Numéro d'ordre : 4032

THESE

Présentée à

L'Université des Sciences et Technologies de Lille

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Lille 1

Spécialité : Structure et Dynamique des Systèmes Réactifs

Par Gautier PETIT

Analyses thermochimiques et cinétiques de l'autoinflammation en mode HCCI des isomères du butane. Développement et instrumentation d'un banc moteur dédié aux études de basse température.

Soutenue le 5 octobre 2007, devant le jury composé de :

M. J.F. PAUWELS	Président du Jury	Professeur des Universités
Mme C. MOUNAIM-ROUSSELLE M. P. DAGAUT	Rapporteur Rapporteur	Professeur des Universités Directeur de Recherche CNRS
Mme G. MOREAC M. P. MANUELLI M. G. PLASSAT M. R. MINETTI M. B. DESMET	Examinateur Examinateur Examinateur Directeur Co-Directeur	Ingénieur Renault Ingénieur Total Ingénieur ADEME Professeur des Universités Professeur des Universités
Membre invité :		
M. V. CARRE	Maître de Conférence	à l'Université de Metz

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physico-chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère de l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Je tiens à remercier M. Jean-François Pauwels, Directeur du laboratoire, pour m'avoir accueilli au sein de celui-ci durant mon DEA et mes quatre années de thèse.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à M. Rodolphe Minetti, Professeur à l'Université de Lille, qui m'a dirigé durant ma thèse. Sa rigueur scientifique, ses points de vue et son côté humain m'ont fait énormément progresser et évoluer au cours de ces quatre années.

Je remercie M. Bernard Desmet, Professeur à l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis et co-Directeur de ce travail pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je remercie une nouvelle fois M. Jean-François Pauwels, Professeur à l'Université de Lille, pour m'avoir fait l'honneur de présider mon Jury de thèse.

Ma gratitude va également à Mme Christine Mounaïm-Rousselle et M. Philippe Dagaut, Professeurs à l'Université d'Orléans pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs.

Je remercie également l'ensemble des membres du Jury, Mme Gladys Moreac, Ingénieur Renault, M. Pascal Manuelli, Direction de Recherche TOTAL France pour avoir accepté d'être les examinateurs de ce travail. M. Gabriel Plassat, Ingénieur ADEME, pour avoir suivi ce travail pour le compte de l'ADEME et de la Région Nord-Pas-de-Calais.

Je remercie M. Patrick Martin, Directeur du Département Chimie de l'IUT de Béthune pour m'avoir accueilli au sein de son établissement.

Je remercie M. Vincent Carré, Maître de conférence à l'Université de Metz, et M. Laurent Gasnot, Maître de conférence à l'IUT de Béthune, pour l'aide qu'ils m'ont apporté et leur sympathie au quotidien.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à tous les membres du Laboratoire sans lesquels ce travail n'aurait pu aboutir : Béatrice Lecrenier, Valérie Vilain, Pascaline Vincent, Patrick Bartier, Jean-Jacques Lédé, Pierre Duez,... Enfin je voudrais remercier l'ensemble des étudiants des laboratoires de Béthune et Lille : Guillaume, Moïse, Benoîte, Kamal, Laure, Katarzyna, Solène..., pour la sympathie et la solidarité qu'ils m'ont témoignées pendant ces années.

TABLE DES MATIERES

INT	RODUCTION	5
CHA	APITRE I : CHIMIE ET NOUVELLE TECHNOLOGIE MOTEUR	9
	Introduction	10
I.	Les moteurs thermiques actuels et la technologie HCCI	10
	I.1. Le moteur à allumage commandé	10
	I.2. Le principe du moteur diesel	12
	I.3. La technologie HCCI	14
	I.4. Les premières applications du mode HCCI	17
II	Chimie et auto-inflammation	18
	II.1. L'auto-inflammation : Délais, limites et mécanismes chimiques associés	18
	II.2. Interaction chimie de basse température/combustion HCCI	22
	Références bibliographiques	24
CHA	APITRE II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES TRAVAUX	
AN	TERIEURS	. 27
	Introduction	28
I.	Dispositifs d'étude	29
	I.1. Les réacteurs de labotatoire	30
	I.2. Les machines à compression rapide	32
	I.3. Les moteurs entraînés avec ou sans dispositif d'allumage ("fired motor	ed
	engines" ou "non-fired engines" ou "research engines")	34
II	. Les études chimiques en moteur entraîné	35
	II.1. Caractéristiques des moteurs	35
	II.2. Les systèmes de prélèvement et d'analyses chimiques	39
	II.3. Les codes de calcul utilisés	43
	II.4. Evaluation comparative	46

III. Carburant d'essai	
Conclusion	
Références bibliographiques	
CHAPITRE III : CONCEPTION ET REALISATION	N DU BANC D'ESSAI
MOTEUR	
I. Installation et prise en main du moteur entraîné	60
I.1. Le moteur et son système d'entraînement	
I.2. Contrôle de la température des parois du cylind	dre64
I.3. Préparation de la charge et système d'alimenta	tion66
I.4. Détermination expérimentale de la loi de dégag	ement de chaleur71
II. Méthodologie d'exploitation	73
II.1. Détermination du volume de l'espace mort et d	de la pression absolue dans
le cylindre	73
II.2. Production de chaleur	
Conclusion	82
Références bibliographiques	
CHAPITRE IV : LES PRELEVEMENTS ET LES ANA	ALYSES85
I. Les systèmes de prélèvements	
I.1. Le prélèvement des gaz	86
I.2. Le prélèvement par condensation sur un doigt t	Froid87
I.3. Le barbotage dans un solvant	88
I.4. La dérivation chimique	
II. Le dispositif analytique	
II.1. Les chromatographes en phase gazeuse	
III. L'analyse des échantillons	
III.1. Identification des composés	
III.2. Etalonnage des chromatographes	
III.3. Fiabilité des mesures quantitatives	

Références bibliographiques	
CHAPITRE V: AUTO-INFLAMMATION DU BUTANE EN A	NODE HCCI.101
Introduction	
I. Critères de normalisation	
II. Résultats expérimentaux avec le n-butane	
II.1. Dégagements de chaleur associés à l'auto-inflammation a	lu n-butane en
mode HCCI	
II.2. Analyse chimique des intermédiaires d'oxydation du n-bu	ıtane 110
III. Résultats expérimentaux avec l'iso-butane	
III.1. Dégagements de chaleurs associés à l'auto-inflammation	n de l'iso-butane
en mode HCCI	
III.2. Analyse chimique des produits intermédiaires d'oxydati	ion de l'iso-butane
IV. Résultats expérimentaux avec le butane commercial	142
IV.1. L'analyse thermique	
IV.2. Analyse chimique des intermédiaires d'oxydation du but	ane commercial
Conclusion	
Références bibliographiques	
CONCLUSION	
ANNEXES	

INTRODUCTION

Les vitesses d'oxydation, d'auto-inflammation et de combustion dans les moteurs alternatifs type Otto et Diesel ont été étudiées en laboratoire en vue de constituer des bases de données théoriques et expérimentales nécessaires à optimiser l'adaptation évolutive du carburant aux développements spectaculaires des moteurs, tant en ce qui concerne la consommation et la puissance, que les émissions de gaz polluants. Plus récemment, le concept de combustion par auto-inflammation homogène, HCCI pour Homogeneous Charge Compression Ignition, a repris de la vigueur dans la mesure où son développement permettrait, à terme, de disposer d'un moteur multicarburant, à consommation faible comme le mode diesel mais sans les inconvénients dus aux fronts de flamme en milieu hétérogène qui engendrent oxydes d'azote et particules de suie. Le concept d'autoinflammation homogène est assez ancien mais n'a jamais vraiment été maîtrisé, si ce n'est dans les moteurs de très petite dimension.

En réalité, pendant longtemps, l'auto-inflammation homogène a été perçue comme un gros inconvénient des moteurs Otto, une cause de déséquilibre hydrodynamique, de bruit, et de cliquetis. La prévention du cliquetis était une clé de voûte des adaptations carburant-moteur dans la mesure où elle se fait aux dépens du rendement du moteur, par une diminution du taux de compression, ou aux dépens du carburant, par une augmentation des contraintes de raffinage. La solution adoptée pendant plus d'un demi-siècle fut d'ajouter du plomb aux essences. Mais l'accroissement de la pollution des villes et le développement des traitements de dépollution catalytiques par les métaux précieux a sonné le glas des additifs au plomb. Il a fallu modifier le

carburant en conséquence, augmenter très sensiblement son contenu en composés aromatiques ou en espèces ramifiées plus coûteuse (alkylats, ETBE).

Aujourd'hui, le problème du cliquetis est contourné par des détecteurs mécaniques et une rétroaction sur l'alimentation et l'allumage. Les recherches sur l'origine chimique du cliquetis paraissent démodées et sans avenir. En réalité, entre l'auto-inflammation intempestive des end gas qui dégénère en cliquetis et l'auto-inflammation maîtrisée de la combustion HCCI, il n'y a qu'une différence d'intensité. En maîtrisant l'auto-inflammation, et surtout en évitant les effets destructeurs du cliquetis, on pouvait peutêtre utiliser celle-ci pour produire de la force motrice. La recherche en physico-chimie de l'auto-inflammation avait encore de l'avenir.

Le Laboratoire de Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A) de Lille s'est intéressé au cliquetis depuis de nombreuses années. C'est la chimie d'oxydation de basse température qui est à l'origine des phénomènes thermocinétiques complexes comme les flammes froides et les auto-inflammations multistades qui donnent naissance au cliquetis. Pour étudier la vitesse avec laquelle apparaît cette combustion anormale, une machine à compression rapide a été conçue, construite, mise au point, instrumentée, et mise en œuvre pour étudier la chimie d'oxydation de basse température. Elle s'est révélée très utile, non seulement pour l'étude des délais d'auto-inflammation des combustions anormales qui mènent au cliquetis mais aussi pour la formation de polluants partiellement oxydés dans les zones froides des moteurs. En réalité, il y a là deux aspects différents d'un même processus chimique : l'oxydation de basse température des carburants qui, si elle est trop lente, produit des imbrûlés et, si elle est trop

rapide, du cliquetis. Cet outil a été utilisé dans des programmes européens et nationaux de lutte contre le cliquetis et contre la pollution en partenariat avec des industries automobiles et pétrolières de premier ordre.

Une fois le cliquetis contourné, la dépollution résolue par post-traitement, les outils et le savoir-faire qui s'étaient affinés dans la recherche des causes fondamentales de la complexité de cette chimie de basse température ont été mis tout naturellement à profit pour traiter de l'auto-inflammation et la formation des polluants dans la combustion HCCI. Mais le problème n'était pas tout à fait le même. Il manquait encore le chaînon qui devait relier la machine à compression rapide, outil statique, au moteur autonome à combustion interne fonctionnant en mode HCCI.

Cette thèse a pour objectif d'étudier l'auto-inflammation des isomères du butane en mode HCCI. Pour cela, il a été nécessaire de construire, d'instrumenter et de mettre en œuvre un nouvel outil. Il s'agit d'un moteur expérimental monocylindre à taux de compression variable, fonctionnant en régime permanent, même en l'absence de combustion, suffisamment souple pour pouvoir être adapté à tout le domaine thermodynamique et cinétique qui l'auto-inflammation, depuis l'oxydation conditionne lente de basse température jusqu'au cliquetis. Cette approche repose, d'une part sur l'acquis obtenu par les travaux en machine à compression rapide et, d'autre part, sur le développement de l'outil expérimental type moteur monocylindre de recherche. Ce dispositif avait déjà été utilisé pour des analyses chimiques détaillées par la société automobile General Motors au temps où le cliquetis et la prévision des indices d'octane étaient à l'ordre du jour. L'idée d'équiper d'une instrumentation mieux adaptée et plus moderne l'outil moteur entraîné pour étudier en conditions réalistes la chimie d'auto-inflammation HCCI est à

l'origine de cette thèse. A cette fin, des méthodes analytiques originales ont été utilisées et ont permis une étude fine de la chimie de pré-inflammation des isomères du butane.

Si la machine à compression rapide reste un outil efficace pour le cinéticien parce que le volume de réaction est maintenu constant après la compression, les analyses chimiques des gaz en réaction y sont particulièrement difficiles à cause des faibles volumes d'échantillon disponibles à chaque expérience. Comme l'auto-inflammation est un phénomène critique dont l'évolution dépend d'espèces chimiques particulièrement labiles, à durée de vie courte et concentration faible, il paraissait intéressant de faciliter les analyses en accumulant les prélèvements par des compressions successives. C'est pourquoi le moteur monocylindre de recherche devait encore être équipé d'une instrumentation permettant les analyses chimiques fines. Enfin, il fallait s'attendre à des mises au point longues et difficiles, demandant des compétences en mécanique, et puis, il fallait choisir un carburant de référence, facilement accessible, déjà étudié ailleurs, afin de valider le mieux possible la méthodologie mise en œuvre. Ce n'est qu'à l'issue de ce long processus que l'on pouvait espérer obtenir des résultats exploitables.

C'est là l'essentiel d'une thèse qui se situe à mi-chemin entre la thermocinétique chimique et la thermomécanique, deux domaines de compétence bien différents. C'est par le rapprochement entre le PC2A de Lille et le Laboratoire de Mécanique et d'Energétique (LME) de Valenciennes que ce travail a pu être mené à bien, malgré l'éloignement, mais grâce surtout à la bonne volonté de ses responsables. L'ADEME et la Région Nord-Pas-de-Calais ont apporté leur soutien financier.

Chapitre I : Chimie et nouvelle technologie moteur

	Introduction	10
I.	Les moteurs thermiques actuels et la technologie HCCI	10
	I.1. Le moteur à allumage commandé	10
	I.2. Le principe du moteur diesel	12
	I.3. La technologie HCCI	14
	I.4. Les premières applications du mode HCCI	17
II	Chimie et auto-inflammation	18
	II.1. L'auto-inflammation : Délais, limites et mécanismes chimiques associés	18
	II.2. Interaction chimie de basse température/combustion HCCI	22
	Références bibliographiques	24

Introduction

Le moteur à allumage par compression homogène HCCI peut être considéré comme un hybride des moteurs conventionnels type allumage commandé et diesel. En 1979, S. Onishi et al. parviennent les premiers à faire fonctionner un moteur deux temps sur ce mode de combustion qu'ils nomment Active Thermo-Atmosphere Combustion (ATAC) [1]. Ils constatent que la caractéristique majeure de ce mode de combustion est un allumage de la charge qui se produit simultanément dans l'ensemble de la chambre de combustion, écartant les processus de propagation de front de flamme du moteur à allumage commandé. Afin de clarifier la compréhension du mode de combustion HCCI et de le comparer aux modes de combustion des moteurs à allumage commandé et des moteurs diesel, les principes de l'allumage de la charge explosive seront revus. L'allumage résulte de l'oxydation exothermique et rapide du carburant par l'oxygène de l'air. C'est un processus complexe auquel sont associés de nombreux phénomènes physicochimiques tels que les flammes et les explosions. Il apparaît que la maîtrise de ces phénomènes est primordiale non seulement pour le développement de la technologie HCCI mais aussi pour l'optimisation des moteurs conventionnels.

I. Les moteurs thermiques actuels et la technologie HCCI

I.1. Le moteur à allumage commandé

Dans un moteur à allumage commandé, le carburant est généralement mélangé à l'air dans la tubulure d'admission. Le processus de vaporisation du carburant s'amorce et permet d'obtenir une phase gaz quasi homogène. Le mélange ainsi constitué est alors introduit dans la chambre de combustion durant la phase d'admission. Une fois le mélange comprimé, sa combustion est initiée à l'approche du point mort haut par l'étincelle issue de la bougie. Une flamme de prémélange turbulente se propage et brûle l'ensemble des gaz (Figure I.1).



Figure I.1 : Séquence photo montrant la propagation d'un front de flamme à différents angles de rotation vilebrequin (Crank Angle Degree-CAD) [2].

La propagation du front de flamme à haute température (T>1800 K) entraîne la formation de monoxyde d'azote NO par le mécanisme de Zeldovich. La quantité de mélange introduite dans la chambre de combustion appelée charge est contrôlée par une vanne "papillon" qui agit sur le débit du mélange frais dans la tubulure d'admission. Quasiment fermé pour le ralenti, il est ouvert entièrement à plein régime et assure un ratio carburant/air proche de la stæchiométrie quelque soit la charge demandée [3]. Ce ratio qui correspond à une richesse du mélange de $\Phi = 1$ assure une propagation rapide du front de flamme et un fonctionnement optimal du pot catalytique à trois voies.

Le pompage du mélange carburé dans le cylindre entraîne une perte du travail mécanique du moteur, importante à faible charge. De plus, une limite haute du taux de compression (≈ 10:1), imposée par les qualités explosives des carburants commerciaux, ne permet pas d'en augmenter le rendement. Il en résulte une consommation élevée de carburant et des émissions importantes de dioxyde de carbone. Des imbrûlés polluants et toxiques apparaissent à la surface de la chambre de combustion qui agit comme un puits de chaleur et de radicaux et provoque l'extinction de la flamme. Depuis l'introduction des pots catalytiques, opérationnels à 90% à partir d'une température de 600 K, le moteur essence peut-être considéré comme propre.

I.2. Le principe du moteur diesel

Dans ce moteur, inventé par Rudolf Diesel en 1892, de l'air est admis dans la chambre de combustion sans aucune restriction. Sa compression rapide et quasi-adiabatique provoque une élévation de température, de sorte que le carburant liquide, injecté à haute pression à l'approche du point mort haut, se vaporise et se mélange partiellement à l'air. Il s'auto-enflamme localement là où les conditions critiques de température, richesse et pression sont atteintes. La combustion a lieu dans un milieu hétérogène en température et en richesse, mais aussi en phase et sa propagation se fait par une flamme de diffusion turbulente (Figure I.2).



Figure I.2 : Flamme turbulente et de diffusion du moteur diesel à différents angles de rotation vilebrequin (Crank Angle Degree-CAD) [4].

Quelque soit le régime du moteur, la combustion du carburant se fait en milieu pauvre et fortement dilué. Le taux de compression (≈16:1) est plus élevé que celui des moteurs à allumage commandé et permet d'atteindre les conditions d'auto-inflammation de la charge. Taux de compression et absence de restriction à l'admission assurent au moteur diesel un rendement supérieur à celui du moteur essence. Les émissions en dioxyde de carbone sont donc plus faibles. Cependant, une fraction du carburant est encore liquide au moment de l'auto-inflammation, ce qui entraîne la formation de suies à proximité des gouttelettes. Les oxydes d'azote sont formés en quantité plus limitée que dans les moteurs à essence car la température de combustion est plus basse en raison de la dilution. Cependant, ils ne peuvent pas être réduits en azote par les catalyseurs trois voies traditionnels car la combustion se fait en milieu globalement pauvre et les gaz d'échappement sont oxydants. La présence de soufre dans les carburants diesel et les suies retrouvées dans les gaz à l'échappement font également parties des problèmes liés au développement de système de dépollution performant [4]. Malgré un mode de combustion plus propre, les véhicules diesel sont plus polluants que les véhicules à essence équipés d'un catalyseur à trois voies.

I.3. La technologie HCCI

Dans ce mode de combustion, un mélange gazeux homogène de richesse pauvre est formé dans la phase d'admission. Il est alors admis dans la chambre de combustion où les conditions de température et de pression rencontrées pendant la phase de compression conduisent à une autoinflammation qui doit se produire à l'approche du point mort haut (Figure I.3).

CAD -02	CAD -01	CAD -00
CAD +01	CAD +02	CAD +03
CAD +04	CAD +05	CAD +06
CAD +07	CAD +08	CAD +09

Figure I.3 : Séquence photo montrant le développement de la combustion homogène en moteur HCCI à différents angles de rotation vilebrequin (Crank Angle Degree – CAD) [5].

L'inflammation est quasi homogène et un fonctionnement en milieu dilué est possible puisqu'il n'y a pas de propagation de flamme. Les avantages sont les mêmes que pour le moteur diesel. Le taux de compression peut être élevé et il n'y a pas de perte de pompage. En outre l'homogénéité de la charge évite la formation de suies. Si des imbrûlés se forment aux parois, ils peuvent facilement être oxydés par voie catalytique puisque les gaz d'échappement sont oxydants.

Les nombreux avantages qu'est susceptible d'offrir ce mode de combustion et les travaux concluants obtenus sur un moteur quatre temps par P.M. Najt et D.E. Foster en 1983 [6] sont à l'origine des nombreuses publications apparues sur le sujet depuis le début des années 90. Le contrôle de la vitesse du dégagement de chaleur et le calage de l'auto-inflammation au point mort haut constituent deux obstacles qui font encore barrage au développement de la technologie HCCI. En effet, ce sont les conditions de pression et de température rencontrées par la charge qui conduiront à son explosion et non une étincelle ou une injection de carburant liquide. Par ailleurs, ces mêmes conditions peuvent également être à l'origine de cliquetis. Le contrôle de l'explosion de carburants soumis aux conditions de pression et de température rencontrées dans les moteurs est un problème auquel les industriels de l'automobile avaient déjà été confrontés. En effet, lorsque les taux de compression des moteurs à essence sont augmentés, une combustion anormale, le cliquetis, vient endommager le moteur. Son origine est la suivante : les gaz brûlés à l'arrière du front de flamme sont très chauds et se détendent en comprimant adiabatiquement les gaz frais. La température des gaz frais s'élève et les mécanismes d'oxydation s'amorcent, accélérés encore par la stæchiométrie de la charge et les pressions élevées. Si les conditions d'auto-inflammation des gaz frais sont atteintes, celle-ci est brutale et génère un gradient de pression tel qu'une onde de choc destructrice peut prendre naissance (Figure I.4 et Graphique I.1).



Figure I.4 : Photo d'un piston endommagé par le phénomène de cliquetis [7].



Graphique I.1 : Pression cylindre lors du phénomène de cliquetis dans notre moteur de recherche en mode HCCI.

C'est sur le contrôle et l'exploitation de l'auto-inflammation des carburants et sur la puissance que ce phénomène dégage en phase homogène que repose le principe du moteur HCCI. Auto-inflammation et vitesse de combustion sont des phénomènes physico-chimiques contrôlés en grande partie par les vitesses des réactions d'oxydation du carburant. Ce n'est donc que par une connaissance approfondie des vitesses de réactions en conditions moteur que seront assurés la maîtrise de l'allumage et du cliquetis en mode HCCI.

I.4. Les premières applications du mode HCCI

Un niveau élevé de recirculation des gaz brûlés ("Exhaust Gas Recirculation" - EGR) inhérent au moteur deux temps à allumage commandé utilisé par S. Onishi et al. [1] semblait être bénéfique pour ce type de combustion. Les études menées par la suite sur des moteurs quatre temps ont souligné l'influence positive d'autres paramètres. En 1989, R.H. Thring et al. suggèrent un concept intéressant : un moteur qui utiliserait un allumage commandé à charge élevée, mais fonctionnerait en mode HCCI aux faibles charges [8]. Des études plus récentes penchent plutôt vers un couplage entre mode HCCI et mode diesel. Les trois concepts émergeant de ces études sont présentés ci-dessous. C'est sans doute sous l'une de ces formes que la technologie HCCI sera d'abord introduite dans l'industrie automobile.

a - Le concept "Homogeneous Charge Diesel Combustion"

Il utilise une charge prémélangée réalisée dans la tubulure d'admission. Cependant, l'ignition de la charge est réalisée par l'injection directe de diesel à la fin du cycle de compression [9, 10]. Le carburant utilisé pour le prémélange peut être de l'essence ou du gaz naturel. Le concept est nommé "Homogeneous Charge Diesel Combustion" (HCDC). Avec ce concept, les émissions d'oxydes d'azote et de suies sont relativement proportionnelles à la quantité de carburant injectée pour le déclenchement de la combustion.

β - Le concept "PREmixed lean Diesel Combustion"

Le carburant est injecté précocement dans le cycle de compression. Un mélange partiellement homogène est alors formé durant le cycle de compression et la combustion s'amorce à l'approche du point mort haut. Ce concept est nommé "PREmixed lean Diesel Combustion" (PREDIC) [11, 12] ou "Premixed Compression-Ignited" (PCI) combustion [13]. La différence entre PREDIC et PCI réside dans la stratégie d'injection du carburant.

y- Le concept "Modulated Kinetics" combustion

Comme pour PREDIC et PCI, l'injection directe est utilisée. Cependant, ici, tout le carburant est introduit à l'approche du point mort haut dans le cycle de compression. Un degré de turbulence très élevé forme un mélange partiellement homogène avant l'auto-inflammation. Il est crucial que la combustion ne s'amorce pas avant que l'intégralité du carburant ne soit injectée au risque de générer une flamme de diffusion. La combustion se déroule peu après le point mort haut après un délai d'auto-inflammation qui est fonction du carburant utilisé. Ce concept s'appelle "Modulated Kinetics" (MK) combustion [14].

