomes de carbone. A gauche, ordre d'importance en fonction de la surface des pics pour  $x = 22$  mm (c'est à dire en sortie de flamme froide) (en unité arbitraire). A droite, ordre d'apparition des composés : la position A correspond aux gaz frais ( $x = 11$  mm), B à la flamme froide ( $x = 18$  mm), C ( $x = 20$ ) et D ( $x = 26$ ) à l'interflamme.



On voit donc que le passage par le composé QOOH avec décomposition par rupture d'une liaison C-O permet de rendre compte de la présence de 1-butène et de 2-butène, mais pas de manière convainquante si l'on considère les réactions très improbables que cela implique également. Il semble plus raisonnable d'envisager des liaisons faibles de type hydrogène pour permettre la formation d'espèces instables notées [QOOH]\* ( [p-QOOH]\* et [s-QOOH]\* ) comme représentées en Figure IV.8 ci-dessous.

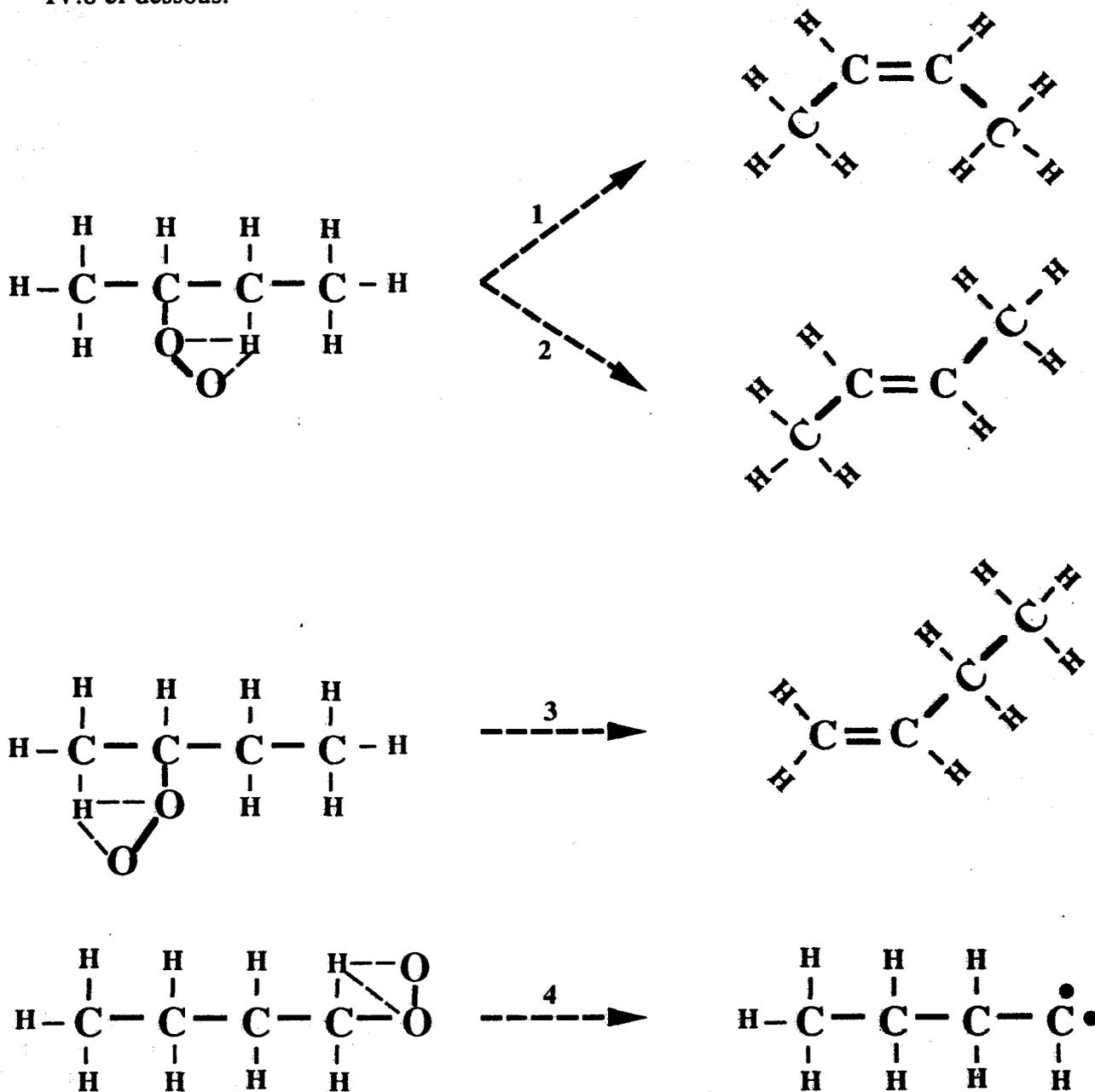


Figure IV.8: Différentes possibilités d'obtention des alcènes à partir du composé intermédiaire instable [QOOH]\* ----> Q + HO<sub>2</sub>

Cette hypothèse permet d'expliquer la présence des trois types de butènes observés, mais également de mettre de nouveau en évidence l'importance de l'arrachement d'hydrogène sur carbone secondaire ( cf les corrélations du chapitre I ), car seuls les radicaux [ s-QOOH ]\* peuvent conduire à la formation d'alcènes ( contrôlant ainsi l'entrée dans la région à coefficient négatif de température ).

Concernant l'attaque par HO<sub>2</sub>, il est généralement établi qu'elle se fait sur les hydrogènes attachés aux carbones impliqués dans la double liaison, mais les travaux de Baker et coll. montrent que la situation n'est pas si simple [ 3 ] [ 4 ] ( notamment à cause de la possibilité d'addition d'un hydrogène sur la double liaison ). Ils ont en effet étudié l'oxydation du 1-butène, du cis,2-butène et du trans,2-butène en réacteur statique, à 753 K, c'est à dire à la température exacte du mélange gazeux dans l'interflamme ( dans un système réactionnel bien défini H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, en ajoutant de petites quantités des ces composés dans le milieu ). Les résultats pour les composés oxygénés à quatre carbones sont résumés dans le Tableau IV.9 ci-après.

<u>1-Butène</u>	
1,2-époxybutane	70 %
trans-2,3-époxybutane	14 %
butène-2, al-1	9 %
cis-2,3-époxybutane	5 %
1,2-époxybutène-3	2 %
<u>Cis,2-butène</u>	
trans-2,3-époxybutane	61 %
cis-2,3-époxybutane	33 %
butanone-2	4 %
1,2-époxybutane	2 %
<u>Trans,2-butène</u>	
trans-2,3-époxybutane	52 %
cis-2,3-époxybutane	26 %
butène-3,one-2	8 %
butène-2, al-1	5 %
butène-1,ol-3	4 %
butanone-2	3 %
1,2-époxybutane	2 %

**Figure IV.9 :** Composés oxygénés à quatre carbones détectés dans l'oxydation du 1-butène, du cis,2-butène et du trans,2-butène à 753 K en réacteur statique. Le pourcentage indiqué correspond à la répartition obtenue ( pour les C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O et C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O uniquement ) après 80 % de réaction de l'hydrocarbure initial. Baker et coll. [ 4 ].

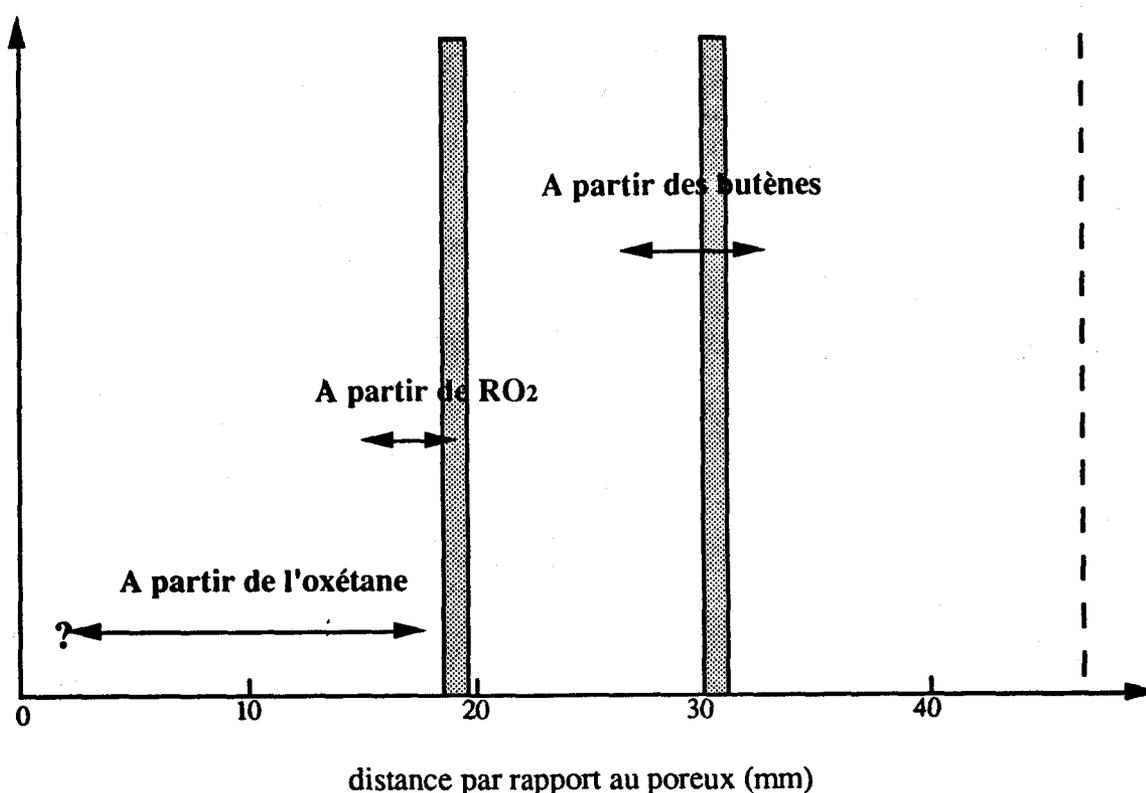
Avec l'ensemble de ces données, il est donc possible de définir les différentes possibilités théoriques de formation, qu'il est alors aisé de comparer avec les profils expérimentaux. Le tableau IV.10 ci-après en fait la synthèse [ 6 ].

	C-C-C-C-OO*	C-C-C-C   OO*	C-C-C     C-O	C=C-C-C	Cis C-C=C-C	Trans C-C=C-C
pic 18 C-C-C-C    O		OUI	OUI		OUI (4 %)	OUI (3 %)
pic 17 C-C-C-C=O C-C-C-C Cis	OUI	OUI	OUI	OUI (5 %)	OUI (33 %)	OUI (26 %)
pic 19 C-C-C-C	OUI	OUI		OUI (70 %)	OUI (2 %)	OUI (2 %)
pic 21 C-C-O C-C-O	OUI					
pic 13 Trans C-C-C-C		OUI		OUI (14 %)	OUI (61 %)	OUI (52 %)
pic 16 C=C-C-C    O						OUI (8 %)
pic 22 C-C=C-C=O				OUI (9 %)		OUI (5 %)

Figure IV.10 : Différents modes de formation possibles pour expliquer la présence des composés oxygénés à quatre atomes de carbone. Les pourcentages entre parenthèse indiquent les proportions escomptés pour chaque type de molécule ( d'après le Tableau IV.9 ).

Une des questions est alors de connaître la répartition des différents isomères du butène que l'on est susceptible de trouver dans l'interflamme. Pour cela, les travaux de Sheinson et Williams [ 5 ] indiquent qu'il y a très peu de trans,2-butène formé, et que la concentration en 1-butène est double de celle du cis,2-butène.

Avant d'analyser individuellement les différents profils, le schéma ci-dessous permet de visualiser les zones de formation des composés oxygénés à quatre carbones.



**Figure IV.11 :** Schéma de synthèse des différentes zones de formation des composés oxygénés à quatre atomes de carbone.

Ce schéma suggère trois remarques :

- 1- L'hypothèse de formation de composés à partir de la 2-méthylloxétane est un moyen simple d'expliquer la présence de butanal et de butanone très tôt dans les gaz frais mais pose par contre un certain nombre de questions dont nous n'avons malheureusement pas les réponses.
  - Où ces deux composés ont-ils été formés ( les profils indiquent leur présence mais pas le lieu de leur formation ) ?
  - Pourquoi ne détecte-t-on pas les autres composés qui auraient dûs être formés en "parallèle" ( notamment les époxy ) ?

- 2- Le fait que les alcènes soient attaqués ( notamment par addition de  $\text{HO}_2$  ) dès le milieu de l'interflamme contribue à l'augmentation de la concentration en radicaux hydroxyle  $\text{OH}$ . On peut donc se demander très sérieusement la part qu'ils peuvent jouer dans le déclenchement du deuxième stade.
- 3- Cette dernière réflexion peut bien sûr s'appliquer à la flamme froide, en considérant cette fois-ci le rôle des alkylperoxydes ( fournissant un radical hydroxyle après isomérisation ). Dans ce cas, toutefois, une augmentation d'environ 30 K est observée avant l'apparition des premiers composés.

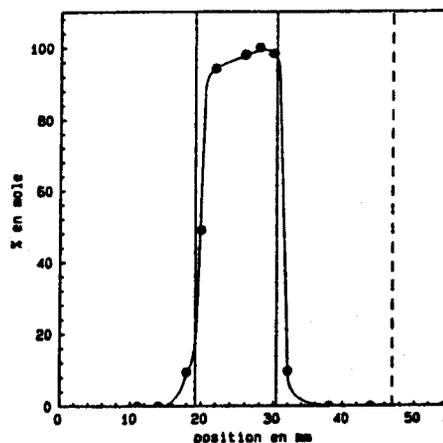
### Analyse des profils

Si les considérations précédentes permettent d'expliquer l'allure de la majorité des profils, des remarques importantes doivent être apportées pour certains composés ( étudiés dans l'ordre d'importance ).

#### Pic numéro 19 ( 1,2 époxybutane )

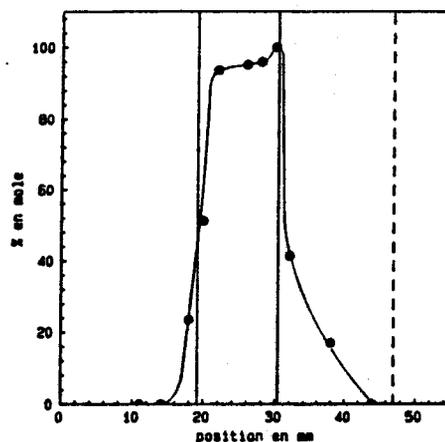
C'est le pic le plus important avec près d'un facteur trois par rapport au trois suivants. Ceci s'explique très bien par les deux importantes voies de formation que sont  $p\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2$  et  $s\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2$  au niveau de la flamme froide ( seul composé pouvant être obtenu à partir des deux types de radicaux alkylperoxyde ).

Etant donnée l'importance de ce composé dans l'interflamme, la contribution apportée par l'attaque des butènes dans le deuxième stade ( principalement le butène-1 ) reste alors assez peu marquée.



#### Pic numéro 21 ( tétrahydrofurane )

Il s'agit du profil le plus simple à analyser car ce composé ne peut provenir que de l'isomérisation du radical  $p\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2$ . Il est donc formé de manière importante uniquement dans la flamme froide.

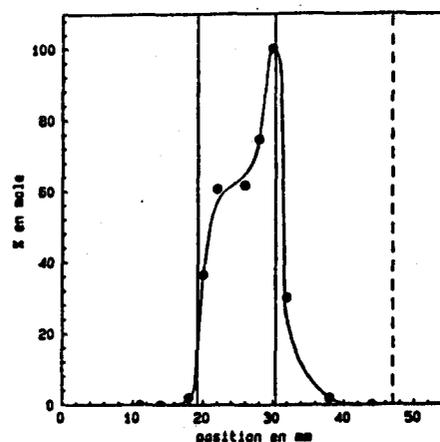


### Pic numéro 13 ( trans 2,3 époxybutane )

Ce profil montre très clairement les deux étapes dans la formation de ce composé.

Dans la flamme froide, le trans 2,3 époxybutane est obtenue à partir du radical  $s\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2$ .

Dans le deuxième stade, elle est formée par ordre d'importance par le cis-butène-2, le butène-1 et de manière négligeable par le trans-butène-2.



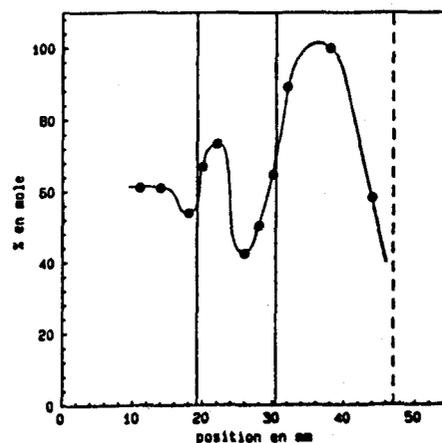
### Pic numéro 18 ( butanone )

Il s'agit ici par contre du composé présentant le profil le plus surprenant.

Nous attribuerons donc, en accord avec les raisonnements précédents, que le butanone observé dans les gaz frais a pour origine la décomposition de la 2-méthylloxétane.

L'augmentation enregistrée au niveau de la flamme froide s'explique très bien par l'isomérisation des radicaux  $s\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2$ .

Enfin, la formation dans le deuxième stade ne peut être dûe qu'à l'attaque de cis-butène-2 et dans une proportion infime, de trans-butène-2.



Par contre, les consommations de butanone avant chaque front de flamme restent assez étranges. On peut cependant noter qu'elles semblent intervenir approximativement aux positions où les pics de radicaux  $\text{HO}_2$  sont observés, mais sans qu'il soit réellement possible de proposer avec certitude les réactions impliquées.

### Pic numéro 17 ( butanal et cis, 2,3 époxybutane )

L'hypothèse que ce pic est la somme de deux composés provient des travaux de Leppard sur l'oxydation du butane en condition moteur. Nous allons maintenant démontrer qu'elle est tout à fait justifiée, mettant ainsi en évidence la similitude des mécanismes chimiques impliqués dans les deux types d'expériences.

Comme pour le pic 18, nous allons considérer que les composés observés dans les gaz frais proviennent de la dégradation de la 2-méthylxétane.

Pour l'augmentation enregistrée dans la flamme froide, elle est due en partie au butanal formé par isomérisation des radicaux  $p\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2$  et d'autre part, par le cis-2,3 époxybutane formé à partir du  $s\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2$ .

Par contre, l'augmentation notée dans l'interflamme ne peut provenir que de l'attaque des butènes ( principalement le butène-1 et le cis, butène-2 ).

### Pic numéro 16 ( cf analyse )

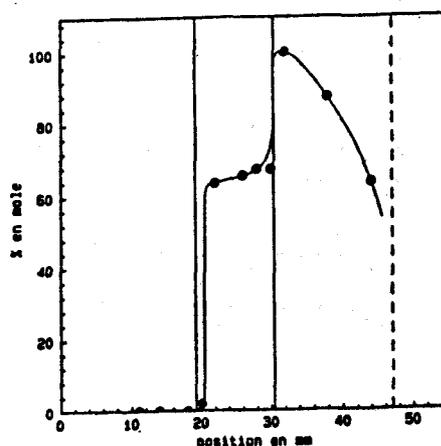
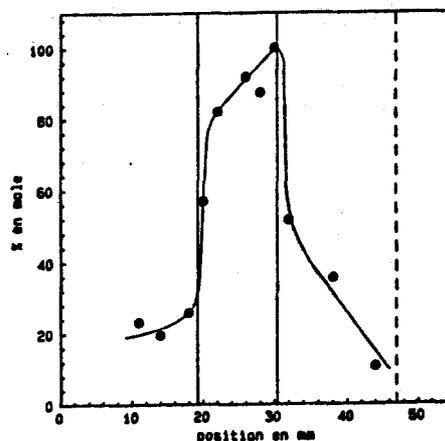
Nous avons vu dans le chapitre III qu'il y avait désaccord entre nos résultats et ceux de Leppard ( identification par spectrographie de masse dans les deux cas ).

Après étude du Tableau IV.10 il devient maintenant évident que ce pic n'est pas celui de butène-1, one 3 ( pas de réaction expliquant sa formation dans la flamme froide et pourcentage de trans, butène-2 trop faible pour expliquer celle du deuxième stade ).

L'hypothèse de Leppard concernant la possibilité d'un alcool allylique pose également le problème de sa formation. Le fait que la concentration à  $x = 20$  soit pratiquement nulle ( contrairement à tous les autres composés obtenus par isomérisation où ce point correspond à environ la moitié de la valeur atteinte dans l'interflamme ) semble correspondre à un mode de formation assez particulier et non défini. On peut également noter que Baker et coll. n'ont pas détecté ce composé [ 4 ].

Pour le second stade, la situation est peut-être plus claire car il est très probable que l'augmentation enregistrée provienne d'un composé en  $\text{C}_5$  ou  $\text{C}_6$  ( l'attaque des butènes commençant environ au milieu de l'interflamme, ce qui n'est pas observé sur le profil ).

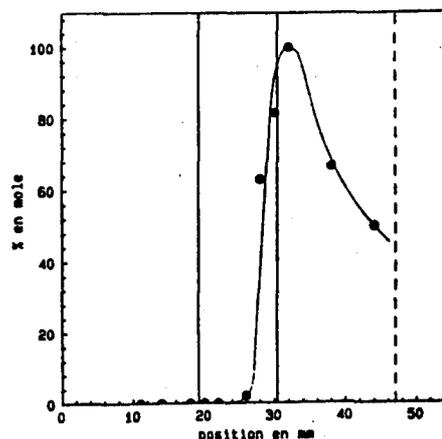
En conclusion, il est difficile de proposer avec certitude une identification pour ce pic qui dans nos conditions de séparation semblerait d'ailleurs être la somme de deux composés ( un présent dans l'interflamme et l'autre dans les gaz brûlés ).



**Pic numéro 22 ( 2-butèneal )**

En accord avec le Tableau IV.10 aucune production de 2-butèneal n'est notée dans la flamme froide.

Par contre, l'augmentation enregistrée dans le deuxième stade semble provenir très logiquement de l'oxydation du 1-butène.

**Pic numéro 12 ( cf analyse )**

Si l'on considère que le butène-1, one-3 ne correspond pas au pic 16 ( ce qui a été démontré ) on peut alors reprendre l'hypothèse de Leppard, ce qui permet de proposer le pic 12. Ce pic ( en fait un faible épaulement du pic 13 correspondant au trans-2,3 époxybutane ) n'a été détecté que dans le front de flamme de deuxième stade. Il n'a donc pas été possible d'en tracer un profil.

Cette concentration extrêmement faible est en accord avec l'unique mode de formation du butène-1, one-3 à partir du trans-butène-2 ( dont la fraction molaire serait très faible dans ce type de flamme en deux stades ).

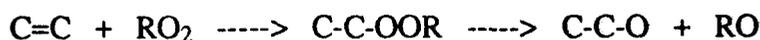
Concernant le décalage observé au niveau de la spectrographie de masse (  $M = 72$  et  $M = 70$  ), l'explication la plus simple est donnée semble-t-il, par la mauvaise séparation des pics 12 et 13.

**Remarque :**

A ce stade du raisonnement, il est peut-être nécessaire de rappeler le comportement des alcènes dans les processus d'oxydation. Il est connu qu'à basse température ( en fait avant la région de coefficient négatif de température ) les alcènes s'oxydent plus difficilement que l'alcane conjugué [ 7 ] [ 8 ]. Par contre, aux températures dites intermédiaires, l'oxydation est paradoxalement plus rapide [ 9 ]. A ces domaines correspondent bien évidemment deux mécanismes différents.

Wilk et Cernansky ont proposé deux séquences de réactions relativement simples, mais permettant de rendre compte des résultats expérimentaux [ 7 ].

A basse température, ils considèrent que le radical prédominant est  $RO_2$  et qu'il peut réagir au niveau de la double liaison :



La rupture est supposée se dérouler au niveau de la liaison O-O, conduisant à la formation d'un radical  $RO$  beaucoup moins réactif que le radical hydroxyle  $HO$  qui aurait été formé classiquement par isomérisation de  $RO_2$ . La vitesse globale de réaction s'en trouve ainsi ralentie.

A température intermédiaire, ils considèrent au contraire que l'attaque se fait par  $HO_2$  :



Dans ce cas, le radical hydroperoxyde relativement peu réactif est remplacé par un radical hydroxyle très réactif qui contribue à accélérer l'oxydation. Une discussion récente des constantes cinétiques pour ce type de réaction peut être trouvée dans l'article de Walker [ 10 ].

Pour illustrer cette différence de comportement, nous pouvons considérer par exemple les travaux de Euker et Leinroth [ 11 ] et ceux de Baker et coll.[ 4 ].

