



HAL
open science

Modélisation de la formation et de l'oxydation des suies dans un moteur automobile

Caroline Marchal

► **To cite this version:**

Caroline Marchal. Modélisation de la formation et de l'oxydation des suies dans un moteur automobile. Physique des Hautes Energies - Expérience [hep-ex]. Université d'Orléans, 2008. Français. NNT : . tel-00392316

HAL Id: tel-00392316

<https://theses.hal.science/tel-00392316>

Submitted on 7 Jun 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES
LABORATOIRE ICARE

THÈSE présentée par :
Caroline MARCHAL

soutenue le : **04 décembre 2008**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : **ENERGETIQUE**

**MODELISATION DE LA FORMATION
ET DE L'OXYDATION DES SUIES DANS
UN MOTEUR AUTOMOBILE**

THÈSE dirigée par :

Christian VOVELLE
Christine MOUNAÏM-ROUSSELLE

DR CNRS, ICARE Orléans
Professeur, PRISME Orléans

RAPPORTEURS :

Henning BOCKHORN
Pascale DESGROUX

Professeur, Université de Karlsruhe (Allemagne)
DR CNRS, PC2A Lille

JURY :

Nasser DARABIHA
Fabian MAUSS
Gladys MOREAC
Christine MOUNAÏM-ROUSSELLE
Christian VOVELLE

Professeur, EM2C Châtenay-Malabry
Professeur, Université de Cottbus (Allemagne)
Ingénieur de recherche, Renault
Professeur, PRISME Orléans
DR CNRS, ICARE Orléans



UNIVERSITÉ D'ORLÉANS



ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

LABORATOIRE ICARE



THÈSE présentée par :

Caroline MARCHAL

soutenue le : **04 décembre 2008**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : **ENERGETIQUE**

MODELISATION DE LA FORMATION ET DE L'OXYDATION DES SUIES DANS UN MOTEUR AUTOMOBILE

THÈSE dirigée par :

Christian VOVELLE

Christine MOUNAÏM-ROUSSELLE

DR CNRS, ICARE Orléans

Professeur, PRISME Orléans

RAPPORTEURS :

Henning BOCKHORN

Pascale DESGROUX

Professeur, Université de Karlsruhe (Allemagne)

DR CNRS, PC2A Lille

JURY :

Nasser DARABIHA

Fabian MAUSS

Gladys MOREAC

Christine MOUNAÏM-ROUSSELLE

Christian VOVELLE

Professeur, EM2C Châtenay-Malabry

Professeur, Université de Cottbus (Allemagne)

Ingénieur de recherche, Renault

Professeur, PRISME Orléans

DR CNRS, ICARE Orléans

« De tout ce qu'il est possible de concevoir dans le monde, et même en général hors du monde, il n'est rien qui puisse sans restriction être tenu pour bon, si ce n'est la bonne volonté. »

Emmanuel Kant, *Fondement de la métaphysique des mœurs*, 1785, trad. Lachelier (Hachette, 1904)

AVANT-PROPOS

Cette thèse CIFRE a été financée par Renault et les recherches ont été effectuées au sein de trois équipes :

- l'équipe 'systèmes réactifs' de l'Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité & Environnement (ICARE) du CNRS d'Orléans,
- l'équipe de la chaire de thermodynamique de la Brandenburgische Technische Universität (BTU) de Cottbus,
- l'équipe de l'unité de Combustion de la Direction des Technologies Avancées de l'Automobile (DTAA) de la société Renault.

Je remercie M. Claude Contet, Directeur de la DTAA et M. Jérôme Perrin, Directeur des projets avancés CO2 environnement pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Je remercie M. Alain le Douaron et M. Bertrand Hauet, précédent et actuel chefs du service Système Energétique ainsi que M. Gilles Coma, chef du département Combustion et Systèmes de dépollution pour m'avoir accueillie au sein de leurs équipes. Je remercie vivement M. Frédéric Ravet, chef de l'unité Combustion au sein de la DTAA de Renault, de m'avoir choisie pour ce travail et de m'avoir suivie tout au long de la thèse. Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Mme Gladys Moréac, ingénieur de recherche en chimie de la combustion pour tout son suivi, ses conseils, sa disponibilité et ses encouragements quand le moral était au plus bas. J'adresse mes remerciements à Mme Mai Funk, directrice du projet FLAME dans lequel s'est inséré mon travail pour le suivi réalisé et la promotion de mon travail de thèse au travers de présentations projet exemplaires. Je remercie toute l'équipe de l'unité Combustion du service Système Energétique pour son accueil, sa disponibilité et ses conseils. J'adresse aussi mes remerciements aux équipes Essais et Systèmes de dépollution du service Système Energétique qui ont répondu à beaucoup de mes questions. J'adresse un remerciement tout particulier à M. Laurent Feuga, ingénieur de la Direction de la valorisation et de la communication techniques, sans qui je n'aurais pas participé au concours Young European Arena of Research 2008 qui m'a valu de remporter une médaille.

Je remercie vivement M. Iskender Gökalp, directeur d'ICARE, de m'avoir accueillie dans son laboratoire dans les meilleures conditions. J'adresse tous mes remerciements à mon directeur de thèse M. Christian Vovelle, directeur de recherche au CNRS, pour m'avoir encadrée et guidée tout au long de cette thèse avec attention et humour et sans qui cette thèse n'aurait pas été possible. Je remercie Mme Christine Mounaïm-Rousselle, professeur

de l'institut Pluridisciplinaire de Recherche en Ingénierie des Systèmes et Mécanique Energétique (PRISME), d'avoir été une co-directrice de thèse très disponible et présente avec les mots qu'il faut dans les moments difficiles. Je lui adresse aussi mes remerciements pour m'avoir initiée avec M. Fabien Halter, enseignant-chercheur, aux techniques de mesures optiques par LII dans les laboratoires de Polytech'Orléans. Merci à mes anciens collègues de bureau d'ICARE ainsi qu'à la sympathique équipe des doctorants de l'université d'Orléans pour les très bons moments passés ensemble.

Je remercie tout particulièrement M. Fabian Mauss, Professeur de la BTU de Cottbus, sans qui cette thèse n'aurait pas pu voir le jour. Je lui suis gré de tout le savoir qu'il a pu me transmettre et pour toutes les longues heures de discussion en Allemagne ou à distance par téléphone qu'il a pu me consacrer malgré son agenda surchargé. J'adresse aussi mes remerciements à M. Karl Netzell, ingénieur chercheur, dont la thèse a été pour moi un point départ essentiel, je lui suis gré de tout le temps qu'il m'a accordée en Suède alors qu'il terminait de rédiger sa thèse. Je remercie aussi M. Harry Lehtniemi, ingénieur de recherche, qui a toujours répondu présent pour répondre à mes questions. J'en profite pour saluer tous mes collègues allemands pour leur générosité et pour m'avoir aidée avec patience et gentillesse dans mon apprentissage de la langue de Goethe.

J'adresse toute ma reconnaissance à Mme Pascale Desgroux, Directrice de Recherche au PC2A de Lille et à M. Henning Bockhorn, Professeur à l'université de Karlsruhe (Allemagne) pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire de thèse. M. Nasser Darabiha, Professeur à l'EM2C de Châtenay-Malabry, a accepté de présider le jury de thèse, je l'en remercie vivement.

J'adresse de chaleureux remerciements à ma famille et mes proches qui m'ont entourée et soutenue tout au long de ces trois ans.

SOMMAIRE

I.	INTRODUCTION	1
II.	BIBLIOGRAPHIE	5
II.1.	Contexte général	5
II.1.1.	Les émissions de particules issues des transports	5
II.1.2.	Risques liés aux particules	6
II.1.3.	Les normes européennes	7
II.2.	Les technologies	8
II.3.	Composition et structure des particules de suie	11
II.3.1.	Composition	11
II.3.2.	Structure	12
II.4.	La formation et l'oxydation des particules de suies	14
II.5.	Formation des précurseurs de suie : la phase gaz	15
II.5.1.	Les modèles cinétiques	15
II.6.	Formation des suies : la phase solide	19
II.6.1.	Les phénomènes physiques de collision	20
II.6.2.	Les phénomènes chimiques	26
II.7.	Modélisation	30
II.7.1.	La méthode des moments	32
II.7.2.	La méthode Monte-Carlo	33
II.7.3.	La méthode de sectionnement	33
II.8.	La méthode de sectionnement	34
II.8.1.	Nucléation	37
II.8.2.	Condensation	38
II.8.3.	Coagulation	39
II.8.4.	Croissance de surface	40
II.8.5.	Oxydation	41
II.8.6.	Les équations de transport	41
II.8.7.	Calcul des données caractéristiques des suies	42
II.9.	Le modèle de combustion	44
II.10.	Les flammes de prémélange	46
II.11.	Les flammes de diffusion	47
III.	RESULTATS	52
III.1.	Validation d'un mécanisme modifié pour l'oxydation du n-heptane	52
III.2.	Validation d'un nouveau mécanisme pour carburants automobiles	57
III.2.1.	Description du mécanisme	57
III.2.2.	Validation du mécanisme en flamme de prémélange	59
III.2.3.	Validation du mécanisme en réacteur auto agité par jets gazeux	64

III.2.4.	Validation du mécanisme avec modèle de suie en flammes de prémélange	67
III.3.	Développement de la méthode de sectionnement	72
III.3.1.	La description des sections	73
III.3.2.	Description mathématique des processus de collision	73
III.3.3.	Simplification de la distribution	75
III.3.4.	Validation des modifications en flamme de prémélange	75
III.4.	Les méthodes de tabulation de la chimie des suies	82
III.4.1.	Tabulation par Réacteur à Ecoulement Piston	84
III.4.2.	Bibliothèques de flammelettes	89
III.5.	Problématique du couplage modèle de suies – modèle de combustion	90
III.6.	Hypothèses de couplage	92
III.6.1.	Chimie conditionnée par la structure de flamme	92
III.6.2.	Changement d'échelles	92
III.7.	Les équations de transport	93
III.8.	Couplage au modèle de combustion ECFM-CLEH par mode de tabulation	94
III.8.1.	Couplage Tabulation PFR – modèle de combustion en zone de prémélange	95
III.8.2.	Couplage Tabulation PFR – modèle de combustion en zone de diffusion	96
III.8.3.	Couplage Tabulation flammelettes en mode distribué – modèle de combustion en zone de diffusion	97
III.8.4.	Couplage Tabulation flammelettes en mode étiré – modèle de combustion en zone de diffusion	99
III.9.	Calcul des termes sources	101
III.10.	Validation numérique du modèle	107
III.10.1.	Validation primaire	107
III.10.2.	Validation secondaire	108
IV.	VALIDATION EN CAS REELS MOTEURS	114
IV.1.	Simulation d'un cas moteur Diesel à pleine charge	114
IV.2.	Principe de la LII en moteur optique	125
IV.3.	Dispositif expérimental	128
IV.4.	Le moteur à accès optiques	130
IV.4.1.	Caractéristiques du moteur	130
IV.4.2.	Simulation de l'EGR et analyse des gaz	131
IV.5.	Résultats	132
IV.5.1.	Points de fonctionnement choisis	132
IV.5.2.	Comparaison des paramètres thermodynamiques	133
IV.5.3.	Comparaison des valeurs caractéristiques des émissions de suie	137
V.	CONCLUSION	144
VI.	ANNEXES	148
VI.1.	Les dispositifs d'étude et leur modélisation associée	148
VI.1.1.	Brûleurs	148
VI.1.2.	Le réacteur piston (plug flow reactor PFR)	148

VI.1.3.	Le réacteur parfaitement agité (perfectly stirred reactor PSR)	149
VI.1.4.	Le tube à choc (shock tube)	149
VI.2.	<i>Données nécessaires à la modélisation de ces systèmes</i>	149
VI.3.	<i>Techniques expérimentales de mesures de profils d'espèces</i>	150
VI.4.	<i>Techniques expérimentales de mesures liées aux suies</i>	150
VI.4.1.	Mesures par extinction	150
VI.4.2.	Mesure par incandescence induite par laser	153
VI.4.3.	Echantillonnage thermophorétique avec Transmission Electron Microscopy (TEM)	164
VI.4.4.	Thermocouple Particle Densitometry (TPD)	165
VI.4.5.	Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)	165
VII.	REFERENCES	168

NOMENCLATURE

Acronymes	Anglais	Français
ABF	Appel-Bockhorn-Frenklach	Appel-Bockhorn-Frenklach
AMN	α -methylnaphtalene	α -méthylnaphtalène
BGR	Burnt Gas Residual	Gaz brûlés résiduels
CCFA	French comity of automotives constructors	Comité des Constructeurs Français d'Automobiles
CFD	Computational Fluid Dynamics	Mécanique des fluides assistée par ordinateur
CLEH	Combustion Limited by Equilibrium Enthalpy	Combustion limitée par l'enthalpie à l'équilibre
CPC	Condensation Particle Counter	Compteur de Particules à Condensation
CPU	Central Processing Unit	Unité Centrale de Traitement
(n-)DMA	(Nano-) Differential Mobility Analyser	Analyseur de mobilité (nano-) différentiel
DV	Crank Angle (CA)	Degré Vilebrequin
ECFM	Extended Coherent Flame Mode	Mode de flamme cohérent étendu
EDC	Eddy Dissipation Concept	Conception de dissipation de tourbillons
EGR	Exhaust Gas Recirculation	Recirculation des gaz d'échappement
EPA	Environmental Protection Agency	Agence de protection de l'environnement (US)
FAP	Diesel Particulate Filter (DPF)	Filtre A Particules
HACA(RC)	Hydrogen Abstraction Carbon Addition (Ring Closure)	Abstraction d'Hydrogène et Addition d'Acétylène (avec Fermeture d'Anneau)
HRTEM	High-Resolution Transmission Electron Microscopy	Microscopie électronique à transmission haute résolution
IEM	Interaction by the Exchange with the Mean	Interaction par Echange avec la Moyenne
JSR	Jet Stirred Reactor	Réacteur Auto Agité par Jets
LII	Laser Induced Incandescence	Incandescence Induite par Laser
LS	Laser Scattering	Dispersion Laser
MB-MS	Molecular Beam – Mass Spectrometer	Rayon Moléculaire – Spectromètre de Masse
NEDC	New European Driving Cycle	Nouveau cycle de conduite européen
NO _x	Nitric Oxides	Oxydes d'Azote
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
PFR	Plug Flow Reactor	Réacteur à Ecoulement Piston
PM	Photomultiplier	Photomultiplicateur
PMX	Particulate Matter of maximum diameter X microns	Matière particulaire de diamètre maximum X microns
PMB	Bottom Dead Center (BDC)	Point Mort Bas

Nomenclature

PMH	Top Dead Center (TDC)	Point Mort Haut
PSDF	Particle Size Distribution Function	Fonction de répartition en taille des particules
PSR	Perfectly Stirred Reactor	Réacteur Parfaitement Agité
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer	Granulomètre à mobilité électrique
TEM	Transmission Electron Microscopy	Microscopie électronique à transmission
TPD	Thermocouple Particle Densitometry	Densimétrie des particules par thermocouple

Variables	Anglais	Français	Unité
A	Benzene ring surface	Surface du cycle benzénique	[m ²]
C_p, c_p	Specific heat at constant pressure	Capacité calorifique à pression constante	[J.(mol ⁻¹).K ⁻¹]
c	Collision diameter	Diamètre de collision	[m]
d	Particle diameter	Diamètre de la particule	[m]
D	Molecular diffusion coefficient	Coefficient de diffusion moléculaire	[m ² .s ⁻¹]
EGR	Exhaust Gas Recirculation	Gaz Brûlés de Recirculation (GBR) d'échappement	[%]
$e(\lambda, T)$	Spectral emission coefficient of the lamp filament material	Coefficient d'émissivité spectrale pour le matériau du filament de la lampe	[-]
F	Molar flux	Flux molaire	[mole.s ⁻¹]
f_v	Soot volume fraction	Fraction volumique de suie	[-]
H, h	enthalpy	enthalpie	[J.(mol ⁻¹)]
$k(A, n, E)$	Rate constant	Constante de vitesse	[mole, cm ³ , s, cal]
K	Extinction coefficient	Coefficient d'extinction	[-]
l	Length	Longueur	[m]
$LII(\lambda, T)$	Soot incandescence signal	Signal d'incandescence de la suie	[W.m ⁻¹]
$LII_e(\lambda, T)$	LII signal	Signal LII	[V]
M, m	mass	masse	[kg]
m	Complex refractive index of particles	Indice complexe de réfraction des suies	[-]
$n(v)$	Particle number density distribution	Distribution de la concentration des particules de suie	[m ⁻⁶]
nC	Number of carbon atoms	Nombre d'atomes de carbone	[-]
N	Soot number density	Concentration des particules de suie	[m ⁻³]
P	pressure	pression	[Pa]
PAH	PAH concentration	Concentration de PAH	[m ⁻³]
$P(,)$	Prabability density function	Fonction de densité de probabilité	[-]
$q_i(v)$	Soot volume distribution	Distribution volumique de	[m ⁻³]

Nomenclature

	within section i	suie dans la section i	
Q_i	Total soot volume fraction within section i	Fraction volumique totale de suie par section	[-]
r	Reaction rate	Vitesse de réaction	[mole, cm ³ , s, cal]
R_{PAH}	Rate of PAH formation	Taux de formation des PAH	[m ⁻³ .s ⁻¹]
$R(\lambda, T)$	Unitary spectral radiation of the lamp Signal from the lamp	Rayonnement spectral unitaire de la lampe Signal de la lampe	[W.m ⁻³ Sr ⁻¹]
S	Signal from the lamp	Signal de la lampe	[V]
S_L	Laminar flame speed	Vitesse de flamme laminaire	[m.s ⁻¹]
T	temperature	température	[K]
t	time	temps	
u	velocity	vitesse	[m.s ⁻¹]
U, u	Internal energy	Energie interne	[J]
u, v, V	Volumes of particles	Volumes de particules	[m ³]
W	Molecular weight	Masse moléculaire	[kg.mol ⁻¹]
w_b	Width of the laser sheet	Largeur de la nappe laser	[m]
x	Spatial coordinate	Coordonnée spatiale	[m]
Z	Mixture fraction	Fraction de mélange	[-]

Constantes	Anglais	Français	Valeur	Unité
A	Retarded Hamaker Constant	Constante de Hamaker retardée	$\sim 10^{-20}$	[J]
c	Light velocity	Vitesse de la lumière	$2,9.10^8$	[m.s ⁻¹]
C	Cunningham slip correction factor	Facteur de correction de glissement de Cunningham		[-]
C_1	Sutherland's first coefficient	Premier coefficient de Sutherland	$1,4558.10^{-6}$	[kg.m ⁻¹ .s ⁻¹ .K ^{-1/2}]
C_2	Sutherland's second coefficient	Second coefficient de Sutherland	110,4	[K]
h	Planck's constant	Constante de Planck	$6,63.10^{-34}$	[J.s]
k_B	Boltzmann's constant	Constante de Boltzmann	$1,38.10^{-23}$	[J.K ⁻¹]
R	Universal gas constant	Constante des gaz parfaits	8,314	[J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]
N_A	Avogadro number	Nombre d'Avogadro	$6,02.10^{23}$	[mol ⁻¹]
S	Sutherland's constant	Constante de Sutherland	110,4 (pour l'air)	[K]
σ	Stefan-Boltzmann's constant	Constante de Stefan-Boltzmann	$5,67.10^{-8}$	[W.m ⁻² .K ⁻⁴]
π	pi	pi	3,14	[-]

Nomenclature

Symboles grecs	Anglais	Français	Unité
α_p	Planck's radiation coefficient	Coefficient de radiation de Planck	[-]
β	Collision frequency factor	Facteur de fréquence de collision	$[m^3 \cdot s^{-1}]$
δ_l	Thermal flame thickness	Epaisseur thermique de la flamme	[m]
ε	Turbulent kinetic energy dissipation rate	Taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente	$[m^2 \cdot s^{-2}]$
$\varepsilon(u, v)$	Enhancement factor	Facteur d'amplification	[-]
$\eta(\lambda)$	Calibration coefficient for the reception optics	Coefficient d'étalonnage de l'optique de réception	$[m^3 \cdot Sr \cdot V \cdot W^{-1}]$
θ	Fractal dimension	Dimension fractale	[-]
λ	- Mean free path - Wavelength	- Libre parcours moyen - Longueur d'onde	[m] [m]
μ	Moment of the PSDF	Moment de la PSDF	$[m^{-3}]$
μ	Dynamic gas viscosity	Viscosité dynamique du gaz	[Pa.s]
ν	Kinematic Viscosity	Viscosité Cinématique	$[m^2 \cdot s^{-1}]$
ρ	Density	Masse volumique	$[kg \cdot m^{-3}]$
σ_z	Variance of the distribution in Z	Variance de la distribution en Z	[-]
τ	Residence time	Temps de séjour	[s]
ϕ	Equivalence ratio	Richesse	[-]
χ	Scalar dissipation rate	Taux de dissipation scalaire	$[s^{-1}]$
Ω	Source term	Terme source	$[s^{-1}]$
ω	Reaction rate	Taux de réaction	[mole, cm^3 , s, cal]
$\dot{\omega}_i$	Chemical production rate of species <i>i</i>	Vitesse de production chimique de l'espèce <i>i</i>	$[s^{-1}]$

Nombres adimensionnels	Anglais	Français	Expression [-]
<i>Da</i>	Damköhler number	Nombre de Damköhler	$\frac{\tau_{turbulent}}{\tau_{chimie}}$
<i>Kn</i>	Knudsen number	Nombre de Knudsen	$\frac{2\lambda}{d}$
<i>Le</i>	Lewis number	Nombre de Lewis	ρD
<i>Pe</i>	Peclet number	Nombre de Péclet	$\frac{transfert\ total}{transfert\ convectif / diffusif}$
<i>Re</i>	Reynolds number	Nombre de Reynolds	$\frac{v_{ref} l_{ref}}{\nu}$
<i>Sc</i>	Schmidt number	Nombre de Schmidt	$\frac{\nu}{D}$

Nomenclature

Moyennes	Anglais	Français	Expression
\bar{Q}	Time average	Moyenne temporelle	$Q = \bar{Q} + Q'$
Q'	Fluctuating component in time average	Composante de fluctuation en moyenne temporelle	
\tilde{Q}	Favre average	Moyenne de Favre	$\tilde{Q} = \frac{\rho Q}{\rho}$
Q''	Fluctuating component in Favre average	Composante de fluctuation en moyenne de Favre	$Q = \tilde{Q} + Q''$ $\tilde{Q}'' = 0$

Indices	Anglais	Français
<i>b</i>	burnt	brûlé
<i>c</i>	continuum	régime continu
<i>CAL</i>	calibration	calibration
<i>CN</i>	Black body	Corps noir
<i>coag</i>	coagulation	coagulation
<i>cond</i>	condensation	condensation
<i>DF</i>	Distributed Flamelet mode	Mode Flammelette Distribuée
<i>EF</i>	Elongated Flamelet mode	Mode Flammelette Etirée
<i>end</i>	At the last measure height	À la dernière hauteur de mesure
<i>f</i>	Fuel (side)	(côté) fuel
<i>fm</i>	Free molecular	régime moléculaire
<i>gaz</i>	gas	gaz
<i>i,j</i>	Section/specie index	Indice de section/espèces
<i>in</i>	in	Sens entrant
<i>k</i>	Reaction index	Indice de réaction
<i>l</i>	laminar	laminaire
<i>MAX</i>	Last section	Dernière section
<i>laser</i>	Laser beam	Faisceau laser
<i>out</i>	out	Sens sortant
<i>ox</i>	oxidizer (side) oxidation	(côté) oxydant oxydation
<i>p</i>	particle	particule
<i>PAH</i>	Polycyclic Aromatic Hydrocarbon	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
<i>PFR</i>	Plug Flow Reactor mode	Mode réacteur à écoulement
<i>pg</i>	Gravimetric sampling	Prélèvement gravimétrique
<i>pi</i>	Particle inception	nucléation
<i>r</i>	Signal detection	Détection du signal
<i>r</i>	Moment Index	Indice de moment
<i>ref</i>	Reference	Référence
<i>s</i>	Soot	Suie
<i>sg</i>	Surface growth	Croissance de surface
<i>t</i>	Turbulent	Turbulent
<i>th</i>	Thermal	Thermique
<i>u</i>	unburnt	imbrûlé
<i>w</i>	Wall	Paroi
<i>x</i>	Axial direction	Direction axiale
<i>0</i>	Standard conditions	Conditions standards

I. INTRODUCTION

Les systèmes utilisant la combustion pour produire de l'énergie contribuent pour une part importante à la dégradation de la qualité de l'air. La préservation de l'environnement conduit les législateurs à imposer des normes de plus en plus restrictives pour les principaux polluants identifiés. Pour répondre aux normes automobiles Euro V et Euro VI (voir Tableau I.1) et en particulier en ce qui concerne les émissions de particules de suie la solution actuelle basée sur le post-traitement est coûteuse. Il est préférable pour les constructeurs automobiles de réduire à la source la formation des particules de suie. Cette réduction nécessite une connaissance détaillée des mécanismes de formation et d'oxydation des particules de suie afin de modéliser avec précision ces phénomènes. Dans une situation idéale le post-traitement pourrait être économisé. Dans l'immédiat le développement d'un outil prédictif, basé sur une connaissance détaillée des processus impliqués, permettra d'optimiser les chambres de combustion et réduire la part du post-traitement.

Jusqu'à présent les normes concernant l'automobile ne portaient que sur la masse totale des particules de suie émises à l'échappement. Les études d'impact sur la santé ont montré que si la masse de particules constitue un paramètre important leur distribution en taille doit aussi être considérée. La taille des particules devient donc une information de première importance puisque la législation s'inscrit dans une démarche de limitation non seulement en masse mais aussi en nombre de particules dans le but d'éliminer les particules les plus fines. En effet, ces dernières sont classées comme les plus nocives [Parker, 2005 et O'Connor *et al.*, 2008]. Les normes Euro 5b et 6 vont limiter dès 2011 le nombre des particules à $6 \cdot 10^{11}$ par kilomètre en mode de combustion Diesel.

Tableau I.1 : Tableau récapitulatif des normes européennes [Journal officiel de l'UE, 2007]

Normes	Particules [g/km]		
	Essence	Diesel	
	ID	ID	IDI
Euro 1 (1992/1993)	-	0,14	
Euro 2 (1996/1997)	-	0,08	0,1
Euro 3 (2000/2001)	-	0,05	
Euro 4 (2005/2006)	-	0,025	
Euro 5a (2009/2011)	0,005	0,005	
Euro 5b (2011/2014)	0,0045	0,0045	
Euro 6b (2014/2016)	0,0045	0,0045	

ID: Injection directe; IDI: Injection indirecte

Il convient de noter que la limitation en masse et en taille des particules doit s'inscrire dans une démarche de réduction globale des émissions. Il est donc nécessaire de réduire les émissions de particules sans augmenter les concentrations de NO_x (et autres espèces polluantes également réglementées). En effet, la formation des suies dans les moteurs Diesel peut modifier les performances du moteur et affecter la formation des polluants.

Le but de cette thèse est donc de développer un outil de modélisation de la formation et de l'oxydation des particules de suies, inclus dans un code de combustion 3D afin de prédire les fractions volumiques, la masse et la distribution en taille (PSDF) des particules de suie produites dans un moteur automobile. Cet outil sera ensuite utilisé lors de la phase de conception moteur menée avec un logiciel de calcul aérodynamique 3D qui comprend un modèle de combustion (STAR-CDTM). Les réponses technologiques permettant de répondre aux exigences des normes pourront ainsi être identifiées. Il convient de préciser que l'on s'attache plus particulièrement aux configurations de type moteur Diesel qui émettent des particules de suies (matériau fortement carboné) alors que les particules issues de la combustion à allumage commandé du type moteur « essence » sont constituées de cendres (calcium, magnésium, cuivre, fer, sodium, ...), de lubrifiant et d'autres composés volatils et présentent donc, contrairement aux « particules Diesel », un contenu en carbone faible [Barbusse et Plassat, 2005].