II. Chimie et auto-inflammation

<u>II.1. L'auto-inflammation : Délais, limites et mécanismes chimiques</u> <u>associés</u>

Pour faire exploser un mélange combustible/comburant, c'est-à-dire pour donner à la vitesse réactionnelle une accélération qui mène à l'emballement, il faut le porter à une température minimale T_i, fonction de la pression, de la nature du carburant et de la richesse du mélange. Lorsque un mélange explosif homogène est porté à une température égale ou supérieure à T_i, l'auto-inflammation et l'explosion ont lieu dans tout le volume un certain temps après l'instant où cette température est atteinte : ce laps de temps (t_i) est appelé délai d'auto-inflammation ou période d'induction. Durant le délai d'auto-inflammation, spécifique aux propriétés intrinsèques du combustible et à l'état thermodynamique du gaz, l'oxydation du combustible génère de nombreux intermédiaires réactionnels et les mécanismes chimiques mis en jeu dans l'oxydation d'un combustible sont dépendants du domaine de température et de pression considéré (Graphique I.2).



Graphique I.2 : Les domaines de température et de pression associés à l'oxydation des hydrocarbures [15].

a - La chimie de basse température :

Elle intervient dans la phase qui précède l'auto-inflammation par compression homogène. Il s'agit d'une chimie complexe qui comporte de nombreuses voies réactionnelles d'oxydation. Le carburant, le plus souvent un hydrocarbure, ne subit que très peu de dégradation thermique. En absence de pyrolyse, sa structure spatiale est conservée et il réagit directement avec l'oxygène moléculaire de l'air dans des réactions exothermiques contrôlées en grande partie par la présence de radicaux peroxyle (RO_2°) porteurs de chaînes réactionnelles. Il apparaît que la principale variable qui affecte les mécanismes d'oxydation de basse température est la structure spatiale de l'hydrocarbure lui-même. Les hydrocarbures avec des chaînes de carbones linéaires sont plus réactifs à basse température que les hydrocarbures ramifiés et les alcanes plus réactifs que les espèces contenant un noyau aromatique, comme le toluène ou le benzène.

Lorsque la température du milieu réactionnel devient trop élevée, une partie des produits d'oxydation formés se décomposent. Ces phénomènes d'oxydation de basse température sont fréquemment accompagnés d'un dégagement de chaleur chimiluminescent portant le nom de flamme froide. Les produits d'oxydation et l'augmentation de température issus de la flamme froide affectent négativement la réactivité du milieu qui atteint alors la zone de température intermédiaire.

β - La chimie de température intermédiaire :

La diminution de réactivité porte le nom de zone de coefficient négatif de température (CNT). Elle correspond à la désactivation des voies d'oxydations de basse température contrôlées par les porteurs de chaîne RO_2° au profit des voies d'oxydations concurrentes contrôlées par le radical HO_2° que l'élévation de température due à la flamme froide a favorisées. Le radical HO_2° va générer une espèce relativement stable, le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . Si l'on soumet directement un hydrocarbure dans la zone de son CNT, la contribution du dégagement de chaleur associée à la flamme froide devient nulle. Ceci induit une augmentation du délai d'auto-inflammation alors que la température du milieu réactif augmente, à l'encontre d'un comportement type Arrhenius. La zone du CNT est caractérisée par sa position ou largeur - températures de début et fin du CNT (T_{min} , T_{max}) - et son amplitude en délai - délai maximal et délai minimal (t_{max} , t_{min}). Les études réalisées sur machine à compression s'avèrent particulièrement utiles pour la mesure de délai d'auto-inflammation multi-stades (Graphique I.3).



Graphique I.3 : Délais d'auto-inflammation de mélanges stoechiométriques isopentane/air, P₀=0.53 bar, c_m=166.6 mol.m³, P₁=8.5 à 10.7 bar, •: Délai t, \square : Délai de flamme froide [16].

y - La chimie de haute température, T > 1100 K :

Les réactions d'oxydation de la zone de température intermédiaire sont également exothermiques et finiront par provoquer la décomposition thermique du peroxyde d'hydrogène en deux radicaux OH[°], nouveaux porteurs de chaîne et précurseurs de la molécule d'eau. L'auto-inflammation finale est déclenchée, la température s'élève rapidement et une chimie de haute température, également appelée chimie des flammes, intervient. La température élevée détruit la structure spatiale de l'hydrocarbure qui n'a alors plus aucune signification, simplifiant les chemins réactionnels. La décomposition thermique des hydrocarbures génère des atomes d'hydrogène, nouveaux porteurs de chaîne. La vitesse de combustion est dominée par une multiplication des porteurs de chaîne due aux réactions de ramification :

$$\begin{split} H^{\circ} + O_2 &\rightarrow OH^{\circ} + O^{\circ} \\ O^{\circ} + H_2 &\rightarrow OH^{\circ} + H^{\circ} \end{split}$$

II.2. Interaction chimie de basse température/combustion HCCI

L'auto-inflammation de la charge à l'approche du point mort haut est entièrement déclenchée par le développement de l'oxydation chimique du carburant. Elle est difficile à contrôler car rapide, mal connue et dépendante de nombreux paramètres. Une compréhension intime des réactions précédant l'auto-inflammation doit permettre de reconnaître l'importance relative des centaines de réactions élémentaires du mélange carburant/air, qui constituent l'origine du dégagement de chaleur et élèvent la température des gaz. De ce point de vue, l'utilisation de techniques analytiques de prélèvements modernes permettant de déterminer la composition des mélanges en réaction, apporte des renseignements de premier ordre. L'établissement de ces bases de données est très utile à la prédiction de l'auto-inflammation.

En mélange stæchiométrique, la vitesse élevée des réactions d'autoinflammation entraîne une production de chaleur trop rapide dommageable au moteur. Ce paramètre est maîtrisé par la dilution du mélange carburant/air réalisé, soit par un excès d'air à l'admission, soit par une recirculation des gaz brûlés.

Références bibliographiques

[1] **S. Onishi, S.H. Jo, K. Shoda, P.D. Jo, S. Kato**, "Active thermoatmosphere combustion (ATAC) - a new combustion process for internal combustion engines", SAE 790501, **1979**.

[2] O. Seugmook, K. Seungyu, B. Choomgsik, K. Changup, K. Kang, "Flame propagation characteristics in a heavy duty LPG engine with liquid phase port injection", SAE 02-01-1736, **2002**.

[3] K.C. Salooja, "Motor Gasoline", edited by E.L. Marshall and K. Owen, Critical Reports on Applied Chemistry, vol. 34 : 1-16, **1995**.

[4] **J.B. Heywood**, "Internal combustion engine fundamentals", McGraw-Hill, New York, **1989**.

[5] **M. Christensen**, "Homogeneous Charge Compression Ignition (HCCI) engine – Mixture requirements, engine load range and emission characteristics", Thèse, Université de Lund, Suède, **2000**.

[6] P.M. Najt, D.E. Foster, "Compression-ignited homogeneous charge combustion", SAE 830264, 1983.

[7] C.K. Westbrook, "The internal combustion modeling considers all factors", S&TR, December 1999.

[8] **R.H. Thring**, "Homogeneous Charge Compression Ignition (HCCI) engines", SAE 892068, **1989**.

[9] H. Suzuki, N. Koike, M. Odaka, "Combustion control method of homogeneous charge diesel engines", SAE 980509, **1998**.

[10] M. Odaka, H. Suzuki, N. Koike, H. Ishii, "Search for optimizing control method of homogeneous charge diesel combustion", SAE 99-01-0184, 1999.

[11] N. Shimazaki, H. Akagawa, K. Tsujimura, "An experimental study of premixed lean diesel combustion", SAE 99-01-0181, **1999**.

[12] H. Akagawa, T. Miyamoto, A. Harada, S. Sasaki, N. Shimasaki, T. Hashizume, "Approaches to solve problems of the premixed lean diesel combustion", SAE 99-01-0183, **1999**.

[13] Y. Iwabuchi, K. Kawai, T. Shoji, Y. Takeda, "Trail of new concept diesel combustion system - Premixed compression - Ignited combustion", SAE 99-01-0185, 1999.

[14] **S. Kimura, O. Aoki, H. Ogawa, S. Muranaka**, "New combustion concept for ultra-clean and high-efficiency small DI diesel engines", SAE 99-01-3681, **1999**.

[15] **R.W. Walker, C. Morley**, "Comprehensive Chemical Kinetics", edited by R.G. Compton and G. Hancock, The royal Society of Chemistry, vol. 35, "Low-temperature combustion and autoignition", M.J. Pilling, Chap.I : 1-73, **1997**.

[16] M. Ribaucour, R. Minetti, L.R. Sochet, H.J. Curran, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, "Ignition of isomers of pentane : n experimental and kinetic modelling study.", Proceedings of the Combustion Institute, vol. 28 : 1671-1678, 2000.

Chapitre II : Etude bibliographique des travaux antérieurs

	Introduction	28
I.	Dispositifs d'étude	29
	I.1. Les réacteurs de laboratoire	
	I.2. Les machines à compression rapide	32
	I.3. Les moteurs entraînés avec ou sans dispositif d'allumage ("fired mot	fored
	engines" ou "non-fired engines" ou "research engines")	34
II	. Les études chimiques en moteur entraîné	35
	II.1. Caractéristiques des moteurs	35
	II.2. Les systèmes de prélèvement et d'analyses chimiques	39
	II.3. Les codes de calcul utilisés	43
	II.4. Evaluation comparative	46
II	I. Carburant d'essai	48
	Conclusion	50
	Références bibliographiques	51

Introduction

Le premier objectif de ce travail est l'étude des processus thermocinétiques d'oxydation des isomères du butane dans des conditions proches de celles rencontrées dans un moteur HCCI. Le mélange gazeux est soumis à un domaine de pression et de température particulièrement étendu, depuis les conditions ambiantes jusqu'à des températures pouvant atteindre 2000 K et des pressions de plus de 100 bar, et cela pendant un temps de l'ordre de la milliseconde. On conçoit aisément qu'il ne sera pas facile de réaliser des dispositifs de laboratoire permettant l'étude de la cinétique chimique d'oxydation, d'auto-inflammation et de combustion dans des conditions aussi instationnaires. Dans ce chapitre, seront présentés brièvement les différents dispositifs dédiés à l'étude de la chimie d'oxydation et de combustion des hydrocarbures et d'autres carburants automobiles. Plus de détails seront présentés sur les outils de laboratoire qui permettent de s'approcher du fonctionnement des moteurs en mode HCCI. Il s'agit essentiellement de moteurs, entraînés mécaniquement ou électriquement, qui ont été utilisés par les industriels de l'automobile et pétroliers comme outils de mesures et de normalisation. Les prédispositions de ce type d'équipement pour des études de chimie fondamentales, aussi bien pour l'origine chimique du cliquetis que pour les conditions thermocinétiques d'une combustion HCCI, n'ont été mises à profit que par quelques équipes de recherche. Les équipes ont fait appel aux techniques d'analyses chimiques considérées aujourd'hui comme peu performantes. Dans cette partie bibliographique, nous ne présenterons que les outils les plus adéquats à ce type d'investigation. Les études plus générales de combustion HCCI ne seront pas reprises dans la mesure où elles n'ont pas apporté d'informations significatives sur les méthodes chimiques d'étude de la combustion HCCI. Les caractéristiques des

différents moteurs de recherche équipés d'accessoires permettant des analyses chimiques fines seront présentées, dans la mesure où elles sont disponibles dans la littérature. Elles concernent les moteurs eux-mêmes, les codes de calcul et les dispositifs de prélèvement et d'analyse chimique associés. Une étude bibliographique concernant le carburant de référence le mieux adapté à nos objectifs a également été menée. Le butane peut être considéré comme un carburant modèle destiné aux validations de notre outil, ainsi que de ses équipements annexes et de son instrumentation. Elle clôture ce second chapitre.

I. Dispositifs d'étude

Le Tableau II.1 regroupe une sélection non exhaustive de réacteurs. Ces derniers sont parfois utilisés pour l'étude de l'oxydation, de l'autoinflammation ou de la combustion d'hydrocarbures dans des conditions thermodynamiques proches de celles des moteurs.

Dispositif	Gamme de pression usuelle	Gamme de température Usuelle	Références
Réacteurs fermés	< 1 bar	500-900 K	[1, 2, 3]
Tubes à choc	3-100 bar	700-1900 K	[4, 5, 6, 7]
Réacteurs à écoulement turbulent	1-10 bar	900-1200 K	[8, 9]
Réacteurs parfaitement agités	1-40 bar	500-1200 K	[10, 11]
Brûleurs à flamme plate de pré-mélange	5.10 ⁻² -1 bar	700-2000 K	[12, 13, 14]
Machines à compression rapide	5-25 bar	600-900 K	[15, 16]
Moteurs de recherche	5-40 bar	600-900 K	[17, 18, 19]

Tableau II.1 : Quelques outils expérimentaux.

On pourra trouver une étude bibliographique détaillant les caractéristiques de ces réacteurs dans [20]. En effectuant un rapprochement avec les conditions réelles des moteurs, on peut distinguer trois groupes : les réacteurs de laboratoire idéaux, les machines à compression rapide et les moteurs de recherche entraînés ou non.

I.1. Les réacteurs de laboratoire

Ils ont été conçus afin de s'approcher de conditions expérimentales idéales ou maîtrisées. Cependant, les possibilités d'application directe des résultats expérimentaux aux moteurs restent limitées. En effet, l'idéalité de certains dispositifs est obtenue en travaillant sur des temps de réaction très courts qui limitent les échanges de chaleur avec l'extérieur. C'est le cas des tubes à choc qui permettent la mesure de délai d'auto-inflammation. D'autres dispositifs fonctionnent en milieu dilué ou à basse pression, pour pouvoir imposer une gamme de température et de pression définie au mélange initial. C'est le cas des réacteurs fermés, des réacteurs à écoulement turbulent et parfaitement agités qui peuvent être équipés de dispositif de prélèvement (Figure II.1).



Figure II.1 : Photo et présentation schématique du réacteur parfaitement agité du Laboratoire ICARE d'Orléans.

Les brûleurs à flamme plate de pré-mélange sont généralement utilisés pour l'étude des mécanismes d'oxydation de haute température responsables notamment de la formation des NO_x et des suies. L'enceinte de combustion autorise parfois des pressions de travail de l'ordre du centième de bar. Cette pression permet de dilater la zone réactionnelle qui est stabilisée sur un brûleur. Les mesures sont réalisées soit par le biais d'une sonde de prélèvement couplée à un dispositif analytique, soit par diagnostics laser. Exceptionnellement, des brûleurs à plus haute pression ont été utilisés pour étudier les flammes froides en milieu très riche.

Quelque soit la méthode utilisée, elle ne permet pas de balayer une large gamme de pressions et de températures dans des temps similaires à ceux imposés par le fonctionnement normal d'un moteur. Cependant, les résultats obtenus avec ce type de réacteur sont très utiles pour la validation des modèles thermocinétiques. Ces modèles sont destinés à être inclus dans des codes de calcul plus complets qui prennent en compte la dynamique des fluides et les transferts de chaleur pour simuler le comportement réel d'un hydrocarbure en conditions moteur.

I.2. Les machines à compression rapide

Les machines à compression rapide (MCR) assurent la transition entre les réacteurs conventionnels de laboratoire et les moteurs entraînés. Cet outil reproduit uniquement la phase de compression du moteur et permet de porter le mélange à étudier à pression et température élevées comme le fait le piston d'un moteur. Il a l'avantage par rapport aux autres systèmes, de créer pour le mélange étudié, des conditions expérimentales assez semblables à celles subies par les gaz frais d'un moteur en évitant les inconvénients d'un mouvement du piston et des gaz après la compression. En effet, le volume du réacteur au point mort haut reste constant, ce qui facilite l'interprétation des phénomènes du point de vue de la cinétique chimique. Les mélanges hydrocarbure/air étudiés sont généralement gazeux et homogènes ce qui constitue une simplification supplémentaire. Les perspectives qu'offre ce dispositif ont incité les membres de l'équipe combustion dans les moteurs du laboratoire de Lille à la mise au point d'une machine à compression rapide originale (Figure II.2).



Figure II.2 : Schéma de la machine à compression rapide développée au PC2A de Lille [21].

Le domaine de température qui peut être balayé par les machines à compression rapide s'étend de 600 à 950 K selon la vitesse de compression et la composition des gaz. Une machine à compression rapide permet de mesurer des délais d'auto-inflammation compris entre quelques millisecondes et une centaine de millisecondes. L'observation de l'auto-inflammation est liée à la compétition entre la vitesse des pertes thermiques aux parois et celle du dégagement de chaleur de la réaction d'oxydation. D'autres grandeurs globales comme la pression limite d'auto-inflammation et la température limite d'auto-inflammation sont également fournies par les études en machine à compression rapide. Sont couverts : le domaine du régime d'oxydation de basse température et la zone de température intermédiaire où la vitesse du processus d'oxydation diminue lorsque la température augmente. Cette zone est la moins bien connue en raison des interactions thermocinétiques qui y déterminent le comportement du système. La MCR de Lille est pourvue, en outre, d'un système

d'échantillonnage permettant d'accéder aux produits d'oxydation formés durant le délai d'auto-inflammation. Les données fournies par les études en machine à compression rapide sont essentielles pour le développement et la validation des modèles thermocinétiques d'oxydation susceptibles de prévoir l'auto-inflammation qu'ils soient réduits [22, 23] ou détaillés [24].

<u>I.3. Les moteurs entraînés avec ou sans dispositif d'allumage ("fired</u> <u>motored engines" ou "non-fired engines" ou "research engines")</u>

Les premiers systèmes permettant des analyses chimiques fines ont été conçus à partir de moteurs CFR (Figure II.3) initialement développés pour la détermination des indices d'octanes des carburants commerciaux. Ils peuvent être utiles pour l'étude des délais d'auto-inflammation et de la cinétique du dégagement de chaleur en conditions moteur. C'est un outil très souple qui permet un contrôle facile des conditions de réaction. En effet, les températures et pressions de réaction peuvent être contrôlées indépendamment par un taux de compression variable, par la température et par la pression d'admission. Le temps de réaction lui-même peut être gouverné en modifiant la vitesse de rotation du moteur d'entraînement. La culasse est souvent équipée d'un capteur de pression qui permet le suivi de la pression au sein de la chambre de combustion. Seuls quelques moteurs entraînés ont été couplés avec un système d'échantillonnage, un prélèvement par sonde ou un système d'analyse des gaz d'échappement. On peut donc également y mesurer des concentrations de produits d'oxydation.


Figure II.3 : Le moteur CFR de l'Institut Français du Pétrole.

Les publications récentes sur la maîtrise du mode HCCI sont nombreuses ; elles concernent les moteurs CFR ou les moteurs réels. Cependant, celles qui concernent les analyses chimiques détaillées sont rares. Le choix a été pris de présenter les différents moteurs expérimentaux dédiés spécifiquement aux études chimiques par analyse des gaz, ensuite les méthodes analytiques utilisées et les mesures effectuées avec ce type d'outil, et enfin, les codes de calcul qui permettent la mise en adéquation des phénomènes physiques et chimiques sont détaillés.

II. Les études chimiques en moteur entraîné

II.1. Caractéristiques des moteurs

W.R. Leppard et al. [25, 26] sont parmi les premiers à conduire des travaux de recherche fondamentale sur ce type d'outil. Ils utilisent un moteur CFR entraîné à taux de compression variable destiné à la mesure des

indices d'octane. Le rapport volumétrique d'un moteur CFR standard ne peut excéder 10:1, limitant les études aux hydrocarbures fortement réactifs. Des modifications ont été apportées au piston et à la culasse du moteur, afin de déplacer cette limite à 18:1. Deux systèmes de chauffage ajoutés au dispositif d'origine, permettent de porter l'air admis à 500 K. Un photomultiplicateur, positionné sur la culasse du moteur, assure la quantification des émissions lumineuses générées par les différents processus d'oxydation de la charge. Dans sa configuration d'origine, le moteur CFR est toujours équipé d'un carburateur sur la tubulure d'admission qui permet la formation d'un mélange air/hydrocarbure homogène, à partir d'un carburant liquide. Lorsque le carburant est gazeux, il est également introduit dans la tubulure d'admission et son débit est contrôlé. Des capteurs mesurent la pression et la température de la charge lors de son admission dans le moteur.

Les travaux de K. Sahetchian et al. [27, 28, 29, 30] et ceux du laboratoire de recherche de la Shell Oil Company de Wood River, Ill. [31] s'appuient également sur un moteur CFR modifié. La vitesse minimale de rotation du moteur est toujours fixée à 600 tr/min, comme pour la détermination du Research Octane Number. Elle permet le développement des réactions de basse température à l'origine du cliquetis et l'estimation raisonnable d'une compression adiabatique.

D'autres dispositifs que les moteurs CFR ont été développés dans la même optique. Le contrôle thermodynamique de la charge et les conditions moteurs sont les mêmes que celles du moteur CFR. Néanmoins, le taux de compression de ces autres dispositifs ne peut être modifié aussi facilement que celui des moteurs CFR.

C'est le cas du moteur entraîné développé par l'Université de Drexel et le Sandia National Laboratory. Il est destiné surtout à l'étude de l'auto-

36

inflammation conduisant au cliquetis des moteurs à allumage commandé. Les travaux ont été menés sur un moteur monocylindre Wisconsin AENL plusieurs fois modifié [32, 33]. Il est présenté à la Figure II.4.



Figure II.4 : Schéma de la partie haute du moteur Wisconsin AENL après modifications [34].

Sur le périmètre supérieur de la chemise ont été disposés quatre bougies d'allumage, un capteur de pression, une soupape d'admission et une d'échappement. L'initiation de la charge se fait simultanément par les quatre bougies. Il en résulte un front de flamme qui comprime et chauffe les gaz contenus au cœur du cylindre. Une soupape permet alors leur prélèvement par détente.

Les deux derniers moteurs présentés ci-dessous n'ont pas été développés avec pour objectif principal des analyses chimiques fines. Ils sont présentés pour l'intérêt secondaire qu'ils portent aux aspects chimiques et aux techniques analytiques associées.

Les travaux de M. Christensen et al. [35], dont le dispositif est présenté Figure II.5 sont réalisés sur un moteur diesel six cylindres en ligne commercialisé par Volvo.



Figure II.5 : Photo du moteur expérimental diesel six cylindres de Volvo. Le dispositif d'alimentation et de mesure se positionne sur la culasse [35].

Seul un cylindre est modifié pour l'étude, les cinq autres l'entraînent mécaniquement. Les modifications sont essentiellement apportées à la culasse du cylindre expérimental. Un piston mobile vient s'y loger et permet de modifier le taux de compression de 10:1 à 28:1. La suralimentation de la charge ou la nature du carburant utilisé sont deux exemples des paramètres testés sur la combustion HCCI.

Le moteur de N. Iida et al. n'est pas un moteur entraîné. Il s'agit d'un moteur expérimental type "ATAC, NiCE-10" monocylindre à deux temps et refroidi

par air du Nippon Clean Engine Institute [36, 37]. Le taux de compression est de 6:1. Le transfert d'admission est équipé d'un papillon qui réduit la quantité des gaz frais admis dans la chambre de combustion et augmente le taux d'EGR, c'est le principe "ATAC". L'objectif de N. Iida est d'identifier les carburants les plus adéquats à la combustion ATAC, aussi bien en terme de plage d'utilisation que d'émissions polluantes. Alcanes, alcools et essences commerciales sont testés.



Figure II.6 : Schéma du moteur deux temps "ATAC" du NCEI [37].

II.2. Les systèmes de prélèvement et d'analyses chimiques

Cette étude bibliographique limitée aux analyses chimiques sur moteur entraîné présente un grand intérêt dans la mesure où elles ont apporté des informations inédites sur la chimie de basse température qui précède l'autoinflammation. Cette chimie est particulièrement complexe et présente encore de nombreuses incertitudes. Les méthodes analytiques utilisées par les auteurs cités ont évolué et sont aujourd'hui plus performantes aussi bien pour la sélectivité des séparations chromatographiques que pour les identifications des espèces chimiques d'oxydation partielle et pour les seuils de sensibilité. La connaissance intime de la chimie d'auto-inflammation en mode HCCI est souhaitable. Comme les réactions chimiques concernées sont de type réactions en chaîne ramifiées, il est probable que les gaz contiennent des agents de ramification dégénérés en faible concentration dont la nature est encore très mal connue. Seuls des moyens analytiques plus performants peuvent apporter les informations souhaitées sur ces agents.

Les analyses chimiques détaillées ne concernent que quelques équipes, on retiendra W.R. Leppard et al. [25, 26], l'Université de Drexel associée au Sandia National Laboratory [32, 42], K. Sahetchian et al. [27-30] et enfin la Shell Oil Company [31].

