

50 376  
1992  
31

61159

50 376  
1992  
31

N° d'ordre : 848

## THESE

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES  
DE LILLE**

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR EN CHIMIE**

Spécialité : Spectrochimie, molécules, solides, réactivité

par

**Marc RIBAUOUR**  
Ingénieur ENSCL



**AUTOINFLAMMATION ET CLIQUETIS DANS LES MOTEURS  
ETUDE EN MACHINE A COMPRESSION RAPIDE DE  
L'INFLUENCE DE LA STRUCTURE DE L'HYDROCARBURE  
SUR LES DELAIS D'AUTOINFLAMMATION**

Soutenu le 17 janvier 1992 devant la commission d'examen

Président :	J.P. BONNELLE	Université de Lille I
Rapporteurs :	M. CATHONNET	LCSR CNRS Orléans
	F. FISSON	ENSMA Poitiers
Membres :	G. DE SOETE	IFP Rueil
	M. CARLIER	Université de Lille I
	L.R. SOCHET	Université de Lille I



A mes frères et soeurs  
A toute ma famille

A mes parents

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué à l'Université des Sciences et Technologies de Lille dans le Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion (URA CNRS 876) sous la direction de Monsieur L.R. SOCHET, Directeur de Recherche au CNRS.

Je tiens tout particulièrement à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour m'avoir initié à la recherche. Je le remercie également pour le soutien qu'il m'a apporté tout au long de ce travail aussi bien pour la réalisation de la partie expérimentale que pour la rédaction de ce document.

Que Monsieur BONNELLE, Professeur à l'Université de Lille I, soit assuré de ma profonde gratitude pour avoir accepté de présider le jury.

Je suis très reconnaissant à Monsieur M. CATHONNET, Directeur de Recherche CNRS au Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs d'Orléans et à Monsieur F. FISSON, Maître de Conférences à l'ENSMA de Poitiers, de l'honneur qu'ils me font en jugeant ce travail.

Je suis très honoré que Monsieur G. DE SOETE, Directeur de Recherche à l'IFP, qui a suivi ce travail dans le cadre du Groupement Scientifique des Moteurs, ait accepté de participer au jury.

Je remercie également Michel CARLIER, Maître de Conférences à l'Université de Lille I, qui a suivi certains projets d'élèves ingénieurs de l'EUDIL ayant conduit à la réalisation du prototype et qui m'a fait bénéficier de sa grande compétence dans le domaine de la modélisation, de s'être joint au jury.

Je voudrais rendre un témoignage d'amitié à Hervé TRULLARD avec qui j'ai passé de longues heures à démonter et à remonter la machine à compression rapide. Je remercie également Michel CLEMENT qui a usiné certaines pièces de la machine.

Je voudrais associer à ces remerciements Rodolphe MINETTI, toujours disponible pour des explications d'ordre scientifique et linguistique. Que Pascale DESGROUX soit également remerciée pour son aide lors des mesures de température par thermocouple ainsi que les autres personnes du groupe flamme-moteur, Stanislas ANTONIK et Jean-François PAUWELS notamment.

Je remercie également Jean-Jacques LEDEE qui dans un temps record a su concevoir des programmes très utiles pour le traitement des données et Bernard LHOYEZ pour ses réalisations électroniques.

Je ne saurais oublier Hélène SELOSSE qui avec patience et gentillesse a assuré la dactylographie de ce mémoire.

Merci également à Christa REIHS de l'Université de Göttingen, en stage post-doctoral au laboratoire, qui m'a soutenu lors de la rédaction de ce mémoire et a repris le travail dans un cadre européen.

Je désire associer à ces remerciements l'ensemble du laboratoire : que tous trouvent ici l'expression de ma profonde sympathie.

Enfin, c'est avec un grand plaisir que je remercie L. SAINLEGER qui avec son habituel sourire a assuré la reproduction et la finition de ce mémoire.

Ce travail a été possible grâce à l'obtention d'une Bourse de Docteur Ingénieur cofinancée CNRS-IFP dans le cadre du Groupement Scientifique des Moteurs.

# TABLE DES MATIERES

	Page
INTRODUCTION	1
<b>CHAPITRE I</b>	
<b>AUTOINFLAMMATION ET CLIQUETIS DANS LES MOTEURS A ALLUMAGE COMMANDE</b>	
I.1 LE CLIQUETIS	3
I.1.1 Définition du phénomène	3
I.1.2 Les additifs antidétonnants	3
I.1.2.1 Le plomb tétraéthyle (PTE) $Pb(C_2H_5)_4$	4
I.1.2.2 Le plomb tétraméthyle (PTM) $Pb(CH_3)_4$	4
I.1.2.3 Les mélanges de PTE et PTM	5
I.1.2.4 Les "scavengers"	5
I.1.2.5 Le mode d'action des additifs plombés	5
I.1.3 La législation sur la teneur en plomb des carburants	6
I.1.4 Les différentes théories du cliquetis	7
I.1.4.1 La théorie de la détonation	7
I.1.4.2 La théorie de l'accélération du front de flamme	7
I.1.4.3 La théorie de l'autoinflammation dans les gaz frais	8
I.1.5 Les "conditions moteurs" rencontrées par les gaz frais	9
I.1.5.1 La pression	10
I.1.5.2 La température	10
I.1.5.3 Le temps	12
I.1.5.4 La richesse	12
I.2 LES MECANISMES CHIMIQUES ASSOCIES A L'AUTOINFLAM- MATION	13
I.2.1 Historique	13
I.2.2 Les mécanismes semi-globaux	15
I.2.2.1 Le modèle de la Shell - Haslthead, Hirst, Kirsch, Quinn Prothero (1975)	15
I.2.2.2 Utilisation du modèle de la Shell dans des modélisations bidimensionnelles	17
I.2.2.2.1 Le modèle de Volkswagen - Shäpertöns et Lee (1975)	17
I.2.2.2.2 Le modèle de Princeton - Natarajan et Bracco (1984)	18
I.2.2.3 Le modèle de Harwell-Cox et Cole (1985)	18
I.2.2.4 Le modèle du Massachusetts Institute of Technology (MIT) - Keck, Hu, Chun, Heywood (1987)	20
I.2.3 Les mécanismes détaillés	21
I.2.3.1 Les modèles de haute température du Lawrence Livermore Laboratory - Westbrook et Pitz	22

I.2.3.2 Les modèles de haute température de l'Université de Heidelberg -Warnatz [51]	23
I.2.3.3 Les modèles de haute température développés à Orléans - Cathonnet et coll.	24
I.2.3.4 Les modèles de seconde génération	24
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>27</b>

## CHAPITRE II

### DESCRIPTION DE LA MACHINE A COMPRESSION RAPIDE DE LILLE

<b>II.1 LES DIFFERENTS TYPES DE MCR</b>	<b>33</b>
II.1.1 La machine de l'IFP [3]	35
II.1.2 Les machines de la Shell et de Leeds [4,5]	35
II.1.3 La machine de Poitiers [6]	37
<b>II.2 CONCEPTION ET REALISATION DE LA MACHINE DE LILLE. PROTOTYPE</b>	<b>39</b>
II.2.1 Dimensionnement de la machine	39
II.2.2 Schéma de principe	41
II.2.3 Etude théorique du fonctionnement	43
II.2.3.1 Les équations du mouvement	43
II.2.3.2 Le problème du rebond	45
II.2.3.3 Résolution numérique des équations du mouvement.	
Le programme de simulation RED 2	46
II.2.4 Conception retenue pour les pièces importantes de la MCR	48
II.2.4.1 La chambre d'étude [8]	48
II.2.4.2 Le piston-compresseur et son cylindre	49
II.2.4.3 La came	52
II.2.4.4 Le système came-glissière	52
II.2.4.5 Le canon à air	52
II.2.5 Le logiciel d'acquisition et de traitement des données	54
<b>II.3 TESTS ET DEFAUTS DE FONCTIONNEMENT DU PROTOTYPE</b>	<b>55</b>
II.3.1 Les premiers tests et essais	55
II.3.1.1 Les tests en pression et de tenue au vide	55
II.3.1.2 Influence de $P_c$ sur le temps de compression	55
II.3.1.3 Les premiers tests d'autoinflammation	56
II.3.2 Les gros défauts de fonctionnement du prototype	57
II.3.2.1 La rupture des roulements due au phénomène de "décollement"	57
II.3.2.2 Un amortisseur mal adapté	59
II.3.2.3 Un manque d'automatisation de la machine	59
II.3.2.4 Une instrumentation réduite	60

II.4 LA MACHINE ACTUELLE	61
II.4.1 Les modifications mécaniques	61
II.4.1.1 La nouvelle came	61
II.4.1.2 La modification de l'arrière du canon à air	61
II.4.1.3 Le nouvel amortisseur	61
II.4.2 L'automatisation du fonctionnement	65
II.4.2.1. Le déclenchement	65
II.4.2.2 Le renvoi de la came	65
II.4.2.3 Le pupitre de commande	66
II.4.3 Le dispositif de chauffage	66
II.4.4 L'alimentation en gaz de la chambre	66
II.4.5 Mesure de la pression	66
II.4.6 Mesure de l'émission lumineuse	69
II.4.7 Mesure de déplacement du piston-compresseur	69
II.4.8 Le système d'échantillonnage	70
II.4.9 Les essais de mesure de température	73
 BIBLIOGRAPHIE	 79

## CHAPITRE III

### PERFORMANCE DE LA MCR. ANALYSE ET TRAITEMENT DES DONNEES

III.1 MODE OPERATOIRE	81
III.1.1 Description du mode opératoire	81
III.1.2 Domaine paramétrique couvert	83
 III.2 ANALYSE DES DONNEES	 83
III.2.1 Les enregistrements obtenus et les grandeurs mesurées	83
III.2.1.1 Les enregistrements de pression et d'effet lumineux	83
III.2.1.2 L'enregistrement du signal du capteur de position	85
III.2.2 Mesure du taux de compression	85
III.2.3 Interprétation des courbes de pression	87
III.2.4 Le calcul de la température	88
III.2.4.1 La température adiabatique	88
III.2.4.2 La température de coeur	89
III.2.4.3 La température moyenne	90
III.2.4.4 La température après le PMH	90
III.2.5 Influence de la vitesse de compression	91
III.2.6 Choix de la température au PMH	96
III.2.7 Autoinflammation (avec ou sans oscillation de pression)	97
 BIBLIOGRAPHIE	 101

## CHAPITRE IV

### LES DELAIS D'AUTOINFLAMMATION DES HYDROCARBURES SATURES ALIPHATIQUES

IV.1 INFLUENCE DE LA LONGUEUR DE LA CHAINE HYDROCARBONEE	105
IV.1.1 Les délais d'autoinflammation du n-butane	105
IV.1.1.1 Influence de la température	105
IV.1.1.2 Influence de la charge	105
IV.1.1.3 Influence de la richesse	108
IV.1.1.4 Comparaison des résultats	108
IV.1.1.4.1 Comparaison avec les résultats obtenus dans la MCR du Nagoya Institut	108
IV.1.1.4.2 Comparaison aux résultats obtenus dans la MCR de Poitiers	111
IV.1.1.4.3 Comparaison aux résultats obtenus dans la MCR de Leeds	112
IV.1.2 Les délais d'autoinflammation du n-pentane	114
IV.1.2.1 Influence de la température	114
IV.1.2.2 Influence de la charge	116
IV.1.2.3 Influence de la richesse	116
IV.1.3 Les délais d'autoinflammation du n-heptane	116
IV.1.3.1 Influence de la température	116
IV.1.3.2 Influence de la charge	116
IV.1.3.3 Comparaison à des résultats obtenus en tube à choc et dans d'autres MCR	120
IV.1.4 Synthèse sur l'influence de la longueur de la chaîne hydrocarbonée	120
IV.2 INFLUENCE DE LA RAMIFICATION DE LA CHAINE HYDROCARBONEE	124
IV.2.1 Les délais d'autoinflammation du néopentane (diméthyl 2,2 propane)	124
IV.2.1.1 Influence de la température	124
IV.2.1.2 Influence de la charge	124
IV.2.1.3 Influence de la richesse	124
IV.2.2 Les délais d'autoinflammation de l'isooctane (triméthyl 2,2,4 pentane)	127
IV.2.2.1 Influence de la température	127
IV.2.2.2 Influence de la charge	127
IV.2.2.3 Influence de la richesse	127
IV.2.3 Synthèse sur l'influence de la ramification de la chaîne hydrocarbonée. Les couples n-pentane/néopentane et n-heptane/isooctane	129
IV.2.3.1 Couple n-pentane/néopentane	129
IV.2.3.2 Couple n-heptane/isooctane	129
BIBLIOGRAPHIE	133

## CHAPITRE V

### MODELISATION DES DELAIS

V.1 STRUCTURE DES MECANISMES	135
V.1.1 Compétition des réactions au niveau des radicaux alkyles	135
V.1.2 Les réactions d'abstraction d'hydrogène des radicaux peroxydes RO <sub>2</sub> <sup>o</sup>	137
V.1.3 Les réactions ultérieures des radicaux peroxydes isomérisés et le rôle des peroxydes complexes	137
V.1.4 Le rôle du peroxyde d'hydrogène comme agent de ramification	138
V.2 UTILISATION D'UN MODELE DETAILLE : CAS DU BUTANE	139
V.3 UTILISATION D'UN MODELE SEMI-GLOBAL	140
V.3.1 Description du modèle	141
V.3.2 Mise en équation du modèle	144
V.3.2.1 Les équations de vitesse	144
V.3.2.2 L'équation d'énergie	145
V.3.2.3 Intégration du système d'équations différentielles	147
V.3.3 Réponse du modèle et influence de divers paramètres cinétiques	148
BIBLIOGRAPHIE	157
CONCLUSION GENERALE	161
ANNEXE I	
COEFFICIENTS DES POLYNOMES DES CP	165
ANNEXE II	
RESULTATS EXPERIMENTAUX	167
ANNEXE III	
MECANISME DETAILLE D'OXYDATION DU N-BUTANE	191

## INTRODUCTION

## INTRODUCTION

Le cliquetis des moteurs à allumage commandé, phénomène bien connu de "l'automobiliste moyen", est un facteur limitant le rendement des moteurs par suite de l'impossibilité d'accroître le taux de compression qui favorise l'apparition du phénomène. Cet aspect est encore aggravé par la disparition progressive des additifs "antidétonants" à base de Pb dans le cadre des législations antipollution.

Comme nous le verrons, le cliquetis est associé tout au moins dans sa phase primaire à une autoinflammation des gaz frais en amont du front de flamme issu de la bougie. Cette autoinflammation résulte du développement de réactions chimiques prenant naissance dans la masse des gaz non brûlés au cours du cycle de compression et d'expansion de la flamme.

Il apparaît donc d'un point de vue plus fondamental que la connaissance des mécanismes d'autoinflammation dans des conditions de pression et température élevées présente un grand intérêt pour la mise au point de mécanismes robustes capables de rendre compte des phénomènes. Ces mécanismes une fois élaborés, testés et si possible réduits, pourront être introduits dans des codes de calcul plus complexes prenant en compte non seulement la chimie mais les phénomènes d'aérodynamique, de turbulence, de transfert thermique ... pour contribuer à la conception de nouvelles chambres de combustion et à l'adaptation optimale moteur-carburant.

Le travail présenté ici s'inscrit dans une large réflexion menée au sein du **Groupement Scientifique des Moteurs (GSM)** associant les constructeurs et l'IFP dans le cadre d'un programme de recherche dénommé "**Modélisation et Validation de Cinétique prédictive de Cliquetis**". Il s'est concrétisé sous la forme d'un contrat et d'une BDI liant le CNRS et l'IFP en vue d'accroître les connaissances des mécanismes fondamentaux liés au cliquetis. Les travaux se sont déroulés sur des hydrocarbures aliphatiques purs en étudiant plus spécialement les effets liés à la longueur et la ramification de la chaîne hydrocarbonée en mettant en oeuvre une machine à compression rapide.

Cette thèse comprendra cinq chapitres.

Dans le premier chapitre, nous présenterons une synthèse actuelle relative au phénomène du cliquetis et aux mécanismes associés au processus d'autoinflammation.

Dans le second chapitre, nous décrirons essentiellement la machine à compression rapide construite à Lille pour l'étude des phénomènes d'autoinflammation.

Dans le troisième chapitre seront envisagés les performances de la machine, l'analyse et le traitement des données.

Le quatrième chapitre sera consacré à la mesure des délais d'autoinflammation pour une série d'hydrocarbures saturés aliphatiques et à l'étude de l'influence de la longueur et de la ramification de la chaîne hydrocarbonée.

Enfin la modélisation des phénomènes et la comparaison modèle-expérience feront l'objet du dernier chapitre.

## **CHAPITRE I**

# **AUTOINFLAMMATION ET CLIQUETIS DANS LES MOTEURS A ALLUMAGE COMMANDE**

# AUTOINFLAMMATION ET CLIQUETIS DANS LES MOTEURS A ALLUMAGE COMMANDE

## I. 1 LE CLIQUETIS

### I.1.1 Définition du phénomène

Le cliquetis a été mis en évidence dès l'origine des moteurs et a donné lieu à plusieurs milliers de publications. Les chercheurs et expérimentateurs sont arrivés rapidement à un accord pour décrire les principaux méfaits du cliquetis mais la nature exacte des processus qu'il met en jeu est encore l'objet de discussions.

En pratique, le cliquetis se manifeste par un bruit métallique caractéristique (distinct du bruit plus sourd dû à la combustion) dont la fréquence fondamentale est de l'ordre de 5000 à 8000 hertz [1]. Ce bruit est dû à une augmentation locale de la pression dans les gaz frais (gaz restant à brûler) suivie de vibrations de la masse gazeuse qui s'atténuent jusqu'à l'égalisation de la pression en tout point de la chambre.

D'après le consensus régnant actuellement, l'origine du phénomène serait dû à une autoinflammation dans les gaz non brûlés ("end-gas"), situés en amont du front de flamme issu de la bougie d'allumage.

Le cliquetis est détecté aisément par examen du diagramme de pression comme l'indique la *Figure 1.1*. On distingue une phase de combustion normale où la pression augmente régulièrement puis une phase de combustion anormale caractérisée par d'intenses oscillations de pression.

Le cliquetis ne présente pas de conséquences néfastes pour le moteur s'il se produit de façon épisodique pendant un temps très court (quelques secondes). Mais en cas de cliquetis intense et prolongé, on observe une perte de puissance, des vibrations, un échauffement exagéré du moteur pouvant aller jusqu'à la détérioration de certaines pièces (rupture du joint de culasse, grippage ou fusion partielle du piston, détérioration de la culasse et de soupapes) [2].

### I.1.2 Les additifs antidétonants

A l'époque de la première guerre mondiale Midgley, Kettering et Boyd furent chargés par la société General Motors de rechercher des additifs susceptibles de réduire la tendance au cliquetis des essences. Après avoir examiné quelques 30 000 produits et effectué de nombreux essais sur moteur, ils découvrirent le 9 décembre 1921 les propriétés remarquables du plomb tétraéthyle (PTE) de formule  $Pb(C_2H_5)_4$  [3].

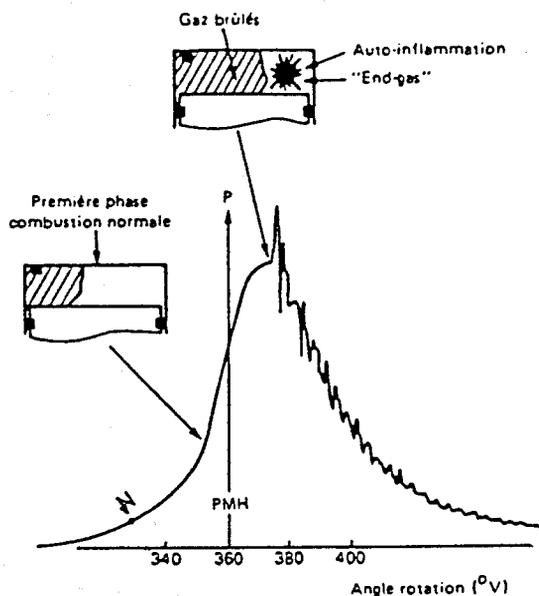


Figure I.1 - Diagramme de pression avec cliquetis intense [1]

### I.1.2.1 Le plomb tétraéthyle (PTE) $Pb(C_2H_5)_4$

De l'essence contenant du plomb tétraéthyle fut mise en vente pour la première fois le 1er février 1923 dans une seule station à Dayton, Ohio. La vente de l'essence contenant du PTE fut suspendue en 1925, mais elle reprit un an plus tard à l'échelle nationale. Il est à noter qu'aucun autre composé antidétonant ne fut utilisé commercialement dans les essences américaines jusqu'en 1959.

Il faut souligner ici l'importance considérable de la découverte des propriétés antidétonantes du PTE. Vers 1920, l'indice d'octane route (RON) de l'essence ne dépassait guère 60 ; avec une teneur en plomb de 0,8 g Pb/l, il était possible d'obtenir un saut de RON de l'ordre de 15 points. Cet accroissement aurait permis une augmentation du taux de compression de 2 à 3 points et un gain de rendement de 15 à 20 %. Mais par méfiance ou ignorance, ces possibilités ne furent pas directement et immédiatement exploitées.

### I.1.2.2 Le plomb tétraméthyle (PTM) $Pb(CH_3)_4$

En 1960 la Standard Oil Company of California commercialisait pour la première fois de l'essence contenant du PTM. Pourtant l'action anti-cliquetis du PTM était connue depuis 1930 [4]. Mais ce produit ne reçut tout d'abord qu'une faible audience car il était plus onéreux, et à peine plus efficace que le PTE et suspecté d'une plus grande toxicité.

On s'aperçut ensuite qu'il était possible d'exploiter les différences de propriétés physiques des deux produits. Le PTM a son point d'ébullition à 110°C contre 199°C pour le PTE. Il est donc plus efficace contre le cliquetis lors des phases d'accélération où le moteur aspire préférentiellement les fractions les plus volatiles du carburant. Une autre distinction importante entre le PTE et le PTM concerne leur stabilité thermique. Le PTM étant plus stable que le PTE, on peut comprendre que les conditions thermiques sévères, à haut régime notamment, l'avantagent par rapport au PTE [1].

### *1.1.2.3. Les mélanges de PTE et PTM*

Ils sont de deux types. On distingue les mélanges physiques désignés par la notation PM et les mélanges chimiques désignés par la notation CR. Les mélanges physiques les plus courants sont le PM 25, le PM 50 et le PM 75 contenant respectivement 25, 50 et 75 % en masse de PTM, l'autre composant étant le PTE. Les mélanges chimiques sont obtenus par réaction entre le PTE et le PTM en présence d'un catalyseur de façon à opérer une redistribution des groupements éthyle et méthyle. On peut ainsi préparer le plomb triéthylméthyle, le plomb triméthyléthyle et le plomb diéthylméthyle. Les produits commerciaux sont le CR 25, le CR 50 et le CR 75 obtenus en faisant réagir respectivement 25 %, 50 % et 75 % de PTM avec du PTE.

Ces mélanges permettent d'ajuster à volonté la volatilité de l'additif et donc d'obtenir des caractéristiques intermédiaires de celles de produits purs. Il faut noter que le gain en indice d'octane, appelé susceptibilité, dépend de la composition et de l'indice d'octane initial du carburant. En général, la susceptibilité diminue lorsque le niveau d'indice d'octane initial augmente, et elle est plus élevée pour les essences paraffiniques que pour les essences oléfiniques ou aromatiques.

### *1.1.2.4. Les "scavengers"*

L'expérience a montré qu'il n'était pas possible d'utiliser les alkyles de plomb simplement additionnés à l'essence, car, pendant la combustion dans le moteur, l'additif se décompose et donne naissance à des dépôts importants d'oxydes de plomb. Pour remédier à ce problème on ajoute des "agents de balayage" ou "scavengers" : le dibromoéthane ( $C_2H_4Br_2$ ) et le dichloroéthane ( $C_2H_4Cl_2$ ).

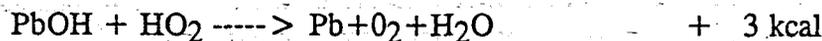
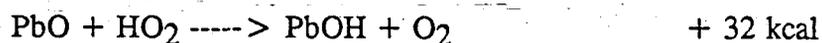
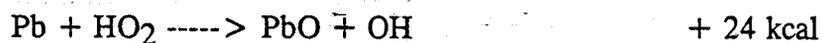
Ces composés ont pour but de transformer l'oxyde de plomb en bromure ou chlorure de plomb, qui sont plus volatils et peuvent donc être évacués en grande partie avec les gaz d'échappement. Ces produits doivent agir au moment propice sur les alkyles de plomb après que ceux-ci aient rempli leur action antidétonante [5].

### *1.1.2.5. Le mode d'action des additifs plombés*

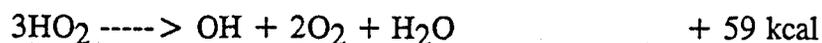
Les additifs plombés sont utilisés comme agent antidétonant depuis 1923 mais leur mécanisme d'action est encore sujet à controverse.

On admet aujourd'hui qu'ils exercent un effet inhibiteur sur les réactions d'oxydation des hydrocarbures et contribuent ainsi à allonger le délai d'autoinflammation. On pense que la substance active est un des oxydes de plomb plus vraisemblablement PbO, résultant de la décomposition thermique du composé organo-métallique. PbO provoque la désactivation des radicaux libres intervenant dans la propagation et la ramification des chaînes lors de l'oxydation précédant l'autoinflammation. Il n'a pas été possible de déterminer si l'inhibition se produit en phase hétérogène, c'est-à-dire au contact de fines particules de PbO dispersées dans la masse gazeuse [6], ou au contraire en phase homogène avec intervention de PbO à l'état vapeur [7].

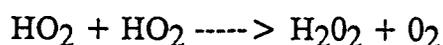
En 1958 et 1960, Norrish a présenté un mécanisme faisant intervenir une désactivation des radicaux OH au contact de PbO en phase gaz [7,8]. En 1988 Benson a proposé un autre mécanisme en phase homogène mais où la désactivation intervient sur le radical HO<sub>2</sub> plutôt que sur OH [9]. Il justifie son choix par la différence de réactivité entre HO<sub>2</sub> et OH : OH est considéré comme très réactif alors que HO<sub>2</sub> est beaucoup plus stable [10] et aurait donc le temps de venir se désactiver au contact des composés plombés. De plus HO<sub>2</sub> est le précurseur de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, agent de ramification dont la décomposition initie l'autoinflammation. Le mécanisme présenté est le suivant :



où la réaction globale est :



On voit que trois radicaux HO<sub>2</sub> sont détruits par cycle ce qui va freiner la ramification par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> conduisant à l'autoinflammation :



### I.1.3 La législation sur la teneur en plomb des carburants

La teneur en plomb des carburants a été très tôt soumise à réglementation dans différents pays. En France le taux maximal de plomb est passé de 0,64 g Pb/l en 1962 à 0,4g Pb/l en 1981. Depuis le 1er octobre 1989 une directive européenne a rendu obligatoire la distribution d'un carburant sans plomb appelé Eurosuper dont l'indice d'octane recherche (RON) est de 95 contre 97 pour le super plombé. Cette décision est liée essentiellement à la fixation dans les prochaines années de nouvelles normes antipollution sévères, ayant pour but de réduire les émissions de monoxyde de carbone, d'oxydes d'azote et d'hydrocarbures imbrûlés dans les gaz d'échappement des voitures.

Ces nouvelles normes rendront nécessaire l'utilisation de pots catalytiques et par conséquent l'emploi de carburant sans plomb, le plomb étant un poison du catalyseur. Ces contraintes ont provoqué un renouveau des recherches sur le cliquetis des moteurs à allumage commandé dont l'origine est encore mal connue.

### **I.1.4 Les différentes théories du cliquetis**

Le phénomène du cliquetis dans les moteurs est connu depuis 1882 [11]. Pour expliquer ce phénomène, trois théories ont été proposées et largement discutées notamment dans les années 60 et début 70 : la théorie de la détonation, la théorie de l'accélération du front de flamme et la théorie de l'autoinflammation dans les gaz non brûlés. A l'heure actuelle la dernière théorie semble prédominer.

#### ***I.1.4.1 La théorie de la détonation***

En 1936, deux chercheurs soviétiques Sokolik et Voinov [12] ont utilisé la technique de la photographie ultra-rapide pour suivre les phénomènes de combustion dans un moteur monocylindre. Après observation de leurs clichés ils sont arrivés à la conclusion que le cliquetis était une détonation, c'est-à-dire une onde de combustion couplée avec une onde de choc se propageant à une vitesse supersonique. Au moyen de la même technique Male [13] et Miller [14] ont mesuré des vitesses supersoniques de l'onde de combustion - 1,3 à 1,7 km/s selon Male - et ont donné la même explication au phénomène de cliquetis.

#### ***I.1.4.2 La théorie de l'accélération du front de flamme***

Cette théorie proposée par Cury [15] est basée sur l'étude de la propagation du front de flamme issu de la bougie, détecté par des capteur d'ions. En condition de cliquetis Cury a observé une accélération du front de flamme jusqu'à des vitesses de 90 à 360 m/s. L'accélération du front de flamme serait d'après lui le résultat de la formation d'espèces réactives lors de préreactions dans les gaz frais. Il estime qu'une autoinflammation dans les gaz frais ou que le développement d'une véritable onde de détonation n'est pas nécessaire pour induire le cliquetis.

En 1982 Maly et Ziegler ont développé un modèle de combustion thermique pour analyser la propagation d'une flamme dans un système fermé [16]. Grâce à ce modèle ils expliquent le cliquetis également par une augmentation de la vitesse du front de flamme jusqu'à des valeurs soniques et supersoniques. Cette accélération de la flamme est due, selon eux, à une augmentation de la turbulence et de la température dans les gaz frais.

### *1.1.4.3 La théorie de l'autoinflammation dans les gaz frais*

Cette théorie est soutenue par Ball [17], Affleck et Fish [18], Smith [19]. Dans certaines conditions de fonctionnement les gaz frais situés en amont du front de flamme subissent une autoinflammation et brûlent instantanément ou tout au moins à vitesse très élevée. Il en résulte une augmentation locale de pression suivie de vibrations de la masse gazeuse qui s'atténuent jusqu'à l'égalisation de la pression dans la chambre. Ce sont ces vibrations qui créent le bruit caractéristique du cliquetis. Un certain nombre d'indications expérimentales semblent plaider en faveur d'une autoinflammation en deux stades. Autrement dit, des réactions d'oxydation donnent lieu, au bout d'un temps d'induction  $t_1$ , à une flamme froide qui engendre, au bout d'un temps d'induction  $t_2$ , une flamme normale chaude [20, 21].

D'après le consensus qui règne actuellement [22] la théorie sur l'autoinflammation dans les gaz frais semble l'emporter. En fait, les différentes théories ne sont pas forcément incompatibles. D'ailleurs un article récent [23] donne une nouvelle description du phénomène de cliquetis qui fait en quelque sorte la synthèse de trois théories.

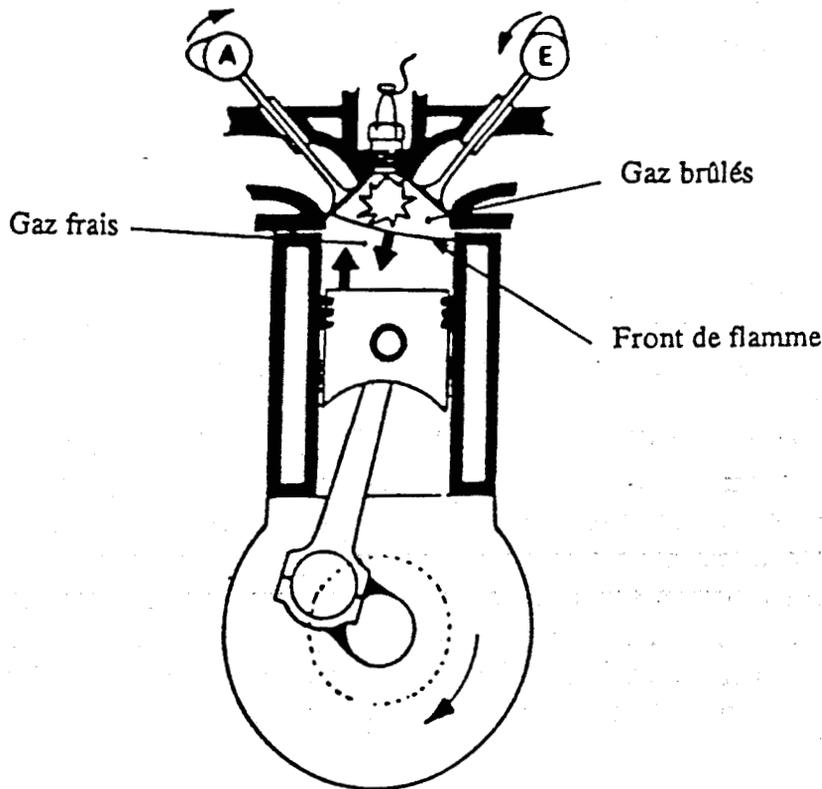
Au moyen d'une machine à compression et à expansion rapide les auteurs ont visualisé les phénomènes suivants. Devant le front de flamme généré par la bougie, dans les gaz non brûlés, ils observent une autoinflammation qui s'autoaccélère à des vitesses supersoniques donnant naissance à une onde de choc, qui après réflexion sur les parois du cylindre provoque des oscillations de pression de célérité égale à 1,2 km/s. Antonik [24] a proposé un nom pour qualifier ce phénomène : l'autoinflammation détonante ou autodétonation. Il met en parallèle cette autoinflammation détonante avec le phénomène de détonation qui existe pour les inflammations artificielles.

Des études récentes [28, 29] accordent une grande importance aux "centres exothermiques" dans l'initiation du cliquetis. Ces "centres exothermiques" sont de petites poches de gaz dispersées dans les gaz frais se trouvant dans des conditions plus favorables à l'autoinflammation que le reste du mélange gazeux. Ils sont créés par des hétérogénéités de température et de composition, par des points chauds de surface ou par de petites particules. Lorsqu'un de ces centres s'autoenflamme il s'en suit une augmentation importante de température à la frontière de la poche et la formation d'une onde de compression qui va accroître la température des centres voisins et réduire ainsi leurs délais d'autoinflammation. Selon la sensibilité des réactions à la température, selon la taille et la répartition des "centres exothermiques", ce processus "en cascade" peut conduire à un régime de combustion situé entre la déflagration et la détonation.

Quoiqu'il en soit, il semble bien que le phénomène source provoquant le cliquetis soit une autoinflammation dans les gaz frais. Il importe donc, si l'on veut déterminer les mécanismes chimiques à l'origine de cette autoinflammation, de connaître les conditions paramétriques (pression, température, temps de séjour) rencontrées par les gaz frais dans un moteur.

### I.1.5 Les "conditions moteur" rencontrées par les gaz frais

Pendant le cycle de compression et la première partie de la combustion normale les gaz non brûlés sont portés à haute température et haute pression par l'action conjuguée de l'expansion de la flamme et du mouvement de compression du piston (voir schéma tiré de [1]).



Les conditions de pression et de température régnant alors dans le gaz frais vont initier des réactions chimiques pouvant aller jusqu'à l'autoinflammation si la période d'induction de ce phénomène est inférieure à la durée de propagation de la flamme normale. L'origine chimique du cliquetis est donc liée à la compétition entre la propagation normale de la flamme issue de la bougie et le développement de ces réactions chimiques. Les paramètres importants qui vont influencer sur le développement de ces réactions chimiques sont :

- la pression
- la température
- le temps de séjour
- la richesse

### I.1.5.1 La pression

La Figure I.2 permet de se rendre compte de la gamme de pression rencontrée dans un moteur : elle s'étale de 1 à une cinquantaine de bar lorsque le moteur fonctionne à pleine admission. On peut noter l'existence d'une dispersion cyclique qui est propre à toute propagation de flamme en régime turbulent. La pression maximum atteinte dépend bien entendu de la pression d'admission.

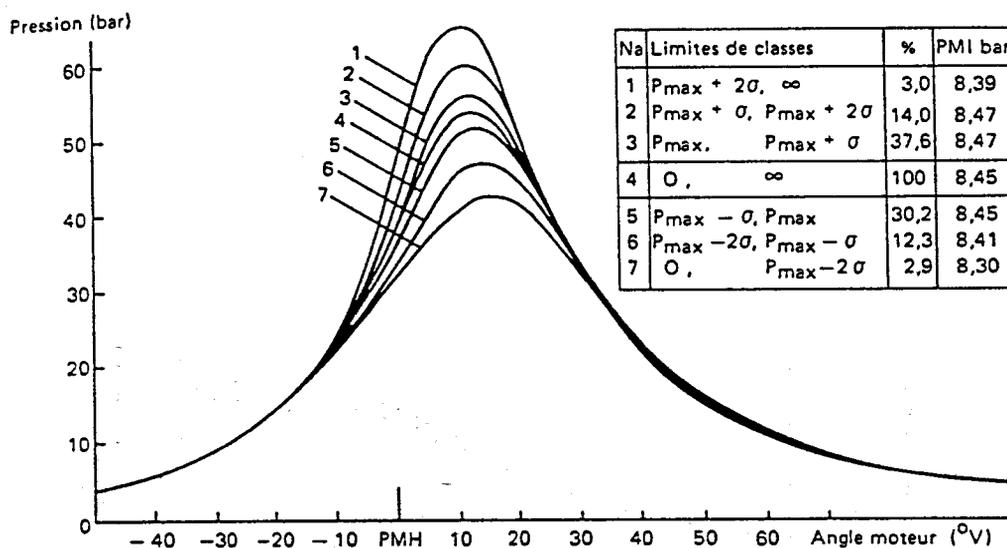


Figure I.2 - Evolution de la pression en fonction de l'angle moteur pour un moteur fonctionnant à pleine charge [1]

### I.1.5.2 La température

La température est un facteur déterminant du point de vue des réactions chimiques susceptibles de se développer dans les gaz frais, malheureusement il n'existe que très peu de données concernant sa mesure. Le développement des techniques laser, principalement le Raman et la CARS (Coherent Anti-stokes Raman Scattering) [25,26], a permis de réaliser des mesures in-situ de température avec une incertitude d'environ 40 K.

La Figure I.3 présente l'évolution de la température mesurée dans les gaz frais d'un moteur expérimental de la Sandia opérant avec du butane. Ce moteur monocylindre tourne à 600 tr/mn, possède quatre bougies d'allumage et une soupape d'admission spéciale qui crée un tourbillon dans les gaz. Cette disposition confine les gaz frais au centre de la chambre. La température d'admission est de 160°C et une faible variation de la pression d'admission permet de passer d'un mode de combustion normale à un mode de combustion avec cliquetis (1,27 atm sans cliquetis, 1,55 atm avec cliquetis). Deux hublots optiques latéraux permettent l'accès optique pour le CARS. Sur cette figure sont également reportées l'évolution de la température hors couche limite (core température) et l'évolution de la température couche limite incluse (bulk température) ; ces températures moyennes

sont calculées par un modèle de transfert thermique. L'allumage et l'autoinflammation sont repérés sur la figure par des lignes en trait mixte.

Les auteurs de ces mesures mentionnent en conclusion de leur article que la température des gaz frais en présence ou en l'absence de cliquetis, est sensiblement la même. Cependant, pour expliquer le fait que les températures mesurées soient systématiquement plus élevées que les températures moyennes calculées, ceci après le point mort haut, ils émettent l'hypothèse d'un développement de gradients de température produisant une réactivité chimique dans les gaz frais.

Ce que nous devons retenir pour l'étude de l'autoinflammation c'est que la température dans les gaz frais varie de 500 à 1100 K.

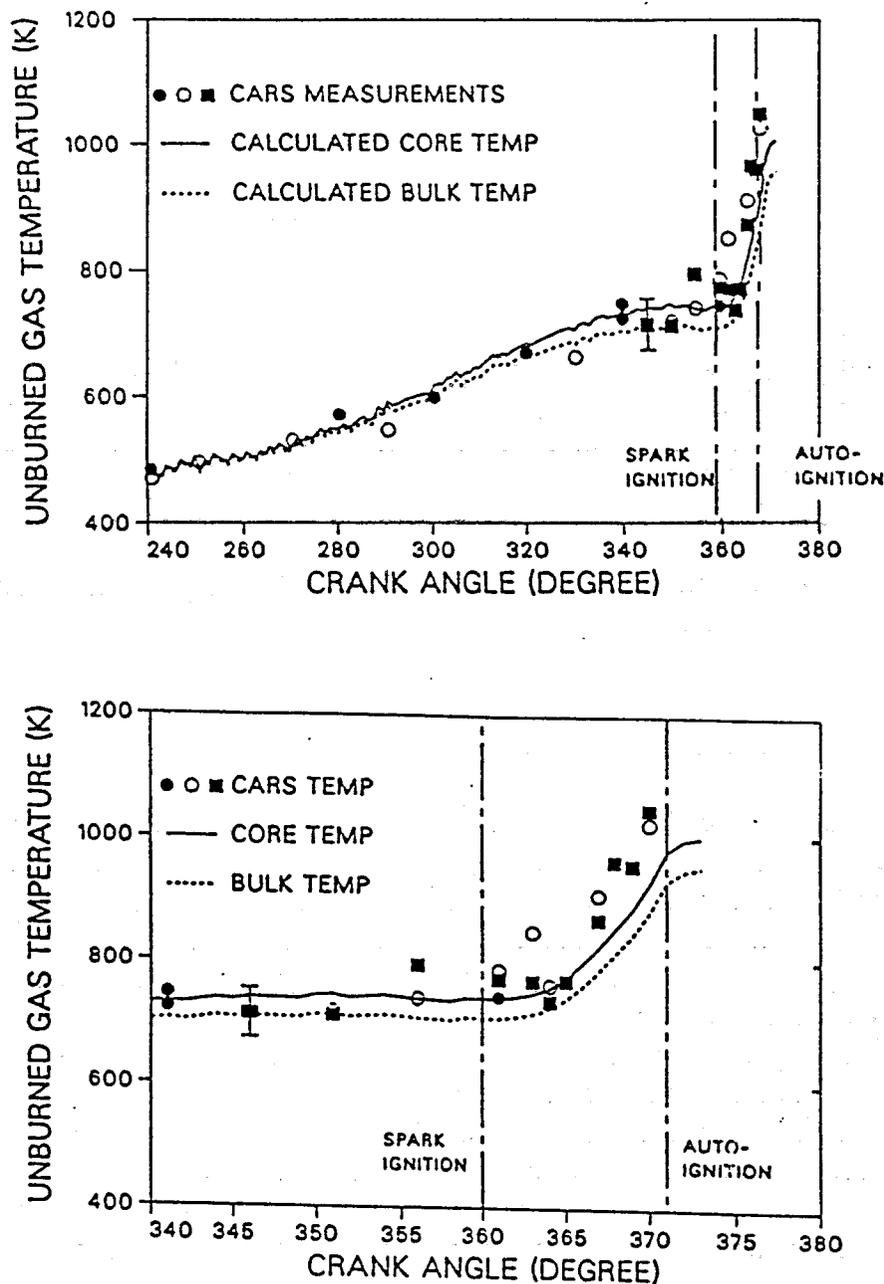


Figure 1.3 - Mesure de la température des gaz frais dans le moteur expérimental de la SANDIA (mélange stoechiométrique n-butane/air) [24]

### *1.1.5.3 Le temps*

C'est la vitesse de rotation du moteur qui définit le temps pendant lequel les gaz frais seront soumis à des conditions de pression et de température données. Suivant la valeur de cette vitesse la durée de propagation du front de flamme issu de la bougie prendra de une à quelques dizaines de millisecondes. En effet, le temps exprimé en secondes et la vitesse de rotation du moteur  $N$  exprimée en tr/mnsont reliés par :

$$t = \frac{\alpha}{6N}$$

où  $\alpha$  est le degré vilbrequin

Comme la propagation de la flamme s'étale en moyenne sur 70 à 80 degré vilbrequin on obtient pour des vitesses de 600 et 3000 tr/mn des durées de propagation respectives de 20 et 4 ms alors que la compression du mélange gazeux par le piston s'effectue dans les mêmes conditions en 50 et 10 ms. On conçoit donc que la tendance au cliquetis doit diminuer lorsque la vitesse croît. Cette évolution est effectivement constatée sauf lorsque l'action de certains paramètres - augmentation du taux de remplissage, des transferts thermiques - contribue à accroître, à vitesse élevée, la température et la pression dans les gaz frais. Il survient alors une forme de cliquetis dit de haut régime.

### *1.1.5.4 La richesse*

Sur un moteur la plage de richesse utilisée va de 0,8 à 1,2 suivant les conditions de fonctionnement. La richesse sera de l'ordre de 0,8-0,9 à forte charge et faible vitesse de rotation puis se rapprochera de la stoechiométrie dans les conditions de combustion plus difficiles, à très faible taux de remplissage par exemple. La richesse va jouer indirectement sur l'apparition de l'autoinflammation car elle influe sur la vitesse de la combustion normale. On constate que la durée de la combustion passe par un minimum en mélange riche ( $\varphi = 1,1-1,20$ ) et augmente très nettement en dessous de la stoechiométrie ( $\varphi = 0,8-0,9$ ) tandis que la dispersion cyclique (écart entre les cycles "lents" et les cycles "rapides") croît (*Figure 1.4*).

En résumé, les paramètres importants qui vont influencer sur l'apparition de l'autoinflammation varient dans les plages suivantes :

- pression : 1 à 50 bar
- température : 500 à 1100 K
- temps de séjour : 1 à quelques dizaines de ms
- richesse : 0,8 à 1,2

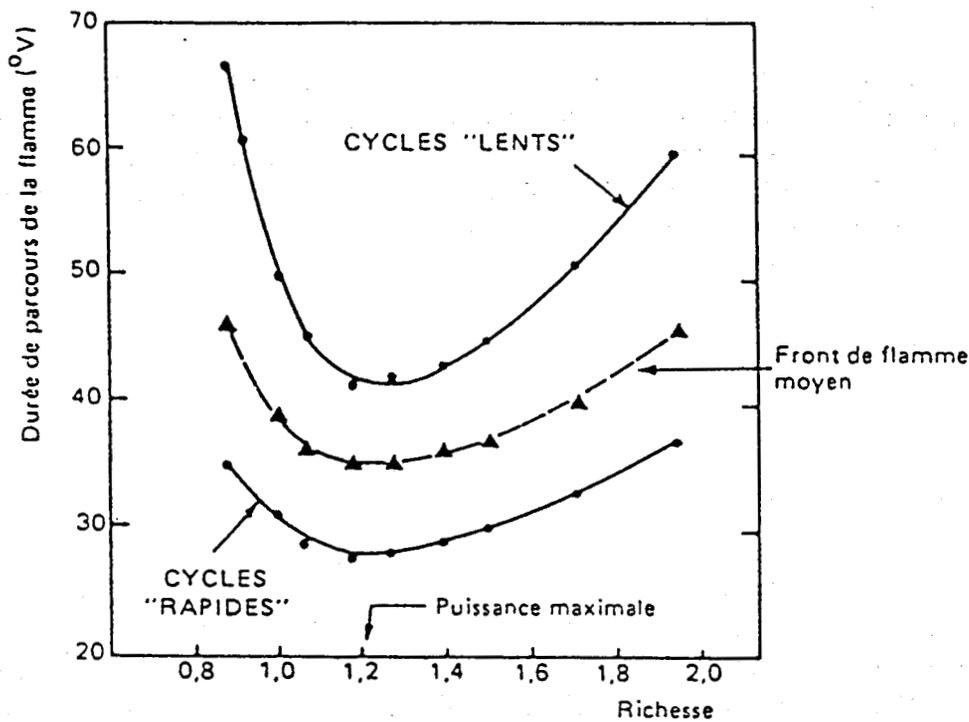


Figure 1.4 - Influence de la richesse sur la durée de propagation de la flamme [27]

## I.2 LES MECANISMES CHIMIQUES ASSOCIES A L'AUTO-INFLAMMATION

### I.2.1 Historique

Au cours des quinze dernières années la représentation des processus chimiques associés à l'autoinflammation a donné lieu à différents types de mécanismes chimiques. Trois types de mécanismes ont été proposés : des mécanismes purement empiriques utilisables dans un domaine paramétrique restreint, des mécanismes semi-globaux à nombre limité de réactions choisies à priori et des mécanismes détaillés comprenant un grand nombre de réaction élémentaires. Seuls ces deux derniers types de mécanismes dont les principales caractéristiques retenues actuellement sont rassemblées sur la *Figure 1.5*, seront abordés dans ce chapitre.

Historiquement les mécanismes semi-globaux sont plus anciens que les mécanismes détaillés. Ce sont des mécanismes dits de "basse température" essentiellement basés sur les réactions des radicaux peroxydes  $RO_2$ . Ils sont constitués d'un nombre restreint de réactions globales représentant des familles de réactions élémentaires. Seules les étapes réactionnelles ayant un impact direct sur l'apparition de l'autoinflammation sont incluses dans le mécanisme.

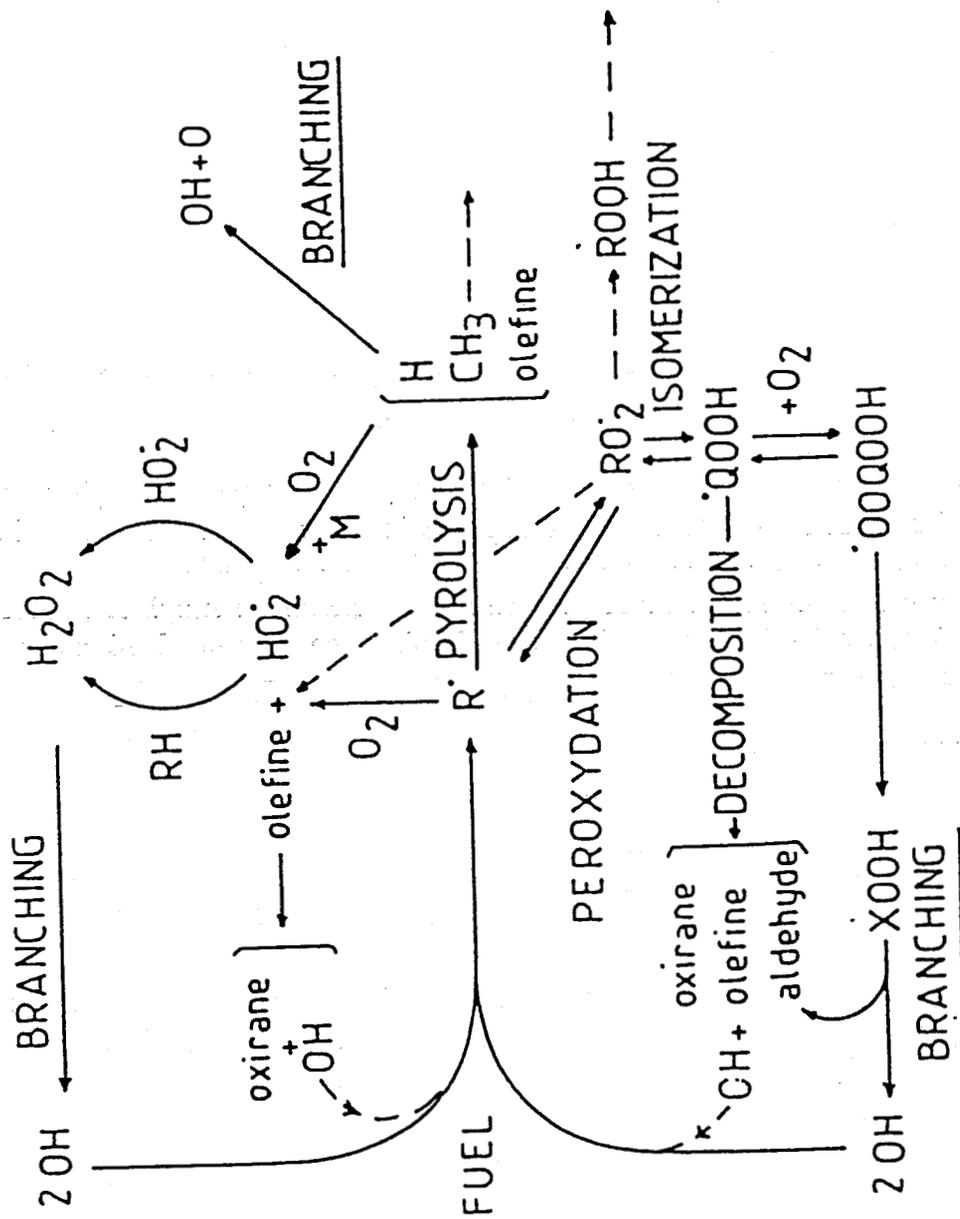


Figure 1.5 - Schéma des principales voies réactionnelles des mécanismes semi-globaux et détaillés

Les mécanismes détaillés sont apparus suite au développement des méthodes de calcul. Initialement ces mécanismes prenaient en compte essentiellement les étapes réactionnelles du domaine "haute température", basées sur la pyrolyse des radicaux alcoyles R. Ils négligeaient la chimie complexe de basse température des radicaux RO<sub>2</sub>.

Comme nous l'avons vu précédemment (I.1.5.2) la gamme de température couverte par les gaz frais est très importante (500 à 1100 K). Pour modéliser parfaitement les phénomènes les mécanismes doivent donc tenir compte de "l'histoire" des gaz frais depuis l'admission dans la chambre jusqu'à l'autoinflammation. La tendance actuelle est par conséquent, d'élaborer des mécanismes généraux incluant l'ensemble des réactions de basse et haute température.

## I.2.2 Les mécanismes semi-globaux

### I.2.2.1 Le modèle de la Shell - Halstead, Hirst, Kirsch, Quinn, Prothero (1975)

Parmi les tentatives de modélisation mécanistique des phénomènes d'autoinflammation les travaux du groupe de la Shell (centre de Recherche de Thornton, Grande-Bretagne) occupent une place importante [30-34].

Le modèle de la Shell incorpore un modèle thermique simplifié (modèle de Semenov) et est basé sur un mécanisme chimique comportant 8 réactions et 5 espèces chimiques :

RH : hydrocarbures

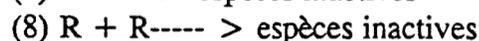
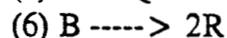
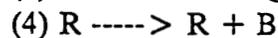
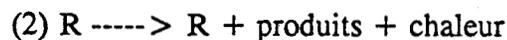
O<sub>2</sub> : oxygène

B : agents de ramification dégénérée

Q : intermédiaires instables

R : radicaux libres

Le mécanisme comprend une réaction d'initiation (1), une réaction de propagation de chaîne (2), une réaction de formation de l'espèce instable Q (3), deux réactions de formation de l'agent de ramification dégénérée B (4) et (5), une réaction de ramification dégénérée (6), une réaction de terminaison linéaire (7) et une réaction de terminaison quadratique (8) (voir ci-dessous).



Malgré sa relative simplicité, ce type de mécanisme a conduit à des simulations très réalistes tant des phénomènes obtenus en appareillage de laboratoire à basse pression [30] que des observations faites en machine à compression rapide [32] et sur moteur CFR [33].

La Figure 1.6 est une simulation d'une autoinflammation typique en deux stades obtenue en machine à compression rapide. On peut remarquer le maximum de concentration de R associé au premier stade de l'autoinflammation et l'accumulation du composé Q qui déclenche le second stade.

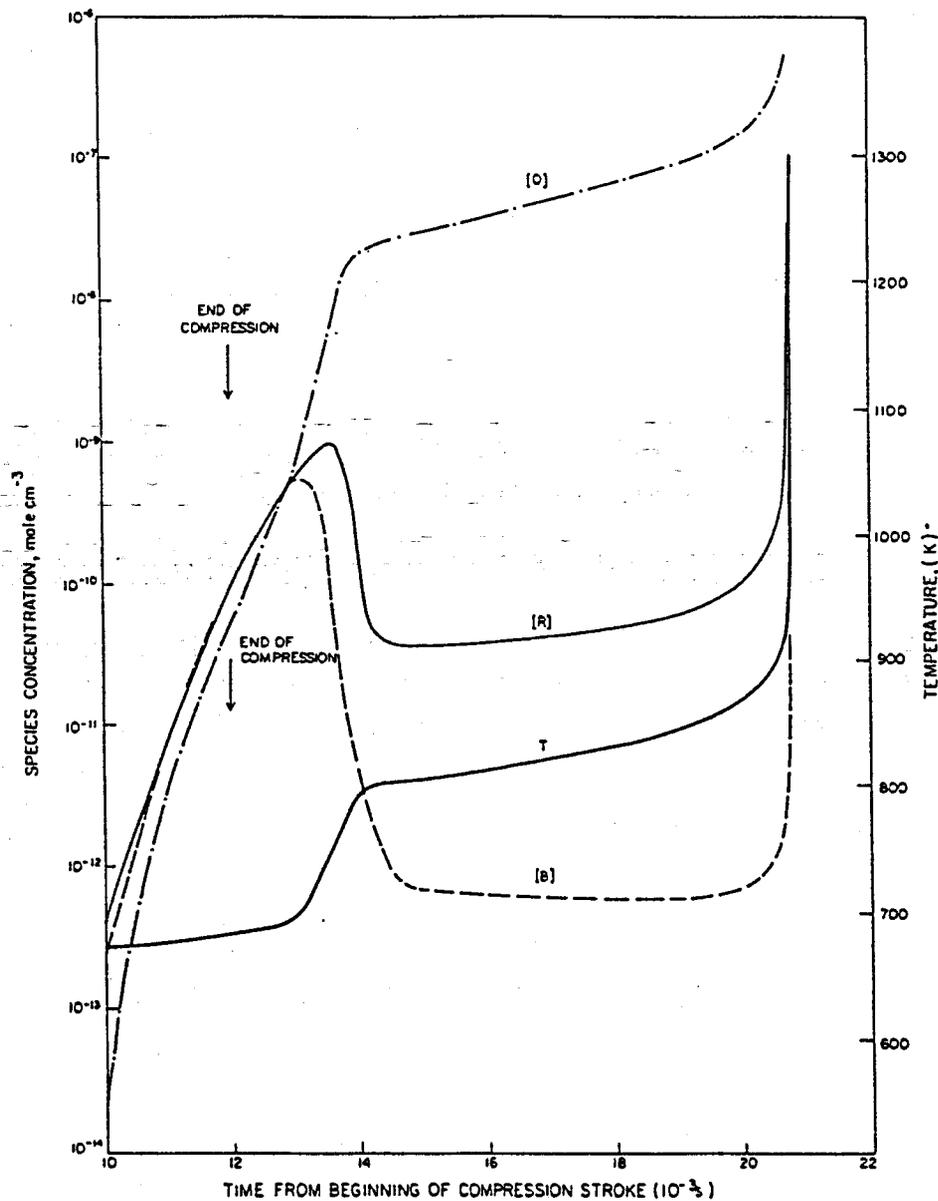


Figure 1.6 - Simulation par le modèle de la Shell d'une autoinflammation en 2 stades en MCR [32]

S'il permet des simulations intéressantes le modèle de la Shell ne résoud pas tous les problèmes fondamentaux posés par le phénomène d'autoinflammation dans les moteurs à allumage commandé, et ce en raison des faiblesses suivantes :

- le nombre de paramètres ajustables est très élevé puisqu'il comporte 26 paramètres cinétiques ; leur détermination correcte représenterait un travail considérable
- le modèle ne permet pas de prendre en compte la structure de l'hydrocarbure étudié et donc sa tendance au cliquetis
- comme mentionné précédemment, le modèle thermique et en particulier l'aspect quantitatif de la production de chaleur est beaucoup trop simplifié
- l'unicité des étapes réactionnelles retenues pour rendre compte des faits expérimentaux n'est pas évidente

Ce modèle, qui avait le mérite d'être le premier du genre, a servi de base à d'autres modèles où la description du mécanisme chimique a été améliorée : le modèle de Harwell, le modèle de Princeton et le modèle du Massachusetts Institute of Technology qui seront décrits dans les paragraphes suivants. Grâce à sa simplicité ce modèle a pu également être utilisé dans des modélisations bidimensionnelles dans les moteurs.

### *1.2.2.2 Utilisation du modèle de la Shell dans des modélisations bidimensionnelles*

#### 1.2.2.2.1 Le modèle de Volkswagen - Shäpertöns et Lee (1985)

Shäpertöns et Lee ont incorporé dans un modèle bidimensionnel de simulation de l'écoulement et de la combustion dans un moteur [36] un sous-modèle de cliquetis basé sur le mécanisme de ramification dégénérée de la Shell [37]. Cependant, afin de pouvoir modéliser les phénomènes après l'apparition du cliquetis les auteurs ont dû tenir compte de la conservation de la masse dans le modèle d'autoinflammation. Ceci les a conduit à modifier l'expression des réactions de terminaison et du cycle de propagation de la Shell.

Les premiers tests effectués suite à l'incorporation du sous-modèle de cliquetis de la Shell dans le modèle bidimensionnel ont mis en évidence des anomalies incompatibles avec un bon fonctionnement du modèle. Pour remédier à ce problème deux nouvelles modifications ont été apportées au modèle de Quinn et coll. :

- la libération de la chaleur a été augmentée en fonction de la consommation des réactants
- les vitesses des réactions ont été bloquées à leur valeur à 950 K même si la température dépasse ce seuil, ceci afin de ralentir les réactions de terminaison.

Suite à ces modifications qui indiquent les limites de validité du mécanisme de la Shell, le modèle bidimensionnel a pu reproduire des résultats expérimentaux obtenus en MCR ainsi que l'apparition du cliquetis dans un moteur.

### I.2.2.2 Le modèle de Princeton - Natarajan et Bracco (1984)

Le modèle de la Shell a été utilisé par Natarajan et Bracco de l'Université de Princeton pour la modélisation bidimensionnelle de l'autoinflammation dans les moteurs à allumage commandé [38]. Leur but était de s'intéresser aux phénomènes physiques contrôlant l'autoinflammation.

Les résultats de la modélisation montrent, entre autres, qu'une autoinflammation en 1 stade est suffisante pour reproduire un cliquetis intense. Par contre la modélisation d'un cliquetis léger nécessite une autoinflammation en deux stades avec flamme froide.

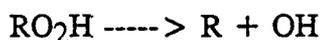
Pour améliorer leur modélisation les auteurs concluent qu'il est nécessaire de disposer d'une meilleure connaissance de la chimie des phénomènes, aussi bien à basse qu'à moyenne et haute température ainsi que de la structure des flammes turbulentes

### *I.2.2.3 Le modèle de Harwell - Cox et Cole (1985)*

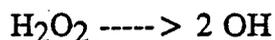
Les caractéristiques principales du modèle de la Shell ont été incorporées dans ce modèle. Le modèle thermique est toujours de type Semenov mais le mécanisme chimique a fait l'objet d'une description plus détaillée sur la base de nouvelles données cinétiques et mécanistiques concernant l'oxydation des hydrocarbures à basse température.

Le mécanisme chimique fait intervenir 10 espèces et 15 réactions généralisées [35]. La Figure 1.7 est une représentation schématisée de ce mécanisme. Les espèces généralisées Q et B du modèle de la Shell sont identifiées : B, l'agent de ramification dégénérée est un hydroperoxyde RO<sub>2</sub>H et Q, le composé intermédiaire un aldéhyde RCHO.

Le premier stade de l'autoinflammation est associé à l'étape de ramification dégénérée suivante :



Le mécanisme a mis en évidence le rôle du peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme promoteur du second stade de l'autoinflammation par la ramification dégénérée :



La Figure 1.8 montre une simulation d'une autoinflammation en deux stades obtenue en MCR. Cette simulation met en évidence des pics de RO<sub>2</sub>H et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avant le premier et le second stade de l'autoinflammation.