Le modèle de suie développé au cours de ce travail intègre les différentes étapes intervenant lors de la formation et de l'oxydation des suies : phase gaz, genèse des particules, condensation, coagulation, croissance de surface, fragmentation et oxydation. La phase gaz est décrite par un mécanisme cinétique détaillé qui permet la modélisation des précurseurs de suie. Ensuite la modélisation de la formation et de l'oxydation des suies repose sur des modèles chimiques et physiques de collision entre précurseurs et particules. Afin de décrire l'évolution des suies en terme de taille de particules (à travers la fonction de distribution en taille des particules (PSDF)) un traitement mathématique de ces phénomènes est nécessaire. Deux méthodes sont particulièrement utilisées dans la littérature. La première est la méthode statistique des moments, qui avec trois d'équations (une équation par moment) permet de calculer les moments M_i de la fonction de distribution (PSDF) tels que M_0 le nombre total de particules par volume, M_1 volume de suie total (par exemple), M_2 variance de la PSDF...La seconde est la méthode de sectionnement, elle demande de discrétiser les volumes des particules en sections et requiert la résolution d'une équation pour chaque section pour obtenir la PSDF directement, sans la présumer. Afin de prédire la fonction de répartition en taille des particules de suie (PSDF) lors de la combustion, la méthode de sectionnement a été préférée à la méthode des moments.

Le contexte actuel de la pollution engendrée par les moteurs automobiles, et plus particulièrement les émissions de particules de suie, est précisé dans une première partie du chapitre II de bibliographie. L'état de l'art sur les modèles de suies et les méthodes mises en œuvre pour les exploiter sont décrits en seconde partie de ce chapitre. Une dernière partie est consacrée au modèle de combustion.

Le chapitre III constitue la partie centrale de ce travail puisqu'il regroupe le développement du modèle de suie, son couplage au modèle de combustion et son intégration dans STAR-CD™. Tous ces éléments ont été soigneusement contrôlés lors de validations, en flammes et en réacteur, utilisant essentiellement des résultats expérimentaux issus de la littérature. A la fin de ce chapitre les techniques de tabulation utilisées afin de pouvoir intégrer le modèle de suie avec chimie détaillée au code de combustion dans le logiciel STAR-CD™ sont présentées. Les tables contiennent les termes dépendant de la chimie qui sont donc 'précalculés', pour chaque mode de combustion observé dans un moteur, puis stockés. Cette procédure permet d'économiser de longs temps de calculs cinétiques.

Le chapitre IV traite de la validation en configuration moteur du couplage du modèle de suies et du modèle de combustion dans le logiciel STAR-CD™. Cette validation repose sur des résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail dans un moteur optique adapté à la caractérisation détaillée des suies (fraction volumique, diamètre moyen, masse à l'échappement).

Les principaux résultats de ce travail, les conclusions qui peuvent en être déduites et les perspectives envisagées sont résumés dans le chapitre V.

II. BIBLIOGRAPHIE

II.1. CONTEXTE GENERAL

II.1.1. Les émissions de particules issues des transports

En 2005 les transports étaient responsables d'environ $\frac{1}{4}$ des émissions totales de particules de diamètre inférieur à 10 microns, particules dénommées PM10 [CCFA Automobile et qualité de l'air, 2007]. Cette fraction inclut aussi les émissions dues à l'usure des pneus, chaussées... Ces émissions en kilotonnes de PM10 sont représentées dans la Figure II.1.

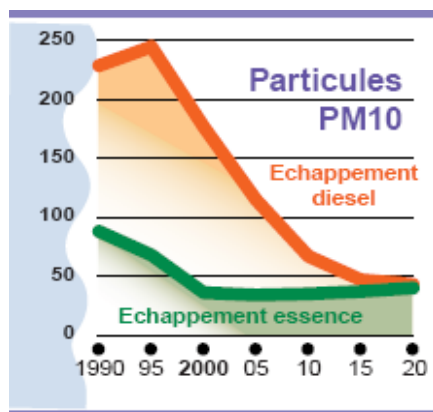


Figure II.1: Comparaison des émissions de PM10 en Ktonnes entre les motorisations essence et Diesel [CCFA Automobile et qualité de l'air, 2007]

En ce qui concerne les particules plus fines, de diamètre inférieur à 2,5 microns : les PM2,5, 14% sont dues aux véhicules Diesel et d'après la littérature [Schwartz *et al.*, 2002 ; Barbusse et Plassat, 2005 et Ntziachristos *et al.*, 2004] :

- les véhicules Diesel avec FAP (filtre à particules) utilisant un carburant à faible teneur en soufre émettent en moyenne sur cycle New European Driving Cycle (NEDC) entre 6×10^{13} et $2,4 \times 10^{14}$ particules/km,

- alors que les véhicules à allumage commandé se situent entre $1,6 \times 10^{10}$ et $1,2 \times 10^{14}$ particules/km.

- pour le gazole de synthèse "Fischer Tropsch" qui ne contient pas d'aromatique et qui présente un indice de cétane élevé, on constate un abaissement de 30 % de la masse de particules émises.

Cependant, les motorisations Diesel ont largement supplanté les motorisations essence en Europe. En effet, d'après les données du Comité des Constructeurs Français

d'Automobiles [CCFA Analyse et statistiques, 2008] plus de la moitié des voitures particulières neuves immatriculées en 2007 sur le marché européen était à motorisation Diesel. Ces évolutions du marché des véhicules Diesel en Europe sont représentées dans les deux figures suivantes.

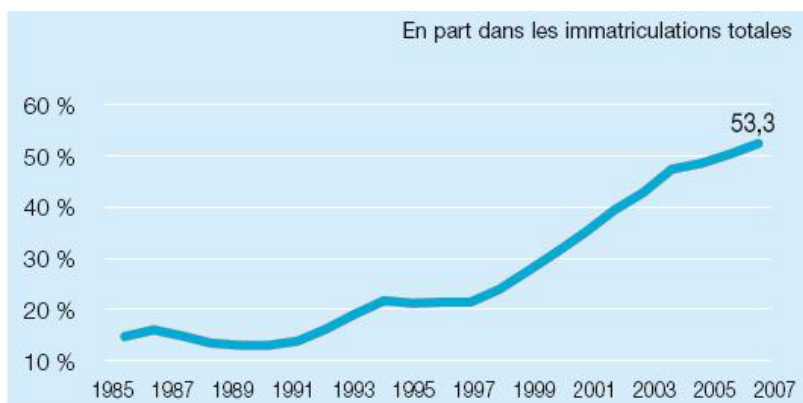


Figure II.2 : Marché européen des voitures Diesel
[CCFA Analyse et statistiques, 2008]

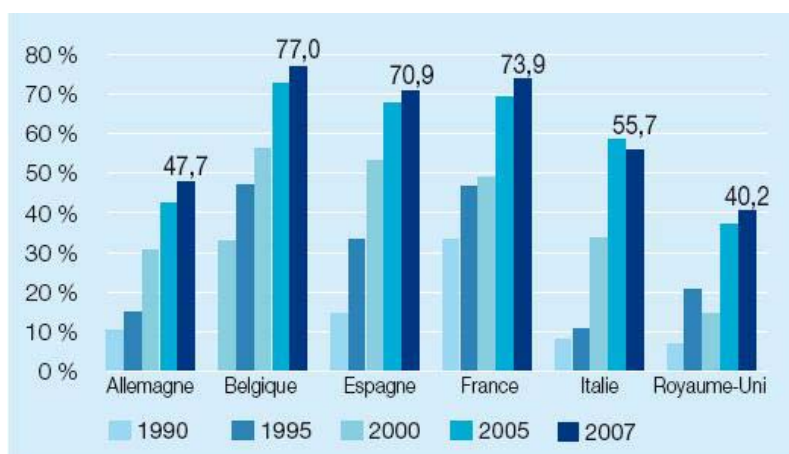


Figure II.3: Taux de diesélisation par pays
[CCFA Analyse et statistiques, 2008]

Cette part croissante du Diesel dans le parc automobile rend donc d'autant plus urgent la réduction des émissions de particules des véhicules Diesel qui représentent des vecteurs de risques.

II.1.2. Risques liés aux particules

Les particules émises se retrouvent en suspension dans l'air et peuvent être inhalées et se déposer dans les voies respiratoires [McClellan, 1996 ; Thurston *et al.*, 2005 ; Hougaard *et al.*, 2008 et Krivoshto *et al.*, 2008]. Des effets sur la santé à court terme se manifestent pour des concentrations relativement faibles (inférieures à $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) et se vérifient au niveau

médical (consultations, admissions aux urgences). Pour des concentrations plus élevées, une corrélation entre la présence de particules et l'apparition de bronchites chroniques a été établie. En ce qui concerne les effets à plus long terme (effets cardio-vasculaires, cancers des voies respiratoires), de nombreuses expertises ont été menées par les organismes sanitaires publics des pays industrialisés (IARC, 1989 ; INERIS, 1993 ; HEI (Health Effects Institute), 1995; Société Française de Santé Publique (SFSP), 1996 ; ...). Selon l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) une augmentation de la concentration des PM_{2,5} entraînerait à long terme :

- une hausse de 6% de la mortalité générale et
- de 12% à 14% de la mortalité associée aux maladies cardio-vasculaires et au cancer du poumon.

La commission européenne évaluait quant à elle en 2007 à 386 000 le nombre de décès prématurés par an et à 110 000 le nombre d'hospitalisations graves liées aux particules fines < PM_{2,5} [Nations Unies, 2007].

En surcroît du risque sanitaire, une contribution des particules de suies au réchauffement climatique est à l'étude [Kanakidou *et al.*, 2005].

Afin de limiter ces émissions de particules en fixant le cadre législatif de réduction des émissions polluantes, des normes, telles que les normes Euro en Europe et EPA (Environmental Protection Agency) aux USA, ont été mises en place.

II.1.3. Les normes européennes

Depuis 1992 des normes européennes ont été mises en place afin de réduire les émissions polluantes des véhicules automobiles. L'évolution de ces normes est détaillée dans le Tableau II.1. Il est à noter que les normes Euro 5b et 6 vont intégrer une limitation du nombre des particules à $6 \cdot 10^{11}$ par kilomètre en mode de combustion Diesel.

La restriction des NO_x et des particules implique donc un compromis NO_x-particules. Pour satisfaire les nouvelles normes, différentes technologies ont été développées dans le domaine de l'automobile.

Tableau II.1: Tableau récapitulatif des normes européennes
[Journal Officiel de l'Union Européenne, 2007]

Normes	CO [g/km]		HC [g/km]	NOx [g/km]		Particules [g/km]		
	Essence	Diesel ID/IDI	Essence	Essence	Diesel ID/IDI	Essence ID	Diesel ID IDI	
Euro 3 (2000/2001)	2.3	0.64	0.2	0.15	0.5	–	0.05	
Euro 4 (2005/2006)	1	0.5	0.1	0.08	0.25	–	0.025	
Euro 5a (2009/2011)	1	0.5	0.1	0.06	0.18	0.005	0.005	
Euro 5b (2011/2014)	1	0.5	0.1	0.06	0.18	0.0045	0.0045	
Euro 6b (2014/2016)	1	0.5	0.1	0.06	0.08	0.0045	0.0045	

ID: Injection directe; IDI: Injection indirecte

II.2. LES TECHNOLOGIES

Depuis les années 80 les technologies Diesel ont changé et ont permis de réduire les émissions polluantes et en particulier de particules de suie. Le taux de compression plus élevé des moteurs Diesel par rapport aux moteurs essence permet une meilleure efficacité.

Le développement des systèmes d'injection directe des moteurs a permis d'améliorer notablement les moteurs Diesel en terme d'émissions de particules. En effet, Le système d'injection directe délivrant de fortes pressions d'injection (jusqu'à presque 2000 bars au lieu de 700), permet une pulvérisation très fine du carburant, une meilleure homogénéité du mélange et donc une meilleure combustion. Ce système permet donc une réduction de la masse des particules. Toutefois, il s'accompagne d'une augmentation du pic de la température de flamme et donc d'une augmentation des émissions de NOx. Les stratégies de diminution de ce pic de température de flamme ont tendance à impliquer une augmentation de la consommation et donc des particules. Il en résulte donc un compromis NOx-particules qui est illustré par le diagramme de Pischinger (Figure II.4). Ce diagramme décrit les zones paramétriques de formation des NOx et des suies en terme de température et de richesse locale. Il est important de noter que ce diagramme est issu de la modélisation et qu'il a été établi pour différents carburants.

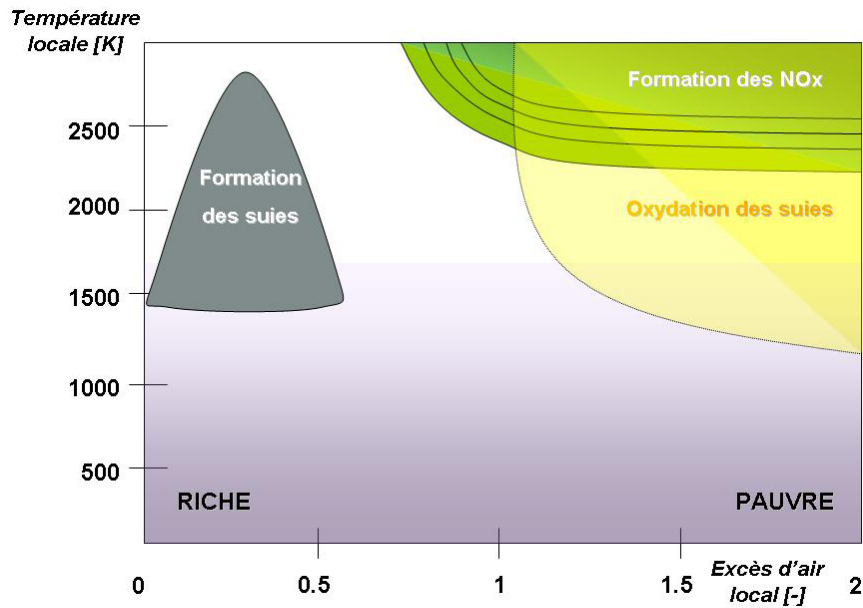


Figure II.4: Diagramme Φ -T de Pischinger [Pischinger *et al.*, 1988]

Une procédure permettant de résoudre ce compromis consiste à diluer le mélange air/carburant dans la chambre. Cette dilution se fait soit :

- en admettant les gaz d'échappement à l'admission moteur (Exhaust Gas Recirculation : EGR)
- en conservant une partie des gaz d'échappement dans le cylindre moteur (Burnt Gas Residual : BGR)

Cette dilution permet de diminuer les émissions de NOx en abaissant la température locale de flamme comme illustré en rouge dans la figure ci-dessous.

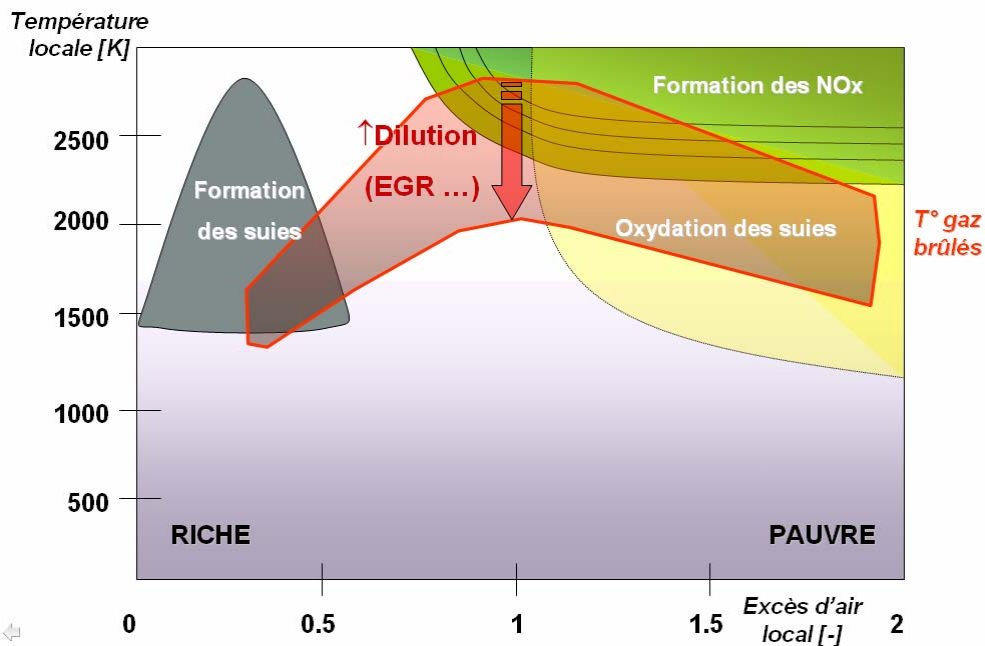


Figure II.5: Diagramme Φ -T de Pischinger [Pischinger *et al.*, 1988]

II. Bibliographie

D'autres développements tels que :

- amélioration de la géométrie interne des moteurs
- amélioration du taux de compression,
- amélioration du rendement global (downsizing)

permettent de réduire la consommation de carburant et par suite les émissions de polluants.

Afin de satisfaire le plus rapidement possible aux nouvelles normes d'émission de polluants pour les moteurs Diesel, étant donné la difficulté du compromis NOx-particules, l'une des solutions est d'avoir recours à des techniques de post-traitement. Les études menées sur les Filtres à Particules (FAP) sur véhicules légers ont montré qu'ils permettent de retirer 99,5 % des particules sur le cycle NEDC. Les émissions de particules en nombre chutent alors de 10^{14} à 10^{11} particules/km [Ntziachristos *et al.*, 2005, Andersson et Dilara, 2005, Vouitsis *et al.*, 2008]. Un exemple de filtre à particules est illustré dans la figure suivante.

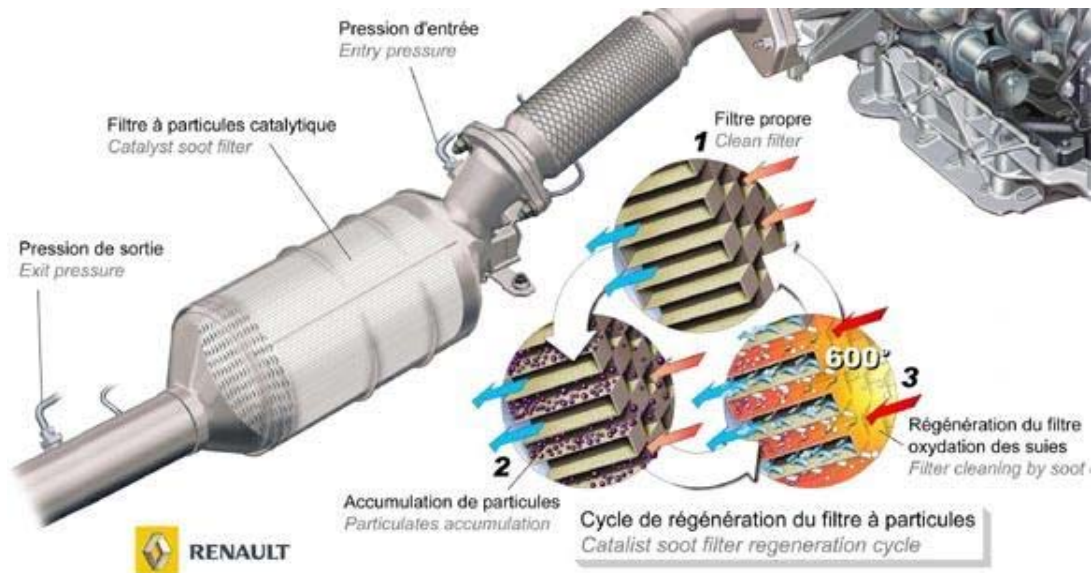


Figure II.6: Filtre à particules

Cependant, cette technologie de post-traitement a de nombreux inconvénients :

- elle est coûteuse,
- lourde en fonctionnement (régénération),
- pose des problèmes en démarrage à froid et
- ne filtre pas les particules très fines.

Une alternative à l'utilisation de cette technologie de post-traitement repose donc sur une méthode de prévention qui vise à éviter la production des particules à la source. L'objectif de ce travail est donc de remonter à la source de ces émissions, de comprendre les phénomènes de formation et d'oxydation des particules pour les modéliser dans un code

industriel 3D. Cet outil permettrait alors un dimensionnement des chambres de combustion en maîtrisant les émissions de particules de suie.

II.3. COMPOSITION ET STRUCTURE DES PARTICULES DE SUIE

II.3.1. Composition

La suie est produite lors de la pyrolyse à haute température ou lors de la combustion d'hydrocarbures. La suie est composée essentiellement de carbone, d'autres éléments tels que l'hydrogène et l'oxygène sont également présents en faibles quantités. La suie contient souvent une fraction organique soluble dont les composants incluent des hydrocarbures imbrûlés [Daido *et al.*, 2000], des dérivés oxygénés (cétones, esters, aldéhydes, lactones, éthers, acides organiques) et des PAHs accompagnés de leurs dérivés nitrés, oxygénés, etc. Des dérivés minéraux (SO₂, sulfates...) et métalliques sont également présents.

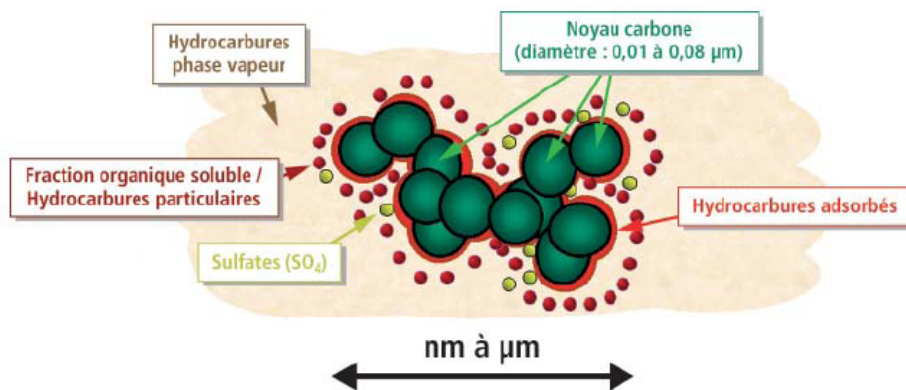


Figure II.7: Structure élémentaire d'une particule de suie automobile [Barbusse et Plassat, 2005]

La composition d'une particule de suie est donnée dans le tableau suivant [Marcucilli *et al.*, 1994].

Tableau II.2: Composition des particules de suie Diesel (pourcentages massiques)

Elément	C	H	O	N	S
Suie vierge	83,5	1,04	10,5	0,24	1,13
Suie dégazée	83,8	0,85	10,7	0,22	0,1

La suie contenant 1% en masse d'hydrogène, une formule de composition empirique : C₈H fut proposée [Palmer et Cullis, 1965]. Quand les particules de suies sont jeunes, le rapport des nombres d'atomes H/C peut s'élever à 1.

II.3.2. Structure

La structure des suies a été et demeure le sujet de nombreuses publications [Coran et Donnet., 1994]. Les particules de suie sont formées par des agglomérats dont la taille est d'environ 100 μm . Ces agglomérats sont composés de particules plus petites ou sphérules, qui sont sphériques ou presque [Dobbins et Subramaniasivam, 1994]. Les agglomérats peuvent contenir jusqu'à 4000 sphérules. La taille des sphérules varie entre 10 et 80 nm de diamètre et plus généralement entre 15 et 50 nm [Walker *et al.*, 1966]. La Figure II.8 présente une micrographie de particules de suie Diesel. On distingue nettement un agglomérat constitué de sphérules [Stanmore *et al.*, 2001].

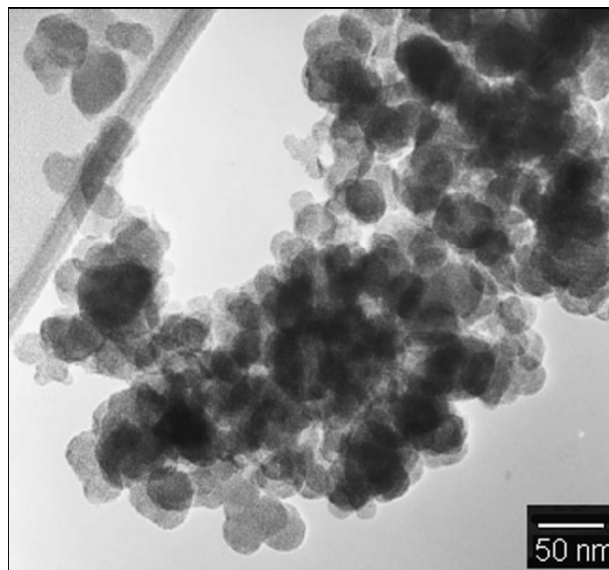


Figure II.8: Micrographie de suie Diesel [Stanmore *et al.*, 2001]

L'observation des sphérules par microscopie électronique à transmission (TEM) révèle des laminations avec des sauts de surface, qui sont produites par de nombreux cristallites concentriques [Haynes et Wagner, 1981]. La diffraction aux rayons X comme illustrée dans la Figure II.9 [Glassman, 1996], montre que les atomes de carbone des particules primaires de suie sont insérés dans des structures hexagonales, généralement dénommées "plaquettes". Ces dernières sont disposées en couches pour former des cristallites qui contiennent typiquement de deux à cinq plaquettes par cristallite. L'espace inter-couche moyen est de 3,55 nm, légèrement supérieur à celui observé dans le graphite [Glassman, 1996]. L'épaisseur des cristallites est d'environ 12 nm [Glassman, 1996] et environ 100 cristallites composent les particules primaires de suie.

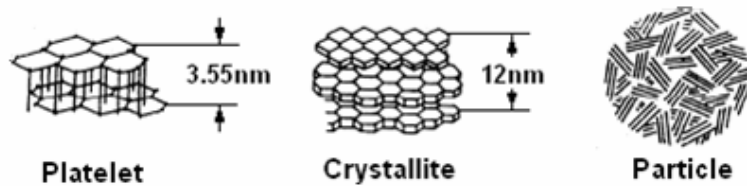


Figure II.9: Sous-structure d'une particule de suie

Les cristallites sont disposées de façon turbostratique, avec leurs plans plus ou moins parallèles à la surface des particules. Les dislocations des composés entraînent les plissements de surface. Quand les particules sont analysées sous microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM), deux parties distinctes des particules primaires de suie Diesel peuvent être identifiées: une coquille extérieure et un noyau interne, comme montré dans la Figure II.10. [Ishiguro *et al.*, 1997]

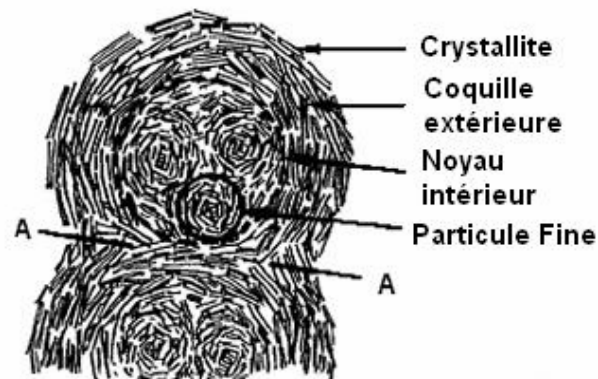


Figure II.10: Microstructure des particules de suie Diesel [Ishiguro *et al.*, 1997]

Le modèle de plaquette décrit précédemment s'applique à la coque externe. Néanmoins, le noyau interne contient de fines particules avec des noyaux sphériques enveloppés par des réseaux carbonés avec une structure courbée. Ceci indique que la coque externe, composée de cristallites en graphite, est une structure rigide, alors que le noyau interne est chimiquement et structurellement moins stable à cause des instabilités thermodynamiques de sa structure.

