

N° d'ordre : 2478

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

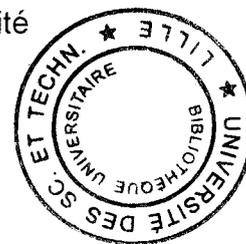
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE I

spécialité : spectrochimie, molécules, solides, réactivité

par

Anne ROUBAUD-BERNARD

Ingénieur H.E.I.



**ETUDE DE L'OXYDATION ET LA COMBUSTION DE QUELQUES
HYDROCARBURES AROMATIQUES ENTRANT DANS LA
COMPOSITION DES CARBURANTS AUTOMOBILES**

Soutenue le 29 Janvier 1999 devant la commission d'examen :

Président :	L.R. SOCHET	Université de Lille 1
Rapporteurs :	M. CATHONNET	LCSR CNRS Orléans
	J.F. GRIFFITHS	Université de Leeds, Grande Bretagne
Examineurs :	R. MINETTI	Université de Lille 1
	G. CLAUS	ELF-Solaize

à David ROUBAUD, mon mari,
à mon père, ma mère
pour leur soutien logistique et moral

Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Technologies de Lille au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion (U.M.R.CNRS 8522), dirigé par Monsieur L.R. SOCHET, Directeur de Recherche au CNRS, au sein de son équipe cinétique chimique et combustion dans les moteurs.

Je tiens en tout premier lieu à remercier Monsieur Rodolphe MINETTI, Maître de Conférences à l'Université de Lille 1, qui a dirigé cette thèse, pour nos nombreuses discussions scientifiques ou non, tout au long de ces trois années, pour son soutien et la confiance qu'il m'a manifesté, ainsi que pour tout ce qu'il m'a appris.

Je remercie Monsieur L.R. SOCHET d'avoir suivi avec intérêt mes travaux, et de m'avoir accueillie au sein de son équipe. Je lui suis gré de présider le jury.

Je remercie Messieurs M. CATHONNET, Directeur de Recherche au CNRS au Laboratoire de Combustion et Système Réactif d'Orléans et J.F. GRIFFITHS, Professeur à l'Université de Leeds, d'avoir accepté d'être rapporteurs pour ma thèse et d'avoir fait le déplacement jusque Lille à cette occasion.

Je remercie Monsieur G. Claus, Ingénieur-Chef de projet Recherche chez Elf-Solaize, d'avoir accepté de se joindre au jury pour juger ce travail.

Je remercie Eric THERSSEN, Maître de Conférences à l'Université de Lille 1 de m'avoir initiée à la machine à compression rapide et à la chromatographie en phase gaz.

Par ailleurs, je remercie Gabriel MAILLE pour son savoir faire en matière de soufflage de verre, Hervé TRULLARD pour m'avoir initiée à la mécanique, Bernard LHOYEZ pour les divers travaux électroniques bien utiles et Christiane BAILLET pour ses conseils quant à l'utilisation du GCMS. Je joins à eux Patrick BARTIER et Mariska LEMENU pour divers services dont la reprographie de la thèse. Je souhaite remercier aussi, Michel CLEMENT qui nous dépanne volontiers pour certains travaux mécaniques.

Un dernier mot de remerciement pour toutes les personnes du laboratoire qui m'ont un jour ou l'autre aidée ainsi qu'aux autres étudiants pour les échanges de vues, de matériel et de bonne (ou mauvaise) humeur au quotidien.

Je me dois d'ajouter un grand merci à mon mari pour son soutien moral et informatique, à mon fils pour avoir entendu quelques tirs de la machine et pour avoir été très sage pendant la rédaction de ma thèse.

J'ai bénéficié pendant le déroulement de ma thèse d'une bourse de Doctorat pour Ingénieur cofinancée par le CNRS et La Région Nord-Pas de Calais. Je les remercie de la confiance qu'ils m'ont accordée.

INTRODUCTION

La suppression du plomb dans les essences automobiles a entraîné une incontournable reformulation des carburants afin de maintenir l'indice d'octane nécessaire au bon fonctionnement des moteurs. Les essences sans plomb utilisées à présent comportent jusqu'à 40% d'hydrocarbures aromatiques. L'indice d'octane élevé et l'obtention aisée en raffinerie de ces composés aromatiques incitent leur large utilisation dans les carburants automobiles. Les problèmes d'adaptation carburant - moteur qui en découlent sont présentés au chapitre 1. La combustion des hydrocarbures aromatiques dans un moteur à combustion interne est encore mal connue. Le comportement de ces hydrocarbures a surtout été caractérisé de manière empirique, par des mesures d'indice d'octane, de volatilité, de rejet de benzène à l'échappement... Afin d'optimiser le fonctionnement des moteurs, c'est à dire augmenter leur rendement en évitant l'apparition du cliquetis tout en maîtrisant la formation des polluants, il est nécessaire de connaître les mécanismes chimiques d'oxydation de tous les composants des essences, y compris les aromatiques. Ces mécanismes chimiques sont élaborés à partir de résultats expérimentaux, et devront permettre à terme, de modéliser le comportement des aromatiques à la combustion. La modélisation de l'oxydation de ces hydrocarbures, introduite dans des codes prenant en compte les phénomènes d'aérodynamique, de turbulence, de transferts thermiques, rend possible la simulation de la combustion dans les moteurs automobiles, en prenant en compte la chimie particulière à chaque composant du carburant. Les études expérimentales sont indispensables à l'élaboration des modèles. Cependant, si les études concernant les aliphatiques se sont développées ces dernières années, il n'en est pas de même pour les aromatiques. Les données accessibles sont anciennes et de nombreuses lacunes subsistent encore, comme en témoigne l'étude bibliographique présentée au chapitre 2.

Ce travail a pour but d'étudier les mécanismes d'oxydation des hydrocarbures aromatiques monocycliques typiques de ceux qui entrent dans la composition des carburants et d'élaborer des schémas réactionnels pour cette

oxydation. Les conditions expérimentales de cette étude sont proches de celles rencontrées dans les moteurs. Les expériences ont été conduites dans une machine à compression rapide à une pression entre 6 et 23 bar, à une température qui s'apparente à celle des zones froides du moteur, entre 600 et 900 K, à une richesse de 1 et une dilution égale ou légèrement inférieure à celle de l'air. Une description détaillée des dispositifs expérimentaux est présentée au chapitre 3. La phénoménologie de l'inflammation de 11 hydrocarbures aromatiques purs a été étudiée et est décrite au chapitre 4. Le milieu réactif a été caractérisé juste avant l'auto-inflammation par l'analyse fine des espèces intermédiaires d'oxydation pour trois composés aromatiques cibles. Les résultats de ces analyses ont permis de construire des schémas réactionnels détaillés et font l'objet du chapitre 5. L'oxydation du toluène placée dans un milieu réactif créé par l'oxydation d'un hydrocarbure moins résistant à l'oxydation - le *n*-pentane - est décrite au chapitre 6. Cette démarche permet de mieux apprécier le comportement réel des hydrocarbures aromatiques dans les carburants commerciaux.

SOMMAIRE

Introduction	1
Chapitre 1- Carburants et Moteurs	4
Chapitre 2- Etude bibliographique de l'oxydation et la combustion des hydrocarbures aromatiques monocycliques	27
Chapitre 3- Méthode expérimentale	60
Chapitre 4- Réactivité des hydrocarbures aromatiques monocycliques	105
Chapitre 5- Mécanismes d'oxydation de l'o-xylène, du 2-éthyltoluène et du <i>n</i>-butylbenzène	149
Chapitre 6- L'oxydation du toluène en milieu réactif	197
Conclusion générale	211

Annexes

CHAPITRE 1- CARBURANTS ET MOTEURS	5
1.1- La combustion dans un moteur à allumage commandé	5
1.1.1- La combustion normale	5
1.1.2- La combustion anormale	6
1.1.2.1- Le cliquetis	6
1.1.2.2- Les autres phénomènes parasites	8
1.1.2.3- La formation des polluants	9
1.2- Les indices d'octane et l'exigence en octane d'un moteur	13
1.2.1- Définition et mesure de l'indice d'octane	13
1.2.2- L'exigence en octane	15
1.3- La formulation des carburants et l'indice d'octane	16
1.3.1- Les composés anti-cliquetis	16
1.3.1.1- Les alkyles de plomb	16
1.3.1.2- Les composés oxygénés	17
1.3.1.3- Les aromatiques	18
1.3.2- Les spécifications légales	20
Conclusion	23
Références bibliographiques	26

CHAPITRE 1- CARBURANTS ET MOTEURS

1.1- La combustion dans un moteur à allumage commandé

1.1.1- La combustion normale

Dans un moteur à allumage commandé, le mélange air/combustible se forme soit dans le carburateur soit par injection du carburant dans la tubulure d'admission ou encore en injectant directement le carburant dans le cylindre. Dans celui-ci, le mélange est comprimé jusque 9 à 10 bar puis enflammé par la bougie. L'étincelle jaillit dans un milieu supposé homogène et turbulent car les vitesses de rotation du moteur peuvent varier de 600 à 6000 tr/min, soit une vitesse linéaire de 16 m/s pour le piston (en supposant une course de 80 mm à 6000 tr/min). Un front de flamme se constitue alors, il est associé à une zone de réaction lumineuse étroite, inférieure à 1 mm. La combustion est dite vive car la chaleur produite par les réactions d'oxydation ne peut être dissipée. Celle-ci, ainsi que les intermédiaires actifs de réaction, diffusent vers la couche gazeuse adjacente en avant du front de flamme et provoque l'inflammation. C'est ainsi que se propage la zone de combustion. Ce front de flamme sépare une zone dite de gaz frais, d'une autre dite de gaz brûlés. La turbulence du milieu favorise les transferts de masse et de chaleur à travers le front, ce qui accélère la combustion. La vitesse de propagation de la flamme turbulente est ainsi de 10 à 100 fois plus élevée que celle d'une flamme laminaire et la quantité de mélange gazeux brûlé par seconde est donc plus importante, ce qui augmente la puissance énergétique disponible. La chambre de combustion, surtout la culasse et le piston, comporte des gorges et des reliefs qui favorisent la turbulence.

La combustion n'étant pas instantanée, l'allumage est commandé avec une avance de -10 à -40° V (vilebrequin) avant le point mort haut. A partir de

celui-ci, l'abaissement du piston tend à réduire la pression dans la chambre alors que le dégagement d'énergie tend à l'augmenter. La pression atteint donc sa valeur maximale (de l'ordre de 50 bar) après le point mort haut (+10 à +15°V). La combustion s'étend généralement de 60 à 90° V, ce qui correspond à une durée de 3 à 5 ms pour un moteur tournant à 3000 tr/min.

On considère en théorie que le mélange est stoechiométrique et que la combustion est totale. Connaissant le pouvoir calorifique inférieur du carburant, le rendement du moteur, cela permet de connaître l'énergie libérée et donc la puissance disponible. De plus, les produits de combustion sont censés être du CO₂ et de l'eau.

La réaction de combustion idéale pour un mélange stoechiométrique est la suivante :



1.1.2- La combustion anormale

Un grand nombre de phénomènes peuvent se produire en marge de la combustion normale dans le cylindre d'un moteur. Ces phénomènes ne résultent pas de la propagation du front de flamme à partir de la bougie.

1.1.2.1- Le cliquetis

En avant du front de flamme créé par l'étincelle de la bougie, l'énergie dégagée par la combustion porte le mélange non consommé à des pressions et températures croissantes. Cela induit dans les gaz frais des réactions de " pré-flamme " qui sont différentes de celles des flammes et n'ont pas la même vitesse. Cependant, elles peuvent créer localement une inflammation et donc un autre front de flamme. Cette flamme engendre un dégagement d'énergie et donc une augmentation de pression supplémentaire dans le cylindre. Cela crée une onde de pression et fait vibrer la structure

métallique (voir fig. 1.1). C'est ce qui produit le bruit caractéristique du cliquetis.

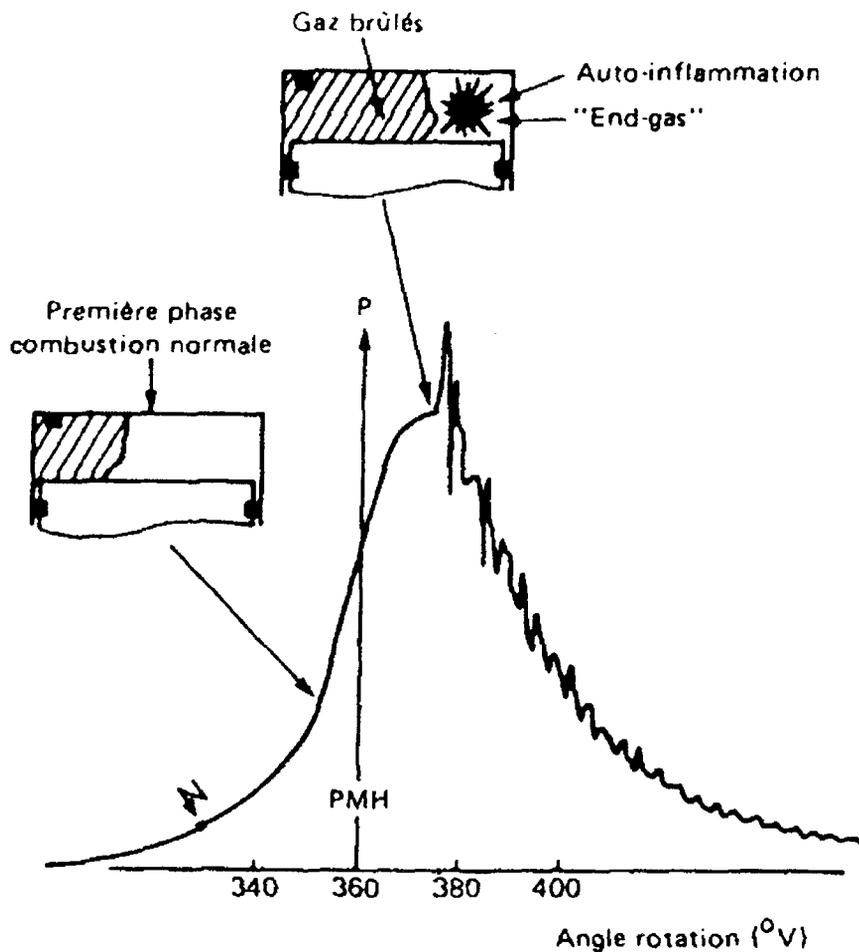


Fig. 1.1 Diagramme de pression avec cliquetis intense [1]

Si le cliquetis est prolongé, il peut endommager la culasse, les soupapes et la tête de piston en plus de la perte de puissance. Ce problème est apparu dès les premiers temps de l'industrie automobile lorsque l'on a voulu augmenter le rendement des moteurs par augmentation du taux de compression.

Les facteurs influençant le cliquetis sont la température des gaz frais, le taux de compression du moteur, la température des parois, la température d'admission, la pression en fin de compression, la réactivité du mélange et l'avance à l'allumage en particulier.

En effet, ce dernier conditionne le temps pendant lequel les gaz frais vont être soumis à haute pression et température avant l'allumage et l'arrivée du front de flamme. Pour réduire ce temps, on peut réduire le trajet du front de flamme en optimisant la position de la bougie, augmenter la turbulence, augmenter la vitesse du moteur.

A l'inverse, jouer sur la réactivité du mélange, c'est le rendre moins sensible donc se donner plus de temps. Pour cela, on peut modifier, l'indice d'octane du carburant, la richesse, le taux d'humidité de l'air, la quantité de gaz résiduel, la répartition de la charge dans la chambre (stratification).

1.1.2.2- Les autres phénomènes parasites

Un ou plusieurs fronts de flamme peuvent se propager à partir d'autres sources d'allumage inhabituelles.

- ◆ le pré-allumage : Il se produit lorsqu'un point de la chambre atteint une température de 1000°C. Ce point chaud va enflammer les gaz frais avant l'arrivée du front de flamme issu de la bougie. Cela se produit souvent sur les têtes de soupapes où s'accumulent des dépôts (carburant et lubrifiant). On appelle aussi ce phénomène inflammation de surface.
- ◆ le ré-allumage : Le moteur continue à tourner alors que l'on a coupé l'allumage. Il s'agit de l'auto-inflammation du mélange présent dans le cylindre au moment où l'on coupe l'allumage. Ces gaz sont réchauffés par l'intermédiaire de gaz brûlés résiduels, malgré la faible vitesse de rotation du moteur.

1.1.2.3- La formation des polluants

Les principaux polluants formés par les moteurs à allumage commandé sont les oxydes de carbone, les oxydes d'azote et les imbrûlés.

***La formation du monoxyde de carbone**

Le monoxyde de carbone CO est un produit intermédiaire important de l'oxydation des hydrocarbures. Il se forme par de nombreuses voies d'oxydation partielle. Dans les conditions normales de fonctionnement, les gaz d'échappement contiennent 1 à 2% de CO mais ce niveau peut augmenter dans des conditions de décélération ou de ralenti.

Au maximum du cycle du moteur (ca 2800K et 30 atm), le CO est en équilibre avec le CO₂ par la réaction (1-2) [2] :



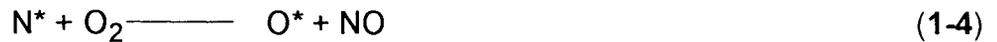
Cet équilibre exothermique s'établit rapidement aux conditions de température du point mort haut. Pendant la détente, le gaz se refroidit ce qui devrait favoriser un déplacement de l'équilibre vers la droite, donc une diminution de CO. En réalité, l'abaissement de la température des gaz ralentit fortement la vitesse d'oxydation du CO. L'équilibre ne s'adapte pas et reste gelé. C'est la raison pour laquelle les gaz d'échappement contiennent toujours du monoxyde de carbone [1].

***Formation des oxydes d'azote**

Les oxydes d'azote sont formés principalement par oxydation de l'azote de l'air à la température de la flamme [3].

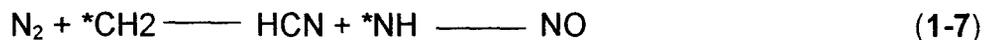
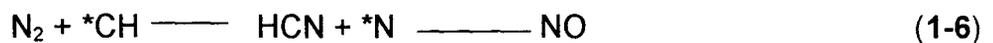
Le monoxyde d'azote NO est le principal oxyde d'azote formé dans le cylindre du moteur. Le processus majoritaire est la formation thermique (ou mécanisme de Zeldovich) à partir de l'azote de l'air et des atomes ou

molécules d'oxygène présentes dans la zone des gaz brûlés en aval du front de flamme. Ce processus thermique est le suivant:



Le NO se forme dans la zone du front de flamme et dans les gaz brûlés. La combustion augmente la pression au fur et à mesure qu'elle se propage. Les gaz brûlés en premier sont comprimés à une température et une pression supérieure à celle de leur fin de combustion ce qui favorise la formation de NO dans ces gaz plutôt que dans le front de flamme. La vitesse de formation de NO augmente de façon exponentielle avec la température des gaz brûlés et dépend de la concentration en oxygène dans la zone de combustion.

Il existe un autre mécanisme de formation du NO, le NO précoce (Prompt NO en anglais).



Ces réactions qui se produisent avant le front de flamme et surtout en milieu riche n'ont, qu'une importance secondaire dans les moteurs [10]

La production de NO à partir des composés azotés de l'essence est marginale. Elle résulte de la décomposition thermique de ces produits (amines et hétérocycles). On considère en général que la voie principale de formation de NO dans les moteurs est la voie thermique [1].

Pendant la détente, les gaz brûlés refroidissent et les réactions formant NO gèlent et laissent des concentrations en NO supérieures à celles d'un équilibre dans les gaz d'échappement.

Le dioxyde d'azote NO₂ est formé par conversion dans la zone de gaz brûlés, du NO formé dans la zone de la flamme par [4] :



Puis il est gelé par mélange avec des gaz plus froids. Sinon, il est reconverti en NO par :



***les imbrûlés**

Les imbrûlés sont des hydrocarbures non brûlés ou partiellement oxydés que l'on retrouve dans les gaz d'échappement. C'est donc une partie du carburant qui n'a pas été transformée ou bien qui a subi une dégradation partielle. La nature des espèces chimiques présentes dépend donc fortement de la composition de l'hydrocarbure initial, mais aussi de la richesse, du régime du moteur (conditions de température et de pression) et de la configuration de la chambre de combustion.

Dans la chambre de combustion, la totalité du mélange carburé (ou hydrocarbure/air) a été soumis à des températures et pressions élevées mais n'est pas intégralement soumis au front de flamme. En effet, la flamme ne peut se propager à proximité des parois métalliques qui sont des puits de chaleur [4]. En outre, les parois favorisent la recombinaison des radicaux libres engendrés par la flamme et empêchent sa propagation. Il y a extinction à quelques millimètres des parois. La flamme y laisse alors une faible couche de gaz imbrûlés. L'épaisseur de cette zone d'extinction dépend de la pression, de la température du mélange gazeux, de sa densité, de la vitesse de propagation de la flamme, de la conductibilité thermique des parois, de l'état de surface et de la présence de dépôts... De même, la flamme ne peut se propager dans de petits espaces exigus qui communiquent avec la chambre de combustion par des goulots d'étranglement, tels ceux qui existent entre le piston et le cylindre (voir fig. 1.2). La flamme est coincée (quenching). Le mélange gazeux frais présent dans ces endroits est soumis à une forte élévation de pression et de température, et y subit une oxydation partielle sans brûler complètement. Les espèces partiellement oxydées peuvent encore subir des transformations lors de la phase de détente et d'échappement.

De plus, pendant la compression, une petite quantité d'hydrocarbures se dissout dans le film d'huile qui tapisse les parois, échappe à l'inflammation et est désorbée dans les gaz brûlés au moment de la détente. Ce mécanisme d'absorption-désorption peut être une source d'hydrocarbures à l'échappement.

Les espèces intermédiaires d'oxydation ainsi formées sont des composés organiques oxygénés (aldéhydes, éthers, alcools, peroxydes...), des hydrocarbures insaturés, des aromatiques, des polyaromatiques... La composition des gaz d'échappement est assez mal connue en dehors du CO et des NOx, les hydrocarbures étant en général dosés d'une manière globale par un détecteur à ionisation de flamme. En effet les normes de rejet des gaz d'échappement ne concerne que le CO, les NOx et le total des hydrocarbures imbrûlés. Cependant certains polluants non réglementés font l'objet d'une certaine vigilance car leur toxicité est reconnue. Ce sont : le benzène, le 1,3-butadiène, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Le benzène et les HAP sont des produits cancérigènes et les composés oxygénés (surtout formaldéhyde et acétaldéhyde) sont irritants pour les voies respiratoires et ont aussi une action mutagène [6].

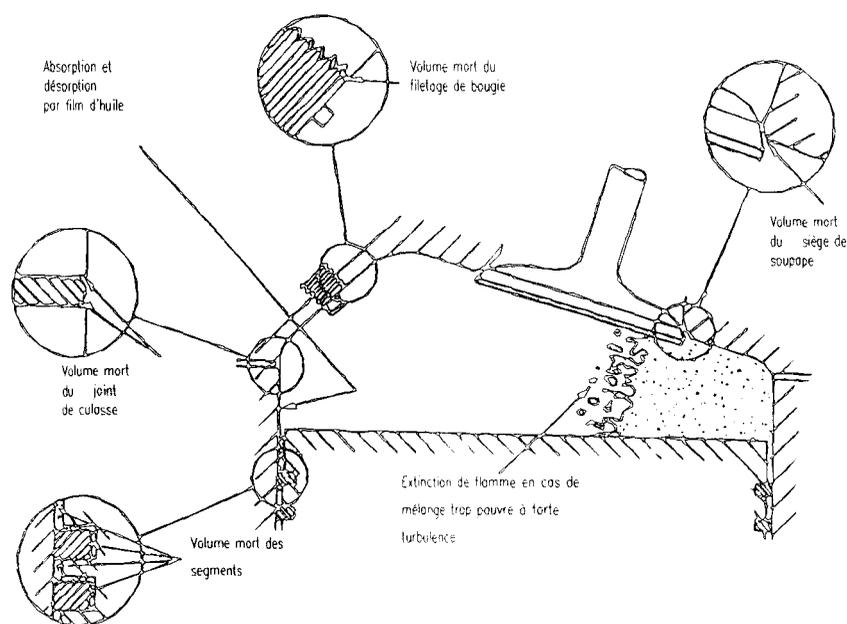


Fig. 1.2 Sources possibles d'hydrocarbures imbrûlés [4]

1.2- Les indices d'octane et l'exigence en octane d'un moteur

Dès les débuts du développement de l'automobile et de son utilisation deux problèmes principaux liés au carburant sont apparus : sa volatilité et sa résistance au cliquetis. H.R. Ricardo a proposé dès 1921 une première approche du cliquetis. Il définit comme facteur déterminant du cliquetis le taux de compression maximal. Il peut ainsi déterminer pour chaque hydrocarbure ou carburant le taux de compression maximal admissible sans cliquetis. Puis, Midgley et Boyd découvrent qu'il est possible de réduire la tendance au cliquetis des carburants en utilisant des additifs, notamment le plomb tétraéthyle.

Vers 1928, aux Etats Unis, le Cooperative Fuel Research Committee (C.F.R.) mit en place une procédure standard de caractérisation des carburants. Un moteur à taux de compression variable fut pris comme référence afin de mesurer la résistance des hydrocarbures suivant l'échelle d'Edgar. Celui-ci proposa en 1931, d'adopter comme produits de référence, le *n*-heptane et le triméthyl-2,2,4-pentane (*iso*-octane) qui sont respectivement très favorable et très résistant au cliquetis. Cette échelle d'Edgar permit de mettre au point la notion d'indice d'octane toujours utilisée aujourd'hui. Elle fut adoptée par l'A.S.T.M. (American Society for Testing and Materials) et par l'Institut du Pétrole de Londres. Ce qui lui permit de devenir un standard en 1951.

1.2.1- Définition et mesure de l'indice d'octane

L'indice d'octane est mesuré dans un moteur monocylindrique développé par le C.F.R. dont le taux de compression est variable. En pratique, il est augmenté jusqu'à une valeur ρ_0 pour laquelle on obtient du cliquetis. On cherche alors à encadrer cette valeur par deux valeurs ρ_1 et ρ_2 qui correspondent aux taux critiques pour des mélanges binaires *n*-heptane/*iso*-octane. L'indice

d'octane est calculé par interpolation linéaire entre ρ_1 et ρ_2 et donc en déterminant le mélange de référence (heptane/*iso*-octane) qui aurait exactement le même comportement que le carburant testé.

Un hydrocarbure a donc un indice d'octane de X s'il se comporte dans des conditions expérimentales rigoureusement définies comme un mélange binaire de X% vol. d'*iso*-octane et de (100-X)% vol. d'heptane. On a donc attribué l'indice d'octane 100 à l'*iso*-octane et 0 au *n*-heptane. Il existe aussi des indices d'octane en mélange ("blending octane number"). L'indice en mélange d'un hydrocarbure pur est celui d'un mélange de 20% vol. de cet hydrocarbure dans 80% vol. d'un mélange *iso*-octane/heptane (60%/40%). Si l'hydrocarbure est de l'heptane l'indice vaut 0 et si c'est de l'*iso*-octane, il vaut 100.

Il existe plusieurs procédures de détermination des indices d'octane, la méthode "recherche", la méthode "moteur". Elles se différencient par des conditions expérimentales différentes (voir tableau 1.1), notamment au niveau des vitesses de rotation. La méthode moteur qui donne le MON (Motor Octane Number) a été élaborée plus tard que la méthode recherche qui donne le RON (Research Octane Number) pour se rapprocher des conditions de la route. Les deux méthodes ont continué à être utilisées car ensemble elles prédisent bien les performances des essences. Ces méthodes sont aussi utilisées pour les indices en mélange.

Paramètres de fonctionnement	méthode "recherche"	méthode "moteur"
vitesse de rotation (tr/min)	600 ± 6	900 ± 9
avance à l'allumage (°V)	13	14 à 26
température de l'air admis (°C)	48 à 1 bar	38 ± 14
température du mélange carburé (°C)	non précisée	148.9 ± 1
température du fluide de refroidissement (°C)	100 ± 1.7	100 ± 1.7
température de l'huile (°C)	57.2 ± 8.4	57.2 ± 8.4
pression de l'huile (bar)	1.7 à 2.0	1.7 à 2.0
échelle de viscosité de l'huile	SAE 30	SAE 30
écartement des bougies (mm)	0.51 ± 0.13	0.51 ± 0.13
écartement des vis platinées (mm)	0.51	0.51
jeu aux soupapes	0.200 ± 0.25	0.200 ± 0.25
humidité de l'air (g d'eau/kg)	3 à 7	3 à 7

d'air)		
diamètre du venturi (mm)	14.3	14.3
richesse	ajustée pour avoir le cliquetis maximal	ajustée pour avoir le cliquetis maximal

Tableau 1.1 Conditions d'essai pour la détermination du RON et du MON [1].

Pour les indices supérieurs à 100 (jusque 120), les mélanges de référence sont composés d'*iso*-octane et de plomb-tétraéthyle. C'est la quantité de PTE ajoutée qui fixe l'indice d'octane. Récemment, le PTE a été remplacé par le toluène dans des mélanges comprenant de l'heptane, de l'*iso*-octane et du toluène [5].

1.2.2- L'exigence en octane

L'indice d'octane des carburants commercialisés doit satisfaire les besoins en octane des moteurs utilisés dans chaque région. Des indices d'octane élevés sont nécessaires aux véhicules très efficaces et à fort taux de compression qui sont maintenant utilisés partout dans le monde. Actuellement, sont utilisés des indices d'octane RON de 97 pour les essences plombées et 95/98 pour l'essence sans plomb en Europe.

Le besoin en octane peut être mesuré sur un banc avec un cycle de fonctionnement proche des conditions d'utilisation sur la route, avec des vitesses de 2500 à 6000 tr/min. Un certain nombre de carburants de référence sont utilisés pour représenter les différents carburants mis sur le marché. Des mélanges de *n*-heptane et d'*iso*-octane (Primary Reference Fuels) sont aussi testés pour avoir un point de repère constant entre les différentes séries de carburants.

Les pétroliers doivent donc produire une essence de qualité en octane suffisante. Celle-ci est d'ailleurs réglementaire.

1.3- La formulation des carburants et l'indice d'octane

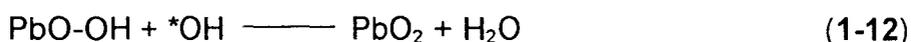
Les carburants sont issus de la distillation de coupes pétrolières. Le produit direct ressemble à celui utilisé par Otto et Ricardo lors de leurs premières expériences. C'est pourquoi, il faut en améliorer la qualité en octane. Divers procédés de raffinage existent pour cela, ce sont principalement des distillations à pression atmosphérique, des distillations sous vide, le craquage thermique, catalytique, le reformage catalytique, l'isomérisation, l'alkylation... par exemple. Les produits de ces différentes opérations sont mélangés pour constituer les carburants. D'autres produits sont aussi ajoutés afin d'améliorer l'indice d'octane, en plus d'autres additifs. Ce sont des produits oxygénés, alcools et éthers, suivant les pays. Ces produits permettent de limiter l'augmentation de la teneur en aromatiques qui posent des problèmes environnementaux.

1.3.1- Les composés anti-cliquetis

1.3.1.1- Les alkyles de plomb

L'action anti-cliquetis des alkyles de plomb a été découverte très tôt par Midgley et Boyd. Dès 1922, le plomb tétraéthyle était utilisé dans l'armée de l'air américaine.

Les alkyles de plomb exercent un effet inhibiteur sur les réactions d'oxydation des composés organiques et contribuent ainsi à allonger le délai d'auto-inflammation. Cela réduit donc la tendance au cliquetis de l'essence. On peut résumer le mécanisme de leur action par les réactions de terminaison suivantes :



Les deux principaux alkyles de plomb sont le plomb tétraéthyle et le plomb tétraméthyle. Ce dernier ayant été utilisé plus tardivement. Ils sont aussi utilisés mélangés, des mélanges physiques (PM) qui comportent des pourcentages variables des deux composants, et des mélanges chimiques (CR) obtenus en faisant réagir l'un avec l'autre en présence d'un catalyseur, de manière à avoir une redistribution des groupements méthyles. Leurs principaux avantages étaient une bonne efficacité alliée à une souplesse d'utilisation pour un coût de production intéressant. Depuis plus de dix ans maintenant, il y a une forte réduction de l'utilisation de ces alkyles de plomb, et ce pour deux raisons : Les véhicules neufs sont maintenant tous équipés de pots catalytiques qui nécessitent l'utilisation d'une essence sans plomb, puisque celui-ci est un poison pour le lit catalytique. D'un autre côté, il existe des controverses sur l'effet toxique du plomb issu des gaz d'échappement. L'effet toxique du plomb est bien connu mais les gaz d'échappement ne semblent pas en être une source importante.

1.3.1.2- Les composés oxygénés

Les composés oxygénés ne sont pas à proprement parler des additifs, ce sont des composants des essences. Ces composés oxygénés sont des alcools et des éthers (méthanol, éthanol, alcool *t*-butylique (TBA), alcool *isopropylique* (IPA), alcool *isobutylique* (IBA), le *t*-amyl-éther (TAME), méthyl-*t*-butyléther (MTBE), éthyl-*t*-butyléther (ETBE) et le *diisopropyléther* (DIPE). L'utilisation de ces composés a été incitée dans les années 70 pour réduire la dépendance des pays de l'Ouest envers les producteurs de pétrole, surtout pour les oxygénés dont la production utilisait des matières premières locales. Dans un deuxième temps, le marché de ces produits s'est développé lors de la suppression du plomb dans les essences. On les a utilisés afin de pouvoir satisfaire les besoins en octane des véhicules. Dernièrement, un taux d'oxygène (introduit par les composés oxygénés) a été prescrit pour la formulation des carburants afin de pouvoir respecter les objectifs en matière

d'émission de polluants à l'échappement. Ils permettent notamment de réduire la teneur en aromatiques des essences. Une série de tests (Auto/Oil Air Quality Improvement Program, Mai 1993, sur une flotte de véhicules californiens) aurait montré que la présence d'oxygène sous forme de MTBE (15%vol) réduirait l'émission d'hydrocarbures entre 5 à 9% et de CO entre 11 à 14%. Il y aurait par contre une faible augmentation de l'émission d'aldéhydes toxiques (formaldéhyde, acétaldéhyde...) [5]

Les deux composés oxygénés les plus utilisés sont le MTBE et l'ETBE. Le MTBE est un très bon moyen d'améliorer l'indice d'octane. Il est facile d'utilisation de par sa faible volatilité. De plus, il est facilement produit à partir de gaz naturel et de butane. L'ETBE est un produit alternatif du MTBE, il permet d'utiliser l'éthanol issu de la fermentation de produits agricoles.

1.3.1.3- Les aromatiques

Les aromatiques sont très intéressants pour les carburants de par leur indice d'octane élevé. Et l'on peut remarquer dans les essences sans plomb un taux d'aromatiques plus élevé (voir tableau 1.2) et donc un taux de benzène plus élevé (voir tableau 1.3).

1993	RON	Aromatiques en %
super plombé	97.8	32.5
essence sans plomb	98.7	43.4

Tableau 1.2 Comparaison de la teneur en aromatiques d'une essence avec et sans plomb [6] en France.

1993	% benzène
super plombé	1.7
super sans plomb	2.6

Tableau 1.3 Comparaison de la teneur en benzène d'une essence avec et sans plomb [6] en France.

Les aromatiques sont donc présents dans les essences automobiles avec un pourcentage non négligeable, qui avoisine souvent les 40%. Voici un exemple d'analyse détaillée des aromatiques monocycliques

contenus dans une essence automobile (voir tableau 1.4). Cependant la présence d'aromatiques augmente la quantité d'imbrûlés à l'échappement, notamment du benzène [5,11].

Espèce	% masse
benzène	2.22
toluène	12.84
éthylbenzène	3.00
p-xylène	3.08
m-xylène	6.92
o-xylène	3.7
isopropylbenzène	0.13
n-propylbenzène	0.69
3-éthyl-1-méthylbenzène	2.6
4-éthyl-1-méthylbenzène	1.18
2-éthyl-1-méthylbenzène	0.87
1,3,5-triméthylbenzène	1.18
1,2,4-triméthylbenzène	3.46
1,2,3-triméthylbenzène	0.65
indane	0.18
1,3-diéthylbenzène	0.2
1-méthyl-3-n-propylbenzène	0.41
1-méthyl-4-n-propylbenzène	0.28
1-méthyl-2-n-propylbenzène	0.13
5-éthyl-1,3-diméthylbenzène	0.43
2-éthyl-1,4-diméthylbenzène	0.25
4-éthyl-1,3-diméthylbenzène	0.23
4-éthyl-1,2-diméthylbenzène	0.43
1,2,4,5-tétraméthylbenzène	0.22
1,2,3,5-tétraméthylbenzène	0.32
5-méthylindane	0.08
4-méthylindane	0.11
total aromatiques	45.70 %

Tableau 1.4. Exemple d'analyse détaillée des aromatiques dans une essence [1]

Ces aromatiques sont obtenus directement lors de la distillation du pétrole, dont ils peuvent représenter jusqu'à 20% en masse. Il faut en synthétiser par ailleurs à partir d'autres hydrocarbures. Pour cela, on effectue soit un réformage catalytique du naphta, soit un vapocraquage des coupes plus lourdes (gazoles).

1.3.2- Les spécifications légales

La composition des carburants automobiles est réglementée strictement.

***Le plomb** : Dans l'Union Européenne, la teneur réglementaire est de 0.15 à 0.4 g/l, mais depuis 1989 une essence sans plomb a été introduite dans tous les pays membres. Elle doit contenir moins de 0.013 g Pb/l. L'Union Européenne demande que l'utilisation de cette essence soit incitée par un système de taxation favorable. Dans la directive européenne qui sera appliquée en l'an 2000, ce taux est de 0.005 g/l.[7]

Aux Etats Unis et au Canada la limite est passée de 0.29 g/l à 0.026 g/l en 1986. C'est le taux minimum pour que les vieux moteurs puissent encore fonctionner. Une essence reformulée doit être vendue dans tous les Etats. Dans certains Etats la vente d'essence plombée est même interdite.

Dans la plupart des pays du monde le taux maximal de plomb a été réduit à 0.2 ou 0.15 g/l avec l'introduction d'une essence reformulée.

***Les composés oxygénés** : En 1985, la communauté Européenne a adopté des directives concernant les taux maximum de composés oxygénés dans les essences (voir tableau 1.5).

	% vol
méthanol	3
éthanol	5
IPA	5
TBA	7
IBA	7
éther de 5 carbones ou plus	15
mélange total en oxygénés	2.8 % oxygène en masse

Tableau 1.5 Limites de contenance en oxygénés selon la directive 85/536/EEC [5].

En France, l'incorporation de composés oxygénés se fait presque exclusivement sous forme de MTBE et ETBE, dont le taux limite autorisé est de

15% vol. Les quantités réellement incorporées sont beaucoup plus faibles, de l'ordre de 2 à 3% en moyenne. Ces valeurs peuvent atteindre 6 à 7% chez certains pétroliers.

Aux USA, L'Agence pour la Protection de l'Environnement (EPA) préconise l'ajout d'alcools aliphatiques, de glycols, d'éthers et de polyéthers aux carburants de manière à ne pas avoir plus de 2.7% en masse d'oxygène au total. D'autre part, le Clean Air Act (CAA) de 1992, demande à ce que dans tous les Etats qui dépassent les normes d'émission en CO les essences contiennent un minimum de 2.7% en masse d'oxygène. Depuis 1995, le CAA impose la vente d'une essence reformulée dans les 9 zones qui dépassent les normes en matière d'ozone (voir tableau 1.6).

	Essence avec oxygénés	essence reformulée
Zone concernée	excès de CO	excès d'ozone
date d'effet	Nov. 1992	1995
% O ₂ masse	2.7 mini	2 mini
tension de vapeur Reid l'été		7.2 (Sud) 8.1 (Nord)
% vol benzène		1 max
% vol aromatiques		25 max
réduction des COV émis		15% vol.
réduction des toxiques émis		15 % vol.

Tableau 1.6 Spécifications américaines pour les zones de dépassement de norme [5]

Depuis 1975, les véhicules brésiliens utilisent des carburants à base d'éthanol. Pour des raisons économiques, le programme brésilien " Proalcool " a été remis en cause.

Au Japon, le MTBE est préconisé à hauteur de 7% depuis 1991, mais il n'est pas considéré comme un produit " vert " permettant de réduire les émissions de CO.

***Les aromatiques** :Le benzène, le plus simple des aromatiques est tenu pour le plus toxique car il est cancérigène et très volatil. C'est pourquoi la teneur des essences en benzène est rigoureusement réglementée. Celle-ci est limitée à 5 %vol au maximum dans la plupart des spécifications, pour un usage et

une manutention en toute sécurité. Cette limite de 5% est valable pour les essences avec ou sans plomb. Certains pays d'Europe (Finlande, Norvège, Suisse envisagent de baisser cette limite. L'Italie, l'Autriche, la Suède sont passés à 3% vol. L'Allemagne a tenté de descendre à 1%, mais elle doit attendre les directives de la Commission Européenne. Une directive européenne a été établie les 19/20 Juin 1997, applicable en Janvier 2000 et prévoit la diminution du taux autorisé en benzène jusque 1% vol max, et pour les aromatiques en général, un taux de 42% max. et 35% max. en Janvier 2005 (Eurosuper 95/85) [7].

Aux Etats Unis la réglementation est à 0.95% Vol. de benzène. Les aromatiques en général sont aussi réglementés par l'obligation de réduire de 15% leurs émissions. En Californie, le total des aromatiques est limité à 25% vol.

Certains autres pays du monde ont aussi introduit des limites pour le total des aromatiques ; cette limite varie entre 35 et 55% vol.

Conclusion

Lorsque l'on compare la répartition des aromatiques émis dans un air urbain, avec la répartition des ces composés dans l'essence, on retrouve une distribution assez semblable (voir fig. 1.3).

Fig. 1.3a Moyennes journalières des teneurs au cours du mois de Juillet 1997 à Douai [9].

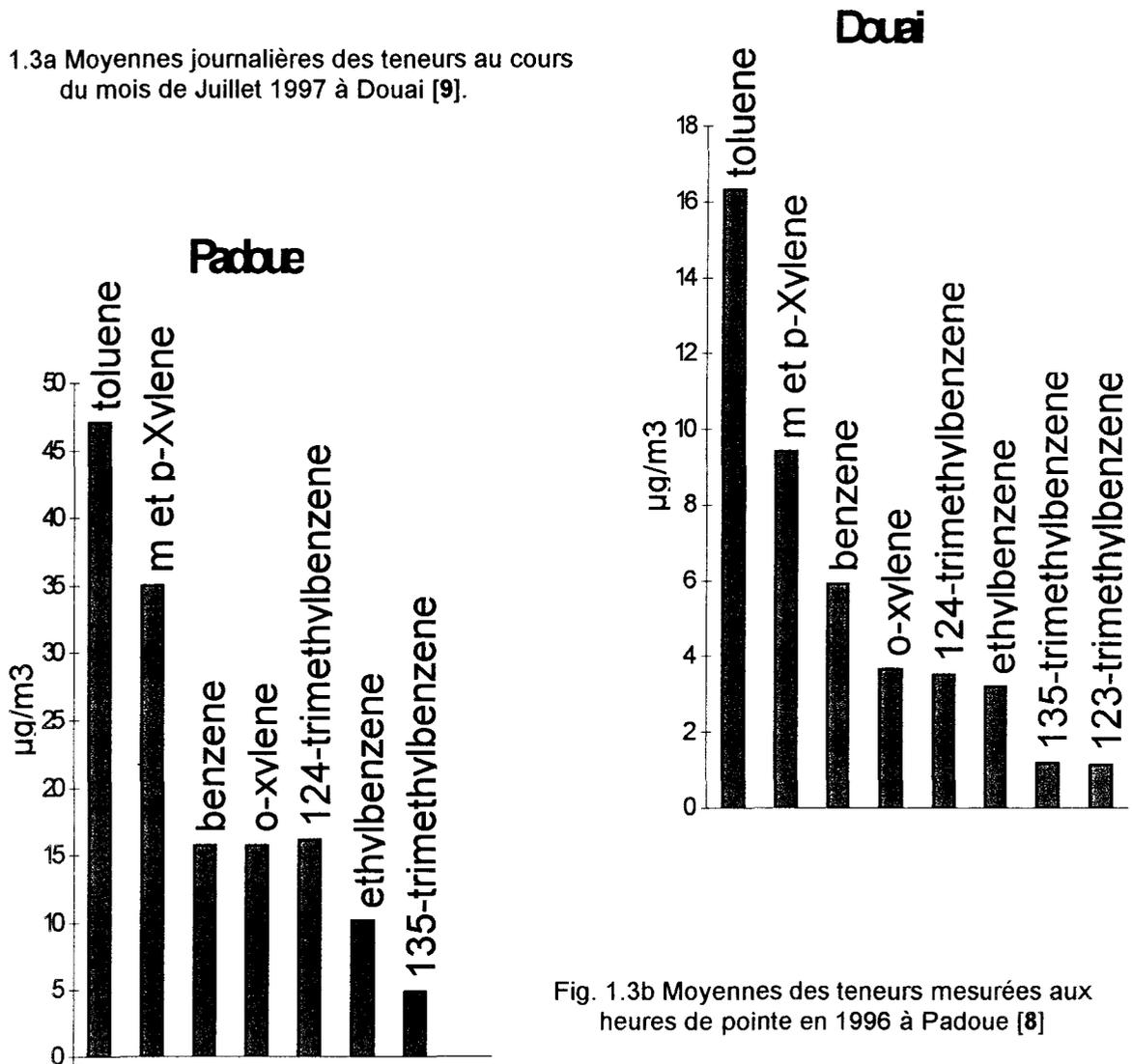
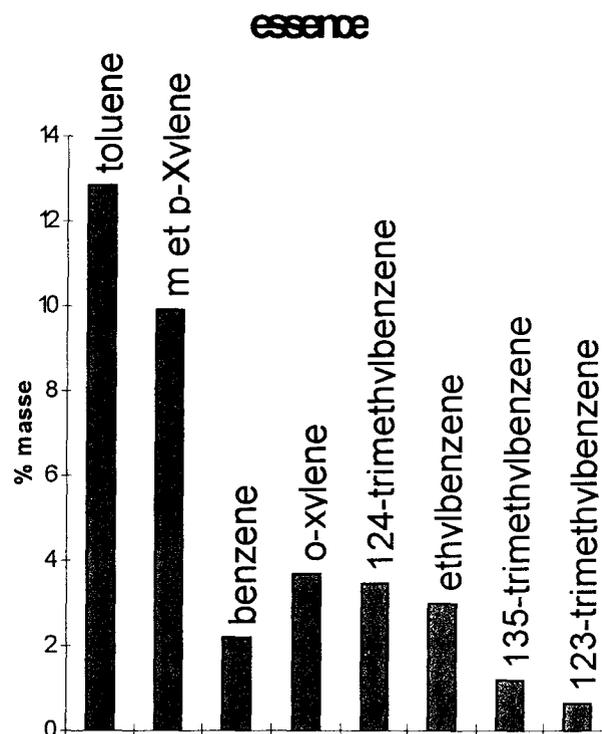


Fig. 1.3b Moyennes des teneurs mesurées aux heures de pointe en 1996 à Padoue [8]

Fig. 1.3c Répartition de ces composés dans l'exemple de composition d'essence citée précédemment.



Or ces mesures ont une évolution qui suit le trafic automobile. Ces composés proviennent donc des gaz d'échappement. On peut donc affirmer qu'il existe un lien chimique direct entre la composition des essences et les polluants émis dans l'atmosphère. Ils proviennent de l'évaporation et des phénomènes de combustion anormale dans les moteurs. Or depuis les années 70, la préservation de l'environnement est un des soucis de notre société. La réduction des sources mobiles de polluants concerne à la fois l'industrie pétrolière et l'industrie automobile. L'Europe et les Etats Unis ont d'ailleurs mis en place des lois réglementant la composition des essences afin de réduire les émissions polluantes. Cependant les essences doivent satisfaire les besoins en octane des moteurs automobiles pour un coût minimum, et leur composition s'en ressent fortement. Elles comportent ainsi près de 40 % d'hydrocarbures aromatiques. Ceux-ci seront oxydés totalement ou partiellement dans la chambre de combustion des moteurs automobiles. Afin de connaître les polluants qui seront ainsi formés et de comprendre pourquoi les aromatiques confèrent aux essences un indice d'octane élevé, il faut étudier les mécanismes d'oxydation de chacun de ces composants de l'essence. La comparaison de leur comportement respectif permet de déterminer quelle est l'influence de leur structure sur leur réactivité. Replacées dans un contexte de mélange avec des molécules plus réactives (telles que des aliphatiques), elles vont subir une co-oxydation qui se rapproche plus du

déroulement réel de la combustion dans un moteur. Si les mécanismes d'oxydation de ces molécules sont connus, il est possible de construire des modèles quantitatifs d'oxydation des aromatiques applicables à la combustion normale et anormale. Cette modélisation permet d'optimiser le fonctionnement du moteur en ajustant la composition du carburant (formulation) et les conditions physico-chimiques dans la chambre (turbulence, taux de compression, type d'alimentation, forme de la chambre..).

Références bibliographiques

Ouvrages généraux

1. J.C. Guibet, " Carburants et Moteurs ", éditions Technip, (1987), p. 121
2. J.F. Griffiths, and J.A. Barnard, " Flame and combustion ", 3^e édition, (1995), Blackie Academic and Professional
3. J.B. Heywood, " Internal Engine Combustion Fundamentals ", (1988), Mac Graw-Hill International Editions
4. P. Degobert, " Automobile et pollution ", (1992), Editions Technip , chap. 10
5. " Motor Gasoline ", (1995) édité par E.L. Marshall et K. Owen, The College of Petroleum and Energy studies, Oxford, U.K., Royal Society of Chemistry, S.C.I.

Articles

6. " La pollution automobile et ses effets sur la santé, interrogations et propositions ", (1995), rapport de synthèse du groupe de travail mis en place par l'ADEME,
7. Energie Plus n° 197 du 15 Décembre 1997, p. 10-12.
8. Hewlett Packard Pic mars 1997, p. 2-4
9. J.C. Galloo, Ecole des Mines de Douai, communication personnelle
10. C. Schultz, V. Sick et J. Wolfrum, V. Drews, M. Zahn et R. Marly, 26th Int. Symp. on Comb., The Combustion Institute, (1996), p.2597.
11. Rapport EPEFE, "European programme on Emissions, Fuels and Engine Technologies", par EUROPIA (European Petroleum Industry Association) et ACEA (Association des Constructeurs Européens d'Automobiles), 1997.

CHAPITRE 2 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE L'OXYDATION ET LA COMBUSTION DES HYDROCARBURES AROMATIQUES MONOCYCLIQUES	28
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Introduction	28
2.1- La réactivité des hydrocarbures aromatiques monocycliques	35
2.1.1- Les études en réacteurs statiques	35
2.1.2- Les études en réacteurs à écoulement	42
2.1.3- Les études en moteurs	45
2.1.4- Les études en machine à compression rapide	45
2.2- Les produits intermédiaires d'oxydation des hydrocarbures aromatiques	48
2.2.1- les études en réacteurs statiques	48
2.2.2- Les études en réacteurs à écoulement	51
2.2.3- Les études en moteurs monocylindriques	53
Conclusion	55

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	57
-----------------------------	----

CHAPITRE 2 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE L'OXYDATION ET LA COMBUSTION DES HYDROCARBURES AROMATIQUES MONOCYCLIQUES

Introduction

Dans ce chapitre seront passés en revue les travaux antérieurs relatifs au comportement phénoménologique et aux divers résultats obtenus lors d'études de l'oxydation des hydrocarbures aromatiques monocycliques. Pour avoir un premier aperçu des équipes qui ont étudié les aromatiques monocycliques, celles-ci ont été regroupées selon leur appartenance au milieu de la recherche académique (tableau 2.1) ou au milieu industriel pétrolier (tableau 2.2) ou motoriste (tableau 2.3).

Auteur	Etablissement	Période
J.H. Burgoyne	Impérial College of London, U.K.	1936-1940
J.A. Barnard	University College of London, U.K.	1961-1968
J. Loftus et C.N. Satterfield	Massachussetts Institute of Technology, U.S.A.	1965
K. Brezinsky	Princeton University, U.S.A	depuis 1982
J. Griffiths	Leeds University, U.K.	1983
A. Marchal	LCSR, Orléans, France	1997

Tableau 2.1 Equipes de recherche du milieu universitaire

Parmi ces derniers auteurs, K. Brezinsky, A. Marchal ont adopté une démarche de modélisateurs qui n'existe pas dans les autres études plus anciennes. Celles-ci ont été menées dans des conditions expérimentales (notamment la richesse et la température) et dans des objectifs qui rendent la comparaison avec des travaux récents difficile (voir tableau 2.4 et figure 2.1).

Auteur	Etablissement	Période
K.C. Salooja	Shell, Thornton, U.K.	1965
F.J. Wright	Esso, New Jersey, U.S.A.	1960

Tableau 2.2 Equipes de recherche du milieu industriel pétrolier

Auteur	Etablissement	Période
W.R. Leppard	General Motors, Warren, U.S.A.	1990
E.W. Kaiser	Ford Motor Company, Michigan, U.S.A.	1991-1992

Tableau 2.3 Equipes de recherche du milieu industriel motoriste

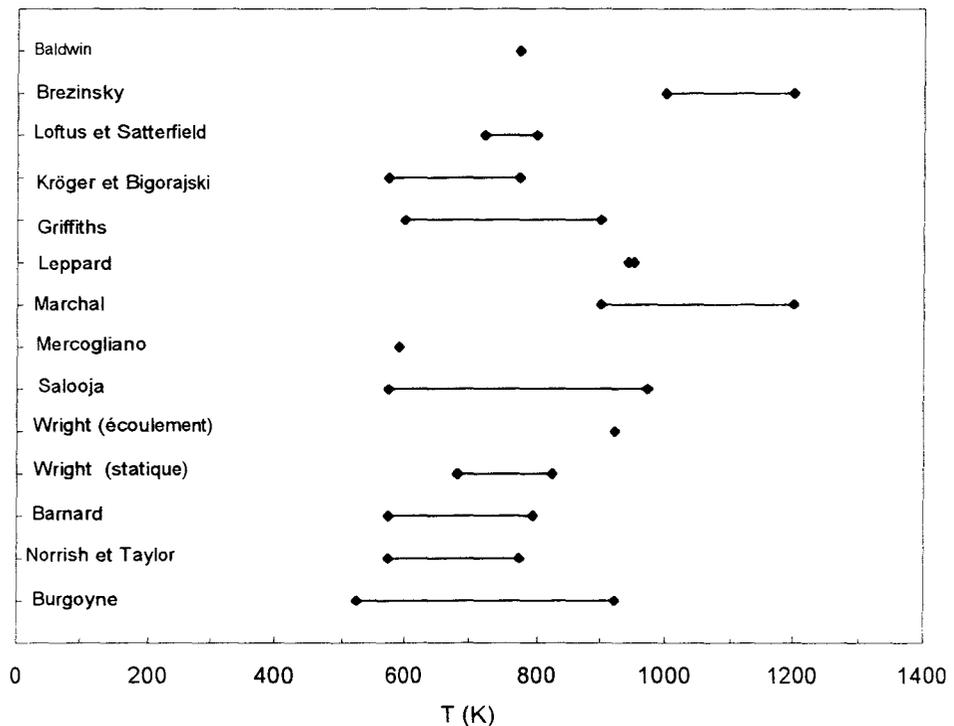


Fig. 2.1 Comparaison des domaines de température balayés par les différents auteurs

Auteurs	Pression	richesse
Burgoyne	100 Torr <P< 75 Atm	1.3 <Φ < 14.6

Norrish et Taylor	120 < P < 600 Torr	$\Phi \geq 36$
Barnard	100 < P < 250 Torr	1.8 < Φ < 9
Wright	P = 1 Atm	0.6 < Φ < 12
Salooja	P = 1 Atm	$\Phi = 1, 2, 3$
Mercogliano	0.2 < P < 0.7 MPa	$\Phi = 1$
Marchal	P = 10 Atm	$\Phi = 1$
Leppard	P = 30 Atm	0.95 < Φ < 1
Griffiths	0.75 < P < 0.9 MPa	$\Phi = 1$
Kröger et Bigorajski	P < Atm	
Loftus et Satterfield	P = 1 Atm	1% Molaire dans l'air
Brezinsky	P = 1 Atm	0.95 < Φ < 1.5
Baldwin	P=500 Torr	0.2 < Φ < 2.5
Kaiser		0.9 < Φ < 1.15

Tableau 2.4 Conditions de richesse et pression pour les différentes études

Les études les plus récentes (les années 90) sont motivées par la nécessaire reformulation des essences depuis le retrait du plomb dans l'essence et par le soucis croissant de limiter le rejet de polluants dans l'atmosphère. Les études menées par les motoristes ont été réalisées sur des moteurs et par mesure des gaz d'échappements. Pour les systèmes expérimentaux plus classiques (réacteurs statiques, à écoulement), des prélèvements ont parfois été réalisés. Les résultats de ces analyses sont résumés dans les tableaux 2.5 à 2.10 en fonction des hydrocarbures étudiés.

Dans les parties suivantes de ce chapitre, des résumés systématiques des travaux cités sont groupés selon qu'ils portent sur la réactivité des molécules ou sur les intermédiaires d'oxydation et classés en fonction du type de réacteur. Les figures les plus caractéristiques des publications sont reproduites.

Auteurs	Burgoynes 1936	Burgoynes 1940	Barnard 1965	Brezinsky 1982	Marchal 1997	Mercogliano 1992	Leppard 1990	Baldwin 1986	Kaiser 1991
température	489<T<610 K	550<T<760 K	T=759 K	T=1260 K	900<T<1200K	T=590 K	943<T<993 K	T=773 K	Φ=0.9
pression	P=18.8 Atm	P=650 Torr	P=200 Torr	P= 1 Atm	P=10 Atm	P=0.7 Mpa		P=500 torr	1500 tr/min
richesse	Φ=13.5	Φ=9	Φ≥9	Φ=1.48	Φ=1	Φ=1	0.95<Φ<1	0.25<Φ<2.5	Φ=1.15
						heptane/toluène 20/80 %	butane/toluène 90/10 %	H ₂ +O ₂ /toluène 0.05%	2500 tr/min
benzaldéhyde	2	2	2	*	2	1	1	1	2
benzène			1	1	1	2	2	2	1
phénol			*	*	4				
alcool benzylique	3	1	*						
acide benzoïque	1	*	3						
p-crésol	*	*							
2,4-dihydroxytoluène	*	3							
formaldéhyde	*				3	3			
C ₂ H ₂		*		2					3
CH ₄			*	3				3	

1,2,3 : ordre d'importance des espèces mesurées en dehors du CO

* : espèce détectée

Tableau 2.5 : Produits intermédiaires d'oxydation du toluène

Auteurs	Burgoynes 1936	Burgoynes 1940	Norrish 1956	Kröger 1962	Brezinsky 1982	Brezinsky 1986	Leppard 1990
température	595<T<710 K	550<T<760 k	573<T<773 k	573<T<773 K	T=1064 K	T=1060 K	943<T<993 K
pression	P=27.5 Atm	300<P<650 Torr	P<600 Torr	P< 1 Atm	P=1 Atm	P=1 Atm	
richesse	Φ≥14.6	Φ≥2.7			Φ=0.79	Φ=0.64, 0.95, 1.3	0.95<Φ<1
							butane/éthylbenzène 90/10 %
benzaldéhyde	1		2	1	*		2
acide benzoïque			3				

styrène				2	1	1	1
phénol			4		*	*	
benzène					2	2	3
phénylméthylcarbinol	2						
acétophénone	3		1	3			
aldéhydes		1					
alcools		2					
cétones		3					
éthylène					3	3	

Tableau 2.6 Produits intermédiaires d'oxydation pour l'éthylbenzène

Auteurs	Burgoyne 1940	Marchal 1997
température	550<T<760 K	900<T<1200 k
pression	300<P<650 Torr	P=10 Atm
richesse	6≤Φ≤12	Φ=1
toluène		1
benzaldéhyde		2
alcool secondaire	1	
aldéhydes	2	
cétones	3	
propénylbenzène		3

Tableau. 2.7 Produits intermédiaires d'oxydation pour le *n*-propylbenzène

Auteur	Brezinsky 1986
température	T= 1069 K
pression	P= 1 atm
richesse	$\Phi=0.98$
propénylbenzène	
éthylbenzène	
phénylacétylène	
dibenzyl	
styrène	
benzaldéhyde	
toluène	
phénol	
benzène	
propylène	
acétylène	
éthylène	
éthane	
méthane	

Tableau 2.8 Produits intermédiaires d'oxydation pour le *n*-butylbenzène

Auteurs	Burgoyne 1939	Burgoyne 1939	Burgoyne 1939	Burgoyne 1939	Barnard 1961	Barnard 1968	Barnard 1968
	o-xylène	m-xylène	p-xylène	1,3,5-triméthylbenzène	p-xylène	m-xylène	o-xylène
température	T= 613 et 673 K	T=733 et 785 K	T=785 K	T=785 K			
pression	P=4.6 Atm	P=6.5 Atm	P=9 Atm	9.2<P<14 Atm	P=100, 250 torr	P=200 Torr	P=100 Torr
richesse	$\Phi=1.32$	$\Phi=1.32$	$\Phi=1.32$	$\Phi=2.3$	$\Phi=2.2$	$\Phi=1.8$	$\Phi=2.7$
phénol	*	*	2	1			
aldéhyde	*	3	3	*			
alcool	*	2	*	3			
acide	*	1	1	2			
m-tolualdéhyde						3	

p-tolualdéhyde							
o-tolualdéhyde							1
p-phthalaldéhyde							
2,2'-diméthylidibenzyle							
phtalan (o-xylène oxyde)							2
1,2-ditolyéthane							
benzaldéhyde						*	3
toluène						1	
benzène						2	

Auteurs	Loftus 1965	Brezinsky 1990	Brezinsky 1991	Brezinsky 1991	Leppard 1990	Leppard 1990
	o-xylène	o-xylène	p-xylène	m-xylène	butane/o-xylène 90/10 %	butane/m-xylène 90/10 %
température	728<T<798 K	T=1155 K	T=1155 K	T=1155 K	943<T<993 K	943<T<993 K
pression	P=1 Atm	P=1 Atm	P=1 Atm	P=1 Atm		
richesse	$\Phi=0.375$	$\Phi=1.1$	$\Phi=0.89$	$\Phi=1$	$0.95<\Phi<1$	$0.95<\Phi<1$
phénol		*	*	*		
aldéhyde						
alcool						
acide						
m-tolualdéhyde				3		1
p-tolualdéhyde			3			
o-tolualdéhyde	2	3			1	
p-phthalaldéhyde			4			
2,2'-diméthylidibenzyle	3					
phtalan (o-xylène oxyde)	1	*				
1,2-ditolyéthane			*	4		
benzaldéhyde	*	*	*	*		
toluène	*	1	1	1	2	2
benzène	*	2	2	2	*	*

Tableau 2.9 et 2.10 Produits intermédiaires d'oxydation pour les xylènes

2.1- La réactivité des hydrocarbures aromatiques monocycliques

2.1.1- Les études en réacteurs statiques

*Les travaux de J.H. Burgoyne

Dès 1936, J.H. Burgoyne s'est intéressé à l'oxydation d'hydrocarbures aromatiques. Il a mené ses travaux dans un réacteur statique en acier ou en quartz de 500 cm³ suivant le domaine de pression étudié. La réaction est suivie par l'évolution de la pression du système, qui est maintenu à température constante [1-5]. Dans son article de 1937 [2], il a étudié la combustion de divers aromatiques : benzène, toluène, éthylbenzène, *n*-propylbenzène, *n*-butylbenzène, *o*-xylène, *m*-xylène, *p*-xylène, le 1,3,5-triméthylbenzène (mésitylène) avec un rapport HC/O₂ de 1, c'est à dire pour une richesse élevée ($\Phi \geq 9$), à la pression de 100 Torr, avec des températures variant de 689 à 833 K. Il a pu comparer la réactivité globale de ces hydrocarbures en reportant le logarithme du temps mis par la réaction d'oxydation pour avancer de 20 à 60% en fonction de $1/T$ (voir fig. 2.2).