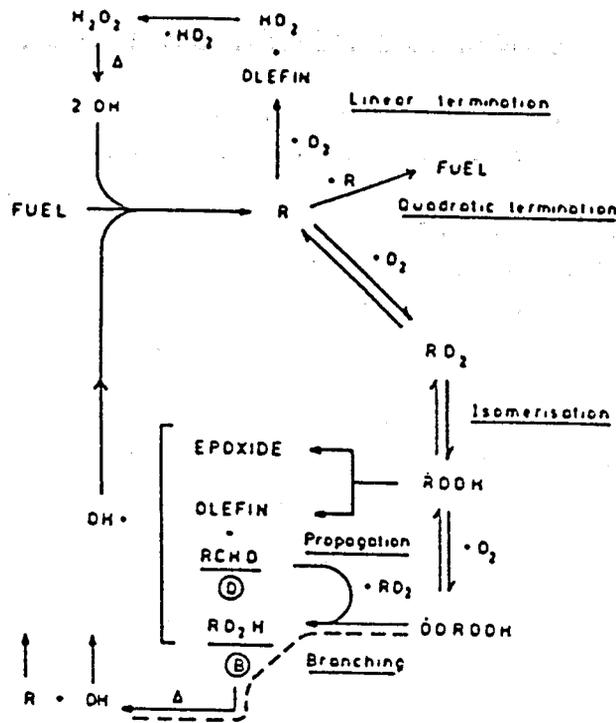


Figure I.7 - Schéma du mécanisme de Harwell [35]

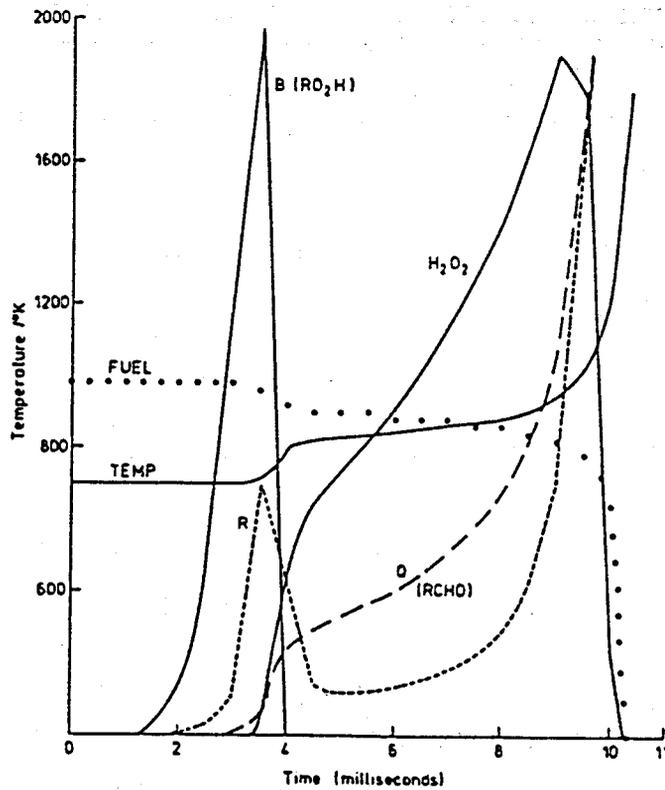


Figure I.8 - Simulation par le modèle de Harwell d'une autoinflammation en 2 stades en MCR [35]

### I.2.2.4 Le modèle du Massachusetts Institute of Technology (MIT) - Keck, Hu, Chun, Heywood (1987)

Keck et coll. ont élaboré leur modèle à partir des travaux de Benson [39]. Le mécanisme chimique est semblable dans ses grandes lignes à celui de Cox et Cole. Il contient dans sa dernière version 19 espèces et 19 réactions [41].

La Figure 1.9 présente le schéma des 10 principales réactions : l'omission des autres réactions a selon les auteurs peu d'influence sur les prédictions du modèle.

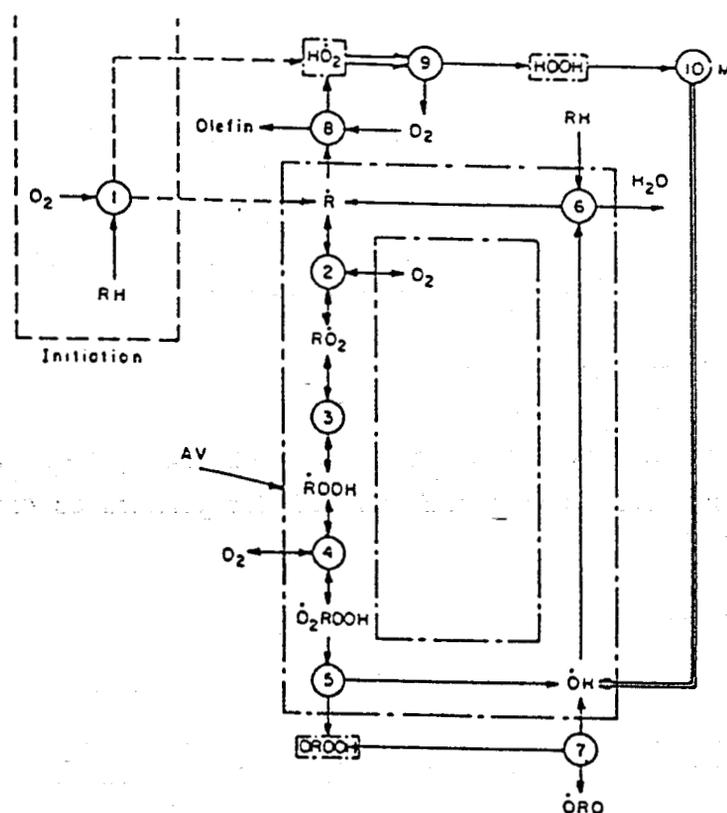


Figure 1.9 - Schéma des 10 principales réactions du mécanisme du MIT [40]

Par rapport au modèle de Cox et Cole, le modèle thermique a été amélioré. La libération de chaleur n'est plus considérée de manière globale mais est prise en compte au niveau de chaque réaction. En effet la description du modèle inclut les enthalpies de chaque réaction. Les valeurs de ces enthalpies ainsi que des constantes de vitesse et d'équilibre ont été tirées, soit des données disponibles dans la littérature, soit des estimations faites par Benson grâce à l'utilisation des théories de l'additivité des groupes et de l'état de transition [41].

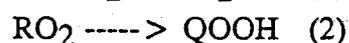
La seconde amélioration du modèle concerne la prise en compte de l'influence de la structure de l'hydrocarbure sur la tendance au cliquetis. Cette caractéristique est obtenue en modifiant la valeur de la constante d'équilibre  $K_3$  de la réaction (3). Cette réaction d'isomérisation du radical  $RO_2$  est en effet fortement

sensible à la structure de l'hydrocarbure. La valeur de  $K_3$  est ajustée suivant la nature de l'hydrocarbure pour obtenir la meilleure adéquation entre les résultats expérimentaux et simulés. Par ce moyen les auteurs ont obtenu des variations de  $K_3$  suivant la longueur et la ramification de la chaîne hydrocarbonée, en accord avec les estimations basées sur le nombre et la position des hydrogènes primaires et secondaires dans la molécule [40].

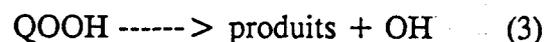
Le modèle a été utilisé avec succès pour simuler certains résultats expérimentaux obtenus en bombe sphérique à volume constant [40], en machine à compression rapide [40] et en moteur à allumage commandé mono-cylindre [41].

### I.2.3 Les mécanismes détaillés

Les modèles semi-globaux ayant conduit à des simulations intéressantes sous différents aspects, sont tous fondés sur un mécanisme de basse température où l'isomérisation, par transfert interne d'hydrogène, des radicaux alkylperoxy  $RO_2$  joue un rôle important. Ces radicaux résultent de l'addition d'une molécule d'oxygène sur un radical alkyle R selon le schéma :



Les réactions du radical QOOH, en particulier sa décomposition selon (3), peuvent donner des radicaux OH qui sont les porteurs de chaînes réactifs de l'oxydation :



Or, de tels schémas ne sont vraisemblablement importants qu'à basse température car, lorsque la température augmente l'équilibre (1) est déplacé vers la gauche comme l'ont souligné différents auteurs dont Benson [39]. En général la réversibilité devient prépondérante au-dessus de 750-800 K.

Il est certain que si la température des gaz frais atteint 1000 K, les mécanismes de basse température ne sont plus applicables, ce qui a conduit des auteurs à développer des mécanismes détaillés de haute température dans un premier temps.

Ces mécanismes détaillés sont constitués d'un ensemble de réactions élémentaires dont les données thermocinétiques sont tirées de la littérature ou estimées. Ils sont beaucoup plus coûteux en temps de calcul que les mécanismes semi-globaux puisqu'ils peuvent contenir jusqu'à dix fois plus d'espèces chimiques et cinquante fois plus de réactions. Mais de par leur mode d'élaboration ils peuvent être validés par des études expérimentales en comparant les profils expérimentaux et simulés des espèces. De plus, ils offrent la possibilité de traiter des mélanges d'hydrocarbures et l'ajout d'additifs. Ce sont donc, en principe, des outils de modélisation fondamentaux et prédictifs.

### *1.2.3.1 Les modèles de haute température du Lawrence Livermore Laboratory - Westbrook et Pitz*

Les mécanismes d'oxydation des hydrocarbures proposés par Westbrook et Pitz ont été construits par étapes. Les auteurs ont d'abord élaboré un mécanisme pour le monoxyde de carbone [42]. Puis ils ont étendu ce mécanisme à des molécules de plus en plus complexes : méthane [43], méthanol [44], acétylène [45], éthylène [46], propane [47], propène [47], n-butane [48], n-pentane [49], n-octane [50] et iso-octane [50].

Au fur et à mesure de leurs élaborations ces mécanismes étaient validés dans des conditions expérimentales très variées :

- tubes à choc
- réacteurs à écoulement turbulent
- réacteurs auto-agités
- conditions moteur
- flammes laminares

Ces mécanismes d'oxydation de haute température ( $T > 850$  K) sont basés sur l'arrachement d'un atome d'hydrogène à la molécule d'hydrocarbure avec formation de radicaux alkyles R, radicaux qui engendrent par pyrolyse des éthyléniques, des radicaux  $\text{CH}_3$  ou des atomes d'hydrogène. Tous les fragments hydrocarbonés de la molécule initiale sont progressivement convertis en  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$ , dont l'oxydation en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  dégage une importante quantité d'énergie thermique et constitue le stade final du processus d'oxydation.

Les atomes d'hydrogène sont responsables de la ramification de chaîne classique rencontrée dans les flammes :

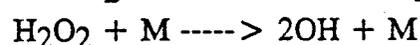


Cette réaction est en compétition avec la réaction :



qui devient prépondérante en dessous de 1100 K surtout si la pression est élevée.

A température intermédiaire (850-1000 K) un autre jeu de réactions intervient :



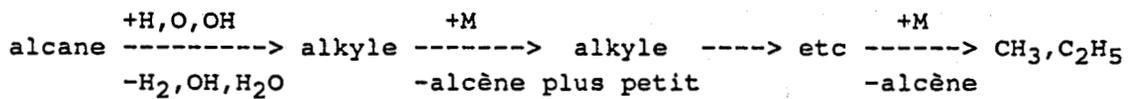
où la ramification intervient par la décomposition du peroxyde d'hydrogène.

La gamme de température, où la température est suffisamment haute pour dissocier  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mais encore trop basse pour que la réaction  $\text{H} + \text{O}_2 \text{ ----} > \text{O} + \text{OH}$

et la réaction de pyrolyse des radicaux R interviennent, s'étend de 850 à 1000 K, ce qui correspondrait à la zone où est observée en pratique l'autoinflammation dans les gaz frais.

### I.2.3.2 Les modèles de haute température de l'Université de Heidelberg - Warnatz [51]

Dans le cas des hydrocarbures légers (C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>) le mécanisme comporte une première étape d'arrachement d'un atome d'hydrogène à la molécule d'hydrocarbure avec formation de radicaux alkyles plus petits jusqu'à obtention de radicaux CH<sub>3</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> selon le schéma ci-dessous :



L'oxydation des radicaux alkyles formés par le processus précédent peut s'effectuer selon quatre types de réactions illustrées par la Figure I.10.

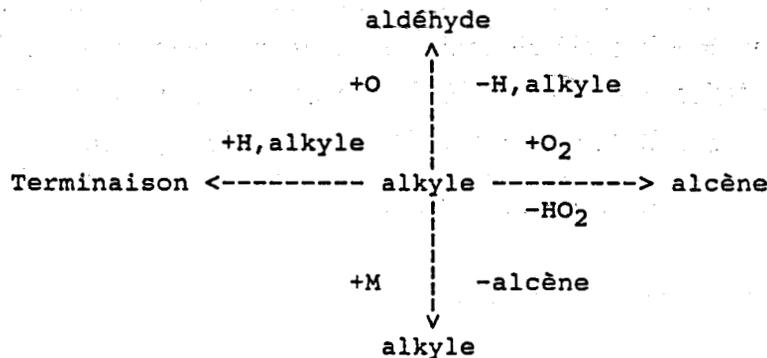


Figure I.10 - Schéma des réactions d'un radical alkyle [51]

Pour les hydrocarbures supérieurs (nombre de C > 5) le radical alkyle initial est décomposé directement en radical CH<sub>3</sub> et en propène C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Les étapes suivantes du mécanisme d'oxydation sont celles du mécanisme des hydrocarbures légers.

Le modèle complet est organisé en plusieurs sous-modèles :

- un sous-modèle pour la chimie de H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/CO
- un sous-modèle pour la chimie des hydrocarbures en C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub>
- un sous-modèle pour la chimie des hydrocarbures en C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>
- un sous-modèle pour la chimie des hydrocarbures supérieurs

Il a été appliqué à la simulation de structures de flammes laminaires de prémélange pour un certain nombre d'alcanes légers (méthane, éthane, propane et n-butane [52,53]) puis aux vitesses de propagation de flammes d'hydrocarbures supérieurs (pentane, hexane, heptane et octane [51]).

### *1.2.3.3 Les modèles de haute température développés à Orléans - Cathonnet et coll.*

Des modèles de haute température du même type ont également été développés par Cathonnet et coll. [54-60]. Ces modèles ont été élaborés par extension progressive des mécanismes de C<sub>1</sub> à C<sub>7</sub>. Ils ont été validés par confrontation avec des résultats expérimentaux obtenus en réacteurs autoagités entre 820 et 1100 K. Ils peuvent par ailleurs rendre compte des résultats d'autres auteurs notamment des délais d'autoinflammation du pentane à l'heptane mesurés par Burcat en tube à choc pour des températures comprises entre 900 et 1700 K et des pressions pouvant aller jusqu'à 15 bar.

### *1.2.3.4 Les modèles de seconde génération*

Les modèles détaillés décrits précédemment sont tout à fait inadaptés pour rendre compte des phénomènes dans un large domaine de température puisqu'ils négligent la chimie de basse température des radicaux RO<sub>2</sub>. Dans ces mécanismes l'aptitude au cliquetis est associée à la plus ou moins grande facilité d'obtention des atomes d'hydrogène à l'origine de la ramification par rapport aux radicaux CH<sub>3</sub> considérés comme inactifs.

La tendance actuelle est donc de tenir compte de l'ensemble des réactions de basse et haute température comme le prévoit les mécanismes détaillés de seconde génération.

Le nouveau mécanisme détaillé d'oxydation du n-butane, proposé par Westbrook en 1988, incorpore les réactions de formation et de consommation des radicaux butylperoxydes C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>. Ce mécanisme comporte 701 réactions élémentaires et 133 espèces. Il a été testé en réacteur statique à basse température (544-737 K) [61] et en conditions moteur [62]. L'analyse de sensibilité du mécanisme a mis en évidence l'importance des réactions du type R + O<sub>2</sub> ----> RO<sub>2</sub>, ainsi que des réactions d'isomérisation des radicaux RO<sub>2</sub> et des réactions entre le n-butane et les radicaux HO<sub>2</sub>.

Ce mécanisme de seconde génération a ensuite été étendu aux hydrocarbures en C<sub>5</sub> et C<sub>6</sub> [63] puis aux C<sub>7</sub> et C<sub>8</sub> [64].

En parallèle un effort important a été effectué pour développer les sous-mécanismes d'oxydation des alcènes à basse température, les alcènes étant des intermédiaires importants dans l'oxydation des hydrocarbures [65,67].

L'accent est mis également sur la simulation de mélanges d'hydrocarbures ce qui permet d'interpréter chimiquement l'influence de la structure de l'hydrocarbure sur la tendance au cliquetis [64,68].

L'introduction de la chimie de basse température, en particulier les réactions d'isomérisation des radicaux alkylperoxy, dans les mécanismes détaillés a provoqué une augmentation importante du nombre de réactions élémentaires et surtout du nombre d'espèces mises en jeu. Le nombre d'isomères augmentant avec la taille de l'hydrocarbure, le mécanisme d'oxydation des hydrocarbures se complique rapidement : pour un hydrocarbure comme le n-heptane le mécanisme comporte déjà 1000 réactions et 170 espèces [64,69].

Récemment Warnatz et Chevalier [70] ont mis au point des techniques de programmation permettant la génération automatique de mécanismes pour les grands hydrocarbures. Ces techniques ont permis d'élaborer un mécanisme d'oxydation du n-heptane comportant 2400 réactions et 620 espèces chimiques. Ce mécanisme reproduit avec un bon accord l'évolution en fonction de la température des délais d'autoinflammation mesurés en tube à choc d'un mélange stoechiométrique n-heptane/air.

Compte tenu du manque de données expérimentales concernant, les constantes de vitesse, les données thermochimiques ou de transport, des estimations de ces grandeurs sont nécessaires. Il est donc important que ces mécanismes soient validés dans des conditions expérimentales très variées de pression et de température afin d'acquies un caractère prédictif.

Les mécanismes détaillés et semi-globaux étant construits sur le même schéma réactionnel (*Figure 1.5*), il n'est pas étonnant que des travaux récents aient montré la complémentarité des deux approches. Westbrook et Keck [71,72] ont comparé les résultats donnés par leurs mécanismes respectifs sur l'isooctane et le n-pentane en condition moteur. La conclusion de leurs travaux de modélisation est que les deux mécanismes sont capables de reproduire les résultats expérimentaux avec un bon accord. Le modèle semi-global de Keck présente un très grand avantage au niveau temps de calcul (quelques secondes en temps U.C. pour traiter un cycle moteur contre 10 à 30 minutes pour le mécanisme détaillé sur un CRAY-XMP [72]) mais il nécessite une calibration préalable et des études plus approfondies.

## CONCLUSION

Le phénomène de cliquetis des moteurs à allumage commandé étant associé au processus d'autoinflammation il apparait indispensable de mieux connaître les mécanismes mis en jeu dans des conditions aussi voisines que possible des conditions moteur.

La machine à compression rapide fait partie des techniques expérimentales disponibles pour étudier les mécanismes d'oxydation conduisant à l'autoinflammation des hydrocarbures à haute pression. Son utilisation permet de déterminer les délais d'autoinflammation dans une zone de température couvrant les basses et moyennes températures (600 à 900 K). Couplée avec une technique d'échantillonnage elle peut permettre l'obtention des profils d'espèces formées durant l'oxydation de l'hydrocarbure et fournir des données indispensables à l'établissement et à la validation des mécanismes proposés.

Le chapitre suivant sera consacré à la description de la machine à compression rapide réalisée à Lille dans ce but.

## CHAPITRE I BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. C. GUIBET, Carburants et Moteurs, Tome 1, Edition Technip, 196-277 (1987)
- [2] J. WEISSMANN, Carburants et Combustibles pour Moteurs à Combustion Interne, Edition Technip, 224 (1970)
- [3] A. D. WALSH, " The Mode of Action of Anti-knocks in Low Temperature Oxidations", W. Jost, Gordon and Breach (1956)
- [4] H. HESSELBERG, et J. HOWARD, "Antiknock behavior of alkyl lead compounds", SAE Trans. 69, 5-16 (1961)
- [5] F. CORDERA, H. FOSTER, H. HENDERSON, et R. WOODRUFF, "TEL scavengers in fuel affect engine performance and durability", SAE Trans. 73, 576-608 (1965)
- [6] R.G.W. NORRISH, "Discussion", 7th Symp. (Int.) on Comb., The Combustion Institute, 203, (1958)
- [7] D.E. CHEANEY, D.A. DAVIES, A. DAVIS, D.E. HOARE, J. PROTHEROE, et A.D. WALSH, "Effects of surfaces on combustion of methane and mode of action of anti-knocks containing metals", 7th Symp. (Int.) on Comb., The Combustion Institute, 183-187 (1958)
- [8] K. L. ERHARD et R.G.W. NORRISH, "Studies of knock and antiknock by kinetic spectroscopy", Proc. Roy. Soc., A259, 297-303 (1960)
- [9] S.W. BENSON, "The mechanism of inhibition of knock by lead additives, a chain debranching reaction", J. Phys. Chem., 92, 1531-1533 (1988)
- [10] W.J. PITZ et C.K. WESTBROOK, "Chemical kinetics of high pressure oxidation of n-butane and its relation to engine knock", Comb. and Flame, 63, 113-133 (1986)
- [11] D. CLARK, Trans. Faraday Soc., 22, 338 (1926)
- [12] A. SOKOLIK et C. VOINOV, Tech. Phys. (URSS), 3, 803 (1936)
- [13] T. MALE, "Photographs at 500 000 frames per second of combustion and detonation in a reciprocating engine", 3th Symp. (Int.) on Comb., The Combustion Institute, 721-726 (1948)

- [14] C.D. MILLER, "Roles of detonation waves and autoignition in spark and ignition engine knock as shown by photographs taken at 40 000 and 200 000 frames per second", SAE Quart. Trans. 1, 98-143 (1947)
- [15] S. CURRY, "Effect of antiknocks on flame propagation in a spark ignition engine", 9<sup>th</sup> Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, 1506-1068 (1963)
- [16] R. MALY et G. ZIEGLER, "Thermal combustion modeling - theoretical and experimental investigation of the knocking process", SAE Paper 820759, (1982)
- [17] G.A. BALL, "Photographic studies of cool flames and knock in an engine", 5<sup>th</sup> Symp. (Int.) on Comb., The Combustion Institute, 366-372 (1954)
- [18] W.S. AFFLECK et A. FISH, "Knock : flame acceleration or spontaneous ignition ?", Comb. and Flame, 14, 49-60 (1970)
- [19] J. SMITH, R. GREEN, C.K. WESTBROOK et W. PITZ, "An experimental and modeling study of engine knock", 20<sup>th</sup> Symp. (Int.) on Comb., The Combustion Institute, 91-100 (1984)
- [20] W.S. AFFLECK et A. FISH, "Two-stage ignition under engine conditions parallels that at low pressures", 11<sup>th</sup> Symp. (Int.) on Comb., The Combustion Institute, 1003-1013 (1967)
- [21] A. FISH et coll., "The controlling role of cool flames in two-stage ignition", Comb. and Flame, 13, 39-49 (1969)
- [22] L.J. KIRSH et P. QUINN, "A fundamentally based model of knock in the gasoline engine", 16<sup>th</sup> Symp. (Int) on Comb., The Combustion Institute, 233-244 (1977)
- [23] T. HAYASHI, M. TAKI, S. KOJIMA et T. KONDO, "Photographic observation of knock with rapid compression and expansion machine", SAE Paper 841336, 5, 847-859 (1985)
- [24] S. ANTONIK et D. SCACHE, "Un phénomène méconnu : l'autoinflammation détonante", Entropie, 160, 21-28 (1991)
- [25] R.P. LUTCHT, R.E. TEETS, R.M. GREEN, R.E. PALMER et C.R. FERGUSSON, I, "Unburned gas temperatures in an internal combustion engine I : CARS temperature measurements", Comb. Science and Tech., 55, 41-61 (1987)
- [26] J.J. MARIE et M.J. COTTEREAU, "Single shot temperature measurements by CARS in an I.C. engine for normal and knocking conditions", SAE Paper 870458, (1987)

- [27] M.B. YOUNG, "Cyclic dispersion in the homogeneous - charge spark - ignition engine. A literature survey", SAE Paper 810020, (1981)
- [28] A.E. LUTZ, R.J. KEE, J.A. MILLER, H.A. DWYER et A. K.OPPENHEIM, "Dynamic effects of autoginition centers for hydrogen and C<sub>1,2</sub> - hydrocarbon fuels", 20th Symp. (Int.) on Comb., The Combustion Institute, 1683-1693 (1988)
- [29] G. KONIG, R.R. MALY, D. BRADLEY, A.K.C. LAU et C.G.W. SHEPPARD, "Role of exothermic centres on knock initiation and knock damage", SAE Paper 902136 (1990)
- [30] M.P. HALSTEAD, L.J. KIRSH, A.PROTHERO et C.P. QUINN, "A mathematical model for hydrocarbon autoignition at high pressures", Proc. Roy. Soc., A 346, 515-538 (1975)
- [31] L.J. KIRSH et C.P. QUINN "A fundamentally based model of knock in the gasoline engine", 6th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, 233-244 (1976)
- [32] M.P. HALSTEAD, L.J. KIRSH et C.P. QUINN, "The autoignition of hydrocarbon fuels at high temperatures and pressures - Fitting of a mathematical model", Comb. and Flame, 30, 45-60 (1977)
- [33] S.L. HIRST et L.J. KIRSH, "The application of 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, 193-229 (1980)
- [34] L.J. KIRSH et C.P. QUINN, "Progress towards a comprehensive model of hydrocarbon autoignition", J. Chim. Phys., 82, 459-473 (1985).
- [35] R.A. COX et J.A. COLE, "Chemical aspects of the autoignition of hydrocarbon -air mixtures", Comb. and Flame, 60, 109-123 (1985).
- [36] H. SHAPERTONS, H..C. GUPTA et W. LEE, "Preliminary attempts to simulate knocking in spark ignition engines with a two-dimensional model", Int. Symp. on "Knocking of combustion engines", Wolfsburg, (1981)
- [37] H. SHAPERTONS et W. LEE, "Multidimensional modelling of knocking combustion in SI engines", SAE Paper 850502, (1985)
- [38] B. NATARAJAN et F.V. BRACCO, "On multidimensional modeling of auto-ignition in spark-ignition engines", Comb. and Flame, 57, 179-187 (1984)

- [39] S.W. BENSON, "The kinetics and thermochemistry of chemical oxidation with application to combustion and flames", *Prog. Energy Comb. Science*, 7, 125-134 (1981)
- [40] J.C. KECK et H. HU, "Explosions of adiabatically compressed gases in a constant volume bomb", 21th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, 521-529 (1986)  
H. HU et J.C. KECK, "Autoignition of adiabatically compressed combustible gas mixtures", SAE Paper 872110, (1987)
- [41] K.M. CHUN, J.B. HEYWOOD et J.C. KECK, "Prediction of knock occurrence in a spark-ignition engine", 22th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, 455-463 (1988)
- [42] C.K. WESTBROOK, J. CREIGHTON, C. LUND et K.L. DRYER, "A numerical model of chemical kinetics in a turbulent flow reactor", *J. Phys. Chem.*, 81, 2542-2554 (1977)
- [43] C.K WESTBROOK, *Comb. Science and Tech.*, 20, 5 (1979)
- [44] C.K. WESTBROOK et F.L. DRYER, "A comprehensive mechanism for methanol oxidation", *Comb. Science and Tech.*, 20, 125-140 (1979)
- [45] J.A. MILLER, R.E. MITCHELL, M.D. SMOOKE et R.J. KEE, "Toward a comprehensive chemical kinetic mechanism for the oxidation of acetylene : comparison of model predictions with results from flame and shock tube experiments", 19th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute , 181-196 (1982)
- [46] C.K. WESTBROOK, F.L. DRYER et K.P. SCHUG, "A comprehensive mechanism for the pyrolysis and oxidation of ethylene", 19th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, 153-166 (1982)
- [47] C.K. WESTBROOK et W.J. PITZ, "A comprehensive chemical kinetic reaction mechanism for oxidation and pyrolysis of propane and propene", *Comb. Science and Tech.*, 37, 117-152 (1984)
- [48] W.J. PITZ, C.K. WESTBROOK, W.M. PROSCIA et F.L. DRYER, "A comprehensive chemical kinetic reaction mechanism for the oxidation of n-butane", 20th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, 831-843 (1984)
- [49] C.K. WESTBROOK, W.J. PITZ, M.N. THORNTON et P.C. MALTE, "A kinetic modeling study of n-pentane oxidation in a well-stirred reactor", *Comb. and Flame*, 72, 45-62 (1988)
- [50] E.I. AXELSSON, K. BREZINSKY, F.L. DRYER, W.J. PITZ et C.K WESTBROOK, "Chemical kinetic modeling of the oxidation of large alkane fuels :

n-octane and iso-octane", 21th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, 783-793 (1986)

[51] J. WARNATZ, "Chemistry of high temperature combustion of alkanes up to octane", 20th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, 845-856 (1984)

[52] J. WARNATZ, "Concentration-, pressure-, and temperature-dependance of the flame velocity in hydrogen-oxygen-nitrogen mixtures", Comb. Science and Tech., 26, 203-213 (1981)

[53] J. WARNATZ, "The mechanism of high temperature combustion of propane and butane", Comb. Science and Tech., 34, 177-200 (1983)

[54] P. DAGAUT, M. CATHONNET, J.C. BOETTNER et F. GAILLARD, "Kinetic modeling of ethylene oxidation", Comb. and Flame, 71, 295-312 (1988)

[55] P. DAGAUT, M. CATHONNET et J.C. BOETTNER, "Experimental study and kinetic modeling of propene oxidation in a jet-stirred flow reactor", J. Phys. Chem., 92, 661 (1988)

[56] P. DAGAUT, M. CATHONNET et J.C. BOETTNER, et F. GAILLARD, "Kinetic modeling of propane oxidation", Comb. Science and Tech., 23, 56 (1987)

[57] A. CHAKIR, M. CATHONNET, J.C. BOETTNER et F. GAILLARD, "Kinetic study of 1-butene oxidation in a jet-stirred flow reactor", 22th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 873 (1988)

[58] A. CHAKIR, M. CATHONNET, J.C. BOETTNER et F. GAILLARD, Comb. Science and Tech., "Kinetic study of n-butane oxidation", 65, 207 (1989)

[59] A. CHAKIR, M. CATHONNET, J.C. BOETTNER et F. GAILLARD, "Kinetic modeling of n-butane oxidation using detailed mechanisms", J. Chim. Phys., 87, 1143-1157 (1990)

[60] M. CATHONNET et coll., Rapports internes du GSM

[61] W.J. PITZ, R.D. WILK, C.K. WESTBROOK et N.P. CERNANSKY, "The oxidation of n-butane at low and intermediate temperatures : an experimental and modeling study", presented at the Western States Section / The Combustion Institute, Salt Lake City, Utah, Paper WSSCI 88-51, March (1988)

[62] W.J. PITZ, W.R. LEPPARD et C.K. WESTBROOK, "Autoignition chemistry of n-butane in a motored engine : a comparison of experimental and modeling results", presented at the SAE Fuels and Lubricants Meeting, Portland, October (1988)

- [63] C.K. WESTBROOK et W.J. PITZ, "Reaction mechanisms of pyrolysis and oxidation of hydrocarbon fuels of intermediate size over extended temperature ranges", Swansea, (1988)
- [64] C.K. WESTBROOK, J. WARNATZ et W.J. PITZ, "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", 22th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, 893-901 (1988)
- [65] R.D. WILK, W.J. PITZ, C.K. WESTBROOK et N.P. CERNANSKY, "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)
- [66] R.D. WILK, N.P. CERNANSKY, W.J. PITZ et C.K. WESTBROOK, "Propene oxidation at low and intermediate temperatures : a detailed chemical kinetic model", *Comb. and Flame*, 77, 145-170 (1989)
- [67] R.D. WILK et N.P. CERNANSKY, "The role of olefins in the autoignition chemistry of paraffinic hydrocarbons", Fall Meeting of the Eastern Section of The Combustion Institute, Albany, NW (1989)
- [68] R.D. WILK, R.M. GREEN, W.J. PITZ, C.K. WESTBROOK, S. ADDAGARLA, D.L. MILLER et N.P. CERNANSKY, "An experimental on kinetic modeling study of the combustion of n-butane and isobutane in an internal combustion engine", SAE Paper 900028, (1990)
- [69] C. CHEVALIER, P. LOVESSARD, U.C. MULLER et J. WARNATZ, "A detailed low temperature reaction mechanism of n-heptane auto-ignition", Proc. 2nd Int. Symp. on Diagnostics and Modeling of Combustion in Reciprocating Engines, The Japan Society of Mechanical Engineers, Tokyo (1990)
- [70] C. CHEVALIER, J. WARNATZ et H. MELENK, "Automatic generation of reaction mechanisms for the description of the oxidation of higher hydrocarbons", *J. Phys. Chem.*, 94, 1362-1367 (1990)
- [71] J.S. COWART, J.C. KECK, J.B. HEYWOOD, C.K. WESTBROOK et W.J. PITZ, "Comparison of engine knock predictions using a fully-detailed and a reduced chemical kinetic mechanism", Western States Section Meeting of The Combustion Institute, October (1989)
- [72] J.S. COWART, J.C. KECK, K.B. HEWOOD, C.K. WESTBROOK et W.J. PITZ, "Engine knock predictions using a fully-detailed and a reduced chemical kinetic mechanism", 23th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, (1990)

**CHAPITRE II**

**DESCRIPTION DE LA MACHINE  
A COMPRESSION RAPIDE DE LILLE**

# DESCRIPTION DE LA MACHINE A COMPRESSION RAPIDE DE LILLE

## II.1 LES DIFFERENTS TYPES DE MCR

Le principe général d'une MCR est de comprimer très rapidement de manière quasi adiabatique, le mélange gazeux autoinflammable à étudier, ce qui l'amène dans les conditions de pression et de température voulues en un temps très court. On peut ensuite suivre l'évolution du mélange entre 1 et 100 ms. La limite inférieure de l'échelle de temps est imposée par le fait que la fraction finale du temps de compression, pendant laquelle la température a atteint une valeur élevée, reste négligeable. La limite supérieure est conditionnée par les échanges de chaleur entre le mélange et les parois qui deviennent importants au delà d'une certaine valeur de la durée du séjour des gaz dans la chambre.

Pour fournir des résultats expérimentaux valables une MCR doit satisfaire aux impératifs suivants [1] :

- la durée de compression doit être très faible vis-à-vis de la durée des réactions à étudier. Plus précisément, la phase durant laquelle l'augmentation de température et de pression est la plus importante, doit être très courte car c'est durant cette phase que des réactions préliminaires peuvent éventuellement se développer.
- cette condition impose un arrêt brutal du piston compresseur en fin de compression qui doit être maintenu dans cette position pour éviter tout phénomène de rebond.
- Il faut réaliser une étanchéité parfaite entre le cylindre et le piston compresseur. Cette étanchéité ne peut pas être obtenue par le système classique des segments employés dans les moteurs, ceci pour deux raisons :

1) si on peut considérer que le système du piston muni de segments est satisfaisant en dynamique (c'est-à-dire pendant le temps de la compression), il présente par contre de graves fuites en statique (c'est-à-dire quand le piston est arrêté).

2) Ce système requiert un graissage relativement important et différents expérimentateurs ont signalé les perturbations apportées par le lubrifiant sur les résultats des essais.

- Il faut limiter les échanges thermiques entre le gaz et les parois de la chambre de combustion. Ces échanges se font par l'intermédiaire de la couche limite à la paroi alors que l'augmentation de température lors de la compression s'effectue dans le volume. Il faut donc diminuer le plus possible le rapport surface sur volume pour avoir le minimum de pertes de chaleur.

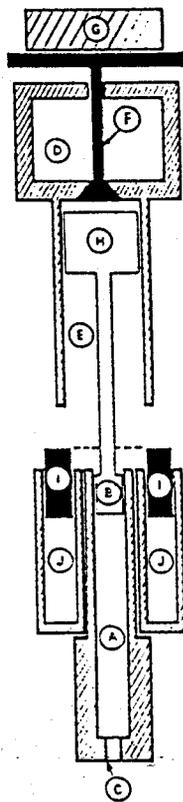


Figure II.1 - Schéma de la MCR de l'IFP [3]

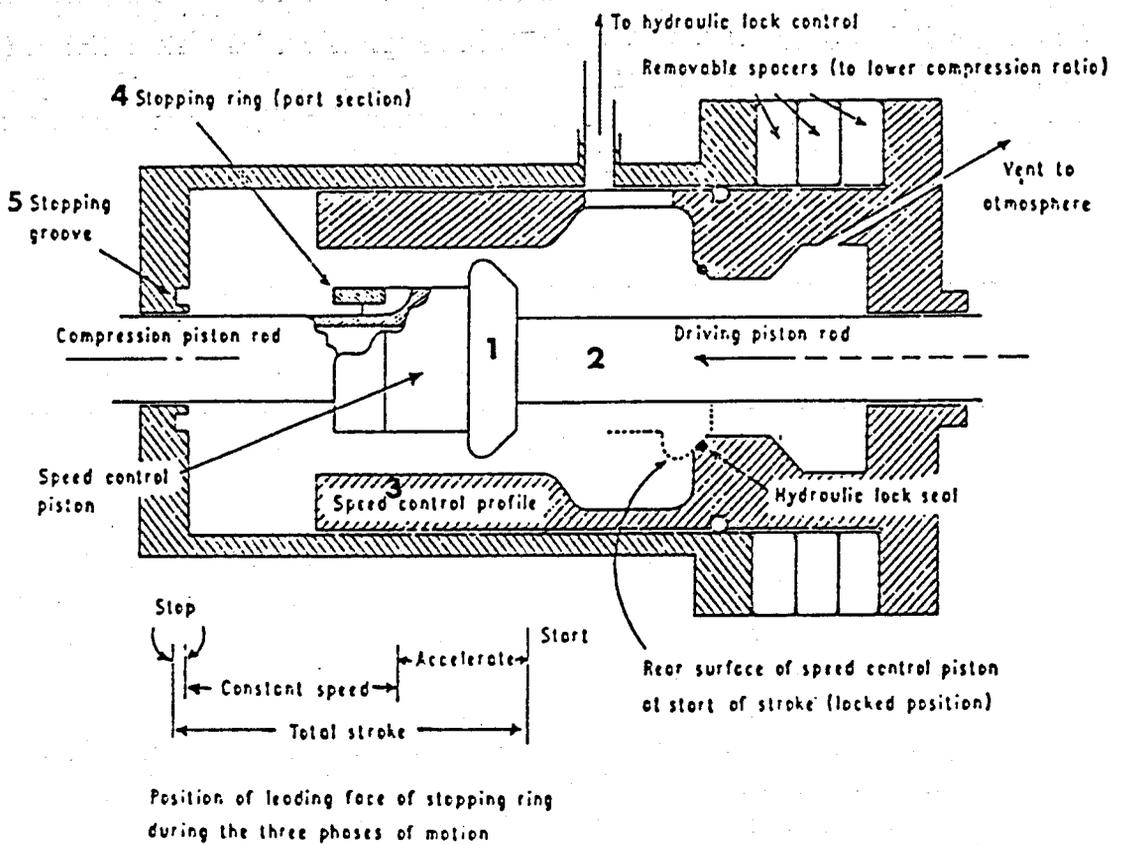


Figure II.2 - Schéma de la chambre hydraulique des MCR de la Shell et de Leeds [4]

- des contraintes "d'encombrement" viennent s'ajouter aux contraintes géométriques liées aux échanges thermiques. En effet pour étudier l'évolution de la masse gazeuse après compression, il faut pouvoir implanter sur la chambre d'étude, différents capteurs, des hublots de visualisation, un accès éventuel pour le prélèvement des gaz et une vanne pour introduire et évacuer le mélange gazeux. Ces contraintes "d'encombrement" conditionnent le choix du diamètre et de la hauteur de la chambre après compression.

- le taux de compression (rapport du volume initial  $V_i$  sur le volume final  $V_f$ ) de la MCR doit par ailleurs être adapté aux gammes de pression  $P_f$  et de température  $T_f$  finales que l'on désire couvrir.

Depuis 1906, date de la construction de la première MCR par FALK [2], la conception des machines a évolué. Nous nous contenterons de décrire brièvement trois machines de conceptions différentes.

### II.1.1 La machine de l'IFP [3]

Dans ce type de machine (*Figure II.1*) le mélange à étudier est enfermé dans la chambre de combustion (A) et comprimé par le piston (B). La pression est mesurée par un capteur piézo-électrique (C). La compression est déclenchée par la libération d'un gaz sous pression, contenu dans le réservoir (D), sur le piston supérieur (H). Cette libération est obtenue en ouvrant la vanne (F) qui était tenue fermée par l'électro-aimant (G). A la fin de la compression, les pistons (H) et (B) sont immobilisés par échange d'énergie de translation à l'instant où la partie inférieure du piston (H) bute contre la masse annulaire (I). Cette dernière est décélérée indépendamment dans le cylindre annulaire (J).

### II.1.2 Les machines de la Shell et de Leeds [4,5]

Ces deux machines ont le même système de compression et de freinage (*Figure II.2*). La force motrice est constituée par de l'air comprimé contenu dans un réservoir. Le système de freinage est une chambre hydraulique qui présente trois fonctions distinctes.

La première est de maintenir le piston en position avant le départ de la compression. Cette fonction est réalisée en admettant une contre-pression d'huile sur la face arrière du piston (1) contrôlant la vitesse. La compression est déclenchée en évacuant une partie de l'huile contenue dans la chambre hydraulique par l'intermédiaire d'une valve commandée par un électro-aimant.

La deuxième fonction de la chambre hydraulique, qui consiste à contrôler la vitesse du piston, entre en jeu lorsque le piston-moteur (2) commence à se déplacer. Cette fonction est réalisée grâce au profil intérieur de la chambre (3). Dans la première partie de la course l'espace entre le piston et le profil est important ; la pression différentielle le long du piston est donc faible, il en résulte une accélération

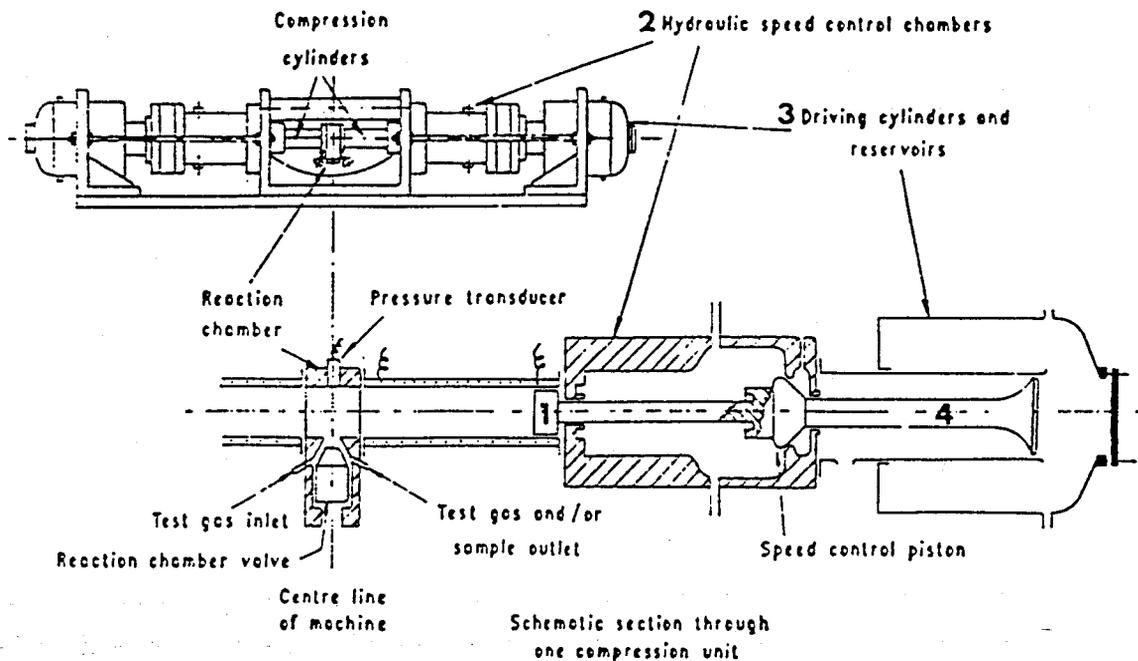


Figure II.3 - Schéma de la MCR de la Shell [4]

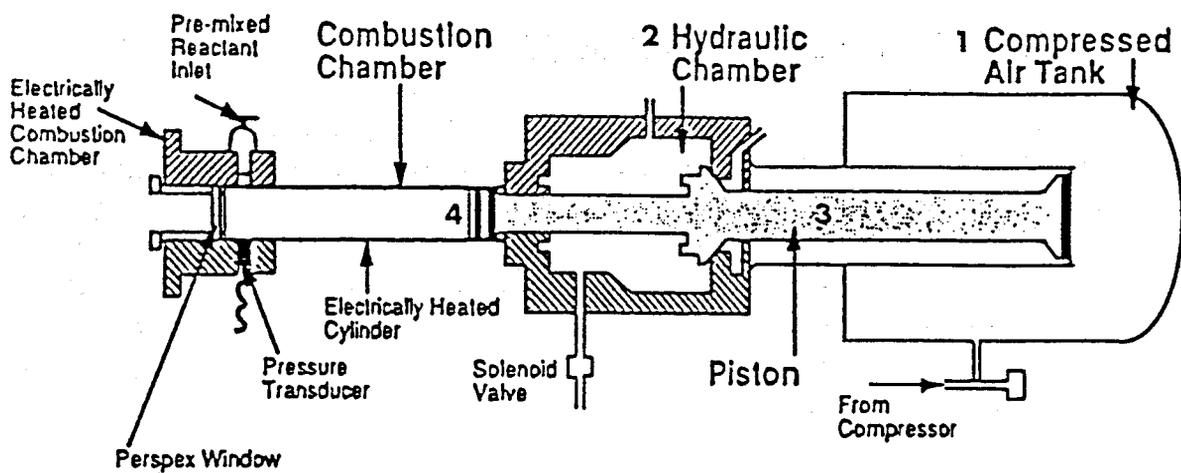


Figure II.4 - Schéma de la MCR de Leeds [5]

du mouvement du piston. Ensuite le piston traverse une section où l'espace est réduit, ce qui provoque une augmentation de la pression hydraulique et en conséquence un déplacement à vitesse constante.

La troisième fonction de la chambre est le freinage du piston en fin de course. Ceci est réalisé par la pression générée dans l'huile lors de l'entrée de la bague d'arrêt (4) dans la cannelure (5). Le jeu entre la bague et la cannelure, qui a été calculé précisément, permet une évacuation progressive de l'huile comprimée ce qui produit une décélération uniforme jusqu'à l'arrêt total du piston.

La machine de la Shell (*Figure II.3*) est constituée de deux unités comprenant chacune un piston-compresseur (1), une chambre hydraulique (2), un réservoir d'air comprimé (3) et un piston-moteur (4).

La conception à deux pistons opposés permet de diminuer de moitié la longueur de chaque piston par rapport à une machine à un seul piston. Ceci réduit les difficultés d'usinage et d'alignement. De plus, cette configuration équilibre les forces mécaniques mises en jeu, ce qui est très utile compte tenu de leur importance.

La machine de LEEDS (*Figure II.4*) est construite sur le même principe que celle de la SHELL mais elle ne comporte qu'un seul piston. On retrouve donc les mêmes éléments : le réservoir d'air comprimé (1), la chambre hydraulique (2), le piston-moteur (3) et le piston-compresseur(4).

Ces deux machines sont équipées d'un capteur de pression, d'un système d'échantillonnage des gaz et de hublots en quartz.

### II.1.3 La machine de Poitiers [6]

La conception de cette machine (*Figure II.5*) diffère des précédentes puisque le piston-moteur et le piston-compresseur sont à angle droit. Cette conception originale permet le découplage des mouvements des deux pistons. Ce découplage est obtenu par une came de pente  $25^\circ$  et de levée 50 mm. L'intérêt de cette configuration est de déconnecter les freinages du piston-moteur et du piston-compresseur. Le profil de la came impose une immobilisation durable et instantanée du piston-compresseur tandis que le piston-moteur est freiné par un amortisseur hydraulique.

Cette machine comporte trois éléments principaux : le cylindre moteur (1), le chariot-came (2) et le piston-compresseur (3).

Le cylindre-moteur (ou canon à air) est une chambre annulaire contenant de l'air comprimé, dans laquelle coulisse le piston-moteur (4). Ce cylindre fonctionne comme un distributeur pneumatique à tiroir. En position initiale le piston masque les lumières d'admission. Un vérin d'amorçage (5) déplace le piston de quelques millimètres ce qui découvre les lumières et permet à l'air comprimé d'agir sur le

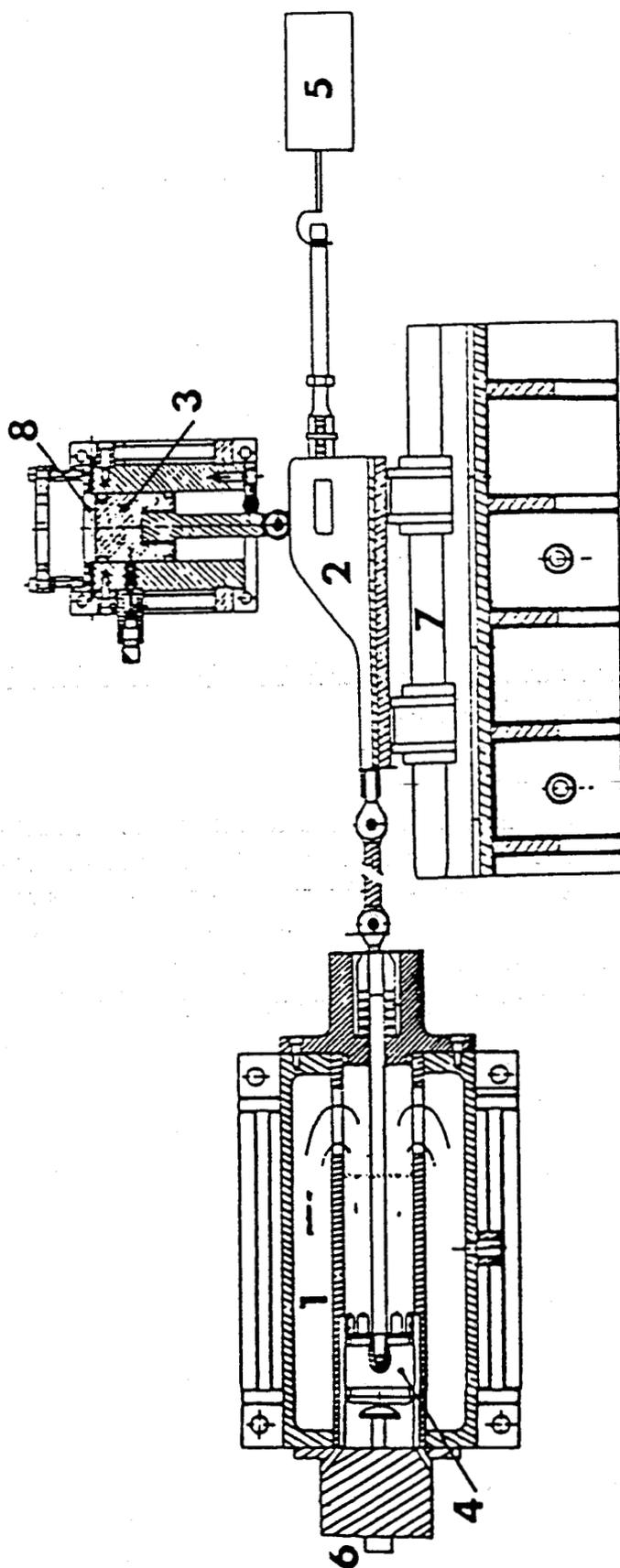


Figure II.5 - Schéma de la MCR de Poitiers [6]

piston. En fin de course le piston-moteur est freiné par un amortisseur hydraulique (6).

Le chariot came est constitué d'une came montée sur trois douilles à bille coulissant sur deux colonnes parallèles (7).

Le piston-compresseur réalise la compression du mélange introduit dans la chambre de combustion (8). Le contact entre la tige du piston et la came est assuré par un galet. La chambre de combustion est munie d'un capteur de pression piézo-électrique, d'une bougie d'allumage, d'un thermocouple pour mesurer la température initiale des gaz et d'un hublot en silice positionné perpendiculairement à l'axe de la chambre.

Les caractéristiques mécaniques de cette machine sont les suivantes :

- hauteur de la chambre  $h$  au point mort haut (PMH) : 10,5 mm
- diamètre de la chambre  $D$  : 60 mm
- course  $l$  : 50 mm
- taux de compression  $\rho$  : 5,76
- diamètre du piston-moteur  $D_c$  : 60 mm

## II.2 CONCEPTION ET REALISATION DE LA MACHINE DE LILLE . PROTOTYPE

Le principe de base retenu pour la conception de la MCR de Lille a été celui de la machine de Poitiers. Toutefois, il faut souligner que les objectifs initiaux étaient différents à Lille et à Poitiers. A Poitiers, il s'agissait d'étudier la propagation de la flamme dans un mélange porté à haute température et haute pression par une compression rapide (le mélange était donc enflammé artificiellement par une bougie d'allumage). A Lille, le but était d'étudier l'autoinflammation spontanée du mélange, ce qui a entraîné de profondes modifications dans la conception de l'ensemble.

Le travail nécessaire à l'élaboration du prototype a été réalisé entre 86 et 88 en associant des élèves ingénieurs de l'EUDIL dans le cadre de projets de fin d'études ou de DEA de mécanique [7-10].

### II.2.1 Dimensionnement de la machine

Les lois classiques d'une transformation adiabatique relient les différents paramètres initiaux et finals du système :

$$P_f = P_i (V_i / V_f)^\gamma \quad T_f = T_i (V_i / V_f)^{\gamma-1}$$

où  $\gamma$  est le rapport des capacités calorifiques à pression et à volume constant des gaz comprimés.

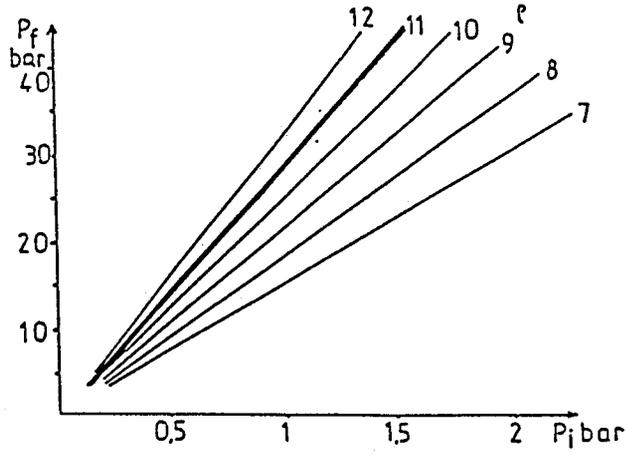


Figure II.6 - Abaque donnant  $P_f$  en fonction de  $P_i$  et de  $\rho$

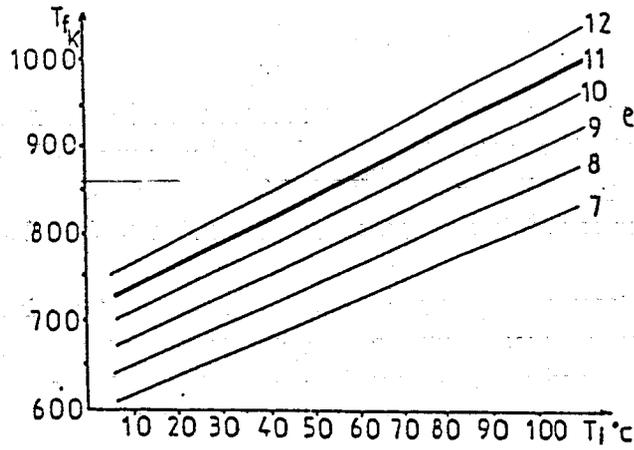


Figure II.7 - Abaque donnant  $T_f$  en fonction de  $T_i$  et de  $\rho$

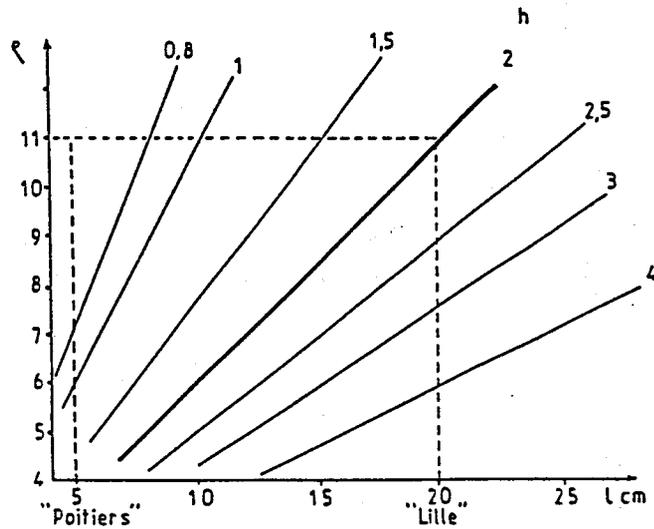
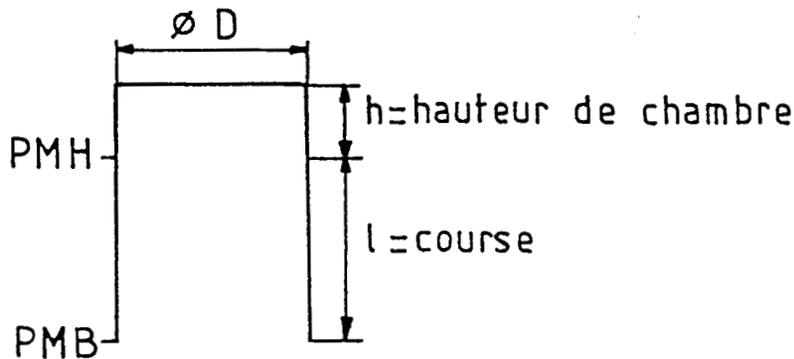


Figure II.8 - Abaque donnant  $\rho$  en fonction de  $l$  et de  $h$

Les caractéristiques géométriques de la chambre de combustion (voir figure ci-dessous)



conduisent à l'expression suivante du taux de compression

$$\rho = V_i / V_f = 1 + l / h$$

Les abréviations PMH et PMB représentent le point mort haut et le point mort bas par analogie avec la terminologie employée par les motoristes.

Les Figures II.6, II.7, et II.8, sont des abaques reliant les différentes grandeurs dans le cas où le gaz comprimé est de l'azote ( $\gamma = 1,4$ )

Compte tenu des gammes de pression et de température souhaitées, des nécessités d'instrumenter (hublots optiques, capteur de pression, vanne d'introduction et système d'échantillonnage) et de réduire le rapport S/V de la chambre, le choix des paramètres suivants a été arrêté :

- taux de compression théorique :  $\rho = 11$
- hauteur de la chambre :  $h = 20 \text{ mm}$
- diamètre de la chambre :  $D = 50 \text{ mm}$
- course du piston :  $l = 200 \text{ mm}$

### II.2.2 Schéma de principe

Le schéma de principe du prototype de la MCR de Lille est représenté sur la Figure II.9. Cette machine comporte trois éléments principaux : le cylindre-moteur, le chariot-came et le piston-compresseur.

- le cylindre-moteur (ou canon à air) (1) est constitué de deux cylindres : l'un extérieur, sert de réservoir haute pression (10 bars maximum), l'autre intérieur permet le guidage du piston-moteur (2) de diamètre 125 mm ; sur le fond arrière du cylindre moteur est vissé un amortisseur (3). Le volume est d'environ 35 litres.

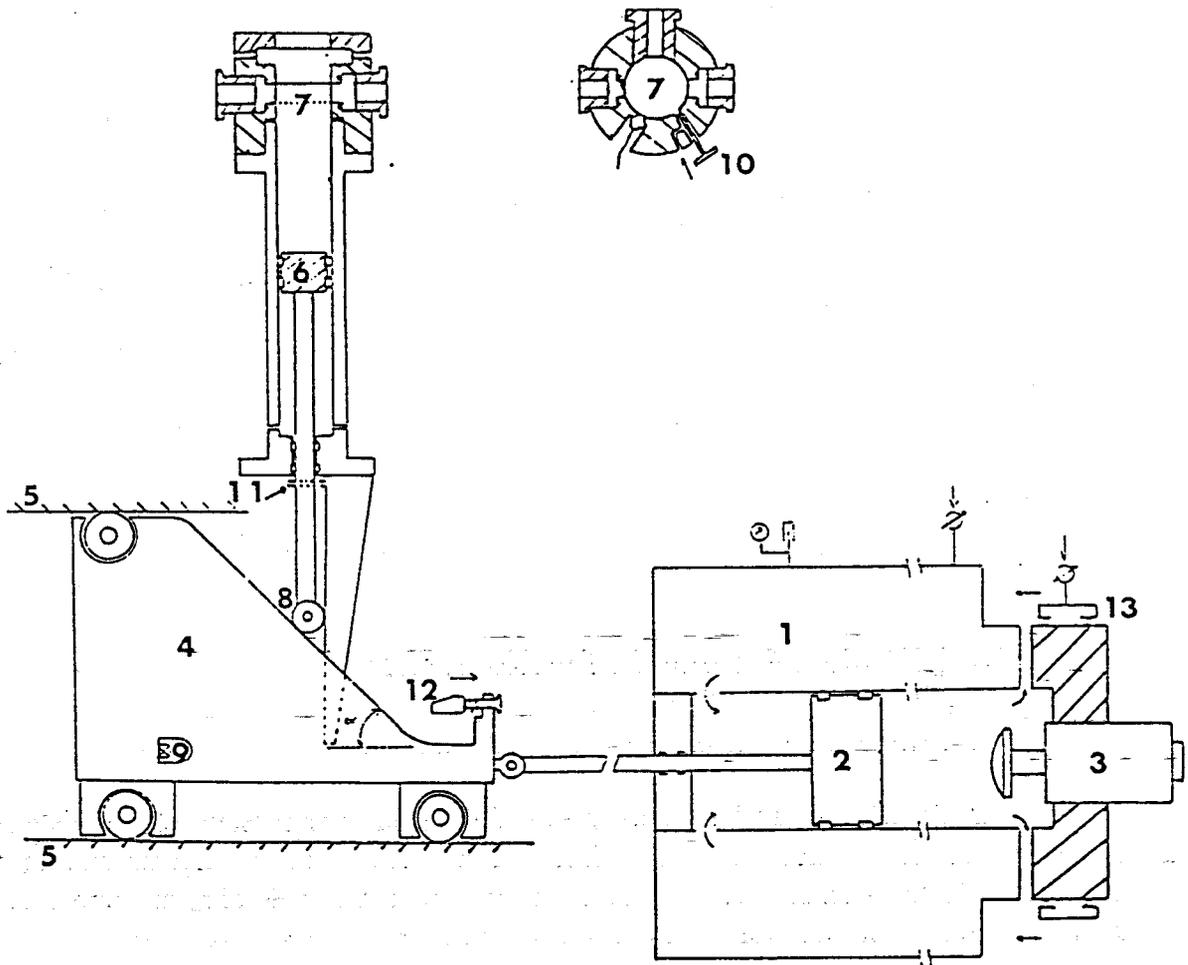


Figure II.9 - Schéma de principe du prototype de la MCR de Lille

- 1 : cylindre-moteur (ou canon à air)
- 2 : piston-moteur
- 3 : amortisseur
- 4 : came
- 5 : glissières
- 6 : piston-compresseur
- 7 : chambre d'étude
- 8 : galet
- 9 : doigt de verrouillage de la came
- 10 : vanne d'introduction/évacuation
- 11 : butée
- 12 : doigt de retenue du piston-compresseur
- 13 : bague mobile

- le chariot est constitué d'une came (4) qui se déplace entre deux glissières (5) grâce à trois galets permettant une translation de la came dans un plan horizontal.
- le piston-compresseur (ou piston-chambre) (6) réalise la compression du mélange gazeux introduit dans la chambre d'étude (7). A l'extrémité arrière de la tige de ce piston est fixé un galet (8) qui roule sur le profil de la came.

Le principe de fonctionnement de la MCR est le suivant. On admet de l'air comprimé dans le canon à air à une pression déterminée. Pendant ce temps la came est maintenue immobile par l'intermédiaire d'un doigt (9) solidaire d'un vérin pneumatique double effet. Ce doigt est positionné dans un orifice situé dans la partie inférieure de la came. Parallèlement on introduit le mélange gazeux à l'intérieur de la chambre par l'intermédiaire de la vanne d'introduction/évacuation (10).

Le déclenchement de la MCR s'opère en commandant l'abaissement du doigt (9). Sous l'effet de la pression le piston-moteur se déplace alors vers la droite entraînant à sa suite le chariot-came. Il s'ensuit une compression du mélange par le piston-compresseur. En fin de compression (PMH) le piston-compresseur est immobilisé par une butée (11) et la partie horizontale du profil de la came. Le freinage du piston-moteur est réalisé indépendamment par l'amortisseur (3).