La structure des particules de suies émises par les moteurs Diesel dépend de la charge moteur [Kennedy, 2007], à faible charge les particules formées sont de formes variables avec une forte concentration de carbone organique. A charge élevée les émissions forment un matériau graphitique plus ordonné avec des particules de taille plus faible et moins de carbone organique. Une microstructure désordonnée des éléments carbonés peut engendrer plus de sites réactifs à la surface des particules.

II.4. LA FORMATION ET L'OXYDATION DES PARTICULES DE SUIES

La formation des suies par conversion des molécules de carburants hydrocarbonés contenant quelques atomes de carbone en agglomérats contenant plusieurs milliers d'atomes de carbone, est un phénomène très complexe dont la connaissance précise et détaillée est encore marquée par des incertitudes. Cependant, les nombreuses études expérimentales menées dans les flammes stabilisées, en tube à choc et dans des réacteurs à écoulement ont permis d'identifier les principales étapes du processus.

La formation des suies résulte d'une transition de phase gaz-solide de PAHs en particules primaires. Ces PAHs sont produits par croissance de composés monoaromatiques : benzène et radical phényl. Plusieurs étapes se distinguent dans la phase solide. La coagulation des particules primaires augmente leur diamètre et diminue leur nombre. La croissance des particules solides par condensation de composés de la phase gaz augmente aussi leur diamètre et conserve leur nombre. La figure suivante [Bockhorn, 1994] illustre schématiquement les voies réactionnelles menant à la formation des suies.

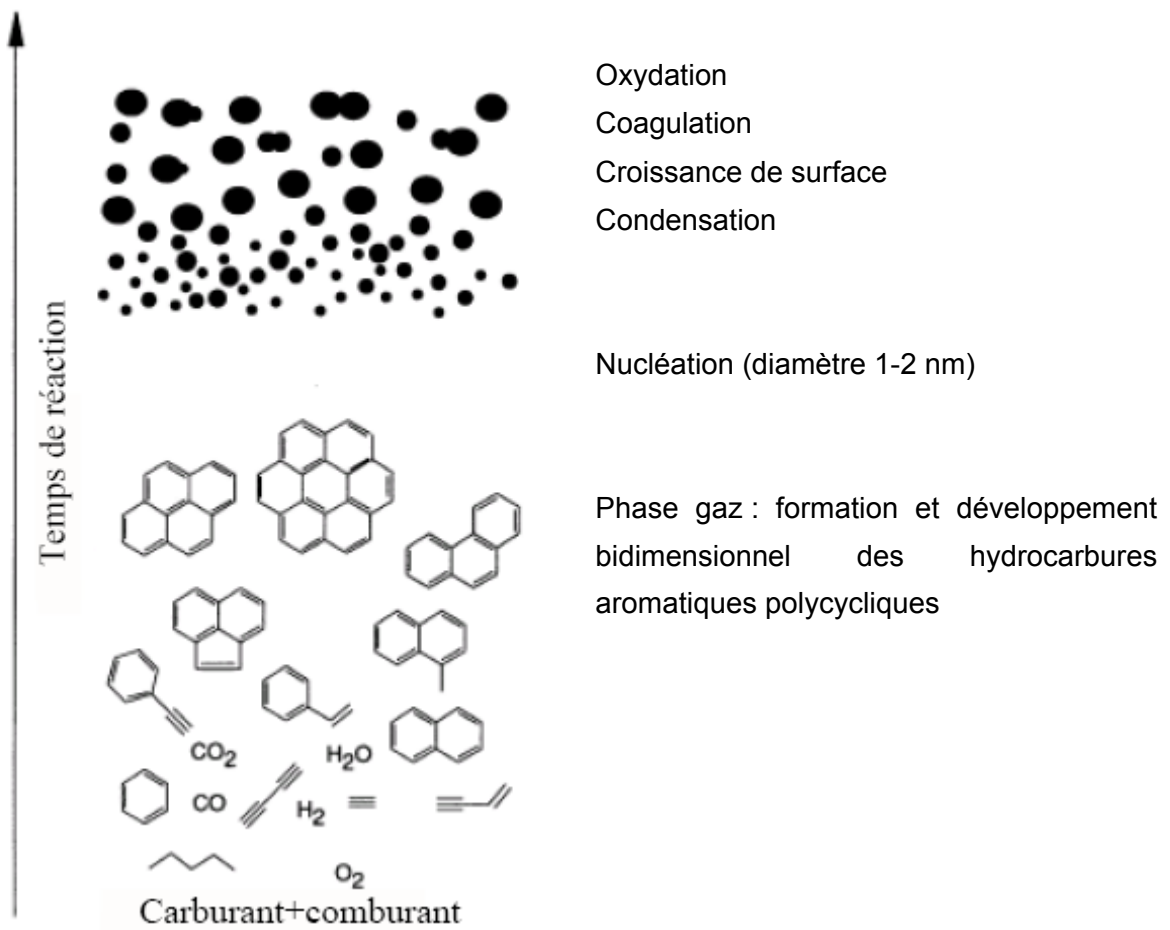


Figure II.11: Etapes de la formation des suies [Bockhorn, 1994]

D'après la Figure II.11, le combustible hydrocarboné est dégradé pendant la phase d'oxydation en radicaux hydrocarbonés plus petits qui forment ensuite des cycles aromatiques. La formation des PAHs s'effectue par addition d'acétylène et cyclisation. La coagulation des PAHs conduit à la formation des particules primaires qui ont une géométrie sphérique. Ces particules primaires coagulent rapidement, et fixent simultanément à leur surface des molécules de la phase gaz. La condensation et la croissance de surface contribuent de façon prépondérante à la détermination de la fraction volumique finale en suie dans les flammes riches en combustible, alors que la genèse des premières particules et la coagulation ont un effet direct sur le nombre de particules. La coagulation détermine aussi la taille finale des particules de suie et la structure d'agrégat irrégulière des particules de suie [Bockhorn, 1994]. Bien que beaucoup de détails dans les étapes de formation des PAHs et de la formation des suies soient encore peu connus, il y a un consensus quant à l'approche globale des étapes impliquées : [Richter et Howard, 2000]:

- (1) phase gaz avec formation des précurseurs de suie, ce qui permet :
- (2) la nucléation ou genèse des premières particules à partir des PAHs, qui peut alors être suivie des étapes de :
- (3) condensation par addition de PAHs,
- (4) coagulation via des collisions inter-particules,
- (5) croissance de surface, et enfin,
- (6) oxydation des particules de suie.

Ces étapes constituent le processus de formation des suies et vont être discutées en détail dans les sections suivantes.

II.5. FORMATION DES PRECURSEURS DE SUIE : LA PHASE GAZ

II.5.1. Les modèles cinétiques

Les modèles cinétiques se distinguent par leur degré de détail de la description des réactions chimiques :

- le modèle cinétique global : schéma très simple, mettant en jeu un nombre très limité d'espèces et une seule réaction. Il contient des paramètres empiriques qui ne sont valides que dans les conditions pour lesquelles il a été élaboré.
- le modèle cinétique quasi- ou semi-global : ce type de schéma comporte deux étapes, une première d'oxydation du combustible pour former CO et H₂ et une seconde où sont produits CO₂ et H₂O. Le nombre de réactions est de l'ordre de la dizaine.

II. Bibliographie

- le modèle cinétique détaillé : il ne comprend que des processus élémentaires (ou supposés tels) et inclut toutes les espèces chimiques (molécules, atomes et radicaux libres) susceptibles de prendre part au processus réactionnel global.
- le modèle cinétique simplifié : il est obtenu à partir d'un mécanisme détaillé après élimination des espèces chimiques minoritaires et non-significatives et des réactions dont la vitesse est négligeable.

Pour la combustion des hydrocarbures il est usuel de considérer deux domaines de température : haute ($T \geq 1000 K$) et basse ($T < 1000 K$). A basse température de nombreux intermédiaires oxygénés (peroxydes, aldéhydes, cétones, acides...) doivent être pris en compte. A haute température le combustible est rapidement décomposé en hydrocarbures plus petits qui sont ensuite oxydés ou qui réagissent entre eux en milieu riche. Les mécanismes cinétiques que nous utilisons dans ce travail sont basés sur des schémas cinétiques détaillés haute température afin de modéliser les espèces à deux atomes de carbone (C_2) qui ont un rôle majeur dans la croissance de surface, ou encore les polyaromatiques intermédiaires qui sont les précurseurs de suie. Ces derniers tels que le pyrène sont d'une importance majeure pour la modélisation de la phase de nucléation.

Dans les codes de simulation de la structure de flamme, les mécanismes cinétiques ne contiennent que les paramètres cinétiques des réactions directes. Les constantes de vitesse des réactions inverses sont calculées à partir de la constante d'équilibre.

Afin de mieux décrire l'oxydation du gazole les mécanismes détaillés utilisés doivent être adaptés à ce carburant constitué d'un grand nombre de composés appartenant à des familles chimiques distinctes. La figure ci-dessous montre qu'un gazole peut contenir des composés de C_7 à C_{29} avec une majorité comprise entre C_{10} et C_{18} . En plus du nombre d'atomes de carbone, la nature chimique varie également (7 familles identifiées sur le diagramme).

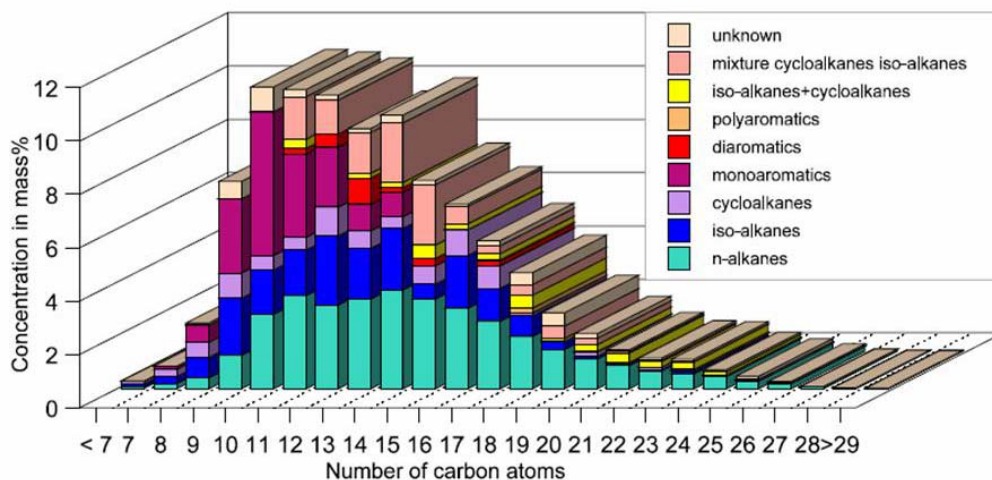


Figure II.12: Composition du gazole [Dagaut, 2004]

La figure suivante représente au moyen d'un exemple la structure de chaque famille.

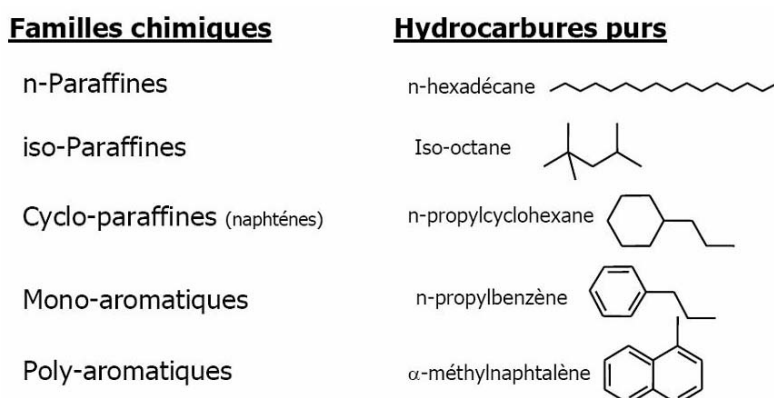


Figure II.13: Exemple d'hydrocarbure pur par famille chimique

Vu la complexité du carburant réel, il n'est pas possible de considérer dans les modèles cinétiques l'intégralité des familles chimiques. Il est donc nécessaire de définir des carburant-modèles constitués de quelques espèces chimiques (1 à 5) et respectant au mieux les caractéristiques du carburant réel. Les propriétés physico-chimiques de certains corps purs pris en considération pour la définition de carburant modèle sont présentés dans le Tableau II.3. Le nombre de cétane évalue l'aptitude à l'auto-inflammation d'un carburant en se basant sur le délai et le pouvoir calorifique inférieur d'un combustible est égal à la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète sous pression atmosphérique d'un kilogramme de ce combustible (massique), les réactifs et les produits étant pris à l'état gazeux.

Tableau II.3: Caractéristiques de quelques composés

Carburant/composé	Formule	Nature	Nombre de cétane [-]	Densité à température ambiante [g.cm ⁻³]	Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI) [kJ.kg ⁻¹]	Température d'ébullition [°C]	Température de congélation [°C]
Diesel européen (EN 590)	C _{15,5} H ₃₀		53	0,837	42800	184,00	-20,00
n-heptane	n-C ₇ H ₁₆	n-paraffine	52	0,6838	44562	98,41	-90,57
n-décane	n-C ₁₀ H ₂₂	n-paraffine	76	0,7301	44238	174,14	-29,64
n-dodécane	n-C ₁₂ H ₂₆	n-paraffine	80	0,7487	44110	216,30	-9,58
cétane	C ₁₆ H ₃₄	iso-paraffine	100	0,7734	43947	286,83	18,15
iso-octane	i-C ₈ H ₁₈	iso-paraffine	21	0,6919	44343	99,23	-107,36
toluène	C ₇ H ₈	mono-aromatique	4	0,866	40526	110,61	-94,98
ethylbenzène	C ₈ H ₁₀	mono-aromatique	7	0,867	40926	136,17	-94,96
propylbenzène	C ₉ H ₁₂	mono-aromatique	15	0,862	41219	159,23	-99,47
AMN*	1-C ₁₁ H ₁₀	poly-aromatique	0	1,002	39340	244,66	-30,47

AMN* : α -méthylnaphtalène

Différents carburant-modèles du gazole sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau II.4: Carburant-modèles couramment utilisés pour le gazole

Modèle	Composition
1-composant	100% de n-heptane
2-composants	70% de n-heptane et 30% de toluène (en masse)
IDEA (2-composants)	70% de n-décane et 30% d'AMN (en volume)
4-composants	n-hexadécane, iso-octane, n-propylcyclohexane et n-propylbenzène
6-composants	n-hexadécane, iso-octane, n-propylcyclohexane, n-propylbenzène, méthylindène et α -méthylnaphtalène

Les caractéristiques essentielles des mécanismes utilisés pour décrire la combustion des carburant-modèles sont décrites dans le tableau suivant.

Tableau II.5: Les mécanismes utilisés

Dénomination du mécanisme et références	Nombre d'espèces	Nombre de réactions	Remarques
ABF (Appel, Bockhorn, Frenklach) [Appel <i>et al.</i> , 2000]	101	1034	Derivé de GRIMech 2.11 [Frenklach et Wang, 1995] avec addition des sous-mécanismes pour les espèces en C ₃ , C ₄ , C ₅ , C ₆ ainsi que pour les PAHs jusque A4.
Kyne [Kyne <i>et al.</i> , 2006]	126	1174	Complète le mécanisme précédent avec un mécanisme d'oxydation du n-décane développé par Douté <i>et al.</i> [Douté <i>et al.</i> , 1997(b)], un mécanisme de formation du benzène à partir du toluène et modifie la formation du benzène.
Hoyermann [Hoyermann <i>et al.</i> , 2004]	98	1120	La base de la chimie des C1-/C2- et C4 est basé sur une version récente du mécanisme de Warnatz [Karbach, 1997]. Les données cinétiques propres à la formation et la destruction du benzène et les réactions pour C2-C4-sont basées sur le mécanisme de Wang et Frenklach [Wang et Frenklach, 1997]. La chimie du C3- est une nouvelle compilation. Ce mécanisme est adapté aux molécules jusque C ₄ ., prédiction de la formation du benzène et de quelques autres monoaromatiques.
Chevalier [Chevalier <i>et al.</i> , 1990 ; Mauss <i>et al.</i> , 1993 et Mauss, 1997]	81	806	Ce mécanisme était originellement destiné à modéliser l'oxydation des alcanes dans de larges plages de température, puis il fut modifié par Mauss qui l'employa notamment pour simuler des flammes d'éthylène à différentes pressions.

Le mécanisme ABF comporte 101 espèces impliquées dans 1034 réactions (chaque réaction réversible est comptée deux fois). Ce mécanisme est divisé en quatre sous-mécanismes:

- 1) GRI-Mech.2.11 [Frenklach et Wang, 1995] pour les réactions des sous-systèmes H₂/O₂, C₁ et C₂ (33 espèces et 356 réactions),
- 2) oxydation des C₃ avec formation du benzène et du phényl, désignés respectivement par A1 et A1- (31 espèces, 377 réactions),
- 3) croissance des PAHs jusqu'au pyrène, désigné comme A4 (30 espèces, 210 réactions),
- 4) oxydation du benzène, du phényl et des PAHs (7 espèces, 93 réactions).

Le sous mécanisme de consommation du décane utilisé par Kyne contient un seul radical décyl qui se décompose par β -scission pour former de plus petit radicaux alkyls et des alcènes. Cela inclut 23 espèces et 156 réactions.

Kyne *et al.* ont modifié le chemin de formation du benzène à partir des radicaux propargyl dans le sous mécanisme dédié aux C₃ du mécanisme ABF. La réaction: $C_3H_3 + C_3H_3 \xrightarrow{k_1} A1$ ($k_1 = 1.10^{11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) a été remplacée par trois réactions réversibles :

$C_3H_3 + C_3H_3 \xrightleftharpoons{k_2} A1$ ($k_2 = 5,56.10^{20} \times T^{-2,53} \times \exp(-851/T) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [Marinov *et al.*, 1998]);

$C_3H_3 + C_3H_3 \xrightleftharpoons{k_3} A1- + H$ ($k_3 = 2.10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [Marinov *et al.*, 1998]);

$AC_3H_4 + C_3H_3 \xrightleftharpoons{k_4} A1 + H$ ($k_4 = 4,4.10^{11} \times \exp(-1006/T) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [Wu et Kern, 1987]).

D'autres modifications apportées au mécanisme ABF concernent l'oxydation des PAHs par O₂ qui ne figure pas dans le mécanisme de Kyne .

II.6. FORMATION DES SUIES : LA PHASE SOLIDE

Le modèle de suie développé dans le cadre de cette thèse repose sur un mécanisme cinétique détaillé pour la phase gaz et sur des modèles physiques et chimiques pour la phase solide. Cet ensemble permet une description mathématique de la fonction de distribution en taille des particules (Particle Size Distribution Function : PSDF). Les modèles physiques s'attachent à décrire la dynamique des particules (via les collisions : les procédés de nucléation, condensation et coagulation) alors que les modèles chimiques sont focalisés sur les réactions de surface, ce qui inclut la croissance de surface et l'oxydation.

II.6.1. Les phénomènes physiques de collision

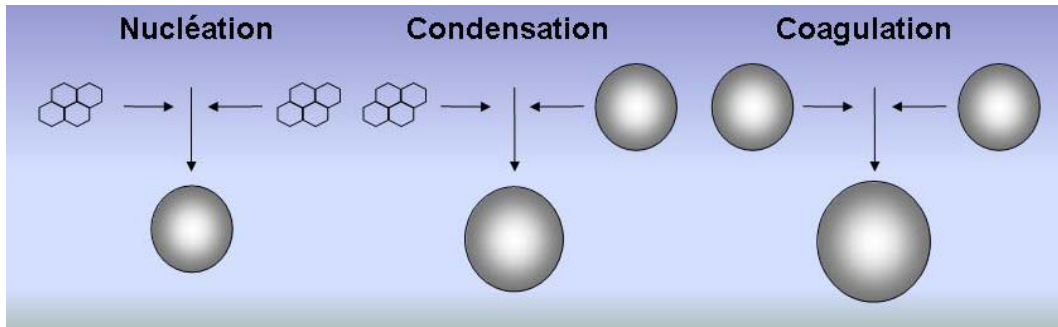


Figure II.14: Les phénomènes physiques de collision

La naissance des particules ou nucléation résulte de la collision de deux PAHs. Dans les modèles il est généralement convenu de considérer deux molécules de pyrène (A4) comme précurseurs des premières particules. La condensation correspond à la collision d'un PAH et d'une particule de suie, elle se traduit par l'absorption du PAH par la particule. Ce processus maintient donc constant le nombre de particules et augmente leur diamètre. La collision de deux particules de suie, désigné par le terme coagulation, conduit à une particule de diamètre supérieur. Dans ce processus le nombre de particules diminue.

Les modèles physiques sont basés sur la théorie des collisions, les mouvements étant dépendants de la taille des particules [Brown, 1828, Langevin, 1908 et Einstein, 1956, Lifshitz, 1956] et menant à la condensation ou à la coagulation. Les collisions entre les particules sont décrites par l'équation de Smoluchowski [Smoluchowski, 1917]:

description continue

$$\frac{dn(v)}{dt} = \underbrace{\frac{1}{2} \int_{v_0}^{v-v_0} \beta(u, v-u) n(u)n(v-u) du}_{\text{terme 1}} - \underbrace{\int_{v_0}^{v_m} \beta(u, v) n(u)n(v) du}_{\text{terme 2}} \quad (II.1)$$

description discrétisée par sections

$$\dot{N}_i = \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} (\beta_{j,i-j} N_j N_{i-j})}_{\text{terme A}} - \underbrace{\sum_{j=1}^{\infty} (\beta_{i,j} N_i N_j)}_{\text{terme B}}$$

La description continue modélise les collisions pour des particules appartenant à un volume compris entre v_0 et v_m , $n(v)$ représente la distribution de la concentration des particules alors qu'en description discrétisée la gamme des volumes de particules est divisée en sections et les collisions sont modélisées entre les sections avec \dot{N}_i représentant la dérivée temporelle de la concentration des particules de la section i . β est le facteur de fréquence

II. Bibliographie

de collision entre deux particules de volumes u (appartenant à la section j) et v (appartenant à la section i).

Le terme 1 (ou A) modélise les collisions entre particules de volumes $v-u$ (section $i-j$ et u (section j) qui mènent à la formation de particules de volume v (appartenant à la section i) (le facteur $\frac{1}{2}$ permet d'éviter un double comptage).

Le terme 2 (ou B) décrit la consommation des particules de volume v (appartenant à la section i) par collision avec d'autres particules.

Le facteur d'efficacité de collision β [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$] est fonction du régime d'écoulement qui peut être visqueux (continuum), moléculaire ou transitoire. L'appartenance à tel ou tel régime dépend de la valeur du nombre de Knudsen [-] : rapport entre le libre parcours moyen des molécules de gaz : λ et le diamètre de la particule d :

$$Kn = 2\lambda_{gaz} / d \quad (\text{II.2})$$

Le libre parcours moyen λ_{gaz} [m] des molécules de gaz est calculé à partir du diamètre des molécules composant le gaz. Pour l'air on utilise le diamètre de la molécule d'azote $d_{gaz} = 36$ nm.

$$\lambda_{gaz} = \frac{RT}{\sqrt{2}\pi d_{gaz}^2 N_A P} \quad (\text{II.3})$$

Le nombre de Knudsen est proportionnel à T/Pd par conséquent pour un diamètre de particule donné, la température variant peu, le paramètre qui conditionne le régime d'écoulement est la pression. La figure ci-dessous illustre cette influence de la pression.

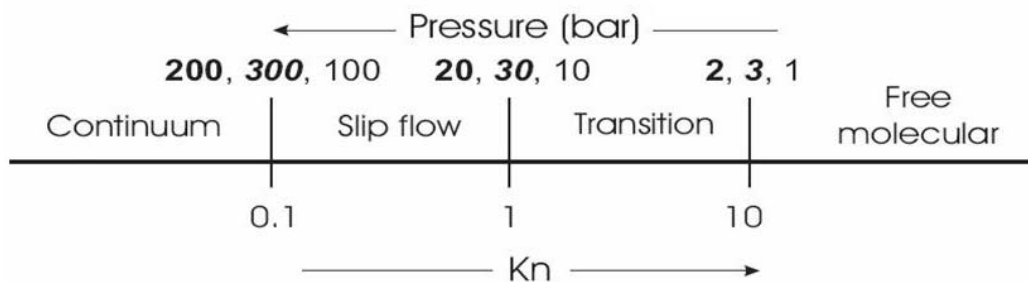


Figure II.15: Nature des régimes d'écoulement en fonction du nombre de Knudsen [Patterson *et al.*, 2006]

Pour $Kn > 10$ l'écoulement est en régime moléculaire et pour $Kn \gg 1$ les particules se déplacent indépendamment des conditions du gaz. Le mouvement Brownien est établi. Pour $Kn < 0,1$, les particules sont dans le régime continu et un régime transitoire prévaut pour $0,1 < Kn < 10$. Les efficacités de collision en régime moléculaire β_{fm} et continu β_c [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$] sont définies pour chaque régime en fonction du volume des particules:

$$\beta_{fm}(u, v) \propto \left(\frac{1}{u} + \frac{1}{v} \right)^{1/2} (u^{1/3} + v^{1/3})^2 \quad (II.4)$$

$$\beta_c(u, v) \propto (u^{1/3} + v^{1/3}) \left(\frac{1}{u^{1/3}} + \frac{1}{v^{1/3}} \right) = 2 + \frac{u^{1/3}}{v^{1/3}} + \frac{v^{1/3}}{u^{1/3}} \quad (II.5)$$

Pour des particules sphériques, le diamètre de collision considéré est le diamètre de la sphère, et la fonction efficacité de collision s'écrit [Friedlander, 1982 et Kazakov et Frenklach, 1998] :

Expression de l'efficacité de collision en régime moléculaire β_{fm}

$$\begin{aligned} \beta_{fm}(u, v) &= \varepsilon(u, v) \left(\sqrt{\frac{\pi k_b T}{2}} \right) \sqrt{\frac{1}{\rho_{soot} u} + \frac{1}{\rho_{soot} v}} \left(\left(\frac{8 \cdot 3u}{4\pi} \right)^{1/3} + \left(\frac{8 \cdot 3v}{4\pi} \right)^{1/3} \right)^2 \\ \beta_{fm}(u, v) &= \varepsilon(u, v) \left(\sqrt{\frac{k_b T}{\rho_{soot}}} \right) 2\sqrt{2} \left(\frac{3}{4} \right)^{2/3} \pi^{-1/6} \sqrt{\frac{1}{u} + \frac{1}{v}} (u^{1/3} + v^{1/3})^2 \\ \beta_{fm}(u, v) &= \varepsilon(u, v) \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/6} \left(\sqrt{\frac{k_b T}{\rho_{soot}}} \right) \sqrt{2} \sqrt{3} \sqrt{\frac{1}{u} + \frac{1}{v}} (u^{1/3} + v^{1/3})^2 \\ \beta_{fm}(u, v) &= \varepsilon(u, v) \left(\sqrt{\frac{\pi k_b T}{2}} \right) \sqrt{\frac{1}{m(u)} + \frac{1}{m(v)}} (d(u) + d(v))^2 \\ \beta_{fm}(u, v) &= \varepsilon(u, v) \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/6} \left(\sqrt{\frac{6k_b T}{\rho_{soot}}} \right) \sqrt{\frac{1}{u} + \frac{1}{v}} (u^{1/3} + v^{1/3})^2 \end{aligned} \quad (II.6)$$

Les facteurs d'amplification en régime moléculaire des procédés de collision $\varepsilon(u, v)$ [-] sont calculés en fonction du volume des particules de la façon suivante :

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \int_0^1 \frac{1}{x^2} \frac{d}{dx} \left(x \frac{d\hat{\Phi}(x)}{dx} \right) \exp \left[\frac{x}{2} \frac{d\hat{\Phi}(x)}{dx} - \hat{\Phi}(x) \right] dx + \exp \left[\frac{1}{2} \frac{d\hat{\Phi}(x)}{dx} \Big|_{x=1} - \hat{\Phi}(1) \right], \quad (II.7)$$

$\hat{\Phi}(x)$ correspond au potentiel de Van der Waals calculé comme suit [Pailthorpe et Russel, 1982]:

$$\hat{\Phi}^{vdW}(x) = -\frac{A}{6k_B T} \left[\frac{2s(1-s)x^2}{1-x^2} + \frac{2s(1-s)x^2}{1-(2s-1)^2x^2} + \ln \left(\frac{1-x^2}{1-(2s-1)^2x^2} \right) \right], \quad (II.8)$$

Où A est la constante de Hamaker retardée [Hamaker, 1937] (avec $\frac{A}{6k_B T} = 1$) et

$s = d_1 / (d_1 + d_2)$, d_1 et d_2 diamètres des particules.