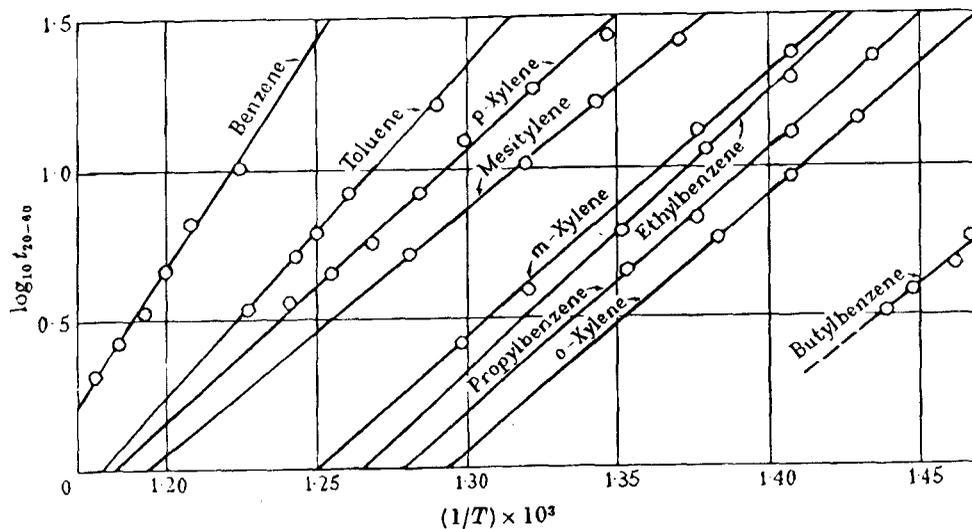


Fig. 2-2 Comparaison de la réactivité des aromatiques à 100 Torr et $\Phi \geq 9$ [2]

Cela revient en fait à déterminer une énergie d'activation globale pour l'oxydation de chaque hydrocarbure. Et il obtient les valeurs suivantes (voir tableau 2-5) :

hydrocarbure	E_A (kcal/g.mol)
benzène	68.0
toluène	49.0
éthylbenzène	41.5
<i>n</i> -propylbenzène	39.0
<i>n</i> -butylbenzène	34.0
<i>o</i> -xylène	38.0
<i>m</i> -xylène	39.0
<i>p</i> -xylène	40.0
1,3,5-triméthylbenzène	36.0

Tableau 2-5 Energies d'activation globale entre 689 à 833 K à 100 Torr [2]

Pour trouver une corrélation entre ces valeurs et la structure des molécules, J.H. Burgoyne a représenté ces énergies d'activation en fonction de la température pour laquelle tous ces hydrocarbures ont la même vitesse de combustion et il obtient le diagramme suivant (voir fig. 2.3):

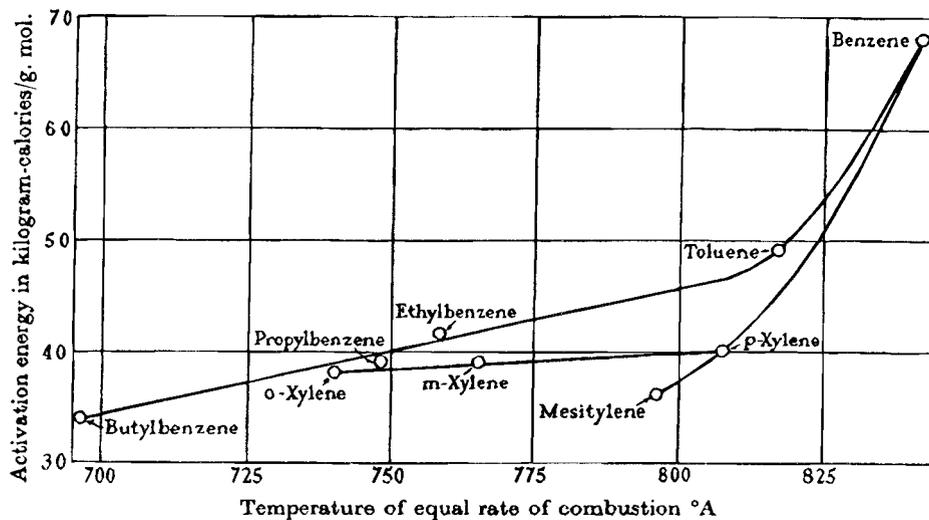


Fig. 2.3 Représentation des différences de réactivité des aromatiques à $P=100$ Torr et $\Phi \geq 9$, $689 < T < 833$ K [22].

De cela, il déduit que l'introduction d'une chaîne linéaire saturée sur le noyau benzénique facilite la combustion et ce plus la chaîne est longue. L'effet de l'ajout de plusieurs chaînes latérales est progressif et dépendant de la disposition

de ces groupements autour du noyau, la configuration symétrique étant la moins réactive.

Lors de cette étude, J.H. Burgoyne a pu observer l'existence d'un coefficient négatif de température pour le *n*-butylbenzène associé à une flamme froide entre 573 et 673 K, pour une pression de 120 Torr.

En 1939, J.H. Burgoyne a mesuré dans ce même système les températures d'auto-inflammation de ces mêmes hydrocarbures, en fonction de la pression [3]. A basse pression ($100 < P < 600$ Torr), les mélanges HC/O₂ sont équimolaires ($\phi \geq 9$), à haute pression ($0 < P < 15$ atm), les hydrocarbures sont mélangés à de l'air avec une richesse Φ de 1,85. La température, elle, varie entre 523 et 923 K. Les figures suivantes contiennent l'essentiel des informations (voir fig. 2.4 à 2.6).

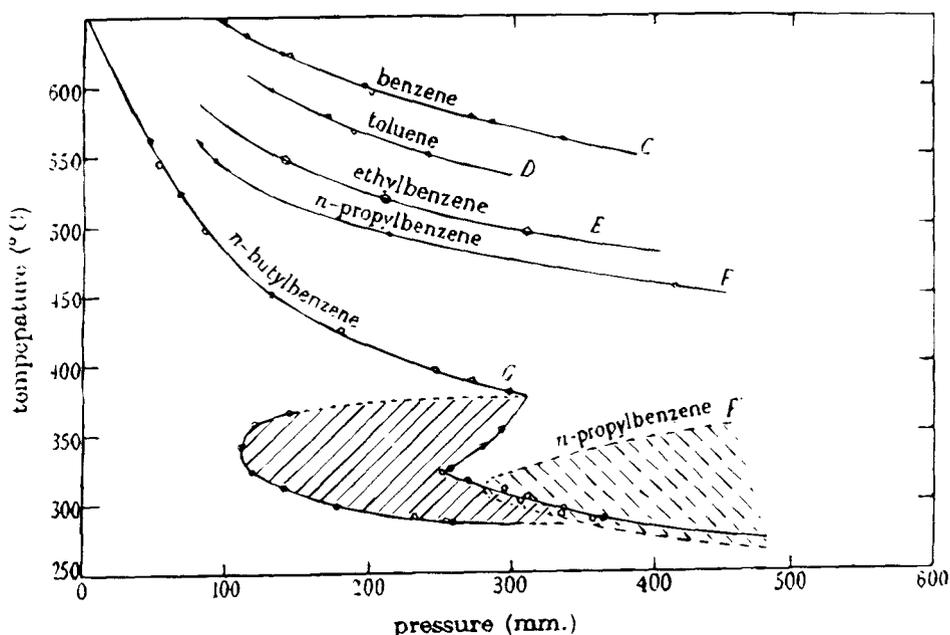


Fig. 2.4 Diagramme (P,T) à basse pression pour le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, le *n*-propylbenzène, le *n*-butylbenzène, $\Phi \geq 9$ [3].

Sur ce diagramme, on retrouve la plus grande réactivité du *n*-butylbenzène avec une zone de flamme froide bien définie mais on observe en plus une zone de flamme froide pour le *n*-propylbenzène.

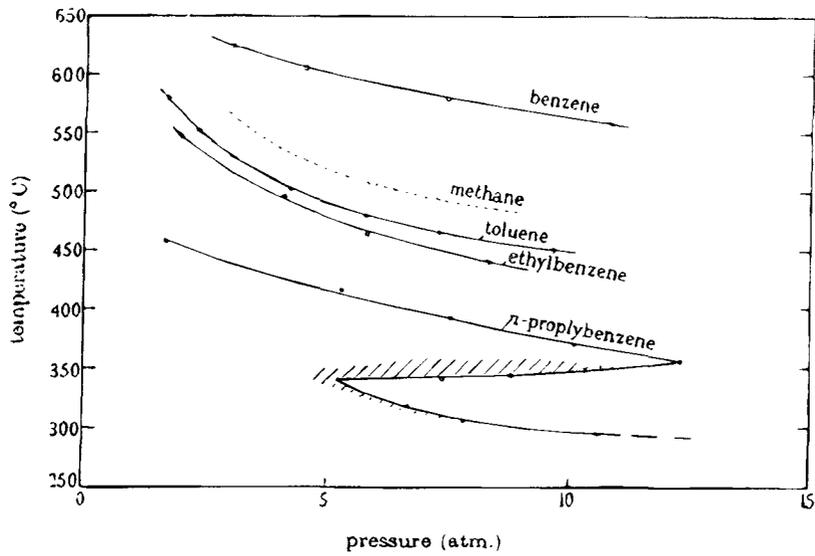


Fig. 2.5 Diagramme (P,T) à haute pression pour le benzène, le méthane, le toluène, l'éthylbenzène, le *n*-propylbenzène, $\Phi=1.85$ [3].

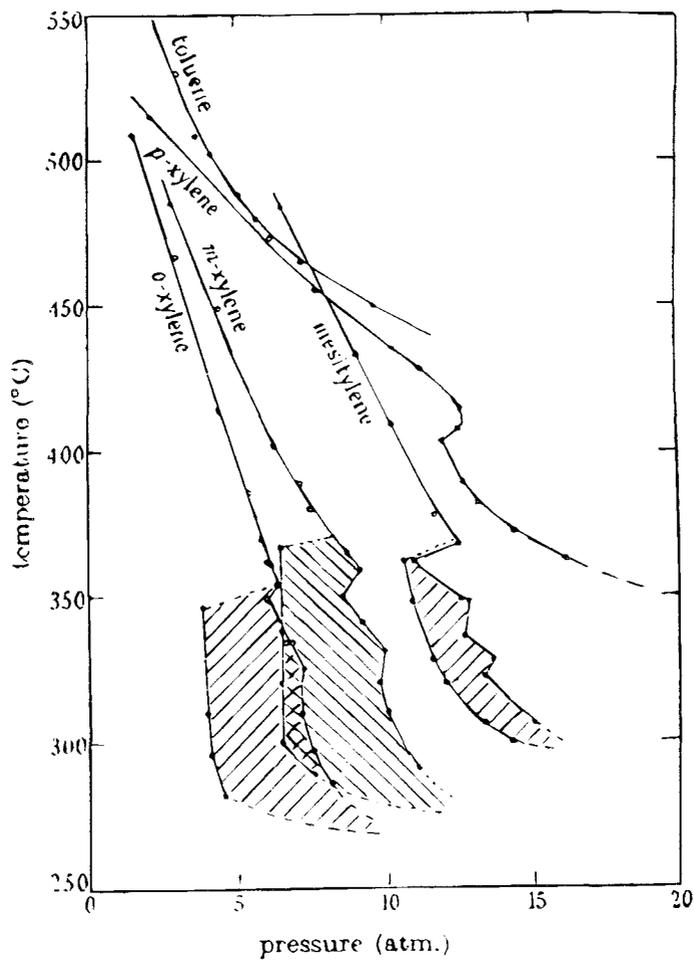


Fig. 2.6 Diagramme (P,T) à haute pression pour le toluène , les xylènes et le mésitylène, $\Phi=1.85$ [3].

A haute pression (fig. 2.5), une faible flamme froide a aussi été observée près des limites inférieures en pression pour l'inflammation du *n*-propylbenzène. Son diagramme ressemble à celui des hydrocarbures aliphatiques avec une limite supérieure et inférieure, un minimum de pression à 340 °C (5 atm).

En suivant la figure (2.6) on peut classer les xylènes par réactivité croissante des isomères *p.*, *m.* et *o.* L'*o.* et le *m*-xylène présentent une zone de flamme froide bien définie, le 1,3,5-triméthylbenzène (mésitylène) aussi, même si elle est plus réduite. Alors que le *p*-xylène ne présente pas de phénomène de flamme froide et possède un seul minimum de pression à une température assez élevée.

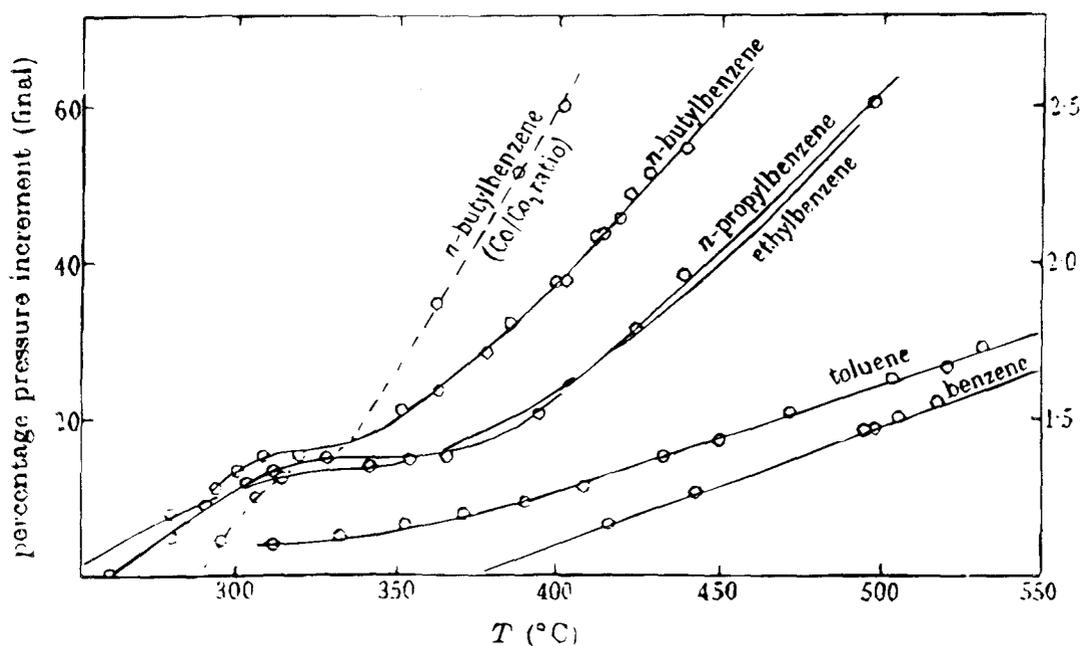


Fig. 2.7 Evolution de l'incrément total de pression en fonction de la température, pression initiale de 100 Torr, mélanges RH/O₂ équimolaires [4]

Dans la partie IV de son étude en 1939 [4], J.H. Burgoyne étudie l'effet de l'allongement de la chaîne sur les aromatiques monosubstitués. En représentant, le ΔP en fonction de T , il observe une inflexion de la courbe pour le toluène à 623 K, un vrai coefficient négatif de température pour l'éthylbenzène à 650 K et un coefficient négatif fort marqué pour le *n*-butylbenzène à 600 K. J.H. Burgoyne a observé des délais de flamme froide pour le *n*-butylbenzène. Sur la

figure 2.7, il semble donc bien que plus la chaîne latérale s'allonge plus le phénomène de coefficient négatif est marqué.

***Les travaux de Norrish et Taylor :**

En 1956, Norrish et Taylor ont observé une flamme froide pour le toluène et l'éthylbenzène dans un réacteur statique entre 573 et 773 K, pour une pression entre 120 et 600 Torr et un rapport HC/O₂ de 4 ($\Phi \geq 36$) [6]. Donc dans un milieu très riche.

***Les travaux de J.A. Barnard :**

J.A. Barnard a étudié entre 1961 et 1968, l'oxydation du toluène, et des xylènes dans un réacteur statique en acier inoxydable ou en pyrex de 300 cm³, entre 730 et 785 K et de 100 à 250 Torr pour un rapport HC/O₂ entre 0.33 et 2.5 ($\Phi \geq 2.9$) [7,11].

J.A. Barnard a suivi les réactions par l'évolution de la pression du système. Il s'est attaché à déterminer les ordres partiels de la réaction par rapport à l'oxygène et à l'hydrocarbure de départ, pour le p-xylène [7] et pour le toluène [8]. Pour ce dernier, il a pu mesurer l'énergie d'activation globale du système entre 723 et 788 K. Il obtient ainsi une valeur proche de celle déterminée par J.H. Burgoyne [2], 48.5 kcal/mol au lieu de 49.

En 1968, J.A. Barnard a présenté une étude dans laquelle il compare le comportement des trois isomères o., m. et p. du xylène [10]. En représentant le logarithme de la vitesse de réaction maximale d'oxydation en fonction de 1/T, pour le m. et le p-xylène, entre 573 et 793 K à 250 Torr, il observe un léger coefficient négatif de température pour ces deux composés (voir fig. 2.8) La vitesse de réaction du m-xylène est un peu plus grande.

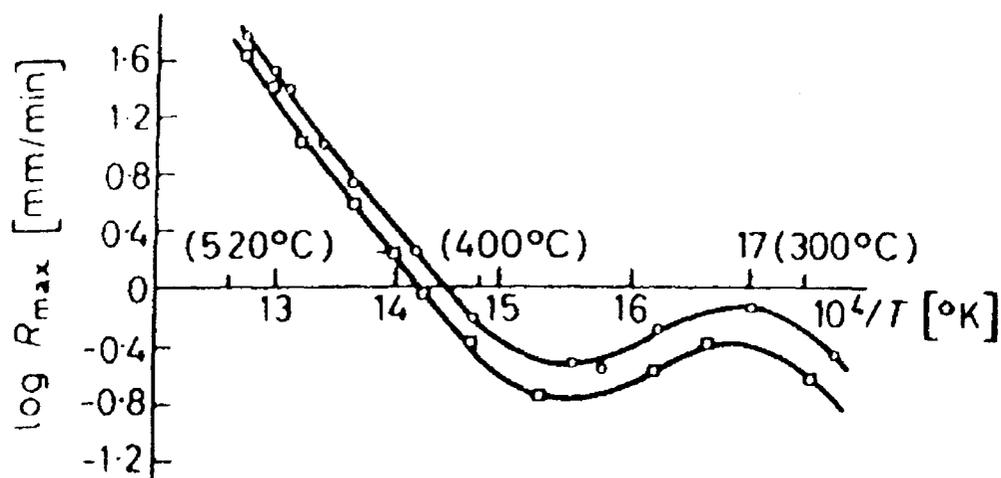


Fig. 2.8 Représentation Arrhénius pour le m. (\square) $\Phi=1.83$ et le p-xylène (\circ) $\Phi=1.37$ à 250 Torr [10].

Au delà de 673 K, l'énergie d'activation globale pour le m. et le p-xylène est de 46 kcal/mol. Dans la deuxième partie de son travail [11], J.A. Barnard a mesuré une énergie d'activation global entre 733 et 785 K de 44 kcal/mol pour l'o-xylène. Ce dernier semble donc plus réactif. De plus, en comparant le comportement des trois isomères dans les mêmes conditions, l'o-xylène réagit beaucoup plus rapidement (voir fig. 2.9)

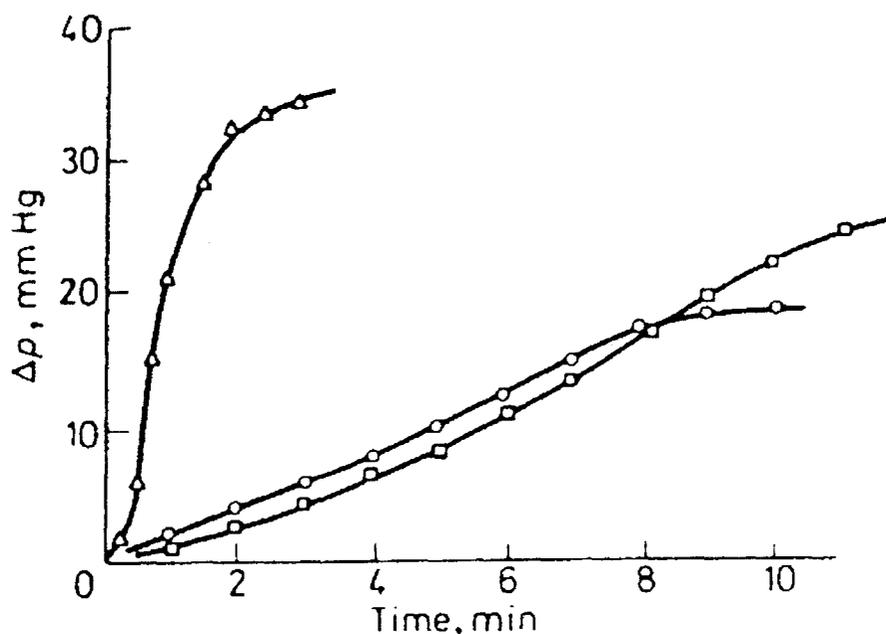


Fig. 2.9 Variation de la pression totale en fonction du temps à 785 K pour l'o. (Δ), le p. (\circ) et le m-xylène (\square), $\Phi=2.7$ [11].

J.A. Barnard observe donc une grande ressemblance entre les isomères m. et p. alors que l'isomère o. réagit beaucoup plus vite. Ces résultats diffèrent de ceux de J.H. Burgoyne qui observait une ressemblance entre les isomères o. et m.. J.A. Barnard attribue cette différence à la difficulté qu'avait J.H. Burgoyne d'obtenir des réactifs purs.

***Les travaux de Wright :**

F.J. Wright a étudié en 1960, la cinétique de l'oxydation des xylènes dans un réacteur statique à pression atmosphérique de 683 à 823 K, pour des mélanges HC/O₂ de 1 à 1/20 ($0.6 < \phi \leq 12$)[12]. En étudiant l'influence de la température, il a mesuré une énergie d'activation de 38, 39 et 40 kcal/mol pour l'o., le m. et le p-xylène respectivement. Il classe alors ces molécules par réactivité décroissante : o-xylène > m-xylène > p-xylène.

2.1.2- Les études en réacteurs à écoulement

***Les travaux de K.C. Salooja :**

K.C Salooja a étudié les caractéristiques d'inflammation de 17 hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène, éthylbenzène, o., m., p-xylène, 1,3,5-triméthylbenzène (mésitylène), *n*- et *iso*-propylbenzènes, 2., 3., 4-isopropyltoluène (o., m. et p-cymènes), *n*-, *s*-, *iso*- et *t*-butylbenzènes et *t*-butyltoluène) dans un réacteur à écoulement, on augmente la température jusqu'à ce que l'on observe une flamme froide ou une inflammation au travers de hublots [14]. La réaction est suivie par l'analyse du CO et du CO₂, et la consommation d'O₂. La richesse des mélanges Φ est de 1, 2 ou 3, la pression est égale à l'atmosphère et la température comprise entre 573 et 973 K. Il a ainsi pu mesurer des délais d'auto-inflammation en fonction de la température (voir fig. 2.10)

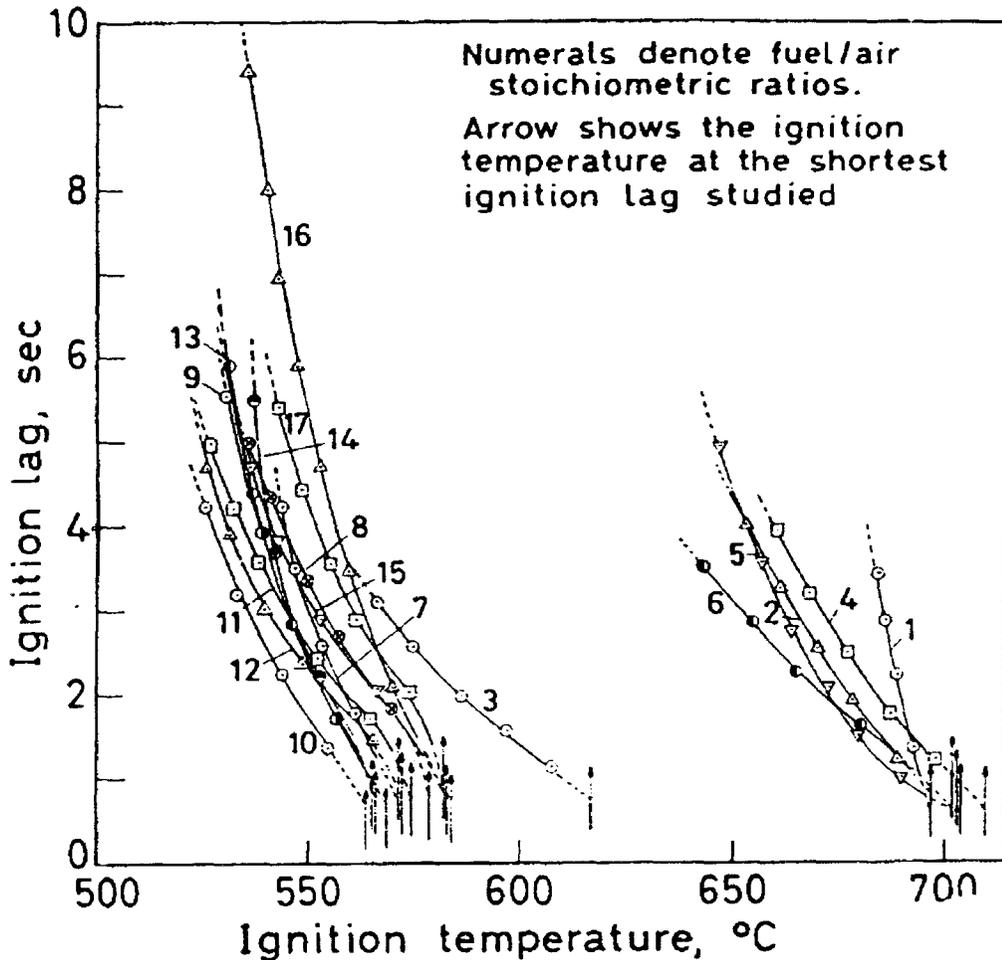


Fig. 2.10 Délais d'inflammation en fonction de la température d'inflammation, $\Phi=2$, 1 : benzène, 2 : toluène, 3 : o-xylène, 4 : m-xylène, 5 : p-xylène, 6 : mésitylène, 7 : éthylbenzène, 8 : *n*-propylbenzène, 9 : *iso*-propylbenzène, 10 : 2-*isopropyl*toluène (*o*-cymène), 11 : 3-*isopropyl*toluène (*m*-cymène), 12 : 4-*isopropyl*toluène (*p*-cymène), 13 : *n*-butylbenzène, 14 : *s*-butylbenzène, 15 : *iso*-butylbenzène, 16 : *t*-butylbenzène, 17 : *t*-butyltoluène [14].

K.C. Salooja divise les hydrocarbures étudiés en deux groupes. Le premier comprend le benzène, le toluène, le m. et p-xylène, le mésitylène. Ce sont les hydrocarbures qui s'enflamment vers 973 K à un temps de résidence de moins de 1s. Les autres, à part l'o-xylène, s'enflamment vers 823 K. L'o-xylène, lui, se trouve entre les deux groupes. K.C. Salooja observe que l'ajout d'un méthyle sur le noyau baisse la température à laquelle l'oxydation commence mais cela augmente la résistance à l'inflammation. Pour le toluène, le m-xylène, le p-xylène et le mésitylène, la température d'inflammation augmente en même temps que la concentration en hydrocarbure. L'allongement de la chaîne pour les mono-substitués facilite toujours l'oxydation. Le passage de l'éthyle au propyle permet

d'observer une oxydation qui commence dans la zone de flamme froide. Dans ce travail il n'a pas été observé de flamme froide pour le toluène et l'éthylbenzène. En ce qui concerne l'effet de la position relative des groupements, les observations sont semblables pour les *isopropyltoluènes* que pour les *xylènes*. Des trois isomères c'est l'*o-xylène* qui est le plus réactif, le *m.* et le *p.* se ressemblant fort. L'isomère *p.* serait le plus réactif en accord avec les énergies de dissociation de la liaison C-H du groupement méthyle qui est, selon M. Szwarc [19], cité par l'auteur, importante dans le cas de l'isomère *m.*. La plus grande réactivité du dérivé *o.* semble due aux plus grandes possibilités de réactions intramoléculaires, réactions impossibles dans les configurations *m.* et *p.*.

***Les travaux de R. Mercogliano :**

R. Mercogliano a étudié l'oxydation du *n*-heptane et d'un mélange *n*-heptane/toluène (20-80%) dans un réacteur agité par jet gazeux à 0,2 et 0,7 MPa à la température de 590 K, à la stoechiométrie [15]. Alors que le *n*-heptane présente, lors du passage du régime de combustion lente à celui de combustion vive, un phénomène de flamme froide, le mélange *n*-heptane/toluène ne présente pas ce phénomène et passe brutalement au régime de combustion vive.

***Les travaux de A. Marchal :**

Dans sa thèse " Etude de la contribution des familles chimiques constitutives des gazoles à la formation des polluants non réglementés " [16], A. Marchal a étudié l'oxydation de quelques aromatiques dans un réacteur auto-agité par jet gazeux à 10 atm, à la stoechiométrie et en milieu dilué (0.1%), pour des temps de séjour de 0.1 à 2 s, une température entre 900 et 1200 K. La température à laquelle 50% de l'hydrocarbure a été consommé, T50%, lui permet de comparer la réactivité de ces aromatiques voir tableaux 2.6 et 2.7.

Hydrocarbure	benzène	toluène	<i>n</i> -propylbenzène
T50% (K)	1020	990	940

Tableau 2.6: Réactivité des hydrocarbures aromatiques en fonction de la longueur de la chaîne alkyle.

Hydrocarbure	benzène	toluène	3-éthyltolène	1,2,4-triméthylbenzène
T50% (K)	1020	990	920	980

Tableau 2.7: Réactivité des hydrocarbures aromatiques en fonction du nombre de substitutions

A. Marchal observe une augmentation de la réactivité de ces aromatiques avec l'allongement de la chaîne latérale, mais pas d'effet clairement identifié dû au nombre de substitutions.

2.1.3- Les études en moteurs

*Les travaux de W.R. Leppard :

W.R. Leppard, en 1990, a utilisé un moteur CFR entraîné, avec des vitesses de rotations de 900 (température maximale du cycle : 943 à 952 K) et 1350 tr/min (température maximale du cycle : 986 à 993 K), une richesse Φ de 0.95 à 1 [17]. Dans son système, la réaction est suivie par la mesure du CO en fonction du taux de compression. Cela permet, dans certains cas, de mettre en évidence un coefficient négatif de température. C'est dans ces conditions qu'ont été testés le toluène, l'éthylbenzène, l'o. et le m-xylène. Tout d'abord, l'auteur observe que le taux de compression nécessaire pour auto-enflammer ces composés est plus élevé que dans le cas des paraffines et oléfines. Ce qui confirme leur qualité d'octane plus élevée. De plus, les concentrations en CO émises sont beaucoup plus faibles que dans les autres cas, ce qui montre une plus faible activité chimique et il n'y a aucun signe de coefficient négatif de température.

2.1.4- Les études en machine à compression rapide

*Les travaux de J.F. Griffiths :

J.F. Griffiths a étudié dans la machine à compression rapide de Leeds, l'oxydation de divers hydrocarbures dont le toluène [18]. La température était comprise entre 600 et 950K pour une richesse de 1, à dilution comme l'air et une pression entre 0.75 et 0.9 MPa ou 0.6-0.75 MPa. Pour ces deux charges comprimées, il obtient les diagrammes du délai d'auto-inflammation en fonction de la température (voir fig. 2.11 et 2.12).

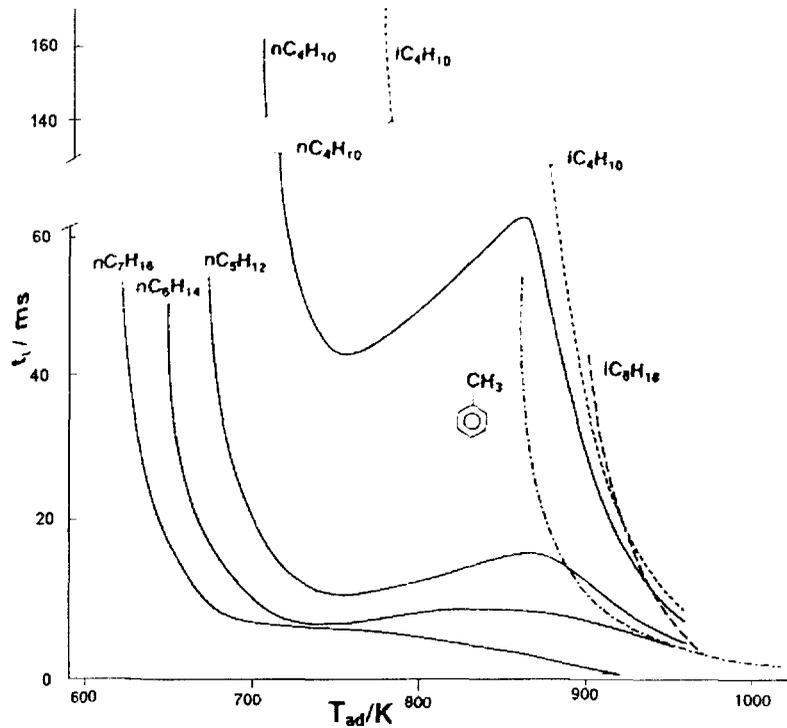


Fig. 2.11 Dépendance du délai d'auto-inflammation envers la température adiabatique. densité de charge comprimée 131.0 mol/m^3 , $\Phi=1$, pour le $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, C_7H_8 , $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ et $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ [18]

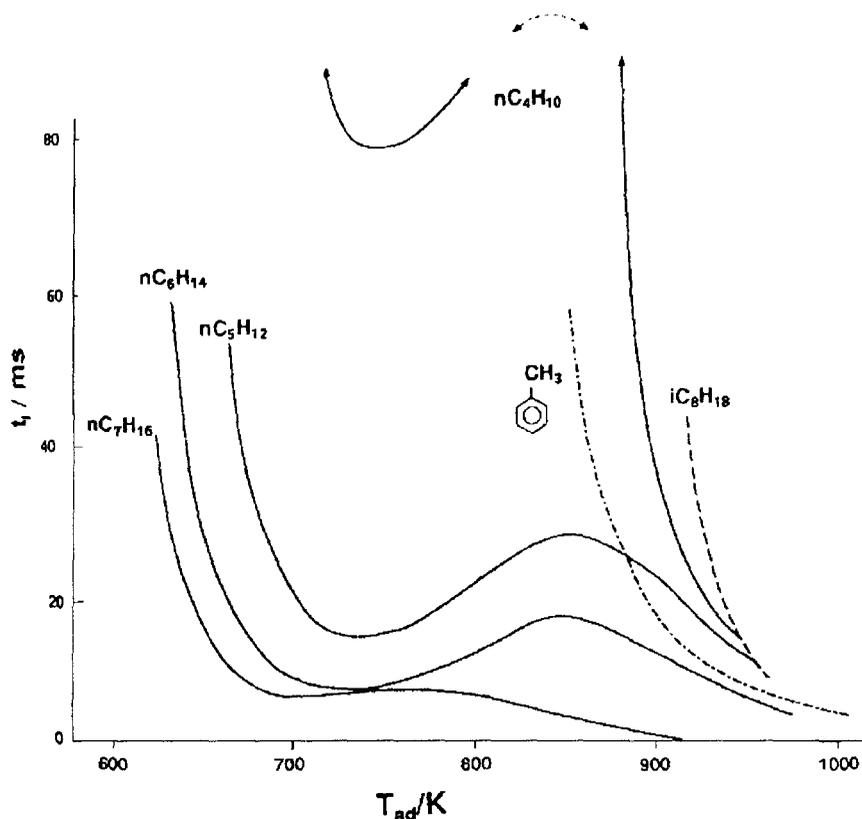


Fig. 2.12 Dépendance du délai d'auto-inflammation envers la température adiabatique, densité de charge comprimée, $102.5.0 \text{ mol/m}^3$, $\Phi=1$, pour le $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, C_7H_8 , $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ et $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ [18]

L'allure de la courbe de délai pour le toluène est très différente de celle des autres hydrocarbures. Il n'y a pas de mesure de délai pour une température inférieure à 850 K. Le délai le plus court est de 2 ms à la température la plus élevée et le plus long délai ne dépasse pas 40 ms. Ce qui est différent des autres qui peuvent avoir des délais de 150 ms à leur température minimale d'inflammation. Il conclut que l'auto-inflammation du toluène est dominée par les dégagements de chaleur.

2.2- Les produits intermédiaires d'oxydation des hydrocarbures aromatiques

2.2.1- les études en réacteurs statiques

*Les travaux de J.H. Burgoyne :

Lors de ses travaux, J.H. Burgoyne a effectué des prélèvements de produits intermédiaires d'oxydation dans son réacteur statique en acier ou en pyrex de 500 cm³.

En 1936 [1], il a étudié l'oxydation lente du benzène à 30, 50 et 75 atm, pour des températures entre 564 et 786 K, avec HC/O₂ entre 20 et 1,9 ($\Phi \geq 15$). Il a caractérisé la réaction en suivant la quantité de phénol présente.

Pour le toluène, il a travaillé à 20 atm entre 489 et 610 K, pour des rapports HC/O₂ entre 30 et 1 ($\phi \geq 9$). Les produits principaux mesurés sont l'acide benzoïque, le benzaldéhyde, l'alcool benzylique et l'hydroxytoluène. L'oxygène présent dans les produits d'oxydation se trouve surtout au niveau de la chaîne latérale. La présence de produits d'oxydation du noyau augmente avec la richesse.

Pour l'éthylbenzène, la pression totale était de 27.5 Atm, une température comprise entre 595 et 710 K, un mélange éthylbenzène/air de 20/7.5. Les principaux produits mesurés dans ces conditions sont le benzaldéhyde, le méthylphénylcarbinol et l'acétophénone. Ces produits résultent à nouveau de l'oxydation de la chaîne latérale et plus particulièrement du carbone en α .

En 1939 [3], J.H. Burgoyne lors de son étude sur la combustion des aromatiques monocycliques, a effectué des prélèvements lors de l'oxydation du toluène, des xylènes et du mésitylène.

Pour le toluène la température était de 613, 673 et 713 K, la pression de 8, 25 et 50 atm, le rapport HC/O₂ de 0.22, 20 et 28.5 ($\Phi \geq 2$). Suivant la température les produits sont, soit des aldéhydes, des alcools ou des phénols.

Pour l'o-xylène, une seule richesse a été étudiée, $HC/O_2 = 0.24$ ($\Phi \geq 1.3$), la pression était de 4.6 atm et la température 613 et 673 K. Pour le m-xylène, et le p-xylène, les conditions sont identiques mais aux pressions de 6.5 et 9 atm. Pour le mésitylène, la pression varie entre 9.2 et 14 atm, le rapport HC/O_2 est de 0.192 ($\Phi \geq 2.3$). Les produits d'oxydation de ces quatre derniers hydrocarbures dérivent plus d'une oxydation de la chaîne latérale que dans le cas du toluène, surtout pour l'o-xylène.

En 1940 [5], J.H. Burgoyne a effectué des prélèvements pour le benzène et ses dérivés mono-alkylés, toluène, éthylbenzène et *n*-propylbenzène à basse pression. Les températures des expériences varient entre 550 et 760 K, la pression initiale entre 300 et 650 Torr et le rapport HC/O_2 entre 0.5 et 1 ($\Phi \geq 3.7$). Pour le toluène, les principaux produits intermédiaires sont l'alcool benzylique, le benzaldéhyde et 2,4-dihydroxytoluène. Pour l'éthylbenzène et le *n*-propylbenzène ce sont des aldéhydes, des alcools et des cétones, les molécules n'ont pas été identifiées individuellement.

*** Les travaux de Norrish et Taylor :**

Norrish et Taylor ont effectué des prélèvements de produits intermédiaires d'oxydation pour l'éthylbenzène [6], dans leur réacteur statique à une pression inférieure à 600 Torr entre 573 et 773 K. Ils ont trouvé de l'acétophénone, du benzaldéhyde, de l'acide benzoïque et du phénol.

*** Les travaux de Kröger et Bigorajski :**

Kröger et Bigorajski ont étudié l'oxydation de l'éthylbenzène dans un réacteur statique entre 573 et 773 K, à une pression inférieure à l'atmosphère [20]. Les principaux produits qu'ils ont identifiés sont le benzaldéhyde, le styrène et l'acétophénone.

*** Les travaux de J.A. Barnard :**

En 1961 [7], pour son étude sur l'oxydation du p-xylène, J.A. Barnard a effectué des prélèvements dans son réacteur à 733 et 785 K, avec un rapport

HC/O₂ de 2.5 ($\Phi \geq 13.7$) et une pression de 100 et 250 Torr. Les principaux produits intermédiaires sont le toluène, le benzène et le méthanol.

En 1965 [9], J.A. Barnard s'est intéressé au toluène et la deuxième partie de son étude est consacrée aux analyses. Deux richesses différentes ont été étudiées, HC/O₂ = 1 et 2 ($\phi \geq 9$), pour une pression totale de 200 Torr à 759 K. Les principaux intermédiaires de réaction sont le benzène, le benzaldéhyde et l'acide benzoïque.

En 1968 [10-11], Il reprend son étude sur les xylènes et effectue des prélèvements pour le m-xylène et l'o-xylène. Dans les deux cas la température est de 785 K. Les rapports HC/O₂ sont respectivement de 0.33 et 0.49 ($\Phi=1.8$ et 2.7), les pressions 200 et 100 Torr. Pour le m-xylène, les principaux intermédiaires sont le toluène, le benzène et le m-tolualdéhyde. Pour l'o., ce sont l'o-xylène oxyde, l'o-tolualdéhyde et le benzaldéhyde. Les produits obtenus pour l'o. sont très différents de ceux des deux autres isomères qui se ressemblent. L'o-xylène aurait une possibilité de réactivité supplémentaire aux deux autres isomères par abstraction intramoléculaire d'hydrogène.

*** Les travaux de R.R. Baldwin :**

R.R. Baldwin, en 1986 [32] a étudié l'oxydation du toluène et du benzène ajoutés en faible quantité (0.05 et 0.5 %) dans un système H₂/O₂ à 500 Torr et 773 K dans un réacteur passivé à l'acide borique. La richesse Φ varie de 0.2 à 2.5. Dans un premier temps, il suit la consommation de l'hydrocarbure et de H₂ pour déterminer les vitesses de réactions de H*, OH* et HO₂* avec l'hydrocarbure. Puis il a suivi l'évolution des principaux produits intermédiaires d'oxydation en fonction de la consommation de l'hydrocarbure. Pour le toluène, les principaux intermédiaires sont le benzaldéhyde, le benzène et le méthane en plus du CO.

2.2.2- Les études en réacteurs à écoulement

* Les travaux de F.J. Wright :

F.J. Wright a étudié l'oxydation de l'o-xylène dans un réacteur à écoulement cette fois [13], à pression atmosphérique et à 923 K, avec un ratio HC/O₂ de 0.25 ($\Phi \geq 1.4$) tout d'abord pour différents temps de séjour. Par la suite, il a été maintenu à 1 s ou 0.5 s pour des rapports HC/O₂ compris entre 1 et 1/6 ($\Phi \geq 0.9$). Les produits sont quantifiés en moles de produits par moles d'o-xylène introduites. Les principaux produits sont le méthylvinylbenzène, le benzène, le toluène et l'o-tolualdéhyde.

* Les travaux de J. Loftus et C .N. Satterfield :

Ces auteurs ont étudié l'oxydation de l'o-xylène à 1% molaire dans l'air, dans un réacteur à écoulement entre 728 et 798 K, à pression atmosphérique et un temps de séjour de 6 à 7 s [21]. Diverses techniques analytiques ont été utilisées, la chromatographie en phase gazeuse, la spectroscopie infra-rouge et la résonance magnétique nucléaire. Les produits sont dosés en g de C/12.5 moles d'o-xylène consommés. Les principaux produits sont l'o-xylène oxyde, l'o-tolualdéhyde et le 2,2'-diméthylidibenzyle.

* Les travaux de K. Brezinsky :

K. Brezinsky a étudié dans le réacteur à écoulement turbulent de Princeton l'oxydation à haute température ($T > 1000$ K) et à pression atmosphérique d'hydrocarbures aromatiques, benzène, toluène, éthylbenzène, *n*-butylbenzène, o., m. et p-xylène, en vue de construire un modèle numérique d'oxydation de ces hydrocarbures [22-29].

En 1982 [22], il a commencé par étudier l'oxydation du benzène, du toluène et de l'éthylbenzène. La température reste aux environ de 1200 K, la richesse Φ varie entre 0.39 et 1.5. Il obtient ainsi des profils pour les espèces

mesurées en fonction de la distance par rapport à l'injecteur. Les produits sont identifiés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et dosés par un chromatographe classique. Pour le toluène à $\Phi = 1.48$, les produits intermédiaires principaux sont le benzène, l'acétylène et le méthane. Pour l'éthylbenzène $\Phi = 0.79$, les principaux produits sont le styrène, le benzène et l'éthylène. En 1986 [23], d'autres résultats sur l'éthylbenzène sont reportés à 1060 K pour trois richesses différentes, 0.64, 0.95, et 1.3, conjointement à des résultats sur l'oxydation du styrène. Dans ces diverses conditions les produits majoritaires sont identiques aux espèces précédemment citées.

Afin d'avoir une série complète de molécules de type *n*-alkylbenzènes, K. Brezinsky a ajouté au toluène et à l'éthylbenzène, le *n*-butylbenzène [24]. Il présente des profils pour une richesse Φ de 0.98 et 1069 K. Les intermédiaires principaux sont l'éthylène, l'éthylbenzène et le styrène.

Puis il s'est intéressé aux xylènes. En 1990 [25], il commence par l'oxyène à 1155 K, et trois richesses différentes, 0.69, 1.1, 1.7. Les principaux intermédiaires ($\Phi = 1.1$) sont le toluène, le benzène et l'*o*-tolualdéhyde. Pour le *p*- et le *m*-xylène en 1991 [26], à la même température et des richesses de 0.89 et 1.0 respectivement, les produits sont assez similaires avec en plus le *p*-phtaldialdéhyde pour le *p*-xylène et le 1,2-dimethyltolyléthane pour le *m*-xylène. D'autres richesses comprises entre 0.5 et 1.7 ont été étudiées entre 1093 et 1199 K.

Les autres articles de K. Brezinsky [27-29], sont relatifs à la construction de modèles numériques d'oxydation des hydrocarbures aromatiques à haute température pour reproduire ces résultats.

* Les travaux de R. Mercogliano :

Lors de son étude sur l'influence de l'addition de toluène sur le comportement à basse température de l'heptane [15], R. Mercogliano a effectué des analyses des espèces intermédiaires par chromatographie en phase gazeuse. A 0.7 MPa et 590 K ($\Phi = 1$), les intermédiaires principaux sont le benzaldéhyde, le benzène et le formaldéhyde.

*** Les travaux de A. Marchal :**

Dans sa thèse [16], A. Marchal a mesuré des profils d'espèces intermédiaires entre 900 et 1200 K, pour plusieurs aromatiques, le benzène, le toluène, le *n*-propylbenzène, l'*iso*-propylbenzène, le 3-éthyltoluène, et le 1,2,4-triméthylbenzène. Les profils ont été réalisés à une pression de 10 atm, un temps de séjour de 0.5 s, une richesse de 1 (0.5, 1 et 1.5 pour le toluène) et une dilution de 0.1%. Pour le toluène, les intermédiaires principaux sont le benzène, le benzaldéhyde, le formaldéhyde et le phénol ; pour le *n*-propylbenzène, le propénylbenzène, le toluène et le benzaldéhyde ; pour le 3-éthyltoluène, le styrène, le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes ; pour le 1,2,4-triméthylbenzène enfin, les xylènes, le toluène et le styrène.

2.2.3- Les études en moteurs monocylindriques

*** Les travaux de E.W. Kaiser :**

E.W. Kaiser a étudié le comportement de 7 hydrocarbures purs et un mélange dans un moteur CFR modifié [30]. Les hydrocarbures totaux émis ont été dosés par un FID et la distribution des produits par chromatographie en phase gazeuse. Parmi les hydrocarbures testés se trouve le toluène. Le mélange était constitué de 7.3% molaire de *n*-pentane, 6.4% de *n*-hexane, 5.7% de *n*-heptane, 36.2% de toluène et 44.4% d'*iso*-octane. Deux régimes différents ont été choisis, l'un avec un mélange légèrement pauvre $\Phi=0.9$ et une vitesse de 1500 tr/min et l'autre légèrement riche $\Phi=1.15$ et une vitesse de 2500 tr/min. Le toluène est l'hydrocarbure qui émet le plus d'imbrûlés (80 %), par rapport à des hydrocarbures aliphatiques. Les principaux produits émis sont le benzène, le benzaldéhyde et l'acétylène. Les oléfines sont peu présentes parmi les émissions. Pour le mélange, les espèces mesurées à l'échappement correspondent à celles des deux principaux composants, l'*iso*-octane et le toluène.

Dans la deuxième partie de son étude [31], E.W. Kaiser a utilisé le même système dans les mêmes conditions mais il a étudié plusieurs mélanges dont un constitué d'aromatiques (69.5% en carbones de m. et p-xylène, 10.8% d'o-xylène et 19.6% d'éthylbenzène) et une essence d'indice d'octane 91 contenant en carbone 69% de saturés, 30% d'aromatiques et moins d'1% d'oléfines. Il a à nouveau mesuré les hydrocarbures totaux émis et la distribution des produits. Le mélange d'aromatiques est celui qui émet le plus d'imbrûlés (80%). Les produits principaux sont le toluène, le benzène, le styrène et l'acétylène. Pour l'essence, la distribution des produits est conforme à celle que l'on attend d'après la somme des émissions des composants individuels. Il semble que la présence d'aromatiques alkylés enrichit les gaz d'échappement en benzène.

*** Les travaux de W.R. Leppard :**

Dans son moteur CFR entraîné [17] (voir au 2.1.3), W.R. Leppard a mesuré des concentrations de produits intermédiaires stables pour des mélanges aromatiques 10% / butane 90%, au taux de compression maximal et ce pour le toluène, l'éthylbenzène, l'o-xylène et le m-xylène. Le butane a été ajouté de manière à obtenir des concentrations en produits plus importantes. La température était donc comprise entre 943 et 993 K et la richesse proche de 1. Pour le toluène, il a analysé du benzaldéhyde et du benzène ; pour l'éthylbenzène, du styrène, du benzaldéhyde et du benzène ; pour l'o-xylène de l'o-tolualdéhyde et du toluène ; enfin pour le m-xylène, le m-tolualdéhyde et le toluène.

Conclusion

Les hydrocarbures aromatiques monocycliques ont été étudiés dès les années 40 en réacteur statique puis à écoulement, parfois en moteur monocylindrique et très peu en machine à compression rapide. La réactivité des diverses molécules a été comparée. Il semble que l'allongement de la chaîne latérale facilite l'oxydation. Des flammes froides ont parfois été observées pour le *n*-butylbenzene [2,3,4,14], pour le *n*-propylbenzene [3,14], l'*o*. et le *m*-xylène [3], le toluène et l'éthylbenzene [6] suivant les conditions expérimentales ainsi que des coefficients négatifs de température pour le *n*-butylbenzene [4,2], le propylbenzene [4], l'éthylbenzene [4], le *m*. et *p*-xylène [10] et le toluène [4]. Il est possible de classer les xylènes par réactivité croissante $p < m < o$. [12], la position relative des méthyles latéraux ayant son importance. Lors de certaines études, des analyses d'intermédiaires d'oxydation ont été effectuées (voir tableaux 2.5 à 2.10). Pour le toluène, les principaux intermédiaires sont en général le benzaldéhyde et le benzène ; pour l'éthylbenzène, le benzaldéhyde, le styrène, le benzène et l'acétophénone ; pour le *n*-propylbenzène, le benzaldéhyde, le toluène et le propénylbenzène ; pour le *n*-butylbenzène, l'éthylbenzène, le styrène et l'éthylène ; pour les xylènes, le tolualdéhyde, le toluène et le benzène.

D'une manière générale, ces travaux sont assez anciens, et ont souvent été menés à basse pression et en milieu riche (voir tableau 2.4). Il y a eu une première période d'étude dans les années 40 puis une deuxième entre 1960 et 1968. Les travaux plus récents, à partir des années 90, ont été menés à haute température (voir fig. 2.1) ou dans des moteurs monocylindriques qui ne permettent pas d'étude cinétique détaillée. Afin de disposer de données plus récentes, une nouvelle étude est nécessaire dans des conditions expérimentales bien définies, ce qui permettrait de comprendre les mécanismes chimiques d'oxydation de ces composés. Ceux-ci entrant dans la composition des essences, la zone d'étude se

doit d'être proche des conditions rencontrées dans les moteurs à allumage commandé. Les domaines de températures, pressions et richesses atteints par une machine à compression rapide satisfont bien ces exigences avec dans notre cas une température intermédiaire (entre 650 et 900 K), des pressions au point mort haut jusque 23 bar, et une richesse fixée à 1. Des prélèvements d'espèces intermédiaires d'oxydation permettent d'établir des schémas réactionnels d'oxydation pour les composés étudiés. Toutes ces conditions nous permettent d'apporter des données nouvelles et dans des domaines différents de ceux étudiés auparavant.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. D.M. Newitt, J.H. Burgoyne, PRSA, (1936), vol 153, p. 448, " The oxidation of aromatic hydrocarbons at high pressure "
2. J .H. Burgoyne, PRSA, (1937), vol. 161, p. 48 " The combustion of aromatic and alicyclic hydrocarbons, I- The slow combustion of benzene, toluene, ethylbenzene, n-propylbenzene, n-butylbenzene, o-xylene, m-xylene, p-xylene and mesitylene "
3. J.H. Burgoyne, T.L. Tang and D.M. Newitt, PRSA, (1939), vol. 174, p. 379 " The combustion of aromatic and alicyclic hydrocarbons, III- Ignition and cool flame characteristics "
4. J.H. Burgoyne, PRSA, (1939), vol. 174, p. 394 " The combustion of aromatic and alicyclic hydrocarbons, IV- The kinetics of the slow combustion of benzene and its mono-alkyl derivatives at low temperature "
5. J.H. Burgoyne, PRSA, (1940), vol. 175, p. 539, " The combustion of aromatic and alicyclic hydrocarbons, V- The products of combustion of benzene and its mono-alkyl derivatives "
6. R.G.W. Norrish and G.W. Taylor, PRS, (1956), vol 238, p. 143
7. J.A. Barnard et P. Hawtin, Comb. and Flame, (1961), vol. 5 p.249, " The gaseous oxidation of p.xylene "
8. J.A. Barnard et V.J. Ibberson, Comb. and Flame, (1965), vol. 9 p. 81, " The gaseous oxidation of toluene, I- The general features of the reaction "
9. J.A. Barnard et V.J. Ibberson, Comb. and Flame, (1965), vol. 9 p. 149, " The gaseous oxidation of toluene, II- Analytical results "
10. J.A. Barnard et B.M. Sankey, Comb. and Flame, (1968), 12 (4), p. 345, " The slow combustion of the isomeric xylenes, I- Meta and p-xylene "
11. J.A. Barnard et B.M. Sankey, Comb. and Flame, (1968), 12 (4), p. 353, " The slow combustion of the isomeric xylenes, II-orho-xylene "

12. F.J. Wright, J. Phys. Chem., (1960), 64, p. 1944, " Gas phase oxidation of the xylenes, General Kinetics "
13. F.J. Wright, J. Phys. Chem., (1962), 66, p. 2023, " Gas phase oxidation of o-xylene "
14. K.C. Salooja, Comb. and Flame, (1965), vol.9 p. 121, " Studies of combustion processes leading to ignition of aromatic hydrocarbons "
15. R. Mercogliano, A. Ciajolo, A. D'Anna, A. Setola, Joint Meeting of the french, italian and swedish sections of the Combustion Institute, (1992), " Effect of toluene addition on the low temperature combustion behaviour of n-heptane in a jet-stirred reactor operated under pressure "
16. A. Marchal, " Etude de la contribution des familles chimiques constitutives des gazoles à la formation des polluants non réglementés ", thèse, Orléans, (1997).
17. W.R. Leppard, SAE (1990), 902137 " The chemical origin of fuel octane sensitivity "
18. J.F. Griffiths, P.A. Halford-Maw et D.J. Rose, Comb. and Flame, (1983), 95 p. 291, " Fundamuntal features of hydrocarbon autoignition in a rapid compression machine "
19. M. Swarc, Chem. Rev., (1950), 47, p.75
20. C. Kröger et G. Bigorajski, Erdöl und Kohle, (1962), vol. 15, 7, p. 109
21. J. Loftus et C.N. Satterfield, J. Phys. Chem., (1965), vol. 69, p.909, " Mechanism of homogeneous gas-phase partial oxidation of o-xylene "
22. C. Venkat, K. Brezinsky et I. Glassman, 19th International Symposium on Combustion, (The combustion institute), (1982), p. 143, " High temperature oxidation of aromatic hydrocarbons "
23. T.A. Litzinger, K. Brezinsky et I. Glassman, Comb. and Flame, (1986), vol. 63, p. 251, " The oxidation of éthylbenzène near 1060 K "
24. K. Brezinsky, G.T. Linteris, T.A. Litzinger et I. Glassman, 21st International Symposium on Combustion, (The Combustion Institute), (1986), p. 833, " High temperature oxidation of n-alkylbenzenes "

25. J.L. Emdee, K. Brezinsky et I. Glassman, 23rd International Symposium on Combustion, (The Combustion Institute), (1990), pp. 77-84, " Oxidation of o-xylene "
26. J.L. Emdee, K. Brezinsky et I. Glassman, J. Phys. Chem. ,(1991), 95, p. 1626 " High temperature oxidation mechanisms of m.et p-xylene "
27. K. Brezinsky, T.A. Litzinger et I. Glassman, Int. J. of Chem.Kinetics, (1984), 16, p. 1053 " The high temperature oxidation of the methyl side chain of toluene "
28. K. Brezinsky, Prog. Energy Comb. Sci., (1986), vol. 12, p. 1, " The high temperature oxidation of aromatic hydrocarbons "
29. J.L. Emdee, K. Brezinsky et I. Glassman, The journal of physical chemistry, (1992), 96, n°5, p. 2151, " A kinetic model for the oxidation of toluene near 1200 K "
30. E.W. Kaiser, W.O. Siegl, Y.I. Henig, R.W. Anderson et F.H. Trinker, Env. Sci and Technol., (1991), 25, n°12, p. 2005 " Effect of fuel structure on emissions from spark-ignited engine "
31. E.W. Kaiser, W.O. Siegl, Y.I. Henig, D.F. Cotton et R.W. Anderson , Env. Sci and Technol., (1992), 26, n°8, p. 1581, " Effect of fuel structure on emissions from spark-ignited engine . 2. Naphtene and aromatic fuels "
32. R.R. Baldwin, M. Scott et R.W. Walker, 21th Int. Symp. on Comb., (The Combustion Institute), (1986), p. 991, " Addition of benzene and toluene to slowly reacting mixtures of hydrogen and oxygen at 773 K "

CHAPITRE 3 - METHODE EXPERIMENTALE

62

La machine à compression rapide de Lille	62
3.1- Différentes techniques expérimentales en chimie de la combustion	62
3.2- Les machines à compression rapide : historique et diverses conceptions	63
3.3- La machine à compression rapide de Lille	67
3.3.1- La chambre de combustion	70
3.3.2- Préparation des mélanges	71
3.3.3- Le taux de compression	73
3.3.4- L'amortisseur hydraulique	73
3.3.5- Le système d'échantillonnage	74
3.4- La caractérisation du milieu comprimé	77
3.4.1- La pression	78
3.4.2- La température	79
3.4.2.1- Calcul de la température adiabatique	80
3.4.2.3- La température moyenne	83
3.4.3- La charge, la dilution et la richesse	83
3.4.3.1- La charge	83
3.4.3.2- La dilution	84
3.4.3.3 La richesse	84
3.5- Validation du modèle de cœur adiabatique et du calcul de la température de cœur	84
3.5.1- Les mesures de température dans la chambre	85
3.5.1.1- Mesures par diffusion Rayleigh en milieu non réactif	85
3.5.1.2- Les mesures par micro-thermocouples	87
Conclusion	90
3.5.2- Etude des écoulements turbulents dans la chambre de combustion	90
3.5.2.1- Simulation numérique des écoulements turbulents non réactifs dans la chambre de combustion	91
3.5.2.2- Simulation des écoulements turbulents dans d'autres machines à compression rapide	92
3.6- Réactivité pendant la phase de compression	92
3.7- Le système analytique	93
3.7.1- Identification des espèces	94
	60

3.7.2- Quantification des espèces 95

3.7.3- Limites du système 98

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	100
-----------------------------	-----

CHAPITRE 3 - METHODE EXPERIMENTALE

La machine à compression rapide de Lille

3.1- Différentes techniques expérimentales en chimie de la combustion

Les études en chimie de la combustion des hydrocarbures se situent en général entre 500 et 2000 K, et entre quelques dizaines de Torr et quelques dizaines de bars pour la pression. Le domaine de température peut être divisé en trois selon les phénomènes observés. Les températures inférieures à 600 K peuvent donner lieu, suivant les conditions de pression, à des flammes froides et des délais importants d'auto-inflammation. Celles comprises entre 600 et 900 K comprennent souvent une zone de coefficient négatif de température, celles supérieures à 1000 K constituent le domaine des flammes normales. Les phénoménologies de l'auto-inflammation et de la combustion sont le reflet des réactions chimiques qui les produisent. A chaque domaine de température correspondent des voies réactionnelles principales différentes. Pour les pressions, celles supérieures à l'atmosphère sont des hautes pressions et celles en dessous sont considérées comme basses. Différents dispositifs expérimentaux (voir tableau 3.1) existent pour les études cinétiques dans ces domaines. Les mesures cinétiques sont plus faciles à interpréter en milieu homogène. C'est pour cette raison que l'on cherche soit à éviter la turbulence, soit, au contraire, à homogénéiser l'ensemble par une très forte turbulence. Pour les basses températures et les températures moyennes sont utilisés des réacteurs fermés statiques [2,20], des réacteurs ouverts agités ou auto-agités [4,41], des réacteurs à écoulement laminaire ou fortement turbulent [5],

exceptionnellement des brûleurs [23,1], parfois des moteurs monocylindriques [22], et les machines à compression rapide [9,11,30]. Pour les hautes températures ($T > 1000$ K), on utilise les tubes à chocs [3,33,42], les réacteurs à écoulement [8], les brûleurs [7] et des moteurs entraînés monocylindriques à des pressions pouvant aller jusque 50 bars [6, 21]. Ces derniers ayant pour inconvénient d'être complexes pour ce qui est de l'interprétation des phénomènes non isochores.

	Système	$500 < T < 900$ K	$T > 1000$ K
$P < P_{atm}$	fermé ouvert	réacteurs statiques [2] brûleurs [23]	brûleurs [7]
$P \geq P_{atm}$	fermé ouvert	réacteurs statiques[20] MCR [9,11,30] moteurs monocylindriques [22] réacteurs à écoulement [5] réacteurs autoagités [4,41] brûleur [1]	moteurs monocylindriques [6, 21] tubes à chocs [3,33,42] réacteurs à écoulement turbulent [8] (JSFR, CSTR)

Tableau 3.1 Différentes techniques expérimentales utilisées en chimie de la combustion.

3.2- Les machines à compression rapide : historique et diverses conceptions

L'objectif principal d'une machine à compression rapide est de porter très rapidement, de manière quasi-adiabatique un mélange gazeux à étudier dans les conditions de pression et de température recherchées. La durée de la compression doit être faible vis à vis de la durée des réactions à étudier, surtout la période où la pression et la température augmentent le plus.