Les travaux de W.R. Leppard concernent de nombreux hydrocarbures. Alcanes linéaires ou non, alcènes et mélanges binaires sont testés [38].

Le prélèvement est réalisé à l'échappement sur des gaz partiellement oxydés. La température de ces gaz augmente suite à la phase de compression, puis, diminue durant la phase de détente. Comme la chimie de l'auto-inflammation est très sensible à la température, les réactions se déroulent seulement à haute température lorsque le piston est à son apogée (point mort haut). Le taux de compression réglable permet de s'approcher des conditions limites d'auto-inflammation sans pour autant la déclencher. La chute de température pendant la phase de détente inhibe la réaction immédiatement après le point mort haut. La génération des intermédiaires de basse température avec cette méthode est également employée par K. Sahetchian [27] et la Shell Oil Compagny [31]. Elle permet de s'affranchir d'un échantillonnage direct du cylindre, et de ses problèmes difficiles à maîtriser, comme la localisation de

40

la soupape de prélèvement, le temps de prélèvement et les fuites éventuelles.

L'Université de Drexel et le Sandia National Laboratory ont collaboré au développement d'un outil original [32, 42]. Une valve située sur la culasse permet le prélèvement par détente des gaz chauffés au cœur du cylindre par l'arrivée des quatre fronts de flamme. Le système d'allumage par quatre bougies et la soupape de prélèvement ont nécessité des modifications profondes sur le dispositif initial et la prise en compte de la dynamique des fluides à l'intérieur du cylindre.

K. Sahetchian et al. combinent le prélèvement direct au moteur CFR [46]. Une sonde en quartz a été greffée sur la culasse. Elle vient se loger dans l'emplacement destiné initialement à la bougie. Elle extrait par dépression les gaz comprimés dans la chambre de combustion. Le débit de fuite n'est pas contrôlé et s'opère tout au long du cycle moteur.

La chromatographie en phase gazeuse est l'outil analytique de référence compte tenue de la nature des intermédiaires de réactions. Elle a été utilisée par W.R. Leppard et al. [25, 26], l'Université de Drexel [32, 42] et la Shell Oil Compagny [31].

L'échantillon peut être directement envoyé sur le chromatographe via une boucle d'échantillonnage ou peut être stocké dans une enceinte inerte ou thermostatée pour éviter les interactions gaz/paroi.

La technique du doigt froid est la seconde technique utilisée par K. Sahetchian et al. [46] et par la Shell Oil Compagny [31] pour la collecte des intermédiaires de réaction. Plus précisément, les gaz échantillonnés traversent un volume fermé muni d'une extrémité refroidie à 77 K par de l'azote liquide. Cette température est suffisamment basse pour condenser une partie des intermédiaires de basse température. La Figure II.7 présente le dispositif de la Shell.

41



Figure II.7 : Schéma du dispositif de prélèvement des gaz à l'échappement de la Shell [31].

L'échantillon sous forme solide peut alors être récupéré en vue de son analyse. La chromatographie sur couche mince et la chromatographie liquide sont utilisées pour l'analyse des composés.

Des méthodes annexes permettent la détection de composés cibles difficilement décelables en GC. Il s'agit par exemple du formaldéhyde et du peroxyde d'hydrogène.

W.R. Leppard a réalisé un étalonnage précis de son détecteur FID, ce qui lui permet la quantification de l'ensemble des intermédiaires gazeux. Un bilan carbone peut être établit et l'importance relative des différentes voies réactionnelles discutée [25, 26].

La qualité des travaux de l'Université de Drexel est quasi similaire. Cependant, la quantification n'est pas présentée de manière aussi détaillée [32, 42].

II.3. Les codes de calcul utilisés.

Nous présentons dans ce paragraphe les codes de calculs utilisés par la General Motors [25, 26] parce qu'ils constituent la base de la plupart des codes utilisés depuis. Nous en avons largement fait usage dans nos travaux.

Analyse du profil de pression cylindre

L'analyse du dégagement de chaleur est de première importance puisqu'elle permet de quantifier l'énergie libérée par la chimie de précombustion et l'instant dans le cycle où elle se libère.

Pour ce faire, un code de calcul à une zone de combustion (monodimensionnel) mis au point par R.B. Krieger et G.L. Borman est utilisé [39].

Le terme monozone signifie qu'une poche de gaz contenue dans un volume subit des transformations thermodynamiques. L'évolution dans le temps du mélange de fluides contenu dans le volume variable du cylindre est caractérisée de façon globale par l'évolution des variables d'état thermodynamiques. La résolution repose principalement sur l'application du premier principe de la thermodynamique, c'est-à-dire de la conservation de l'énergie. On suppose que la pression, la température et la composition de la charge dans le cylindre sont uniformes à chaque instant. On néglige les variations d'énergie cinétique et d'énergie potentielle dans le cylindre. Compte tenu des variations importantes de température au cours du cycle, il est utile de tenir compte des variations des capacités thermiques des gaz qui sont considérés comme semi parfaits.

Pour déterminer ses propres facteurs d'ajustement (taux de compression, taux de transfert de chaleur avec la paroi, blow-by), W.R. Leppard compare le profil de pression prédit par la simulation, avec un profil de pression expérimental obtenu avec un taux de compression suffisamment bas pour exclure les réactions chimiques. Les facteurs sont modifiés jusqu'à ce que les

43

deux profils de pression (mesuré et prédit) soient virtuellement colinéaires. Ainsi, les effets du dégagement de chaleur de la basse température ne sont pas inclus dans le profil de pression modélisé, à l'inverse du blow-by et du taux de transfert de chaleur aux parois. Les propriétés thermodynamiques de la charge, utilisées pour la modélisation, sont ajustées en fonction du carburant utilisé.

Le logiciel assure le calcul de l'énergie libérée par différence du profil de pression sans réaction modélisé et du profil expérimental mesuré.

L'investissement limité que requiert le développement de ce type de modèle et la faible marge d'erreur qu'il génère sont à l'origine de son succès.

Calcul de la température du mélange

Dans l'hypothèse raisonnable d'une compression isentropique, la température maximale (T_{max}) et la pression maxiale (P_{max}) peuvent s'exprimer en fonction du taux de compression ρ , de la température d'admission T_o , de la pression d'admission P_o et du rapport des chaleurs spécifiques γ :

$$T_{max} = T_o \rho^{\gamma-1} \operatorname{et} P_{max} = P_o \rho^{\gamma}$$

Ces relations montrent que la température maximale de la charge est fonction seule de la température d'admission et du taux de compression et ne dépend pas de la pression à l'admission. De même, la pression maximale ne dépend pas de la température à l'admission. En combinant ces deux équations, la température *T*, peut être calculée quelque soit l'angle de rotation du vilebrequin à partir de la pression cylindre *P* au même angle.

$$T = T_o \cdot \left[P/P_o \right]^{(\gamma-1)/\gamma}$$

 V, le rapport des capacités calorifiques, est déterminé expérimentalement.
 Le Graphique II.1 montre des profils de température calculés par cette méthode lors de l'oxydation du n-butane et de l'iso-butane.



Graphique II.1 : Profil de température durant le cycle moteur calculé à partir du relevé de pression, richesse Φ = 1 [25].

De nombreuses variantes de ce code de calcul existent. Celui mis au point par M. Christensen [35] quantifie de manière très précise les différents dégagements de chaleur de la charge lors de sa compression. Le Graphique II.2 en est une belle illustration.



Graphique II.2 : Vitesse du dégagement de chaleur en deux stades d'un mélange isooctane/n-heptane à différents taux de compression [35].

II.4. Evaluation comparative

La nécessité d'une meilleure compréhension des mécanismes d'oxydation impliqués dans la combustion HCCI est établie. Le dispositif expérimental à développer doit permettre de générer, de prélever et d'analyser les produits d'oxydation de première génération impliqués dans ce mode de combustion.

De ce point de vue, les moteurs à taux de compression variable utilisés par W.R. Leppard [25], K. Sahetchian [27], la Shell Oil Company [31] et M. Christensen [35] sont les mieux adaptés. Ils offrent une gamme étendue de pression et de température qui autorise l'étude de tous les hydrocarbures conventionnels. L'ajustement précis du taux de compression permet en outre, pour les hydrocarbures sensibles aux basses températures, le développement de la flamme froide sans le déclenchement de l'auto-inflammation finale. Les produits de première génération peuvent alors être recueillis aisément et en quantités appréciables dans les gaz à l'échappement. Les prélèvements directs dans le cylindre par le biais d'un capillaire ou d'une soupape sont réalisables. Cependant, ils nécessitent de profondes modifications du dispositif initial et les résultats obtenus par l'Université de Drexel dans le cas du n-butane [42] ne sont pas différents de ceux obtenus par W.R. Leppard qui prélève à l'échappement [25, 26]. Dans notre cas, la mise au point d'un tel dispositif ne peut représenter qu'une perspective. Les travaux de N. Iida [36, 37] et M. Christensen [35] sont axés sur la cinétique des dégagements de chaleur. Leur dispositif n'a pas été développé pour permettre des analyses chimiques fines.

En ce qui concerne la collecte des produits formés, elle s'effectue par phase gazeuse. Ces deux techniques condensation ou en sont complémentaires. La condensation permet l'accumulation, et donc, une détection plus aisée des produits les moins abondants. Cependant, ils ne représentent qu'une faible fraction de l'ensemble. La phase gazeuse contient le plus grand nombre de produits mais leur concentration y est faible. L'analyse détaillée de l'échantillon s'avère délicate et nécessite des outils analytiques plus performants. Dans ce domaine, les équipes de recherches de W.R. Leppard et de l'Université de Drexel semblent les plus performantes. L'analyse complète de l'échantillon est réalisée sur un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme.

Indépendamment des analyses chimiques, tous les moteurs expérimentaux contrôlent les conditions de pression, de température et de richesse de la charge lors de son admission dans le cylindre.

De même, la pression régnant dans la chambre de combustion est toujours mesurée et reliée à la position du piston. Le traitement des profils de

47

pression ainsi obtenu permet de positionner et quantifier les différents dégagements de chaleur de la charge durant le cycle moteur. On voit que les études en moteur entraîné offrent plusieurs avantages. Elles ont cependant un inconvénient : les réactions de basse température se déroulent dans un réacteur à volume variable. Ceci rend difficile la détection de la flamme froide sans avoir recours à un moteur transparent et présente un défi à la modélisation qui devra tenir compte de l'évolution du volume au cours du temps et de son influence sur les vitesses des réactions.

III. Carburant d'essai

Le mode HCCI devrait permettre l'utilisation d'une large gamme d'hydrocarbures à condition d'y adapter le taux de compression. Cependant, pour valider notre dispositif, nous avons été amené à faire un choix entre les carburants essence et diesel. Pour la commodité et parce que nous disposions de données antérieures obtenues au laboratoire ainsi que des données complémentaires de la littérature, c'est un carburant gazeux, le n-butane, qui a été retenu. Représentatif des essences commerciales, son indice RON = 94 témoigne de sa sensibilité à l'auto-inflammation dans les moteurs à allumage commandé. Le Tableau II.2 regroupe les études menées sur sa chimie d'autoinflammation en machine à compression rapide et en moteur.

moteur	To / K	Po / bar	Φ	ρ	tr/min	références	auteurs	date
Sandia	402-448	1.26-1.8	1	5.1	600	[40]	Green	1984
MCR/TC	600-1500		1			[41]	Ohta	1987
Sandia	435	1.64	0.85	5.1	300	[42]	Cernansky	1987
Sandia	428	1.77	0.85	5.1	600	[44]	Cernansky	1987
CFR	440	1	1	8.6-14.6	600	[25]	Leppard	1987
CFR	440	0.938	1	6.63-8.8	600	[43]	Leppard	1988
CFR	440	0.74	1	6.63-15.5	1600	[43]	Leppard	1988
Sandia	343	1.53	1	5.25	600	[44]	Cernansky	1989
Sandia	433	1.53	1	5.25	600	[45]	Cernansky	1990
CFR				9.6	600	[46]	Sahetchian	1990
MCR	337-345	1	0.23-1.94	14		[47]	Iida	1993
YANMAR	297, 325, 355	1	0.25-0.35	16.1	800	[48]	Iida	1998
VW	388-403	1	0.32	18.8	1800	[49]	Dibble	2001

Tableau II.2 : Conditions de pré-inflammation par compression adiabatique d'un mélange n-butane/air.

Le butane est l'alcane le plus simple possédant au moins deux structures isomériques. L'iso-butane, RON 102, est plus résistant à l'auto-inflammation que le n-butane. Nous l'avons choisi comme second hydrocarbure de référence, quoique nous ne disposions pas de données en MCR.

Conclusion

L'étude des différents dispositifs de moteur entraîné permet de souligner leurs avantages respectifs. L'intérêt majeur de ce type de moyen d'essai est la maîtrise des conditions de pression, de température, de richesse de la charge et du temps de réaction au point mort haut. La variation du taux de compression permet d'optimiser les conditions d'étude dans le cylindre en fin de compression. Le traitement du profil de pression, généralement réalisé à l'aide d'un code de calcul monodimensionnel, informe le chercheur sur l'évolution de l'état thermodynamique de la charge. Il est intéressant de constater que les dispositifs permettant l'analyse détaillée des intermédiaires d'oxydation en regard des connaissances sur l'état thermodynamique de la charge n'ont été appliqués qu'aux études du cliquetis. Le développement de dispositifs instrumentaux similaires pour la combustion en mode HCCI méritait d'être entrepris. C'est précisément l'objet de cette thèse.

Références bibliographiques

[1] **J.F. Griffiths, B.F. Gray, P. Gray,** "Multistage ignition in hydrocarbon combustion: Temperature effects and theories of nonisothermal combustion", Proceeding Combustion Institute, vol. 13: 239-248, **1971**.

[2] J.F. Griffiths, P.G. Felton, P. Gray, "Heat-release rates accompaniying the nonisothermal oxidation of organic compounds", Proceeding Combustion Institute, vol. 14 : 454-452, **1973**.

[3] R.D. Wilk, N.P. Cernansky, R.S. Cohen, "An experimental study of propene oxidation at low and intermediaite temperatures", Combustion Science and Technology, vol. 52 : 39-58, **1987**.

[4] A. Burcat, K. Scheller, A. Lifshitz, "Shock-tube investigation of comparative ignition delay times for C_1 - C_5 alkanes", Combustion and Flame, vol. 16 : 29-33, **1971**.

[5] H.K. Ciezki, G. Adomeit, "Shock-tube investigation of self-ignition of n-heptane-Air mixtures under engine relevant conditions", Combustion and Flame, vol. 93 : 421-433, **1993**.

[6] M. Yahyaoui, N. Djebaili-Chaumeix, C.E. Paillard, S. Touchard, R. Fournet, P.A. Glaude, F. Battin-Leclerc, "Experimental and modeling study of 1-hexene oxidation behind reflected shock waves", Proceedings of the Combustion Institute, vol.30 (1): 1137-1145, 2005. [7] E.L. Petersen, M.J.A. Rickard, M.W. Crofton, E.D. Abbey, M.J. Traum, D.M. Kalitan, "A facility for gas and condensed-phase measurements behind shock waves", Measurement Science and Technology, vol. 16, n°9, 1716-1729, 2005.

[8] F.L. Dryer, I. Glassman, "High-temperature oxidation of CO and CH₄",
 Proceeding Combustion Institute, vol. 14 : 987-1003, 1973.

[9] D.N. Koert, D.L. Miller, N.P. Cernansky, "Experimental studies of propane oxidation through the negative temperature coefficient region at 10 and 15 Atmospheres", Combustion and Flame, vol. 96 : 34-49, **1994**.

[10] **P. Dagaut, J.C. Boettner, F. Gaillard**, "Kinetic modeling of propane oxidation", Combustion and Flame, vol. 71 : 295-312, **1988**.

[11] P. Dagaut, M. Reuillon, M. Cathonnet, "Experimental study of the oxidation of n-heptane in a jet stirred reactor from low to high temperature and pressure up to 40 Atm", Combustion and Flame, vol. 101 : 132-140, **1995**.

[12] L. Pillier, "Formation de monoxyde d'azote dans des flammes prémélangées $CH_4/C_2H_6/C_3H_8/O_2/N_2$: étude expérimentale par diagnostics laser et modélisation", Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, France, Avril **2003**.

[13] P.A. Berg, D.A. Hill, A.R. Noble, G.P. Smith, J.B. Jeffries, D.R. Crosley, "Absolute CH concentration measurements in low-pressure methane

flames : comparisons with model results", Combustion and Flame, vol. 121 : 223-235, **2000**.

[14] *C. Corre*, "Structure d'une flamme en deux stades de butane. Action d'un additif antidétonnant : la n-méthylaniline", Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, France, Juin **1991**.

[15] P. Beeley, J.F. Griffiths, P. Gray, "Rapid compression studies on spontaneous ignition of isopropyl nitrate. Part I: non explosive decomposition, explosive oxidation and conditions for safe handling", Combustion and Flame, vol. 39: 255-268, **1980**.

[16] M. Ribaucour, R. Minetti, M. Carlier et L.R. Sochet, "Autoinflammation à haute pression. Conception, réalisation et test d'une machine à compression rapide", Journal de Chimie Physique, 2127-2152, 1989.

[17] J.R. Smith, C.K. Westbrook, W.J. Pitz, "An experimental and modeling study of engine knock", Proceeding Combustion Institute, vol. 20: 91-100, **1984**.

[18] W.R. Leppard, "The auto-ignition chemistries of octane-enhancing ethers and cyclic ethers : a motored engine study", SAE 912313, **1991**.

[19] N. Blin-Simiand, R. Rigny, V. Viossat, S. Circan, K. Sahetchian, "Autoignition of hydrocarbon air mixtures in a CFR engine", Combustion Science and Technology, vol. 88 : 329-348, **1993**.

53

[20] **M**. **Ribaucour**, "Auto-inflammation et oxydation de divers hydrocarbures entre 600 et 1000 K à haute pression : étude expérimentale en machine à compression rapide et modélisation", Habilitation à Diriger des Recherches de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, France, décembre **2002**.

[21] **G**. **Vanhove**, "Oxydation, co-oxydation et auto-inflammation à basses temperatures d'alcènes et aromatiques types. Etude expérimentale des interactions au sein d'un carburant-modèle", Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, France, décembre **2004**.

[22] M. Ribaucour, R. Minetti, E. Sazhina, S. Sazhin, "Autoignition of n-pentane in a rapid compression machine : experiment versus modelling",
 Proceedings of the 3rd European Combustion Meeting, Chania, Greece, April 2007.

[23] J.F. Griffiths, K.J. Hughes, M. Schreiber, C. Poppe, "An unified approach to the reduced kinetic modeling of alkane combustion", Combustion and Flame, vol. 99 : 533-540, **1994**.

[24] M. Ribaucour, R. Minetti, L.R. Sochet, "Auto-ignition of n-pentane and 1-pentene: experimental data and kinetic modeling", Proceeding Combustion Institute, vol. 27: 345-351, **1998**.

[25] W.R. Leppard, "The auto-ignition chemistry of n-butane: an experimental study", SAE 872150, **1987**.

[26] W.R. Leppard, "The auto-ignition chemistry of isobutane: an experimental study", SAE 881606, **1988**.

[27] K. Sahetchian, R. Rigny, N. Blin, "Evaluation of hydroperoxide concentrations during the delay of auto-ignition in an experimental four stroke engine: comparison with cool flame studies in a flow system", Combustion Sciences and Technology, vol. 60: 117-124, **1988**.

[28] K. Sahetchian, J.C. Champoussin, M. Brun, N. Levy, N. Blin-Simiand, C. Aligrot, F. Jorand, M. Socoliuc, A. Heiss, N. Guerassi, "Experimental study and modeling of dodecane ignition in a diesel engine", Combustion and Flame, vol. 103 : 207-220, 1995.

[29] N. Blin-Simiand, F. Jorand, K. Sahetchian, M. Brun, L. Kerhoas, C. Malosse, and J. Einhorn, "Hydroperoxides With Zero, One, Two or More Carbonyl Groups Formed During the Oxidation of N-Dodecane", Combustion and Flame, vol. 126 : 1524-1532, 2001.

[30] N. Blin-Simiand, F. Jorand, K. Keller, M. Fiderer, and K. Sahetchian, "Ketohydroperoxides and Ignition Delay in Internal Combustion Engines", Combustion and Flame", vol. 112 : 278-282, **1998**.

[31] J.B. Maynard, C.E. Legate, L.B. Graiff, "Pre-flame reaction products of isooctane formed in a motored engine", Combustion and Flame, vol. 11 : 155-166, 1967. [32] R.M. Green, C.D. Parker, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, "The autoignition of isobutane in a knocking spark ignition engine", SAE 870169, 1987.

[33] S. Addagarla, D.J. Filipe, D.L. Miller, N.P. Cernansky, R.M. Green, "The effects of speed and manifold pressure on auto-ignition in a motored engine", SAE 91056, 1991.

[34] H. Li, S.K. Prabhu, D.L. Miller, N.P. Cernansky, "Auto-ignition chemistry studies on primary reference fuels in a motored engine", SAE 942062, **1994**.

[35] **M. Christensen**, "Homogeneous Charge Compression Ignition (HCCI) engine – Mixture requirements, engine load range and emission characteristics", Thèse, Université de Lund, suède, **2000**.

[36] N. Iida, "alternative fuels and homogeneous charge compression ignition combustion technology", SAE 972071, **1997**.

[37] N. Iida, "A study of auto-ignition and combustion in two-stroke ATAC engine – compression ignition characteristics of low carbon alternative fuels", SAE 99-01-3274, **1999**.

[38] W.R. Leppard, "The chemical origin of fuel octane sensitivity", SAE 902137, **1990**.

[39] **R.B. Krieger, G.L. Borman**, "The computation of apparent heat release for internal combustion engines", ASME, **1967**.

[40] J.R. Smith, R.M. Green, C.K. Westbrook, W.J. Pitz, "An experimental and modeling study of engine knock", Proceeding Combustion Institute, vol. : 20, 91-100, **1984**.

[41] **Y. Ohta, A.K. Hayashi, T. Fujiwara, H. Takahashi,** "n-butane ignition in a wide range of temperature", 11th ICDERS, 1-13, **1987**.

[42] N.P. Cernansky, R.M. Green, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, "The role of low temperature chemistry in the auto-ignition of n-butane", SAE 872108, 1987.

[43] W.J. Pitz, W.R. Leppard, C.K. Westbrook, "Auto-ignition chemistry of n-butane in a motored engine : a comparison of experimental and modeling results", UCRL preprint 98970, **1998**.

[44] S. Addagarla, Y. Hening, R.D. Wilk, D.L. Miller, N.P. Cernansky, "Effect of fuel-air mixture stressing on pre-ignition heat release in a knock research engine", SAE 982082, **1989**.

[45] R.D. Wilk, R.M. Green, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, S. Addagarla,
D.L. Miller, N.P. Cernanky, "Combustion of n-butane in an internal combustion engine : a comparison of experimental and modeling results", SAE 900028, 1990.

[46] K.A. Sahetchian, N. Blin-Simiand, R. Rigny, A. Seydi, M. Murat, "The oxidation of n-butane and n-heptane in a CFR engine. Isomerization reactions and delay of auto-ignition", Combustion and flame, vol. 79 : 242-249, **1990**.

[47] **S. Kojima, T. Igarashi, N. Iida,** "Auto-ignition delay measurement over lean to rich mixtures of n-butane/air under swirl conditions", Combustion and Flame, vol. 92 : 254-265, **1993**.

[48] **R. Takatsuto**, **T. Igarashi**, **N. Iida**, "Auto-ignition and combustion of DME and n-butane/air mixtures in homogeneous charge compression ignition engine", 4th Internat. Symp. COMMODIA, 185-190, **1998**.

[49] M.Y. Au, J.W. Girard, R. Dibble, D. Flowers, S.M. Aceves, J.
Martinez-Frias, R. Smith, C. Siebel, U. Maas, "1.9-Liter four-cylinder HCCI engine operation with exhaust gas recirculation", SAE 2001-01-1984, 2001.

Chapitre III : Conception et réalisation du banc d'essai moteur

I.	Installation et prise en main du moteur entraîné	.60
	I.1. Le moteur et son système d'entraînement	60
	I.2. Contrôle de la température des parois du cylindre	64
	I.3. Préparation de la charge et système d'alimentation	66
	I.4. Détermination expérimentale de la loi de dégagement de chaleur	71
II	Méthodologie d'exploitation	.73
	II.1. Détermination du volume de l'espace mort et de la pression absolue da	ns
	le cylindre	73
	II.2. Production de chaleur	78
	Conclusion	82
	Références bibliographiques	84

Au départ, le laboratoire de Mécanique et d'Energétique de l'Université de Valenciennes (LME) avait mis à notre disposition une cellule pour banc d'essai moteur non équipée ainsi qu'un moteur ancien à taux de compression variable dont toutes les parties devaient être entièrement révisées. Il a fallu tout d'abord équiper entièrement la cellule puis réviser le moteur et enfin l'équiper d'une instrumentation convenable.