Expression de l'efficacité de collision en régime continu β_c

$$\beta_c(u, v) = \frac{2k_b T}{3\mu} (u^{1/3} + v^{1/3}) \left(\frac{C(u)}{u^{1/3}} + \frac{C(v)}{v^{1/3}} \right) \quad (\text{II.9})$$

Où

$$C(u) = 1 + 1,257 Kn(u) \quad (\text{II.10})$$

$$C(v) = 1 + 1,257 Kn(v) \quad (\text{II.11})$$

Avec $C(u)$ et $C(v)$ [-] les facteurs correctifs du coefficient de diffusion (empiriques) et μ [Pa.s] la viscosité dynamique du gaz. L'utilisation de $C(u)$ et $C(v)$ indique que le régime étudié ici correspond au régime continu avec écoulement glissant : « slip-flow » ($0,1 < Kn < 0,5$). Ces facteurs correctifs de Cunningham corrigent l'expression du mouvement des petites particules pour le comportement du gaz en régime non-continu [Willeke, 1976 ; Hinds, 1982 ; Seinfeld et Pandis, 1998]. La viscosité dynamique du gaz est liée à la température par la loi de Sutherland [Sutherland, 1893] :

$$\mu = \frac{C_1 T^{3/2}}{T + C_2} \quad (\text{II.12})$$

Avec $C_1 = 1,4558 \cdot 10^{-6} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{K}^{-1/2}$ et $C_2 = 110,4 \text{ K}$ les coefficients de Sutherland et T [K] la température statique.

Expression de l'efficacité de collision en régime transitoire β_{tr}

Pour le régime de transition, l'efficacité de collision est calculée par la moyenne harmonique [Pratsinis, 1988] des efficacités de collision en régimes moléculaire et « slip-flow » :

$$\beta_{tr}(u, v) = \frac{\beta_{fm}(u, v)\beta_c(u, v)}{\beta_{fm}(u, v) + \beta_c(u, v)} \quad (\text{II.13})$$

Cette expression donne des résultats proches de ceux obtenus avec la formule semi-empirique complexe de Fuchs [Fuchs, 1964]. On peut ainsi tracer les efficacités de collision en fonction du nombre de Knudsen à partir des différentes expressions établies pour chaque régime comme représenté dans le graphique ci-dessous (on a pris $\varepsilon(u, v) = 1$) :

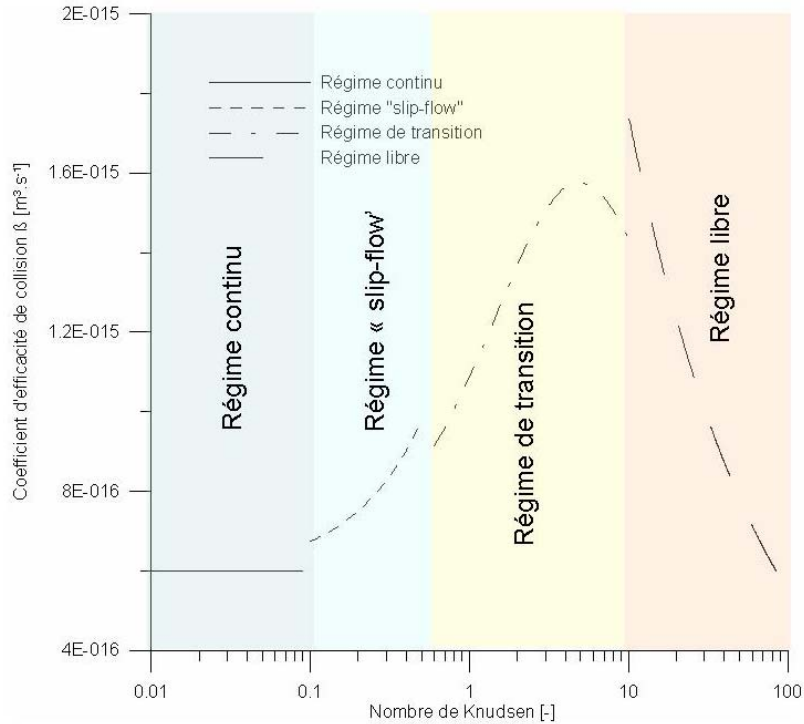


Figure II.16: Comparaison des fréquences de collision entre les différents régimes

Les phénomènes physiques de collision concernent les étapes de nucléation, condensation et coagulation et à chacune de ces étapes est associé la dérivée temporelle de la concentration des particules de la section i : \dot{N}_i .

Nucléation

Lors de la nucléation (formation des premières particules de suie par collision des PAHs), le régime moléculaire est considéré et les forces de Van der Waals augmentent l'efficacité de collision d'un facteur d'amplification $\epsilon(u, v) = 2,5$ d'après l'équation (II.7). L'équation de Smoluchowski avec la description discrétisée s'écrit alors : $\dot{N}_{i=2PAH,pi} = \beta_{PAH,PAH} N_{PAH}^2$. Le calcul de ce terme nécessite de connaître la concentration des PAHs N_{PAH} , pour ce faire on suppose que l'état est stationnaire et qu'il est possible d'équilibrer les flux de PAHs venant de la phase gaz (avec une vitesse de formation des PAHs : R_{PAH} [$\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$]) et ceux qui sont consommés par nucléation et condensation.

Condensation

Pour la condensation, le régime moléculaire est également considéré et le facteur d'amplification est fonction du volume et s'écrit d'après l'équation (II.7) [Balthasar, 2000]:

$$\epsilon_{cond}(v, v_{PAH}) = a_0 + a_1 \left(\frac{v_{C2}}{v} \right)^{1/6} + a_2 \left(\frac{v_{C2}}{v} \right)^{1/3} + a_3 \left(\frac{v_{C2}}{v} \right)^{1/2} \quad (\text{II.14})$$

Les coefficients a_0 , a_1 , a_2 et a_3 ont des valeurs différentes suivant que les collisions concernent des particules et des PAHs neutres ou ionisés. Dans le cas de particules et PAHs neutres, l'expression (II.14) peut s'écrire:

$$\varepsilon_{cond}(v, v_{PAH}) = 1 + 1,6277 \left(\frac{v_{C2}}{v} \right)^{1/6} + 9,0172 \left(\frac{v_{C2}}{v} \right)^{1/3} - 13,328 \left(\frac{v_{C2}}{v} \right)^{1/2} \quad (II.15)$$

L'évolution du facteur d'amplification propre à la condensation du pyrène en fonction du volume de la particule est illustrée par la figure suivante.

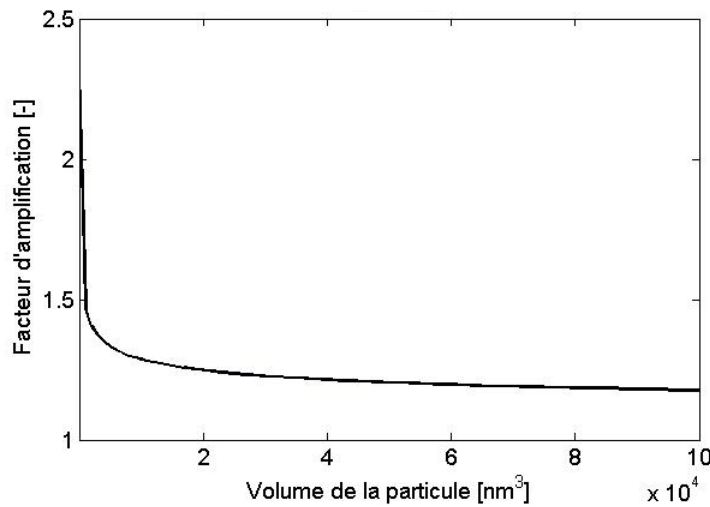


Figure II.17: Evolution du facteur d'amplification de condensation calculé avec l'expression (II.15) en fonction de la taille des particules

Le facteur d'amplification $\varepsilon_{cond}(v, v_{PAH})$ est généralement fixé à une valeur de 1,3 [Balthasar, 2000, Netzell *et al.*, 2006]. L'équation de Smoluchowski avec la description discrétisée s'écrit alors : $\dot{N}_{i,cond} = \beta_{PAH,i-PAH} N_{PAH} N_{i-PAH} - \beta_{PAH,i} N_{PAH} N_i$.

Coagulation

Le régime choisi et donc l'efficacité de collision pour la coagulation dépendra des conditions de pression. Ainsi, si l'on se place en régime moléculaire le facteur d'amplification, calculé par l'équation (II.7), est représenté sur la Figure II.18 en fonction de la des rayons R1 et R2 des particules en collision. Cette figure permet de constater que la fréquence de collision dépend du volume. Toutefois dans les travaux de Harris et Kennedy [Harris et Kennedy, 1988] et [Netzell *et al.*, 2006] une valeur constante de 2,2 a été utilisée, ce qui est proche de la valeur visualisée sur la figure lorsque la collision s'effectue entre particules de même rayon. L'équation de Smoluchowski s'écrit donc :

$$\dot{N}_i = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} (\beta_{j,i-j} N_j N_{i-j}) - \sum_{j=1}^{\infty} (\beta_{i,j} N_i N_j)$$

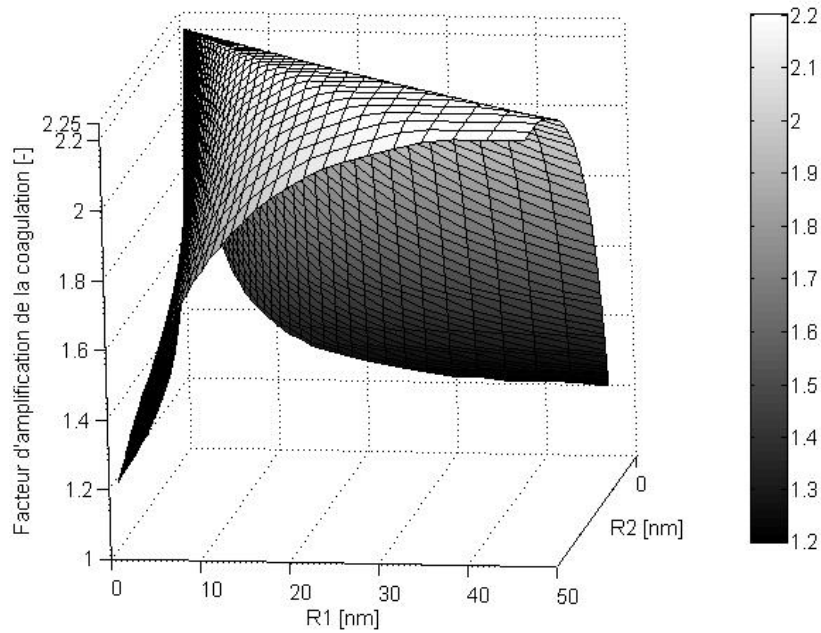


Figure II.18: Evolution du facteur d'amplification

II.6.2. Les phénomènes chimiques

Les phénomènes chimiques : croissance de surface et oxydation sont représentés sur la figure suivante :

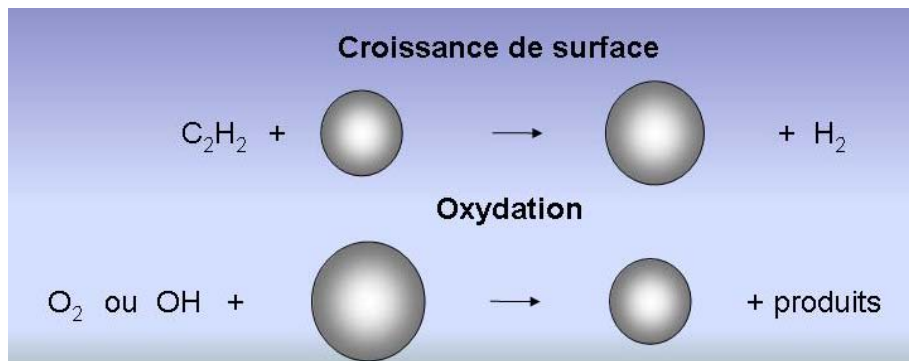


Figure II.19: Phénomènes de croissance de surface et d'oxydation

Dans le cas de la croissance de surface, l'acétylène est considérée comme l'espèce clé [Harris et Weiner, 1983] suivant la séquence HACA (Hydrogen Abstraction Carbon Addition) illustrée par le schéma suivant [Frenklach, 1985 ; Frenklach et Harris, 1987 ; Mauss *et al.*, 1994(a) et Frenklach, 2002]. Il fut démontré que ce mécanisme peut expliquer la sensibilité de la formation des suies aux variations des concentrations de H et H₂ observées dans les flammes.

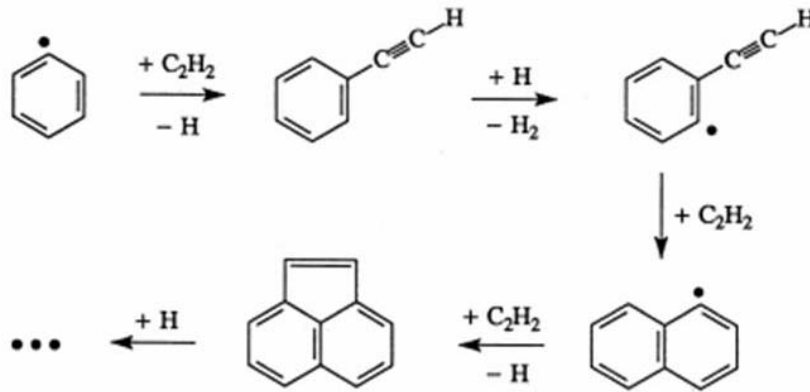


Figure II.20: Schéma de la séquence HACA [Frenklach et Wang, 1994]

Cette séquence a été modifiée par Mauss [Mauss et al., 1994(b)] en introduisant une réversibilité, ce nouveau mécanisme s'intitule donc HACA Ring Closure et sa séquence est représentée dans le schéma ci-dessous :

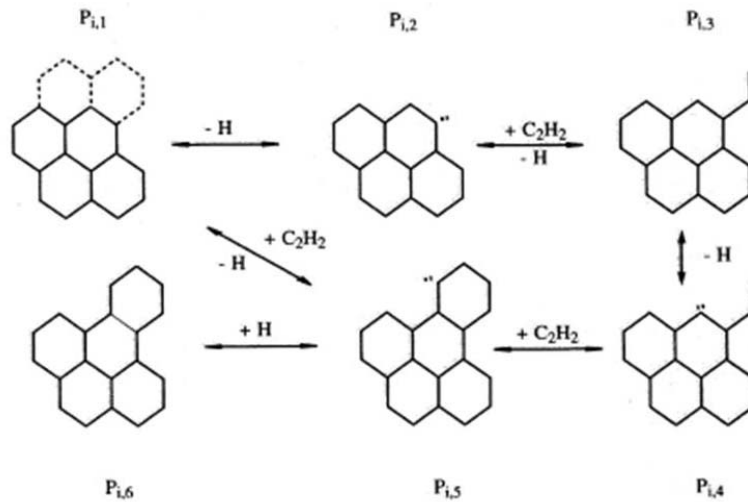
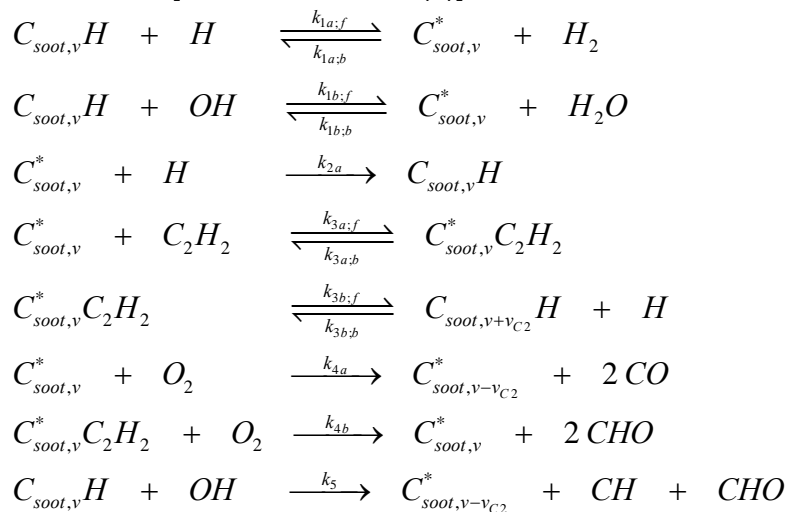


Figure II.21: Schéma de la séquence HACARC [Mauss et al., 1994(b)]

Le mécanisme est HACARC [Mauss et al., 1994(b)] est le suivant :



II. Bibliographie

Une première abstraction ($k_{1a\&b}$) d'un atome H de la surface de la suie ($C_{soot,v}H$) forme un site radicalaire actif ($C_{soot,v}^*$). Elle est suivie par l'addition d'une molécule d'acétylène (C_2H_2) (de volume $v_{C_2} = 0,0214 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3$) sur ce site actif (k_{3b}) puis un cycle benzénique est formé par un processus de cyclisation. Les réactions inverses sont aussi possibles, l'ouverture du cycle benzénique ($k_{3a,b}$), ou fragmentation, par exemple. L'estimation des coefficients cinétiques intervenant dans le mécanisme HACARC est basée sur une analogie avec les réactions correspondantes de l'aromatique à quatre cycles : le pyrène.

Les vitesses des réactions de surface hétérogènes sont calculées selon l'équation suivante pour la réaction 3a:

$$r_{3a,v} = k_{3a,f} [C_2H_2] [C_{soot,v}^*] \quad (\text{II.16})$$

Où $r_{3a,v}$ est la vitesse de réaction et $k_{3a,f}$ la constante de vitesse [mole, cm^3 , s] et [espèce] désigne la concentration de l'espèce concernée. Les sites radicalaires actifs sont supposés en état stationnaire. Cette hypothèse permet d'établir les équations algébriques suivantes:

$$[C_{soot,v}^*] = A [C_{soot,v}H] \quad (\text{II.17})$$

$$A = \left(\frac{k_{1a,f} [H] + k_{1b,f} [OH] + k_5 [OH]}{k_{1a,b} [H_2] + k_{1b,b} [H_2O] + k_{2a} [H] + k_{3a,f} [C_2H_2] f_{3,a} + k_{4a} [O_2]} \right) \quad (\text{II.18})$$

et

$$[C_{soot,v}^* C_2H_2] = \left(\frac{k_{3a,f} [C_2H_2]}{k_{3b,f} + k_{3a,b} + k_{4,b} [O_2]} \right) [C_{soot}^*] \quad (\text{II.19})$$

avec

$$f_{3,a} = \left(\frac{k_{3b,f}}{k_{3b,f} + k_{3a,b} + k_{4,b} [O_2]} \right) \quad (\text{II.20})$$

$f_{3,a}$ représente l'avancement de la croissance de surface des suies: si la cyclisation via la réaction 3b,f est rapide comparée aux réactions de consommation et d'oxydation des sites radicalaires, alors $f_{3,a} = 1$. Si les réactions de consommation et d'oxydation des sites radicalaires sont rapides alors $f_{3,a} = 0$.

et

$$[C_{soot,v}^* C_2H_2] = A \underbrace{\left(\frac{k_{3a,f} [C_2H_2]}{k_{3b,f} + k_{3a,b} + k_{4,b} [O_2]} \right)}_B [C_{soot,v}H] \quad (\text{II.21})$$

On définit alors:

II. Bibliographie

- k_d , la constante de vitesse de la réaction directe de formation de $[C_{soot,v}^* C_2H_2]$ à partir de $[C_{soot,v} H]$

$$k_d = k_{3b,f} AB \quad (II.22)$$

Avec

$$B = \left(\frac{k_{3a,f} [C_2H_2]}{k_{3b,f} + k_{3a,b} + k_{4,b} [O_2]} \right) \quad (II.23)$$

- k_{rev} , la constante de vitesse de la réaction de fermeture : 'Ring Closure'.

$$k_{rev} = k_{3b,b} [H] \quad (II.24)$$

La concentration des sites actifs peut s'écrire :

$$[C_{soot,v} H] = \alpha \frac{\chi_{soot}}{N_A} S_v N_v \quad (II.25)$$

Avec χ_{soot} le nombre de sites par unité de surface, α la fraction des sites qui sont effectivement actifs, N_v la concentration des particules de volume v , S_v la surface des particules de volume v et N_A le nombre d'Avogadro. On considère que chaque cycle benzénique à la surface de la particule de suie correspond à un site tel que $\chi_{soot} S_A = 1$ avec S_A la surface du cycle benzénique et on obtient:

$$\chi_{soot} S_v = \chi_{soot} S_A \left(\frac{v}{v_{C2}} \right)^{2/3} = \left(\frac{v}{v_{C2}} \right)^{2/3} \quad (II.26)$$

en faisant l'hypothèse que les particules demeurent sphériques.

- k_{O_2} et k_{OH} , les constantes de vitesse des réactions d'oxydation par O_2 et OH .

$$\begin{aligned} k_{O_2} &= k_{4a} A [O_2] \\ k_{OH} &= k_5 [OH] \end{aligned} \quad (II.27)$$

En ce qui concerne l'oxydation, les atomes de carbone accessibles (localisés à la surface, aux arêtes de la structure) peuvent former des liaisons avec de l'oxygène.

La fraction volumique de suie a souvent été ajustée en optimisant la fraction des sites qui sont effectivement actifs [Markatou *et al.*, 1993]. Cette fraction est souvent rendue dépendante de la température pour couvrir le domaine complet des résultats expérimentaux.

Les phénomènes énoncés précédemment mènent à la formation de particules de tailles différentes et à l'évolution de leur distribution. Différentes méthodes mathématiques ont été développées pour calculer cette distribution ainsi que les valeurs globales afférentes telles que la fraction volumique, la concentration des particules, leur masse...

II.7. MODELISATION

Comme on l'a vu dans la partie précédente les phénomènes intervenant dans les processus de formation et d'oxydation des particules de suie sont complexes, et doivent être regroupés au sein d'un modèle de suie pour simuler des flammes produisant des suies. Ce modèle doit par ailleurs être couplé aux phénomènes tels que la convection, la diffusion ou encore la turbulence. L'application à des régimes turbulents complexes repose en général sur des modèles de suie simplifiés (établis sur des données expérimentales) et une base physique : les modèles semi-empiriques.

- Le modèle de suie de Tesner *et al.* [Tesner *et al.*, 1971(a)] est basé sur des mesures expérimentales en flammes de diffusion acétylène-hydrogène. Ce modèle de suie fut aussi appliqué aux flammes de diffusion dans d'autres mélanges hydrogène-hydrocarbure [Tesner *et al.*, 1971(b)]. Le modèle de suie de Tesner comporte deux étapes. La suie (s) y est formée à partir de noyaux radicalaires (n). Pour simplifier le modèle, les expressions des taux de noyaux radicalaires et de suies se divisent en terme de formation (f) et de combustion (c) : $\omega_{n/s} = \omega_{n/s,f} + \omega_{n/s,c}$. Le taux de formation des particules de suies s'écrit avec les constantes de Magnussen [Magnussen, 1989] :

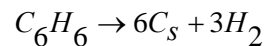
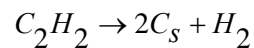
$$\omega_{s,f} = \frac{m_{particule}}{\rho_s} \frac{dN}{dt} = \left(m_{particule} \cdot 10^5 - 8 \cdot 10^{-14} \rho_s Y_s \right) Y_n \quad (II.28)$$

Les taux de combustion des noyaux radicalaires et de la suie sont supposés proportionnels au taux de combustion du carburant. Ce modèle de formation des suies à deux étapes a été très appliqué de par sa simplicité.

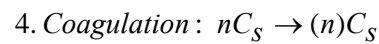
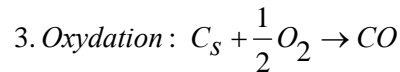
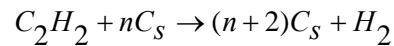
- Le modèle de Lindstedt [Lindstedt, 1994] est basé sur un mécanisme réactionnel simplifié de formation des suies développé par Lindstedt [Leung *et al.*, 1991] et permet de calculer la fraction massique et la concentration des particules de suie par les réactions suivantes où seuls l'acétylène (C_2H_2) et le benzène (C_6H_6) sont considérés :

II. Bibliographie

1. Nucléation



2. Croissance de surface



Ces deux modèles ont été présentés à titre d'exemple mais d'autres modèles ont été développés pour traiter la formation des suies dans les procédés de combustion industriels (four, moteurs...). Une description succincte de ces modèles est présentée dans le tableau suivant.

Tableau II.6: Présentation des différents modèles suies appliqués à la combustion du gazole

Modèles	Brève description du contenu	Variabes résolues	Format des données chimiques
Khan et Greeves, 1974	Modèle phénoménologique à une étape définie par une équation de type Arrhénius	Masse de suie	Global
Surovikin, 1976	Modèle à quatre étapes : 1. Formation des noyaux radicalaires 2. Croissance des noyaux en précurseur 3. Croissance des précurseurs en particules carbonées. 4. Oxydation des particules par O ₂	Masse de suie	Global
Hiroyasu et al., 1983 et 1985	$\frac{dm_s}{dt} = \left(\frac{dm_s}{dt}\right)_{formation} - \left(\frac{dm_s}{dt}\right)_{ox}$	Masse de suie	Equilibre
Moss et al., 1988	$\frac{d}{dt} \left(\frac{N_p}{N_A} \right) = (\Omega_{fv})_{pi} - (\Omega_{fv})_{coag}$ $\rho_s \frac{df_v}{dt} = (\Omega_{fv})_{pi} + (\Omega_{fv})_{sg} - (\Omega_{fv})_{ox}$	Fraction volumique et concentration des particules	Bibliothèques de flammelettes

<p>Fusco <i>et al.</i>, 1994</p>	<p>$Fuel \rightarrow s_1 P$ $Fuel \rightarrow s_2 C_2 H_2$ $P + O_2 \rightarrow \text{Produit}$ $C_2 H_2 + O_2 \rightarrow 2CO + H_2$ <i>nucléation</i> $P \rightarrow C_s$ <i>croissance de surface</i> $C_s + C_2 H_2 \rightarrow C_{s+2} + H_2$ <i>oxydation</i> $C_s + O_2 \rightarrow C_s + 2CO$ <i>coagulation</i> $x C_s \rightarrow C_s$ s_i sont les coefficients stoechiométriques</p>	<p>Concentrations des précurseurs de suie : P et de l'acétylène $C_2 H_2$, fraction volumique, concentration des particules</p>	<p>Global</p>
--------------------------------------	---	---	---------------

La recherche d'une description de plus en plus précise des phénomènes a mené à l'élaboration de modèles de suie avec mécanisme cinétique détaillé jusqu'aux PAHs. A cette phase gaz sont couplées les différentes étapes de nucléation, condensation, coagulation, croissance de surface et oxydation. Ces modèles [Tao *et al.*, 2001, Karlsson *et al.*, 1998, Appel *et al.*, 2000 et Balthasar *et al.*, 2002(b),...] permettent alors de calculer les fractions massiques des espèces, la fraction volumique de suie, la concentration des particules de suie et leur distribution en taille. Néanmoins, le calcul de la distribution en taille des particules de suie nécessite des modèles mathématiques. Les premiers modèles mathématiques développés :

- la méthode des moments [Frenklach et Harris, 1987 et Whitby, 1979],
- la méthode de Monte Carlo [Marcus, 1968],
- la méthode de sectionnement [Gelbard et Seinfeld, 1980 et Landgrebe et Pratsinis, 1990]

ont été développés pour les aérosols afin de décrire les procédés aérodynamiques.