On a commencé à utiliser les machines à simple compression dès le début du XX^e siècle pour déterminer des températures minimales d'inflammation. La première génération (1906 [10]) avait comme force motrice la chute d'une masse sur un piston ajusté dans un cylindre. Par la suite il s'est avéré plus pratique d'utiliser de l'air comprimé pour obtenir une vitesse de compression plus élevée. Les efforts se sont aussi portés sur l'arrêt du piston en fin de compression pour éviter tout

phénomène de rebond. Différentes machines existent aujourd'hui de par le monde. On peut distinguer celles qui ont un ou deux pistons, celles qui sont en ligne ou à angle droit. Les machines de Leeds [11] (voir fig. 3.2) et du MIT [18] (voir fig. 3.3) ont été construites sur le modèle de la machine de la Shell, construite en 1968 par Affleck [17] (voir fig. 3.1). Cette machine comprime les gaz dans une chambre centrale à l'aide de deux pistons opposés en ligne. Ce qui permet de diviser par deux le temps de compression. Le système de freinage est une chambre hydraulique qui sert aussi de système de déclenchement. La machine de Leeds a été développée (1980) avec les mêmes solutions technologiques mais avec un seul piston. La machine du MIT est elle aussi basée sur le même principe et ne comporte qu'un piston. Par ailleurs, ses utilisateurs ont développé une nouvelle tête de piston avec des volumes morts pour limiter la création d'un vortex lors de la compression des gaz [18]. Deux machines japonaises en ligne ont un système de déclenchement qui repose sur la perforation d'un diaphragme en aluminium et un système de freinage basé sur l'absorption du choc par la plasticité de matériaux (ex : disques de plomb) [14,16]. La machine de Toyota se nomme RCEM (Rapid Compression and Expansion Machine) [13,35]. Elle peut effectuer entre 0.5 et 5 cycles de compression /détente à la suite. Une bougie permet d'enflammer le mélange. La machine de Poitiers est une machine à angle droit [12] (voir fig. 3.4). C'est à dire que le piston moteur et le piston compresseur ne sont pas sur le même axe mais à 90°. Ils sont reliés par une came de pente 25° et de levée 50mm. Cela permet de déconnecter le freinage des deux pistons et d'immobiliser le piston compresseur en fin de course sans problème de rebond. Cette machine a évolué vers une machine de compression détente dans laquelle le mélange est enflammé par une bougie. Une nouvelle machine est actuellement mise au point à Orléans. Elle reprend le principe des deux pistons opposés, du freinage par chambre hydraulique [19]. Son objectif est d'auto-enflammer des gouttelettes au centre de la chambre, là où il ne devrait pas y avoir de turbulence à cause du mouvement simultané et opposé des deux pistons.

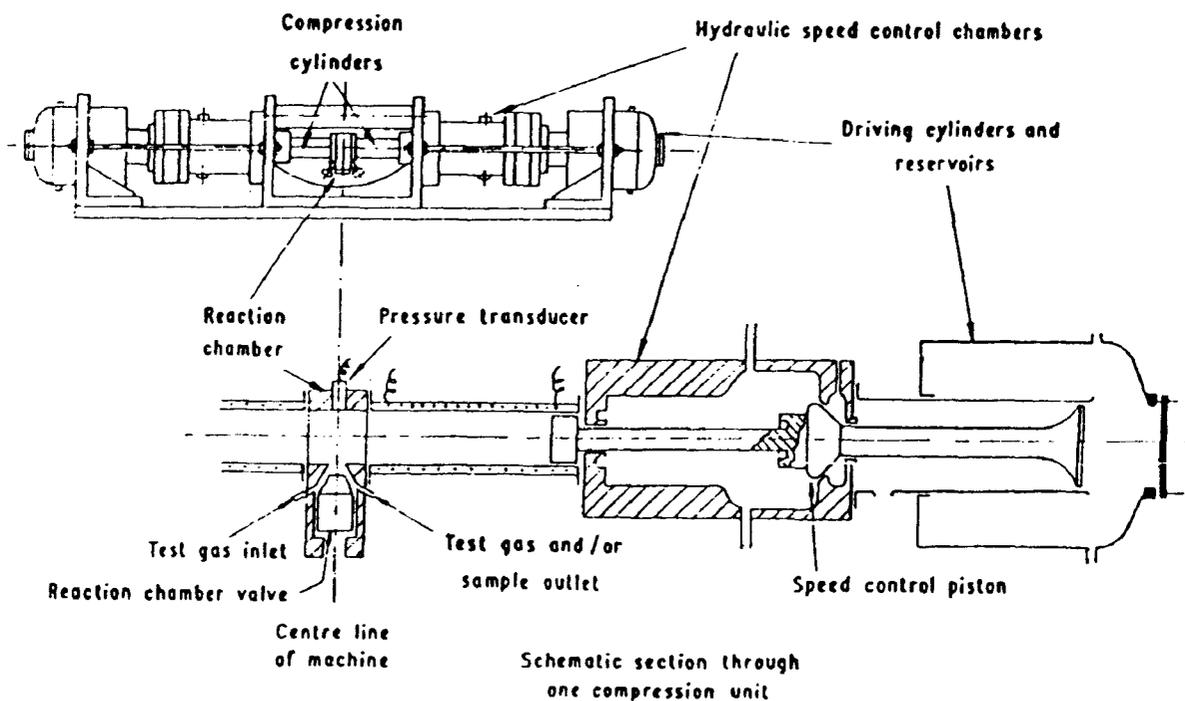


Fig. 3.1 Machine construite par Affleck [17] en 1968

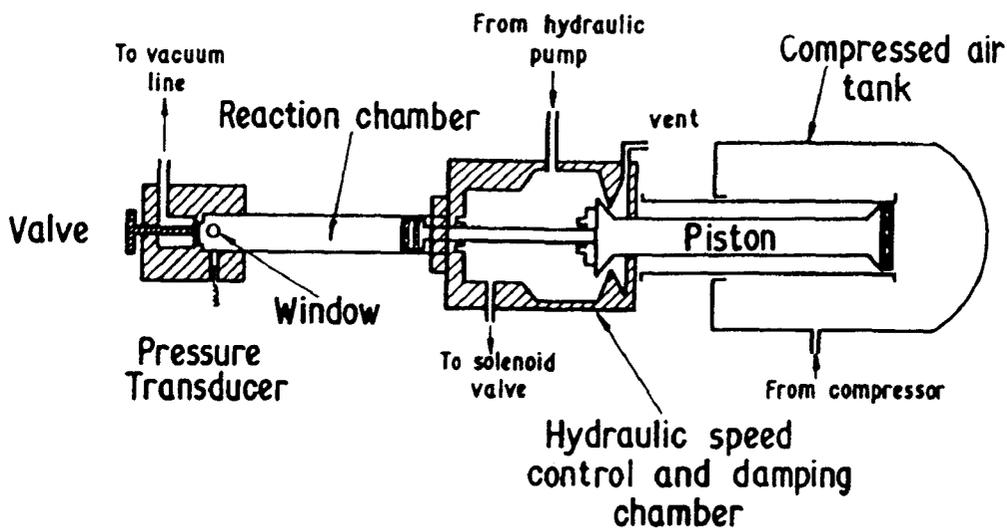


Fig. 3.2 Machine à compression rapide de Leeds, 1980 [11]

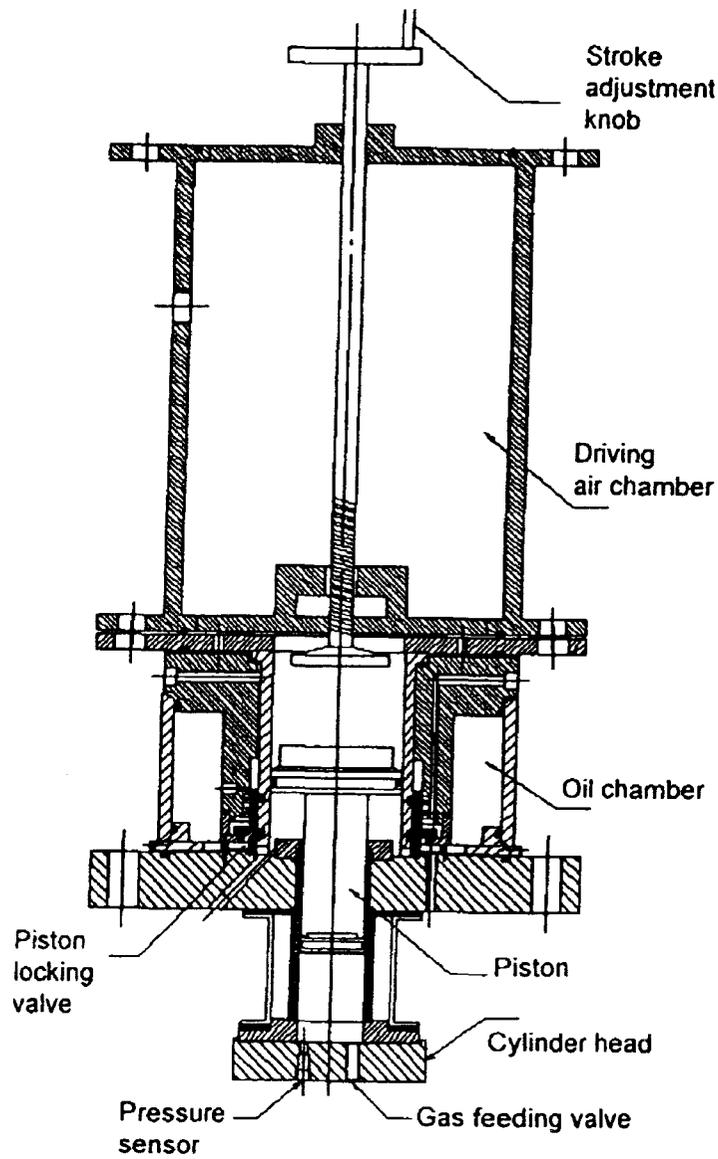


Fig. 3.3 Machine à compression rapide du M.I.T. (1998), [30]

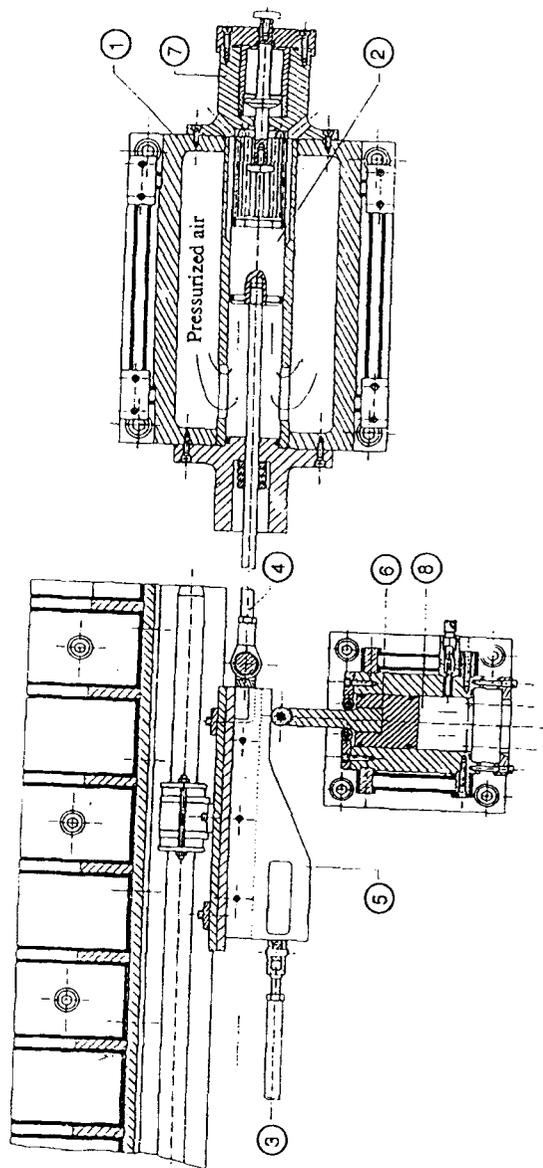


Fig. 3.4 Machine à compression rapide de Poitiers, 1989 [12]

3.3- La machine à compression rapide de Lille

La machine à compression rapide de Lille a été développée de 1987 à 1992 dans le but d'étudier l'oxydation d'hydrocarbures entre 600-900 K et 3 à 25

bar. Ces conditions sont relativement proches de celles que l'on rencontre dans les moteurs. Cette machine a été conçue et réalisée à Lille selon les mêmes principes que celle de Poitiers mais avec un facteur d'extrapolation de 4. De plus, la chambre de combustion a été équipée de dispositifs de diagnostic afin de suivre l'évolution des phénomènes avant et pendant l'auto-inflammation. Une description complète se trouve dans la thèse de M. Ribaucour [34] et seuls les éléments principaux seront décrits ici.

La machine permet de comprimer rapidement, entre 20 et 100 ms, les réactifs pré-mélangés.

Les principaux éléments de la machine sont le canon à air, le chariot-came, le cylindre de compression et la chambre de combustion (voir fig. 3.5). Le canon à air est constitué de deux cylindres. L'un extérieur constitue le réservoir d'air comprimé (35 l environ et 10 bar maximum), l'autre intérieur de diamètre 125 mm sert de guide au piston moteur. Un amortisseur hydraulique a été spécialement conçu pour arrêter le piston moteur en fin de course. Le chariot-came se déplace entre deux glissières grâce à 4 galets et assure la liaison à angle droit entre le piston moteur et le piston compresseur. Le piston compresseur se déplace dans le cylindre de compression (course de 200 mm) et comprime ainsi les gaz dans la chambre de combustion.

L'ensemble est disposé à angle droit, ce qui désolidarise le mouvement des deux pistons. L'air comprimé introduit dans le cylindre moteur tend à entraîner le chariot-came. Celui-ci est retenu par un doigt solidaire d'un vérin pneumatique double effet. Le départ de la compression est donné par l'abaissement du doigt. Le déplacement du chariot provoque la translation du piston de compression. Celui-ci comprime les gaz préalablement introduits dans la chambre de combustion en 20 à 100 ms suivant la pression de l'air comprimé dans le canon à air et la pression initiale dans la chambre de combustion. L'arrêt du piston moteur est réalisé par l'amortisseur hydraulique sur quelques centimètres. Le freinage du piston de compression est réalisé par la courbure de la partie rainurée de la came. Le découplage du freinage des deux pistons permet d'éviter le phénomène de rebond et donne en fin de compression une chambre de combustion à géométrie constante.

Le déclenchement et l'acquisition des données sont réalisés par l'intermédiaire d'un micro-ordinateur (IBM XT 286). Le départ de la compression donné par le lancement de la procédure d'acquisition. Les données sont enregistrées avec un pas de $40 \mu\text{s}$. Un logiciel écrit en langage C permet de visualiser et traiter les données : la pression, l'effet lumineux et le déplacement. Ce dernier est déterminé grâce à un optocoupleur (HOA 20001-001 Honeywell) constitué d'une diode émettrice infrarouge et d'un récepteur solidaires du piston. Ce capteur se déplace devant une barrière optique fixe en forme de peigne (trous de 1.02 mm de diamètre espacés de 2.54 mm), ce qui lui fait engendrer un signal carré et permet de déterminer l'instant de départ du piston et sa vitesse. Le nombre total d'acquisitions pendant une expérience est de 32000, ce qui fait un enregistrement total sur 1.28 s .

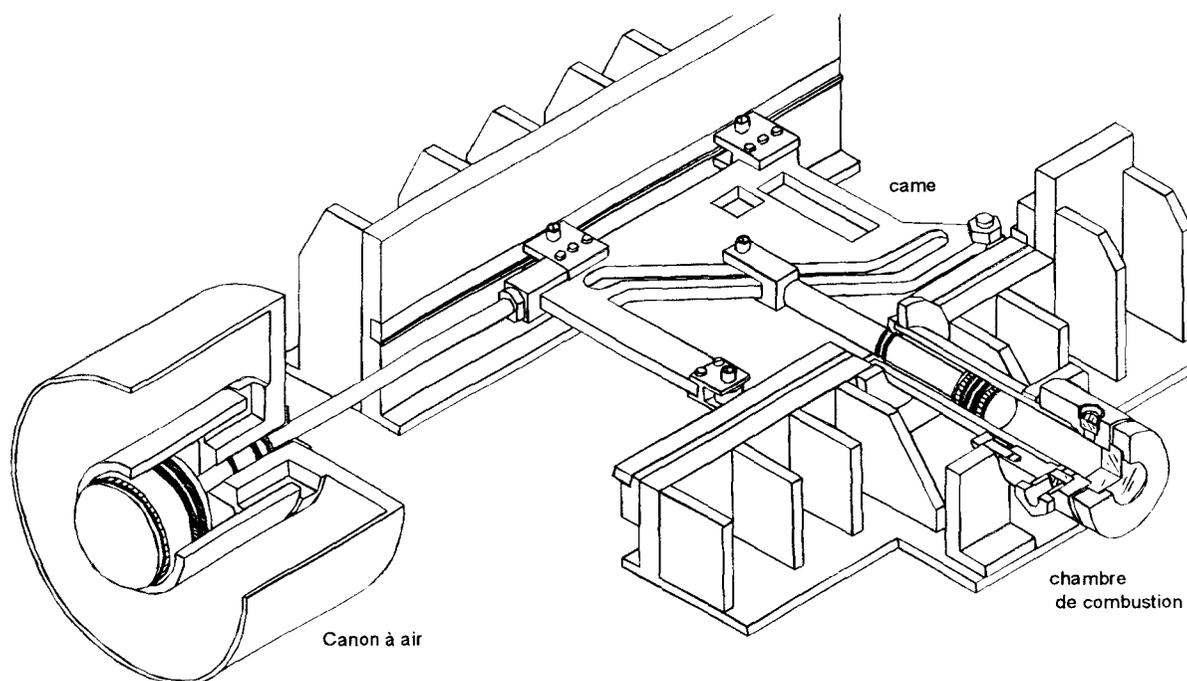


Fig. 3.5 La machine à compression rapide de Lille

3.3.1- La chambre de combustion

La chambre est en acier inoxydable, et a un volume d'environ 38 cm³ (diamètre 50 mm, hauteur 19.3 mm) (voir fig. 3.6). Elle est équipée d'un capteur piézo-électrique de pression KISTLER 601 A, connecté à un amplificateur de charge qui transforme la charge engendrée par le capteur en une tension proportionnelle. Il permet de travailler à des échelles différentes 500 mbar/V, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 50 bar /V. La tension en sortie de l'amplificateur varie de 0 à 10 V. Elle est divisée par 5 par un potentiomètre de manière à avoir un maximum de 2V en pleine échelle. Ce signal analogique est ensuite converti en signal numérique par le convertisseur du micro-ordinateur. Ce qui donne :

$$P = P_0 + (U_{lue(mV)} - offset) * 5 * 10^{-3} * ech \quad 3-1$$

ech : est l'échelle choisie pour l'amplificateur

offset est l'offset du convertisseur

$U_{lue(mV)}$ est la tension indiquée par le micro-ordinateur

Un hublot latéral est muni d'une fenêtre de quartz par lequel on peut effectuer un diagnostic laser ou un hublot en pyrex pour adapter un photomultiplicateur (RCA 1P21) équipé d'un filtre bleu centré sur 4000 Å qui permet d'enregistrer d'éventuels effets lumineux produits par la réaction.

La chambre et le cylindre de compression sont chauffés par trois colliers chauffants mica blindés à 85°C. Leur alimentation est asservie par un régulateur dont la mesure de température est faite sur la surface externe du cylindre compresseur. Un thermocouple chromel-alumel mesure dans la chambre la température d'introduction des gaz.

Une vanne pneumatique ou manuelle, suivant la pression en fin de compression, permet l'introduction du mélange gazeux ou la mise sous vide de la chambre. Cette vanne est reliée à un système de préparation des mélanges gazeux.

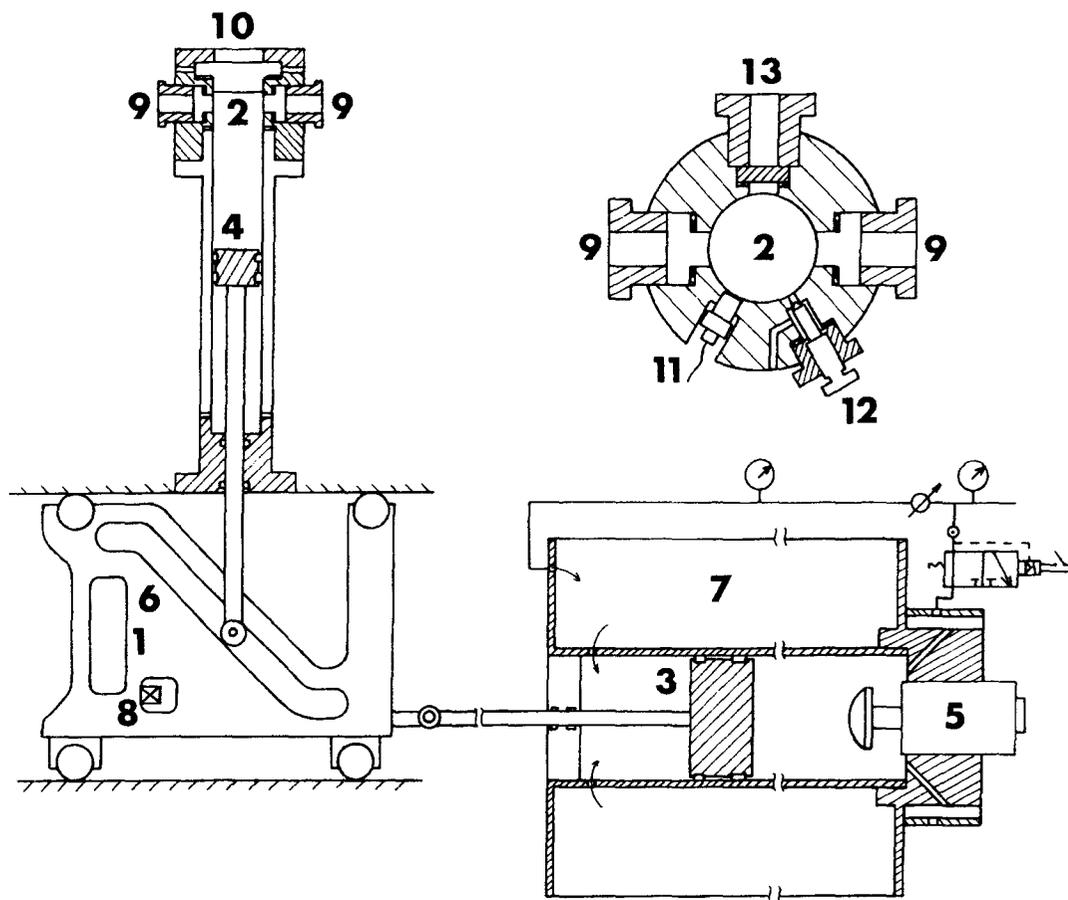


Fig. 3.6 Vue en coupe de la chambre de combustion et de l'ensemble de la machine, 1 : came, 2 : chambre de combustion, 3 : piston moteur, 4 : piston compresseur, 5 : amortisseur, 6 : rainure de la came, 7 : canon à air, 8 : doigt pneumatique, 9 : hublots latéraux, 10 : hublot central, 11 : capteur piézo-électrique, 12 : vanne d'introduction des gaz, 13 : orifice pour échantillonnage.

3.3.2- Préparation des mélanges

Les gaz à introduire dans la chambre de combustion sont pré-mélangés suivant la méthode des pressions partielles dans un banc de dilution. En raison de la faible tension de vapeur des hydrocarbures étudiés, les mélanges doivent être préparés dans un banc de dilution placé dans une enceinte thermostatée. Pour cela une nouvelle installation a été construite. Elle est thermostatée entre 50 et 90°C (voir fig. 3.7). Les gaz extérieurs sont pré-chauffés

en passant dans un serpentin en cuivre à l'intérieur de l'enceinte avant d'être mélangés.

Cette enceinte est chauffée par une résistance à ailettes de 1000 W dont l'alimentation est contrôlée par un régulateur à PID auto-adaptatif (temps de cycle chaud de 4s), la température est mesurée par une sonde Pt 100. Un thermocouple K relié à un autre lecteur permet de vérifier le température atteinte dans l'enceinte. Un ventilateur homogénéise la température à l'intérieur de l'enceinte.

La pression dans le banc est mesurée par deux jauges capacitives de 100 et 1000 Torr, MKS Baratron type 628 A, dont la membrane est chauffée à 100°C pour éviter les problèmes de condensation. La partie supérieure des jauges se trouve à l'extérieur de l'enceinte pour prévenir une surchauffe des composants électroniques. Le banc de dilution est équipé de robinets en téflon (Young) à carottes longues pouvant être manipulées de l'extérieur.

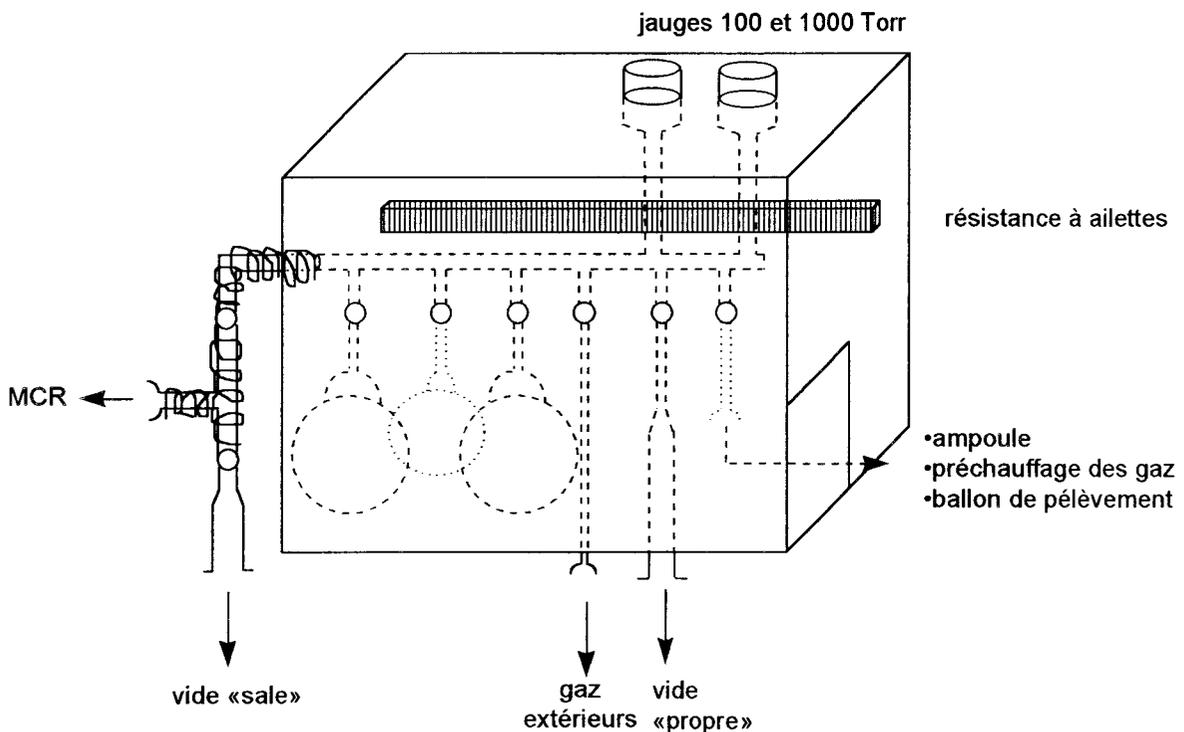


Fig. 3.7 Schéma du nouveau banc de dilution

3.3.3- Le taux de compression

Le taux de compression de la machine est de 9,4 en moyenne. Il peut varier de ± 0.2 lors des opérations de maintenance de la machine suivant le serrage des joints d'étanchéité et le montage des liaisons tiges/came (ce qui fait varier la course du piston compresseur). Il est mesuré par détente de gaz dans la machine au point mort haut puis détente entre le point mort haut et le point mort bas et mesure des pressions respectives.

$$\rho = \frac{\frac{P_0}{P_2} - 1}{\frac{P_0}{P_1} - 1} \quad 3-2$$

P_0 : pression dans le banc de dilution avant détente dans la machine

P_1 : pression dans le volume constitué de la machine au point mort haut plus le banc de dilution

P_2 : pression dans le volume constitué de la machine au point mort bas plus le banc de dilution

Le temps de compression peut varier de 20 à 100 ms en changeant la pression d'air comprimé dans le cylindre moteur. Le temps utilisé est de 50 ou 60 ms pour éviter une trop forte turbulence dans la chambre d'étude et donc limiter les pertes thermiques par convection.

3.3.4- L'amortisseur hydraulique

Le principe des amortisseurs précédents était basé sur la compression d'un élastomère silicone. Ceux-ci étaient trop rigides, ce qui engendrait lors du choc du piston moteur/amortisseur des vibrations qui se transmettent dans la structure de la machine. Ces vibrations perturbaient le capteur de pression et

engendraient des oscillations sur le signal de pression. Une nouvelle solution a donc été étudiée.

La conception d'un nouvel amortisseur a été basée sur les plans de l'amortisseur utilisé à Poitiers [12]. Le piston de l'amortisseur coulisse dans une chambre hydraulique dont le diamètre diminue de plus en plus, réduisant ainsi le jeu radial et augmentant la pression du fluide ce qui freine le piston (voir fig. 3.8). Il existe trois cônes d'amortissement de tailles différentes suivant les vitesses de compression utilisées. Dans un premier temps, l'énergie cinétique du piston est absorbée par la compression d'une rondelle d'élastomère (1) puis par les mouvements désordonnés du fluide (2). Un ressort de rappel (3) comprimé lors de l'amortissement ramène le piston de l'amortisseur en position initiale après le retour de la machine au point mort bas. L'amortisseur est vissé à l'arrière du canon à air de manière à ce qu'il n'entre en action que lorsque le piston compresseur est arrivé au point mort haut. Il a été dimensionné pour amortir une masse de 13,8 kg ayant au maximum une vitesse de 15 m/s, soit une énergie de 1550 kJ sur une course de 0,05 m (voir plan en annexe 3).

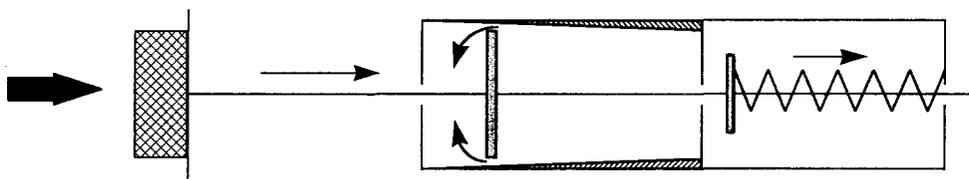


Schéma de principe de l'amortisseur hydraulique

Le choc est absorbé par l'élasticité du caoutchouc, par la diffusion de l'huile et ses mouvements désordonnés

Fig. 3.8 Schéma de principe de l'amortisseur hydraulique

3.3.5- Le système d'échantillonnage

Pour suivre l'évolution des espèces chimiques pendant le délai d'auto-inflammation, un système de prélèvement s'adapte sur la machine. Il s'inspire de systèmes décrits dans la littérature [24,15,36]. Ce système d'échantillonnage

permet de stopper rapidement les réactions en cours dans la chambre de combustion et ce par une détente quasi-adiabatique des gaz dans une chambre d'échantillonnage. La détente est provoquée par la rupture d'une membrane en aluminium située sur l'orifice supérieur de la chambre de combustion. Les gaz sont détendus dans une enceinte métallique en acier inoxydable sous vide, connectée au système de perçage. Elle a un volume de 1530 cm^3 , ce qui fait un rapport volumique de détente de 40. La pression chute de 50% en moins de 1.2 ms (voir fig. 3.9) ce qui implique une détente adiabatique et une grande vitesse de refroidissement, et l'arrêt des réactions en cours. L'enceinte métallique peut alors être isolée du reste du système par une vanne. L'instant du prélèvement est mesuré avec précision sur le profil de pression.

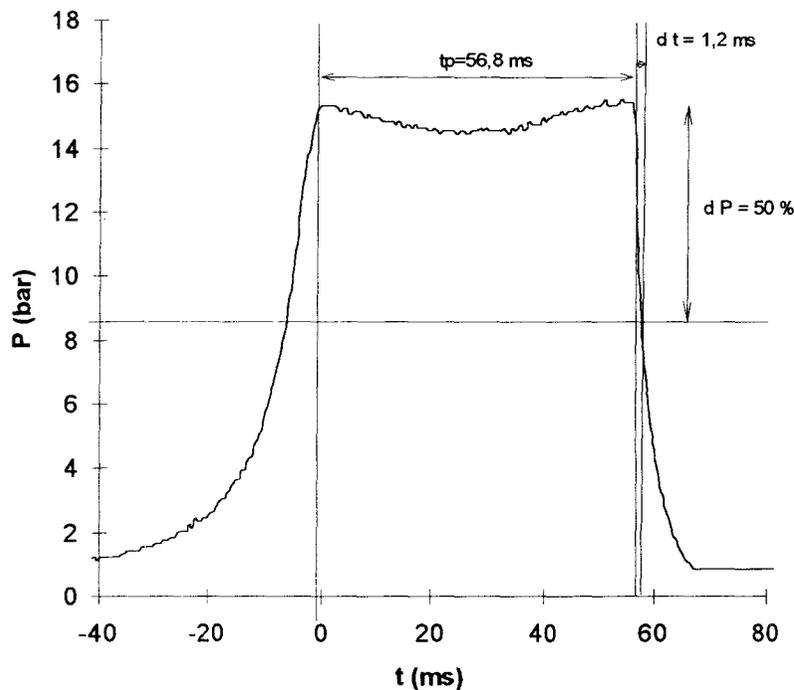


Fig. 3.9 Profil typique de pression lors d'un prélèvement

La membrane est constituée de plusieurs feuilles d'aluminium de $18 \mu\text{m}$ d'épaisseur, le nombre de feuilles variant avec la pression atteinte au point mort haut (P_1).

exemple : si $P_1 = 6 \text{ bar}$ 1x(6 feuilles)

si $P_1 = 15 \text{ bar}$ 2x(10 feuilles)

Cette membrane est coincée entre un joint torique et une rondelle métallique pour assurer l'étanchéité de la chambre de combustion et de manière à ce que la membrane soit bien tendue.

Le système de perçage est constitué d'un pointeau métallique mu par un ressort comprimé et maintenu quelques millimètres au-dessus de la membrane par un électro-aimant (voir fig. 3.10). Lorsque l'alimentation de l'électro-aimant est coupée, le pointeau, actionné par la détente du ressort, perce la membrane. L'étanchéité le long du pointeau est assurée par des joints à lèvres et le serrage de joints toriques. La coupure de l'alimentation est commandée par un système de retardement (double monostable 74LS22) calé sur le déclenchement de l'acquisition.

Dans la chambre d'échantillonnage, la pression n'excède pas 300 Torr et la température peut être portée à 90°C par des cordons chauffants pour éviter la condensation des produits lourds. L'ensemble est isolé par de la laine de verre.

Dans le cas d'hydrocarbures légers (de C4 jusqu'au toluène), les échantillons sont reconcentrés en les comprimant lentement par un vérin pneumatique dans un cylindre chauffé, avant d'être injectés en chromatographie en phase gazeuse. L'échantillon est directement prélevé dans la chambre d'échantillonnage avec une seringue à gaz chauffée jusque 90°C par un cordon chauffant, en cas de risque de condensations lors de la recompression.

Entre chaque expérience avec échantillonnage, on remplit la chambre de combustion avec de l'azote pur à une pression supérieure à l'atmosphère, pour éviter toute entrée d'oxygène, notamment lors du remplacement de la membrane. Cela permet d'obtenir une meilleure reproductibilité des délais.

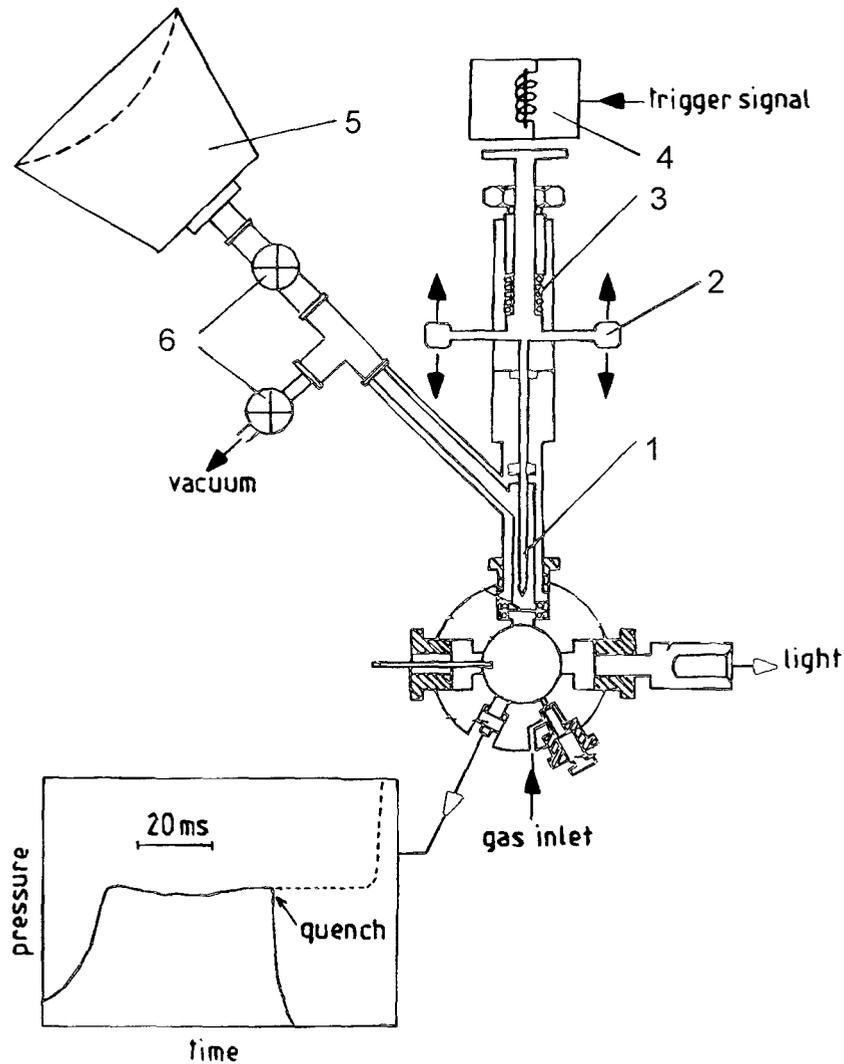


Fig. 3.10 Système de prélèvement, 1 : pointeau métallique, 2 : poignées, 3 : ressort, 4 : électro-aimant, 5 : chambre d'échantillonnage, 6 : vannes.

3.4- La caractérisation du milieu comprimé

Le piston compresseur immobilisé au point mort haut fixe le volume dans lequel les réactions vont se développer. Pour bien caractériser ce milieu réactionnel, il est indispensable d'en connaître la pression, la température et la charge.

3.4.1- La pression

La pression est enregistrée directement pendant toute la durée des expériences par le capteur piézo-électrique (fig. 3.11). Lors d'une expérience en milieu réactif, nous pouvons relever l'instant du point mort haut, les différents sauts de pression, les oscillations de pression, le délai d'auto-inflammation.

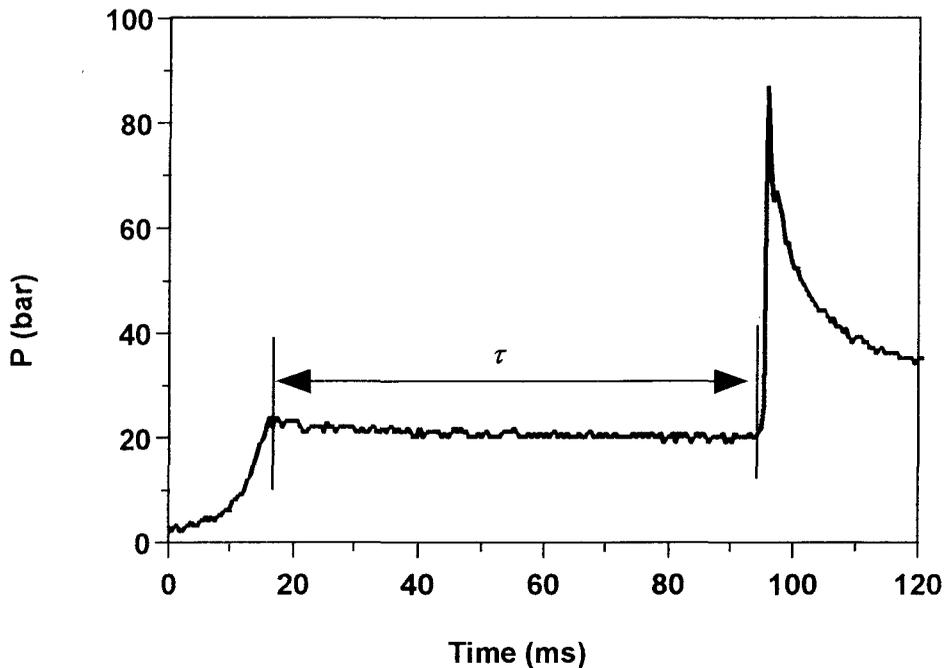


Fig. 3.11 Exemple d'enregistrement total de pression, τ est le délai d'auto-inflammation

Pour effectuer des expériences en milieu non réactif, on remplace dans un mélange hydrocarbure/air, l'oxygène par de l'azote. L'oxygène et l'azote ayant la même capacité calorifique, cela ne modifie pas la capacité calorifique du mélange. On observe alors l'influence des pertes thermiques sur le profil de pression. Celle-ci atteint un maximum au point mort haut puis diminue en raison des pertes thermiques aux parois (voir fig. 3.12). Ces pertes sont plus importantes immédiatement après le point mort haut en raison des mouvements convectifs des gaz induits par la grande vitesse du piston (3-4 m/s). Ils cesseront 2 à 3 ms plus tard.

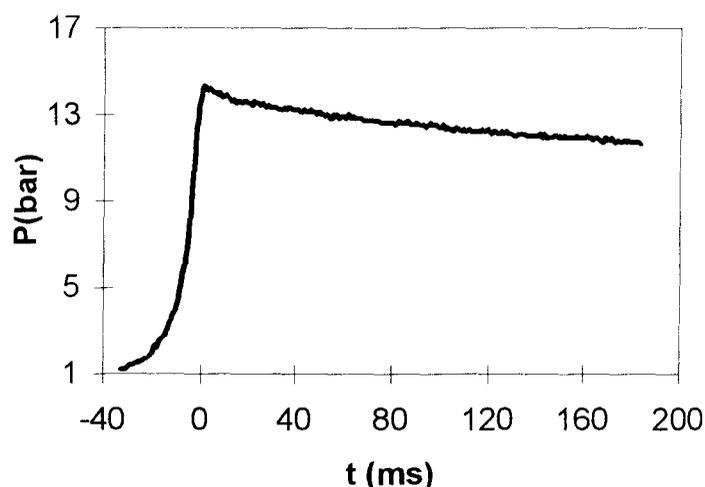


Fig. 3.12 Profil typique de pression pour un mélange non réactif

3.4.2- La température

La température du gaz comprimé ne peut être mesurée directement que par des techniques très élaborées (microthermocouple, diffusion Rayleigh, CARS [39]). Dans les moteurs on obtient généralement la température en fin de compression par la méthode approximative suivante [40] : on porte $\log P$ en fonction de $\log V$ tout au long de la compression. La courbe obtenue est proche d'une droite en absence de réaction de combustion. On en conclut que la compression est quasi adiabatique et obéit à une loi dite polytropique du type $PV^n = \text{constante}$ dans laquelle $n = -1.3 (+/-0.05)$, valeur comparable à la moyenne des rapports C_p/C_v du gaz pendant la compression.

Ce calcul n'est pas suffisamment rigoureux pour obtenir la température finale avec la précision souhaitée dans les études de cinétique chimique. Il néglige le fait que C_p est fonction de la température et que l'adiabaticité de la compression n'est pas nécessairement réalisée. La première imprécision sera corrigée en prenant en compte la dépendance de C_p en fonction de la température (hypothèse du gaz semi-parfait). La deuxième en introduisant le modèle d'un cœur de gaz adiabatique

qui n'est pas en contact avec les parois froides de la chambre de compression et qui sera à l'origine du processus d'inflammation. Le volume du cœur n'est pas connu, mais sa pression peut être considérée comme valant la pression mesurée. On admet en effet que les pressions locales d'un gaz sont homogènes, même quand les températures ne le sont pas.

3.4.2.1- Calcul de la température adiabatique

Un système ne subissant d'autres transformations que celles résultant d'un travail de compression ($-PdV$) et de pertes de chaleur (dQ), à l'exclusion de toute réaction chimique, est défini par son énergie interne U et ses capacités calorifiques molaires C_v et C_p . Ces grandeurs sont reliées entre elles par :

$$dU = dQ - PdV \quad 3-3$$

$$\text{et donc } \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} * dV = \frac{dQ}{T} \quad 3-4$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad C_p = \left(\frac{\partial (U + PV)}{\partial T} \right)_p \quad 3-5$$

et $dU = C_v dT$ pour un gaz parfait ou semi-parfait

ce qui permet d'établir la relation simple

$$C_v * \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} * dV = \frac{dQ}{T} \quad 3-6$$

Pour une mole de gaz semi-parfait :

$$PV = RT \text{ et } R = C_p - C_v$$

En posant $\gamma = C_p/C_v$, il vient $R = C_v * (\gamma - 1)$, ce qui donne :

$$C_v * \frac{dT}{T} + C_v * (\gamma - 1) * \frac{dV}{V} = \frac{dQ}{T}$$

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) * \frac{dV}{V} = \frac{dQ}{C_v * T} \quad 3-7$$

$$\text{et la relation symétrique } \frac{dP}{P} + \gamma * \frac{dV}{V} = \frac{dQ}{C_v * T} \quad \mathbf{3-8}$$

Cette relation, associée à la loi des gaz parfaits (applicable aux gaz semi-parfaits), permet, en principe, de calculer la pression finale P_a et la température finale T_a en fin de compression à partir des conditions initiales (P_0, V_0, T_0) et du taux de compression ρ , à condition que la compression soit rigoureusement adiabatique ($dQ = 0$). Ce qui donne les expressions suivantes :

$$\int_{T_0}^{T_a} \frac{1}{\gamma - 1} * \frac{dT}{T} = \int_{V_0}^{V_f} \frac{dV}{V} \quad \mathbf{3-9}$$

$$\int_{T_0}^{T_a} \frac{1}{\gamma - 1} * \frac{dT}{T} = \ln \rho \quad \mathbf{3-10}$$

$$\text{et } P_a = P_0 * \frac{T_a}{T_0} * \rho \quad \mathbf{3-11}$$

Ce qui permet de calculer la température adiabatique T_a par un processus itératif puis P_a en tenant compte de la variation de γ avec la température (hypothèse du gaz semi-parfait), sous le formalisme de la NASA.

$$\frac{\gamma}{\gamma - 1} = \frac{C_p}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 \quad \mathbf{3-12}$$

Pour un mélange de gaz, on admet la relation de mélange idéal

$$C_p = \sum_i C_{p_i} x_i \quad \mathbf{3-13}$$

dans laquelle x_i est la fraction molaire du constituant i .

En absence de phénomènes dissipatifs (viscosité, réaction chimique) la compression est également isentropique ($dS = dQ/T = 0$). Les pressions mesurées dans la machine en fin de compression sont toujours inférieures aux pressions adiabatiques. On en conclut que la compression n'est pas adiabatique et, pour calculer la température en fin de compression, il faudrait connaître les pertes de chaleur ($dQ < 0$). Celles-ci ne sont pas

facilement mesurables. Cependant, on peut considérer qu'il existe quelque temps après la fin de la compression un noyau gazeux qui n'est pas affecté par les pertes thermiques. Seule la couche limite qui est au contact des parois est refroidie. Au cœur adiabatique situé au centre de la chambre est associé une température de cœur.

3.4.2.2- Calcul de la température de cœur

Le modèle du cœur adiabatique suppose qu'il existe une région centrale adiabatique dont la pression est la pression finale réelle et dont la température est supérieure à celle des régions proches des parois. Les relations précédentes peuvent être appliquées au cœur. Comme son volume n'est pas connu, il faudra éliminer V par application de la loi des gaz parfaits, ce qui donne :

$$\frac{dP}{P} + \frac{\gamma}{\gamma - 1} * \frac{dT}{T} = \frac{dS}{Cv * (1 - \gamma)} \quad 3-14$$

En absence de processus dissipatifs ($dS = 0$), on peut rechercher la température T_c pour laquelle l'entropie à la pression finale P_{PMH} a la même valeur que celle du gaz en conditions initiales. Plus simplement, on peut aussi intégrer l'équation différentielle précédente en posant $dS = 0$:

$$\int_{T_o}^{T_c} \frac{\gamma}{\gamma - 1} * \frac{dT}{T} = \int_{P_o}^{P_{PMH}} \frac{dP}{P} \quad 3-15$$

$$\text{Soit } \int_{T_o}^{T_c} \frac{\gamma}{\gamma - 1} * \frac{dT}{T} = \ln \frac{P_{PMH}}{P_o} \quad 3-16$$

Cette relation s'applique, comme dans le cas de la température adiabatique, en tenant compte de la variation de γ en fonction de la température.

La résolution de l'équation 3-16 par un calcul itératif permet de calculer T_c à partir des conditions initiales (T_o , P_o) et de la pression mesurée au point mort

haut P_{PMH} . L'hypothèse de la présence d'un cœur adiabatique sera vérifiée expérimentalement.

La température T_c obtenue en fin de compression dépend de la capacité calorifique du mélange. Celle-ci peut-être ajustée à la valeur souhaitée en variant la composition des gaz inertes. Ont été utilisés, outre l'azote, l'argon à plus faible capacité calorifique et le dioxyde de carbone à plus forte capacité calorifique. Pour les hydrocarbures, les coefficients des polynômes des C_p sont estimés par une interpolation polynomiale grâce au logiciel THERM [32].

3.4.2.3- La température moyenne

On peut calculer, à partir de la pression mesurée P_{PMH} une température moyenne T_m en fin de compression.

$$T_m = \frac{T_o}{P_o} * \frac{P_{PMH}}{\rho} \quad 3-17$$

La température moyenne est inférieure à la température de cœur T_c . Dans le cas d'une compression adiabatique $T_m = T_c = T_a$.

3.4.3- La charge, la dilution et la richesse

3.4.3.1- La charge

Dans ce travail, nous appellerons charge C la concentration molaire des gaz. Avant la compression, on peut définir une charge rigoureusement homogène :

$$C_o = \frac{n}{V_o} = \frac{P_o}{R * T_o} \text{ la charge initiale.} \quad 3-18$$

Après la compression, l'hétérogénéité de la température induit une hétérogénéité de la charge. On peut associer une charge compressée moyenne C_m à la température moyenne au point mort haut

$$C_m = \frac{n}{V_{PMH}} = \frac{P_{PMH}}{RT_m} = \frac{P_o}{RT_o} * \rho \quad \text{en mol/m}^3 \quad \text{3-19}$$

et définir la charge du cœur comme:

$$C_c = \frac{P_{PMH}}{RT_c} \quad \text{mol/m}^3 \quad \text{3-20}$$

Elle est plus faible que la charge compressée moyenne.

3.4.3.2- La dilution

La dilution peut être caractérisée par le rapport entre les pressions partielles en oxygène et en gaz inertes, $a=(O_2)/(in)$. Dans le cas de l'air $a=0.27$.

3.4.3.3 La richesse

La richesse Φ est définie par le rapport entre (hydrocarbure/oxygène) réel et (hydrocarbure/oxygène) stoechiométrique. Dans toutes les expériences de ce travail, les réactifs sont en proportion stoechiométrique ($\Phi=1$). De nombreux travaux antérieurs ont été effectués en mélange riche ($\Phi>1$) (voir chap.2).

3.5- Validation du modèle de cœur adiabatique et du calcul de la température de cœur

On définit le cœur comme le volume qui se situe au centre de la chambre de combustion. Ce cœur occuperait 80% de la chambre. Il laisse une couche limite de 2 mm d'épaisseur le long des parois. Dans ce cœur, la pression est celle mesurée expérimentalement et la température est supposée être supérieure à la température moyenne. Cette hypothèse a été vérifiée par des mesures de températures et par simulation numérique des écoulements dans la machine à compression rapide.

3.5.1- Les mesures de température dans la chambre

Des mesures de températures ont été effectuées dans la chambre de combustion afin de les corrélérer aux valeurs calculées. Deux techniques différentes ont été utilisées, la diffusion Rayleigh et la mesure par micro-thermocouples.

3.5.1.1- Mesures par diffusion Rayleigh en milieu non réactif

Les mesures de température ont été réalisées précédemment au laboratoire [25]. Ces mesures ont été effectuées au centre de la chambre de la façon suivante : un faisceau laser à 532 nm (10 Hz) traverse la chambre de combustion par les hublots latéraux et la lumière diffusée est collectée à 90° à travers un hublot central en quartz.

Le signal Rayleigh est proportionnel à la densité du gaz et la température est obtenue à partir de la loi des gaz parfaits. Une courbe de calibration est réalisée au point mort haut en remplissant la chambre d'azote à des pressions constantes de ~0 à 20 bar pour une température initiale constante. Les mesures ont été effectuées sur des compressions d'azote pur avec un temps de compression de 100 ms. Les résultats sont des moyennes de 10 compressions. La précision d'une mesure isolée est inférieure à 4% mais varie de 10% de compression à compression par suite des fluctuations mécaniques.

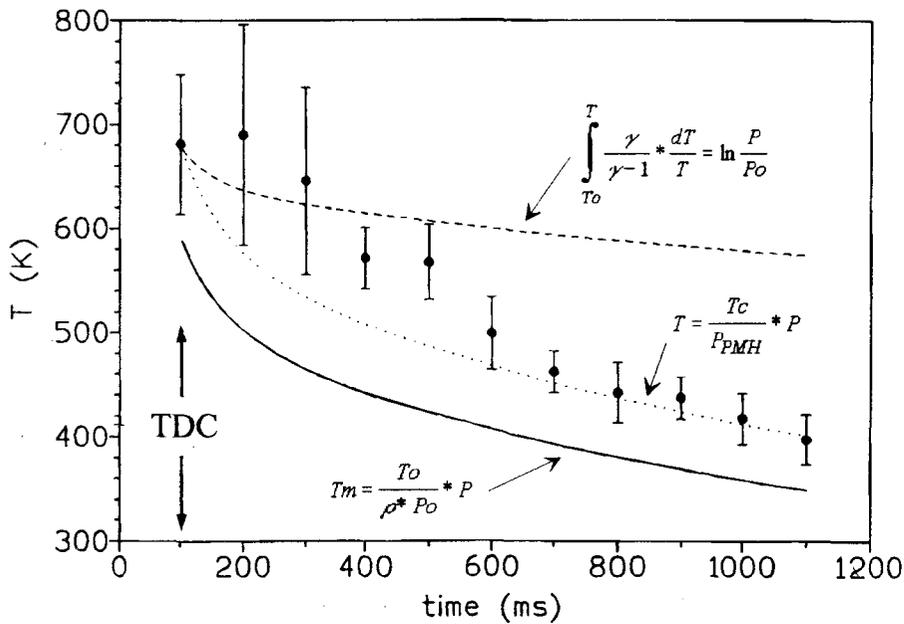


Fig. 3.13 Comparaison entre la température mesurée par Rayleigh (points expérimentaux), la température de cœur T_c (tirets), la température calculée T à partir des conditions au point mort haut (pointillés), et la température moyenne T_m calculée à partir des conditions initiales (trait plein) [25]

La température mesurée (précision ± 30 K au PMH) est en bon accord avec la température de cœur calculée pour les 200 premières millisecondes suivant la compression (voir fig. 3.13). Puis la température mesurée se rapproche de la température moyenne T calculée à partir des conditions au point mort haut (T_c, P_{PMH}). L'hypothèse du cœur adiabatique est donc vérifiée pendant les 200 premières millisecondes suivant le point mort haut. C'est à dire dans une gamme de temps correspondant à la plupart des délais d'auto-inflammation mesurables. Par la suite, la température s'homogénéise.

3.5.1.2- Les mesures par micro-thermocouples

Les mesures de température par micro-thermocouples ont été réalisées précédemment au laboratoire [26], au centre de la chambre de combustion et à diverses positions radiales. Le thermocouple fin ($12\ \mu\text{m}$) était inséré dans un tube en céramique de $1,2\ \text{mm}$ à deux trous. La jonction du thermocouple était située $1\ \text{mm}$ en avant de la céramique. Celle-ci peut translater le long du diamètre de la chambre. Elle induit une inertie thermique à corriger. Les corrections relatives au temps de réponse du thermocouple ont été prises en compte. En choisissant un thermocouple d'un diamètre inférieur à $15\ \mu\text{m}$, le temps de réponse n'excède pas $3\ \text{ms}$.

Dans un premier temps des mesures ont été faites au centre de la chambre pour des compressions d'azote pur avec un temps de compression de $100\ \text{ms}$. Les résultats sont des moyennes de 10 compressions.

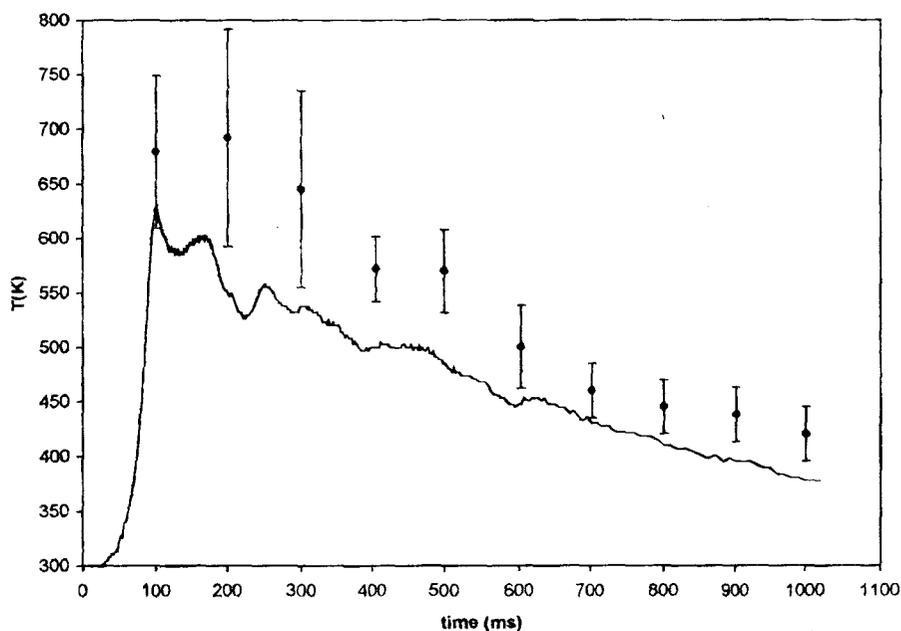


Fig. 3.14 Comparaison entre les mesures par diffusion Rayleigh (points) et par micro-thermocouple (courbe) au centre de la chambre [26]

On observe un parallélisme entre les mesures par diffusion Rayleigh et par micro-thermocouple (voir fig. 3.14). Celles-ci sont toujours plus basses que par la diffusion Rayleigh à cause de l'effet de refroidissement de la céramique. C'est pourquoi on applique une correction de + 40 K aux mesures par le thermocouple.

Dans un deuxième temps des mesures ont été effectuées en variant la position radiale du thermocouple dans la chambre de combustion, pour 6 positions différentes. Le gaz comprimé était un mélange non réactif d'iso-octane dans l'azote avec un temps de compression de 100 ms.

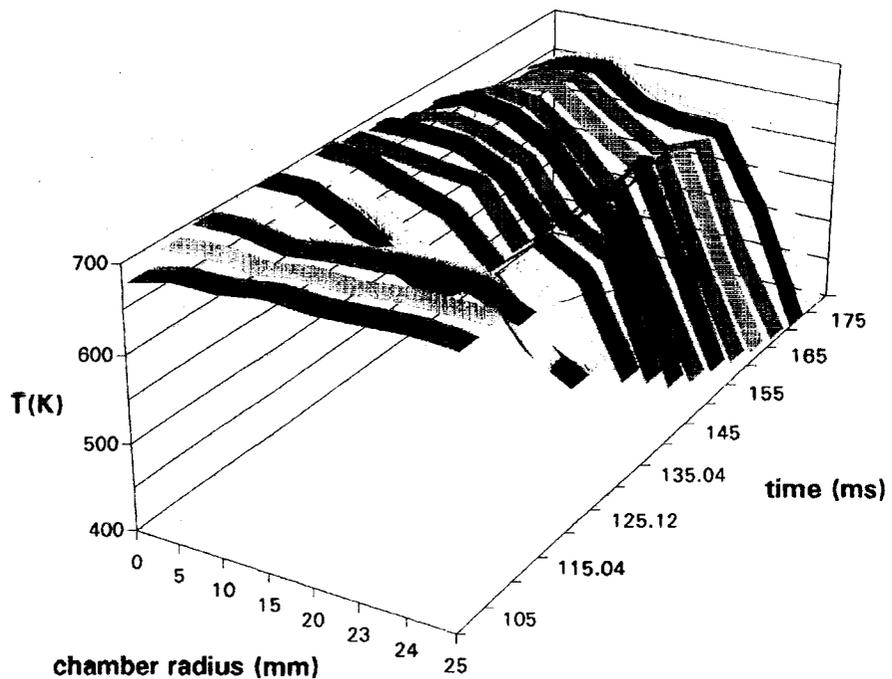


Fig. 3.15 champ de température pour le mélange d'iso-octane non réactif, $T_c=700$ K [26]

On observe que la température est assez uniforme pendant les 15 ms qui suivent le PMH puis les pertes aux parois induisent un gradient de température près des parois dans une couche limite de 1 à 2 mm (voir fig. 3.15). Par ailleurs la température maximale et les pertes thermiques semblent constantes pendant 100 ms après le PMH. Ce qui confirme les hypothèses sur l'existence d'un coeur adiabatique dans la chambre pendant 100 ms après le point mort haut avec une couche limite de 2 mm aux parois. La moyenne de la

température du cœur au PMH est de 694 K, elle est en accord avec la température de cœur calculée (707 K).

D'autres mesures ont été effectuées avec un mélange réactif d'*iso*-octane et en arrêtant la réaction avant l'inflammation par prélèvement du milieu réactif afin de ne pas endommager le thermocouple. Dans la zone de température étudiée, l'*iso*-octane présente une flamme froide (voir fig. 3.16).

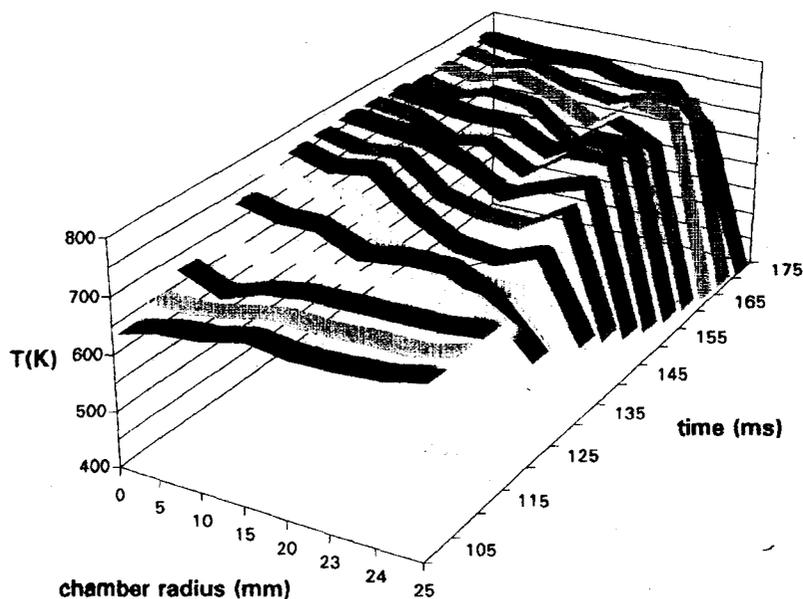


Fig. 3.16 Champ de température pour l'*iso*-octane, en mélange réactif, $T_c=700\text{K}$, [26]

En comparant cette dernière figure (3.16) avec celle du mélange non réactif (3.15), on s'aperçoit que le développement de pré-réactions nivelle la température dans la chambre. La présence d'un coefficient négatif de température dans ce domaine de température a sans doute une influence sur ce nivellement, de par son effet rétroactif d'homogénéisation de la production de chaleur. Après la flamme froide, la température de cœur reste constante, les pertes aux parois semblent compensées par la libération de chaleur des réactions chimiques. On a donc un cœur plus homogène en présence de

développement de réactions chimiques, notamment celles qui induisent un coefficient négatif de température.