I. Installation et prise en main du moteur entraîné

I.1. Le moteur et son système d'entraînement

Le banc d'essai utilise certains éléments d'un ancien banc moteur à taux de compression variable (Tecquipment TD43). Le moteur est dérivé d'un moteur monocylindre vertical Farymann marine A30 quatre temps à aspiration naturelle et modifié pour permettre un taux de compression variable (Figure III.1). Ses principales caractéristiques sont les suivantes :

Diamètre de l'alésage : 95 mm Course du piston : 82 mm Cylindrée : 582 cm³ Longueur de bielle : 156 mm

Rayon de la manivelle : 41 mm



Figure III.1 : Moteur TD43 [2].

Le système qui fait varier le taux de compression, compris entre 5:1 et 18:1 est décrit en annexe I.

Le moteur est accouplé à une dynamo frein (vitesse de rotation maximale : 2500 tr/min ; puissance : 5.6/7.6 kW) et l'ensemble est positionné sur un socle autonome reposant sur quatre pieds anti-vibratoires (Figure III.2). Sa structure est simplifiée au maximum pour pouvoir accueillir les nombreux équipements et annexes moteur. Le mouvement de rotation de l'arbre d'un moteur à courant continu de type à excitation indépendante résulte de l'action du champ magnétique produit par le circuit inducteur sur le circuit de l'induit.



Figure III.2 : Ligne d'admission, ensemble moteur TD43 et dynamo-frein.

La dynamo-frein est alimentée à l'aide d'un variateur à courant continu 4 quadrants (ABB type DCS402-0025). Une dynamo tachymétrique montée en bout d'arbre de la dynamo-frein fournit le signal nécessaire à la régulation de vitesse de rotation. La Figure III.3 présente l'ensemble du dispositif expérimental et les systèmes annexes d'alimentation et de contrôle qui ont été mis en place pour cette étude et qui sont détaillés ci-après.



Figure III.3 : Synoptique du schéma de l'installation expérimentale.

I.2. Contrôle de la température des parois du cylindre

Le contrôle de la température des parois est prévu de façon à restituer, dans le cas du moteur entraîné sans combustion, des conditions aussi proches que possible de celles régnant dans le cylindre lors d'une combustion normale du mélange air/combustible. La température des parois est maintenue constante par une circulation d'eau chaude dans le circuit d'eau du moteur. Ce circuit, Figures III.4 et III.5 comporte:

• une pompe de circulation entraînée par un moteur électrique assurant un débit d'eau entre 0.5 m³/h à 2.5 m³/h nécessaire au réchauffeur,

• un réchauffeur d'eau faible débit (Vulcanic - Type10706-55) de puissance maximale 3 kW utilisable jusqu'à 140 °C,

• un boîtier d'alimentation (Vulcanic - Type32045-55) de puissance maximale
5 kW équipé d'un régulateur de température PID. Il est équipé d'un régulateur principal avec entrée Pt100 et d'un régulateur de sécurité avec entrée thermocouples de type K permettant une garantie de non-dégradation des éléments chauffants par surchauffe,

• un indicateur de débit,

un vase d'expansion et de dégazage permettant de compenser les variations de volume de liquide.



Figure III.4 : Circuit de chauffage d'eau.



Figure III.5 : Schéma du circuit de chauffage d'eau.

I.3. Préparation de la charge et système d'alimentation

a- Circuit d'aspiration

La pression au point mort haut est obtenue par le réglage du taux de compression et la température par le chauffage de l'air du circuit d'aspiration. La Figure III.6 présente les différents éléments qui conditionnent l'air aspiré.



- 2, 2' plénum 6 mélangeur/diffuseur de gaz
- 3 cordons chauffants 7 acquisition des données
- 4 gradateur de puissance 8 moteur TD43

Figure III.6 : Schéma synoptique du circuit d'aspiration d'air.

β- Mesure du débit d'air

Un débitmètre massique mesure le débit d'air (1). Il est placé entre le convergent d'aspiration et un plénum (2) de volume 200 L destiné à amortir les fluctuations périodiques de pression et de débit de l'écoulement qui résultent des ouvertures et fermetures des soupapes (Figure III.7). Les

caractéristiques du débitmètre utilisé (Brooks - Type 5863S), dont le principe est identique à celui du débitmètre utilisé pour le butane et décrit à l'annexe II, sont précisées au Tableau III.1.

Débitmètre BROOKS - 5863S			
Nature du fluide :	air		
Etendue de mesure :	26 m³ _(n) /h		
Plus petit débit mesurable : 0.52 m ³ (n)/h			
Précision :	±0.2% de la pleine échelle		
	±0.7% de la mesure		

Tableau III.1 : Caractéristiques du débitmètre massique utilisé pour la mesure du débit d'air à l'admission.



Figure III.7 : Mesure du débit d'air.

y- Alimentation en carburant gazeux

Le circuit d'alimentation en carburant comporte :

un détendeur, monté sur la bouteille de stockage (Air Liquide BS-GL 20-32.5), permet d'abaisser la pression relative dans la ligne d'alimentation de gaz
à un niveau compris entre 0.1 et 3 bar. Il est équipé de deux manomètres

permettant de surveiller la quantité de gaz contenue dans la bouteille et la pression dans la ligne d'alimentation,

- une vanne d'isolement à l'amont du régulateur de débit,
- un mesureur régulateur de débit massique à effet thermique, présenté à la Figure III.8.



Figure III.8 : Mesureur-régulateur de débit pour l'introduction d'hydrocarbures.

Le mesureur-régulateur de débit (Brooks – Type 58515) permet le réglage du débit massique de butane introduit dans la tubulure d'admission. Un facteur de correction déterminé par un étalonnage préalable est appliqué lors de l'introduction d'iso-butane ou de butane commercial. Les différentes fonctions de l'appareil, en particulier le débit masse de consigne, sont accessibles par calculateur via l'interface RS-232/RS-485. L'information de débit de gaz combinée à la mesure du débit du circuit d'air permet d'accéder à la richesse du mélange aspiré par le moteur.

• deux bouteilles de stockage ALTOP (Air Liquide - Type B20) contenant respectivement une charge de 3.8 m³ de n-butane (99.5%), et 3.8 m³ d'isobutane (99.5%),

• une bouteille de stockage de butane commercial. Ce carburant a été analysé par nos soins. Sa composition est présentée au Tableau III.2.

Hydrocarbures	% massique
n-butane	44.8%
iso-butane	38.6%
but-2-ène	5.1%
but-1-ène	4.5%
iso-butène	3.6%
propane	2.5%
iso-pentane	0.5%
propène	0.3%

Tableau III.2 : Composition du butane commercial.

δ- Alimentation en néon

Le néon, gaz totalement inoxydable et incombustible sert de référence aux analyses quantitatives des gaz. Son circuit d'alimentation comporte :

• une bouteille de stockage ALTOP (Air Liquide, type B50) contenant une charge de 9 m³ de néon (99.9%),

• un détendeur à deux manomètres,

• un mesureur de débit.

La pression du néon en sortie de détendeur conditionne son débit. Cette pression est ajustée manuellement. Le rôle joué par le néon est décrit au chapitre suivant, partie III.2. Son débit est fixé à 4 L/min. Il est du même ordre de grandeur que celui des hydrocarbures.

ε - Chauffage et mesure de la température de l'air à l'entrée du moteur

L'air aspiré est chauffé à l'aide de 4 cylindres chauffants (Vulcanic - type 26176, longueur 0.5 m, diamètre intérieur : 38 mm) disposés en série le long de la conduite d'aspiration (longueur : 2.5 m) entre le plénum et le mélangeur air/gaz, Figure III.9. Ces cylindres chauffants sont constitués d'un fil

résistant pris en sandwich entre deux feuilles de tissu siliconées et armées de fibres de verre. Ils peuvent assurer le maintien en température de pièces cylindriques jusqu'à 180°C en continu et 220°C sur une courte durée. Les cylindres chauffants sont équipés d'une sonde de température. Pour une température de consigne des cylindres chauffants fixée à 80°C, la température de l'air admis est de 60°C. La puissance de chauffe peut être ajustée via l'alimentation électrique à l'aide d'un gradateur de puissance. La température à l'entrée du moteur est mesurée à l'aide d'une sonde à résistance de platine Pt100.



Figure III.9 : Système de chauffage d'air.

ζ - Mélangeur air/gaz

Les mélanges combustible/comburant et air/néon sont préparés avant leur admission dans le moteur par le biais d'un mélangeur (Figure III.10). Le combustible gazeux est introduit par un dispositif torique débouchant dans la conduite d'admission par des perforations multiples de faible diamètre (1 mm environ) de façon à assurer un bon mélange. Un transmetteur de pression piézo-résistif (gamme de pression : 800 à 1200 mbar) et une sonde de
température Pt100 sont respectivement implantés à l'amont et à l'aval du mélangeur combustible/comburant.



Figure III.10 : Photo et schéma du mélangeur air/hydrocarbures.

I.4. Détermination expérimentale de la loi de dégagement de chaleur

Une étude des dégagements de chaleur est indispensable. C'est grâce à elle que le début de la phase de combustion peut être détecté à partir de l'enregistrement de la pression instantanée dans la chambre de combustion. La méthode générale de l'établissement des lois de dégagement de chaleur a été présentée au chapitre précédent. Elle a été utilisée au LME pour l'identification de lois de dégagement de chaleur dans des moteurs diesel et, plus récemment, pour des analyses de la combustion dans des moteurs à allumage commandé convertis au gaz naturel [1].

a- Chaîne d'acquisition de la pression dans la chambre de combustion L'ensemble du dispositif est présenté à la Figure III.11.



Figure III.11 : Chaîne de mesure de la pression cylindre.

Un capteur en quartz piézo-électrique commercialisé par Kistler (type 6055B80) mesure la pression des gaz dans la chambre de combustion. Il est positionné sur la culasse dans l'emplacement initialement destiné à l'injecteur. La plage de mesure s'échelonne de 1 à 250 bar. La sensibilité du capteur est de 13.53 pC/bar et la linéarité du signal fourni est assurée à \pm 0.2%. La charge électrique fournie par le capteur est envoyée à un amplificateur de charge 0.1 V/13.53 pC. Le signal délivré par l'amplificateur est alors transféré vers un système d'acquisition numérique multivoies (HP 3567 A) relié à un ordinateur dont la base de temps interne a été remplacée par le signal fourni par le codeur angulaire (Kistler 2613 B). Le codeur angulaire monté en bout d'arbre à cames fournit les impulsions nécessaires à la centrale d'acquisition. Le pas d'acquisition est de 0.4° vilebrequin.

Le codeur angulaire fournit également une impulsion par tour utilisée pour déclencher l'acquisition.

II. Méthodologie d'exploitation

Les pressions au point mort haut dépendent du développement des réactions exothermiques de basse température. Une interprétation complète des profils de pression ne pourra se faire sans un examen approfondi des aspects quantitatifs thermiques et thermodynamiques du cycle moteur. Une thèse a été préparée en parallèle par R. Ebrahimi au LME de Valenciennes [2]. C'est ce travail qui a permis le développement des codes de calculs optimisés pour le moteur et présentés dans ce chapitre. Plus de détails figurent en annexe III.

II.1. Détermination du volume de l'espace mort et de la pression absolue dans le cylindre

La Figure III.12.a représente l'allure du cycle pression - volume d'un moteur atmosphérique à quatre temps. La Figure III.12.b est un diagramme pression cylindre, avec ou sans combustion, en fonction de l'angle de rotation vilebrequin d'un moteur atmosphérique à quatre temps.



OA	: ouverture de la soupape d'admission			
FA	: fermeture de la soupape d'admission			
OE	: ouverture de la soupape d'échappement			
FE	: fermeture de la soupape d'échappement			
CI	: début de combustion			
CF	: fin de combustion			
PMF	1 : Point Mort Haut			
PMB : Point Mort Bas				

Figure III.12.a : Diagramme pression – volume cylindre pour un moteur atmosphérique à quatre temps.



Figure III.12.b : Diagramme pression cylindre – angle de rotation vilebrequin pour un moteur atmosphérique à quatre temps [2].

La détermination du rapport volumétrique du moteur à partir de la mesure de la position de la culasse par rapport au carter moteur est imprécise. En conséquence, nous nous sommes proposés de définir le volume V_0 de l'espace mort à partir des enregistrements de pression. Comme le capteur piézoélectrique ne permet d'accéder qu'aux variations de la pression, la pression absolue est obtenue pour chaque essai, à partir de l'écart ΔP entre la pression absolue et la pression mesurée par le capteur.

a - Essai sans combustible

Dans le cas d'un essai sans introduction de combustible, nous admettons que l'évolution durant la compression entre la fermeture de la soupape d'admission (FA) et le point mort haut (PMH) peut être modélisée par une loi polytropique :

$$P.V^{k} = C$$

P: pression absolue dans le cylindre, V: volume du gaz dans le cylindre, K: exposant polytropique, C: constante.

La pression absolue P dans le cylindre et le volume V de la chambre de combustion s'expriment respectivement par :

$$P = P_{cap} + \Delta P$$

 P_{cap} : pression mesurée par le capteur piézoélectrique, ΔP : décalage de pression

$$V = V_0 + \Delta V(a)$$

avec :

$$\Delta V(a) = \frac{V_{d}}{2} (\Lambda_m + 1 - \cos(a) - \sqrt{\Lambda_m^2 - \sin^2(a)})$$

où *a* est l'angle de rotation vilebrequin, V_d : volume engendré par le déplacement du piston (cylindrée) et $A_m = L / R$ (R: rayon de manivelle, L: longueur de la bielle).

En reportant les expressions précédentes dans la loi polytropique, on obtient :

$$P_{cap} = \frac{C}{(V_0 + \Delta V(a))^{\kappa}} - \Delta P$$

où V_{0} , ΔP , Ket C sont des quantités inconnues que nous déterminons à partir du relevé expérimental P_{cap} (a) des pressions mesurées par le capteur piézoélectrique. Les coefficients inconnus de la dernière relation obtenue sont déterminés en utilisant la méthode de Levenberg-Marquardt [3, 4] pour minimiser l'écart entre les mesures et le modèle.

 V_0 étant déterminé, on en déduit le rapport volumétrique ρ :

$$\rho = \frac{V_d + V_o}{V_o}$$

β - Essai avec combustible

Le volume V_0 de l'espace mort préalablement déterminé en utilisant la méthode décrite au paragraphe précédent, on admet que la compression entre la fermeture de la soupape d'admission (FA) et le début de la combustion (CI) peut être représentée par une loi polytropique. La relation :

$$P_{cap} = \frac{C}{(V_o + \Delta V(a))^{\kappa}} - \Delta P$$

peut à nouveau être utilisée. Cette fois, V_0 est connu et seuls les paramètres ΔP , K et C doivent être déterminés par la méthode de Levenberg-Marquardt.

Le Graphique III.1 montre un exemple de simulation de la pression mesurée par la loi polytropique expérimentale entre $a = 220^{\circ}$ (FA) et $a = 360^{\circ}$ (PMH) dans le cas d'un essai sans combustible. On constate une bonne concordance entre les mesures et le modèle. A partir des paramètres du modèle (V_0 = $4.55.10^{-5}$ m³), on a obtenu un rapport volumétrique ρ = 13.8.



Angle de rotation vilebrequin (°)

Graphique III.1 : Comparaison pression mesurée – modèle polytropique ($V_0 = 4.55.10^{-5} \text{ m}^3$, K = 1.29, $\Delta p = 2.59 \text{ bar}$, $C = 7.96.10^{-5}$).

II.2. Production de chaleur

Les profils de pression sont traités par un code de calcul monodimensionnel qui permet la détermination des dégagements de chaleur. Le Graphique III.2 met en évidence le déroulement du dégagement de chaleur en deux étapes lors d'essais réalisés avec le butane comme carburant. Le premier pic de la courbe dQ/da correspond aux réactions d'oxydation de basse température du mélange air/butane. Cette phase se traduit par un premier écart entre les courbes d'évolution de la pression et celles relevées en l'absence de combustible. Le second pic, beaucoup plus important, apparaît après un délai et correspond au dégagement de chaleur principal.

78



Graphique III.2 : Pression cylindre et cinétique du dégagement de chaleur associé.

L'évolution de dQ/da présente un bruit assez important mais l'évolution de la quantité de chaleur Q obtenue par intégration de la quantité précédente est beaucoup plus régulière. Les courbes du Graphique III.3 représentent les évolutions des quantités de chaleur Q cumulées à partir de la fermeture de la soupape d'admission sans introduction de butane, pour un mélange air/butane de richesse Φ = 0.32 et pour un mélange air/butane de richesse Φ = 0.5. Dans le premier cas il n'y a pas de réaction. Dans le deuxième cas, seules les réactions d'oxydation de flamme froide se produisent. Dans le troisième cas il y a auto-inflammation et combustion du mélange.



Graphique III.3 : Pression cylindre et dégagement de chaleur cumulé pour trois mélanges air/butane, 600 tr/min, ρ = 14.3.

On constate que l'apparition de la flamme froide et le dégagement de chaleur correspondant représenté par l'écart avec la courbe du fonctionnement sans butane sont indépendants de la richesse du mélange. Les quantités de chaleur cumulées sont négatives pour un cycle complet lors du fonctionnement sans combustion ou avec flamme froide seulement car le refroidissement de la charge par les parois de la chambre de combustion et les pertes de matières par blow-by ne sont pas intégrés au code de calcul. Lorsque la réactivité du mélange devient trop élevée, une combustion anormale s'installe et des gradients de pressions font naître des oscillations de pression analogues au cliquetis des moteurs à allumage commandé. La Figure III.13 montre l'évolution des profils de pression lorsque la réactivité des gaz à l'admission est progressivement augmentée par une augmentation de leur richesse.



Figure III.13 : Pression cylindre du moteur TD43 pour des mélanges air/butane de richesse croissante, 600 tr/min, ρ = 15.2.

Conclusion

Le banc d'essai moteur mis en place et instrumenté nous a permis de repérer les différentes phases de l'oxydation, de l'auto-inflammation et de la combustion dans un moteur monocylindre entraîné pouvant fonctionner en mode HCCI. C'est par l'établissement des lois de dégagement de chaleur qu'il a été possible de distinguer clairement les phases précédant la combustion, à savoir, le développement des réactions de basse température qui aboutit à la flamme froide, la traversée de la zone intermédiaire de coefficient négatif de température pendant laquelle l'activité chimique n'augmente pas malgré l'élévation de la température et, enfin, l'inflammation finale et la combustion mélange en gaz brûlés. Le contrôle externe des conditions du thermodynamiques des gaz à l'admission, du taux de compression et de la vitesse d'entraînement permettent de soumettre le mélange gazeux, soit uniquement à la phase finale d'auto-inflammation et de combustion lorsque le taux de compression est élevé et la vitesse d'entraînement grande, soit uniquement aux phases de pré-inflammation, lorsque le taux de compression n'est pas trop élevé et que la vitesse d'entraînement est faible.

Dans ces circonstances, les gaz d'échappement ne sont pas des gaz brûlés conventionnels faits de dioxyde de carbone et d'eau mais des gaz ayant subi une oxydation partielle de basse température jusqu'à la flamme froide et dont la réactivité a diminué en raison du coefficient négatif de température. Un fonctionnement stable dans les régimes où seule la flamme froide est présente permet la collecte des gaz d'échappement qui contiennent les intermédiaires de réaction. Leur analyse chimique est la première étape qui conduit à l'élaboration de schémas réactionnels et de mécanismes thermocinétiques prédictifs de l'auto-inflammation, particulièrement dans la zone du coefficient négatif de température qui, à cause des interactions thermocinétiques entre les vitesses de réactions et les dégagements de chaleur, échappe encore souvent à une modélisation rigoureuse.

Références bibliographiques

[1] M. Mercier, "Contribution à l'étude du comportement d'un moteur à allumage commandé alimenté au gaz naturel de Groningue", Thèse de l'Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis, France, octobre 2006.

[2] **R. Ebrahimi**, "Etude expérimentale de l'auto-inflammation dans un moteur HCCI", Thèse de l'Université du Valenciennes et du Hainaut Cambrésis, France, novembre **2006**.

[3] K. Levenberg, "A method for the solution of certain problems in least squares", Quart. Appl. Math., vol. 2 : 164-168, **1944**.

[4] D. Marquardt, "An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters J. Appl. Math., vol. 11 : 431-441, **1963**.

Chapitre IV : Les prélèvements et les analyses

I.	Les systèmes de prélèvements	86
	I.1. Le prélèvement des gaz	86
	I.2. Le prélèvement par condensation sur un doigt froid	87
	I.3. Le barbotage dans un solvant	88
	I.4. La dérivation chimique	89
II	. Le dispositif analytique	92
	II.1. Les chromatographes en phase gazeuse	92
II	I. L'analyse des échantillons	95
	III.1. Identification des composés	95
	III.2. Etalonnage des chromatographes	96
	III.3. Fiabilité des mesures quantitatives	97
	Références bibliographiques	99

I. Les systèmes de prélèvements

Le prélèvement des gaz pré-oxydés par la phase de compression s'opère toujours dans la tubulure d'échappement. Les composés radicalaires porteurs des chaînes réactionnelles ne pourront pas être analysés car ils vont disparaître rapidement par recombinaison ou par des réactions hétérogènes lors de la phase de détente. Seuls les produits stables présents dans les gaz à l'échappement ont une durée de vie suffisante pour être analysés. Parmi les produits non radicalaires, certains sont instables et il convient de les stabiliser jusqu'à ce que l'analyse puisse être exécutée. La fragilité de ces intermédiaires est due à une ou plusieurs liaisons faibles, très probablement peroxydiques. Ils présentent un intérêt tout particulier dans la mesure où ils peuvent jouer un rôle de premier plan dans les phénomènes d'autoinflammation en tant qu'agents de ramification dégénérés et, ainsi, contribuer sensiblement à l'emballement du processus d'oxydation. Plusieurs techniques de prélèvements et de conservation des échantillons ont été envisagées puis testées au laboratoire et sur site moteur. Ce sont les prélèvements de gaz, les prélèvements après condensation par le froid, les prélèvements par dissolution dans un solvant et les prélèvements par dérivation chimique.

I.1. Le prélèvement des gaz

Cette technique permet le dosage des intermédiaires de réaction les plus stables. Les outils et la démarche suivis sont présentés à l'annexe IV. Il s'agit d'alcanes, d'alcènes, d'aldéhydes, de cétones et d'éthers. La limite de détection des produits est fonction des outils analytiques utilisés. Dans notre cas, une concentration inférieure à 10 ppm est insuffisante pour permettre l'identification des espèces.

<u>I.2.Le prélèvement par condensation sur un doigt froid</u>

Le fonctionnement en continu du moteur génère une quantité importante de gaz mais les concentrations en intermédiaires de réactions y sont faibles. Les composés d'oxydation intermédiaires sont condensés sur une extrémité refroidie à basse température "un doigt froid" par un liquide réfrigérant. Cette méthode d'échantillonnage a déjà été utilisée par J.B. Maynard et al. [1] puis par N. Blin-Simiand et al. [2]. Elle permet l'accumulation des espèces et la basse température garantit leur conservation jusqu'à analyse.

L'outil utilisé pour notre étude est présenté à la Figure IV.1.



Figure IV.1 : Prélèvement par la technique du doigt froid.

Une pompe à palettes assure une dépression en sortie du circuit. Les gaz sont aspirés de la tubulure d'échappement et acheminés par une conduite en téflon. Ils traversent alors un volume en verre et se condensent sur le doigt froid. Pour des raisons de commodité, c'est un mélange carboglace/acétone (183 K) qui a été utilisé. L'échantillon recueilli sous forme solide ou liquide est récolté et maintenu à basse température jusqu'à l'analyse.

I.3. Le barbotage dans un solvant

Une partie des gaz d'échappement est aspirée et vient barboter dans un solvant qui dissout les intermédiaires de réaction. Le dispositif est présenté à la Figure IV.2.



Figure IV.2 : Prélèvement par barbotage.

Pour augmenter le coefficient de piégeage, il peut être plongé dans la carboglace. Les sites actifs du verre ont été neutralisés afin d'éviter toutes interactions avec les composés piégés [3]. La procédure de neutralisation nécessite la préparation d'une solution de diméthyldichlorosilane à 5% dans

du toluène. Le barboteur est plongé dans cette solution puis il est successivement rincé par du toluène et du méthanol et enfin séché. La capacité du système à piéger des produits est fonction du solvant utilisé. Compte tenu des propriétés polaires des composés attendus, le méthanol, l'hexane et l'acétate d'éthyle ont été testés. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec du méthanol.