Euker a étudié l'oxydation du butane en régime dynamique sur une plage de température de 598-698 K entre 0.25 et 6.5 atm. Dans l'optique de tester l'influence des butènes, il a rajouté dans le mélange initial 10 à 20 fois la quantité normalement produite de 1-butène ce qui a eu pour conséquence de n'augmenter que d'un facteur deux la production de 1,2 époxybutane. Comme dans ces conditions opératoires le butène est peu réactif, ce résultat est assez normal.

Par contre, en travaillant à 753 K, Baker observe au contraire que 70 % du 1-butène ayant réagi se retrouve sous forme de 1,2 époxybutane ( cf Tableau IV.9 ). On voit donc que les 55 K séparant les deux types d'expériences sont peut-être suffisants pour permettre le passage d'un côté à l'autre de la région à coefficient négatif de température.

Une autre étude intéressante sur le rôle des butènes a également été effectuée par Berry et coll. . Après une première étape où ils ont essayé d'optimiser la production des O-hétérocycles [ 12 ], ils ont ensuite ajouté au mélange réactionnel des butènes marqués au carbone 14 [ 13 ]. Ils ont alors pu montrer qu'à 588 K, le tétrahydrofurane et la 2-méthyléthylène étaient entièrement formés par isomérisation interne, mais que par contre une partie de la méthyléthylcétone, de la méthylvinylcétone, du 1,2 époxybutane et du 2,3 époxybutane étaient produits à partir des alcènes.

Compte tenu des résultats positifs obtenus précédemment, ce raisonnement a été étendu aux composés oxygénés à trois atomes de carbone, l'oxygène pouvant venir se fixer, soit sur un des carbones latéraux, soit sur le carbone central. Les différentes possibilités d'isomérisation sont présentées ci-après.

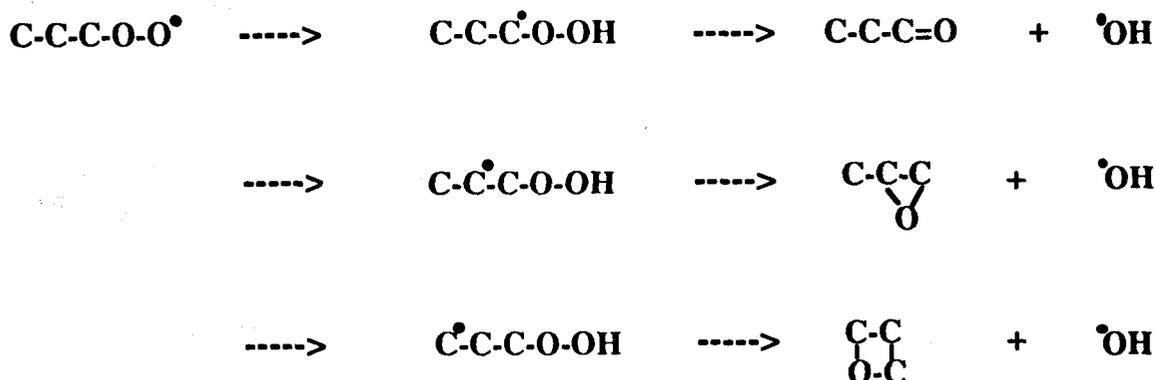


Figure IV.12: Différentes isomérisations possibles pour le radical p-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>.

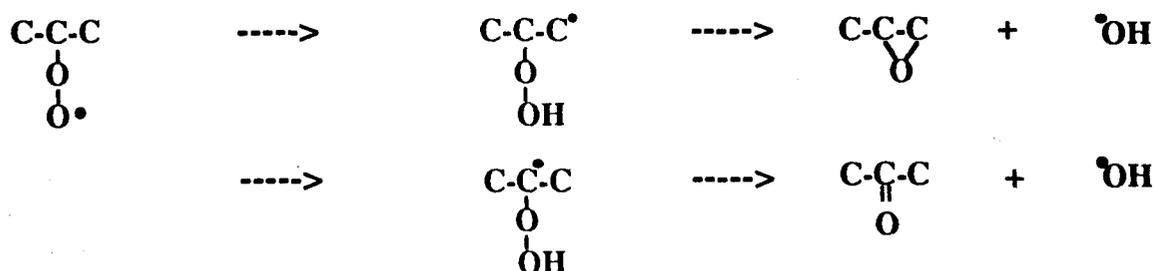


Figure IV.13: Différentes isomérisations possibles pour le radical s-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>.

Les composés susceptibles d'être obtenus par ces mécanismes se limitent donc au propanal, au propanone et à l'oxyde de propylène ( l'oxétane étant supposée se décomposer par rupture d'une des liaisons C - O ).

Si la plus part des études confirment ce fait [ 5 ] [ 14 ], les mauvaises séparations chromatographiques ne permettent toutefois pas de disposer des fractions molaires relatives à chaque espèce.

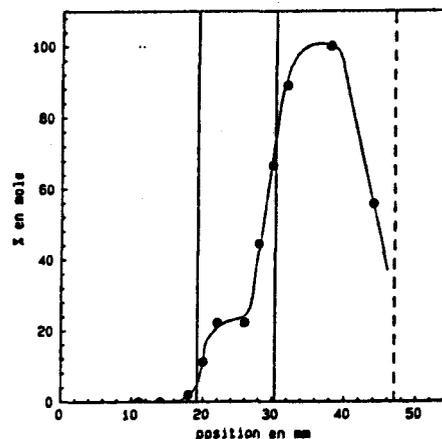
Ce problème se pose de manière plus cruciale dans les études sur l'oxydation du propène où la formation d'acroléine vient rajouter une difficulté supplémentaire. Si l'on considère les publications les plus récentes dans le domaine, ces quatre espèces n'ont jamais été détectées simultanément, et plus étrangement, il n'y a même pas accord sur les espèces en présence pour des conditions opératoires très similaires ( Wilk et coll. [ 15 ] : acroléine et oxyde de propylène ; Lignola et coll. [ 16 ] : acroléine et acétone ; Walker et coll. [ 17 ] : acroléine et oxyde de propylène ). Ainsi, assez paradoxalement, il est plus difficile de vouloir analyser les profils des composés en C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O que ceux en C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O !

### Pic numéro 3 ( acroléine )

Ce profil présente clairement deux zones de formation, une dans chaque front de flamme.

Pour le premier stade, la présence d'acroléine est difficilement explicable à partir des schémas d'isomérisation des radicaux  $C_3H_7O_2$ . Une attaque du propylène par l'oxygène est également peu probable à cette température, conformément à ce qui a été observé sur les butènes. Une troisième hypothèse sera toutefois discutée plus loin dans le raisonnement.

Pour la flamme de deuxième stade, l'acroléine est formée sans aucun doute par l'oxydation du propylène.



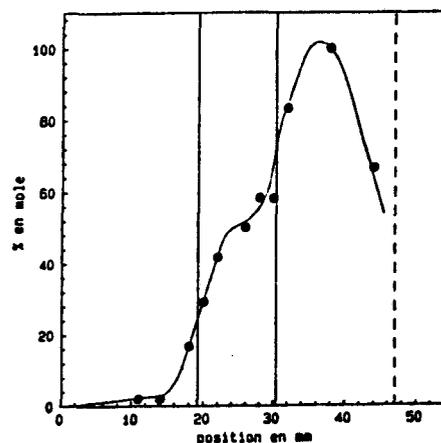
### Pic numéro 4 ( propanone et propanal )

Le profil obtenu est assez proche du précédent.

Dans la flamme froide, la possibilité de formation du propanone et du propanal après isomérisation permettent d'expliquer logiquement les données expérimentales.

Dans le cas du deuxième stade, l'augmentation observée doit être attribuée à l'attaque du propylène.

De plus, si l'on utilise les résultats de Sheinson [ 5 ], les fractions molaires de propanal et de propanone seraient similaires pour l'ensemble de la flamme.



### Pic numéro 5 ( oxyde de propylène )

Ce pic n'étant en fait qu'un épaulement ( cf Figure III.4 ), nous n'avons pas pu en déterminer le profil relatif comme pour les autres composés. Nous pouvons juste voir que l'oxyde de propylène semble en concentration bien inférieure à celles de l'acroléine et du propanone & propanal juste après la flamme froide, ce qui est un peu surprenant. En effet, deux des quatre voies d'isomérisation possibles devraient conduire à ce composé, tendance qui a bien été observée dans le cas des  $C_4H_8O$  où le 1,2 époxybutane est le composé le plus abondant. Par contre, l'évolution estimée est en accord avec les prédictions ( formation dans la flamme froide, palier dans l'interflamme et décomposition dans le deuxième stade - cf Tableau A3.7 en annexe ).

Toutefois, dans les raisonnements précédents, il n'a pas été considéré la possibilité d'obtention de ces composés à partir de la dégradation d'hydroperoxydes complexes. Cette hypothèse qui ne peut être prise en compte que dans la flamme froide permet peut être d'expliquer la formation de propenal et la présence de propanone & propanal en faible quantité dans les gaz frais. Mais tout ceci reste très spéculatif compte tenu du manque de données sur la dégradation de ces molécules ( cf les nombreuses modifications apportées au modèle du MIT au chapitre I ). D'ailleurs, leur présence n'a pu être prouvée, en réacteur tube ou en condition moteur, dans le cas d'hydrocarbures à faible nombre de carbone comme le butane [ 18 ].

### IV.1.3 Mécanisme de basse température

Après la présentation et l'analyse de ces données, l'étape suivante est donc l'écriture d'un mécanisme chimique permettant d'expliquer la formation des nombreuses espèces détectées. Or, nous avons vu précédemment que ces mécanismes sont totalement différents selon les plages de températures considérées. Ainsi, avant toute chose, il est par exemple nécessaire de prendre en compte l'influence de la région à coefficient négatif de température ( RCNT ) sur les processus de basse température.

Pour cela, il nous faut pouvoir situer la flamme froide par rapport à ce domaine, ce qui en pratique ne peut être fait qu'en réacteur statique, en traçant la période d'induction en fonction de la température. A ce stade, il est toutefois important de noter qu'il n'y a pas de définition précise de la région à coefficient négatif de température. Parmi les articles étudiés, les périodes d'induction sont caractérisées à partir des courbes de pression [ 1 ], du maximum d'émission lumineuse [ 2 ] ou d'après le profil du monoxyde de carbone [ 3 ]. Dans le premier cas, le critère retenu peut être, soit le point d'inflexion de la courbe, soit le point d'intersection de la tangente passant par le point d'inflexion avec l'axe des x. De même, la température indiquée est, soit la température initiale du réacteur, soit la température à laquelle se produit le phénomène considéré. Comme tout ceci ne facilite pas une étude quantitative du processus, nous avons tout simplement indiqué la position des flammes froides de butane ( en réacteur statique ) par rapport à la RCNT en Figure IV.14 .

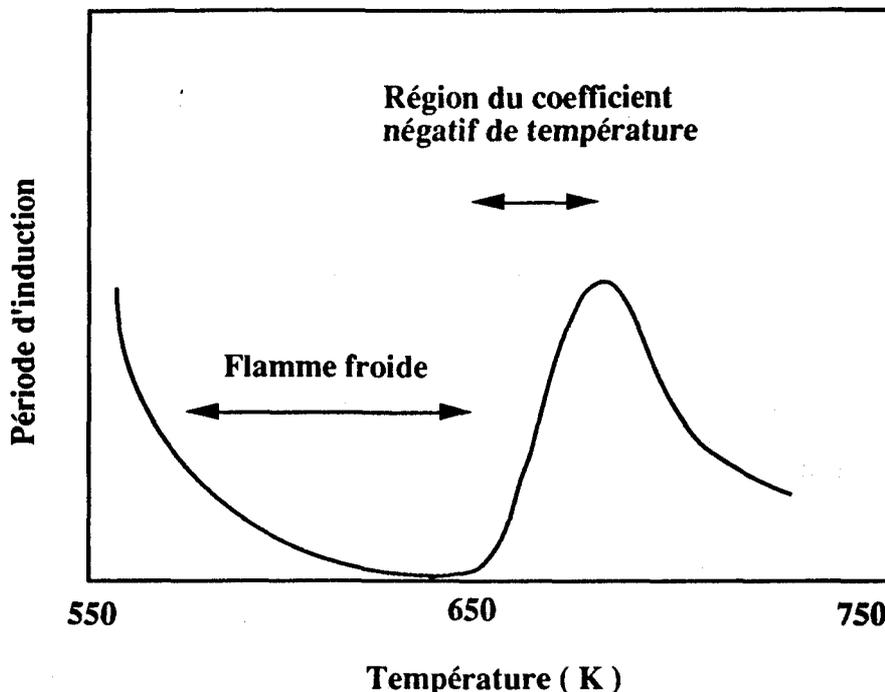
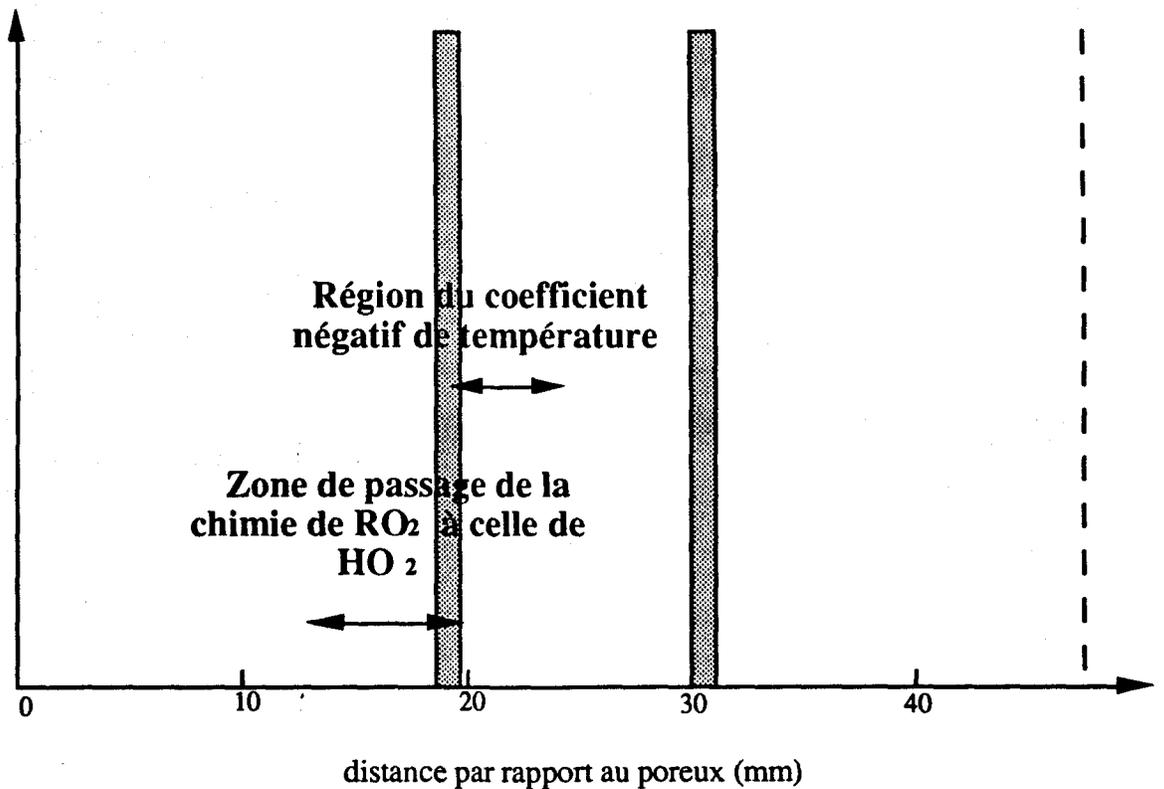


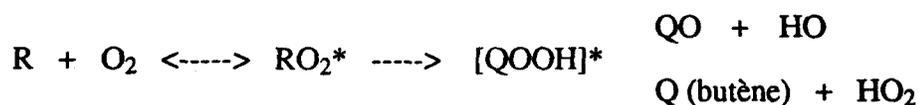
Figure IV.14 : Zone d'apparition des flammes froides par rapport à la région à coefficient négatif de température ( cas du butane en réacteur statique ) D'après [ 1 ] [ 2 ].

La région à coefficient négatif de température semble donc apparaître uniquement après qu'une flamme froide ait augmenté la température du système, permettant ainsi le passage de la chimie de  $RO_2$  à celle de  $HO_2$  ( région comprise entre  $x = 14$  et  $19$  mm dans le cas de notre étude sur brûleur - cf Figure IV.15 ). La première partie de l'interflamme où la température est stable (  $x$  compris entre  $19$  et  $24$  mm ) correspond alors tout simplement à la RCNT.



**Figure IV.15 :** Identification des différentes zones dans le cas d'une flamme en deux stades.

Expérimentalement on ne peut donc distinguer la contribution des différents mécanismes lors de la formation des espèces détectées dans la flamme froide, les 90 K d'augmentation de température étant en effet largement suffisants pour permettre la transition des réactions de  $QO + HO$  vers butène +  $HO_2$  :



Comme de plus les réactions de dégradation prennent progressivement de l'importance, il y a en pratique trois voies possible ( A1, A2 et B ) pour la plage de température correspondant à la flamme froide ( cf Figure IV.16 ).

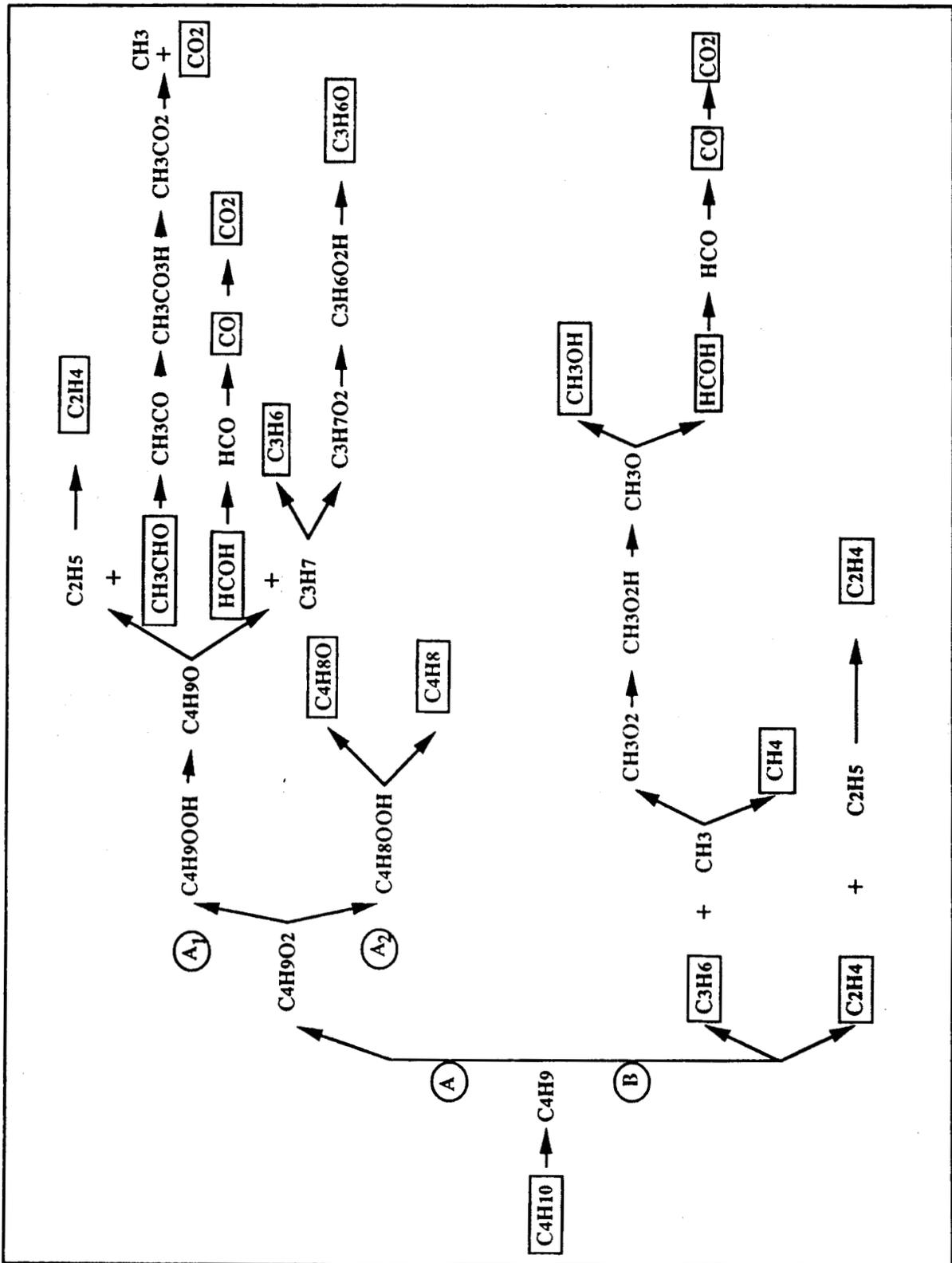


Figure IV.16: Principales réactions intervenant dans la flamme froide.

La voie A correspond à une peroxydation des radicaux pouvant évoluer de deux façons :

- soit par hydroperoxydation ( abstraction d'un H sur une autre molécule ) - voie A1
- soit par isomérisation ( abstraction interne d'un H ) - voie A2

La voie B correspond quant à elle à une dégradation directe des radicaux alkyle pour donner des éthyléniques.

Dans le diagramme précédent, les espèces carbonées détectées dans notre étude ont été encadrées.

La possibilité de réaction par  $\text{OOC}_4\text{H}_8\text{OOH}$  n'a pas été développée car elle est considérée jouer un rôle mineur dans le cas du butane. De plus, la dégradation de ce type de molécule n'est pas réellement connue.

La réaction  $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2$  n'a pas été prise en compte car elle aurait dû conduire ( du moins en partie ) à la production d'oxyde d'éthylène, composé qui n'a pas été mis en évidence dans l'interflamme.

Si l'on essaie maintenant de déterminer l'importance relative des possibilités A1, A2 et B, le graphique IV.1 nous indique que les fractions molaires de l'éthylène, du propylène et du méthane sont parmi les plus faibles, limitant ainsi la part jouée par la voie B. Par contre, la voie A2 semble contribuer de manière primordiale dans la dégradation du butane initial.

## IV.2 DISCUSSIONS SUR LES FLAMMES DE DEUXIEME STADE

### IV.2.1 Analyses des données

Dans le paragraphe IV.1 qui précède, nous avons étudié les mécanismes de formation des différents composés dans la flamme froide. Or, c'est maintenant ce mélange extrêmement complexe qui va servir de combustible à la flamme de deuxième stade.

La figure IV.17 ci-après présente la fraction molaire des différents composés au milieu de la flamme de deuxième stade ( position  $x = 37$  du tableau cf annexe A3 ).

Parmi les espèces majoritaires détectées dans l'interflamme, le peroxyde d'hydrogène et le formaldéhyde ont maintenant complètement disparu. L'acétaldéhyde a quant à lui été divisé par trois, mais reste donc toujours présent.

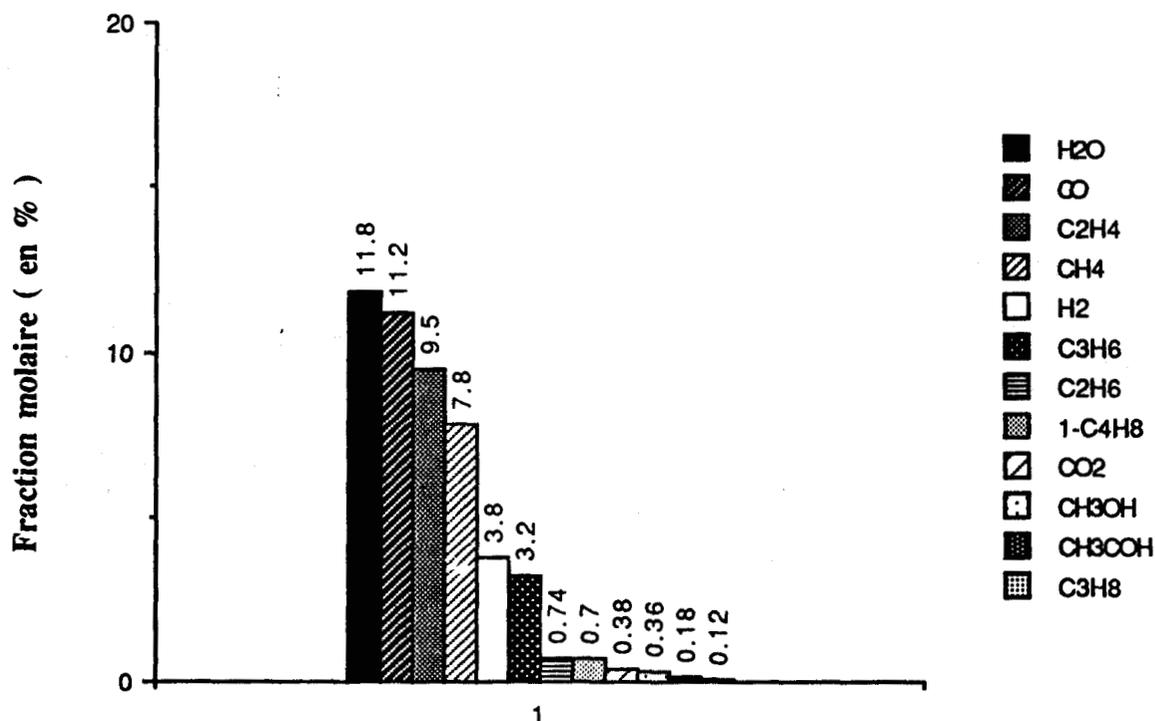


Figure IV.17 : Fractions molaires des principaux composés dans les gaz brûlés d'une flamme en deux stades. Toutefois, celles de l'éthylène, du méthanol et du 1-butène sont légèrement surévaluées ( cf ci-après ).