Conclusion

On peut dire que la température de cœur calculée et les températures mesurées par les techniques de diffusion Rayleigh et micro-thermocouple sont, dans les limites de précision de 30 K, en accord pour les 100 ms qui suivent le PMH. De plus, la mesure des champs de température dans la chambre montre la présence après 15 ms d'un cœur adiabatique dans lequel la température reste constante tandis que les pertes thermiques s'installent dans une couche limite proche des parois, d'épaisseur 1 à 2 mm. En fait, le cœur adiabatique occuperait de 80 à 85% du volume de la chambre. Le développement de pré-réactions accentue l'homogénéité du cœur. Nous admettrons en première approximation que l'auto-inflammation prend naissance à l'intérieur d'un cœur homogène, siège principal des réactions de pré-inflammation et considérerons que la température de ce cœur au point mort haut peut être calculée à partir des conditions initiales et de la pression mesurée au point mort haut avec une bonne approximation.

3.5.2- Etude des écoulements turbulents dans la chambre de combustion

La question fondamentale de l'homogénéité du gaz et de la turbulence du milieu sera abordée dans les paragraphes suivants.

3.5.2.1- Simulation numérique des écoulements turbulents non réactifs dans la chambre de combustion

Les flux gazeux induits par la compression d'azote dans le cylindre et la chambre de combustion de la machine ont été modélisés pendant la phase de compression et après l'arrêt du piston par le code de calcul KIVA II, avec un modèle $k-\varepsilon$ standard lors d'une thèse réalisée au laboratoire [27]. Trois temps de compression ont été sélectionnés, 29 ms, 47 ms et 86 ms. Les pertes thermiques aux parois sont prises en compte par une loi de paroi élaborée lors du traitement de la couche limite. Les grandeurs modélisées étaient les champs de vitesse et de température.

Cette modélisation confirme bien l'existence au centre de la chambre d'une zone de température homogène qui occupe jusqu'à 75% du volume. Cette zone évolue d'une position centrale à une position en couronne. En effet, le mouvement des gaz engendré par la compression, balaie les gaz frais aux abords des parois et les pousse vers le centre. En même temps les gaz chauds se trouvent poussés vers les parois. Ce mouvement se fait autour d'une zone qui demeure modérément affectée et qui garde une température importante. Ces mouvements sont mis en évidence par le calcul des champs de vitesse.

La durée de vie et la température de cette zone dépend fortement de la vitesse de compression. Une vitesse rapide engendre une diminution rapide de la température maximale et une vitesse lente réduit la taille de cette zone.

Afin de tenir compte de l'influence de la vitesse de compression sur la température maximale atteinte en fin de compression et sur la durée de vie du coeur, un temps de compression de 60 ms a été choisi pour les expériences de cette étude. Cette valeur est un compromis puisqu'il faut aussi comprimer assez rapidement pour ne pas s'éloigner de trop de l'adiabaticité.

3.5.2.2- Simulation des écoulements turbulents dans d'autres machines à compression rapide

L'existence d'un cœur adiabatique qui occuperait environ 80 % du volume de la chambre de combustion a aussi été mise en évidence par simulation numérique des mouvements des fluides dans la machine à compression rapide de Leeds [28].

Dés 1970, une étude de R.J. Tabaczinsky [29] a mis en évidence l'existence d'un vortex en spirale lors du mouvement d'un piston dans un cylindre lorsque le cylindre se rapproche du piston. Dans ce cas, le fluide étudié était de l'eau. Or, ce vortex est responsable de la dégradation du cœur en faisant recirculer les gaz froids des parois à l'intérieur de la chambre. La suppression de ce vortex permettrait une meilleure définition du cœur adiabatique. C'est pourquoi, des études ont été entreprises par Park et Keck [18] au M.I.T. afin de développer une nouvelle machine. La géométrie de la machine et le déplacement du piston ont été conçus de manière à maintenir des conditions laminaires dans le cylindre de compression. Récemment, Hochgreb [30] a mis au point une nouvelle tête de piston laissant un espace mort entre le cylindre et le piston de façon à avaler la couche limite et non pas la refouler, ce qui évite de créer un vortex dans le coin entre le piston et le cylindre. Les gaz froids sont ainsi maintenus le long des parois. Une étude par simulation numérique en utilisant le code CFD KIVA III montre que cette nouvelle configuration laisse une couche laminaire fine le long du cylindre ce qui permet d'obtenir un cœur moins perturbé.

3.6- Réactivité pendant la phase de compression

La définition du délai d'auto-inflammation suppose une absence totale de réaction pendant la compression.

Une telle réactivité peut se produire dans le cas d'hydrocarbures très réactifs se trouvant dans des conditions de pression et de charge où le mélange peut réagir en un temps plus court que celui de la compression [31,43,44].

Dans le cas présent, les hydrocarbures aromatiques sont résistants à l'auto-inflammation, leur indice d'octane est toujours supérieur à 100. De plus, les conditions expérimentales choisies (une pression et une charge pas trop élevées, une dilution pas trop faible) nous évitent l'apparition de ces phénomènes. Ce fait est vérifié par l'absence d'effet lumineux pendant la compression et l'absence de produits d'oxydation lors des prélèvements au point mort haut.

3.7- Le système analytique

Les échantillons gazeux recueillis ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse. L'objectif est de séparer, identifier et quantifier le plus grand nombre d'espèces intermédiaires d'oxydation soit en moyenne une trentaine de produits de masses molaires variables, les espèces comprenant de 1 à 9 carbones. Par ailleurs, les produits à analyser sont en assez faibles quantités, le nombre de moles d'hydrocarbure de départ dans la machine étant inférieur à une millimole. De plus, les échantillons recueillis sont uniques et ne permettent qu'un maximum de 3 injections par mélanges.

L'exigence de sélectivité requiert l'utilisation de longues colonnes capillaires de diamètre 0.32 mm avec une division à l'injection. Ainsi que deux colonnes de phases différentes pour séparer les légers et une autre pour les plus lourds.

Le besoin de sensibilité peut être satisfait en utilisant un détecteur à ionisation de flamme et en injectant une quantité assez importante de mélange, soit 5 ml à 300 Torr.

Pour identifier l'ensemble des produits avec exactitude, le couplage avec la spectrométrie de masse a été utilisé.

Pour quantifier avec précision les intermédiaires d'oxydation, un étalon interne a été introduit dans les mélanges réactifs afin de ne pas être gêné par les pertes possibles lors du prélèvement et de l'injection. Cela permet de connaître la quantité injectée par rapport au mélange initial (méconnue à cause de la division à l'injection). Cet étalon interne se doit d'être une espèce inerte pour la combustion et d'être bien séparée de la trentaine des autres espèces. L'étalon interne choisi est le néon. Une quantification exacte des produits nécessite en outre la connaissance des facteurs de réponse des détecteurs à tous les produits analysés.

Les colonnes utilisées sont donc les suivantes :

***Pour les gaz permanents :**

un tamis moléculaire de 5 A°

D.I. 0,32 mm

épaisseur de film 30 µm

longueur 10 m

***Pour les produits légers (nombre de carbones inférieur à 7) :**

colonne poraPLOT Q (polymère poreux styrène-divinylbenzène):

D.I. : 0,32 mm

épaisseur de film 10 µm

longueur 50 ou 25 m

***Pour les hydrocarbures plus lourds :**

une colonne HP5 (5% phényl-méthylsilicone)

D.I. : 0,32 mm

épaisseur de film 1.05µm

longueur 50 m

3.7.1- Identification des espèces

L'identification des espèces formées a donc été réalisée par couplage de la chromatographie avec la spectrométrie de masse.

Soit sur un GC HP5890 / MS 5971

Soit sur un GCD G1800A

Ces appareils sont montés avec une colonne Poraplot Q pour l'un et une colonne H.P.5 (5% greffée phényl-méthylsilicone) pour l'autre.

Les spectres de masse obtenus sont comparés à des spectres de référence dans plusieurs bibliothèques : nbs49k (national bureau of standards), Wiley, A. Cornu et R. Massot [37], ou sont comparés aux spectres de produits de référence commerciaux ou synthétisés au laboratoire. Pour les spectres de masse ne correspondant à aucun produit connu ou décrit, une interprétation détaillée du spectre est menée à partir d'hypothèses sur les structures et en utilisant les schémas de fragmentation les plus probables [38].

3.7.2- Quantification des espèces

Pour la quantification des espèces un appareil du même type que ceux utilisés pour les identifications a été utilisé. Il est lui équipé de détecteurs différents mais les colonnes utilisées sont identiques aux précédentes et les conditions d'acquisition sont les mêmes.

Ces analyses ont été faites sur un HP5890 série II possédant un détecteur à ionisation de flamme (FID) et un détecteur à conductivité thermique (TCD) précédé du tamis pour les gaz permanents. Dans un premier temps, la colonne choisie est connectée à l'ensemble (tamis + TCD). Quand les gaz permanents (Ne, Ar, N₂, O₂, CO) sont sortis et avant que CO₂ et CH₄ ne sortent de la première colonne, on commute pour connecter la colonne au FID, de la configuration ON à la configuration OFF ou inversement suivant la colonne choisie, grâce à une vanne pneumatique (voir fig. 3.17).

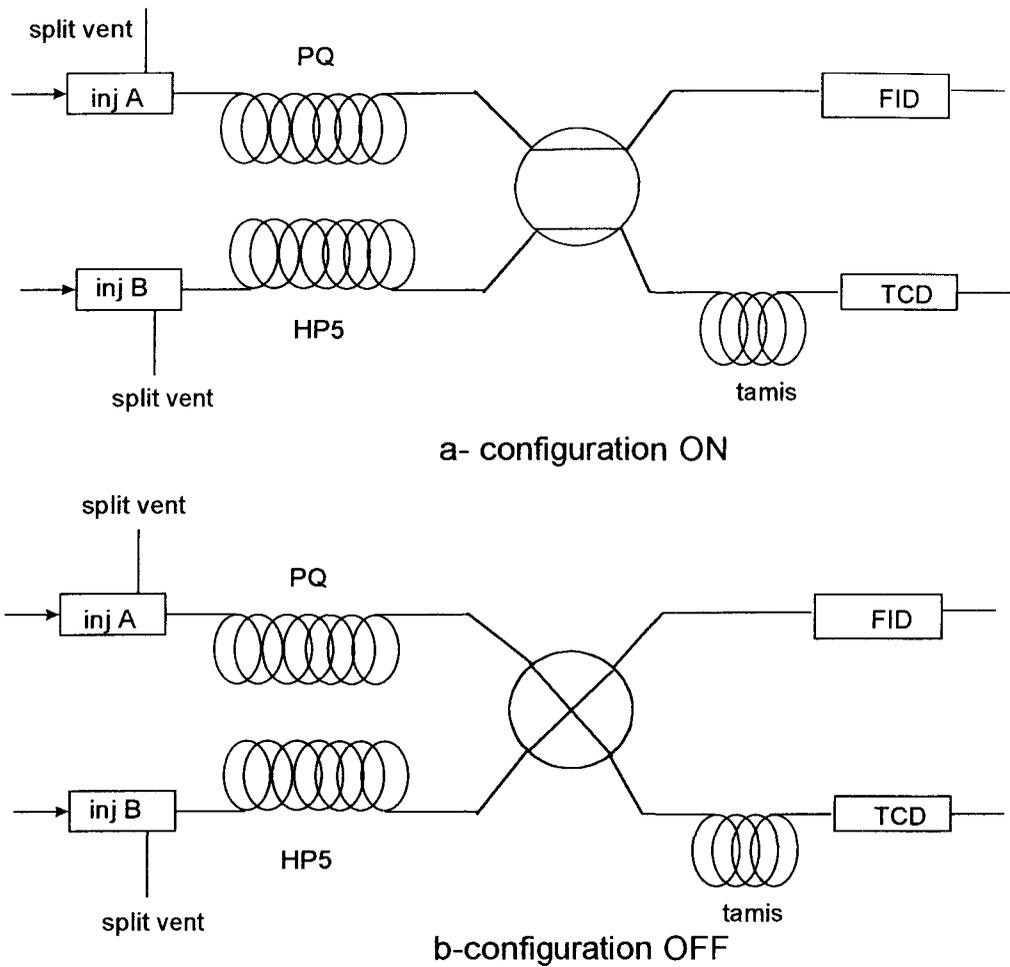


Fig. 3.17 Schéma du principe de fonctionnement du chromatographe pour les analyses quantitatives

Les paramètres relatifs à la programmation de température des fours, la température des injecteurs, des détecteurs, les temps de bascule de la vanne se trouvent en annexe. La plupart des analyses ont été réalisées avec une division à l'injection pour obtenir une meilleure séparation.

L'étalon interne introduit dans les mélanges initiaux et dosés lors des analyses permet de ramener le nombre de moles des produits dosés au nombre de moles d'hydrocarbure introduit initialement. Cette quantité de produit s'exprime en pourcentage de carbone. Ce [%C_i] représente le nombre de carbones présents sous la forme de l'espèce *i* par rapport au nombre de carbones initialement introduits sous forme d'hydrocarbure.

Soit pour une espèce i :

$$\%Ci = \frac{n_{i,ech}}{n_{hc}^0} * \frac{\gamma_i}{\gamma_{hc}} * 100 \quad \text{3-21}$$

Avec γ_i le nombre de carbones de la molécule i et γ_{hc} le nombre de carbones dans l'hydrocarbure de départ, $n_{i,ech}$ le nombre de moles de i dans l'échantillon et n_{hc}^0 le nombre de moles d'hydrocarbure initial.

Or les aires des pics chromatographiques obtenues sont proportionnelles à la quantité injectée. Les facteurs de réponse F_i sont définis comme l'aire d'un pic généré par une mole. Ils dépendent des détecteurs et des espèces. Les étalonnages fournissent le rapport F_i/F_{Ne} .

Le rapport F_i/F_{Ne} étant connu, la démarche pour trouver les [%Ci] est la suivante :

$$A_i = F_i \cdot n_i \text{ et } A_{Ne} = F_{Ne} \cdot n_{Ne}$$

avec n_i le nombre de moles de i et n_{Ne} le nombre de mole de Ne d'où :

$$\frac{A_i}{A_{Ne}} = \frac{F_i}{F_{Ne}} * \frac{n_i}{n_{Ne}}$$

$$\frac{n_i}{n_{Ne}} = \frac{A_i}{A_{Ne}} * \frac{F_{Ne}}{F_i} \quad \text{3-22}$$

Or ce rapport n_i/n_{Ne} est constant depuis le réacteur jusqu'à l'échantillon pénétrant dans la colonne après la division à l'injection. n_{Ne} est directement proportionnel à la quantité d'hydrocarbure initial n_{hc}^0 :

$$\frac{n_{i,ech}}{n_{hc}^0} = \left(\frac{n_{Ne}^0}{n_{hc}^0} \right) * \left(\frac{n_i}{n_{Ne}} \right) \quad \text{3-23}$$

Si l'on remplace le tout dans l'expression initiale de [%Ci] on obtient :

$$\%Ci = \frac{n_{Ne}^0 \cdot A_i \cdot F_{Ne} \cdot \gamma_i}{n_{hc}^0 \cdot A_{Ne} \cdot F_i \cdot \gamma_{hc}} \cdot 100 \text{ pour chaque espèce } i \text{ détectée.} \quad \text{3-24}$$

Les hydrocarbures et le néon étant dosés par deux détecteurs différents, le rapport F_i/F_{Ne} peut varier au cours du temps suivant l'évolution des

détecteurs. C'est pourquoi, on vérifie régulièrement les réponses pour un mélange méthane/néon et on réajuste les facteurs F_i si nécessaire.

Les produits disponibles à l'état pur ont été étalonnés en phase gazeuse par rapport au néon en maintenant constante la quantité de néon et en utilisant trois rapports différents pour n_i/n_{Ne} . Les facteurs de réponse des espèces non disponibles ont été estimés par corrélation avec ceux mesurés pour des molécules appartenant aux mêmes familles de produits.

3.7.3- Limites du système

L'étalon interne n'est pas dosé par le même détecteur que pour les produits à analyser hormis le monoxyde de carbone et il est d'une masse molaire très petite par rapport aux autres espèces. La différence de détecteur implique le suivi régulier de l'évolution des détecteurs, l'un par rapport à l'autre mais introduit une source d'erreur supplémentaire dans le calcul des [%Ci].

L'argon et l'oxygène ne sont pas séparés par le tamis moléculaire. Le formaldéhyde et le CO₂ ne sont pas détectés par le FID et le tamis les adsorbe irréversiblement et réduit le pouvoir séparateur de la colonne sur CO. On renonce ainsi à doser l'oxygène et on estime les quantités de formaldéhyde et de CO₂ à partir du signal de spectrométrie de masse.

Ce système s'avère lourd à l'usage de par les perturbations créées par la commutation de la vanne. Il faut en minimiser les conséquences sur la ligne de base et le réglage du temps de bascule est délicat. Certains produits lourds peuvent aussi s'adsorber irréversiblement sur le tamis contaminant ainsi la colonne et réduisant aussi le pouvoir séparateur de la colonne.

La quantification nécessite la connaissance des facteurs de réponse des détecteurs pour tous les produits. Cependant certains produits ne peuvent être obtenus purs et les facteurs de réponse sont alors estimés à partir de ceux de produits de la même famille.

Lors d'une même analyse sont dosés des produits en très faibles quantités (0.1%C) et le reste de l'hydrocarbure non consommé de 60 à 100%C. Pour éviter de trop grandes erreurs, la consommation de l'hydrocarbure est calculée sur la base des résultats d'une analyse effectuée au point mort haut. Ceci permet, en même temps, de vérifier qu'aucun produit d'oxydation ne s'est formé pendant la compression.



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. C. Corre, " Structure d'une flamme en deux stades de butane. Action d'un additif antidétonant : la n-méthylalanine ", thèse à l'USTL, Lille, (1991)
2. B. El Kadi, F. Baronnet, J. Chim. Phys. (1995) 92, p. 706, " Study of the oxidation of unsymmetrical ethers (ETBE, TAME) and tentative interpretation of their high octane numbers "
3. H.J. Curran, M.P. Dunphy and J. Simmie, 24th Int. Symp. Combustion, (The Combustion Institute), (1992), p.769, " Shock tube ignition of ethanol, isobutene and MTBE : experiments and modelling "
- K. Fieweger, R. Blumenthal, and G. Adomeit, Comb. and Flame (1997), 109, p. 599 " Self-ignition of S.I. engine model fuels : a shock tube investigation at high pressure "
4. A. D'Anna, R. Mercogliano, R. Barbarella and A. Ciajolo, (1992), Comb. Sci. and Tech., 83, p. 217, " Low temperature chemistry of *iso*-octane under high pressure conditions "
5. S.K. Prabhu, R.K. Baht, D.L. Miller and N.P. Cernansky, Comb. and Flame, (1996), 104, p. 377, " 1-pentene oxidation and its interaction with nitric oxide in the low and negative temperature coefficient region "
6. H. Li, S.K. Prabhu, D.L. Miller and N.P. Cernansky, (1994), SAE 942062 " Autoignition chemistry studies on primary reference fuels in a motored engine "
7. R.A. Shandross, J.P. Longwell and J.B. Howard, 26th Int. Symp. on Comb., (The Combustion Institute), (1996), p. 711, " Destruction of benzene in high temperature flames : chemistry of benzene and phenol "
8. T.J. Held and F.L. Dryer, 25th Int. Symp. on Comb., (The Combustion Institute), (1994), p. 901, " An experimental and computational study of methanol oxidation in the intermediate and high-temperature regimes "

9. R. Minetti, M. Carlier, M. Ribaucour, E. Therssen and L.R. Sochet, 26th Int. Symp. on Comb., The combustion institute, (1996) , p. 755, « Comparison of oxidation and autoignition of two primary reference fuels by rapid compression »
10. K.G. Falk, J. Am. Chem. Soc. (1906), 28, p.1517, " The ignition temperature of hydrogen-oxygen mixtures ".
11. P. Beeley, J.F. Griffiths and P. Gray, Comb. and flame, (1980), 39, p.255, " Rapid compression studies on spontaneous ignition of isopropylnitrate "
12. J.D. Gabano, T. Kageyama, F. Fisson, 12th ICEDERS, (1989), " An experimental study of n-butane autoignition in a rapid compression machine "
13. S. Kojima and T. Suzuki, Comb. And Flame, (1993), 92, p. 254, " Autoignition delay measurement over lean to rich mixtures of n-butane/air under swirl conditions "
14. T. Kawakami, S. Okajima and K. Tinumo, 21th Int. Symp. on Comb. (1986), poster, " Measurements of burning characteristic of hydrocarbons / air mixtures at high temperature and pressure achieved by a rapid compression machine "
15. R.A. Moreau, S.C. Sorenson and W.L. Hull, Comb. And Flame (1975), 25, p.197, " A technique for time resolved nitric oxide measurements in autoigniting mixtures "
16. A.K. Hayashi, Y. Ohta, T. Fujiwara, 21th Int. Symp. on Comb. (1986), poster, " Mechanism of acetaldehyde cool flame "
17. W.S. Affleck and D. Thomas, Proc. Instn. Mech. Engrs. (1968-69), 183, p.365, " An opposed piston rapid compression machine for preflame reaction studies "
18. P. Park, J.C. Keck, SAE (1990), 900027, " Rapid compression machine measurements of ignition delays for primary reference fuels "
19. J. Prieur and P. Higelin, réunion commune des sections françaises et belges du Combustion Institute, (1997), communication C51, " Autoignition of liquid fuel droplets "

20. D.M. Newitt, J.H. Burgoyne, PRS A, (1936), 153, p. 448, " The oxidation of aromatics hydrocarbons at high pressures "
21. R.M. Green, C.D. Parker, W.J. Pitz et C.K. Westbrook, (1987), SAE 870169, " The autoignition of isobutane in a knocking spark ignition engine ".
22. W.R. Leppard, (1987),SAE 872150, " The autoignition chemistry of n-butane : an experimental study ".
23. M. Carlier, L.R. Sochet, Comb. and Flame, (1978), 33, p. 1-4, " An ESR Investigation of cool and two stage flames stabilized in a flat flame burner. Determination of peroxy radical , oxygen and temperature profile "
24. L.H.S. Roblee, Comb. and Flame, (1961), 5, p.229, " A technique for sampling reaction intermediates in a rapid compression machine "
25. P. Desgroux, L. Gasnot, L.R. Sochet, Appl. Phys. B, (1995), 61, p. 69, " Instantaneous temperature measurement in a rapid compression machine using laser Rayleigh scattering "
26. P. Desgroux, R. Minetti and L.R. Sochet, Comb. Sci. and Tech. (1996), 113-114, p. 193, " Temperature distribution induced by pre-ignition reactions in a rapid compression machine ".
27. Ali El Bakkali, " Etude numérique d'écoulements turbulents non réactifs dans une machine à compression rapide et confrontation expérimentale ", Thèse à l'USTL, (1994),Lille
28. J.F.Griffiths, Q. Jiao, et W. Kordylewski, A. Schreiber, J. Meyer, et K.F. Knoche , Comb. and Flame, (1993), 93, p. 303 " Experimental and numerical studies of ditertiary butyl peroxide combustion at high pressure in a rapid compression machine ". "
29. R.J. Tabaczinsky, D.P. Haultet, J.C. Keck., J. Fluid Mech. (1970), 42 part. 2, p. 249, " High Reynolds number flow in a corner "
30. S. Hochgreb, Comb. and Flame, (1998), 114, p. 531, " Rapid compression machines : heat transfert and suppression of corner vortex "
31. C. Mohammed, Comb. and Flame, (1998), 112, p. 438, " Suppression of reaction during rapid compression and its effect on ignition delay "

32. T. Lay, J.W. Bozzelli, A.M. Dean et E.R. Ritter, J. Phys. Chem., (1995), 99, p.14514, " THERM "
33. H. Hippler, C. Reihls et J. Troe, 23rd Int. Symp. on Comb.(The Combustion Institute, (1990), p. 37, " Shock tube UV absorption study of oxidation of benzyl radicals ".
34. M. Ribaucour, " Auto-inflammation et cliquetis dans les moteurs. Etude en machine à compression rapide de l'influence de la structure de l'hydrocarbure sur les délais d'auto-inflammation ", thèse à l'USTL, Lille, n°848, (1992).
35. T. Hayashi, M. Taki, S. Kojima et T. Kondo, SAE, (1984), 841336, " Photographic Observation of knock with a rapid compression machine ".
36. P. Beeley, " Spontaneous ignition studies by rapid compression and shock heating ", thèse à l'Université de Leeds, Angleterre, (1979).
37. A. Cornu et R. Massot " Compilation of Mass Spectral Data ", C.E.A., 2e édition, édition Heyden, (1975)
38. F.W. Mc Lafferty, " Spectrographie de masse ", Ediscience, (1969), Paris.
39. G.T. Kalghatgi, P. Snowdon et C.R. Mc Donald, SAE, (1995), 950690, " Studies of knock in a spark ignition engine with " CARS " temperature measurements and using different fuels "
40. J.B. Heywood, " Internal combustion engine fundamentals ", Chap. 9, Mc Graw Hill International Editions, (1988).
41. A. Marchal, " Etude de la contribution des familles chimiques constitutives des gazoles à la formation des polluants non réglementés ", thèse, Orléans, (1997).
42. H.K. Cieski and G. Adomeit, Comb. and Flame, (1993), 93, p. 421, « Shock tube investigation of self-ignition of *n*-heptane-air mixtures under engine relevant conditions »
43. A. Cox, F.J. Griffiths et C. Mohamed, H.J. Curran, W.J. Pitz et C.K. Westbrook, 26th Int. Symp. on Comb., (The Combustion Institute), (1996), p. 2685,

« Extents of alkane combustion during rapid compression leading to single and two stage ignition ».

44. C.K. Westbrook, H.J. Curran, W.J. Pitz, J.F. Griffiths, C. Mohamed, 27th Int. Symp. on Comb., (The Combustion Institute), (1998), sous presse, « The effects of pressure, temperature and concentration on the reactivities of alkanes : experiments and modeling in a rapid compression machine ».

CHAPITRE 4 -REACTIVITE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES

MONOCYCLIQUES

106

4.1- Les hydrocarbures étudiés	106
4.1.1- Domaine paramétrique d'étude	107
4.1.2- Réactivité des mélanges hydrocarbure/air au voisinage de 900 K	109
4.2- Les méthylbenzènes. Influence du nombre et de la position relative des substituants sur le noyau : le toluène, les xylènes et les triméthylbenzènes	111
4.2.1- Le toluène	111
4.2.2- Les xylènes	113
4.2.2.1- Le méta-xylène	113
4.2.2.2- Le para-xylène	114
4.2.2.3- L' <i>ortho</i> -xylène	116
4.2.3- Les triméthylbenzènes	120
4.2.3.1- Le 1,3,5-triméthylbenzène	120
4.2.3.2- Le 1,2,4-triméthylbenzène	121
4.2.3.3- Le 1,2,3-triméthylbenzène	124
Conclusion sur les méthylbenzènes	128
4.3- Les <i>n</i> -alkylbenzènes. Influence de la longueur de la chaîne latérale: toluène, éthylbenzène, <i>n</i> -propylbenzène et <i>n</i> -butylbenzène	131
4.3.1 L'éthylbenzène	131
4.3.2- Le <i>n</i> -propylbenzène	133
4.3.3- Le <i>n</i> -butylbenzène	134
Conclusion sur les <i>n</i> -alkylbenzènes	139
4-4 Le 2-éthyltoluène	140
Conclusion sur la phénoménologie de l'auto-inflammation des hydrocarbures <i>n</i> -alkylbenzéniques et méthylbenzènes	146

Références bibliographiques

148

CHAPITRE 4 -REACTIVITE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES MONOCYCLIQUES

Dans ce chapitre sont présentés les résultats concernant la phénoménologie de l'auto-inflammation pour 11 hydrocarbures aromatiques. Les molécules étudiées sont représentatives des aromatiques monocycliques que l'on peut rencontrer dans les essences automobiles. Dans un premier temps, l'influence du nombre et de la position des méthyles sur le noyau a été suivie pour une première série de molécules (toluène, xylènes, les triméthylbenzènes). Dans un deuxième temps, l'influence de la longueur de la chaîne latérale a été étudiée pour une autre série de molécules (toluène, éthylbenzène, *n*-propylbenzène, *n*-butylbenzène). Enfin, le cas du 2-éthyltoluène a été abordé.

4.1- Les hydrocarbures étudiés

Les aromatiques étudiés sont des hydrocarbures à haut indice d'octane (voir tableau 4-1) et de tension de vapeur faible (voir graphique en annexe du chapitre 4).

hydrocarbures		RON
toluène		120
o-xylène		113
m-xylène		117.5

p-xylène		116.4
1,2,3-triméthylbenzène		105.3
1,2,4-triméthylbenzène		110.5
1,3,5-triméthylbenzène		>120
éthylbenzène		107.4
n-propylbenzène		111
2-éthyltoluène		102.5
n-butylbenzène		104.4

Tableau 4-1 Les aromatiques étudiés et leur indice d'octane recherche [1]

4.1.1- Domaine paramétrique d'étude

Dans le tableau suivant (4.2) sont résumés les domaines de températures de cœur au point mort haut, en fonction de la pression avant compression (P_0) et de la dilution a exprimée comme le rapport entre les pressions partielles d'oxygène et d'inerte $a = (O_2)/(in)$, dans lesquels les délais d'auto-inflammation et les effets lumineux ont été mesurés par la méthode décrite au paragraphe 3.4. Les domaines indiqués sont ceux dans lesquels une auto-inflammation est observée. Toutes les mesures ont été réalisées sur des mélanges hydrocarbures / "air", de richesse 1.

CHAP. 4 Réactivité des hydrocarbures aromatiques monocycliques

Tc(K)											
P0 (torr)	toluène	o-xylène	m-xylène	p-xylène	1,2,3-triméthylbenzène	1,2,4-triméthylbenzène	1,3,5-triméthylbenzène	2-éthyltoluène	éthylbenzène	n-propylbenzène	n-butylbenzène
dilution a=0.27											
200					900						
230					907			890			
240											
250					910			895			
270		908									
280											890
300		908			915			900		890	890
313											
350		908			915	900		900		900	890
375									900		
400		908			915	900		900		900	900
450		908			918	870-910		900	875-900	900	900
500		720-908			720-922	870-910		800-900	880-900	860-900	660-900
550		680-908			700-920	830-915		800-900	880-900	860-900	660-900
600	916	680-908			680-920	823-915	914	720-910	815-900	840-900	660-900
610					690						
620					685						
625									860-900		
630							914				
650	916	908			685		914	660-910		840	640-860
700	916	908					914	660-910	860-900	840	640-860
730			910								
740				909							
750	916		910	909			914				
775			910	909							
800	916		910	909			914				
dilution plus faible a=0.37											
500		660-850			670-850	730		700-730			720
550		660-850			670-850	730		700-730			720
600		670-850			670-850	730		700-730			702-720
650		702				730		700-730			702-720
700		702				730		700-730			702-720
800											

Tableau 4.2 Conditions expérimentales dans lesquelles l'auto-inflammation est observée.

4.1.2- Réactivité des mélanges hydrocarbure/"air" au voisinage de 900 K

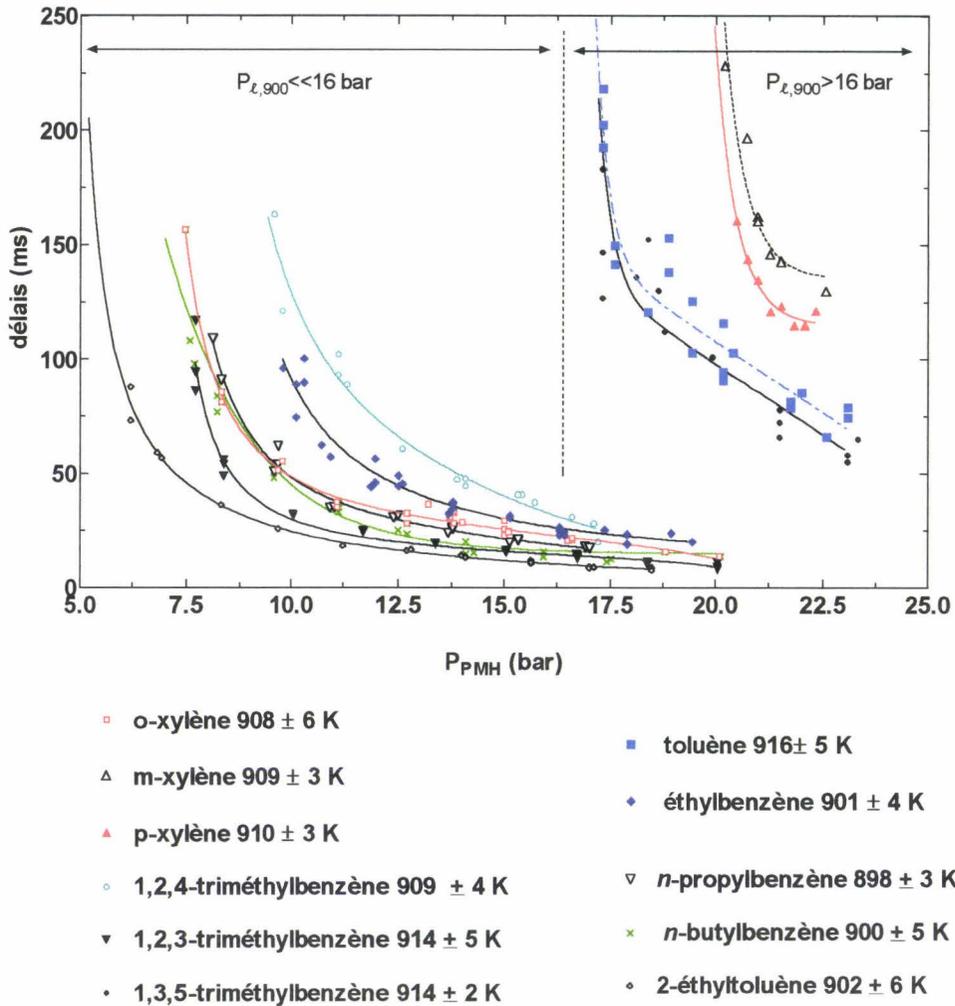


Fig. 4.1 Evolution des délais d'auto-inflammation en fonction de la pression initiale au point mort haut, pour T_c proche de 900 K

On peut dans un premier temps, caractériser les hydrocarbures par les délais d'auto-inflammation et comparer l'évolution des délais en fonction de la pression au point mort haut (P_{PMH}) pour une même température de cœur (voir fig. 4.1). Une limite supérieure a été imposée à la pression au point mort haut pour éviter que la pression ne dépasse 100 bar dans l'inflammation. Le calcul de la

pression adiabatique après l'auto-inflammation, montre que cette limite risque d'être atteinte pour des pressions au point mort haut supérieures à 23 bar.

En considérant la figure 4.1, on peut classer les hydrocarbures suivant la pression limite (P_L) en dessous de laquelle on n'observe plus l'auto-inflammation dans notre dispositif expérimental. On observe deux domaines de réactivité bien distincts. Dans le premier domaine, on trouve des hydrocarbures qui, tel le toluène, ne s'enflamment dans nos conditions d'étude, qu'à des pressions supérieures à environ 16 bar ($P_{L,900} > 16$ bar). Le m-xylène, le p-xylène et le 1,3,5-triméthylbenzène (ou mésitylène) ont également une pression limite à 900 K supérieure à 16 bar. Ils appartiennent au groupe du toluène..

Le deuxième domaine de réactivité comprend des hydrocarbures, tel l'o-xylène, qui s'enflamment déjà à des pressions comprises entre 6 et 10 bar ($P_{L,900} < 16$ bar). Outre l'o-xylène, les 1,2,3-, 1,2,4-triméthylbenzène, l'éthylbenzène, le *n*-propylbenzène, le *n*-butylbenzène et le 2-éthyltoluène font partie de ce groupe. Ils ont une pression limite inférieure d'auto-inflammation vers 900 K très inférieure à 16 bar.

Les grandes différences de réactivité que l'on observe pour les isomères de position des diméthyl- et triméthylbenzènes sont le reflet de différences dans les vitesses et sans doute dans le mécanisme chimique conduisant à l'auto-inflammation. Ceci est particulièrement marquant pour les xylènes avec d'une part l'o-xylène et d'autre part les m. et p-xylène. Dans ce cas, la seule différence de structure réside dans la position relative des substituants méthyles. Au contraire, le toluène et le 1,3,5-triméthylbenzène ont une réactivité voisine, alors que ce dernier possède deux substituants méthyles en plus.

Dans les paragraphes suivants, nous examinerons plus en détail les relations entre la structure des molécules et leur comportement à l'auto-inflammation.

4.2- Les méthylbenzènes. Influence du nombre et de la position relative des substituants sur le noyau : le toluène, les xylènes et les triméthylbenzènes

Dans ce chapitre, est étudiée la phénoménologie de l'auto-inflammation pour les hydrocarbures benzéniques mono et polysubstitués par le groupe méthyle, en fonction du nombre et de la position relative des méthyles.

4.2.1- Le toluène

Le toluène a été étudié à une dilution identique à celle de l'air.

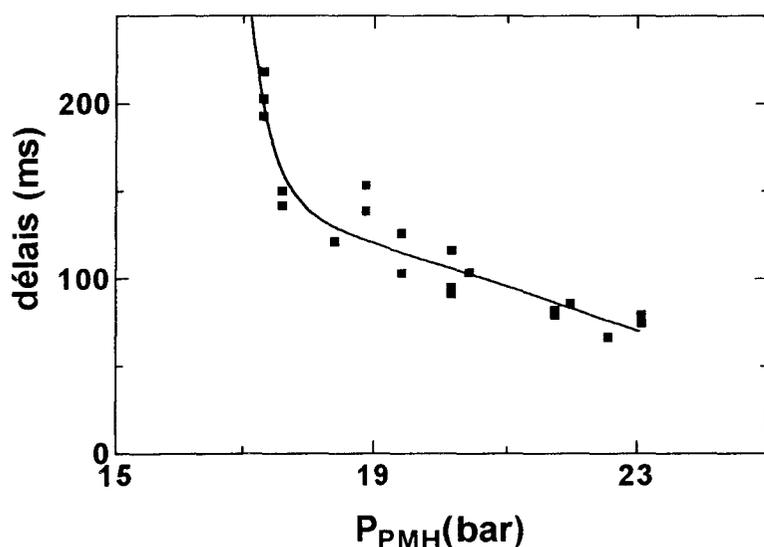


Fig. 4.2 Délais d'auto-inflammation du toluène en fonction de la pression au point mort haut à $T_c = 916 \pm 5$ K.

Pour la température de cœur $T_c = 916 \pm 5$ K, le toluène s'auto-enflamme lorsque la pression au point mort haut atteint la limite $P_{L,916} = 17.3 \pm 0.3$ bar. Le délai mesuré vaut alors 205 ± 13 ms. Pour la pression maximale accessible au point mort haut de 23 bar, le délai se réduit à 73 ± 6 ms (voir fig

4.2). L'inflammation n'a pas été observée à des températures de cœur inférieures à 916 K.

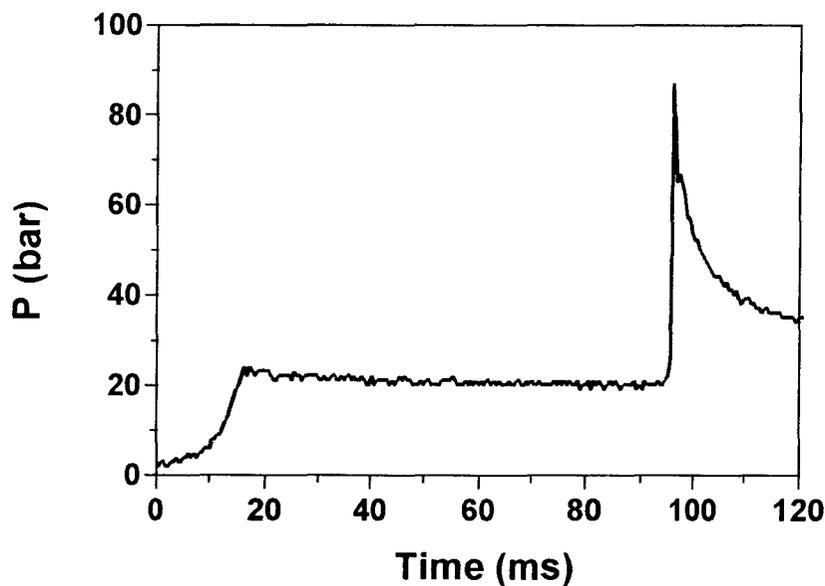


Fig. 4.3 Profil de pression lors d'une expérience à $P_{PMH}=23$ bar et $T_c=916$ K.

La figure 4.3 illustre les résultats typiques obtenus lors d'une expérience d'auto-inflammation du toluène. On observe que la pression initiale au point mort haut diminue progressivement jusqu'au seuil de l'inflammation pour s'élever brusquement à près de 100 bar à l'inflammation proprement dite. L'abaissement monotone de la pression pendant le délai n'implique pas nécessairement un abaissement uniforme de la température. En effet, la pression s'homogénéise très rapidement après le point mort haut tandis que la température peut conserver encore un gradient à proximité des parois. Ainsi, la température de cœur peut rester stationnaire ou même augmenter tandis que la pression diminue par suite des pertes thermiques aux parois. Même si la dimension du cœur adiabatique se réduit au cours du temps, il reste toujours au centre de la chambre une zone de température plus élevée qui serait le siège de l'auto-inflammation initiale. Le maintien d'un cœur chaud peut être favorisé par le développement en son sein de réactions d'oxydation exothermiques qui sont également susceptibles de conduire à l'accumulation d'intermédiaires instables de ramification dégénérée. On doit supposer, qu'au seuil

de l'inflammation, le cœur du système atteint un état critique de température et de concentration en agent de ramification dégénérée. Il devient instable malgré les pertes thermiques aux parois et les réactions radicalaires de terminaison.

4.2.2- Les xylènes

Le comportement phénoménologique à l'auto-inflammation des trois isomères o., m., et p-xylène en mélange stoechiométrique avec l'air est décrit ci-après.

4.2.2.1- Le méta-xylène

Le m-xylène a été étudié à la même dilution que l'air et à $T_c = 910 \pm 3$ K. Il est encore plus résistant à l'auto-inflammation que le toluène. En effet, il ne s'est enflammé que pour une pression limite au point mort haut de $P_{\ell,909} = 20.2$ bar et seulement après un délai de 228 ms. A la pression de 22.6 bar, le délai est encore de 130 ms (fig. 4.4).

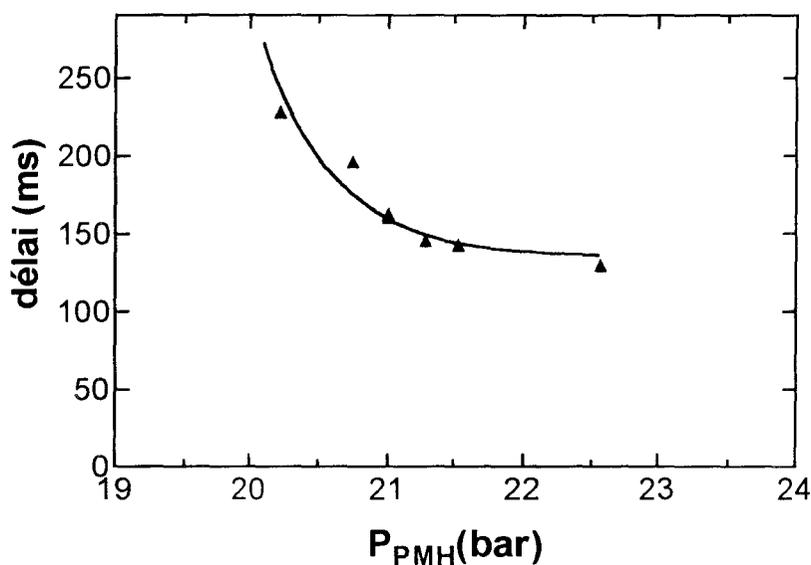


Fig. 4.4 Evolution des délais du m-xylène en fonction de la pression au point mort haut à $T_c = 910 \pm 3$ K.

Les profils de pression en fonction du temps sont similaires à ceux observés pour le toluène (voir fig 4.5) et peuvent être interprétés de la même façon.

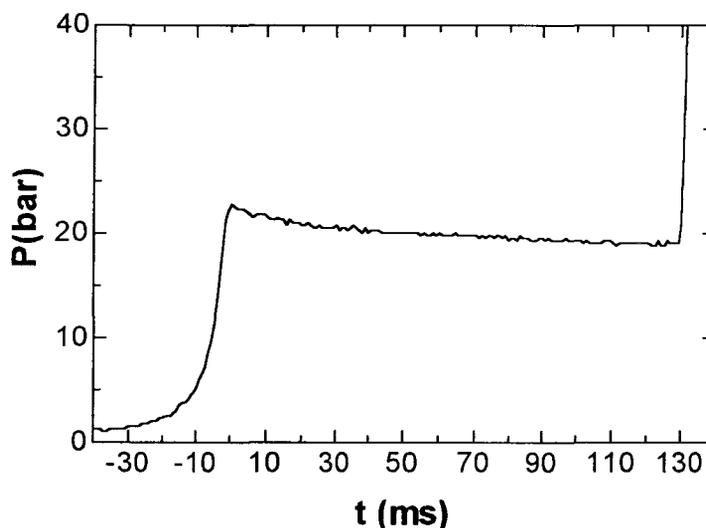


Fig. 4.5 Profil de pression lors d'une expérience d'auto-inflammation à $P_{PMH} = 22.6$ bar et $T_c = 915$ K

4.2.2.2- Le para-xylène

Le p-xylène a été étudié dans les mêmes conditions que le m-xylène, à une dilution identique à celle de l'air et à la température $T_c = 908.5 \pm 5$ K. L'évolution de ces délais en fonction de la pression au PMH a la même allure que celle rencontrée pour le toluène. A la pression limite minimale de $P_{t,908} = 20.5$ bar, le délai est de 161 ms et pour la pression de 22.3 bar il vaut 121.5 ms (voir fig. 4.6).

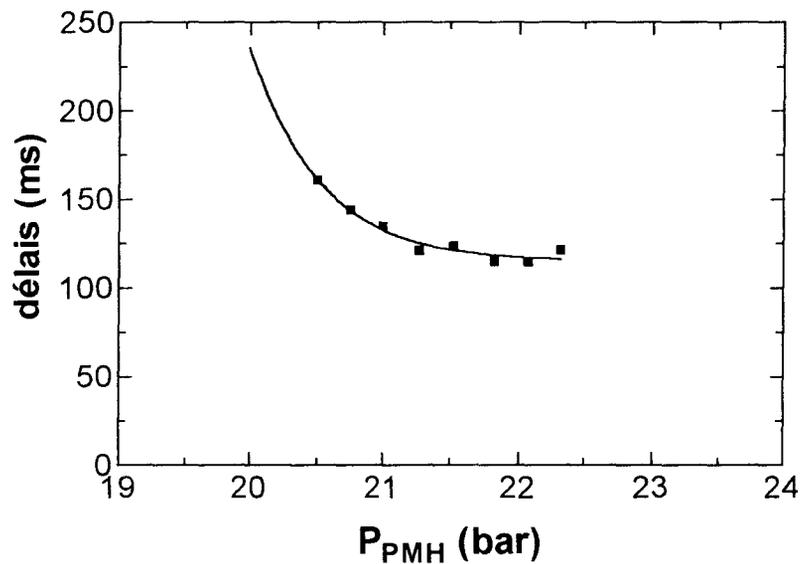


Fig. 4.6 Evolution des délais du p-xylène en fonction de la pression au point mort haut à $T_c = 908 \pm 5$ K.

Le profil de pression en fonction du temps lors des expériences avec le p-xylène est similaire au toluène et peut être interprété de la même façon (fig.4.7.)

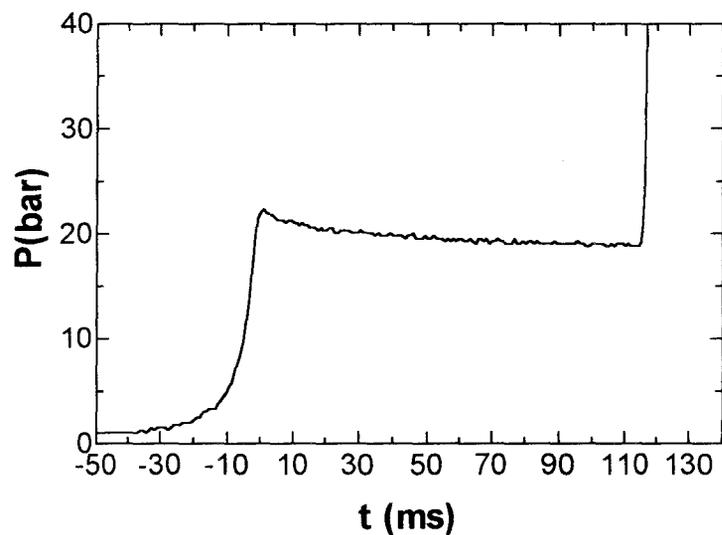


Fig. 4.7 Profil de pression en fonction du temps lors d'une expérience d'auto-inflammation du p-xylène à $P_{PMH} = 22$ bar et $T_c = 908$ K

La longueur des délais mesurés pour le toluène, m- et le p-xylène est assez remarquable. En effet pour les hydrocarbures aliphatiques les délais mesurés dans nos conditions expérimentales sont souvent de l'ordre de la dizaine de millisecondes [2]. Dans le cas présent on peut dépasser 200 ms.

4.2.2.3- L'*ortho*-xylène

En se référant à la figure 4.1, on peut rappeler que le comportement de l'*o*-xylène est typique du deuxième groupe d'hydrocarbures benzéniques pour lesquels la limite inférieure d'auto-inflammation observée aux alentours de $T_c = 900$ K est atteinte pour des pressions au point mort haut (P_ℓ) très inférieures à 16 bar. Il est à remarquer que le m. et le p-xylène n'appartiennent pas au même groupe que l'*o*-xylène. Leurs pressions limites $P_{\ell,900}$ sont 13 bar supérieures à celle de l'*o*-xylène.

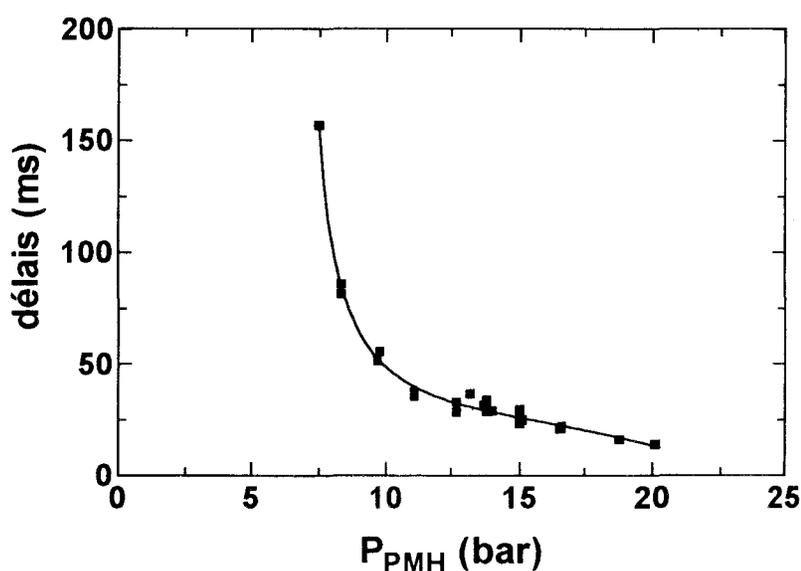


Fig. 4.8 Délais d'auto-inflammation de l'*o*-xylène en fonction de la pression au PMH à $T_c = 908 \pm 6$ K

Cette pression minimale au PMH, $P_{\ell,908}$, pour obtenir une auto-inflammation vaut 7.5 bar avec un délai de 157 ms. Pour une pression $P_{PMH} = 20.1$ bar le délai vaut 14 ms (voir fig. 4.8).

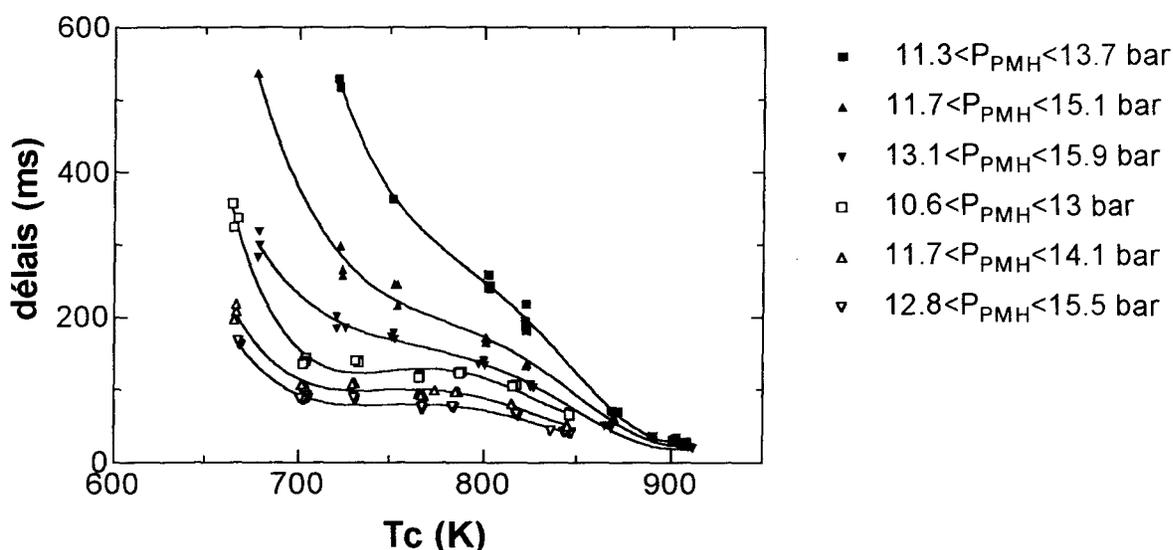


Fig 4.9 Délais d'auto-inflammation de l'o-xylène en fonction de la température de cœur. Symboles plein : dilution comme l'air, symboles vides, dilution plus faible, $a = (O_2)/(in) = 0.37$.

A la différence des autres xylènes, l'auto-inflammation de l'o-xylène est mesurable à des températures T_c inférieures à 900 K et un balayage en température jusqu'à 650 K a été effectué. Des mélanges à deux dilutions, l'une identique à l'air avec un rapport $a = (O_2)/(in) = 0.27$ et l'autre plus faible avec $a = 0.37$ ont été comprimés à trois charges initiales différentes (voir fig 4.9).

D'une façon générale, on observe que l'évolution des délais en fonction de la température de cœur au point mort haut présente des points d'inflexion. Ceux-ci sont d'autant plus marqués que la charge initiale est élevée et que la dilution est faible, c'est à dire que la réactivité globale est élevée. Il s'agit là d'un véritable coefficient négatif de température tel qu'on le rencontre souvent dans l'étude des délais d'auto-inflammation des alcanes [2]. La figure 4.11 fait apparaître ce coefficient négatif de température sous sa forme classique par la projection des profils de pression expérimentaux sur un plan délai/température. Néanmoins, deux différences importantes d'avec les alcanes sont à signaler et méritent un commentaire : 1° l'inflammation peut encore se produire après un délai très long et 2° aucune émission lumineuse significative correspondant aux flammes froides des alcanes n'est observée.

La figure 4.10 montre un profil de pression dans le cas d'un délai particulièrement long de l'o-xylène. L'inflammation se produit après une baisse de pression qui commence seulement 300 ms après le point mort haut. Ce profil est à comparer aux profils des isomères m. et p. du xylène (Fig 4.5 et 4.7) et à celui du toluène (Fig 4.3). Chez ceux-ci, la pression baisse de façon monotone dès le point mort haut. Par ailleurs, le délai est cinq fois plus long que ce qu'il est coutume d'observer pour les alcanes, pour lesquels l'inflammation n'a pratiquement jamais lieu après un délai de plus de 150 ms. Pour interpréter ce comportement particulier, il faut admettre que les réactions précédant l'inflammation de l'o-xylène sont le siège d'interactions thermocinétiques importantes. Par un effet de rétroaction associé au coefficient négatif de température, toute progression de la réaction d'oxydation exothermique amène une élévation de température qui, à cause du coefficient négatif, ralentit la réaction. Par ailleurs, toute perte de chaleur produit l'effet inverse et accélère la réaction. La conjonction de ces deux effets opposés amortit les fluctuations de température et conduit à une évolution particulièrement lente pour atteindre les conditions critiques nécessaires à l'auto-inflammation. Cet effet d'amortissement est confirmé par une bonne reproductibilité de la mesure des longs délais chez l'o-xylène, alors que la reproductibilité est médiocre chez les isomères m. et p. du xylène et chez le toluène, dès que le délai atteint 100 ms. L'absence de discontinuité brusque dans le profil de pression et dans l'effet lumineux, tels qu'on les rencontre dans les alcanes, ne permet pas d'invoquer une réelle inflammation en deux stades avec une émission lumineuse de flamme froide. Cependant, l'augmentation de pression et le faible effet lumineux observés avant l'auto-inflammation, notamment pour les expériences réalisées dans les milieux les moins dilués, (voir fig. 4.12), traduit une réactivité de basse température non négligeable. La raison de ce comportement est, sans doute, à attribuer à de fortes interactions thermocinétiques et à des caractéristiques propres de la cinétique d'oxydation de l'o-xylène.

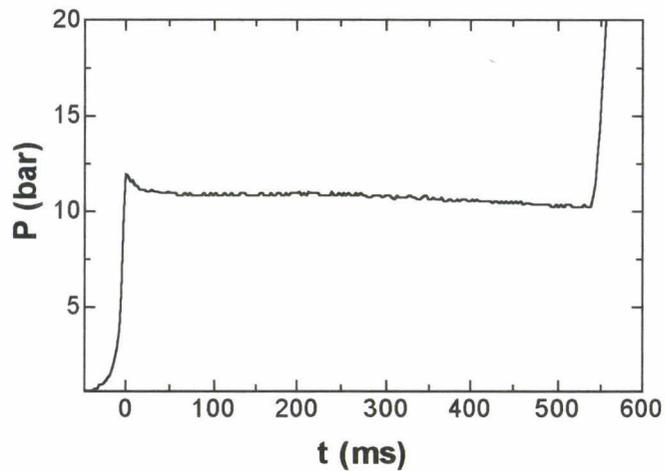


Fig. 4.10 Profil de pression et effet lumineux mesuré lors d'une expérience avec l'o-xylène à la dilution de l'air, $T_c = 679$ K et $P_{PMH} = 11.7$ bar.

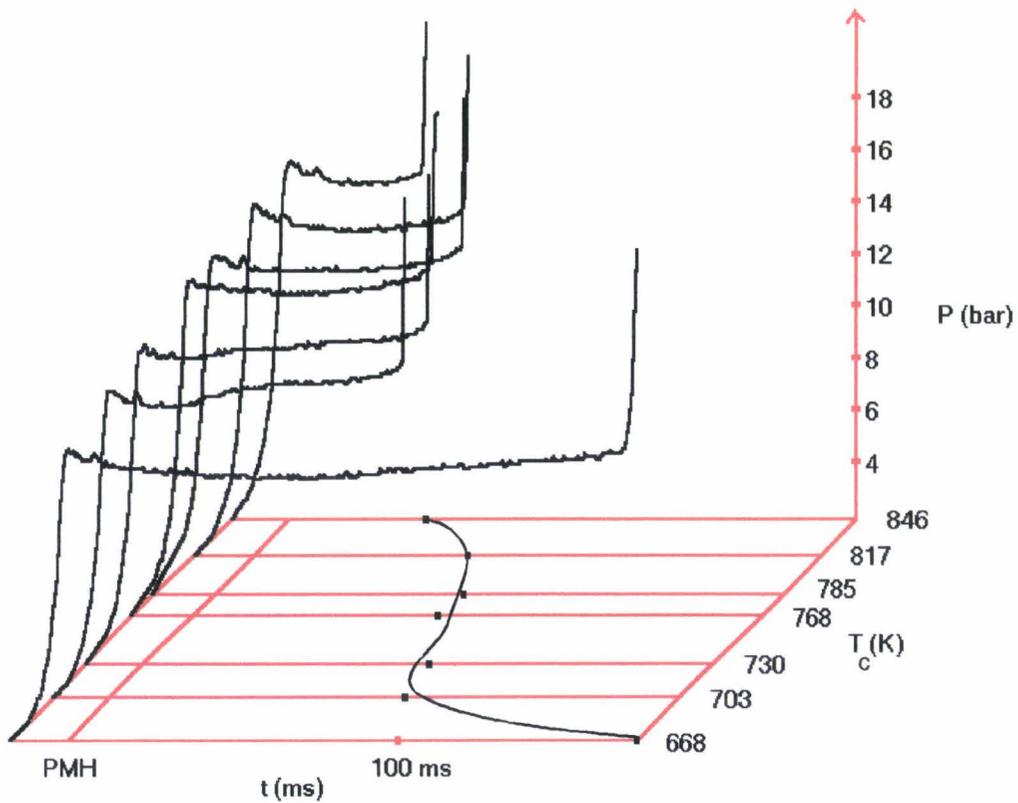


Fig. 4.11 Evolution des profils de pression pour l'o-xylène en fonction de la température de cœur, $a = (O_2)/(in)=0.37$

Même dans le cas où le saut de pression a été le plus marqué, c'est à dire à $T_c = 703$ K, l'effet lumineux associé n'est pas suffisamment important pour que l'on puisse reconnaître une flamme froide (voir fig. 4.12).

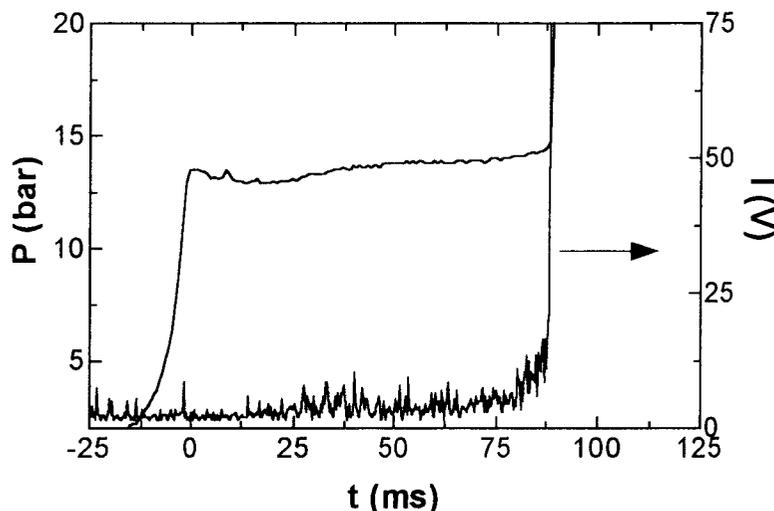


Fig. 4.12 Profil de pression et effet lumineux à $T_c = 703$ K et $P_{PMH} = 13.3$ bar au point mort haut, $a=(O_2)/(in) = 0.37$

4.2.3- Les triméthylbenzènes

Au paragraphe précédent, les résultats présentés montrent des comportements similaires pour le toluène, les m. et p-xylène, alors que l'o-xylène se démarque bien de ses deux isomères. Cette différence est probablement à associer à la proximité des deux méthyles et donc d'une interaction entre ces deux groupes pendant l'oxydation. Pour vérifier cette hypothèse, l'auto-inflammation des 1,2,3., 1,2,4., 1,3,5-triméthylbenzènes a été étudiée

4.2.3.1- Le 1,3,5-triméthylbenzène

Le 1,3,5-triméthylbenzène a été étudié à la dilution de l'air et à $T_c = 914 \pm 2$ K en fonction de la pression au point mort haut (voir fig.4.13). Les

délais d'auto-inflammation ont une évolution semblable à celle des délais du toluène.

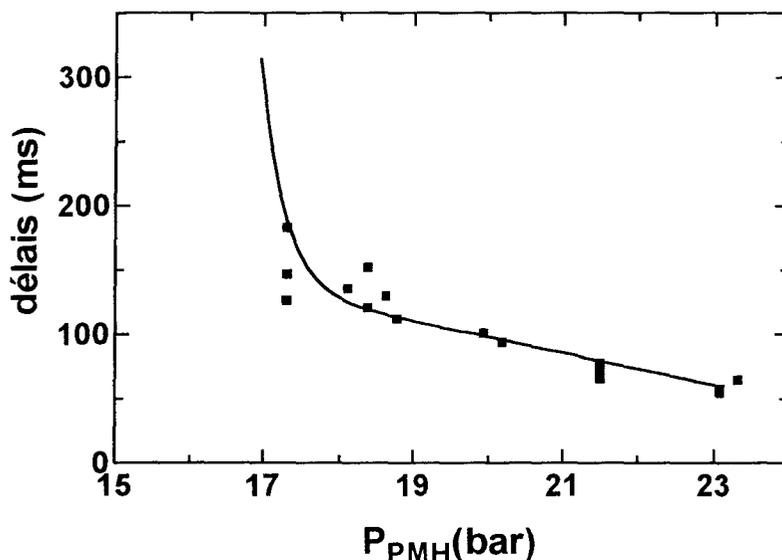


Fig. 4.13 Evolution des délais d'auto-inflammation du 1,3,5-triméthylbenzène en fonction de la pression au point mort haut à $T_c = 914 \pm 2K$, dilution identique à l'air, $a=(O_2)/(in)=0.27$.