I.4. La dérivation chimique

Il est possible de condenser et conserver un échantillon par la dissolution dans un solvant et/ou par condensation à basse température. La chromatographie en phase gazeuse est la méthode de choix pour séparer les espèces avant leur identification en spectrométrie de masse ou leur dosage en ionisation de flamme ou thermoconductivité. Cependant, il arrive que la séparation chromatographique dégrade rapidement les molécules les plus fragiles que l'échantillon est susceptible de contenir. On cherche alors à transformer les espèces labiles en espèces stables le plus rapidement possible après le prélèvement. C'est ainsi qu'une méthode développée par K.S. Docherty et al. [4] a permis la mise en évidence d'hydroperoxydes labiles par le biais de la chromatographie gazeuse. Elle consiste à stabiliser la molécule en substituant son hydrogène actif par un groupement triméthylsylile fourni par la bis-silyltriméthyltrifluoroacétamide (BSTFA).



Le spectre de masse correspondant au produit formé par réaction du BSTFA sur l'hydroperoxide de cumène est présenté à la Figure IV.3.

89



Figure IV.3 : Spectre de masse du produit issu de la dérivation de l'hydoperoxide de cumène par le BSTFA [4].

Sur ce spectre, l'ion moléculaire m/z = 224 u.m.a. est absent. Le pic de plus haute intensité, m/z = 119 u.m.a. correspond au fragment $[C_6H_5CC_2H_6]^{+}$. Un pic de plus faible intensité à m/z = 105 u.m.a. est relatif au fragment $[OO(Si(CH_3)_3)]^{+}$.

K.S. Docherty a conduit cette réaction de substitution sur d'autres hydroperoxides. Les spectres de masse des produits formés ont tous les mêmes caractéristiques. A savoir, un fragment de haute intensité à m/z =119 u.m.a. et un pic de faible intensité à m/z = 105 u.m.a. Le BSTFA n'est pas le seul agent de dérivation existant. Un kit contenant plusieurs réactifs aux propriétés similaires est commercialisé par SupleIco. Il s'agit du :

trimethylsilylimidazole (TMSI),

N, O-bis(trimethylsilyl)acetamide (BSA),

N, O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (BSTFA),

BSTFA à 90% + trimethylchlorosilane (TCMS) à 10%,

hexamethyldisilazane (HMDS) à 90% + TCMS à 10%.

Au laboratoire, l'efficacité de ces agents a été testée sur l'hydroperoxide de tertiobutyle (commercialisé par Sigma-Aldrich).

Compte tenu de sa réactivité plus élevée à l'égard de l'hydroperoxide testé, le BSTFA a été retenu pour les réactions sur site.

Le spectre de masse du produit formé par réaction du BSTFA sur l'hydroperoxide de tertiobutyle est présenté à la Figure IV.4.

Le pic de l'ion moléculaire m/z = 162 u.m.a. du produit $C_3H_9CO_2SiC_3H_9$ issu de la dérivation est présent. Le pic de plus haute intensité à m/z = 57 u.m.a. correspond au fragment $[C_3H_9]^{+}$. Il est caractéristique de la rupture de la liaison C-O déjà mis en évidence par K.S. Docherty.

Lors des prélèvements moteur, le BSTFA a été dilué, soit dans de l'acétate d'éthyle, soit dans du pentane. Ces solvants sont commercialisés par Sigma-Aldrich (99.9%). La solution est introduite dans un barboteur aux parois désactivées.



Figure IV.4 : Spectre de masse du produit issu de la dérivation de l'hydroxyde de tertiobutyle par le BSTFA.

II. Le dispositif analytique

II.1. Les chromatographes en phase gazeuse

Nous disposions de trois chromatographes en phase gazeuse :

• un chromatographe de marque HP, type HP-6980 Series, couplé à un détecteur à ionisation de flamme (FID) et un détecteur à conductivité thermique (TCD) monté en série,

• un chromatographe de marque HP, type G1800A, couplé à un détecteur type spectromètre de masse quadripolaire,

 un chromatographe de marque ThermoFinnigan, type Trace GC, couplé à un détecteur type spectromètre de masse à trappe d'ions. Il a été spécialement acquis pour l'étude. Ces trois outils ont tous du être testés puis adaptés à l'analyse des intermédiaires provenant du moteur. Les détails techniques des systèmes chromatographiques sont repris dans l'annexe V.

Afin de faciliter l'interprétation des chromatographes, des colonnes capillaires de caractéristiques identiques ont été installées sur les trois appareils. Il s'agit soit d'une CP-PorabondQ pour les espèces à moins de cinq atomes de carbone, soit d'une RTX5-ms pour les autres espèces.

Dans le cas du chromatographe dédié à la quantification (GC-FID/TCD), une vanne permet de commuter le transfert de l'échantillon vers un tamis moléculaire de marque Varian (CP Molsieve 5Å, Longueur : 10m, Diamètre externe : 0.35 mm), Figure IV.5. Il permet la séparation des gaz permanents et des gaz rares. Le temps d'élution de ces gaz dans la colonne PQ puis le tamis est inférieur à celui des composés oxydés dans la colonne PQ. Après la détection du néon sur le TCD, la vanne est commutée pour acheminer directement les autres gaz de la colonne PQ aux détecteurs.



Figure IV.5 : Schéma du dispositif d'analyses quantitatives.

Des injections représentatives des échantillons collectés ont été réalisées et ont permis l'optimisation du protocole analytique.

Dans notre étude, la totalité des composés attendus suite aux prélèvements en phase gazeuse avec les isomères du butane comme carburant, sont considérés comme légers. Le volume d'échantillon à injecter est fixé à 1 mL avec un rapport de split de 1/10^{ième}.

La programmation en température retenue pour leurs analyses sur la CP-PorabondQ est :

température initiale : 40°C pendant 20 mn, rampe de 5°C/mn jusque 200°C, palier de 20 mn, débit gaz vecteur : 1 mL/mn.

Cette méthode est appliquée aux trois chromatographes.

Pour les produits issus des prélèvements par condensation, barbotage et dérivation avec le BSTFA. Il faut noter que seul les produits de la dérivation peuvent être considérés comme lourds. Cependant, ces trois techniques de prélèvement s'effectuent lors d'une même campagne. Il s'avère impossible de permuter les colonnes chromatographiques assez rapidement pour l'analyse des produits légers provenant de la condensation et du barbotage. Malgré tout, leurs chromatogrammes restent aisément interprétables.

Le volume d'échantillon en phase liquide à injecter est fixé à 10 μ L avec un rapport de split de 1/10^{ième}.

Pour l'analyse de ces échantillons sur la RTx-5ms, la programmation en température retenue est :

température initiale : 40°C pendant 10 mnn,

rampe de 5°C/mn jusque 200°C, palier de 20 mn,

débit gaz vecteur : 1 mL/mn.

La quantification de ces produits sur le GC/FID n'est pas possible dans nos conditions. Cette méthode ne concerne donc que les GC/MS. Comme ces outils sont sensibles aux quantités de produits injectés, un "délai de solvant"

94

est parfois ajouté à la méthode. Il neutralise le système d'analyse et évite une saturation du signal. Cette opération est nécessaire lorsque les intermédiaires de réactions sont en faible concentration dans le méthanol lors du barbotage ou dilués dans l'air lors du prélèvement en phase gazeuse.

III. L'analyse des échantillons

III.1. Identification des composés

Jusqu'à présent, les identifications faites au laboratoire utilisaient un filtre de masse quadripolaire. Il est intéressant de comparer la technique de la trappe d'ions à cette technique plus ancienne. Conceptuellement le filtre quadripolaire est un quadripôle linéaire tandis que la trappe d'ions est un quadripôle sphérique.

Dans les filtres de masse, on règle les potentiels de telle manière que seulement les ions d'une masse déterminée traversent les barres. Dans les trappes d'ions le principe est différent. Les ions de différentes masses sont présents simultanément dans la trappe, et on cherchera à les expulser en fonction de leur masse pour obtenir le spectre.

Pour chaque substance, le spectre de masse peut constituer une empreinte caractéristique de la molécule. L'aspect de la fragmentation peut être utilisé pour déterminer la structure moléculaire, l'exemple du tétrahydrofuranne est donné en annexe VI.

Par convention, le pic le plus abondant du spectre est appelé pic de base et on lui attribue une intensité arbitraire de 100. Tous les autres pics apparaissent alors comme un pourcentage du pic de base. En respectant cette normalisation, il est possible de comparer les spectres obtenus avec ceux d'une bibliothèque de référence. La recherche est automatisée et fournit un indice de ressemblance sur les deux spectres. Cette méthode facile et automatique est d'une application limitée pour les études d'oxydation à basse température dans la mesure où les produits à identifier ne sont pas nécessairement décrits dans la littérature ou si leur spectre de masse est inconnu. Il faut alors faire une analyse complète du spectre et, par une bonne connaissance des schémas de fragmentation, s'efforcer de trouver la structure de ces composés. Pour les chromatogrammes obtenus sur le *GC/FID-TCD*, l'identification est faite par comparaison des temps de rétention.

III.2.Etalonnage des chromatographes

La quantification des espèces intermédiaires est obtenue par référence à un étalon interne, le néon. Celui-ci est introduit en proportion constante dans le mélange initial et permet de se ramener au nombre total d'atomes de carbone de la charge initiale. Il est ensuite dosé en même temps que les autres constituants des gaz à l'échappement. En ramenant l'aire des pics des espèces carbonées mesurée au détecteur FID à l'aire du pic du néon mesurée au détecteur TCD, on peut obtenir les concentrations absolues des espèces détectées exprimées en pourcentages de carbone initial, à condition de connaître les facteurs de réponse de ces espèces, et de prendre en compte la dérive relative des détecteurs TCD et FID avec le temps [5]. Cette dérive est vérifiée par l'injection d'un mélange $CH_4/Néon$. Séparé par la colonne, le méthane est dirigé par la vanne vers le FID et le néon vers le TCD.

Cette méthode est déjà utilisée sur la machine à compression rapide de Lille. Une base de données sur les facteurs de réponse de nombreuses espèces a pu être établie [6]. Elle a été utilisée pour notre étude. En effet, le rapport

96

des facteurs de réponse des différentes espèces est normalisé sur celui du méthane.

III.3.Fiabilité des mesures quantitatives

L'incertitude liée à l'analyse quantitative des produits en phase gazeuse a deux origines.

D'une part, elle est inhérente au moteur expérimental développé. Le prélèvement s'effectue sur plusieurs cycles moteurs. Il est donc impératif que les débits en gaz ou l'homogénéité de la charge dans la tubulure d'admission ou d'échappement soient constants ; les dégagements de chaleurs reproductibles.

D'autre part, elle découle du stockage et de l'analyse de l'échantillon.

a - Condensation des produits lourds.

Un risque de condensation existe entre le prélèvement et l'analyse pour les produits de masse molaire élevée. Leur quantification peut être sous-évaluée. Dans ce cas, on doit s'attendre à de fortes irreproductibilités.

β - Les facteurs de réponse

Les facteurs de réponse des produits les plus communs ont été mesurés par étalonnage avec utilisation du même standard interne. Pour les produits plus rares, les facteurs de réponse sont estimés à partir de corrélations établies pour les produits de la même famille. La marge d'erreur n'excède pas 5%.

y - Résolutions des pics chromatographiques

Le nombre et la concentration des produits sont très variables. Ils s'étendent sur trois ordres de grandeur. Une estimation précise de tous les intermédiaires nécessiterait un étalonnage dans la gamme représentative de leurs concentrations sur chaque ordre ainsi que des conditions moteurs adaptées à chaque prélèvement. Le temps nécessaire pour de telles vérifications est souvent excessif par rapport aux améliorations que l'on peut en attendre sur la validité et la cohérence des bases de données.

Dans nos conditions expérimentales, le taux de transformation des hydrocarbures initiaux reste faible. La précision de leur quantification s'en trouve donc affectée. Il en va de même pour les composés en très faible concentration.

δ - Suivi du couple CO/CO₂

Il s'agit de produits représentatifs des étapes ultimes de la combustion. Leur concentration n'a pas été suivie. Néanmoins, lorsque le taux de transformation des réactifs initiaux est élevé, elle peut représenter 40% des intermédiaires. Rien n'empêche, à l'avenir, d'équiper le moteur entraîné de cellules de mesure en continu de ces deux gaz.

Références bibliographiques

[1] J.B. Maynard, C.E. Legate, L.B. Graiff, "Pre-flame reaction products of isooctane formed in a motored engine", Combustion and Flame, vol. 11: 155-166, 1967.

[2] N. Blin-Simiand, R. Rigny, V. Viossat, S. Circan, K. Sahetchian, "Auto-ignition of hydrocarbon/air mixtures in a CFR engine: experimental and modeling study", Combustion Sciences and technologies, vol. 88 : 329-348, 1993.

[3] http://www.sfta.org/Consensus/techniques/thc.htm

[4] K.S. Docherty, K. Kumboonlert, I.J. Lee, P.J. Ziemann, "Gas chromatography of trimethylsilyl derivatives of a-methoxyalkyl hydroperoxides formed in alkene- O_3 reactions", Journal of Chromatography A, 1029 : 205-215, **2004**.

[5] **S. Dal Nogare, R.S. Juvet,** Gas-Liquid Chromatography, Theory and Practice, Interscience Publishers, **1962**.

[6] O. Lemaire, "Etude expérimentale et par modélisation de la cinétique d'oxydation et d'auto-inflammation à haute pression d'hydrocarbures alicycliques", Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, novembre 2001.

Chapitre V : Auto-inflammation du butane en mode HCCI

	Introduction	102
I.	Critères de normalisation	102
II.	. Résultats expérimentaux avec le n-butane	104
	II.1. Dégagements de chaleur associés à l'auto-inflammation du n-butane	en
	mode HCCI	104
	II.2. Analyse chimique des intermédiaires d'oxydation du n-butane	110
II	I. Résultats expérimentaux avec l'iso-butane	124
	III.1. Dégagements de chaleurs associés à l'auto-inflammation de l'iso-	
	butane en mode HCCI	124
	III.2. Analyse chimique des produits intermédiaires d'oxydation de l'iso-	
	butane	127
IV	. Résultats expérimentaux avec le butane commercial	142
	IV.1. L'analyse thermique	142
	IV.2. Analyse chimique des intermédiaires d'oxydation du butane	
	commercial	145
	Conclusion	155
	Références bibliographiques	156

Introduction

Ce chapitre présente les résultats obtenus lors des différentes campagnes d'essai de la chaîne de mesure sur le moteur TD43. Chaque campagne de mesure commence par une étude des aspects thermiques de la phénoménologie d'auto-inflammation. Cette étude thermique préliminaire permet de sélectionner les conditions de fonctionnement du moteur entraîné les plus favorables à l'étude des espèces oxydées intermédiaires qui se forment avant l'auto-inflammation finale. Elles doivent favoriser le développement de la chimie de basse et de température intermédiaire tout en excluant la combustion totale de la charge. Elles ne sont pas uniques. La charge, la richesse de cette charge, le taux de compression et la vitesse de rotation du moteur peuvent être modifiés tout en maintenant un régime de fonctionnement propice à la formation et au prélèvement des espèces intermédiaires. On dispose bien là d'un outil d'une grande souplesse.

I. Critères de normalisation

Par commodité, les conditions de fonctionnement optimales ont été recherchées pour un taux de compression fixe et un débit d'air constant, en augmentant progressivement la richesse de la charge jusqu'à ce que la flamme froide et l'inflammation finale soient observables. Ces deux phénomènes sont beaucoup plus faciles à repérer sur un profil de chaleur dégagée par degré de vilebrequin que sur un profil de pression par degré de vilebrequin. Le degré d'angle du vilebrequin, où les vitesses de dégagement de chaleur sont maximales, est utilisé comme repère pour le positionnement de la flamme froide et de l'auto-inflammation durant le cycle. Ces angles correspondent également aux vitesses de réaction maximales. A titre d'exemple, la Figure V.1 présente la vitesse du dégagement de chaleur lors de l'auto-inflammation en deux stades d'un mélange n-butane/air dans le moteur TD43. La détermination de l'instant dans le cycle où débutent les dégagements de chaleur de la flamme froide et de l'auto-inflammation est imprécise, à l'inverse de l'instant où les vitesses de dégagement de chaleur sont maximales.



Angle de rotation vilebrequin (°)



600 tr/min, ρ = 15.2, Φ = 0.3, T_{adm} = 293 K.

La quantification de la chaleur libérée par les différents processus d'oxydation se fait mieux par lecture directe sur le graphique des dégagements de chaleur cumulés, la Figure V.2 en est un exemple.



Figure V.2 : Dégagement de chaleur cumulé d'une auto-inflammation en deux stades lors de la compression d'un mélange n-butane/air dans le moteur TD43, 600 tr/min, ρ = 15.2, Φ = 0.3, T_{adm} = 293 K.

II. Résultats expérimentaux avec le n-butane

II.1. Dégagements de chaleur associés à l'auto-inflammation du nbutane en mode HCCI

Trois taux de compression différents ont été utilisés, ρ = 11.2, 15.2 et 16.8. Pour chaque taux de compression, la richesse de la charge admise dans le moteur a été augmentée progressivement pour trois régimes : 600, 900 et 1200 tr/min. L'évolution des dégagements de chaleur correspondants est examinée successivement pour les trois taux de compression.

$a - \rho = 11.2$

Ce taux de compression est le taux le plus bas pour lequel l'auto-inflammation du n-butane a pu être observée. Les résultats sont regroupés au Tableau V.1.

Vitesse de rotation : 600 tr/min						
Richesse Φ	Flamme froide (°vil.)	Chaleur libérée	Flamme principale (°vil.)	Chaleur libérée	Ecart entre flammes (°vil.)	
0.07	353°	8J				
0.14	353°	11.5J				
0.21	353°	32J				
0.28	353°	50J				
0.34	350°	21J	373°	151J	23°	
0.39	350°	18J	363°	366J	13°	
Vitesse de rotation : 900 tr/min						
0.30	353°	42J				
0.35	353°	45J				
Vitesse de rotation : 1200 tr/min						
0.23	353°	18J				
0.3	353°	15J				

Tableau V.1 : Influence de la richesse et de la vitesse de rotation du moteur TD43 sur les dégagements de chaleur d'un mélange n-butane/air

ρ : 11.2, Τ°_{adm} : 293 K.

Pour une vitesse de rotation fixée à 600 tr/min et une richesse comprise entre Φ = 0.07 et 0.28, seule la flamme froide apparaît. La chaleur qu'elle libère est en relation directe avec la richesse de la charge et s'échelonne de 8 à 50J pour Φ = 0.07 et Φ = 0.28 respectivement.

La richesse du mélange n'a aucune influence sur la vitesse d'apparition du dégagement de chaleur associé à la flamme froide. Elle se produit toujours à l'angle vilebrequin 353°vil. En ce point, la pression cylindre est égale à 20.2

bar. La température calculée à partir de l'équation utilisée par la General Motors [1] est estimée à 701 K.

Pour une richesse supérieure à Φ = 0.34, l'auto-inflammation finale s'amorce et devient régulière pour une richesse supérieure à Φ = 0.39.

L'explosion finale est beaucoup plus sensible à la richesse du mélange initial. Plus le mélange est riche, plus précoce sera l'explosion dans le cycle : 373° vil. pour $\Phi = 0.34$ et 363° vil. pour $\Phi = 0.39$. L'écart entre la flamme froide et l'auto-inflammation finale se réduit en conséquence. Lorsque l'autoinflammation finale se produit, une fraction des gaz brûlés n'est pas rejetée ; elle participe au cycle suivant. Les gaz ainsi recyclés diluent la charge et augmentent la température initiale des gaz, ce qui rend le régime de combustion beaucoup moins stationnaire. L'angle d'apparition de la flamme froide est alors moins régulier et la chaleur qu'elle libère est plus faible, comparée à une richesse inférieure mais sans combustion finale.

Pour des vitesses de rotation de 900 et 1200 tr/min, l'auto-inflammation finale de la charge n'a jamais pu être obtenue de façon régulière pour un débit en n-butane injecté raisonnable. Seule la flamme froide se produit et la vitesse maximale de réaction a lieu au même degré vilebrequin qu'à 600 tr/min, soit 353° vil. La chaleur qu'elle produit est une fonction inverse de la vitesse : 50J à 600 tr/min, 42J à 900 tr/min et 7J à 1200 tr/min pour Φ = 0.25. Plus le moteur tourne vite, moins il laisse à la chimie de basse température le temps de se développer. La contribution du dégagement de chaleur de la flamme froide aux températures atteintes au cours du cycle devient alors si faible que l'explosion finale ne s'amorce pas.

β - ρ =: 15.2

Ce taux de compression est intermédiaire. Les résultats sont regroupés au Tableau V.2.

Vitesse de rotation : 600 tr/min						
Richesse Φ	Flamme froide (°vil.)	Chaleur libérée	Flamme principale (°vil.)	Chaleur libérée	Ecart entre flammes (°vil.)	
0.07	349°	10J				
0.14	349°	12J				
0.20	349°	15J				
0.26	349°	12J	369°	50J	20°	
0.30	350°	22J	365°	249J	15°	
0.35	351°	19J	362°	318J	11°	
0.40	351°	12J	361°	369J	10°	
0.42	351°	35J	360°	372J	9°	
0.53	351°	27J	359°	379J	8°	
0.73	351°		357°	400J	6°	
Vitesse de rotation : 900 tr/min						
0.3	353°	52J				
0.35	353°	32J	365°	336J	12°	
Vitesse de rotation : 1200 tr/min						
0.23	353°	34J				
0.3	353°	37J				

Tableau V.2 : Influence de la richesse et de la vitesse de rotation du moteur TD43 sur les dégagements de chaleur d'un mélange n-butane /air, ρ = 15.2, T°_{adm.} = 293 K.

A 600 tr/min, lorsque la flamme froide se produit seule, la vitesse maximale de réaction intervient à un angle vilebrequin constant et égal à 349°vil. Ce positionnement dans le cycle est indépendant de la richesse, à l'inverse de la chaleur qu'elle dégage, 10J pour $\Phi = 0.07$ et 15J pour $\Phi = 0.2$. A cet instant, la pression cylindre est égale à 28.1 bar, la température estimée à 759 K. Lorsque $\Phi > 0.26$, l'auto-inflammation finale perturbe le déroulement des réactions de basse température. La chaleur libérée par la flamme froide est alors irrégulière, tout comme son positionnement dans le cycle.
A 900 tr/min et pour richesse Φ = 0.39, la chaleur libérée par la flamme froide est la plus élevée que nous ayons observée, elle vaut 52J. La vitesse maximale des réactions de basse température se positionne aussi à 349°vil. A richesse plus élevée, l'inflammation finale s'amorce.

A 1200 tr/min, le temps de résidence de la charge n'est plus suffisant pour que la flamme froide puisse amorcer la combustion finale.

La Figure V.3 présente les différents profils de pression pour des mélanges n-butane/air de richesse croissante dans les derniers angles vilebrequin de la phase de compression. Ils ont été obtenus avec ce taux de compression et témoignent de la sensibilité du mélange à la température.



Angle de rotation vilebrequin (°)

Figure V.3 : Zoom sur le croisement des profils de pression à l'approche du point mort haut pour 4 mélanges n-butane/air, ρ = 15.2, 600 tr/min, T_{adm} = 293 K.

On constate que le croisement des profils se déroule toujours à la même position, 349°vil., quelque soit la richesse de la charge.

$\gamma - \rho = 16.8$

Les résultats sont présentés au Tableau V.3. Ils correspondent au plus haut taux de compression utilisé, ρ = 16.8. Au-delà, du cliquetis apparaît, même à faible richesse.

Vitesse de rotation : 600 tr/min						
Richesse Ø	Flamme froide (°vil.)	Chaleur libérée	Flamme principale (°vil.)	Chaleur libérée	Ecart entre flammes (°vil.)	
0.07	344°	18J				
0.14	344°	6J	367°	50J	23°	
0.20	344°	12J	359°	189J	15°	
0.26	344°	7J	357°	250J	13°	
0.32	344°	9J	355°	270J	11°	
0.37	344°	8J	353°	295J	9°	
0.43	344°	6J	353°	302J	9°	
0.47	344°	Non quanti.	351°	296J	7°	
Vitesse de rotation : 900 tr/min						
0.27	347°	14J	364°	309J	17°	
Vitesse de rotation : 1200 tr/min						
0.29	345°	12J	367°	282J	22°	

Tableau V.3 : Influence de la richesse et de la vitesse de rotation du moteur TD43 sur les dégagements de chaleur d'un mélange n-butane/air, ρ = 16.8, T^o_{adm.} = 293 K.