II.7.1. La méthode des moments

La méthode des moments est une méthode statistique [Kazakov et Frenklach, 1998] utilisée pour décrire la distribution en taille des particules. Le moment d'ordre r M_r est défini comme la somme d'une grandeur x_i^r pondérée par une fonction de densité de probabilité p_i :

$$M_r = \sum_{i=1}^{\infty} x_i^r p_i \tag{II.29}$$

Dans le cas des suies, la fonction de densité de probabilité est prise égale à la concentration des particules de classe i N_i . La grandeur x_i^r généralement utilisée est liée à la masse $m_i = i \cdot m_1$ avec m_1 la masse de la plus petite particule de suie. On obtient alors M_r le moment d'ordre r :

$$M_r = \sum_{i=1}^{\infty} i^r N_i \quad (\text{II.30})$$

Le premier moment M_0 correspond à la concentration totale des particules et le second moment $M_1 = \sum_{i=1}^{\infty} i N_i = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{m_i}{m_1} N_i = f_v \frac{\rho_s}{m_1}$ permet de calculer la fraction volumique de suie f_v .

La méthode des moments est largement utilisée dans le cadre des modèles de suie ainsi que pour les modèles adaptés aux aérosols de par sa flexibilité et son faible coût CPU. Elle permet de ne pas résoudre la PSDF directement et présuppose que l'utilisation d'un nombre limité de moments est suffisante. Certains programmes de simulation de la distribution en taille des particules de suies comme Sofokles [Appel et Bockhorn, 1998] utilisent cette méthode des moments. Cette méthode [Frenklach et Wang, 1994] a été appliquée lors de l'étude des particules ionisées par Balthasar *et al.* [Balthasar *et al.*, 2002(a)]. Cette dernière a montré le rôle mineur des particules de suie ionisées.

II.7.2. La méthode Monte-Carlo

La méthode de Monte-Carlo est une technique probabiliste utilisée pour calculer une valeur numérique à partir d'un état initial défini de manière aléatoire. Appliqué au domaine des suies, elle consiste à calculer le nombre, le diamètre des particules ... à partir d'un grand nombre de distributions initiales de particules qui évoluent avec les processus de nucléation, croissance de surface, condensation, coagulation qui se produisent suivant leurs lois de vitesse. Mitchell et Frenklach [Mitchell et Frenklach, 1998] ont développé cette méthode pour étudier l'agglomération et la croissance de surface de particules seules mais cette méthode reste extrêmement coûteuse en temps CPU pour une simulation complète avec des milliers d'agrégats. Cette méthode stochastique est appliquée avec le programme Sweep [Sweep, 2004 ; Balthasar et Kraft, 2003].

II.7.3. La méthode de sectionnement

Cette méthode mathématique découle des travaux de Gelbard *et al.* [Gelbard *et al.*, 1980] et fournit de manière directe une description de la distribution en taille des particules sans hypothèse sur la nature de la fonction de distribution. Cette méthode est celle qui est utilisée dans ce travail et est décrite en détail dans le paragraphe II.8.

En plus de la complexité du problème, le modélisateur était dans le passé confronté au fait que les données expérimentales étaient limitées à des mesures globales telles que le

nombre de particules par unité de volume ou la fraction volumique de suie [D'Alessio *et al.*, 1974, Böhm *et al.*, 1988, Bönig *et al.*, 1990...]. Les données sur la forme et la constitution des particules de suie étaient très rares [Dobbins et Subramaniasivam, 1994]. Jusqu'aux années 90 la modélisation de la formation des suies s'est focalisée sur les procédés les plus sensibles uniquement. La validation des modèles était réalisée par comparaison des profils de fraction volumique calculés et des valeurs expérimentales. Cela explique que la plupart des méthodes mathématiques décrivant les PSDF de suie incluent les premier et second moments de la PSDF seulement [Tesner *et al.*, 1971(a) ; Tesner *et al.*, 1971(b) et Leung *et al.*, 1991].

Très récemment, des techniques de mesure des fonctions de distribution en taille des particules, telle que la SMPS, ont été développées et appliquées dans des configurations simples de flammes [Zhao *et al.*, 2003(a) et Abid *et al.*, 2008, Apicella *et al.*, 2008] (cf. annexe VI.4).

Les mesures des fonctions de distribution en taille des particules présentées dans les références [Tesner *et al.*, 1971(a) ; Tesner *et al.*, 1971(b) et Leung *et al.*, 1991] offrent des informations supplémentaires quant

- au processus de formation des suies dans les flammes
- à la nature unimodale ou bimodale de la PSDF (voir figure suivante).

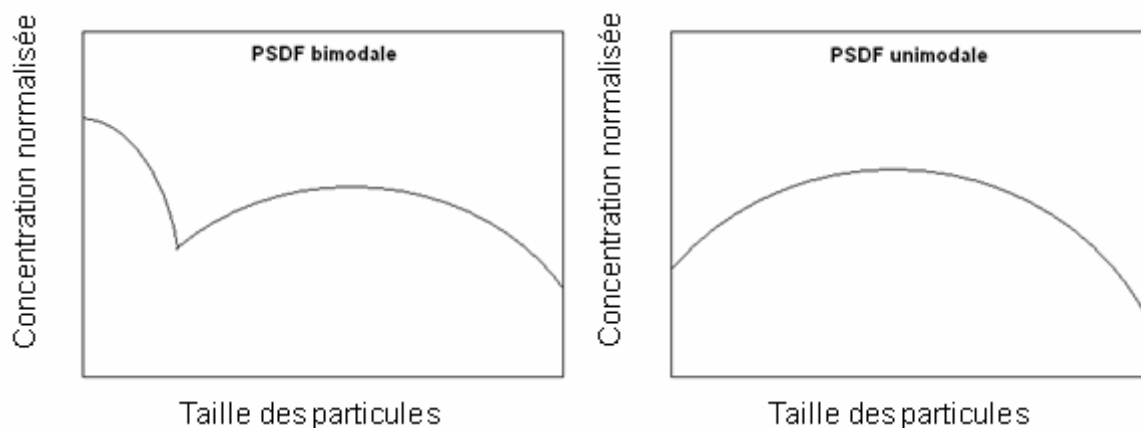


Figure II.22: Modalité des PSDF

II.8. LA METHODE DE SECTIONNEMENT

La méthode de sectionnement repose sur la définition de sections contenant des particules de même volume. Les limites des sections sont alors définies comme suit:

$$V_{l,\min} = V_{MIN} \quad (II.31)$$

$$v_{i,\min} = v_{i-1,\max} \quad \text{for } i > 1 \quad (\text{II.32})$$

$$v_{i,m} = \frac{v_{i,\min} + v_{i,\max}}{2} \quad (\text{II.33})$$

avec v_{MIN} [m³] le volume de la plus petite des particules considérées, correspondant au volume occupé par deux molécules de pyrène soit $0,4 \cdot 10^{-27}$ m³, et v_{MAX} [m³] le volume maximal établi (soit $5 \cdot 10^{-4}$ m³ par exemple). $v_{i,\min}$ et $v_{i,\max}$ [m³] sont les volumes des particules tels qu'indiqués aux extrémités gauche et droite de chaque section. Un exemple de distribution de la fraction volumique entre les sections est représenté dans la figure suivante :

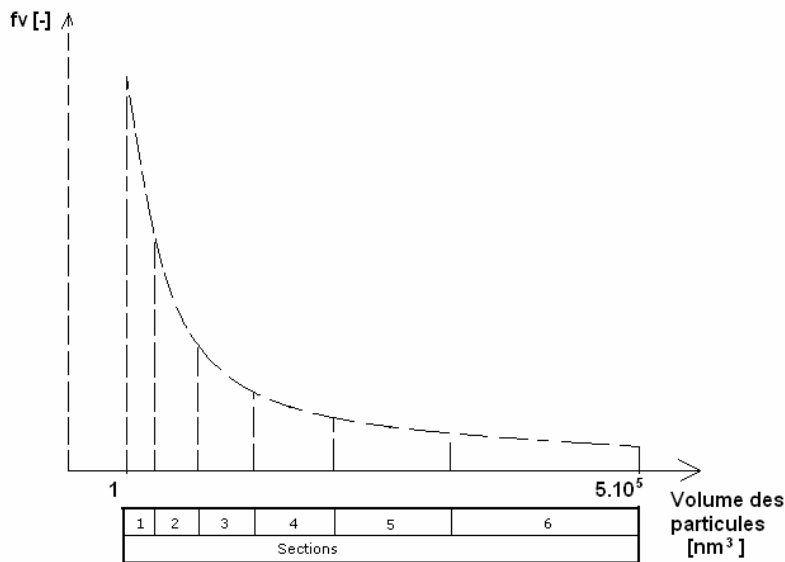


Figure II.23: Distribution des sections

En désignant par $q_i(v)$ [m⁻³] la distribution de la fraction volumique dans la section i . La fraction volumique totale de suie par section Q_i [-] est obtenue par intégration de la distribution.

$$Q_i = \int_{v_{i,\min}}^{v_{i,\max}} q_i(v) dv \quad (\text{II.34})$$

Q_i est représenté dans la figure suivante :

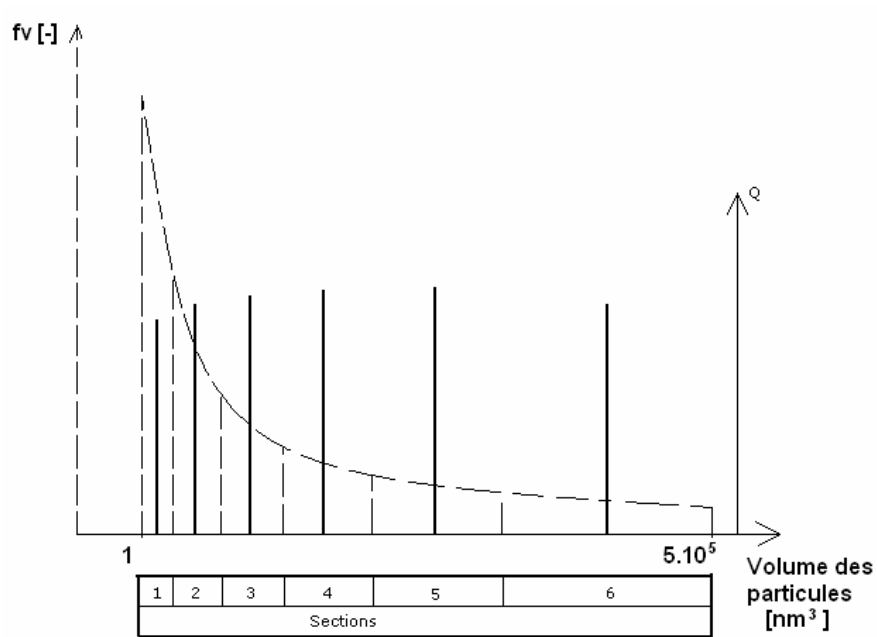


Figure II.24: Distribution en taille et son intégration par section

La distribution par section $q_i(v)$ [m^{-3}] s'exprime par un polynôme d'ordre 1:

$$q_i(v) = q'_i v + q_i^\mu \quad (II.35)$$

$$q'_i = \frac{k_i^+ + k_i^-}{2} \quad (II.36)$$

k_i^+ et k_i^- sont respectivement les pentes de $q_i(v)$ aux extrémités gauche et droites de la section i , ces valeurs sont calculées afin que les deux flux de concentration de particules et en fraction volumique de suie à travers les limites des sections soient conservés. En intégrant l'équation (II.34) grâce à la définition(II.35), q_i^μ peut être calculé de la façon suivante:

$$q_i^\mu = \frac{Q_i}{v_{i,max} - v_{i,min}} - q'_i v_{i,m} \quad (II.37)$$

Soit la distribution de la concentration des particules $n_i(v)$ [m^{-6}] définie comme suit:

$$n_i(v) = \frac{q_i(v)}{v} \quad (II.38)$$

Ces définitions sont illustrées dans la figure suivante.

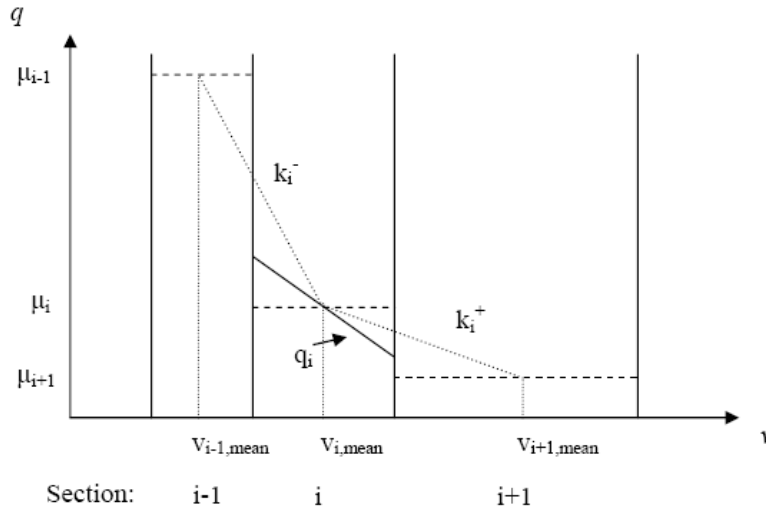


Figure II.25: La méthode de sectionnement [Netzell, 2007]

Les tailles de sections définies dans [Netzell, 2007] permettent d'augmenter le nombre de sections en gardant les mêmes bornes :

$$v_{1,\max} = v_{MIN} + v_{C2} \quad (\text{II.39})$$

$$v_{i,\max} = (v_{MIN} + v_{C2}) \left(\frac{v_{MAX}}{v_{MIN} + v_{C2}} \right)^{\frac{i-1}{i_{\max}-1}} \quad (\text{II.40})$$

Cette structure non-linéaire des sections est utilisée pour réduire le coût de calcul tout en optimisant l'efficacité.

Avec la méthode de sectionnement, non seulement la masse de suie mais aussi le nombre de particules peuvent être conservés lors de la formulation du terme source pour chaque section. En tant que méthode du second ordre elle réduit les erreurs de diffusion mais tend à introduire des erreurs de dispersion par rapport aux méthodes du premier ordre [Zhang et Zheng, 2007].

Dans les sous-parties suivantes le calcul de chaque terme source Ω [s^{-1}] est explicité.

II.8.1. Nucléation

Dans le cas de la nucléation (régime moléculaire), l'équation de Smoluchowski [Smoluchowski, 1917] est utilisée et la limitation des PAHs au pyrène permet d'obtenir l'expression du terme source de nucléation $\Omega_{1,pi}$ [s^{-1}] en multipliant la dérivée temporelle de la concentration des particules (liée au phénomène de nucléation) par le volume de la particule formée par nucléation (deux pyrènes):

$$\Omega_{1,pi} = \dot{Q}_{1,pi} = 2 v_{PAH} \beta_{fm,pi}(v_{PAH}, v_{PAH}) N_{PAH}^2 \quad (II.41)$$

La nucléation n'est considérée que dans la première section et son terme source est nul pour toutes les autres sections.

II.8.2. Condensation

La condensation (régime moléculaire) entraîne le transfert de particules d'une section à la suivante. Une expression conservant la concentration et la masse des particules est explicitée ici. Le terme source de condensation s'obtient en multipliant la dérivée temporelle de la concentration des particules (liée au phénomène de condensation) par le volume du PAH ajouté ($v_{PAH} = 0,2 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3$) Le flux de matière ajoutée par condensation

$\Delta Q_{i,cond}$ aux particules de la section i par unité de temps est calculé comme suit :

$$\Delta Q_{i,cond} = v_{PAH} N_{PAH} \int_{v_{i,min}}^{v_{i,max}} \beta_{fm,cond}(v_{PAH}, v) n(v) dv \quad (II.42)$$

Pour calculer les expressions (II.41) et (II.42) il faut évaluer la concentration des PAHs : N_{PAH} [-] Pour ce faire on équilibre les flux de PAHs produits par la phase gaz avec ceux qui consommés par nucléation et condensation en faisant une hypothèse de stationnarité [Mauss, 1997]. On utilise donc la vitesse de formation des PAH : R_{PAH} [$\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$] pour calculer N_{PAH} .

$$R_{PAH} = 2 \beta_{fm,pi}(v_{PAH}, v_{PAH}) N_{PAH}^2 + \sum_{i=1}^{i_{MAX}} N_{PAH} \int_{v_{i,min}}^{v_{i,max}} \beta_{fm,cond}(v_{PAH}, v) n(v) dv \quad (II.43)$$

Le flux de matière ajoutée par condensation aux particules de la section i résulte de la différence entre une 'sortie' de particule de 'suie avant condensation' de la section i et une 'entrée' de particule de 'suie après condensation avec un PAH' dans la section $i+1$:

$$\Delta Q_{i,cond} = \Delta q_{i,cond}^{\rightarrow} - \Delta q_{i,cond}^{\uparrow} \quad (II.44)$$

Cet ajout de matière condensée se fait néanmoins en conservant la concentration des particules :

$$\Delta n_i = \Delta n_{i+1} \quad (II.45)$$

$\Delta q_{i,cond}^{\uparrow}$ est le flux des particules de suie quittant la section i et $\Delta q_{i,cond}^{\rightarrow}$ le flux des particules de suie entrant dans la section $i+1$, la répartition entre les sections s'écrit alors :

$$\frac{\Delta q_{i,cond}^{\uparrow}}{v_{i,max} - v_{i,min}} \int_{v_{i,min}}^{v_{i,max}} \frac{1}{v} dv = \frac{\Delta q_{i,cond}^{\rightarrow}}{v_{i+1,max} - v_{i+1,min}} \int_{v_{i+1,min}}^{v_{i+1,max}} \frac{1}{v} dv \quad (II.46)$$

En utilisant les équations (II.44) et (II.46) les expressions suivantes sont obtenues :

$$\Delta q_{i,cond}^{\uparrow} = \frac{1}{\frac{(v_{i+1,max} - v_{i+1,min}) \ln(v_{i,max} / v_{i,min})}{(v_{i,max} - v_{i,min}) \ln(v_{i+1,max} / v_{i+1,min})} - 1} \Delta Q_{i,cond}$$

$$\Delta q_{i,cond}^{\rightarrow} = \frac{1}{1 - \frac{(v_{i,max} - v_{i,min}) \ln(v_{i+1,max} / v_{i+1,min})}{(v_{i+1,max} - v_{i+1,min}) \ln(v_{i,max} / v_{i,min})}} \Delta Q_{i,cond} \quad (II.47)$$

Les termes sources de condensation $\Omega_{i,cond}$ [s^{-1}] deviennent alors :

$$\Omega_{1,cond} = -\Delta q_{i,cond}^{\uparrow}$$

$$\Omega_{i,cond} = \Delta q_{i-1,cond}^{\rightarrow} - \Delta q_{i,cond}^{\uparrow}, i = 2, 3, \dots, i_{max} - 1 \quad (II.48)$$

$$\Omega_{i_{MAX},cond} = \Delta q_{i_{MAX}-1,cond}^{\rightarrow}$$

Ces expressions ne sont correctes que lorsque l'addition d'un PAH n'engendre qu'un saut d'une section à la suivante. Si le nombre de sections augmente au point que les tailles des sections deviennent inférieures au volume d'un PAH la condensation devra alors être assimilée à de la coagulation.

II.8.3. Coagulation

On procède de même pour le terme source de coagulation $\Omega_{i,coag}$ [s^{-1}], excepté que l'on calcule par avance dans quelles sections vont croître des particules lors du processus :

$$\Omega_{i,coag} = \sum_{v_{i,min} < v_k + v_j < v_{i,max}} (v_k + v_j) N_k N_j \beta_{tr,coag}(v_k, v_j)$$

$$+ \sum_{v_k + v_i < v_{i,max}} v_k N_k N_j \beta_{tr,coag}(v_k, v_i)$$

$$- v_i N_i \sum_{v_i + v_j > v_{i,max}} N_j \beta_{tr,coag}(v_i, v_j)$$

$$- 2v_i N_i N_i \beta_{tr,coag}(v_i, v_j) \quad (II.49)$$

II.8.4. Croissance de surface

Le flux de matière ajoutée par croissance à la surface des suies dans une section $\Delta Q_{i,sg} \left[\frac{m_s^3}{m_{gaz}^3 \cdot S} \right]$ est évalué par l'équation suivante:

$$\Delta Q_{i,sg} = \alpha v_{C_2} (k_d - k_{rev}) \int_{v_{i,min}}^{v_{i,max}} \left(\frac{v}{v_{C_2}} \right)^{\theta/3} n(v) dv \quad (II.50)$$

θ [-] indiquant la dimension fractale [Mandelbrot, 1983] des particules de suie.

L'équation (II.50) peut alors être intégrée :

$$\Delta Q_{i,sg} = \alpha (v_{C_2})^{\frac{3-\theta}{3}} (k_d - k_{rev}) \left(\frac{3}{3+\theta} q_i'(v_{i,max}^{\frac{3+\theta}{3}} - v_{i,min}^{\frac{3+\theta}{3}}) + \frac{3}{\theta} q_i^\mu(v_{i,max}^{\frac{\theta}{3}} - v_{i,min}^{\frac{\theta}{3}}) \right) \quad (II.51)$$

La conservation de la concentration des particules implique des contraintes sur la distribution de $\Delta Q_{i,sg}$ entre les sections.

Si $\Delta q_{i,sg}^{\rightarrow}$ [m³] est le volume de 'suie après croissance' entrant dans la section i+1 et $\Delta q_{i,sg}^{\uparrow}$ [m³] le volume de 'suie avant croissance' quittant la section i alors la matière ajoutée par croissance de surface s'exprime par :

$$\Delta Q_{i,sg} = \Delta q_{i,sg}^{\rightarrow} - \Delta q_{i,sg}^{\uparrow} \quad (II.52)$$

En considérant la conservation de la concentration des particules on obtient l'égalité suivante:

$$\Delta n_i = \Delta n_{i+1} \quad (II.53)$$

En considérant que Δq_{sg} est répartie équitablement entre les sections, l'équation précédente peut s'écrire différemment à l'aide de l'équation (II.37):

$$\frac{\Delta q_{i,sg}^{\uparrow}}{v_{i,max} - v_{i,min}} \int_{v_{i,min}}^{v_{i,max}} \frac{1}{v} dv = \frac{\Delta q_{i,sg}^{\rightarrow}}{v_{i+1,max} - v_{i+1,min}} \int_{v_{i+1,min}}^{v_{i+1,max}} \frac{1}{v} dv \quad (II.54)$$

La conjugaison des équations (II.52) et (II.53) mène à :

$$\Delta q_{i,sg}^{\uparrow} = \frac{1}{\frac{(v_{i+1,max} - v_{i+1,min}) \ln(v_{i,max} / v_{i,min})}{(v_{i,max} - v_{i,min}) \ln(v_{i+1,max} / v_{i+1,min})} - 1} \Delta Q_{i,sg} \quad (II.55)$$

$$\Delta q_{i,sg}^{\rightarrow} = \frac{1}{1 - \frac{(v_{i,max} - v_{i,min}) \ln(v_{i+1,max} / v_{i+1,min})}{(v_{i+1,max} - v_{i+1,min}) \ln(v_{i,max} / v_{i,min})}} \Delta Q_{i,sg} \quad (II.56)$$

Et l'expression du terme source peut alors s'écrire :

$$\begin{aligned} \Omega_{1,sg} &= -\Delta q_{1,sg}^{\uparrow} \\ \Omega_{i,sg} &= \Delta q_{i-1,sg}^{\rightarrow} - \Delta q_{i,sg}^{\uparrow} \quad i = 2, 3, \dots, i_{MAX} - 1 \\ \Omega_{i_{MAX},sg} &= \Delta q_{i_{MAX}-1,sg}^{\rightarrow} \end{aligned} \quad (II.57)$$

II.8.5. Oxydation

On procède de la même façon pour l'oxydation $\Delta Q_{i,ox} \left[\frac{m_s^3}{m_{gaz}^3 \cdot S} \right]$:

$$\begin{aligned} \Delta Q_{i,ox} &= \alpha (k_{O_2} + k_{OH}) (v_{C_2})^{\frac{3-\theta}{3}} \\ &\left(\frac{3}{3+\theta} q_i' (v_{i,max}^{\frac{3+\theta}{3}} - v_{i,min}^{\frac{3+\theta}{3}}) + \frac{3}{\theta} q_i^{\mu} (v_{i,max}^{\frac{\theta}{3}} - v_{i,min}^{\frac{\theta}{3}}) \right) \end{aligned} \quad (II.58)$$

Et on obtient alors l'expression suivante pour le terme source :

$$\begin{aligned} \Omega_{i,ox} &= \Delta q_{i+1,ox}^{\rightarrow} - \Delta q_{i,ox}^{\uparrow} \quad i = 1, 2, 3, \dots, i_{MAX} - 1 \\ \Omega_{i_{MAX},ox} &= -\Delta q_{i_{MAX},ox}^{\uparrow} \end{aligned} \quad (II.59)$$

II.8.6. Les équations de transport

La méthode de sectionnement, comme la méthode des moments, permet de formuler les équations de transport sans approximation supplémentaire [Netzell *et al.*, 2006]. En effet, ces méthodes sont définies par analogie avec l'équation de transport pour un scalaire global sans considérer les paramètres de transport dépendant de la taille. La méthode de sectionnement permet en revanche de modéliser la PSDF sans aucune hypothèse sur la forme et d'une façon plus directe. Dans cette expression les propriétés transportées sont les intégrales de la PSDF pour chaque section, qui sont définies comme les fractions volumiques totales de particules dans chaque section. Les équations de transport pour Q_i dans les flammes laminares à une dimension sont comparables aux équations de transport

qui ont été dérivées auparavant des moments μ_r [mole.m⁻³] de la PSDF [Mauss *et al.*, 1994(b)] :

$$\rho \frac{\partial \mu_r / \rho}{\partial t} + \rho v \frac{\partial \mu_r / \rho}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D_{p,1} \frac{\partial \mu_{r-2/3} / \rho}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(0.55 \mu \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \mu_r \right) + \Omega_r \quad (\text{II.60})$$

$$\rho \frac{\partial Q_i / \rho}{\partial t} + \rho v \frac{\partial Q_i / \rho}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D_{p,v_i,mean} \frac{\partial Q_i / \rho}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(0.55 \mu \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} Q_i \right) + \Omega_i \quad (\text{II.61})$$

avec la densité ρ [kg.m⁻³], la viscosité dynamique μ [Pa.s], la température T [K], le temps t [s], les coordonnées spatiales x [m] et les termes sources pour les moments Ω_r ou pour les sections Ω_i . La seule différence entre (II.60) et (II.61) est que le coefficient de diffusion fonction de la taille responsable du moment $\mu_{r-2/3}$ (voir réf. [Mauss *et al.*, 1994(b)] pour plus de détails) a été remplacé par un coefficient de diffusion moyen $D_{p,v_i,mean}$ [m².s⁻¹] au sein de chaque section. Ces termes sources résultent du modèle de suie incluant la nucléation, la coagulation, la croissance de surface et l'oxydation. En ce qui concerne la croissance de surface, nous considérons ici à la fois la condensation des PAHs et la croissance de surface réactive, suivant la séquence HACA [Frenklach, 2002]. Ces termes source résultent des modèles précédemment décrits :

$$\Omega_i = \Omega_{i,pi} + \Omega_{i,cond} + \Omega_{i,coag} + \Omega_{i,sg} + \Omega_{i,ox} \quad (\text{II.62})$$

Pour la coagulation, le régime de transition est modélisé par la moyenne harmonique des facteurs de collision en régime moléculaire et continu.