La limite inférieure d'auto-inflammation mesurable à 914 K vaut $P_{\ell,914} = 17.3$ bar et le délai correspondant varie entre 126 et 183 ms d'une mesure à l'autre. A 23 bar, le délai est de 58 ms. Le délai le plus long mesuré pour le 1,3,5-triméthylbenzène est légèrement inférieur à celui du toluène (218 ms). Il n'a pas été observé d'auto-inflammation du mésitylène à une température inférieure à $T_c = 900$ K. Le toluène et le 1,3,5-triméthylbenzène ont donc une réactivité similaire quoique ce dernier possède deux substituants méthyles supplémentaires.

4.2.3.2- Le 1,2,4-triméthylbenzène

Le 1,2,4-triméthylbenzène a été étudié à la dilution de l'air à $T_c = 909 \pm 4$ K en fonction de la pression au point mort haut (voir fig. 4.14).

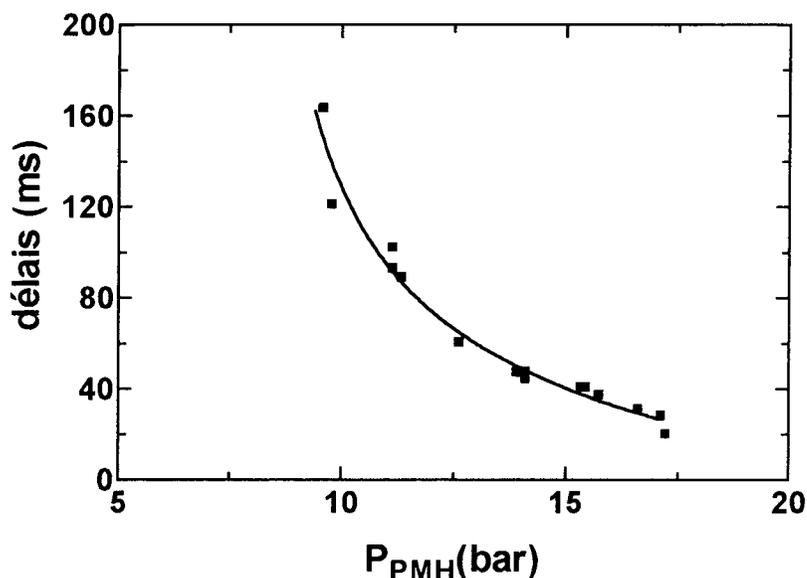


Fig. 4.14 Evolution des délais d'auto-inflammation du 1,2,4-triméthylbenzène en fonction de la pression au point mort haut à $T_c = 909 \pm 4$ K, dilution identique à l'air $a=(O_2)/(in)=0.27$.

A cette température, la limite inférieure de la pression d'auto-inflammation est observée à $P_{\ell,909} = 9.6$ bar avec un délai de 164 ms. A 17.1 bar, ce délai devient 20.4 ms. Par ailleurs, les délais mesurés pour cet isomère sont beaucoup plus courts que pour le 1,3,5-triméthylbenzène avec une valeur de pression limite beaucoup plus faible ($P_{\ell,900} = 9.6$ au lieu de 17.3 bar). Il a été possible de mesurer des délais à des températures inférieures à $T_c = 900$ K mais seulement jusque $T_c = 825$ K (voir fig. 4.15). En effet, pour la charge initiale la plus élevée, la température limite inférieure d'auto-inflammation se trouve à 825 K. Pour les charges plus faibles, elle se situe vers 870 K.

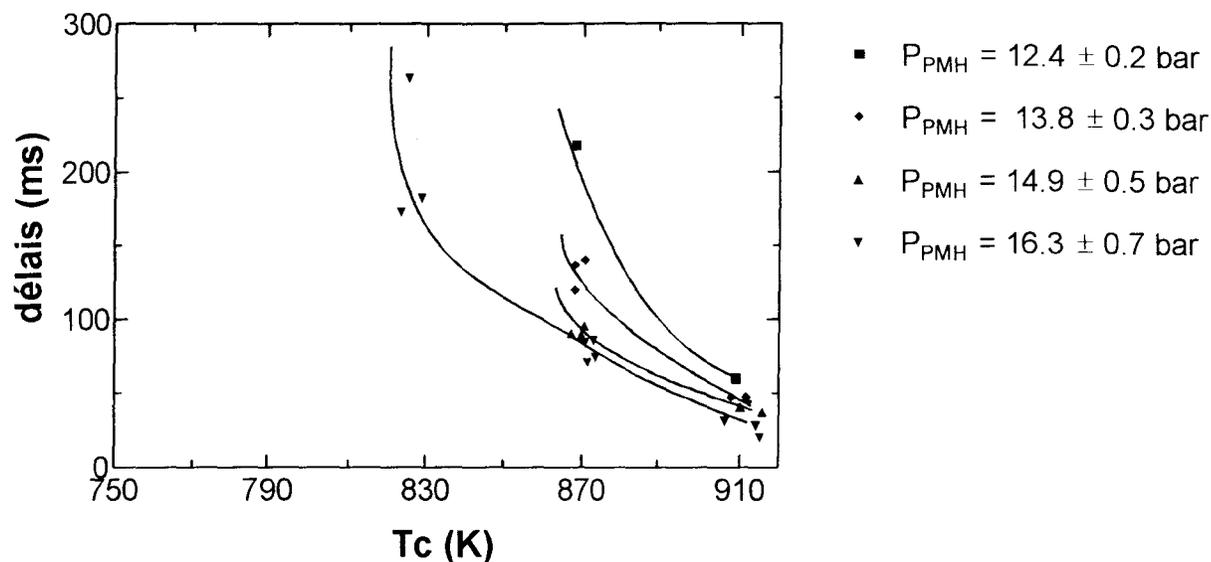


Fig. 4.15 Délais d'auto-inflammation du 1,2,4-triméthylbenzène en fonction de la température de cœur pour quatre pressions au point mort haut différentes, à la dilution de l'air.

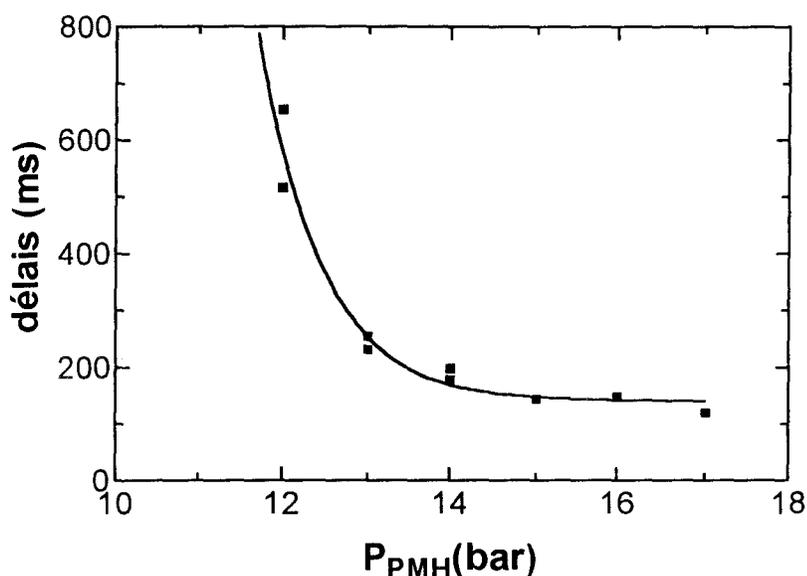


Fig. 4.16 Délais d'auto-inflammation du 1,2,4-triméthylbenzène en fonction de la pression au point mort haut à $T_c = 730 \pm 2$ K et à une dilution $a = (O_2)/(in) = 0.37$.

Le 1,2,4-triméthylbenzène possède une réactivité plus grande que son isomère 1,3,5. dans tout notre domaine d'observation. En vue d'augmenter la réactivité à basse température, des expériences ont été réalisées à une dilution plus faible que celle de l'air ($a = (O_2)/(in) = 0.37$). Dans ces conditions, le mélange s'est enflammé pour une pression au point mort haut comprise entre

16.6 et 11.6 bar, avec des délais relativement longs compris entre 120 et 654 ms (voir fig. 4.16). Au point de vue de la longueur des délais, le comportement de cet hydrocarbure se rapproche de celui de l'o-xylène. Les profils de pression sont également du même type, même si à la charge la plus élevée, le profil présente une remontée de pression assez faible (voir fig. 4.17).

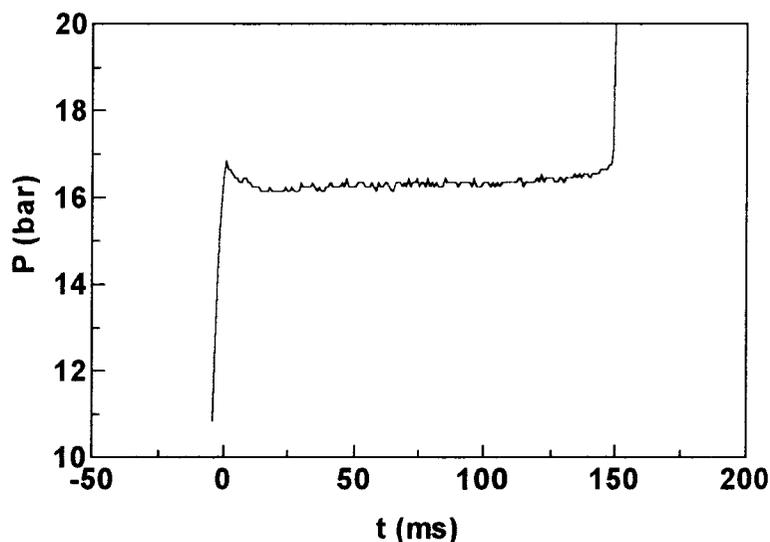


Fig. 4.17 Profil de pression lors d'une expérience d'auto-inflammation du 1,2,4-triméthylbenzène à $P_{PMH} = 16.5$ bar et $T_c = 732$ K, dilution plus faible que l'air ($a=(O_2)/(in)=0.37$)

Aucune émission lumineuse significative n'a pu être observée avant l'auto-inflammation. Le 1,2,4-triméthylbenzène présente un comportement voisin de celui de l'o-xylène, ce qui peut s'expliquer par la proximité des deux groupements méthyles.

4.2.3.3- Le 1,2,3-triméthylbenzène

Le 1,2,3-triméthylbenzène a été étudié d'abord à la dilution de l'air en fonction de la pression à $T_c = 914 \pm 6$ K (voir fig. 4.18). Dans ces conditions on observe une limite inférieure d'auto-inflammation en pression relativement basse, $P_{\ell,917} = 6.4$ bar, avec un délai compris entre 86 et 117 ms .

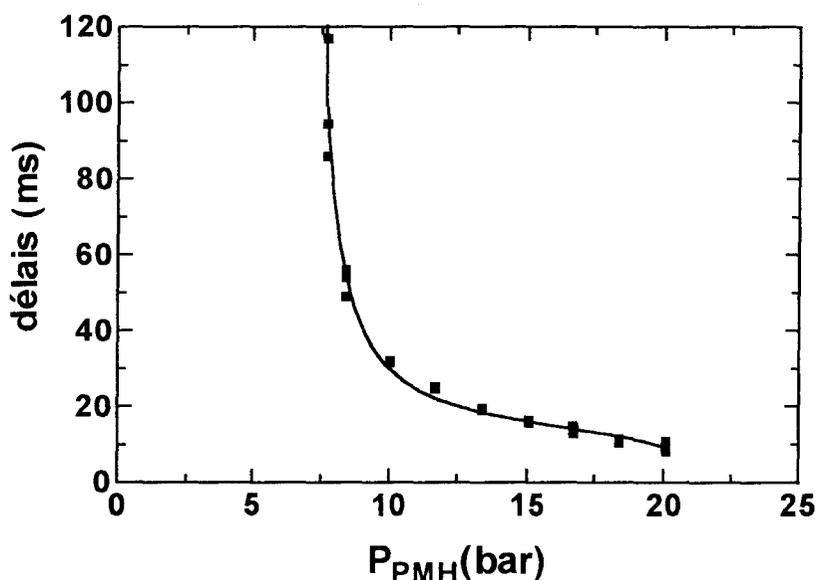


Fig. 4.18 Evolution des délais d'auto-inflammation du 1,2,3-triméthylbenzène en fonction de la pression au point mort haut à $T_c = 914 \pm 6$ K, $a=(O_2)/(in)=0.27$.

A 17.5 bar le délai correspondant est de 9.2 ms, ce qui est plus court que les délais rencontrés jusqu'ici dans des conditions analogues. Cette molécule appartient au groupe de l'o-xylène avec une limite inférieure d'auto-inflammation à basse pression vers 900 K et est la plus réactive des trois isomères. Nous avons pu suivre l'évolution des délais d'auto-inflammation en fonction de la température de cœur pour deux dilutions différentes (celle de l'air et une plus faible oxygène/inerte=0.37, voir fig. 4.19).

A la dilution de l'air on observe un très net ralentissement entre $T_c = 725$ et 775 K pour les deux charges initiales les plus élevées. Le coefficient de température tend vers zéro dans cette région. Pour les trois charges on observe une limite inférieure d'auto-inflammation à $T_c = 709, 731$ et 760 K. La pression diminue continuellement à partir du point mort haut, mais on aboutit tout de même à l'auto-inflammation plus de 500 ms après le PMH (voir fig. 4.20).

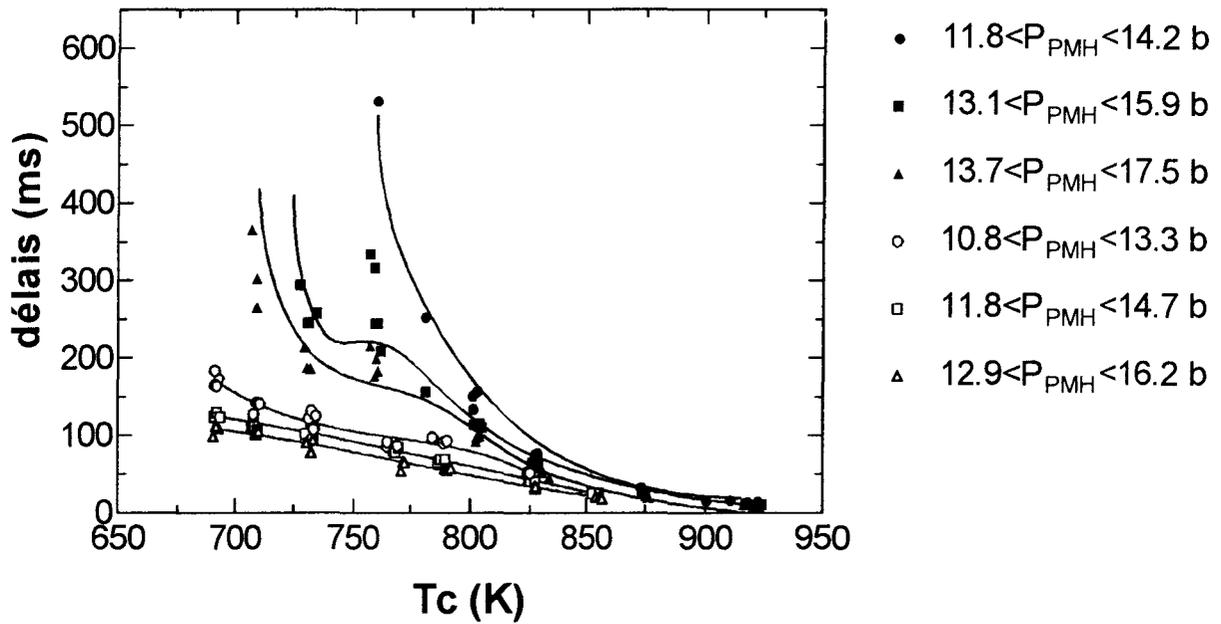


Fig. 4.19 Evolution des délais d'auto-inflammation du 1,2,3-triméthylbenzène en fonction de la température de cœur pour deux dilutions différentes (symboles vides pour la dilution plus faible $a=(O_2)/(in)=0.37$) et trois charges dans les deux cas.

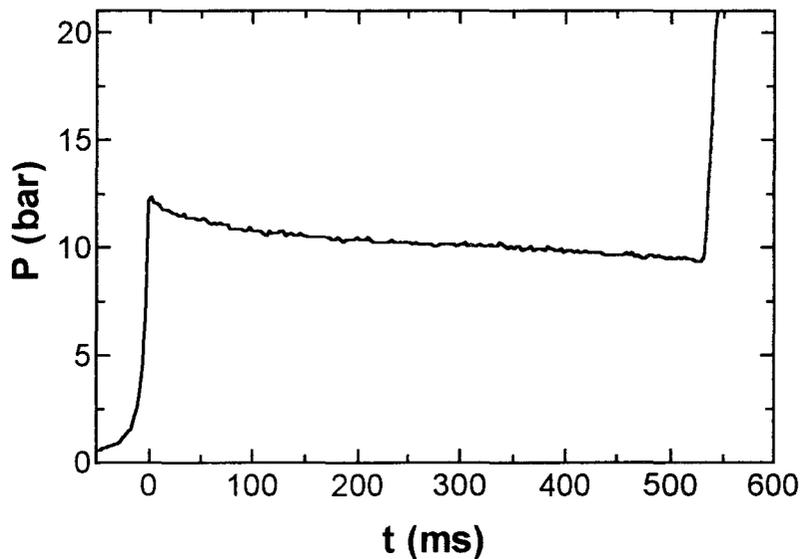


Fig. 4.20 Profil de pression à $T_c = 760$ K et $P_{PMH} 12.3$ bar, dilution de l'air $a=(O_2)/(in)=0.27$

A dilution inférieure à l'air ($a=(O_2)/(in)=0.37$, fig. 4.19, symboles vides) qui correspond à une charge plus élevée en hydrocarbure, les délais sont plus courts. La courbe est plus tassée mais on observe quand même un ralentissement entre $T_c = 730$ et $T_c = 790$ K. Sur la figure 4.21, on observe une

légère augmentation de la pression entre le point mort haut et l'auto-inflammation, à basse température, notamment à $T_c = 710$ K.

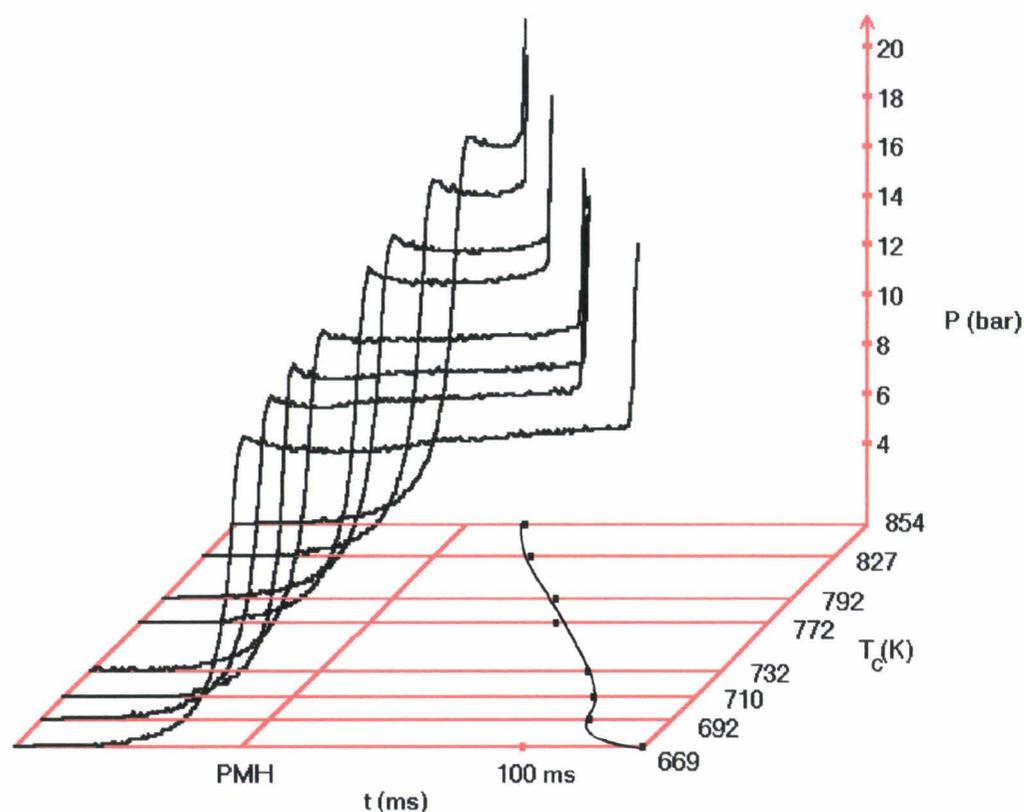


Fig. 4.21 Evolution des profils de pressions en fonction de la température de cœur pour le 1,2,3-triméthylbenzène à la dilution $a=(O_2)/(in) = 0.37$.

Sur la figure 4.21, la projection représente l'évolution des délais correspondant aux profils de pression en fonction de la température de cœur. Aucun effet lumineux significatif n'a pu être mesuré. L'élévation de la pression pendant le délai associée à un coefficient de température quasiment nul indiquent un comportement assez proche de celui de l'o-xylène. L'observation de délais supérieurs à 500 ms en est un indice supplémentaire.

Conclusion sur les méthylbenzènes

L'examen des résultats précédents permet de mettre en relation la position relative des groupes méthyles et l'appartenance de l'hydrocarbure au groupe du toluène ($P_{\ell,900} > 16$ bar) ou au groupe de l'o-xylène ($P_{\ell,900} < 16$ bar) définis à partir de la figure 4.1. Nous avons résumé à la figure 4.24 l'influence du nombre et de la position des substituants méthyles. Partant du toluène, la substitution d'un hydrogène du noyau aromatique par un deuxième groupe méthyle en position 3 ou 4 (flèches 1 et 2), n'augmente pas la réactivité. Les pressions limites observées pour l'auto-inflammation sont même plus élevées ($P_{\ell,910} = 20.2$ et 20.5 bar respectivement). Un troisième substituant méthyle en position 5 (flèche 3) n'augmente la réactivité que faiblement (limite à 7.5 bar). En revanche, si le deuxième substituant méthyle se trouve en position 2 (flèche 4), donc voisin du premier, la réactivité augmente fortement, la pression limite s'abaisse jusqu'à 7.5 bar pour l'o-xylène. De même pour l'ajout d'un troisième méthyle, voisin d'au moins un autre (flèches 5 et 6), la limite inférieure d'auto-inflammation est de 9.6 bar pour le 1,2,4-triméthylbenzène et 6.4 bar pour le 1,2,3-triméthylbenzène, toujours à $T_c \sim 910$ K. Par ailleurs un troisième substituant en 4 (flèche 7) diminue la réactivité. Ces valeurs sont rassemblées au tableau 4.3. Si on examine en détail le comportement des hydrocarbures du deuxième groupe à température plus basse, on observe une phénoménologie de l'auto-inflammation plus complexe associée à une région de coefficient négatif de température, au moins pour deux des trois représentants de ce groupe (Fig. 4.23). On pourrait aussi déceler une influence défavorable sur la réactivité lorsque un troisième substituant se trouve éloigné des deux autres (Figures 4.23 et 4.22).

A titre de comparaison, le tableau 4.3 reprend les caractéristiques des benzènes substitués par des groupes méthyles.

Groupe du toluène ($P_{\ell} > 16$ bar)

	P_{ℓ} (bar)	T_c (K)	délai (ms)	RON
toluène	17.3	916	205	120
m-xylène	20.2	910	228	117.5
p-xylène	20.5	908.5	161	116.4
1,3,5-triméthylbenzène	17.3	914	154	>120

 Groupe de l'o-xylène ($P_{\ell} \ll 16$ bar)

	P_{ℓ} (bar)	T_c (K)	délai (ms)	RON
o-xylène	7.5	908	157	113
1,2,4-triméthylbenzène	9.9	909	164	110.5
1,2,3-triméthylbenzène	6.4	914	101	105.3

Tableau 4.3 Comparaison des pressions limites (P_{ℓ} au PMH) en dessous desquelles il n'es plus possible d'observer l'auto-inflammation aux alentours de $T_c = 910$ K et des délais correspondants

Parmi les molécules du groupe de l'o-xylène, seuls l'o-xylène et le 1,2,3-triméthylbenzène présentent clairement des phénomènes typiques d'une réactivité de basse température avec un coefficient négatif ou nul de température à la dilution de l'air (voir fig. 4.23) et un saut de pression à la dilution plus faible $a=(O_2)/(in)=0.37$ (voir fig. 4.22).

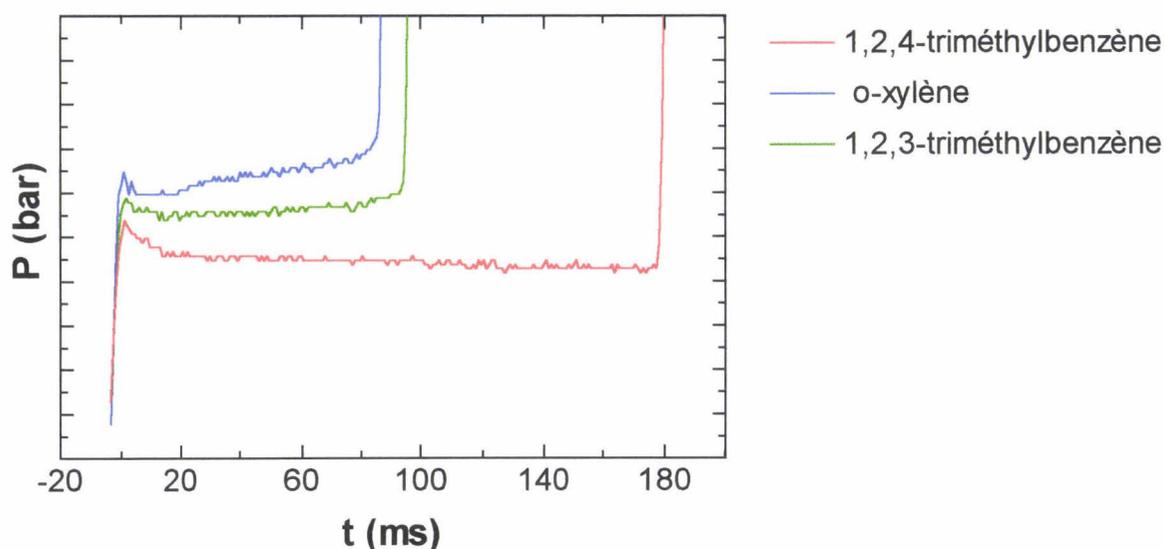


Fig. 4.22 Comparaison des profils de pression entre l'o-xylène, le 1,2,3-triméthylbenzène et le 1,2,4-triméthylbenzène à $P_{PMH}=14.0 \pm 0.2$ bar et $T_c = 731 \pm 2$ K, $a=(O_2)/(in)=0.37$

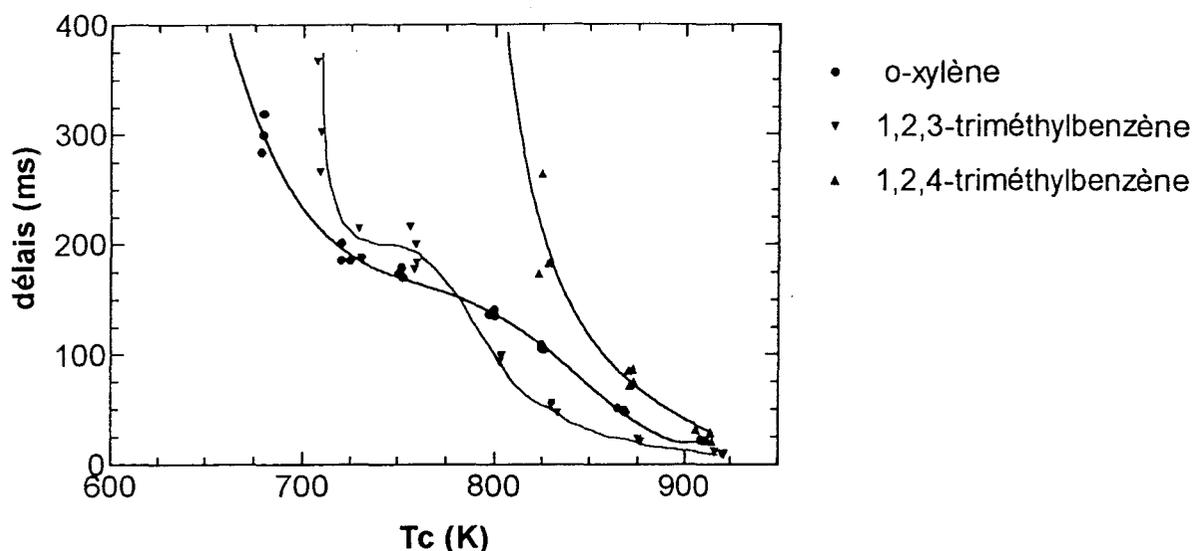


Fig. 4.23 Comparaison de l'évolution des délais d'auto-inflammation en fonction de la température de cœur T_c pour une pression au point mort haut comprise entre 13 et 17.5 bar, $a=(O_2)/(in)=0.27$.

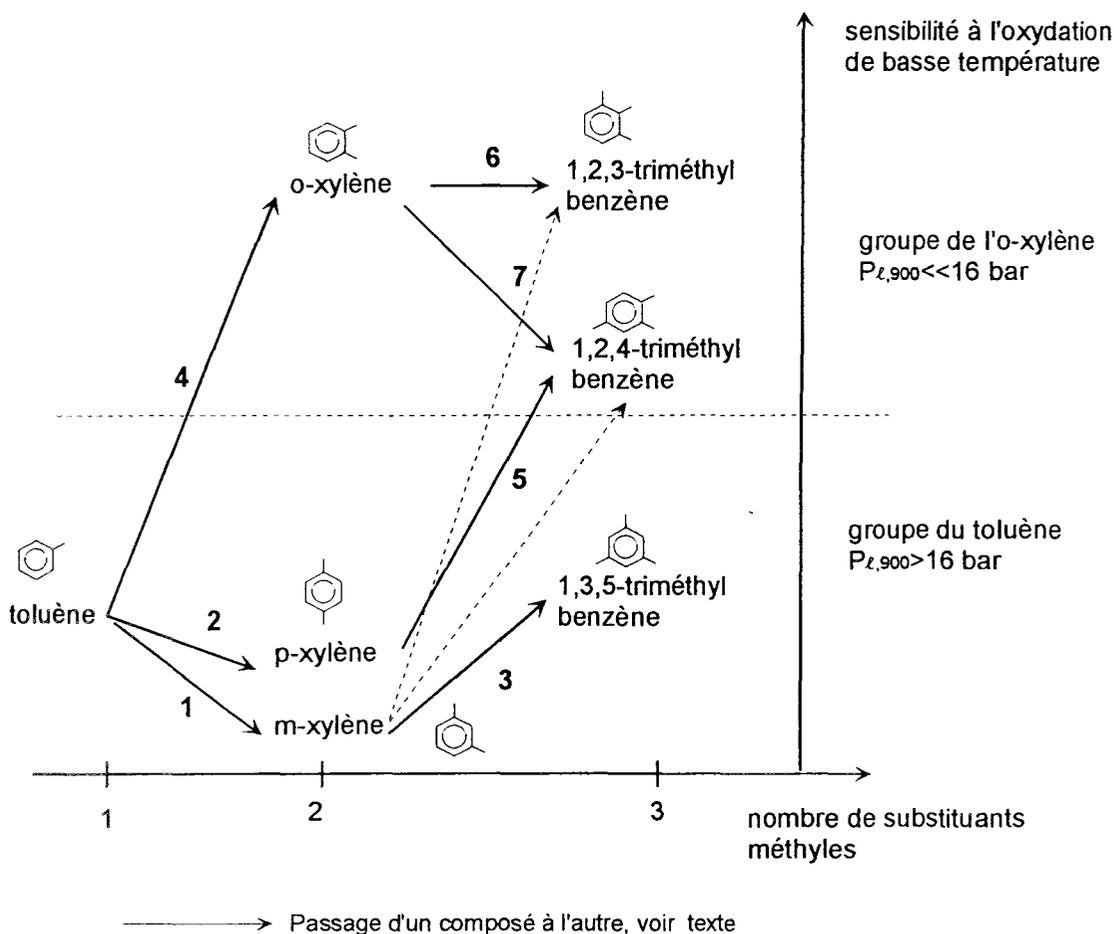


Fig. 4.24 Diagramme illustrant l'influence du nombre et de la position des substituants méthyles du noyau benzénique sur la réactivité globale.

4.3- Les *n*-alkylbenzènes. Influence de la longueur de la chaîne latérale: toluène, éthylbenzène, *n*-propylbenzène et *n*-butylbenzène

Dans ce paragraphe, on cherchera à établir les relations entre la réactivité à l'auto-inflammation et la longueur de la chaîne latérale des *n*-mono-alkylbenzènes, du toluène au *n*-butylbenzène. La description phénoménologique de l'auto-inflammation du toluène qui a déjà été faite à la partie 4.2.1 ne sera reprise ici qu'à titre de comparaison.

4.3.1 L'éthylbenzène

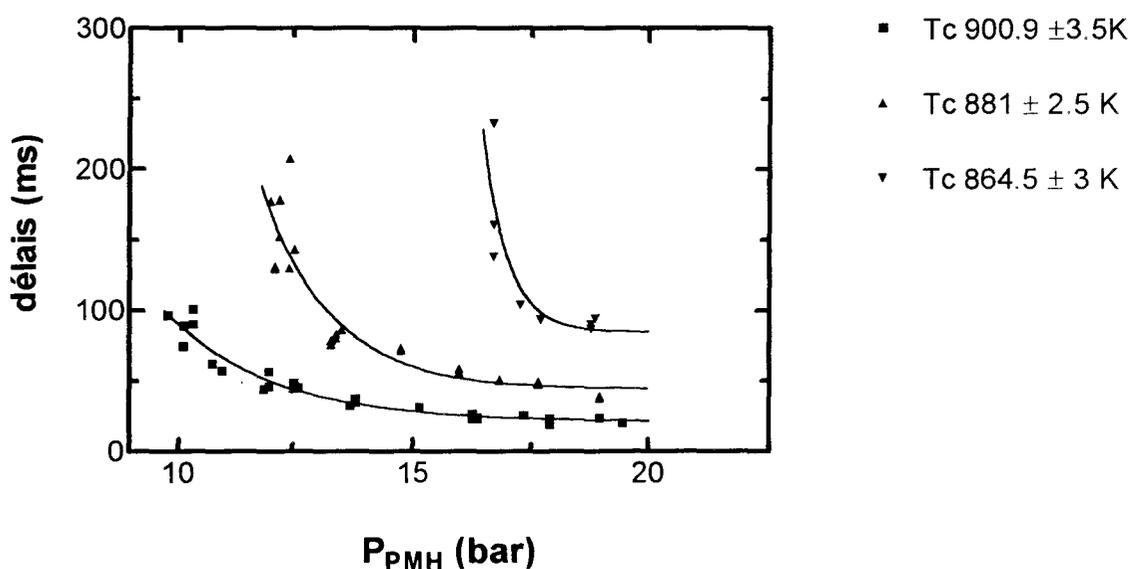


Fig. 4.25 Evolution des délais d'auto-inflammation de l'éthylbenzène en fonction de la pression au point mort haut pour trois températures de cœur, à la dilution de l'air.

L'auto-inflammation de l'éthylbenzène a été étudiée à la dilution de l'air en fonction de la pression à trois températures différentes (voir fig. 4.25). Pour ces trois températures on remarque une limite inférieure d'auto-inflammation à

relativement basse pression, $P_{\ell,900} = 9.8$ bar, $P_{\ell,880} = 12.2$ bar et $P_{\ell,865} = 16.7$ bar avec des délais qui atteignent au maximum 233 ms (voir fig. 4.25). A la pression et la température les plus élevées ($T_c = 901.2$ et $P_{PMH} = 19.4$ bar) le délai est relativement court et vaut 20.4 ms.

L'évolution des délais en fonction de la température a été étudiée à la charge initiale la plus élevée (voir fig. 4.26). Il n'a pas été possible d'obtenir d'auto-inflammation aux températures inférieures à 861 K.

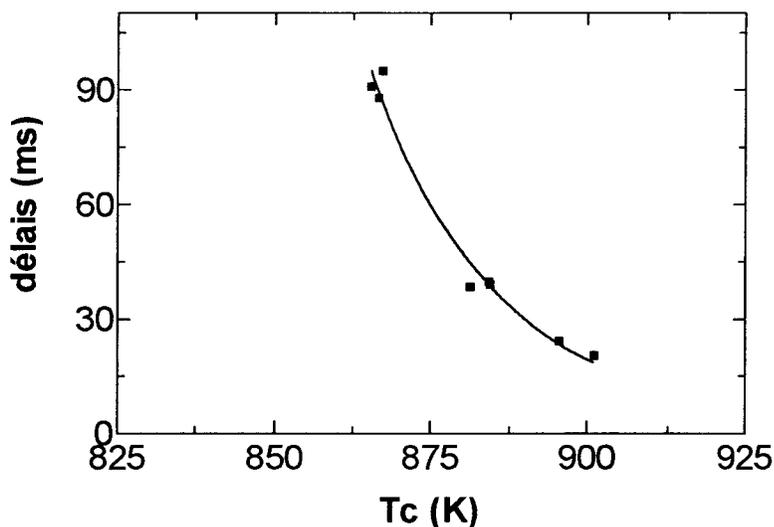


Fig. 4.26 Evolution des délais d'auto-inflammation de l'éthylbenzène en fonction de la température de cœur pour la charge la plus élevée, $P_{PMH} = 18.9 \pm 0.2$ bar, $a=(O_2)/(in)=0.27$.

Des essais ont été réalisés à dilution plus faible que l'air et à 730 K, mais sans obtenir d'auto-inflammation. Bien que les profils de pression soient du même type que ceux enregistrés pour le toluène et qu'aucun coefficient négatif de température ne soit perceptible dans le domaine étudié, l'éthylbenzène fait partie du groupe de l'o-xylène ($P_{\ell,900} > 16$ bar), Il est plus réactif que les isomères m. et p-xylène mais moins réactif que le 1,2,4-triméthylbenzène et beaucoup moins que l'o-xylène.

4.3.2- Le *n*-propylbenzène

Le *n*-propylbenzène a été étudié d'abord en fonction de la pression au PMH à $T_c = 898 \pm 3$ K et à la dilution de l'air. Dans ces conditions le délai à la limite inférieure d'auto-inflammation vaut 109 ms pour une pression $P_{\ell,900}$ de 8.1 bar et à 17 bar, il est de 17.5 ms (voir fig. 4.27). Il fait donc partie du groupe de l'*o*-xylène ($P_{\ell,900} \ll 16$ bar).

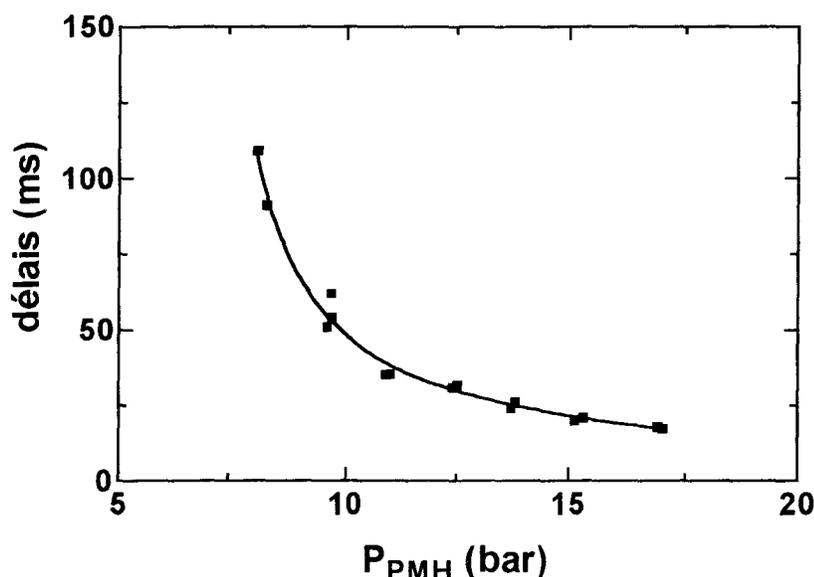


Fig. 4.27 Evolution des délais du *n*-propylbenzène en fonction de la pression au point mort haut à $T_c = 898 \pm 3$ K et à la dilution de l'air, $a=(O_2)/(in)=0.27$.

Pour le *n*-propylbenzène, il a été possible de mesurer des délais à des températures inférieures à 900 K, ce qui permet de suivre l'évolution des délais en fonction de la température de cœur (voir fig. 4.28).

Dans ces conditions de pression, la limite inférieure de température d'auto-inflammation s'observe vers $T_c = 860$ K. A une pression un peu plus élevée (17.3 bar) le mélange s'enflamme à partir de $T_c = 840$ K avec un délai de 188 ms. Des essais d'auto-inflammation ont été menés à dilution inférieure à celle de l'air et $T_c = 830$ K, mais sans succès. Le *n*-propylbenzène ne présente pas de

coefficient négatif de température dans le domaine étudié et les profils de pression enregistrés s'apparentent à ceux du toluène.

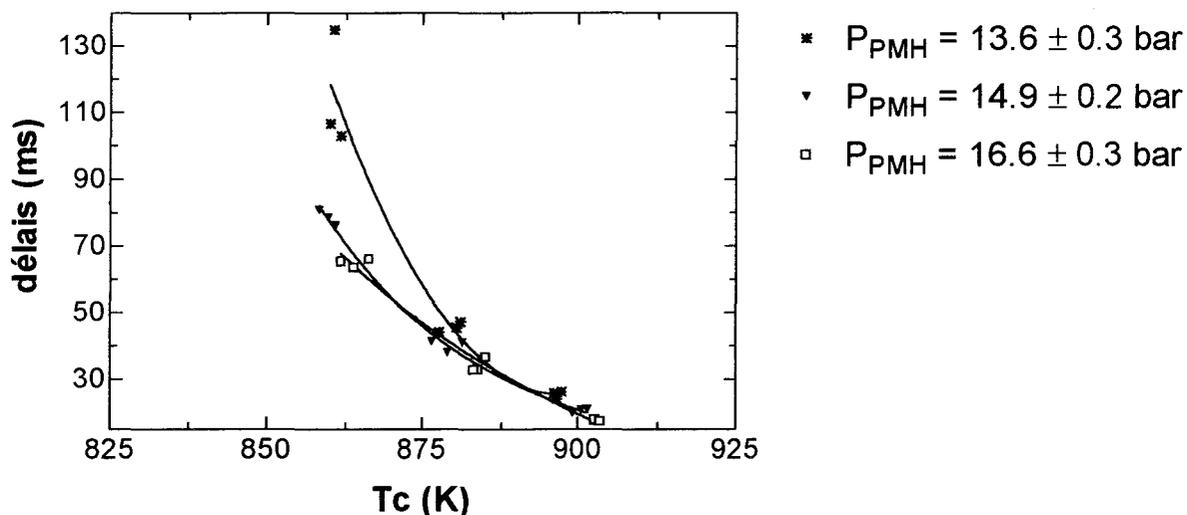


Fig. 4.28 Evolution des délais d'auto-inflammation du *n*-propylbenzène en fonction de la température de cœur pour trois charges différentes, à la dilution de l'air, $a=(O_2)/(in)=0.27$.

4.3.3- Le *n*-butylbenzène

Le *n*-butylbenzène a été étudié à la dilution de l'air, tout d'abord à $T_c = 900 \pm 5$ K en fonction de la pression (voir fig. 4.29).

On observe que le *n*-butylbenzène a une limite inférieure d'auto-inflammation à basse pression, soit $P_{z,900} = 7.5$ bar avec un délai de 157 ms. A la charge la plus élevée, on obtient un délai de 13.9 ms à 20.1 bar. Ce qui est un des délais les plus courts obtenus dans ces conditions.

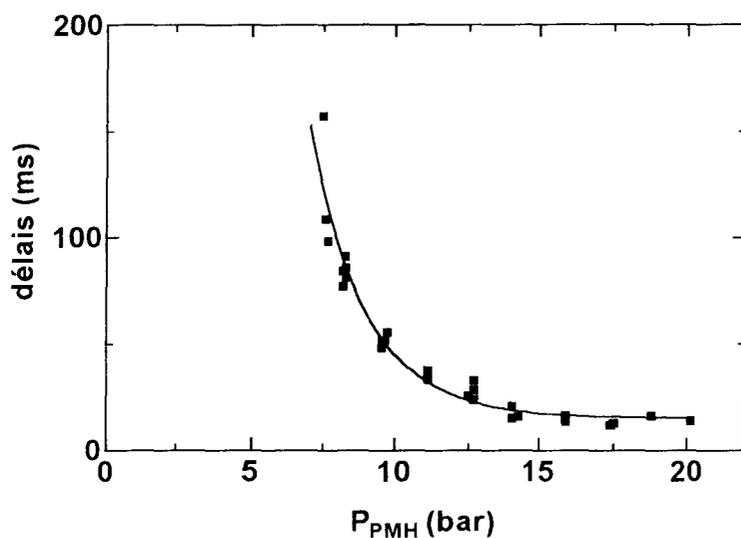


Fig. 4.29 Evolution des délais d'auto-inflammation du *n*-butylbenzène en fonction de la pression au point mort haut à $T_c = 900 \pm 5$ K, à la dilution de l'air $a=(O_2)/(in)=0.27$.

La réactivité du *n*-butylbenzène nous a permis d'effectuer un balayage en température pour plusieurs charges initiales différentes. Nous avons donc suivi l'évolution des délais d'auto-inflammation en fonction de la température de cœur (voir fig. 4.30). Pour les cinq charges, les courbes des délais d'auto-inflammation présentent un très net coefficient négatif de température entre 700 et 775 K avec une limite inférieure de la température d'auto-inflammation située entre $T_c = 660$ et 640 K, suivant la charge initiale. De plus, nous avons observé des flammes froides entre $T_c = 640$ et 756 K. Les délais de flamme froide sont très longs à basse température ; ils peuvent atteindre 225 ms à $T_c = 640$ K, puis ils se réduisent avec l'augmentation de la température jusqu'à la disparition du phénomène vers $T_c = 750$ K ; les dernières valeurs mesurables étant comprises entre 10 et 20 ms.

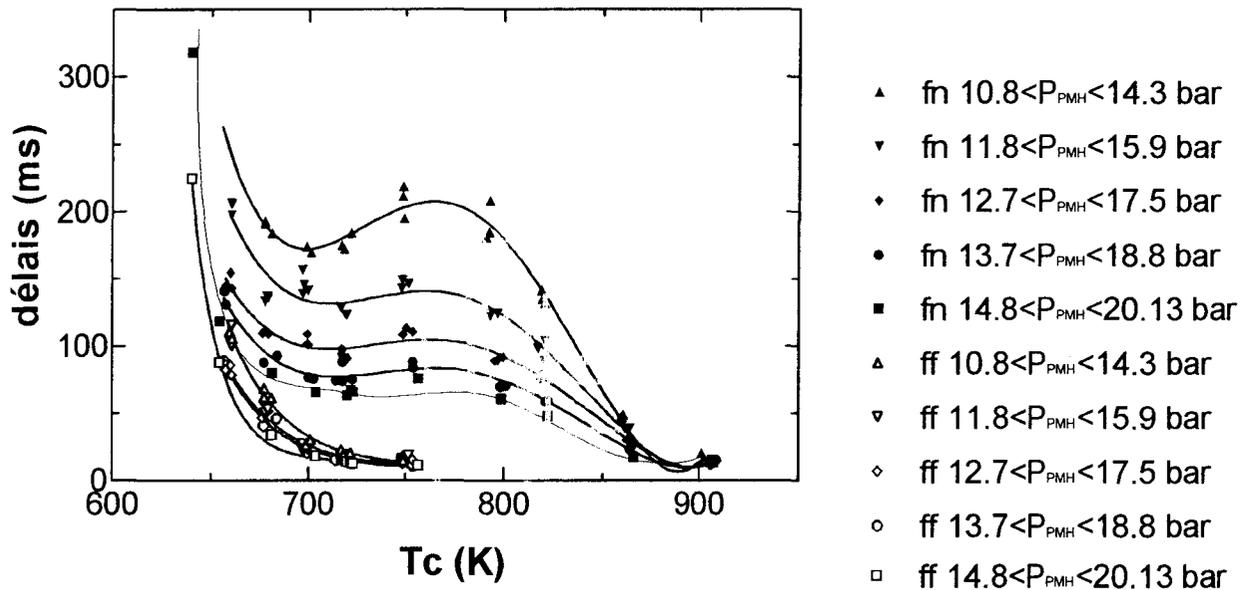


Fig. 4.30 Evolution des délais d'auto-inflammation (symboles pleins, fn) et des délais de flamme froide (symboles vides, ff) du *n*-butylbenzène en fonction de la température de cœur pour cinq charges différentes, $a=(O_2)/(in)=0.27$.

Cette flamme froide se caractérise par un saut de pression net, associé à un effet lumineux important (voir fig. 4.32). Ce saut de pression devient de plus en plus rapide avec l'augmentation de la température (voir fig. 4.31). Il disparaît en même temps que la flamme froide.

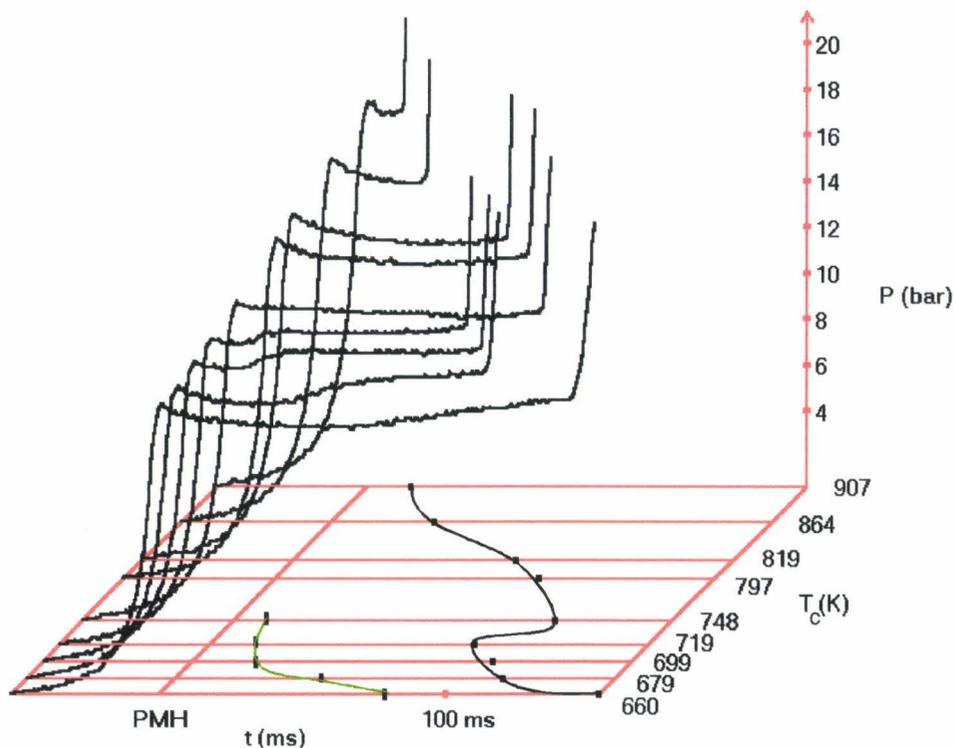


Fig. 4.31 Evolution des profils de pression en fonction de la température de cœur pour le *n*-butylbenzène à la dilution de l'air, $a=(O_2)/(in)=0.27$.

— délais d'auto-inflammation
 — délais de flamme froide

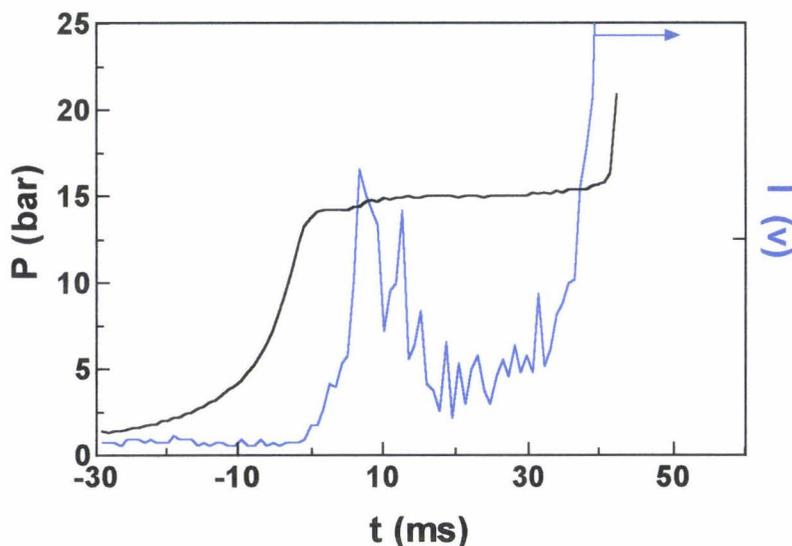
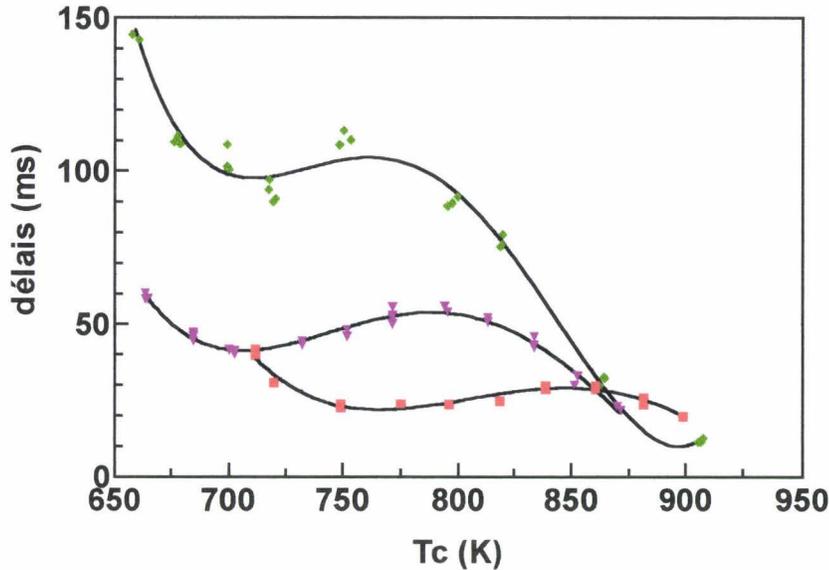


Fig. 4.32 Profil de pression et émission lumineuse pour le *n*-butylbenzène à la dilution plus faible que l'air, $a=(O_2)/(in)=0.37$ $T_c = 724$ K, $P_{PMH}=13.9$ bar.

La phénoménologie de l'auto-inflammation du *n*-butylbenzène s'apparente aux hydrocarbures aliphatiques [2]. On peut la comparer à l'*iso*-octane qui a un indice d'octane recherche proche du *n*-butylbenzène et au *n*-butane (fig. 4.33).



- ◆ *n*-butylbenzene 12.8 < P_{PMH} < 17.7 bar RON 104.4
- ▼ *iso*-octane 12.6 < P_{PMH} < 16 bar RON 100
- *n*-butane 8.9 < P_{PMH} < 11.4 bar RON 95

Fig. 4.33 Comparaison des délais du *n*-butylbenzène, de l'*iso*-octane et du *n*-butane en fonction de la température de cœur, $a=(O_2)/(in)=0.27$.

On remarque ainsi que les délais du *n*-butylbenzène sont les plus longs. La position du coefficient négatif de température du *n*-butylbenzène correspond à celle du coefficient négatif de l'*iso*-octane (2,2,4-triméthylpentane) qui avait été établi dans les mêmes conditions de pression. L'analogie de comportement entre les trois hydrocarbures est à relier aux propriétés des chaînes aliphatiques, le noyau aromatique du *n*-butylbenzène n'ayant d'autre effet que de diminuer la réactivité de la chaîne butyle.

Conclusion sur les *n*-alkylbenzènes

L'étude du toluène, de l'éthylbenzène, du *n*-propylbenzène et du *n*-butylbenzène permet d'évaluer l'effet de l'allongement de la chaîne sur le comportement phénoménologique de ces molécules.

Seul le toluène a une pression limite d'auto-inflammation $P_{\ell,900}$ supérieure à 16 bar. L'éthyl-, le *n*-propyl- et le *n*-butylbenzène ont une limite $P_{\ell,900}$ beaucoup plus basse, respectivement à 9.8, 8.1 et 7.5 bar (Tableau 4.4)

Groupe du toluène

	P_{ℓ} (bar)	Tc (K)	délai (ms)	RON
toluène	17.3	916	205	120

Groupe de l'o-xylène

	P_{ℓ} (bar)	Tc (K)	délai (ms)	RON
éthylbenzène	9.8	801	100	107.4
<i>n</i> -propylbenzène	8.1	898	109	111
<i>n</i> -butylbenzène	7.5	900	157	104.4

Tableau 4.4 Comparaison des pressions limites P_{ℓ} aux alentours de 900 K, en dessous desquelles il n'est plus possible d'observer l'inflammation et des délais correspondants.

Dans cette série, un coefficient négatif de température a été observé seulement pour une chaîne latérale de 4 carbones (Fig. 4.34). Le *n*-butylbenzène s'apparente aux hydrocarbures aliphatiques mais les délais d'auto-inflammation sont plus longs, de même pour l'indice d'octane recherche, sans toutefois atteindre ceux de l'o-xylène. Cette réactivité de basse température se caractérise par une flamme froide bien marquée tant au niveau de la pression que de l'effet lumineux.

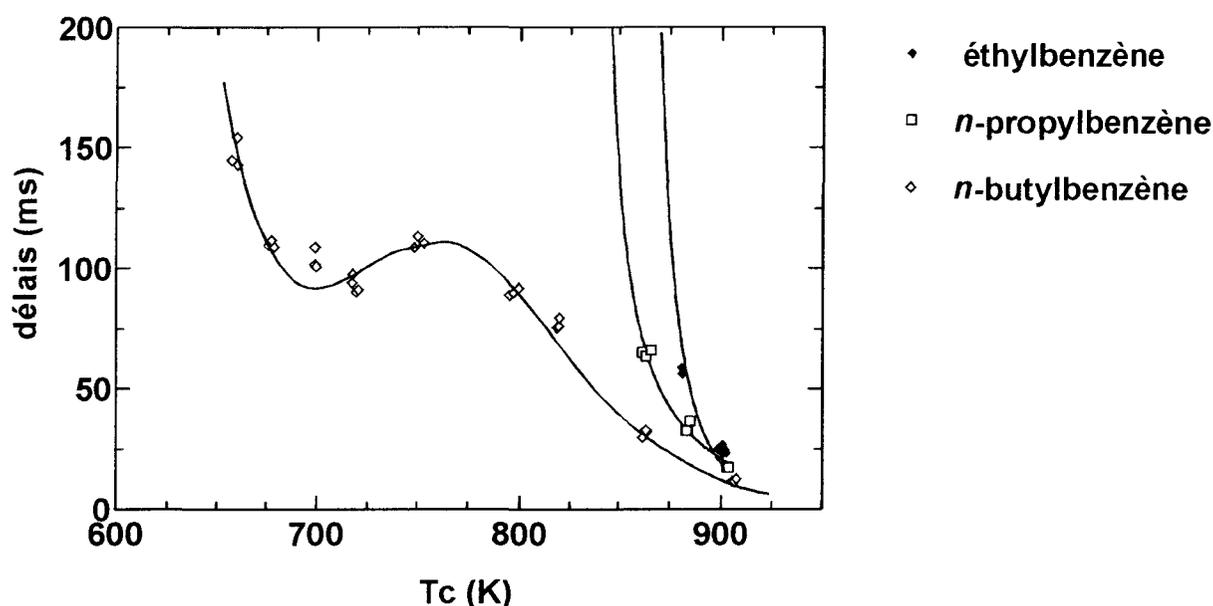


Fig. 4.34 Comparaison des délais d'auto-inflammation en fonction de la température de cœur pour l'éthylbenzène, le *n*-propylbenzène et le *n*-butylbenzène, à la même charge initiale $12.7 < P_{PMH} < 17.5$ bar, $a = (O_2)/(in) = 0.27$

4-4 Le 2-éthyltoluène

Le 2-éthyltoluène entre dans la composition des essences. Il possède une chaîne latérale de deux carbones et un groupe méthyle en ortho. Cette proximité des 2 chaînes latérales au benzène et l'existence d'un carbone secondaire devrait conférer à la molécule une réactivité comme celle rencontrée pour l'*o*-xylène. Ses délais d'auto-inflammation ont été mesurés à la dilution de l'air, tout d'abord en fonction de la pression à $T_c = 902 \pm 6$ K (voir fig. 4.35). La limite inférieure d'auto-inflammation se situe à une pression relativement basse ($P_{l,900} = 6.2$ bar) avec un délai compris entre 73 et 88 ms. A 18.5 bar, ce délai devient 8.3 ± 0.5 ms. Tant l'allure des profils de pression que la limite d'inflammabilité à 900 K place cet hydrocarbure dans le groupe phénoménologique de l'*o*-xylène. Ces délais sont les plus courts parmi ceux mesurés pour les aromatiques étudiés dans ces conditions.

On peut reporter l'évolution des délais d'auto-inflammation en fonction de la température de cœur à charge initiale constante (voir fig. 4.36). Pour les

charges les plus faibles, il n'a pas été possible d'obtenir l'auto-inflammation en dessous de 859 K pour la première, et 794 K pour les deux autres charges. Les délais valent respectivement 40.4 ms, 280.7 et 184.7 ms à ces températures.

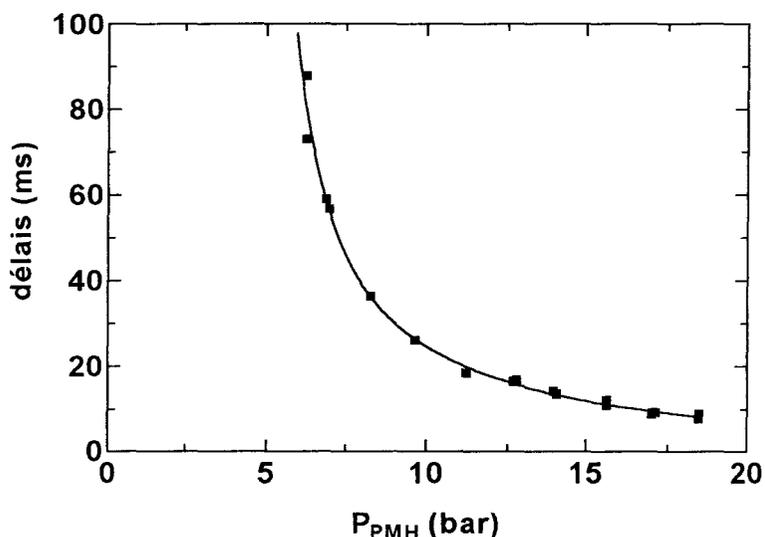


Fig. 4.35 Evolution des délais d'auto-inflammation du 2-éthyltoluène en fonction de la pression au point mort haut. $T_c = 902 \pm 6$ K, $a=(O_2)/(in)=0.27$.