## II.2.3 Etude théorique du fonctionnement

### II.2.3.1 Les équations du mouvement

Afin de déterminer les mouvements du piston-compresseur et du piston-moteur nous allons appliquer le principe fondamental de la dynamique aux ensembles "piston-compresseur + galet" et "piston -moteur + chariot-came". La *Figure II.10* met en évidence les forces qui s'appliquent sur ces deux ensembles.

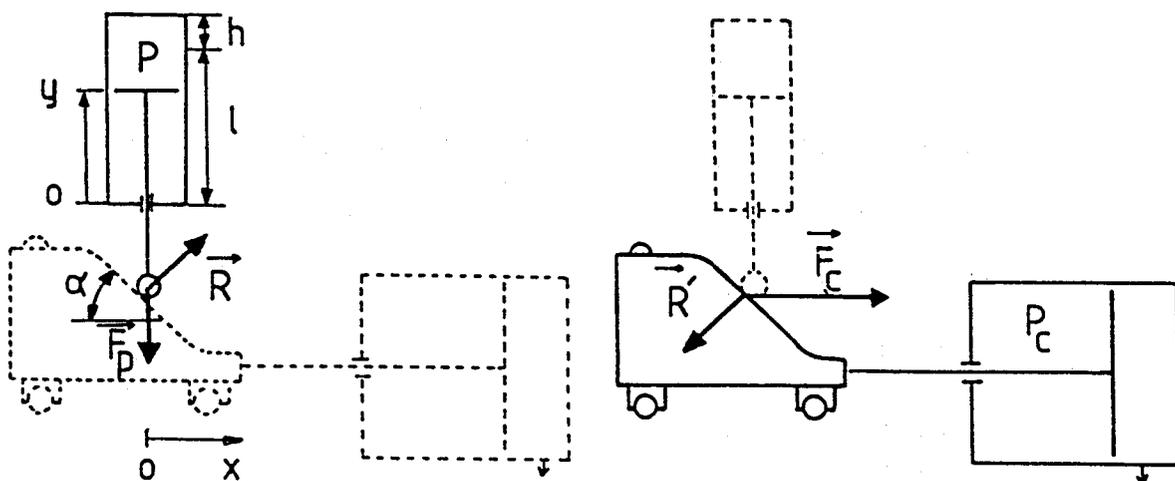


Figure II.10 - Schéma des forces

Nous adoptons les notations suivantes :

$\alpha$  : angle entre l'horizontale et le profil de la came

$M$  : masse de l'ensemble "piston-moteur + chariot-came"

$m$  : masse de l'ensemble "piston-compresseur + galet"

$R$  : réaction de la came sur le galet

$R' = -R$

$F_p$  : force exercée par la pression  $P$  régnant dans la chambre

$F_c$  : force exercée par la pression  $P_c$  régnant dans le canon à air

En projection sur l'axe  $Ox$ , la relation fondamentale de la dynamique appliquée à l'ensemble "piston-moteur + chariot-came" donne :

$$M\gamma_x = F_c - R \sin \alpha \quad (1)$$

En projection sur l'axe  $Oy$ , la relation fondamentale de la dynamique appliquée à l'ensemble "piston-compresseur + galet" donne :

$$m\gamma_y = R \cos \alpha - F_p \quad (2)$$

Les déplacements des deux ensembles sont liés par la relation  $y = x \operatorname{tg} \alpha$ . Nous en déduisons facilement :

$$v_y = v_x \operatorname{tg} \alpha \quad \text{et} \quad \gamma_y = \gamma_x \operatorname{tg} \alpha \quad (3)$$

En utilisant (1), (2) et (3) on obtient l'expression de  $R$  :

$$R = \frac{F_c m \operatorname{tg} \alpha + F_p M}{M \cos \alpha + m \sin \alpha \operatorname{tg} \alpha} \quad (4)$$

En reportant cette expression dans (1) et (2) on aboutit à :

$$M\gamma_x = \frac{M}{M + m \operatorname{tg}^2 \alpha} (F_c - F_p \operatorname{tg} \alpha) \quad (5)$$

$$m\gamma_y = \frac{m \operatorname{tg} \alpha}{M + m \operatorname{tg}^2 \alpha} (F_c - F_p \operatorname{tg} \alpha) \quad (6)$$

$F_c$  et  $F_p$  peuvent s'exprimer en fonction de paramètres connus. Lors du fonctionnement de la machine nous considérerons qu'il y a compression adiabatique

dans la chambre et détente adiabatique dans le compartiment avant du canon à air. La pression à un instant  $t$  est donc donnée par la relation suivante :

$$P = P_i (V_i / V)^\gamma \quad (7)$$

où  $V$  est le volume à un instant  $t$ ,  $P_i$  et  $V_i$  la pression et le volume initial et  $\gamma = C_p / C_v$

ce qui conduit d'après [7] à :

$$F_p = P \pi \frac{D^2}{4} = P_i \left( \frac{h+1}{h+1-y} \right)^\gamma \pi \frac{D^2}{4} \quad (8)$$

$$F_c = P_c \pi \frac{D'_c{}^2}{4} = P_{ic} \left( \frac{h_c}{h_c+x} \right)^{\gamma_c} \pi \frac{D'_c{}^2}{4} \quad (9)$$

où  $D'_c$  représente le diamètre utile du piston du canon à air

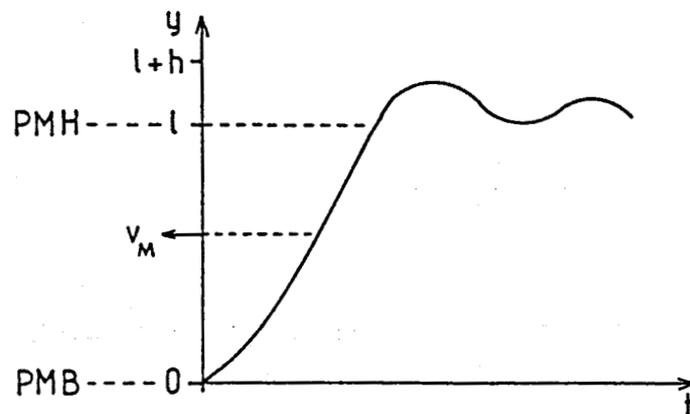
$P_{ic}$  la pression initiale dans le canon

$h_c$  la longueur théorique correspondant à un cylindre dont le diamètre est celui du piston du canon et le volume 35 litres.

$\gamma_c$  le  $\gamma$  du gaz contenu dans le canon à air

### II.2.3.2 Le problème du rebond

Il est bien connu qu'un phénomène de rebond peut se produire lors de la compression comme le schématise la figure ci-dessous dans laquelle la position du piston est représentée en fonction du temps dans le cas de l'utilisation d'une came dont le déplacement hypothétique serait égal à  $l + h$  (hauteur totale du cylindre).



On remarque cependant que ce phénomène de rebond peut être facilement évité car la course du piston a une valeur bien définie.

Le phénomène de rebond ne se produira pas si la vitesse maximale  $v_M$  de déplacement du piston se produit après le PMH c'est-à-dire si l'accélération reste positive pendant toute cette période. L'équation (6) nous donne comme valeur limite :

$$F_c - F_p \operatorname{tg} \alpha = 0 \Leftrightarrow D'_c{}^2 P_c = D^2 \operatorname{tg} \alpha P_i \rho^{\gamma}$$

soit :

$$\rho_{v_M} = \left[ \left( \frac{D'_c}{D} \right)^2 \frac{P_c}{P_i} \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha} \right]^{\frac{1}{\gamma}}$$

Nous présentons sur la *Figure II.11* la courbe du taux de compression correspondant à l'atteinte de la vitesse maximale  $v_M$  en fonction du rapport des pressions  $P_c/P_i$  dans le cas de notre machine ( $D'_c/D=2.5$ ,  $\alpha = 45^\circ$ ). Les deux parties hachurées correspondent à une zone de fonctionnement sans possibilité de rebond, celle située aux plus hautes valeurs de  $P_c/P_i$  étant la mieux définie.

### II.2.3.3 Résolution numérique des équations du mouvement. Le programme de simulation RED 2

Les équations (5) et (6) caractérisent le mouvement de la came et du piston-compresseur. Connaissant l'un des mouvements on obtient l'autre par la relation (3). Par conséquent il suffit d'intégrer une seule équation, l'équation du mouvement de la came par exemple, si l'on veut accéder à une information temporelle.

$$M \frac{d^2x}{dt^2} = \frac{M}{M + m \operatorname{tg}^2 \alpha} (F_c - F_p \operatorname{tg} \alpha)$$

L'intégration numérique de cette équation a été effectuée à l'aide du programme de résolution de systèmes d'équations différentielles LSODE [7] (Livermore Solver for Ordinary Differential Equations). LSODE a été utilisé à l'intérieur d'un autre programme RED2. Dans ce programme RED2 sont introduits divers paramètres nécessaires à LSODE ainsi que l'équation différentielle à résoudre. Dans cette équation  $\alpha$  et  $\gamma$  qui interviennent dans l'expression de  $F_p$  (voir équation (8)) varient avec la position du galet sur la came. Pour tenir compte de cette variation, le profil de la came a été partagé en cinq zones correspondant au profil réel de la came : un plan, un congé, une pente à  $45^\circ$ , un congé, un plan.

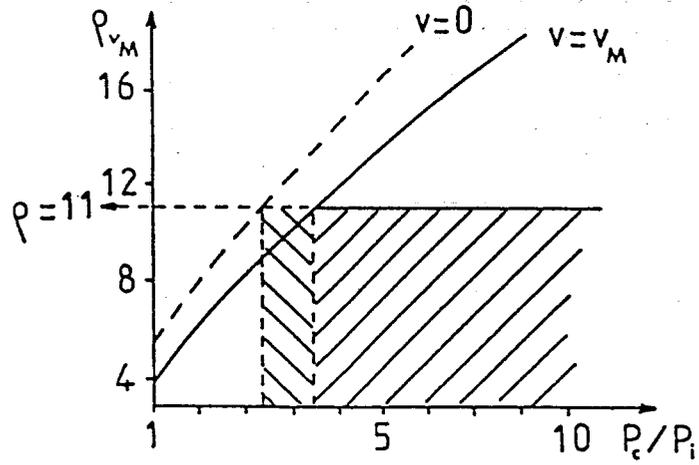


Figure II.11 - Evolution de  $\rho_{v_M}$  en fonction du rapport  $P_c/P_i$

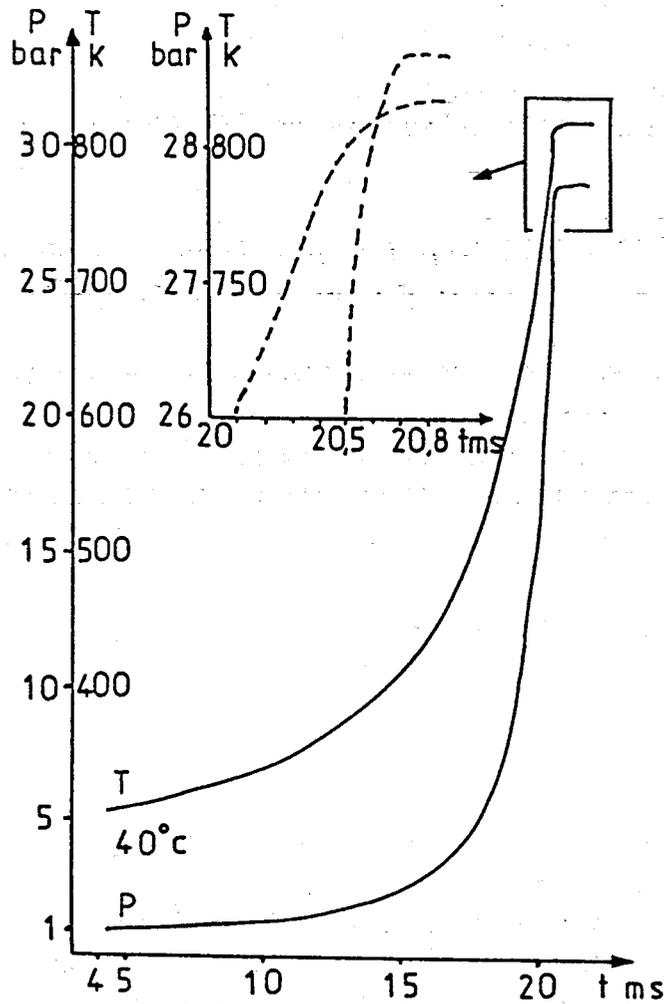


Figure II.12 - Simulation de l'évolution de la pression et de la température dans la chambre

Les données d'entrée du programme RED2 sont les suivantes :

- $P_{iC}$  : pression initiale dans le canon à air
- $P_i$  : pression initiale dans la chambre
- $\gamma$  :  $\gamma$  dans la chambre
- $\gamma_C$  :  $\gamma$  dans le canon à air
- $T_i$  : température initiale

A chaque instant on obtient la valeur des grandeurs suivantes :

- $x$  : position de la came
- $v_x$  : vitesse de la came
- $\gamma_x$  : accélération de la came
- $F_C$  : force exercée par la pression dans le canon à air
- $F_p$  : force exercée par la pression dans la chambre
- $y$  : déplacement du piston-compresseur
- $P_t$  : taux de compression instantané
- $P/P_i$
- $T/T_i$
- $T$  : température dans la chambre

L'utilisation de ce programme a permis d'optimiser les paramètres relatifs au dimensionnement de la machine. A titre d'exemple, nous présentons sur la *Figure II.12* l'évolution théorique de la pression et de la température calculée grâce à RED2, pendant une compression supposée adiabatique dans les conditions paramétriques suivantes :  $N_2$ ,  $P_i = 1$  bar,  $T_i = 40$  °C,  $P_C = 10$  bar avec des caractéristiques machines dont les principales sont :  $M = 10$  kg,  $m = 2,5$  kg,  $D = 50$  mm,  $D_C = 125$ mm.

On remarquera dans ces conditions un temps de compression d'une vingtaine de millisecondes associé à des montées en pression et température tout à fait intéressantes notamment dans les derniers stades de la compression.

## II.2.4 Conception retenue pour les pièces importantes de la MCR

### II.2.4.1 La chambre d'étude [8]

La chambre (*Figure II.13* et *II.14*) a été réalisée dans de l'acier inoxydable Z2CN1810. Sur cette chambre ont été montés un capteur de pression piezo-électrique KISTLER 601 A, des hublots latéraux (3), un hublot central (4) pour la visualisation de l'autoinflammation et éventuellement le diagnostic laser et une vanne (5) permettant l'introduction et l'évacuation du mélange dans la chambre. Sur la partie supérieure de la chambre a été usiné un orifice (6) sur lequel peut s'adapter un système d'échantillonnage des gaz.

Les problèmes d'étanchéité ont été résolus par l'utilisation de joints toriques en viton, matière résistant bien aux hydrocarbures et ayant une température d'utilisation relativement importante. Des joints plats en téflon ont également été employés.

Les solutions retenues pour le montage du capteur, des hublots et de la vanne permettent de minimiser les espaces morts ceci afin de ne pas diminuer de manière trop importante le taux de compression.

Le choix de montages filetés s'est imposé dans la mesure où il fallait pouvoir démonter les dispositifs pour en adapter de nouveaux ou pour remplacer les joints. La chambre d'étude est elle-même vissée sur le cylindre du piston-compresseur comme la culasse d'un moteur.

#### *II.2.4.2 Le piston-compresseur et son cylindre*

Le cylindre a été usiné dans de l'acier inoxydable 304 L. Cet acier est très résistant vis à vis des attaques chimiques et possède une conductivité thermique faible (15 W/MK contre 47 à 58 W/mK pour les aciers courants) ce qui permet de limiter les pertes thermiques aux parois. Le cylindre d'une épaisseur de 10 mm a été rodé intérieurement pour assurer un état de surface excellent.

Afin de minimiser les masses en mouvement le piston a été réalisé en duralumin et la tige dans un tube de diamètre 30 mm et de 3 mm d'épaisseur. Les calculs de résistance des matériaux ont montré que la tige résisterait au flambage dû à l'inclinaison de la came et à la compression due aux forces de pression dans la chambre.

Le problème de l'étanchéité a été résolu par l'utilisation de joints (7) et segments (8) de guidage en Turcite fabriqués par la société BUSAK (*Figure II.14*). Ce matériau dérivé du polytétrafluoréthylène peut supporter des vitesses linéaires supérieures à 15m/s en fonctionnement discontinu. Il résiste bien aux chocs thermiques, peut fonctionner jusqu'à une température de 225 °C et est compatible avec la plupart des produits chimiques. En outre sa résistance à l'usure est bonne et son coefficient de frottement extrêmement faible (0,03).

#### *II.2.4.3 La came*

La came qui est l'élément essentiel de la MCR devait avoir la masse la plus faible tout en conservant une résistance mécanique suffisante. Pour respecter ce compromis la came a été conçue à l'aide de la méthode des éléments finis [9]. L'utilisation d'un logiciel de calcul par éléments finis implanté sur le DPS 8 Multics a permis de déterminer l'emplacement des contraintes maximales. Elles sont situées dans la partie inférieure de la came à l'endroit où est fixé la tige du piston-moteur. Les valeurs de ces contraintes ont conditionné le choix du matériau qui s'est porté sur un acier 30 CMD 8 traité à 120 daN/mm<sup>2</sup>. Le profil extérieur de la came qui sert de chemin de roulement a subi une trempe puis une rectification.

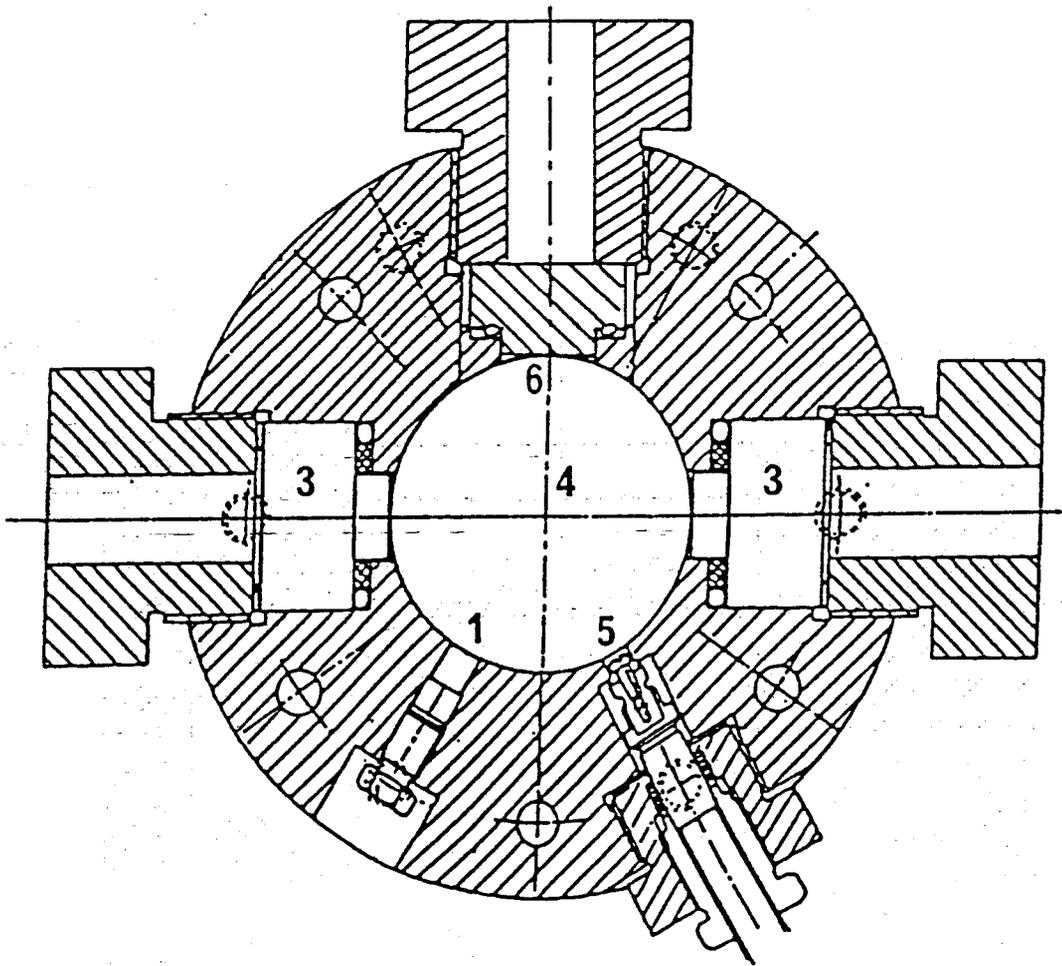


Figure II.13 - Plan de la chambre de combustion

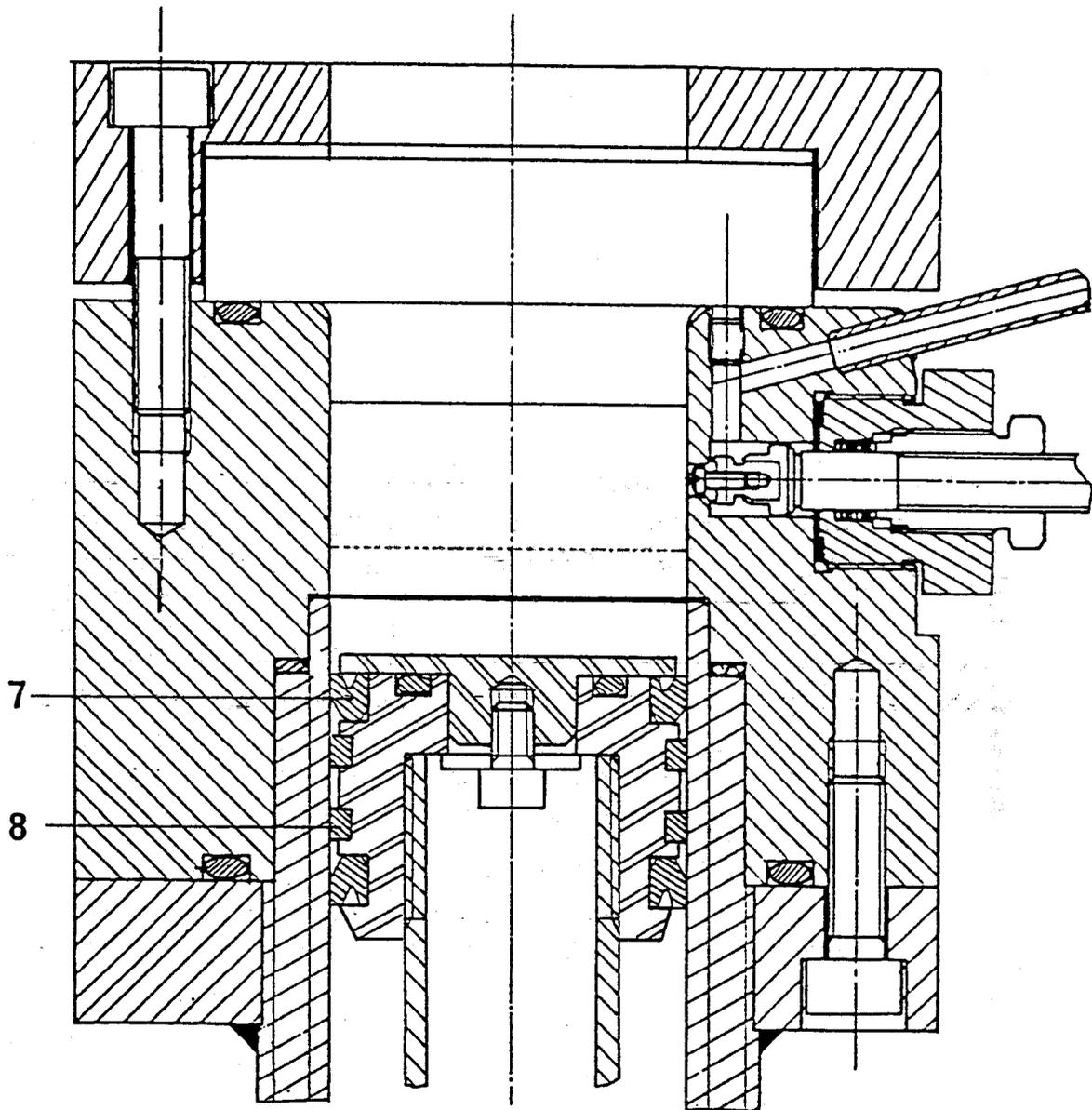


Figure II.14 - Plan du piston-compresseur et de la chambre

#### II.2.4.4 Le système came-glissière

La came est guidée en translation par trois roulement SKF. Les glissières (5) (*Figure II.9*) présentent un épaulement dans leur partie inférieure sur lequel s'appuient les flancs des roulements. On reprend de cette manière l'effort exercé par le poids de l'ensemble coulissant.

La came est munie d'un doigt (12) qui retient la tige du piston-compresseur lorsque la pression dans la chambre est inférieure à la pression atmosphérique.

En bout de tige du piston-compresseur la noix (1) supporte un axe sur lequel sont montés trois roulements (*Figure II.15*): le roulement central (2) roule sur le profil de la came et reprend l'effort de compression, les deux roulements latéraux (3) et (4) supportent l'effort de flexion. Ces deux roulements prennent appui sur les deux fourchettes (5) et (6).

#### II.2.4.5 Le canon à air

Le canon à air est une enceinte d'air haute pression (10 bar maximum) qui fournit l'énergie motrice de la machine. Il est constitué de deux cylindres, l'un extérieur sert de réservoir haute pression, l'autre intérieur assure le guidage du piston-moteur. Le volume du réservoir est d'environ 35 litres conformément aux résultats de l'étude théorique.

Le cylindre extérieur a été réalisé dans un tube en acier E24, de diamètre intérieur 346 mm et de 4,5 mm d'épaisseur. Le cylindre intérieur est un cylindre de vérin en acier ST 52 de diamètre intérieur 125 mm et de diamètre extérieur 150 mm.

Le piston est en duralumin pour minimiser la masse en mouvement. Sur sa face avant est monté un chapeau en acier inoxydable 304 L qui encaisse le choc lors du contact avec l'amortisseur.

La tige du piston est une tige de 20 mm de diamètre en XC 38 chromée dur. Le guidage et l'étanchéité du piston-moteur est assuré comme pour le piston-compresseur par des joints et des segments en turcite. L'étanchéité et le guidage en sortie de tige sont réalisés de la même manière.

Le flasque arrière est muni de lumières qui permettent l'évacuation de l'air lors de la compression. Le retour en position initiale s'effectue en déplaçant la bague (13) (*Figure II.9*) au dessus des lumières d'échappement et en appliquant une contre-pression sur le piston par l'intermédiaire de l'arrivée d'air comprimé montée sur cette bague.

Le freinage du piston-moteur en fin de compression est réalisé par un amortisseur fabriqué par la société DOMANGE-JARRET. Le principe de fonctionnement de cet amortisseur est basé sur la compression hydrostatique d'un élastomère silicone. L'avantage de cet amortisseur est qu'il cumule les caractéristiques d'un amortisseur et d'un ressort supprimant tout mécanisme auxiliaire de retour. La course d'amortissement est de 40 mm. L'amortisseur a été dimensionné pour une vitesse d'impact de 25 m/s correspondant à une énergie à emmagasiner de 3,5 kJ.

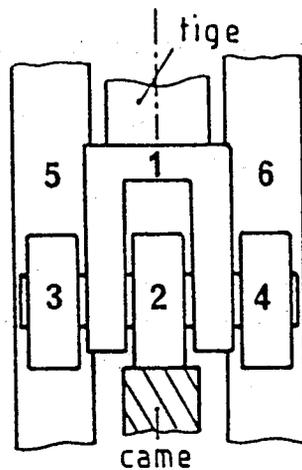


Figure II.15 - Schéma de l'extrémité de la tige du piston-compresseur

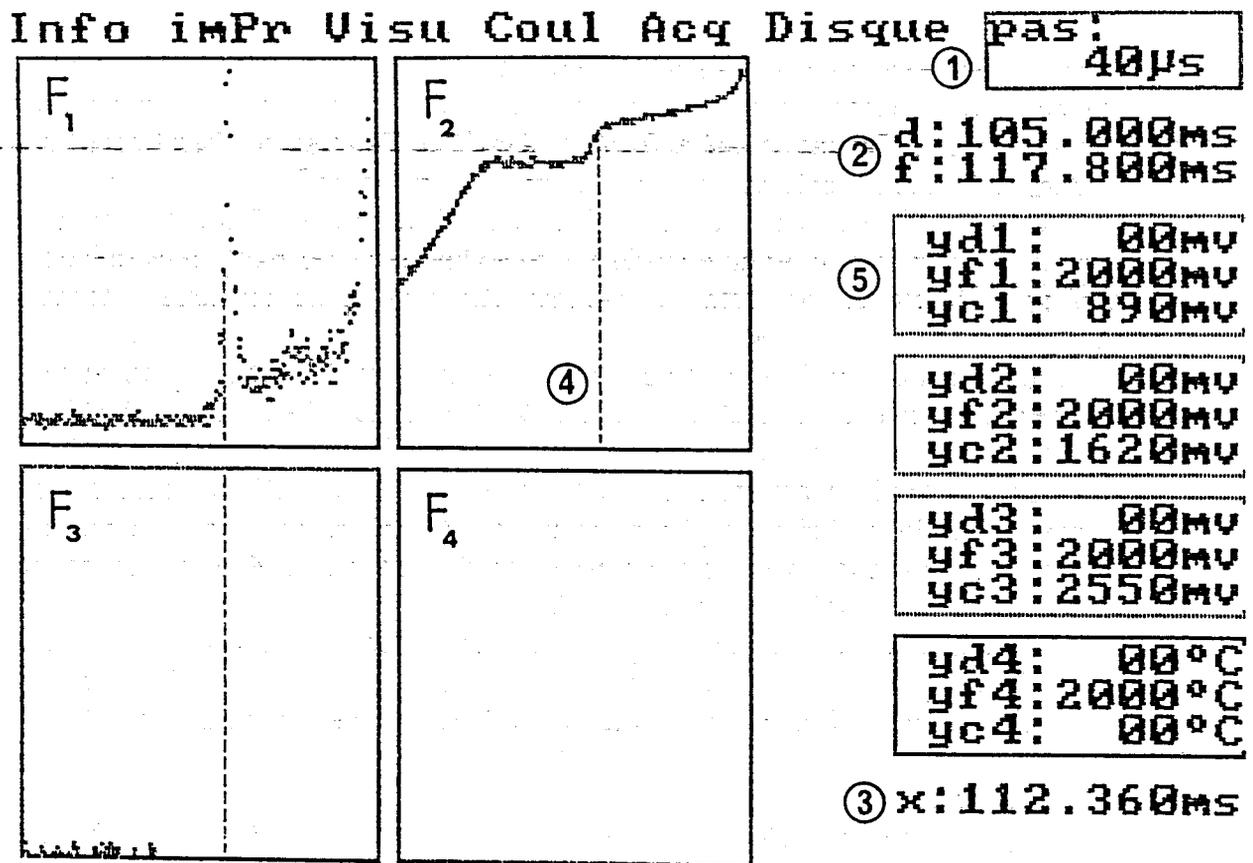


Figure II.16 - Copie d'écran du logiciel d'acquisition

### II.2.5 Le logiciel d'acquisition et de traitement des données

Le but de ce logiciel était de réaliser l'acquisition et le traitement des données fournies par des capteurs de pression, d'effet lumineux, de température et de déplacement dont l'implantation était programmée à plus ou moins long terme sur la chambre de combustion de la MCR [10]. Implanté sur un IBMXT 286, il effectue l'acquisition et la conversion numérique de quatre signaux analogiques grâce à quatre convertisseurs analogiques/digitaux AD 670 de huit bits. L'intervalle de temps minimum entre chaque acquisition est de 40  $\mu$ s. Le nombre total d'acquisitions est de 32 000 ce qui correspond à une durée de 1,28 s.

Grâce à une carte d'entrées/sorties logiques, le logiciel commande le lancement de la MCR c'est-à-dire l'abaissement du doigt pneumatique. Avant et après l'acquisition rapide il effectue une acquisition lente à des intervalles de 0,3 ms pendant 96 ms afin de visualiser les valeurs initiales et finales des quatre signaux. La seconde acquisition lente intervient après une temporisation de 2s.

Le logiciel, écrit en langage C, est conçu selon un mode de menu déroulant. Le menu principal comporte les commandes suivantes : **Information**, **imPression**, **Visualisation**, **Couleur**, **Acquisition**, **Disque**.

La commande **Information** permet d'afficher des paramètres descriptifs de l'expérience et le nom du fichier où seront sauvegardées les données.

La commande **imPression** réalise le tracé sur l'imprimante des courbes visualisées à l'écran.

La commande **Visualisation** permet de modifier la représentation des courbes à l'écran. Il est possible de changer la taille et la position des fenêtres dans lesquelles sont tracées les courbes. Une sous-commande **Zoom** permet d'isoler une partie intéressante d'une courbe, en changeant le pas affiché entre chaque point, chaque courbe étant représentée à l'écran par 320 points. Cette commande agit en abscisse ainsi qu'en ordonnée. La sous-commande **Rappel** permet de rappeler une courbe sauvegardée sur disquette ou sur le disque dur. La sous-commande **Curseur** permet d'afficher l'abscisse et l'ordonnée d'un point sur la courbe.

La commande **Couleur** permet la sélection des couleurs du fond et du tracé.

La commande **Acquisition** permet de choisir l'intervalle entre chaque acquisition de 40  $\mu$ s à 2 ms, la valeur par défaut étant la plus faible soit 40  $\mu$ s. La sous-commande **Départ** lance le début de l'acquisition.

La commande **Disque** comporte les sous-commandes **Rappel**, **Sauvegarde** et **Directory** qui permettent respectivement de rappeler une courbe pour la comparer à celle déjà visualisée à l'écran, de sauvegarder les données dans un fichier, d'afficher le contenu du répertoire du disque dur ou de la disquette.

La *Figure II.16* est une copie d'écran du logiciel suite à une acquisition. En haut de l'écran sont rappelées les commandes du menu principal. Dans le petit

rectangle (1) est indiqué le pas entre les points visualisés à l'écran. Le pas est modifié après chaque utilisation de la commande Zoom. Les lettres d et f (2) correspondent aux limites temporelles des quatre fenêtres (F1, F2, F3, et F4). La lettre x (3) correspond à l'abscisse temporelle du curseur matérialisé dans chaque fenêtre par une ligne discontinue (4). Dans le rectangle (5) on peut lire les limites inférieures (yd1) et supérieures (yf1) de la fenêtre F1 et l'ordonnée (yc1) du point sélectionné par le curseur. Ceci est valable pour les trois autres rectangles.

## II.3 TESTS ET DEFAUTS DE FONCTIONNEMENT DU PROTOTYPE

### II.3.1 Les premiers tests et essais

#### *II.3.1.1 Les tests en pression et de tenue au vide*

L'étanchéité de la chambre sous l'effet d'une pression de 50 bar a été testée dans la configuration PMH. Le taux de fuite mesuré était de 24 mbar/s.

La chambre a également été testée du point de vue tenue du vide. L'augmentation de pression mesurée était de 0,03 Torr/s.

Les tests en pression et de tenue au vide étaient donc satisfaisants.

#### *II.3.1.2 Influence de $P_C$ sur le temps de compression*

Pour évaluer les performances de la machine du point de vue temps de compression nous avons effectué une série d'essais avec une pression initiale  $P_O$  d'azote constante en augmentant progressivement la pression  $P_C$  (pression relative) dans le canon à air. Deux valeurs pour la pression initiale ont été utilisées : 760 et 300 Torr. La pression  $P_C$  a été augmentée progressivement de 1 jusqu'à 4 bar. Pour chaque essai on mesurait le temps de compression  $t_C$ . La *Figure II.17* montre l'évolution de  $t_C$  en fonction de  $P_C$ . On constate que le temps de compression est proche des 20 ms pour les valeurs suivantes de  $P_C$  :

- $P_C = 4$  bar pour  $P_O = 760$  Torr
- $P_C = 3$  bar pour  $P_O = 300$  Torr

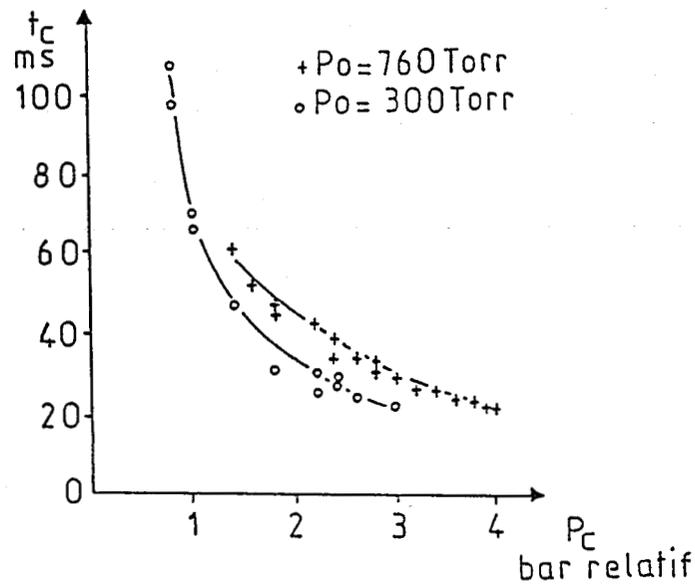


Figure II.17 - Evolution du temps de compression en fonction de  $P_c$

### II.3.1.3 Les premiers tests d'autoinflammation

Les premiers tests d'autoinflammation ont été effectués en juillet 1988. A l'époque le logiciel d'acquisition n'était pas complètement terminé, l'évolution de la pression a donc été enregistrée sur un oscilloscope numérique. La Figure II.18 présente l'évolution de pression au cours de l'autoinflammation en deux stades d'un mélange  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{Ar}$ . Ces premiers résultats ont été présentés au 22th Symposium International sur la combustion (Seattle 1988) [11].

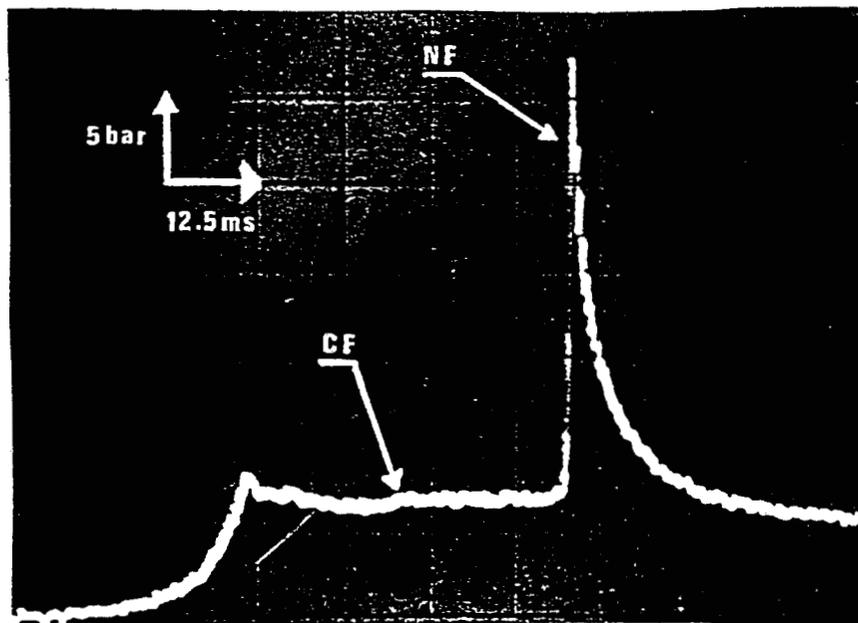


Figure II.18 - Autoinflammation en deux stades d'un mélange  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{Ar}$ ,  $\phi=1$ ,  $P_{PMH} = 8$  bar,  $T = 690$  K

### II.3.2 Les gros défauts de fonctionnement du prototype

Les premiers essais effectués en juillet 1988 ont démontré les capacités du prototype pour étudier les phénomènes d'autoinflammation dans des conditions de pression et température élevées.

Cependant les essais répétés, effectués par la suite ont rapidement révélé les défauts de fonctionnement voire de conception du prototype. Un certain nombre de déformations mécaniques ont été notées, et même la rupture de bagues de roulement. Nous n'entrerons pas dans le détail de ces incidents auxquels il a fallu remédier et qui sont inhérents à la mise au point d'un prototype. Nous nous contenterons ici de souligner les plus gros problèmes qu'il restait à résoudre au démarrage de ce travail.

#### II.3.2.1 La rupture des roulements due au phénomène de "décollement"

Nous avons constaté en effet que le fonctionnement de la machine pour des rapports  $P_c/P_i$  élevé (de l'ordre de 10) entraînait généralement la casse de la bague du roulement situé à l'extrémité de la tige du piston-compresseur. Pour expliquer ce phénomène, nous avons émis l'hypothèse d'un décollement du roulement par rapport à la came lors de la compression. En cours de compression le jeu entre le roulement et la came était rattrapé et le contact violent entre le roulement et la came provoquait la rupture de la bague du roulement.

D'après [7] la condition de non-décollement s'exprime en fonction du taux de compression par la relation suivante :

$$\rho > \left[ \frac{\frac{m}{M} \operatorname{tg} \alpha}{1 + \frac{2m}{M} \operatorname{tg}^2 \alpha} \left( \frac{D'_c}{D} \right)^2 \frac{P_c}{P_i} \right]^{\frac{1}{\gamma}}$$

Une mauvaise interprétation de cette relation a conduit à une conception initiale de la came ne permettant pas un contact permanent entre celle-ci et le roulement du piston compresseur. Revenons donc sur cette relation légèrement transformée en introduisant la position  $y$  du piston :

$$y > (h + 1) \left[ 1 - \left( \frac{\frac{m}{M} \operatorname{tg} \alpha}{1 + \frac{2m}{M} \operatorname{tg}^2 \alpha} \left( \frac{D'_c}{D} \right)^2 \right)^{-\frac{1}{\gamma}} \left( \frac{P_c}{P_i} \right)^{-\frac{1}{\gamma}} \right] = y_{\text{lim}}$$

Sur la *Figure II.19* nous avons tracé l'évolution de  $y_{lim}$  en fonction du rapport  $P_c/P_i$ , pour différentes valeurs de l'angle  $\alpha$ . On s'aperçoit par exemple que pour un rapport  $P_c/P_i$  de 10 la condition de non-décollement n'est vérifiée que lorsque  $y$  est supérieur à 165 mm (cas  $\alpha = 45^\circ$ ). Le décollement était donc possible durant la phase où le roulement se trouvait sur le plan incliné de la came.

En fait le problème est difficile à analyser car la valeur de l'angle  $\alpha$  change au cours de la compression, notamment au début et en fin de compression, impliquant une zone de décollement possible estimée par les parties hachurées de la *Figure II.19*

On peut ainsi avoir non-décollement pendant une première période, puis décollement pendant une seconde période et enfin non-décollement quand la pression dans la chambre de compression est suffisamment importante.

Il existe cependant une valeur limite du rapport  $P_c/P_i$  en dessous de laquelle il n'y a jamais décollement. Elle est donnée par l'expression suivante :

$$\left(\frac{P_c}{P_i}\right)_{lim} = \frac{1 + \frac{2m}{M} \operatorname{tg}^2 \alpha}{\frac{m}{M} \operatorname{tg} \alpha} \left(\frac{D}{D'_c}\right)^2$$

conduisant dans nos conditions à :

$$(P_c/P_i)_{lim} = 1,47 \text{ pour } \alpha = 45^\circ$$

$$(P_c/P_i)_{lim} = 3,28 \text{ pour } \alpha = 20^\circ$$

$$(P_c/P_i)_{lim} = 6,59 \text{ pour } \alpha = 10^\circ$$

Il est intéressant de comparer ces valeurs à celles obtenues pour  $D/D_c = 1$ , ce qui avec un même rapport  $m/M$  correspondrait dans le cas de la machine de Poitiers à :

$$(P_c/P_i)_{lim} = 9 \text{ pour } \alpha = 45^\circ$$

$$(P_c/P_i)_{lim} = 20 \text{ pour } \alpha = 20^\circ$$

$$(P_c/P_i)_{lim} = 41 \text{ pour } \alpha = 10^\circ$$

Le risque de décollement est ici pratiquement inexistant.

En conclusion, pour éviter ce phénomène de décollement, à l'origine de la casse des roulements, il fallait concevoir et réaliser un asservissement entre la tige du piston-compresseur et la came. Cet asservissement a été obtenu dans la version actuelle de la machine par l'utilisation d'une came rainurée.

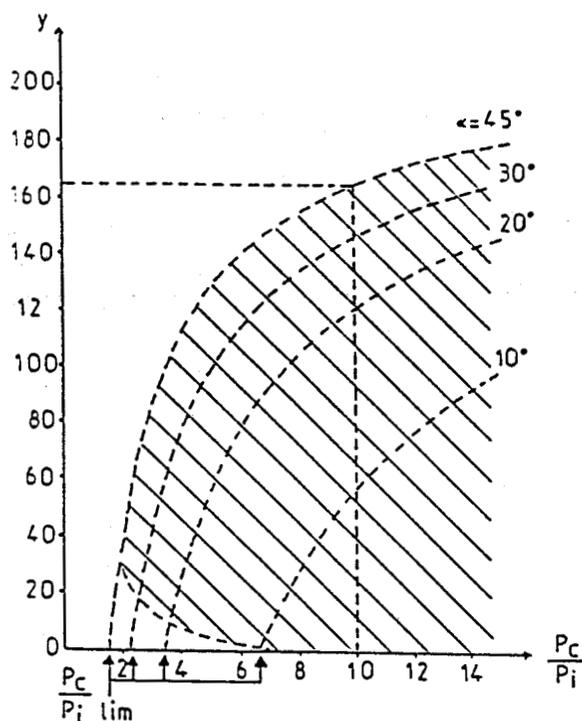


Figure II.19 - Etude du décollement : évolution de  $y_{lim}$  en fonction du rapport  $P_c/P_i$

### II.3.2.2 Un amortisseur mal adapté

Les essais effectués ont montré également que l'amortisseur installé ne remplissait pas généralement les fonctions qui lui étaient dévolues par suite de l'utilisation de la machine dans des conditions de fonctionnement moins poussées que celles initialement prévues. L'amortisseur est alors beaucoup trop rigide, il absorbe le choc quasiment de façon instantanée sans se déplacer. Cette rigidité trop importante engendre alors, lors du choc entre le piston-moteur et l'amortisseur, des vibrations importantes qui se transmettent dans la structure de la machine. Ces vibrations perturbent le capteur de pression et engendrent des oscillations amorties sur le signal de pression. Pour solutionner ce problème nous avons envisagé l'utilisation d'un capteur moins sensible aux vibrations du support et avons effectué des essais avec le capteur KISTLER 6031 qui possède une sensibilité dix fois plus faible aux vibrations que le 601 A. Ces essais ne se sont pas révélés concluants. Nous avons donc décidé de commander un nouvel amortisseur "plus mou" mieux adapté aux problèmes posés.

### II.3.2.3 Un manque d'automatisation de la machine

Le manque d'automatisation est apparu immédiatement comme un défaut important du prototype. Ce manque se situait à deux niveaux : le couplage avec l'ordinateur et le retour en position initiale de la machine.

Le déclenchement de la MCR se faisait manuellement à l'aide d'un interrupteur qui envoyait une impulsion électrique au distributeur 5/2 du doigt pneumatique, ce qui déclenchait l'abaissement du doigt. En parallèle il fallait lancer l'acquisition des données par la touche Retour-Chariot du clavier de l'ordinateur. Il était donc indispensable d'envisager un couplage avec l'ordinateur pour synchroniser les deux opérations : la touche Retour-Chariot devant lancer l'acquisition et simultanément déclencher l'abaissement du doigt.

Le retour de la MCR en position initiale exigeait également une automatisation pour deux opérations : le renvoi de la came et la montée du doigt pneumatique. En effet le système conçu pour le renvoi de la came ne donnait pas satisfaction. Ce système était constitué d'une bague coulissante, que l'on venait positionner manuellement au-dessus des orifices d'échappement du flasque arrière du canon à air, lorsqu'on voulait renvoyer la came. Cette bague était munie d'une alimentation en air comprimé permettant de remplir le compartiment arrière du canon à air. Lorsque la force de pression dans le compartiment arrière devenait supérieure à celle du compartiment avant, le piston se déplaçait vers la gauche en repoussant la came vers sa position initiale. Le défaut de fonctionnement se situait dans la difficulté à déplacer la bague manuellement par suite de son diamètre important. Pour résoudre ce problème nous avons décidé d'automatiser le remplissage du compartiment arrière du canon à air en utilisant un distributeur 3/2 à clapet à commande électropneumatique. Pour automatiser la remontée du doigt pneumatique nous avons décidé d'installer un contacteur de fin de course. Le contacteur détecte le retour en position initiale de la came et l'envoi d'une impulsion électrique au distributeur 5/2 du doigt par l'intermédiaire d'un interrupteur, déclenche la remontée du doigt. Tout risque de montée du doigt alors que la came n'est pas en position initiale est ainsi évité.

#### *II.3.2.4 Une instrumentation réduite*

L'instrumentation implantée sur le prototype ne comportait qu'un seul capteur, le capteur de pression piézo-électrique. Nous avons donc envisagé les améliorations suivantes :

- pour découpler les paramètres température et pression, nous avons décidé d'implanter un système de chauffage sur le cylindre-compresseur et la chambre. La mesure de la température initiale dans la chambre serait rendue possible grâce au montage d'un thermocouple à la place d'un des hublots latéraux.
- pour enregistrer l'émission lumineuse associée à l'autoinflammation nous avons prévu d'installer un photomultiplicateur dans l'axe de l'un des hublots latéraux. Le fait de disposer de l'enregistrement de l'émission lumineuse permet notamment de mettre en évidence les phénomènes de basse température (flamme froide) associés à l'autoinflammation.

D'autre part pour mieux contrôler l'évolution du système, nous avons programmé :

- l'implantation d'un capteur de déplacement pour suivre le déplacement du piston lors de la compression,
- la mise au point d'un système d'échantillonnage en vue de l'analyse chimique.

## II.4 LA MACHINE ACTUELLE

Le schéma de principe de la machine actuelle est visible sur la *Figure II.20*. Compte tenu des défauts constatés sur le prototype certaines pièces ont subi des modifications mécaniques associées à une automatisation du fonctionnement.

### II.4.1 Les modifications mécaniques

#### *II.4.1.1. La nouvelle came*

Pour éviter le phénomène de "décollement" évoqué dans le paragraphe II.3.2.1. nous avons réalisé une nouvelle came avec rainure. Cette rainure usinée à la dimension du roulement du piston-compresseur, impose un contact permanent entre le roulement et la came et supprime toute possibilité de "décollement". Outre cette modification, nous avons ajouté un quatrième point d'appui ce qui permet un meilleur équilibrage lors du déplacement de la came : celle-ci se déplace par l'intermédiaire de quatre roulements au lieu de trois auparavant. Cette modification nous a contraint à réaliser un nouveau support de glissière pour le guidage des roulements supérieurs.

#### *II.4.1.2. La modification de l'arrière du canon à air*

Pour permettre l'automatisation du renvoi de la came, l'arrière du canon à air a été modifié. La bague initialement mobile a été positionnée de manière définitive au dessus des lumières d'échappement.

Un orifice de sortie a été soudée sur cette bague. Sur cet orifice nous avons adapté un distributeur 3/2 à clapet à commande électro-pneumatique. Grâce à ce distributeur le compartiment arrière du canon à air est relié automatiquement, soit à l'atmosphère, soit à l'alimentation en air comprimé.

#### *II.4.1.3 Le nouvel amortisseur*

La capacité énergétique de l'amortisseur a été divisée par deux par rapport à l'ancien : elle est maintenant de 1750 J. La vitesse d'impact autorisée n'est plus que de 16 m/s (25 m/s pour l'ancien) pour une masse de 13,8 kg (masse de l'ensemble mobile : chariot-came + piston-moteur).

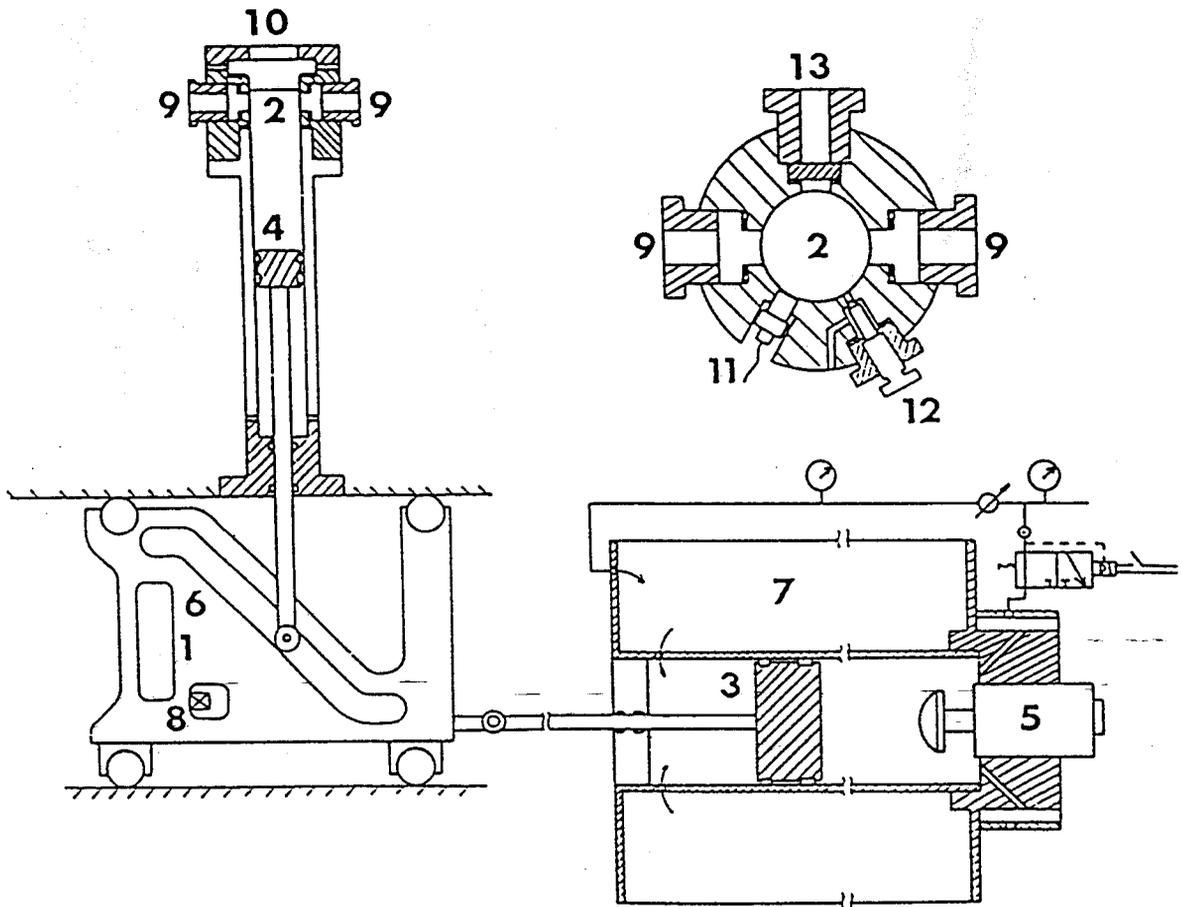
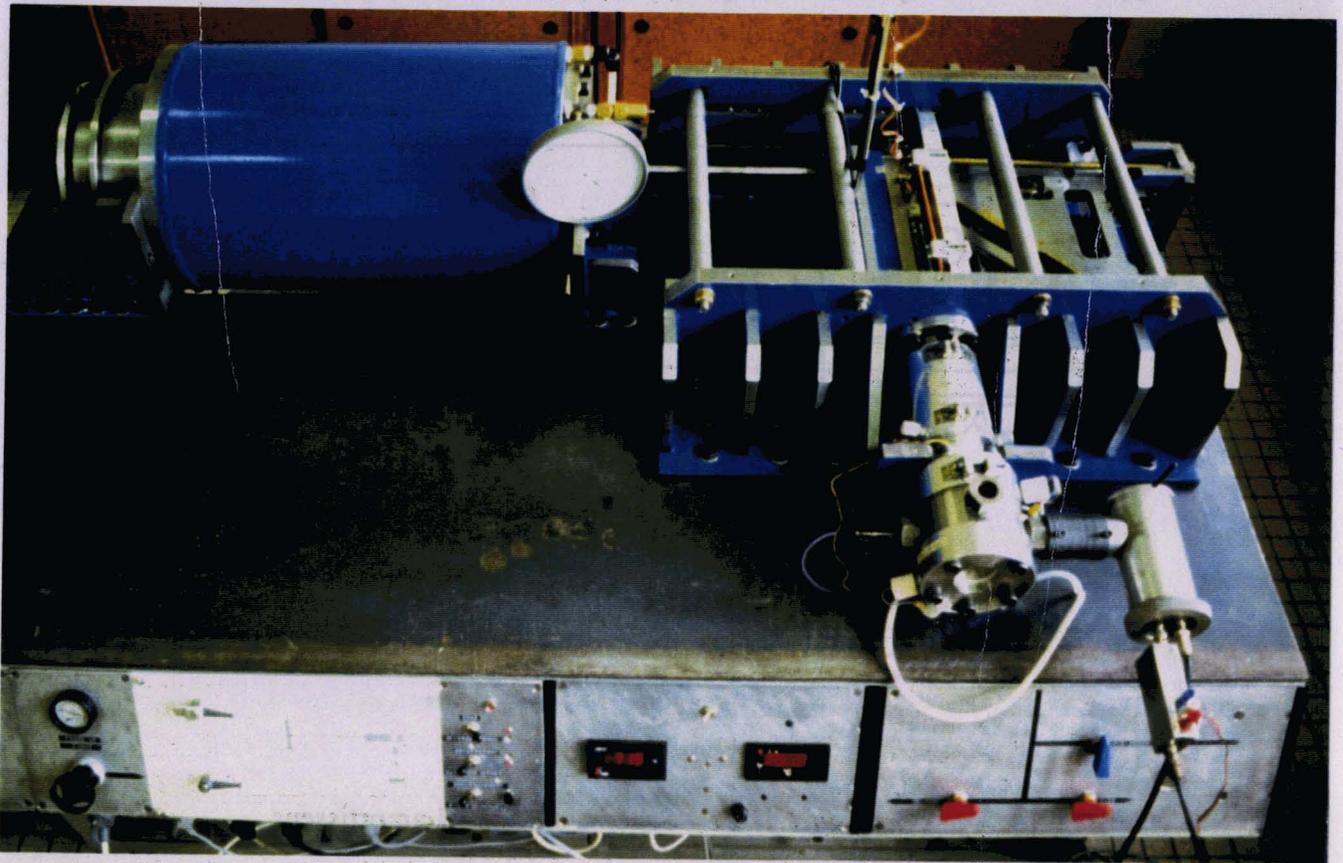
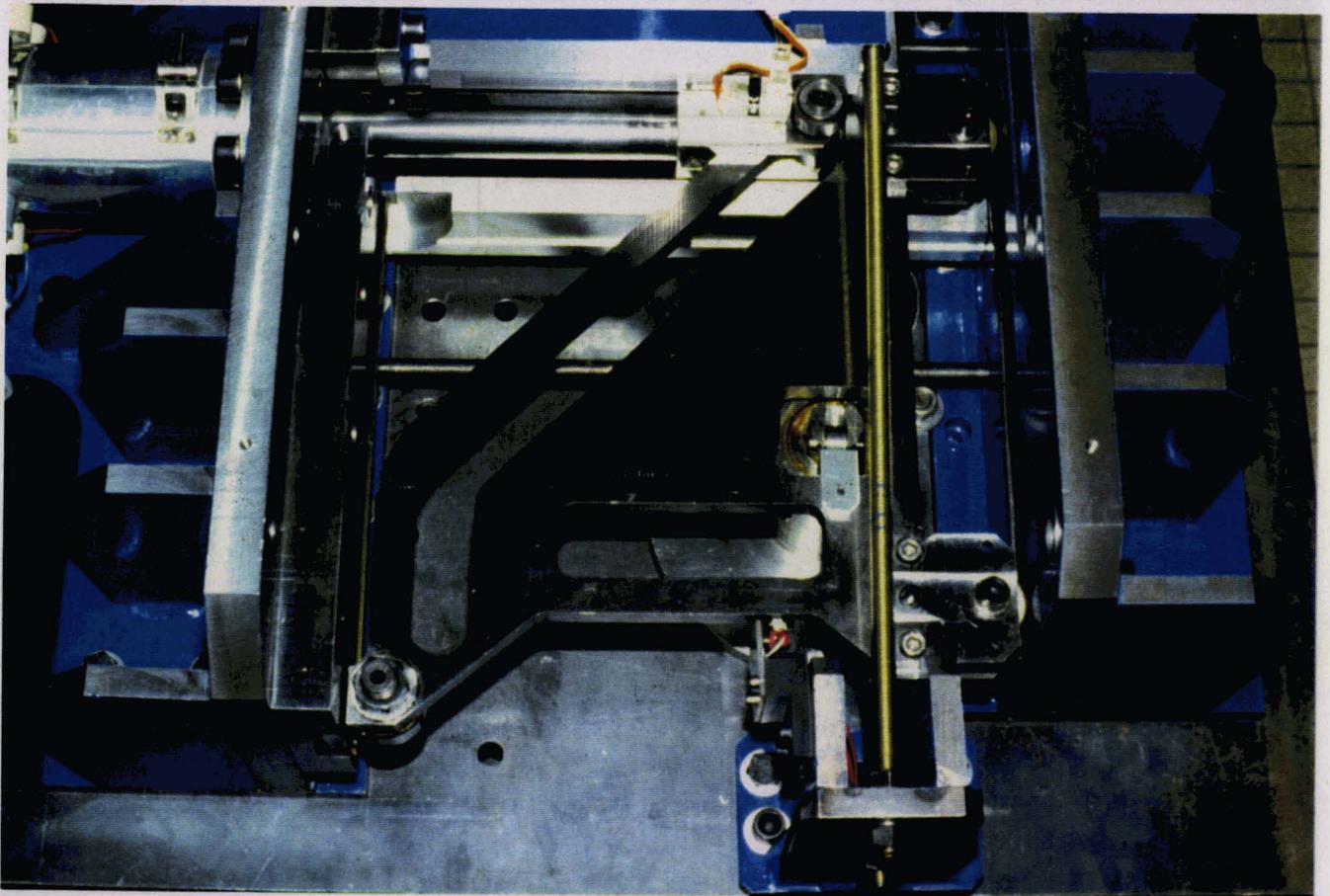


Figure II.20 - Schéma de principe de la MCR actuelle

- 1 : came
- 2 : chambre d'étude
- 3 : piston-moteur
- 4 : piston-compresseur
- 5 : amortisseur
- 6 : came rainurée
- 7 : cylindre moteur (ou canon à air)
- 8 : doigt de verrouillage de la came
- 9 : hublots latéraux
- 10 : hublot axial
- 11 : capteur piézo-électrique
- 12 : vanne d'introduction et d'évacuation des gaz
- 13 : adaptation pour le système d'échantillonnage



La machine actuelle et le pupitre de commande



La nouvelle came



Cet amortisseur est à deux étages (*Figure II.21*). Le premier étage fonctionne pour les vitesses d'impact de 1 à 3 m/s. Il possède une capacité énergétique de 100 J et une course d'amortissement de 12 mm.

Le deuxième étage entre en jeu pour les vitesses supérieures à 3 m/s. Sa course d'amortissement est de 40 mm. La course totale est donc de 52 mm contre 40 mm pour l'ancien amortisseur. La conjugaison des deux facteurs, diminution de la capacité énergétique et augmentation de la course, permet un amortissement "plus doux".

## II.4.2 L'automatisation du fonctionnement

La *Figure II.22* présente le dispositif d'automatisation de la MCR.

### II.4.2.1 Le déclenchement

Le déclenchement de la MCR peut être commandé soit manuellement soit par l'ordinateur. Le choix s'effectue grâce au sélecteur (3).

Dans le cas d'un déclenchement par l'ordinateur c'est le lancement de l'acquisition par l'appui sur la touche Retour-Chariot qui déclenche la descente du doigt. On recueille sur un des ports de la carte d'entrée-sortie du système d'acquisition un signal de commande TTL qui présente un front descendant lors du départ de l'acquisition. Ce signal de commande est transféré à un relais statique. Ce relais met sous tension la commande (9) du distributeur 5/2 ce qui provoque la descente du doigt. Le déclenchement n'est effectif que si l'interrupteur (1) est sur la position "came déverrouillée" c'est-à-dire lorsque la commande (10) n'est pas sous tension. Il faut de plus s'assurer que l'interrupteur (2) se trouve sur la position "échappement ouvert" : dans cette position le compartiment arrière du canon à air est relié à l'atmosphère.