II.8.7. Calcul des données caractéristiques des suies

Les données mesurables telles que la fraction volumique, la concentration des particules de suie ou encore la masse s'obtiennent avec la méthode de sectionnement de la manière suivante :

- La concentration des particules par section [m⁻³] :

$$N_i = \left(q_i' \cdot (v_{i,max} - v_{i,min}) + q_i'' \cdot \log \left(\frac{v_{i,max}}{v_{i,min}} \right) \right) \quad (\text{II.63})$$

- La concentration totale des particules [m^{-3}] :

$$N = \sum_{i=1}^{i=i_{MAX}} N_i = \sum_{i=1}^{i=i_{MAX}} \left(q_i' \cdot (v_{i,max} - v_{i,min}) + q_i'' \cdot \log \left(\frac{v_{i,max}}{v_{i,min}} \right) \right) \quad (II.64)$$

log indique ici le logarithme népérien.

- La fraction volumique totale [-] :

$$f_v = \sum_{i=1}^{i=i_{MAX}} \frac{\rho Y_{i,s}}{\rho_s} = \sum_{i=1}^{i=i_{MAX}} \text{interval}_i (q_i' v_{i,m} + q_i'') \quad (II.65)$$

$Y_{i,s}$ est la fraction massique des particules de suie de la section i

ρ est la masse volumique des gaz

ρ_s est la masse volumique de la suie

- La concentration massique totale de suie [$kg \cdot m^{-3}$] :

$$m_s = f_v \cdot \rho_s \quad (II.66)$$

- Le diamètre moyen des particules de suie [m] :

$$d_p = \left(\frac{6 f_v}{N \cdot \pi} \right)^{1/3} \quad (II.67)$$

Les calculs avec la première méthode de sectionnement suivant l'équation (II.40) ont été réalisés avec 100 sections et 50 sections. L'utilisation de 50 sections permet de réduire le temps de calcul de plus d'un facteur 2 tout en produisant un écart entre les fractions volumiques maximales calculées de 0,7 % en comparaison avec les calculs réalisés et validés avec 100 sections.

Plus de détails sur la méthode de sectionnement pour le modèle de suie sont décrits dans la référence [Netzell, 2007].

L'intégration d'un modèle de suie dans STAR-CD™ nécessite de coupler le modèle de combustion et le modèle de suie. Le modèle de combustion utilisé dans ce travail est décrit dans le paragraphe suivant.

II.9. LE MODELE DE COMBUSTION

Le modèle de combustion auquel est couplé le modèle de suie est appelé Extended Coherent Flame Mode - Combustion Limited by Equilibrium Enthalpy' (ECFM-CLEH) [Subramanian *et al.*, 2007]. Ce modèle de combustion simule la coexistence des structures de flamme comme représenté dans la Figure II.26 : flamme de prémélange et flamme de diffusion. Le développement d'un front de flamme de prémélange turbulent (avec l'avancement c) est modélisé par ECFM et le développement d'une flamme de diffusion turbulente (avec l'avancement α) est modélisé par CLEH.

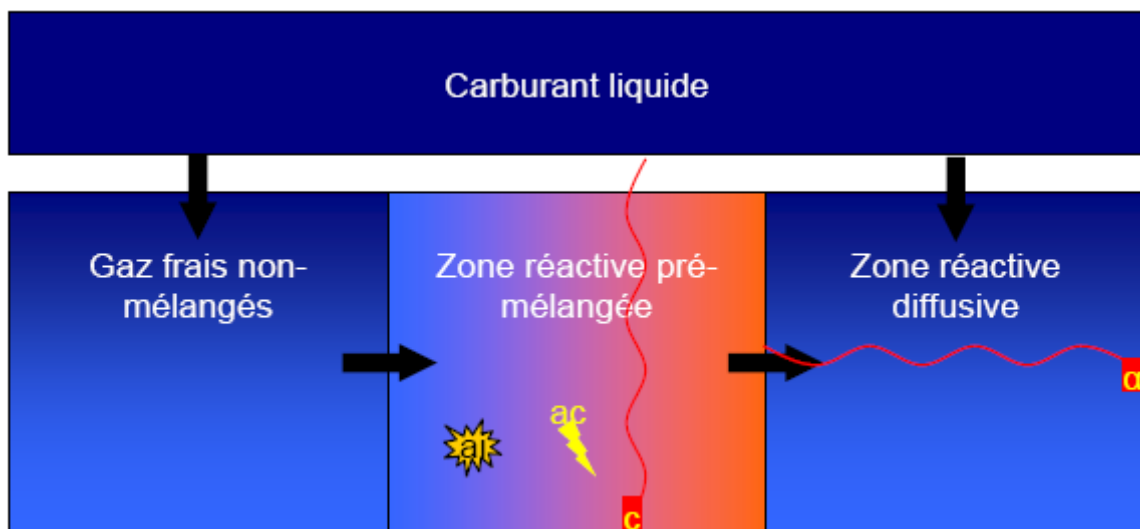


Figure II.26: Principe de fonctionnement du modèle ECFM-CLEH

L'injection directe avec vaporisation des gouttes dans le mélange carburant/air favorise le mode diffusif par rapport au mode de prémélange. Le modèle CLEH est basé sur la notion de flammelettes : la flamme turbulente de diffusion est analysée comme une multitude de flammelettes convectées et modifiées dans l'espace des phases. La structure de flamme est discrétisée par une infinité de flammelettes et chaque flammelette se caractérise par sa vitesse de diffusion. Une fonction bêta moyenne l'ensemble des dégagements d'énergie, contrôlés par l'interaction avec l'environnement de la flammelette (IEM, Interaction by the Exchange with the Mean), entre l'état de mélange et l'état d'équilibre. Ces développements ont été introduits dans le logiciel commercial STAR-CDTM. Les figures suivantes illustrent le principe et l'évolution de la combustion Diesel, la formation de suie y est représentée essentiellement dans la zone de flamme de diffusion.

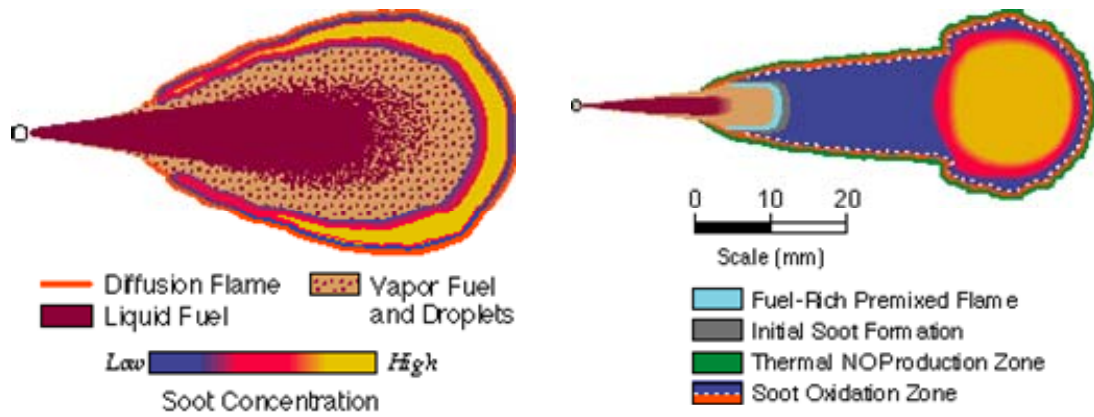


Figure II.27: Combustion Diesel [Espey et Dec, 1993]

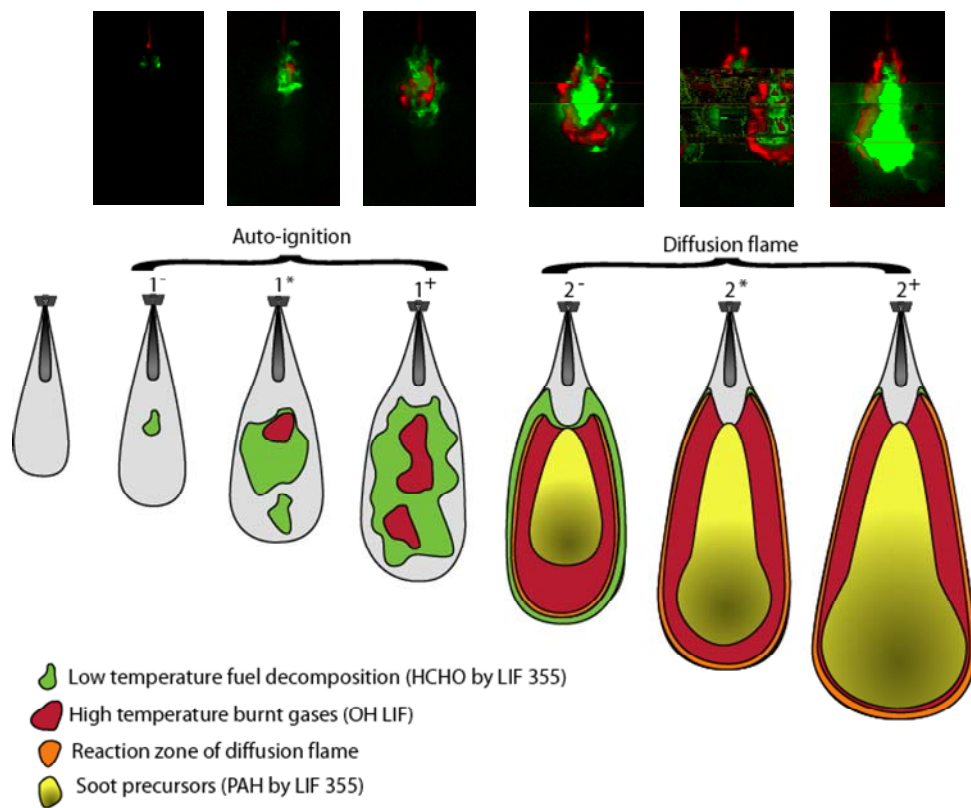


Figure II.28: Evolution de la flamme en moteur Diesel [Bruneaux, 2008]

Cette approche de flammelette interactive a été appliquée pour simuler la combustion et la formation des polluants dans une chambre de combustion [Pitsch *et al.*, 1996 ; Barths *et al.*, 1998, Barths *et al.*, 2000]. Néanmoins l'approche par bibliothèques de flammelettes est plus économique en temps de calcul et plus simple à implémenter dans un logiciel commercial tel que STAR-CD™. Le principe inspiré des bibliothèques de flammelettes a donc été retenu.

Chaque structure de flamme correspond à un couplage différent entre le modèle de combustion et le modèle de suie. Les paragraphes suivants décrivent les deux structures de flammes présentes dans le modèle de combustion.

II.10. LES FLAMMES DE PREMELANGE

La structure des flammes laminaires de prémélange est représentée sur la Figure II.29. Les gaz frais (combustible et oxydant) et les gaz brûlés (produits de combustion) sont séparés par une fine zone de réaction (dont l'épaisseur est de 0,1 à 1 mm). Un fort gradient de température est observé lors de la combustion des hydrocarbures (le rapport de la température des gaz brûlés sur la température des gaz frais varie communément de 5 à 7). Une flamme de prémélange se propage vers les gaz frais du fait du gradient de température et des flux thermiques correspondants qui permettent de préchauffer les gaz frais et de commencer leur combustion. L'absence d'équilibre local entre la diffusion de la chaleur et la consommation chimique mène à la propagation du front de flamme. La vitesse de propagation S_L du front de flamme dépend de divers paramètres (compositions du combustible et de l'oxydant, température des gaz frais, pression...) et vaut entre 0,1 et 1 m/s. La vitesse de flamme laminaire : S_L s'écrit :

$$S_L = \frac{dm_b / dt}{A_f \rho_u} \quad (\text{II.68})$$

Le nombre de Lewis $Le = \frac{D_{th}}{D_k}$ compare la diffusivité thermique et la diffusivité des espèces.

Pour un nombre de Lewis unitaire, sans perte de chaleur (combustion adiabatique) ni effet de compressibilité, les équations d'équilibre en masse et en énergie peuvent s'écrire en une seule équation fonction de la variable de progrès c :

$$\frac{\partial \rho c}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u c) = \nabla \cdot (\rho D \nabla c) + \Omega \quad (\text{II.69})$$

La figure suivante est une illustration de la structure de flamme de prémélange de [Poinot et Veynante, 2001] :

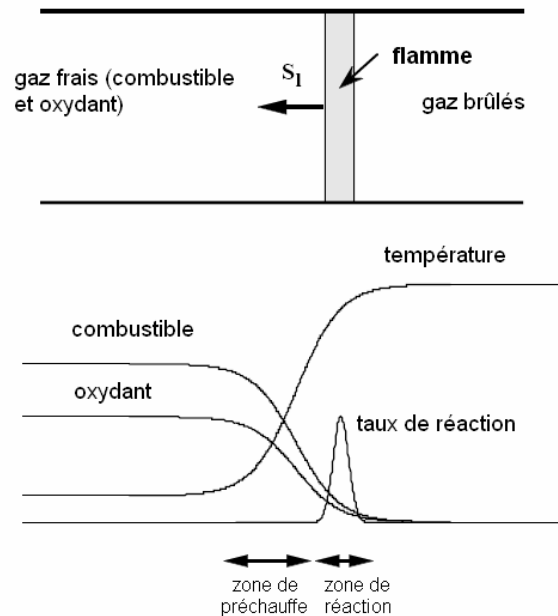


Figure II.29: Structure d'une flamme plate laminaire de prémélange (d'après [Poinsot et Veynante, 2001])

II.11. LES FLAMMES DE DIFFUSION

Dans les flammes de diffusion, le carburant et l'oxydant sont de chaque côté de la zone de réaction et diffusent vers cette zone où ils brûlent et génèrent de la chaleur. La température est alors maximale dans cette zone de réaction et diffuse de la flamme vers les écoulements de carburant et d'oxydant. La Figure II.30 est une illustration de la structure de flamme de diffusion de [Poinsot et Veynante, 2001] :

Pour modéliser ces flammes un scalaire passif est introduit : la variable de Zeldovich adimensionnée ou fraction de mélange [-] Z . Les hypothèses suivantes sont faites :

- le nombre de Lewis est fixé à 1,
- la pression thermodynamique est constante et les nombres de Mach faibles,
- la diffusion thermique (effet Soret) et les effets de diffusion de pression sont négligés, ce qui est acceptable en combustion.

La diffusion considérée résulte donc uniquement des gradients de concentrations.

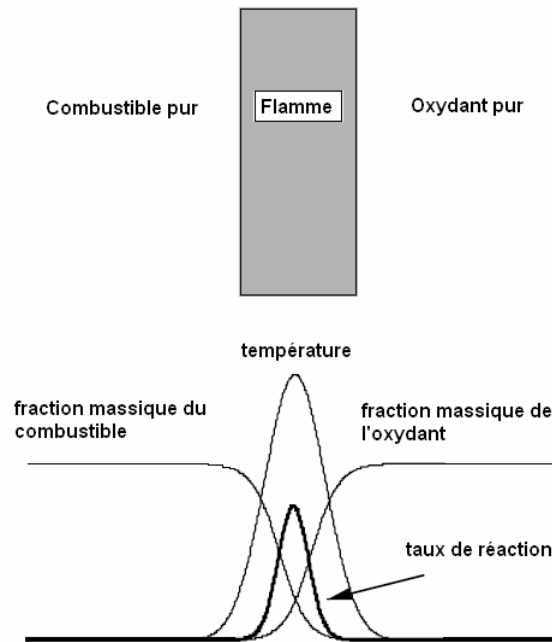


Figure II.30: Structure d'une flamme laminaire de diffusion (d'après [Poinsot et Veynante, 2001])

La loi de Fick est utilisée pour calculer les vitesses de diffusion. En flamme de diffusion laminaire, les fractions massiques Y_k [-] des espèces suivent l'équation bilan suivante :

$$\frac{\partial \rho Y_k}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho D \frac{\partial Y_k}{\partial x_i} \right) + \Omega_k \quad (\text{IV.70})$$

L'équation dans l'espace des fractions de mélange : Z [-] est obtenue:

$$\frac{\partial \rho Z}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho D \frac{\partial Z}{\partial x_i} \right) \quad (\text{IV.71})$$

Le changement de variables dans les équations permet de passer des variables spatiales : (x_1, x_2, x_3) , à (z, y_2, y_3) où y_2 et y_3 sont des variables spatiales dans les plans parallèles aux iso-surfaces de Z (espace des phases). Les termes correspondant à des gradients le long du front de flamme (gradients le long de y_2 et y_3) sont négligeables par rapport aux termes le long de la normale à la flamme (gradients le long de Z). Chaque élément du front de flamme peut être considéré comme une petite flamme laminaire aussi appelée flammelette. Les fractions massiques d'espèces peuvent être modélisés d'après les équations suivantes:

$$\begin{aligned}
 \rho \frac{\partial Y_k}{\partial t} = 0 &= \rho D \frac{\partial^2 Y_k}{\partial x_i^2} + \dot{\omega}_k = \rho D \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial Y_k}{\partial Z} \frac{\partial Z}{\partial x_i} \right) \frac{\partial Z}{\partial x_i} + \Omega_k \\
 -\rho D \left(\frac{\partial^2 Y_k}{\partial Z^2} \frac{\partial Z}{\partial x_i} + \frac{\partial Y_k}{\partial Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial x_i \partial Z} \right) \frac{\partial Z}{\partial x_i} &= \Omega_k \\
 -\rho D \frac{\partial Z}{\partial x_i} \frac{\partial Z}{\partial x_i} \frac{\partial^2 Y_k}{\partial Z^2} &= \Omega_k \\
 -\rho \underbrace{\frac{\chi}{2}}_{\text{mélange}} \underbrace{\frac{\partial^2 Y_k}{\partial Z^2}}_{\text{chimie}} &= \Omega_k \quad \text{avec} \quad \chi = 2D \left(\frac{\partial Z}{\partial x_i} \right)^2
 \end{aligned}
 \tag{IV.72}$$

Lorsqu'une vitesse de réaction stationnaire est atteinte, la vitesse de réaction est le produit d'une composante de mélange (dissipation scalaire) et d'une composante représentative de l'oxydation du carburant. Le seul terme qui dépend de la variable spatiale (x_i) est χ : le taux de dissipation scalaire [s^{-1}] qui représente la dynamique de mélange. Ce terme mesure le gradient de Z et le flux moléculaire des espèces vers la flamme. Ainsi, une fois que χ est spécifié, les équations peuvent être complètement résolues dans l'espace des phases pour obtenir les températures et les fractions massiques d'espèces en fonction de la fraction de mélange Z . L'insertion de Z permet de diminuer le nombre de variables car les fractions massiques de toutes les espèces sont fonction du temps t , du taux de dissipation scalaire χ et de la fraction de mélange Z .

$$Y_k = f(Z, \chi, t) \tag{IV.73}$$

Dans l'état stationnaire de la flammelette, en faisant l'hypothèse d'une chimie infiniment rapide par rapport à la diffusion du carburant :

$$T = T(Z, \chi) \quad Y_k = Y_k(Z, \chi) \tag{IV.74}$$

Les taux de réactions des espèces ou la température ne dépendent que de la fraction de mélange Z et du taux de dissipation scalaire χ . Dans le code de flammelettes les équations suivantes sont donc résolues:

- Conservation des espèces:

$$\rho \frac{\partial Y_k}{\partial t} = \frac{\rho \chi}{2} \frac{\partial^2 Y_k}{\partial Z^2} + \Omega_k \tag{IV.75}$$

avec Ω_k le terme source chimique.

- Conservation de l'énergie:

$$\rho c_p \frac{dT}{dx} = \frac{\rho\chi}{2} \left(\underbrace{\frac{d}{dZ} \left(c_p \frac{dT}{dZ} \right)}_{=0 \text{ car } Le=1} + \sum_{i=1}^N c_{p,i} \frac{dY_k}{dZ} \underbrace{\frac{dT}{dZ}}_{\substack{=1 \text{ car } Le=1 \\ \text{ie. } \frac{dT}{dx} = \frac{dZ}{dx}}} \right) - \sum_{i=1}^N h_k \omega_k - \underbrace{q_R}_{=0 \left(\frac{dY_k}{dZ} \right)}$$

càd. (IV.76)

$$\rho c_p \frac{dT}{dx} = \frac{\rho\chi}{2} \sum_{i=1}^N c_{p,k} \frac{dY_k}{dZ} - \sum_{i=1}^N h_k \omega_k$$

avec:

$$\chi = 2D \left(\frac{\partial Z}{\partial x_i} \right)^2 \quad (IV.77)$$

Puisque la fraction massique de combustible d'une flamme laminaire ne dépend en régime stationnaire que de la fraction de mélange Z et du taux de dissipation scalaire χ , d'après l'équation (IV.75), la fraction massique du combustible Y_F peut alors s'écrire par fonction statistique de densité de probabilité :

$$\overline{\rho \widetilde{Y}_F} = \overline{\rho Y_F} = \int_Z \int_\chi \rho Y_F(Z, \chi) P(Z, \chi) d\chi dZ \quad (IV.78)$$

Où \overline{Q} désigne la moyenne de la quantité Q , \widetilde{Q} la moyenne de Favre (pondérée par la masse) de cette quantité et $P(Z, \chi)$ la densité de probabilité jointe de la fraction de mélange Z et de sa dissipation scalaire χ .

III. RESULTATS

Afin de mieux modéliser la formation et l'oxydation des particules de suie nous nous sommes d'abord intéressés à la phase gaz et notamment aux chemins réactionnels menant à la formation du cycle aromatique : le benzène.

III.1. VALIDATION D'UN MECANISME MODIFIE POUR L'OXYDATION DU N-HEPTANE

Dans une première phase de cette étude, divers mécanismes ont été étudiés en flamme laminaire de prémélange basse pression afin de mieux identifier les différents chemins réactionnels menant à la formation du benzène. Les mesures expérimentales effectuées dans des flammes à basse pression avec le couplage faisceau moléculaire et spectrométrie de masse concernent un grand nombre d'espèces : molécules, atomes et radicaux. En particulier les données sur le radical propargyl (C_3H_3) sont très utiles pour valider les mécanismes de formation du benzène. Le tableau suivant présente un récapitulatif des caractéristiques globales des trois mécanismes issus de la littérature qui sont utilisés dans cette étude:

Tableau III.1: Description des mécanismes

Mécanisme	Nombre d'espèces	Nombre de réactions	Références
ABF	101	1034	[Appel <i>et al.</i> , 2000]
KYNE	126	1174	[Kyne <i>et al.</i> , 2006]
HOYERMANN	98	1120	[Hoyermann <i>et al.</i> , 2004]

Les principales différences entre le mécanisme ABF et le mécanisme de Kyne sont indiquées dans le tableau suivant :

Tableau III.2: Différences majeures entre les mécanismes ABF et Kyne

Mécanisme	Réaction	A	n	E	Références
ABF	$C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow A1$	$1,0 \times 10^{11}$	0	0	[Appel <i>et al.</i> , 2000]
Kyne	$AC_3H_4 + C_3H_3 \leftrightarrow A1 + H$	$4,4 \times 10^{11}$	0	2000	[Wu et Kern, 1987]
	$C_3H_3 + C_3H_3 \leftrightarrow C_6H_5 + H$	$2,0 \times 10^{12}$	0	0	[Marinov <i>et al.</i> , 1998]
	$C_3H_3 + C_3H_3 \leftrightarrow A1$	$5,56 \times 10^{20}$	-2,53	1692	[Marinov <i>et al.</i> , 1998]

Les unités de A, n, E s'expriment en cal, mol s.

Les différences majeures entre les deux mécanismes concernent donc les réactions propres au benzène et au radical propargyl. Les réactions utilisées par Kyne ont été volontairement conservées ici.

Par ailleurs entre le mécanisme de Kyne et celui de Hoyermann, une différence majeure réside dans la réversibilité ou l'irréversibilité de la réaction $C_3H_3 + C_3H_3 = C_6H_6$, réversible dans le mécanisme de Kyne et irréversible avec le mécanisme de Hoyermann.

Des flammes laminaires de prémélange d'acétylène, d'éthylène, propène et benzène issues de la littérature ont été utilisées pour comparer les résultats des mécanismes ABF, Kyne et Hoyermann. Une flamme de n-heptane issue de la littérature a ensuite servi à comparer les résultats des mécanismes qui contiennent l'espèce n-heptane : ABF et Kyne-C7. Le tableau suivant détaille les caractéristiques des flammes issues de la littérature utilisées dans cette étude :

Tableau III.3: Caractéristiques des flammes basse pression étudiées

Composition (fractions molaires)	Φ	P [torr]	V_0 [cm/s]	Références
C ₂ H ₂ - O ₂ - Ar (0,275) (0,275) (0,45)	2,5	20	97,1	[Bastin <i>et al.</i> , 1988] LCSR – Orléans
C ₂ H ₄ - O ₂ - Ar (0,194) (0,306) (0,50)	1,9	20	62,5	[Bhargava et Westmoreland, 1998] Massachusetts University
C ₃ H ₆ - O ₂ - Ar (0,255) (0,495) (0,25)	2,3	37,5	62,5	[Atakan <i>et al.</i> , 1998] Bielefeld University
C ₆ H ₆ - O ₂ - Ar (0,135) (0,565) (0,30)	1,8	20	50,0	[Bittner and Howard, 1980] M.I.T. - Cambridge

Les calculs ont été réalisés avec le code de calcul Premix [Kee *et al.*, 1985 et Kee *et al.*, 1989] (cf. annexes VI.1 et VI.2) et il est apparu que la modélisation du benzène était meilleure avec les mécanismes Kyne et Kyne-C7. Les figures suivantes illustrent ce propos en présentant les comparaisons entre les fractions molaires de benzène expérimentale (cf. annexe VI.3) et calculée avec les mécanismes basse pression à 20 torr ABF Kyne et Hoyermann pour les flammes du tableau précédent.