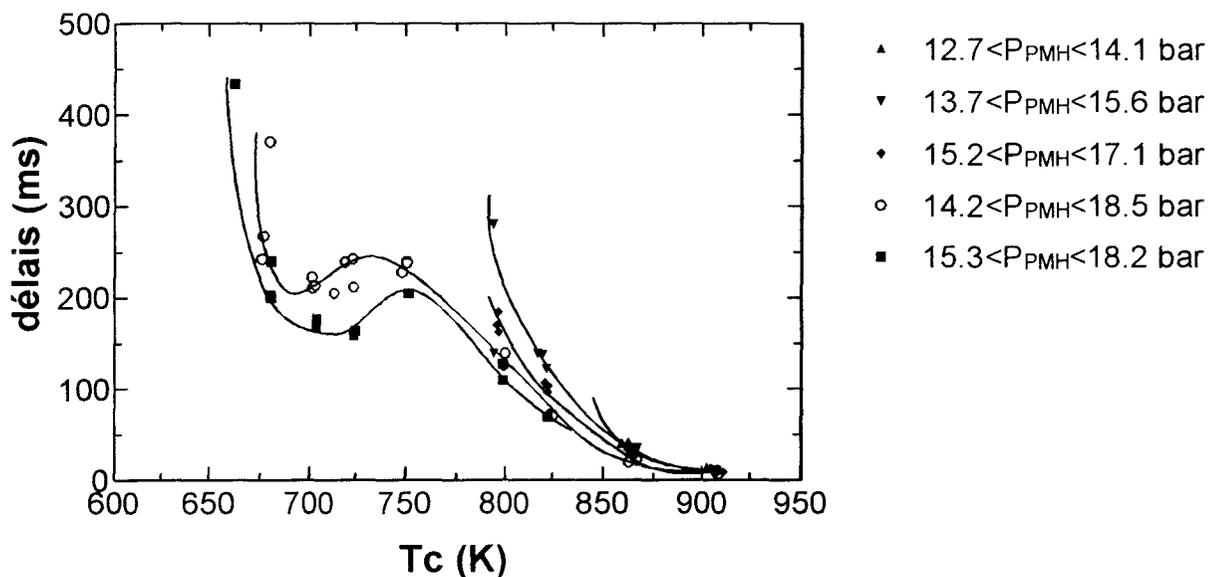


Fig. 4.36 Evolution des délais d'auto-inflammation du 2-éthyltoluène en fonction de la température de cœur pour cinq charges initiales croissantes, $a=(O_2)/(in)=0.27$.

Pour les deux charges les plus élevées, il a été possible d'obtenir encore une auto-inflammation à $T_c = 676 \text{ K}$ (371 ms) et 662.3 K (434 ms). De plus, les délais présentent un coefficient négatif de température bien marqué entre 700 et 750 K.

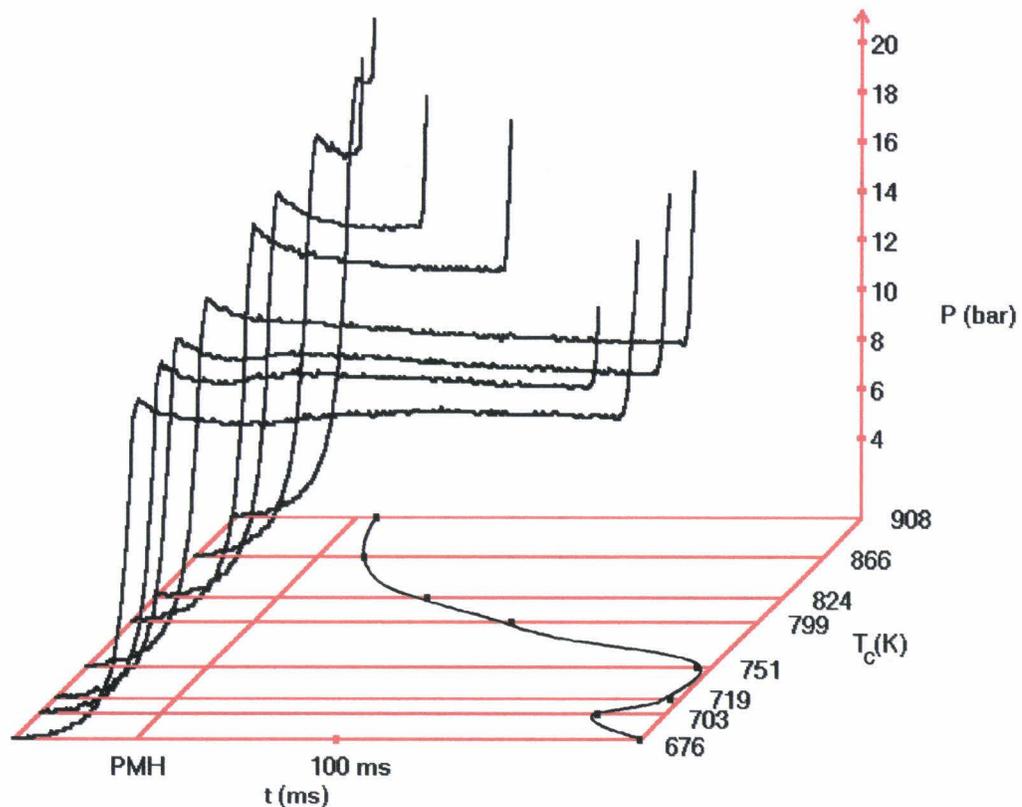


Fig. 4.37 Evolution des profils de pression en fonction de la température de cœur pour le 2-éthyltoluène, à la dilution de l'air $a=(O_2)/(in)=0.27$.

A ce coefficient négatif de température est associé un premier saut de pression avant l'auto-inflammation (voir fig. 4.37) mais sans émission lumineuse significative. L'intensité du saut de pression diminue avec la température T_c . A dilution plus faible que l'air ($a=(O_2)/(in)=0.37$), on retrouve le saut de pression associé cette fois à une émission lumineuse caractéristique mais faible (voir fig. 4.38).

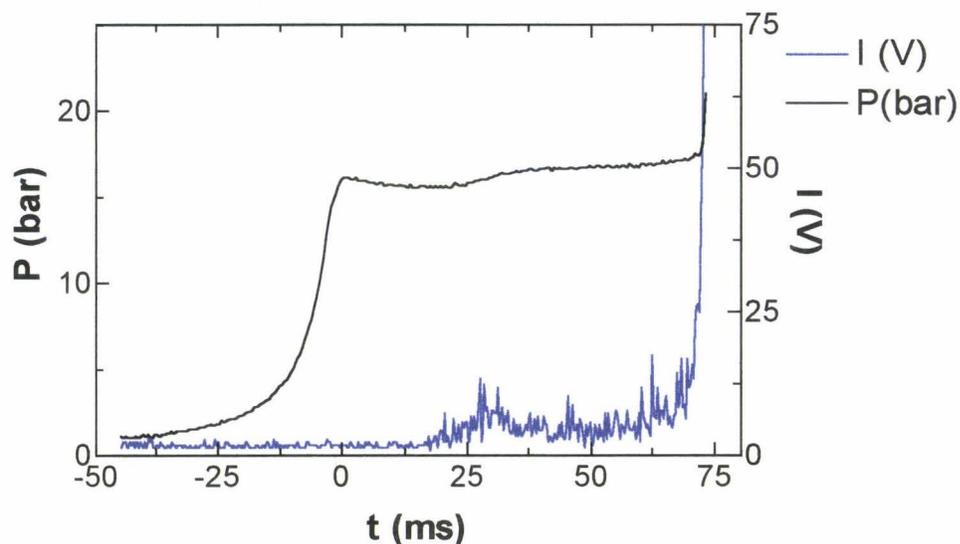


Fig. 4.38 Profil de pression et effet lumineux à dilution plus faible que l'air ($a=(O_2)/(in)=0.37$) et $T_c = 703$ K, $P_{PMH} = 16$ bar

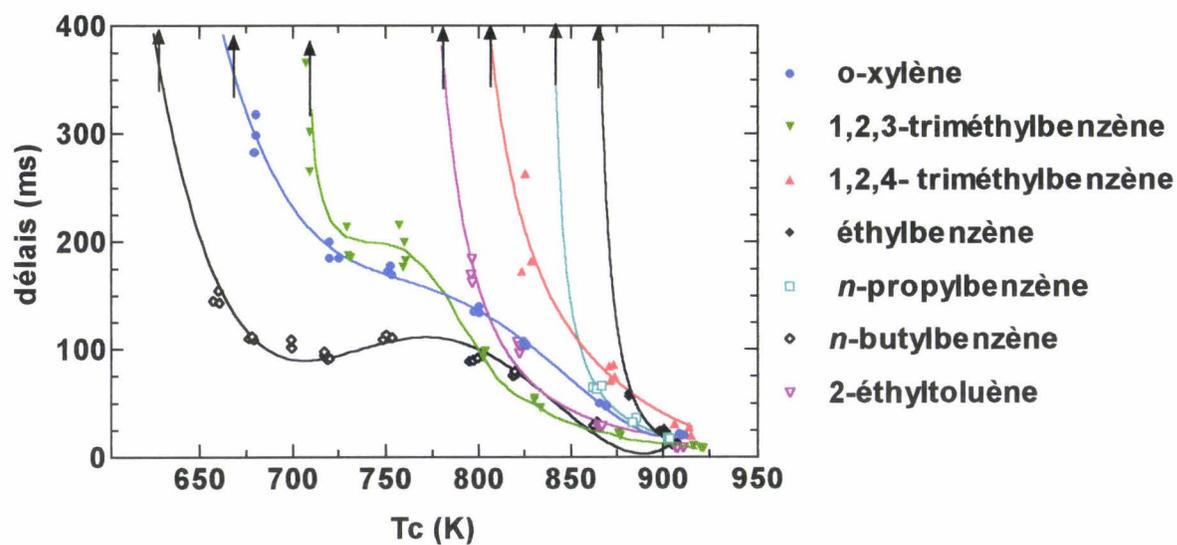


Fig. 4.39 Comparaison des courbes délais d'auto-inflammation en fonction de la température de cœur à la même charge, dilution de l'air $a=(O_2)/(in)=0.27$, $12.7 < P_{PMH} < 17.5$ bar

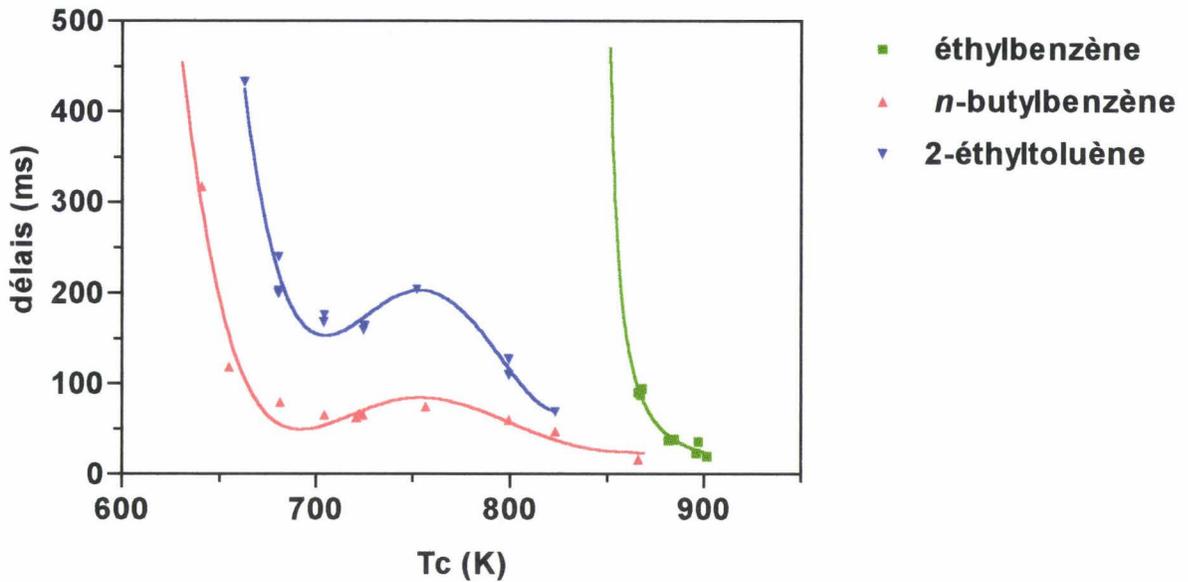


Fig. 4.40 Délais d'auto-inflammation de l'éthylbenzène, du *n*-butylbenzène et du 2-éthyltoluène en fonction de la température de cœur à la même charge, $14.9 < P_{PMH} < 19.6$ bar, $a=(O_2)/(in)=0.27$.

Si on compare à charge initiale constante, la température minimum d'auto-inflammation du 2-éthyltoluène à l'*o*-xylène et au 1,2,3-triméthylbenzène, on constate qu'il est moins réactif (voir fig. 4.39). Il faut du reste se trouver à une charge suffisamment élevée pour observer le coefficient négatif de température (voir fig. 4.40). Alors, l'effet lumineux et le saut de pression sont plus marqués pour le 2-éthyltoluène que pour les hydrocarbures benzéniques du groupe de l'*o*-xylène, sauf le *n*-butylbenzène dont le comportement est dominé par le caractère aliphatique de la chaîne latérale (voir fig. 4.41). Sur cette figure les profils de pression ont été décalés de 0.5 bar pour éviter les superpositions.

C'est la proximité des deux chaînes latérales du 2-éthyltoluène dont l'une est à deux carbones qui conditionne son comportement particulier. Sur la figure 4.40, on voit que la position du coefficient négatif de température correspond à celle du coefficient négatif de température du *n*-butylbenzène, entre $T_c = 700$ et 750 K. On y voit aussi l'effet très important de la présence d'un groupe méthyle en position ortho du groupe éthyle. Dans les mêmes conditions, l'éthylbenzène ne présente pas de réactivité mesurable en dessous de 850 K

alors que le 2-éthyltoluène s'enflamme encore en dessous de 670 K et présente un coefficient négatif de température bien marqué.

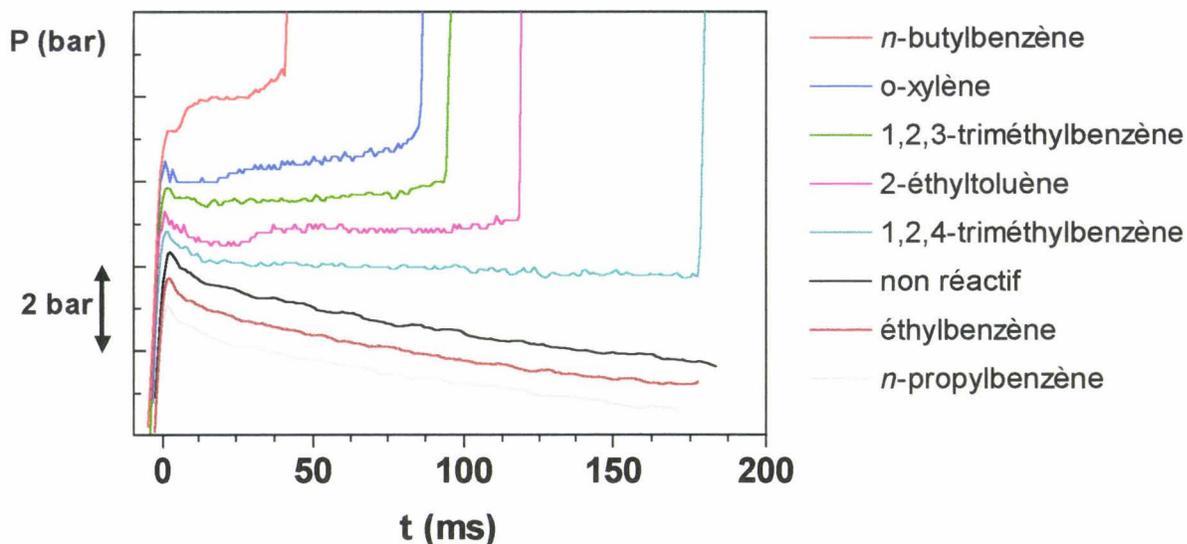


Fig. 4.41 Profils relatifs de pression à $T_c = 730$ K et $P_{PMH} = 14$ bar, à dilution plus faible que l'air ($a=(O_2)/(in)=0.37$).

Conclusion sur la phénoménologie de l'auto-inflammation des hydrocarbures *n*-alkylbenzéniques et méthylbenzènes

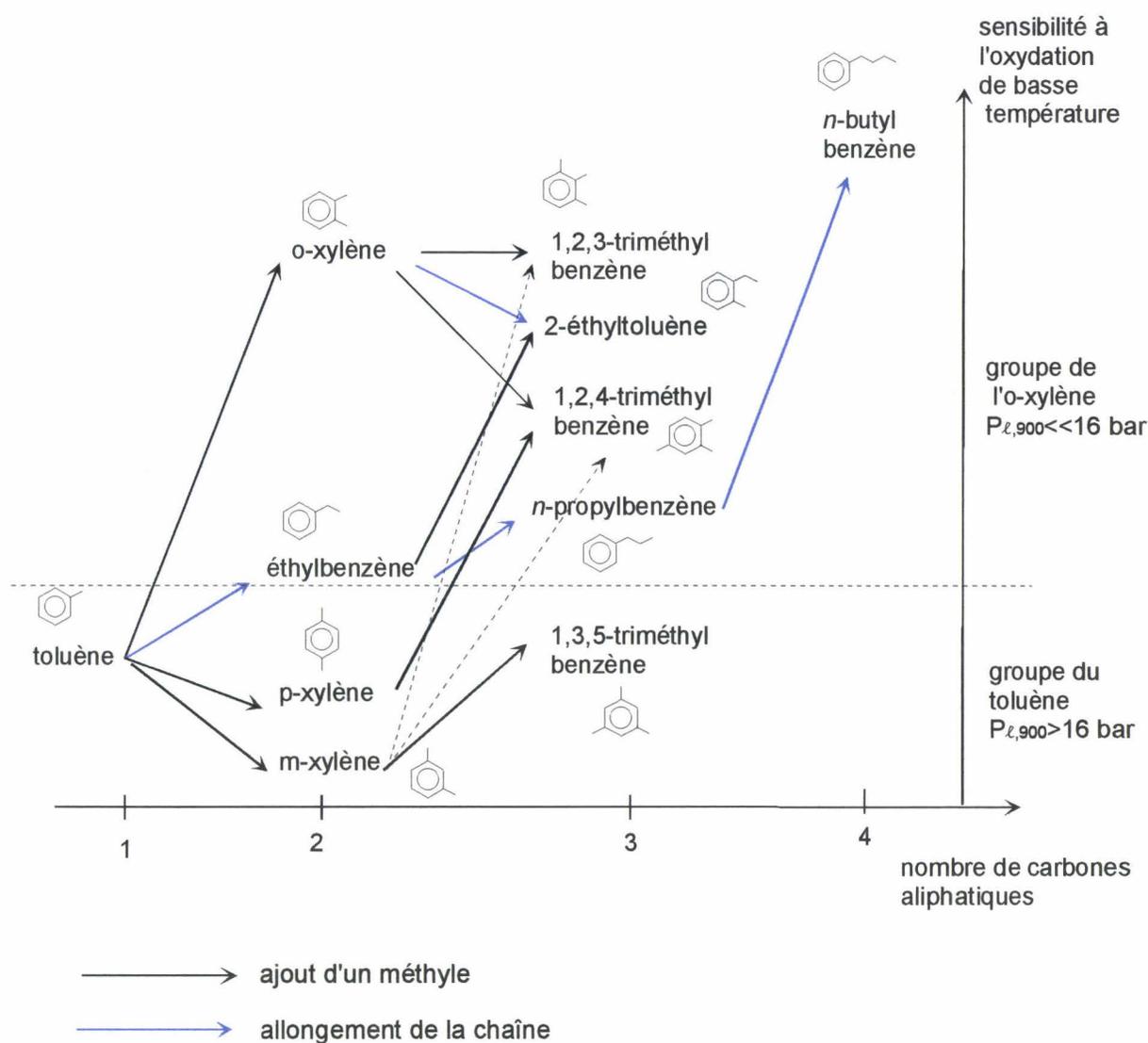


Fig. 4.41 Diagramme des réactivités des différentes molécules

Les caractéristiques les plus marquantes du comportement phénoménologique des hydrocarbures benzéniques substitués sont résumées au tableau 4.5.

	toluène	o-xylène	m-xylène	p-xylène	éthylbenzène
nb C aliph	1	2	2	2	2
RON	120	113	117.5	116.4	107.4
$P_{t,900}$ (bar)	17.3	7.5	20.2	20.5	9.8
$\tau_{t,900}$ (ms)	218	157	228	161	233
T° mini auto-infl (K)	908 (19 b)	679 (12 b)	906 (21 b)	904 (22 b)	861 (17 b)
CNT	non	oui	non	non	non
saut de pression BT	non	oui	non	non	non
effet lum BT	non	faible	non	non	non

	123-triméthyl benzène	124-triméthyl benzène	135-triméthyl benzène	propyl benzène	2-éthyltoluène	n-butyl benzène
nb C aliph	3	3	3	3	3	4
RON	105.3	110.5	>120	111	102.5	104.4
$P_{t,900}$ (bar)	6.4	9.6	17.3	8.1	6.2	7.5
$\tau_{t,900}$ (ms)	117	164	183	109	88	157
T° mini auto-infl (K)	709 (14 b)	823 (16 b)	910 (19 b)	840 (17 b)	662 (15 b)	640 (15 b)
CNT	oui	oui	non	non	oui	oui
saut de pression BT	oui	oui	non	non	oui	oui
effet lum BT	non	non	non	non	faible	oui

Tableau 4.5 Récapitulatif des données obtenues pour les aromatiques étudiés, $a=(O_2)/(in)=0.27$, T° mini auto-infl : température la plus basse à laquelle une auto-inflammation a été mesurée avec la pression correspondante indiquée entre parenthèse, $\tau_{t,900}$ est le délai correspondant à $P_{t,900}$.

L'ensemble des hydrocarbures aromatiques étudiés peut être divisé en deux groupes phénoménologiques : le comportement de type toluène et le comportement de type o-xylène. Les hydrocarbures du premier groupe - les plus résistants à l'auto-inflammation - sont : le toluène, le m-xylène, le p-xylène et le 1,3,5-triméthylbenzène (mésitylène). Dans chaque cas, les substituants méthyles du noyau aromatique sont séparés au moins par 3 atomes de carbones du cycle benzénique d'hybridation sp^2 . Les hydrocarbures du second groupe - les moins résistants à l'auto-inflammation - sont : l'o-xylène, le 1,2,4-triméthylbenzène, le 1,2,3-triméthylbenzène, l'éthylbenzène, le *n*-propylbenzène, le *n*-butylbenzène et le 2-éthyltoluène. A son tour, ce groupe d'hydrocarbures peut être scindé en deux sous-groupes phénoménologiques : le groupe des *n*-alkylbenzènes (éthyl-, *n*-propyl- et *n*-butylbenzène) et le groupe des ortho-polyalkylbenzènes (o-xylène, 1,2,3-triméthylbenzène, 1,2,4-triméthylbenzène et le 2-éthyltoluène). Dans le premier sous-groupe, l'hydrocarbure comporte au moins deux atomes de carbone

aliphatiques voisins d'hybridation sp^3 . On assiste à une évolution progressive du comportement réactif vers la phénoménologie typique des alcanes - région de coefficient négatif de température et flamme froide marquée - lorsque la chaîne s'allonge. Dans le deuxième sous-groupe, les atomes de carbone aliphatiques d'hybridation sp^3 sont séparés par deux atomes de carbone du cycle benzénique d'hybridation sp^2 . On assiste à un comportement intermédiaire. Les délais peuvent être très longs, la pression reste stationnaire ou augmente légèrement pendant le délai, une très légère émission lumineuse de flamme froide dépassant à peine le bruit de fond s'étend sur plusieurs millisecondes. Ce comportement est à mettre en relation avec des interactions thermocinétiques et un effet stabilisateur du coefficient négatif de température sur l'exothermicité .

Les relations entre la structure spatiale des hydrocarbures benzéniques, leur comportement phénoménologique à l'auto-inflammation et les voies réactionnelles possibles, compte tenu des connaissances actuelles sur l'oxydation des hydrocarbures, seront examinées dans le prochain chapitre.

Références bibliographiques

1. J.C. Guibet, « Carburants et moteurs », (1987), éditions Technip
2. R. Minetti, M. Ribaucour, M. Carlier et L.R. Sochet, Comb. Sci. Tech., (1996), 113-114, p. 179, « Auto-ignition delays of a series of linear and branched chain alkanes in the intermediate range of temperature ».

CHAPITRE 5 - MECANISMES D'OXYDATION DE L'ortho-XYLENE, DU 2-ETHYLTOLUENE ET DU <i>n</i> -BUTYLBENZENE	150
-------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

5.1- Analyse des intermédiaires d'oxydation	150
5.1.1- IDENTIFICATION DES INTERMÉDIAIRES D'OXYDATION	150
5.1.1.1- L'oxydation de l'ortho-xylène	150
5.1.1.2- L'oxydation du 2-éthyltoluène	154
5.1.1.3- L'oxydation du <i>n</i> -butylbenzène	158
5.1.2- QUANTIFICATIONS DES PRODUITS INTERMÉDIAIRES	163
5.1.2.1- Les étalonnages	163
5.1.2.2- Expression des résultats et sélectivité	164
5.2- Les mécanismes d'oxydation	172
5.2.1- LE SCHÉMA RÉACTIONNEL D'OXYDATION DE L'ortho-XYLÈNE	178
5.2.2- LE SCHÉMA RÉACTIONNEL D'OXYDATION DU 2-ÉTHYLTOLUÈNE	181
5.2.3- LE SCHÉMA RÉACTIONNEL D'OXYDATION DU <i>n</i>-BUTYLBENZÈNE	186
Conclusion	190

Références bibliographiques	194
-----------------------------	-----

CHAPITRE 5 - MECANISMES D'OXYDATION DE L'o-XYLENE, DU 2-ETHYLTOLUENE ET DU *n*- BUTYLBENZENE

Des échantillons ont été prélevés pendant le délai d'auto-inflammation et analysés afin d'identifier et quantifier les produits intermédiaires d'oxydation de trois hydrocarbures benzéniques représentatifs des plus réactifs et de masses molaires différentes : l'o-xylène, le 2-éthyltoluène et le *n*-butylbenzène. Les schémas réactionnels probables de l'oxydation de ces trois molécules avant l'auto-inflammation ont été établis.

5.1- Analyse des intermédiaires d'oxydation

Les prélèvements sont effectués après l'apparition du premier saut de pression et avant l'auto-inflammation par le dispositif décrit au paragraphe 3.3.5. Les réactions sont arrêtées par la détente brutale du mélange gazeux qui suit le perçage d'une membrane. Les conditions expérimentales de température et de pression ont été choisies de manière à ce que l'on se trouve dans la zone où la phénoménologie est la plus typique possible. La dilution était inférieure à celle de l'air ($a = (O_2)/(in) = 0.37$), la température proche de $T_c = 700$ K et la pression au point mort haut comprise entre 15 et 16 bars.

5.1.1- Identification des intermédiaires d'oxydation

5.1.1.1- L'oxydation de l'ortho-xylène

Dans les conditions expérimentales choisies ($P_{PMH} = 15.6 \pm 0.1$ bar et $T_c = 702 \pm 2$ K), le délai d'auto-inflammation de l'o-xylène était de 70 ms. Pour

prélever après le saut de pression il faut détendre le milieu réactionnel de 30 à 40 ms après le point mort haut. Au-delà, on se rapproche trop de l'auto-inflammation. Après le perçage de la membrane, la pression chute. On observe le profil de la figure 5.1.

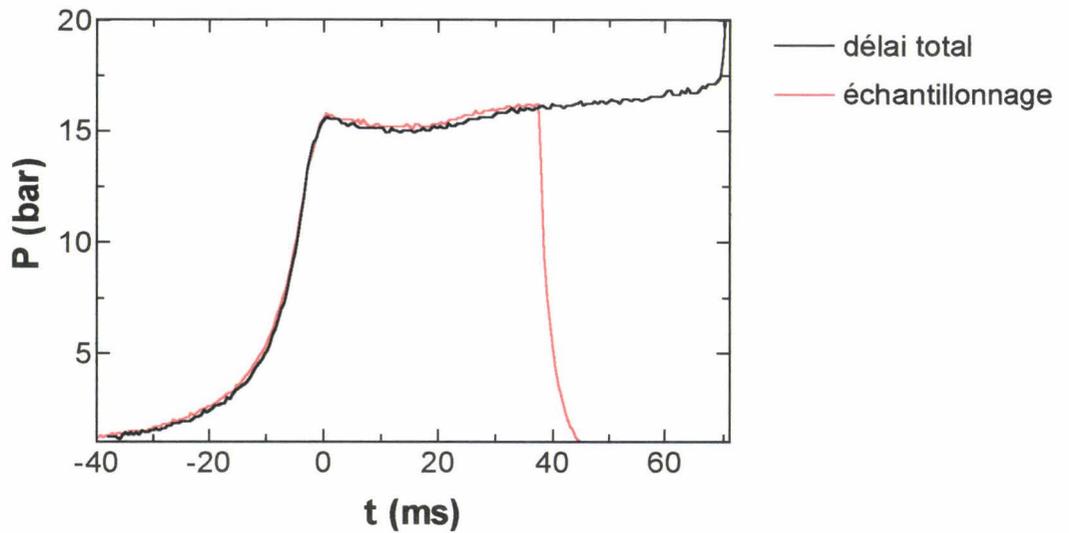
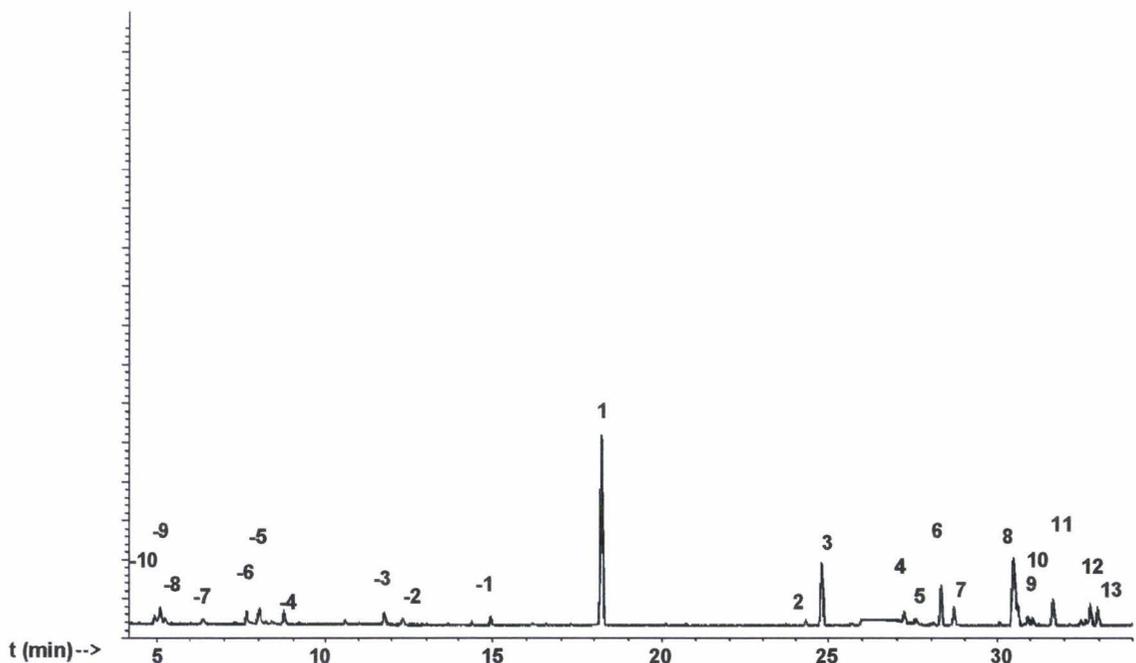


Fig. 5.1 Profil de pression pour l'o-xylène avec et sans perçage ($T_c = 704$ K, $P_{PMH} = 15.6$ bar, $a = (O_2)/(in) = 0.37$). Le perçage a lieu 37.7 ms après le point mort haut.

L'analyse chromatographique GCMS sur une colonne capillaire HP5 du mélange gazeux récupéré donne le chromatogramme de la figure 5.2.



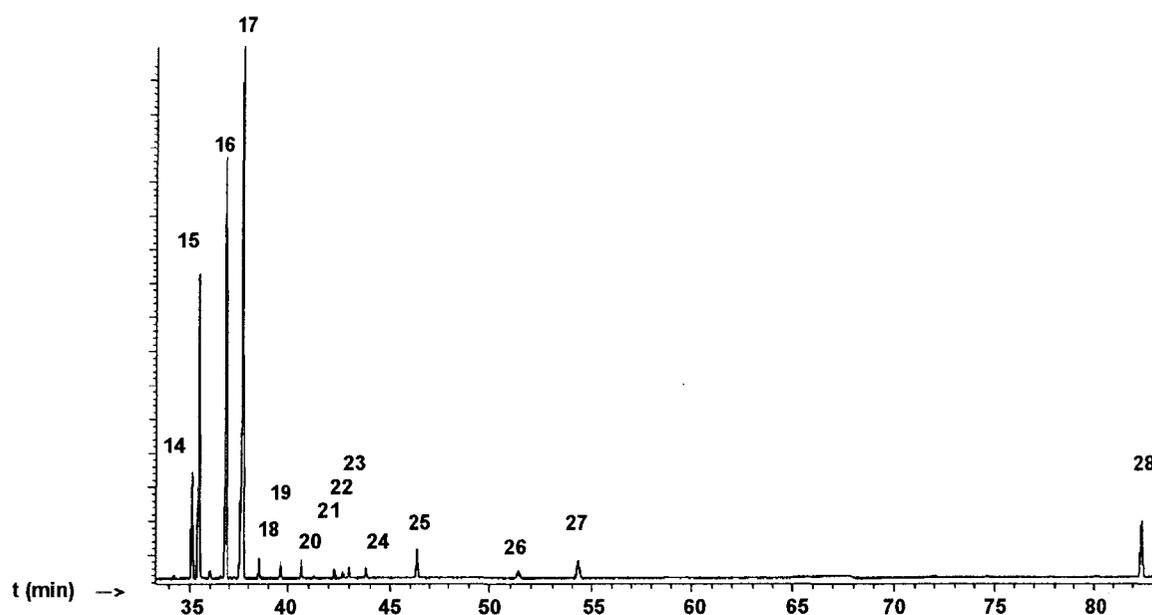


Fig. 5.2 Chromatogramme du mélange réactif de l'o-xylène dans les conditions de la figure 5.1. (GCMS sur colonne capillaire HP5 de 50 m), remarque : le mode de reproduction graphique du chromatogramme peut faire paraître certains pics comme multiples.

La liste des identifications des pics chromatographiques est reprise au tableau 5.1.

-10	mélange inconnu
-9	mélange inconnu
-8	mélange inconnu
-7	C_6H_8 ou C_5H_4O
-6	non identifié
-5	mélange non identifié
-4	2-méthylfurane 
-3	benzène 
-2	C_5H_8O ou $C_4H_4O_2$
-1	C_6H_8O ou $C_5H_4O_2$
1	toluène 
2 à 8	impuretés du réactif
9	mélange inconnu
10	phénol 
11	impureté du réactif

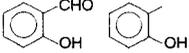
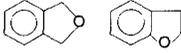
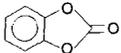
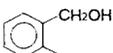
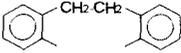
12	benzofurane 
13	benzo-1,3-dioxolane 
14	iso-benzofurane 
15	2-hydroxybenzaldéhyde+ 2-hydroxytoluène 
16	o-méthylbenzaldéhyde 
17	o-xylène oxyde (phtalane)+ 2,3-dihydrobenzofurane (traces) 
18	3-hydroxybenzaldéhyde 
19	benzodioxolone 
20	2-méthylphénylméthanol 
21	3-hydroxy-1,2-diméthylbenzène 
22	C ₇ H ₈ O ₂
23	4-hydroxy-1,2-diméthylbenzène 
24	6-hydroxy-2-méthylbenzaldéhyde 
25	o-phtalaldéhyde 
26	phtalanhydride 
27	phtalide 
28	1,1'-(2-méthylphényl)-éthane 

 Tableau 5.1 Produits identifiés lors de l'oxydation de l'o-xylène à Tc = 704 K et P_{PMH} = 15.6 bar.

Les produits ont été identifiés par comparaison de leur spectre de masse avec les spectres de référence des bibliothèques (nbs49k et/ou Wiley)

après avoir vérifié la pureté chromatographique du pic. Dans le cas d'une mauvaise résolution des pics, l'identification est beaucoup plus difficile. Le phtalane a été identifié par comparaison de son spectre de masse et temps de rétention avec un échantillon pur. Le 1,1'-(2-méthylphényl)-éthane (**28**) a été identifié par une étude des schémas de fragmentations possibles et par comparaison avec les spectres de référence d'isomères de position. Les pics signalés comme impuretés se retrouvent tous dans le chromatogramme de l'hydrocarbure de départ. Ce sont pour la plupart des isomères ou des réactifs de synthèse. Les produits légers qui ne seraient pas séparés par la colonne HP5 sont identifiés par une analyse GCMS sur poraplot Q. Ce sont l'eau et le méthanol ; il n'y a pas de traces de formaldéhyde. Les produits principaux sont des dérivés oxygénés en C8 dominés par l'o-xylène oxyde (phtalane **17**) et le 2-méthylbenzaldéhyde (**16**). Ensuite on trouve des produits d'oxydation plus avancée : le 2-hydroxybenzaldéhyde (**15**), l'*iso*-benzofurane (**14**) et le toluène (**1**). On observe aussi la formation d'un produit de l'oxydation simultanée de deux molécules d'o-xylène (**28**).

5.1.1.2- L'oxydation du 2-éthyltoluène

Les conditions expérimentales pour le 2-éthyltoluène étaient proches de celles de l'o-xylène afin de pouvoir comparer plus aisément leur comportement ($P_{PMH} = 15.3 \pm 0.1$ bar et $T_c = 694 \pm 1$ K). Le délai d'auto-inflammation est alors de 86.6 ms. Le profil de pression est représenté à la figure 5.3.

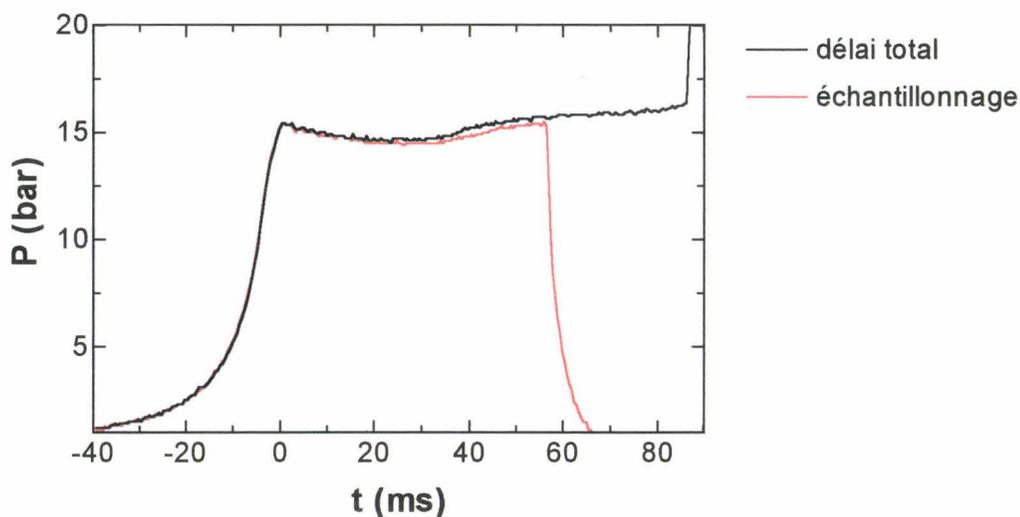
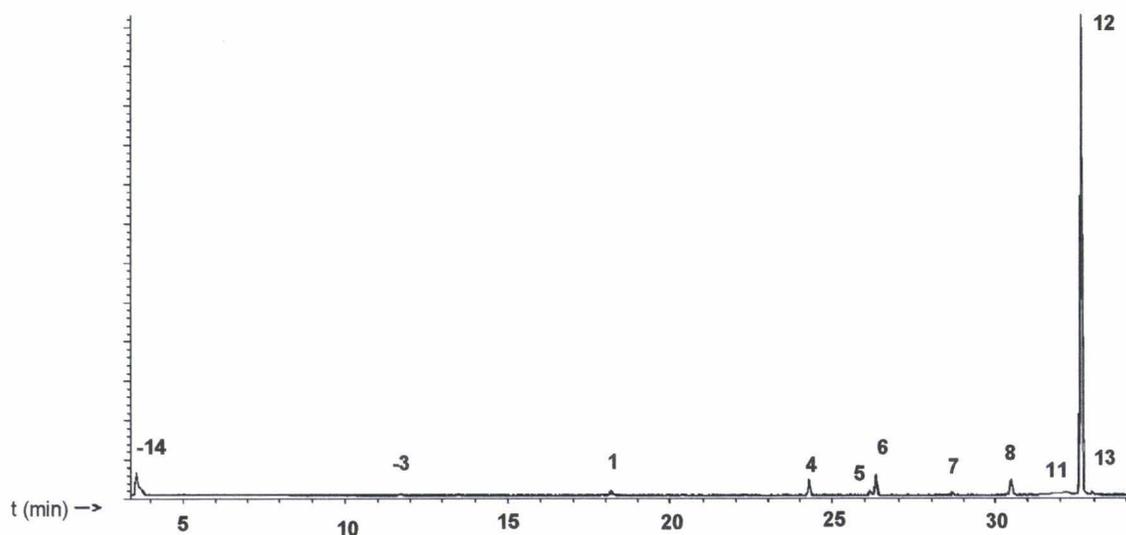


Fig. 5.3 Profil de pression avec et sans perçage pour un échantillonnage à 694 K et 15.3 bar, perçage à 56.5 ms après le point mort haut, $a=(O_2)/(in)=0.37$.

L'analyse chromatographique GCMS sur une colonne capillaire HP5, du mélange gazeux détendu fournit le chromatogramme de la figure 5.4.



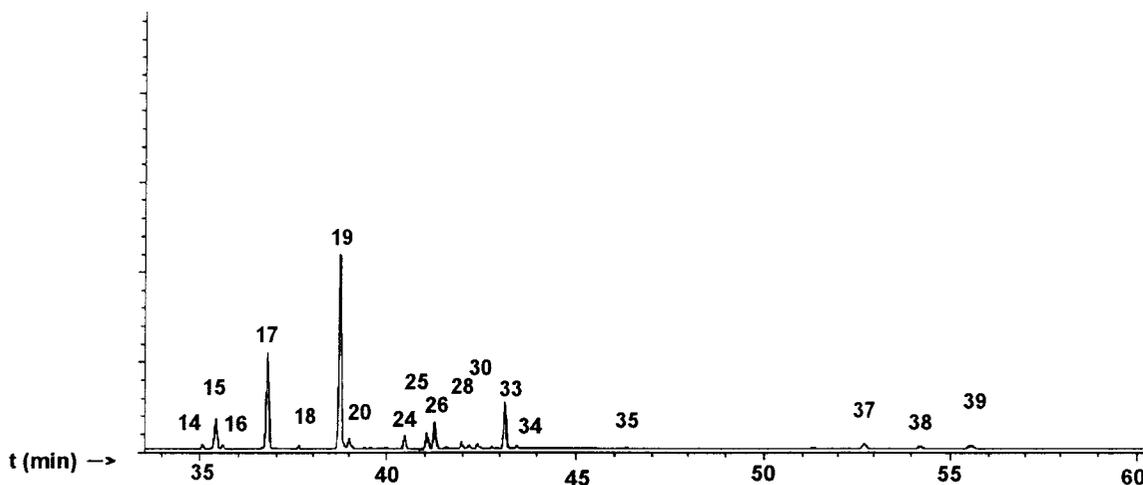


Fig. 5.4 Chromatogramme du mélange réactif du 2-éthyltoluène dans les conditions de la figure 5.3. (GCMS sur colonne capillaire HP5 de 50 m), remarque : le mode de reproduction graphique du chromatogramme peut faire paraître certains pics comme multiples.

Les produits identifiés sont regroupés dans le tableau 5.2 :

-14	acétaldéhyde + méthanol
-11	propéanal
-3	benzène 
1	toluène 
4	impureté du réactif
5	non identifié
6	impureté du réactif
7	styrène 
8	impureté du réactif
11	2-éthyltoluène 
12	2-méthylstyrène 
13	benzo-1,3-dioxolane 
14	mélange non identifié
15	2-méthylphénol + 2-hydroxybenzaldéhyde  

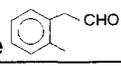
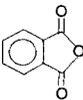
16	4-méthylstyrène 
17	2-méthylbenzaldéhyde 
18	M+=120
19	2,7-dihydro-2-méthyl-iso-benzofurane 
20	(2-méthylphényl)-oxirane 
23	2-éthylphénol 
24	2-acétyltoluène 
25	2-éthylbenzaldéhyde 
26	(2-méthylphényl)-acétaldéhyde 
28	2-acétylphénol 
30	mélange
33	dihydro-iso-benzopyrane 
34	3-méthylbenzofurane 
35	phthalaldéhyde 
36	anhydride phtalique 
37	2-acétylbenzaldéhyde 
38	phtalide 
39	C ₉ H ₈ O ₂

Tableau 5.2 Produits identifiés lors de l'oxydation du 2-éthyltoluène à Tc=15.1 bar et P_{PMH} = 694 K.

Les pics de faible intensité n'ont pas été identifiés. Les impuretés apparaissent dans le chromatogramme du réactif pur. Les spectres de masse des pics (19), (20), (25), (26), (33), (34) et (37) n'ont pas été retrouvés dans

les bibliothèques. Ils sont identifiés par une étude complète des schémas de fragmentations conduisant aux spectres obtenus. En utilisant une colonne Poraplot Q de 50 m, on identifie le dioxyde de carbone, l'eau et des traces de formaldéhyde, de méthanol et d'acétaldéhyde. Les espèces intermédiaires majoritaires sont deux produits d'oxydation primaire en C9 : le 2-méthylstyrène (12) et le 2,7-dihydro-2-méthyl-*iso*-benzofuran (19). Ensuite viennent des produits d'oxydation ultérieure : 2-méthylbenzaldéhyde (17), 2-méthylphénol et 2-hydroxybenzaldéhyde (15). Les espèces (1), (13), (17), (35), (36), (38) sont communes à celles identifiées pour l'*o*-xylène. Les espèces (15), (19), (34), (37), (24), (28) sont les mêmes dérivés fonctionnels que pour l'*o*-xylène mais avec un groupe méthyle supplémentaire.

5.1.1.3- L'oxydation du *n*-butylbenzène

Les conditions expérimentales pour le *n*-butylbenzène étaient proches de celles de l'*o*-xylène et du 2-éthyltoluène ($P_{PMH} = 15.5 \pm 0.1$ bar $T_c = 693 \pm 3$ K, $a=(O_2)/(in) = 0.37$). Dans ces conditions, le délai total d'auto-inflammation était de 40 ms. Le perçage fut particulièrement délicat car le délai entre la montée de pression qui accompagne la flamme froide et l'inflammation finale n'était que de 16 ms. Les profils de pression typiques et l'effet lumineux sont représentés à la figure 5.5.

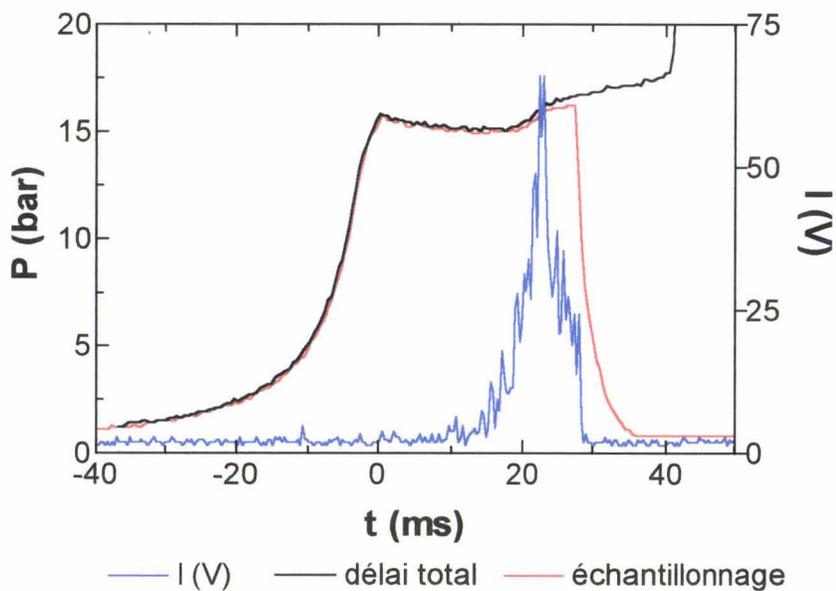
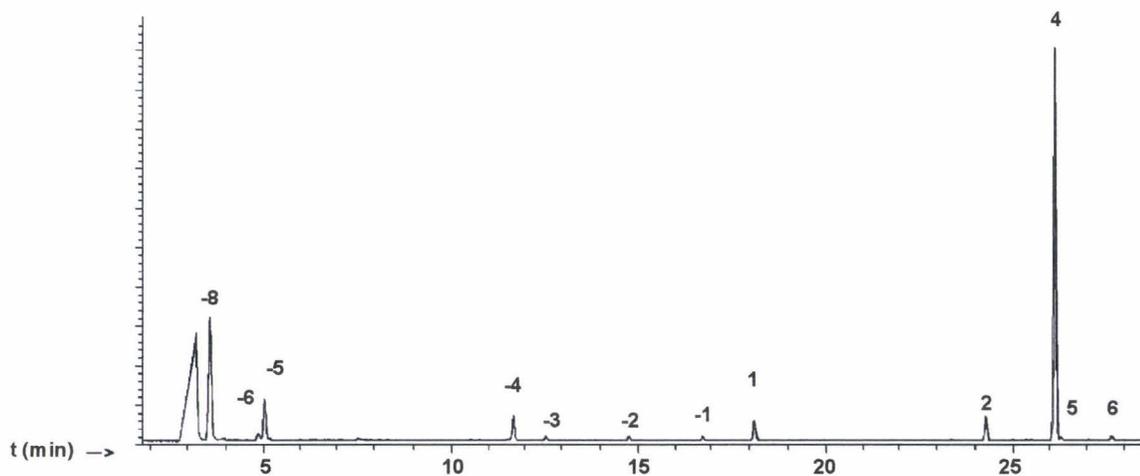


Fig. 5.5 Profil de pression avec et sans perçage pour un échantillonnage à $T_c=691$ K et $P_{PMH}=15.4$ bar, perçage 27.8 ms après le point mort haut.

L'analyse chromatographique GCMS sur une colonne capillaire HP5, du mélange gazeux donne le chromatogramme de la figure 5.6.



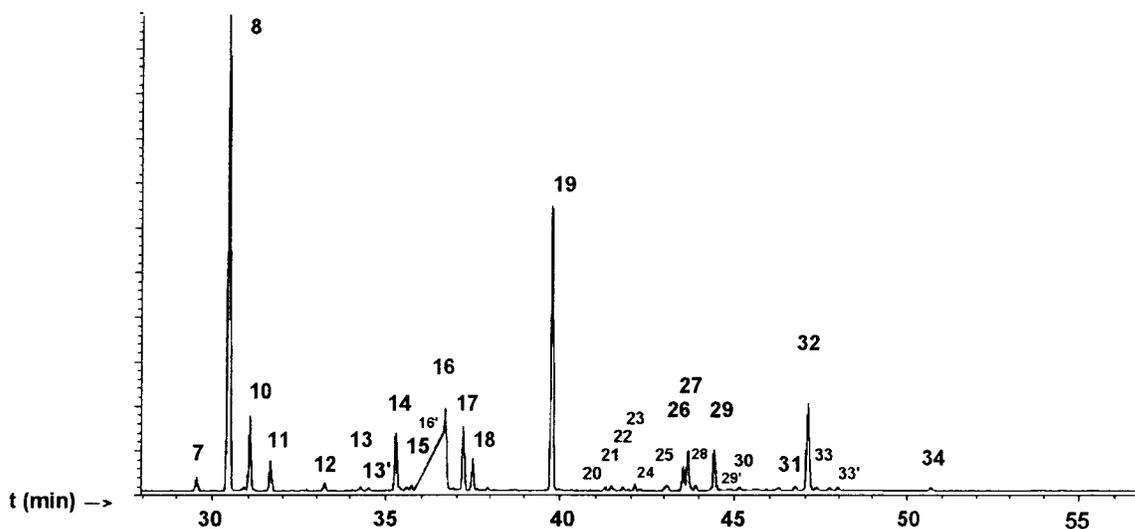
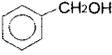
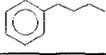
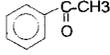
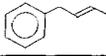
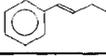
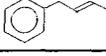
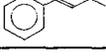
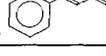
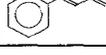
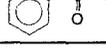
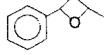
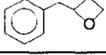
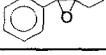
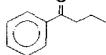


Fig. 5.6 Chromatogramme du mélange réactif du *n*-butylbenzène dans les conditions de la figure 5.5. (GCMS sur colonne capillaire HP5 de 50 m), remarque : le mode de reproduction graphique du chromatogramme peut faire paraître certains pics comme multiples.

L'identification des pics chromatographiques est reprise au tableau

5.3.

-8	acétaldéhyde + méthanol
-6	propéanal
-5	mélange contenant du propanal
-4	benzène 
-3	$C_2H_4O_2$ ou C_3H_8O
-2	butan-2-ol
-1	$C_4H_4O_2$ ou C_5H_8O
1	toluène 
2	éthylbenzène 
3	impureté du réactif
4	styrène 
5	impureté du réactif
6	 p-quinone
7	1-phénylprop-1-ène cis ou trans 
8	benzaldéhyde 

10	phénol 
11, 12	impureté du réactif
13	1-phénylprop-1-ène trans ou cis 
13'	alcool benzylique 
14	<i>n</i> -propylbenzène 
15	<i>n</i> -butylbenzène 
16'	acétophénone 
16	1-phénylbut-2-ène cis ou trans 
17	1-phényl-but-1-ène cis ou trans 
18	1-phénylbut-2-ène trans ou cis 
19	1-phénylbut-1-ène trans ou cis 
20	1-phénylbuta-1,3-diène cis ou trans 
21	vinylphénylcétone 
22	éthylphénylcétone 
23	non identifié
24	1-phénylbuta-1,3-diène trans ou cis 
25	1-phénylbutan-2-one- 
26	2-méthyl-4-phényloxétane trans ou cis 
27	2-méthyl-4-phényloxétane cis ou trans
28	2-benzyloxétane 
29	2-éthyl-3-phényloxirane 
29'	4-phénylbutanal 
30	3-benzyl-2-méthylloxirane 
31	phénylpropylcétone 

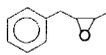
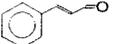
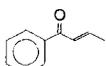
32	2-phényltétrahydrofurane 
33	3-benzyl-2-méthyloxirane 
33'	3-phénylpropénal 
34	prop-1-énylphénylcétone 

Tableau 5.3 Produits identifiés lors de l'oxydation du *n*-butylbenzène à $T_c = 691$ K et $P_{PMH} = 15.4$ bar.

Les impuretés apparaissent sur le chromatogramme du réactif pur. Les spectres de masse des pics (14), (21), (23), (25), (26) et (27), (28), (29), (30), (32), (33), (34) ne font pas partie des bibliothèques de spectres. Leur identification a nécessité une étude approfondie des schémas de fragmentations. Ce sont pour la plupart des éthers cycliques dont les spectres de masse ne sont pas décrits.

Une analyse a été réalisée en utilisant une colonne Poraplot Q de 50 m afin de séparer au mieux les produits légers. Ont été identifiés : le dioxyde de carbone, l'eau, le prop-1-ène, le méthanol, l'acétaldéhyde, le propénal, le propanal et des traces de formaldéhyde.

Le chromatogramme (Fig. 5.6) est dominé par le benzaldéhyde (8) et par le 1-phénylbut-1-ène (19). Peu de produits sont de structure commune à ceux analysés pour l'*o*-xylène (-4), (1), (10) et le 2-éthyltoluène (-8), (-6), (-4), (1), (4). De plus, le *n*-butylbenzène forme beaucoup plus de produits intermédiaires qui sont à rapprocher de ceux formés lors de l'oxydation du *n*-butane [4], notamment des éthers cycliques en C10 : (26), (28), (29), (30), (32), (33). Dans tous les cas on retrouve le benzène et le toluène.

5.1.2- Quantifications des produits intermédiaires

La détermination quantitative des produits intermédiaires nécessite la connaissance préalable des facteurs de réponse du détecteur pour chaque espèce dosée. Ils sont déterminés par familles de produits à partir d'étalonnage de produits de référence. Pour les molécules aliphatiques, ces facteurs ont été déterminés lors d'une étude précédente. Les quantités de produits formés sont obtenues en pourcentage de moles de carbone par rapport à la quantité de carbone introduite sous forme d'hydrocarbure.

Il faut noter que la méthode analytique a été optimisée pour des molécules de masse molaire de l'ordre de 150 et n'est pas performante pour des masses molaires plus élevées que l'on peut rencontrer pour des dimères tels que (28) identifié pour l'o-xylène (partie 5.1.1.1)

5.1.2.1- Les étalonnages

L'étalon interne est toujours le néon à 4 % molaire. Le facteur de réponse du monoxyde de carbone rapporté au néon a été déterminé pour le détecteur à conductivité thermique (TCD). Les facteurs de réponse pour les hydrocarbures et leurs produits d'oxydation pour le détecteur à ionisation de flamme (FID) ont également été rapportés au néon (F_i/F_{Ne}). Le rapport F_{ch4}/F_{Ne} est contrôlé régulièrement afin de corriger les dérives éventuelles du TCD et du FID. Ceci permet aussi de calculer F_i/F_{CH4} . Il n'a pas été possible d'étalonner les produits identifiés dont on ne possède pas de référence pure. C'est pourquoi plusieurs molécules de référence appartenant à une même famille chimique ont été étalonnées afin de pouvoir établir une relation entre le rapport F_i/F_{ch4} et le nombre d'atomes de carbone de la molécule i .

Le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, le *n*-propylbenzène et le *n*-butylbenzène ont été étalonnés à partir des références pures. Pour les

aldéhydes et cétones, les références choisies étaient le benzaldéhyde et l'acétophénone. Ceci permet d'évaluer l'influence de la fonction carbonyle sur le facteur de réponse de l'hydrocarbure. L'étalonnage du phénol permet de mesurer l'effet de la fonction hydroxyle sur le signal du noyau benzénique, en comparant avec l'étalonnage du benzène. Le phtalane (o-xylène oxyde) est représentatif des éthers cycliques par rapport à l'o-xylène. L'effet d'incrément de la substitution par un méthyle sur le noyau benzénique est évalué par l'étalonnage de l'o-xylène, du 1,2,3-triméthylbenzène et du 2-éthyltoluène. Le styrène, l'allylbenzène et le 4-phénylbut-1-ène ont été choisis comme étalons pour la famille des alcènes. Pour la fonction hydroxyle, on considère que l'influence de l'oxygène sur le facteur de réponse de l'hydrocarbure correspondant est deux fois moins importante que dans le cas d'un éther [5]. Pour estimer le facteur de réponse F_i/F_{ch_4} pour une molécule i , on part de l'hydrocarbure correspondant (avec une double liaison C=C le cas échéant) et on ajoute les contributions des fonctions carbonyles, éther cyclique, hydroxyle sur le noyau de la molécule i , suivant le cas. La précision de cette méthode d'étalonnage est estimée à 20%.

Les espèces ont été étalonnées en phase gazeuse. Les quantités injectées étaient choisies de manière à avoir - tant pour l'espèce elle-même que pour le néon - des aires de pic de l'ordre de grandeur de celles rencontrées dans les analyses des mélanges réactifs. La quantité de néon a été maintenue constante, c'est la pression partielle en espèce i qui a été modifiée.

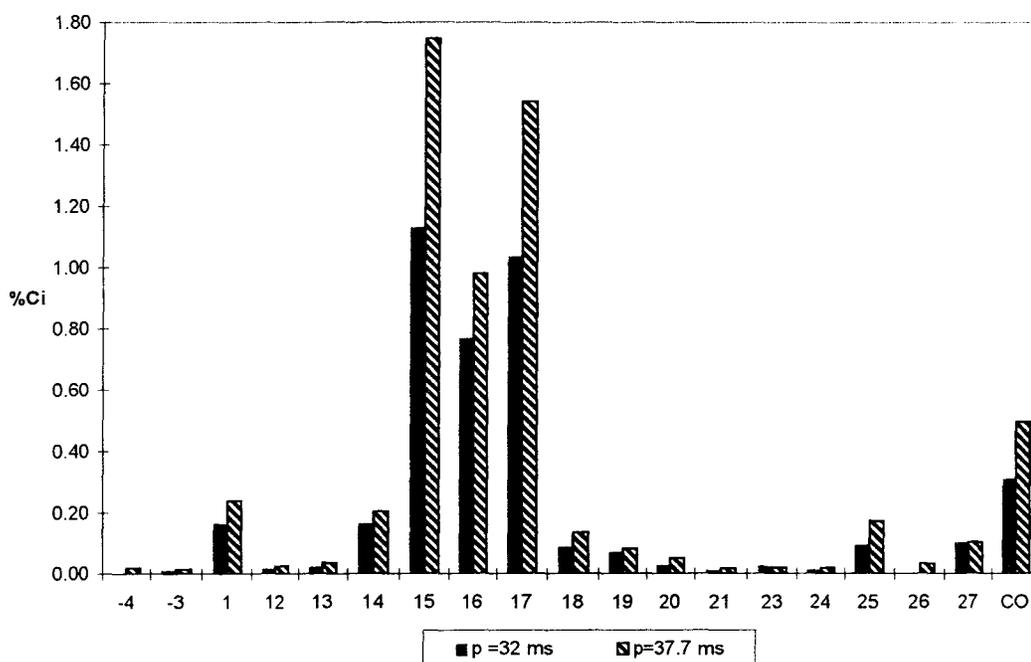
5.1.2.2- Expression des résultats et sélectivité

A partir des résultats exprimés en % C, on peut calculer la sélectivité définie comme le nombre d'atomes de carbone de l'espèce i pour cent atomes de carbone de l'hydrocarbure consommés :

$$\text{sélectivité} = \frac{\%C_i}{100 - \%C_{\text{HC}}} * 100 \quad \text{5-1}$$

*Distribution des produits intermédiaire d'oxydation de l'o-xylène

Deux analyses complètes ont été effectuées pour des temps de perçage assez voisins (32 et 37.7 ms). La précision des mesures ne permet pas de distinguer une différence dans la consommation en hydrocarbure initial. Elle est de l'ordre de 10 %. Les résultats des analyses quantitatives sont présentés dans le tableau 5.4. et la figure. 5.7



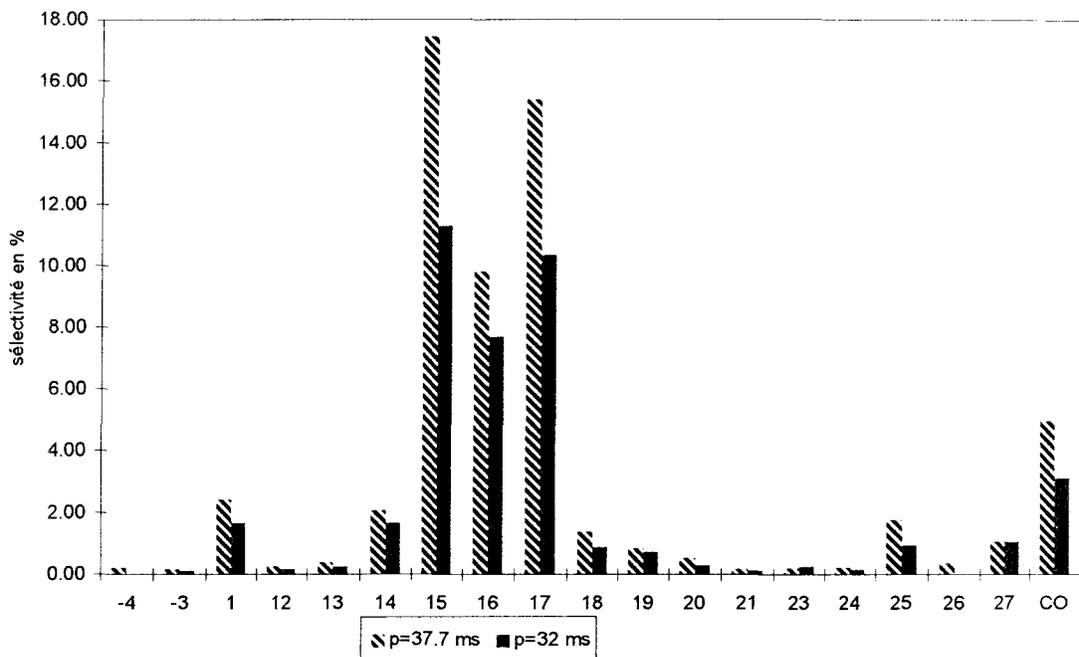


Fig. 5.7 Distribution des produits intermédiaires dans l'oxydation de l'o-xylène en %C et sélectivité.
(Tc = 704 K, P_{PMH} = 15.6 bar, a = (O₂)/(in) = 0.37, consommation ≈ 10 %)

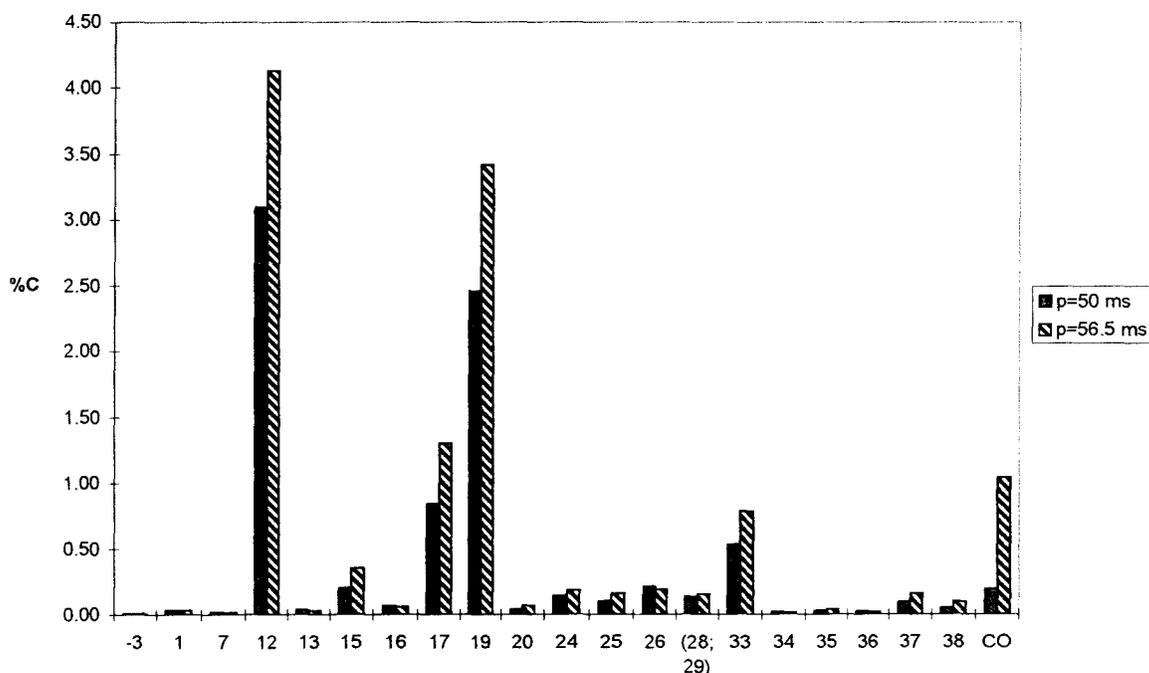
n°	espèces	p=32 ms	p=37.7 ms
-4	2-méthylfurane	0.00	0.02
-3	benzène	0.01	0.01
1	toluène	0.17	0.24
12	benzofurane	0.02	0.03
13	benzo-1,3-dioxolane	0.02	0.04
14	iso-benzofurane	0.16	0.21
15	2-hydroxybenzaldéhyde	1.13	1.75
16	2-méthylbenzaldéhyde	0.77	0.98
17	2,3-dihydro-iso-benzofurane	1.03	1.24
18	3-hydroxy-2-méthylbenzaldéhyde	0.09	0.14
19	benzodioxolone	0.07	0.08
20	2-méthylphénylméthanol	0.03	0.05
21	6-hydroxy-1,2-diméthylbenzène	0.01	0.02
23	4-hydroxy-1,2-diméthylbenzène	0.02	0.02
24	6-hydroxy-2-méthylbenzaldéhyde	0.01	0.02
25	phthaldaldéhyde	0.09	0.17
26	anhydride phtalique	0.00	0.03
27	phtalide	0.1	0.1
CO	monoxyde de carbone	0.31	0.5

Tableau 5.4 Distribution des produits intermédiaires dans l'oxydation de l'o-xylène en %C (Tc = 704K, P_{PMH} = 15.6 bar, a = (O₂)/(in) = 0.37, consommation ≈ 10 %)

Les bilans en carbone de ces deux analyses sont de 94 %C (perçage à 32 ms) et 96 %C (perçage à 37.2 ms).