Pour effectuer un déclenchement manuel il faut actionner le bouton poussoir (4).

### II.4.2.2 Le renvoi de la came

Pour renvoyer la came à sa position initiale suite à une compression, il faut basculer l'interrupteur (2) sur la position "échappement fermé".

Le comportement arrière du canon à air est alors alimenté en air comprimé. Le régulateur (7) permet de régler la pression admise. Lorsque la pression dans le compartiment arrière devient supérieure à celle du compartiment avant, le piston-moteur est repoussé. Quand la came atteint sa position initiale elle actionne le contacteur de fin de course (11). Il faut alors basculer l'interrupteur (1) en position "came verrouillée" : la commande (10) du distributeur 5/2 est mise sous tension ce qui déclenche la remontée du doigt.

### ***II.4.2.3 Le pupitre de commande***

L'automatisation de la machine nous a conduit à réaliser un pupitre qui rassemble les organes de commande électriques et pneumatiques de la MCR. La *Figure II.23* est une schématisation de ce pupitre. Sur la gauche du pupitre sont installés les volants de commande des régulateurs (7) et (8) qui alimentent en air comprimé les distributeurs et le canon à air. Ces deux régulateurs sont munis d'un manomètre. Le panneau central du pupitre est un synoptique du dispositif d'automatisation sur lequel sont implantées les vannes (5) et (6) qui alimentent le compartiment avant et le compartiment arrière du canon à air.

Le panneau droit du pupitre regroupe les commandes électriques.

### **II.4.3 Le dispositif de chauffage**

Pour modifier la température initiale des gaz introduits dans la chambre nous avons installé trois colliers chauffants mica blindés (*Figure II.24*). Ces colliers sont reliés à des variostats. Le thermocouple Th1 (chromel-alumel), dont la soudure chaude est en contact avec la surface externe du cylindre du piston-compresseur, fournit la température réelle à un régulateur électronique. Selon la température de consigne le régulateur coupe ou provoque l'alimentation des trois variostats. Un second thermocouple Th2 (chromel-alumel, diamètre 1 mm) coaxial a été monté à la place d'un des hublots optiques de la chambre et permet la mesure de la température initiale des gaz à l'intérieur de la chambre. Ce thermocouple est connecté à un afficheur. Sur le pupitre de la machine un panneau regroupe l'afficheur et le régulateur.

### **II.4.4 L'alimentation en gaz de la chambre**

Le conduit d'alimentation en gaz de la chambre est connecté à trois vannes (*Figure II.25*) : la vanne (12) reliée à l'atmosphère, la vanne (13) reliée à une pompe à vide et la vanne (14) reliée au bâti où sont réalisés les mélanges. Les mélanges gazeux sont préparés par la méthode des pressions partielles et stockés dans des ballons en verre sous une pression totale de 1000 Torr. Les pressions sont mesurées à l'aide de deux jauges capacitatives 100 et 1000 Torr.

### **II.4.5 Mesure de la pression**

La pression dans la chambre est mesurée grâce à un capteur piézo-électrique KISTLER 601A. Ce capteur est connecté à un amplificateur de charge KISTLER 5007 qui transforme la charge engendrée par le capteur en une tension proportionnelle. L'amplificateur permet de travailler avec des échelles différentes : 500 mbar/volt, 1, 2, 5, 10, 20, 50 bar/volt. Nous utilisons l'amplificateur en mode "commande à distance" en ayant connecté un inverseur sur la prise "Remote Control". En cas de surcharge l'amplificateur est ainsi remis automatiquement à zéro

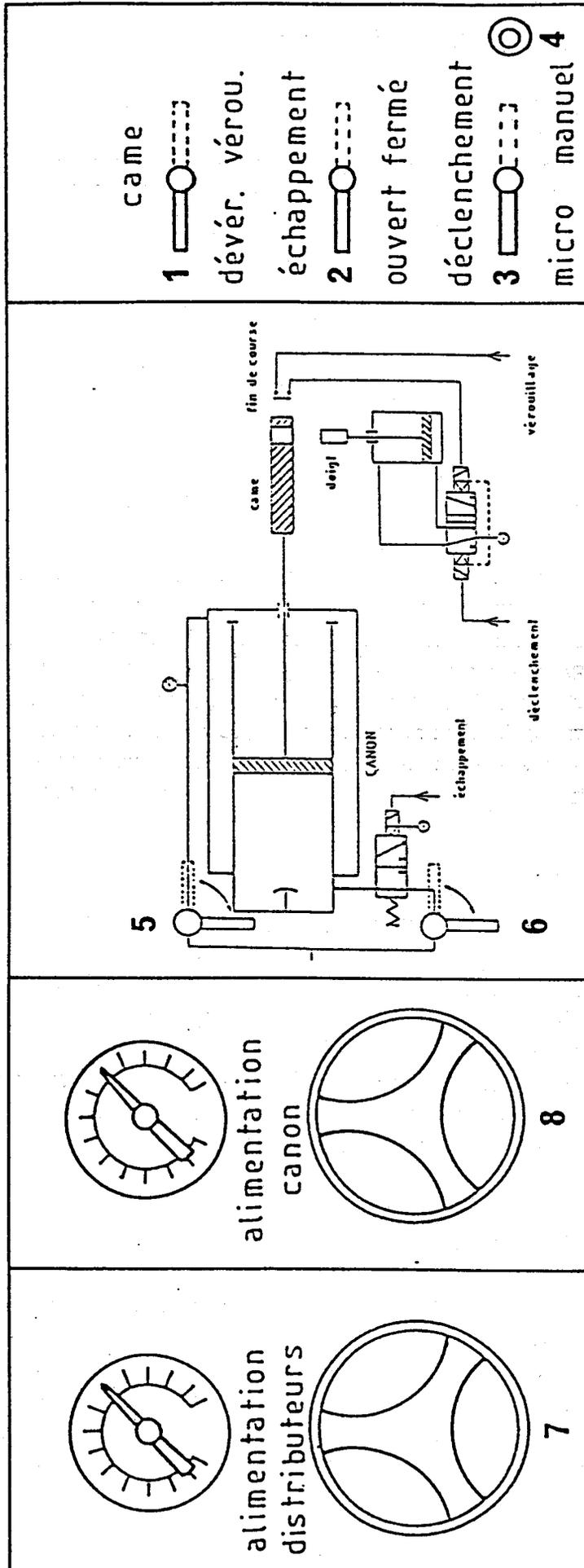


Figure II.23 - Schéma du pupitre de la MCR

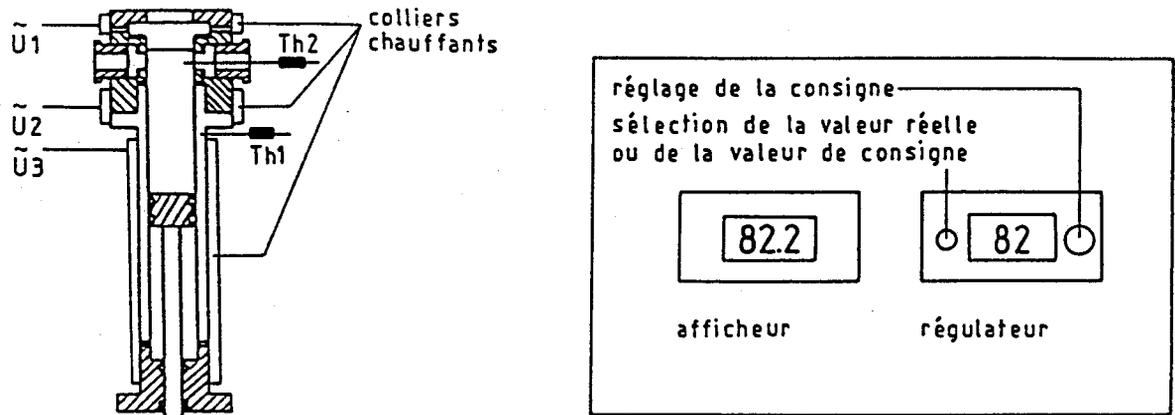


Figure II.24 - Dispositif de chauffage de la chambre d'étude

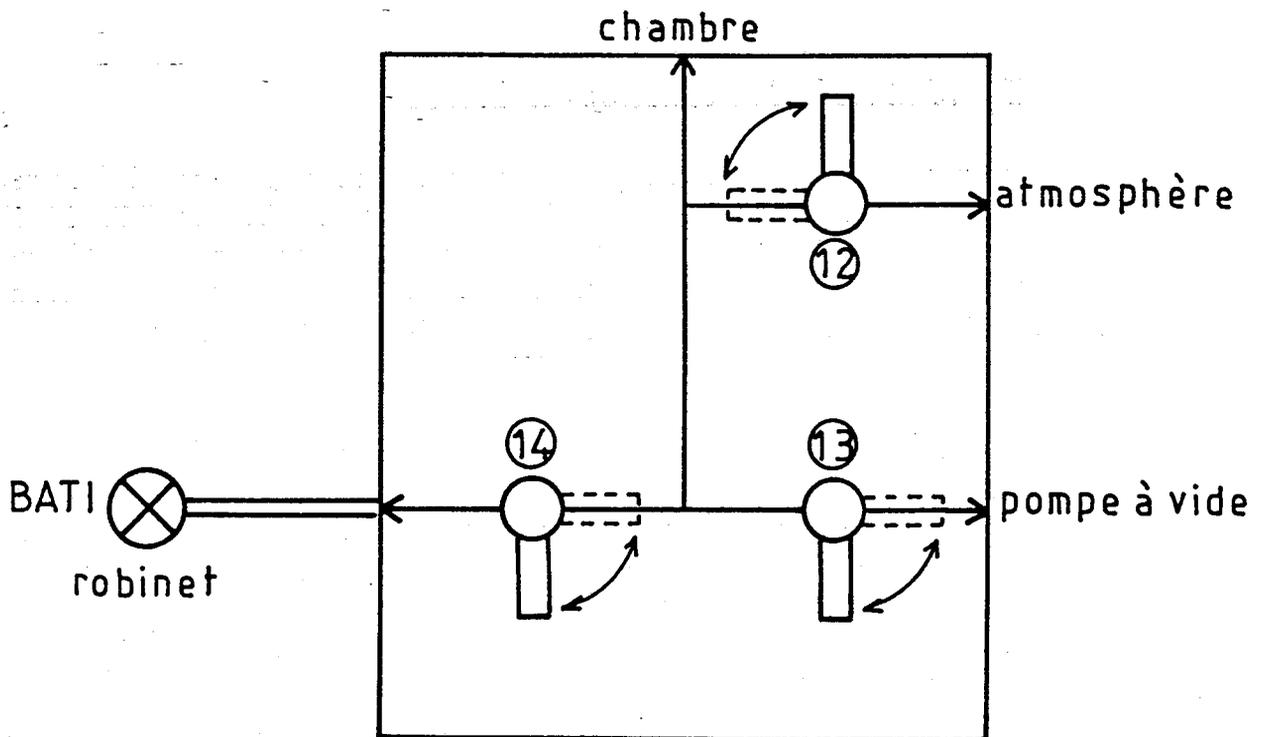


Figure II.25 - Les différentes connexions de la chambre

et tout risque de destruction de composants électroniques est évité. Dans le cas de nos mesures la surcharge peut se produire lors de l'autoinflammation car la pression augmente fortement : si l'échelle choisie n'est pas adaptée à l'amplitude maximale du signal il y aura saturation de l'amplificateur qui, si elle dépasse un facteur 10, provoquera une surtension inadmissible.

La tension en sortie de l'amplificateur qui varie de 0 à 10 volts, est divisée par cinq par l'intermédiaire d'un potentiomètre puis envoyée sur le micro-ordinateur au convertisseur analogique/digital N°2. Grâce à cette adaptation la tension à pleine échelle sur l'écran, c'est-à-dire 2 volts, correspond à la tension à pleine échelle en sortie de l'amplificateur.

La formule pour passer de la tension mesurée à la pression est la suivante :

$$P = (U - U_{\text{offset}}) \times 5 \cdot 10^{-3} \times \text{Ech} + P_0$$

avec P : pression en bar  
 U : tension en millivolt  
 U<sub>offset</sub> : tension d'offset en millivolt  
 Ech : échelle en bar/volt  
 P<sub>0</sub> : pression initiale en bar

#### II.4.6 Mesure de l'émission lumineuse

Pour mettre en évidence les préreactions d'oxydation (flamme froide par exemple) dans les gaz comprimés nous utilisons un photomultiplicateur (RCA 1P21) équipé d'un filtre bleu centré sur 4000 Å. Ce photomultiplicateur est monté dans l'axe d'un des hublots latéraux de la chambre. Le signal issu du photomultiplicateur est amplifié d'un facteur 20 puis transmis au convertisseur analogique/digital N°1.

#### II.4.7 Mesure du déplacement du piston-compresseur

Afin de mesurer la durée de la phase de compression et de pouvoir en tenir compte dans la modélisation des phénomènes nous avons installé un dispositif de mesure du déplacement du piston-compresseur. Nous avons retenu la solution suivante. Un opto-coupleur (HOA 20001-001 HONEYWELL) a été fixé en bout de tige du piston-compresseur (*Figure II.26*). Cet opto-coupleur est constitué d'une diode émettrice infra-rouge et d'un récepteur implantés de part et d'autre d'une fourche. Lorsque le faisceau lumineux généré par la diode est interrompu la tension délivrée par l'opto-coupleur est à un niveau bas, lorsque le faisceau n'est pas interrompu la tension délivrée est à un niveau haut.

Le deuxième élément du dispositif est une réglette (dite barrière optique) percée de trous régulièrement espacés (trous de 1,02 mm de diamètre espacés de 2,54 mm). Cette réglette solidaire du bâti de la MCR a été positionnée entre la fourche de l'opto-coupleur, parallèlement à l'axe du piston. La barrière optique est

fixe et c'est l'opto-coupleur qui se déplace avec le piston-compresseur. Lorsque l'opto-coupleur est positionné entre deux trous la tension en sortie est de 0,015 V, lorsqu'il se trouve en face d'un trou la tension générée est de 5V. Sur la *Figure II.26* sont représentées la barrière optique et la position initiale de l'opto-coupleur. La flèche indique le sens de déplacement du piston. En dessous est représenté le signal U délivré par l'opto-coupleur.

Ce signal présente une série de créneaux dont la largeur et l'espacement dépendent de la vitesse de déplacement du piston.

Le signal de l'opto-coupleur est envoyé sur le convertisseur analogique/digital N°4. La visualisation du signal à l'écran permet de détecter avec précision le départ de la compression. Ensuite grâce à un programme annexe, écrit en QUICK-BASIC, nous traitons le signal et obtenons l'évolution de la position et de la vitesse du piston en fonction du temps.

#### II.4.8 Le système d'échantillonnage

En prévision d'une analyse des produits stables formés avant l'autoinflammation nous avons mis au point une technique pour prélever des échantillons dans la chambre. Cette technique est basée sur un refroidissement brutal des gaz grâce à une détente très rapide dans une chambre d'échantillonnage. Ce refroidissement gèle les réactions en cours dans le mélange gazeux. La détente des gaz est obtenue par l'intermédiaire d'un système d'échantillonnage qui rompt un diaphragme en cuivre (0,1 mm d'épaisseur) positionné sur l'orifice supérieur de la chambre (*Figure II.27*). Le système d'échantillonnage est constitué d'un pointeau solidaire d'un noyau magnétique : une ventouse maintient le noyau magnétique ce qui comprime un ressort engagé autour du pointeau. Lorsque l'alimentation de la ventouse est coupée, le pointeau sous l'action du ressort vient déchirer le diaphragme. Celui-ci est positionné sur une couronne en acier inoxydable. Un joint plat et deux joint toriques réalisent l'étanchéité entre la chambre d'étude, la couronne, le diaphragme et le système d'échantillonnage.

Au moment du percement du diaphragme la différence de pression entre les deux chambres provoque l'écoulement des gaz de la chambre d'étude vers la chambre d'échantillonnage. Il y a alors naissance d'une onde de choc supersonique qui se propage vers la chambre d'échantillonnage [12]. Simultanément et dans la direction opposée une onde de détente se propage vers la chambre d'étude. Cette onde détend rapidement les gaz de la chambre et abaisse très fortement leur température.

Les forces de l'onde de choc et de l'onde de détente sont fonction du différentiel de pression entre les deux chambres au moment de la rupture du diaphragme. Une augmentation de cette différence accroît donc la force de l'onde de détente avec pour résultat, un refroidissement plus efficace des gaz de la chambre d'étude. Cependant la force de l'onde de choc est également augmentée. Cette onde peut se réfléchir sur le fond de la chambre d'échantillonnage et, si elle possède suffisamment d'énergie accroître la température et provoquer de nouvelles réactions dans les gaz fraîchement détendus. Pour éviter ce phénomène il faut remplir la chambre d'échantillonnage avec un gaz inerte sous basse pression (200-300 Torr).

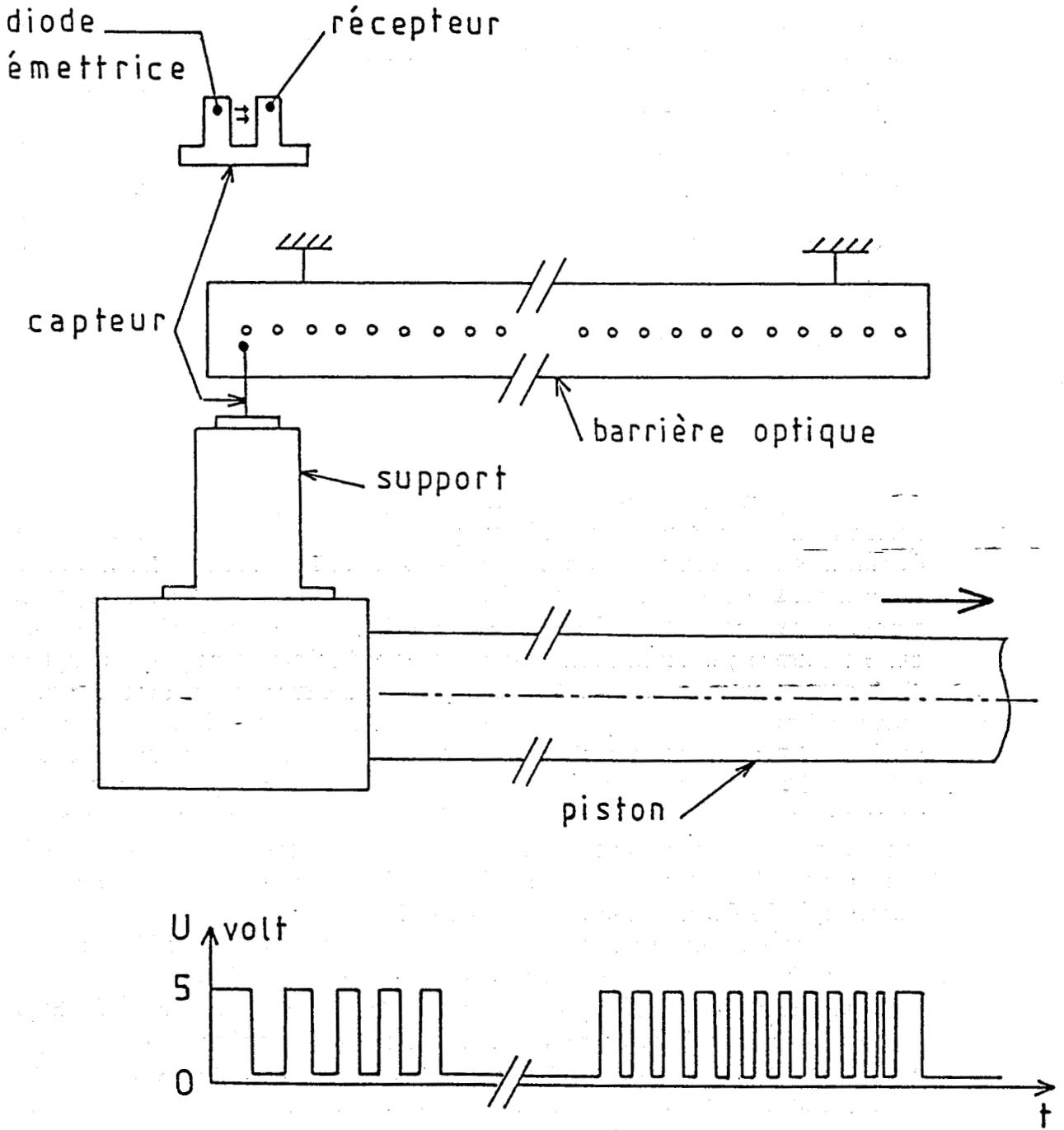


Figure II.26 - Dispositif de mesure du déplacement du piston-compresseur

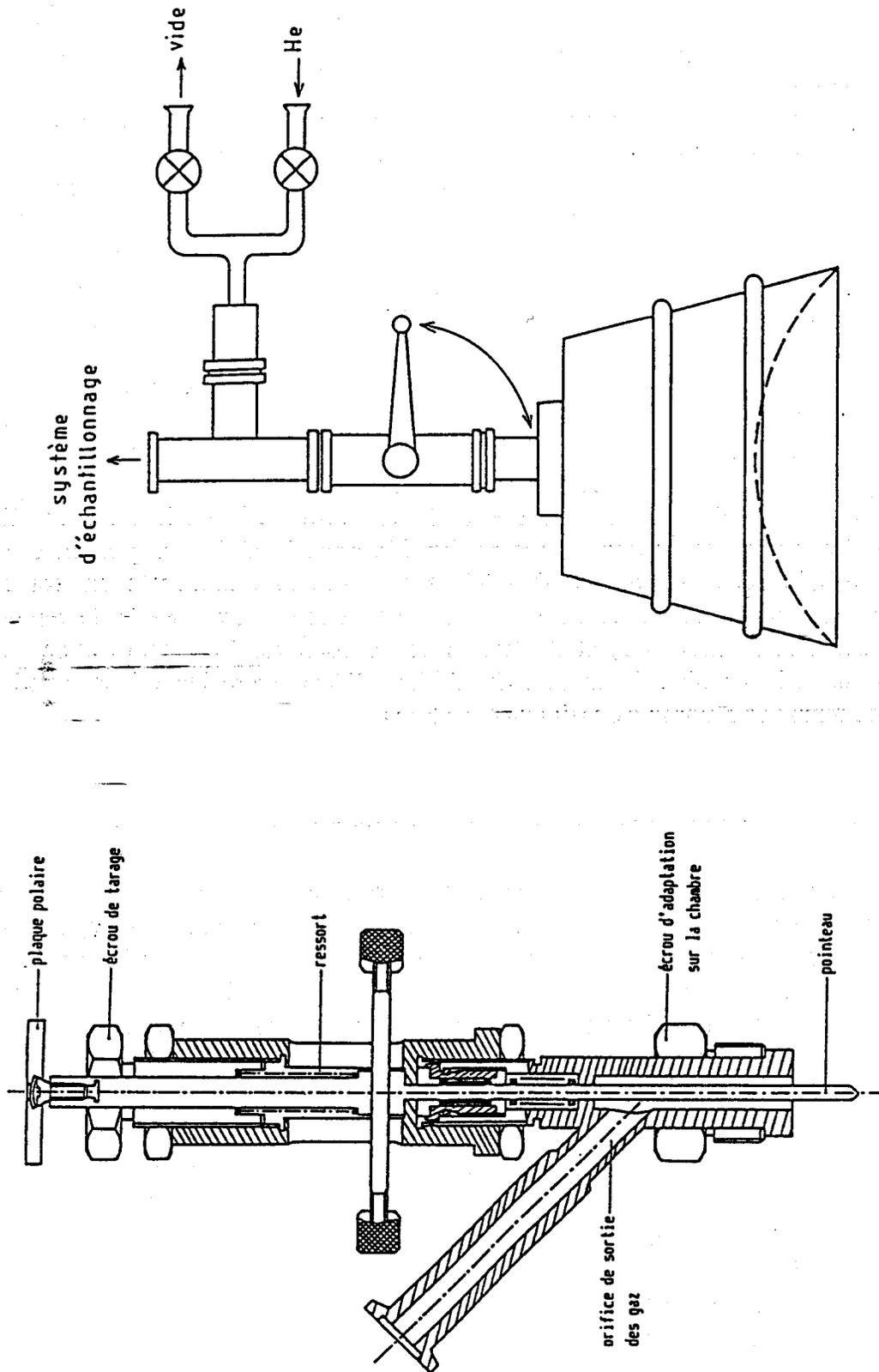


Figure II.28 - La chambre d'échantillonnage

Figure II.27 - Le système d'échantillonnage

Le fond concave de la chambre (*Figure II.28*) joue également un rôle dans le processus de refroidissement puisqu'il diverge l'onde de choc réfléchi et donc l'affaiblit [12].

Le volume de la chambre d'échantillonnage réalisée en acier inoxydable est de 1530 cm<sup>3</sup>, ce qui donne un rapport volumétrique entre les deux chambres d'environ 40.

L'instant de l'échantillonnage est repéré sur la courbe de pression par une brusque décroissance (*Figure II.29*). Il est réglable grâce à un retardateur double monostable (74LS221) qui est déclenché soit par le lancement de l'acquisition, soit par le départ du piston-compresseur.

La principale difficulté de cette technique d'échantillonnage réside dans le temps de réponse du système. Il faut parvenir à le minimiser et assurer une reproductibilité satisfaisante à l'échelle de temps de la milliseconde ce qui n'est pas évident.

Les premiers essais effectués avec le système d'échantillonnage ont mis en évidence une très forte irréproductibilité du temps de réponse : écart de 40 ms entre les valeurs maxi et mini. La mesure du temps de réponse de chacun des organes impliqués dans la chaîne de commande nous a conduit à modifier les relais statiques de commande du doigt pneumatique et de la ventouse ainsi que la ventouse elle-même. Pour la ventouse nous avons amélioré la reproductibilité en passant d'une ventouse alimentée en courant alternatif à une ventouse alimentée en courant continu. Les nouveaux relais ont été choisis en fonction de leur temps de réponse (inférieur à la milliseconde) et de leur mode de coupure. Ces modifications ont permis un gain appréciable en reproductibilité : l'écart entre les valeurs maxi et mini du temps de réponse est maintenant de 5 ms.

#### II.4.9 Les essais de mesure de température

Le mesure de l'évolution de la température dans les expériences en MCR est un problème délicat car elle nécessite un capteur ayant un temps de réponse de l'ordre de la milliseconde. Les thermocouples coaxiaux vendus dans le commerce ont des temps de réponse trop long car leur diamètre est trop important. En effet la constante de temps d'un thermocouple est donnée par la formule suivante :

$$M = \frac{D^2 \rho C}{4 Nu \lambda_g}$$

avec  $\rho$  : masse volumique  
 $D$  : diamètre du fil  
 $C$  : capacité calorifique massique du fil  
 $Nu$  : nombre de Nusselt  
 $\lambda_g$  : conductivité thermique du gaz

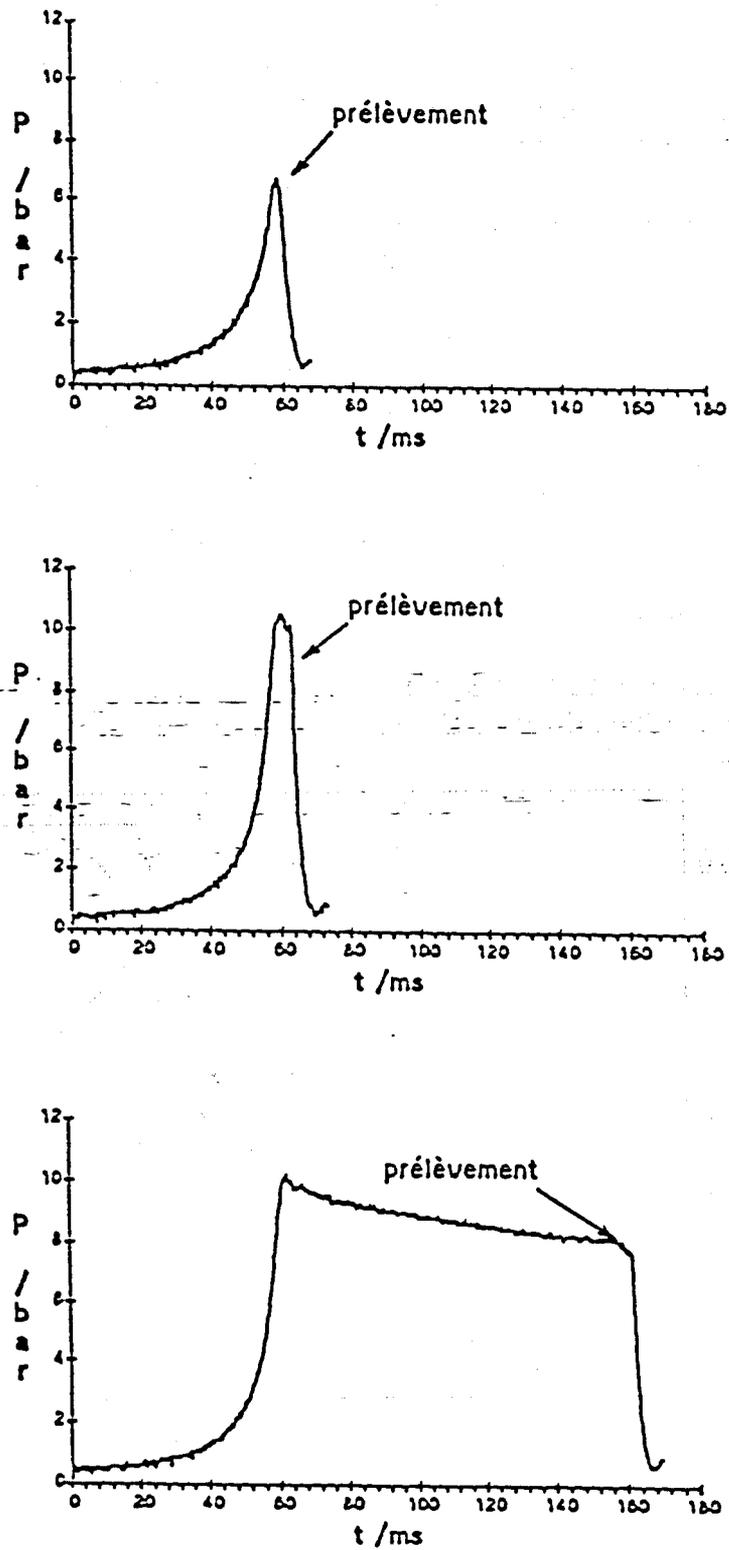
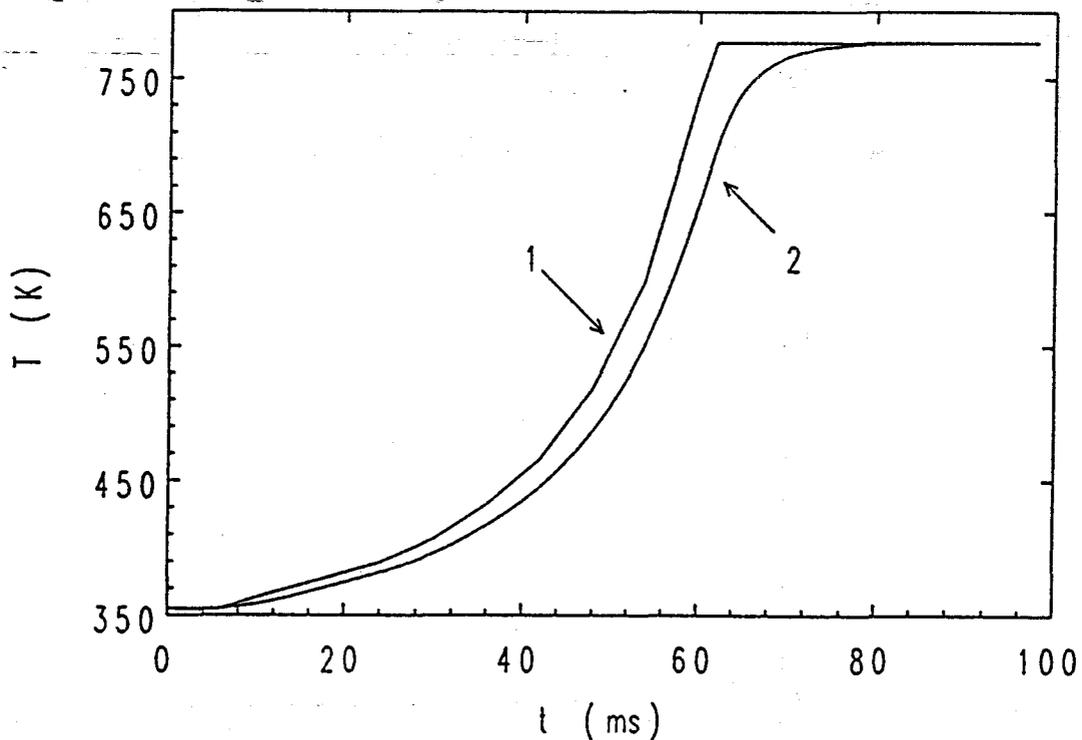


Figure II.29 - Courbes de pression avec échantillonnage

Cette formule montre que la constante de temps du thermocouple augmente avec le carré du diamètre. Il faut descendre à des diamètres de fil de l'ordre du micron pour obtenir une constante de temps de l'ordre de la milliseconde. A titre d'exemple, pour un thermocouple chromel-alumel de  $15 \mu$  opérant dans de l'azote avec une vitesse du gaz de  $5 \text{ m/s}$  on obtient une constante de temps de  $3 \text{ ms}$ . Des thermocouples de ce diamètre existent mais des problèmes de solidité et de montage surgissent lorsqu'on veut les utiliser.

Afin de tester la validité de la technique un programme permettant de simuler la réponse d'un thermocouple de  $15 \mu$  a été réalisé [13]. Ce programme permet d'obtenir la réponse d'un thermocouple à un profil de température donné compte tenu des caractéristiques du thermocouple, de la composition et de la vitesse de l'écoulement gazeux. La version actuelle du programme suppose une vitesse constante de l'écoulement gazeux. La *Figure II.30* présente la réponse d'un thermocouple chromel alumel à un profil de température calculé à partir de l'évolution de la pression lors de la compression (la procédure utilisée pour calculer la température à partir de la pression sera explicitée dans le Chapitre III) et en supposant qu'il n'y ait pas de perte de chaleur après la fin de la compression (température constante après le PMH). Les paramètres utilisés dans le programme sont les suivants :

- vitesse constante de  $3 \text{ m/s}$
- composition du gaz :  $\text{N}_2$  pur



*Figure II.30* - Simulation de la réponse du thermocouple à un profil de température  
1 : profil de température 2 : réponse du thermocouple

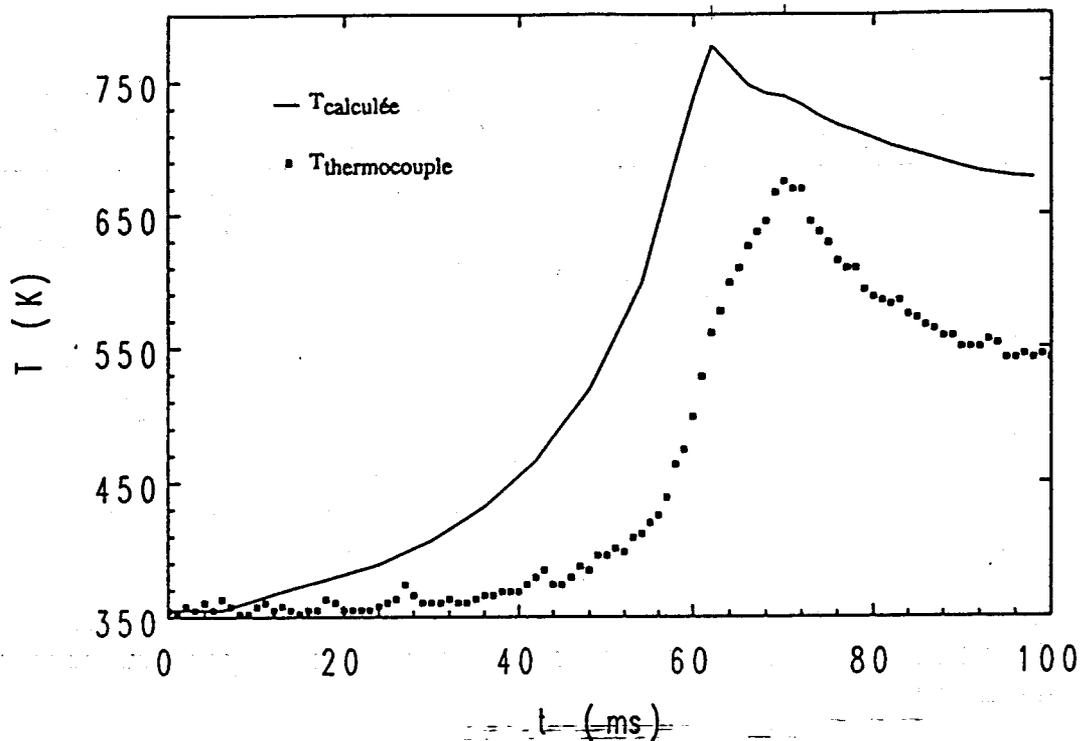


Figure II.31 - Comparaison de la température calculée et de la température donnée par le thermocouple sur une période de 100 ms après le début de la compression.

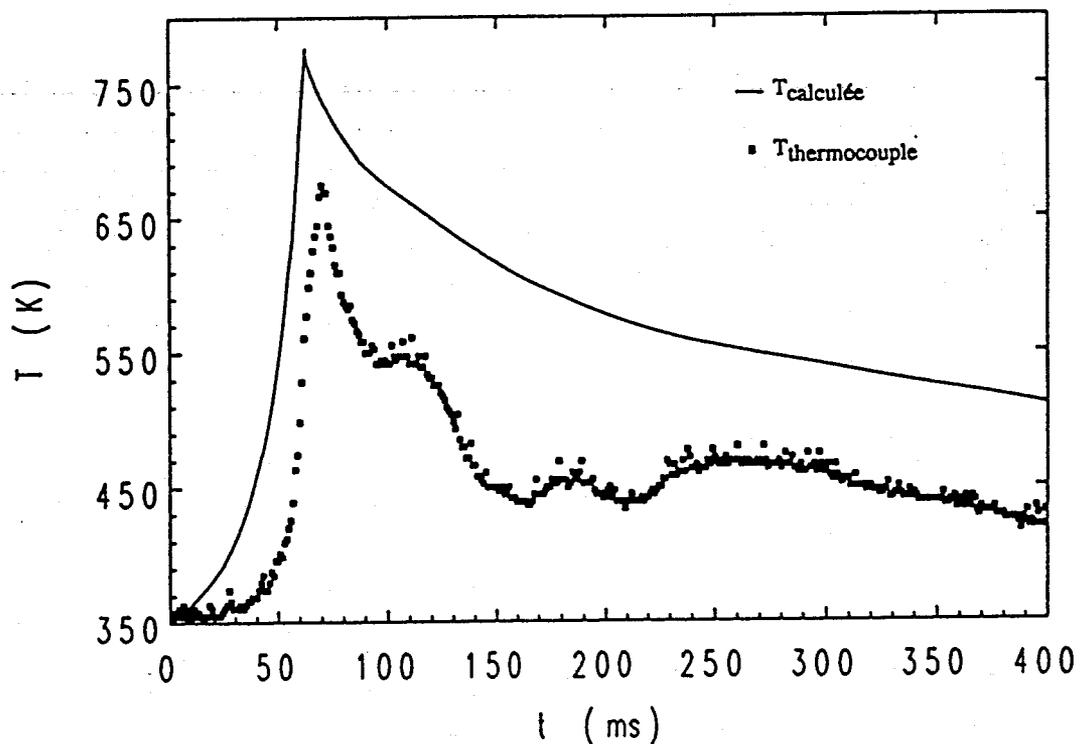


Figure II.32 - Comparaison de la température calculée et de la température donnée par le thermocouple sur une période de 400 ms après le début de la compression.

Dans ces conditions le temps de réponse est de 8 ms si l'on estime que la réponse du thermocouple est correcte lorsque elle est inférieure de 10 K au profil réel, ce qui serait une précision satisfaisante pour la mesure.

Suite à ce résultat encourageant, nous avons décidé de faire des essais avec un thermocouple chromel-alumel d'un diamètre de  $15 \mu$  commercialisé par la société OMEGA. Le thermocouple est vendu nu, l'opération délicate est donc de l'enfiler dans une gaine céramique. Nous avons résolu les problèmes d'étanchéité entre le support, la gaine céramique et le couple en posant des points de colle. Le couple est connecté à un amplificateur (AD 595 CQ) dont la fonction de transfert est de  $10 \text{ mV/C}^\circ$ . Le signal délivré par le thermocouple est envoyé sur le convertisseur analogique/digital N°3 de la carte d'acquisition.

La crainte que nous avons concernait la résistance du thermocouple à la vitesse des gaz lors de la compression. Plusieurs essais réalisés avec de l'azote ont démontré que la soudure du couple supportait la vitesse de l'écoulement gazeux. La *Figure II.31* présente deux courbes de température obtenues lors de la compression d'azote pur. La courbe supérieure est la température calculée d'après le profil de pression, la courbe inférieure correspond à la température donnée par le thermocouple. La courbe de température calculée est celle qui a servi pour la simulation de la réponse du thermocouple. Les conditions expérimentales étaient les suivantes :

- $P_C = 1,6 \text{ bar}$
- pression initiale : 300 Torr
- température initiale : 355 K
- vitesse maximum du piston : 6 m/s
- vitesse moyenne : 3 m/s

On constate un décalage temporel entre les deux courbes dû au temps de réponse du thermocouple. L'écart entre les maxima est de 8 ms, valeur qui correspond au temps de réponse obtenu par la simulation. La différence entre les maxima de température est de 80 K. Cette différence peut s'expliquer par le fait qu'opérant avec un mélange non réactif la température diminue après le PMH ce qui ne permet pas au thermocouple d'atteindre la valeur réelle. A ceci s'ajoute la diminution de la vitesse de l'écoulement gazeux après le PMH qui augmente la constante de temps du thermocouple.

La *Figure II.32* présente les mêmes courbes sur une échelle de temps plus importante. Sur la courbe de température expérimentale on constate des fluctuations qui sont explicables par exemple par la turbulence des gaz engendrée par la compression.

Nous n'avons pas entrepris d'essais systématiques de mesure de température mais les résultats initiaux sont encourageants. Nous envisageons la réalisation d'un programme "inverse" afin de passer des courbes expérimentales aux courbes corrigées. Il reste cependant de nombreuses questions à résoudre liées notamment à la valeur numérique de la température mesurée par cette méthode.

## CONCLUSION

Au cours de ce chapitre nous avons rappelé les caractéristiques de la machine à compression rapide développée à Lille. **Le prototype a fait place à une machine plus automatisée et plus élaborée, pilotée par microordinateur, permettant de suivre à l'aide de différents capteurs l'évolution de la réactivité de mélanges gazeux dans une gamme de pression et de température élevées.**

Les performances de cette machine seront analysées dans le chapitre suivant.

## CHAPITRE II BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. COMBE, H. GUENOCHÉ et C. MEYER, "Les machines à compression rapide", Revue de l'IFP, XII, N° 3, 338-353, (Mars 1957)
- [2] K.G. FALK, "The ignition temperature of hydrogen-oxygen mixtures", J. Am. Chem. Soc., 28, 1517 (1906)
- [3] G. DE SOETE ET A. FEUGIER, "Aspects physiques et chimiques de la combustion", Ed. Technip., (1976)
- [4] W.S. AFFLECK et A. THOMAS, "An opposed piston rapid compression machine for preflame reaction studies", Proc. Inst. Mech. Eng., 183, 365-385 (1968)
- [5] P. BEELEY, J.F. GRIFFITHS et P. GRAY, "Rapid compression studies on spontaneous ignition of isopropyl nitrate. Part I : non explosive decomposition, explosive oxidation and conditions for safe handling", Comb. and Flame, 39, 255-268 (1980)
- [6] J.D. GABANO, "Etude dans une chambre fermée du régime de combustion vibratoire s'apparentant au cliquetis des moteurs alternatifs à allumage commandé", Thèse présentée à l'Université de Poitiers, spécialité énergétique (1988)
- [7] A. MAES, "Etude et conception d'une machine à compression rapide", Mémoire présenté pour l'obtention du DEA de Mécanique, Université des Sciences et Techniques de Lille, (1987)
- [8] T. LIEGEAS et P. MERCIER, "Conception d'une chambre de combustion et d'une vanne d'échantillonnage pour une machine à compression rapide", Mémoire de fin d'étude Ecole Universitaire d'Ingénieurs de Lille (1987)
- [9] P. DUGARDIN, "Etude mécanique et montage d'une machine à compression rapide", Mémoire de stage de 3e année Ecole Universitaire d'Ingénieurs de Lille (1987-1988)  
P. DUGARDIN, "Réalisation et montage d'une machine à compression rapide", Mémoire de fin d'étude Ecole Universitaire d'Ingénieurs de Lille, (1988)
- [10] M. QUEVAL et B. HIOCO, "Acquisition de données sur une machine à compression rapide et traitement sur IBM PC XT", Mémoire de fin d'étude Ecole Universitaire d'Ingénieurs de Lille, (1988)
- [11] P. DUGARDIN, M. CARLIER, J.F. PAUWELS, L.R. SOCHET, Poster, 22th Symp. (Int.) on Combustion, Seattle USA, (1988)

[12] L.H.S. ROBLEE, "A technique for sampling reaction intermediates in a rapid compression machine", *Comb. and Flame*, 5, 229-234 (1961)

[13] S. HOLLEBECQ, F. CORBUT et O. BOUSSEKEY, "Etude de la réponse d'un thermocouple dans une MCR", Mémoire de stage de 1ère année MST Mesures et Contrôles, Université des Sciences et Technologies de Lille, (1991)

# PERFORMANCE DE LA MCR. ANALYSE ET TRAITEMENT DES DONNEES

## III.1 MODE OPERATOIRE

### III.1.1 Description du mode opératoire

Les repères utilisés dans la description du mode opératoire se réfèrent aux *Figures II.22, II.23 et II.25*. Les opérations à effectuer lors d'une expérience sont les suivantes :

- 1/ Ouvrir la vanne générale du réseau d'air comprimé.
- 2/ Mettre sous tension les commandes des deux distributeurs et l'alimentation 5V du capteur de déplacement.
- 3/ Vérifier que la commande du régulateur (7) est tournée à fond afin d'obtenir la pression maximale du réseau (environ 7 bar) pour alimenter les distributeurs.
- 4/ Avec la commande du régulateur (8) régler la pression dans le canon à air puis fermer la vanne (5).
- 5/ Ouvrir les vannes (13) et (14) ainsi que la vanne d'introduction/évacuation de la chambre d'étude pour faire le vide dans la chambre et dans la canalisation connectée au bâti de préparation des mélanges.
- 6/ Régler la tension d'alimentation du photomultiplicateur.
- 7/ Mettre sous tension l'amplificateur de charge du capteur piézo-électrique.
- 8/ Allumer l'ordinateur et lancer le logiciel d'acquisition et de traitement des données en tapant run.
- 9/ Sélectionner la commande Acquisition en tapant la lettre a. Sélectionner la commande Départ en tapant la lettre d. Eventuellement modifier la valeur de la base de temps qui est de 40  $\mu$ s par défaut, en tapant la lettre affichée en face de la valeur désirée (choix entre 80, 200, 300, 400, 500, 1000 et 2000  $\mu$ s).
- 10/ Fermer la vanne (13) et ouvrir le robinet de jonction entre le bâti et la canalisation reliée à la MCR. Admettre le mélange à la pression  $P_0$  voulue dans la chambre.
- 11/ Fermer le robinet de jonction, la vanne (14) et la vanne d'introduction/évacuation de la chambre.
- 12/ Basculer l'interrupteur (1) en position "came déverrouillée" et l'interrupteur (2) en position "échappement ouvert". Vérifier que l'interrupteur (3) se trouve en position "déclenchement micro".
- 13/ Lancer l'acquisition à cadence lente (1 acquisition toutes les 0,3 ms pendant 96 ms) en appuyant sur la touche Retour-Chariot. La visualisation des valeurs initiales des différents capteurs permet de se rendre compte d'un éventuel problème.
- 14/ Mettre l'amplificateur de charge sur la position Remote.

- 14/ Lancer l'acquisition rapide en appuyant à nouveau sur la touche Retour-Chariot ce qui déclenche simultanément la MCR. Durant l'acquisition le message "acquisition en cours" s'affiche à l'écran.
- 15/ Après une temporisation de 2s l'acquisition à cadence lente des valeurs finales commence. Une fois l'acquisition terminée le logiciel affiche ces valeurs.
- 16/ Appuyer sur la touche Retour-Chariot pour visualiser les courbes enregistrées durant l'acquisition rapide.
- 17/ Basculer l'interrupteur (1) en position "came verrouillée" et l'interrupteur (2) en position "échappement fermé". Vérifier que la vanne (6) est en position ouverte et augmenter éventuellement la pression à l'aide du régulateur (8) pour repousser la came à sa position initiale.
- 18/ Lorsque la came est revenue à sa position initiale elle actionne le "fin de course" et le doigt monte automatiquement.
- 19/ Ouvrir la vanne d'introduction/évacuation de la chambre ainsi que les vannes (13) et (14) pour évacuer les gaz brûlés et les gaz de la canalisation connectée au bâti de préparation des mélanges.

La Figure III.1 représente un chronogramme des événements se déroulant lors d'une acquisition effectuée avec une base de temps de  $40 \mu\text{s}$ . Il faut noter que le début de la compression n'est pas synchronisé avec le départ de l'acquisition rapide car le doigt pneumatique a un temps de réponse d'environ 150 ms. Sur ce chronogramme nous avons également positionné l'instant du prélèvement en cas de compression avec échantillonnage. Le prélèvement s'effectue après un retard réglable par rapport au début de la compression

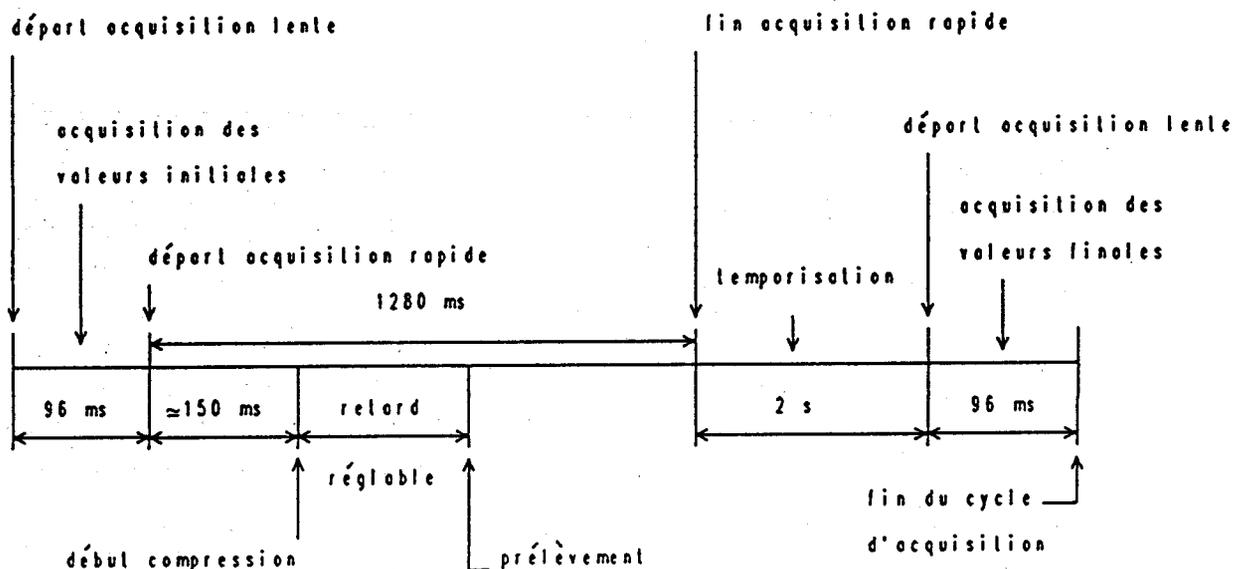


Figure III.1 - Chronogramme des événements lors d'une acquisition

### III.1.2 Domaine paramétrique couvert

Le domaine paramétrique couvert par la MCR résulte d'un compromis entre les paramètres pression, température et délai.

La gamme de température s'étend de 600 à 900 K. La méthode utilisée pour faire varier la température sera explicitée dans le paragraphe III.2.6.

On peut mesurer des délais entre 1 et environ 100 ms. En dessous de 1 ms la précision est illusoire et la fraction finale du temps de compression pendant laquelle le mélange a atteint une température élevée n'est plus négligeable. Au-dessus de 100 ms les pertes thermiques aux parois deviennent importantes et la reproductibilité des mesures n'est plus bonne. Dans de bonnes conditions l'écart entre la valeur maxi et la valeur mini des délais mesurés est inférieur à 3 ms. Il peut atteindre 10 à 20 ms lorsque le délai dépasse les 100 ms.

La gamme de pression utilisable dans la MCR est grande dans l'absolu puisque la chambre est prévue pour résister à une pression statique de 60 bar. Mais dans la pratique nous sommes limités par les délais d'autoinflammation. En effet le délai diminue lorsque la pression augmente. La limite supérieure comme la limite inférieure en pression sont donc conditionnées par les délais. La nature de l'hydrocarbure influe sur ces limites. Ainsi avec l'heptane qui a une forte tendance au cliquetis la gamme des pressions de travail s'étend de 3 à 10 bar. Par contre, l'isooctane très résistant au cliquetis a une gamme de pression de travail qui couvre 11 à 20 bar.

## III.2 ANALYSE DES DONNEES

### III.2.1 Les enregistrements obtenus et les grandeurs mesurées

#### III.2.1.1 Les enregistrements de pression et d'effet lumineux

La *Figure III.2* montre les enregistrements de pression et d'effet lumineux obtenus lors d'une autoinflammation en deux stades d'un mélange contenant du n-pentane. En pratique, nous n'enregistrons pas la pression maximale associée à l'autoinflammation afin de mesurer avec le maximum de sensibilité l'évolution de pression avant l'autoinflammation. Les enregistrements expérimentaux typiques de pression et d'effet lumineux se présentent donc comme sur la *Figure III.3*.

Sur cette figure on distingue tout d'abord une augmentation de pression due à la compression du mélange par le piston. Lorsque le piston s'immobilise au point mort haut la pression vaut  $P_1$ . Au bout d'un délai  $t_1$  on distingue une élévation de pression  $\Delta P_{FF}$  inférieure à 1 bar accompagnée d'un pic de lumière. Cette montée en pression traduit une augmentation de la vitesse réactionnelle, elle est due à une hausse de température associée à un phénomène qui porte le nom de flamme froide dans la littérature [1]. L'élévation de température associée à la flamme froide est faible par rapport à une flamme normale : elle est de l'ordre de 100 K. La flamme froide correspond à une oxydation incomplète de l'hydrocarbure qui produit des composés oxygénés (aldéhydes, hydroperoxydes, oxydes de carbone) [2]. Les

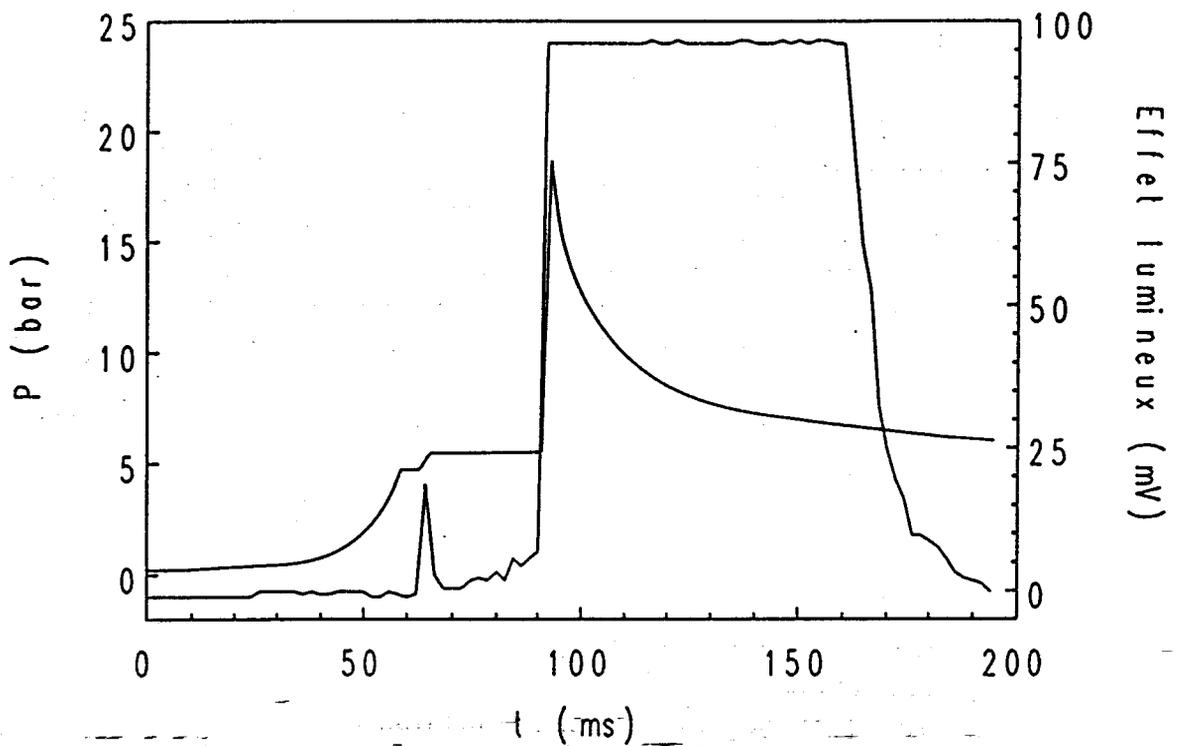


Figure III.2 - Courbes de pression (amplitude complète) et d'effet lumineux d'une autoinflammation en deux stades d'un mélange n-pentane/"air", richesse 1,  $T_0 = 365$  K,  $P_0 = 190$  Torr,  $P_1 = 4,60$  bar

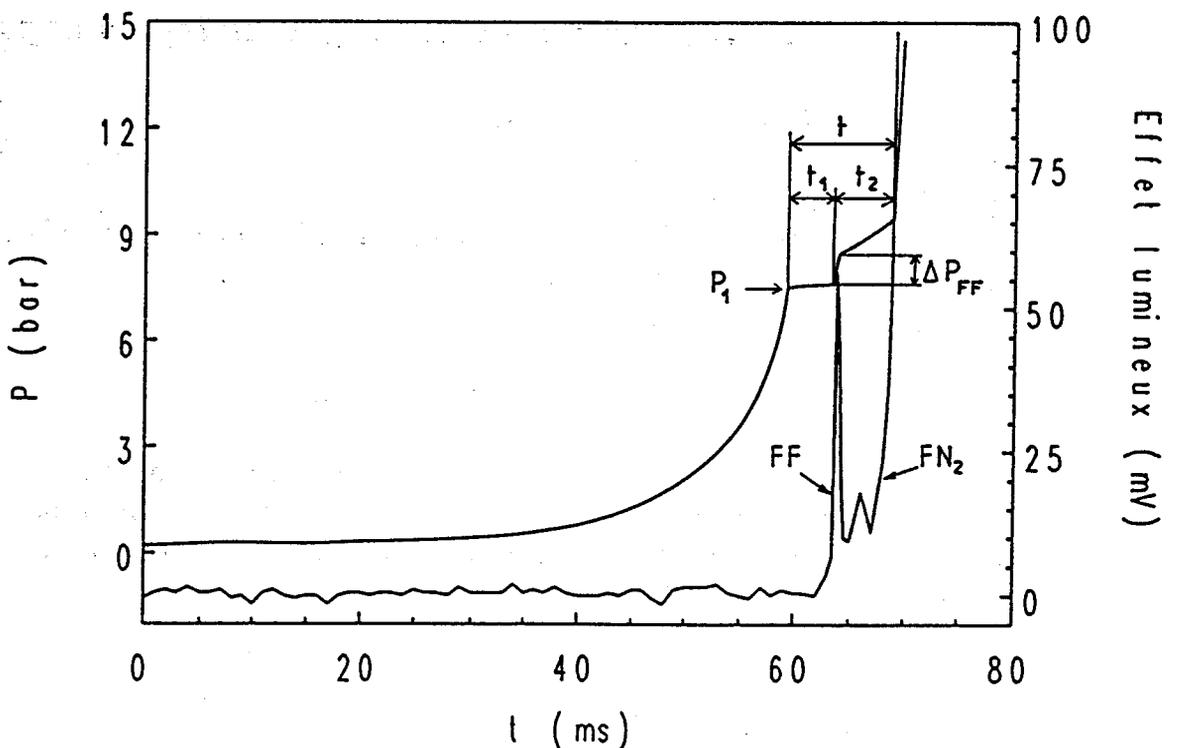


Figure III.3 - Courbes de pression (amplitude partielle) et d'effet lumineux d'une autoinflammation en deux stades d'un mélange n-pentane/"air", richesse 1,  $T_0 = 365$  K,  $P_0 = 313$  Torr,  $P_1 = 7,52$  bar

flammes froides d'hydrocarbures se manifestent par une émission de lumière dont le spectre présente les bandes caractéristiques du formaldéhyde excité (bandes relativement intense à 3952 et 4230 Å°)[3].

Après la flamme froide on observe au bout d'un deuxième délai  $t_2$  une montée abrupte de la pression et de l'effet lumineux. Il s'agit de la flamme normale de second stade qui correspond à l'oxydation complète de l'hydrocarbure en dioxyde de carbone et eau. Ce phénomène est beaucoup plus intense que la flamme froide surtout sur l'effet lumineux qui sature sur la *Figure III.2*. Quant à la pression elle est multipliée par quatre en moins de 0,1 ms.

Nous signalerons également que l'autoinflammation peut se produire en un seul stade sans passage par une flamme froide notamment aux températures les plus élevées.

En conclusion, rappelons les notations des grandeurs mesurées sur les enregistrements :

$P_1$  : pression au PMH

$t_1$  : délai du premier stade (ou de la flamme froide)

$t_2$  : délai du second stade

$t$  : délai total

$\Delta P_{FF}$  : saut de pression de la flamme froide

FF : flamme froide

FN<sub>2</sub> : flamme normale de second stade

FN : flamme normale

### III.2.1.2 L'enregistrement du signal du capteur de position

La *Figure III.4* présente un enregistrement du signal du capteur de position. Ce signal permet de mesurer avec précision le temps de compression  $t_c$  délimité par le premier et le dernier créneau.

Après traitement informatique du signal on obtient l'évolution de la position et de la vitesse du piston-compresseur illustrée par la *Figure III.5*.

### III.2.2 Mesure du taux de compression

Le taux de compression a été mesuré à l'aide de deux méthodes.