III. Résultats

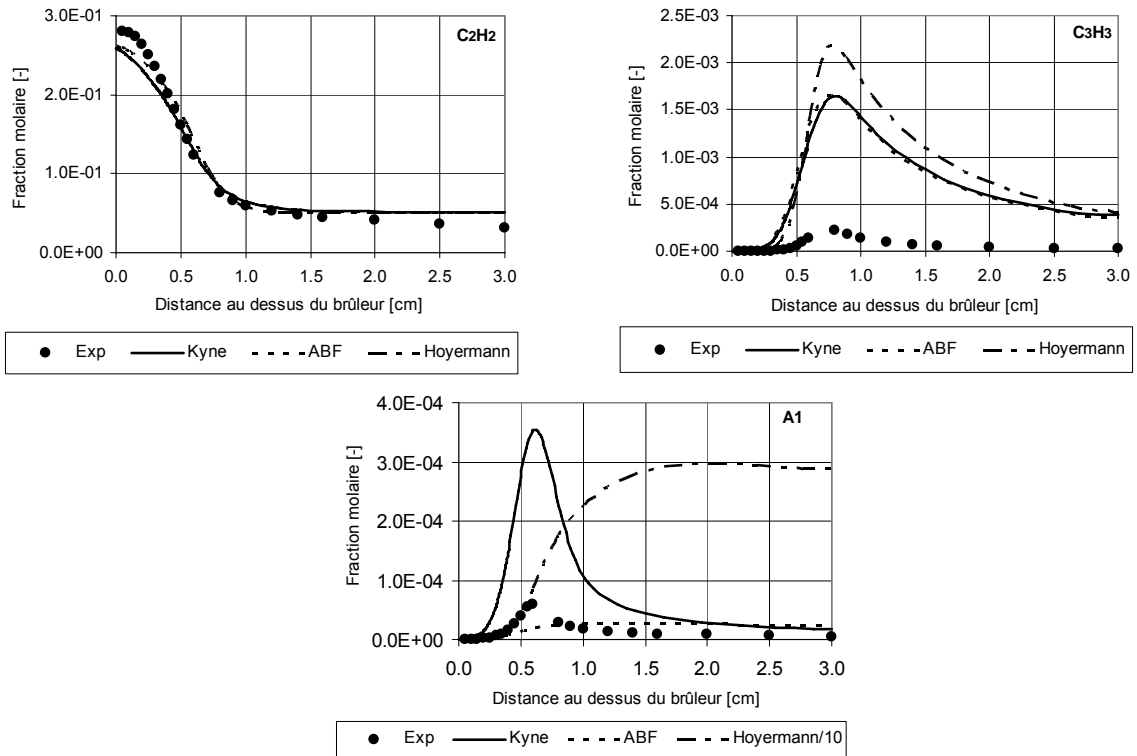


Figure III.1: Profils de fractions molaires dans la flamme d'acétylène

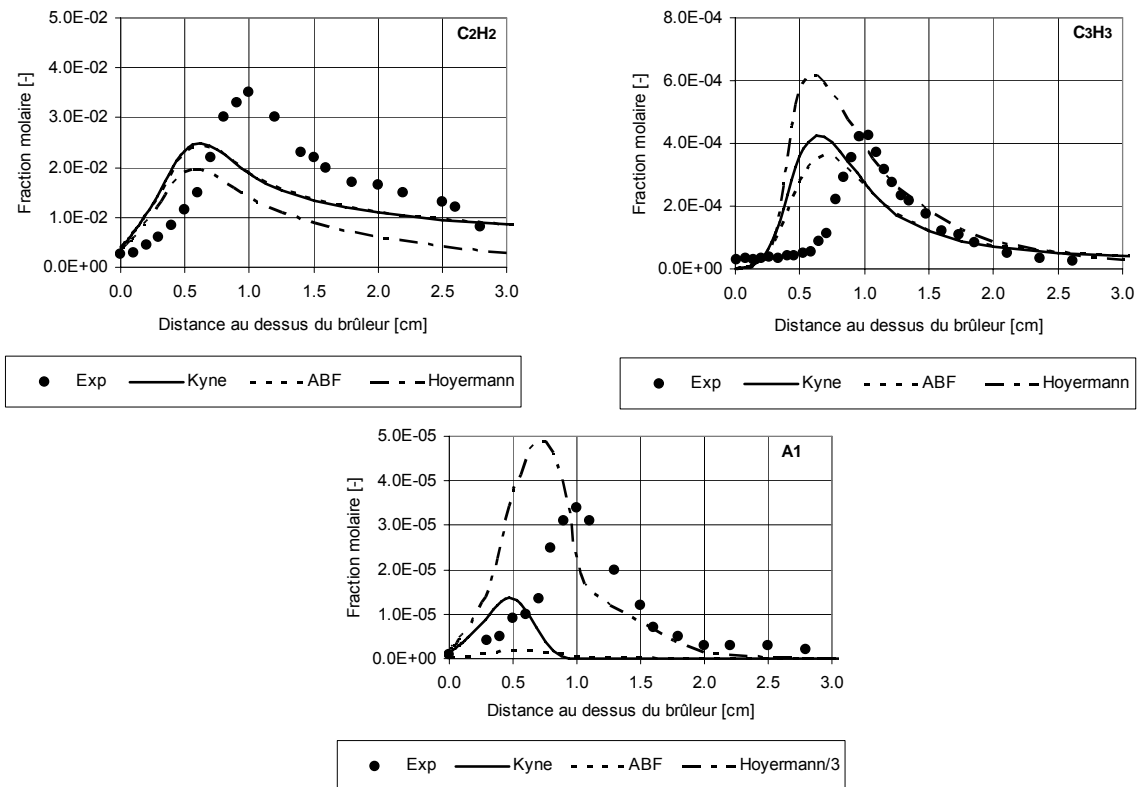


Figure III.2: Profils de fractions molaires dans la flamme d'éthylène

III. Résultats

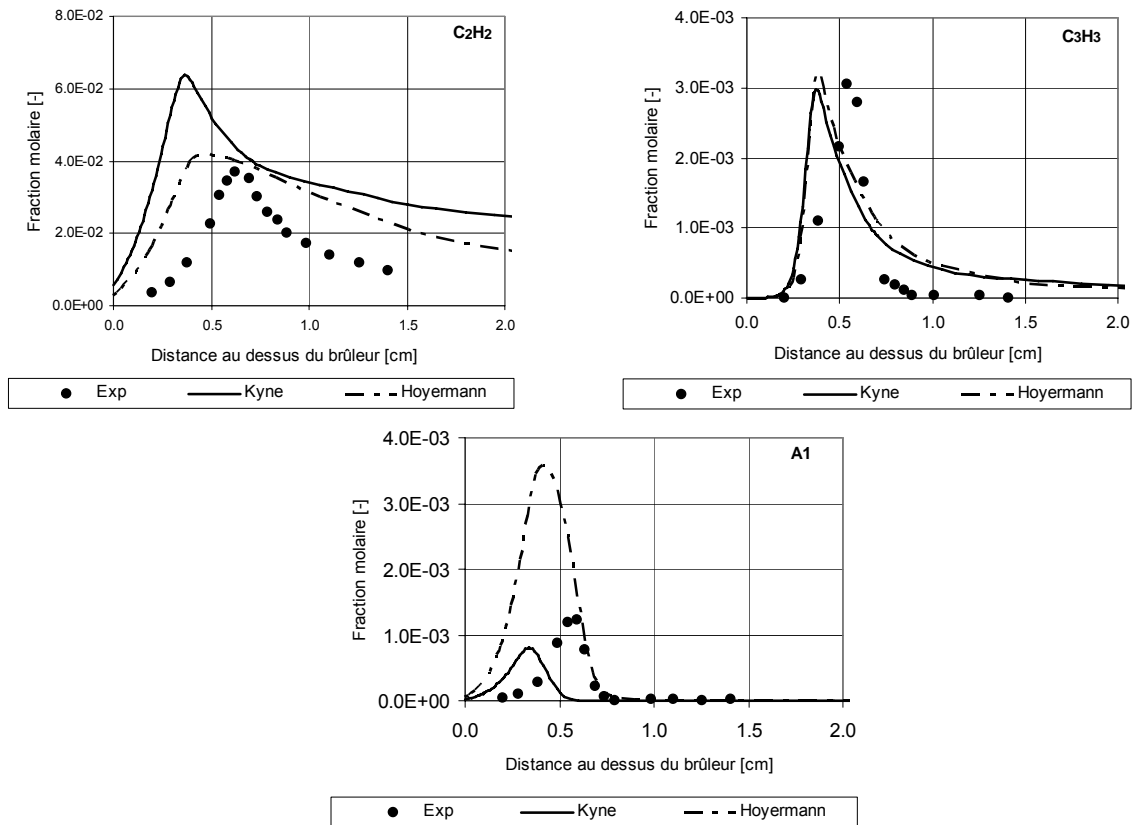


Figure III.3: Profils de fractions molaires dans la flamme de propène

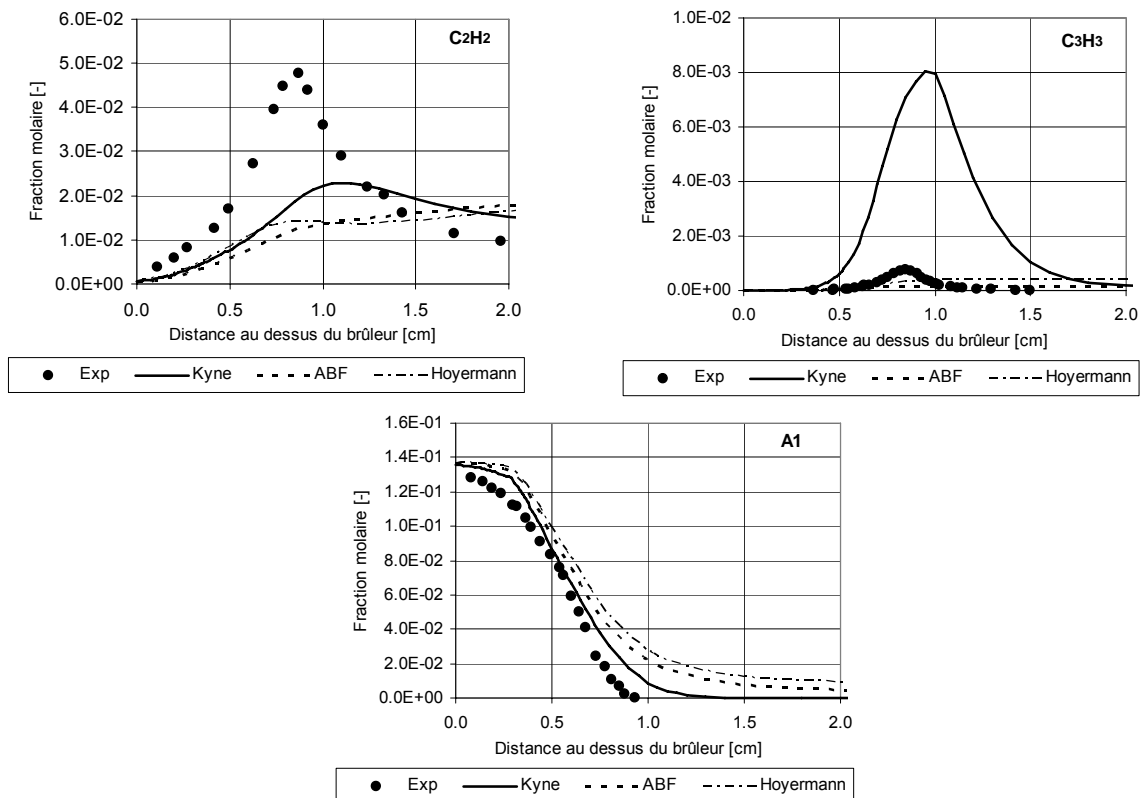


Figure III.4: Profils de fractions molaires dans la flamme de benzène

A l'issue de ce travail le mécanisme de Kyne apparaît comme celui donnant globalement les meilleurs résultats. En effet, la réversibilité de la réaction $C_3H_3 + C_3H_3 \leftrightarrow A1$ a des effets positifs sauf dans la flamme de benzène où elle entraîne une surproduction de propargyl. On a donc décidé de prendre pour base le mécanisme de Kyne [Kyne *et al.*, 2006] pour élaborer un mécanisme dénommé Kyne-C7 dédié à la modélisation de l'oxydation du n-heptane. Les caractéristiques de ce mécanisme sont précisées dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.4: Description du mécanisme Kyne-C7

Mécanisme	Nombre d'espèces	Nombre de réactions	Référence
KYNE-C7	124	1170	ce travail

Une flamme laminaire prémélangée de n-heptane issue de la littérature a été utilisée pour évaluer les différents mécanismes. Les caractéristiques de cette flamme sont décrites dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.5: Caractéristiques de la flamme basse pression de n-heptane étudiée

Composition (fractions molaires)	Φ	P [torr]	V_0 [cm/s]	Référence
C ₇ H ₁₆ - O ₂ - Ar (0,075) (0,414) (0,435)	2,0	45	50,0	[Douté <i>et al.</i> , 1997(a)] LCSR - Orléans

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure suivante et on constate que le mécanisme Kyne-C7 reproduit les tendances expérimentales y compris pour le benzène.

Cette première étape a mené au développement d'un mécanisme multicarburants basé sur le mécanisme de Kyne. Ce dernier est dédié à l'oxydation de carburant utilisé dans l'aviation : le kérosène (en tant que mélange de décane et de toluène). Le travail réalisé fut donc de compléter le mécanisme de Kyne afin d'élargir son domaine d'application à des carburants davantage typés automobile comme on a commencé à le faire dans cette partie avec le n-heptane. La partie suivante décrit la validation de ce mécanisme multicarburants de la pression atmosphérique à la haute pression.

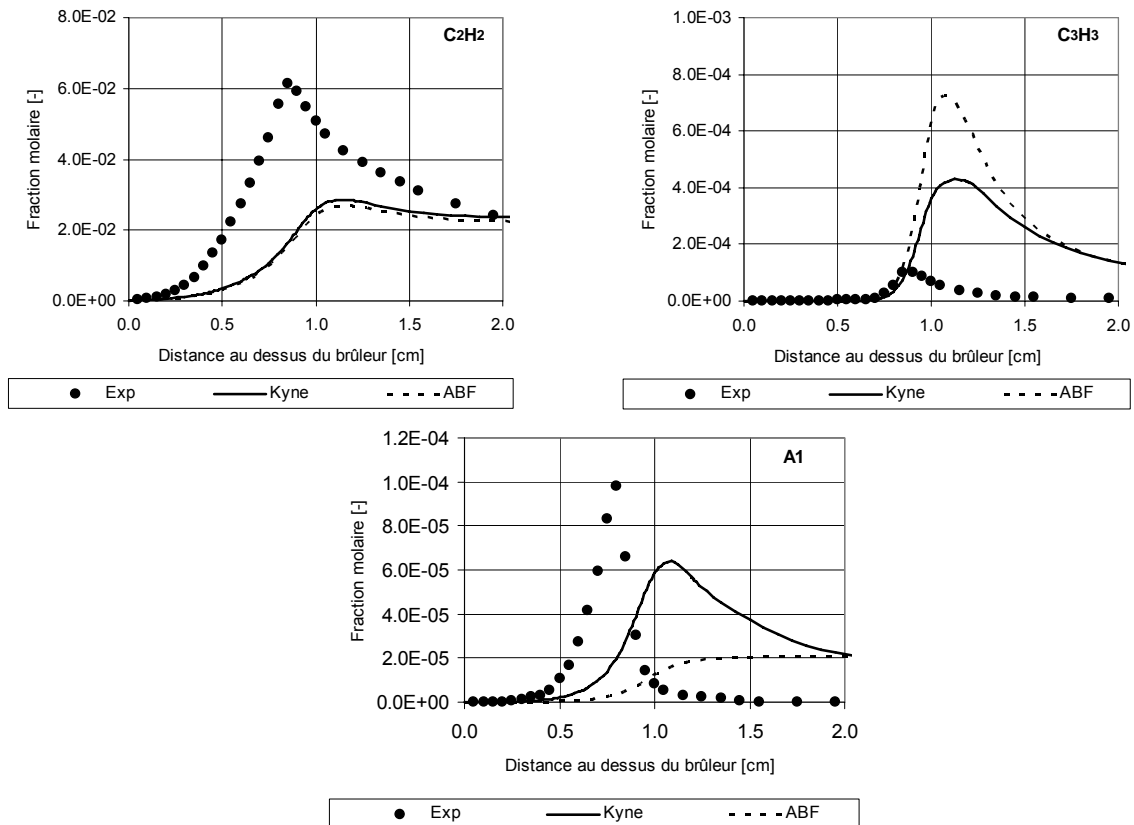


Figure III.5: Profils de fractions molaires dans la flamme de n-heptane

III.2.VALIDATION D'UN NOUVEAU MECANISME POUR CARBURANTS AUTOMOBILES

III.2.1. Description du mécanisme

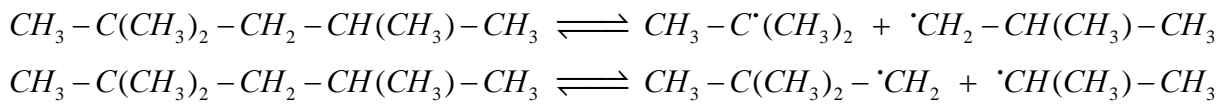
Un nouveau mécanisme multicarburants a été développé, pendant cette thèse, à partir du mécanisme de Kyne [Kyne *et al.*, 2006], pour simuler l'oxydation du n-heptane, de l'iso-octane, du n-décane et du kérosène. Ce dernier comporte 154 espèces et est constitué de 1404 réactions dont 554 réversibles et 296 non réversibles.

Ce mécanisme a été construit par addition de réactions spécifiques propres à la consommation de chaque combustible au mécanisme de Kyne qui a servi de base à ce travail. Cette base se compose de deux parties essentielles :

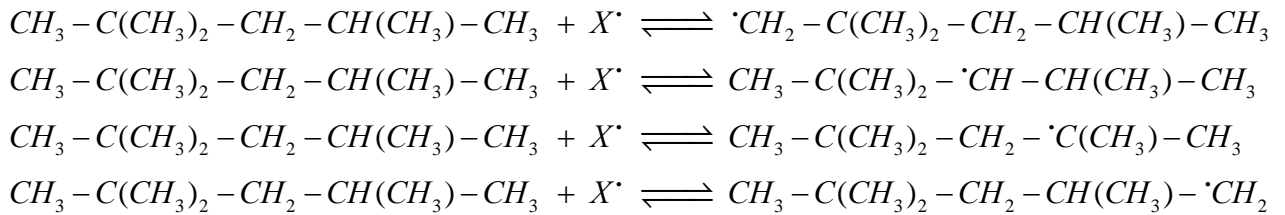
- le mécanisme ABF [Appel *et al.*, 2000] qui prédit la formation des cycles aromatiques initiaux et des PAHs pendant l'oxydation de H_2 et des hydrocarbures en C_1 à C_6
- le mécanisme de combustion du n-décane issu des travaux de Douté [Douté *et al.*, 1997(b)]. Il décrit la décomposition de la molécule de carburant jusqu'au niveau des molécules en C_3 et contient 8 réactions additionnelles de formation du benzène à partir du toluène pour modéliser la combustion du kérosène assimilé à un mélange n-décane/toluène.

L'extension du mécanisme de Kyne à la combustion du n-heptane introduit 3 nouvelles espèces: C₇H₁₆, C₅H₉ (radicaux pentène-yl) et C₅H₈ (1,3 et 1,4 pentadiène) et 78 réactions. Parmi ces dernières, 41 concernent la consommation de trois alcènes: C₇H₁₄ (heptènes), C₆H₁₂ (hexènes) et C₅H₁₀ (pentènes) formés soit à partir de la molécule de n-heptane soit par β-scission du radical C₁₀H₂₁. Etant donné que ces espèces sont formées mais ne sont pas consommées dans le mécanisme de Kyne, l'extension du mécanisme à la combustion du n-heptane complète aussi le sous mécanisme d'oxydation du n-décane.

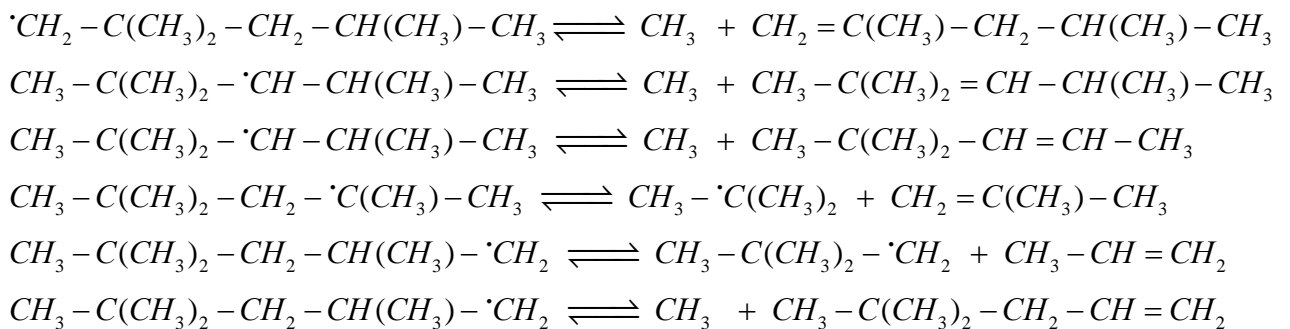
L'extension du mécanisme de Kyne à la combustion de l'iso-octane introduit 25 nouvelles espèces et 160 réactions. La molécule de carburant peut réagir soit par décomposition thermique pour former des radicaux néopentyl + iso propyl ou des radicaux tertio butyl + iso butyl :



ou encore par abstraction d'un atome H pour former 4 radicaux triméthyl pentyls :



Ces radicaux se décomposent ensuite par β-scission :



pour former CH₃ + diméthyl pentènes, des radicaux tertio butyl (CH₃ - •C(CH₃)₂ : t-C₄H₉), de l'iso butène (CH₂ = C(CH₃) - CH₃ : i-C₄H₈) et du propène (CH₃ - CH = CH₂ : C₃H₆). Les sous mécanismes d'oxydation du n-heptane et de l'iso-octane sont issus d'une étude comparative de la littérature portant sur les flammes prémélangées de n-heptane et d'iso-octane [El Bakali, 1996].

L'élaboration de ce mécanisme synthétique adapté aux carburants automobiles est présentée dans le tableau suivant sous forme de schéma, où la partie verte représente le

mécanisme de Kyne, la partie jaune le sous-mécanisme d'oxydation du n-heptane et la partie orange le sous-mécanisme d'oxydation de l'iso-octane.

Tableau III.6: Elaboration du mécanisme multicarburants

MECANISME SYNTHETIQUE: 154 espèces et 1404 réactions	
MECANISME DE KYNE [Kyne <i>et al.</i>, 2006]	
<p>MECANISME ABF [Appel <i>et al.</i>, 2000]: formation des aromatiques initiaux et des PAHs oxydation d'H₂ et des hydrocarbures de C₁ à C₆ 101 espèces, 1034 réactions</p>	<p>consommation de n-decane [Douté <i>et al.</i>, 1997]: consommation de C₁₀ jusqu'à C₃. consommation de toluène (8 réactions additionnelles) combustion du kérosène assimilé à un mélange n-décane/toluène 23 espèces, 156 réactions</p>
<p>GRI-Mech.2.11 pour H₂/O₂, C₁ et C₂ 33 espèces, 356 réactions</p> <p>Section C₃₊, formation de benzène et de phényl 31 espèces, 377 réactions</p> <p>Section de croissance des PAHs jusqu'au pyrène 30 espèces, 210 réactions</p> <p>Section d'oxydation pour A1, A1- et PAH 7 espèces, 93 réactions</p>	<p>changement dans la voie du propargyl comparé à ABF original [Marinov, Pitz <i>et al.</i>, 1988] et [Wu and Kern, 1987]</p> <p>pas d'oxydation des PAHs par O₂</p>
<p>Combustion du n-heptane : 3 espèces, 78 réactions [El Bakali, 1996]</p>	<p>Combustion de l'iso-octane: 25 espèces, 160 réactions [El Bakali, 1996]</p>

L'utilisation de mécanismes cinétiques détaillés dans le modèle de formation des suies est essentielle :

- en phase de naissance des premières particules par dimérisation
- ainsi que pour les réactions de surface de croissance ou d'oxydation des particules, puisque ces phénomènes reposent sur la description exacte des profils d'espèces telles que le pyrène, l'acétylène, le dioxygène ou encore le radical hydroxyle.

III.2.2. Validation du mécanisme en flamme de prémélange

La validation de ce nouveau mécanisme a été faite en flammes laminaires de prémélange à différentes pressions. La structure des flammes de n-heptane et d'iso-octane provient des études menées par Bakali [El Bakali *et al.*, 1998]. Les flammes plates sont stabilisées sur un brûleur de 4,1 cm de diamètre. Les échantillons de gaz ont été prélevés le long de l'axe de symétrie de la flamme et analysés par chromatographie en phase gazeuse. Les profils de température sont mesurés par des thermocouples Pt-Pt 10% Rh et présentés dans la figure suivante :

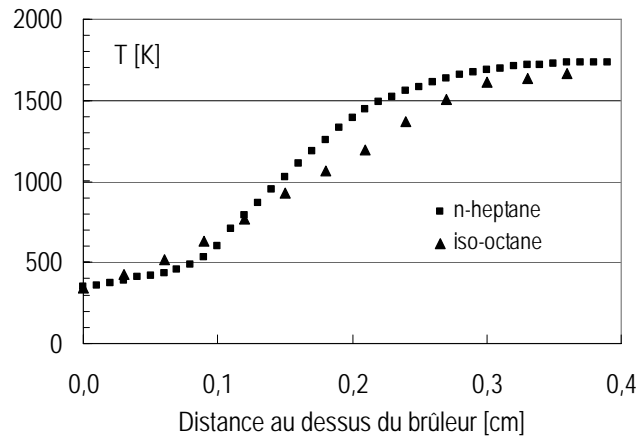


Figure III.6: Profils de température utilisés comme données d'entrée dans le code Premix

Le tableau suivant précise les conditions initiales de ces flammes.

Tableau III.7: Conditions initiales des flammes prémélangées [El Bakali *et al.*, 1998]

$\Phi = 1,9$	$X_i(\text{n-heptane})$	$X_i(\text{O}_2)$	$X_i(\text{N}_2)$	Débit massique [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]	P [MPa]
	0,0398	0,2301	0,7301	$6,17 \times 10^{-3}$	0,1
$\Phi = 1,9$	$X_i(\text{iso-octane})$	$X_i(\text{O}_2)$	$X_i(\text{N}_2)$	Débit massique [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]	P [MPa]
	0,0423	0,2780	0,6797	$5,26 \times 10^{-3}$	0,1

Les profils de fraction molaire des espèces gazeuses dans ces flammes laminaires riches sont simulés avec le logiciel Chemkin II [Kee *et al.*, 1989] et plus particulièrement avec le code dédié aux calculs de flammes de prémélange : Premix [Kee *et al.*, 1985] (cf. annexes VI.1 et VI.2).

Les profils de température ont été décalés en aval de 0,1 cm pour la flamme de n-heptane et de 0,07 cm pour la flamme d'iso-octane [El Bakali *et al.*, 1998]. Ce décalage prend en considération des effets opposés qui tendent à localiser le gradient de température en aval des gradients des fractions molaires des espèces. La conduction de chaleur déplace le profil de température plus près de la surface du brûleur alors que l'attachement de la flamme à la sonde d'échantillonnage éloigne du brûleur les profils de fraction molaire des espèces.

La figure suivante montre que les profils de fractions molaires des espèces majoritaires dans la flamme riche de n-heptane sont parfaitement reproduits par le modèle et que le même niveau d'accord est obtenu pour la flamme d'iso-octane.