Comme la plupart des réactions de formation sont identiques à celles proposées pour la flamme froide, nous ne présenterons ici que les points nécessitant des remarques particulières.

### **Méthanol**

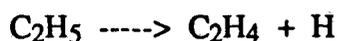
Nous avons vu dans le chapitre III que nos conditions chromatographiques ne permettaient pas de séparer le méthanol, le propyne et le propadiène. Une confirmation de fait a été obtenue par la divergence observée entre les profils par TCD et FID ( Figure III.25 ). Les deux types de détecteur étant basés sur des principes physiques totalement différents, la divergence ne vient pas seulement d'un décalage quantitatif sur les fractions molaires, mais est également qualitatif. Le facteur de réponse du FID étant principalement fonction du nombre de carbone, la présence de propyne ou de propadiène a pour conséquence d'augmenter très fortement le signal de sortie. Par contre, le TCD repose sur la différence de conductivité thermique entre l'échantillon à analyser et le gaz vecteur.

Dans leur étude, Sheinson et Williams ont séparé les trois espèces considérées. Le profil du méthanol qu'ils obtiennent est semblable à celui que nous avons détecté par TCD et ils ont montré que le propyne et le propadiène n'apparaissent que dans les gaz brûlés. Dans leurs conditions, les fractions molaires sont respectivement de 0.00358, 0.00032 et 0.00013.

### **Ethylène**

L'éthylène et l'acétylène n'étant par non plus séparés, la fraction molaire de proposé pour  $C_2H_4$  est surestimée. Toujours selon Sheinson, ils obtiennent une fraction molaire de 0.0540 pour l'éthylène et de 0.0024 pour l'acétylène ( qui n'apparaît que dans les gaz brûlés ).

Une nouvelle voie de formation d'éthylène par décomposition uni-moléculaire des radicaux  $C_2H_5$  semble maintenant contribuer de manière importante à la forte augmentation observée dans le deuxième stade :



Ce processus est également vrai pour le propylène.

### **1-Butène**

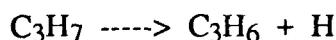
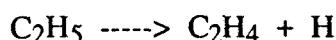
Dans notre étude comme dans celle de Sheinson, il n'a pas été possible de séparer le 1-butène et le 1,3-butadiène. Il y a toutefois de fortes chances que ce dernier composé soit présent en concentration de l'ordre de celle de l'acétylène.

### Butane

Concernant le pic du butane dans les gaz brûlés ( cf chromatogramme en Figure III.1 ), il est difficile de savoir s'il s'agit de butane n'ayant pas réagi ou de 2-butène. Sheinson mesure dans ses conditions une fraction molaire de 0.001 pour le cis 2-butène et de 0.0015 pour le trans 2-butène.

### Hydrogène

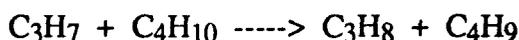
Alors que dans la flamme froide l'arrachement d'un atome d'hydrogène sur un radical alkyle se faisait essentiellement par  $O_2$  et  $OH$  pour donner  $HO_2$  et  $H_2O$ , au fur et à mesure que la température augmente, les processus de décomposition unimoléculaire prennent de l'importance :



Ces radicaux  $H$  très réactifs peuvent donc réagir d'une multitude de façon au niveau du second stade, arrachant un deuxième  $H$  pour former de l'hydrogène moléculaire. Ceci est d'autant plus facile que le système est très riche.

### Propane

La formation de propane dans les gaz brûlés a pour origine l'augmentation très importante des radicaux  $C_3H_7$  qui réagissent avec un donneur d'hydrogène :



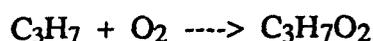
Comme dans le cas de l'éthane, les radicaux ont toutefois une facilité beaucoup plus grande à perdre un hydrogène, ce qui explique la concentration relativement faible de propane par rapport à celle de propène.

### Radicaux peroxy

Dans le chapitre III, nous avons pu suivre l'évolution qualitative et quantitative des radicaux peroxy. Parmi l'ensemble de ces données, le fait de détecter le spectre caractéristique de  $RO_2$  dans les gaz brûlés de la flamme de deuxième stade est quelque peu inattendu, car en contradiction avec toutes les théories.

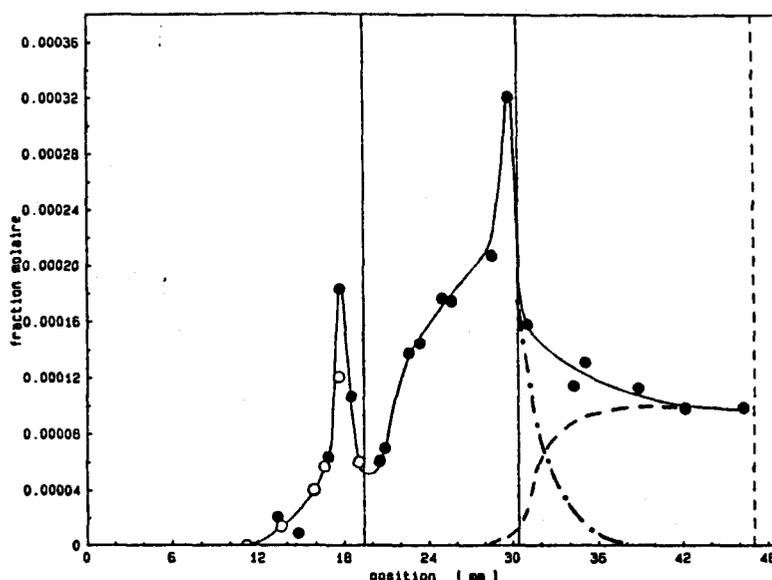
Ceci nous a conduit à prendre en compte une des limitations de la technique de prélèvement par sonde, qui ne permet pas, dans certains cas, d'éviter la recombinaison des radicaux dans le compartiment basse pression.

les dosages chromatographiques. En présence de traces d'oxygène, les radicaux alkyl précurseurs sont transformés en radicaux peroxy durant le temps de vol dans la sonde ou directement sur le doigt froid, venant de ce fait "perturber" les spectres obtenus.



Afin de déduire des données expérimentales l'évolution de la fraction molaire des radicaux  $\text{HO}_2$ , celle-ci a été calculée en supposant d'une part que les radicaux provenant de la peroxydation des radicaux alkyl sont prédominants dans les gaz brûlés et d'autre part, que le profil de ces radicaux alkyl est proportionnel à la quantité de méthane observée.

On en déduit alors le profil corrigé des radicaux  $\text{HO}_2$  représenté Figure IV.18, qui montre que la correction effectuée n'affecte que les valeurs obtenues dans les gaz brûlés.



**Figure IV.18 :** Déconvolution de la courbe III.39 permettant de prendre en compte le rôle joué par les réactions dans la sonde : profil de  $\text{HO}_2$  : - . . . -  
profil de  $\text{RO}_2$  : - - - -

La même opération doit bien sûr être effectuée dans le cas de la flamme avec additif où la situation est beaucoup plus compliquée compte tenu de la présence d'un troisième type de radical ( $\text{NMAO}_2$ ).

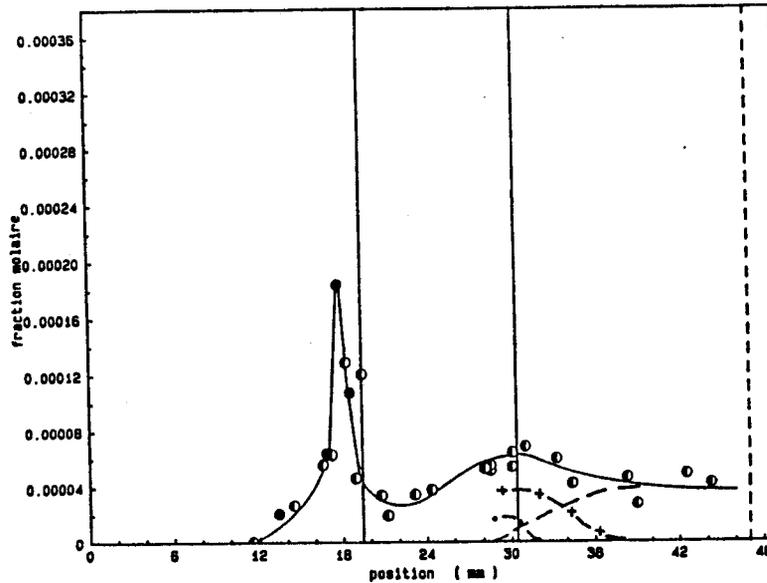


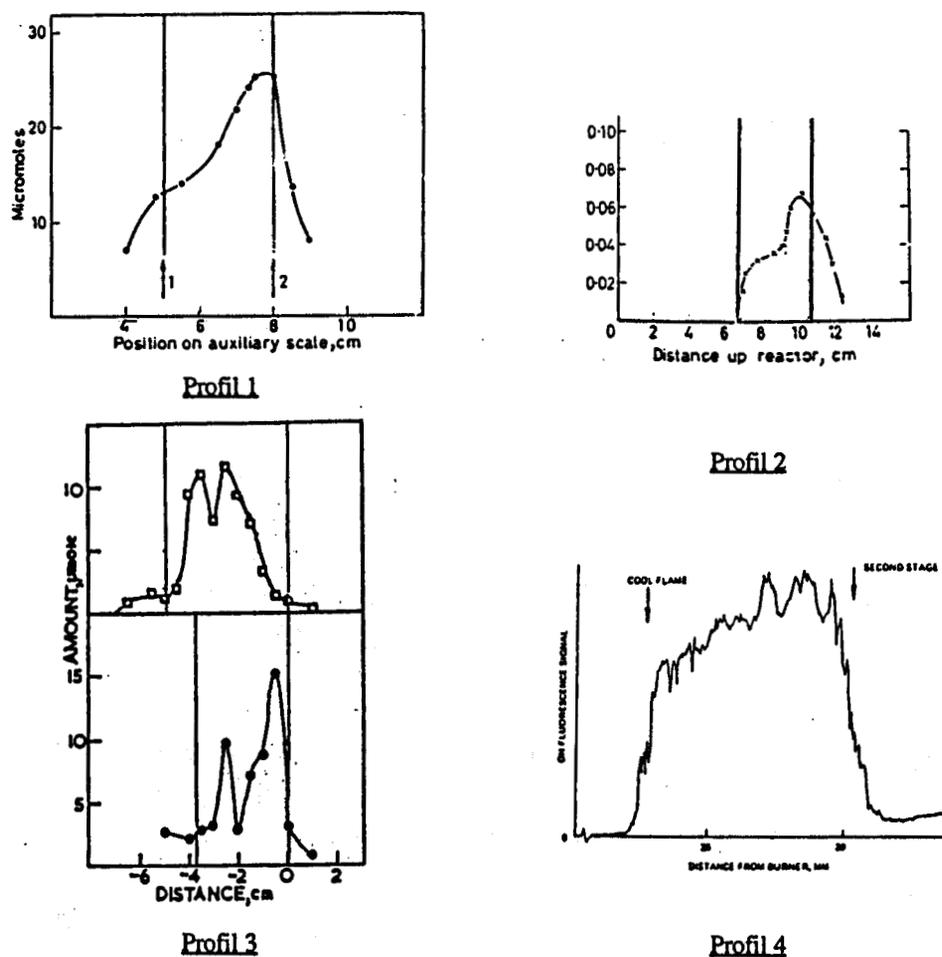
Figure IV.19 : Déconvolution de la courbe III.42 permettant de prendre en compte le rôle joué par les réactions dans la sonde : profil de  $\text{HO}_2$  : - - - - -  
profil de  $\text{RO}_2$  : - - - - - profil de  $\text{NMAO}_2$  : -+--+

La figure IV.19 présente une tentative de déconvolution pour la flamme de deuxième stade uniquement. Les seuls renseignements utilisables sont que les spectres obtenus perdent le caractère  $\text{HO}_2$  au niveau du front de flamme et le caractère  $\text{NMAO}_2$  au milieu des gaz brûlés. Dans les gaz frais et l'interflamme, on peut considérer que nous avons uniquement des radicaux  $\text{HO}_2$  et  $\text{NMAO}_2$ , sans qu'il soit réellement possible de les distinguer. Une estimation très grossière permet de proposer un rapport  $\text{NMAO}_2 / \text{HO}_2$  d'environ 3 ou 4 dans les gaz frais.

#### IV.2.2 La question du peroxyde d'hydrogène

Bien qu'encore parfois discuté [ 1 ], il semble maintenant admis que le peroxyde d'hydrogène joue un rôle primordial dans l'apparition de la flamme de deuxième stade. Toutefois, le profil de ce composé est resté très controversé dans les études de flammes en deux stades comme le montre les profils de la Figure IV.20 .

On remarque donc que le profil obtenu dans cette étude est très similaire à celui de Morley [ 5 ]. Cependant, dans tous ces exemples, les deux fronts de flamme sont relativement proches l'un de l'autre ce qui ne permet pas d'identifier réellement la contribution de chaque stade. Les travaux de Williams et Sheinson sont dans cette optique beaucoup plus intéressants avec deux flammes séparées de 16 cm [ 6 ]. Ils mettent en évidence que la concentration en peroxyde d'hydrogène n'est pas stable entre les deux fronts, mais qu'elle augmente lentement et linéairement jusqu'au deuxième stade ( d'un facteur compris entre 1.21 et 3.50 ) [ 7 ] ( ce qui confirme la tendance observée sur le profil de Morley ).



**Figure IV.20 :** Synthèse des profils expérimentaux pour le peroxyde d'hydrogène dans le cas de flammes en deux stades en régime dynamique.

**Profil 1 :** flamme de cyclohexane. Tipper et coll. (1968) [ 2 ].

**Profil 2 :** flamme d'acétaldéhyde. Tipper et coll. (1969) [ 3 ].

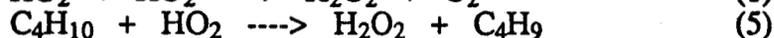
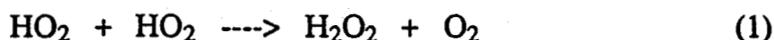
**Profil 3 :** flammes de cyclohexane (haut) et de n-heptane (bas). Tipper et coll. (1972) [ 4 ].

**Profil 4 :** flamme de n-heptane. Morley (1988) [ 5 ].

On est donc amené à penser que le profil en palier obtenu dans ce travail résulte d'une balance entre production d' $H_2O_2$  et changement de température ( qui se fait noter dès le milieu de l'interflamme ), l'augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène qui aurait due être observée pouvant être compensée par la plus faible stabilité de ce composé à température plus élevée.

Pour essayer d'éclaircir le mécanisme impliquant le peroxyde d'hydrogène, une étude détaillée a donc été effectuée à partir des données regroupées dans le tableau ci-après [ 8 ].

Dans un premier temps, il a été possible de déterminer la vitesse de formation de  $H_2O_2$  pour chacune des réactions 1 à 11( notée  $V_f$  ). Les calculs ont alors montré que les deux réactions prépondérantes étaient ( cf Figure IV.21 A ) :

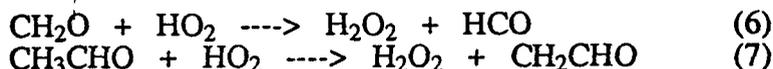


Arrhenius Parameters for Reactions of HO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>a</sup>

Reaction	A (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	E/R (K)	Ref.
1 HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	Curved Arrhenius plot		17
2 CH <sub>4</sub> + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub>	11.2 × 10 <sup>12</sup>	12310	18
3 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	16.8 × 10 <sup>12</sup>	10292	18
4 C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>a</sup>	n <sub>p</sub> = 6, n <sub>s</sub> = 2	E <sub>p</sub> /R, E <sub>s</sub> /R	18
5 C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>a</sup>	n <sub>p</sub> = 6, n <sub>s</sub> = 4	E <sub>p</sub> /R, E <sub>s</sub> /R	18
6 CH <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HCO	1.94 × 10 <sup>12</sup>	5989	18
7 CH <sub>3</sub> CHO + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> CHO	n <sub>p</sub> = 3	E <sub>p</sub> /R	see text
8 CH <sub>3</sub> CHO + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> CO	0.97 × 10 <sup>12</sup>	5989	see text
9 CH <sub>3</sub> OH + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> OH	n <sub>p</sub> = 3	E <sub>p</sub> /R	see text
10 H <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H	0.73 × 10 <sup>12</sup>	9411	21
11 H <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + OH	28 × 10 <sup>12</sup>	16502	21
12 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + HO <sub>2</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O + OH	2.8 × 10 <sup>12</sup>	8621	18
13 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + HO <sub>2</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O + OH	1.29 × 10 <sup>12</sup>	7499	18
14 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> + HO <sub>2</sub> → C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O + OH	1 × 10 <sup>12</sup>	7222	18
15 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + M → 2OH + M	1.29 × 10 <sup>13</sup> T <sup>-4.86</sup>	26795	22

<sup>a</sup>k = A<sub>C-H</sub> [n<sub>p</sub> exp(-E<sub>p</sub>/RT) + n<sub>s</sub> exp(-E<sub>s</sub>/RT)]; A<sub>C-H</sub> = 2.8 × 10<sup>12</sup> mol cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>; E<sub>p</sub>/R = 10292 K; E<sub>s</sub>/R = 8908 K.

et dans une moindre mesure :



Par sommation des 11 contributions V<sub>f</sub>, on peut aussi déduire la vitesse globale de formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, notée ΣV<sub>f</sub> (Figure IV.21 B, courbe a).

Or, à partir du profil expérimental de température et de concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, il est également possible de calculer la vitesse d'apparition et de disparition du peroxyde d'hydrogène V (courbe b).

Comme V n'est autre que V = ΣV<sub>f</sub> + ΣV<sub>d</sub>, on peut donc en déduire la somme des vitesses de disparition du peroxyde d'hydrogène ΣV<sub>d</sub> (courbe c), par différence entre les courbes a et b.

Il reste alors à identifier les réactions conduisant à la disparition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Une des voies possibles est tout simplement la décomposition homogène du peroxyde d'hydrogène (réaction 15) comme il est très souvent postulé. Toutefois, cette réaction, importante au dessus de 800 K, ne permet pas de rendre compte de manière suffisante de la disparition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, comme le montre la courbe d.

Il est donc nécessaire de considérer de nouvelles réactions pour expliquer ce comportement. Une possibilité est d'envisager des réactions inverses du type R + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ----> HO<sub>2</sub> + RH, compte tenu de leur énergie d'activation assez faible. Cette approche avait déjà été retenue par Pitz et al. dans la modélisation du n-butane en réacteur statique entre 554 et 737 K et à P<sub>0</sub> = 550 Torr [9]. Autre possibilité, l'addition du radical HO<sub>2</sub> sur des alcènes peut permettre d'en diminuer la concentration. Cette hypothèse a été analysée (réactions 12, 13 et 14) et a montré que les réactions 14 et 15 étaient du même ordre de grandeur (10<sup>-7</sup> mol. cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>) au dessous de 800 K.

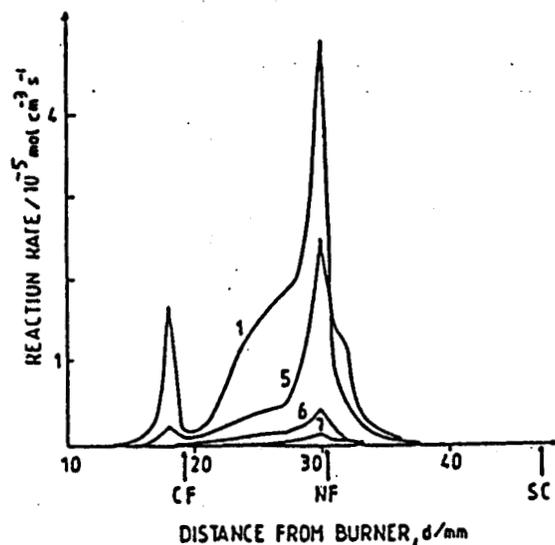


Figure A

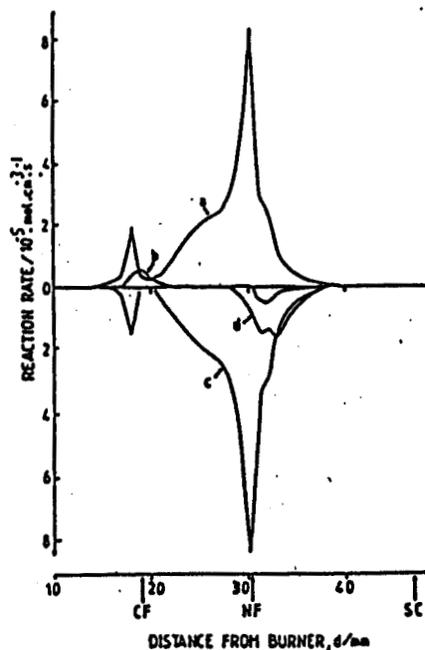


Figure B

**Figure IV.21:** A : Profils des vitesses de formation du peroxyde d'hydrogène  $V_f$  attribuées à chacune des réactions élémentaires du tableau précédent.

B : Profils des vitesses de réaction du peroxyde d'hydrogène :

- a : vitesse globale de formation  $\Sigma V_f$ .
- b : vitesse brute  $V$  obtenue expérimentalement.
- c : vitesse de disparition  $\Sigma V_d$  calculée par  $\Sigma V_f - V$ .
- d : vitesse calculée de décomposition homogène.

En résumé, les mécanismes chimiques impliquant  $\text{HO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  présentent encore certains points pour lesquels les hypothèses restent à confirmer. Mais la situation n'est peut être pas si simple, si l'on considère par exemple les travaux de Sheinson (étude de 9 flammes en deux stades ayant des richesses comprises entre 1.92 et 8.90) [ 7 ]. Il n'a en effet pas été possible d'obtenir de relations entre la concentration d' $\text{H}_2\text{O}_2$  dans l'interflamme ( juste après la flamme froide et juste avant la flamme de deuxième stade ) et les données initiales.

### IV.3 DISCUSSIONS SUR LES FLAMMES DE TROISIEME STADE

#### IV.3.1 Les précurseurs de suies

Bien que ce type de flamme n'ait pas fait l'objet d'une étude approfondie au cours de ce travail, il est toutefois possible de proposer une hypothèse convaincante pour une des caractéristiques particulièrement étranges observées dans le cas de flammes jaunes. En effet, le fait de diminuer la richesse du mélange lorsque l'on se trouve en flamme en deux stades ( flamme froide et flamme bleue ) a pour conséquence de générer un troisième stade ( flamme jaune ) ( cf Figure II.24 ), engendrant ainsi une quantité de suie très importante.

Compte tenu des composés détectés dans nos conditions opératoires ( c'est à dire en flamme bleue ), ce phénomène n'est guère surprenant car nous y trouvons déjà des hydrocarbures en C<sub>5</sub> et C<sub>6</sub>, qui peuvent être considérés comme les précurseurs des suies.

C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	4 isomères ( méthylbutène, ... )
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	1,3-pentadiène et cyclopentène
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	cyclopentadiène
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	2-hexène ou 3-hexène
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	méthylcyclopentadiène et 1,3-cyclohexadiène
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	benzène

Le fait d'identifier des composés ayant un nombre de carbone supérieur à l'hydrocarbure de départ n'est pas étonnant dans nos conditions de richesse. Ceci est en accord avec de nombreux travaux, comme par exemple ceux de Chakir et coll. [ 1 ], Sheinson et coll. [ 2 ] ou Zaghini et coll. [ 3 ].