A 600 tr/min, la flamme froide est suivie de l'explosion finale dès que la richesse excède Φ = 0.07. La vitesse de réaction de flamme froide est maximale à 344°vil., celle de l'auto-inflammation dépend de la richesse ; de 367 à 351°vil. pour Φ = 0.14 et Φ = 0.47. Lors du phénomène de flamme froide, la pression cylindre est égale à 29.1 bar, la température égale à 767 K.

A 900 et 1200 tr/min, la contribution de la flamme froide est atténuée, néanmoins, le taux de compression est suffisamment élevé pour porter à lui seul la charge à la température d'auto-inflammation finale.

L'analyse des résultats des mesures aux trois taux de compression permet de conclure que le moment où la flamme froide apparaît est uniquement fonction du taux de compression ; 353° vil. pour $\rho = 11.2$, 349° vil. pour $\rho = 15.2$ et 344° vil. pour $\rho = 16.8$. En effet, pour un taux de compression fixe, le profil de température est imposé à la charge par la vitesse de rotation. Comme la flamme froide est conditionnée principalement par la température du gaz, son apparition interviendra toujours au même instant dans le cycle. Cependant, la chaleur qu'elle va libérer est très sensible à la richesse ; 11J pour $\Phi = 0.14$ et 50J pour $\Phi = 0.28$ à $\rho = 11.2$ et 600 tr/min. Elle est également sensible au taux de compression ; 1 à 2J pour $\rho = 11.2$, 10J pour $\rho =$ 15.2 et 18J pour $\rho = 16.8$ à 600 tr/min et $\Phi = 0.07$.

La chaleur produite par l'auto-inflammation finale est de 10 à 30 fois supérieure à celle de la flamme froide. Sa dépendance à la richesse du mélange et à la quantité de chaleur produite par la flamme froide a déjà été démontrée. La même conclusion peut être tirée pour le taux de compression. Les observations phénoménologiques de l'auto-inflammation du n-butane sont cohérentes avec les travaux antérieurs.

II.2. Analyse chimique des intermédiaires d'oxydation du n-butane

Avant de procéder aux prélèvements et aux analyses de gaz, les paramètres du moteur ont été optimisés afin d'offrir des conditions de température, de pression et de temps de résidence idéales au développement de la chimie de basse température mais sans l'auto-inflammation finale de la charge. Deux séries de paramètres ont été retenues et sont présentées au Tableau V.4. Ces paramètres ont été choisis à partir des résultats des analyses thermiques. En effet, ils correspondent aux conditions pour lesquelles la chaleur produite par la flamme froide est la plus élevée, 50J et 52J respectivement pour les séries 1 et 2. En toute logique, la quantité d'intermédiaires formés par la flamme froide doit elle aussi être maximale.

	Série 1	Série 2
Vitesse de rotation	600 tr/min	900 tr/min
Taux de compression, p	11.2	15.2
Richesse Φ	0.28	0.3
Température admission, T _{adm}	293 K	293 K

Tableau V.4 : Paramètres expérimentaux du moteur TD43 choisis pour le prélèvement (n-butane).

a - Nature des espèces intermédiaires générées par la flamme froide

Le prélèvement en phase gazeuse

Plusieurs chromatogrammes des gaz prélevés ont été relevés. La faible concentration des intermédiaires minoritaires nécessite l'injection de quantité importante d'échantillon dans le chromatographe. Un délai de solvant, qui correspond ici au temps de rétention de l'air, a été appliqué aux méthodes chromatographiques. Cela entraîne des pertes d'informations sur les composés les plus légers. Le système n'est réellement optimisé que pour l'identification des produits plus lourds. L'identification des produits séparés par la colonne chromatographique a été effectuée par comparaison des spectres de masse expérimentaux avec les spectres publiés ainsi qu'avec des spectres qui avaient été obtenus lors de l'étude du n-butane en machine à compression rapide. Un exemple de chromatogramme est présenté sur la Figure V.4. Vingt produits lourds dont les structures sont indiquées sur le chromatogramme ont été identifiés.



Figure V.4 : Chromatogrammes obtenus en GC/Quad MS lors de l'identification des produits d'oxydation intermédiaires du n-butane. (a) courant ionique pleine échelle, (b) zoom (conditions de la série 1).

La technique du doigt froid

Cette technique a été appliquée pour les conditions de la série 1. L'un des chromatogrammes est présenté à la Figure V.5.



Figure V.5 : Chromatogramme des produits d'oxydation intermédiaire collectés sur le doigt froid avec le n-butane comme carburant.

Le méthanol, l'acide méthanoïque, et le 2-butanol sont des produits supplémentaires à ajouter à la liste des intermédiaires d'oxydation identifiés

directement en phase gazeuse. Le barbotage des gaz dans un solvant de piégeage n'a pas permis la détection de produits supplémentaires.

La dérivation

Les conditions de la série 1 ont été appliquées à la technique de dérivation par le BSTFA. Les résultats sont détaillés Figure V.6 et Tableau V.5.



Figure V.6: Chromatogramme obtenu en GC/Trappe d'ions. Echantillon obtenu par dérivation avec les paramètres de la série 1.

N°	Formule développée	Origine		
1	\sim	pentane, solvant		
2	 — <i>S</i> i—ОН 	BSTFA + H₂O		
3		BSTFA + acide méthanoïque		
4	 Si 	tétraméthylsilyl		
5	 <i>s</i> i0	BSTFA + méthanol		
6		BSTFA + but-2-énol		
7		BSTFA + acide éthanoïque		
8	 	BSTFA + prop-2-énol		
9		BSTFA après dérivation		
10	$F = C = S_{i-1}$ $F = C = C$ $F = N = S_{i-1}$	BSTFA		
11		Massif de trois pics		
		B51FA + composés lourds		
12		Massif de deux pics		
		BSTFA + composés lourds		

Tableau V.5 : Attribution des pics chromatographiques de la Figure V.6.

Les hydrogènes des fonctions alcools et acides carboxyliques sont particulièrement sensibles à la substitution. Le but-2-énol, le 2-propénol et l'acide éthanoïque sont les intermédiaires identifiés par cette méthode. Lors d'une auto-inflammation en deux stades, le premier dégagement de chaleur margue la fin des processus d'oxydation de basse température. Les conditions nouvelles ont pu entraîner la décomposition de certains produits labiles qui s'étaient formés avant la flamme froide. Une seconde campagne de mesures a été menée afin de rechercher les produits d'oxydation labiles formés avant la flamme froide. Le taux de compression a été progressivement diminué. La flamme froide apparaît donc de plus en plus tardivement dans le cycle puis ne se produit plus. En appliquant la technique de dérivation dans ces conditions particulières, on souhaitait stabiliser les produits les plus fragiles et susceptibles de contenir une liaison hydroperoxyle comme, par exemple, des hydroperoxydes ou des cétohydroperoxydes. Malgré plusieurs tentatives, aucun de ces composés n'a pu être décelé. Deux conclusions différentes mais non contradictoires peuvent être tirées de ces essais. Soit la méthode d'identification que nous avons basée sur une seule publication doit être mieux évaluée, soit les composés peroxydiques labiles que nous recherchons sont trop peu concentrés ou inexistants. Il faut noter qu'aucune donnée physico-chimique ou spectroscopique n'a été publiée sur les hypothétiques cétohydroperoxydes dont le rôle sur les délais d'auto-inflammation est pourtant considéré comme capital. Il y a là un domaine de recherche encore largement inexploité et qui mériterait d'être exploré avec les outils mis au point au cours de ce travail.

Les produits identifiés par le prélèvement en phase gazeuse sont présentés au Tableau V.6. Figurent aussi ceux obtenus avec la machine à compression rapide (MCR), dans laquelle 16 produits lourds avaient été identifiés [2] et ceux obtenus par W.R. Leppard [3] sur moteur entraîné CFR, dans lequel 12 produits lourds avaient été identifiés. Les éthers cycliques, les butanones, le butanal et les butènes sont les produits les plus caractéristiques de la chimie de basse température car ils n'ont pas subi de rupture de la chaîne carbonée. Certains éthers cycliques et composés carbonylés du butane n'avaient pas été reconnus lors de l'étude, déjà ancienne, en moteur CFR [3] alors qu'ils avaient été identifiés en machine à compression rapide [2].

Moteur TD43 [notre travail]	MCR [2]	Moteur CFR [3]
		monoxyde de carbone
		dioxyde de carbone
	méthane	méthane
	méthanol	méthanol
		méthanal
		éthane
	éthène	éthène
	éthanol	
		propane
propène (1)	propène	propène
éthanal (2)	éthanal	éthanal
oxirane (3)	oxirane	
butène (4)	butène	butène
but-2-ène (cis) (5)		but-2-ène (cis)
butane (6)	butane	butane
but-2-ène (trans) (7)	2-butène	but-2-ène (trans)
méthyloxirane (8)	méthyloxirane	
2-propénal (9)		2-propénal
propanal (10)		propanal
propanone (11)		
2,3-diméthyloxirane (trans) (12)		diméthyloxirane
2,3-diméthyloxirane (cis) (13)		
	éthenyloxirane	
éthyloxirane (14)	éthyloxirane	éthyloxirane
3-buten-2-one (15)	3-butene-2-one	
2-méthyloxétane (16)	2-méthyloxétane	
butanal (17)	butanal	
2-butanone (18)	2-butanone	
tétrahydrofuranne (19)	tétrahydrofuranne	tétrahydrofuranne
2-buténal (20)	2-buténal	2-buténal
	2-butanol	

Tableau V.6 : Comparaison des espèces d'oxydation intermédiaires du n-butane

générés par compression homogène et prélevés en phase gazeuse.

En revanche, le propénal et le propanal qui n'avaient pas été reconnus en machine à compression rapide ont été découverts dans ce travail.

Les autres techniques de prélèvement ont permis d'identifier l'acide méthanoïque, éthanoïque, le méthanol, le 2-propénol et le 2-buténol. Les acides carboxyliques n'avaient pas été mis en évidence dans l'étude en MCR. Ils ont pu être isolés grâce à la technique du doigt froid et à la technique de dérivation. La présence de composés d'oxydation imbrûlés à caractère acide revêt une importance significative pour la caractérisation de la nature polluante des imbrûlés. En présence de vapeur d'eau ou d'eau condensée, ces corps sont corrosifs. On peut supposer qu'ils auront une action dégradante sur les surfaces métalliques, notamment pendant la période de mise en régime, lorsque la condensation de l'eau de combustion ne peut être évitée.

β - Quantification des intermédiaires d'oxydation

La méthodologie des analyses quantitatives a été présentée au chapitre IV. La quantification des espèces intermédiaires du prélèvement en phase gazeuse a été faite en présence de néon comme standard interne. Les échantillons sont analysés en chromatographie. Le néon est dosé par thermoconductivité (Figure V.7) et les produits oxydables par ionisation de flamme.



Figure V.7 : Chromatogramme obtenu sur GC/TCD lors de la quantification d'un mélange n-butane/ air + néon.

La colonne était identique à celle utilisée pour les analyses d'identification. Les pics des espèces intermédiaires sont reconnus à partir de corrélations entre les temps de rétention observés lors de l'identification et les temps de rétention observés lors du dosage (Figure V.8). La nécessité d'utiliser une vanne pour mesurer l'étalon interne augmente les volumes morts qui diminuent quelque le pouvoir de résolution du dispositif peu chromatographique FID. Néanmoins les pics chromatographiques restent suffisamment distincts pour permettre une estimation des concentrations.



Figure V.8 : Identification des intermédiaires d'oxydation du n-butane sur le détecteur FID (en haut) par comparaison des temps de rétention obtenus avec le détecteur de masse (en bas).

La concentration des intermédiaires de réactions, regroupés sous alcènes, aldéhydes/cétones et éthers est exprimée en pourcentage de carbone initial. Les résultats obtenus pour les deux séries de conditions paramétriques sont présentés sur les Figures V.9, V.10 et V.11.



Figure V.9 : Concentration des alcènes issus de l'oxydation de basse température du n-butane en condition HCCI ; Série 1 en bleu, Série 2 en violet.



Figure V.10 : Concentration des aldéhydes et cétones issus de l'oxydation de basse température du n-butane en condition HCCI ; Série 1 en bleu, Série 2 en violet.



Figure V.11 : Concentration des éthers cycliques issus de l'oxydation de basse température du n-butane en condition HCCI ; Série 1 en bleu, Série 2 en violet.

A partir des données d'analyses brutes ont été calculés par famille les pourcentages de carbone par rapport au carbone initial ainsi que par rapport à la somme des carbones des intermédiaires dosés (Tableau V.7).

	Série 1		Série 2	
Alcènes	8.8%C _i	68%Cint. réac.	13.3%C _i	65%Cint. réac.
Aldéhydes et cétones	3.2%Ci	25%C _{int. réac.}	5.8%C _i	29%C _{int. réac.}
Ethers cycliques	0.8%Ci	7%C _{int. réac} .	1.1%C _i	6%Cint. réac.

Tableau V.7 : Proportion des intermédiaires d'oxydation du butane, %C_i : sur le n-butane initial, %C_{int. réac} : sur les intermédiaires dosés.

De tous les intermédiaires contenant quatre atomes de carbone, les butènes ont la plus haute concentration, quelque soit la vitesse de rotation du moteur. Cette concentration significative des butènes est le témoin d'une oxydation par la chimie de basse température. En effet, les études menées par M. Cathonnet at al. [4] pour des températures proches de 1000 K ne mettent pas de butènes en évidence parmi les intermédiaires stables, à l'inverse des alcanes et des alcènes de plus faible poids moléculaire. En revanche, toutes les études à basse pression référencées précédemment pour lesquelles la concentration en butènes a été mesurée témoignent de leur présence en grande quantité lorsque la chimie de basse et/ou de température intermédiaire gouverne l'oxydation [3, 5].

Les autres espèces intermédiaires contenant quatre atomes de carbone et trouvées en quantité appréciable sont les hétérocycles oxygénés. Plus précisément, il s'agit des oxiranes, du 3-méthyloxétane et du tétrahydrofuranne.

Le bilan carbone de la série 2 peut être comparé à celui obtenu par Leppard [3] dans des conditions d'études assez similaires et pour le même carburant. Dans notre cas, la consommation du n-butane est estimée à 50%. Les intermédiaires réactionnels dosés représenteraient $17,2\%C_{initial}$. Les composés piégés par condensation ou dérivation ainsi que le couple CO_2 n'ont pas pu être pris en compte.

Pour Leppard, la consommation du carburant initial est estimée à 35%. Les intermédiaires réactionnels dosés représenteraient $20,1\%C_{initial}$, le couple CO/CO_2 , 7% $C_{initial}$.

Ces différences peuvent avoir beaucoup d'origines. On sait, par expérience, que les mesures en machine à compression rapide peuvent dépendre du type de machine utilisée en raison des interactions thermocinétiques qui conditionnent l'auto-inflammation de basse température et qui peuvent être influencées par le mouvement des gaz et par le flux de chaleur. Ceci n'enlève

123

rien à la validité des bases de données établies pour un grand nombre de carburants testés sur la même machine. On peut tirer les mêmes conclusions pour les comparaisons entre moteurs. Beaucoup de difficultés actuelles proviennent de l'incapacité à tenir compte simultanément des réactions chimiques élémentaires, des mouvements des fluides et des transferts thermiques. Il y a là un vaste domaine de recherche qui nécessite des compétences pointues à la fois en cinétique chimique, en thermique et en mécanique.

III. Résultats expérimentaux avec l'iso-butane

Les résultats obtenus pour l'iso-butane seront décrits en suivant la procédure utilisée ci-dessus pour le n-butane. Seuls les points qui distinguent l'iso-butane du n-butane seront mis en évidence.

<u>III.1. Dégagements de chaleur associés à l'auto-inflammation de l'iso-</u> <u>butane en mode HCCI</u>

Deux taux de compression différents ont été utilisés, ρ = 15.2 et 16.8. Pour chaque taux de compression, la richesse de la charge admise dans le moteur a progressivement été augmentée pour trois régimes : 600, 900 et 1200 tr/min. L'évolution des dégagements de chaleur correspondants a été examinée.

a - ρ = 15.2

Ce taux de compression est le plus bas pour lequel l'auto-inflammation de l'iso-butane a été observée. Les résultats sont présentés au Tableau V.8.

Vitesse de rotation : 600 tr/min						
Richesse Ø	Flamme froide (°vil.)	Chaleur libérée	Flamme principale (°vil.)	Chaleur libérée	Ecart entre les flammes (°vil.)	
0.07	350°	14J				
0.14	349°	23J				
0.21	349°	24J				
0.28	350°	31J				
0.35	350°	41J				
0.42	350°	51J				
0.46	349°	11J	367°	431J	18°	
0.51	349°	7J	363°	475J	14°	
		Vitesse de ro	otation : 900 tr/mi	n		
0.34	351°	35J				
0.39	351°	40J				
Vitesse de rotation : 1200 tr/min						
0.30	350°	30J				

Tableau V.8 : Influence de la richesse et de la vitesse de rotation du moteur TD43 sur les dégagements de chaleur d'un mélange iso-butane/air, ρ = 15.2, T^o_{adm.} = 293 K.

A 600 tr/min, l'auto-inflammation succède à la flamme froide pour $\Phi > 0.42$. Elle n'a pas pu être stabilisée à 900 et 1200 tr/min. Les premiers dégagements de chaleur se situent à 349°vil. La pression régnant dans le cylindre à cet instant est égale à 29 bar, la température calculée égale à 766 K.

 $\beta - \rho = 16.8$

Les résultats sont présentés au Tableau V.9.

Vitesse de rotation : 600 tr/min					
Richesse P	Flamme froide (°vil.)	Chaleur libérée	Flamme principale (°vil.)	Chaleur libérée	Ecart entre les flammes (°vil.)
0.07	348°	13J			
0.14	348°	23J			
0.21	348°	17J			
0.28	349°	24J			
0.34	349°	9J	371°	166J	22°
0.39	348	7J	361°	337J	13°
0.42	346°	7J	356°	453J	10°
		Vitesse de ro	otation : 900 tr/mi	n	
0.29	348°	22J			
0.33	348°	11J	374°	144J	26°
Vitesse de rotation : 1200 tr/min					
0,26	350°	30J			
0.27	350°	38J			

Tableau V.9 : Influence de la richesse et de la vitesse de rotation du moteur TD43 sur les dégagements de chaleur d'un mélange iso-butane/air, ρ = 16.8, T°_{adm.} = 293 K.

L'augmentation du taux de compression conduit à des températures plus élevées lors du cycle. La flamme froide se positionne plus tôt, à 348°vil. La pression dans la chambre de combustion est alors égale à 31 bar. La température estimée à 780 K. A 900 tr/min la combustion finale a pu être initiée pour Φ = 0.33. Elle n'a pas été observée à 1200 tr/min.

D'une manière générale, le comportement de l'iso-butane est assez similaire à celui du n-butane. On peut constater que la chaleur maximale libérée lorsque seule la flamme froide se produit est de 51J à 600 tr/min, Φ = 0.42, ρ = 15.2. Il s'agit d'une quantité aussi élevée que le maximum de dégagement de chaleur de flamme froide de 52J observé pour le n-butane à 900 tr/min, Φ = 0.3, ρ = 15.2.

III.2. Analyse chimique des produits intermédiaires d'oxydation de <u>l'iso-butane</u>

Les deux séries de paramètres du moteur retenues pour le prélèvement sont présentées au Tableau V.10.

	Série 1	Série 2
Vitesse de rotation	600 tr/min	600 tr/min
Taux de compression, p	15.2	16.8
Richesse Φ	0.4	0.3
Température admission, T _{adm}	293 K	293 K

Tableau V.10 : Paramètres expérimentaux du moteur TD43 choisis pour l'identification des intermédiaires (iso-butane).

a - Nature des espèces intermédiaires générées par la flamme froide

<u>Le prélèvement en phase gaz</u>

Ici aussi, le système chromatographique a été optimisé pour l'identification des produits lourds. Les résultats issus des prélèvements en phase gazeuse sont présentés à la Figure V.12.



Figure V.12 : Chromatogrammes obtenus en GC/Quad MS lors de l'identification des produits d'oxydation intermédiaires de l'iso-butane. (a) : courant ionique pleine échelle, (b) : zoom.

<u>La dérivation</u>

La technique de dérivation a permis d'identifier l'acide méthanoïque, éthanoïque, et le méthanol.

Une attention toute particulière avait été portée sur le tbutylhydroproxyde. Il est l'un des rares hydroperoxydes stables dans nos conditions de travail et le seul commercialisé. Toujours rencontrés dans les schémas d'oxydation, les composés de ce type sont cependant rarement détectés. L'étude préalablement menée au laboratoire sur la technique de dérivation avait permis son identification sur le *GC*/Quad MS et ainsi la détermination de son temps de rétention. Cependant, les prélèvements sur site, réalisés avant et après flamme froide, n'ont pas permis de confirmer sa présence.

Dans le Tableau V.11 nos résultats sont comparés à ceux obtenus dans l'étude en moteur CFR [6] par l'Université de Drexel.

Moteur TD43 [notre travail]	Moteur CFR [6]
	dioxyde de carbone
	méthane
	monoxyde de carbone
	éthane
	éthène
	méthanal
propène (1)	propène
	propane
	méthanol
éthanal (2)	éthanal
iso-butane (3)	iso-butane
iso-butène (4)	iso-butène
méthyloxirane (5)	
propénal (6)	propénal
propanal (7)	propanal
propanone (8)	propanone
2,2-diméthyloxirane (9)	
2-méthyl-2propénal (10)	2-méthyl-2-propènal
2-méthylpropanal (11)	2-méthylpropanal
2-méthoxypropène (12)	
3-méthyloxétane (13)	3-méthyloxétane

Tableau V.11 : Comparaison des espèces d'oxydation intermédiaires de l'iso-butane générés par compression homogène et prélevés en phase gazeuse.

β - Quantification des intermédiaires d'oxydation

La Figure V.13 est un exemple des résultats obtenus.



Figure V.13 : Identification des intermédiaires d'oxydation de l'iso-butane sur le détecteur FID (en haut) par comparaison des temps de rétention obtenus avec le détecteur de masse (en bas).

La concentration des intermédiaires de réactions, regroupés sous alcènes, aldéhydes/cétones et éthers cycliques est exprimée en pourcentage de carbone initial.



Figure V.14 : Concentration des alcènes issus de l'oxydation de basse température

de l'iso-butane en condition HCCI.



Figure V.15 : Concentration des aldéhydes et cétones issus de l'oxydation de basse température de l'iso-butane en condition HCCI.



Figure V.16 : Concentration des éthers cycliques issus de l'oxydation de basse température de l'iso-butane en condition HCCI.

A partir des données d'analyses brutes ont été calculés par famille les pourcentages de carbone par rapport au carbone initial ainsi que par rapport à la somme des carbones des intermédiaires dosés (Tableau V.12).

	Série 1		Série 2	
Alcènes	13.8%C _i	71%Cint. réac.	16.3%C _i	70%Cint. réac.
Aldéhydes et cétones	4.2%C _i	25%Cint. réac.	6.8%C _i	26%Cint. réac.
Ethers cycliques	0.8%C _i	4%C _{int. réac.}	1.05%C _i	4%C _{int. réac.}

Tableau V.12 : Proportion des intermédiaires d'oxydation de l'iso-butane ; $%C_i$: surl'iso-butane initial, $%C_{int. réac}$: sur les intermédiaires dosés.

La proportion relative des différents groupes est à peu près similaire pour les deux séries, et même assez proche de celle du n-butane. Cependant, dans le cas particulier des aldéhydes et des cétones, la propanone est le produit majoritaire. A l'inverse des aldéhydes dans le cas du n-butane.

y - Comparaison entre le n-butane et l'iso-butane

Réactivité du butane

Notre analyse portera uniquement sur les produits qui n'ont pas subi de rupture carbone-carbone, c'est-à-dire sur les produits en C_4 . La théorie actuelle de l'oxydation des hydrocarbures à basse température [7] prévoit la formation de produits oxygénés de formule C_4H_8O ainsi que d'alcènes de formule C_4H_8 selon le schéma simplifié présenté à la Figure V.17.



Figure V.17 : Schéma simplifié des processus d'oxydation de basse température.

La première étape est la formation du radical R° par abstraction d'un hydrogène. Une fois formé, si la température n'est pas trop élevée, voie (a), il additionne l'oxygène moléculaire et s'isomérise par transfert interne d'hydrogène pour former le radical °QO₂H. Puis, soit rupture de la liaison O- O pour former les hétérocycles oxygénés QO, soit rupture de la liaison C-O pour générer les alcènes Q.

L'addition de l'oxygène moléculaire sur le radical R° peut être suivie de l'élimination de HO₂ pour former directement un alcène conjugué, voie (b).