La première méthode consiste à mesurer les côtes au PMH et au PMB en tenant compte des volumes morts éventuels. Cette méthode a conduit à la valeur suivante :

$$\rho = \frac{V_{PMH}}{V_{PMB}} = \frac{436,71}{44,80} = 9,8 \pm 0,1$$

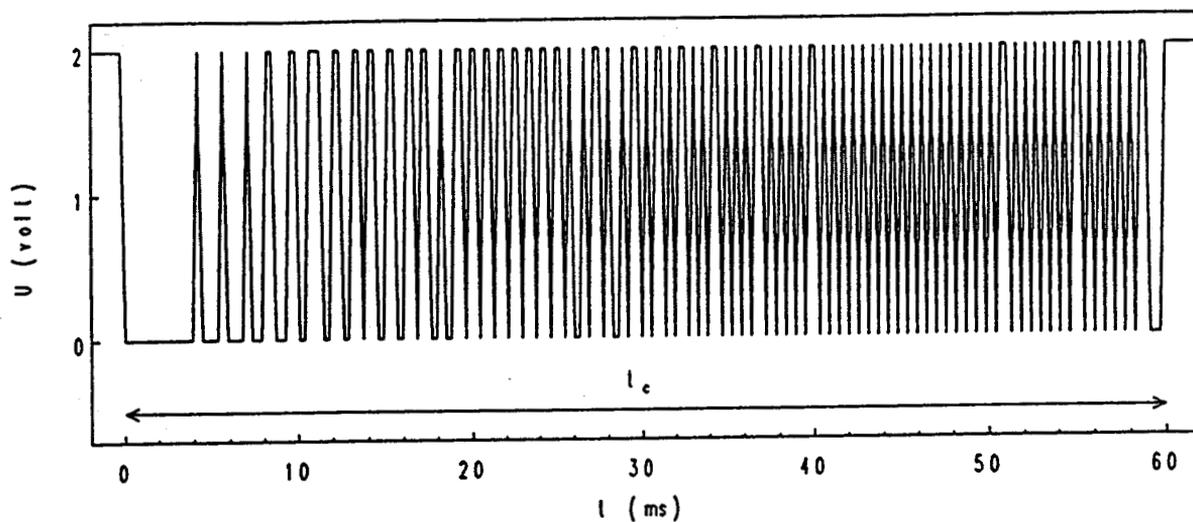


Figure III.4 - Enregistrement du signal du capteur de position correspondant à l'expérience de la Figure III.3

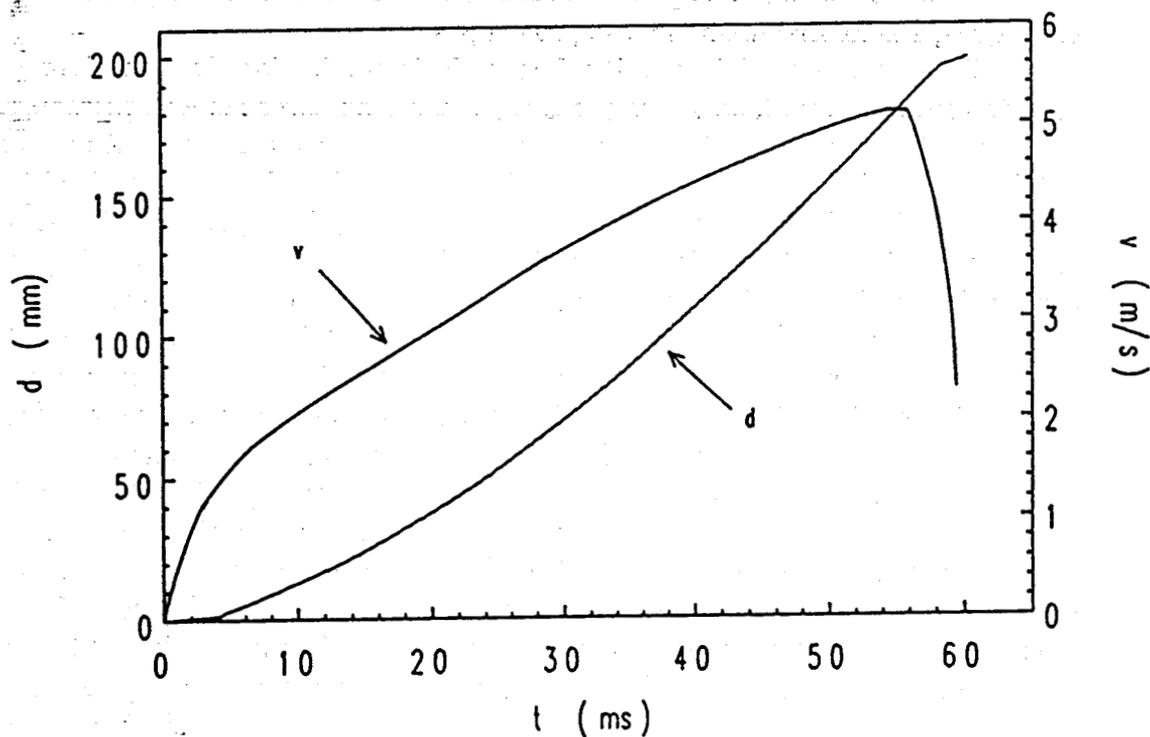


Figure III.5 - Evolution de la position et de la vitesse du piston-compresseur en fonction du temps : expérience de la Figure III.3

La deuxième méthode utilise la loi des gaz parfaits. On effectue une compression avec de l'azote. Après le PMH la pression décroît en raison des pertes thermiques aux parois puis atteint une valeur constante lorsque la température du gaz est revenue à sa valeur initiale. On mesure cette valeur notée  $P_{eq}$ . L'application de la loi des gaz parfaits entre le PMB et l'instant où la température du gaz est revenue à sa valeur initiale conduit à l'égalité suivante :

$$P_0 V_{PMB} = P_{eq} V_{PMH}$$

ce qui conduit à l'expression ci-dessous du taux de compression :

$$\rho = P_{eq} / P_0$$

L'application de cette méthode nous a aussi donné une valeur de 9,8 pour  $\rho$ .

### III.2.3 Interprétation des courbes de pression

L'évolution de la pression après la fin de la compression résulte de la compétition entre la perte de chaleur aux parois et la production de chaleur par les réactions. Si la vitesse de production de chaleur est suffisante par rapport à la vitesse des pertes thermiques on observe un maintien ou même une augmentation de la température des gaz ce qui conduit à l'autoinflammation. Par contre si la vitesse de dissipation de chaleur aux parois excède la vitesse de production par les réactions chimiques, l'autoinflammation ne se produit pas.

Pour mettre en évidence l'influence de la production de la chaleur sur la température des gaz (donc sur la pression) il faut comparer les enregistrements de pression d'un mélange réactif et d'un mélange non-réactif de même chaleur spécifique. Ceci peut être obtenu en remplaçant l'oxygène du mélange réactif par la même quantité d'azote dans le mélange non-réactif, l'oxygène et l'azote ayant chaleurs spécifiques très voisines. La *Figure III.6* montre les courbes de pression d'un mélange réactif et d'un mélange non-réactif contenant du n-butane.

La courbe de pression du mélange non-réactif atteint son maximum au PMH. Ensuite la pression diminue en raison de la dissipation de chaleur aux parois. Puisque l'évolution a lieu dans un système fermé à volume constant la diminution de pression est liée à la diminution de la température moyenne du mélange.

La courbe de pression du mélange réactif est identique à celle du mélange non-réactif pendant environ 60 ms après le PMH. Cela signifie que durant cette période la vitesse de production de chaleur ne dépasse pas suffisamment la vitesse de dissipation pour augmenter la température du mélange. Après 60 ms le développement du processus d'oxydation est tel que la vitesse de production de chaleur dépasse la vitesse de dissipation, ce qui conduit à une augmentation de température (mise en évidence par une augmentation de pression) associée au premier stade de l'autoinflammation.

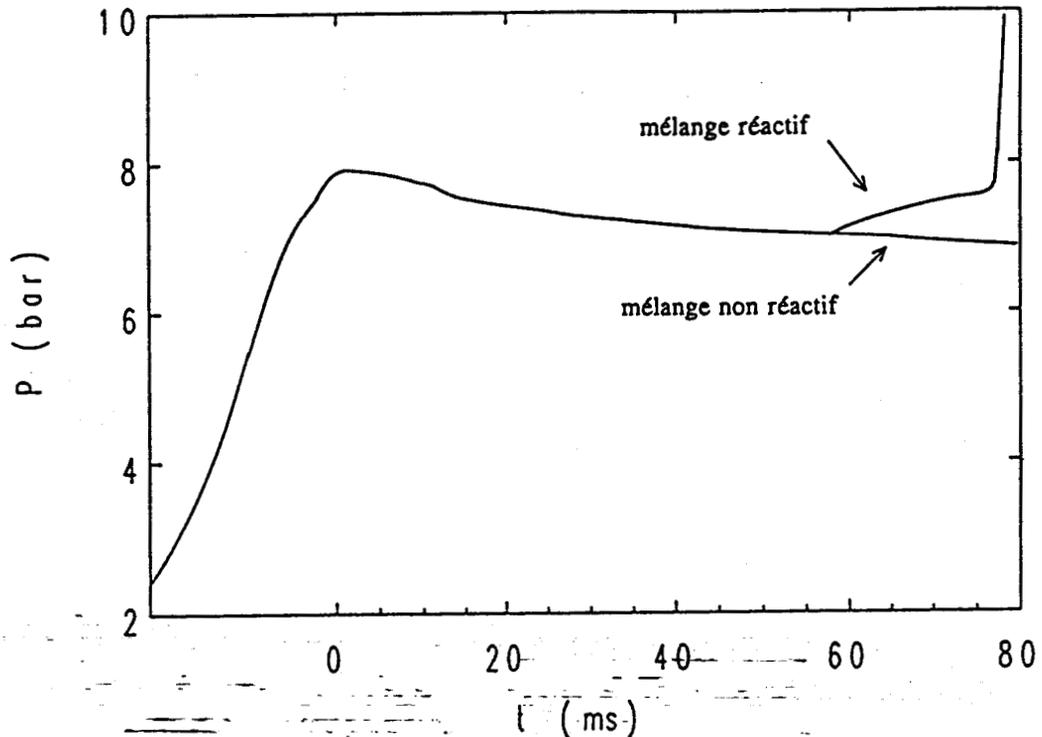


Figure III.6 - Courbes de pression d'un mélange réactif et d'un mélange non réactif de richesse 0,8,  $P_0 = 300$  Torr,  $T_0 = 294$  K ( $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{Ar} = 2,52/20,47/38,51/38,50$  et  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{N}_2/\text{Ar} = 2,52/58,98/38,50$ )

### III.2.4 Le calcul de la température

Le problème des expériences en MCR est de calculer la température  $T_1$  au PMH puisque l'on ne dispose pas de technique de mesure. Initialement le mélange est contenu dans un volume  $V_0$  à une pression  $P_0$ . Au PMH le mélange a été porté à une pression  $P_1$ , le volume est  $V_1$ . On peut faire plusieurs hypothèses sur la manière dont les gaz sont affectés par les pertes thermiques, ce qui conduit à différentes expressions de  $T_1$ .

#### III.2.4.1 La température adiabatique

Si la compression du mélange est parfaitement adiabatique depuis l'état  $(P_0, V_0, T_0)$  à l'état  $(P_1, V_1, T_1)$  on peut appliquer les relations suivantes d'une transformation adiabatique :

$$P_1 / P_0 = (V_0 / V_1)^\gamma = \rho^\gamma \quad (1)$$

$$T_1 / T_0 = (V_0 / V_1)^{\gamma-1} = \rho^{\gamma-1} \quad (2)$$

$$T_1 / T_0 = (P_1 / P_0)^{(\gamma-1)/\gamma} \quad (3)$$

avec  $\rho$  : taux de compression

$\gamma$  : rapport des chaleurs spécifiques ( $c_p/c_v$ )

Pour un mélange idéal la chaleur spécifique  $c_{pm}$  s'exprime en fonction des chaleurs spécifiques  $c_{pi}$  des constituants :

$$c_{pm} = \sum_i x_i c_{pi} \quad \text{et} \quad c_{vm} = c_{pm} - R \quad (4)$$

Les chaleurs spécifiques des gaz polyatomiques varient en fonction de la température. Pour les calculer nous utilisons les données thermodynamiques de la SANDIA où les  $c_p$  sont exprimés sous forme d'un polynôme de degré 4 en fonction de la température :

$$C_p/R = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4 \quad (5)$$

Les coefficients  $a_i$  des gaz utilisés pour réaliser les mélanges sont reportés dans l'*Annexe I*.

La température adiabatique s'obtient par un processus itératif utilisant les équation (1), (4) et (5). Cette température sera atteinte par le mélange si la compression est suffisamment rapide. Lorsque la compression n'est pas parfaitement adiabatique on observe une différence entre la température adiabatique calculée à partir de (2), impliquant le taux de compression, et la température calculée à partir de (3) (voir III.2.4.2), tenant compte de la pression  $P_1$  mesurée en fin de compression. Expérimentalement la différence entre ces deux températures varie de 1,5 à 2,5 % pour un temps de compression de 60ms. L'écart augmente progressivement lorsqu'on passe de 650 à 900 K.

Nous noterons la température adiabatique  $T_a$ .

### III.2.4.2 La température de coeur

Cette température est calculée à partir des équations (3),(4) et (5) par une procédure itérative comme la température adiabatique. Elle prend en compte la pression  $P_1$  mesurée au PMH. Le calcul de cette température suppose une répartition non homogène de la température dans la chambre. Il correspond à l'existence d'un noyau gazeux au centre de la chambre qui ne serait pas affecté par les pertes thermiques comme le sont les gaz contenus dans la couche limite en contact avec les parois.

La température calculée à l'aide des équations (3), (4) et (5) est celle de ce coeur. Elle sera notée  $T_c$ .

### III.2.4.3 La température moyenne

La température moyenne est associée à l'hypothèse d'une répartition homogène de la température dans la chambre. En écrivant la conservation du nombre de moles pour un gaz parfait entre le PMB et le PMH on aboutit à l'expression suivante :

$$T_1 = T_0 \frac{P_1}{P_0} \frac{1}{\rho} \quad (6)$$

Cette température sera notée  $T_m$  par la suite.

En conclusion nous disposons de trois expressions pour estimer la température au PMH :

$$T_a = T_0 \rho^{\gamma-1} \quad \text{température adiabatique} \quad (7)$$

$$T_m = T_0 P_1 / (\rho P_0) \quad \text{température moyenne} \quad (8)$$

$$T_c = T_0 (P_1 / P_0)^{(\gamma-1)/\gamma} \quad \text{température de coeur} \quad (9)$$

En pratique l'évolution des délais d'autoinflammation sera reportée en fonction de la température de coeur  $T_c$ . Comme les réactions chimiques dépendent fortement de la température il est raisonnable de supposer que les délais sont contrôlés par la zone la plus chaude de la chambre, c'est-à-dire le coeur adiabatique [4]. L'écart entre la température de coeur et la température moyenne varie de 80 à 120 K suivant la température au PMH.

### III.2.4.4 La température après le PMH

Après la fin de la compression le comportement des gaz ne peut plus être considéré comme adiabatique puisque les pertes thermiques prennent de plus en plus d'importance. Si l'on désire calculer la température il est alors possible d'utiliser la loi des gaz parfaits [5]. On écrit la conservation du nombre de moles entre le PMH et un instant  $t$ . Le volume étant constant on aboutit à l'égalité ci-dessus.

$$T_t/P_t = T_c/P_1$$

qui conduit à :

$$T_t = T_c P_t/P_c \quad (10)$$

L'équation (10) est une estimation satisfaisante de la température du mélange même si des réactions interviennent après la compression. En effet le changement

du nombre de moles n'est pas significatif puisque l'hydrocarbure est fortement dilué. Cependant cette équation suppose que la température des gaz soit homogène, ce qui n'est pas forcément vérifié dans la réalité.

### III.2.5 Influence de la vitesse de compression

Les performances de la machine actuelle ont été testées du point de vue temps de compression comme pour le prototype. Une série d'expériences avec une pression initiale de 300 Torr d'azote a donc été effectuée en augmentant progressivement la pression  $P_C$  dans le canon à air. Pour chaque expérience le temps de compression  $t_C$  et le déplacement du piston était mesuré à l'aide du capteur de déplacement. La *Figure III.7a* montre qu'en augmentant  $P_C$  le temps de compression diminue et tend vers une limite de l'ordre de 25 ms pour  $P_C = 6$  bar. La différence sur les valeurs de  $P_C$  s'explique par le fait que la nouvelle came est plus lourde que l'ancienne (9 kg pour la nouvelle came contre 6 kg pour l'ancienne), ce qui ralentit la vitesse de déplacement. De plus les temps de compression du prototype ont sans doute été sous-estimés car la mesure s'effectuait d'après la courbe de pression, le capteur de déplacement n'étant pas encore installé. Or, durant le premier stade de la compression l'augmentation de pression est faible, donc lorsqu'on observe un accroissement notable de pression la compression a déjà débuté depuis quelques millisecondes : le temps de compression mesuré à l'aide de la courbe de pression est par conséquent inférieur au temps réel de compression.

L'augmentation de  $P_C$  influe également sur le rapport des pressions ( $P_1/P_0$ ) entre le PMB et le PMH : progressivement la valeur expérimentale se rapproche de la valeur théorique d'une compression adiabatique  $\rho^\gamma$  (*Figure III.7.b*) : cette valeur est pratiquement atteinte pour  $P_C = 6$  bar. De même on observe que le rapport ( $T_C/T_0$ ) tend vers la valeur d'une compression adiabatique  $\rho^{\gamma-1}$  (*Figure III.7.c*).

Les *Figures III.8a et III.8b* illustrent l'avantage d'une vitesse plus élevée du piston. Lorsque la pression  $P_C$  est portée à 6 bar l'augmentation significative de pression et de température se produit en un temps plus court que lorsque  $P_C = 1,6$  bar : la température passe de 440 à 640 K en 10 ms lorsque  $P_C = 6$  bar contre 22 ms lorsque  $P_C = 1,6$  bar. Cela assure non seulement une meilleure adiabaticité mais limite le développement de réactions chimiques avant la fin de la compression.

Les courbes présentant l'évolution de la position  $d$  du piston en fonction du temps (*Figure III.8c*) ont été obtenues après traitement informatique des données fournies par le capteur de déplacement.

Examinons maintenant l'influence de la vitesse de compression sur l'évolution des courbes de pression après le PMH. Les résultats correspondant à trois valeurs de  $P_C$  (1,6 ; 4 et 6 bar) caractéristiques du comportement général sont rassemblés sur la *Figure III.9*. L'analyse de l'ensemble des résultats nous a conduit à diviser la période de décroissance en trois régions A, B et C.

Dans la région C, la diminution de pression est sensiblement la même quelle que soit la vitesse de compression et les courbes de pression sont pratiquement superposables.

Dans la région A, d'une durée de 2 ms environ après le PMH nous constatons une diminution de pression qui s'accroît rapidement avec la vitesse de compression et qui est probablement associée à l'accroissement de la turbulence créée par une compression plus rapide.

Entre la région A et la région C nous trouvons une zone B associée à une oscillation du capteur de pression. L'analyse fine de ce phénomène a montré que cette oscillation était engendrée par le choc du piston-moteur sur l'amortisseur. Bien que le changement de l'amortisseur ait apporté quelques améliorations à ce problème, le phénomène n'a pu totalement être éliminé. Cependant il peut être "déplacé" sur l'échelle de temps en changeant la position de l'amortisseur. Ceci permet éventuellement de déplacer le choc après l'apparition de l'autoinflammation et d'éviter la perturbation engendrée par celui-ci.

Afin de nous rendre compte de la diminution de température nous avons calculé, à partir des courbes de pression lissées dans la partie B, les valeurs de température données par l'équation (10). Nous constatons (*Figure III.10*) une diminution plus importante de la température lorsque le temps de compression est plus faible. Au bout de 30 ms la température est descendue à environ 700 K pour  $P_c = 1,6$  bar, à 620 K pour  $P_c = 4$  bar et à 600 K pour  $P_c = 6$  bar. Les écarts respectifs par rapport à la température au PMH sont de 88, 180 et 205 K alors que les températures au PMH sont relativement voisines (788, 800 et 805 K).

Ceci montre que le choix d'une vitesse de compression élevée n'est pas forcément le meilleur puisqu'en contrepartie d'une montée en température plus rapide on observe un refroidissement plus important après le PMH. De plus l'accroissement de la turbulence provoquée par une vitesse accrue de compression peut influencer sur l'homogénéité de la température. Une étude préliminaire de la turbulence générée par la compression abonde dans ce sens.

Cette étude [6] a été réalisée à l'aide du code de calcul KIVA2. L'écoulement à l'intérieur de la chambre a été modélisé à l'aide du modèle SGS (modèle de sous-maille). La visualisation bidimensionnelle de l'écoulement et de la répartition de température pour des temps de compression de 23 et 63 ms a conduit aux remarques suivantes :

- lorsque le temps de compression est de 23 ms on observe en fin de compression une zone tourbillonnaire où la vitesse des particules fluides atteint des valeurs de 10 à 15 m/s. La répartition de température met en évidence une zone plus chaude localisée au même endroit que la zone de forte turbulence. Cette zone plus chaude a la forme d'un anneau centré autour de l'axe de la chambre, de rayon intérieur 1 cm et de rayon extérieur 2 cm.
- lorsque le temps de compression est de 63 ms la zone tourbillonnaire est de moindre importance et les vitesses plus faibles ce qui va de pair avec une répartition plus homogène de la température.

Cette première étude de modélisation de l'écoulement à l'intérieur de la MCR va être développée. Les objectifs sont d'améliorer le maillage au voisinage

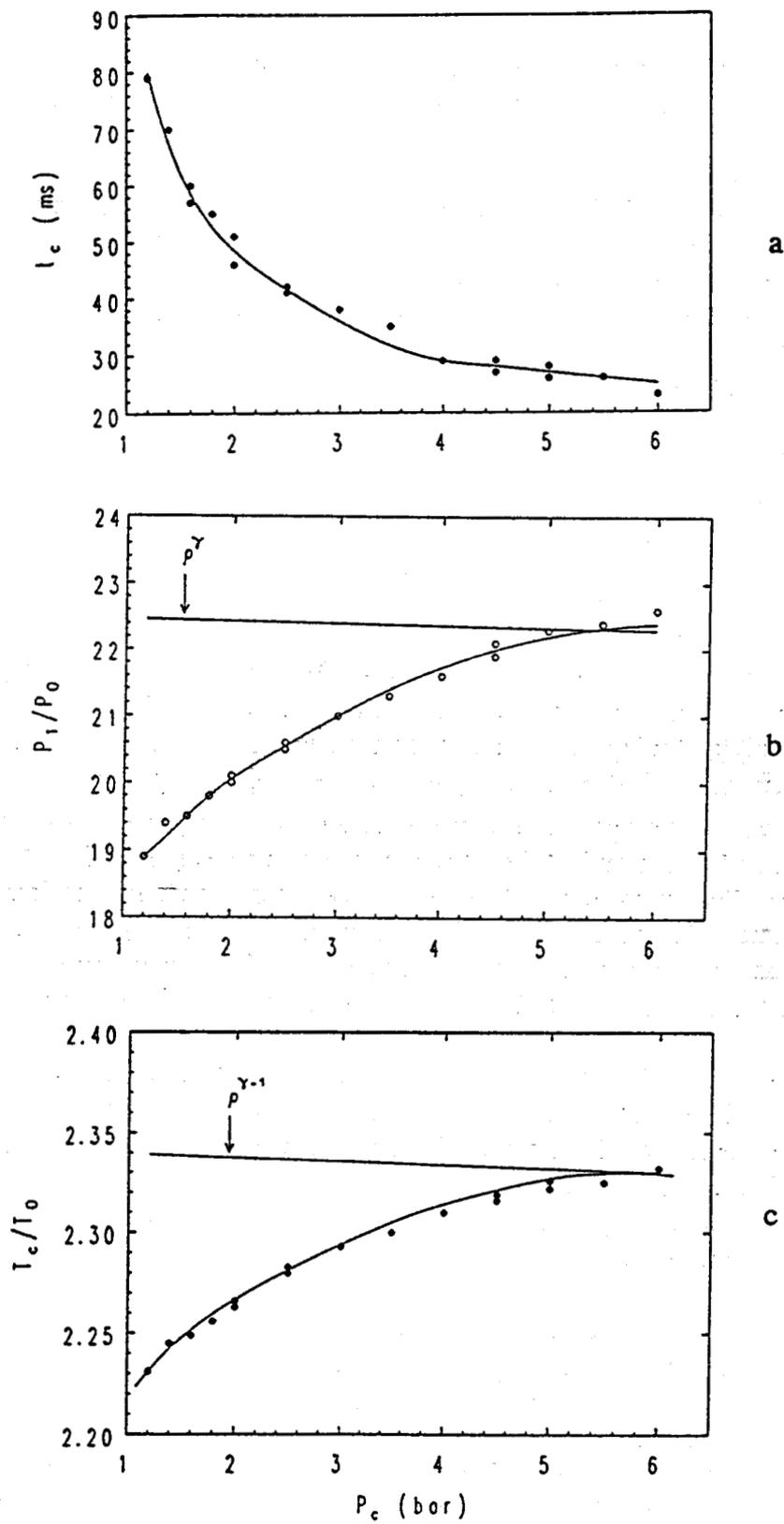


Figure III.7 - Evolution du temps de compression  $t_c$ , du rapport  $P_1/P_0$  et du rapport  $T_c/T_0$  en fonction de la pression  $P_c$  (bar relatif) du canon à air. Comparaison aux valeurs théoriques d'une compression adiabatique ( $P_0 = 300$  Torr d'azote).

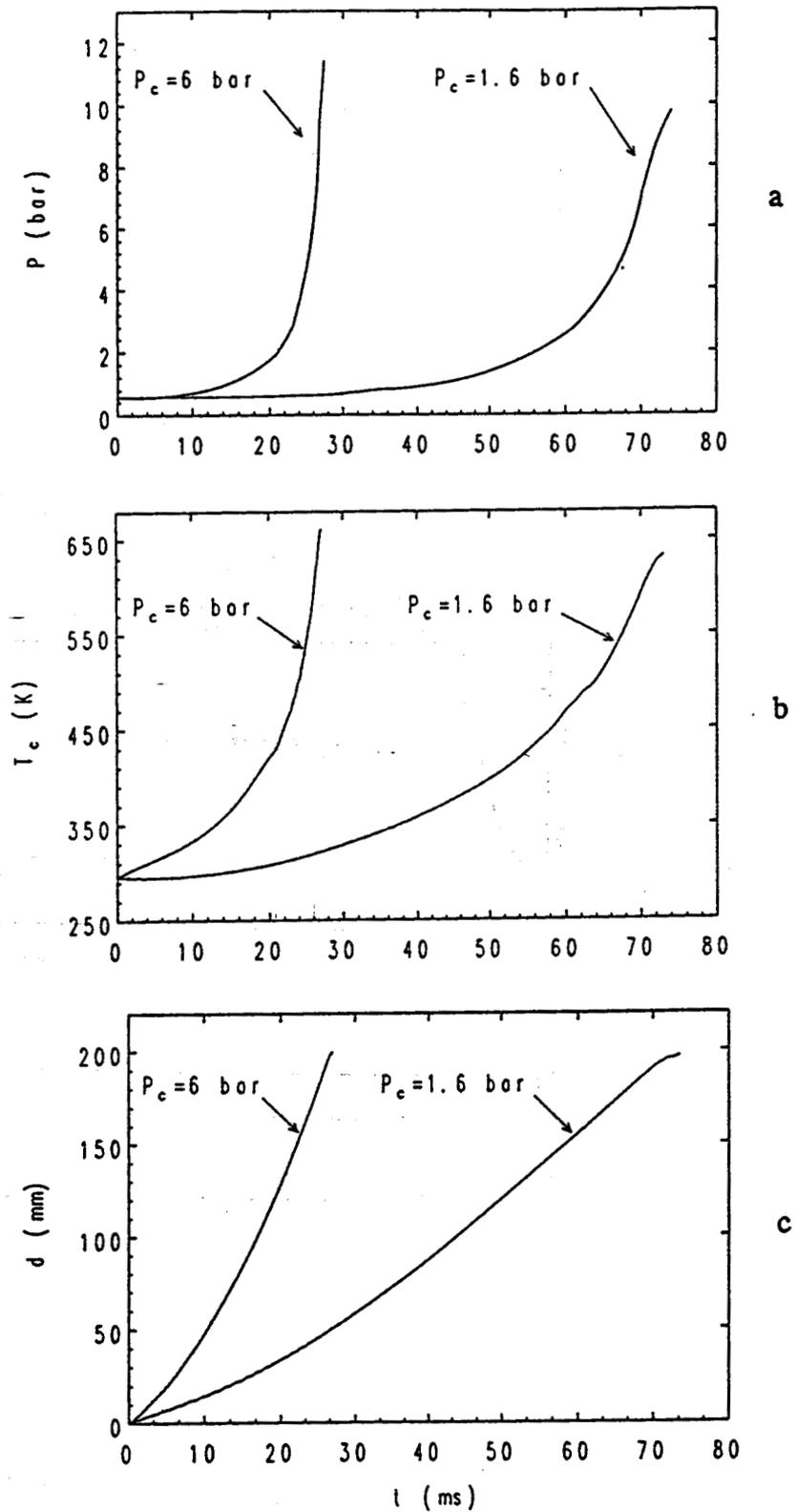


Figure III.8 - Courbes de pression, de température et de déplacement pour un mélange n-butane/"air" comprimé selon deux vitesses ( $\phi=1$ ,  $P_0 = 400 \text{ Torr}$ ,  $T_0 = 293 \text{ K}$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{Ar} = 3,13/20,34/38,26/38,27$ )

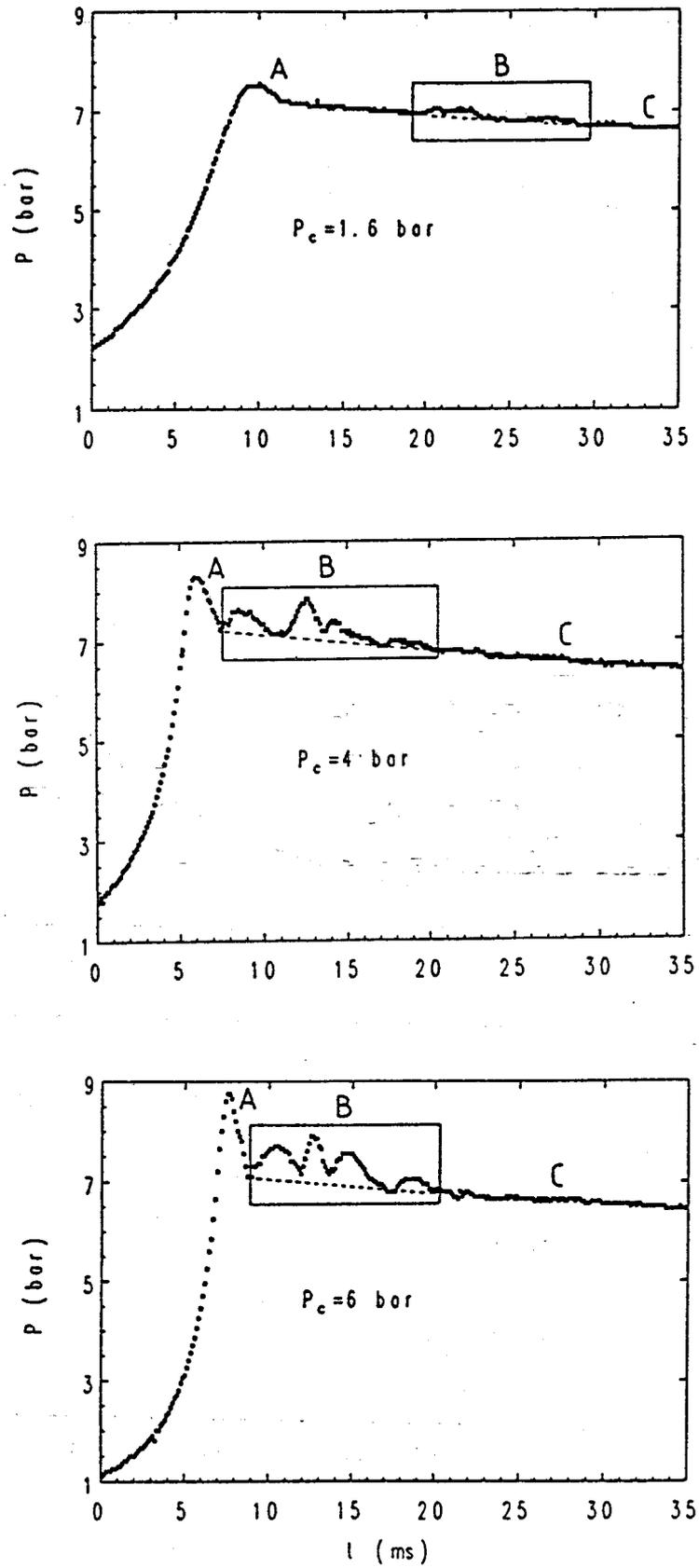


Figure III.9 - Courbes de pression après le PMH pour différentes vitesses de compression  $P_0 = 300$  Torr, azote pur,  $T_0 = 355$  K

des parois et de la tête de piston, de vérifier la validité de la loi de paroi incorporée dans KIVA2 puis d'étendre la modélisation à un mélange réactif en incorporant un mécanisme d'oxydation simple.

Compte tenu des aspects évoqués précédemment nous avons choisi de réaliser nos expériences avec un temps de compression de l'ordre de 60 ms ce qui réduit le refroidissement après le PMH et assure une meilleure homogénéité à l'intérieur de la chambre.

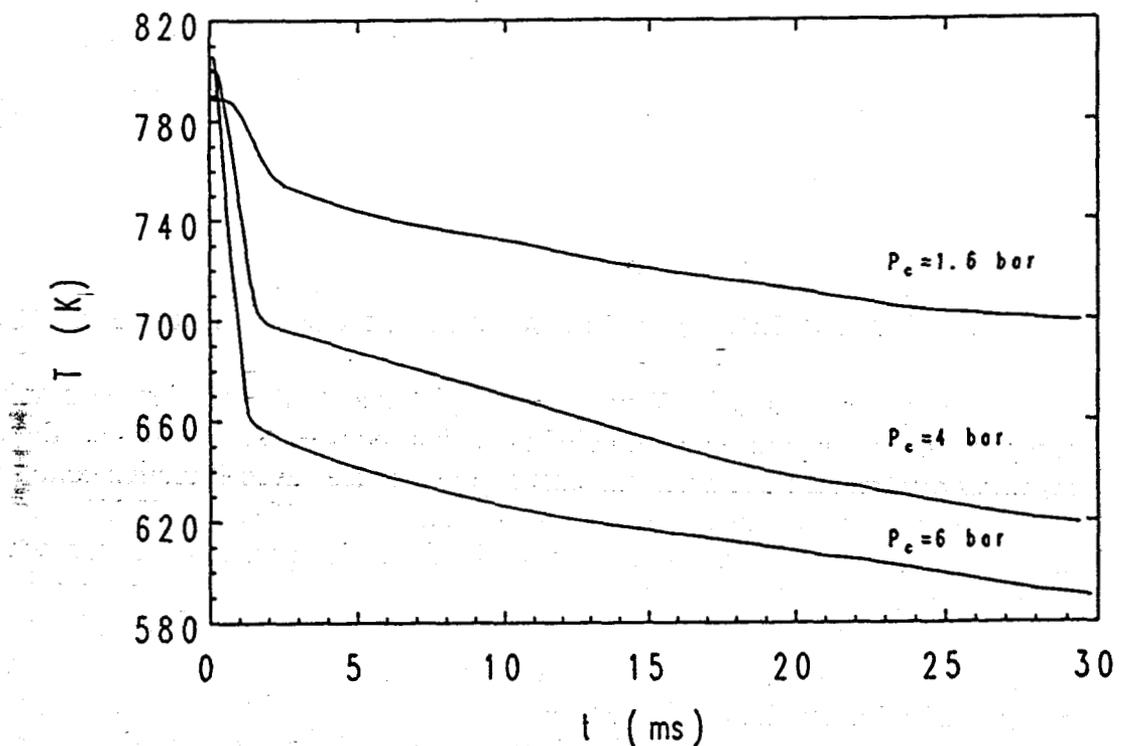


Figure III.10 - Influence de la vitesse de compression sur la diminution de température après le PMH (origine des temps = PMH)

### III.2.6 Choix de la température au PMH

L'équation (9) nous indique que deux méthodes peuvent être utilisées pour faire varier la température que l'on désire obtenir au PMH :

- soit modifier la température initiale  $T_0$  des gaz en utilisant le système de chauffage
- soit modifier le  $\gamma$  du mélange en changeant la nature ou la composition du gaz inerte ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , Ar) compte tenu des différences entre les chaleurs spécifiques de ces trois gaz.

Nous avons expérimenté les deux méthodes. La deuxième méthode s'est révélée plus pratique d'emploi (la première méthode implique d'attendre l'équilibre thermique lorsqu'on modifie la température de chauffe), c'est de plus la méthode généralement utilisée par les expérimentateurs utilisant des machines à compression rapide [5,7]. Cette méthode permet de couvrir une gamme de température s'étendant de 600 à 880 K avec une température initiale de 355 K. Pour mesurer des délais jusqu'à 900 K nous couplons les deux méthodes en montant la température de chauffage à 375 K.

Lorsque nous avons réalisé les premières mesures de délais sur le n-butane nous avons utilisé deux mélanges de chaleur spécifique différente : un mélange où l'inerte était un mélange équimolaire d'azote et d'argon et un mélange où l'inerte était de l'argon.

En variant la température initiale dans une gamme 297-360 K le premier mélange couvrait la gamme 650-760 K et le second, la gamme 730-860 K. Dans la zone de recoupement les délais mesurés avec les deux mélanges étaient en accord. Ceci indique que la nature de l'inerte n'a pas d'influence sur les délais d'autoinflammation. Cette observation confirme la validité de la seconde méthode utilisée pour faire varier la température au PMH.

### III.2.7 Autoinflammation (avec ou sans oscillation de pression)

Lorsque nous avons effectué des enregistrements de pression en amplitude complète il est apparu que l'autoinflammation pouvait se manifester de deux manières différentes : une autoinflammation dite "douce" avec évolution continue de la pression au moment de l'autoinflammation (*Figure III.11*) et une autoinflammation "sévère" avec des oscillations de pression au moment de l'autoinflammation (*Figure III.12*).

Cette différenciation se retrouve également dans les moteurs dans le cas d'un cliquetis léger (*Figure III.13*), le diagramme de pression présente un saut de pression dû à l'autoinflammation puis une diminution régulière. Par contre lors d'un cliquetis sévère (*Figure III.14*), on observe des oscillations de pression de grande amplitude. Ces oscillations sont d'ailleurs utilisées pour définir un facteur d'intensité de cliquetis KI (Knock intensity) sur une certaine plage de degré vilebrequin après l'autoinflammation (20° par exemple correspond au facteur KI<sub>20</sub>) selon l'expression suivante [8] :

$$KI_{20} = \sum_{i=1}^N (P_i - P_{moy})^2 \frac{1}{N}$$

avec N : nombre d'échantillonnage

P<sub>i</sub> : pression du i<sup>ème</sup> échantillonnage

P<sub>moy</sub> : pression moyenne

Dans le cas présenté ici (*Figure III.13* et *III.14*) KI<sub>20</sub> vaut respectivement 0,01 et 72,3.

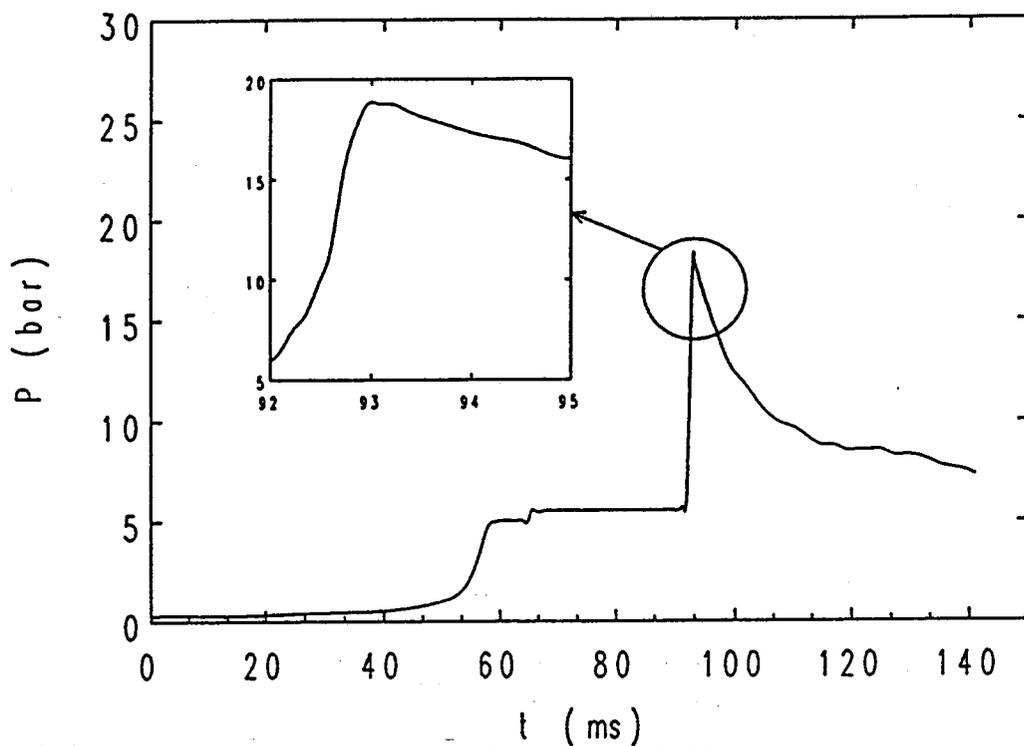


Figure III.11 - Autoinflammation sans oscillation de pression d'un mélange n-pentane/"air",  $\phi=1$ ,  $P_0 = 210$  Torr,  $T_0 = 365$  K,  $P_1 = 5,03$  bar

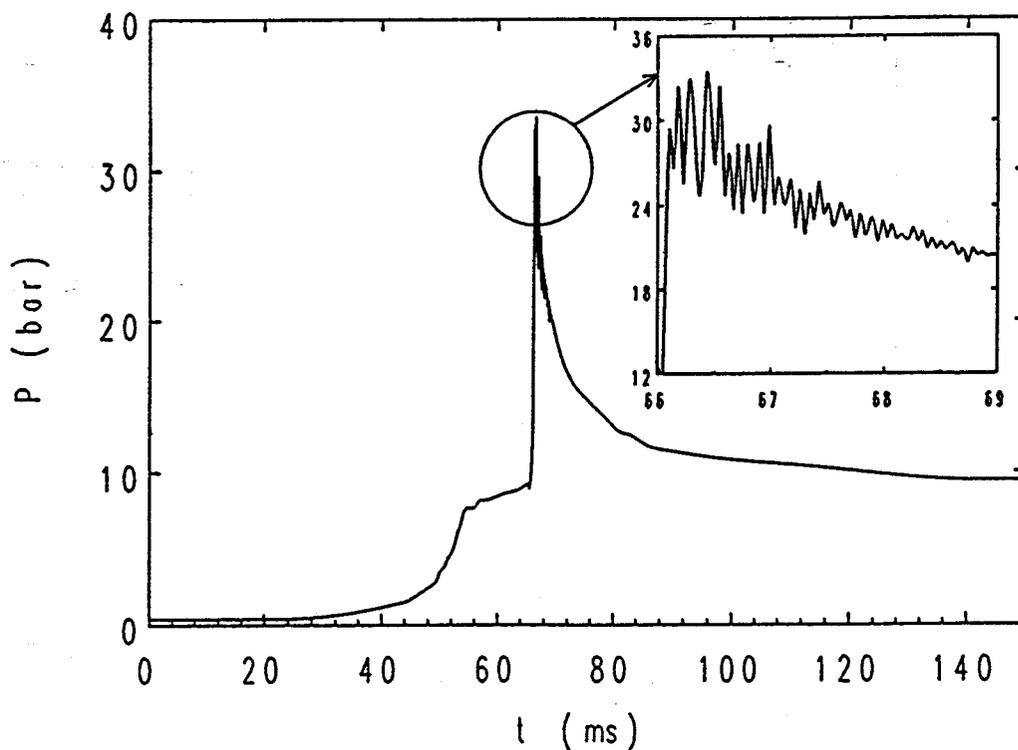


Figure III.12 - Autoinflammation avec oscillations de pression d'un mélange n-pentane/"air",  $\phi=1$ ,  $P_0 = 310$  Torr,  $T_0 = 365$  K,  $P_1 = 7,66$  bar

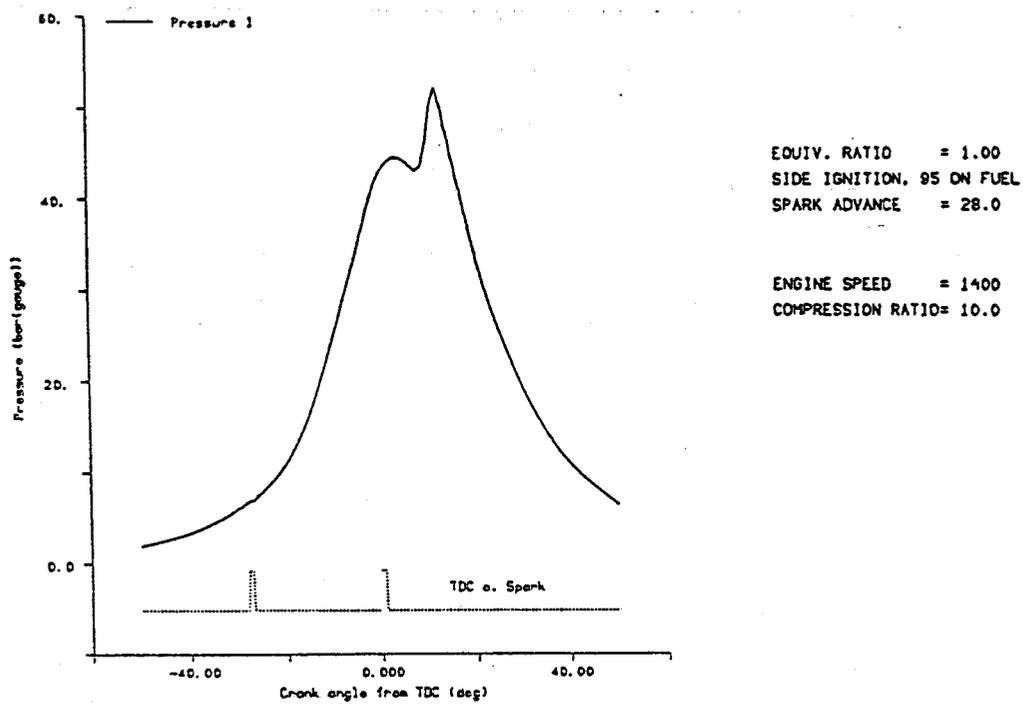


Figure III.13 - Diagramme de pression d'un cliquetis léger obtenu dans un moteur deux temps JLO pour un carburant d'indice d'octane 95 [8]

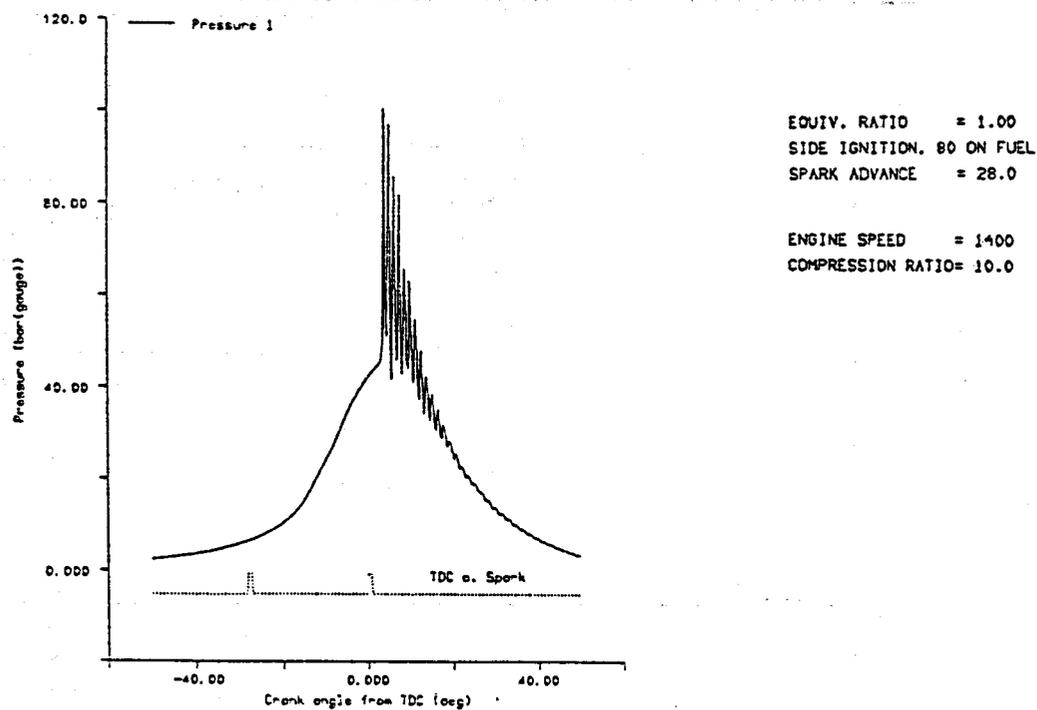
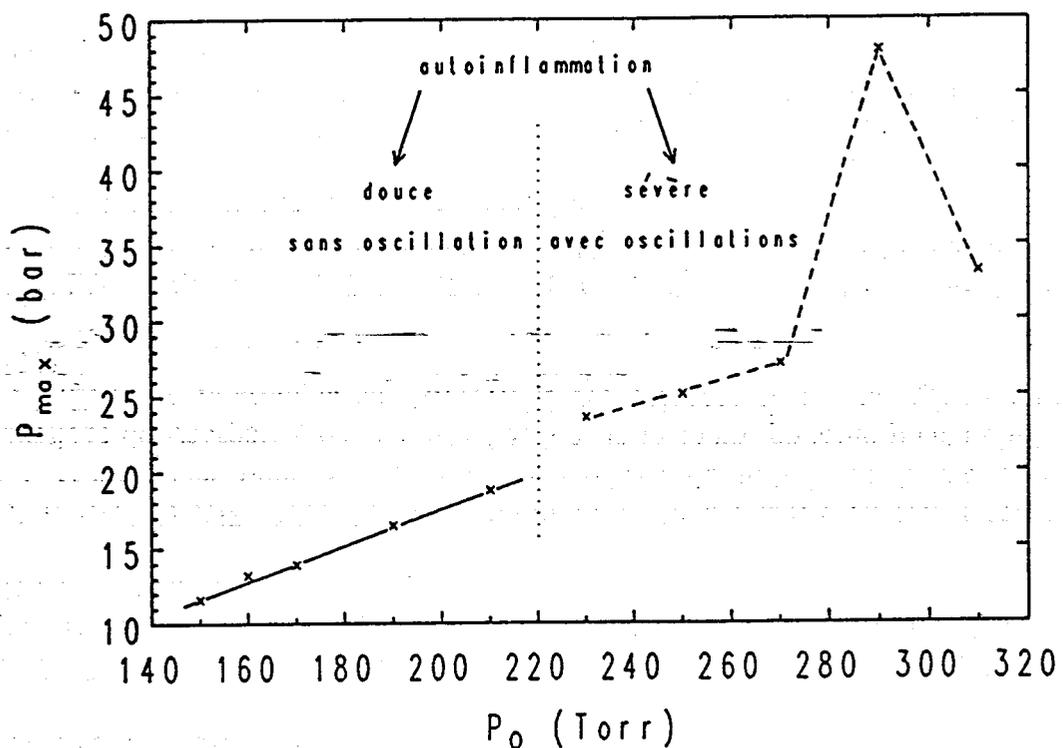


Figure III.14 - Diagramme de pression d'un cliquetis intense obtenu dans un moteur deux temps JLO pour un carburant d'indice d'octane 80 [8]

Nous n'avons pas fait d'étude systématique sur la présence ou l'absence des oscillations lors de l'autoinflammation. Cependant nous avons effectué une série d'enregistrements de pression en amplitude complète sur le n-pentane pour différentes valeurs de la pression initiale  $P_0$ . Le passage d'une autoinflammation "douce" à une autoinflammation "sévère" est marqué par une augmentation importante, assez aléatoire, de la pression maximale observée comme le montre la *Figure III.15*. L'existence d'un seuil de pression au-dessus duquel l'autoinflammation s'accompagne d'oscillations de pression a également été observé dans le cas du n-butane.



*Figure III.15* - Evolution de la pression maximale observée après l'autoinflammation en fonction de la pression initiale  $P_0$ , mélange  $n-C_5H_{12}/O_2/N_2/Ar = 2,56/20,48/48,00/28,96$ ,  $T_0 = 365$  K,  $\phi = 1$

## CONCLUSION

Ayant précisé les performances et l'influence des différents paramètres sur le fonctionnement de la machine à compression rapide, nous consacrerons le chapitre suivant aux résultats concernant la mesure des délais d'autoinflammation d'hydrocarbures aliphatiques saturés.

### CHAPITRE III BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. VAN TIGGELEN, Oxydations et combustions, Tome 1, Ed. Technip, 267-271 (1968)
- [2] G. DE SOETE et A. FEUGIER, Aspects physiques et chimiques de la combustion, Ed. Technip, 23-40 (1976)
- [3] A. VAN TIGGELEN, Oxydations et combustions, Tome 2, Ed. Technip, 768 (1968)
- [4] H. HU et J.C. KECK, "Autoignition of adiabatically compressed combustible gas mixtures", SAE Paper 872110, (1987)
- [5] J. FRANCK, J.F. GRIFFITHS et W. NIMMO, "The control of spontaneous ignition under rapid compression", 21th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, 447-454 (1986)
- [6] J. HOLUIGUE, "Simulation numérique de l'écoulement d'un fluide soumis à une compression rapide. Utilisation de modèles de turbulence à une et deux équations de transport (code de calcul KIVA2)" mémoire présenté pour l'obtention du D.E.A. de Mécanique de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, (1991)
- [7] M.P. HALSTEAD, L.J. KIRSH et C.P. QUINN, "The autoignition of hydrocarbon fuels at high temperatures and pressures - fitting of a mathematical model", Comb. and Flame, 30, 45-60 (1977)
- [8] G. KONIG et C.G.W. SHEPPARD, "End gas autoignition and knock in a spark ignition engine", SAE 902135 International Fuels and Lubricants Meeting, Oklahoma, Rapport C.E.E. contrat JOULE, October (1990)

LES DELAIS D'AUTOINFLAMMATION DES  
HYDROCARBURES SATURES ALIPHATIQUES

CHAPITRE IV

## LES DELAIS D'AUTOINFLAMMATION DES HYDROCARBURES SATURES ALIPHATIQUES

Les délais d'autoinflammation de différents hydrocarbures aliphatiques saturés ont été mesurés dans de larges conditions paramétriques de température (600-900 K), de pression (3 à 16 bar) et pour différentes richesses. Les effets liés à la longueur et à la ramification de la chaîne hydrocarbonée ont été étudiés en considérant la série n-butane, n-pentane, n-heptane et les couples pentane/néopentane (diméthyl 2,2 propane), n-heptane/isooctane (triméthyl 2,2,4 pentane).

La mesure des délais d'autoinflammation a été effectuée sur des mélanges hydrocarbure/O<sub>2</sub>/inerte, la proportion d'inerte par rapport à l'oxygène correspondant à celle de l'air : 79 % d'inerte pour 21 % d'oxygène. L'influence de la richesse sur les délais a été étudiée pour trois valeurs : mélange stoechiométrique ( $\phi = 1$ ), mélange pauvre ( $\phi = 0,8$ ), mélange riche ( $\phi = 1,2$ ), la richesse étant définie comme le rapport de la fraction molaire d'hydrocarbure à celle de l'oxygène divisé par le même rapport au stoechiométrique.

Les *Tableaux IV.1* et *IV.2* résument l'ensemble des expériences réalisées. Les principaux résultats expérimentaux ( $P_0$ ,  $P_1$ ,  $t_1$ ,  $t$ ,  $T_a$ ,  $T_c$ ,  $T_m$ ) que l'on peut tirer de l'exploitation des expériences sont rassemblés dans l'*Annexe II*, toutes les courbes  $P(t)$ ,  $I(t)$ ,  $d(t)$  étant stockées sur disquette et archivées permettant de ce fait une exploitation aisée des résultats à tout moment.

Pour la majorité des hydrocarbures les mesures des délais ont été effectuées à charge constante : la charge étant définie comme la concentration totale au PMH ( $\rho P_0/RT_0$ ). Dans ce cas la température au PMH était fixée par la composition et la nature de l'inerte, la température initiale  $T_0$  étant maintenue constante à 355 K. Pour cela nous avons utilisé des mélanges N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>/Ar en proportions variables afin de couvrir une gamme de température s'étendant de 600 à 900 K.

Dans le cas du n-butane, nous avons également effectué une série d'expériences où la température au PMH a été fixée par le choix de la température initiale (295 à 360 K) et l'utilisation de deux inertes : 0,5 N<sub>2</sub> + 0,5 Ar pour l'intervalle 650-760 K et Ar pur pour l'intervalle 730-860 K. Ces expériences n'ont pas été réalisées à charge constante puisque la pression initiale était maintenue constante sans tenir compte de la variation de température initiale. La pression obtenue au PMH était d'environ 10 bar sur l'intervalle de température couvert.

Toutes les expériences ont été effectuées avec une durée de compression d'environ 60 ms, conformément aux remarques mentionnées dans le chapitre précédent.

Des comparaisons ont été effectuées avec des résultats récents de la littérature ou des résultats plus anciens faisant l'objet de commentaires dans ces articles.

Tableau IV.1 - Expériences effectuées à charge constante, température au PMH fixée par la nature et la composition de l'inerte,  $\rho=9,8$ ,  $T_0=355$  K

$\phi$	$P_0$ Torr	conc. au PMH mol/m <sup>3</sup>	n-C <sub>4</sub>	n-C <sub>5</sub>	n-C <sub>7</sub>	néo-C <sub>5</sub>	iso-C <sub>8</sub>	$P_1$ bar
1	130	57,5			x			2,7 à 3,5
	162	71,7			x			3,3 à 4,5
	202	89,4		x		x		4,5 à 5,8
	270	119,5	x	x		x		5,8 à 8,1
	290	128,4			x			5,8 à 6,2
	313	138,5	x	x	x			6,4 à 9,2
	406	179,7	x		x			8,9 à 11,4
	500	221,3					x	10,7 à 14,3
	600	265,6					x	13,0 à 16,0
0,8	202	89,4		x				4,5 à 6,0
	270	119,5				x		5,8 à 8,0
	600	265,6					x	13,1 à 16,8
1,2	202	89,4		x				4,2 à 5,6
	270	119,5				x		5,8 à 7,5
	600	265,6					x	13,3 à 16,1

Tableau IV.2 - Expériences effectuées sur le n-butane avec  $T_0$  variable (295 à 360 K) et utilisation de deux inertes pour fixer la température au PMH,  $\rho=10,0$

$\phi$	$P_0$ Torr	n-C <sub>4</sub>	Composition de l'inerte	$P_1$ bar
1	377	x	0,5 N <sub>2</sub> + 0,5 Ar et Ar pur	10,2 ± 0,8
	400	x		
0,8	377	x		
	400	x		
1,2	377	x		
	400	x		

Tableau IV.3 - Indices d'octane recherche (RON) et moteur (MON) des hydrocarbures étudiés

	n-C <sub>4</sub>	n-C <sub>5</sub>	n-C <sub>7</sub>	néo-C <sub>5</sub>	iso-C <sub>8</sub>
RON	95	61,7	0	85,5	100
MON	92	61,9	0	80,2	100

## IV.1 INFLUENCE DE LA LONGUEUR DE LA CHAÎNE HYDROCARBONÉE

### IV.1.1 Les délais d'autoinflammation du n-butane

#### IV.1.1.1 Influence de la température

L'influence de la température sur les délais d'autoinflammation du butane a été étudiée dans la gamme 690-860 K. Ces valeurs correspondent à la température de cœur  $T_c$  en fin de compression (voir III.2.4.2). Sur la *Figure IV.1* est présentée l'évolution du délai total  $t$  et du délai du premier stade  $t_1$  en fonction de  $T_c$  pour trois charges différentes. L'examen des courbes met en évidence trois zones de température.

Dans la première zone (690-730) on observe une diminution du délai total et du délai de premier stade. Le processus d'autoinflammation s'effectue en deux stades avec passage par l'intermédiaire d'une flamme froide comme le montre la *Figure IV.2*.

Le deuxième zone (730-800 K) correspond à une augmentation du délai total. Dans la littérature cette zone est appelée région du coefficient négatif de température : elle est associée à une diminution de la vitesse globale du processus d'oxydation. Le début de la région du coefficient négatif de température est marqué par le passage d'un processus en 2 stades à un processus en 1 stade vers 770 K (voir *Figure IV.3* et *IV.4*).

Dans la troisième zone ( $T > 800$  K) on retrouve une diminution du délai avec un processus d'autoinflammation en 1 stade.

#### IV.1.1.2 Influence de la charge

L'influence de la charge au PMH sur les délais peut être évaluée à l'aide des courbes de la *Figure IV.1*. L'augmentation de la charge provoque une diminution du délai total et du délai de premier stade sur toute la gamme de température. On constate également une diminution de l'importance du coefficient négatif de température : l'écart entre les délais minimum et maximum de cette région diminue lorsque la charge augmente. Cet effet est probablement amplifié par les pertes thermiques dont l'influence s'accroît lorsque le délai augmente : la diminution de température qui en résulte "freine" le développement des réactions chimiques.

Sur les enregistrements de pression et d'effet lumineux l'augmentation de la charge se traduit par un premier stade mieux marqué : le seuil de pression et le pic lumineux associé au premier stade sont plus importants. Ceci est illustré par la comparaison des *Figures IV.2* et *IV.5* correspondant à des expériences effectuées respectivement avec une charge de 179,7 et 119,5 mol/m<sup>3</sup> pour une même température au PMH.