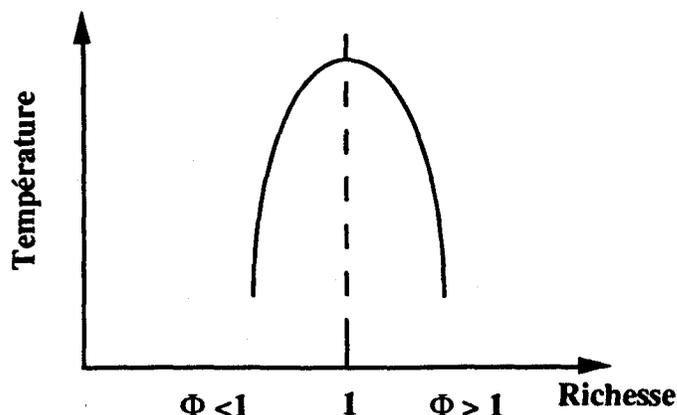
Ces derniers sont d'ailleurs les seuls à avoir consacré toute une étude à la formation de composés aromatiques polycycliques dans une flamme en trois stades. Ils ont montré notamment que :

- la quantité d'acétylène croît quand celle d'éthylène décroît, ce qui est une des étapes connues dans la formation des suies.
- la réaction de conversion de CO en CO<sub>2</sub> reste très limitée, expliquant ainsi le domaine de température observé ( maximum 1200 K ).
- l'augmentation régulière de la masse moléculaire des composés dans le troisième stade avait bien lieu.

Etant donnée la complexité des mécanismes de formation des suies, il serait vain de vouloir en proposer un pour nos conditions opératoires. Le lecteur est donc invité à se référer à des articles de synthèse comme celui de Glassman [ 4 ].

Nous pouvons toutefois essayer de comprendre pourquoi ces mécanismes sont favorisés quand on diminue la richesse.

L'explication vient en pratique des mesures de températures. Nous avons vu ( cf Figure III.15 ) que la température augmente linéairement en fonction du pourcentage d'oxygène dans la flamme ( 15 % d'oxygène ---> 950 K, 20 % ---> 1085 K ), résultats que Williams et coll. ont également clairement démontré ( n-hexane : 15 % d'oxygène --> 890 K, 30 % ---> 1140 K ) [ 5 ]. Or, augmenter l'oxygène est équivalent à diminuer la richesse. Nous retrouvons ainsi la courbe classique de la température en fonction de la richesse, comme le montre la Figure IV.22 [ 6 ].



**Figure IV.22 :** Influence de la richesse du mélange sur la température de flamme. D'après Glassman [ 6 ].

Or, les travaux de Wagner et coll. [ 7 ][ 8 ] et Glassman et coll. [ 9 ][ 10 ] montrent que la formation de suies n'est possible qu'au dessus d'une certaine température critique ( généralement de l'ordre de 1400 K ) et qui est de plus indépendante de la structure de l'hydrocarbure dans le cas de flammes de prémélange [ 4 ]. Les récents travaux de Wagner et coll. montrent également que la formation de suies augmenterait avec le carré de la pression [ 8 ].

L'étude de flammes en trois stades pourrait donc être considérée comme une nouvelle approche dans le domaine de la formation des suies, notamment dans les plages dites de "basses températures" où les problèmes de stabilité de flammes sont importants [ 8 ].

**NB :** La seule explication proposée précédemment pour rendre compte de l'origine des flammes de troisième stade ( flamme jaune ) est celle de Tipper et coll. [ 11 ] qui considère l'hypothèse d'une flamme de décomposition de l'acétylène ( idée reprise par Barusch et Agnew [ 11 ] dans les discussions de ce même article ), mais sans qu'une explication de l'augmentation de la quantité de suie en diminuant la richesse ne soit abordée.

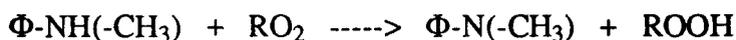
## IV.4 DISCUSSIONS SUR L'ACTION DES ADDITIFS ANTIDÉTONANTS

### IV.4.1 La N-méthylaniline

Par notre étude sur brûleur, nous avons pu confirmer les propriétés antidétonantes déjà connues de la N-méthylaniline ( en réacteur statique et sur moteur ) [ 1 ].

Toutefois, les travaux pour essayer de déterminer les mécanismes d'action des amines aromatiques sont rares. Les plus importants sont ceux de Brown et coll. qui ont testé plus d'une centaine de composés, mettant en évidence la nécessité d'avoir un hydrogène fixé sur l'atome d'azote. Ils ont expliqué l'efficacité de ce type d'additif en terme de stabilité des radicaux formés ( par résonance et par hyperconjugaison ) [ 2 ].

Depuis, seules des études effectuées par la société pétrolière Shell ont été reportées. L'explication retenue est la même que celle de Brown et coll., mais ils se sont plus penchés sur le problème de l'espèce responsable de l'arrachement de l'hydrogène. Pour Affleck et coll., il s'agirait d'un alkylperoxyde  $RO_2$  selon la réaction [ 3 ] :



Par contre, pour Halstead et Quinn, c'est le radical hydroxyle OH qui joue ce rôle [ 4 ] :



Leurs travaux en machine à compression rapide ont également permis de montrer que l'effet inhibiteur était indépendant de l'alcane ( 2-méthylpentane, n-hexane et méthylcyclopentane ) et que l'influence se faisait sentir sur les deux périodes d'induction ( alors que dans leurs conditions opératoires, le plomb tétraéthyle n'a aucun effet sur la flamme froide - d'où très certainement un mécanisme d'action différent ) [ 5 ].

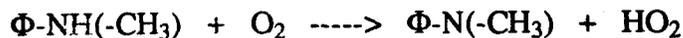
Or, à partir de nos résultats expérimentaux, il est possible de suivre pour la première fois l'évolution d'un certain nombre de composés impliqués dans le mécanisme d'inhibition.

Toute proposition de schéma réactionnel doit donc pouvoir expliquer :

- la présence de radicaux  $NMAO_2$  très tôt dans les gaz frais, mais ayant une action négligeable ( dans nos conditions opératoires ) sur la période d'induction de la flamme froide.
- une influence très forte sur la flamme de deuxième stade ( suppression ) en lien avec le ralentissement linéaire de la formation du peroxyde d'hydrogène dans l'interflamme.
- les liens complexes qui peuvent exister entre les radicaux hydroperoxyde et le peroxyde d'hydrogène.

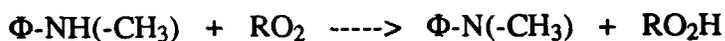
Concernant l'additif, les différentes hypothèses peuvent être :

- attaque par l'oxygène ( peu probable, car réaction bi-moléculaire )



Si l'arrachement de l'hydrogène pouvait se faire par l'oxygène, nous aurions dû détecter des radicaux  $\text{HO}_2$  et  $\Phi\text{-NO}_2\text{(-CH}_3\text{)}$  lors d'expériences préliminaires effectuées sans butane, mais en conditions identiques de débits ( azote - oxygène - N-méthylaniline ), de pression et de température, ce qui n'a pas été le cas. Ceci prouve peut-être que la liaison N-H ne soit pas aussi faible que ce qui est généralement postulé. De plus, la quantité de radicaux d'hydroperoxyde aurait eu tendance à augmenter en présence d'additif.

- attaque par un radical alkylperoxyde

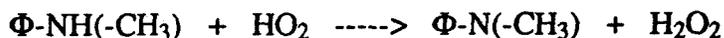


Expérimentalement, nous avons pu mettre en évidence  $\Phi\text{-NO}_2\text{(-CH}_3\text{)}$ , mais pas de peroxydes organiques  $\text{RO}_2\text{H}$  et de radicaux alkylperoxyde  $\text{RO}_2$  ( qui n'avaient pas non plus été détectés dans une flamme sans additif ! ). Comme en théorie les radicaux alkylperoxyde se trouvent avant le front de la flamme froide et que la consommation de la N-méthylaniline y est alors très faible, il est peu probable qu'ils jouent un grand rôle dans nos conditions opératoires ( où l'influence de la NMA sur le premier stade peut d'ailleurs être considérée comme négligeable ).

Toutefois à plus basse température où la concentration en  $\text{RO}_2$  est supérieure ( par exemple dans des expériences en statique ), ce type de radical pourrait peut-être participer à l'augmentation de la période d'induction de la flamme froide.

Par contre,  $\text{RO}_2$  ne permet en aucun cas d'expliquer l'action sur la flamme de second stade.

- attaque par un radical hydroperoxyde



Si l'on considère ce type de réaction dans le premier stade, la concentration de  $\text{HO}_2$  doit effectivement diminuer et le spectre RPE doit progressivement présenter

les deux pics caractéristiques de l'additif, ce qui a bien été obtenu expérimentalement. De plus, un radical  $\text{HO}_2$  donne un radical  $\Phi\text{-NO}_2(-\text{CH}_3)$  ce qui ne change pas le nombre de spin détectable par RPE, expliquant ainsi la similitude des profils observée dans la flamme froide.

Bien que ce mécanisme vienne s'ajouter aux autres mécanismes de formation du peroxyde d'hydrogène, il n'est probablement pas suffisant pour compenser la diminution très importante de la vitesse de la réaction principale de formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans la flamme non inhibée, qui varie comme le carré de la concentration des radicaux  $\text{HO}_2$ ,



comme on peut le voir sur la Figure III.17 où la formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est fortement inhibée.

On peut par ailleurs admettre également l'existence d'autres réactions du type :



qui diminuent à la fois la concentration des radicaux  $\text{HO}_2$  et la formation de peroxyde d'hydrogène.

Force est de remarquer que l'inhibition de la formation de peroxyde d'hydrogène diminue après la flamme froide puisque la fraction molaire de ce composé croît linéairement dans l'interflamme et atteint une valeur critique identique à celle observée en absence d'additif avant le deuxième stade. Cet effet pourrait s'expliquer par la non stabilité du composé  $\Phi\text{-NOOH}(-\text{CH}_3)$  en fonction de la température, qui redonnerait ainsi du peroxyde d'hydrogène.

- attaque par un radical alkyle



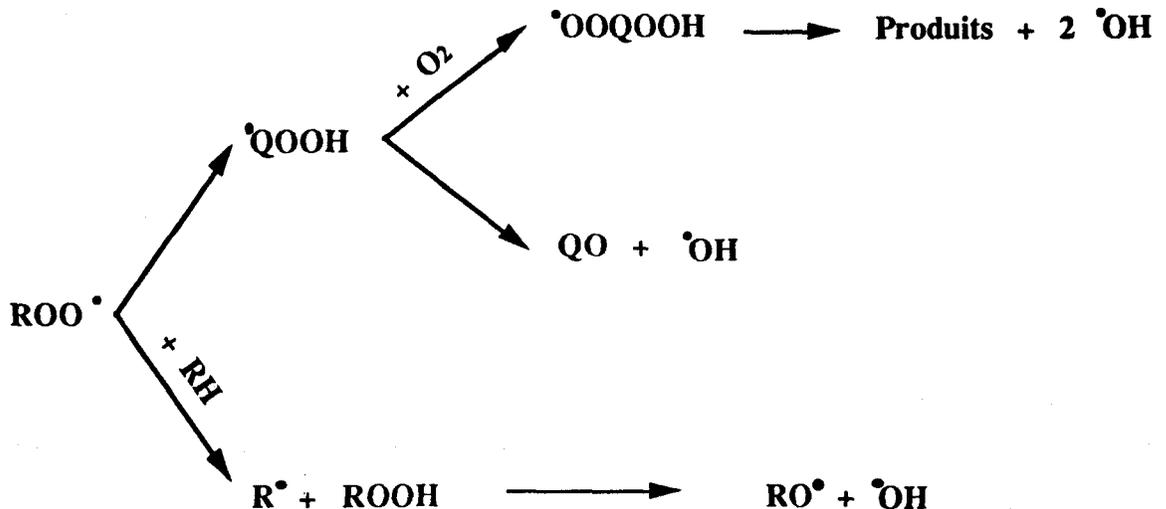
Pour ce type d'attaque, il est difficile de porter un jugement réellement fondé. La diminution des radicaux alkyle ( $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$  dans la flamme froide) aurait pour conséquence d'augmenter la période d'induction de la flamme froide, ce qui est assez peu marqué dans nos conditions opératoires. D'ailleurs, la réactivité de ce type de radical semble relativement faible pour contribuer de manière significative à l'arrachement de l'atome d'hydrogène.

- attaque par un radical hydroxyle

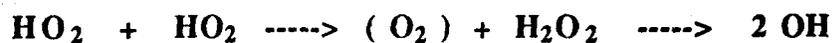


Pour expliquer l'amplitude d'inhibition très différente observé entre le premier et le deuxième stade, il est possible de considérer les modes de formation des radicaux hydroxyle susceptibles d'être impliqués dans ces réactions.

Dans la flamme froide, les différentes théories permettent de proposer :



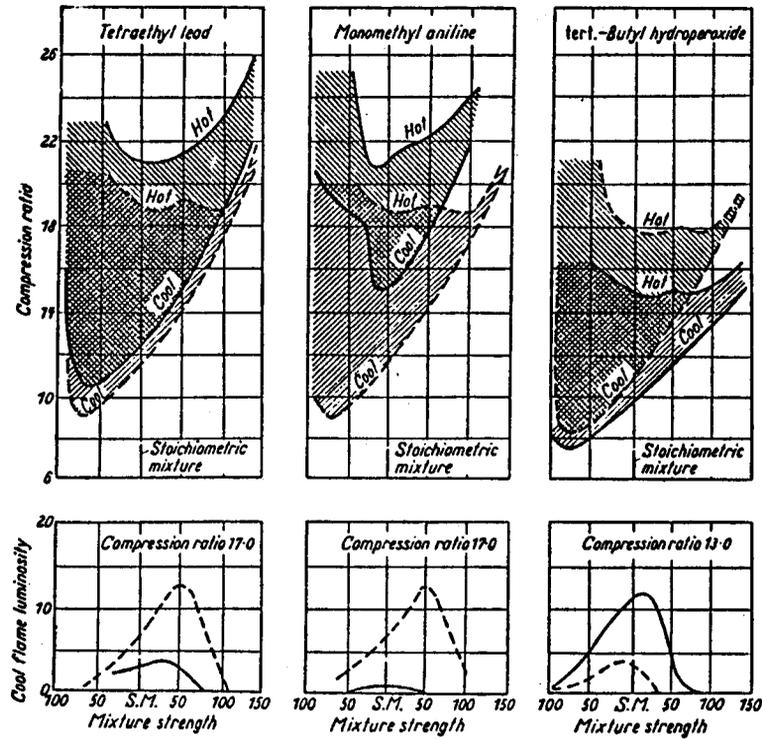
alors que pour la flamme de deuxième stade, on a essentiellement :



Les conséquences sont alors immédiates. Si l'additif ne modifie pas la fraction molaire de  $\text{RO}_2$ , la formation de  $\text{OH}$  par les trois différentes voies restera inchangée, ce qui peut expliquer la faible influence sur la flamme froide dans nos conditions opératoires ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$  n'ayant pas réellement été mis en évidence). Par contre, pour des études menées en réacteurs statiques où la température est généralement plus faible, on peut admettre que la concentration en  $\text{RO}_2$  y est aussi plus élevée. Il paraît donc logique de pouvoir observer une inhibition plus prononcée sur le premier stade.

Cette hypothèse est renforcée par les travaux de Downs et coll. sur l'influence de trois additifs en condition moteur pour différentes richesses. Dans le cas de la N-méthylaniline, l'effet est beaucoup plus marqué en mélange pauvre (où la concentration en  $\text{RO}_2$  est plus importante) qu'en mélange riche (conditions de notre étude). Les graphes de la Figure IV.23 résument les différents comportements obtenus.

Dans le cas du deuxième stade, on peut maintenant admettre qu'il est déclenché par la décomposition du peroxyde d'hydrogène. Si l'additif freine la formation de  $\text{HO}_2$  ou de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans l'interflamme (ce qui a bien été observé), la répercussion sur  $\text{OH}$  est alors très importante, d'où possibilité de disparition de la flamme bleue.



**Figure IV.23 :** Influences de trois additifs sur la formation de la flamme froide et de deuxième stade ( 1500tr/mn, isooctane, isooctane + 4 ml de TEL/gal., isooctane + 5% (en poids) de NMA, isooctane + 2% (en poids) d'hydroperoxyde de tertio-butyle ). Egalement intensité de la flamme froide. D'après Downs et coll. [ 6 ].

En synthèse, il est difficile de proposer une explication permettant de prendre en compte l'ensemble des résultats expérimentaux. L'hypothèse la plus probable est que l'inhibition est obtenue par diminution des radicaux hydroxyle OH. Pour la flamme froide, ceci proviendrait de l'attaque des radicaux alkyperoxyde RO<sub>2</sub> ( action dans les gaz frais ) et pour le deuxième stade, de l'attaque sur les radicaux hydroperoxyde HO<sub>2</sub> ( action dans la flamme froide et l'interflamme ).

#### IV.4.2 Les composés plombés

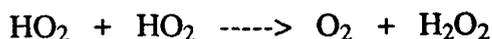
A partir de la synthèse bibliographique et de nos résultats expérimentaux, il est également possible de refaire le point sur les mécanismes d'action des composés plombés.

La théorie qui prédomine actuellement est celle de Benson ( cf paragraphe I.1.3.2 ) [ 1 ]. Elle considère que l'effet inhibiteur est obtenu par la destruction des radicaux hydroperoxyde et que l'espèce réactive serait le plomb atomique ( entre 800 et 1100 K ).

Toutefois, si l'on se réfère aux travaux effectués sur des flammes en deux stades, de nombreux faits viennent contredire cette théorie.

Agnew a bien confirmé le rôle inhibiteur du plomb tétraéthyle et tétraméthyle sur le deuxième stade d'une flamme d'éther et l'absence de modification sur la flamme froide [ 2 ]. Ce comportement a également été vérifié à plus haute pression par Quinn et coll. ( machine à compression rapide ) [ 3 ].

De nos expériences, il ressort que l'agent de branchement du deuxième stade est effectivement le peroxyde d'hydrogène, formé principalement par la réaction :



L'auto-inflammation semble alors déclenchée quand une concentration critique est atteinte ( pour une pression et une température donnée ).

Or, dans une flamme sans additif, la production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se fait d'une part dans la flamme froide et d'autre part dans l'interflamme ( si les deux fronts sont suffisamment distants - cf les travaux de Sheinson ). De ses expériences sur l'effet antidétonant de particules solides [ 4 ], Agnew a trouvé que la meilleure position d'introduction se situait juste au dessus de la flamme froide. Ce fait qui jusqu'alors n'était resté qu'une simple constatation trouve aujourd'hui une explication rationnelle. Il suffit pour cela de considérer la Figure III.40 représentant le profil des radicaux hydroperoxyde pour comprendre immédiatement qu'il s'agit effectivement de l'endroit idéal pour commencer la destruction des radicaux  $\text{HO}_2$ . La question qui en découle tout naturellement est donc de savoir pourquoi les composés plombés ne sont pas actifs sur les radicaux avant le front de flamme froide. Ceci correspond en fait à l'hypothèse déjà ancienne qu'un additif a besoin d'être "décomposé" dans le premier stade avant de présenter ses propriétés antidétonantes [ 5 ] ( ou peut-être plus simplement, d'augmenter sa réactivité à une température plus élevée ).

Par contre, toutes les expériences effectuées par Agnew pour essayer de mettre en évidence les espèces responsables de cette désactivation sont en apparence contradiction avec les théories développées pour expliquer l'action des composés plombés.

Dans une première série d'expériences avec du plomb tétraéthyle et tétraméthyle [ 2 ], il n'a pas pu mettre en évidence le plomb atomique et l'oxyde de plomb dans l'interflamme, zone où précisément doit s'effectuer la destruction des radicaux hydroperoxyde.

Dans un deuxième temps, des particules solides ont directement été placées dans l'interflamme [ 4 ]. Il a alors trouvé que Pb, PbO et PbO<sub>2</sub> n'avaient aucune influence sur le deuxième stade ( ce qui avait déjà été démontré par Singer et Foresti pour PbO [ 6 ] ). Par contre, des dépôts de chambre de combustion ( après fonctionnement avec une essence plombée classique ), PbCl<sub>2</sub> et PbBr<sub>2</sub> retardaient nettement la flamme de second stade. Parmi les différentes hypothèses proposées pour expliquer ces phénomènes, aucune n'est totalement convaincante !

Si l'on se réfère maintenant aux conditions normales en fonctionnement moteur, il est indéniable que le plomb se retrouve sous forme de particules solides. Si l'échantillonnage se fait dans les gaz d'échappement, il serait vain de vouloir en tirer quelques renseignements que ce soit. Pour éviter ce problème, Zimpel et Graiff ont utilisé une vanne de prélèvement permettant de connaître l'évolution des composés plombés dans les gaz frais [ 7 ]. Ils ont alors montré qu'il y avait formation de particules solides avant l'arrivée de la flamme issue de la bougie, fournissant selon eux, la preuve d'un mécanisme d'inhibition hétérogène. La seule critique formulée à l'époque concernait la possibilité de formation des particules lors du prélèvement ou lors de l'impact sur la cible. Toutefois, il est aujourd'hui possible de pousser plus loin l'analyse de cette expérience. Etant donné le type de vanne utilisée, les gaz prélevés sont ceux qui étaient en contact direct avec la paroi. Or nous savons actuellement que c'est précisément à la surface du cylindre que semblent se déclencher les auto-inflammations [ 8 ]. Il y a donc de fortes chances que ces gaz aient été le siège de pré-réactions ( flamme froide ou flamme de deuxième stade ), qui ne peuvent pas être détectées par le capteur d'ion employé pour connaître l'instant d'arrivée de la flamme normale ( cf Figure I.13 ). Ils sont donc incapables de définir si les prélèvements ont été faits dans de réels gaz frais, après le passage d'une flamme froide ou après une flamme de second stade. Or, si ce dernier type de flamme a eu le temps de se développer, il est normal d'obtenir du plomb atomique et des oxydes de plomb, comme l'a montré Agnew [ 2 ]. Mais cela n'implique nullement qu'ils soient les agents responsables de la destruction des radicaux hydroperoxyde.

Dans l'ensemble des mécanismes chimiques proposés pour rendre compte de l'efficacité des composés plombés, les radicaux hydroperoxyde et peroxyde tiennent très logiquement une place essentielle. Toutefois, les oxydes de plomb sont également connus pour réagir directement avec des composés moléculaires comme par exemple les peroxydes [ 9 ]. On peut noter d'après les résultats de Pahnke et coll. que le plomb tétraéthyle inhibe très fortement la formation du peroxyde d'hydrogène mais qu'il n'a aucune influence sur les peroxydes organiques ( n-heptane en condition moteur ) [ 10 ]. Cette constatation est tout à fait en accord avec ce qui a été observé sur la stabilité des différents types de flammes sur brûleur.

Pour conclure ces réflexions, citons le dernier paragraphe de l'article de Ballinger et Ryason [ 11 ] :

" Combustion, the oldest field of chemistry, is still poorly understood. Current trends suggest TEL may be removed from engine fuels before the mechanism of its action is understood. "

#### IV.5 CONSEQUENCES SUR LE PHENOMENE DE CLIQUETIS

L'objectif de l'ensemble de ces recherches étant d'essayer de mieux comprendre le phénomène du cliquetis, ce dernier paragraphe sera consacré à appliquer les renseignements obtenus à l'environnement complexe que l'on trouve en condition moteur.

L'idée qui associe le cliquetis à une auto-inflammation dans les gaz frais est maintenant généralement acceptée et constituera donc le point de départ du raisonnement qui reprend les hypothèses développées au chapitre I ( Figures I.8 et I.9 ).

Toutefois, pour tenir compte des conditions d'apparition du cliquetis en fonction de la vitesse du moteur, nous ferons la distinction proposée par Najt [ 1 ] entre cliquetis léger ( threshold knock - 700 à 950 K ) et régime sévère ( heavy knock - > à 1000 K ).