Il faut remarquer que, parmi les hétérocycles oxygénés, les oxiranes, peuvent apparaître également comme produits stables de deuxième génération à partir d'une addition des radicaux HO₂ sur les alcènes. Sur les Figures V.18 et V.19, ces mécanismes globaux d'oxydation ont été appliqués au n-butane et à l'iso-butane.



Figure V.18: Schéma d'oxydation du n-butane. Pour les produits formés via (a), les indices i = 1,2 des R_iO₂° réfèrent aux numéros des carbones portant la fonction peroxyle et le transfert d'hydrogène est précisé. En gris, les mécanismes et produits de seconde génération.



Figure V.19 : Schéma d'oxydation de l'iso-butane. Pour les produits formés via (a), les indices i = 1,2 des R_iO₂° réfèrent aux numéros des carbones portant la fonction peroxyle et le transfert d'hydrogène est précisé. En gris, les mécanismes et produits de seconde génération. 137

Les produits prédits par le schéma général d'oxydation ont tous été retrouvés et dosés pour les deux hydrocarbures. Leur formation implique soit la libération d'un radical OH, soit la libération d'un radical HO₂. Le Tableau V.13 rend compte de la réactivité élevée du radical OH en comparaison à HO₂ vis-à-vis de l'abstraction d'hydrogène.

	$RH + OH \rightarrow R^{\circ} + H_2O$		$RH + HO_2 \rightarrow R^\circ + H_2O_2$	
Туре	A par H	Ea	A par H	Ea
d'hydrogène	/ cm ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹	/ Kcal.mol ⁻¹	/ cm ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹	/ Kcal.mol ⁻¹
H primaire	6.15.10 ¹¹	1.65	2.8.10 ¹²	20.4
H secondaire	1.4.10 ¹²	0.86	2.8.10 ¹²	17.7
H tertiaire	1.25.10 ¹²	-0.19	2.8.10 ¹²	16.0

Tableau V.13 : Paramètres cinétiques des réactions d'arrachement d'hydrogène sur les alcanes par les radicaux OH et HO_2 [8, 9].

A titre d'exemple, la vitesse de la réaction d'abstraction d'un hydrogène primaire à 700 K est 10^5 fois plus élevée pour un radical OH que pour un radical HO₂. On comprend aisément que, dans le pool des petits radicaux porteurs des chaînes d'oxydation, le remplacement de radicaux OH par des radicaux HO₂ s'accompagne d'une diminution de la réactivité. C'est bien là qu'il faut chercher l'origine de l'extinction de la flamme froide et du coefficient négatif de température.

Pour le n-butane, 8 voies d'oxydation libèrent le radical OH. Elles sont à l'origine des hétérocycles oxygénés, du butanal et de la butanone. 5 voies libèrent le radical HO₂, elles produisent les alcènes. A l'inverse, pour l'isobutane, 3 voies génèrent le radical OH contre 4 pour le radical HO₂. Les Tableau V.14 et Tableau V.15 regroupent les produits dosés dont la formation a entraîné la libération d'un radical OH ou HO₂.

	2,3-diméthyloxirane 3-méthyloxétane		butanal
n-butane	R₂O₂° 1,4s	R ₁ O ₂ ° 1,5 <i>s</i> R ₂ O ₂ ° 1,5p	R₁O₂° 1,3p
<u>0</u>	tétrahydrofuranne	méthyloxirane	butanone
n-butan	R₁O₂° 1,6p	R ₁ O ₂ ° 1,4s R ₂ O ₂ ° 1,4s	R ₂ O ₂ ° 1,3s
ల	2,2-diméthyloxirane	2-méthyloxétane	
iso-butan	R ₂ O ₂ ° 1,4p R ₁ O ₂ ° 1,4s	R₁O₂° 1,5p	

Tableau V.14 : Produits oxygénés prédits par le schéma général et dont la formation implique la libération d'un radical OH. Le radical R_iO₂° et le transfert interne d'hydrogène formant le radical °QO₂H dont ils sont issus est précisé.

	butène	but-2-éne	iso-butène
n-butane	Q1a, Q2a Q1b	Q _{2a} Q _{2b}	
iso-butane			Q1a, Q2a Q1b, Q2b

Tableau V.15 : Alcènes prédits par le schéma général et dont la formation implique la libération d'un radical HO₂.

Les voies de production du radical OH sont les plus nombreuses pour le nbutane. Le rapport de la proportion des alcènes en C4 formés sur celui des hétérocycles oxygénés, aldéhydes et cétones en C4, a été calculé. Plus ce rapport sera faible, plus la production de OH sera importante, induisant une augmentation de la réactivité du milieu, Tableau V.16.

	n-butane	iso-butane
Série 1	6.6	11
Série 2	7.3	10.3

Tableau V.16 : Rapport des proportions alcènes/(aldéhydes + cétones + hétérocycles) pour les deux séries d'essai et hydrocarbures utilisés.

Ici encore, le rapport est à l'avantage du n-butane. La tendance à l'autoinflammation de cet hydrocarbure dans des conditions moins favorables que son isomère peut sans doute être liée, au moins partiellement, à sa capacité de production de radicaux OH.

Formation de la propanone à partir de l'iso-butane

Peu de travaux ont été publiés sur l'analyse des voies d'oxydation de l'isobutane à basse température en conditions proches des moteurs. La plupart des publications concernent des réactions d'oxydation catalytiques ou des réactions à basse pression.

La théorie de l'auto-inflammation des hydrocarbures légers à basse température prévoit que dans les réactions primaires, la structure carbonée n'est pas modifiée, à l'exception de la rupture carbone-carbone lorsque la fonction OOH se trouve en position bêta par rapport au carbone radicalaire. Manifestement, ce n'est pas le cas de l'iso-butane qui donne principalement de la propanone par perte d'un atome de carbone et dont la formation ne peut provenir de la rupture en β .

Cependant, la molécule d'iso-butane possède un hydrogène tertiaire sur lequel pourrait s'effectuer d'avantage l'oxydation et conduire à la propanone. Plusieurs mécanismes de formation ont été proposés. Suivant J.H. Knox [10], la propanone se forme à partir de l'iso-butène selon la séquence :

$$C_{4}H_{10} + X^{\circ} \rightarrow t - C_{4}H_{9}^{\circ} + HX$$

$$C_{4}H_{9}^{\circ} + O_{2} \rightarrow C_{4}H_{8} + HO_{2}$$

$$C_{4}H_{8} + HO_{2} \rightarrow CH_{3}COCH_{3} + CH_{2}OH^{\circ}$$

$$C_{4}H_{8} + HO_{2} \rightarrow CH_{3}C^{\circ}OHCH_{3} + CH_{2}O$$

$$CH_{3}C^{\circ}OHCH_{3} + O_{2} \rightarrow CH_{3}COCH_{3} + HO_{2}$$

Ces transformations impliquent de forts changements de structure.

R.W. Walker émet une autre hypothèse [11]. La formation de propanone proviendrait de la décomposition de l'hydroperoxyde de tert-butyl suivant :

$$i-C_{4}H_{10} \rightarrow t-C_{4}H_{9}^{\circ} \text{ et } i-C_{4}H_{9}^{\circ}$$

$$t-C_{4}H_{9}^{\circ}+O_{2} \rightarrow t-C_{4}H_{9}O_{2}^{\circ}$$

$$t-C_{4}H_{9}O_{2}^{\circ}+i-C_{4}H_{10} \rightarrow t-C_{4}H_{9}O_{2}H+t-C_{4}H_{9}^{\circ}$$

$$t-C_{4}H_{9}O_{2}H \rightarrow t-C_{4}H_{9}O^{\circ}+OH^{\circ}$$

$$t-C_{4}H_{9}O^{\circ} \rightarrow CH_{3}COCH_{3}+CH_{3}^{\circ}$$

Cette séquence comporte une réaction de ramification dégénérée qui augmente la concentration en porteurs de chaîne OH et favorise l'autoinflammation finale. La même séquence est reprise dans le mécanisme détaillé d'oxydation de l'iso-butane proposé par F. Baronnet [12].

Dans le mécanisme proposé par C.K. Westbrook en 1990 [13] on retrouve les mêmes séquences mais des sources beaucoup plus nombreuses du radical t- $C_4H_9O^\circ$, notamment par des réactions de dismutation croisées des radicaux RO_2 :

 $t - C_4H_9O_2^\circ + R^\circ \rightarrow t - C_4H_9O^\circ + RO^\circ$ $t - C_4H_9O_2^\circ + RO_2^\circ \rightarrow t - C_4H_9O^\circ + RO^\circ + O_2$

La propanone se formerait aussi par des réactions de double peroxydation suivies de réactions de ramification dégénérée :

$$^{\circ}C_{4}H_{8}O_{2}H + O_{2} \rightarrow ^{\circ}O_{2}C_{4}H_{8}O_{2}H$$

 $^{\circ}O_{2}C_{4}H_{8}O_{2}H \rightarrow HCO^{\circ} + CH_{3}COCH_{3} + 2OH^{\circ}$

ainsi que par des réactions secondaires de décomposition des radicaux propyloxy :

$$C_3H_7O^\circ \rightarrow CH_3COCH_3 + H^\circ$$

 $C_3H_7O^\circ + O_2 \rightarrow CH_3COCH_3 + HO_2$

Ces schémas restent largement hypothétiques.

IV. Résultats expérimentaux avec le butane commercial

Ce carburant est principalement constitué d'un mélange équimolaire nbutane/iso-butane. Sa composition a été détaillée au chapitre III, Tableau III.2.

IV.1.L'analyse thermique

Deux taux de compression différents ont été utilisés : ρ = 15.2 et 16.8. Pour chaque taux de compression, la richesse de la charge admise dans le moteur a progressivement été augmentée pour trois régimes : 600, 900 et 1200 tr/min. L'évolution des dégagements de chaleur correspondants est examinée.

a -p : 15.2

Il correspond également à un taux de compression limite en dessous duquel l'auto-inflammation du carburant n'a pu être obtenue. Les résultats sont présentés au Tableau V.17.

Vitesse de rotation : 600 tr/min								
Richesse Φ	Flamme froide (°vil.)	Chaleur libérée	Flamme principale (°vil.)	Chaleur libérée	Ecart entre les flammes (°vil.)			
0.07	352°							
0.14	352°	12J						
0.21	352°	13J						
0.28	352°	32J						
0.33	352°	40J						
0.40	352°	30J	367°	379J	15°			
0.46	352°	35J	363°	387J	11°			
Vitesse de rotation : 900 tr/min								
0.34	352°	42J						
0.39	352°	45J						
Vitesse de rotation : 1200 tr/min								
0.30	352°	30J						
0.35	352°	42J						

Tableau V.17 : Influence de la richesse et de la vitesse de rotation du moteur TD43 sur les dégagements de chaleur d'un mélange butane commercial /air, ρ = 15.2, T°_{adm.} = 293 K.

A 600 tr/min, l'auto-inflammation succède à la flamme froide pour Φ = 0.4. Elle n'a pas pu être stabilisée à 900 et 1200 tr/min. Les premiers dégagements de chaleur se situent à 352°vil. La pression cylindre à cet angle vilebrequin est égale à 31 bar. La température calculée égale à 781 K.

 $\beta-\rho=16.8$

Les résultats sont présentés au Tableau V.18.
Vitesse de rotation : 600 tr/min					
Richesse Φ	Flamme froide (°vil.)	Chaleur libérée	Flamme principale (°vil.)	Chaleur libérée	Ecart entre les flammes (°vil.)
0.07	344°	4J			
0.14	344°	12J			
0.21	344°	22J			
0.26	348°	9J	366°	198J	18°
0.33	348°	7J	362°	258J	14°
0.40	348°	5J	359°	306J	11°
0.46	348°	8J	357°	327J	9°
0.48	347°	6J	354°	320J	7°
Vitesse de rotation : 900 tr/min					
0.3	344°	25J			
0.37	347°	8J	370°	304J	23°
Vitesse de rotation : 1200 tr/min					
0.35	348°	20J			

Tableau V.18 : Influence de la richesse et de la vitesse de rotation du moteur TD43 sur les dégagements de chaleur d'un mélange butane commercial/air, ρ = 16.8,

T°_{adm.} = 293 K.

Comme le taux de compression est plus élevé, la flamme froide apparaît plus tôt dans le cycle, 344°vil. La pression régnant dans la chambre de combustion est alors égale à 29 bar. La température égale à 765 K. Comme pour l'isobutane, la combustion finale n'a pu avoir lieu qu'à 900 tr/min.

Ici aussi la flamme froide est uniquement fonction du taux de compression, 350°vil. pour ρ = 15.2, 344°vil. pour ρ = 16.8. L'explosion finale de la charge est fonction du taux de compression, de la richesse de la charge et de la chaleur libérée par la flamme froide.

Le Tableau V.19 permet de comparer le positionnement de la flamme froide pour les différents carburants et taux de compression testés.

	ρ = 11.2	ρ = 15.2	ρ = 16.8
n-butane	353°vil.	349°vil.	344°vil.
iso-butane		350°vil.	348°vil.
butane commercial		352°vil.	344°vil.

Tableau V.19 : Positionnement de la flamme froide pour les différents carburants et taux de compression utilisés.

Le positionnement de la flamme froide est le plus tardif pour le butane commercial lorsque ρ = 15.2. Cependant, lorsque le taux de compression augmente à ρ = 16.8, la flamme froide intervient au même instant que le plus réactif des gaz qui le compose.

IV.2. Analyse chimique des intermédiaires d'oxydation du butane commercial

L'analyse chimique a été conduite pour un seul taux de compression, Tableau V.20.

	Série 1
Vitesse de rotation	600 tr/min
Taux de compression, p	15.2
Richesse Φ	0.3
Température admission T _{adm}	293 K

Tableau V.20 : Paramètres expérimentaux du moteur TD43 pour le prélèvement avec le butane commercial.

a - Nature des espèces intermédiaires générées par la flamme froide

Le prélèvement en phase gaz

Les chromatogrammes obtenus par le prélèvement en phase gazeuse sont présentés à la Figure V.20.



Figure V.20 : Chromatogrammes obtenus en GC/Quad MS lors de l'identification des produits d'oxydation intermédiaires du butane commercial. (a) : courant ionique pleine échelle, (b) : zoom.

propène (1)	propanal (13)	2-méthyloxétane (24)
propane (2)	propanone (14)	butanal (25)
acétaldéhyde (3)	isopentène (15)	2-butanone (26)
oxirane (4)	isopentane (16)	tétrahydrofuranne (27)
iso-butane (5)	2,2-diméthyloxiranne (17)	3-méthyloxétane (28)
but-2-ène/iso-butène (6+7)	2,3-diméthyloxirane (18, trans)	
butyne (8)	2-méthyl-2-propènal (19)	
butane (9)	2-méthylpropanal (20)	
butène (10)	2,3-diméthyloxirane (21,cis)	
méthyloxirane (11)	éthyloxirane (22)	
2-propénal (12)	3-butèn-2-one (23)	

Tableau V.21 : Espèces d'oxydation intermédiaires du butane commercial prélevé en phase gaz.

La dérivation

La technique a permis d'identifier les acides méthanoïque, éthanoïque et le méthanol. Aucune fonction hydroperoxyle n'a été détectée. Les autres techniques n'ont pas permis l'identification de composés supplémentaires.

Les intermédiaires de réaction produits lors de la compression en mode HCCI du butane commercial sont les mêmes que ceux produits par les hydrocarbures purs. Aucun produit issu d'une réaction croisée n'a pu être détecté.

β - Quantification des intermédiaires d'oxydation

La Figure V.21 est un exemple des résultats obtenus.



Figure V.21 : Identification des intermédiaires d'oxydation du butane commercial sur le détecteur FID par comparaison des temps de rétention avec les temps de rétention en détecteur de masse.

La concentration des intermédiaires de réactions, regroupés sous alcènes, aldéhydes/cétones et éthers cycliques est exprimée en pourcentage de carbone initial.



Figure V.22 : Concentration des alcènes issus de l'oxydation de basse température du butane commercial en condition HCCI, série 1.



Figure V.23 : Concentration des aldéhydes et cétones issus de l'oxydation de basse température du butane commercial en condition HCCI, série 1.



Figure V.24 : Concentration des alcènes issus de l'oxydation de basse température du butane commercial en condition HCCI, série 1.

A partir des données d'analyses brutes ont été calculés par famille les pourcentages de carbone par rapport au carbone initial ainsi que par rapport à la somme des carbones des intermédiaires dosés (Tableau V.22).

	Série 1		
Alcènes	12.9%C _i	77%Cint. réac.	
Aldéhydes et cétones	2.51%C _i	16%Cint. réac.	
Ethers cycliques	0.22%C _i	7%Cint. réac.	

Tableau V.22 : Proportion des intermédiaires d'oxydation de l'iso-butane ; C_i : sur le butane commercial initial, $C_{int. réac}$: sur les intermédiaires dosés.

Des butènes sont présents dans le butane commercial dans des proportions proches de celles trouvées pour les produits intermédiaires du n-butane et de l'iso-butane. Les valeurs mesurées à l'échappement ne sont donc pas représentatives des réactions d'oxydation de basse température. Cependant, la concentration des produits oxygénés est la plus faible des trois carburant testés

L'énergie libérée par la flamme froide dans ces conditions est de l'ordre de 40J, ce qui est assez proche de celle du butane et de l'iso-butane.

y - Comparaison ente le n-butane, l'iso-butane et le mélange commercial.

La Figure V.25 synthétise les résultats issus des études phénoménologiques. Seuls les résultats issus des essais réalisés à 600 tr/min y figurent.



Figure V.25 : Influence de la richesse et du taux de compression sur l'apparition de la flamme froide et l'explosion finale pour les trois carburants testés à 600 tr/min.

Tant pour le n-butane que l'iso-butane si une flamme froide apparaît, c'est toujours à la même richesse de Φ = 0.07, quelque soit le taux de compression. Cependant, l'iso-butane ne s'enflamme pas à ρ = 11.2, ce qui est en accord avec sa plus faible réactivité mesurée par les essais de cliquetis, Tableau V.23.

	RON ¹	MON ¹	CCR ²
n-butane 95		89.1	5.3
iso-butane	101.5	97.6	6.45

Tableau V.23 : Comportement au cliquetis des butanes, RON = Research Octane Number, MON = Motor Octane Number [14], CCR = Critical Compression Ratio [15].

En revanche, dans le butane commercial, c'est-à-dire en mélange avec le nbutane, la flamme froide apparaît à Φ = 0.07 comme pour le n-butane pur. *C*'est donc le n-butane qui est responsable de la chimie de basse température développée par le mélange commercial. Cette chimie de basse température est dominée par les radicaux peroxyles RO₂ et est très sensible à la structure spatiale de l'hydrocarbure. *C*'est la structure carbonée linéaire du n-butane qui favorise sa chimie de basse température.

L'inflammation finale exige une richesse plus élevée. Celle-ci est une richesse limite moyenne intermédiaire entre les limites observées pour les deux isomères du butane. La chimie qui conduit à l'inflammation finale est alors la chimie de température intermédiaire, moins dépendante de la structure de l'hydrocarbure car dominée par les radicaux HO₂.

Cette réactivité élevée du n-butane dans le mélange est confirmée par l'analyse des produits formés pendant la flamme froide. Ceux-ci sont, soit des composés C_4H_8O typiques de la chimie de basse température portée par les radicaux RO₂, soit des composés C_4H_8 typiques de la chimie de température intermédiaire portée par les radicaux HO₂. Leurs proportions sont détaillées au Tableau V.24.

	n-bu	tane	iso-b	utane	commercial
	Série 1	Série2	Série 1	Série2	Série 1
ρ/(tr/min)	11.2/600	15.2/900	15.2/600	16.8/600	15.2/600
	C ₄ ł	18, butènes	L		1
but-1-ène	0.509	1.070			
but-2-ène (trans)	1.766	3.235			3.021
but-2-ène (cis) + isobutène	4.073	6.608	9.797	12.647	8.266
	C_4H_8O et	C₄H6O, carbo	nylés		
butèn-2-one	0.094	0.230			0.009
butanal	0.155	0.234			0.008
butan-2-one	0.106	0.158			0.026
2-butènal	0.093	0.234			0.050
2-méthyl-2-propènal			0.458	0.645	0.061
2-méthyl propanal			0.261	0.352	0.014
	C_4H_8O , éthers cycliques				
2,3-diméthyloxirane (c+t)	0.218	0.304			0.026
éthyloxirane	0.126	0.160			0.015
2-méthyloxétane	0.306	0.451			0.031
tétrahydrofuranne	0.066	0.123			0.002
3-méthyloxétane			0.287	0.451	0.011
2,2 diméthyloxirane			0.350	0.405	<0.008

Tableau V.24 : Résultats comparatifs des analyses de produits en %Ci. En bleu, les produits du n-butane, en rose, de l'iso-butane.

Ainsi, 13 et 11.2% (séries 1 et 2) des produits du n-butane sont de formule C_4H_8O , et seulement 8.1 et 8.3% (séries 1 et 2) pour l'iso-butane. Inversement, 84 et 85% de butène pour le n-butane mais 88 et 87% d'isobutènes pour l'isobutane. Enfin, en mélange dans le butane commercial, on trouve 3.7 fois plus de produits de basse température C_4H_8O provenant du n-butane que de l'isobutane.

Conclusion

Le traitement des profils de pression permet la mise en évidence de la phénoménologie de l'auto-inflammation en deux stades caractéristique des alcanes supérieurs. Les intermédiaires d'oxydation du n-butane trouvés lors de notre étude sont les mêmes que ceux mentionnés dans la littérature pour des domaines de température similaires. La technique de la dérivation a permis d'identifier des produits qui jusqu'alors n'avaient pas été détectés dans les études en machine à compression rapide et en moteur CFR.

En ce qui concerne l'iso-butane, les résultats sont originaux car cet hydrocarbure n'a pas été étudié en machine à compression rapide. La quantité relativement importante de propanone parmi les intermédiaires d'oxydation n'a pas été mentionnée jusqu'ici. Ce sujet mériterait d'être approfondi puisque l'application à l'iso-butane des schémas d'oxydation de basse température n'explique pas une concentration aussi élevée.

Les caractéristiques de l'oxydation du mélange sont un bel exemple pour illustrer la complexité des interactions entre hydrocarbures dans les phénomènes thermocinétiques complexes. Les concentrations en butane et iso-butane sont égales mais la limite inférieure de richesse à laquelle une flamme froide apparaît est régie surtout par la chimie d'oxydation de basse température du n-butane, tandis que la limite inférieure d'inflammation finale est régie par les deux partenaires qui paraissent contribuer également à la chimie d'oxydation de température intermédiaire.

Références bibliographiques

[1] W.R. Leppard, "The auto-ignition chemistry of n-butane: an experimental study", SAE 872150, **1987**.

[2] R. Minetti, M. Ribaucour, M. Carlier, C. Fittschen, L.R. Sochet, "A rapid compression machine investigation of oxidation and auto-ignition of butane at high pressure", Combustion and Flame, vol.96 : 201-211, **1994**.

[3] W.R. Leppard, "The auto-ignition chemistry of n-butane: an experimental study", SAE 872150, **1987**.

[4] M. Cathonnet, J.C. Boettner and H. James, "Experimental study and numerical modeling of high temperature oxidation of propane and n-butane", Proceedings of the Combustion Institute (The Combustion Institute, Pittsburgh), vol. 18, p. 903, **1981**.

[5] N.P. Cernansky, R.M. Green, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, "The role of low temperature chemistry in the auto-ignition of n-butane", SAE 872108, 1987.

[6] R.M. Green, C.D. Parker, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, "The autoignition of isobutane in a knocking spark ignition engine", SAE 870169, 1987.

[7] D. Bradley, C. Morley, "Comprehensive Chemical Kinetics", edited by R.G. Compton and G. Hancock, The royal Society of Chemistry, vol. 35, "Low

temperatue combustion and autoignition", M.J. Pilling, Chap.I : 661-749, **1997**.

[8] R.W. Walker, "Reactions of HO2 radicals in combustion chemistry", Proc. Combustion Institute, vol. 22: 883-892, 1988.

[9] **R.W. Walker, C. Morley**, "Comprehensive Chemical Kinetics", edited by R.G. Compton and G. Hancock, The royal Society of Chemistry, vol. 35, "Low-temperature combustion and autoignition", M.J. Pilling, Chap.I : 1-73, **1997**.

[10] J. Hay, J.H. Knox, J.M.C. Turner, "Homogeneous and heterogeneous processes in the gas-phase oxidation of isobutane and isobutene", Proc. Comb. Instit. Vol. 10: 331-340, 1965.

[11] R.R. Baldwin, J.C. Plaistowe, R.W. Walker, "The mechanism of conjugate alkene formation and the importance of surface reactions in hydrocarbon oxidation", Combustion and Flame, vol. 30 : 13-19, **1977**.