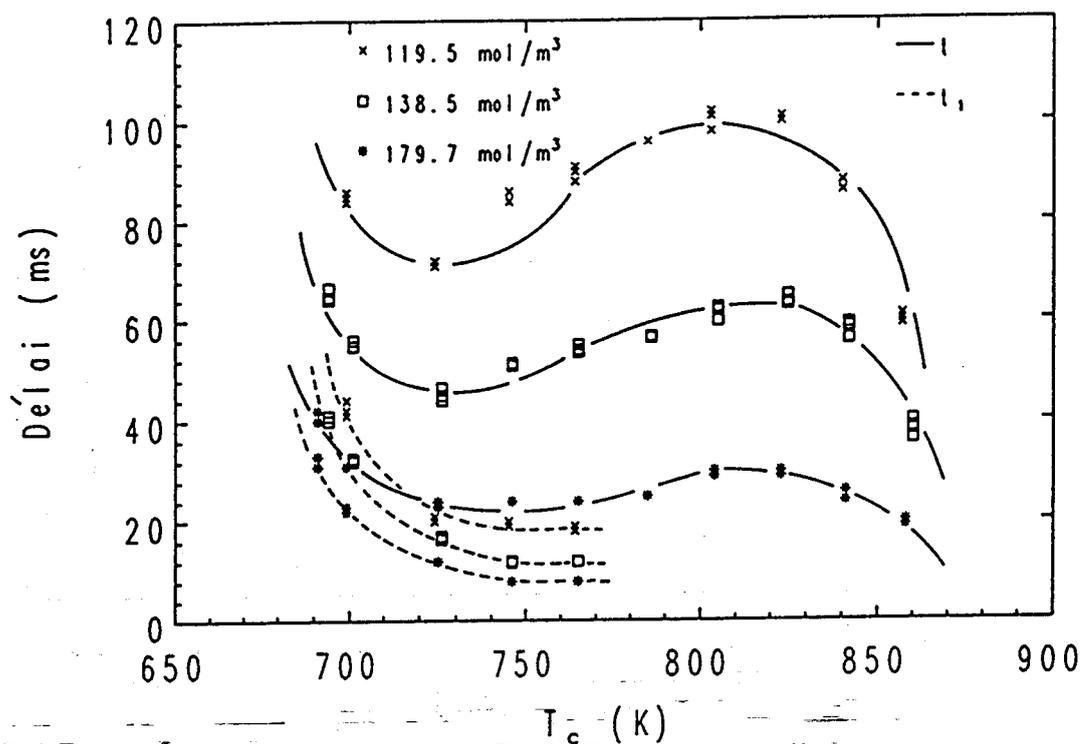


Figure IV.1 - Influence de la charge sur les délais d'autoinflammation de mélanges n-butane/"air",  $\phi = 1$ ,  $t$  = délai total,  $t_1$  = délai du premier stade

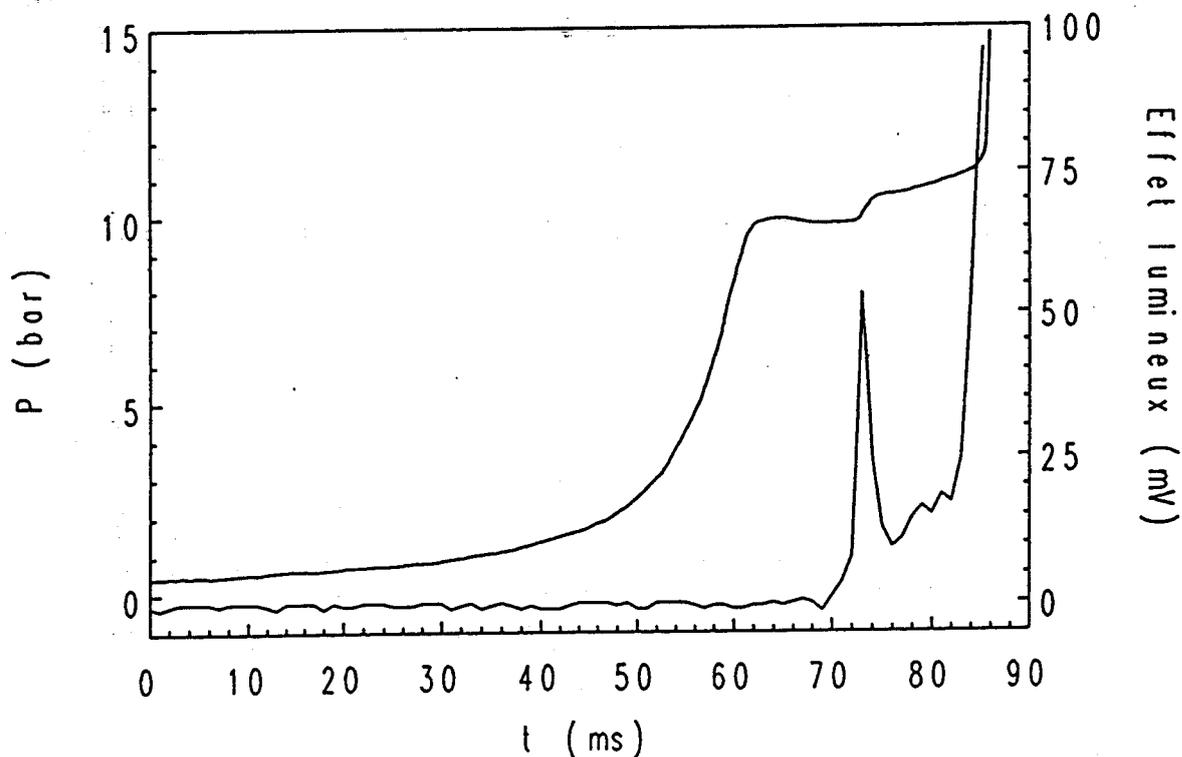


Figure IV.2 - Autoinflammation en 2 stades, mélange n-butane/"air", charge =  $179,7 \text{ mol/m}^3$ ,  $T_c = 725 \text{ K}$ ,  $P_1 = 9,84 \text{ bar}$ ,  $\phi = 1$

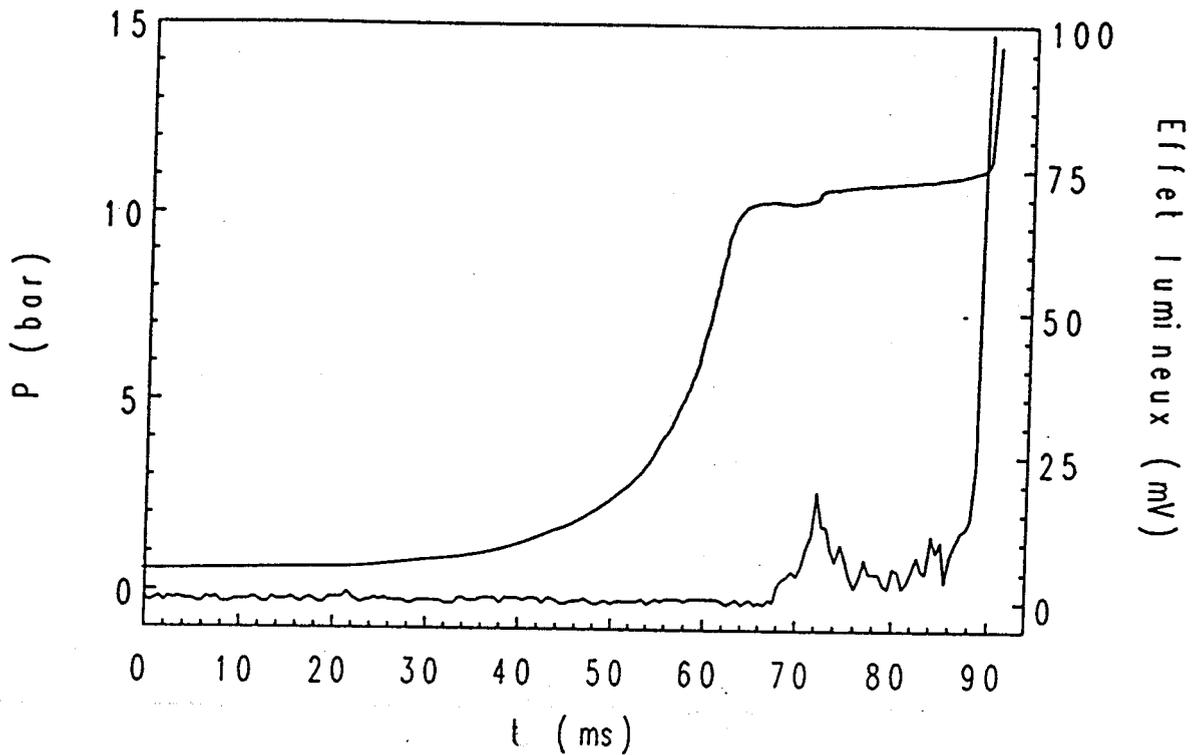


Figure IV.3 - Autoinflammation en 2 stades, mélange n-butane/"air", charge =  $179,7 \text{ mol/m}^3$ ,  $T_c = 765 \text{ K}$ ,  $P_1 = 10,44 \text{ bar}$ ,  $\phi = 1$

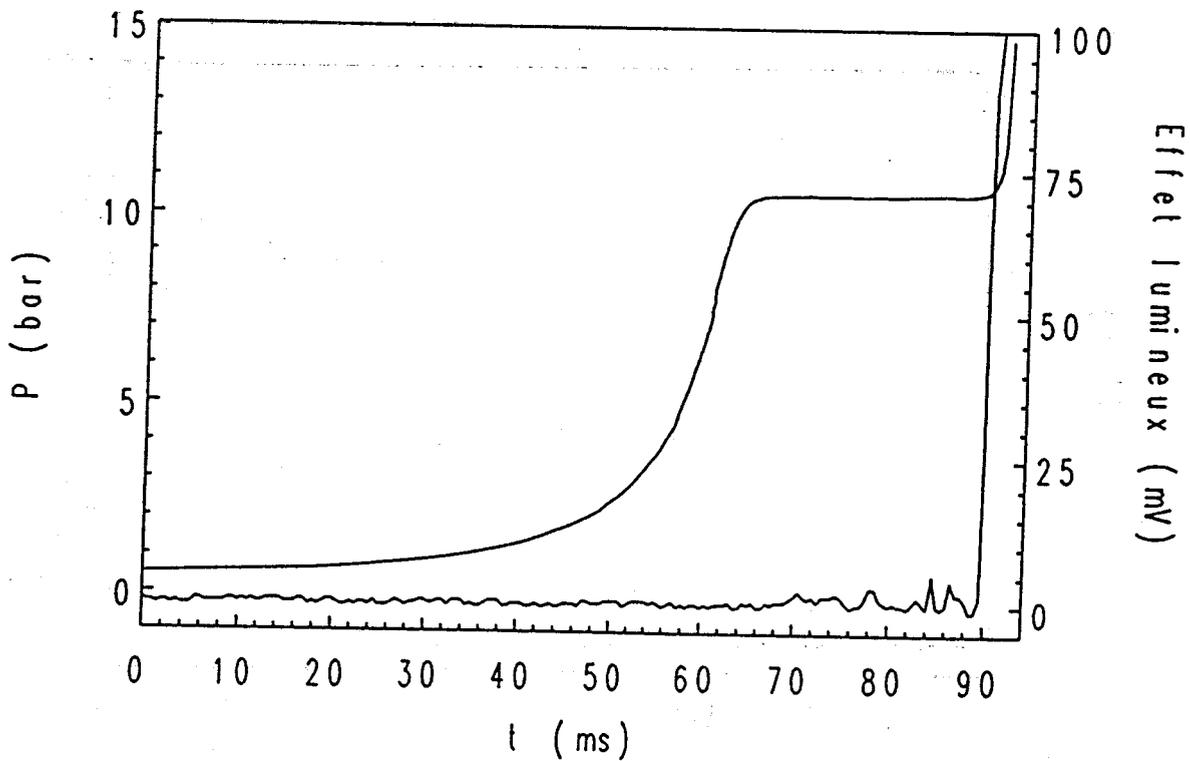


Figure IV.4 - Autoinflammation en 1 stade, mélange n-butane/"air", charge =  $179,7 \text{ mol/m}^3$ ,  $T_c = 785 \text{ K}$ ,  $P_1 = 10,64 \text{ bar}$ ,  $\phi = 1$

### IV.1.1.3 Influence de la richesse

L'influence de la richesse sur les délais du butane est illustrée sur la *Figure IV.6*. Les résultats présentés sur cette figure correspondent aux expériences effectuées avec  $T_0$  variable et l'utilisation de deux inertes. Par rapport au mélange stoechiométrique ( $\phi = 1$ ) on constate des délais plus longs pour le mélange pauvre ( $\phi = 0,8$ ) et des délais plus courts pour le mélange riche ( $\phi = 1,2$ ), cependant les différences observées sont faibles.

Les courbes de la *Figure IV.6* montrent également que la nature de l'inerte n'a pas d'influence sur les délais. En effet dans la zone de recoupement (730-760 K) les délais mesurés avec les deux inertes (0,5  $N_2$  + 0,5 Ar et Ar pur) sont en bon accord.

### IV.1.1.4 Comparaison des résultats

#### IV.1.1.4.1 Comparaison avec les résultats obtenus dans la MCR du Nagoya Institut

La *Figure IV.7* rassemble les délais d'autoinflammation d'un mélange stoechiométrique  $n-C_4H_{10}/O_2/Ar = 2,67/17,33/80$  mesurés par Ohta et coll. [1]. Entre 600 et 875 K les délais ont été mesurés en machine à compression rapide et les points expérimentaux sont reliés par la courbe (a). Les délais inférieurs à 3 ms ont été déterminés par la technique du tube à choc entre 830 et 1400 K ce qui fournit une zone où les délais mesurés par les deux techniques se recoupent. La majorité des délais a été mesurée à charge constante, la pression après compression étant d'environ 7 bar. Pour les expériences réalisées en machine à compression rapide la température après compression a été calculée à partir de la température initiale, du taux de compression et de la pression au PMH donc selon l'équation de la température moyenne (voir équation (8) du III.2.4.3). Pour les mesures effectuées en tube à choc les pressions et la température derrière l'onde de choc réfléchiée ont été calculées à partir de la vitesse de l'onde de choc incidente et des conditions initiales de pression et de température.

Comme nous l'avons observé la courbe des délais obtenus en machine à compression rapide présente un découpage en trois zones repérées par les lettres A, B et C. Dans la zone A les auteurs ont observé une autoinflammation en deux stades. La zone B qui est la région du coefficient négatif de température est décrite comme une zone de transition où le processus d'autoinflammation avec flamme froide de la région A se transforme en un processus en un stade avec flamme bleue caractéristique de la zone C. Les auteurs mentionnent également une diminution du délai du premier stade entre la zone A et la zone B. L'ensemble de ces résultats est cohérent d'un point de vue qualitatif avec ce que nous avons observé.

Quantitativement un désaccord apparaît concernant la position de la région du coefficient négatif de température. La courbe présentée par Ohta met en évidence un coefficient négatif de température entre 640 et 720 K. Or sur nos courbes de délais la région du coefficient négatif de température se place entre 730 et 800 K si

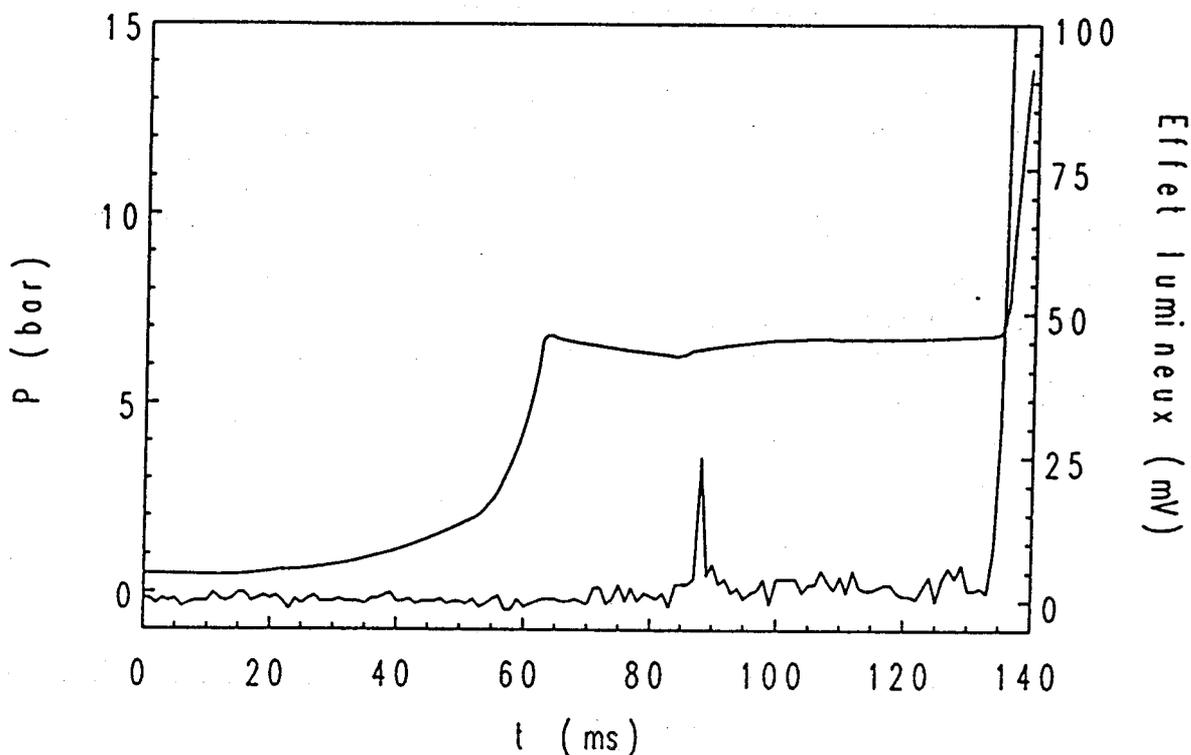


Figure IV.5 - Autoinflammation en 2 stades, mélange n-butane/"air", charge =  $119,5 \text{ mol/m}^3$ ,  $T_c = 724 \text{ K}$ ,  $P_1 = 6,51 \text{ bar}$ ,  $\phi = 1$

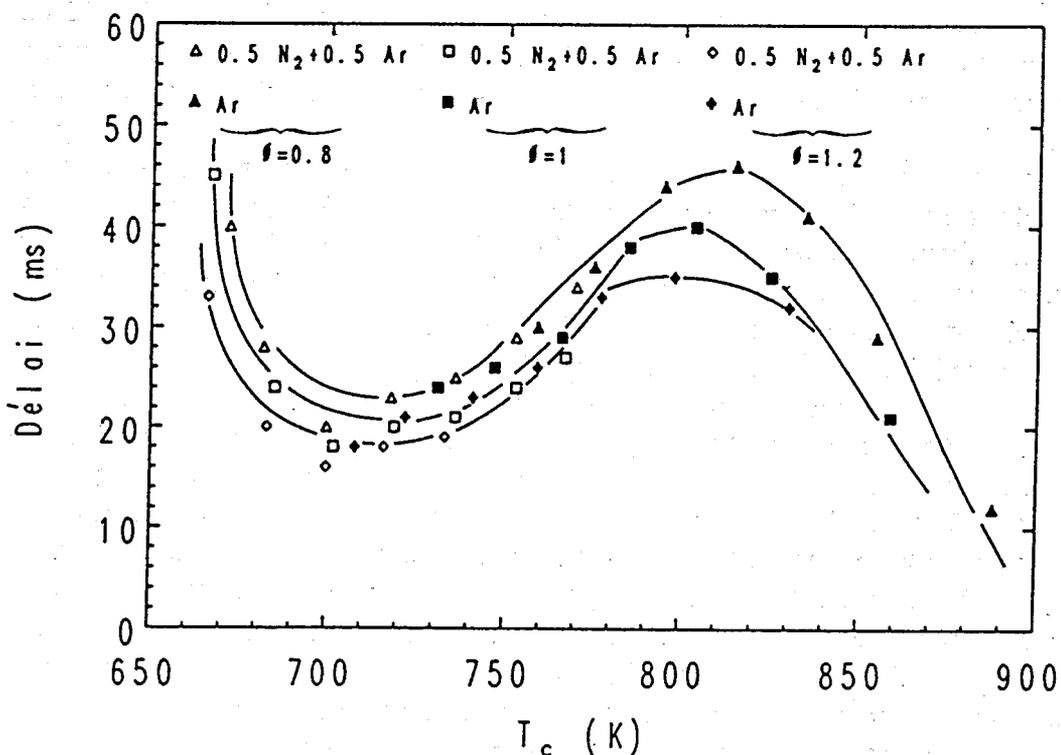


Figure IV.6 - Influence de la richesse sur les délais d'autoinflammation de mélanges n-butane/"air",  $t$  = délai total,  $t_1$  = délai du premier stade

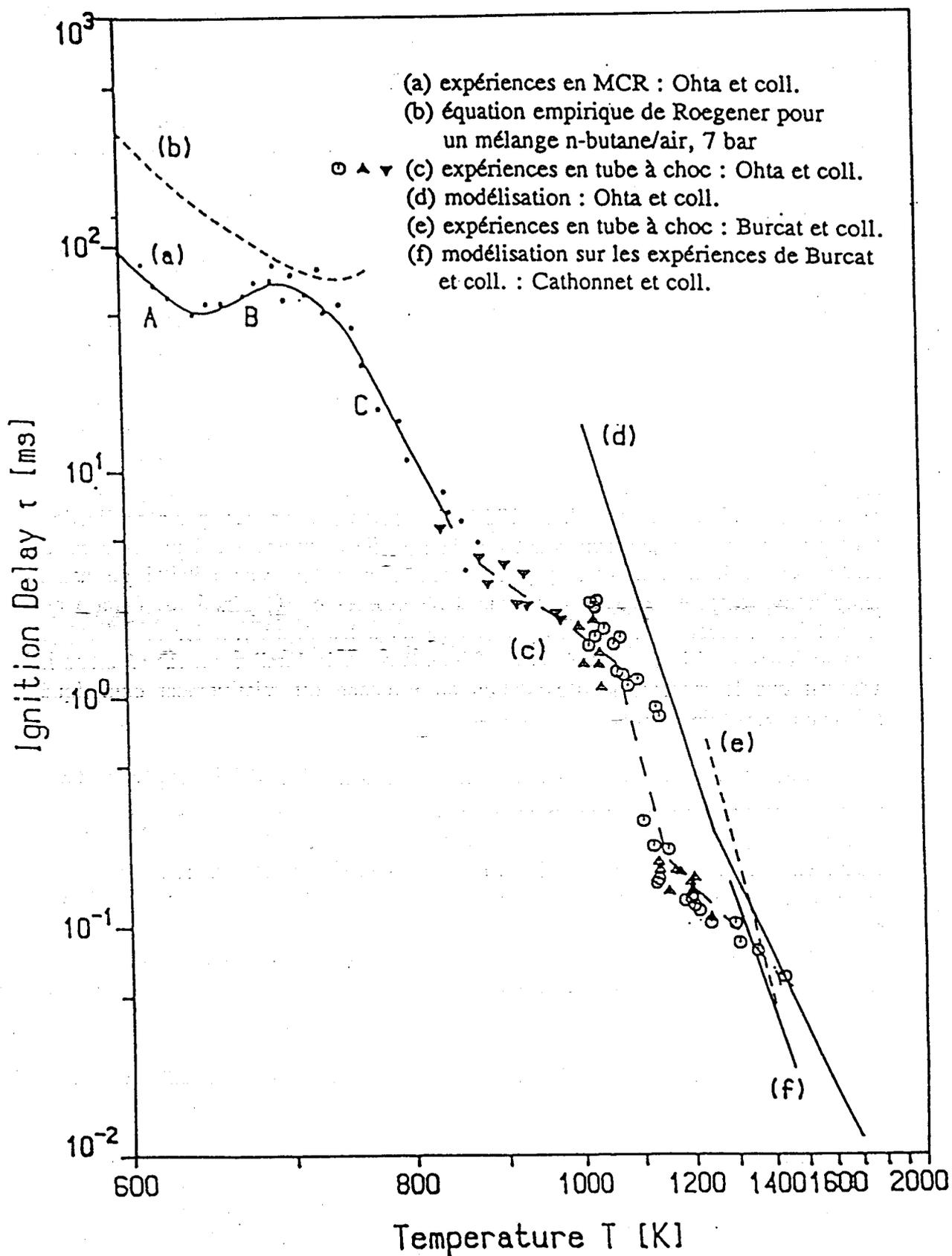


Figure IV.7 - Délais d'autoinflammation de mélanges contenant du n-butane mesurés en MCR et en tube à choc (pression d'environ 7 bar). Comparaison à des délais simulés par des mécanismes détaillés de haute température [1]

l'on utilise la température de coeur, et entre 680-750 K si l'on reporte les délais en fonction de la température moyenne. On constate donc un décalage de 30 K vers les basses températures pour les résultats d'Ohta. Il est difficile de trouver une explication à ce décalage d'autant plus que les conditions expérimentales utilisées par Ohta sont très mal définies : la charge au PMH, la pression et la gamme de températures initiales ne sont pas indiqués. La seule différence que nous pouvons relever concerne la composition du mélange : dans le mélange d'Ohta la proportion d'argon par rapport à l'oxygène est supérieure à celle de l'air : 82,2 % d'argon pour 17,8 % d'oxygène.

La technique du tube à choc constitue un complément très intéressant à celle de la compression rapide car elle permet d'atteindre des délais plus courts et des températures plus élevées. En couplant les deux méthodes on peut ainsi étudier le phénomène d'autoinflammation sur la gamme complète des températures rencontrées par les gaz frais dans les moteurs soit 600 à 1200 K.

Sur la *Figure IV.7* les délais mesurés par Ohta à l'aide de la technique du tube à choc sont reliés par la courbe (c) en pointillés. Dans la zone de recoupement les délais mesurés par les deux méthodes sont en accord mais on observe une rupture de pente. Par la suite interviennent deux autres ruptures de pente : la première à 1070 K et la seconde à 1180 K. Les auteurs n'avancent pas d'explication à ce phénomène. Notons cependant que la première rupture a été précédemment notée par Yoshizawa et coll. [2]. A l'aide d'un mécanisme détaillé de haute température, inspiré de [3] et comprenant 52 espèces et 302 réactions, Ohta a pu reproduire la seconde rupture de pente, cependant les délais simulés (courbe (d)) sont toujours supérieurs aux délais expérimentaux. A la lumière de ces résultats il apparaît que le mécanisme d'oxydation du n-butane est relativement compliqué même au-dessus de 1000 K.

Sur la *Figure IV.7* sont également reportés les délais expérimentaux (courbe (e)) mesurés par Burcat et coll. [4] sur un mélange  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{Ar} = 2,5/16,25/81,25$ . La température et la pression derrière l'onde de choc réfléchi se trouvaient dans les gammes 1242-1400 K et 9,19-10,58 atm, la densité du gaz après le choc étant pratiquement constante (8,18 - 9,08). Cathonnet et coll. [5] ont reproduit ces résultats à l'aide d'un mécanisme détaillé comprenant 46 réactions et 133 espèces (courbe (f)). Le même mécanisme réduit à 76 réactions et 40 espèces assure encore un accord satisfaisant entre les délais simulés et les délais expérimentaux.

#### IV.1.1.4.2 Comparaison aux résultats obtenus dans la MCR de Poitiers

Il est intéressant de comparer nos résultats avec ceux obtenus dans la MCR de Poitiers qui a servi de modèle à l'élaboration de notre machine. Dans la MCR de Poitiers, Gabano et coll. [6] ont étudié la variation du délai d'autoinflammation du n-butane en fonction de la température sur un mélange  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{Ar} = 2,83/20,44/76,73$  de richesse 0,9. La température au PMH était fixée en augmentant progressivement la température de chauffage dans la chambre dans la gamme 300-370 K, la pression moyenne au PMH étant de l'ordre de 11 bar.

La courbe des délais présentée dans [6] est anormalement décalée vers les hautes températures : environ 200 K par rapport à nos résultats. En particulier on peut noter la présence peu vraisemblable de flammes froides sur l'intervalle 800-870 K. Pour reporter l'évolution des délais les auteurs ont utilisé la température de coeur calculée à partir de la pression initiale, de la température initiale, de la pression mesurée au PMH et du  $\gamma$  du mélange considéré constant avec une valeur de 1,59. Cette valeur de  $\gamma$  manifestement trop élevée peut expliquer à elle seule le décalage vers les hautes températures. En effet, nos valeurs de  $\gamma$  calculées à partir des données thermodynamiques de la SANDIA (voir équations (4) et (5) du chapitre III) ne varient qu'entre 1,25 et 1,40 sur l'intervalle de température 600-900 K.

Cette explication est confirmée par la *Figure IV.8* où nous avons reporté nos délais en fonction de la température moyenne, ceci pour la charge 179,7 mol/m<sup>3</sup>. Sur cette même figure sont indiqués les délais mesurés par Gabano et coll., délais qui ont été tirés de [7] où ils étaient reportés en fonction de la température moyenne. Un léger décalage subsiste entre les deux courbes.

L'accord entre les délais est satisfaisant compte tenu du fait que les mesures ont été effectuées selon des conditions opératoires différentes :

- pression au PMH maintenue pratiquement constante, mélange de richesse 0,9 et température au PMH fixée par la température initiale des gaz pour Gabano et coll.
- expériences menées à charge constante, mélange de richesse 1 et température au PMH fixée par la composition de l'inerte pour nos expériences.

Le faible taux de compression de la MCR de Poitiers ( $\rho = 5,76$ ) n'a pas permis aux auteurs de mettre en évidence la région du coefficient négatif de température : il aurait fallu pour cela chauffer la chambre d'étude à des températures supérieures à 373 K ce qui n'était pas compatible avec de bonnes conditions de fonctionnement de la machine.

Dans la zone de température explorée Gabano et coll. ont mis en évidence un processus d'autoinflammation en deux stades marqué par une diminution du délai de la flamme froide lorsque la température augmente. Cette évolution est en plein accord avec ce que nous avons observé dans notre machine.

#### IV.1.1.4.3 Comparaison aux résultats obtenus dans la MCR de Leeds

Dans le cadre d'un contrat européen JOULE [8] nous avons entrepris un travail en collaboration avec J. GRIFFITHS de l'Université de Leeds. La première tâche de ce travail a consisté à comparer les résultats expérimentaux obtenus dans les deux machines. Pour effectuer cette comparaison nous avons décidé de définir rigoureusement les conditions opératoires :

- la température  $T_0$  de chauffage de la chambre d'étude a été fixée à 355 K pour les deux machines
- la température au PMH était fixée en variant la composition et la nature de l'inerte (mélanges N<sub>2</sub>/Ar)

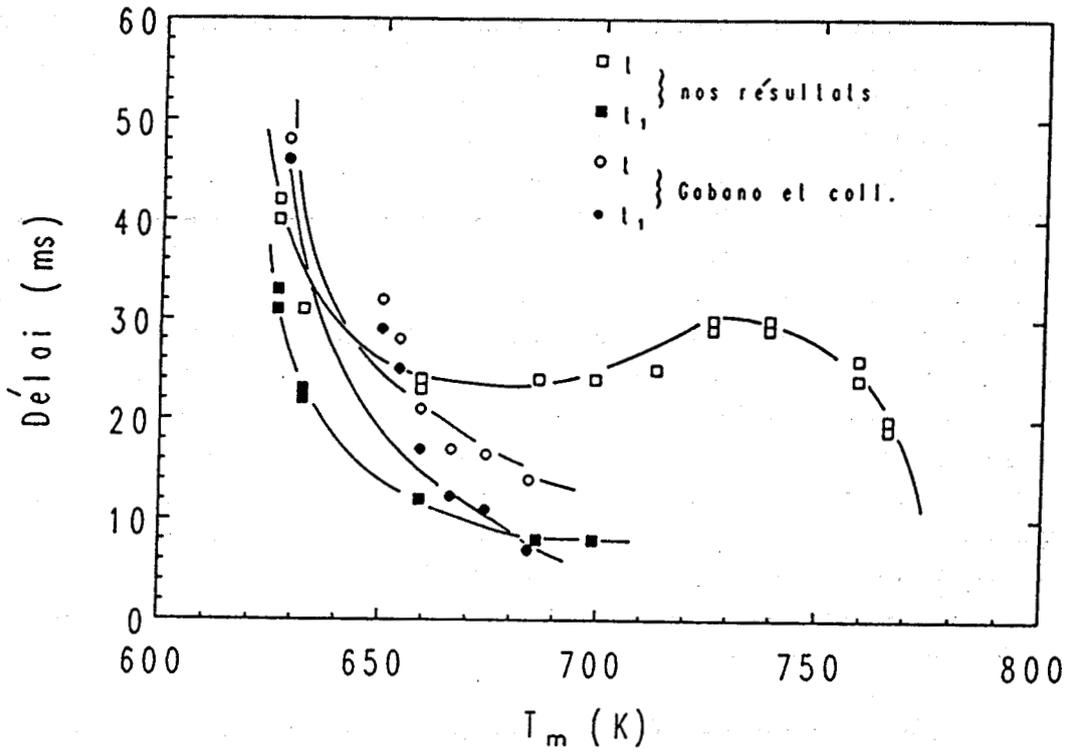


Figure IV.8 - Comparaison des délais d'autoinflammation de mélanges n-butane/"air" mesurés dans les MCR de Lille et de Poitiers

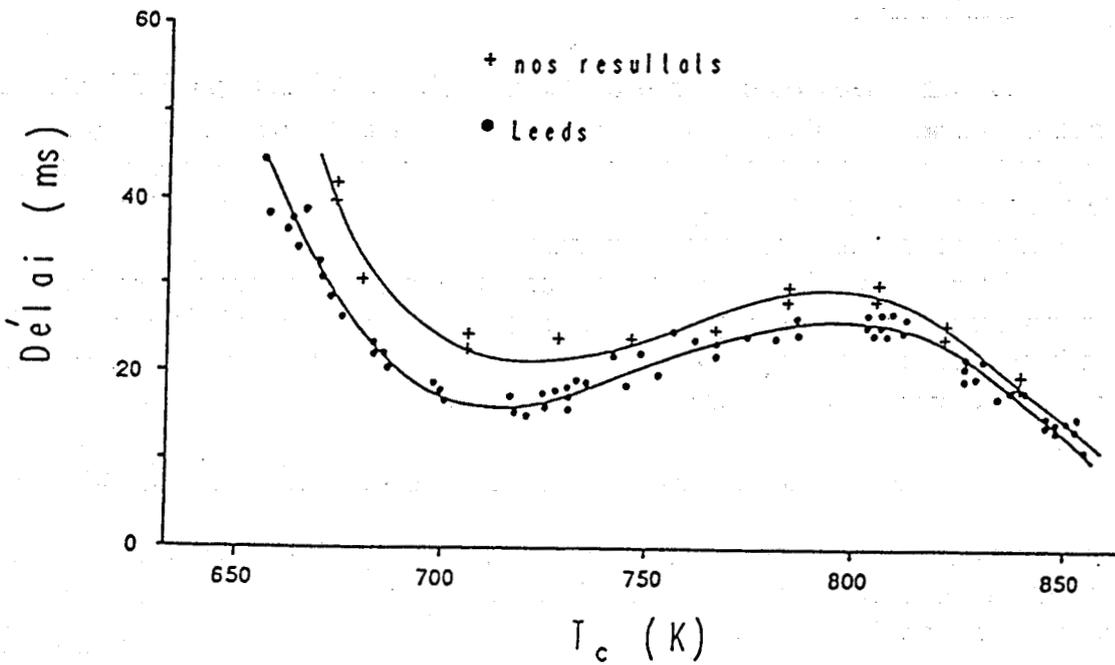


Figure IV.9 - Comparaison des délais d'autoinflammation de mélanges n-butane/"air" ( $\phi = 1$ ), mesurés dans les MCR de Lille et de Leeds

- les expériences étaient menées à charge ( $P_0\rho/(RT_0)$ ) constante et identique dans les deux machines

Il nous a paru plus logique de travailler à charge constante c'est-à-dire à concentration constante au PMH plutôt qu'à pression constante pour deux raisons. Premièrement il est difficile de réaliser des expériences à pression constante au PMH car nous ne maîtrisons pas cette donnée qui dépend à la fois des conditions initiales, de la chaleur spécifique du mélange mais aussi de l'adiabaticité de la compression. Deuxièmement les vitesses des réactions élémentaires décrivant l'oxydation de l'hydrocarbure dépendent directement de la concentration des espèces et non de la pression. En travaillant à charge constante on est donc certain d'avoir des vitesses réactionnelles identiques dans les deux machines.

Pour réaliser la comparaison nous avons choisi de travailler avec une charge de  $180 \text{ mol/m}^3$  sur des mélanges stoechiométriques n-butane/"air". Les taux de compression des deux machines étant différents (11,2 à Leeds et 9,8 à Lille) l'obtention d'une même charge au PMH impliquait des pressions initiales différentes : 406 Torr à Lille et 360 Torr à Leeds. Le choix d'une charge relativement élevée, conduisant à des délais inférieurs à 50 ms sur l'intervalle 650-850 K, permettait en outre de réduire l'influence des échanges thermiques qui pouvaient être différents dans les deux machines.

La *Figure IV.9* présente les délais mesurés dans les deux machines. On constate un excellent accord entre les deux jeux de mesures aussi bien en température qu'en délai.

Les résultats obtenus sont donc indépendants de l'appareillage expérimental ce qui prouve la validité de la technique de mesure des délais en MCR. Cependant la comparaison avec les résultats obtenus dans d'autres machines est souvent rendue difficile car les conditions opératoires sont généralement mal spécifiées.

## IV.1.2 Les délais d'autoinflammation du n-pentane

### IV.1.2.1 Influence de la température

L'influence de la température sur les délais d'autoinflammation du pentane a été étudiée dans la gamme 690-870 K. Sur la *Figure IV.10* est présentée l'évolution du délai total  $t$  et du délai du premier stade  $t_1$  en fonction de la température de coeur pour trois charges différentes. A nouveau on peut distinguer les trois zones de température précédemment décrites :

La première zone ( $T > 740 \text{ K}$ ) dite de "basse température" pour laquelle on observe une diminution du délai global et du délai de premier stade, le processus d'autoinflammation s'effectuant en deux stades.

La deuxième zone (740-820 K) dite "du coefficient négatif de température" pour laquelle on remarque le passage d'une autoinflammation en deux stades à une autoinflammation en un stade vers 770 K.

La troisième zone ( $T > 820 \text{ K}$ ) dite de "haute température" pour laquelle le délai global décroît à nouveau avec un processus en un stade.

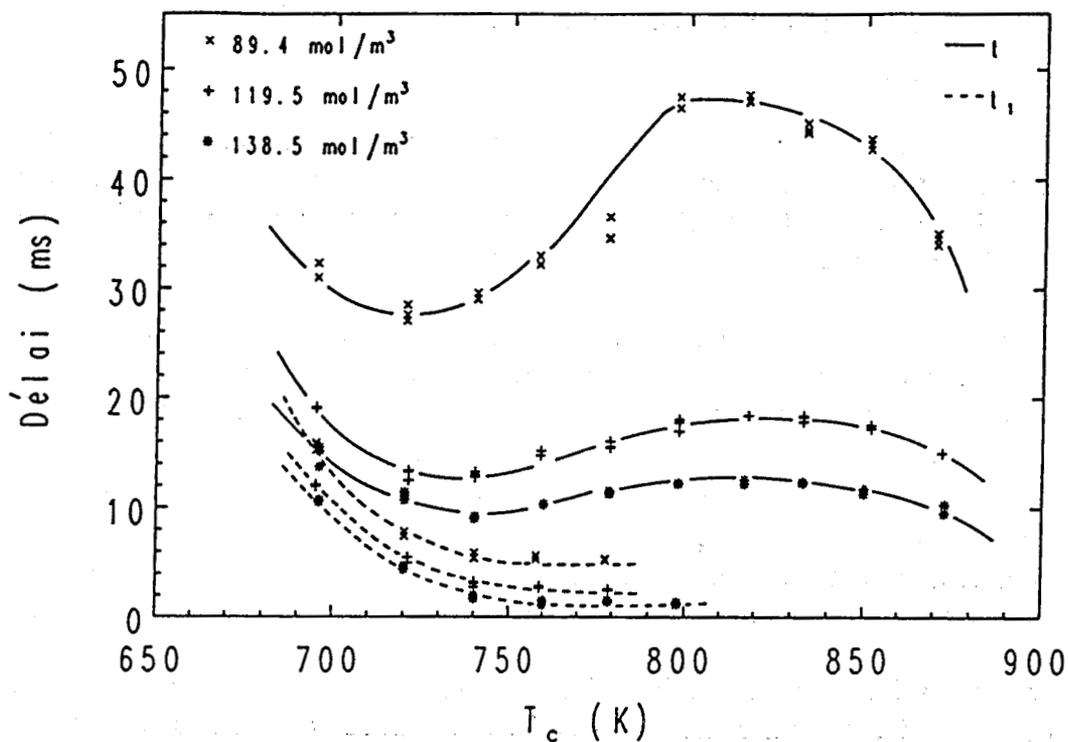


Figure IV.10 - Influence de la charge sur les délais d'autoinflammation de mélanges n-pentane/"air",  $\phi = 1$ ,  $t$ =délai total,  $t_1$ =délai du premier stade

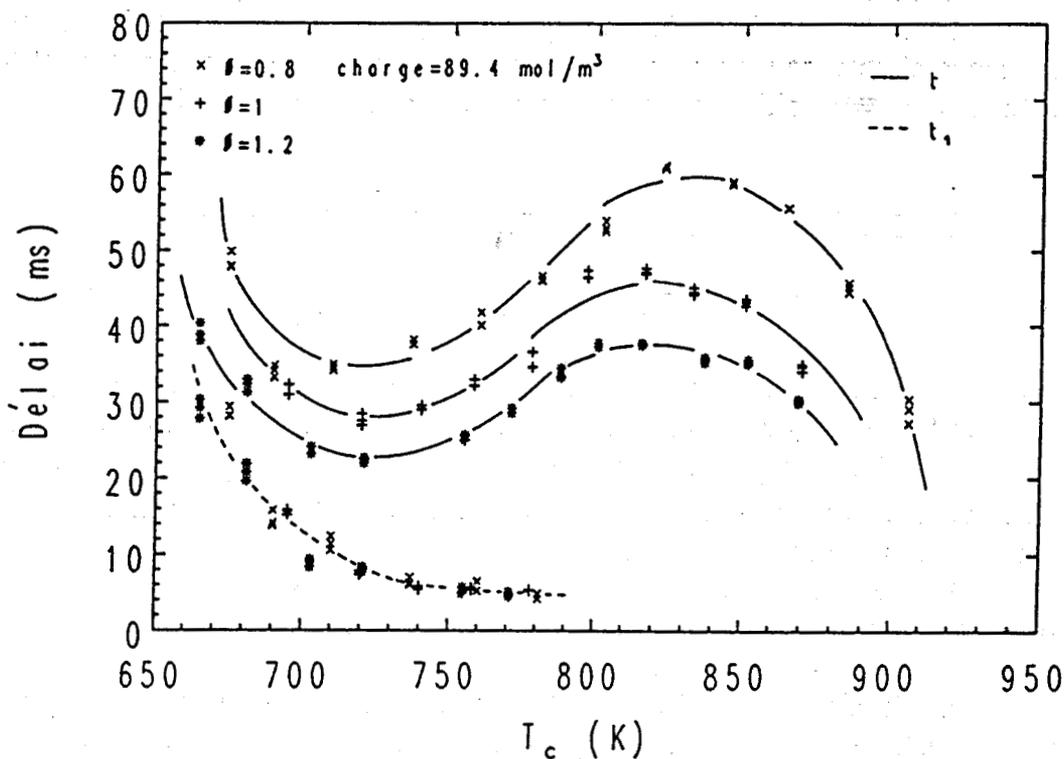


Figure IV.11 - Influence de la richesse sur les délais d'autoinflammation de mélanges n-pentane/"air",  $t$ =délai total,  $t_1$ =délai du premier stade

### *IV.1.2.2 Influence de la charge*

L'examen des courbes de la *Figure IV.10* nous indique que le délai total ainsi que le délai du premier stade diminuent lorsque la charge augmente. La diminution est uniforme sur l'intervalle de température considéré sauf dans la région du coefficient négatif de température, qui est comme dans le cas du butane beaucoup moins prononcée lorsque la charge s'accroît.

### *IV.1.2.3 Influence de la richesse*

La *Figure IV.11* montre l'influence de la richesse sur les délais d'autoinflammation du pentane pour la charge  $89,4 \text{ mol/m}^3$ . Par rapport au stoechiométrique on constate des délais plus longs pour la richesse 0,8 et des délais plus courts pour la richesse 1,2. L'écart moyen entre le mélange riche et le mélange pauvre est de l'ordre de 15 ms. Par contre l'influence sur le premier stade de l'autoinflammation est peu marquée.

## **IV.1.3 Les délais d'autoinflammation du n-heptane**

### *IV.1.3.1 Influence de la température*

La plus grande réactivité de l'heptane nous a contraint à élargir le domaine d'étude vers les basses températures pour les charges les plus élevées. Nous sommes descendus jusqu'à 610 K pour les charges  $138,5 \text{ mol/m}^3$  et  $179,7 \text{ mol/m}^3$  comme le montre la *Figure IV.12* sur laquelle ne sont reportés que les délais globaux.

Les courbes des délais correspondant aux charges les plus faibles peuvent se découper en trois zones comme pour le butane et le pentane (*Figure IV.13* et *IV.14*).

La première zone ( $T > 700 \text{ K}$ ) est associée à une diminution du délai global et du délai du premier stade. Dans cette zone on observe souvent au niveau du premier stade des multi-inflammations d'intensité décroissante facilement décelables sur les courbes d'effet lumineux comme le montre la *Figure IV.15*.

La région du coefficient négatif de température (700-810 K) est marquée par le passage d'une autoinflammation en 2 stades à une autoinflammation en un stade vers 770 K. Le passage est progressif le délai du premier stade tendant vers zéro. La *Figure IV.16* met en évidence un premier stade bien marqué sur les courbes de pression et d'effet lumineux et survenant moins d'une milliseconde après le PMH.

Dans la troisième zone ( $T > 810 \text{ K}$ ) le délai global décroît à nouveau avec un processus en un stade.

### *IV.1.3.2 Influence de la charge*

L'augmentation de la charge provoque une diminution des délais comme le montre la *Figure IV.12*. L'amplitude en délai de la région du coefficient négatif de température décroît avec la charge. Pour les charges  $138,5$  et  $179,7 \text{ mol/m}^3$  la

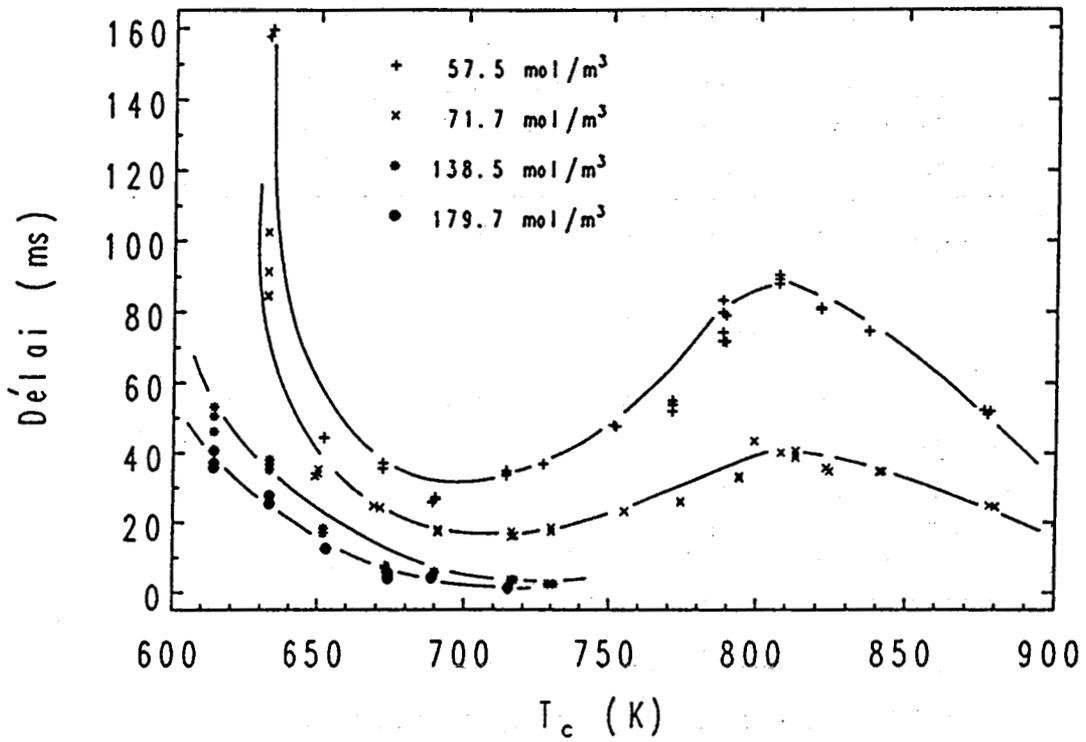


Figure IV.12 - Influence de la charge sur les délais globaux d'autoinflammation de mélanges n-heptane/"air",  $\phi = 1$

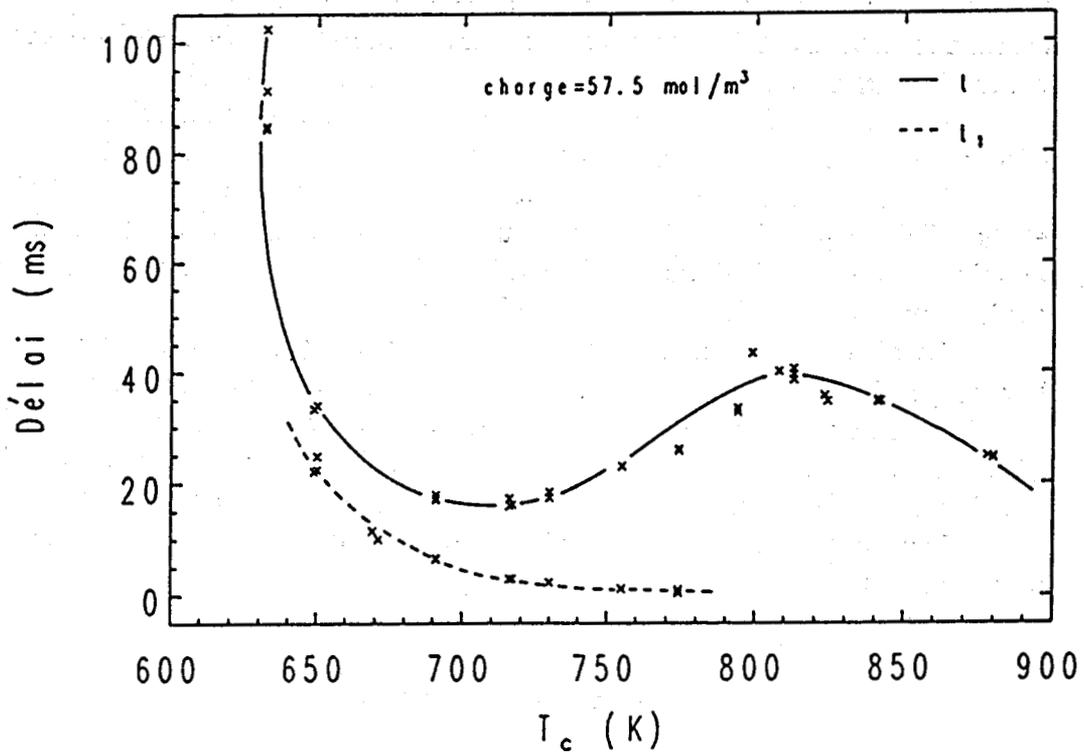


Figure IV.13 - Délais d'autoinflammation de mélanges n-heptane/"air",  $\phi = 1$ , charge = 57,5 mol/m<sup>3</sup>, t=délai global, t<sub>1</sub>=délai du premier stade

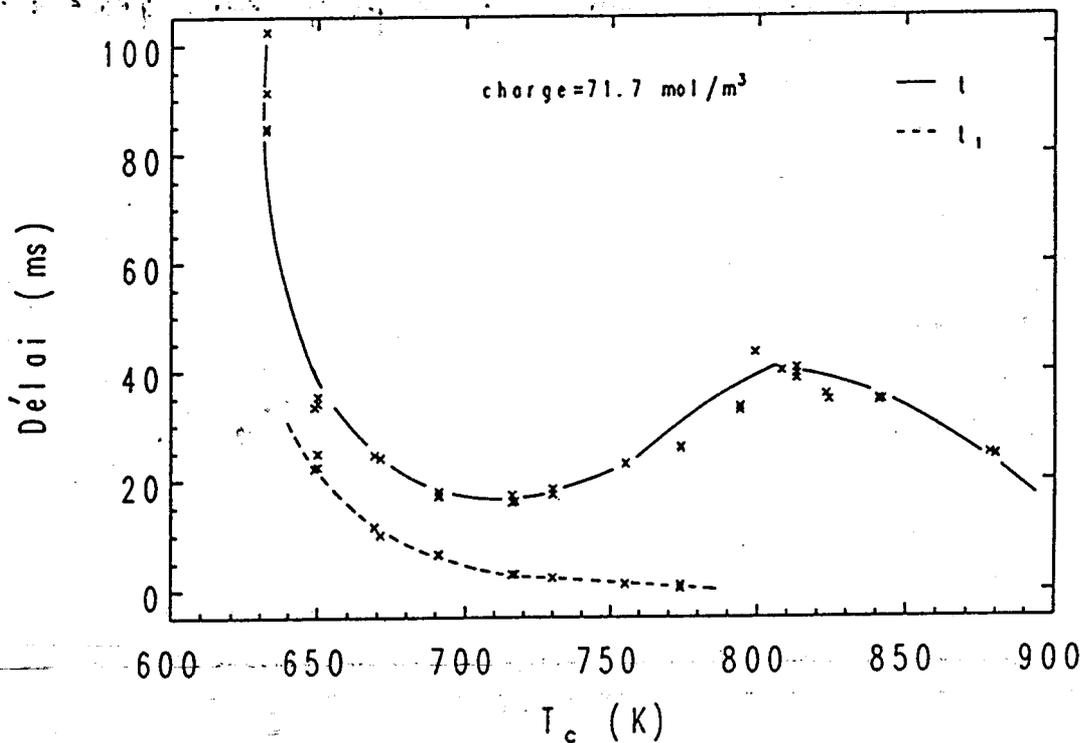


Figure IV.14 - Délais d'autoinflammation de mélanges n-heptane/"air",  $\phi = 1$ , charge = 71,7 mol/m<sup>3</sup>,  $t$  = délai global,  $t_1$  = délai du premier stade

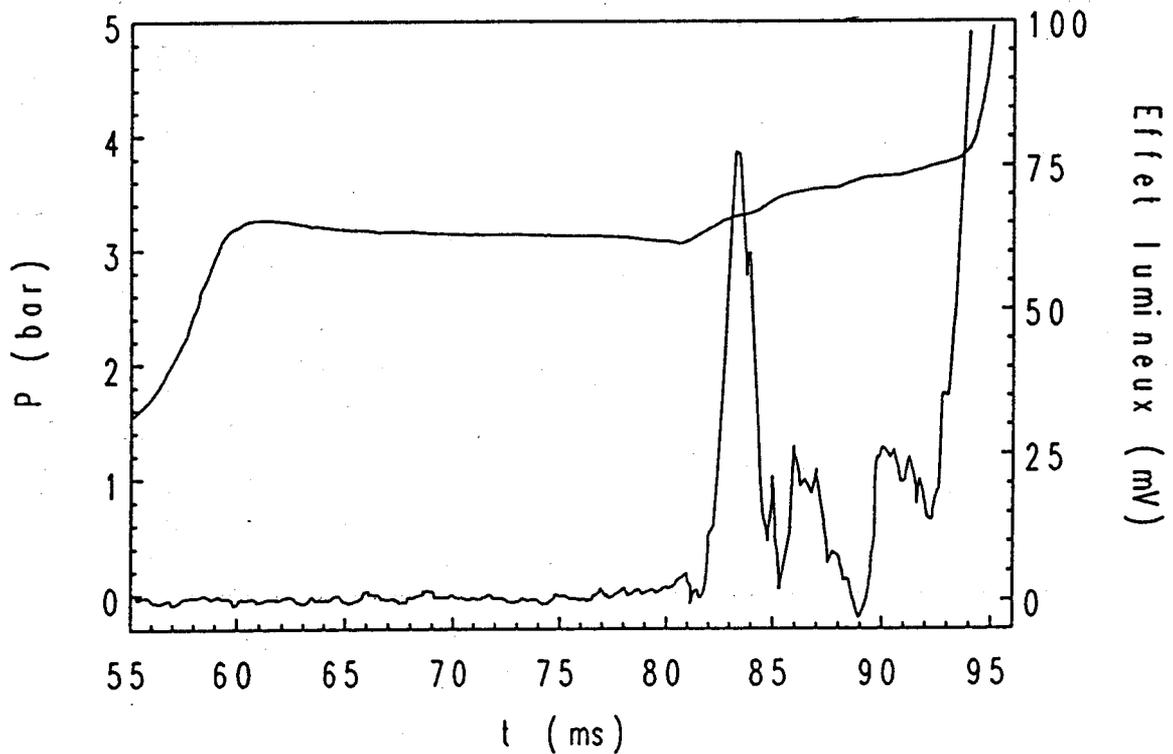


Figure IV.15 - Autoinflammation en 2 stades avec multi-inflammation, mélange n-heptane/"air",  $\phi = 1$ , charge = 71,7 mol/m<sup>3</sup>,  $P_1 = 3,3$  bar,  $T_c = 690$  K

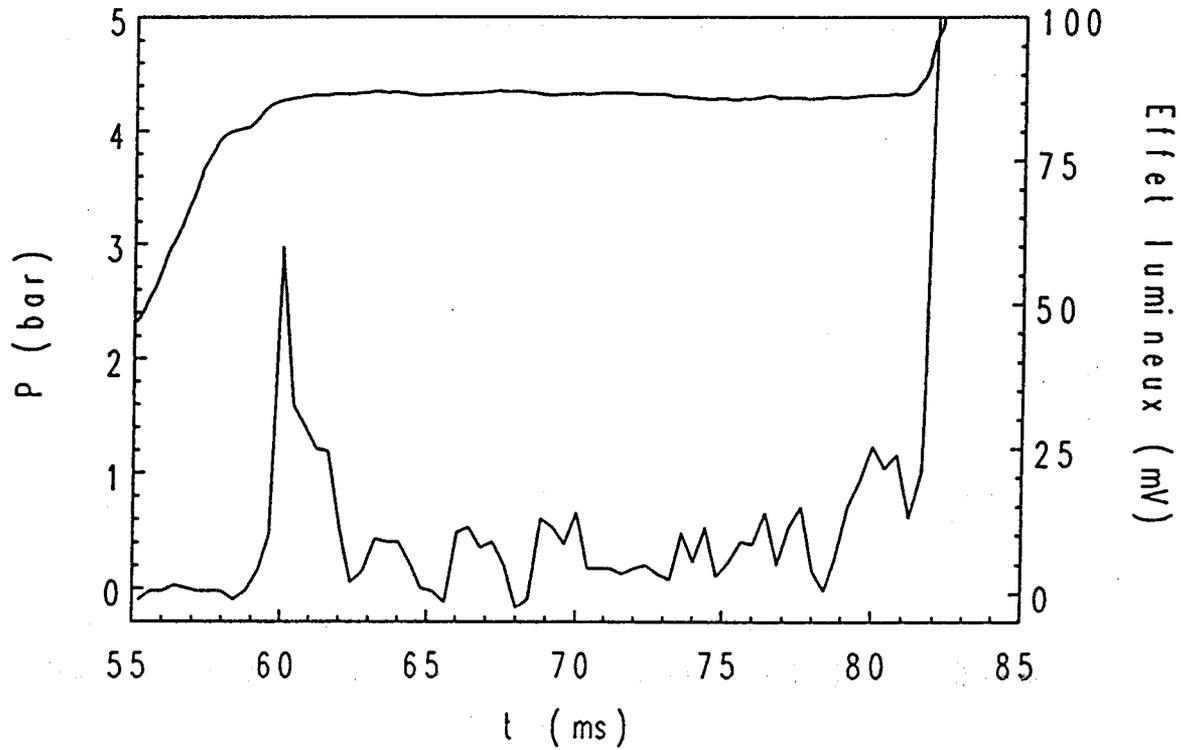


Figure IV.16 - Autoinflammation en 2 stades, mélange n-heptane/"air",  $\phi = 1$ , charge =  $71,7 \text{ mol/m}^3$ ,  $P_1 = 4,1 \text{ bar}$ ,  $T_c = 755 \text{ K}$

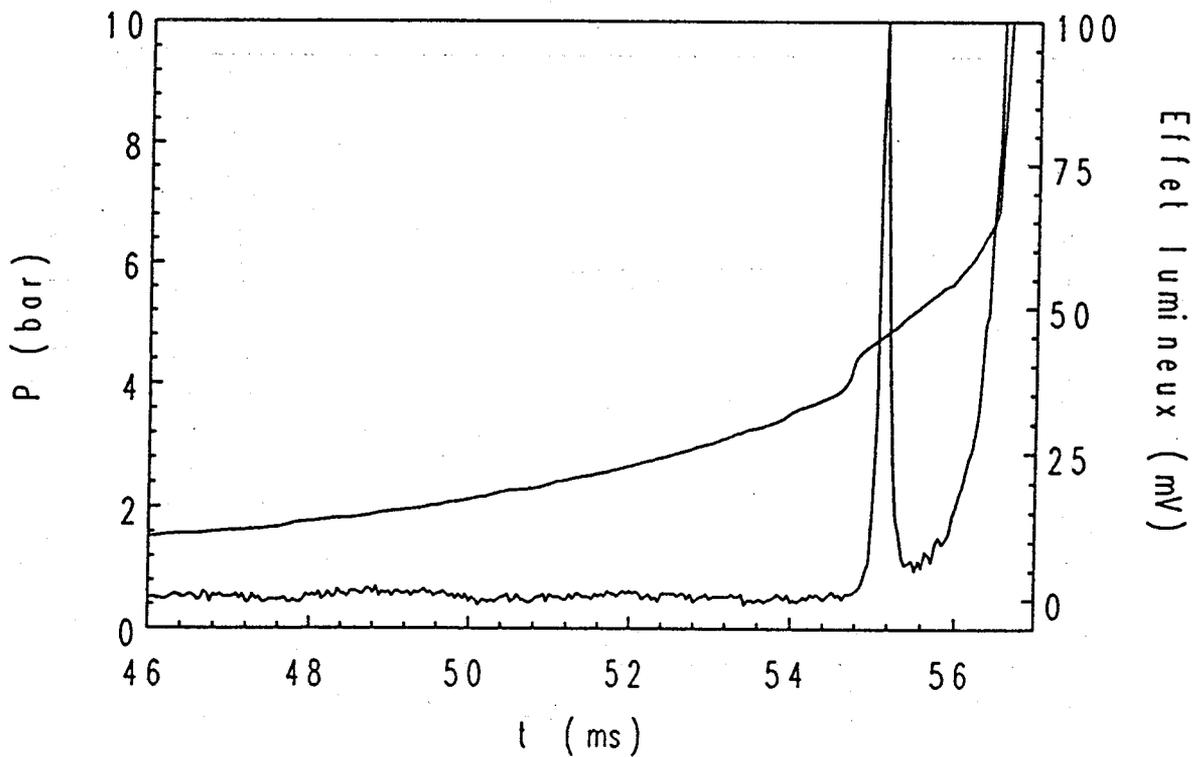


Figure IV.17 - Autoinflammation en 2 stades avec flamme froide pendant la compression, mélange n-heptane/"air",  $\phi = 1$ , charge =  $179,7 \text{ mol/m}^3$

région du coefficient négatif de température n'a pas été mise en évidence car la mesure du délai n'était plus significative au-dessus de 750 K, l'autoinflammation se produisant avant le PMH (voir *Figure IV.17*).

### ***IV.1.3.3 Comparaison à des résultats obtenus en tube à choc et dans d'autres MCR***

La *Figure IV.18* rassemble les délais d'autoinflammation d'un mélange n-heptane/"air" ( $n\text{-C}_7\text{H}_{16}/\text{O}_2/\text{N}_2=2,37/19,53/78,1$ ) de richesse 1 mesurés par Adomeit et coll. [9] par la technique du tube à choc. Les délais ont été déterminés à partir de l'enregistrement de la pression et de l'émission de bande de CH à 4315 Å°. Sur les enregistrements l'autoinflammation était repérée par une augmentation abrupte des deux signaux.

La température dans les gaz derrière l'onde de choc réfléchiée a été calculée à partir de la vitesse de l'onde de choc incidente et en tenant compte des propriétés réelles des gaz employés. Compte tenu des pressions élevées les auteurs ont utilisé l'équation d'état de Benedict Webb-Rubin.

Sur la *Figure IV.18* nous avons reporté trois séries de nos résultats correspondant aux charges 57,5, 71,7, et 179,7 mol/m<sup>3</sup> pour lesquelles les intervalles de pression au PMH sont respectivement 2,7-3,5 bar, 3,5-4,5 bar et 8,4-11,4 bar.

Par rapport aux courbes d'Adomeit nos résultats se positionnent correctement aussi bien en température qu'en délai. Il faut noter que pour les pressions supérieures à 6,5 bar les auteurs ont mis également en évidence une région avec un coefficient négatif de température qui se déplace progressivement vers les hautes températures lorsque la pression augmente. Ce déplacement est en accord avec nos propres résultats : charge 57,5 et 71,7 mol/m<sup>3</sup>.

Sur la *Figure IV.19* sont rassemblés des délais mesurés à des pressions de l'ordre de 10 bar dans différentes machines à compression rapide [11-13] et en tube à choc [10]. Ces mesures ont toutes été réalisées sur un mélange n-heptane/"air" de richesse 1.

Sur cette figure ont été reportés les délais que nous avons mesurés pour la charge 179,7 mol/m<sup>3</sup> (pression au PMH : 8,4 à 9,8 bar). On constate un bon accord avec l'ensemble des résultats. On peut également noter le recoupement relativement correct entre les délais mesurés en MCR et ceux mesurés par Prehn [10] en tube à choc. Les deux techniques mettent en évidence un coefficient négatif de température que nous n'avons pas pu détecter tout au moins pour cette charge de 179,7 mol/m<sup>3</sup> en raison de délais trop courts.