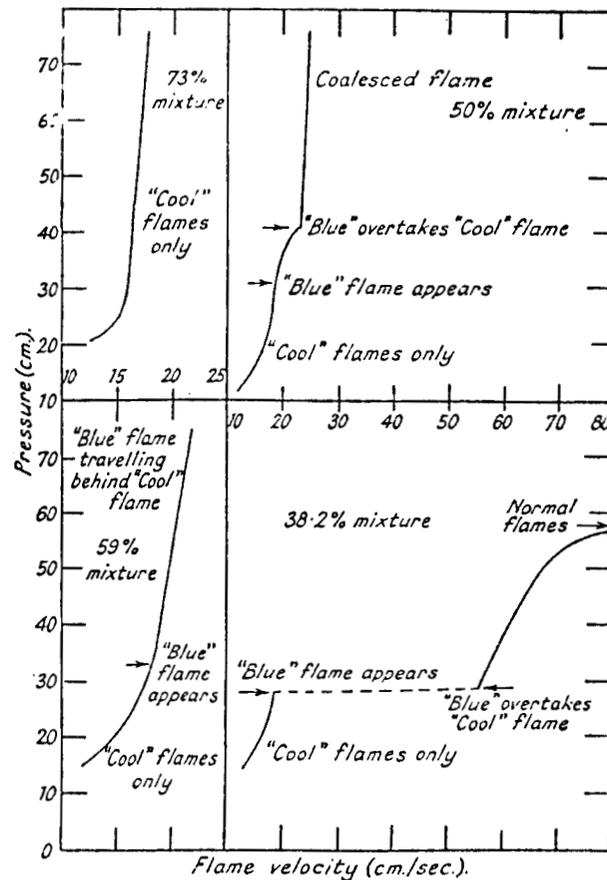
A vitesse de rotation faible, les gaz frais sont soumis à des conditions de pression et de température pouvant engendrer le cliquetis pendant un laps de temps relativement long. Les réactions de basse température ont donc largement le temps de se dérouler, pouvant alors conduire à un processus en deux stades ( cf Figure I.9 ). Nous avons vu également que, compte tenu de la vitesse de propagation différente entre la flamme froide et celle de deuxième stade, les deux flammes peuvent théoriquement se rejoindre, conduisant semble-t-il, à une libération d'énergie importante. Les données concernant ce phénomène sont rares dans les conditions de pression et de température correspondant à celles des moteurs. L'analyse d'expériences plus simples ( effectuées par exemple en réacteur tube à pression atmosphérique ) peut donc aussi apporter des éléments intéressants.

Townend et Chamberlain [ 2 ] ont trouvé qu'une flamme froide d'éther avait une vitesse de propagation indépendante de la température initiale ( entre 293 et 433 K ), de la pression ( entre 240 et 700 Torr ) et de la composition du mélange, mais avec toutefois une forte influence du diamètre du tube ( diamètre de 4.5 cm : vitesse de 24 cm/sec ; diamètre de 2.5 cm : vitesse de 13 cm/sec ).

Plus tard, dans des études sur des flammes en deux stades, Maccormac et Townend ont obtenu les données présentées en Figure IV.24 [ 3 ]. Elles sont bien sûr assez éloignées des conditions moteurs, mais permettent cependant d'en comprendre les mécanismes.

Si l'on étudie le diagramme en bas à droite, on retrouve bien la situation qui nous intéresse, c'est à dire l'apparition d'une flamme froide, puis d'une flamme de deuxième stade qui vient rejoindre cette dernière pour conduire à une flamme " normale ".

La conséquence de ce processus sur la vitesse de propagation de la flamme est alors évidente. Elle est pratiquement instantanément multipliée par trois et, très étrangement, au lieu de tendre vers une asymptote ( vitesse limite ) comme dans les trois autres cas, elle semble tendre cette fois-ci vers une vitesse infinie ( qui serait en fait la vitesse d'une flamme normale dans ces conditions, soit plus de 200 cm/s ! ). Il est difficile de vouloir tirer des renseignements quantitatifs à partir d'une telle expérience, mais qualitativement, on peut peut-être y trouver une explication aux accélérations de flammes observées dans les gaz frais en condition moteur.

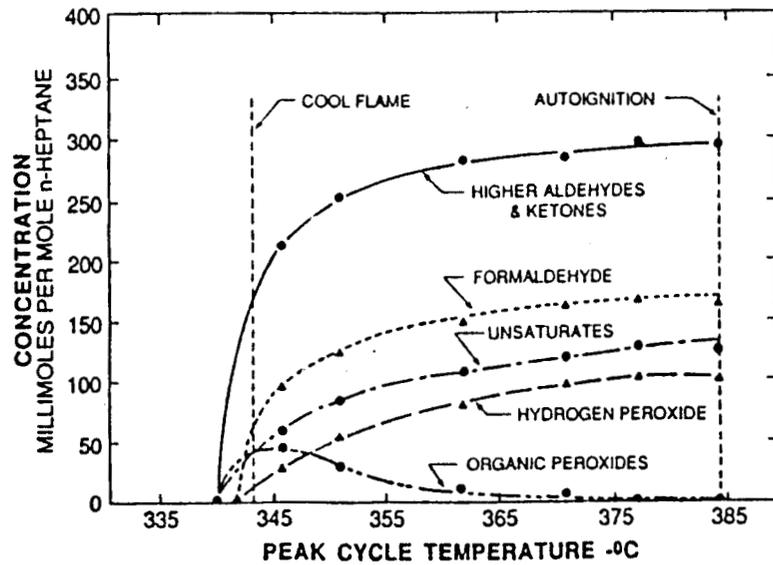


**Figure IV.24 :** Vitesse de propagation en fonction de l'interaction entre les différents types de flammes ( le pourcentage représente la fraction d'éther dans de l'oxygène ) [ 3 ].

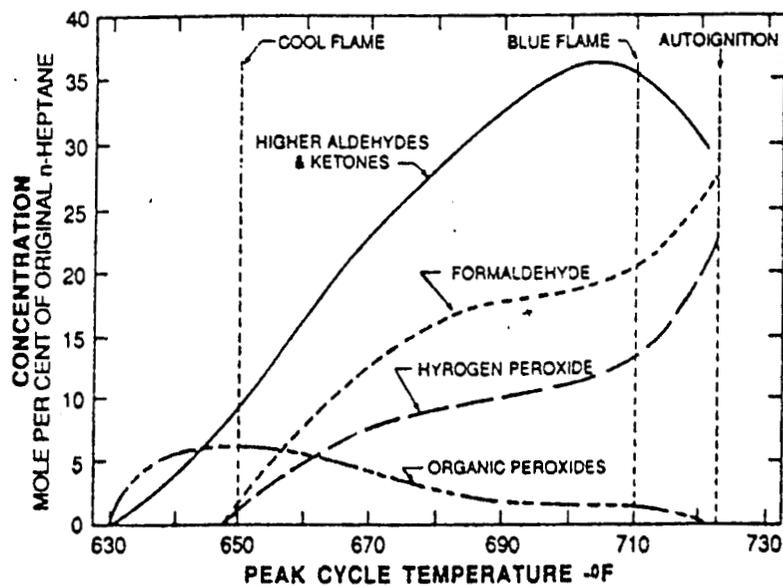
Ce diagramme doit être analysé en ayant en mémoire la Fig. II.24, c'est à dire les différents types de flammes pouvant être obtenues en fonction de la richesse :

- zone VII : flamme froide seule
- zone VI : flamme froide + flamme bleue
- zone V : flamme froide + flamme bleue + flamme jaune
- zone IV : flamme de transition
- etc ...

Les travaux de Sturgis sur moteur fournissent également de très intéressants renseignements grâce aux profils d'espèces obtenus. En condition normale de fonctionnement ( mélange stoechiométrique, 1800 tr/mn ), il observe pour le n-heptane un phénomène en deux stades ( flamme froide et auto-inflammation ) en accord avec de nombreuses autres études ( cf Figure IV.25 ) [ 4 ]. Toutefois, s'il opère en mélange pauvre, il est capable de ralentir l'ensemble du processus d'oxydation, mettant ainsi en évidence le fait qu'il s'agit en réalité d'un phénomène en trois stades ( flamme froide, flamme bleue et auto-inflammation ) ( cf Figure IV.26 ) [ 5 ].



**Figure IV.25 :** Exemple d'auto-inflammation en deux stades d'après Sturgis ( mélange stoechiométrique n-heptane - air, 1800 tr/mn, moteur entraîné ) [ 4 ].



**Figure IV.26 :** Exemple d'auto-inflammation en trois stades d'après Sturgis ( mélange pauvre n-heptane - air, ? tr/mn, moteur entraîné ) [ 5 ].

Plus récemment, les travaux de Ohta et Takahashi permettent de confirmer les observations de Sturgis [ 6 ]. Qu'ils s'agissent de l'éther diéthylique ou du n-heptane, un processus en trois stades a bien été observé en mélange pauvre ( richesse : 0.6 ). Dans leurs conditions expérimentales, la vitesse de la flamme froide est estimée à 0.2 m/s et celle de deuxième stade à 2.5 m/s.

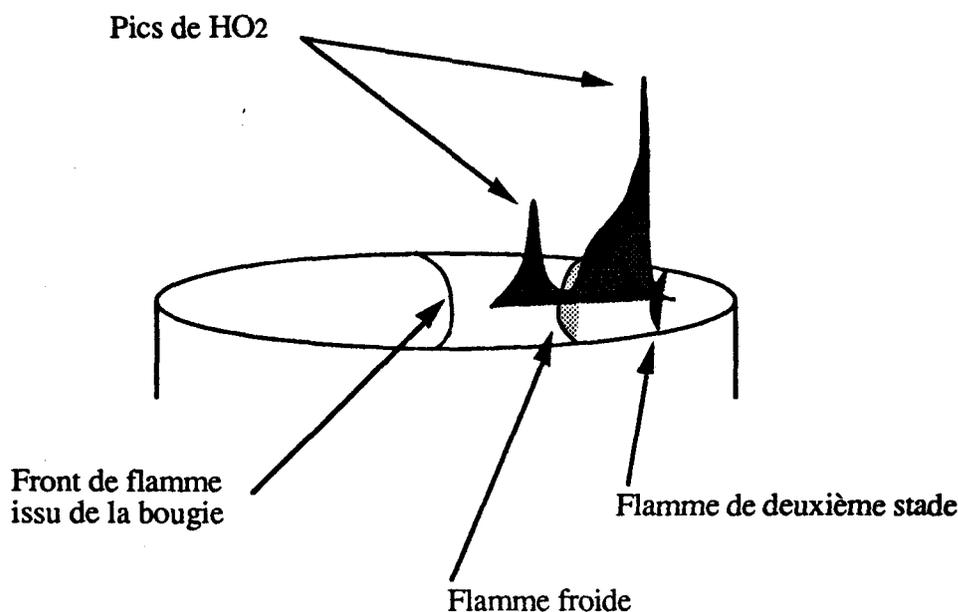
Enfin, les dernières observations de König et Sheppard montrent, en outre, qu'il est possible d'avoir une auto-inflammation en deux stades sans avoir de cliquetis, ce qui est tout à fait consistant avec notre hypothèse ( les deux flammes n'ayant pas eu le temps de se rattraper pour conduire au "troisième stade" ) [ 7 ].

Pour essayer de comprendre les mécanismes chimiques qui contrôlent ces processus en trois stades, revenons maintenant aux données que nous avons obtenues sur brûleur. Nous avons montré entre autre qu'il y avait présence d'un pic de radicaux hydroperoxyde juste avant la zone lumineuse de la flamme froide et de second stade. La figure IV.27 développe cette idée lors d'une auto-inflammation dans un cylindre.

Si l'on considère que le deuxième stade rejoint la flamme froide, il arrive alors un instant où la concentration en radicaux  $\text{HO}_2$  devient très importante, permettant sans doute à la séquence de réactions suivantes de se dérouler très rapidement :



C'est bien ce qui est observé en Figure IV.26 où il est possible de suivre l'augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène après la flamme de second stade, car elle n'atteint pas instantanément une valeur critique, compte tenu des conditions opératoires particulières.



**Figure IV.27 :** Représentation d'une auto-inflammation en deux stades dans les gaz frais d'un cylindre avec les deux pics de radicaux hydroperoxyde associés.

Si l'on étudie maintenant le même système en présence d'additif, plusieurs cas de figures peuvent se présenter.

Si la concentration en additif est importante, les réactions dans les gaz frais sont susceptibles être très fortement retardées et il est donc possible qu'il n'y ait même pas du tout d'apparition de flammes. Toutefois, l'absence d'auto-inflammation ne veut pas dire qu'il n'y ait pas eu de pré-réactions dans les gaz frais, ces dernières pouvant alors favoriser l'augmentation de la vitesse de propagation de la flamme issue de la bougie.

Si une flamme froide apparaît seule, on retrouve globalement la situation précédente. Le phénomène est cependant fortement amplifié car la flamme froide a augmenté la température d'une partie des gaz frais d'environ 100 K et a généré des espèces réactives comme le peroxyde d'hydrogène, des aldéhydes, des époxy, ... . Comme la libération d'énergie reste limitée, la principale conséquence reste toujours une accélération de la flamme issue de la bougie.

Si la concentration en additif est insuffisante, une flamme de deuxième stade peut avoir le temps de se développer. Or nous avons vu que le pic de radicaux hydroperoxyde associé est très faible en présence d'additif. Si les deux flammes venaient à se rattraper, on ne retrouverait alors plus la situation décrite précédemment, c'est à dire la forte concentration de  $\text{HO}_2$  permettant de générer  $\text{H}_2\text{O}_2$ . L'accélération du front de flamme créée par l'auto-inflammation resterait alors insignifiante par manque de radicaux OH.

Pour l'ensemble des raisonnements précédents, nous avons considéré un phénomène ayant pour point de départ une flamme en deux stades. Or nous savons à partir des données obtenues en machine à compression rapide que l'on peut passer progressivement en un stade en fonction des conditions opératoires (généralement en jouant sur la température initiale des gaz) [ 8 ]. Ce terme "un stade" reste toutefois assez ambigu, car il peut également correspondre à deux stades non-résolus (la période d'induction de la flamme froide devenant extrêmement faible). La confusion est d'autant plus grande que la différence entre une flamme de deuxième stade classique (flamme bleue) et une flamme normale n'est pas souvent prise en compte par les auteurs.

Il semble donc que l'on puisse obtenir une flamme "normale" par deux voies différentes, en fonction des conditions expérimentales (température des gaz frais, vitesse de rotation du moteur, ...), ce qui permet peut-être de retrouver ici la distinction proposée par Najt [ 1 ].

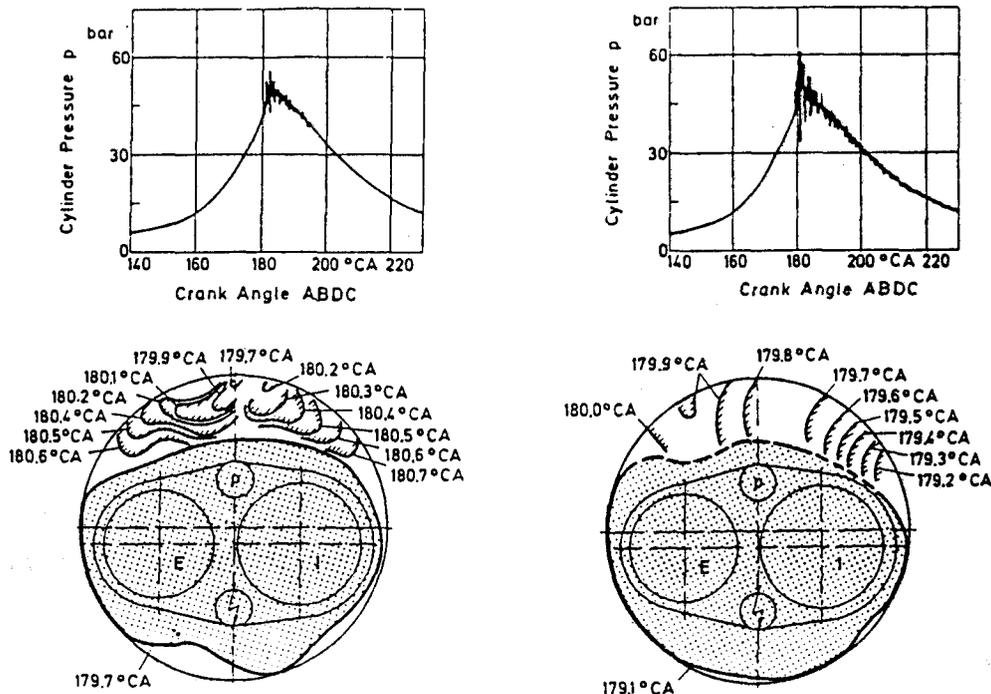
- si les réactions de basse température ont le temps de développer, on peut avoir :

**FLAMME FROIDE ----> FLAMME BLEUE ----> FLAMME NORMALE**

- par contre, si le processus est rapide (haute température, haute pression, ...), on peut avoir directement une flamme normale :

**FLAMME NORMALE**

C'est sans doute ce type de flamme que Kollmeier et coll. [ 9 ] ont obtenu en travaillant à 2400 tr / mn comme le montre les exemples de la Figure IV.28 .



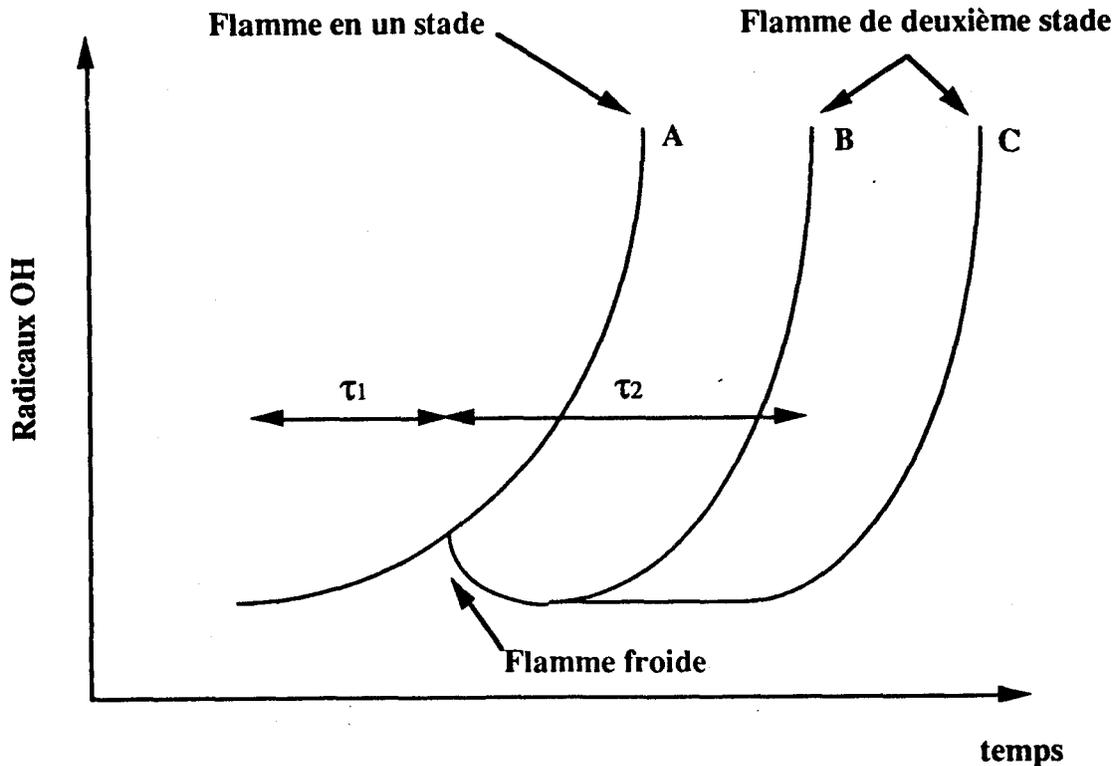
**Figure IV.28 :** Exemples d'auto-inflammation en condition moteur d'après Kollmeier. Le schéma de gauche est qualifié de " knocking ", celui de droite de " strong knocking ". On peut noter le type de propagation de l'auto-inflammation totalement différent dans les deux cas [ 9 ].

Si l'on essaie d'analyser les raisons de ce changement de mécanisme, on constate qu'il est essentiellement contrôlé par le facteur temps.

La figure ci-après schématise le passage d'une flamme en deux stades en une flamme " normale " .

Les courbes B et C représentent la concentration en radicaux OH dans des flammes en deux stades (  $\tau_1$  : période d'induction de la flamme froide,  $\tau_2$  : période d'induction de la flamme de deuxième stade ). Au niveau de la flamme froide, les OH proviennent essentiellement de la décomposition de ROOH et QOOH , d'où leur nombre relativement faible. Par contre, dans le second stade, ils ont pour origine le peroxyde d'hydrogène. La seule différence entre B et C réside dans la période d'induction  $\tau_2$  plus courte dans le premier cas.

Si cette tendance est accentuée, on peut arriver à la courbe A où il n'est maintenant plus possible d'isoler les deux flammes. La concentration en OH provenant de la flamme froide n'a plus le temps de diminuer et l'on se retrouve donc dans les conditions d'une flamme normale.



**Figure IV.29 :** Description schématique du passage d'une flamme en deux stades en une flamme normale.

Si cette hypothèse semble très vraisemblable, il manque encore à l'heure actuelle des données importantes sur la stabilité du peroxyde d'hydrogène et sur l'importance de la région à coefficient négatif de température en fonction de la température, de la pression et de la richesse.

En parallèle à ces études expérimentales, les premiers travaux de modélisation de ces phénomènes en un stade ( auto-inflammation par point chaud dans les gaz frais ) sont apparus depuis deux à trois ans.

L'équipe californienne composée de Lutz, Kee, Miller, Dwyer et Oppenheim ont montrée que la brusque libération d'énergie ainsi créée avait pour conséquence de générer une onde de pression, accentuant encore la pression des gaz frais n'ayant pas réagi. D'après leurs calculs, la période d'induction de l'auto-inflammation ne serait dépendante que de la température, alors que le reste du processus ( le temps de propagation, la compression et l'énergie dégagée ) serait essentiellement fonction de la pression [ 10 ].

Warnatz et coll. ont aussi développé des codes de calculs pour prendre en compte ce phénomène. Ils considèrent en outre qu'en fonction de l'intensité de l'onde de pression, il est possible d'obtenir une détonation [ 11 ].

Enfin pour terminer, nous pouvons également citer l'excellent article de Konig, Maly et Sheppard sur le rôle des points chauds en condition de cliquetis [ 12 ].

## IV.6 SYNTHÈSE

### IV.6.1 La technique expérimentale et l'analyse

Le fait de stabiliser des flammes froides ou en deux stades en régime dynamique est sans conteste le meilleur moyen pour étudier les processus chimiques complexes qui s'y déroulent. Toutefois, pour mieux découpler la chimie entre le premier et le second stade, il serait à l'avenir souhaitable d'augmenter la distance entre les deux fronts de flamme ( supérieure à 10 cm ), comme dans les expériences de Williams et Sheinson.

D'un point de vue analytique, c'est la première fois qu'une flamme en deux stades a été étudiée de manière si intensive. Plusieurs possibilités et améliorations sont encore à exploiter. En chromatographie, l'emploi de la cryogénie doit notamment permettre une meilleure séparation des composés, d'où un affinement dans la détermination des fractions molaires. L'utilisation de la chromatographie sur couche mince est une des techniques qui permettrait de répondre à un nombre important de questions sur la chimie de basse température. Enfin, pour avoir accès à la concentration en radicaux ( notamment OH, O et H ), les techniques laser sont certainement les plus adaptées pour atteindre les niveaux de sensibilité nécessaires.

Autre paramètre pour lequel il est indispensable de disposer de plus de renseignements, l'influence de la pression sur les phénomènes de combustion reste trop mal connue. La stabilisation d'une flamme en deux stades au dessus de la pression atmosphérique est une première, mais il reste encore à en étudier les conséquences sur les mécanismes chimiques à plus haute pression ( en particulier pour le peroxyde d'hydrogène ).

### IV.6.2 La compréhension des flammes en deux stades

Elle repose en fait sur l'ensemble des connaissances déterminées en très grande partie en statique. Si l'origine des flammes froides a été associée depuis longtemps aux peroxydes organiques, celle de deuxième stade a posé plus de problèmes. La théorie peroxydique ( branchement par le peroxyde d'hydrogène ) est maintenant plus généralement admise que la théorie aldéhydique ( branchement par le formaldéhyde ).

Concernant les flammes en deux stades, la quasi totalité des travaux publiés se sont limités à constater les modifications du système en fonction des conditions opératoires. Seules deux tentatives ont été faites pour essayer de les analyser. Agnew a proposé un diagramme très complet sur l'oxydation de l'éther, mais qui n'a pour seul défaut que de ne pas prendre en compte la chimie de HO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ! Vovelle et Delbourgo ont effectué quant à eux, une étude cinétique plus poussée ( toujours sur une flamme d'éther ) mais en se concentrant essentiellement sur la disparition de l'éther et de l'acétaldéhyde.

Ainsi, il n'y a pas encore eu de schéma réactionnel pour les alcanes, ce qui s'explique assez bien par le manque de données expérimentales disponibles. Au niveau de la flamme froide, les différentes possibilités de réaction sont connues, mais leur importance relative pose encore des problèmes. Ainsi dans le cas du butane, il semble que la voie par OOQOOH soit assez limitée, ce qui pourrait rendre son mécanisme assez différent de celui d'hydrocarbures en C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, plus représentatifs des coupes essences.