[12] B. Vogin, F. Baronnet, G. Scacchi, "Etude chimique et cinétique de l'oxydation homogène en phase gazeuse d'alcanes légers. I. Isobutane", Can J Chem., vol. 67 : 759-772, 1989.

[13] R.M. Green, C.D. Parker, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, "An experimental and kinetic modeling study of the combustion of n-butane and isobutane in an internal combustion engine", SAE 900028, **1990**.

[14] **W.G. Lovell**, "Knocking characteristics of hydrocarbons", Industrial and Engineering Chemistry, vol. 40 : 2388-2437, **1948**.

[15] K.C. Salooja, "Motor Gasoline", edited by E.L. Marshall and K. Owen,Critical Reports on Applied Chemistry, vol. 34 : 1-16, 1995.

CONCLUSION

L'étude de l'adaptation des carburants à l'évolution des moteurs et, plus particulièrement aux moteurs de nouvelle génération HCCI, dont le fonctionnement repose principalement sur la maîtrise du développement des réactions chimiques qui précèdent l'auto-inflammation par compression, est une démarche mise en œuvre il y a une dizaine d'années conjointement par trois laboratoires qui disposaient de savoir-faire et d'outils bien adaptés et complémentaires. Au laboratoire ICARE d'Orléans, la chimie d'oxydation est étudiée dans un réacteur de laboratoire à jet gazeux et dans des tubes à choc. Au DCPR de Nancy, on utilise des brûleurs et des outils de modélisation originaux. Au PC2A de Lille, on utilise la machine à compression rapide. Cette conjonction de travaux a souvent porté sur les mêmes espèces chimiques, ce qui a permis d'établir des bases de données thermocinétiques sur le comportement de carburants modèles en conditions moteur Otto, Diesel et HCCI. Aujourd'hui, cette instrumentation est complétée par un nouvel outil : un moteur monocylindre entraîné à taux de compression variable et pourvu d'analyseurs chimiques de très haute performance, analyseurs dont la panoplie n'est pas limitée et qui pourrait s'étendre également à la chromatographie liquide à haute performance, bien adaptée à l'analyse de substances labiles de type peroxydiques.

Le nouvel outil a permis d'étudier en détail la chimie d'auto-inflammation des isomères du butane. Cette étude a nécessité l'adaptation et la mise en œuvre d'une série d'équipements mécaniques et physico-chimiques.

Dans une première phase, la construction de la cellule du moteur et son reconditonnement ont permis de mettre au point les méthodes les plus

159

propices à déceler les phénomènes d'auto-inflammation multistade et à les stabiliser dans un régime permanent par entraînement électrique. C'est grâce à la compétence du Laboratoire de Mécanique et d'Energétique de l'Université de Valenciennes que cette phase a pu être menée à bien.

Dans une deuxième phase, différentes techniques d'analyse des effluents gazeux ont été examinées. Les techniques de piégeage et de dérivation ont permis de mettre en évidence des espèces intermédiaires d'oxydation qui avaient échappé aux travaux antérieurs et dont le rôle sur la pollution et l'auto-inflammation doit encore être reconnu.

Dans une troisième phase, la finesse des investigations a pu être mise à profit pour l'étude de l'oxydation des isomères du butane et de leur mélange (butane commercial). Il est apparu que les analyses thermigues et chimiques étaient suffisamment précises pour distinguer les propriétés pourtant bien proches de molécules isomères. Comme nous l'ont appris les nombreuses études sur l'origine du cliquetis et sur les relations entre les indices d'octane des carburants et leur composition chimique, des modifications de structure minimes sont suffisantes pour changer notablement la réactivité des molécules dans les phases de compression qu'elles subissent dans un moteur. C'est bien là toute la difficulté des études themocinétiques de préinflammation qui sont considérées comme des réactions de basse température et dont l'étude est rendue d'autant plus difficile qu'il s'agit de phénomènes critiques à l'échelle de temps de la milliseconde. Les laboratoires du CNRS associés au Pôle National à Implantation Régionale "Carburants et Moteurs" pourront disposer d'un outil supplémentaire bien maîtrisé pour étendre leurs études vers les moteurs de nouvelle génération.

Annexes

Annexe I : Modification du taux de compression	162
Annexe II :Principe de fonctionnement du mesureur-régulat	teur
de débit	164
Annexe III :Production de chaleur	166
Annexe IV :Prélèvement des intermédiaires en phase gazeuse	168
Annexe V :Les Chromatographes en phase gazeuse	169
Annexe VI :Analyse des échantillons	178

Annexe I : Modification du taux de compression

La variation du taux de compression est réalisée par le déplacement de l'ensemble chemise-culasse par rapport à l'attelage mobile. Ce déplacement fait varier le volume mort sans modifier la course entre le point mort bas et le point mort haut. Une diminution du volume entraîne une augmentation du taux de compression et réciproquement. Le passage du taux de compression de 5 au taux de compression de 18 correspond à un déplacement de la culasse de 15.67 mm. Le déplacement de l'ensemble chemise-culasse impose à la distribution une tringlerie dont la longueur peut varier de la même amplitude. Cette variation de longueur est rendue possible par une distribution en partie hydraulique. Le système de distribution, schématisé à la Figure A 1, comporte un ensemble poussoir-plongeur enfermant un volume d'huile fonction de la position de l'ensemble chemise-culasse par rapport à l'attelage mobile et de la position de la came. Le bloc d'alimentation sert de guide au galet qui contient lui-même le plongeur. L'alimentation en huile sous pression, 2 à 3 bar, de l'ensemble est assurée par une pompe électrique à palettes qui sert également de pompe de circulation pour le moteur. Toute variation du taux de compression volumétrique se traduira par un déplacement du plongeur dans le poussoir.



Figure A 1 : Schéma du système de distribution hydraulique.

On peut diviser le fonctionnement du système distributeur hydraulique en quatre phases. Dans la première phase, le poussoir est sur le dos de came, les orifices d'admission d'huile sont en regard, ce qui permet à l'ensemble des pièces mécaniques de rester en contact. Pendant la deuxième phase, la came commence à attaquer le poussoir, il y a mouvement ascendant de ce dernier, ce qui entraîne un reflux d'huile, puis le verrouillage de la canalisation d'alimentation. À la troisième phase, le verrouillage étant réalisé, plongeur et poussoir deviennent solidaires ; la phase active de la distribution débute avec l'ouverture de la soupape. La phase active prend fin avec le déverrouillage de la canalisation d'alimentation, ce qui provoque un flux d'huile et le retour à l'état initial. Dans ce système, le calage de la distribution est uniquement fonction de la position relative des canalisations d'alimentation en huile ainsi que du diamètre de l'orifice usiné dans le poussoir. Pour un profil de came donné, il sera donc possible d'obtenir différents diagrammes de distribution à l'aide d'un jeu de galets.

Annexe II : Principe de fonctionnement du mesureurrégulateur de débit

Le cœur du système est constitué par un tube capillaire sur lequel sont enroulées 3 résistances (Figure A 2). Le débit massique (sortie signal) est fonction de la capacité thermique massique du gaz et de la différence de température mesurée aux bornes du capteur. Les deux résistances de détection font partie des deux branches d'un pont de Wheatstone. Pour un débit nul, le pont est équilibré. Dés qu'il y a débit, il y a transfert de chaleur et donc variation des résistances entraînant un déséquilibre du pont de Wheatstone. Le signal qui en résulte est ensuite amplifié et linéarisé. Pour pouvoir mesurer des débits plus importants, il faut diviser le courant total. Le courant principal s'écoule dans un élément déprimogène ou le régime d'écoulement est laminaire comme dans le tube capillaire où est réalisée la mesure.

Le débitmètre massique est utilisé principalement avec une vanne de régulation intégrée. Il régule le débit de sortie, indépendamment de la pression et du débit d'entrée. La différence de pression ΔP entre l'entrée et la sortie de l'étranglement permet de régler la position du tiroir de la soupape de manière à obstruer plus ou moins le passage du fluide. Si le débit diminue, la perte de charge entre A et B a tendance à diminuer, le tiroir s'ouvre et le débit de sortie augmente. Un signal de consigne, appliqué à un régulateur électronique PID monté sur l'appareil, est comparé à la valeur réelle mesurée par le débitmètre. En fonction de la différence entre les valeurs, réelle et de consigne, le système excite la vanne de régulation, jusqu'à équivalence des deux valeurs. La vanne est normalement fermée comme mesure de sécurité pour s'assurer de l'arrêt du débit de gaz en cas

de coupure de courant. Les principales caractéristiques du mesureurrégulateur de débit sont précisées dans le Tableau A 1.



Elément déprimogène

Figure A 2 : Mesureur-régulateur de débit

Mesureur-régulateur de débit BROOKS - 5851S		
Nature du fluide :	butane	
Etendue de mesure :	15 L _(n) /mn	
Plus petit débit réglable :	0,3 L _(n) /mn	
Précision :	±0,2% de la pleine échelle	
	+ ±0,7% de la mesure	
Temps de réponse :	< 1 s	

Tableau A 1 : Caractéristiques du mesureur-régulateur de débit.

Annexe III : Production de chaleur

•Supposons l'air comme un gaz parfait, on peut donc lui appliquer la loi des gaz parfaits (massique): *p.V = n.R.T/m* (1)

or *n = m/M*

(1) donne donc : p.V = R.T/M

Posons r = R/M, constante massique en J.kg⁻¹.K⁻¹ On obtient donc : p.V = r.T

•Première loi de Joule : $Cv = \partial U/(\partial T)_V$ (2)

(2) donne donc à volume constant : dU = Cv.dT (3)

En remplaçant dans (3) on obtient : $dU = Cv/r \cdot d(p, V)$

On retrouve donc bien l'expression utilisée dans la feuille de calcul : $dU/da = Cv/r \cdot d(p.V)/da$

avec :

Cv = Capacité thermique massique à volume constant en J.kg⁻¹.K⁻¹,

- *U* = Energie interne en J,
- *T =* Température en K,
- *p* = Pression dans l'enceinte en Pa,

V = Volume de l'enceinte en m³,

n = Nombre de moles d'air dans l'enceinte en mol,

R = Constante des gaz parfaits en J.mol⁻¹,

- m = Masse d'air dans l'enceinte en kg,
- M = Masse molaire de l'air en kg.mol⁻¹,
- *a =* angle vilebrequin en rad.

•Premier principe de la thermodynamique : $dE = \delta W + \delta Q$

or dE = dU + dEc et on évolue entre deux états d'équilibre, donc :

 $\delta Q = dU - \delta W$

On retrouve donc bien l'expression utilisée dans la feuille de calcul :

 $\delta Q/da = dU/da - \delta W/da$

E = Energie totale du système en J *U =* Energie interne du système en J *Ec =* Energie cinétique du système en J *W =* Travail en J *Q =* Chaleur en J

•Expression de la différentielle du travail : *dW = -p.dV*

On retrouve donc bien l'expression utilisée dans la feuille de calcul :

dW/da = -p. dV/da

Annexe IV : Prélèvement des intermédiaires en phase

gazeuse

L'échantillonnage des gaz s'effectue dans des ballons en verre. D'un volume de 2 Litres, ils sont équipés d'une vanne type "Swagelok" et d'un septum de prélèvement. Sur site, ils sont préalablement chauffés et mis sous vide durant 15 minutes afin de désorber les composés adsorbés sur le verre. La vanne permet de maintenir le ballon sous vide. Il est ensuite connecté à la tubulure d'échappement et l'échantillonnage est réalisé par l'ouverture de la vanne.

Au laboratoire, une seringue à gaz prélève 5 mL de l'échantillon contenu dans le ballon via le septum.

La composition de l'échantillon ne montre pas d'altération dans les 5 heures qui suivent son prélèvement.

Annexe V: Les Chromatographes en phase gazeuse

Les cinq éléments permettant de caractériser un chromatographe en phase gaz sont schématisés à la Figure A 3.



Colonne capillaire

Système de détection

Figure A 3 : Schéma du trace GCUltra.

a - L'injecteur Split/Splitless

Il est quasi-identique pour les trois GC. L'injecteur Split/Splitless (S/SL), présenté sur la Figure A 4 est optimisé pour les applications soit en mode split (avec division) ou en mode splitless (sans division) pour assurer un transfert efficace de l'échantillon dans la colonne en minimisant la discrimination des composés lourds. Dans les deux modes d'utilisation, l'échantillon est injecté à travers un septum dans un insert en verre situé à l'intérieur de la chambre de vaporisation. Le débit de gaz relativement élevé dans l'injecteur conduit rapidement l'échantillon vaporisé vers la tête de colonne.

La température de l'injecteur peut être contrôlée de l'ambiante à 450°C. La température réelle utilisée dépend du solvant et de la stabilité thermique des composés.

En mode d'injection split (avec division), seulement une partie de l'échantillon est transférée dans la colonne. Le reste est évacué par une ligne de fuite. Le rapport entre le débit de fuite et le débit de colonne détermine la quantité d'échantillon qui entre dans la colonne chromatographique (rapport de split). Ce rapport est compris entre 1/10^{ième} et 1/100^{ième}. Les débits nécessaires au rapport de split souhaité sont réglés automatiquement par le logiciel d'acquisition.



Figure A 4 : Représentation schématique de l'injecteur S/SL.

β - Le four de colonnes

Le four de colonnes du chromatographe fournit un environnement de chauffage stable à la colonne analytique. Le four est chauffé par des résistances alimentées par un circuit situé dans l'unité de contrôle du chromatographe. La température est mesurée par une sonde platine PT100 et contrôlée par l'unité de contrôle du chromatographe durant tout le cycle analytique.

y - La colonne

La colonne est le cœur du chromatographe où la séparation a lieu. Elle est installée dans le four du chromatographe et se connecte à l'injecteur et à la chambre d'analyse via une ligne de transfert chauffée. Sa composition et les paramètres qui lui sont imposés (température du four et pression en gaz vecteur) déterminent le temps pris par un composé pour la traverser.

<u>Colonnes utilisées :</u>

*Colonne capillaire RTX-5-ms :

- Longueur : 30 m
- Diamètre interne : 0.25 mm
- Phase : 5% phényle 95% diméthylpolysiloxane

Il s'agit d'une colonne relativement peu polaire. Ses propriétés sont adaptées à l'élution de composés contenant plus de 5 atomes de carbones.

*Colonne capillaire CP-PorabondQ

- Longueur : 30 m
- Diamètre externe : 0.25 mm
- Phase : 5% phényle méthylsiloxane

Ce type de colonne est adapté à l'élution de composés contenant moins de 5 atomes de carbones.

δ - La ligne de transfert

Si le système analytique est découplé du GC, une ligne de transfert assure le passage des composés élués sortant de la colonne et leur introduction dans l'enceinte d'analyse. Sa température est contrôlée par le logiciel d'acquisition et doit être au moins égale à celle imposée dans le four afin d'éviter la condensation des composes élués lors du trajet GC-Détecteur.

ε - Les systèmes de détection

Le détecteur à conductivité thermique (TCD)

Le TCD compare les conductivités thermiques de deux débits de gaz : gaz vecteur pur (appelé aussi gaz de référence) et gaz vecteur plus composants d'échantillon (appelé aussi effluent).

Ce détecteur contient un filament chauffé électriquement afin d'être plus chaud que le corps du détecteur. La température du filament demeure constante pendant que des débits alternés de gaz de référence et d'effluent le traversent. Lorsqu'on ajoute de l'échantillon, l'alimentation électrique nécessaire pour garder constante la température du filament, change. Les deux débits de gaz sont commutés sur le filament cinq fois par seconde et les différences d'alimentation électrique sont mesurées et enregistrées.

Comme le TCD ne détruit pas l'échantillon pendant le processus de détection, il peut être connecté en série à un autre type de détecteur. Dans notre cas, il s'agit d'un détecteur à ionisation de flamme.

Le détecteur à ionisation de flamme (FID)

Le gaz vecteur et les composants de l'échantillon sont introduits dans une flamme air/hydrogène. Cette dernière à elle seule produit peu d'ions, mais si un composé organique est brûlé, le nombre d'ions produits augmente. Une tension de polarisation attire ces ions vers un collecteur placé près de la flamme. Le courant produit est proportionnel à la quantité d'échantillon brûlé. Ce courant est détecté par un électromètre, converti sous forme numérique, puis traité par le logiciel d'acquisition.

Le filtre de masse guadripolaire

Après avoir produit les ions, il faut les séparer d'après leur masse, qu'il faudra simultanément déterminer. Le filtre de masse quadripolaire est un appareil qui utilise la stabilité des trajectoires pour séparer les ions selon leur rapport masse/charge (m/z).

Les filtres de masse ordinaires sont constitués de quatre barres, ayant idéalement une section hyperbolique. Un ion positif pénétrant entre les barres sera attiré vers une barre négative. Si le potentiel change de signe avant qu'il ne soit déchargé sur cette barre, il changera de direction (Figure A 5).



Figure A 5 : Appareil à filtre de masse quadripolaire.

Tant que simultanément x et y, qui mesurent la distance par rapport au centre des barres, restent inférieur au rayon à r_0 , l'ion pourra traverser le quadripôle sans toucher les barres. Sinon, il s'y décharge et ne sera pas détecté.

Chaque ion traversant le système sera converti en électron par le biais d'une dynode de conversion. Un multiplicateur permet ensuite de générer un courant quantifiable en relation avec le nombre d'électrons sortant de la dynode de conversion. Le gain est de l'ordre 10⁵. Ce courant est alors converti en tension par l'électromètre puis enregistré par le système d'acquisition.

L'analyseur quadripolaire à trappe d'ions

De la taille d'une balle de tennis, il est constitué d'une électrode circulaire en forme de diabolo, couverte de deux calottes sphériques, parfois appelées électrodes chapeau. Conceptuellement, on peut voir la trappe d'ions comme un quadripôle circulaire, dont la barre intérieure est réduite à un point fictif, la barre extérieure est devenue un cercle et les deux barres supérieure et inférieure constituent une calotte (Figure A 6). La trappe d'ions du PolarisQ est positionnée dans l'enceinte d'analyse entre la source d'ions et le système de détection.

Un potentiel continu est appliqué aux électrodes pour attirer les ions en provenance de la source d'ions. En général, la tension est de +/- 10 V selon les ions recherchés (négatifs ou positifs). L'orifice de l'électrode chapeau d'entrée permet l'entrée des ions dans la trappe. L'hélium (gaz tampon) est introduit depuis l'électrode de sortie.

La superposition de tensions continues et alternatives permet d'obtenir une sorte de filtre de masse quadripolaire à trois dimensions dans lequel les ions sont gardés captifs (trappés) sur une trajectoire en forme de huit à trois dimensions.



Figure A 6 : Schéma du dispositif analytique pour la trappe d'ions.

Les composés élués par l'intermédiaire de la colonne chromatographique sont introduits dans la cellule d'ionisation. Le flux d'électrons énergétiques issu du filament traverse la cellule d'ionisation de part en part et ionise les molécules rencontrées sur son passage. Le potentiel appliqué aux lentilles entraîne les ions formés dans la cavité de la trappe d'ions. L'ionisation est externe, c'est-à-dire que la formation et la séparation des ions sont réalisées par deux éléments distincts. Dans notre cas, il s'agit de la source et de la trappe d'ions. Ce mode opératoire évite l'introduction de molécules initiales ou de fragments neutres formés dans le système d'analyse.

La trappe d'ions expulse les ions en fonction d'un rapport m/z croissant, la dynode les convertit alors en particules secondaires. Le multiplicateur d'électrons permet de générer un courant quantifiable en relation avec le nombre de particules secondaires formées.

175

La trappe d'ions permet :

(1) L'accumulation d'ions

(2) Isoler un ion de masse choisie (SIM, MS/MS)

(2') La dissociation induite par collision (MS/MS)

(3) L'analyse en masse

(1) Accumulation des ions

Une fois le nombre optimum d'ions trappés, le courant alternatif d'ionisation est coupé, le courant de radiofréquence principal servant au stockage des ions est rétabli.

(2) Isoler un ion de masse choisie

Pour les analyses de type « suivi d'un ion » (Single Ion Monitoring SIM) et tandem MS/MS, le courant alternatif de fréquence appropriée est appliqué aux électrodes chapeau. Tous les ions sont éjectés, exceptés ceux de masse ou de la gamme de masse choisie.

(2') Dissociation induite par collision (MS/MS)

L'acronyme MS/MS désigne une méthode de spectrométrie de masse ou un premier analyseur sert à isoler un ion parent qui ensuite subit une fragmentation donnant des ions produits et des fragments neutres. Un second spectromètre analyse les ions produits.

(3) L'analyse en masse

Les ions de l'échantillon ou produits sont séparés par leur rapport *m/z*. Un courant croissant de radiofréquence est appliqué à l'électrode centrale, et le courant de radiofréquence d'éjection est appliqué aux électrodes chapeau pour faciliter l'éjection des ions. Comme le courant de radiofréquence croît, les ions deviennent instables suivant leur rapport m/z croissant et sont expulsés. La lentille de sortie focalise les ions vers la dynode de conversion.

Annexe VI : Analyse des échantillons

Plusieurs méthodes d'ionisation et d'acquisition spectrale existent, cependant, dans notre cas, seulement le mode balayage est utilisé. Le détecteur MS balaie de manière répétitive (de l'ordre du scan/sec) une large plage de masse et enregistre les spectres successifs pendant toute l'analyse. Le chromatogramme de courant ionique total (TIC) obtenu représente la somme des intensités de tous les ions de chaque spectre en fonction du temps. Sur le TIC, chaque pic représente un composé élué, qui peut être identifié par les balayages de masse enregistrés pendant son élution.

Les spectres font apparaître l'intensité en fonction du temps de certains rapports m/z. Cette technique permet d'obtenir la spécificité, en choisissant de n'afficher que les valeurs m/z caractéristiques d'un composé cible (c'est à dire non présentes dans les autres composés).

Le mode balayage est adapté à l'identification des composés inconnus (Figure A 7), il peut également servir à l'analyse de traces, si la sensibilité nécessaire n'est pas trop grande. La plage de masse totale est une caractéristique propre de l'appareil. Plus cette zone sera grande, moins bonne sera la résolution. Pour notre étude, la gamme m/z s'échelonne de 10 à 450 u.m.a.



Figure A 7 : Spectre de masse du tétrahydrofuranne mode d'acquisition : balayage sur la plage de masse 10-100 u.m.a mode d'ionisation : impact électronique (70 eV).
RESUME

Il est bien établi que le développement de la technologie HCCI (Homogeneous Charge Compression Ignition) et l'optimisation des moteurs conventionnels type allumage commandé ou Diesel passe par une meilleure compréhension des mécanismes d'oxydation à l'origine des dégagements de chaleur.

Cette thèse a pour objectif d'étudier l'auto-inflammation des carburants en mode HCCI. Pour cela, il a été nécessaire de construire, d'instrumenter et de mettre en œuvre un moteur expérimental monocylindre à taux de compression variable, fonctionnant en régime permanent, même en l'absence de combustion, et suffisamment souple pour pouvoir être adapté à tout le domaine thermodynamique et cinétique qui conditionne l'auto-inflammation, depuis l'oxydation lente de basse température jusqu'au cliquetis.

La finesse des investigations a pu être mise à profit pour l'étude des isomères du butane et de leur mélange. Le traitement des profils de pression permet la mise en évidence de la phénoménologie de l'auto-inflammation en deux stades caractéristiques des alcanes supérieurs. Les analyses chimiques sont suffisamment précises pour établir l'importance relative des différentes voies d'oxydation. Les caractéristiques du dispositif expérimental développé permettent donc de distinguer les comportements en conditions moteur de molécules de structures pourtant bien proches.

SUMMARY

The Homogeneous Charge Compression Ignition engine (HCCI) is an interesting alternative technology to diesel and gasoline engines. It has a high thermal efficiency due to a high compression ratio, a short reaction time, reduced pumping losses and there is no need for an expensive high pressure liquid injector. A high degree of dilution and homogeneity should reduce the outbreak of soot and nitrogen oxidesintly.

Two constraints are currently impairing its development: the appropriate control of the slow reactions leading to auto-ignition at the right time and of the prevention of an excessive rate of heat production leading to knock. Most of the difficulties of mastering HCCI auto-ignition result from a poor knowledge of the physics of heat dissipation in a running HCCI engine and its consequence on the chemistry of formation and decomposition of branching agents.

The objective of the research was to use the motored-engine technique to provide physical and chemical data over a range of conditions comparable to those experienced by the gas mixture in an HCCI engine. Temperature and heat release histories are calculated and oxidized intermediate species measured. The study describes the procedure developed to investigate the energy release from the start of chemical activity up to autoignition and the analytical procedure to identify and quantify the intermediate species. Results obtained for the two isomers of butane are presented as a model of the strategy that can be used for more realistic HCCI fuels.