### **IV.1.4 Synthèse sur l'influence de la longueur de la chaîne hydrocarbonée**

La *Figure IV.20* qui présente les délais du butane, du pentane et de l'heptane pour une même charge (138,5 mol/m<sup>3</sup>) illustre l'influence de la longueur de la

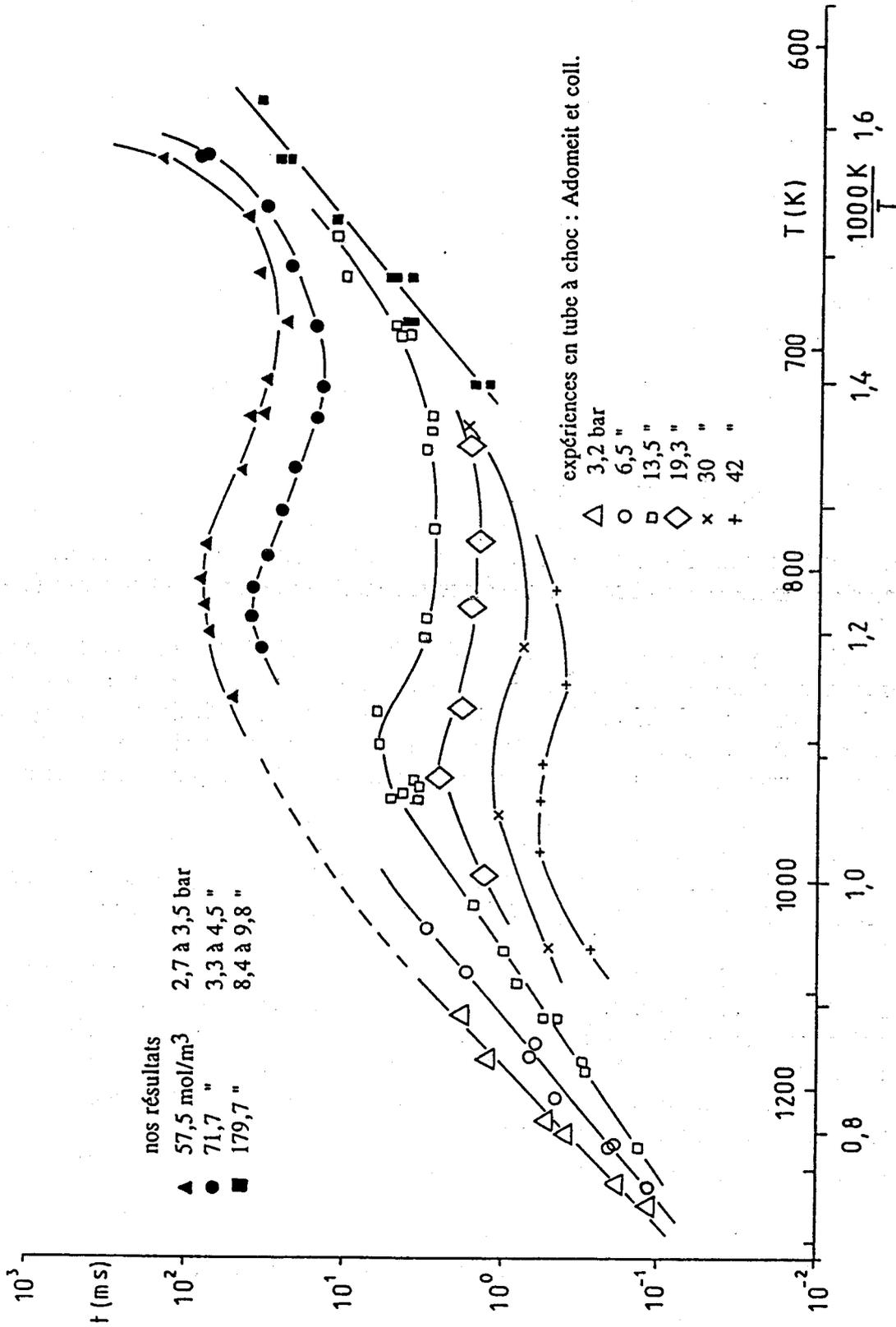


Figure IV.18 - Comparaison de nos résultats aux délais mesurés en tube à choc par Adomeit et coll. [9], mélanges n-heptane/"air",  $\phi = 1$

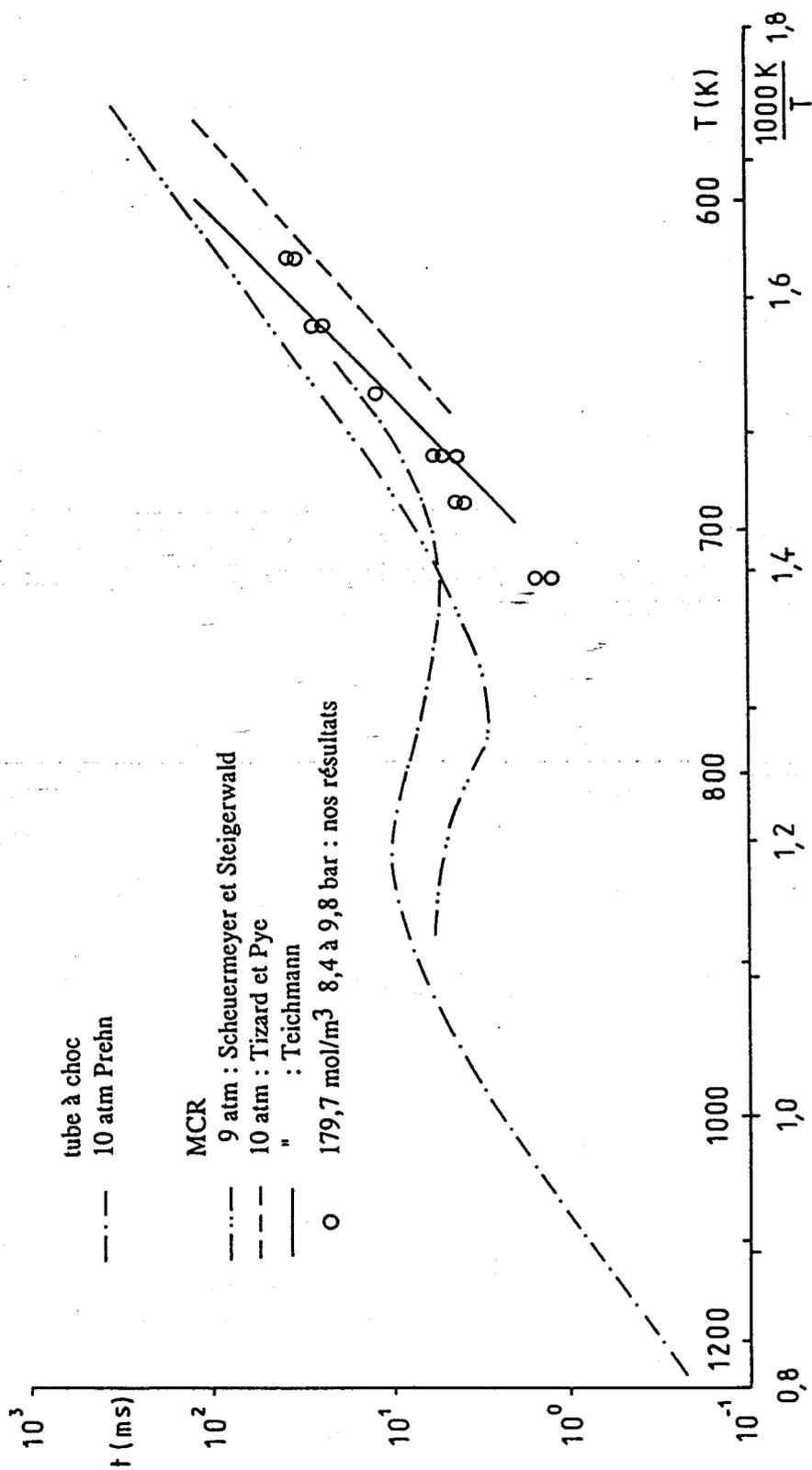


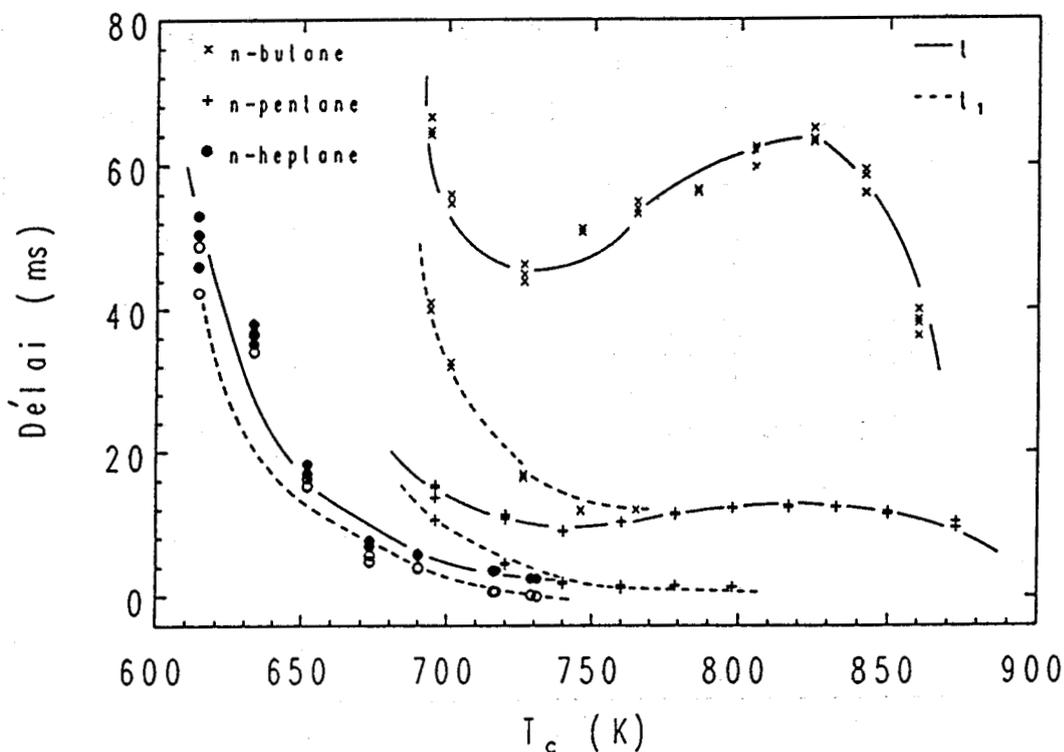
Figure IV.19 - Comparaison de nos résultats aux délais mesurés dans d'autres MCR et en tube à choc, mélanges n-heptane/"air",  $\phi = 1$

chaîne hydrocarbonée sur les délais. Nous constatons une diminution de ceux-ci lorsque la chaîne s'accroît. L'écart moyen entre le délai de premier stade et le délai global diminue. La diminution des délais est associée à une perte d'importance de la région du coefficient négatif de température qui n'est plus détectable dans le cas de l'heptane.

L'étendue et la position de cette région sont peu influencées par le nombre de carbone de la chaîne : 730-800 K pour le butane, 740-820 K pour le pentane.

Les températures limites d'autoinflammation sont par contre fortement influencées par la longueur de la chaîne carbonée. Lorsque le nombre de carbones augmente la limite d'autoinflammation est déplacée vers les basses températures. Elle est de l'ordre de 690 K pour le butane contre 600 K pour l'heptane.

La position des courbes de la *Figure IV.20* est en accord avec les indices d'octane de chacun des hydrocarbures (*Tableau IV.3*). Ceci confirme s'il en était besoin la relation entre le phénomène d'autoinflammation et le cliquetis dans les moteurs. En effet l'indice d'octane est une grandeur comprise entre 0 et 100 (avec possibilité d'extrapolation jusqu'à 120) qui mesure la résistance au cliquetis d'un carburant par comparaison à deux hydrocarbures de référence : l'heptane propice au cliquetis (RON=0) et l'isooctane (RON=100) très résistant au cliquetis. On constate que le butane très résistant au cliquetis (RON=95) présente des délais d'autoinflammation plus élevés que ceux du pentane (RON=61,7) eux-mêmes plus élevés que ceux de l'heptane.



*Figure IV.20* - Influence de la longueur de la chaîne hydrocarbonée sur les délais, charge=138,5 mol/m<sup>3</sup>,  $\phi=1$ ,  $t$ =délai global,  $t_1$ =délai du premier stade

## IV.2 INFLUENCE DE LA RAMIFICATION DE LA CHAÎNE HYDROCARBONÉE

### IV.2.1 Les délais d'autoinflammation du néopentane (diméthyl 2,2 propane)

#### IV.2.1.1 Influence de la température

L'influence de la température sur les délais d'autoinflammation du néopentane a été étudiée dans la gamme 670-900 K. La *Figure IV.21* illustre l'évolution du délai global et du délai du premier stade en fonction de la température de cœur au PMH pour deux charges. Pour la charge  $89,2 \text{ mol/m}^3$  on retrouve le découpage en trois zones déjà décrit : première zone ( $T > 750 \text{ K}$ ), zone du coefficient négatif de température (750-840 K) et troisième zone ( $T > 840 \text{ K}$ ).

La première particularité du néopentane est de présenter un grand écart entre les deux stades de l'autoinflammation : par exemple à 750 K (charge  $89,2 \text{ mol/m}^3$ ) le délai du premier stade vaut 2 ms et celui du délai global 64 ms soit un écart de 62 ms.

La seconde particularité du néopentane est de présenter un premier stade sur l'ensemble du domaine de température. Le délai de ce premier stade tend vers zéro lorsque la température augmente. Au dessus de 750 K le saut de pression associé au premier stade devient négligeable. Cependant on constate toujours, comme le montre la *Figure IV.22*, la présence d'une émission lumineuse traduisant une certaine réactivité chimique du milieu. C'est le délai associé à ce phénomène qui a alors été reporté sur la *Figure IV.21*.

Pour la charge  $119,5 \text{ mol/m}^3$ , on observe la même particularité. Le premier stade peut même survenir durant la compression à partir de 770 K comme le montre la *Figure IV.23*, mais contrairement à l'heptane le second stade se produit toujours après le PMH avec un délai mesurable.

#### IV.2.1.2 Influence de la charge

L'influence de la charge sur les délais est illustrée par la *Figure IV.21*. On fait les constatations habituelles : diminution des délais et de l'importance du coefficient négatif de température lorsque la charge augmente. L'influence sur le coefficient négatif de température est très marquée car pour la charge  $119,5 \text{ mol/m}^3$  on n'observe plus d'augmentation mais une stabilisation du délai.

#### IV.2.1.3 Influence de la richesse

La *Figure IV.24* montre l'influence de la richesse sur les délais d'autoinflammation du néopentane pour la charge de  $119,5 \text{ mol/m}^3$ . A nouveau on constate une diminution du délai global lorsque la richesse s'accroît, l'influence sur le délai du premier stade étant faible.

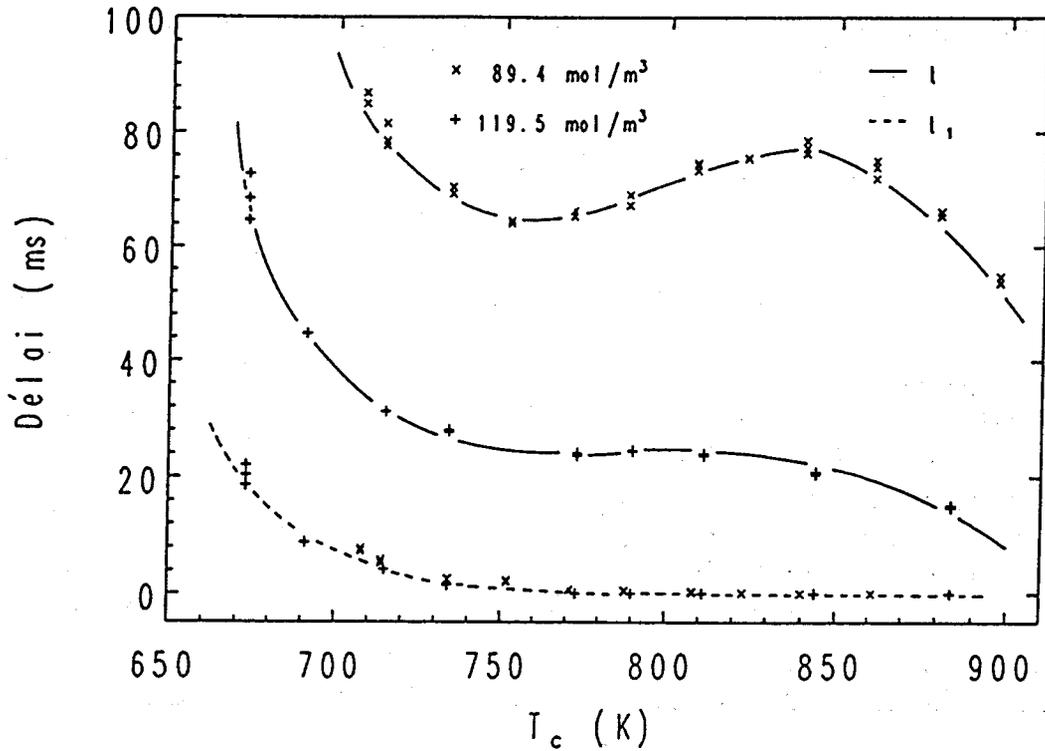


Figure IV.21 - Influence de la charge sur les délais d'autoinflammation de mélanges néopentane/"air",  $\phi=1$ ,  $t$ =délai global,  $t_1$ =délai du premier stade

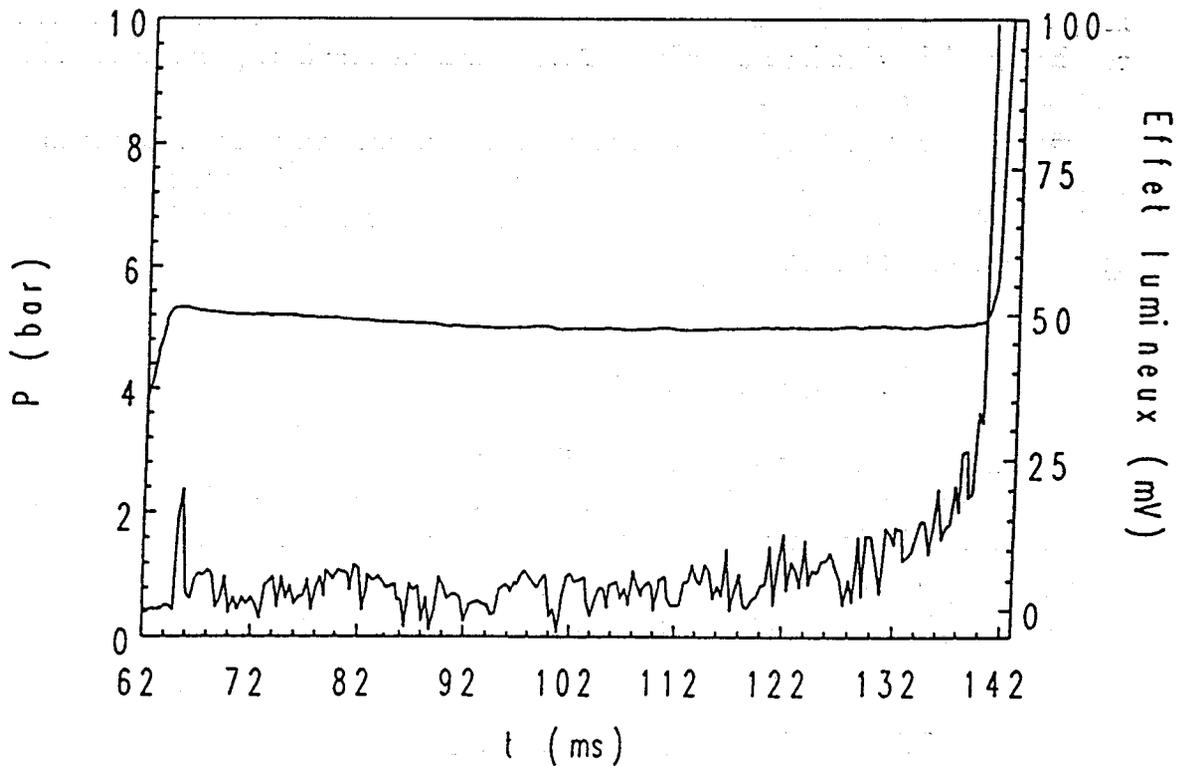


Figure IV.22 - Autoinflammation en 2 stades sans saut de pression notable pour le 1<sup>er</sup> stade, mélange néopentane/"air",  $\phi=1$ , charge=89,4 mol/m<sup>3</sup>,  $T_c=823$  K,  $P_1=5,3$  bar

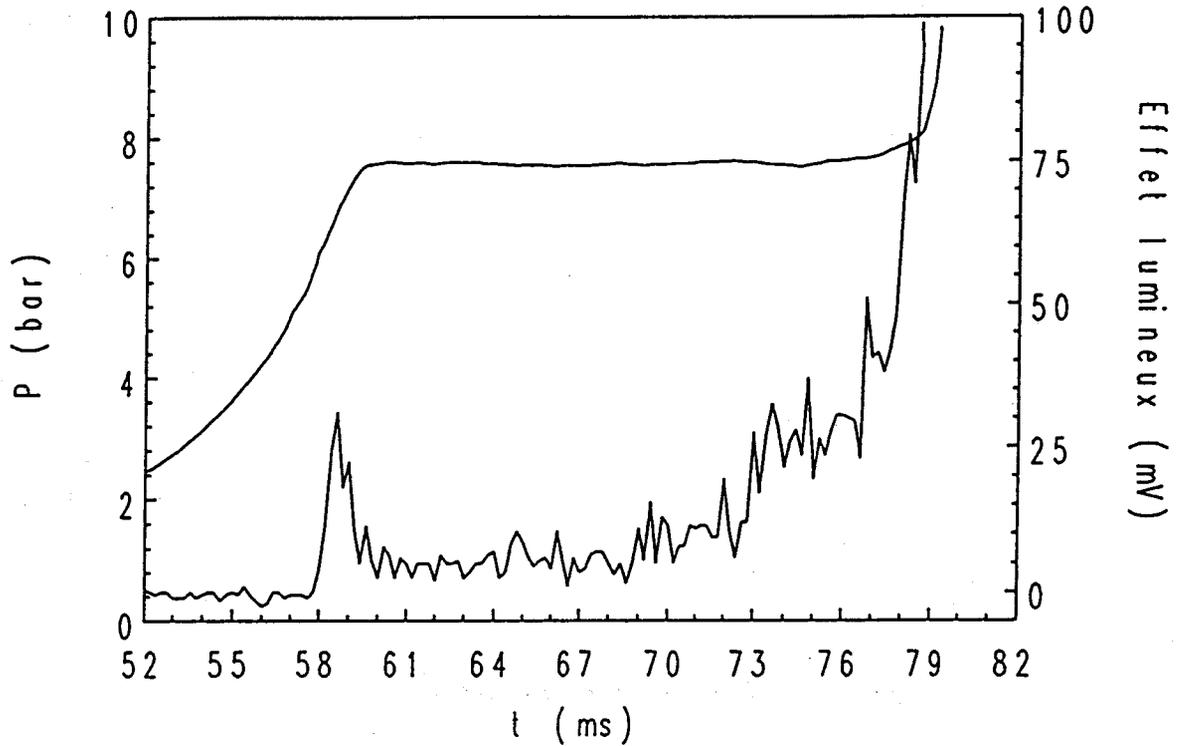


Figure IV.23 - Autoinflammation en 2 stades avec flamme froide durant la compression, mélange néopentane/"air",  $\phi=1$ , charge=119,5 mol/m<sup>3</sup>,  $T_c=844$  K,  $P_1=7,46$  bar

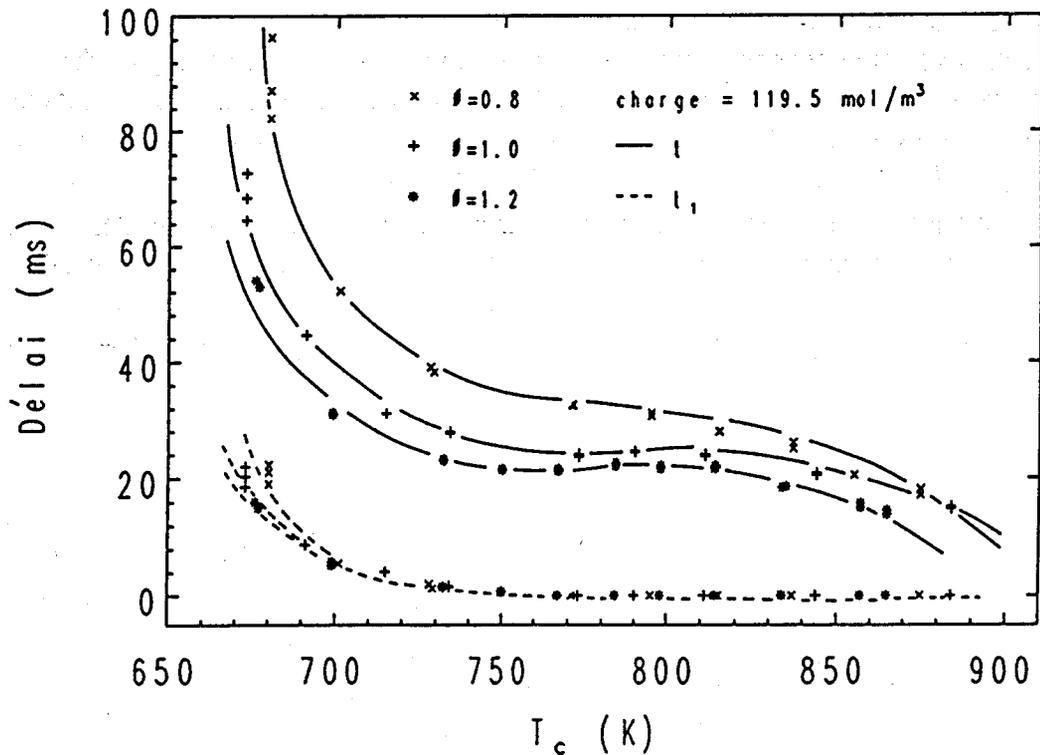


Figure IV.24 - Influence de la richesse sur les délais d'autoinflammation de mélanges néopentane/"air",  $t$ =délai total,  $t_1$ =délai du 1<sup>er</sup> stade

## IV.2.2 Les délais d'autoinflammation de l'isooctane (triméthyl 2,2,4 pentane)

### IV.2.2.1 Influence de la température

L'influence de la température sur les délais d'autoinflammation de l'isooctane a été étudiée entre 650 et 850 K. L'examen de la *Figure IV.25* nous montre toujours une répartition en trois zones :

- première zone ( $T > 690$  K) : le délai global et le délai du premier stade diminuent lorsque la température augmente
- zone du coefficient négatif de température (690-750 K) : le délai global augmente avec passage d'un processus en deux stades à un processus en un stade
- troisième zone ( $T > 750$  K) : le délai global diminue à nouveau

### IV.2.2.2 Influence de la charge

La faible réactivité de l'isooctane nous a contraint à travailler à des charges plus élevées que les autres hydrocarbures. Nous avons réalisé deux séries de mesures, l'une à une charge de  $221,3 \text{ mol/m}^3$ , l'autre à une charge de  $265,6 \text{ mol/m}^3$ , les gammes de pression au PMH étant respectivement 11-14 bar et 13-16 bar. Comme le montre la *Figure IV.25* l'augmentation de la charge se traduit là aussi par une diminution des délais.

Cette évolution est conforme à celle trouvée par Halstead et coll. [14] dans la MCR de la Shell. Les auteurs ont également observé une diminution de l'importance de la région du coefficient négatif de température lorsque la charge est augmentée. Sur la *Figure IV.25* nous avons reporté les délais mesurés par ces auteurs sur un mélange isooctane/"air" de richesse 0,9 et ce pour une charge de  $320 \text{ mol/m}^3$ . La position de la courbe du point de vue température et délai est très bonne. L'importance de la région du coefficient négatif de température est fortement diminuée et les délais mesurés sont inférieurs à ceux correspondant à la charge  $265,6 \text{ mol/m}^3$ , ce qui est en accord avec une charge plus élevée.

### IV.2.2.3 Influence de la richesse

Illustrée par la *Figure IV.26* l'influence de la richesse met en évidence des délais plus longs pour le mélange pauvre ( $\phi = 0,8$ ) et des délais plus courts pour le mélange riche ( $\phi = 1,2$ ) par rapport au mélange stoechiométrique. L'écart moyen entre les courbes est d'une vingtaine de millisecondes.

L'influence de la richesse sur les délais a également été étudiée par Halstead et coll. [14]. A une température d'environ 690 K au PMH, ils ont mesuré les délais d'un mélange isooctane/"air" pour différentes richesses comprises entre 0,5 et 1,4. Sur la gamme 0,5-1,2 ils ont observé une diminution du délai global ce qui est en accord avec nos résultats.

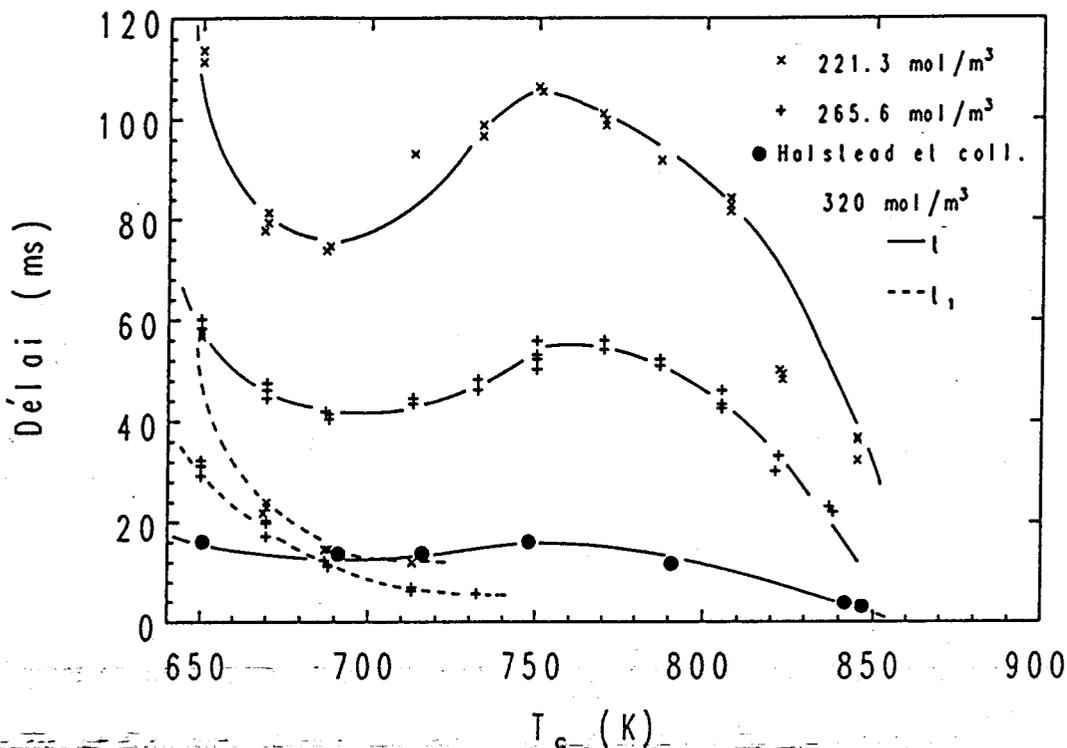


Figure IV.25 - Influence de la charge sur les délais d'autoinflammation de mélanges iso-octane/"air",  $\phi=1$ ,  $t$ =délai global,  $t_1$ =délai du premier stade

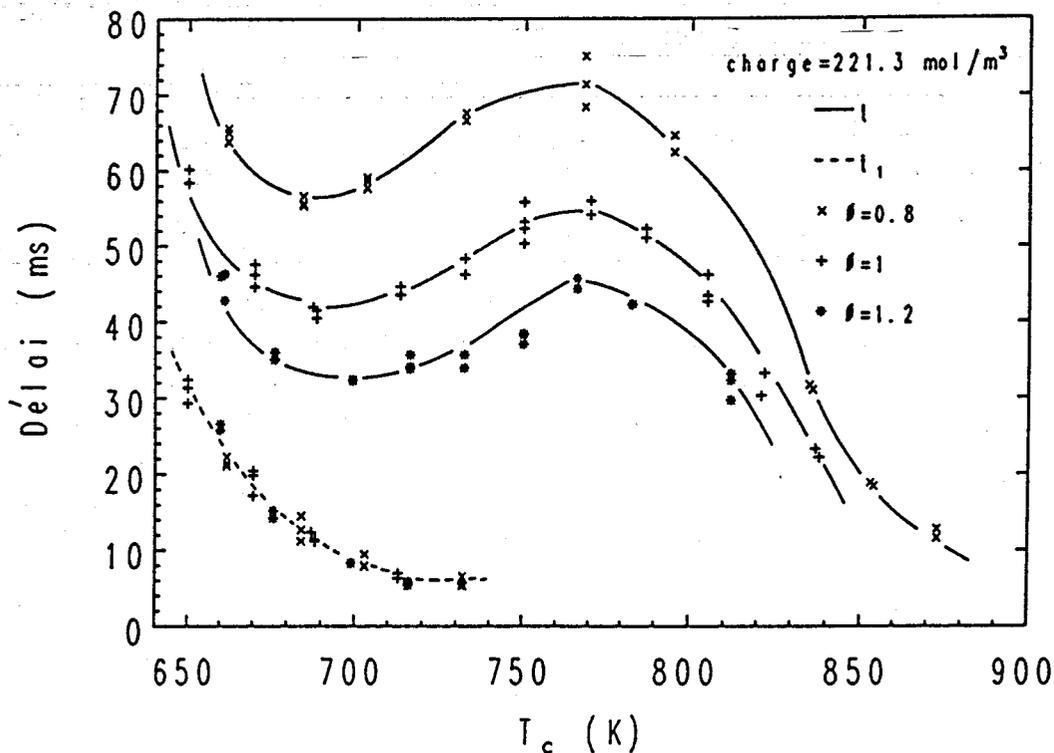


Figure IV.26 - Influence de la richesse sur les délais d'autoinflammation de mélanges iso-octane/"air",  $t$ =délai global,  $t_1$ =délai du premier stade

### IV.2.3 Synthèse sur l'influence de la ramification de la chaîne hydrocarbonée. Les couples n-pentane/néopentane et n-heptane/isooctane

#### IV.2.3.1 Couple n-pentane/néopentane

Nous avons reporté sur un même diagramme (*Figures IV.27a et 27b*) les délais correspondant à ces deux hydrocarbures pour des charges identiques.

Pour la charge  $119,5 \text{ mol/m}^3$  (*Figure IV.27a*) on constate que les délais globaux du néopentane sont supérieurs à ceux du pentane ce qui est en accord avec les indices d'octane des deux hydrocarbures : RON de 61,7 pour le pentane contre 85,5 pour le néopentane. L'écart entre les délais des deux hydrocarbures est surtout important à basse température entre 700 et 750 K, il se réduit progressivement lorsque la température augmente.

Pour les délais du premier stade le positionnement des courbes est différent : les délais du néopentane sont inférieurs à ceux du pentane, l'écart étant sensiblement constant sur le domaine de température où les courbes coexistent. La particularité du néopentane est de présenter un premier stade sur tout le domaine de température étudié.

La différence de structure des deux hydrocarbures se traduit également par une zone du coefficient négatif de température plus accentuée pour le pentane que pour le néopentane. Dans le cas du néopentane la zone du coefficient négatif de température est seulement marquée par une stabilisation du délai alors que pour le pentane le délai s'accroît avec un écart d'environ 8 ms entre le délai minimum et le délai maximum. Un comportement identique a été observé par Griffiths [15] dans le cas du couple isobutane/n-butane.

L'influence de la ramification se manifeste aussi par un élargissement de la zone du coefficient négatif de température vers les basses températures : la zone du coefficient négatif de température débute à 720 K pour le pentane contre 760 K pour le néopentane.

L'observation de la *Figure IV.27b* (charge  $89,4 \text{ mol/m}^3$ ) nous conduit aux mêmes remarques que pour la charge  $119,7 \text{ mol/m}^3$ . Les différences sont cependant accentuées. Les délais globaux du néopentane sont supérieurs à ceux du pentane, par contre la tendance inverse est observée pour les délais du premier stade. L'amplitude du coefficient négatif de température (écart entre le délai minimum et le délai maximum) est de 20 ms pour le pentane contre 10 ms pour le néopentane. L'élargissement de la zone du coefficient négatif de température vers les basses températures est également plus net : 720-830 K pour le pentane contre 750-840 pour le néopentane.

#### IV.2.3.2 Couple n-heptane/isooctane

N'ayant pas travaillé sur le n-octane la comparaison de l'isooctane ne peut s'effectuer qu'avec l'hydrocarbure linéaire immédiatement inférieur, c'est-à-dire le n-heptane. La *Figure IV.28* illustre l'influence de la ramification sur les délais dans

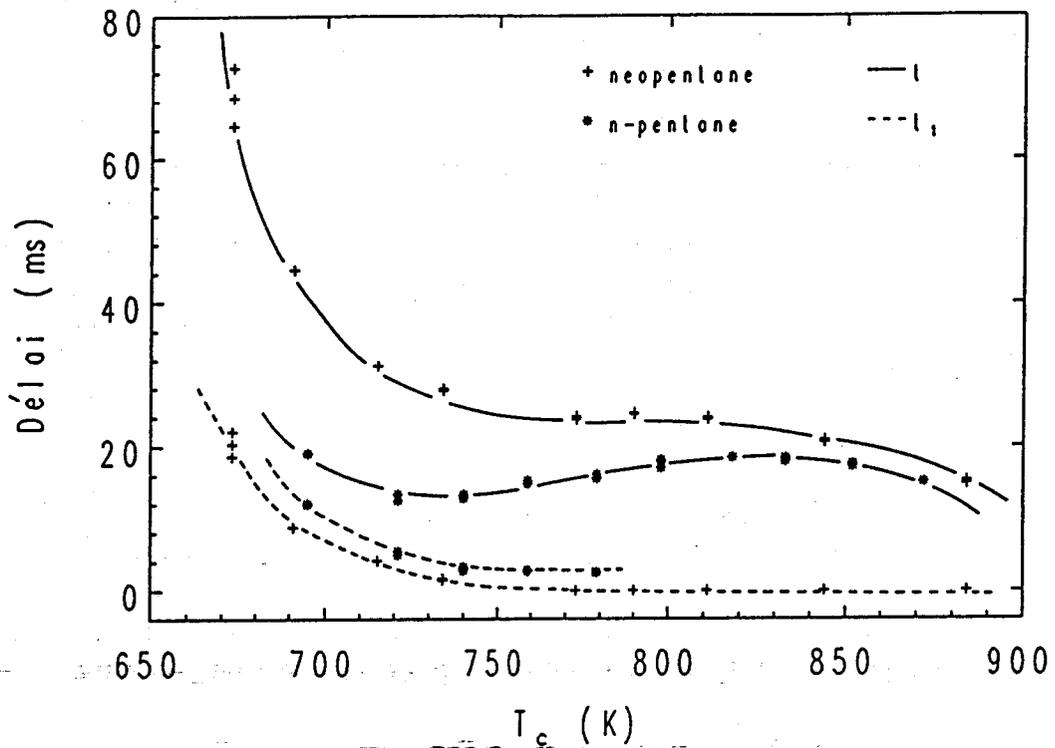


Figure IV.27a - Influence de la ramification sur les délais, couple n-pentane/néopentane, charge=119,5 mol/m<sup>3</sup>

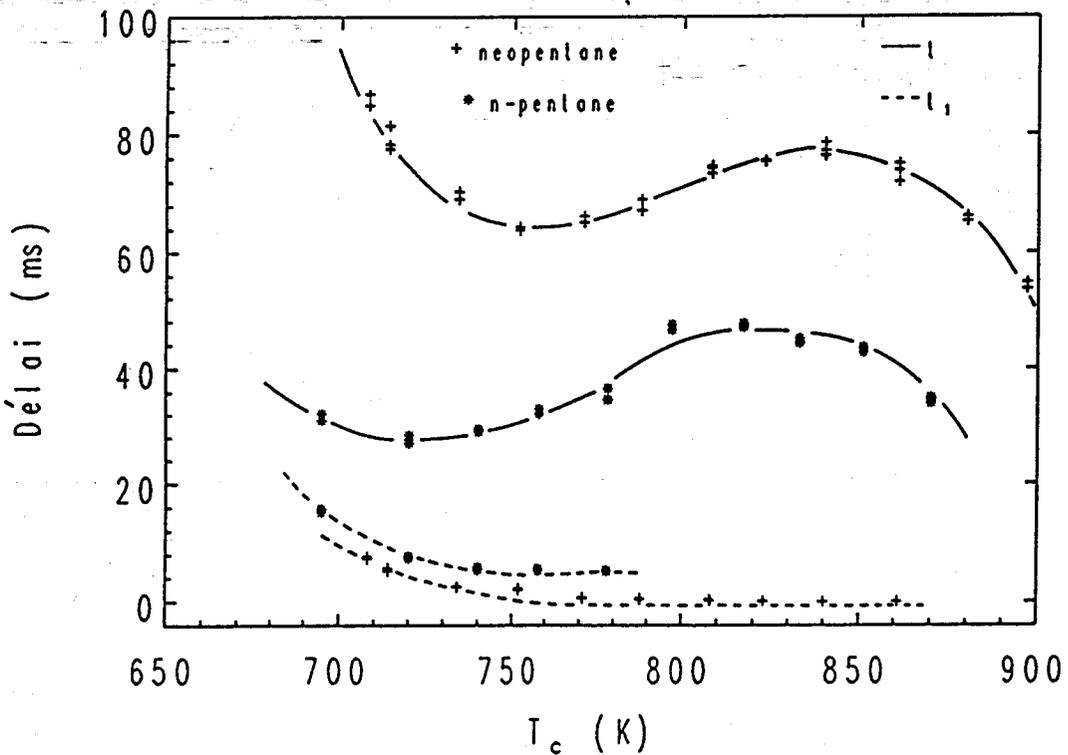
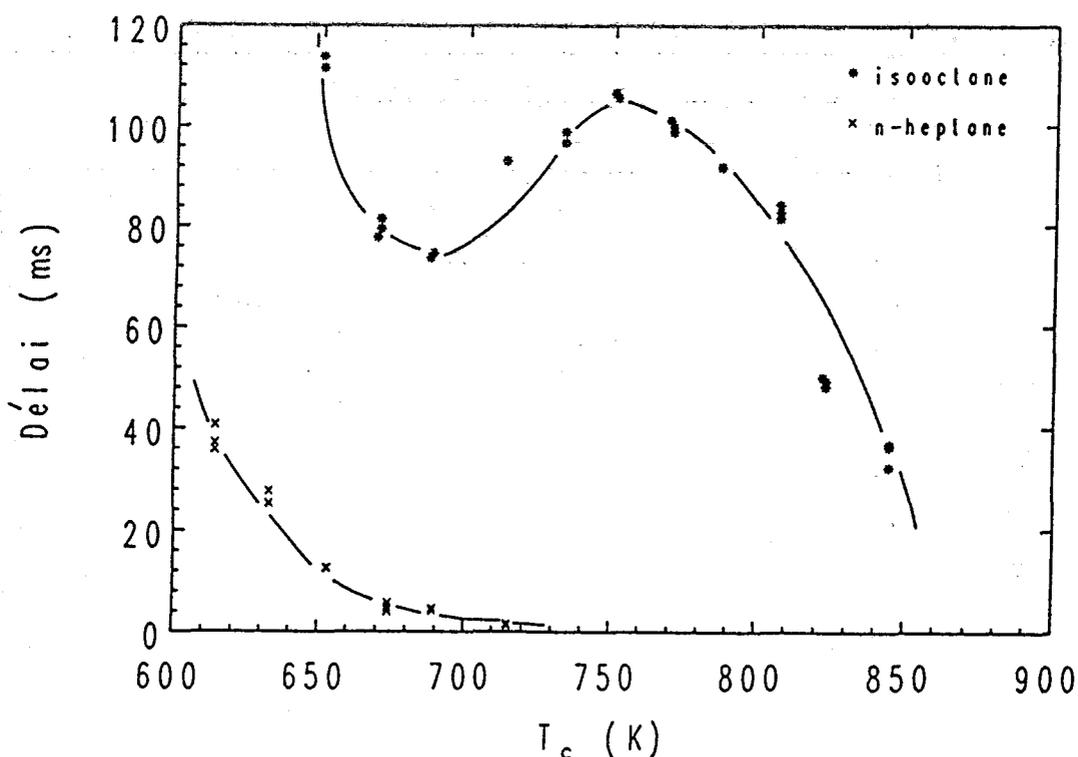


Figure IV.27b - Influence de la ramification sur les délais, couple n-pentane/néopentane, charge=89,4 mol/m<sup>3</sup>

le cas du couple n-heptane/isooctane. Les délais de l'isooctane correspondent à une charge de  $221 \text{ mol/m}^3$ , ceux de l'heptane à une charge de  $179,7 \text{ mol/m}^3$ . Le comportement très différent de ces deux hydrocarbures ne nous a pas permis de travailler avec la même charge. Les tentatives effectuées avec l'isooctane à la charge de  $179,7 \text{ mol/m}^3$  conduisaient soit à l'absence d'autoinflammation soit à des délais supérieurs à 100 ms pour lesquels les pertes thermiques prennent trop d'importance et altèrent la reproductibilité des mesures. L'écart réel en délai entre les deux hydrocarbures est donc plus important que ne l'indiquent les courbes de la *Figure IV.28*, ce qui traduit une influence de la ramification plus grande que dans le cas du couple n-pentane/néopentane.

La différence de structure des deux hydrocarbures se manifeste de trois manières :

- les délais du n-heptane sont toujours inférieurs à ceux de l'isooctane
- le n-heptane peut s'enflammer à des températures plus faibles que l'isooctane
- l'isooctane présente par rapport au n-heptane un coefficient négatif de température très marqué qui n'existe pas dans le cas du n-heptane.



*Figure IV.28* - Influence de la ramification sur les délais couple n-heptane/isooctane, n-heptane charge= $179,7 \text{ mol/m}^3$ , isooctane charge= $221,3 \text{ mol/m}^3$

## CONCLUSION

L'analyse de l'ensemble des résultats concernant l'influence de la longueur et de la ramification de la chaîne hydrocarbonée, nous conduit à dégager les conclusions suivantes concernant les délais d'autoinflammation des hydrocarbures aliphatiques :

- existence d'un coefficient négatif de température plus ou moins important dans une zone comprise généralement entre 700 et 800 K
- existence d'un processus d'autoinflammation en deux stades avec passage par une flamme froide à basse température alors qu'à haute température  $T > 800$  K le processus est en un stade avec quelquefois présence d'une certaine réactivité chimique se manifestant en particulier par une émission lumineuse (néopentane par exemple)
- diminution des délais et déplacement important vers les basses températures des limites d'autoinflammation avec l'accroissement de la longueur de la chaîne hydrocarbonée traduisant une plus grande réactivité des hydrocarbures à chaîne longue
- accroissement des délais avec le degré de ramification de l'hydrocarbure en liaison directe comme précédemment avec l'indice d'octane des composés
- très grande différence de réactivité entre les hydrocarbures de référence, ~~isooctane et heptane~~
- diminution générale des délais globaux avec l'accroissement de la richesse du mélange, alors que celle-ci n'a pas ou peu d'influence sur le délai du 1<sup>er</sup> stade.

Ces résultats constituent une base de données homogènes dans un domaine de pression et de température où il n'existe que peu de résultats expérimentaux. Ils seront donc très utiles à la validation des mécanismes chimiques dans ce domaine. Une première approche dans ce sens sera abordée dans le chapitre suivant.

## CHAPITRE IV BIBLIOGRAPHIE

- [1] Y.OHTA, A.K. HAYASHI, T. FUJIWARA et H.TAKASHI, "N-butane ignition in a wide range of temperature", 11th ICDERS, (1987)
- [2] Y. YOSHIKAWA, H. KAWATA, K. SHIMAHARA, K. YAMADA et Y. TAKAGISHI, "A study of combustion process of hydrocarbon fuels in shock tube", Trans. of Japan Soc. Mech. Engrs., 43(71), 2704-2715 (1987)
- [3] W.J. PITZ, C.K. WESTBROOK, W.M. PROSIA et F.L. DRYER, "A comprehensive chemical kinetic reaction mechanism for the oxidation of n-butane", 20th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, 831-843 (1984)
- [4] A. BURCAT, K. SCHELLER et A. LIFSHITZ, "Shok-tube investigation of comparative ignition delay times for C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> alkanes", Comb. and Flame, 16, 26-33 (1971)
- [5] A. CHAKIR, M. CATHONNET, J.C. BOETTNER et F. GAILLARD, "Kinetic study of n-butane oxidation using detailed mechanisms", J. Chim. Phys., 87, 1143-1157 (1990)
- [6] J.D. GABANO, T. KAGEYAMA et F. FISSON, "Experimental study of n-butane autoignition in a rapid compression machine", 12th ICDERS, (1988)
- [7] J.D. GABANO, "Etude dans une chambre fermée du régime de combustion vibratoire s'apparentant au cliquetis des moteurs alternatifs à allumage commandé", Thèse présentée à l'Université de Poitiers, spécialité énergétique, (1988)
- [8] J. GRIFFITHS, Rapport de contrat JOULE
- [9] G. ADOMEIT et H. CIEZKI, "The influence of pressure, temperature and equivalence ratio upon the ignition delay on n-heptane-air mixtures under conditions relevant to piston engine combustion", Poster, 23th Symp. (Int.) on Combustion, Orléans, (1990)
- [10] H. PREHN, Ph.D. Thesis, RWTH Aachen, (1966)
- [11] H. TEICHMAN, Z. Electrochem, 47, 297 (1941)
- [12] M. SHEUERMEYER et H. STEIGERWALD, Mot. Techn. Z., 5, (1943)
- [13] H.T. TIZARD et D.R. PYE, Philo. Mag., 44(6), (1922)

[14] M.P. HALSTEAD, L.J. KIRSH et C.P. QUINN, "The autoignition of hydrocarbon fuels at high temperatures and pressures - fitting of a mathematical model", *Comb. and Flame*, 30, 45-60 (1977)

[15] J. FRANCK, J.F. GRIFFITHS et W. NIMMO, "The control of spontaneous ignition under rapid compression", 21th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, 447-454 (1986)

**CHAPITRE V**

**MODELISATION DES DELAIS**

## MODELISATION DES DELAIS

Nous avons donné au Chapitre I un aperçu de type historique des mécanismes chimiques qui ont été postulés pour rendre compte des phénomènes d'autoinflammation dans les dix dernières années.

Pour acquérir un caractère prédictif dans un large domaine de température (600-1000 K) et de pression, ces mécanismes doivent obligatoirement intégrer des réactions de "basse" et de "haute" température, c'est-à-dire tenir compte à la fois de la chimie associée au radical peroxy  $RO_2^\circ$  et de la chimie de pyrolyse ou d'oxydation de haute température. La structure des mécanismes à retenir est alors du type de celle que nous avons présentée sur la *Figure 1.5*.

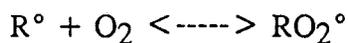
Deux types d'approche ont alors été utilisées pour rendre compte de nos résultats. Une approche utilisant un modèle détaillé dans lequel tous les phénomènes sont décrits par un grand nombre de réactions élémentaires et une approche utilisant un modèle semi-global dont les équations chimiques sont très proches de celles schématisées *Figure 1.5*. Avant d'aborder ces différents modèles nous discuterons de la structure générale de ces mécanismes.

### V.1. STRUCTURE DES MECANISMES

#### V.1.1. Compétition des réactions au niveau des radicaux alkyles

Dans la gamme de température considérée 600-1000 K, les réactions des radicaux alkyles  $R^\circ$  formés par attaque de l'hydrocarbure RH principalement par les atomes d' $H^\circ$  et les radicaux  $^\circ OH$  seront très diversifiées. Trois types de réactions sont à considérer : la peroxydation, la formation d'alcènes et les réactions de pyrolyse.

La réaction fondamentale à considérer à basse température est la réaction de formation des radicaux peroxy  $RO_2^\circ$  qui compte tenu de son exothermicité deviendra rapidement réversible

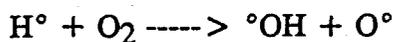


et sera en compétition avec la formation directe des alcènes à même nombre de C que le radical  $R^\circ$  selon le processus



A plus haute température, il y a lieu également de tenir compte des réactions d'isomérisation des radicaux alkyles et des réactions de pyrolyse de ces mêmes

radicaux qui par coupure des liaisons en  $\beta$  peuvent conduire à la formation d'éthyléniques considérés comme peu actifs et d'atomes  $H^\circ$  ou de radicaux  $CH_3^\circ$  dont les réactivités à haute température sont différentes. En effet si la température est suffisamment élevée ( $T > 1000 \text{ K}$ ) la réaction de ramification directe à partir des atomes  $H^\circ$ , que l'on rencontre dans les flammes deviendra effective

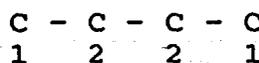


et sera compétitive de la réaction de formation des radicaux  $HO_2^\circ$  (favorisée par les pressions élevées) selon le processus

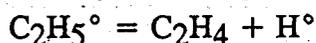


En appliquant ce raisonnement à des hydrocarbures linéaires ou ramifiés nous obtenons des comportements très différents. Par exemple :

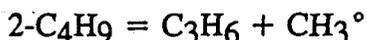
- dans le cas du n-butane



comportant 6 H en site 1 et 4 H en site 2 cela conduit à

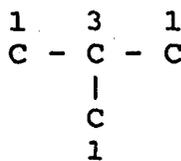


soit globalement  $1-C_4H_9^\circ = 2 C_2H_4 + H^\circ$

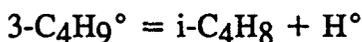
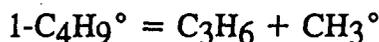


soit à la formation potentielle d'atomes  $H^\circ$  pour 6 sites sur 10 et de radicaux  $CH_3^\circ$  pour 4 sites sur 10.

- dans le cas de l'isobutane



comportant 9 H en site 1 et 1 H en site 3 nous observons



c'est-à-dire l'obtention potentielle d'atomes  $H^\circ$  pour 1 site sur 10 et de radicaux  $CH_3^\circ$  pour 9 sites sur 10.

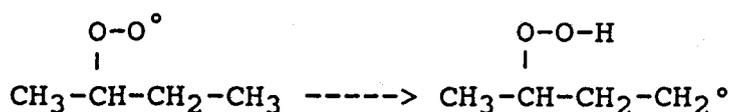
Ceci expliquerait la plus grande réactivité des hydrocarbures linéaires qui conduiraient plus facilement à la formation d'atomes H° à l'origine de la ramification possible des chaînes et établirait une corrélation à haute température entre la structure moléculaire et l'indice d'octane. Si une telle corrélation peut être établie pour des composés tels que le n-octane, le n-heptane, le n-pentane et l'isooctane, il existe cependant des exceptions notables par exemple pour le 2-2 diméthylbutane ou le 2-2-3 triméthylbutane. D'autre part des tests simples conduits à Nancy [1] ont montré que cette corrélation devrait être abandonnée.

Cependant les mécanismes détaillés devront tenir compte de ces réactions possibles notamment aux températures les plus élevées. Les constantes de vitesse correspondantes sont tirées en général des travaux d'Allara et Schaw [2].

### V.1.2 Les réactions d'abstraction d'hydrogène des radicaux peroxyes RO<sub>2</sub>°

Deux types d'abstraction d'hydrogène doivent être considérés, une abstraction sur une autre molécule d'autant plus facile que la molécule présente un hydrogène labile (aldéhyde par exemple) et une abstraction interne ou isomérisation dont l'importance dans tous les mécanismes d'oxydation est très grande.

Les radicaux peroxyes à 4 atomes de carbone ou plus peuvent en effet s'isomériser avec formation d'un état de transition cyclique que l'on caractérise par le nombre d'atomes de C et d'O dans le cycle et le type d'hydrogène transféré (p pour primaire, s pour secondaire, t pour tertiaire), les cycles les plus stables étant les cycles 1,4/1,5 et 1,6. Par exemple pour la transformation



il s'agira d'un transfert 1,5 p.

La facilité d'isomérisation et donc la vitesse d'isomérisation dépendra du nombre d'atomes de l'état de transition, du type d'hydrogène transféré et également du nombre d'atomes H disponibles sur le C considéré. Les valeurs des constantes de vitesse utilisées pour les différents processus de ce type proviennent des travaux de Balwin et Walker [3,4] réévaluées à la lueur de données plus récentes [5].

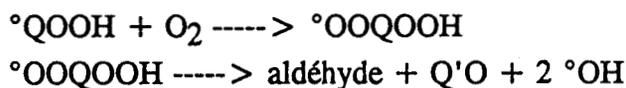
### V.1.3 Les réactions ultérieures des radicaux peroxyes isomérisés et le rôle des peroxydes complexes

Les radicaux peroxyes isomérisés que nous noterons °QOOH pourront :

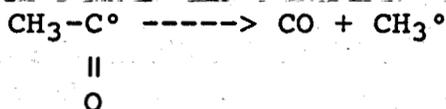
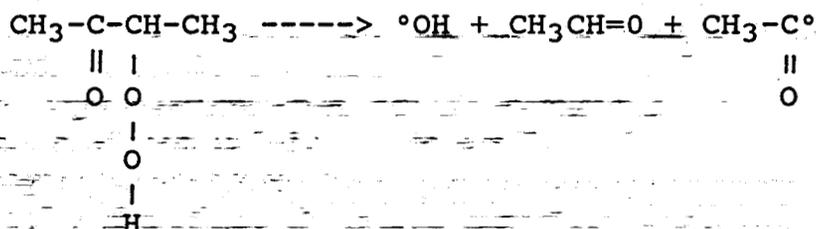
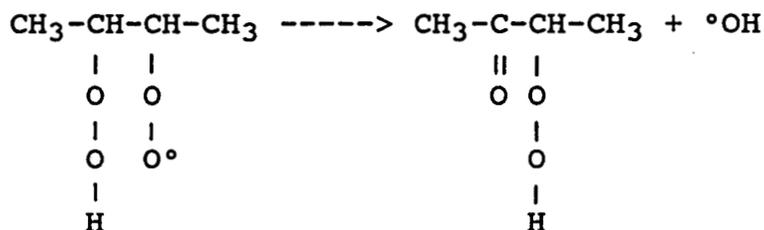
-soit conduire à la formation d'hétérocycles qui ont pu être mis en évidence expérimentalement



- soit se peroxyder et se décomposer et conduire à une nouvelle ramification des chaînes, par exemple selon les séquences suivantes :



avec passage transitoire par un hydroperoxyde complexe à plus ou moins longue durée de vie, par exemple :

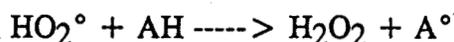


L'existence des peroxydes complexes de ce type a longtemps été sujet à spéculation. Néanmoins les travaux de Sahetchian et coll. [6,7] obtenus d'une part dans un moteur CFR fonctionnant sans allumage et d'autre part à basse température en système dynamique ont montré récemment l'existence de composés de ce type (alkylketohydroperoxydes). Ces auteurs ont par ailleurs tenté d'établir des corrélations entre les réactions d'isomérisation et les délais d'autoinflammation.

#### V.1.4 Le rôle du peroxyde d'hydrogène comme agent de ramification

Le peroxyde d'hydrogène ne peut se former qu'à partir des radicaux  $\text{HO}_2^{\circ}$ . Deux voies de formation sont possibles :

- une abstraction d'un H sur une molécule

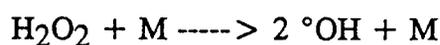


- une recombinaison biradicalaire des radicaux selon le processus



Cette dernière étape n'est pas à négliger car par suite de la relativement faible réactivité de cette espèce, la concentration dans le milieu réactionnel peut atteindre des valeurs non négligeables rendant cette réaction très compétitive de la précédente. Il a été montré au laboratoire [8,9] à partir du dosage de ces espèces par RPE que cette réaction était effectivement la voie principale de formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans les flammes en deux stades du butane.

La décomposition homogène du peroxyde d'hydrogène par la réaction de ramification



deviendra effective entre 750 et 900 K, c'est-à-dire dans une zone très cruciale pour l'apparition du cliquetis.

## V.2 UTILISATION D'UN MODELE DETAILLE : CAS DU BUTANE

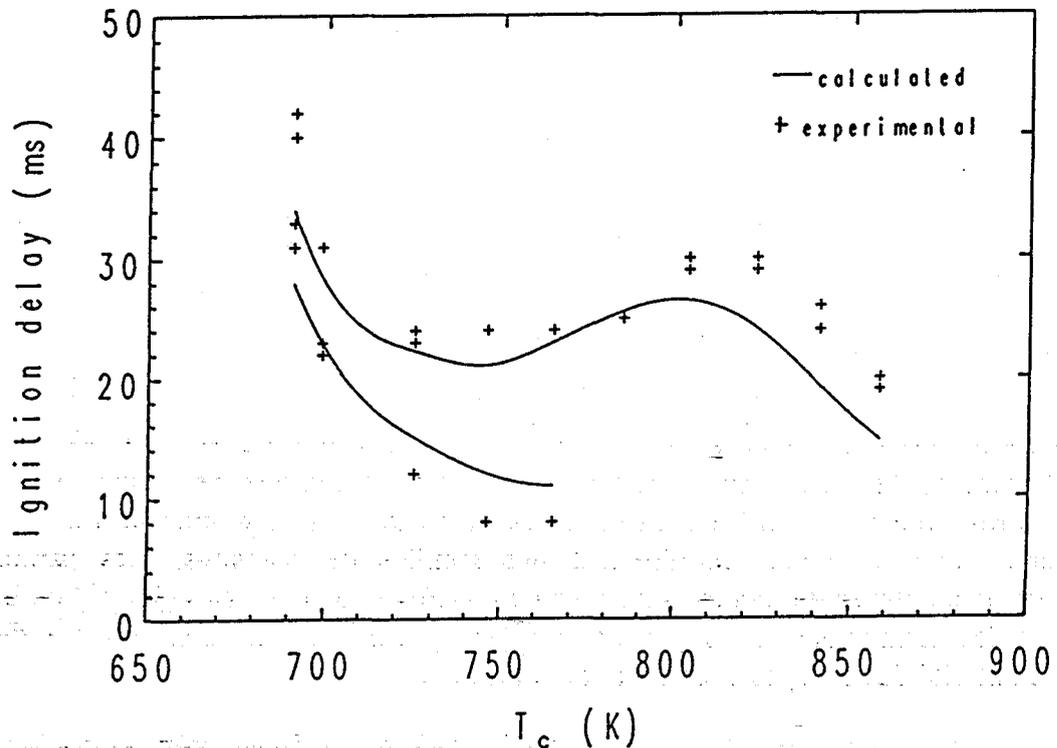
Dans le cas d'un hydrocarbure à nombre d'atomes de C réduit tel que le butane, il est encore relativement aisé de traduire en terme de réactions élémentaires un mécanisme réactionnel du type précédent. Pitz, Wilk, Westbrook et Cernansky [10] ont utilisé un mécanisme de ce type pour rendre compte de l'oxydation du n-butane. Ce mécanisme a été testé à basse pression dans la zone du coefficient négatif de température [10] et confronté avec succès aux anciens résultats de Baker et coll. [4,11] qui ont étudié la réactivité des mélanges  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{N}_2$ . Ce même mécanisme a également été utilisé à plus haute pression, éventuellement sous une forme plus complète, pour décrire des expériences réalisées sur moteur expérimental [12-15].

Le mécanisme qui a été utilisé au laboratoire pour décrire nos phénomènes dérive du mécanisme précédent, il comporte 140 espèces chimiques et 807 réactions élémentaires dont la liste et les caractéristiques cinétiques sont reportées dans l'Annexe III.

En première approximation les problèmes ont été traités à volume constant et dans des conditions adiabatiques. Les données cinétiques dérivent d'une analyse critique de la littérature ainsi que des bases de données de la Sandia. Le logiciel SENKIN [16] basé sur le formalisme CHEMKIN a été utilisé et les calculs effectués au CIRCE sur IBM 3090. Les délais d'autoinflammation ont été définis à partir des élévations brutales de température observées sur les courbes  $T=f(t)$ . Pour une charge, une température et une pression données, le calcul prend environ 7 mn

temps U.C.. Tous les résultats concernant l'évolution temporelle des différentes espèces sont stockés sur disquette pour une utilisation éventuelle ultérieure.

Les résultats obtenus pour le mélange stoechiométrique dans le cas d'une charge au PMH de  $179 \text{ mol/m}^3$  sont représentés sur la *Figure V.1*.



*Figure V.1* - Comparaison modélisation-expérience, mélanges n-butane/"air",  $\phi=1$ , charge= $179 \text{ mol/m}^3$

On constate une bonne corrélation entre les résultats modélisés et les résultats expérimentaux aussi bien pour les délais correspondant à la flamme froide que pour les délais globaux. Le coefficient négatif de température est également bien reproduit.

Des études complémentaires en cours de développement au laboratoire permettront dans une phase ultérieure de mettre en évidence par des études de sensibilité les chemins réactionnels principaux de formation des produits ainsi que les étapes réactionnelles régissant le processus d'autoinflammation.

### V.3 UTILISATION D'UN MODELE SEMI-GLOBAL

Le développement d'un modèle pour les hydrocarbures supérieurs devient de plus en plus compliqué au fur et à mesure que le nombre de carbones de la molécule s'accroît. Dans le but d'une plus grande efficacité une collaboration s'est installée avec le groupe du professeur Warnatz de l'Université de Stuttgart dans le cadre d'un contrat européen, le but étant de rendre compte des délais d'autoinflammation des

hydrocarbures supérieurs. Dans le cas du n-heptane notamment l'objectif vise à rendre compte des phénomènes dans une large gamme de pression et de température, 3-42 bar et 600-1200 K, c'est-à-dire pour l'ensemble des résultats regroupés sur la *Figure IV.18*.