### IV.6.3 L'action d'additifs sur ce type de flamme

Comme la connaissance de la chimie sans additif était encore mal connue, il était évidemment hors de question de proposer des mécanismes détaillés pour rendre compte des observations expérimentales.

Cependant, le fait de corrélérer les propriétés pro- ou antidétonantes d'une substance avec son action sur une flamme en deux stades a permis de confirmer le rôle joué par l'auto-inflammation dans les gaz frais comme origine du phénomène de cliquetis.

Cette approche, outre l'intérêt immédiat concernant l'influence sur la flamme, est également le meilleur moyen pour tester la validité d'un modèle chimique ( sous réserve que les constantes utilisées pour l'additif soient suffisamment fiables ).

### IV.6.4 La modélisation des flammes en deux stades

L'objectif final de tous ces travaux est bien sûr de fournir les données de base pour la validation de modèles chimiques détaillés qu'il est encore possible d'écrire dans le cas d'un hydrocarbure en  $C_4$ .

Afin de rendre compte des résultats obtenus en machine à compression rapide ( MCR ) et dans le cas de la flamme de deuxième stade stabilisée sur brûleur [ 1 ], une approche a été développée au laboratoire de Lille sur la base de mécanismes détaillés du type de ceux utilisés par Pitz, Wilk, Westbrook et Cernansky [ 2 ]. Ce mécanisme qui prend en compte l'ensemble des processus de base que nous avons décrit précédemment comporte dans sa version complète 133 espèces et 689 réactions élémentaires réversibles.

Deux codes de calcul de la Sandia [ 3 ] ont été utilisés, le code Senkin pour la simulation des phénomènes en MCR et le code PREMIX pour la modélisation de la flamme en deux stades, ces deux codes utilisant le même formalisme CHEMKIN. D'autre part, le code THERGAS [ 4 ] a été employé pour calculer les propriétés thermodynamiques des radicaux peroxyde et des hydroperoxydes.

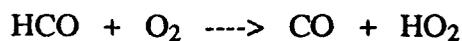
La version complète du mécanisme a été utilisée pour calculer les délais d'auto-inflammation dans la MCR. Un accord relativement bon avec l'expérience ( à un facteur 4 près ), reproduisant notamment l'existence du coefficient négatif de température, a été obtenu entre 650 et 900 K en augmentant respectivement les constantes de vitesse d'isomérisation de  $RO_2$  et de formation des hydroperoxydes par abstraction d'hydrogène sur le butane par les facteurs 4 et 2 .

En ce qui concerne la simulation de la flamme en deux stades stabilisée sur brûleur, le problème a été simplifié dans un premier temps en nous intéressant uniquement au second stade de la flamme. En conséquence, toutes les étapes de peroxydation, à l'exception de celles relatives au méthane, ont été négligées et le mécanisme utilisé réduit à 45 espèces et 272 réactions élémentaires réversibles [ 5 ] [ 6 ].

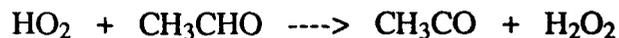
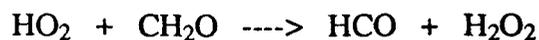
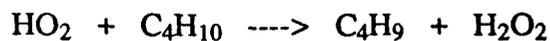
Les résultats expérimentaux et les résultats simulés sont reportés à la même échelle en Figure IV.30 . Comme on peut le constater sur ces figures, l'accord entre courbes expérimentales et simulées est relativement bon ( à un facteur maximum 2.5 près ), à

l'exception du formaldéhyde pour lequel le modèle prédit une évolution contraire à celle observée expérimentalement.

Une analyse des chemins réactionnels a montré que l'oxyde de carbone, produit typique d'une flamme de deuxième stade est formé principalement par la réaction



et que les réactions principales de formation du peroxyde d'hydrogène sont dans l'ordre d'importance, les réactions suivantes :



Ces résultats confirment notre analyse précédente ( cf paragraphe IV.2.2 ) basée sur nos mesures expérimentales de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par polarographie et  $\text{HO}_2$  par RPE [ 7 ].

Actuellement, des modélisations complémentaires incluant le premier stade sont en cours de développement au Laboratoire de Combustion de Lille et au Lawrence Livermore National Laboratory ( à partir du code HCT [ 8 ] ), en vue d'une analyse plus fine des résultats.

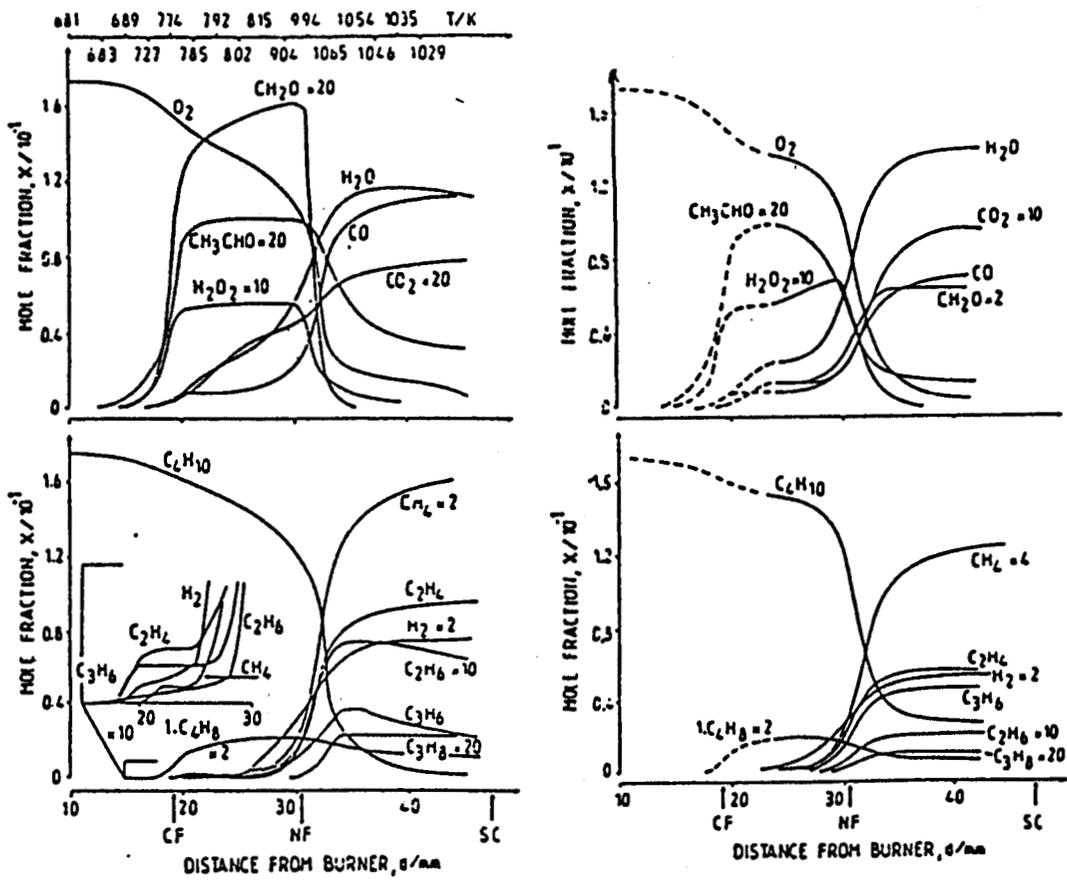


Figure IV.30: A gauche :

Profils expérimentaux des fractions molaires des composés majoritaires et évolution de la température pour la flamme en deux stades ( 1 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> / 1 O<sub>2</sub> / 3.62 N<sub>2</sub>, T<sub>0</sub> = 670 K, P = 1.8 bar ).

A droite :

Profils simulés des fractions molaires des composés majoritaires dans la flamme de deuxième stade. Les lignes pointillées correspondent aux profils expérimentaux dans la flamme froide [ 1 ].

**CHAPITRE IV****DISCUSSIONS****IV.1 DISCUSSIONS SUR LES FLAMMES FROIDES****IV.1.1 Analyses des données**

- [ 1 ] Sheinson, R. S., et Williams, F. W. : " Spontaneous Ignition Low Temperature n-Butane Flames ", Fall Meeting of the Eastern States Section, Clearwater Beach, FL, papier 45 (1984).
- [ 2 ] Wilk, R. D., Cernansky, N. P., et Cohen, R. S. : " The Transition in the Oxidation Chemistry of n-Butane from Low to Intermediate Temperatures ", Fall Meeting of the Western States Section, Davis, CA, papier 31 (1985).
- [ 3 ] Baker, R. R., Baldwin, R. R., et Walker, R. W. : " Addition of n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> ( and C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> ) to Slowly Reacting Mixtures of Hydrogen and Oxygen at 480 °C. Part 2.- Formation of Oxygenated Products ", J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, vol. 71, p. 756-779 (1975).
- [ 4 ] Sahetchian, K. A., Blin, N., Rigny, R., Seydi, A., et Murat, M. : " The Oxidation of n-Butane and n-Heptane in a CFR Engine. Isomerization Reactions and Delay of Autoignition ", Combustion and Flame, vol. 79, p. 242-249 (1990).
- [ 5 ] Ray, D. J. M., et Waddington, D. J. : " Gas Phase Oxidation of Alkenes - Part II. The Oxidation of 2-Methylbutene-2 and 2,3-Dimethylbutene-2 ", Combustion and Flame, vol. 21, p. 327-334 (1973).
- [ 6 ] Sheinson, R. S., et Williams, F. W. : " Chemiluminescence Spectra from Cool and Blue Flames : Electronically Excited Formaldehyde ", Combustion and Flame, vol. 21, p. 221-230 ( 1973).
- [ 7 ] Benson, S. W. : " The Kinetics and Thermochemistry of Chemical Oxidation with Application to Combustion and Flames ", vol. 7, Prog. Energy Combust. Sci., p. 125-134 (1981).
- [ 8 ] Cavanagh, J., Cox, R. A., et Olson, G. : " Computer Modeling of Cool Flames and Ignition of Acetaldehyde ", Combustion and Flame, vol. 82, p. 15-39 (1990).

IV.1.2 La question du "Thermal Switch"

- [ 1 ] Griffiths, J. F., et Scott, S. K. : " Thermokinetic Interactions : Fundamentals of Spontaneous Ignition and Cool Flames ", Prog. Energy Combust. Sci., vol. 13, p. 161-197 (1987).
- [ 2 ] Wagner, A. F., Slagle, I. R., Sarzynski, D., et Gutman, D. : " Experimental and Theoretical Studies of the  $C_2H_5 + O_2$  Reaction Kinetics", J. Phys. Chem., vol. 88. p. 3648-3653 (1984).
- [ 3 ] Baker, R. R., Baldwin, R. R., Fuller, A. R. et Walker, R. W. : " Addition of n- $C_4H_{10}$  and  $C_4H_8$  to Slowly Reacting Mixtures of Hydrogen and Oxygen at 480 °C. Part 1.- Formation of Hydrocarbon Products ", J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, vol. 71, p. 736-755 (1975).
- [ 4 ] Baker, R. R., Baldwin, R. R., et Walker, R. W. : " Addition of n- $C_4H_{10}$  ( and  $C_4H_8$  ) to Slowly Reacting Mixtures of Hydrogen and Oxygen at 480 °C. Part 2.- Formation of Oxygenated Products ", J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, vol. 71, p. 756-779 (1975).
- [ 5 ] Sheinson, R. S., et Williams, F. W. : " Spontaneous Ignition Low Temperature n-Butane Flames ", Fall Meeting of the Eastern States Section, Clearwater Beach, FL, papier 45 (1984).
- [ 6 ] Corre, C., Minetti, R., Pauwels, J-P., Sochet, L-R., et Dryer, F. L. : " Study of the  $C_4H_8O$  and  $C_4H_8O$  compounds in a Two-Stage Butane Flame ", Fall Meeting of the Eastern States Section, Orlando, FL (1990).
- [ 7 ] Wilk, R. D., et Cernansky, N. P. : " The Role of Olefins in the Autoignition Chemistry of Paraffinic Hydrocarbons ", Fall Meeting of the Eastern States Section, Albany, NY, papier 14 (1989).
- [ 8 ] Salooja, K. C. : " Combustion Studies of Olefins and of their Influence on Hydrocarbon Combustion Processes ", Combustion and Flame, vol. 12, p. 401-410 (1968).
- [ 9 ] Nguyen, H. V., Antonik, S., Sochet, L.R., et Lucquin, M. : " Rôle des Ethyléniques dans l'Oxydation et la Combustion des Hydrocarbures Saturés ", Bull. Soc. Chim. France, vol. 6, p. 2150- (1970).
- [ 10 ] Walker, R. W. : " Reactions of  $HO_2$  Radicals in Combustion Chemistry ", Twenty-Second Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 883-892 (1988).

- [ 11 ] Euker, C. A., et Leinroth, J. P. : " The Vapor-Phase Oxidation of n-Butane in a Flow Reactor ", *Combustion and Flame*, vol. 15, p. 275-287 (1970).
- [ 12 ] Berry, T., Cullis, C. F., Saeed, M., et Trimm, D. L. : " Formation of O-Heterocycles as Major Products of the Gaseous Oxidation of n-alkanes ", *Adv. Chem. Ser.*, vol. 76, p. 86-97 (1968).
- [ 13 ] Berry, T., Cullis, C. F., et Trimm, D. L. : " Isotopic Tracer Studies of the Role of Butenes in the Combustion of n-Butane ", *Proc. Roy. Soc., A* 316, p. 377-389 (1970).
- [ 14 ] Leppard, W. R. : " The Autoignition Chemistry of n-Butane : an Experimental Study ", SAE paper 872150 (1987).
- [ 15 ] Wilk, R. D., Cernansky, N. P., et Cohen, R. S. : " An Experimental Study of Propene Oxidation at Low and Intermediate Temperatures ", *Combust. Sci. and Tech.*, vol. 52, p. 39-58 (1987).
- [ 16 ] Lignola, P. G., Reverchon, E., Autuori, R., Insola, A., et Silvestre, A. M. : " Propene Combustion in a CSTR ", *Combust. Sci. and Tech.*, vol. 44, p. 1-14 (1985).
- [ 17 ] Baldwin, R. R., Hisham, M. W. M., et Walker, R. W. : " Elementary Reactions Involved in the Oxidation of Propene : Arrhenius Parameters for the Reaction  $\text{HO}_2 + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{OH}$  ", Twentieth Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 743-750 (1984).
- [ 18 ] Sahetchian, K. A., Blin, N., Rigny, R., Seydi, A., et Murat, M. : " The oxidation of n-Butane and n-Heptane in a CFR Engine. Isomerization Reactions and Delay of Autoignition ", *Combustion and Flame*, vol. 79, p. 242-249 (1990).

#### IV.1.3 Mécanisme de basse température

- [ 1 ] Wilk, R. D., Cernansky, N. P., et Cohen, R. S. : " The Transition in the Oxidation Chemistry of n-Butane from Low to Intermediate Temperatures ", Fall Meeting of the Western States Section, Davis, CA, papier 31 (1985).
- [ 2 ] Déchaux, J. C., Flament, J. L., et Lucquin, M. : " Negative Temperature Coefficient in the Oxidation of Butane and other Hydrocarbons ", *Combustion and Flame*, vol. 17, p. 205-214 (1971).
- [ 3 ] Wilk, R. D., et Cernansky, N. P. : " The Role of Olefins in the Autoignition Chemistry of Paraffinic Hydrocarbons ", Fall

Meeting of the Eastern States Section, Albany, NY, papier 14 (1989).

## IV.2 DISCUSSIONS SUR LES FLAMMES DE DEUXIEME STADE

### IV.2.1 Analyses des données

### IV.2.2 La question du peroxyde d'hydrogène

- [ 1 ] Griffiths, J. F., et Scott, S. K. : " Thermokinetic Interactions : Fundamentals of Spontaneous Ignition and Cool Flames ", Prog. Energy Combust. Sci., vol. 13, p. 161-197 (1987).
- [ 2 ] Griffiths, J. F., Skirrow, G., et Tipper, C. F. H. : " Studies of Stabilized Low Temperature Ignition I - Cyclohexane ", Combustion and Flame, vol. 12, p. 443-446 (1968).
- [ 3 ] Griffiths, J. F., Skirrow, G., et Tipper, C. F. H. : " Studies of Stabilized Low Temperature Ignition II - Acetaldehyde and Propene ", Combustion and Flame, vol. 13, p. 195-198 (1969).
- [ 4 ] Moore, F., et Tipper, C. F. H. : " The Effect of Additives on Low Temperature Hydrocarbon Ignition in a Flow System ", Combustion and Flame, vol. 19, p. 81-87 (1972).
- [ 5 ] Morley, C. : " Photolytic Perturbation Method to Investigate the Kinetics of Hydrocarbon Oxidation near 800 K ", Twenty-Second Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 911-918 (1988).
- [ 6 ] Sheinson, R. S., et Williams, F. W. : " Spontaneous Ignition Low Temperature n-Butane Flames ", Fall Meeting of the Eastern States Section, Clearwater Beach, FL, papier 45 (1984).
- [ 7 ] Sheinson, R. S., et Litz, C. E. : " Hydrogen Peroxide Concentrations in Spontaneous Ignition ", 183 rd National ACS, Las Vegas, NV (1982).
- [ 8 ] Minetti, R., Corre, C., Pauwels, J-F., Devolder, P., et Sochet, L-R. : " On the Reactivity of Hydroperoxy Radicals and Hydrogen Peroxide in a Two-Stage Butane - Air Flame ", Combustion and Flame, sous presse (1991).
- [ 9 ] Pitz, W. J., Wilk, R. D., Westbrook, C. K., et Cernansky, N. P. : " The Oxidation of n-Butane at Low and Intermediate Temperatures : an Experimental and Modeling Study ", Spring Meeting of the Western States Section, Salt Lake City (1988).

### IV.3 DISCUSSIONS SUR LES FLAMMES DE TROISIEME STADE

#### IV.3.1 Les précurseurs des suies

- [ 1 ] Chakir, A., Cathonnet, M., Boettner, J. C., et Gaillard, F. : " Kinetic Study of n-Butane Oxidation ", *Combust. Sci. and Tech.*, vol. 65, p. 207-230 (1989).
- [ 2 ] Sheinson, R. S., et Williams, F. W. : " Spontaneous Ignition Low Temperature n-Butane Flames ", *Fall Meeting of the Eastern States Section, Clearwater Beach, FL*, papier 45 (1984).
- [ 3 ] Zaghini, N., Mangolini, S., Cornetti, G., Salvatori, T., et Rizzi, G. : " Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Vertical Flow Reactor ", *Combust. Sci. and Tech.*, vol. 5, p. 225-236 (1972).
- [ 4 ] Glassman, I. : " Soot Formation in Combustion Processes ", *Twenty-Second Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute*, p. 295-311 ( 1988).
- [ 5 ] Williams, K. G., Johnson, J. E., et Carhart, H. W. : " The Vertical Tube Reactor - a Tool for Study of Flame Processes ", *Seventh Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute*, p. 392-398 ( 1958).
- [ 6 ] Glassman, I. : *Combustion*, Academic Press, p. 20 ( 1987).
- [ 7 ] Kent, J. H., et Wagner, H. GG. : " Why do Diffusion Flames Emit Smoke ? ", *Combust. Sci. and Tech.*, Vol. 41, p. 245-269 (1984).
- [ 8 ] Bohm, H., Hesse, D., Jander, H., Luers, B., Pietcher, J., Wagner, H. GG., et Weiss, M. : " The Influence of Pressure and Temperature on Soot Formation in Premixed Flames ", *Twenty-Second Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute*, p. 403-411 ( 1988).
- [ 9 ] Gomez, A., Sidebotham, G., Glassman, I. : " Sooting Behavior in Temperature-Controlled Laminar Diffusion Flames ", *Combustion and Flame*, vol. 58, p. 45-57 (1984).
- [ 10 ] Gomez, A., Littman, M., Glassman, I. : " Comparative Study of Soot Formation on the Centerline of Axisymmetric Laminar Diffusion Flames : Fuel and Temperature Effects ", *Combustion and Flame*, vol. 70, p. 225-241 (1987).
- [ 11 ] Bradley, J. N., Jones, G. A., Skirrow, G., et Tipper, C. F. H. : " A Mass-Spectrometric Study of Stabilized Low-Temperature Flames of Aldehydes ", *Tenth Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute*, p. 139-144 (1964).

#### IV.4 DISCUSSIONS SUR L'ACTION DES ADDITIFS ANTIDETONANTS

##### IV.4.1 La N-méthylaniline

- [ 1 ] Cullis, C. F., Herron, D., et Hirschler, M. M. : " Organosilicon Compounds as Antiknock Additives ", *Combustion and Flame*, vol. 59, p.151-165 (1985).
- [ 2 ] Brown, J. E., Markley, F. X., et Shapiro, H. : " Mechanism of Aromatic Amine Antiknock Action ", *Ind. Eng. Chem.*, vol. 47, p. 2141-2146 (1955).
- [ 3 ] Affleck, W. S., Bright, P. E., et Fish, A. : " Run-on in Gasoline Engines : a Chemical Description of some Effects of Fuel Composition ", *Combustion and Flame*, vol. 12, p. 307-317 (1968).
- [ 4 ] Halstead, M. P., et Quinn, C. P. : " Inhibition of Autoignition at High Pressure ", *Combustion and Flame*, vol. 20, p. 223-230 (1973).
- [ 5 ] Kirsch, L. J., et Quinn, C. P. : " Progress Towards a Comprehensive Model of Hydrocarbon Autoignition ", *J. Chim. Phys.*, vol. 82, p. 459-473 (1985).
- [ 6 ] Downs, D., Street, J. C., et Wheeler, R. W. : " Cool Flame Formation in a Motored Engine ", *Fuel*, vol. 32, p. 279-309 (1953).

##### IV.4.2 Les composés plombés

- [ 1 ] Benson, S. W. : " The Mechanism of Inhibition of Knock by Lead Additives, a Chain Debranching Reaction ", *J. Phys. Chem.*, vol. 92, p. 1531-1533 (1988).
- [ 2 ] Agnew, W. G. : " The Effects of Certain Additives on Two-Stage Cool Flames Stabilized in a Flat-Flame Burner ", *Combustion and Flame*, vol. 4, p. 29-44 (1960).
- [ 3 ] Kirsch, L. J., et Quinn, C. P. : " Progress Towards a Comprehensive Model of Hydrocarbon Autoignition ", *J. Chim. Phys.*, vol. 82, p. 459-473 (1985).
- [ 4 ] Agnew, W. G. : " The Effects of Certain Solid Additives on Two-Stage Cool Flames Stabilized in a Flat-Flame Burner ", *Combustion and Flame*, vol. 6, p. 361-364 (1962).
- [ 5 ] Rifkin, E. B., et Walcutt, C. : " A Basis for Understanding Antiknock Action ", *SAE Trans.*, vol. 65, p. 552-566 (1957).

- [ 6 ] Foresti, R. : " Stabilization and Temperature Measurement of Flat Cool Flames ", Fifth Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 582- 589 (1954).
- [ 7 ] Zimpel, C. F., et Graiff, L. B. : " An Electron Microscopic Study of Tetraethyl Lead Decomposition in an Internal Combustion Engine ", Eleventh Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 1015-1025 (1966).
- [ 8 ] Heywood, J. B. : Internal Combustion Engine Fundamentals, Mc Graw-Hill, p. 460 (1988).
- [ 9 ] Salooja, K. C. : " Decomposition of Peroxides by Lead Oxides : Accompanying Changes in the Nature of Lead Oxides ", Combustion and Flame, vol. 12, p. 302-306 (1968).
- [ 10 ] Pahnke, A. J., Cohen, P. M., et Sturgis B. M. : " Preflame Oxidation of Hydrocarbons in a Motored Engine ", Ind. Eng. Chem., vol. 46, p. 1024-1029 (1954).
- [ 11 ] Ballinger, P. R., et Ryason, P. R. : " Isolated Stable Cool Flames of Hydrocarbons ", Thirteenth Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 271-277 (1970).