***Distribution des produits intermédiaires d'oxydation du 2-éthyltoluène.**

Deux analyses ont été effectuées et correspondent à des temps de perçage de 50 et 56.5 ms. La précision des mesures ne permet pas de distinguer une différence dans la consommation en hydrocarbure initial qui s'élève à environ 20%. Les résultats de la quantification des produits sont présentés dans le tableau 5.5 et la figure 5.8.



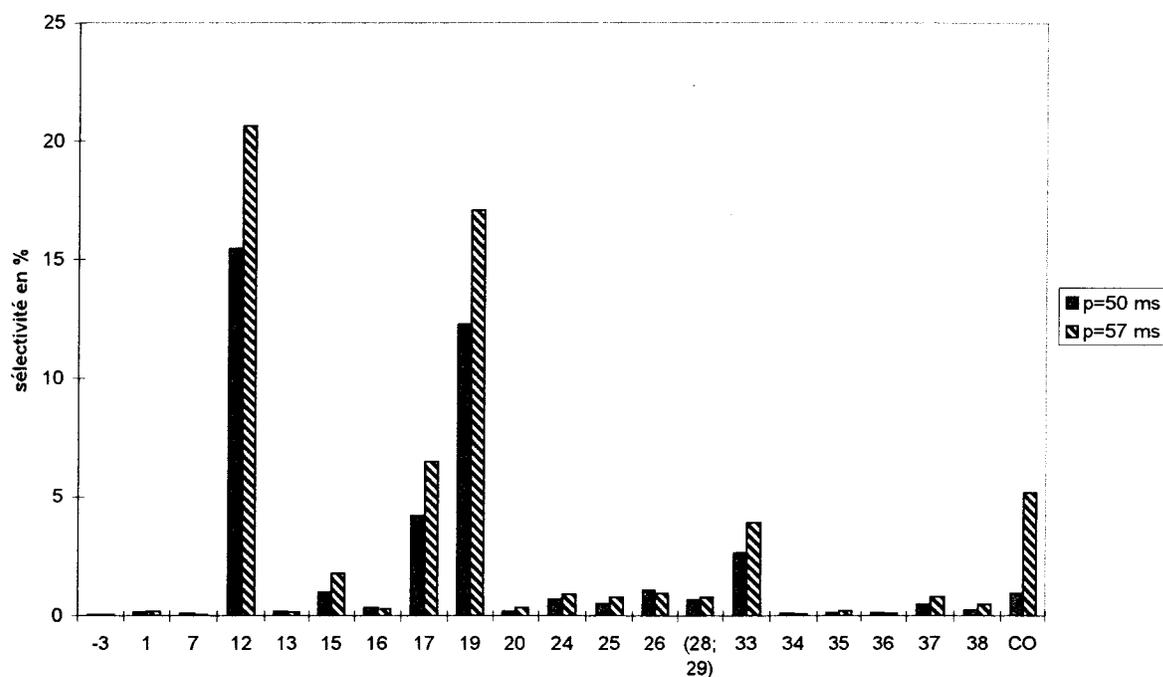


Fig. 5.8 Distribution des produits intermédiaires dans l'oxydation du 2-éthyltoluène en %C et en sélectivité. ($T_c = 694 \text{ K}$, $P_{PMH} = 15.1 \text{ bar}$, $a = (O_2)/(in) = 0.37$, consommation $\approx 20\%$).

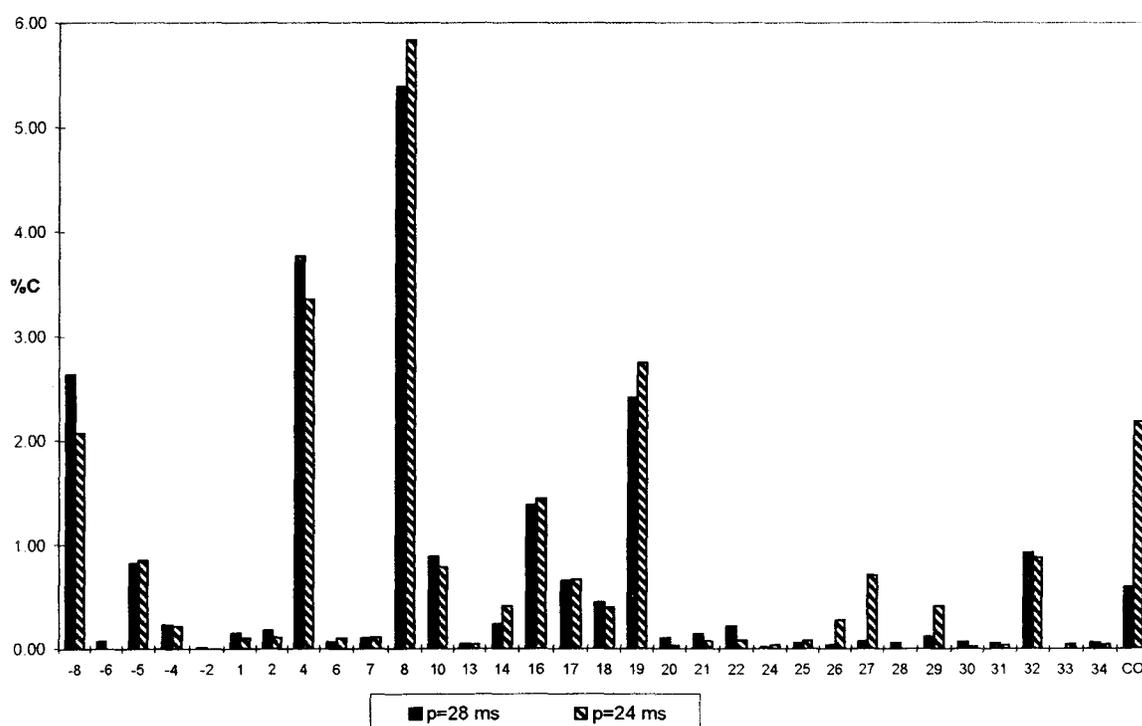
n°	espèces	p=50ms	p=56.5 ms
-3	benzène	0.01	0.01
1	toluène	0.03	0.04
7	styrène	0.02	0.01
12	2-méthylstyrène	3.10	4.13
13	benzo-1,3-dioxolane	0.04	0.03
15	2-méthylphénol + 2-hydroxybenzaldéhyde	0.20	0.35
16	4-méthylstyrène	0.07	0.06
17	2-méthylbenzaldéhyde	0.84	1.3
19	2,7-dihydro-2-méthyl-iso-benzofurane	2.46	3.42
20	(2-méthylphényl)-oxirane	0.04	0.07
24	2-acétyltoluène	0.14	0.18
25	2-éthylbenzaldéhyde	0.10	0.16
26	(2-méthylphényl)acétaldéhyde	0.21	0.19
28 ; 29	2-acétylphénol	0.13	0.15
33	dihydro-iso-benzopyrane	0.53	0.78
34	3-méthylbenzofurane	0.02	0.01
35	phtalaldéhyde	0.03	0.04
36	anhydride phtalique	0.02	0.02
37	2-acétylbenzaldéhyde	0.09	0.16
38	phtalide	0.05	0.10
CO	monoxyde de carbone	0.19	1.04

Tableau 5.5 Distribution des produits intermédiaires dans l'oxydation du 2-éthyltoluène en %C ($T_c = 694 \text{ K}$, $P_{PMH} = 15.1 \text{ bar}$, $a = (O_2)/(in) = 0.37$, consommation $\approx 20\%$).

Les bilans en carbone pour ces deux analyses sont de 88 et 92 %C. Le dioxyde de carbone et le formaldéhyde ne sont pas inclus. D'après ces résultats les principaux produits intermédiaires d'oxydation du 2-éthyltoluène sont donc le 2-méthylstyrène (**12**), le 2,7-dihydro-2-méthyl-*iso*-benzofurane (**19**), le 2-méthylbenzaldéhyde (**17**), le dihydro-*iso*-benzopyrane (**33**) et le monoxyde de carbone. La consommation est plus élevée que pour l'*o*-xylène, les produits intermédiaires d'oxydation sont plus nombreux et en plus grande quantité. Les plus abondants peuvent atteindre 3 à 4 %C.

*Distribution des intermédiaires d'oxydation du *n*-butylbenzène.

Deux analyses pour le *n*-butylbenzène ont été réalisées avec des temps de perçage de 28 et 24 ms. La consommation en hydrocarbure initial est de l'ordre de 35%. Les résultats sont présentés dans le tableau 5.6 et la figure.5.9.



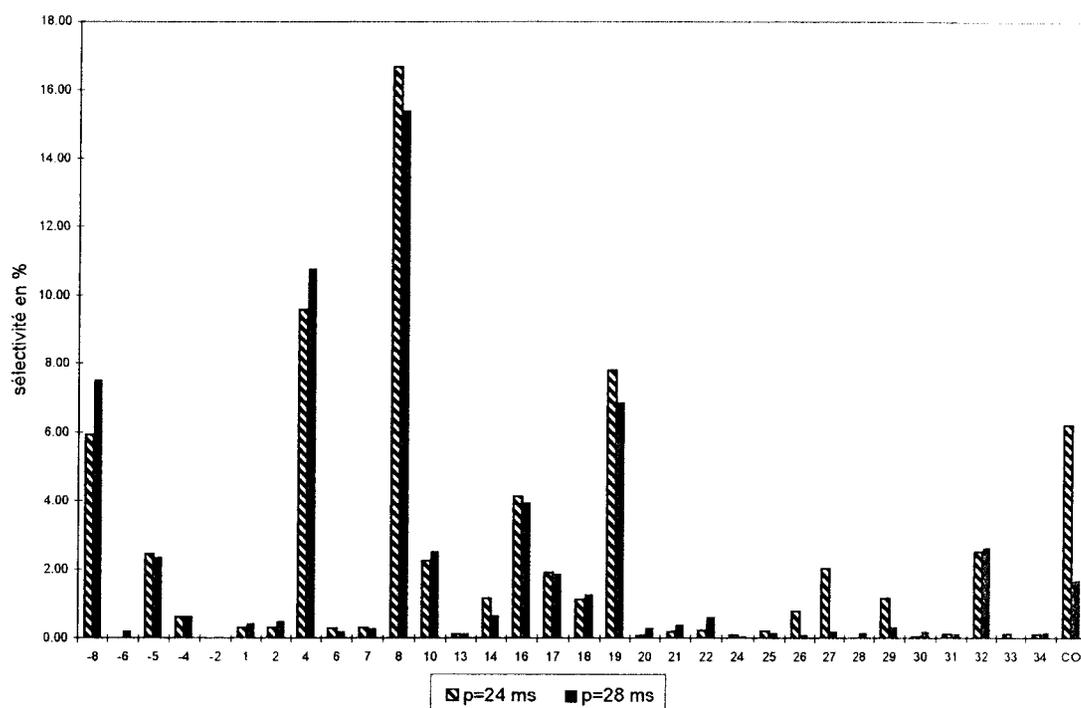


Fig. 5.9 Distribution des produits intermédiaires dans l'oxydation du *n*-butylbenzène en %C et sélectivité ($T_c = 691 \text{ K}$, $P_{PMH} = 15.4 \text{ bar}$, consommation $\approx 35\%$, $a = (O_2)/(in) = 0.37$).

n°	espèces	p=28ms	p=24ms
-8	acétaldéhyde+méthanol	2.64	2.07
-6	propénal	0.07	0.00
-5	propanal	0.82	0.86
-4	benzène	0.23	0.22
-2	butan-2-ol	0.01	0.00
1	toluène	0.15	0.11
2	éthylbenzène	0.17	0.11
4	styrène	3.77	3.35
6	p-quinone	0.07	0.10
7	1-phénylprop-1-énee	0.10	0.11
8	benzaldéhyde	5.39	5.83
10	phénol	0.89	0.79
13	1-phénylprop-1-énee	0.05	0.04
14	propylbenzène	0.23	0.41
16	1-phénylbut-2-ène	1.38	1.44
17	1-phénylbut-1-ène	0.65	0.67
18	1-phénylbut-2-ène	0.45	0.40
19	1-phénylbut-1-ène	2.41	2.74
20	1-phénylbut-1,3-diène	0.10	0.03
21	vinylphénylcétone	0.14	0.07
22	éthylphénylcétone	0.22	0.08
24	1-phénylbut-1,3-diène	0.02	0.04
25	1-phénylbutan-3-one	0.05	0.08
26	2-méthyl-4-phényloxétane	0.03	0.28
27	2-méthyl-4-phényloxétane	0.07	0.71
28	2-benzyloxétane	0.05	0.00

29	2-éthyl-3-phényloxirane	0.12	0.41
30	3-benzyl-2-méthylloxirane	0.06	0.02
31	phénylpropylcétone	0.05	0.04
32	2-phényltétrahydrofurane	0.92	0.88
33	3-benzyl-2-méthylloxirane	0.00	0.04
34	prop-1-énylphénylcétone	0.06	0.04
CO	monoxyde de carbone	0.59	2.18

Tableau 5.6 Distribution des produits intermédiaires dans l'oxydation du *n*-butylbenzène en %C et sélectivité ($T_c = 691 \text{ K}$, $P_{PMH} = 15.4 \text{ bar}$, consommation $\approx 35\%$, $a = (O_2)/(in) = 0.37$).

Les bilans en carbone sont de 87 et 89 %C. Ils ne comprennent pas le dioxyde de carbone ni le formaldéhyde. Le *n*-butylbenzène a une consommation après le premier stade plus importante que celles de l'*o*-xylène et du 2-éthyltoluène. Il forme aussi des produits intermédiaires plus nombreux et en plus grande quantité qui peuvent atteindre de 5 à 6 %C. Les produits légers sont aussi plus abondants. Les principaux produits intermédiaires d'oxydation sont donc le benzaldéhyde (**8**), le styrène (**4**), le monoxyde de carbone, les alcènes conjugués (buténylbenzènes (**17** et **19**) (**16** et **18**)) et l'acétaldéhyde (**-8**). Cette plus grande consommation et ce plus grand nombre de produits intermédiaires est à mettre en relation avec les phénomènes de basse température observés de manière assez marquée (flamme froide et saut de pression associé).

Conclusion

L'examen attentif de la nature et de la distribution des produits intermédiaires, les aspects phénoménologiques décrits et les résultats publiés antérieurement vont être mis à profit dans les paragraphes suivants pour établir les voies d'oxydation principales et les schémas réactionnels correspondants pour ces trois hydrocarbures.

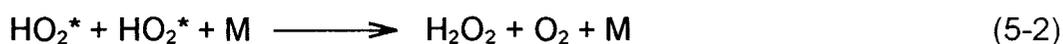
5.2- Les mécanismes d'oxydation

L'application du schéma classique d'oxydation des alcanes à basse température [6] permet de rendre compte de la formation de la plupart des espèces majoritaires identifiées. Ce schéma est le suivant :

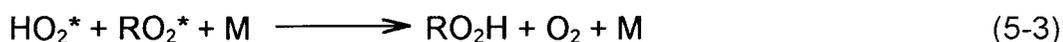
L'attaque initiale sur l'hydrocarbure RH donne un radical alkyle R* par abstraction externe d'un atome d'hydrogène par l'oxygène (5-1) :



Le radical hydroperoxyde HO₂* est peu actif et incapable de propager une réaction en chaîne. Sa durée de vie est relativement longue jusqu'à sa disparition par une réaction de terminaison



ou

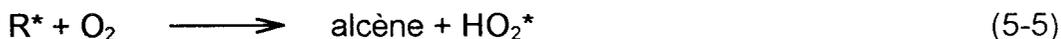


Dans les deux cas un composé peroxydique labile se forme. L'oxydation du radical alkyle R* par l'oxygène peut se produire ensuite suivant deux voies :

une voie d'addition rapide et réversible



et une voie d'abstraction plus lente



La première voie est un équilibre rapide exothermique. Quand la température augmente, l'équilibre recule et la concentration en radicaux alkylperoxydes RO₂* diminue. Parallèlement, la deuxième voie prend de l'importance et entre en compétition pour la consommation des radicaux alkyles. On considère

que la transition de la première voie (basse température) vers la seconde (température intermédiaire) a lieu aux alentours de 750 K [12]. A basse température, le radical alkylperoxy arrache un atome d'hydrogène soit d'une molécule voisine (abstraction externe), soit par isomérisation (abstraction interne). On admet que, dans les conditions de la machine à compression rapide, la voie interne est prépondérante :



Le radical hydroxyalkyle *QO_2H évolue par diverses voies selon la position relative du site radicalaire ($*$) et de la fonction hydroperoxyde ($-O_2H$).

* En position α ($-^*C-CO_2H$), la liaison C-O se rompt, un alcène conjugué et un radical hydroperoxyde se forment :



Soit :



Les produits sont les mêmes que ceux qui se seraient formés directement par la réaction (5-5).

* En position β ($-C^*-C-CO_2H$), un alcène terminal inférieur, un aldéhyde et un radical OH^* apparaissent :



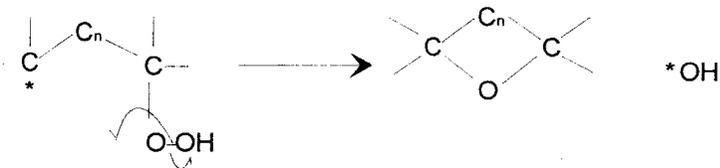
Soit :



* Quelle que soit la position relative du site radicalaire et de la fonction hydroperoxyde, la rupture du lien peroxydique labile conduit à la formation d'un éther cyclique :



Soit :

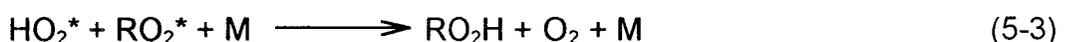
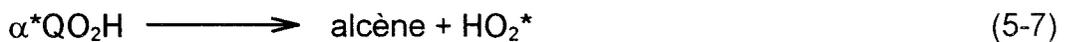
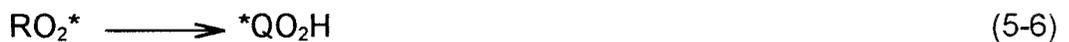


Le radical hydroxyle HO* est propagateur de chaîne :



Cette dernière réaction est exothermique à cause de la formation de l'espèce stable H₂O et contribue sensiblement à l'élévation de température [7].

Un bilan global des réactions de basse température peut être écrit :



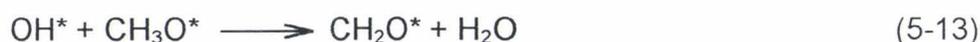
Ce schéma néglige une possibilité : les radicaux hydroperoxyalkyles *QO_2H , à l'instar des radicaux alkyles R^* peuvent additionner une molécule d'oxygène :



Le radical hydroperoxyalkylperoxy *O_2QO_2H comporte deux liaisons peroxydiques faibles et est susceptible de se décomposer en fournissant deux radicaux hydroxyles :



C'est une étape de ramification susceptible de provoquer une accélération du processus d'oxydation. Cette accélération entraîne l'apparition d'un premier stade avant l'auto-inflammation. Ce premier stade est une flamme froide qui se manifeste par une augmentation de pression accompagnée d'une émission lumineuse due à des réactions de terminaison chimiluminescentes du type suivant [8] :



ou



La multiplication des radicaux hydroxyles porteurs de chaîne ne provoque pas pour autant l'inflammation finale. Si elle provoque bien une augmentation de la température à cause de $RH + OH^* \rightarrow R^* + H_2O$ (5-10), l'équilibre $R^* + O_2 \rightleftharpoons RO_2^*$ (5-4) recule et le processus en chaîne ralentit. Par ailleurs, l'inflammation finale dépend d'un équilibre délicat et très sensible à la température entre les réactions d'initiation, de ramification et de terminaison. En fait, après le premier stade, la réaction ralentit et les réactions de terminaison du type (5-2) et (5-3) l'emportent sur les ramifications (5-12).

Dans le schéma d'oxydation de basse température apparaissent des produits d'oxydation partielle relativement stables (alcènes, aldéhydes, éthers) mais aussi des hydroperoxydes labiles, notamment le peroxyde d'hydrogène (5-2). La concentration de ce dernier croît progressivement [13]. Lorsqu'une concentration critique en peroxyde d'hydrogène et une température critique sont atteintes, le peroxyde d'hydrogène se décompose :



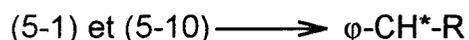
Cette ramification dégénérée serait à l'origine de l'inflammation finale. L'élévation de température qui se produit alors est telle que le radical hydroperoxyde ne se forme plus. La ramification de haute température se produit immédiatement :



Ce schéma général est dûment validé pour plusieurs alcanes [4,9,10]. Il sera appliqué ici aux trois hydrocarbures benzéniques pour lesquels les produits intermédiaires d'oxydation ont été identifiés et dosés : l'*o*-xylène, le 2-éthyltoluène et le *n*-butylbenzène.

Dès l'abord, il faut mettre en évidence trois différences importantes entre les alcanes et les alkylbenzènes :

* Le noyau benzénique favorise les voies de formation des radicaux alkyles de type benzylique stabilisés par résonance :



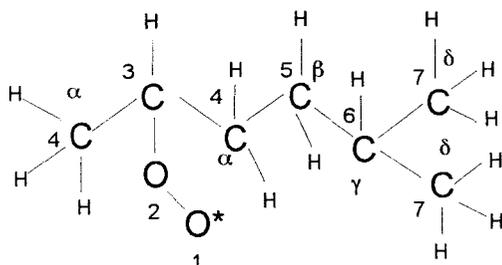
Les équilibres subséquents d'addition d'oxygène du type (5-4) ou (5-11) vont être très sensibles à la stabilité relative induite par la résonance des radicaux concernés.

* Les vitesses d'isomérisation (5-6) vont être influencées par la nature benzylique de certains radicaux QO_2H

* Si une réaction produit un insaturé, la présence du noyau aromatique peut favoriser l'insaturation en position conjuguée.

Suivant l'abondance des produits identifiés, on pourra juger de l'importance relative des différentes voies réactionnelles. Sur les schémas des paragraphes suivants (voir fig. 5.10, 5.13, 5.16) les voies principales sont indiquées par des flèches rouges, les voies d'importance moyenne une flèche verte et on peut considérer comme négligeables les autres. Les numéros indiqués en rouge sont ceux des produits dosés.

Pour présenter les schéma réactionnels, la nomenclature suivante a été adoptée pour les réactions d'isomérisation des radicaux peroxytes. Prenons l'exemple suivant :



Les atomes de carbone et d'oxygène sont numérotés à partir du radical. Ainsi pour le transfert d'un hydrogène porté par le carbone en α du carbone portant le groupement OO^* , on parlera d'un transfert (1,4p), (1,4s), ou (1,4t) suivant la nature primaire, secondaire ou tertiaire, du carbone portant initialement l'hydrogène. Cette isomérisation correspond à un état de transition à 5 pièces. D'une façon générale nous avons :

Abstraction d'un atome d'H sur	le même C (*)	C en α	C en β	C en γ	C en δ
isomérisation	(1,3)	(1,4)	(1,5)	(1,6)	(1,7)
C primaire	(1,3p)	(1,4p)	(1,5p)	(1,6p)	(1,7p)
C secondaire	(1,3s)	(1,4s)	(1,5s)	(1,6s)	(1,7s)
C tertiaire		(1,4t)	(1,5t)	(1,6t)	(1,7t)

Tableau 5.7 Nomenclature pour l'isomérisation des radicaux peroxytes

(*) : Cette isomérisation est rarement considérée. C'est la nature initiale du C qui est prise en compte : soit primaire (p), soit secondaire (s).

5.2.1- Le schéma réactionnel d'oxydation de l'o-xylène

Le résultat de l'application du schéma classique d'oxydation de basse température à l'o-xylène est présenté à la figure 5.10.

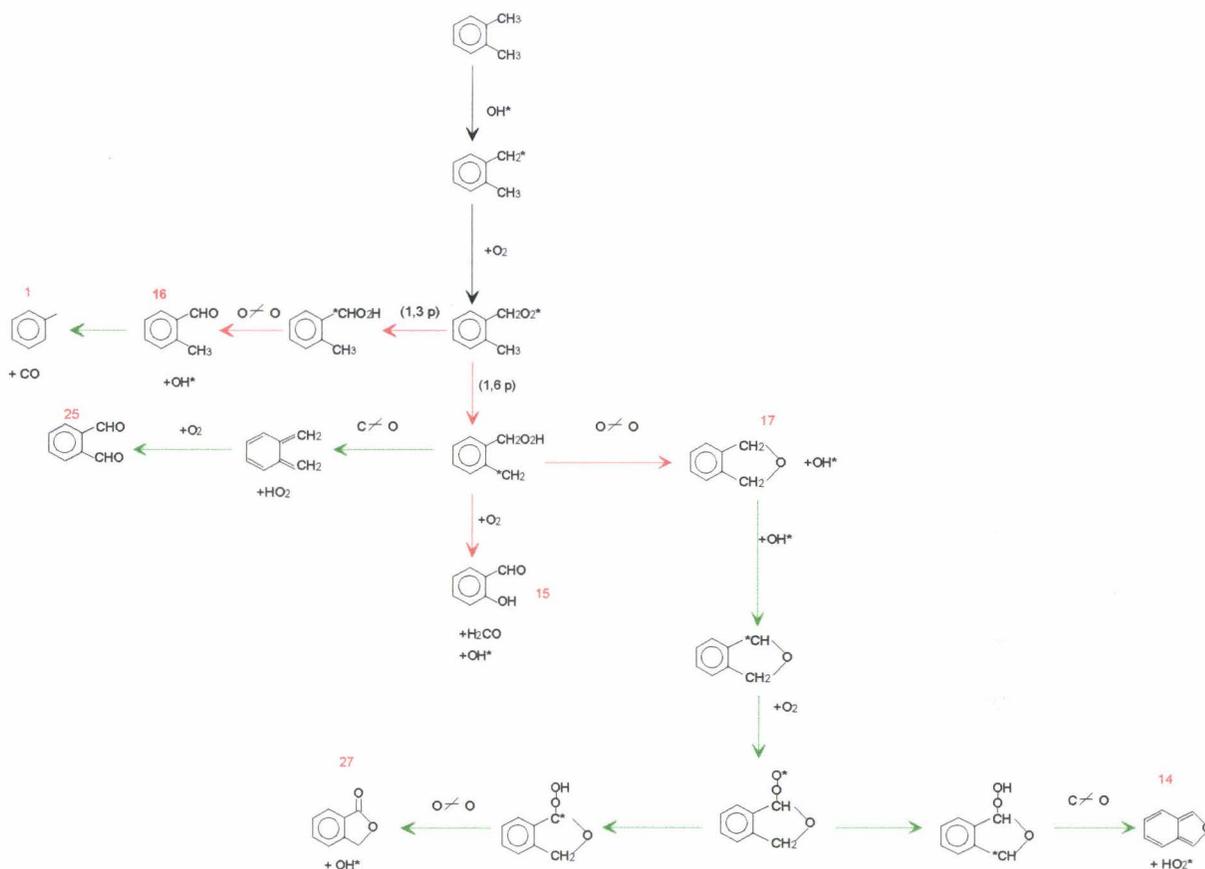
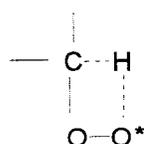


Fig. 5.10 Schéma réactionnel de basse température proposé pour l'oxydation de l'o-xylène

L'oxydation de l'o-xylène par le radical hydroxyle OH* (réaction 5-10) produit le radical 2-méthylbenzyle stabilisé. L'abstraction d'un hydrogène benzénique n'est pas envisagé en raison de l'énergie plutôt élevée de la liaison C-H à rompre (465 kJ/mol). En revanche, l'énergie de rupture d'une liaison C-H est relativement faible lorsque le radical formé par la rupture est stabilisé par résonance (de 357 à 368 kJ/mol). On peut donc estimer que la réaction (5-10) est plus rapide que dans le cas des alcanes. La possibilité qu'a le radical 2-méthylbenzyle d'ajouter l'oxygène (réaction 5-4) est certainement moins

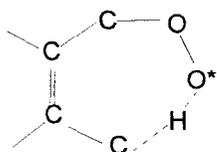
grande que dans le cas des alcanes. En effet, le radical benzylperoxy formé n'est pas stabilisé et une réaction de terminaison par dimérisation doit être envisagée [14]. Effectivement, le produit de terminaison a été identifié (n°28, partie 5.1.1.1) mais non dosé. Néanmoins, on ne peut exclure en aucun cas l'addition d'oxygène au radical benzyle en raison de la nature des produits d'oxydation stables identifiés. Notons que dans des conditions moins favorables les radicaux allyliques stabilisés du pent-1-ène additionnent l'oxygène lors de l'oxydation des alcènes [11, 15].

L'étape suivante est l'isomérisation (réaction 5-6). L'atome d'hydrogène transféré provient soit du carbone radicalaire (isomérisation (1,3p)) soit du groupe méthyle voisin (isomérisation (1,6p)). L'isomérisation (1,3p) va produire le 2-méthylbenzaldéhyde (16), produit majoritaire. Cette voie n'est généralement pas prise en compte dans l'oxydation de basse température des alcanes à cause des contraintes stériques fortes d'un état transitoire cyclique à quatre atomes.



Effectivement, les aldéhydes et cétones qui se forment par cette voie n'apparaissent qu'en très faibles quantités dans l'oxydation des alcanes [4, 9]. La différence vient ici essentiellement du fait que le radical *QO_2H issu de cette isomérisation est du type benzylique stabilisé.

La voie compétitive (isomérisation (1,6p)) est particulièrement favorable puisqu'elle produit un radical benzylique stabilisé via un état transitoire peu tendu à 7 atomes.



Trois voies classiques de décomposition du radical hydroperoxyméthylbenzyle se retrouvent : la réaction (5-9) qui donne l'éther cyclique phtalane (17), la réaction (5-7) qui donne l'alcène conjugué (o-xylène) décrit comme très réactif [16] et s'oxydant sans doute rapidement en

phtaldéhyde (**25**), et la réaction (5-4) de double peroxydation qui pourrait être responsable de la formation du 2-hydroxybenzaldéhyde (**15**). Le phtalane (**17**) formé par la réaction (5-9) serait à l'origine du phtalide (**27**) et de l'*iso*-benzofurane (**14**).

Pour juger de l'importance relative des deux voies réactionnelles, isomérisation (1,3p) et (1,6p), il faut utiliser les résultats des dosages (fig. 5.11). Les deux produits les plus abondants, le 2-hydroxybenzaldéhyde (**15**), et le phtalane (o-xylène oxyde **17**) sont issus de l'isomérisation (1,6p). L'o-méthylbenzaldéhyde (**16**) qui provient de l'isomérisation (1,3p) vient ensuite. Le phtalane et le 2-méthylbenzaldéhyde (o-tolualdéhyde) ont été mesurés pour la première fois par Loftus et Satterfields (1965) [1]. Le produit le plus abondant était le phtalane. Barnard en 1968 [2] identifie aussi cette espèce mais son produit majoritaire est l'o-méthylbenzaldéhyde (o-tolualdéhyde). Cependant il observe que la pression partielle en phtalan suit l'évolution de la vitesse de réaction. Il propose donc cette molécule comme « agent de ramification », à la place du formaldéhyde. Ces auteurs n'ont pas observé le 2-hydroxybenzaldéhyde.

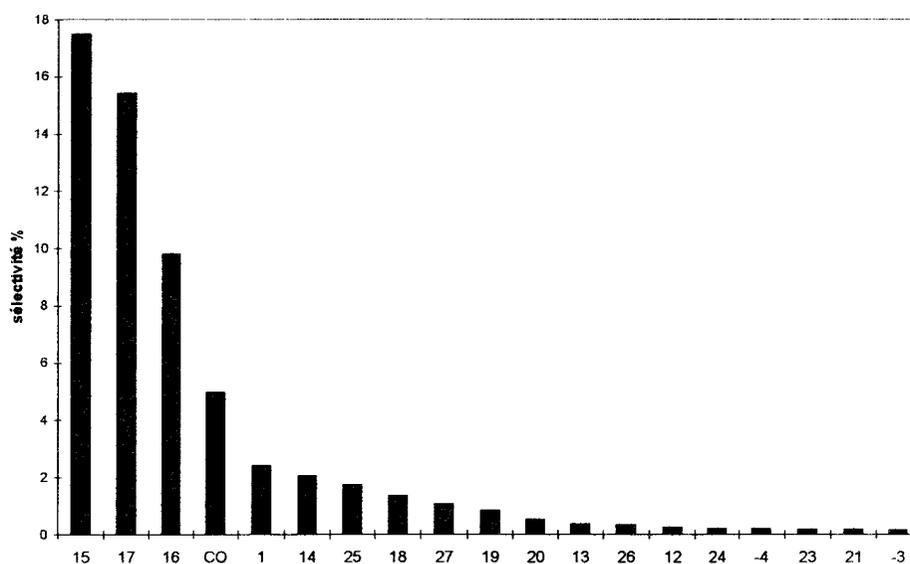


Fig. 5.11 Distribution des produits intermédiaires d'oxydation de l'o-xylène (perçage après 37.7 ms)

En faisant la somme des produits issus d'une même voie, on peut estimer l'importance relative des voies (1,3p) et (1,6p) (Tableau 5.7).

voie	1 ^e génération	2 ^e génération	total (sélectivité)
(1,3p)	16	1	1.22
(1,6p)	15+17	25+27+14	3.77

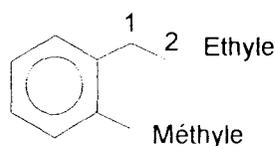
Tableau 5.7 Total des sélectivités pour les produits issus des voies (1,3p) et (1,6p).

C'est bien la voie (1,6p) qui est dominante.

Si l'on se reporte au paragraphe 4-2.2.3, on se souviendra que la phénoménologie de l'auto-inflammation de l'*o*-xylène présente un coefficient négatif de température, un profil de pression en deux stades (voir fig. 5.1), des délais d'inflammation parfois très longs et sans émission lumineuse. Comme chez les alcanes, le coefficient négatif de température peut être attribué, au moins en partie, à la réversibilité des équilibres exothermiques de peroxydation (réactions (5-4) et 5-11).

5.2.2- Le schéma réactionnel d'oxydation du 2-éthyltoluène

Les carbones aliphatiques du 2-éthyltoluène sont repérés de la façon suivante :



Les radicaux ont été nommés de la manière suivante :

RE1 : Radical porté sur le carbone 1 du groupement Ethyle

RE2 : Radical porté sur le carbone 2 du groupement Ethyle

RM : Radical porté par le carbone du Méthyle

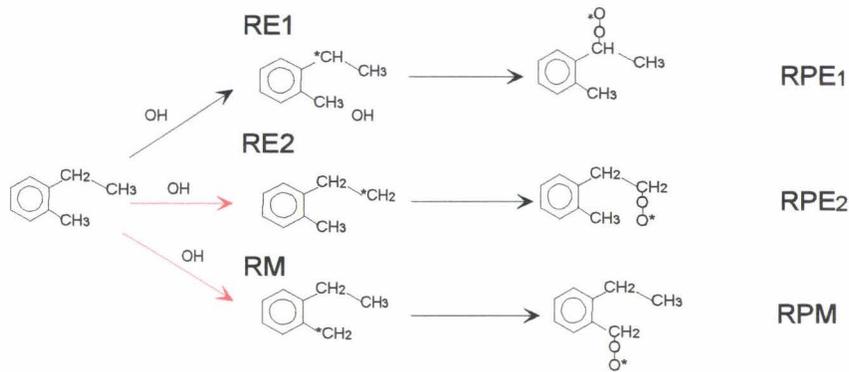
RPE1 : Radical Peroxyle porté le carbone 1 du groupement Ethyle

RPE2 : Radical Peroxyle porté sur le carbone 2 du groupement Ethyle

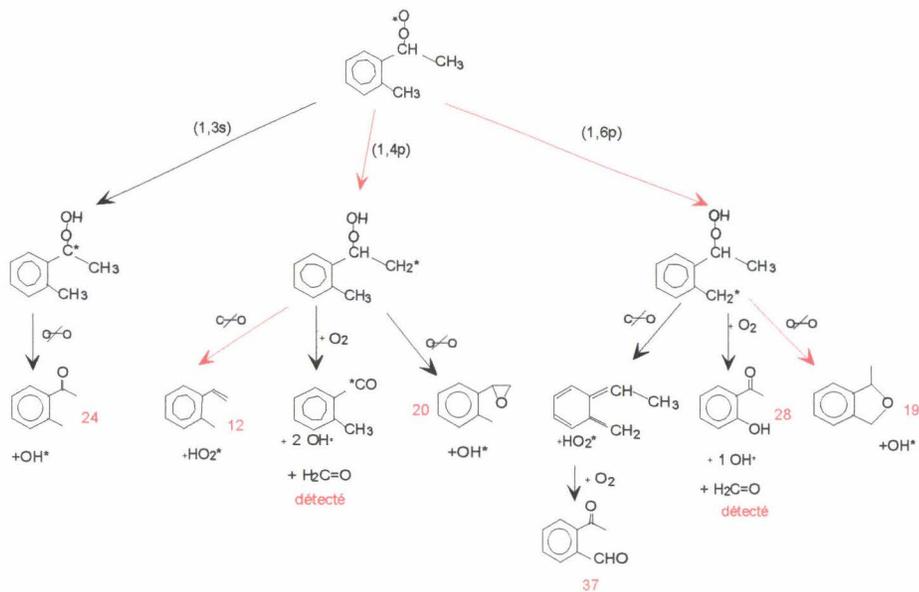
RPM : Radical Peroxyle porté par le carbone du Méthyle

Par abstraction d'hydrogène (réaction 5-10), le 2-éthyltoluène forme trois radicaux peroxydes dont deux sont du type benzylique (RE₁ et RM). La peroxydation (réaction 5-4) conduit aux trois radicaux peroxydes RPE₁, RPE₂,

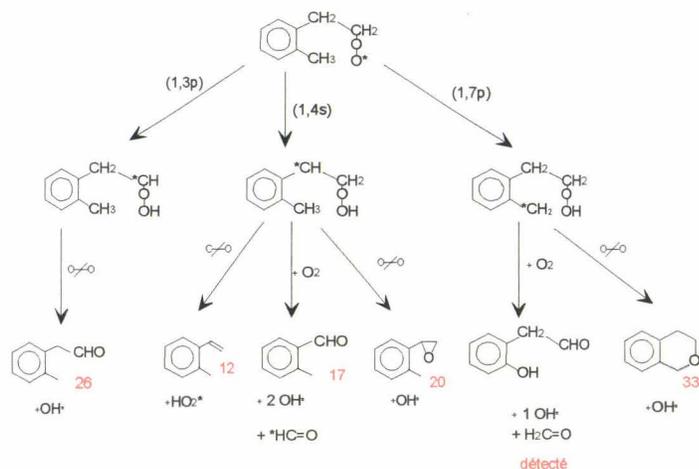
RPM. (voir fig. 5.13). Il est probable que RM (un radical primaire stabilisé de type benzylique) et surtout RE₁ (un radical secondaire stabilisé de type benzylique) se forment beaucoup plus rapidement que RE₂ (un radical alkyle primaire non stabilisé). En revanche, la formation de RPE₂ à partir de RE₂ n'implique pas de perte de stabilité par résonance, contrairement aux formations de RPE₁ et RPM.



RPE1 :



RPE2 :



RPM :

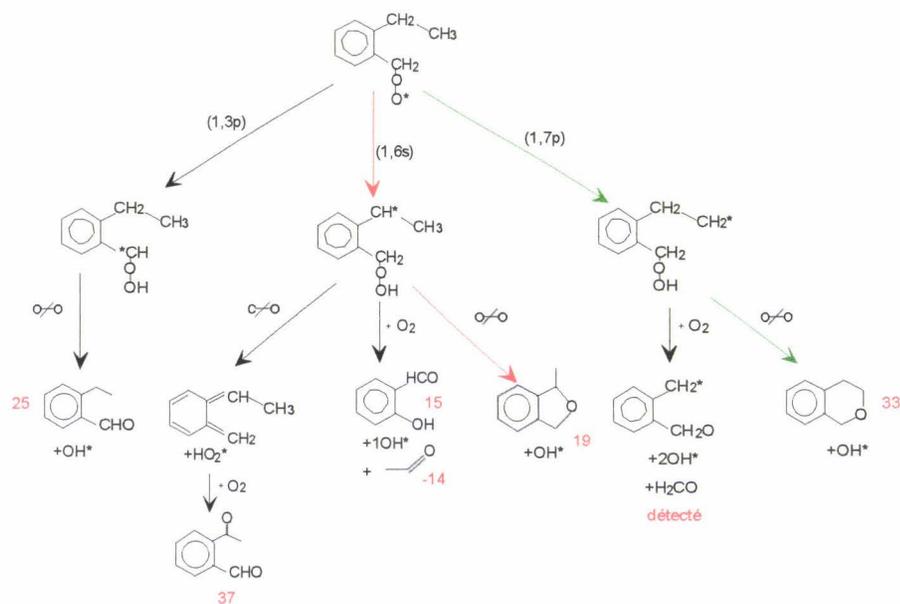
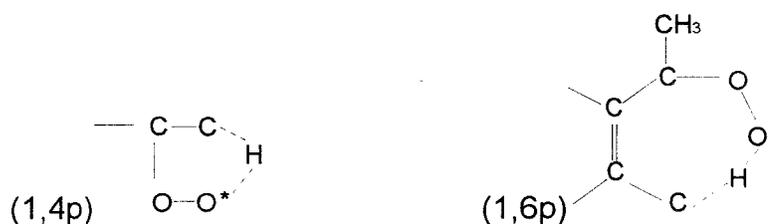


Fig. 5.13 Schéma réactionnel de basse température proposé pour le 2-éthyltoluène

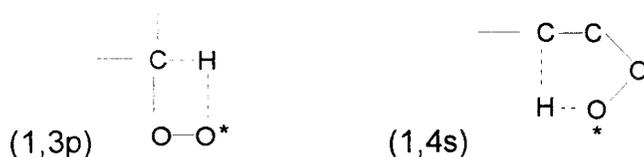
Pour les trois radicaux peroxydes RPE₁, RPM et RPE₂, trois isomérisations (réaction 5-6) différentes peuvent avoir lieu.

Le radical RPE₁ par abstraction interne sur le même carbone (isomérisation (1,3s)) donne un radical *QO₂H benzylique. La rupture du lien peroxydique O-O (réaction 5-9) donne le 2-acétyltoluène (**24**). En arrachant un atome d'hydrogène du carbone 2 du groupe éthyle (isomérisation (1,4p)), la

rupture O-O subséquente (réaction 5-9) donne le (2-méthylphényl)-oxirane (**20**), la rupture C-O (réaction 5-7) donne l'alcène conjugué, le 2-méthylstyrène (**12**) qui est un produit majoritaire. La double peroxydation produit du formaldéhyde (détecté mais non quantifié) et deux radicaux OH*. L'isomérisation (1,6p) à partir du méthyle éloigné forme un radical de type benzylique. La rupture O-O (réaction 5-9) donne un autre produit majoritaire, le 2,7-dihydro-2-méthyl-*iso*-benzofurane (**19**). La double peroxydation produit à nouveau du formaldéhyde et la rupture C-O aboutira finalement au 2-acétylbenzaldéhyde. (**37**) qui est un produit minoritaire. L'état transitoire de l'isomérisation (1,4p) est un cycle à 5 atomes, tandis que celui de l'isomérisation (1,6p) est un cycle à 7 atomes et conduit à un radical stabilisé.

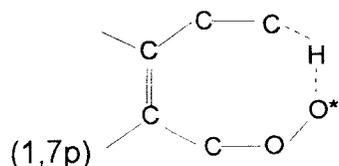


Le radical RPE₂, subit principalement l'abstraction sur le carbone voisin qui conduit après rupture du lien C-O (réaction 5-7) au 2-méthylstyrène (**12**). La double peroxydation conduit au 2-méthylbenzaldéhyde (**17**). L'isomérisation (1,3p) suivie de la rupture du lien peroxydique O-O donne le (2-méthylphényl)-acétaldéhyde (**26**). Le dihydro-*iso*-benzopyrane (**33**) résulte de l'isomérisation (1,7p). Comme chez les alcanes, l'isomérisation (1,3p) ne comporte pas d'intermédiaire radicalaire stabilisé. L'état transitoire cyclique de l'isomérisation (1,3p) est à 4 atomes tandis que l'état transitoire cyclique de l'isomérisation (1,4s) est à 5 atomes.



Le radical RPM conduit surtout au 2,7-dihydro-2-méthyl-*iso*-benzofurane (**19**) par abstraction interne d'un hydrogène du carbone 1 de l'éthyle

(isomérisation (1,6s)), et le dihydro-*iso*-benzopyrane (**33**) par abstraction interne d'un hydrogène du carbone 2 de l'éthyle (isomérisation (1,7p)). Les états transitoires cycliques correspondants sont à 4 atomes avec *QO_2H benzylique pour l'isomérisation (1,3p), à 7 atomes avec *QO_2H benzylique pour l'isomérisation (1,6s) et à 8 atomes sans stabilisation par résonance de *QO_2H pour l'isomérisation (1,7p).



L'importance relative des différentes voies est illustrée par la figure 5.14. L'espèce (**12**) (2-méthylstyrène) est commune aux voies RPE_1 et RPE_2 tandis que l'espèce (**33**) (dihydro-*iso*-benzopyrane) est commune aux voies RPE_2 et RPM. Par ailleurs, on ne peut exclure que l'espèce (**17**) (2-méthylbenzaldéhyde) puisse être formée par d'autres canaux, par exemple à partir de (**24**) ou (**25**). Les considérations ci-dessus empêchent d'utiliser les sélectivités pour comparer l'importance des trois voies RPE_2 , RPE_1 et RPM. La formation du 2,7-dihydro-2-méthyl-*iso*-benzofurane (**19**) est favorisée par un radical (RE_1 et RM) stabilisé, une isomérisation (1,6) à 7 atomes, un intermédiaire *QO_2H stabilisé et une position relative de l'atome d'oxygène et carbone porteur du radical très favorable à la cyclisation en éther. La même séquence réactionnelle à partir de RPE_2 est moins favorable car RE_2 n'est pas stabilisé. On peut estimer que la majeure partie du 2-méthylstyrène (**12**) provient de RPE_1 pour les mêmes raisons.

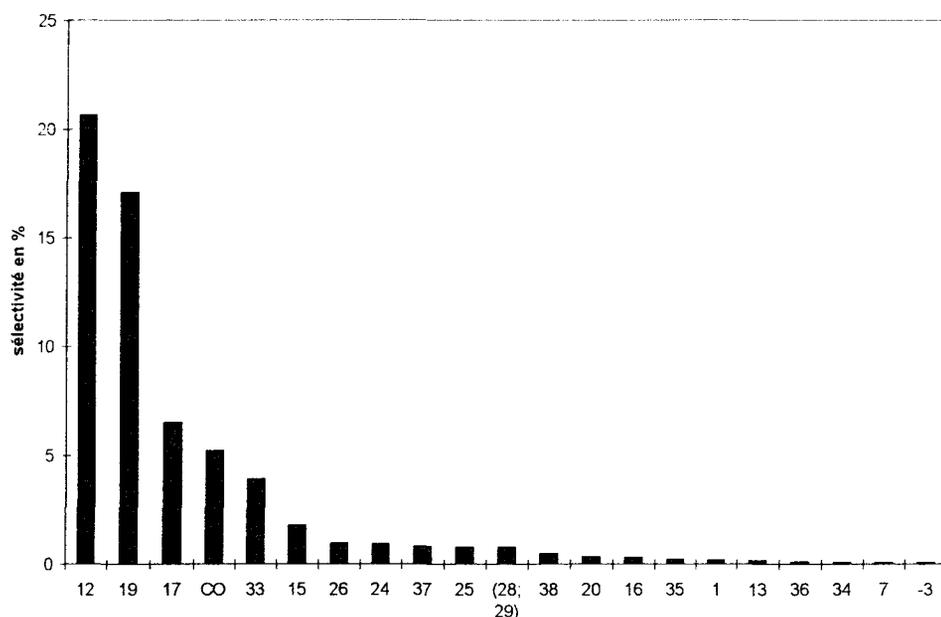


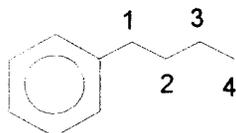
Fig. 5.14 Distribution des produits intermédiaires d'oxydation du 2-éthyltoluène (perçage après 57 ms)

Nous rappelons qu'il n'y a pas de propositions sur les voies d'oxydation de ce composé dans la littérature.

Si l'on se reporte à la figure 4.41, on constate que le saut de pression qui précède l'inflammation est nettement plus marqué que pour l'o-xylène. On se rapproche d'une auto-inflammation en deux stades comme pour les alcanes.

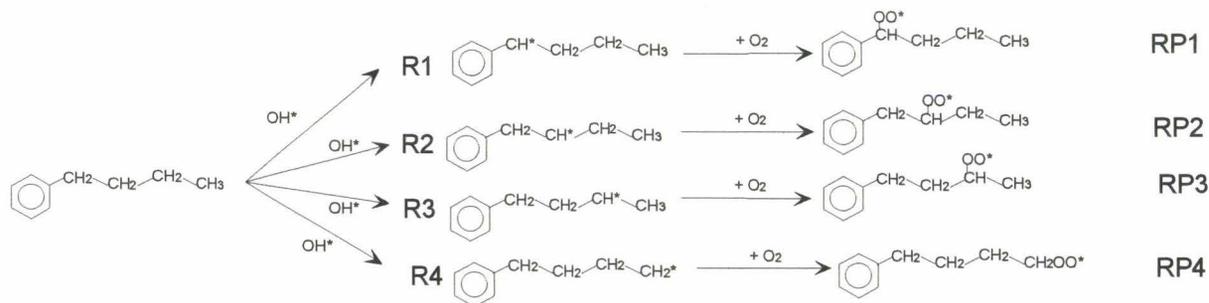
5.2.3- Le schéma réactionnel d'oxydation du *n*-butylbenzène

Le *n*-butylbenzène possède une chaîne latérale linéaire à 4 carbones. Les carbones de la chaîne latérale ont été repérés de la façon suivante :

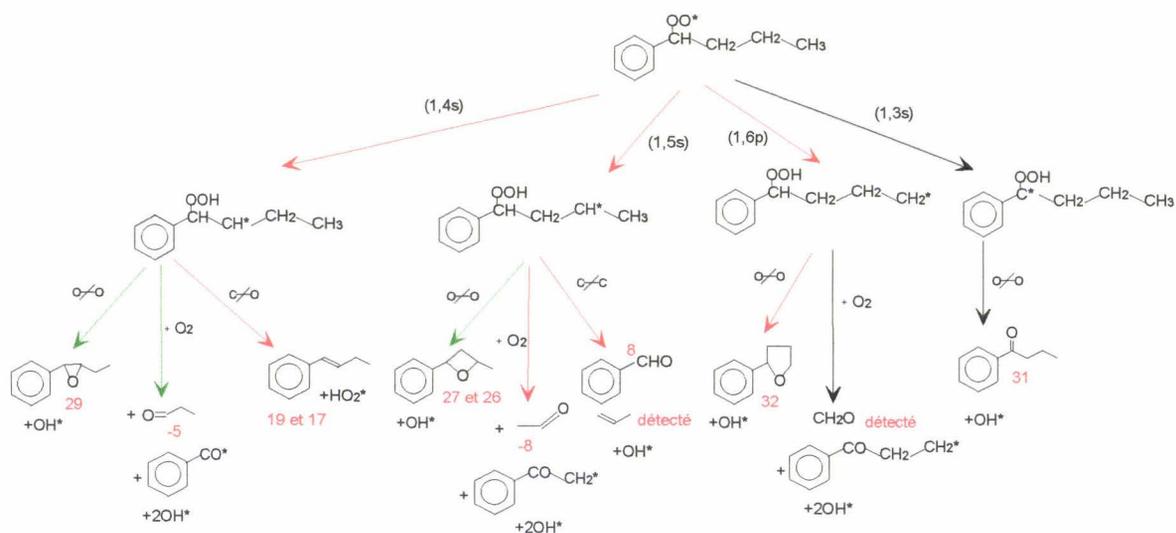


Après l'attaque initiale de la chaîne latérale (réaction 5-1), 4 radicaux différents (R_1 à R_4) sont formés dont un seul (R_1) est stabilisé par résonance. Ils peuvent additionner l'oxygène (réaction 5-4) et former quatre Radicaux Peroxydes RP_1 à RP_4 . Chacun de ceux-ci peut s'isomériser (réaction 5-6) de 4 manières

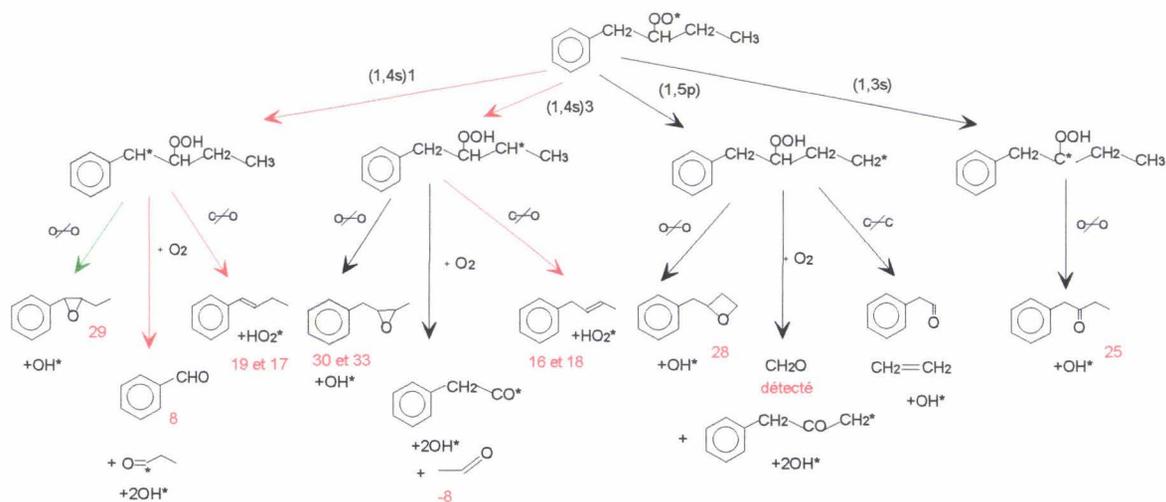
différentes et par la suite subir une rupture O-O (réaction 5-9), C-O (réaction 5-7), une deuxième peroxydation (réaction 5-11) ou une rupture C-C (réaction 5-8) possible ici en raison de la longueur de la chaîne (voir fig. 5.16).



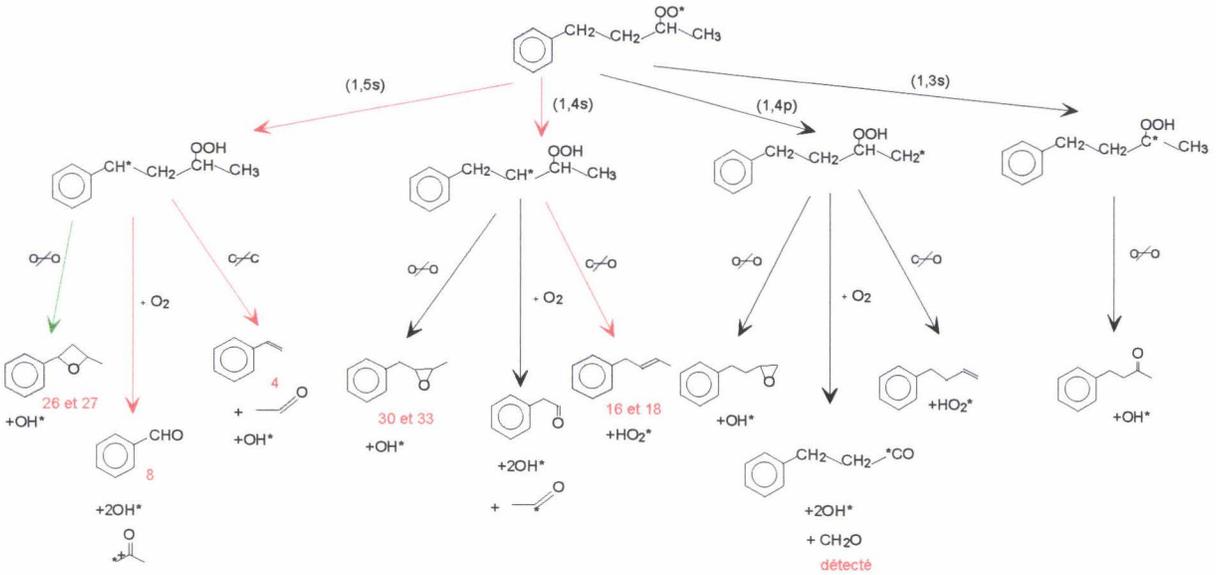
RP1 :



RP2 :



RP3 :



RP4 :

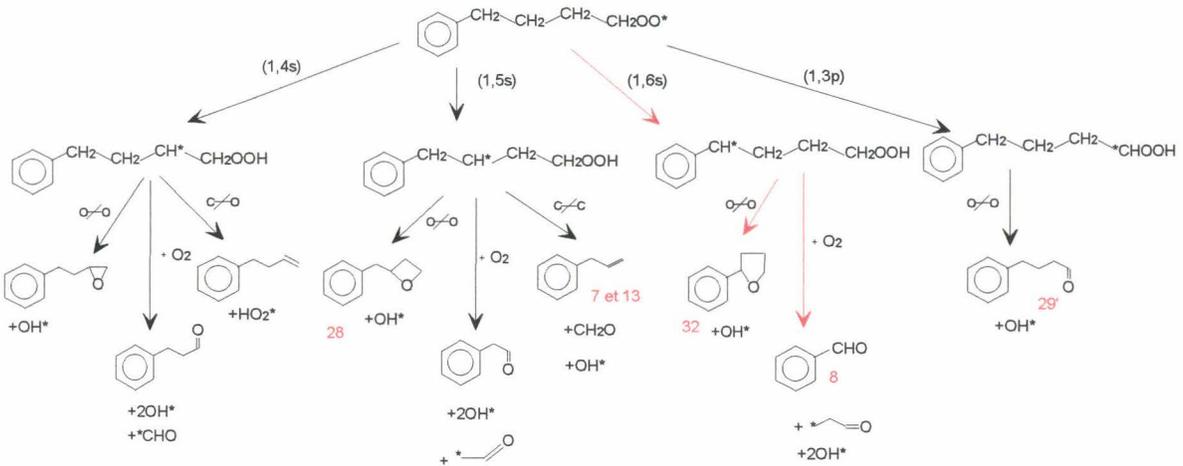


Fig. 5.16 Schéma réactionnel de basse température proposé pour le *n*-butylbenzène.

Ce schéma réactionnel est très proche de celui du *n*-butane précédemment validé que le lecteur trouvera dans [4]. Seule l'importance relative des diverses voies est différente en raison de l'effet stabilisateur du noyau benzénique sur le radical R_1 et sur les radicaux de type *QO_2H formés par les voies (RP₄, isomérisation (1,6s)), (RP₃, isomérisation (1,5s)), (RP₂, isomérisation (1,4s)) et (RP₁, isomérisation (1,3s)).