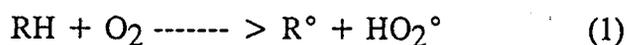
Parallèlement à cette action il nous a semblé intéressant d'explorer les possibilités des mécanismes semi-globaux en reprenant l'approche proposée récemment par Keck [17] du M.I.T. et en l'appliquant à l'analyse de nos résultats.

### V.3.1 Description du modèle

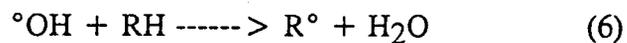
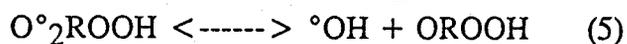
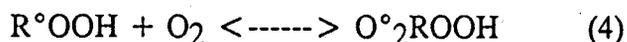
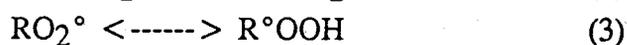
Le modèle présenté par Keck et coll. en 1987 [17] a été élaboré à partir des travaux de Benson [18] et est similaire à celui proposé par Cox et Cole [19]. Le *Tableau V.1* rassemble les 18 réactions du modèle ainsi que les données thermocinétiques.

Ce modèle prend en compte des espèces réelles comme  $^{\circ}\text{OH}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{HO}_2^{\circ}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , tandis que des espèces comme  $\text{R}^{\circ}$ ,  $\text{RO}_2^{\circ}$ ,  $\text{RH}$  représentent des familles d'espèces. De manière similaire certaines réactions comme les réactions 9 et 10 sont des réactions tirées directement du mécanisme détaillé d'oxydation de l'hydrogène, tandis que les autres représentent des familles de réactions. Les paramètres thermocinétiques du modèle sont tirés de données expérimentales [20-22] ou basées sur des estimations faites par Benson [18] grâce à l'utilisation des théories de l'additivité des groupes et de l'état de transition.

La réaction d'initiation du modèle produit des radicaux alkyls et des radicaux hydroperoxydes :



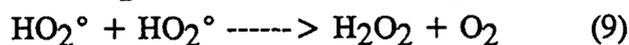
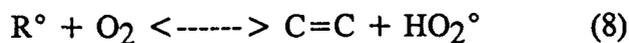
Ensuite on trouve une première séquence de réactions intervenant à basse température et prenant en compte l'isomérisation des radicaux  $\text{RO}_2^{\circ}$  :



L'étape de ramification dégénérée de cette chaîne est la décomposition de l'hydroperoxyde  $\text{OROOH}$  :



A plus haute température l'équilibre (2) est déplacé vers la gauche. Une autre chaîne réactionnelle se développe alors. Elle met en jeu les réactions suivantes :



Le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  a remplacé l'hydroperoxyde en tant qu'agent de ramification.

Ces 10 réactions sont les étapes essentielles du mécanisme. Les réactions supplémentaires (11) à (18) ont selon Keck un effet relativement faible par comparaison à celui produit par l'incertitude sur les constantes de vitesse des réactions principales (1) à (10).

L'originalité du modèle est la prise en compte de l'influence de la structure et de la taille de l'hydrocarbure. Cette caractéristique est obtenue en ajustant la constante de vitesse  $k_3^+$ . La constante de la réaction inverse  $k_3^-$  et toutes les autres constantes de vitesse des réactions du modèle sont considérées comme invariantes avec la nature de l'hydrocarbure.

Ce principe se justifie par le fait que la réaction (3) d'isomérisation du radical  $RO_2^\circ$  est fortement sensible à la nature de l'hydrocarbure. Suivant la longueur et la ramification de la chaîne hydrocarbonée la barrière d'énergie liée à la formation de l'état de transition cyclique qui accompagne le passage du radical  $RO_2^\circ$  au radical hydroperoxyalkyle  $R^\circ OOH$  sera plus ou moins élevée. Pour les hydrocarbures à chaîne linéaire, lorsque la taille de l'hydrocarbure s'accroît le nombre d'atomes d'hydrogène susceptibles de subir un arrachement interne augmente, la proportion d'atomes d'H situés sur des carbones secondaires par rapport à ceux situés sur des carbones primaires s'accroît également et les possibilités de passer par un état de transition cyclique moins "tendu" augmentent aussi. Ces trois facteurs tendent donc à augmenter la vitesse globale d'isomérisation lorsque le nombre de carbones s'accroît.

Les valeurs de  $A_3^+$  et  $E_3^+$  obtenues par Keck et correspondant aux hydrocarbures n-butane, n-pentane, n-hexane, n-heptane, n-octane et isoctane sont rassemblées dans le *Tableau V.2*.

Ces valeurs ont été ajustées pour obtenir le meilleur "fit" entre des résultats simulés et des données expérimentales (limites d'explosion) mesurées en bombe sphérique.

Pour les alcanes linéaires on constate une augmentation de  $A_3^+$  et une diminution de  $E_3^+$  lorsque le nombre de carbones augmente ce qui correspond à une augmentation de la constante de vitesse. Ceci est en accord avec l'évolution du nombre de carbones primaires et secondaires dans la molécule. La différence entre les paramètres du n-octane et de l'isoctane est aussi en accord d'un point de vue qualitatif avec le nombre et la position des atomes d'H primaires, secondaires et tertiaires de ces deux isomères.

Tableau V.1 - Paramètres thermocinétiques du mécanisme,  $\Delta H$  et  $E$  en kcal/mol,  $A$  en  $s^{-1}$  pour les réactions du premier ordre,  $A$  en  $cm^3/mol.s$  pour les réactions de deuxième ordre [17]

N°	Réaction	$\Delta H_{300}^{\circ}$	$\log A^+$	$E^+$	$\log A^-$	$E^-$
1	$RH + O_2 \xrightarrow{\text{-----}} R^{\circ} + RO_2^{\circ}$	46.4	13.5	46	12.0	0
2	$R^{\circ} + O_2 \xrightarrow{\text{-----}} RO_2^{\circ}$	-31.0	12.0	0.0	13.4	27.4
3	$RO_2^{\circ} \xrightarrow{\text{-----}} R^{\circ}OOH$	7.5	ajustée	ajustée	11.0	11.0
4	$R^{\circ}OOH + O_2 \xrightarrow{\text{-----}} O^{\circ}_2RO_2H$	-31.0	11.5	0.0	13.4	27.4
5	$O^{\circ}_2RO_2H \xrightarrow{\text{-----}} OROOH + ^{\circ}OH$	-26.6	11.3	17.0		
6	$RH + ^{\circ}OH \xrightarrow{\text{-----}} R^{\circ} + H_2O$	-23.5	13.3	3.0		
7	$OROOH \xrightarrow{\text{-----}} ^{\circ}OH + ORO^{\circ}$	43.6	15.6	43.0		
8	$R^{\circ} + O_2 \xrightarrow{\text{-----}} HO_2^{\circ} + C=C$	-13.5	11.5	6.0	11.5	19.5
9	$HO_2^{\circ} + HO_2^{\circ} \xrightarrow{\text{-----}} HOOH + O_2$	-38.5	12.3	0.0		
10	$HOOH + M \xrightarrow{\text{-----}} 2^{\circ}OH + M$	51.4	17.1	46.0		
11	$ORO^{\circ} \xrightarrow{\text{-----}} R'CHO + R^{\circ}$	8.5	14.0	15.0		
12	$R^{\circ}OOH \xrightarrow{\text{-----}} ^{\circ}OH + R'CHO + C=C$	-3.0	14.4	31.0		
13	$RO_2^{\circ} + R'CHO \xrightarrow{\text{-----}} ROOH + ^{\circ}R'CO$	-0.6	11.45	8.6		
14	$HO_2^{\circ} + R'CHO \xrightarrow{\text{-----}} HOOH + ^{\circ}R'CO$	-0.6	11.7	8.64		
15	$C=C + HO_2^{\circ} \xrightarrow{\text{-----}} \text{Epoxyde} + ^{\circ}OH$	-0.23	10.95	10.0		
16	$HO_2^{\circ} + RH \xrightarrow{\text{-----}} R^{\circ} + HOOH$	8.0	11.7	16.0	10.8	8.0
17	$RO_2^{\circ} + RH \xrightarrow{\text{-----}} R^{\circ} + ROOH$	8.0	11.2	16.0	10.1	8.0
18	$R^{\circ} + R^{\circ} \xrightarrow{\text{-----}} RH$	-85.0	13.2	0.0		

Tableau V.2 - Facteur pré-exponentiel et énergie d'activation de la réaction d'isomérisation directe  $RO_2^{\circ} \xrightarrow{\text{-----}} R^{\circ}OOH$ ,  $A_3^+$  en  $s^{-1}$  et  $E_3^+$  en kcal/mol [17]

Hydrocarbure	$\log A_3^+$	$E_3^+$
n-butane	11.0	21.5
n-pentane	11.2	19.8
n-hexane	11.6	19.5
n-heptane	11.9	19.0
n-octane	12.1	19.0
isooctane	11.0	22.4

### V.3.2 Mise en équation du modèle

Explicitons les différentes équations que nous pouvons écrire :

#### V.3.2.1 Les équations de vitesse

Chaque réaction du modèle de cinétique chimique peut être représentée par la forme générale suivante :

$$\sum_k^K v'_{ki} X_k = \sum_k^K v''_{ki} X_k \quad i = 1 \text{ à } I$$

avec  $v''_{ki}$  : coefficient stoechiométrique de l'espèce  $k$  dans la réaction  $i$  du côté des produits

$v'_{ki}$  : coefficient stoechiométrique de l'espèce  $k$  dans la réaction  $i$  du côté des réactifs

$K$  : nombre d'espèces

$I$  : nombre de réactions

L'équation de vitesse de l'espèce  $X_k$  s'écrit donc :

$$\frac{1}{V} \frac{dn_k}{dt} = \sum_i^I (v''_{ki} - v'_{ki}) (R_i^+ - R_i^-) \quad k = 1 \text{ à } K \quad (1)$$

avec  $R_i^+$  : vitesse de la réaction  $i$  sens direct

$R_i^-$  : vitesse de la réaction  $i$  sens inverse

$V$  : volume du système

$n_k$  : nombre de moles de l'espèce  $k$

$$R_i^+ = k_i^+ \prod_k^K [X_k]^{v'_{ki}} = k_i^+ \prod_k^K \left( \frac{n_k}{V} \right)^{v'_{ki}}$$

$$R_i^- = k_i^- \prod_k^K [X_k]^{v''_{ki}} = k_i^- \prod_k^K \left( \frac{n_k}{V} \right)^{v''_{ki}}$$

avec  $k_i^+$  : constante de vitesse de la réaction  $i$  sens direct

$k_i^-$  : constante de vitesse de la réaction  $i$  sens inverse

$$k_i^+ = A_i^+ \exp(-E_i^+/RT)$$

$$k_i^- = A_i^- \exp(-E_i^-/RT)$$

### V.3.2.2 L'équation d'énergie

Soit  $H$  l'enthalpie du système. Pour simplifier nous traitons le problème en adiabatique d'où  $dH = VdP$ .

En considérant le système comme un mélange de gaz idéaux  $H$  s'écrit :

$$H = \sum_k^K n_k H_k^\circ$$

où  $H_k^\circ$  est l'enthalpie molaire standard de formation de l'espèce  $k$

Exprimons la différentielle de l'enthalpie :

$$dH = \sum_k^K H_k^\circ dn_k + \sum_k^K n_k dH_k^\circ$$

Pour un gaz idéal l'enthalpie ne dépend que de la température et par définition la chaleur spécifique correspond à :

$$C_{pk} = \frac{dH_k^\circ}{dT}$$

$C_{pk}$  étant la chaleur spécifique molaire de l'espèce  $k$

On peut donc écrire :

$$dH = \sum_k^K H_k^\circ dn_k + \sum_k^K n_k C_{pk} dT = \sum_k^K H_k^\circ dn_k + n \bar{C}_p dT \quad (2)$$

où  $\bar{C}_p$  est la chaleur spécifique molaire du mélange et  $n$  le nombre total de moles.

En divisant (2) par  $dt$  et en remplaçant  $\frac{dn_k}{dt}$  à l'aide de (1) il vient :

$$V \frac{dP}{dt} = V \sum_k^K H_k^\circ \sum_i^I (v_{ki}'' - v_{ki}') (R_i^+ - R_i^-) + n \bar{C}_p \frac{dT}{dt}$$

Les indices  $k$  et  $i$  étant indépendants on peut écrire :

$$v \frac{dP}{dt} = v \sum_i^I (R_i^+ - R_i^-) \sum_k^K (v_{ki}'' - v_{ki}') H_k^\circ + n \bar{c}_p \frac{dT}{dt} \quad (3)$$

Par définition l'enthalpie molaire de la réaction  $i$  sens direct s'écrit :

$$\Delta H_i^\circ = \sum_k^K v_{ki}'' H_k^\circ - \sum_k^K v_{ki}' H_k^\circ = \sum_k^K (v_{ki}'' - v_{ki}') H_k^\circ$$

En reportant cette expression dans (3) on obtient :

$$n \bar{c}_p \frac{dT}{dt} = -v \frac{dP}{dt} - v \sum_i^I \Delta H_i^\circ (R_i^+ - R_i^-) \quad (4)$$

Le terme  $\frac{dP}{dt}$  de l'équation (4) peut s'exprimer de la manière suivante :

$$\frac{dP}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{nRT}{v} \right) = \frac{RT}{v} \frac{dn}{dt} + \frac{nR}{v} \frac{dT}{dt} - \frac{nRT}{v^2} \frac{dv}{dt}$$

En reportant dans (4) il vient :

$$n(\bar{c}_p - R) \frac{dT}{dt} = RT \frac{dn}{dt} - \frac{nRT}{v} \frac{dv}{dt} - v \sum_i^I \Delta H_i^\circ (R_i^+ - R_i^-) \quad (5)$$

(5) est l'équation d'énergie la plus générale d'un système avec réactions chimiques traité en adiabatique.

Pour simplifier le problème nous avons décidé de traiter le système à volume constant c'est-à-dire de modéliser le système à partir de la fin de la compression. Nous avons également négligé la variation du nombre de moles : l'hydrocarbure étant en quantité très faible dans le mélange ( $< 2\%$ ) la variation du nombre de moles lié aux réactions d'oxydation sera négligeable. Dans ces conditions l'équation d'énergie se réduit à :

$$n(\bar{c}_p - R) \frac{dT}{dt} = v \sum_i^I \Delta H_i^\circ (R_i^+ - R_i^-) \quad (6)$$

### V.3.2.3 Intégration du système d'équations différentielles

Les équations différentielles à intégrer sont les équations de vitesse des espèces et l'équation d'énergie. Les espèces prises en compte pour les équations de vitesse sont au nombre de 11.

Il s'agit de  $R^\circ$ ,  $RO_2^\circ$ ,  $R^\circ OOH$ ,  $^\circ OOROOH$ ,  $ORO^\circ$ ,  $^\circ OH$ ,  $HO_2^\circ$ ,  $HOOH$ ,  $OROOH$ ,  $R'CHO$  et  $C=C$ .

$ROOH$  et  $OROOH$  sont considérées comme identiques et le système est résolu dans l'approximation de consommation négligeable des réactifs, c'est-à-dire que les concentrations en oxygène et hydrocarbure sont supposées constantes, comme a pu nous le confirmer le Professeur Keck [23].

Cette approximation peut être considérée comme valable jusqu'à 10 à 20 % de consommation effective des réactifs, c'est-à-dire pendant le délai d'autoinflammation.

Le système d'équations différentielles à résoudre comporte donc :

- 11 équations de vitesse d'espèce de la forme :

$$\frac{dn_k}{dt} = v \sum_{i=1}^{18} (v_{ki}'' - v_{ki}') (R_i^+ - R_i^-)$$

avec

$$R_i^+ = k_i^+ \prod_{k=1}^{18} \left( \frac{n_k}{V} \right)^{v_{ki}^+} \quad \text{et} \quad k_i^+ = A_i^+ \exp(-E_i^+ / RT)$$

$$R_i^- = k_i^- \prod_{k=1}^{18} \left( \frac{n_k}{V} \right)^{v_{ki}^-} \quad \text{et} \quad k_i^- = A_i^- \exp(-E_i^- / RT)$$

- 1 équation d'énergie :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-v}{n(\bar{C}_p - R)} \sum_{i=1}^{18} \Delta H_{i300}^\circ (R_i^+ - R_i^-)$$

avec

$$\bar{C}_p = x_{RH} C_{pRH} + x_{O_2} C_{pO_2} + x_{Ar} C_{pAr} + x_{N_2} C_{pN_2} + x_{CO_2} C_{pCO_2}$$

Les  $C_p$  sont tirés des données thermodynamiques de la Sandia (Annexe I).

Pour résoudre les équations nous n'avons pas pu utiliser le formalisme CHEMKIN car l'utilisation de réactions globalisées ne répond pas aux normes de ce logiciel. Il a donc fallu écrire un programme\* spécifique en FORTRAN faisant appel au sous-programme LSODE de résolution d'équations différentielles. Les données d'entrée du programme principal sont :

- les fractions molaires du mélange initial :  $x_{RH}$ ,  $x_{O_2}$ ,  $x_{Ar}$ ,  $x_{N_2}$ ,  $x_{CO_2}$
- la température initiale :  $T_0$
- la pression initiale :  $P_0$
- la température au PMH :  $T_c$
- le volume au PMH :  $V_1$

Le nombre total de moles  $n$  est calculé par la loi des gaz idéaux à partir de  $P_0$ ,  $T_0$  et  $V_0$  le volume au PMB.

Les nombres de moles initiaux des espèces autres que RH,  $O_2$  et les gaz inertes sont pris égaux à zéro ce qui se justifie si on considère que le développement des réactions durant la phase de compression est négligeable.

Le programme calcule l'évolution du nombre de moles de chaque espèce et l'évolution de la température en fonction du temps. Les calculs ont été effectués au CITI sur le CYBER de CDC, chaque calcul demandant un temps de l'ordre de quelques secondes temps U.C..

### V.3.3 Réponse du modèle et influence de divers paramètres cinétiques

Le modèle peut reproduire un processus d'autoinflammation en 1 ou 2 stades comme le montrent les *Figures V.2 et V.3*. Sur ces figures nous avons reporté l'évolution de la température et des concentrations des deux agents de ramification. Sur la *Figure V.2* la flamme froide est marquée par une augmentation d'environ 150 K, elle survient après 22 ms et est suivie au bout de 6 ms par la flamme normale. Avant la flamme froide la concentration en hydroperoxyde augmente jusqu'à une valeur critique puis décroît lorsque la ramification



devient importante. Sur la *Figure V.3* le pic de OROOH n'est plus observé puisqu'à cette température de 830 K l'équilibre (2) est déplacé vers la gauche ce qui inhibe la séquence réactionnelle (3), (4), (5), (6) à l'origine de la formation de l'hydroperoxyde.

Que ce soit pour le processus en 1 ou 2 stades l'autoinflammation totale du mélange est précédée par une augmentation de la concentration du peroxyde d'hydrogène. Lorsque la flamme normale survient on constate une décroissance de HOOH provoquée par sa décomposition en radicaux  $^{\circ}OH$  très actifs qui vont accélérer le processus et conduire à l'autoinflammation.

\* Nous remercions D. Surdyk pour l'aide apportée à la réalisation de ce programme.

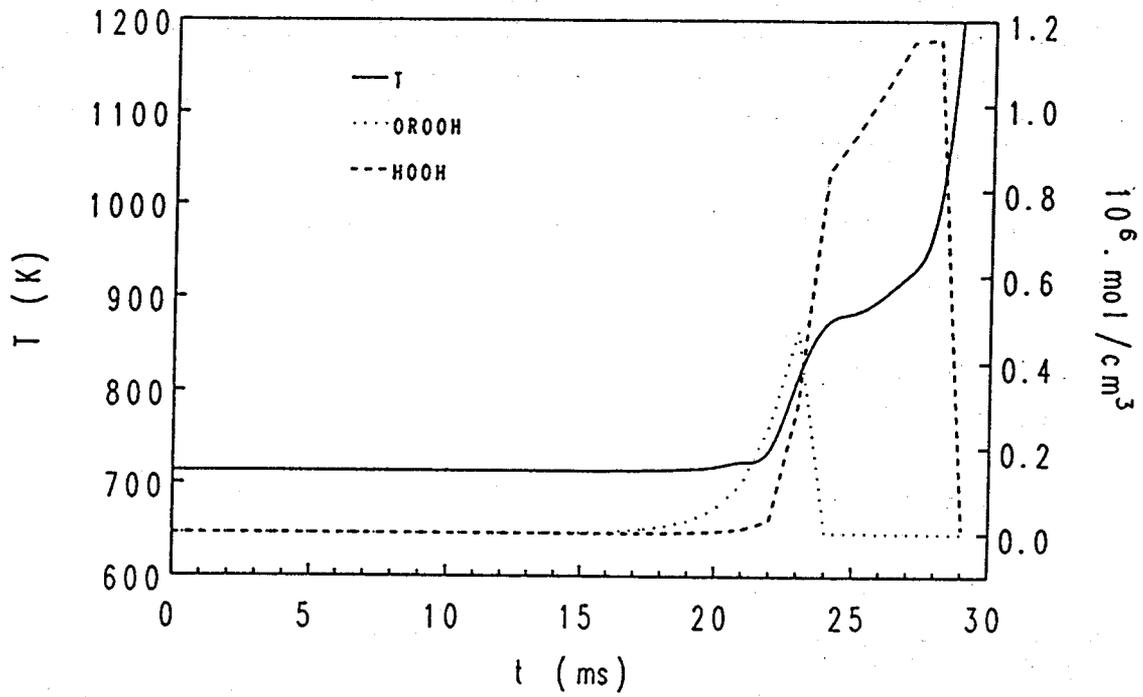


Figure V.2 - Modélisation d'un autoinflammation en 2 stades, mélange iso-octane/"air",  $\phi=1$ , charge= $266 \text{ mol}/\text{m}^3$ ,  $T_c=713 \text{ K}$

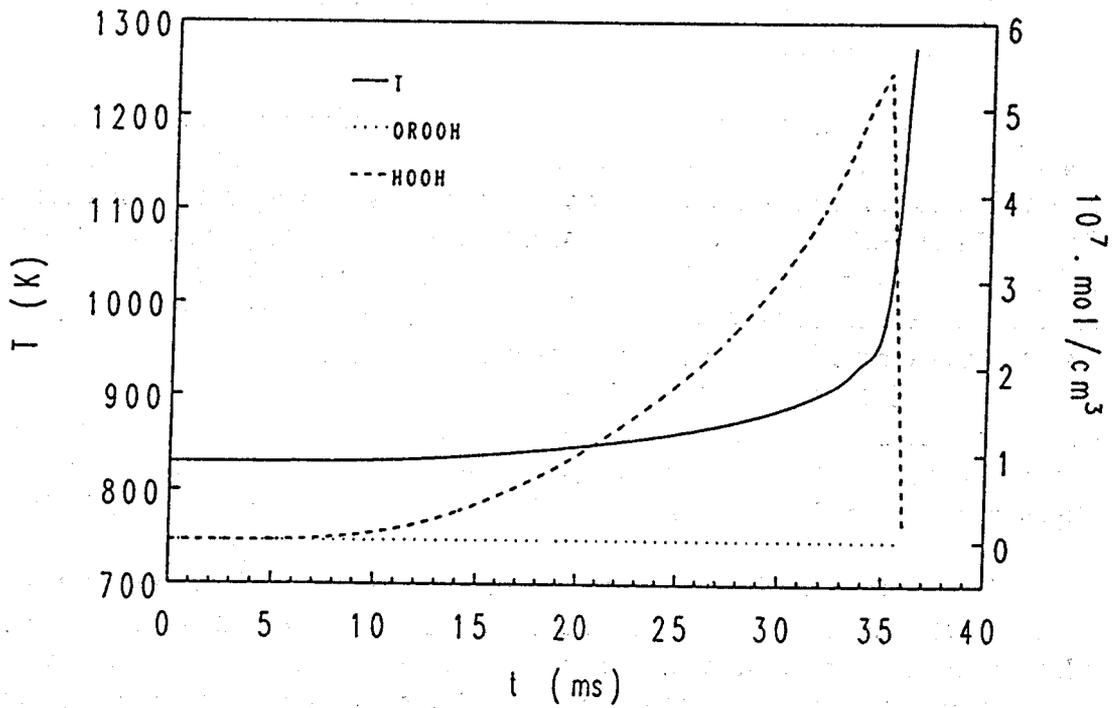


Figure V.3 - Modélisation d'une autoinflammation en 1 stade, mélange iso-octane/"air",  $\phi=1$ , charge= $266 \text{ mol}/\text{m}^3$ ,  $T_c=830 \text{ K}$

Nous avons utilisé le modèle pour simuler nos délais d'autoinflammation des mélanges iso-octane/"air" et ce pour la charge de  $266 \text{ mol/m}^3$ . La Figure V.4 présente la comparaison entre les délais expérimentaux et les délais simulés obtenus en utilisant les paramètres cinétiques  $A_3^+$  et  $E_3^+$  suggérés par Keck (Tableau V.2) correspondant à l'isooctane. Cette figure met en évidence un décalage d'environ 80 K entre la courbe des délais expérimentaux et la courbe des délais simulés. Le second désaccord concerne l'amplitude du coefficient négatif de température qui est beaucoup plus importante dans le cas de la modélisation. Ce défaut apparaît déjà dans les résultats présentés par Keck [17]. Keck a utilisé son modèle pour reproduire les délais de mélanges iso-octane/"air" mesurés il y a 14 ans dans la MCR de la Shell [24] et ce pour différentes charges : 213, 320, 427 et  $640 \text{ mol/m}^3$ . Les prédictions du modèle sont correctes pour les charges élevées mais pour les charges les plus faibles (213 et  $320 \text{ mol/m}^3$ ) le modèle accentue l'amplitude du coefficient négatif de température. Notre charge étant située entre ces deux valeurs, il est logique de retrouver ce désaccord entre la simulation et l'expérience.

Le décalage en température peut s'expliquer par les considérations suivantes : Keck indique dans [17] qu'il a recalculé les températures au PMH des expériences de la Shell en appliquant l'hypothèse du coeur adiabatique. De ce calcul il résulte que les températures du coeur adiabatique sont supérieures d'environ 80 K aux températures moyennes utilisées par Halstead et coll. [24]. Ce décalage entre  $T_c$  et  $T_m$  est en accord avec ce que nous avons observé expérimentalement (voir III.2.4.3). Mais la différence est que le temps de compression dans la MCR de la Shell est de 12 ms contre 60 ms dans notre machine. Dans ces conditions la compression dans la MCR de la Shell est adiabatique puisque dans notre machine l'étude de l'influence du temps de compression nous a montré qu'avec un temps de compression de 20 ms la compression était pratiquement adiabatique. Or lorsque la compression est parfaitement adiabatique la pression  $P_1$  mesurée au PMH est égale à  $P_0 \rho^\gamma$  d'où :

$$T_m = T_0 \frac{P_1}{\rho P_0} = \frac{T_0 P_0 \rho^\gamma}{\rho P_0} = T_0 \rho^{\gamma-1}$$

$$T_c = T_0 \left( \frac{P_1}{P_0} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} = T_0 \left( \frac{P_0 \rho^\gamma}{P_0} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} = T_0 \rho^{\gamma-1}$$

$$T_a = T_0 \rho^{\gamma-1}$$

Les trois températures  $T_m$ ,  $T_c$  et  $T_a$  sont par conséquent égales. Il est donc surprenant que Keck ait obtenu un décalage de 80 K entre les températures moyennes et les températures de coeur.

De plus nos résultats expérimentaux sont en accord avec ceux de la Shell (voir Figure IV.25) si ceux-ci sont reportés en fonction de la température utilisée dans [24]. L'utilisation des températures calculées par Keck ne nous semble donc pas justifié.

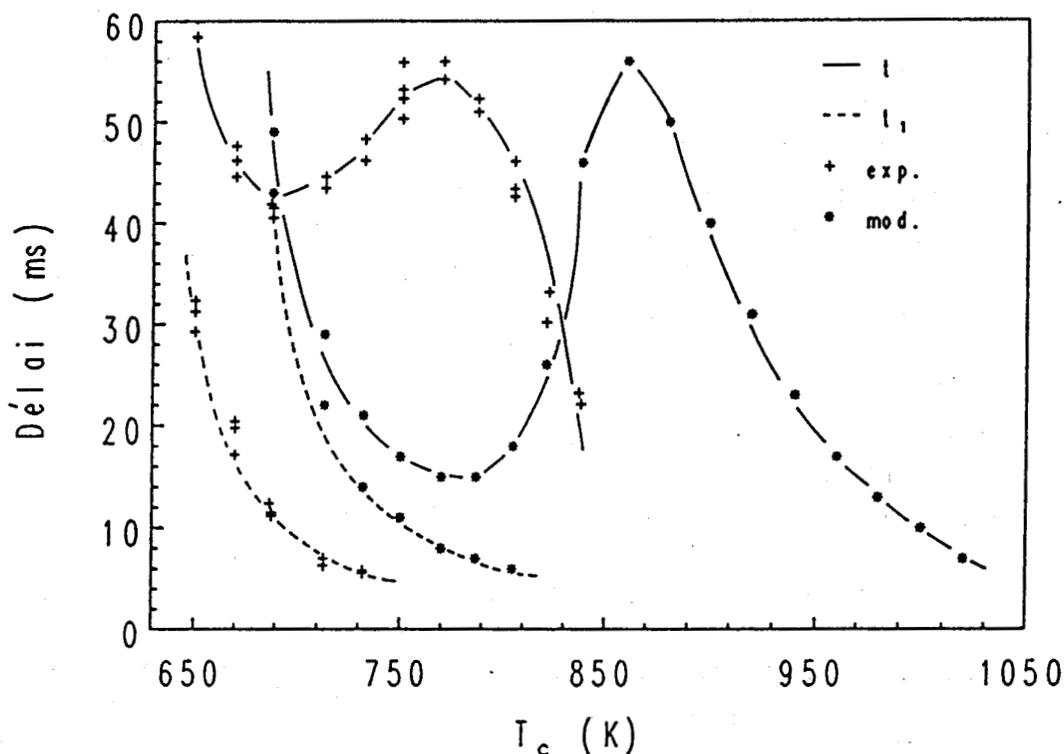


Figure V.4 - Comparaison modélisation-expérience, mélanges isooctane/"air",  $\phi=1$ , charge=266 mol/m<sup>3</sup>

Ce désaccord entre la modélisation et l'expérience nous a conduit à tester la sensibilité du modèle à divers paramètres cinétiques.

Dans un premier temps nous avons regardé l'influence de  $E_3^+$  sur la courbe des délais. La Figure V.5 permet de faire la comparaison entre les courbes de délais obtenues avec  $E_3=22,4$  et  $E_3=23,4$  kcal/mol. On constate une augmentation des délais, un accroissement de l'amplitude du coefficient négatif de température (CNT) avec déplacement du maximum de la région du CNT vers les basses températures. Une diminution du facteur pré-exponentiel  $A_3^+$  a les mêmes effets (Figure V.6).

Il était également intéressant d'étudier l'influence des constantes de vitesse des deux réactions de ramification du mécanisme : la réaction (7) de ramification par l'hydroperoxyde OROOH et la réaction (10) de ramification par le peroxyde d'hydrogène. Les Figures V.7 et V.8 montrent l'influence d'une multiplication par 10 des constantes de vitesse de ces deux réactions. La ramification par l'hydroperoxyde intervenant à basse température il est logique de constater une diminution des délais dans la zone des basses températures jusqu'à la fin de la région du CNT. Par contre l'accroissement de la vitesse de ramification par le peroxyde d'hydrogène conduit à une diminution des délais au-dessus de 750 K à partir du début de la région du CNT. Ce résultat était également prévisible puisque la décomposition du peroxyde d'hydrogène devient prédominante à haute température.

Nous avons également étudié l'influence de la vitesse de la réaction d'initiation. L'augmentation de cette vitesse provoque une diminution uniforme des délais sur l'ensemble du domaine de température.

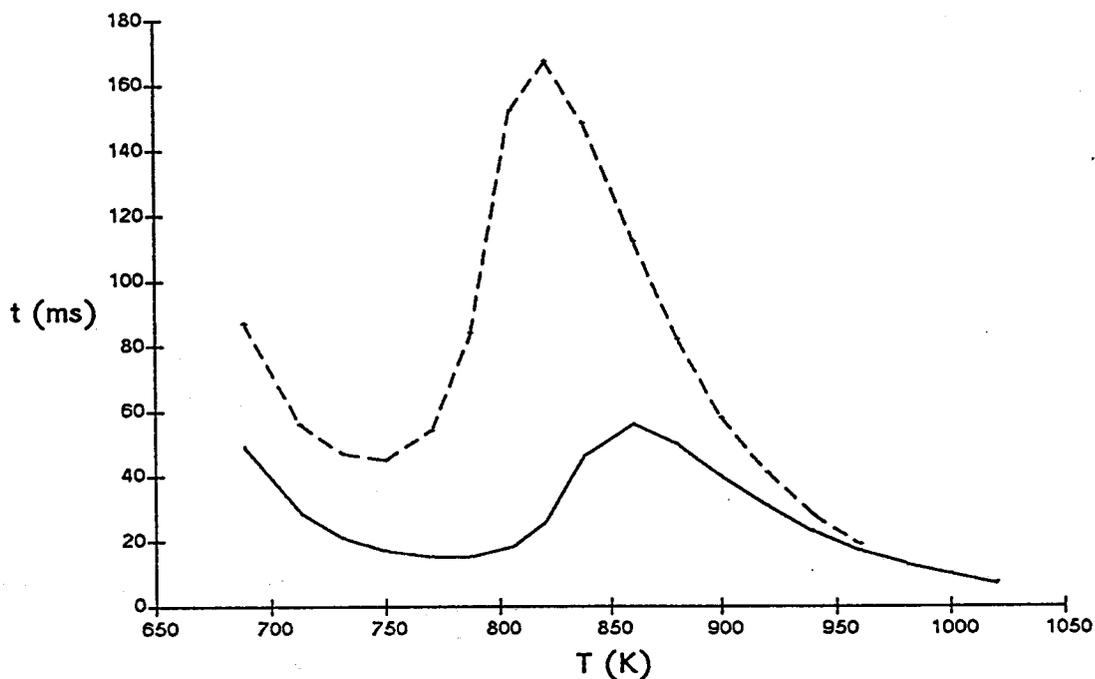


Figure V.5 - Influence de  $E_3^+$  sur la courbe des délais, réaction d'isomérisation de  $RO_2^\circ$ , —  $E_3^+ = 22.4$ , - - -  $E_3^+ = 23.4$  (les autres paramètres sont ceux utilisés par Keck)

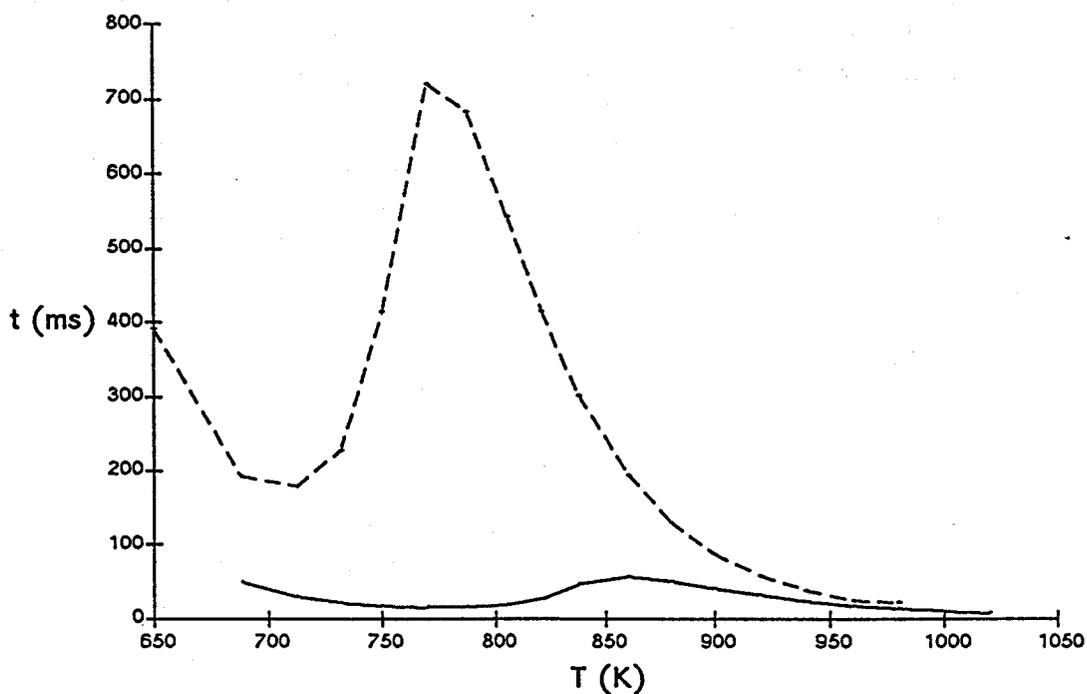


Figure V.6 - Influence de  $A_3^+$  sur la courbe des délais, réaction d'isomérisation de  $RO_2^\circ$ , —  $\log A_3^+ = 11.0$ , - - -  $\log A_3^+ = 10.4$  (les autres paramètres sont ceux utilisés par Keck)

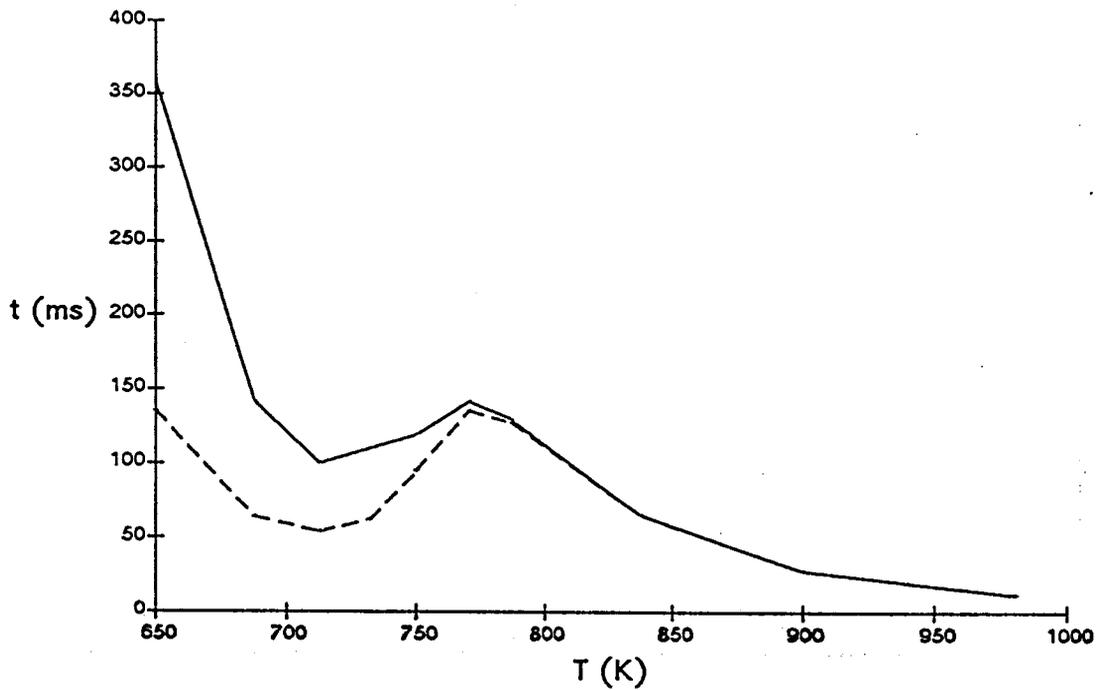


Figure V.7 - Influence de  $A_7^+$  sur la courbe des délais, réaction de ramification par OROOH, —  $\log A_7^+ = 15.6$ , - - -  $\log A_7^+ = 16.6$  (avec  $\log A_3^+ = 10.4$  et  $\log A_{10}^+ = 18.1$ , les autres paramètres sont ceux utilisés par Keck)

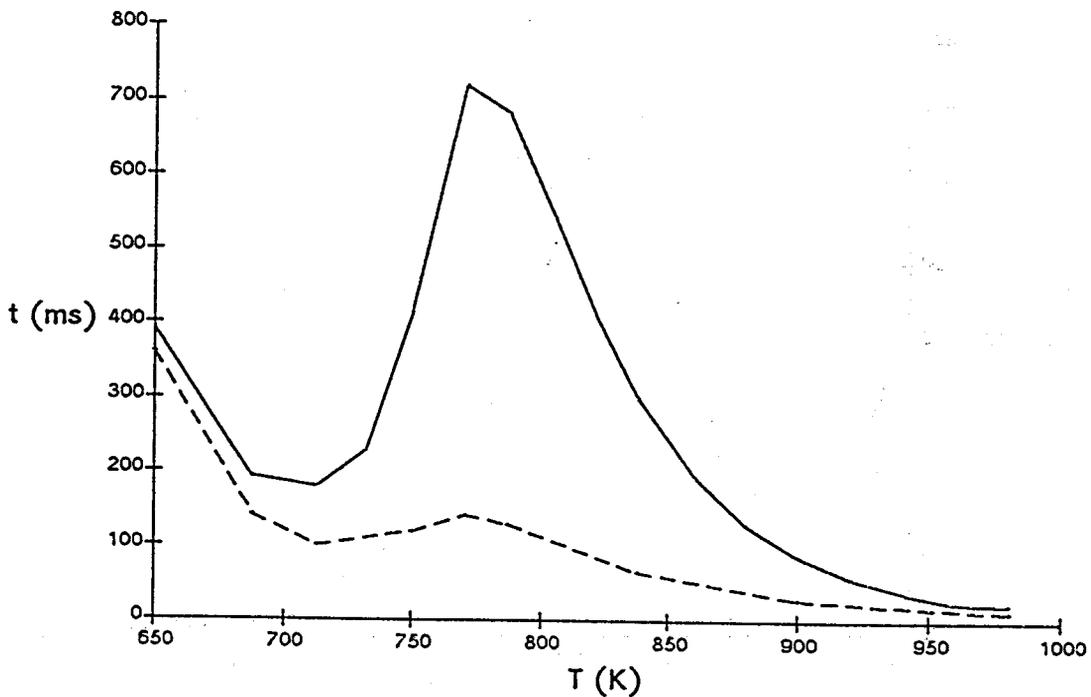


Figure V.8 - Influence de  $A_{10}^+$  sur la courbe des délais, réaction de ramification par HOOH, —  $\log A_{10}^+ = 17.1$ , - - -  $\log A_{10}^+ = 18.1$  (avec  $\log A_3^+ = 10.4$ , les autres paramètres sont ceux utilisés par Keck)

Le *Tableau V.3* récapitule les effets liés à la variation des paramètres cinétiques  $E_3^+$ ,  $A_3^+$ ,  $A_7^+$  et  $A_{10}^+$ .

Variation du paramètre	Influence sur la courbe des délais
augmentation de $E_3^+$	- augmentation des délais - accentuation de l'amplitude du CNT - déplacement du maximum de la région du CNT vers les basses températures
diminution de $A_3^+$	- augmentation des délais - accentuation de l'amplitude du CNT - déplacement du maximum de la région du CNT vers les basses températures
augmentation de $A_7^+$	- diminution des délais à basse température et jusqu'à la fin de la zone du CNT
augmentation de $A_{10}^+$	- diminution des délais importante à partir du début de la zone du CNT

*Tableau V.3* - Influence de divers paramètres cinétiques du modèle sur la courbe des délais

La *Figure V.9* présente la comparaison entre les délais calculés par le modèle et les délais expérimentaux après modification de certaines des constantes de vitesse du *Tableau V.1*. La vitesse d'isomérisation de  $RO_2^\circ$  a été divisée par 4 ( $\log A_3^+ = 10,4$ ) et les vitesses de ramification par l'hydroperoxyde OROOH et par le peroxyde d'hydrogène ont été multipliées par 32 ( $\log A_7^+ = 17,1$  et  $\log A_{10}^+ = 18,6$ ). Ces adaptations permettent d'obtenir un accord satisfaisant entre l'expérience et la modélisation. Lorsque seules les 10 premières réactions du mécanisme sont prises en compte les résultats sont encore corrects à basse température mais l'écart entre les délais calculés et l'expérience s'accroît à haute température. Ceci est dû à la diminution de la quantité de peroxyde d'hydrogène qui est formé par la réaction (9) mais aussi par les réactions (14), (16) et (17).

Les changements opérés sur les constantes de vitesse peuvent être discutés. La division par un facteur 4 de la vitesse d'isomérisation des radicaux  $RO_2^\circ$  est acceptable puisqu'il s'agit d'un paramètre ajustable du modèle. D'ailleurs Keck a dû réajuster cette constante lorsqu'il a appliqué son modèle à la prédiction du cliquetis dans un moteur expérimental [13]. Le modèle a été "recalibré" en diminuant  $E_3^+$  de 22,4 à 20,8 kcal et en laissant  $A_3^+$  inchangé ceci dans le cas de l'isooctane.

Les modifications des vitesses de ramification sont par contre plus discutables surtout pour la ramification par le peroxyde d'hydrogène. En effet, la constante de vitesse de cette réaction est bien connue, la valeur généralement utilisée étant :

$$k = 1,2 \cdot 10^{17} \exp(-45,5 \text{ kcal/RT}) \text{ cm}^3/\text{mol.s}$$

Cette valeur est très proche de celle figurant dans le *Tableau V.1* :

$$k = 1,3 \cdot 10^{17} \exp(-46 \text{ kcal/RT}) \text{ cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$$

La multiplication par un facteur 32 de cette constante ne semble donc pas réaliste.

Ces résultats constituent une première approche intéressante de la modélisation par un modèle semi-global. Ce travail est à développer : il faudrait en particulier vérifier si le modèle peut rendre compte de l'influence de la charge et de la richesse, ainsi que de la nature de l'hydrocarbure en ajustant la constante de vitesse  $k_3^+$ .

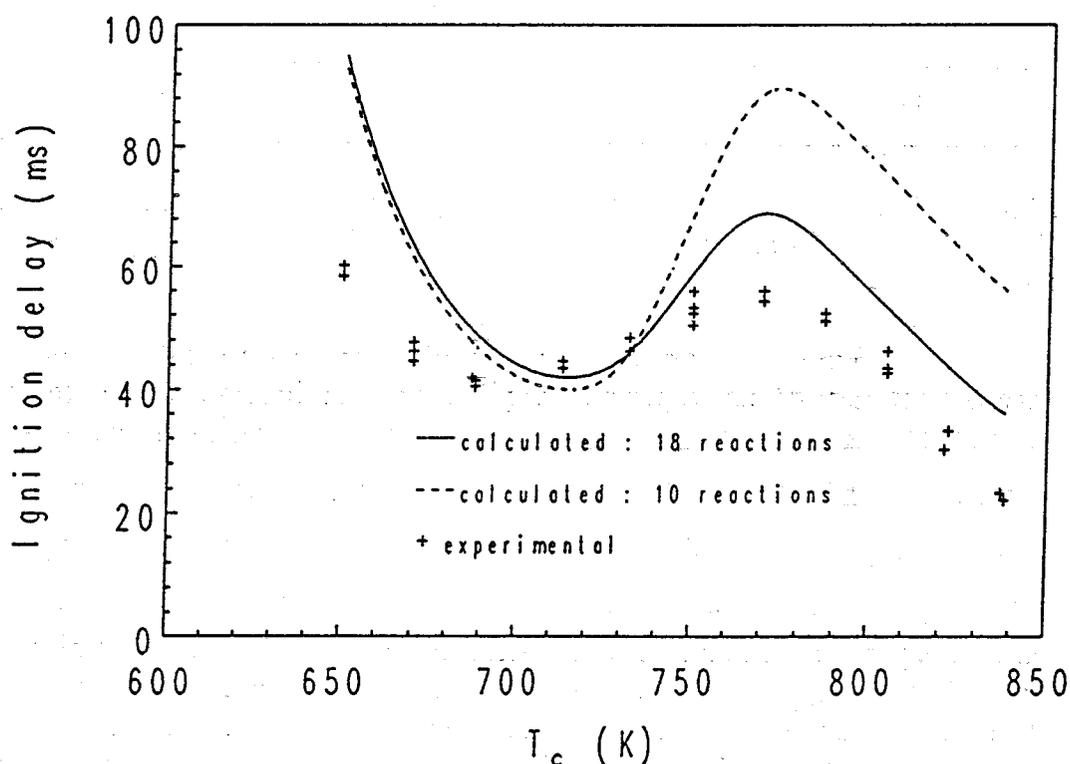


Figure V.9 - Comparaison modélisation-expérience avec le nouveau jeu de constantes de vitesse, mélanges isooctane/air,  $\phi=1$ , charge=266 mol/m<sup>3</sup>

## CONCLUSION

La modélisation des délais d'autoinflammation à partir de modèles détaillés ou semi-globaux constitue deux approches différentes des problèmes. De bons résultats ont été obtenus dans le cas du butane à l'aide d'un modèle détaillé comportant 807 réactions élémentaires. L'extension à d'autres hydrocarbures est planifiée dans le cadre d'échanges au niveau européen. Les modèles semi-globaux à nombre limité de réactions (18 et 10 réactions) doivent faire l'objet de nouveaux développements pour acquérir un aspect plus prédictif.

## CHAPITRE V BIBLIOGRAPHIE

- [1] F. BARONNET, Rapport de fin de contrat ARC "Modélisation dans les moteurs à piston", (1989)
- [2] D.L. ALLARA et R. SCHAW, J. Phys. Chem. Réf. Data, 9, 523 (1980)
- [3] R.W. WALKER, Reaction Kinetics, Royal Society of Chemistry Specialist Periodical Report, Vol.1, (1961)
- [4] R. BAKER, R. BALDWIN et R.W. WALKER, "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 71, 756 (1975)
- [5] I.R. SLAGLE, E. RATAJCZAK, M.C. HEAVEN, D. GUTMAN et A.F. WAGNER, "Kinetics of polyatomic free radicals produced by laser photolysis. 4. Study of the equilibrium  $i\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{O}_2 = i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}_2$  between 592 and 692 K", J. Am. Chem. Soc., 107, 1838 (1985)
- [6] K.A. SAHETCHIAN, N. BLIN, R. RIGNY, A. SEYDI et M. MURAT, "The oxidation of n-butane and n-heptane in a CFR engine. Isomerisation reactions and delay of autoignition", Comb. and Flame, 79, 242-249 (1990)
- [7] K.A. SAHETCHIAN, R. RIGNY et S. CIRCAN, "Identification of the hydroperoxide formed by isomerisation reactions during the oxidation of n-heptane in a reactor and CRF engine", Comb. and Flame, 85, 511-514 (1991)
- [8] M. CARLIER, C. CORRE, R. MINETTI, J.F. PAUWELS, M. RIBAUOUR et L.R. SOCHET, "Autoignition of butane : a burner and a rapid compression machine study", 23th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, 1753-1758 (1990)
- [9] R. MINETTI, C. CORRE, J.F. PAUWELS, P. DEVOLDER et L.R. SOCHET, "On the reactivity of hydroperoxy radicals and hydrogen peroxide in a two-stage butane-air flame", Comb. and Flame, 85, 263-270 (1991)
- [10] W.J. PITZ, R.D. WILK, C.K. WESTBROOK et N.P. CERNANSKY, "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)
- [11] R.R. BAKER, R.R. BALDWIN, A.R. FULLER et R.W. WALKER, J. Chem. Soc. Faraday Trans., I 71, 736 (1975)

- [12] W.J. PITZ, W.R. LEPPARD et C.K. WESTBROOK, "Autoignition chemistry of n-butane in a motored engine : a comparison of experimental and modeling results", SAE Fuels and Lubricants Meeting, Portland, (1988)
- [13] J.S. COWART, J.C. KECK, J.B. HEYWOOD, C.K. WESTBROOK et W.J. PITZ, "Comparison of engine knock predictions using a fully-detailed and a reduced kinetic mechanism", Western States Section Meeting of The Combustion Institute, Livermore, (1989)
- [14] R.D. WILK, R.M. GREEN, W.J. PITZ, C.K. WESTBROOK, S. ADDAGARLA, D.L. MILLER et N.P. CERNANSKY, "An experimental on kinetic modeling study of the combustion of n-butane and isobutane in an internal combustion engine", International Congress and Exposition, Detroit, SAE Paper 900028, (1990)
- [15] S. ADDAGARLA, Y. HENIG, R.D. WILK, D.L. MILLER, N.P. CERNANSKY, "Effect of fuel-air mixture stressing on preignition heat release in a knock research engine", International Fuels and Lubricants Meeting and Exposition, Baltimore, SAE Paper 892082, (1989)
- [16] A.E. LUTZ, R.J. KEE, J.A. MILLER  
SENKIN : A fortran program for predicting homogeneous gas phase chemical kinetics with sensitivity analysis. SAND 87-8248. UC-4.
- [17] H. HU et J.C. KECK, "Autoignition of adiabatically compressed combustible gas mixtures", SAE Paper 872110 (1987)
- [18] S.W. BENSON, "The kinetics and thermochemistry of chemical oxidation with application to combustion and flame", Prog. Energy Combust. Sci., 7, 125-134 (1981)
- [19] R.A. COX et J.A. COLE, "Chemical aspects of the autoignition of hydrocarbon-air mixtures", Comb. and Flame, 60, 109-123 (1985)
- [20] R.R. BALDWIN, M.W.M. HISKAM, R.W. WALKER, "Arrhenius parameters of elementary reactions involved in the oxidation of neopentane", J. Chem. Soc. Faraday Trans., 78, 1615 (1982)
- [21] D.L. BAULCH, D.D. DRYSDAL, J. DUXBURY et S. GRANT, "Evaluated kinetic data for high temperature reactions", Butterworths, London, 3 (1976)
- [22] K.A. SAHETCHIAN, A. HEISS, R. RIGNY et R.I. BEN-AIM, "Determination of the gas-phase decomposition rate constants of heptyl-1 and heptyl-2 hydroperoxides C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>OOH", Int. J. Chem. Kinet, 14, 1325 (1982)
- [23] Courrier du Professeur Keck du M.I.T.

[24] M.P. HALSTEAD, L.J. KIRSCH et C.P. QUINN, "The autoignition of hydrocarbon fuels at high temperatures and pressures - fitting of a mathematical model", *Comb. and Flame*, 30, 45-60 (1977)

**CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

Ce travail est une contribution à l'étude du cliquetis dans les moteurs à allumage commandé. Il est maintenant admis que l'origine de ce phénomène est une **autoinflammation** des gaz frais portés à haute pression et haute température par l'action conjuguée de l'expansion de la flamme et du mouvement du piston. Les mécanismes chimiques qui régissent ce processus d'autoinflammation sont l'objet de nombreuses questions.

Pour étudier l'autoinflammation dans des conditions voisines de celles des moteurs une machine à compression rapide a été utilisée. La mise au point du prototype a représenté une part importante de ce travail. Les essais préliminaires ayant mis en évidence certains défauts de fonctionnement le prototype a subi de profondes modifications. Ce prototype a fait place à une machine automatisée et plus élaborée. La machine actuelle est commandée par un microordinateur qui enregistre le signal de différents capteurs (capteur de pression, de déplacement et d'effet lumineux). Ces capteurs permettent de suivre avec une résolution de  $40\mu\text{s}$  la réactivité de mélanges gazeux à pression et température élevées dans une échelle temporelle allant de 1 à 100 ms. Un système d'échantillonnage des produits stables formés durant le délai d'autoinflammation a également été conçu. En outre une tentative de mesure de la température a été effectuée à l'aide d'un thermocouple d'un diamètre de  $15\mu\text{m}$ .

Les caractéristiques de la machine sont les suivantes : **taux de compression 9,8, hauteur de chambre au PMH 2 cm, course du piston-compresseur 20 cm.** La machine peut fonctionner selon des temps de compression variables (25 à 80 ms pour une pression initiale de 300 Torr). Cependant suite à une étude approfondie de l'influence de la vitesse de compression sur l'évolution de la température après compression, nous avons préféré utiliser une compression "lente" (environ 60 ms) plutôt qu'une compression rapide. Une vitesse de compression élevée accroît en effet la turbulence des gaz ce qui a pour effet d'augmenter les pertes thermiques aux parois et d'accroître l'inhomogénéité de la température dans la chambre.

En raison du gradient thermique provoqué par les pertes de chaleur aux parois la température dans la chambre n'est pas homogène. Ceci nous a conduit à prendre pour température  $T_c$  au PMH contrôlant l'autoinflammation, celle calculée selon l'hypothèse d'un coeur adiabatique. Cette température est déterminée à partir de  $P_1$  la pression mesurée au PMH, de  $P_0$  et  $T_0$  les pression et température initiales, et de  $\gamma$  du mélange. En modifiant la température initiale du cylindre de compression et en jouant sur la valeur de  $\gamma$  selon la nature du gaz inerte ( $\text{N}_2$ , Ar,  $\text{CO}_2$ ) on peut faire varier la température au PMH entre 600 et 900 K.

Au cours des essais nous avons mis en évidence **deux types d'autoinflammation** selon l'amplitude des oscillations de pression observées au moment de l'autoinflammation. Cette différenciation est analogue à celle rencontrée dans les moteurs lors d'un cliquetis léger et d'un cliquetis sévère.

Les délais d'autoinflammation d'hydrocarbures aliphatiques saturés ont été mesurés entre 600 et 900 K, à des pressions comprises entre 3 et 16 bar et pour différentes richesses (0.8, 1 et 1.2). Pour chacun des hydrocarbures l'influence de la température, de la charge et de la richesse sur le délai

d'autoinflammation a été examinée. Des comparaisons ont été effectuées avec des résultats récents obtenus dans d'autres machines à compression rapide et en tube à choc. Dans la plupart des cas l'accord est satisfaisant ce qui démontre la validité de la mesure des délais d'autoinflammation par cette technique.

Les effets liés à la longueur et à la ramification de la chaîne hydrocarbonée ont été étudiés en considérant la série n-butane, n-pentane, n-heptane et les couples n-pentane/néopentane et n-heptane/isooctane. Les conclusions essentielles qui résultent de l'analyse des résultats sont les suivantes :

- l'existence d'un coefficient négatif de température plus ou moins important généralement entre 700 et 800 K.

- l'existence d'un processus d'autoinflammation en deux stades avec passage par une flamme froide à basse température alors qu'à haute température ( $T > 800$  K) le processus est en un stade

- la diminution des délais et le déplacement important vers les basses températures des limites d'autoinflammation avec l'accroissement de la longueur de la chaîne hydrocarbonée traduisant une plus grande réactivité des hydrocarbures à chaîne longue

- l'accroissement des délais avec le degré de ramification de l'hydrocarbure

- la diminution générale des délais globaux avec l'accroissement de la richesse du mélange, alors que celle-ci n'a pas ou peu d'influence sur le délai du premier stade.

Les résultats obtenus constituent une base de données homogènes dans un domaine de pression et de température où il n'existe que peu de résultats expérimentaux. Ils seront donc très utiles à la validation des mécanismes chimiques dans ce domaine.

Une première approche dans ce sens a été effectuée. Dans le cas du n-butane un modèle détaillé mis au point par Westbrook et coll. du Lawrence Livermore Laboratory a été utilisé. Ce modèle prend en compte les réactions de basse température des radicaux  $RO_2^\circ$  et les réactions de haute température des radicaux  $R^\circ$ . Il comprend 807 réactions élémentaires et met en jeu 140 espèces. La modélisation reproduit correctement les délais globaux et les délais de la flamme froide.

Dans le cas de l'isooctane la modélisation a été effectuée avec un mécanisme semi-global proposé par Keck du Massachusetts Institute of Technology. Ce mécanisme prend en compte 18 réactions et 18 espèces. La ramification est assurée à basse température par la décomposition des hydroperoxydes et à plus haute température par celle du peroxyde d'hydrogène. L'influence de la structure de l'hydrocarbure est pris en compte en ajustant la constante de vitesse de la réaction d'isomérisation des radicaux peroxydes. Ce mécanisme a conduit après ajustement de certaines constantes de vitesse à une bonne corrélation entre expérience et modélisation même dans sa version simplifiée à 10 réactions.

Le développement de la modélisation doit être poursuivi dans les deux directions : mécanisme détaillé et mécanisme semi-global. Pour le mécanisme détaillé du n-butane la prochaine phase de développement sera la réduction du mécanisme aux étapes essentielles régissant l'apparition de l'autoinflammation par des analyses de sensibilité. La mise en évidence des chemins réactionnels principaux de formation des produits majoritaires sera également entreprise. En

parallèle nous allons développer la technique d'échantillonnage couplée à de la chromatographie en phase gaz afin d'établir les profils des espèces stables. Il sera alors possible de comparer les profils expérimentaux et les profils simulés ce qui permettra une meilleure validation du mécanisme. Pour les hydrocarbures supérieurs (n-heptane et isooctane) une collaboration s'est instaurée avec le groupe du professeur Warnatz de l'Université de Stuttgart dans le cadre d'un contrat européen. Il est à noter que seul les mécanismes détaillés sont capables de rendre compte de la formation des composés minoritaires entrant dans la composition des "imbrûlés" émis par les moteurs qui constituent des polluants atmosphériques pouvant entraîner des effets particulièrement nocifs.

Le travail de modélisation sur l'isooctane avec un mécanisme semi-global ne constituait qu'une première approche. La prochaine étape sera de vérifier si ces types de mécanisme peuvent rendre compte de l'influence de la charge, de la richesse, ainsi que de la nature de l'hydrocarbure par simple ajustement de la constante de vitesse de la réaction d'isomérisation des radicaux peroxy. Dans ce cas, ces mécanismes présenteraient des avantages certains pour l'estimation des délais et pourraient être introduits plus aisément dans des codes de calcul plus généraux prenant en compte l'ensemble des phénomènes se déroulant dans un moteur (hydrodynamique, turbulence, transfert thermique, cinétique chimique).

Enfin des méthodes de diagnostic laser in-situ seront adaptées dans un proche avenir afin d'accéder à des mesures ponctuelles de certaines grandeurs (température, concentration d'espèces chimiques moléculaires ou radicalaires) et de caractériser plus finement le milieu réactionnel. La machine à compression rapide ainsi développée et couplée à l'ensemble des techniques, allant du diagnostic global et in-situ, à la modélisation numérique, constituera un outil de tout premier ordre pour l'analyse des processus d'autoinflammation et la validation des mécanismes chimiques à haute pression et dans une large gamme de température.



PPN 04417116

### RESUME

Ce travail est une contribution à l'étude du cliquetis dans les moteurs à allumage commandé. Il est maintenant admis que l'origine de ce phénomène est une autoinflammation des gaz frais dont les mécanismes chimiques sont encore mal connus.

Pour étudier l'autoinflammation dans des conditions voisines des conditions moteur une machine à compression rapide a été utilisée. Le prototype initial de la machine a été mis au point et modifié. La machine actuelle est commandée par un micro-ordinateur qui enregistre le signal de différents capteurs (capteur de pression, de déplacement et photomultiplicateur) permettant de suivre la réactivité de mélanges gazeux dans une échelle temporelle allant de 1 à 100 ms. Un système d'échantillonnage des intermédiaires réactionnels a été conçu pour une utilisation future.

Dans cette machine les délais d'autoinflammation d'hydrocarbures aliphatiques saturés ont été mesurés dans de larges gammes de température (600 - 900 K), de pression (3 à 16 bar) et pour différentes richesses (0,8; 1 et 1,2). Les effets liés à la longueur et à la ramification de la chaîne hydrocarbonée ont été étudiés en considérant la série n-butane, n-pentane, n-heptane et les couples n-pentane/néopentane, n-heptane/isooctane.

Deux types de modèles de cinétique chimique ont été utilisés pour rendre compte des résultats expérimentaux. Dans le cas du n-butane un modèle détaillé à 807 réactions élémentaires et 140 espèces reproduit correctement les délais du premier et du second stade de l'autoinflammation. Un modèle semi-global à 18 réactions a été testé dans le cas de l'isooctane. Il a conduit par ajustement des paramètres à une bonne corrélation entre expérience et modélisation même dans sa version simplifiée à 10 réactions.

### MOTS-CLES

CLIQUETIS  
AUTOINFLAMMATION  
MACHINE A COMPRESSION RAPIDE  
MECANISME DETAILLE  
MECANISME SEMI-GLOBAL  
MODELISATION  
HYDROCARBURE  
OXYDATION