#### IV.5 CONSEQUENCES SUR LE PHENOMENE DE CLIQUETIS

- [ 1 ] Najt, P. M. : " Evaluating Threshold Knock with a Semi-Empirical Model - Initial Results ", SAE Paper (1987).
- [ 2 ] Townend, D. T. A., et Chamberlain, E. A. C. : " The Influence of Pressure on the Spontaneous Ignition and Limits of Inflammability of Ether-Air Mixtures ", Proc. Roy. Soc., A158, p. 415-429 (1937).
- [ 3 ] Maccormac, M., et Townend, D. T. A. : " An Examination of the Mechanism by which Cool Flames Give Rise to Normal Flames. Part. III. The Physical Characteristics of the Two-Stage Process of Ignition of Ether-Oxygen Mixtures ", J. Chem. Soc., p. 143-150 (1940).
- [ 4 ] Pahnke, A. J., Cohen, P. M., et Sturgis, B. M. : " Preflame Oxidation of Hydrocarbons in a Motored Engine ", Ind. Engng Chem., vol. 46, p. 1024-1029 (1954).
- [ 5 ] Sturgis, B. M. : " Some Concepts of Knock and Antiknock Action ", SAE Trans., vol. 63, p. 253-264 (1955).
- [ 6 ] Ohta, Y. et Takahashi, H. : " Homogeneity and Propagation of Autoignited Cool and Blue Flames ", IX Internat. Coll. on

Dynamics of Explosions and Reactive Systems, Poitiers, p. 236-247 (1983).

- [ 7 ] **König, G., et Sheppard, C. G. W.** : " End Gas Autoignition and Knock in a Spark Ignition Engine ", SAE paper 902135 (1990).
- [ 8 ] **Carlier, M., Corre, C., Minetti, R., Pauwels, J-P., Ribaucour, M. et Sochet, L-R** : " Autoignition of Butane : a Burner and a Rapid Compression Machine Study ", Twenty-Third Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute (1990).
- [ 9 ] **Spicher, U., et Kollmeier, H. P.** : " Detection of Flame Propagation during Knocking Combustion by Optical Fiber Diagnostics ", SAE Paper 861532 (1986).
- [ 10 ] **Lutz, A. E., Kee, R. J., Miller, J. A., Dwyer, H. A., et Oppenheim, A. K.** : " Dynamic Effects of Autoignition Centers for Hydrogen and C<sub>1,2</sub>-Hydrocarbon Fuels ", Twenty-Second Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute, p. 1683-1693 (1988).
- [ 11 ] **Goyal, G., Maas, U., et Warnatz, J.** : " Simulation of the Transition from Deflagration to Detonation ", SAE paper 900026 (1990).
- [ 12 ] **König, G., Maly, R. R., Bradley, D., Lau, A. K. C., et Sheppard, C. G. W.** : " Role of Exothermic Centres on Knock Initiation and Knock Damage ", SAE paper 902136 (1990).

#### IV.6 SYNTHESE

- [ 1 ] **Carlier, M., Corre, C., Minetti, R., Pauwels, J-P., Ribaucour, M. et Sochet, L-R** : " Autoignition of Butane : a Burner and a Rapid Compression Machine Study ", Twenty-Third Symposium ( International ) on Combustion, The Combustion Institute (1990).
- [ 2 ] **Pitz, W. J., Wilk, R. D., Westbrook, C. K., et Cernansky, N. P.** : " The Oxidation of n-Butane at Low and Intermediate Temperatures : an Experimental and Modeling Study ", Western States Section of the Combustion Institute, Salt Lake City (1988).
- [ 3 ] **Kee, R. J., Miller, J. A., et Jefferson, T. H.** : " CHEMKIN: a General-Purpose, Problem-Independent, Transportable, FORTRAN Chemical Kinetics Code Package ", SANDIA Nat. Lab. report SAND80-8003 (1980).
- [ 4 ] **Muller, C., Scacchi, G., et Côme, G. M.** : dans P. S. Glaeser Editor, The Role of Data in Scientific Progress, Elsevier, Amsterdam, p. 173 (1985).

- 
- [ 5 ] Corre, C., Minetti, R., Pauwels, J-F., et Sochet, L-R. : " Etude Expérimentale et par Modélisation de l'Inflammation en Deux Stades du Butane ", Congrès Franco-Britannique du Combustion Institute, Rouen (1989).
- [ 6 ] Corre, C., Minetti, R., Pauwels, J-F., et Sochet, L-R. : " About the Structure of a Two-Stage Butane - Air Flame ", III International Seminar on Flame Structure, Alma Ata (1989).
- [ 7 ] Minetti, R., Corre, C., Pauwels, J-F., Devolder, P., et Sochet, L-R. : " On the Reactivity of Hydroperoxy Radicals and Hydrogen Peroxide in a Two-Stage Butane - Air Flame ", Combustion and Flame, sous presse (1991).
- [ 8 ] Lund, C. M. : " HCT - a general computer program for calculating time-dependent phenomena involving one-dimensional hydrodynamics, transport, and detailed chemical kinetics", Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, rapport UCRL-52504 (1978).

## Résumé - Conclusion

Au cours de cette étude, nous avons stabilisé pour la première fois sur brûleur à flamme plate, des flammes froides et en deux stades de n-butane au dessus de la pression atmosphérique. Après une étude phénoménologique détaillée en fonction de la richesse, de la température et de la pression, nous avons choisi de travailler respectivement à 1.4 et 1.8 bar avec une richesse de 6.5 .

Nous avons alors pu déterminer les profils de température par thermocouple et ceux de plus de 40 composés moléculaires par chromatographie en phase gaz. Le peroxyde d'hydrogène a été étudié par polarographie et les radicaux peroxyde par résonance paramagnétique électronique.

Dans le cas de la flamme en deux stades, la température initiale de pré-chauffage fut de 675 K. Après la flamme froide, la température n'augmente que d'une centaine de degré ( 775 K ) pour atteindre un maximum de 1065 K dans les gaz brûlés.

Dans la flamme froide, seul 15 % du n-butane réagit, conduisant notamment à la formation de composés intermédiaires comme le peroxyde d'hydrogène, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le méthanol, des époxy, du tétrahydrofurane, des butènes, ainsi que de l'eau, du monoxyde et du dioxyde de carbone, de l'éthylène, du propylène, du méthane, ...

Une étude détaillée des différentes voies d'isomérisation des radicaux  $RO_2$  a également pu être effectuée.

Par RPE, nous avons pu montrer le rôle important joué par les radicaux peroxyde, qui présentent une concentration maximale avant chacun des fronts de flamme. Le peroxyde d'hydrogène est toutefois l'espèce critique qui déclenche la flamme de deuxième stade. Il est formé principalement par recombinaison bimoléculaire de  $HO_2$  et par arrachement d'hydrogène sur le butane. Sa décomposition semble s'effectuer principalement par abstraction radicalaire, et, à plus haute température, par décomposition homogène.

Dans la flamme de deuxième stade, les composés intermédiaires sont décomposés, et l'oxydation de la totalité du butane produit par ordre d'importance de l'eau, du monoxyde de carbone, de l'éthylène, du méthane, de l'hydrogène, du propylène, de l'éthane, ...

Dans une seconde étape, un additif antidétonant, la N-méthylaniline, a été rajouté au système afin d'essayer de déterminer les réactions impliquées dans le processus d'inhibition. La colorimétrie et la résonance paramagnétique électronique ont alors permis de suivre l'évolution de la NMA et des radicaux formés. Dans nos conditions opératoires, l'action sur la flamme froide est restée très peu marquée ( sans doute par manque de radicaux alkylperoxyde ) alors que l'action sur le deuxième stade s'est révélée extrêmement importante, en lien avec la diminution des radicaux hydroperoxyde ( freinant alors la formation du peroxyde d'hydrogène, et donc des radicaux hydroxyle ).

L'ensemble des données ainsi générées doit maintenant servir de base à la validation de modèles cinétiques détaillés, permettant de rendre compte de nos résultats expérimentaux. Dans un premier temps, un mécanisme complet a été testé pour rendre compte des phénomènes associés au second stade : il doit être étendu dans un second temps à

l'ensemble du processus flamme froide - flamme de second stade. Une fois ce modèle validé, il sera alors possible de le réduire suffisamment pour être utilisé dans des codes plus importants, comme ceux employés pour le dimensionnement de chambre de combustion. Il serait également envisageable de s'en servir pour tester directement l'influence d'additifs ( sous réserve de disposer des données cinétiques ).

Parallèlement à ces résultats expérimentaux et à leur analyse, une étude détaillée de la littérature nous a permis d'envisager un nouveau processus d'auto-inflammation dans les gaz frais, pouvant être en relation avec le problème de cliquetis. L'interaction d'une flamme de deuxième stade avec une flamme froide conduit en effet à une violente libération d'énergie, responsable d'un processus en "trois stades", comme cela a bien été observé expérimentalement en condition moteur. De plus, l'action d'additifs antidétonants sur les radicaux hydroperoxyde est en parfait accord avec cette hypothèse.

## **ANNEXES**

**Annexe 1** : Etude de la relation entre le nombre et le type d'hydrogène des alcanes et leur indice d'octane.

**Annexe 2** : Valeurs numériques utilisées pour l'étude des relations entre la température d'auto-inflammation, l'indice d'octane et le nombre d'hydrogène en  $-CH_2-$  pour les n-alcanes et les 1-alcènes.

**Annexe 3** : Tableaux des températures et des fractions molaires. Résultats expérimentaux.

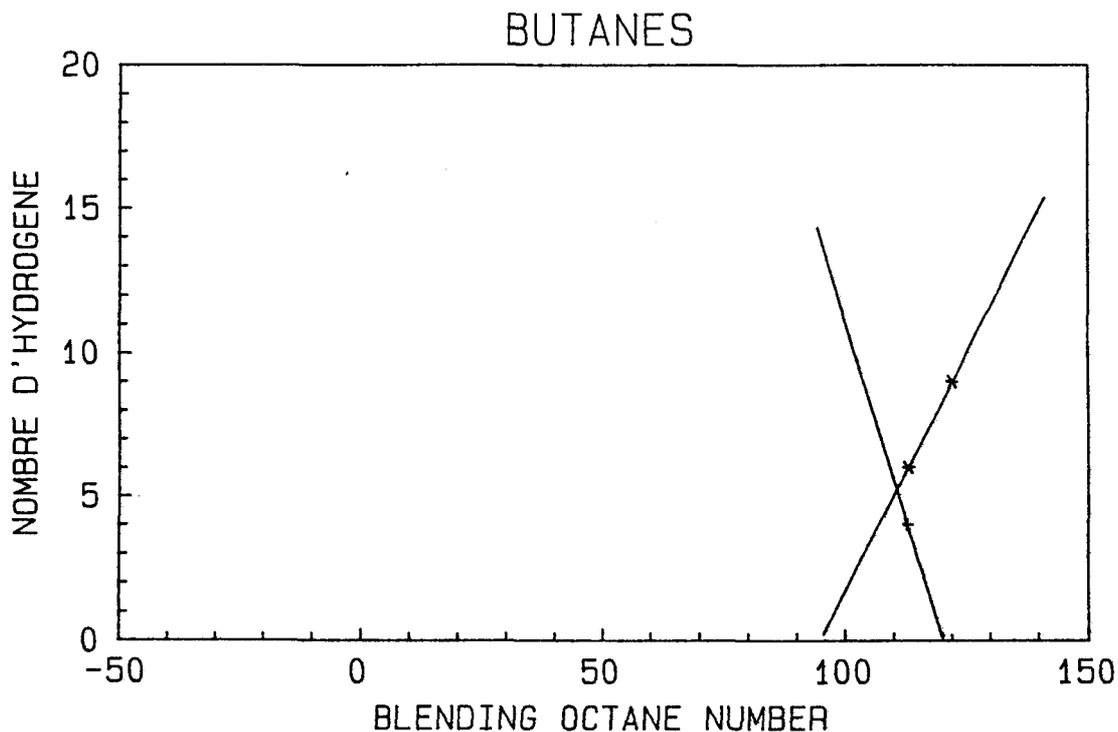
## ANNEXE 1

### Etude de la relation entre le nombre et le type d'hydrogène des alcanes et leur indice d'octane

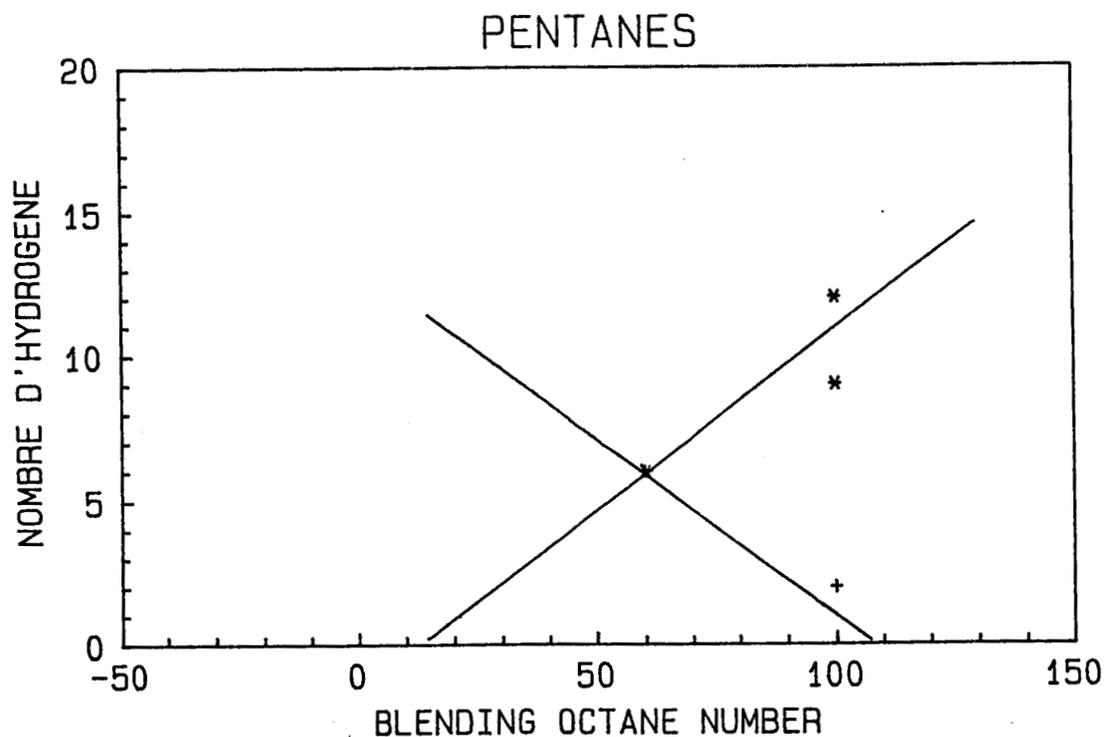
Pour chaque famille d'alcanes ( des butanes aux décane ), nous avons déterminé le nombre d'hydrogène rattaché à un carbone primaire, secondaire ou tertiaire. En utilisant ces données, nous avons alors cherché à déterminer une relation en fonction de l'indice d'octane. Comme le nombre d'atome se doit d'être un multiple de trois pour les hydrogènes liés à un carbone primaire, et de deux pour ceux liés à un carbone secondaire, les chances de trouver une relation simple étaient a priori limitée.

En fait, ces relations se sont avérées être linéaires en fonction du nombre d'hydrogène sur carbone primaire et secondaire, et plus étrange, d'avoir une même pente pour les alcanes à 6 carbones et plus ( cf Figure I.36 ).

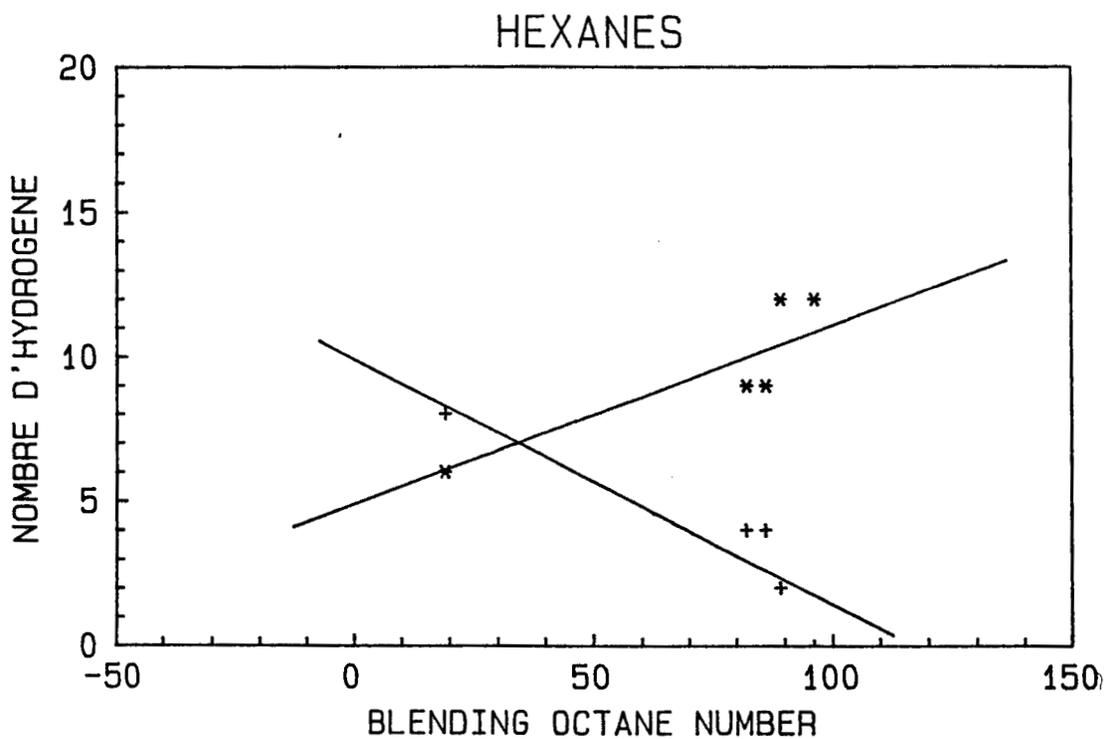
Le type d'hydrogène arraché lors des premières étapes de l'oxydation pourrait ainsi avoir des répercussions directes sur l'indice d'octane du carburant.



**Figure A1.1** : Relation entre l'indice d'octane et le nombre d'hydrogène lié à un carbone primaire ( \* ) ou secondaire ( + ) pour la famille des butanes.



**Figure A1.2 :** Relation entre l'indice d'octane et le nombre d'hydrogène lié à un carbone primaire (\*) ou secondaire (+) pour la famille des pentanes.



**Figure A1.3 :** Relation entre l'indice d'octane et le nombre d'hydrogène lié à un carbone primaire (\*) ou secondaire (+) pour la famille des hexanes.

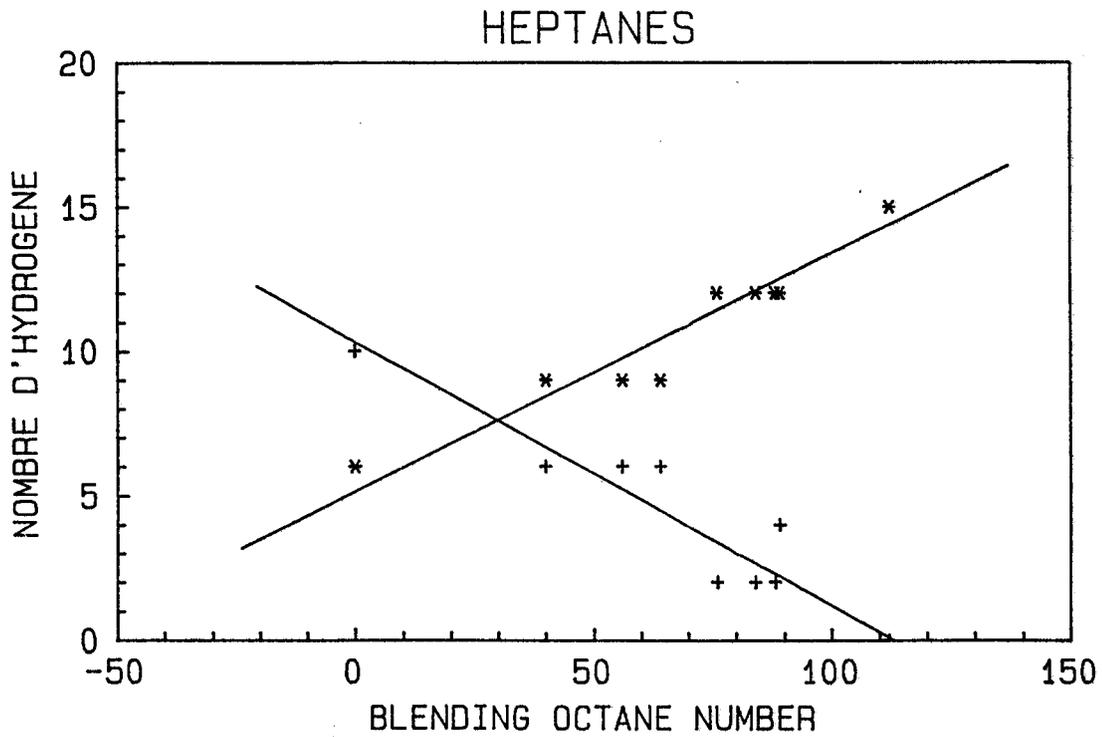


Figure A1.4 : Relation entre l'indice d'octane et le nombre d'hydrogène lié à un carbone primaire (\*) ou secondaire (+) pour la famille des heptanes.