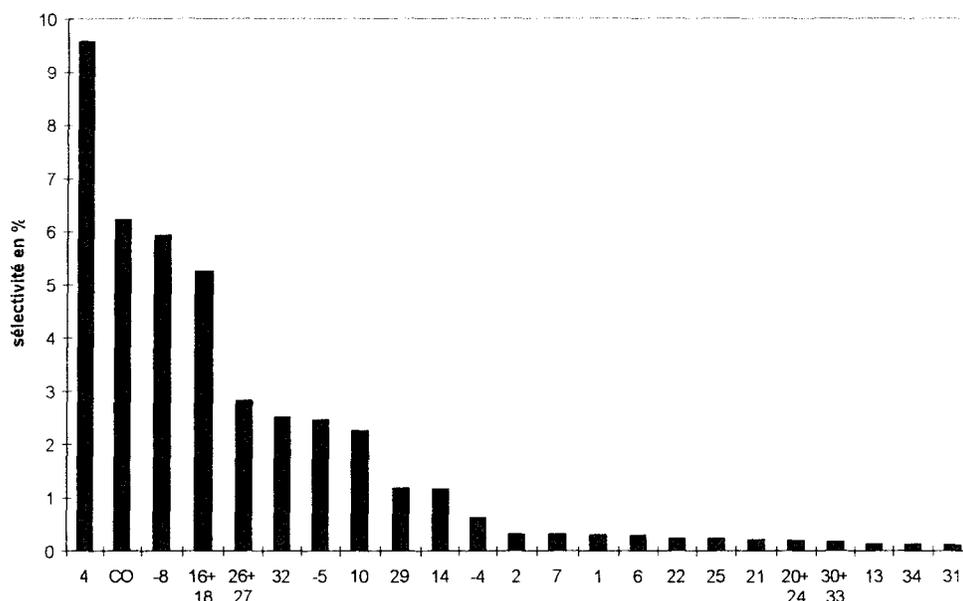


Fig. 5.17 Distribution des produits intermédiaires d'oxydation du n-butylbenzène (perçage après 24 ms)

Les produits ayant gardé le même nombre d'atomes de carbones que l'hydrocarbure de départ sont, soit des buténylbenzènes ((**16**) à (**19**)), soit des éthers cycliques et des cétones ou aldéhydes ((**26**) à (**33**)). Dans le premier groupe, le 1-phénylbut-1-ène (**19** et **17**) domine, tandis que dans le second, c'est le 2-méthyl-4-phényloxétane (**27** et **26**) qui domine, suivi de près par le 2-phényltétrahydrofurane (**32**). Tous ces produits peuvent être formés à partir du radical benzylique stabilisé R_1 qui doit être considéré comme conduisant aux canaux principaux de réaction. Ceci n'exclut pas pour autant le passage par R_2 dont les témoins sont surtout (**25**) mais aussi (**28**), (**29**), (**16**) et (**18**), (**19**) et (**17**), (**30**) et (**33**) ni le passage par R_3 dont les témoins sont surtout (**4**) mais aussi (**16**) et (**18**), (**26**) et (**27**), (**30**) et (**33**), ni le passage par R_4 dont les témoins sont surtout (**7**) et (**13**) ainsi que (**29'**) mais aussi (**28**) et (**32**). La distribution des produits montre une abondance d'espèces légères. Leur présence, bien que prévue par le schéma précédent, pourrait avoir pour origine d'autres voies réactionnelles. Remarquons que deux de ceux-ci, le benzaldéhyde (**8**) et le styrène (**4**), sont des molécules aux systèmes électroniques pi fortement conjugués.

Brezinsky dans son étude en 1986 [3] s'est intéressé à la coupure de la chaîne latérale à haute température, (1069 K) - ce qui diffère beaucoup de nos conditions - et a détecté d'importantes quantités de styrène. Cependant, le produit majoritaire était l'éthylbenzène.

L'analogie entre le schéma réactionnel du *n*-butylbenzène et du *n*-butane se reflète dans son comportement phénoménologique à l'auto-inflammation. L'inflammation en deux stades (fig. 4.31) est fortement marquée et le coefficient négatif de température est aussi important que celui du *n*-butane (fig. 4.33). La présence du noyau benzénique est déterminante dans la diminution de réactivité (RON =104.4) par rapport au butane (RON = 95), sans doute à cause d'une peroxydation plus difficile du radical benzylique.

Conclusion

L'étude phénoménologique des alkylbenzènes a montré qu'il est possible de les grouper en deux catégories suivant la limite de pression inférieure d'auto-inflammation à 900 K. Par ailleurs, l'application du schéma réactionnel de l'oxydation de basse température des alcanes aux alkylbenzènes a permis de rendre compte des produits analysés pour les plus réactifs d'entre eux. Il nous reste à rechercher un lien, s'il existe, entre les deux groupes de molécules et les particularités du schéma général.

Partant du schéma d'oxydation des alcanes du chapitre 5.2, il convient dès l'abord de constater des différences quantitatives importantes liées à la stabilité relative des radicaux benzyliques stabilisés par résonance.

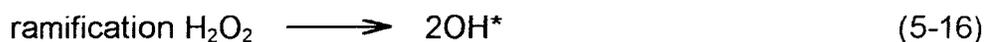
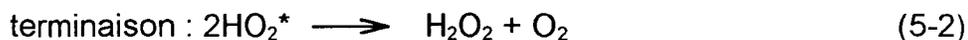
* L'attaque initiale par l'oxygène (5-1) $\text{-CH}_3 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{-CH}_2^* + \text{HO}_2^*$ est favorisée par rapport aux alcanes. En se basant sur les données récentes de la littérature, on peut comparer la réactivité vis à vis de l'oxygène du groupe méthyle du toluène avec le groupe méthyle des alcanes. Hippler [14] propose $k=3 \cdot 10^{14} \exp(-21660/T)$ mol/m³s pour le toluène et Curran [17] $k=1.25 \cdot 10^{13} \exp(-24750/T)$ mol/m³s

pour le groupe méthyle des alcanes. Ainsi, à 600 K on aurait une réactivité 4100 fois plus grande pour le toluène et à 900 K, 770 fois. Cette réactivité plus élevée pourrait aller de pair avec une plus grande production de radicaux HO_2^* par cette voie. La différence de réactivité du toluène se retrouve, quoique à un degré moindre, vis à vis du radical peu sélectif OH^* (5-10): $-\text{CH}_3 + \text{OH}^* \longrightarrow -\text{CH}_2^* + \text{H}_2\text{O}$. Se basant sur les valeurs de Curran [17] $k=5.25 \cdot 10^9 T^{0.97} \exp(-803/T)$ mol/m³s et Brezinsky [18] $k=1.26 \cdot 10^{13} \exp(-1305/T)$ mol/m³s, on trouve un rapport de 2.1 à 600 K et 1.8 à 900 K en faveur du toluène. Parallèlement, il faut s'attendre à un effet thermique plus grand pour le toluène que pour les alcanes. En effet, $\Delta H_{\text{alc}} = -80$ kJ/mol tandis que $\Delta H_{\text{tolu}} = -128$ kJ/mol.

En revanche, l'étape (5-4), $\text{R}^* + \text{O}_2 \longrightarrow \text{RO}_2^*$ est beaucoup moins favorable car elle s'accompagne d'une perte de stabilité par résonance. Elle ne se produirait même pas à 1000K [19]. La question reste posée du rôle de cet équilibre dans l'apparition du coefficient négatif de température. Considéré comme le facteur principal par Benson [7], et Williams [20], il est mis en doute par Griffiths [21] qui favorise l'hypothèse d'un CNT déterminé par l'évolution de la vitesse relative des réactions de ramification et de terminaison en fonction de la température. Il faut remarquer que nous n'avons pas observé dans nos conditions de CNT pour les hydrocarbures du groupe du toluène.

L'isomérisation (5-6), $\text{RO}_2^* \longrightarrow {}^*\text{QO}_2\text{H}$ est réversible comme l'ont montré les résultats de l'étude du pent-1-ène [15]. Dans le cas des alkylbenzènes à courte chaîne, les possibilités d'isomérisation sont limitées à des états transitoires tendus à peu d'atomes. Cependant, la formation d'un radical ${}^*\text{QO}_2\text{H}$ stabilisé par résonance pourrait probablement compenser un facteur entropique défavorable. Les difficultés d'isomérisation ne favorisent ni la production de radicaux OH^* par (5-9) et (5-8), ni de HO_2^* par (5-7).

Les possibilités de double peroxydation (5-11) sont également moins nombreuses et, parallèlement, les possibilités d'une ramification à basse température et de flammes froides. Pour les quatre hydrocarbures du groupe du toluène (toluène, m., p.xylène et 1,3,5-triméthylbenzène), on est amené à considérer que la ramification est conditionnée par l'initiation :



ou, à plus haute température [22]

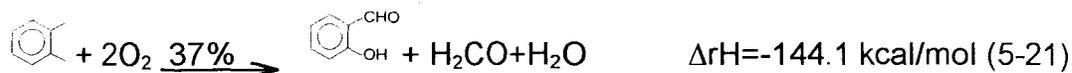


En revanche, pour les hydrocarbures du groupe de l'*o*-xylène, il existe d'autant plus de voies compétitives d'oxydation que les chaînes latérales sont proches ou longues. De telles structures offrent plus de possibilités aux isomérisations (5-6), aux décompositions subséquentes avec production de radicaux OH* (5-8 et 5-9) et HO₂* (5-7) et aux doubles peroxydations (5-11). On se rapprocha ainsi progressivement des propriétés des alcanes tant du point de vue de la phénoménologie (flammes froides, CNT) que des interactions thermocinétiques et de la consommation des réactifs avant l'auto-inflammation.

Suivant la structure de l'hydrocarbure, ce ne sont pas les mêmes voies réactionnelles qui prédominent. Par exemple, pour l'*o*-xylène et le 2-éthyltoluène les ruptures O-O aboutissent aux produits majoritaires alors que pour le *n*-butylbenzène c'est plutôt la rupture C-C (β scission). La rupture C-O prend de l'importance pour le 2-éthyltoluène et le *n*-butylbenzène et la double peroxydation pour ce dernier surtout. Malgré ces différences, l'*o*-xylène et le 2-éthyltoluène présentent des analogies qu'il convient d'interpréter. Le saut de pression qui précède l'inflammation de l'*o*-xylène et du 2-éthyltoluène sont tous deux très proches de 1 bar. (voir fig. 5.1, 5.3). La variation de pression mesurée lors du saut de pression est de 1 bar dans les deux cas. Ce saut ΔP peut être estimé théoriquement à partir des enthalpies $\Delta_r H$ des réactions chimiques principales pondérées suivant la quantité relative de produits formés. Dans ce calcul la variation du ΔH en fonction de la température ne représente que 0.3% et est négligée.

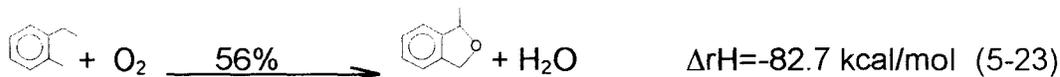
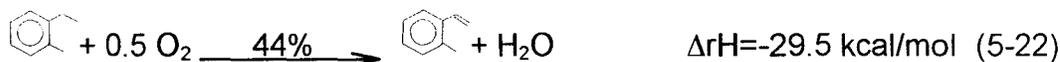
Pour l'*o*-xylène, les réactions principales sont les suivantes :





Ces réactions provoquent en conditions adiabatiques un ΔT de 37 K et un ΔP de 0.90 bar.

Pour le 2-éthyltoluène les réactions principales sont les suivantes :



Ces réactions provoquent en conditions adiabatiques un ΔT de 38 K et un ΔP de 0.94 bar.

On trouve bien des valeurs équivalentes dans les deux cas et en accord avec la valeur expérimentale. La faible consommation de l'*o*-xylène (10%) est contrebalancée par une réaction beaucoup plus exothermique qui conduit au 2-hydroxybenzaldéhyde. La consommation du 2-éthyltoluène est plus importante (20%) mais le délai est aussi plus long.

La multiplicité des voies réactionnelles lorsque les substituants alkyles du noyau aromatique s'allongent ou deviennent plus nombreux ne permet pas de se faire une représentation simple des phénomènes et seule la modélisation détaillée pourra permettre une meilleure compréhension.

Il est à noter que plus grand est le nombre de voies réactionnelles plus le comportement des alkylbenzènes se rapproche des alcanes. Les molécules du groupe de l'*o*-xylène en offrent plus que celles qui ont un comportement du type du toluène. Et parmi les molécules du groupe de l'*o*-xylène, ce sont celles qui ont les chaînes les plus nombreuses ou les plus longues qui ont une réactivité typique de la basse température la plus marquée (*o*-xylène, triméthyl-1,2,3-benzène, 2-éthyltoluène et *n*-butylbenzène). Ces molécules sont aussi celles qui ont un indice d'octane recherche qui se rapproche le plus de celui des alcanes, respectivement 113, 105.3, 102.5 et 104.4.

Références bibliographiques

1. J. Loftus et C.N. Satterfield, J. Phys. Chem. , (1965, vol. 69, p.909), « Mechanism of homogeneous gas-phase partial oxidation of o-xylene »
2. J.A. Barnard et B.M. Sankey, Comb. and Flame (1968), 12 (4), p. 353, « The slow combustion of the isomeric xylenes, II-orho-xylene »
3. K. Brezinsky, G.T. Linteris, T.A. Litzinger et I. Glassman, 21st Int. Symp. on Comb., (The Combustion Institute), (1986), p. 833, « High temperature oxidation of n-alkylbenzenes »
4. R. Minetti, M. Ribaucour, M. Carlier, C. Fittschen et L.R. Sochet, Comb. and Flame, (1994), 96, p. 201, « Experimental and modeling study of oxidation and autoignition of butane at high pressure ».
5. S.D. Nogare, R.S. Juvet, « Gas-liquid chromatography », (1962), Interscience Publishers
R. Kaiser, « Gas phase chromatography », (1963), 3, Butterworths
6. R.T. Pollard, « Comprehensive chemical kinetics », (1977), C.H. Bamford et C.F.H. Tipper Eds, Elsevier, 17, p.249
7. S.W. Benson, 21th Int Symp. on Comb., (The Combustion Institute), (1986), p.703, « Combustion, a chemical and kinetic view »
8. R.S. Sheinson et F.W. Williams, Comb. and Flame, (1973), 21, p.221, « Chemiluminescence spectra from cool and blue flames, electronically excited formaldehyde ».
9. R. Minetti, M. Carlier, M. Ribaucour, E. Therssen et L.R. Sochet, Comb. and Flame, (1995), 102, p. 298, « A rapid compression machine investigation of oxidation an auto-ignition of *n*-heptane : Measurements and modeling »
10. R. Minetti, M. Ribaucour, M. Carlier et L.R. Sochet, Combust. Sci. and Tech., (1996), 113-114, p.179 , « Auto-ignition delays of a series of linear and branched chain alkanes in the intermediate range of temperature ».

11. R. Minetti, A. Roubaud, E. Therssen, M. Ribaucour et L.R. Sochet, Comb. and flame, sous presse, « The chemistry of pre-ignition of two C5 paraffin and olefin : n-pentane and 1-pentene »
12. J.F. Griffiths et J.A. Barnard, « Flame and Combustion », 3^e édition, (1995), Blackie Academic and Professional, Chapman and Hall, p. 131
13. M. Carlier, C. Corre, R. Minetti, J.F. Pauwels, M. Ribaucour et L.R. Sochet, 23rd Int. Symp. on Comb., (The combustion institute), (1990), p.1753, « Auto-ignition of butane : a burner and a rapid compression machine study ».
14. R.A. Eng, C. Fittschen, A. Gebert, P. Hibomvschi, H. Hippler, A.-N. Unterreiner, 27th Int. Symp. on Comb., (The Combustion Institute), (1998), sous presse, « Kinetic investigation of the reactions of toluène and of p-xylène with molecular oxygen between 1050K et 1400K ».
15. M. Ribaucour, R. Minetti et L.R. Sochet, 27th Int. Symp. on Comb., (The Combustion Institute), (1998), sous presse, « Autoignition of n-pentane and 1-pentene, experimental data and kinetic modeling ».
16. J.L. Charlton, M.M. Alaudin, Tetrahedron, (1987), 43, p. 2873-2889
17. H.J. Curran, P. Gaffuri, W.J. Pitz et C .K. Westbrook, Comb. and flame, (1998), 114, p.149, « A comprehensive modeling study of *n*-heptane oxidation »
18. J.L. Emdee, K. Brezinsky et I. Glassman, J. phys. chem, (1992), 96, 5, p. 2151
19. H. Hippler, C. Rheis et J. Troe, 23rd Int. Symp. on Comb. (The Combustion Institute), (1990), p. 37, « Shock tube UV absorption study of the oxidation of benzyl radicals ».
20. A. Linan, F.A. Williams, 15th ICDERS, (1995), Conference Proceedings, « Asymptotic analyses of *n*-heptane ignition with a four step kinetic model ».
U.C. Müller, N. Peters, 24th Int. Symp. on Comb., (The Combustion Institute), (1992), p.777, « The global kinetics for *n*-heptane ignition at high pressure ».
21. J.F. Griffiths, Comb. and flame, (1993), 93, p. 202, « Kinetic fundamentals of alkane autoignition at low temperatures ».

22. S.D. Klotz, K. Brezinsky, I. Glassman, 27th Int. Symp. on Comb. (The Combustion Institute), (1998), sous presse, « Modeling the combustion of toluene/butane blends ».

CHAPITRE 6- L'OXYDATION DU TOLUENE EN MILIEU REACTIF	198
6.1- Essai préliminaire : les produits intermédiaires d'oxydation du toluène seul vers 900K199	
6.2- Comportement du n-pentane à l'auto-inflammation	200
6.3- Caractérisation du milieu réactionnel : les intermédiaires d'oxydation du n-pentane.	201
6.4- La phénoménologie de l'auto-inflammation des mélanges toluène/ <i>n</i> -pentane	203
6.5- Les produits intermédiaires d'oxydation d'un mélange équimolaire toluène/ <i>n</i> -pentane	204
6.6- Le schéma d'oxydation du toluène	207
Conclusion	209
Références bibliographiques	210

CHAPITRE 6- L'OXYDATION DU TOLUENE EN MILIEU REACTIF

Dans le chapitre 4 nous avons montré qu'il est possible de classer les hydrocarbures aromatiques de la famille des alkylbenzènes en deux groupes, selon que la pression limite à 900K en dessous de laquelle il ne s'enflamment plus dans la machine à compression rapide, est supérieure ou très inférieure à 16 bar. Dans le chapitre 5, des schémas détaillés d'oxydation ont été établis pour trois alkylbenzènes types, grâce aux résultats d'analyses des produits intermédiaires. Ces trois hydrocarbures appartiennent au groupe des alkylbenzènes les plus réactifs, c'est-à-dire ceux pour lesquels $P_{L,900} < 16$ bar. Les analyses ont été possibles parce que l'hydrocarbure initial est déjà transformé à des taux compris entre 10 et 35% dans un premier stade avant l'auto-inflammation. Il nous reste à procéder à un examen plus détaillé des voies d'oxydation des alkylbenzènes les moins réactifs ($P_{L,900} > 16$ bar), et de voir comment ils peuvent s'oxyder à basse température en présence d'un hydrocarbure beaucoup plus réactif. Le toluène (RON=120) et le *n*-pentane (RON 61.7) ont été choisis comme molécules types.

Des essais préliminaires ont été réalisés afin d'identifier les produits intermédiaires d'oxydation du toluène à haute température. Il s'est avéré que la consommation du toluène avant l'auto-inflammation était particulièrement faible (de l'ordre de 2%) de même que la quantité de produits intermédiaires d'oxydation. Dans ces conditions, les analyses sont très difficiles et donnent des résultats imprécis ou peu fiables. Par contre, l'oxydation du toluène en mélange avec le *n*-pentane est réalisable à température beaucoup plus faible grâce au pool de radicaux formé par le *n*-pentane.

Tout d'abord, les caractéristiques à l'auto-inflammation du *n*-pentane ont été examinées. Ensuite, les analyses de ses produits intermédiaires d'oxydation ont

été réalisées tout au long du délai. Enfin, des mélanges toluène/*n*-pentane ont été étudiés, tant du point de vue de la phénoménologie de l'auto-inflammation que de la nature des produits intermédiaires d'oxydation.

6.1- Essai préliminaire : les produits intermédiaires d'oxydation du toluène seul vers 900K

Un prélèvement a été effectué lors d'une expérience avec du toluène en mélange stoechiométrique avec un rapport $a=(O_2)/(in)=0.27$, à $T_c = 900$ K et $P_{PMH} = 23.4$ bar. Le perçage a eu lieu juste avant l'auto-inflammation, 95 ms après le point mort haut. Le fait que l'auto-inflammation se déroule en un stade rend le prélèvement difficile car, il se fait juste au pied de la montée de pression qui signale l'auto-inflammation. Peu de produits intermédiaires ont été trouvés. Dans ces conditions, la reproductibilité des analyses était peu satisfaisante.

Les résultats analytiques approximatifs sont les suivant :

	%Ci
consommation du toluène	2
benzène	0.1
benzaldéhyde	0.02
phénol	0.03

Tableau 6-1 Produits intermédiaires d'oxydation du toluène seul à $T_c = 900$ K et $P_{PMH} = 23.4$ bar, $a=(O_2)/(in)=0.27$.

Les faibles quantités de produits à analyser rendent ces dosages peu précis. La consommation du toluène est très faible, elle ne dépasse pas 2%. Le produit intermédiaire principal est le benzène. Il est 6 fois plus abondant que le benzaldéhyde et 4 fois plus abondant que le phénol.

Avant d'examiner la co-oxydation toluène/*n*-pentane, abordons l'oxydation du *n*-pentane seul.



6.2- Comportement du n-pentane à l'auto-inflammation

Les caractéristiques d'auto-inflammation du *n*-pentane sont bien connues [2,3]. Elles ont été étudiées à la dilution de l'air et en mélanges stoechiométriques. Les délais d'auto-inflammation du *n*-pentane présentent un coefficient négatif de température pour des températures de cœur entre 760 et 860 K. Dans cette zone, l'auto-inflammation se déroule en deux stades avec une flamme froide qui disparaît progressivement.

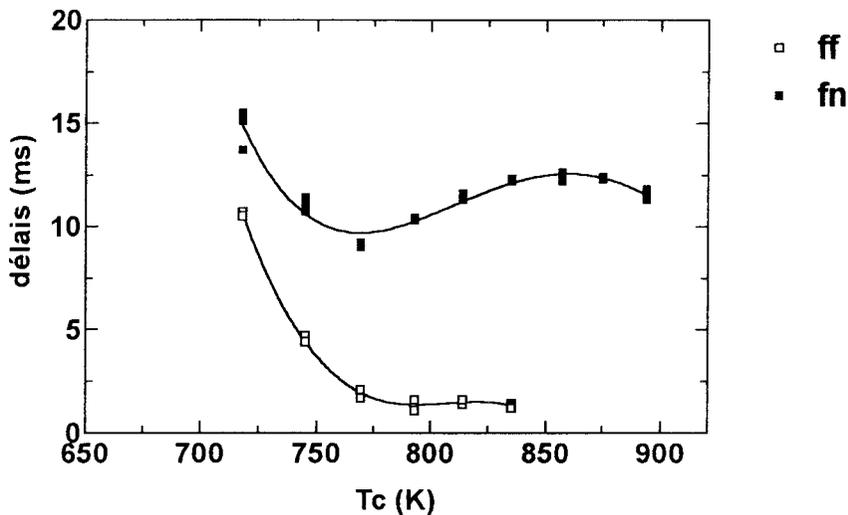


Fig. 6.1 Délais d'auto-inflammation du *n*-pentane en fonction de la température de cœur T_c , $7.3 < P_{PMH} < 9.2$ bar, $\Phi=1$. ff : délais de flamme froide, fn : délais d'auto-inflammation, $a=(O_2)/(in)=0.27$.

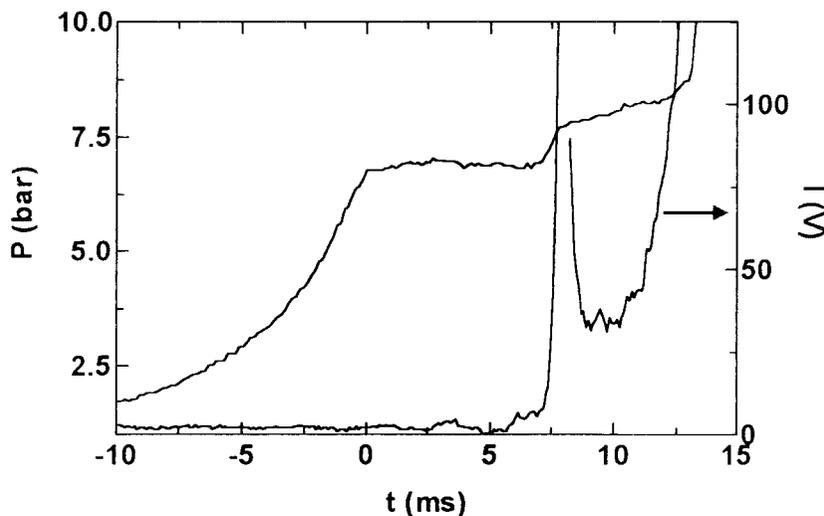


Fig. 6.2 Profil de pression et effet lumineux pour le *n*-pentane à $P_{PMH} = 6.95$ bar et $T_c = 732$ K, $\Phi=1$, $a=(O_2)/(in)=0.27$.

Cette flamme froide se signale par un saut de pression bien marqué et un effet lumineux intense, reproduits à la figure 6.2.

6.3- Caractérisation du milieu réactionnel : les intermédiaires d'oxydation du *n*-pentane.

L'analyse des produits intermédiaires d'oxydation et l'établissement de leurs profils au cours du délai ont été réalisés à 7.0 bar et $T_c = 732$ K au point mort haut dans les conditions de la figure 6.2. Certains profils sont présentés à la figure 6.3. Dans ces conditions le délai d'auto-inflammation vaut 10.6 ms et le délai de flamme froide 6 ms. L'évolution du *n*-pentane pendant le délai présente une consommation de 34% après la flamme froide.

Le schéma classique d'oxydation des alcanes décrit au chapitre 5 partie 5.2 peut être appliqué au *n*-pentane. L'attaque initiale par l'oxygène (réaction 5-1) produit des radicaux pentyles qui additionnent l'oxygène (réaction 5-4). Les radicaux peroxydes s'isomérisent par abstraction interne d'un atome d'hydrogène (5-6). Les radicaux hydroperoxydes *QO_2H par rupture de la liaison peroxyde forment des éthers cycliques qui représentent ici 3.5 %C au maximum. Si le radical est en α de la fonction hydroperoxyde, la rupture de la liaison C-O entraîne la formation d'alcènes conjugués tel que le pent-1-ène qui représente 2.8 %C. Cette distribution des produits est conforme au schéma général. Par ailleurs, les radicaux *QO_2H peuvent additionner une nouvelle molécule d'oxygène. La décomposition des *O_2QO_2H par une réaction de ramification produit des radicaux OH^* . C'est cette étape de ramification qui entraîne l'accélération du processus qui se manifeste par le saut de pression et l'émission lumineuse de la flamme froide visualisée à la figure 6.2 (réactions 5-13, 5-14, 5-15).

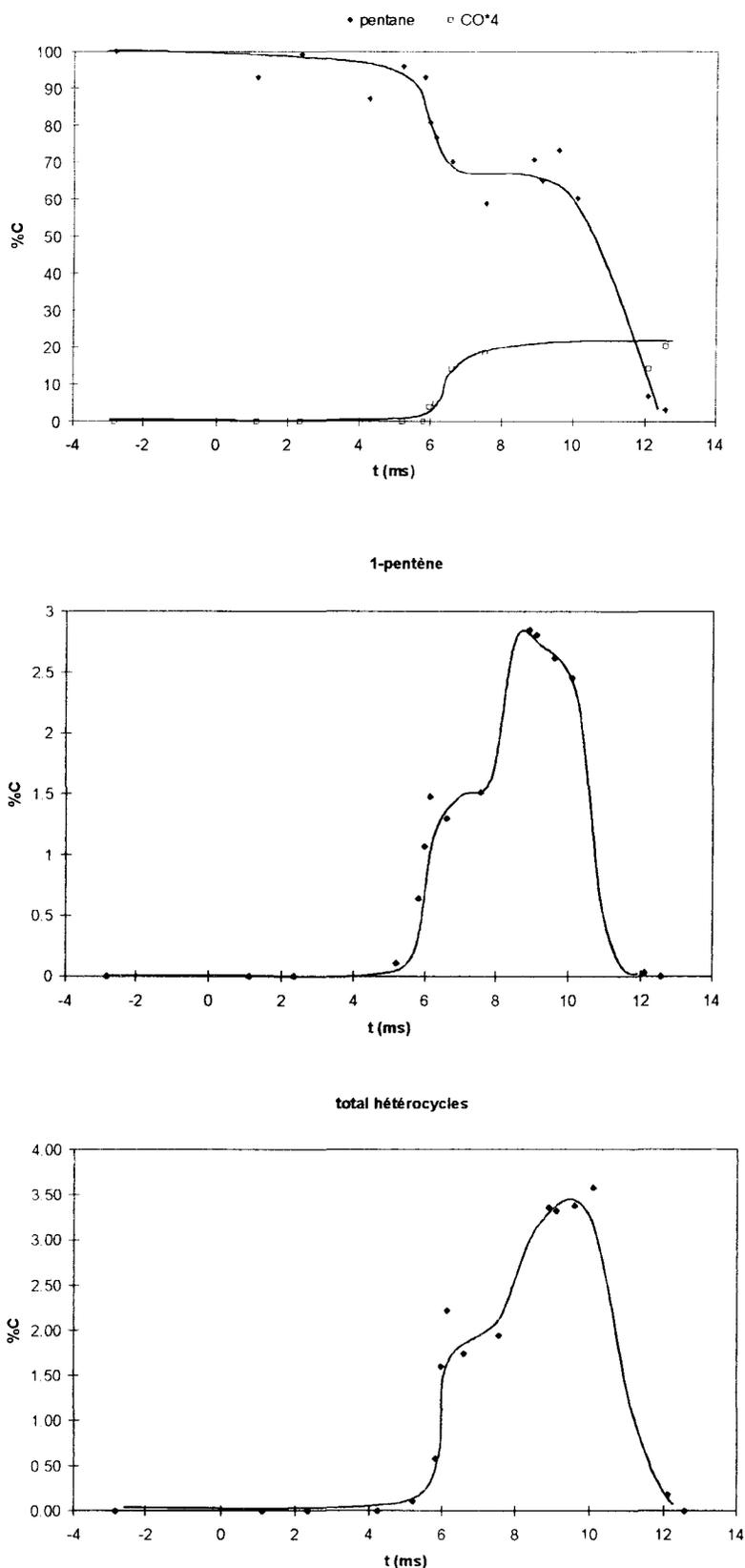


Fig. 6.3 Profils de quelques produits pour le *n*-pentane seul, mélange stoechiométrique et dilution identique à celle de l'air $a=(O_2)/(in)=0.27$, à $P_{PMH} = 7$ bar et $T_c = 732$ K.

6.4- La phénoménologie de l'auto-inflammation des mélanges toluène/*n*-pentane

Trois mélanges *n*-pentane/toluène différents ont été étudiés. Ils contiennent 20, 35 et 50% molaire de toluène dans le *n*-pentane. Cette étude est réalisée en stoechiométrie avec une dilution identique à celle de l'air. En conservant des conditions expérimentales identiques, on peut suivre l'évolution des délais en fonction du pourcentage de toluène dans les mélanges (voir fig. 6.4).

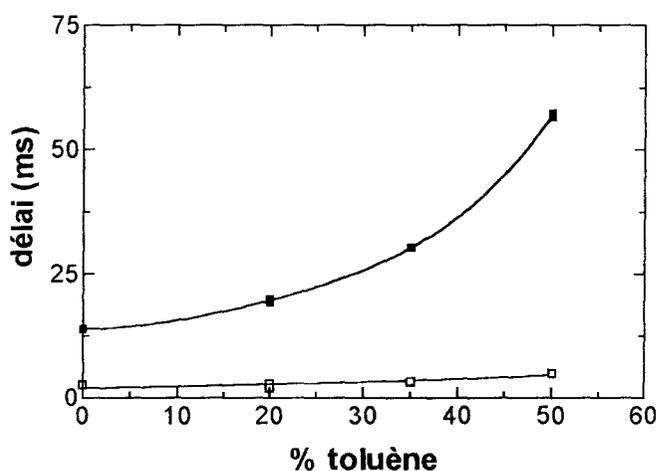


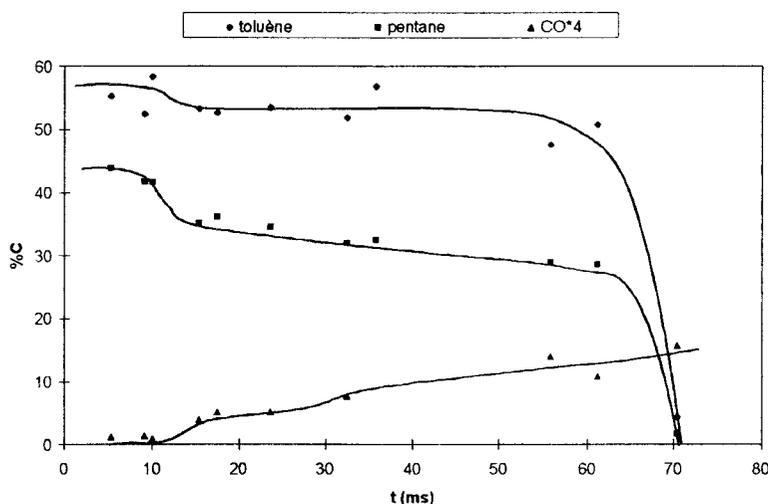
Fig. 6.4 Délais d'auto-inflammation (■) et de flamme froide (□) pour des mélanges *n*-pentane/toluène stoechiométriques, à la dilution de l'air, à $T_c = 757$ K et $P_{PMH} = 6.2$ bar.

Pour ces mélanges, on observe une auto-inflammation en deux stades, avec une flamme froide. Les délais d'auto-inflammation augmentent de façon quasi exponentielle avec la proportion de toluène. Cette influence ne se retrouve presque pas sur le délai de la flamme froide du *n*-pentane. A cette température ($T_c = 757$ K), le délai pour le toluène seul n'est pas mesurable dans la machine à compression rapide : le toluène ne s'enflamme pas. C'est pourquoi le point à 100% de toluène n'apparaît pas sur cette figure. C'est la présence du *n*-pentane plus réactif qui permet de réaliser des mesures de délai dans ces conditions. La présence du

toluène a un effet bien marqué à partir de 35% : le délai d'auto-inflammation est doublé par rapport au *n*-pentane seul.

6.5- Les produits intermédiaires d'oxydation d'un mélange équimolaire toluène/*n*-pentane

Le mélange équimolaire toluène/pentane a été choisi pour avoir des quantités de produits intermédiaires à mesurer les plus grandes possibles tout en ayant un délai d'auto-inflammation raisonnable et reproductible. Les conditions expérimentales sont les suivantes, au point mort haut une pression de 6.2 bar et une température de cœur de 750 K. Dans ces conditions le délai de la flamme froide est de 10.7 ms et d'auto-inflammation de 66.2 ms. Plusieurs prélèvements ont été réalisés à différents instants pendant le délai d'auto-inflammation, ce qui permet de suivre l'évolution des espèces pendant le délai (voir fig. 6.5)



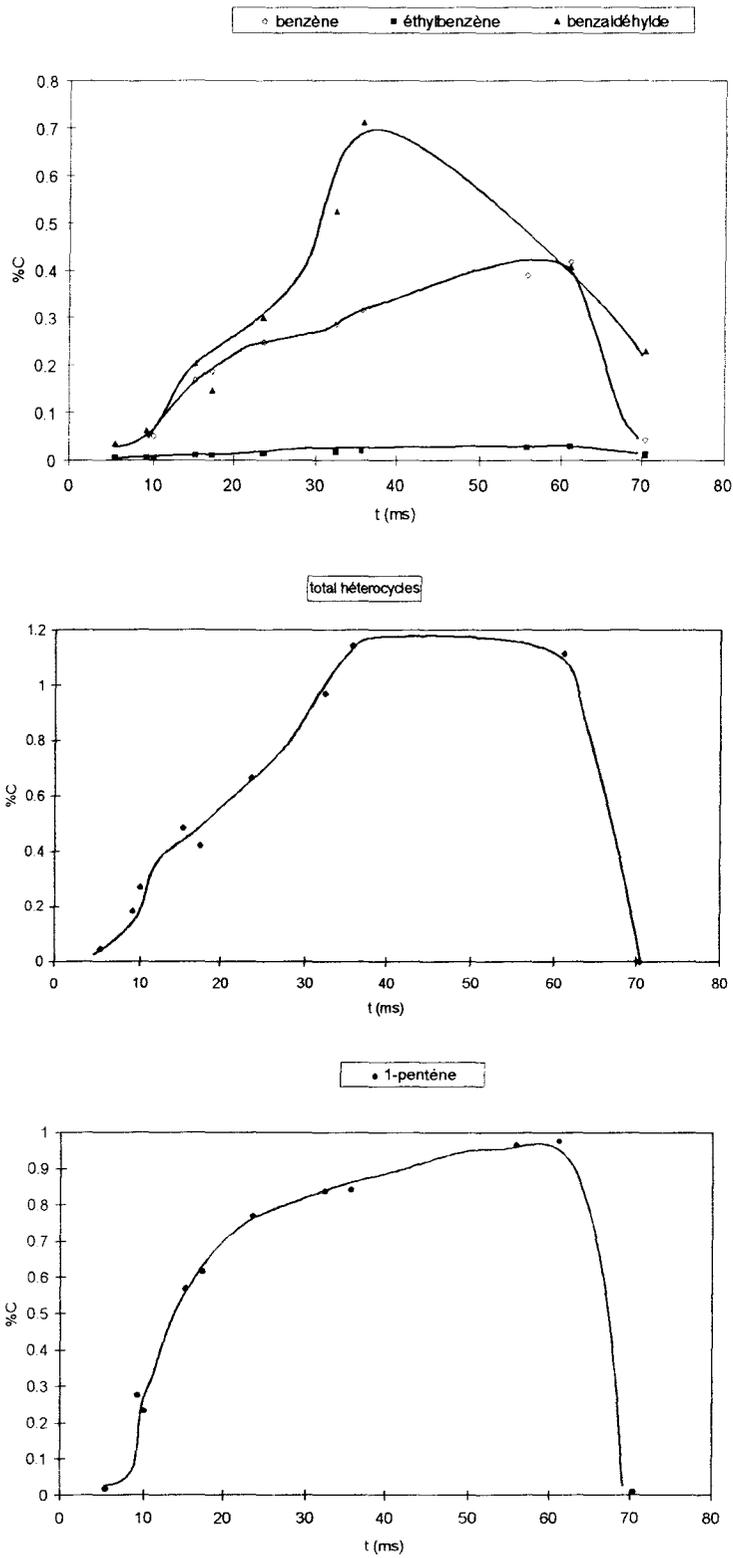


Fig. 6.4 Profil des produits pour le mélange équimolaire: *n*-pentane/toluène à $P_{PMH} = 6.2$ bar, $T_c = 750$ K, dilution de l'air.

Le profil du toluène nous permet de déterminer la consommation de celui-ci après la flamme froide, en comparant avec la valeur obtenue au point mort haut.

Cette consommation s'élève à 9% du toluène introduit. Si on la rapproche de la valeur obtenue pour le toluène seul à 900 K qui était de 2%, on voit que le toluène en mélange avec le *n*-pentane a été beaucoup plus consommé avant l'auto-inflammation, malgré les conditions de température et pression plus douces. Au cours du délai, le benzaldéhyde atteint 0.7 %C soit 1.2% du carbone introduit sous forme de toluène au lieu de 0.02 %C pour le toluène seul. Le benzène vaut au maximum 0.42 %C soit 0.72% du carbone introduit sous forme de toluène. Dans le cas du toluène seul, 0.03%C du phénol ont été mesurés alors qu'en mélange avec le *n*-pentane, il n'a pas été mesurable. Par contre, l'éthylbenzène a été identifié. Il s'en forme au plus 0.03%C soit 0.05 % du carbone introduit sous forme de toluène. Ce dernier est issu vraisemblablement de la recombinaison croisée des radicaux benzyle et méthyle. Le benzaldéhyde est le produit majoritaire d'oxydation du toluène en mélange avec le *n*-pentane et non le benzène, majoritaire chez le toluène pur. Cette inversion est sans doute due à la différence de température $T_c = 750$ K au lieu de 900 K. Une température plus élevée facilite la perte de la chaîne latérale et la formation du phénol.

La consommation du *n*-pentane est de 20%, les éthers cycliques issus du *n*-pentane atteignent 1.15%C soit 2.6% du carbone introduit sous forme de *n*-pentane et le pent-1-ène vaut au maximum près de 1%C soit 2.3% du carbone introduit sous forme de *n*-pentane. La consommation plus faible du *n*-pentane est en accord avec un délai d'auto-inflammation plus long. De même, les produits issus du *n*-pentane se retrouvent en plus faible quantité. Le toluène a provoqué une réduction de la consommation du *n*-pentane de 40 %, une réduction de la formation des éthers cycliques issus du *n*-pentane de 20% et une réduction du pent-1-ène de 25%. Le monoxyde de carbone atteint après l'auto-inflammation 3.9%C alors que pour le *n*-pentane seul il valait 5%C. Cependant, la consommation en carbone total pour le mélange vaut 14%C alors que pour le *n*-pentane seul elle était de 34%. Si l'on raisonne en sélectivité le monoxyde de carbone représente 28% du carbone consommé pour le mélange au lieu de 15 % pour le *n*-pentane seul. Le mélange toluène/*n*-pentane produit relativement plus de monoxyde de carbone que le *n*-pentane seul.

Cette étude montre que le *n*-pentane favorise l'oxydation du toluène en créant un pool de radicaux. Inversement, le toluène modifie la réactivité du *n*-pentane, il réduit sa consommation, change la répartition des produits intermédiaires en agissant sur l'importance relative des diverses voies d'oxydation du *n*-pentane.

Sur la base des résultats précédents, il est possible de construire un mécanisme d'oxydation du toluène dans ces conditions de température.

6.6- Le schéma d'oxydation du toluène

L'attaque initiale du toluène par le radical OH^* conduit à l'abstraction d'un atome d'hydrogène et au radical benzyle (voir fig. 6.5). La présence de *n*-pentane favorise la production initiale des radicaux OH^* , comme cela a été décrit au paragraphe 6.3. L'arrachement d'un atome d'hydrogène sur le noyau benzénique n'est pas envisagé à cause de l'énergie de liaison trop élevée (voir paragraphe 5.2.1). Après addition d'une molécule d'oxygène, isomérisation et rupture O-O, le radical benzyle fournit le benzaldéhyde, produit majoritaire, et régénère le radical hydroxyle. Le radical benzyle peut former l'éthylbenzène dans une réaction de terminaison par addition d'un radical méthyle provenant du pool de radicaux. Selon Baldwin qui a travaillé à 773 K dans un milieu H_2/O_2 [1], les radicaux hydroxyles s'additionnent aussi sur le carbone benzénique porteur du méthyle pour former le phénol. Mais cette voie semble moins favorable dans nos conditions car nous n'avons observé que des traces de phénol. Elle pourrait prendre de l'importance à plus haute température. A $T_c = 900$ K, nous avons en effet observé la présence de phénol.

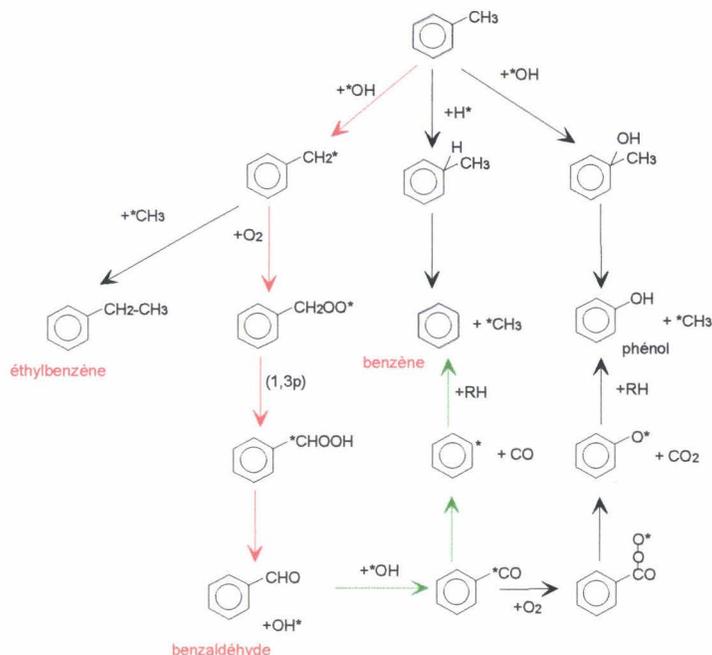


Fig. 6-5 Mécanisme d'oxydation du toluène. Les molécules dont le nom est indiqué en rouge sont celles qui ont été mesurées. Les flèches rouges indiquent les voies principales, les vertes celles d'une importance moyenne.

La dégradation du benzaldéhyde conduit au monoxyde de carbone et au benzène. Baldwin, dans la même étude que celle précédemment citée, suggère dans ses conditions, l'addition d'un hydrogène sur le carbone benzénique porteur du méthyle. Ce qui serait une autre voie pour la formation du benzène.

L'arrachement de l'hydrogène aldéhydique du benzaldéhyde suivi d'une peroxydation et d'une élimination de dioxyde de carbone pourrait contribuer aux traces phénol.

Ce schéma ne prétend pas décrire toutes les voies d'oxydations du toluène. Il ne comporte ni radical hydroperoxyde ni étape de ramification. A ce titre, il est bien en accord avec une auto-inflammation en un stade sans flamme froide comme nous l'avons observé pour tous les hydrocarbures alkylbenzéniques résistants ($P_{e,900} > 16$ bar). Il laisse supposer que l'auto-inflammation est d'origine thermique. En fait, lorsque la température s'élève par suite des réactions de propagation exothermiques, de nouvelles voies de ramification s'ouvrent, par exemple :

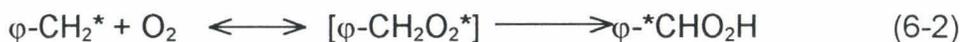


proposée par Brezinsky [4].

Conclusion

L'opinion générale est que le radical benzyle est stable et non réactif envers l'oxygène en raison d'un équilibre $R^* + O_2 \rightleftharpoons RO_2^*$ défavorable. Ce radical réagirait préférentiellement dans des réactions de terminaison, par exemple avec HO_2^* formé par la réaction d'initiation de toluène + O_2 . Cette réaction serait à l'origine de la formation de quantités importantes de benzaldéhyde suivant Baldwin [1] qui par ailleurs ne donne aucun détail sur l'oxydation du radical benzyle en benzylhydroperoxyde. Brezinsky [4], lui, y voit la réaction (6-1) qui produit les radicaux très réactifs H^* et OH^* .

Pour notre part, nous ne voulons pas exclure la possibilité d'une addition d'oxygène au benzyle suivie immédiatement d'une isomérisation (1,3). Cette dernière étant favorisée par la résonance du radical produit.



Cette réaction pourrait entrer en compétition avec la réaction retour



Le radical $\phi-^*CHO_2H$ se décomposerait en benzaldéhyde dans une réaction de propagation :



Un état transitoire avec un cycle à 4 atomes dans l'isomérisation



a déjà été envisagé dans l'oxydation des alcanes par Mill [5] et n'est donc pas à exclure.

Cette étude en co-oxydation apporte une autre information. Ce sont bien les radicaux issus du milieu réactif créé par l'oxydation de l'hydrocarbure à faible indice d'octane qui permettent l'oxydation de l'hydrocarbure à haut indice d'octane, même dans des conditions où celui-ci ne régirait pratiquement pas seul. L'influence est réciproque : l'utilisation des radicaux dans les voies nouvelles créées par le second hydrocarbure entraîne une réduction du taux d'oxydation du premier. La présence d'éthylbenzène est une indication supplémentaire de réactions croisées entre les radicaux issus des deux hydrocarbures.

Références bibliographiques

- 1 R.R. Baldwin, M. Scott et R.W. Walker, , 21th Int. Symp. on Comb., (The Combustion Institute) (1986), p. 991. « Addition of benzene and toluene to slowly reacting mixtures of hydrogen and oxygen at 773 K »
2. R. Minetti, A. Roubaud, E. Therssen, M. Ribaucour et L.R. Sochet, Comb. and Flame, sous presse, « The chemistry of pre-ignition of *n*-pentane and 1-pentene ».
3. M. Ribaucour, R. Minetti et L.R. Sochet, 27th Int. Symp. on Comb. (The Combustion Institute), (1998), sous presse, « Autoignition of *n*-pentane and 1-pentene. Experimental data and modeling ».
4. K. Brezinsky, Prog. Energy Comb. Sci. (1986), 12, p. 1, « The high temperature oxidation of aromatic hydrocarbons ».
5. T. Mill , 13rd Int. Symp. on Comb. (The combustion institute), (1971), p. 237, Commentaire sur l'article, A. Fish et J.P. Wilson, p. 229 « The nonisothermal oxidation of 2,3-dimethylbutane »

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'étude bibliographique présentée au chapitre 2 indique que les données actuellement accessibles sur l'oxydation des hydrocarbures aromatiques monocycliques, sont anciennes pour la plupart et ont été obtenues pour des conditions expérimentales particulières assez éloignées de celles des moteurs, surtout en milieu riche et à basse pression. Les études plus récentes ont été pratiquement toutes menées au dessus de 1000 K. Les mesures expérimentales ont été conduites en machine à compression rapide, pour des conditions proches de celles des moteurs automobiles, une pression comprise entre 6 et 23 bar, une température comprise entre 600 et 900 K, une richesse de 1, une dilution égale ou légèrement inférieure à celle de l'air.

L'étude phénoménologique du chapitre 4, a montré que l'on peut classer les hydrocarbures aromatiques en deux groupes : ceux qui aux alentours de 900 K, ont une pression limite inférieure d'auto-inflammation ($P_{i,900}$), supérieure à 16 bar et ceux qui ont une pression limite inférieure d'auto-inflammation ($P_{i,900}$) très inférieure à 16 bar.

Dans le groupe du toluène ($P_{i,900} > 16$ bar), se trouvent, outre le toluène, les m. et p-xylène, et le 1,3,5-triméthylbenzène. Ces molécules ont des groupements méthyles séparés par au moins trois atomes de carbone benzéniques. Elles ne montrent de réactivité qu'à une température supérieure à 900 K.

Le groupe de l'o-xylène ($P_{i,900} \ll 16$ bar), comporte également le 1,2,4., et le 1,2,3-triméthylbenzène, l'éthylbenzène, le *n*-propylbenzène, le *n*-butylbenzène et le 2-éthyltoluène. Ce groupe comporte, soit des molécules dont les chaînes latérales sont séparées par deux atomes de carbone benzéniques, soit des molécules dont la chaîne latérale comprend au moins deux carbones.

Parmi celles-ci, le *n*-butylbenzène possède une chaîne latérale suffisamment longue pour avoir un comportement proche de celui des alcanes, avec une zone de coefficient négatif de température et une flamme froide caractérisées.

Les phénomènes associés au premier stade de l'auto-inflammation sont bien marqués, avec un saut de pression net et un effet lumineux important.

L'*o*-xylène, le 1,2,3- et le 1,2,4-triméthylbenzène ont un comportement intermédiaire. Les délais d'auto-inflammation peuvent être très longs et présentent un coefficient négatif ou nul de température, associé à une faible émission lumineuse et un léger saut de pression. Le 2-éthyltoluène, avec ses deux chaînes voisines, dont une comporte un carbone secondaire, a un comportement qui s'apparente aux précédents.

Les trois molécules cibles, l'*o*-xylène, le 2-éthyltoluène et le *n*-butylbenzène ont été choisies parmi les molécules les plus réactives pour effectuer l'analyse détaillée des voies réactionnelles avant l'auto-inflammation. Les consommations en hydrocarbures étaient respectivement d'environ 10, 20 et 35% après le premier stade de l'auto-inflammation. L'identification et la quantification des intermédiaires ont permis de proposer des schémas réactionnels d'oxydation ayant pour base le schéma général de l'oxydation des alcanes. Il apparaît que, plus les chaînes latérales sont proches ou longues, plus il existe de voies compétitives d'oxydation, et plus on se rapproche des propriétés des alcanes. En outre, la structure de l'hydrocarbure détermine les voies dominantes.

La possibilité de former initialement, par abstraction d'un atome d'hydrogène, un radical benzylique stabilisé par résonance distingue principalement les aromatiques des aliphatiques. L'initiation est ainsi beaucoup plus favorable que dans le cas des alcanes. Par contre, le radical peroxy formé par addition d'oxygène est beaucoup moins stable à cause de la perte de la résonance. Ce qui expliquerait la plus faible réactivité des aromatiques. Cependant, les espèces intermédiaires stables observées rendent probable cette addition d'oxygène.

Placés en milieu réactif créé par l'oxydation d'un hydrocarbure aliphatique, les aromatiques les plus résistants sont consommés par le pool de radicaux à plus basse température. L'influence est réciproque : le taux d'oxydation relativement élevé de l'hydrocarbure aromatique entraîne une diminution du taux d'oxydation de l'hydrocarbure aliphatique.

Ce travail a permis de reconnaître parmi les hydrocarbures aromatiques monocycliques, ceux qui sont les plus susceptibles de s'oxyder à basse température. Les schémas réactionnels proposés sont un premier pas vers une meilleure compréhension de leur comportement phénoménologique. Il serait souhaitable d'appliquer ces schémas réactionnels à une modélisation numérique détaillée. Il s'agit là d'un objectif à moyen terme. Beaucoup de paramètres cinétiques font défaut et, dans l'état actuel des connaissances, on ne peut espérer une prévision correcte du comportement des aromatiques dans les moteurs, tant du point de vue de l'indice d'octane que de la formation des polluants. Néanmoins, cette étude est un jalon vers cet objectif et dans un premier temps, on pourrait envisager une modélisation semi-détaillée dans laquelle les paramètres cinétiques seraient évalués par analogie.

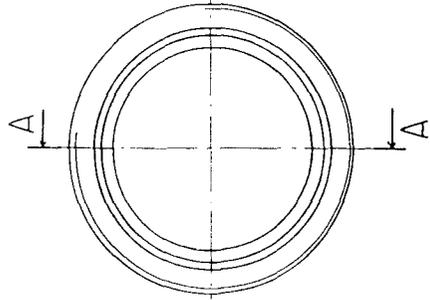


ANNEXES

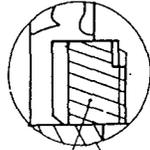
Annexe du Chapitre 3

n°1

Vue C

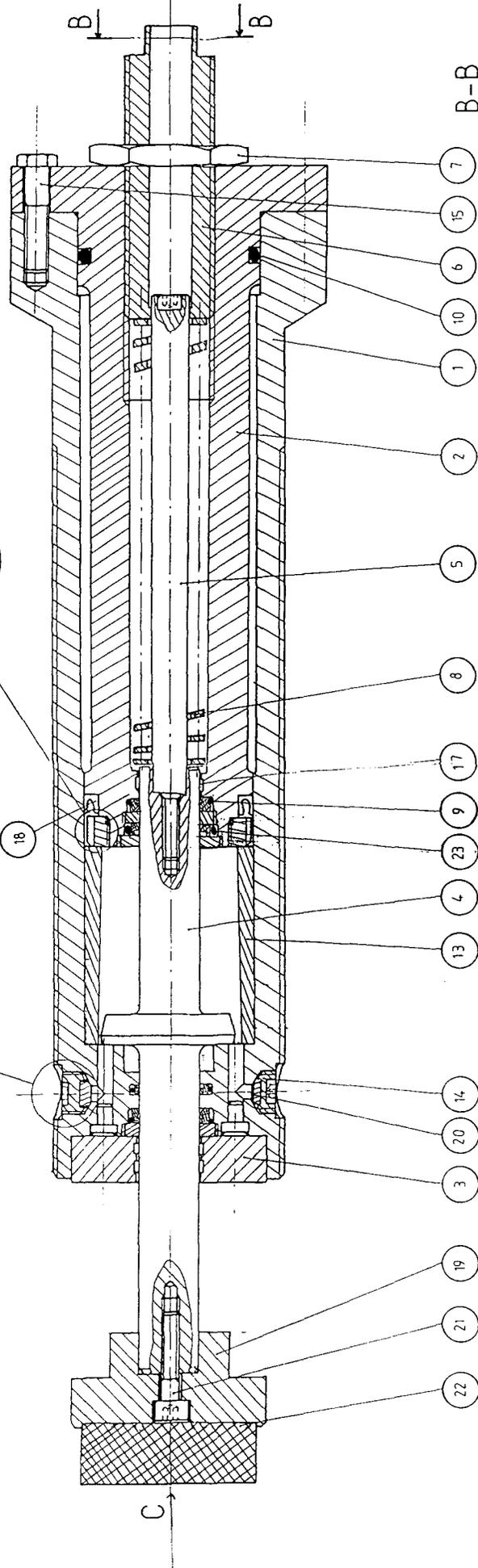


A-A

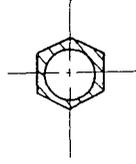


16

18



B-B



C

AMORTISSEUR		28-06-93	EUDIL
		Ech 1	WAXIN
		Annexe 1	Bertrand

24	4	Vis CHc M8x28		
23	1	Joint stepseal	T46	
22	1	Pastille		
21	1	Vis CHc M6x22		
20	2	Pièce d'étanchéité		
19	1	Butoir	42CD4	
18	1	Joint TURCITE		
17	4	Segments de guidage	T47	
16	1	Ecrou pour joint	XC38	
15	6	Vis H,M8		
14	2	Bouchons de remplissage		
13	1	Cône		
	1			
	1			
10	1	Joint O-RING		
9	2	Joint excludeur	T46	
8	1	Ressort de réglage		
7	1	Contre-écrou de réglage HMZ		
6	1	Ecrou de réglage	XC38	
5	1	Tige de guidage	XC38	
4	1	Piston	35NCD6	Chromage dur
3	1	Couvercle avant	XC38	
2	1	Couvercle arrière	35CD4	R=90K
1	1	Corps	35CD4	R=90K

Rep	Nb	Désignation	Matière	Observations	
NOMENCLATURE				29/04/98	LC3
				Ech: /	Anne
				Annexe: 0	Roubaud

Annexe du Chapitre 3

n°2

Method: C:\HPCHEM\1\METHODS\PQ.MTH

Injector Information

Injection Source: Manual
 Injection Location: Front

Purge A/B:

	Init Value	On Time (Min.)	Off Time (Min.)
A (Valve 3)	On	0.00	0.00
B (Valve 4)	On	0.00	0.00

Temperature Information

Zone Temperatures:

	Set point
Inl. A	200 C.
Inl. B	200 C.
Det. A	230 C.
Det. B	300 C.
Aux.	200 C.

Oven Parameters:

Oven Equib. Time:	1.00 Min.
Oven Max:	250 C.
Oven	On
Cryo	Off
Ambient:	25 C.
Cryo Blast	Off

Oven Program:

	Set Point
Initial Temp:	35 C.
Initial Time:	10.00 Min.

Level	Rate (C./Min.)	Final Temp. (C.)	Final Time. (Min.)
1	3.00	150	30.0
2(A)	10.0	200	20.0
3(B)	0.00		
Next Run Time:		103.33 Min.	

Valves/Relays Information

Initial Setpoints:

5890 Valves:	Valve 1:	On
	Valve 2:	Off
	Valve 3 (Purge A):	On
	Valve 4 (Purge B):	On

Valve/Relay Time Table:

Time	Name	State	Comment
0.00	Valve 1	On	
5.45	Valve 1	Off	

Detector Information

Detector	Type	State
A	TCD	On
B	FID	On

Timed Events:

Events:	Value:	Time:
---------	--------	-------

Method: C:\HPCHEM\1\METHODS\HP5.MTH

Injector Information

Injection Source: Manual
 Injection Location: Front

Purge A/B:

	Init Value	On Time (Min.)	Off Time (Min.)
A (Valve 3)	On	0.00	0.00
B (Valve 4)	On	0.00	0.00

Temperature Information

Zone Temperatures:

	Set point
Inl. A	200 C.
Inl. B	200 C.
Det. A	230 C.
Det. B	300 C.
Aux.	200 C.

Oven Parameters:

Oven Equib. Time:	1.00 Min.
Oven Max:	250 C.
Oven	On
Cryo	Off
Ambient:	25 C.
Cryo Blast	Off

Oven Program:

	Set Point
Initial Temp:	35 C.
Initial Time:	13.00 Min.

Level	Rate (C./Min.)	Final Temp. (C.)	Final Time. (Min.)
1	3.00	150	20.0
2(A)	5.00	200	10.0
3(B)	0.00		
Next Run Time:		91.33 Min.	

Valves/Relays Information

Initial Setpoints:

5890 Valves:

Valve 1:	Off
Valve 2:	Off
Valve 3 (Purge A):	On
Valve 4 (Purge B):	On

Valve/Relay Time Table:

Time	Name	State	Comment
0.00	Valve 1	Off	
5.00	Valve 1	On	

Detector Information

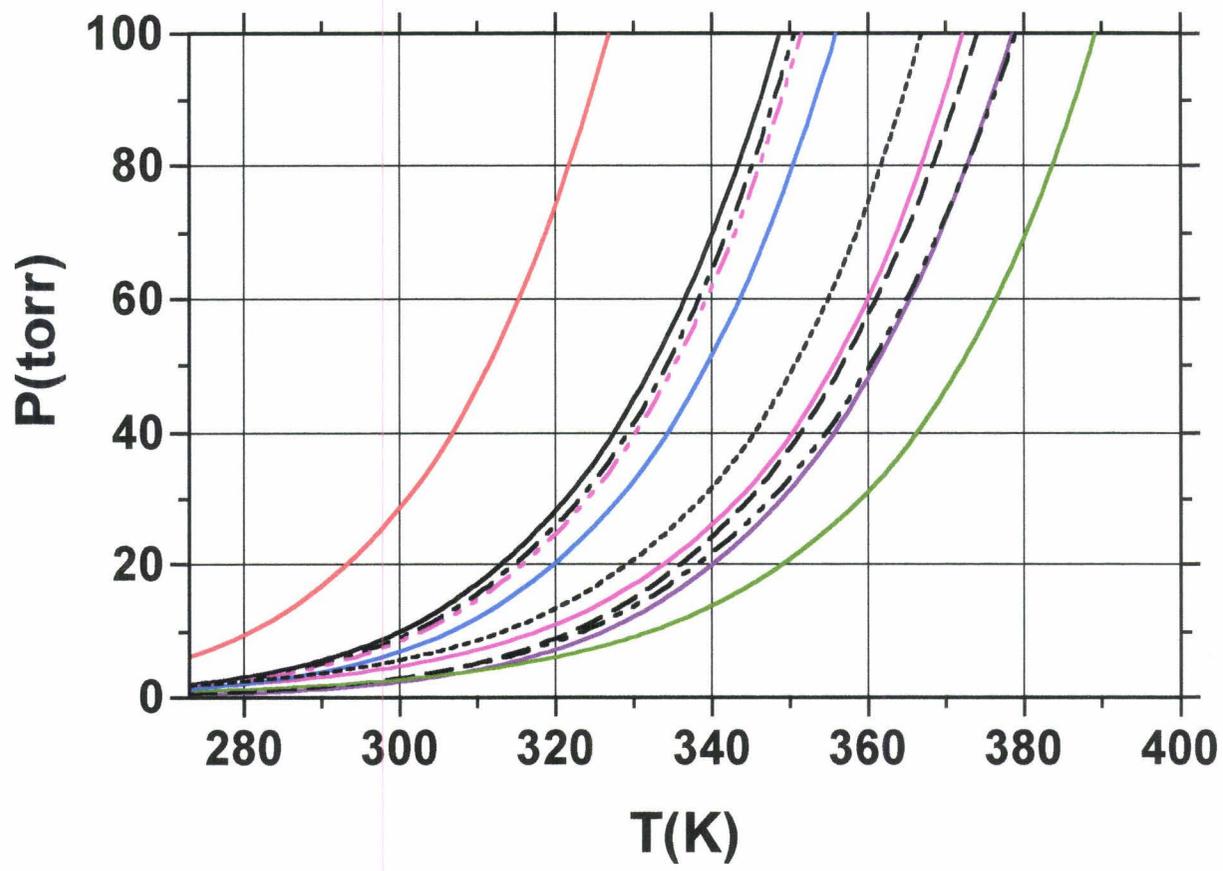
Detector	Type	State
A	TCD	On
B	FID	On

Timed Events:

Events:	Value:	Time:
---------	--------	-------

Annexe du Chapitre 4

tension de vapeur des aromatiques étudiés



- toluene
- o-xylene
- - - m xylene
- - - p-xylene
- ethylbenzene
- · · propylbenzene
- - - 1.3.5 trimethylbenzene
- · · 1.2.3 trimethylbenzene
- 1.2.4 trimethylbenzene
- butylbenzene
- 2-ethyltoluene