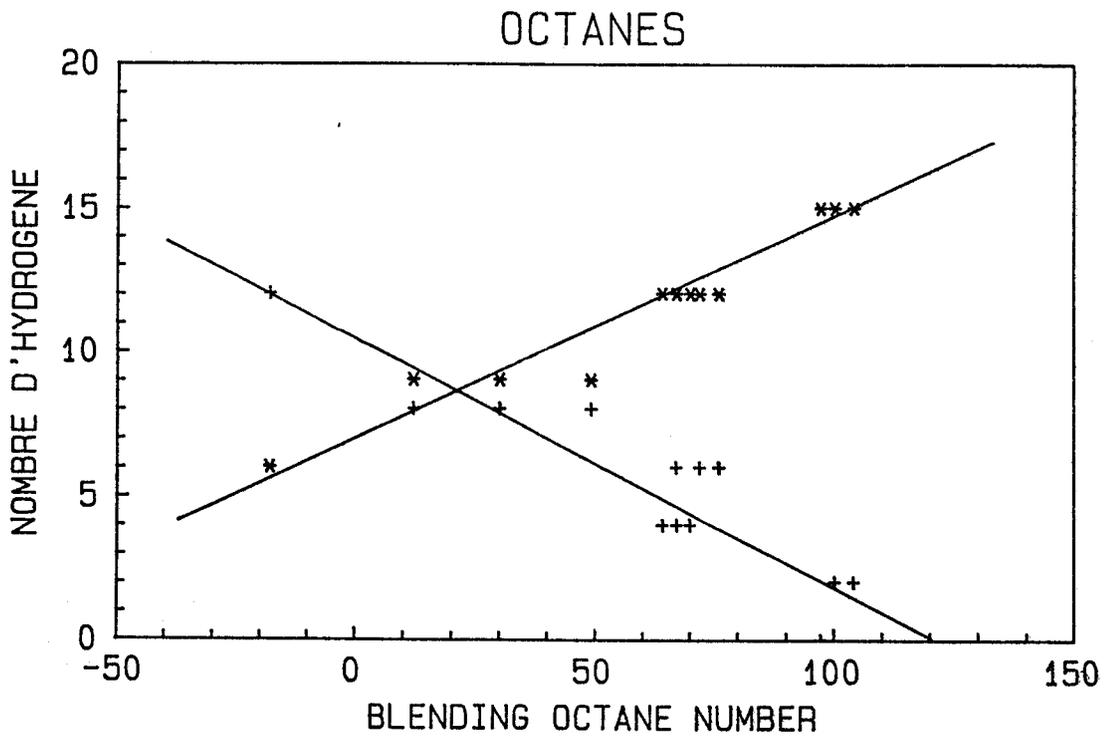
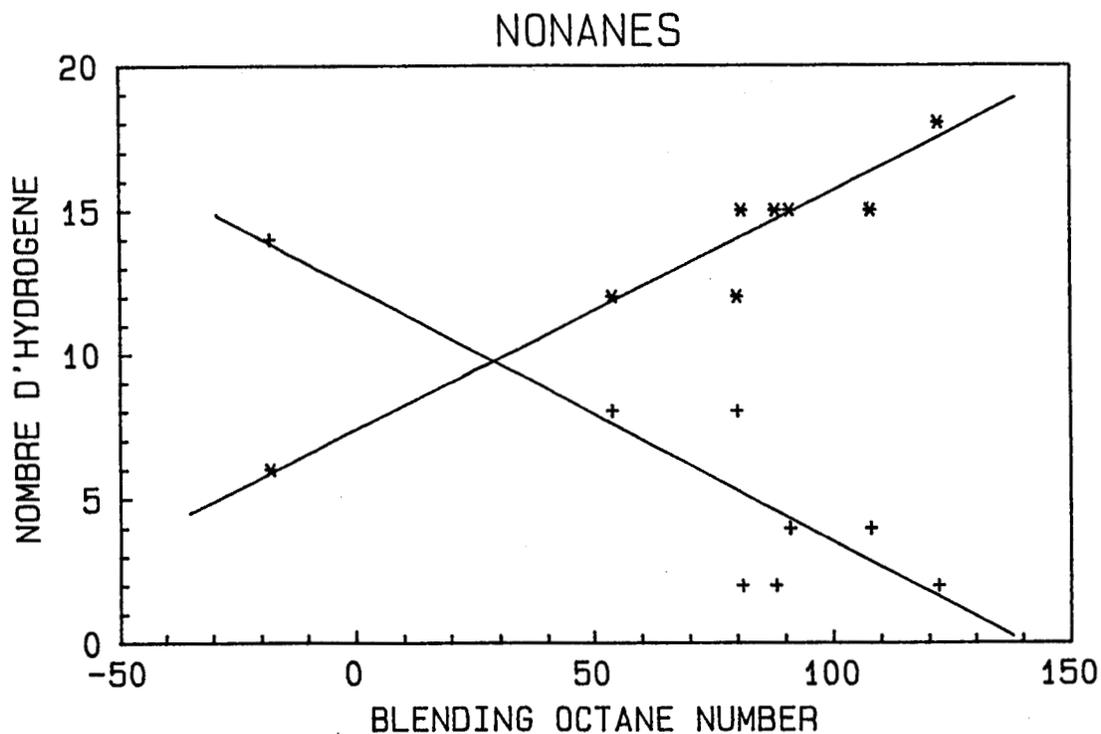
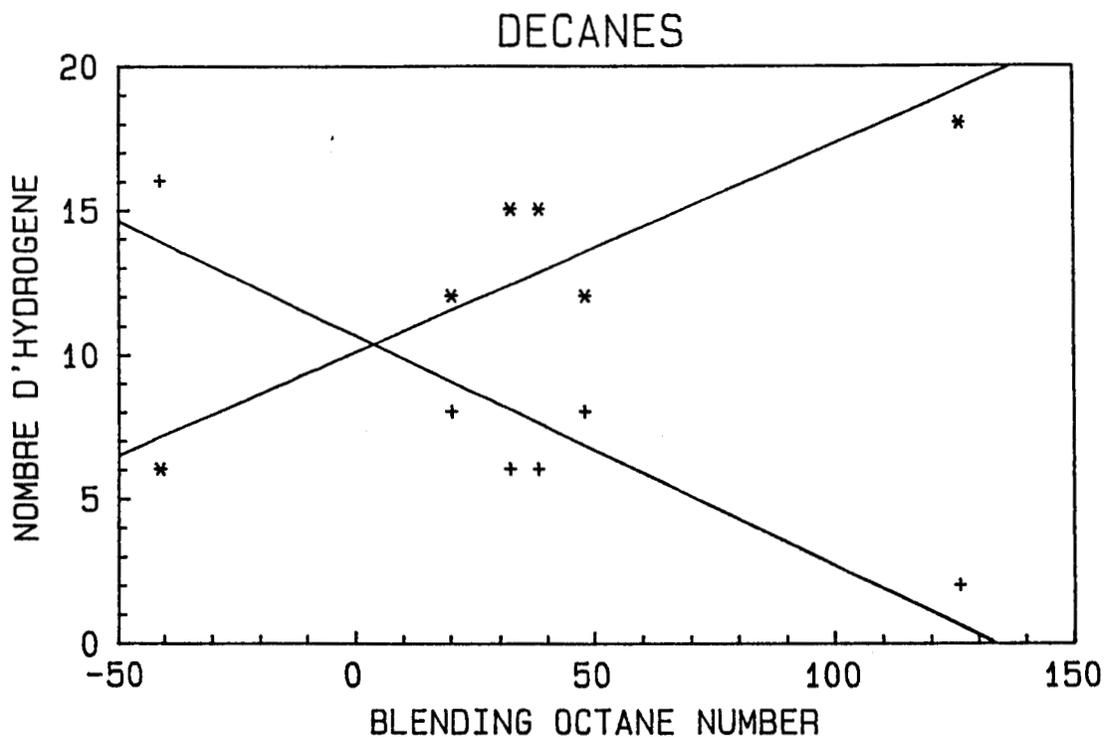


Figure A1.5 : Relation entre l'indice d'octane et le nombre d'hydrogène lié à un carbone primaire (\*) ou secondaire (+) pour la famille des octanes.



**Figure A1.6 :** Relation entre l'indice d'octane et le nombre d'hydrogène lié à un carbone primaire (\*) ou secondaire (+) pour la famille des nonanes.



**Figure A1.7 :** Relation entre l'indice d'octane et le nombre d'hydrogène lié à un carbone primaire (\*) ou secondaire (+) pour la famille des décane.

**ANNEXE 2**

**Valeurs numériques utilisées pour l'étude des relations entre la température d'auto-inflammation, l'indice d'octane et le nombre d'hydrogène en -CH<sub>2</sub>- pour les n-alcane et les 1-alcènes.**

	Température d'auto-inflammation (C)	Blending Octane Number	Nombre d'H en -CH <sub>2</sub> -
n-butane	430	113	4
n-pentane	284	62	6
n-hexane	261	19	8
n-heptane	247	0	10
n-octane	240	-18	12
n-nonane	234	-18	14
n-décane	232	-41	16
n-dodécane	232	-88	20
n-tétradécane		-90	24
n-hexadécane	230	-67	28

**Figure A2.1 :** Valeurs numériques utilisées pour l'étude des n-alcane.

	Température d'auto-inflammation (C)	Blending Octane Number	Nombre d'H en -CH <sub>2</sub> -
1-butène	384	144	2
1-pentène	294	118	4
1-hexène	272	96	6
1-heptène	263	64	8
1-octène	256		10
1-nonène		35	12
1-décène	244	3	14
1-undécène		-15	16
1-dodécène		-16	18
1-tétradécène		-30	22
1-hexadécène	240	-30	26

Figure A2.2 : Valeurs numériques utilisées pour l'étude des 1-alcènes.

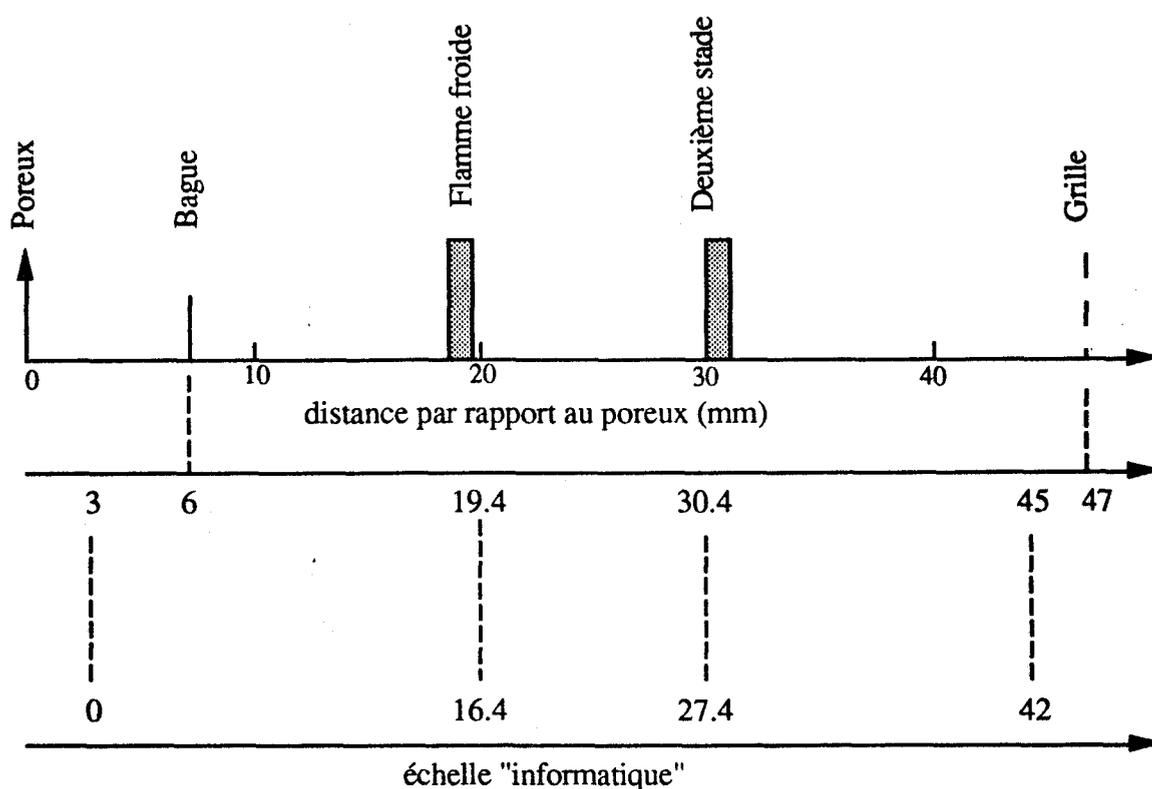
**NB :** Les valeurs des températures d'auto-inflammation ( dans l'air et à pression atmosphérique ) sont tirées du livre de I. Glassman " Combustion ", Appendix F, Spontaneous Ignition Temperature Data.

Les valeurs des indices d'octane proviennent quant à elles de l'étude ASTM, "Knocking characteristics of pure hydrocarbons", API Research Project 45, Special publication 225 (1958).

### ANNEXE 3

#### Tableaux des températures et des fractions molaires Résultats expérimentaux.

Pour les besoins du traitement informatique, chaque courbe a été représentée par 42 points. La correspondance entre les différentes échelles est donnée par le diagramme ci-dessous.



La nouvelle échelle permet ainsi d'obtenir des valeurs entières pour les maxima de la courbe de  $\text{HO}_2$ .

Concernant certaines fractions molaires, il est également bon d'avoir en mémoire les remarques du chapitre IV expliquant la possibilité de surévaluations, causées par la non séparation de quelques composés par chromatographie en phase gaz.

La correction des températures a été effectuée selon la méthode proposée par W. E. Kaskan, 6 Symp. (Int.) on Combustion, p. 135, pour tenir compte des éventuelles pertes par radiation.

Point	Sans additif Température en K		Avec additif Température en K	
	non corrigée	corrigée	non corrigée	corrigée
1	648	654	644	650
2	648	654	642	648
3	648	654	639	645
4	647	653	636	642
5	647	653	633	639
6	647	653	631	637
7	646	652	629	635
8	645	651	628	634
9	643	649	627	633
10	641	647	626	631
11	640	646	624	629
12	639	645	623	628
13	637	643	621	626
14	635	641	619	624
15	633	639	618	623
16	631	637	617	622
17	630	636	616	622
18	633	639	621	626
19	639	645	628	633
20	643	649	637	643
21	653	659	653	659
22	661	667	671	677
23	689	696	689	696
24	699	707	699	707
25	705	714	700	709
26	708	718	701	710
27	709	719	701	710
28	710	720	702	711
29	711	721	702	711
30	712	722	702	711
31	713	723	703	712
32	713	723	703	712
33	713	723	703	712
34	713	723	703	712
35	713	723	703	712
36	713	723	703	712
37	713	723	703	712
38	713	723	703	712
39	713	723	703	712
40	713	723	703	712
41	713	723	703	712
42	713	723	703	712

Tableau A3.1 : Profils de température pour une flamme en un stade ( 27/02/89 ).

Point	Sans additif Température en K		Avec additif Température en K	
	non corrigée	T corrigée	non corrigée	T corrigée
1	669	677	667	675
2	669	677	667	675
3	670	678	666	674
4	670	678	666	674
5	671	679	666	674
6	672	680	667	675
7	673	681	669	677
8	675	683	672	680
9	679	687	679	687
10	689	698	689	698
11	699	708	699	708
12	723	733	723	733
13	743	754	743	754
14	753	765	753	765
15	757	770	755	768
16	761	774	757	770
17	763	776	759	772
18	767	781	762	775
19	773	787	765	779
20	781	796	773	787
21	789	804	783	798
22	801	818	797	813
23	843	864	843	864
24	885	911	885	911
25	925	956	925	956
26	973	1013	973	1013
27	1001	1046	993	1036
28	1013	1061	998	1043
29	1015	1064	999	1044
30	1011	1059	998	1043
31	1007	1054	997	1042
32	1003	1049	995	1039
33	1001	1046	993	1036
34	999	1043	991	1034
35	995	1039	988	1030
36	993	1036	985	1027
37	989	1032	981	1022
38	985	1027	977	1018
39	983	1025	973	1013
40	979	1020	970	1010
41	975	1016	966	1005
42	973	1013	963	1002

Tableau A3.2 : Profils de température pour une flamme en deux stades ( 27/02/89 ).

Point	T (K)	N <sub>2</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
1	676	64.4 · 10 <sup>-2</sup>	17.7 · 10 <sup>-2</sup>	17.7 · 10 <sup>-2</sup>	0.0 · 10 <sup>-2</sup>
2	677	64.4	17.7	17.7	0.0
3	678	64.4	17.7	17.7	0.0
4	679	64.4	17.7	17.7	0.0
5	679	64.4	17.7	17.7	0.0
6	680	64.4	17.7	17.7	0.0
7	681	64.4	17.7	17.7	0.0
8	681	64.4	17.7	17.7	0.0
9	682	64.4	17.6	17.6	0.0
10	683	64.3	17.6	17.5	0.0
11	684	64.2	17.5	17.5	0.0
12	689	64.1	17.4	17.4	0.0
13	706	64.0	17.3	17.2	0.0
14	727	63.9	17.1	16.9	0.1
15	753	63.7	16.8	16.5	0.3
16	774	63.0	16.6	15.9	0.5
17	780	62.5	16.3	15.4	0.8
18	785	62.0	16.0	14.9	1.4
19	789	61.7	15.8	14.4	1.9
20	792	61.3	15.5	14.1	2.3
21	798	60.8	15.3	13.8	2.6
22	802	60.2	14.9	13.6	3.0
23	806	59.8	14.6	13.2	3.3
24	815	59.2	14.1	12.9	3.7
25	864	58.6	13.6	12.4	4.2
26	904	58.0	13.0	11.9	4.9
27	951	57.0	12.3	11.2	5.8
28	994	56.0	11.4	10.1	7.3
29	1037	54.5	10.0	8.0	9.0
30	1065	52.2	3.9	3.1	10.4
31	1060	49.5	2.7	2.4	11.0
32	1054	48.2	2.1	2.1	11.5
33	1051	47.6	1.6	2.0	11.7
34	1046	47.4	1.2	1.9	11.8
35	1041	47.3	1.0	1.7	11.8
36	1035	47.2	0.8	1.6	11.8
37	1034	47.1	0.6	1.5	11.8
38	1029	47.0	0.5	1.4	11.7
39	1025	46.9	0.4	1.3	11.7
40	1021	46.8	0.4	1.2	11.6
41	1016	46.7	0.3	1.0	11.5
42	1013	46.6	0.3	0.8	11.4

**Tableau A3.3** : Fractions molaires pour une flamme en deux stades.

Point	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	CO
1	0.0 . 10 <sup>-3</sup>	0.0 . 10 <sup>-3</sup>	0.0 . 10 <sup>-3</sup>	0.0 . 10 <sup>-3</sup>	0.0 . 10 <sup>-2</sup>
2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
10	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
11	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
12	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0
13	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0
14	0.0	0.0	0.0	0.6	0.0
15	0.1	0.4	0.0	1.3	0.2
16	1.3	1.5	0.2	3.5	0.5
17	2.6	2.2	0.5	7.1	0.8
18	2.9	2.2	0.6	8.4	0.8
19	3.1	2.2	0.7	9.2	0.9
20	3.2	2.2	0.8	9.8	0.9
21	3.2	2.2	1.0	10.3	0.9
22	3.3	2.2	1.2	10.6	0.9
23	4.6	2.3	3.2	10.9	0.9
24	5.7	2.6	6.2	11.1	1.1
25	7.1	4.1	9.0	11.2	1.4
26	10.1	7.1	12.0	11.3	1.8
27	15.9	11.8	15.0	11.4	2.3
28	25.9	17.0	19.5	11.2	3.1
29	60.3	24.3	24.0	10.6	5.5
30	77.1	32.6	29.7	9.5	8.7
31	83.6	37.8	33.5	8.5	9.6
32	87.0	38.3	36.0	8.0	10.0
33	89.7	36.7	37.0	7.7	10.4
34	91.2	34.4	37.5	7.4	10.7
35	92.4	32.9	37.6	7.2	10.9
36	93.8	31.8	37.7	7.0	11.1
37	94.8	30.2	37.9	6.8	11.2
38	95.9	28.9	38.0	6.7	11.3
39	96.8	27.3	38.2	6.6	11.4
40	97.3	25.8	38.5	6.5	11.4
41	97.9	24.0	38.6	6.4	11.4
42	98.2	22.9	38.7	6.3	11.4

Tableau A3.4 : Fractions molaires pour une flamme en deux stades.

Point	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> COH	HCOH	CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
1	0.0 . 10 <sup>-4</sup>	0.0 . 10 <sup>-4</sup>	0.0 . 10 <sup>-4</sup>	0.0 . 10 <sup>-4</sup>	0.0 . 10 <sup>-4</sup>
2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
10	0.0	0.5	0.0	0.0	0.0
11	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0
12	0.0	2.5	0.2	0.0	0.0
13	0.1	5.5	1.2	0.0	0.0
14	0.2	10.0	4.0	0.0	0.0
15	0.3	15.0	9.8	0.1	0.0
16	0.4	25.0	35.0	0.2	0.0
17	0.5	44.5	63.0	0.3	0.0
18	0.6	48.0	68.8	0.6	0.0
19	0.7	49.5	71.8	0.8	0.0
20	0.8	50.5	74.0	11.0	0.0
21	0.9	50.5	75.6	14.0	0.0
22	1.0	50.5	77.1	16.5	0.0
23	1.1	50.5	78.4	18.5	0.1
24	1.2	50.5	79.5	19.5	0.1
25	1.6	50.5	80.6	20.5	0.1
26	4.5	50.5	81.4	21.5	0.2
27	12.6	50.5	81.9	23.0	0.7
28	30.9	49.5	79.8	25.1	1.8
29	50.7	47.5	25.5	28.3	4.1
30	70.3	40.0	6.6	31.8	9.2
31	74.9	33.0	2.4	34.1	11.6
32	76.4	28.0	0.8	35.3	12.1
33	76.7	25.0	0.1	36.1	12.1
34	76.2	22.5	0.0	36.7	12.1
35	75.3	21.0	0.0	37.2	12.1
36	74.2	19.5	0.0	37.6	12.1
37	73.1	18.5	0.0	38.0	12.1
38	72.0	17.5	0.0	38.4	12.1
39	71.0	17.0	0.0	38.8	12.1
40	69.5	16.5	0.0	39.1	12.1
41	68.3	16.0	0.0	39.3	12.1
42	67.2	16.0	0.0	39.5	12.1

Tableau A3.5 : Fractions molaires pour une flamme en deux stades.

Point	$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_4$	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{HO}_2$
1	$17.0 \cdot 10^{-4}$	$0.0 \cdot 10^{-4}$	$0.0 \cdot 10^{-3}$	$0.0 \cdot 10^{-4}$	$0.0 \cdot 10^{-5}$
2	17.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3	17.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	17.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5	17.0	0.0	0.0	0.0	0.0
6	17.0	0.0	0.0	0.0	0.0
7	17.0	0.0	0.0	0.0	0.0
8	17.0	0.0	0.0	0.0	0.1
9	17.0	0.0	0.0	0.0	0.4
10	17.0	0.0	0.0	0.0	1.0
11	16.9	0.0	0.0	0.5	1.9
12	16.8	0.6	0.0	1.5	2.9
13	16.7	1.4	0.0	3.5	4.5
14	16.5	2.3	0.0	7.0	7.1
15	16.2	5.0	0.0	14.5	18.3
16	16.0	13.7	0.0	45.0	6.4
17	15.7	25.3	0.0	52.0	5.6
18	15.4	27.8	0.2	54.5	7.5
19	15.1	29.0	0.5	55.5	10.2
20	14.7	29.7	0.5	56.5	14.0
21	14.2	30.5	0.5	56.5	16.0
22	13.7	31.2	0.6	56.5	17.5
23	13.3	32.1	1.2	56.5	18.5
24	12.8	33.1	2.2	56.5	19.4
25	12.2	34.2	4.0	56.5	20.5
26	11.7	36.5	6.5	56.5	24.1
27	11.1	39.6	10.5	56.0	32.1
28	10.2	42.3	22.5	45.0	16.1
29	8.7	43.4	40.5	18.0	14.7
30	6.6	43.0	57.5	13.5	13.6
31	4.9	42.2	65.0	10.0	12.8
32	3.6	41.3	69.0	7.0	12.2
33	2.7	40.1	71.5	4.5	11.6
34	2.2	39.1	73.5	3.0	11.1
35	1.8	38.2	75.0	1.5	10.7
36	1.6	37.3	76.5	0.5	10.4
37	1.4	36.5	78.0	0.0	10.2
38	1.2	35.8	79.0	0.0	10.0
39	1.1	30.2	79.5	0.0	9.9
40	1.1	29.8	80.0	0.0	9.8
41	1.1	29.4	81.2	0.0	9.7
42	1.1	29.1	81.5	0.0	9.6

Tableau A3.6 : Fractions molaires pour une flamme en deux stades.

Pic	11	14	18	20	22	26	28	30	32	38	44
1	0	0	0	0	0	0	0	2	50	100	100
2	0	0	0	0	0	0	2	30	100	80	30
3	0	0	2	11	22	22	44	67	89	100	56
4	2	2	17	29	42	50	58	58	83	100	67
5					+	+	+	+			
6	0	0	0	0	0	0	2	23	92	100	54
7										+	
8	23	24	35	24	24	35	53	100	59	71	53
9	0	0	0	0	0	0	2	33	100	100	67
10	0	0	0	0	0	0	0	2	50	100	100
11	0	0	0	0	0	0	0	2	23	70	100
12									+		
13	0	0	2	37	61	62	75	100	30	2	0
14	0	0	0	0	0	0	0	0	2	96	100
15									+		
16	0	0	0	2	63	65	67	67	100	87	64
17	23	20	26	57	82	92	88	100	52	36	11
18	61	61	54	67	73	42	50	65	89	100	58
19	0	0	9	49	94	98	100	98	10	0	0
20	0	0	0	0	0	0	0	2	100	46	2
21	0	0	23	51	93	95	96	100	41	17	0
22	0	0	0	0	0	2	63	82	100	67	50
23	0	0	0	0	0	0	0	2	49	76	100
24	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	100
25	0	0	0	0	0	0	2	16	31	49	100
26	0	0	0	0	0	0	0	2	54	60	100

**Tableau A3.7 :** Composés minoritaires pour une flamme en deux stades. Les données sont en pourcentage de la valeur maximale obtenue pour chaque espèce. La première ligne indique la position du prélèvement en mm par rapport au poreux comme représenté sur les Figures III.30 à III.40 . Les croix ont été utilisées quand les pics étaient trop petits ou mal définis. ( NB : le front supérieur de la flamme froide est à 19.4 mm et le front inférieur du deuxième stade à 30.4 ).



**Copyright © 1991  
Christian CORRE**

**CORRE** Christian

**THESE** DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE, FLANDRES-ARTOIS  
SPECTROCHIMIE

**TITRE** STRUCTURE D'UNE FLAMME EN DEUX STADES DE BUTANE.  
ACTION D'UN ADDITIF ANTIDETONANT : LA N-METHYLANILINE

**MOTS CLES** AUTO-INFLAMMATION, CLIQUETIS, OXYDATION, FLAMMES,  
BRULEUR, BUTANE, ADDITIFS ANTIDETONANTS, N-  
METHYLANILINE

**RESUME**

L'étude de l'oxydation du butane sur brûleur à flamme plate a été effectuée pour la première fois au dessus de la pression atmosphérique ( 1.4 bar pour une flamme froide seule et 1.8 bar pour une flamme en deux stades ). L'emploi de la chromatographie en phase gaz, de la résonance paramagnétique électronique, de la polarographie et de la colorimétrie ont permis la détermination de plus de 46 profils d'espèces. Les propriétés antidétonantes de la N-méthylaniline ont également été démontrées par son action très importante sur la flamme de deuxième stade.

**SUMMARY**

The oxidation study of n-butane using a flat-flame burner has been performed for the first time under pressure ( 1.4 bar for a single stage cool flame, 1.8 bar for a two-stage flame ). The use of gas-chromatography, electron spin resonance, polarography and colorimetry have allowed for the determination of more than 46 species profiles. The N-methylaniline anti-knock properties have been demonstrated through its influence on the stability of the second-stage flame.