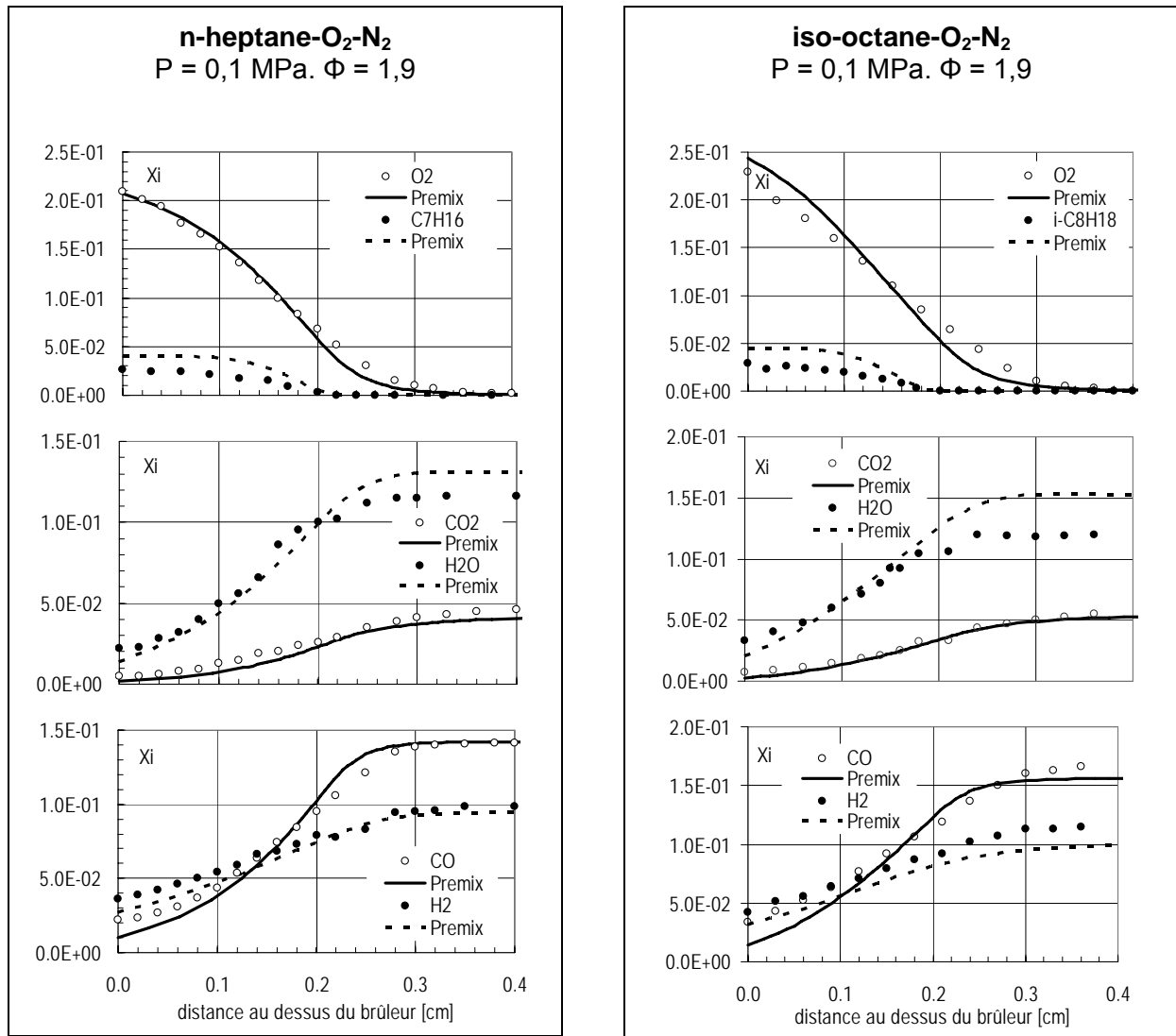


Figure III.7: Comparaison des profils de fraction molaire calculés (lignes) et mesurés [El Bakali *et al.*, 1998] (symboles) dans les flammes prémélangées de n-heptane et d'iso-octane

Les espèces C_2H_2 et C_2H_4 ont été spécifiquement étudiées car l'acétylène, formé essentiellement à partir d'éthylène dans les flammes, joue un rôle important dans la croissance des PAHs et des particules de suie. Les espèces telles que le propène, l'allène et le propyne sont des précurseurs potentiels du radical propargyl qui est la source majeure de benzène. La figure suivante indique que dans la flamme riche de n-heptane, les profils de fraction molaire de C_2H_4 , C_2H_2 et A1 sont parfaitement reproduits par le modèle alors que l'allène (AC_3H_4) et le propène (C_3H_6) sont fortement sous-estimés. La figure montre aussi qu'un résultat similaire est observé lors de l'oxydation de l'iso-octane excepté pour le propène qui est raisonnablement bien prédit par le modèle.

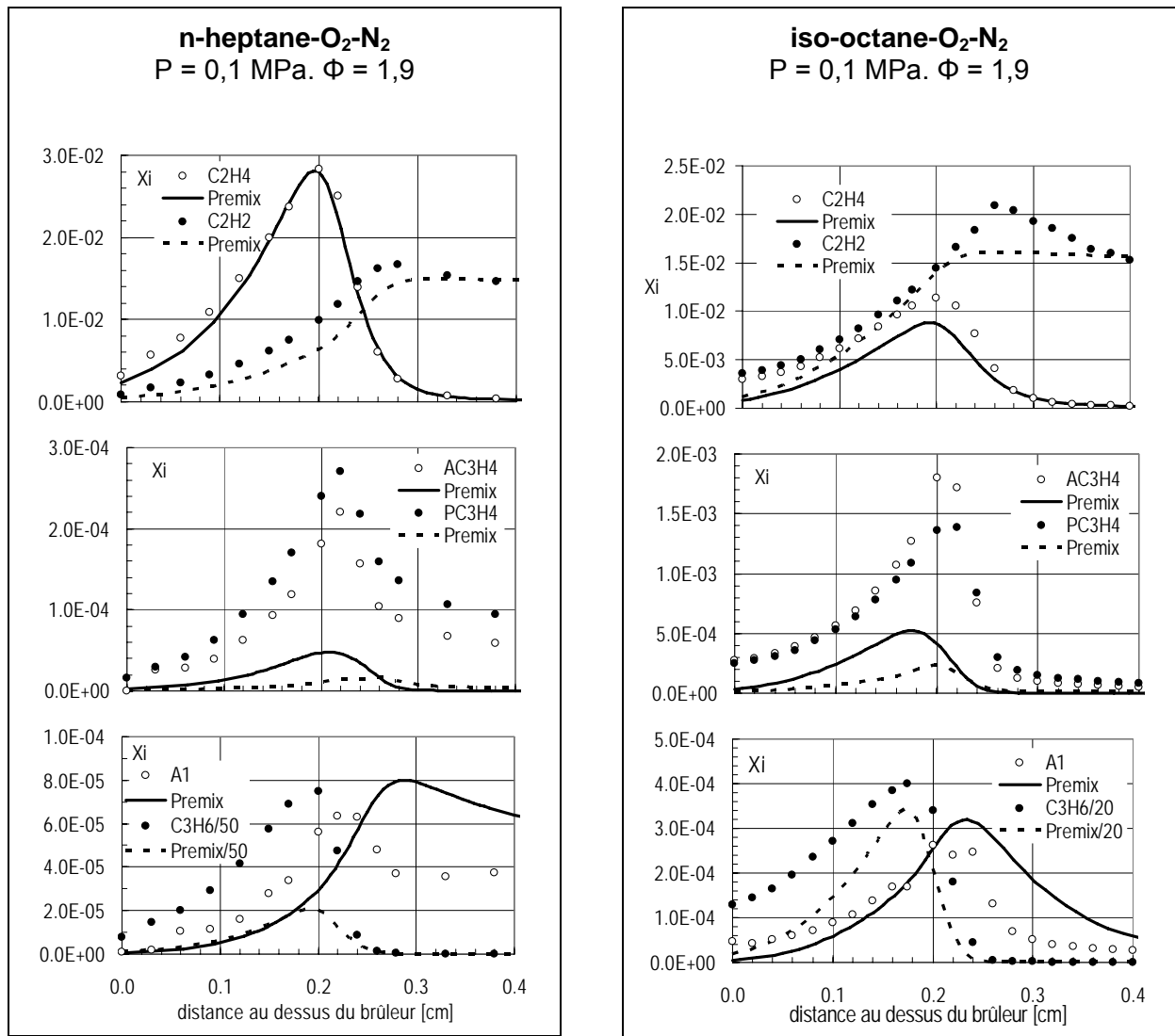


Figure III.8: Comparaison des profils de fraction molaire calculés (lignes) et mesurés [El Bakali *et al.*, 1998] (symboles) dans les flammes prémélangées de n-heptane et d'iso-octane

L'analyse des chemins réactionnels a été réalisée pour identifier les voies principales de formation du benzène. Ces analyses ont été basées sur l'étude des flux molaires calculés par intégration des vitesses locales sur toute l'épaisseur de la flamme. Pour chaque espèce i formée ou consommée par une réaction k , un pourcentage de sa contribution à la conversion globale du carbone du combustible est calculé :

$$P_{k,i} = 100 \cdot \frac{nC_i \cdot F_{k,i}}{nC_f \cdot F_{c,f}} \quad (\text{III.79})$$

avec nC_i et nC_f [-]: respectivement le nombre d'atomes de carbone dans l'espèce i et dans la molécule de combustible,

$F_{k,i}$ [mol.cm⁻²]: somme algébrique des flux molaires de formation et de consommation de l'espèce *i* impliquée dans la réaction *k*,

$F_{c,f}$ [mol.cm⁻²]: flux molaire global de consommation du combustible.

La Figure III.9 présente les chemins de formation et consommation des espèces en C₂ et C₃ dans la flamme riche de n-heptane. Si l'on se déplace en amont en suivant ces voies réactionnelles, en commençant par le benzène, on observe que, parmi les différents chemins réactionnels inclus dans le mécanisme ABF [Kazakov *et al.*, 1995], la recombinaison du radical propargyl est la seule qui contribue à la formation du benzène. L'addition de l'acétylène au radical méthylène sous sa forme de triplet (CH₂) ou singulet (CH₂^{*}) est la source majeure de formation de l'espèce C₃H₃. Ce radical est aussi formé à partir de propyne par abstraction d'un atome H, essentiellement par H et dans une moindre mesure par OH. Il semblerait donc que le rôle majeur du C₂H₂ dans la formation de C₃H₃ explique la bonne prédiction des espèces C₂H₂ et benzène et ce malgré une sous estimation par le modèle de l'allène et du propène.

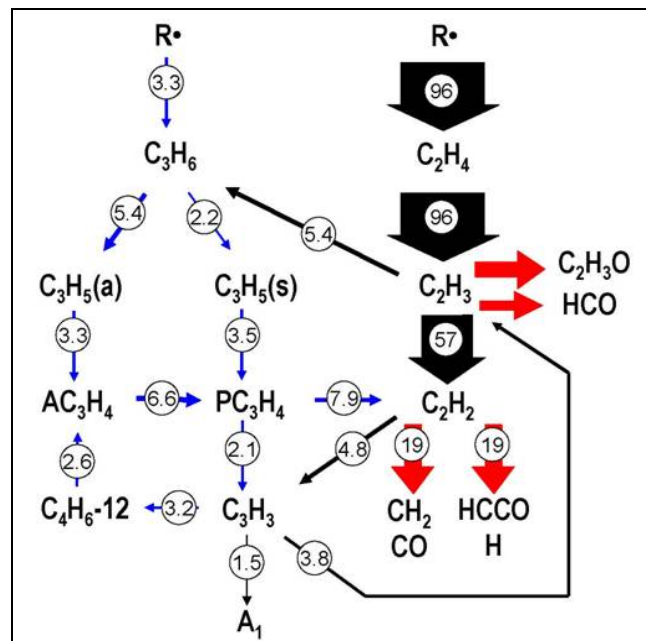


Figure III.9: Chemins réactionnels dans la flamme de n-heptane-O₂-N₂.
 P = 0,1 MPa. Φ = 1,9. Les valeurs numériques indiquent la contribution en % à la conversion carburant-carbone

La Figure III.10 illustre les résultats obtenus pour la flamme d'iso-octane. Le chemin en C₃, initié par le propène est beaucoup plus important que dans le cas de la flamme de n-heptane. Cependant, deux voies permettent de compenser cette différence.

L'une tient au propyne, à travers l'addition d'un atome d'hydrogène suivie par la décomposition en $C_2H_2 + CH_3$. Cette réaction a aussi lieu dans la flamme de n-heptane, mais son importance est augmentée dans la flamme d'iso-octane.

L'autre est spécifique à la flamme d'iso-octane et est basée sur le radical n-propyl, formé par addition d'un atome H au propène puis décomposé en $C_2H_4 + CH_3$. Comme pour la flamme de n-heptane, la recombinaison du radical propargyl est la seule source de benzène. L'importance majeure de la voie en C_3 pour la flamme d'iso-octane explique la différence notable observée quant au maximum de la fraction molaire de A_1 : $6,4 \times 10^{-5}$ dans la flamme de n-heptane et $2,6 \times 10^{-4}$ dans la flamme d'iso-octane.

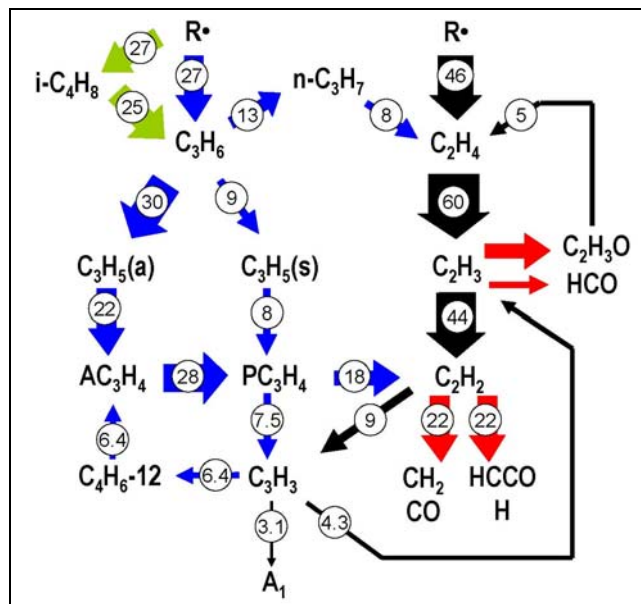


Figure III.10: Chemins réactionnels dans la flamme d'iso-octane- O_2-N_2 .
 $P = 0,1$ MPa. $\Phi = 1,9$. Les valeurs numériques indiquent la contribution en % à la conversion carburant-carbone

Afin de valider ce mécanisme pour les hautes pressions une étude en réacteur auto-agité a été réalisée, cette dernière est développée dans la partie suivante :

III.2.3. Validation du mécanisme en réacteur auto agité par jets gazeux

L'oxydation du n-heptane, de l'iso-octane, du décane et du kérosène dans un réacteur auto agité par jets gazeux a été étudiée par Dagaut *et al.* [Dagaut *et al.*, 1994 et Dagaut et Cathonnet, 2006] dans une gamme de température de 750 à 1150 K. Les richesses, pressions et temps de séjour sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau III.8: Conditions initiales des essais en Jet Stirred Reactor (JSR)
[Dagaut *et al.*, 1994 et Dagaut et Cathonnet, 2006]

$\Phi = 1,5$	n-heptane	O ₂	N ₂
Xi	0,00100	0,00773	0,99167
Temps de séjour (s)	1,0	P (MPa)	1,0
$\Phi = 1,5$	iso-octane	O ₂	N ₂
Xi	0,00100	0,00833	0,99067
Temps de séjour (s)	1,0	P (MPa)	1,0
$\Phi = 1,5$	n-décane	O ₂	N ₂
Xi	0,00100	0,01033	0,98867
Temps de séjour (s)	0,5	P (MPa)	1,0
$\Phi = 2,0$	kérosène	O ₂	N ₂
Xi	0,00067	0,00553	0,99380
Temps de séjour (s)	1,0	P (MPa)	1,0
$\Phi = 2,5$	kérosène	O ₂	N ₂
Xi	0,00050	0,00330	0,99620
Temps de séjour (s)	1,0	P (MPa)	2,0

Ces résultats expérimentaux en réacteur auto agité ont été utilisés pour valider le mécanisme détaillé de la phase gazeuse à des pressions supérieures à 0,1 MPa. L'oxydation est simulée avec le code de calcul PSR [Glarborg *et al.*, 1986] du logiciel Chemkin II [Kee *et al.*, 1989] et les Tableau III.9 et Tableau III.10 présentent les comparaisons entre les fractions molaires mesurées et calculées avec le mécanisme synthétique pour les différents carburants étudiés. Cependant, par rapport aux flammes de prémélange, deux paramètres sont modifiés : la température est limitée à 1150 K et le haut niveau de dilution nécessaire pour maintenir le réacteur dans des conditions isothermes mène à des concentrations très faibles des espèces. Ce dernier effet ne permet pas de comparer systématiquement les fractions molaires mesurées et calculées pour les espèces en C₂, C₃ ainsi que pour le benzène. Dans le Tableau III.9, cette comparaison est limitée aux espèces formées avec une fraction molaire supérieure à 1 ppm lors de l'oxydation du n-heptane, de l'iso-octane et du n-décane. Ce tableau correspond à une température de 1150 K et à une richesse de $\Phi=1,5$. Pour les trois carburants, les fractions molaires prédites de C₂H₄ et C₂H₂ sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. L'oxydation de l'iso-octane produit du propène et du benzène en concentration juste supérieure à la limite de détection. La valeur prédite est acceptable pour le benzène mais fortement surestimée pour C₃H₆. Un accroissement de la richesse augmente les fractions molaires de C₂, C₃ et A₁ ce qui permet une comparaison significative entre les résultats issus du calcul et ceux issus de l'expérience.

Tableau III.9: Comparaison des fractions molaires mesurées et calculées en JSR.
 P = 1,0 MPa; $\Phi = 1,5$; T = 1150 K; temps de séjour = 1 s (0.5 s pour le n-décane)

n-heptane/O ₂ /N ₂	Exp [Dagaut <i>et al.</i> , 1994]	PSR
C ₂ H ₄	$2,0 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^{-4}$
C ₂ H ₂	$4,4 \times 10^{-5}$	$4,6 \times 10^{-5}$
iso-octane/O ₂ /N ₂	Exp [Dagaut <i>et al.</i> , 1994]	PSR
C ₂ H ₄	$2,5 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-4}$
C ₂ H ₂	$2,6 \times 10^{-5}$	$7,4 \times 10^{-5}$
C ₃ H ₆	$1,8 \times 10^{-6}$	$3,0 \times 10^{-5}$
A ₁	$4,2 \times 10^{-6}$	$8,7 \times 10^{-7}$
n-décane/O ₂ /N ₂	Exp [Dagaut <i>et al.</i> , 1994]	PSR
C ₂ H ₄	$1,9 \times 10^{-4}$	$3,9 \times 10^{-4}$
C ₂ H ₂	$1,9 \times 10^{-5}$	$5,5 \times 10^{-5}$

Le Tableau III.10 correspond à l'oxydation d'un mélange kérosène/O₂/N₂ de richesse 2,0 à 1150K. Le kérosène est modélisé par un mélange: n-décane (90% vol.) – toluène (10% vol.). Un accord très satisfaisant est observé pour toutes les espèces considérées. Le propène est toujours surestimé par le modèle mais seulement par un facteur inférieur à 2.

Tableau III.10: Comparaison des fractions molaires mesurées et calculées en JSR.
 P = 1,0 MPa; $\Phi = 2,0$; T = 1150 K, temps de séjour = 1 s

kérosène/O ₂ /N ₂	Exp, [Dagaut et Cathonnet, 2006]	PSR
C ₂ H ₄	$9,2 \times 10^{-4}$	$5,2 \times 10^{-4}$
C ₂ H ₂	$1,0 \times 10^{-4}$	$7,6 \times 10^{-5}$
C ₃ H ₆	$1,7 \times 10^{-5}$	$2,6 \times 10^{-5}$
AC ₃ H ₄	$1,3 \times 10^{-6}$	$1,7 \times 10^{-6}$
PC ₃ H ₄	$2,7 \times 10^{-6}$	$4,0 \times 10^{-7}$
A ₁	$7,5 \times 10^{-5}$	$3,2 \times 10^{-5}$

La Figure III.11 permet d'étendre la comparaison entre valeurs de fractions molaires calculées et mesurées à pression supérieure (2,0 MPa) et richesse plus élevée (2,5). Une telle comparaison confirme la prédiction très précise des fractions molaires de C₂H₄ et C₂H₂. Un accord raisonnable est observé pour C₃H₆, AC₃H₄ et le benzène alors que le modèle sous-estime notablement la fraction molaire de PC₃H₄.

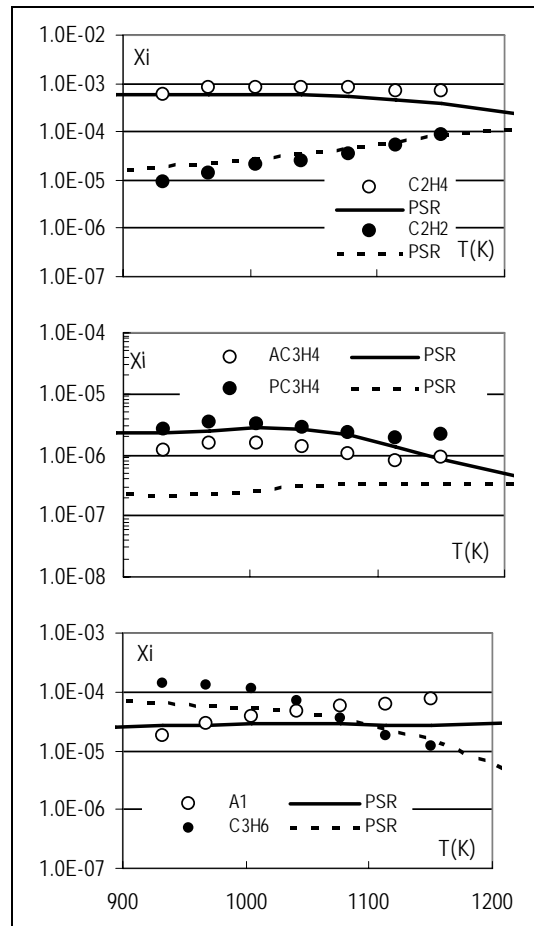


Figure III.11: Comparaison des profils de fraction molaire calculés (lignes) et mesurés [Dagaut et Cathonnet, 2006] (symboles).
Oxydation du kérosène en JSR.
 $P = 2,0 \text{ MPa}$. $\Phi = 2,5$

Les basses températures des expériences en réacteur comparées à celles des flammes prémélangées affectent particulièrement les concentrations relatives de C_2H_4 et C_2H_2 . Ainsi, le même ordre de grandeur de ces concentrations est observé dans les flammes riches, alors qu'un facteur 10 est observé entre les concentrations relatives de C_2H_4 et C_2H_2 en faveur du C_2H_4 en réacteur. Il est intéressant de remarquer que le modèle reproduit parfaitement cette variation. Les basses températures des essais en JSR affectent aussi les chemins réactionnels. Le rapport des concentrations maximales d'allène et de propargyl, proche de 4 dans les flammes riches de prémélange, augmente à 27 dans le JSR à basse température. Il en résulte que si la recombinaison du radical propargyl reste la voie principale qui mène au benzène, son addition à l'allène contribue aussi significativement.

III.2.4. Validation du mécanisme avec modèle de suie en flammes de prémélange

Dans un premier temps, des flammes de la littérature comportant des données expérimentales en terme de fraction volumique ont été étudiées. Les données

expérimentales concernent des flammes d'éthylène et couvrent une gamme de pression de 1 bar à 20 bar. Le tableau suivant regroupe les caractéristiques de ces flammes.

Tableau III.11: Caractéristiques des flammes d'éthylène étudiées

Composition (fractions molaires)	Φ [-]	P [bar]	V_0 [cm/s]	Tmax [K]	Références
C ₂ H ₄ - O ₂ - Ar (0,163) (0,237) (0,60)	2,07	1	8	1730	[Abid <i>et al.</i> , 2008]
C ₂ H ₄ - O ₂ - N ₂ (0,125) (0,184) (0,691)	2,08	10	6	1880	[Bönig <i>et al.</i> , 1990]
C ₂ H ₄ - O ₂ - N ₂ (0,130) (0,183) (0,687)	2,14	20	4,42	1780	[Braun-Unkhoff <i>et al.</i> , 1998]

Ces flammes à différentes pressions (PX : pression de X bar) ont été modélisées et la Figure III.12 compare les profils de fraction volumique expérimentaux obtenus par TPD, SMPS... (symboles) aux résultats issus du calcul (ligne discontinue) avec le mécanisme de Chevalier [Chevalier *et al.*, 1990] (81 espèces et 806 réactions). Les calculs ont été réalisés avec la méthode de sectionnement à 50 sections telle que présentée dans le chapitre II. L'hypothèse d'évolution sphérique des particules a été considérée (ce qui correspond à une dimension fractale $\theta = 2$) conformément aux hypothèses faites lors des mesures de fractions volumiques dans les flammes.

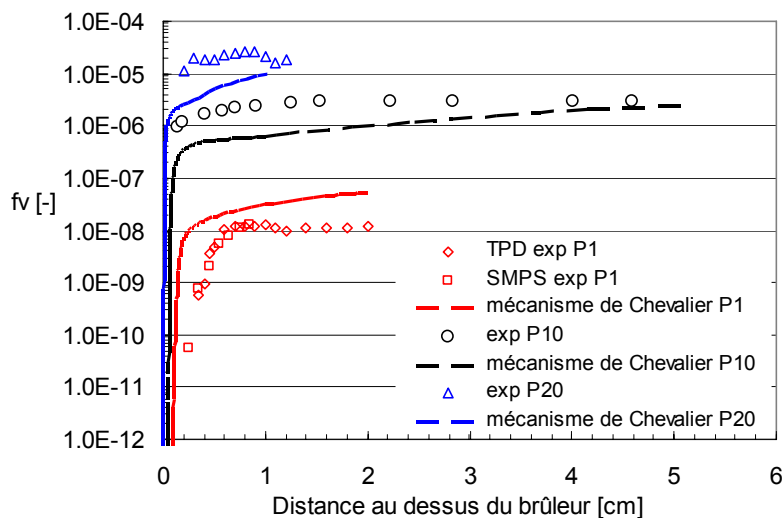


Figure III.12: Profils de température et de fractions volumiques mesurés et calculés en flamme d'éthylène avec $\theta = 2$ et le mécanisme Chevalier

La Figure III.12 illustre le degré de précision obtenu avec un mécanisme de la littérature optimisé pour les carburants en C₂ [Mauss, 1997]. Les tendances sont bien

respectées mais le modèle de suie utilisant le mécanisme de Chevalier surestime les suies à pression atmosphérique et les sous-estime à haute pression.

Ces trois flammes d'éthylène ont été simulées avec le modèle suie intégrant le nouveau mécanisme synthétique développé pour les carburants automobiles. Les figures suivantes présentent une comparaison entre les résultats obtenus à différentes pressions avec le mécanisme de Chevalier (ligne discontinue), comme dans le graphe précédent, auxquels on a ajouté les résultats obtenus avec le mécanisme multicarburants (ligne continue) développé dans cette thèse. Pour les calculs avec les deux mécanismes θ est prise égale à 2 (sphéricité des particules) et la discrétisation des sections est celle décrite dans le chapitre II avec 50 sections. Les mesures expérimentales (TPD, SMPS...) sont représentées par des symboles.

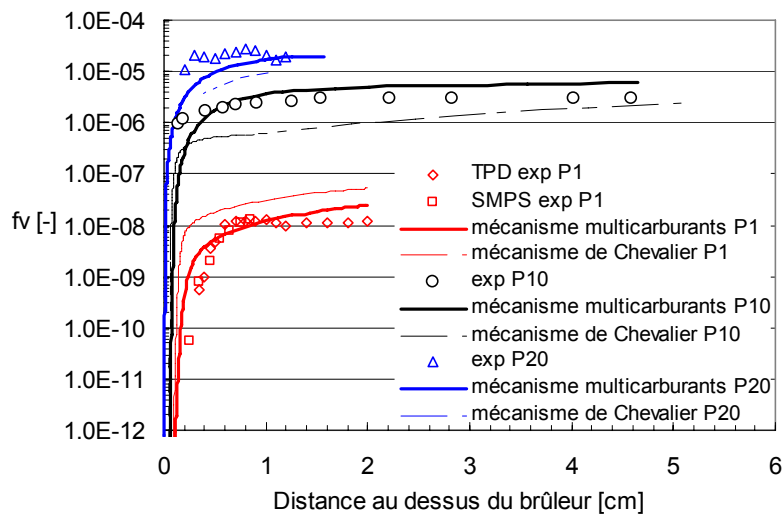


Figure III.13: Comparaison des profils de température et de fractions volumiques mesurés et calculés en flamme d'éthylène

On constate sur ces graphes une meilleure prédiction de la fraction volumique de suie avec le mécanisme multicarburants (en ligne continue). La figure suivante montre également une amélioration sur le calcul du profil de fraction molaire d'acétylène pour la flamme d'éthylène à 10 bar avec le mécanisme multicarburants (ligne continue).

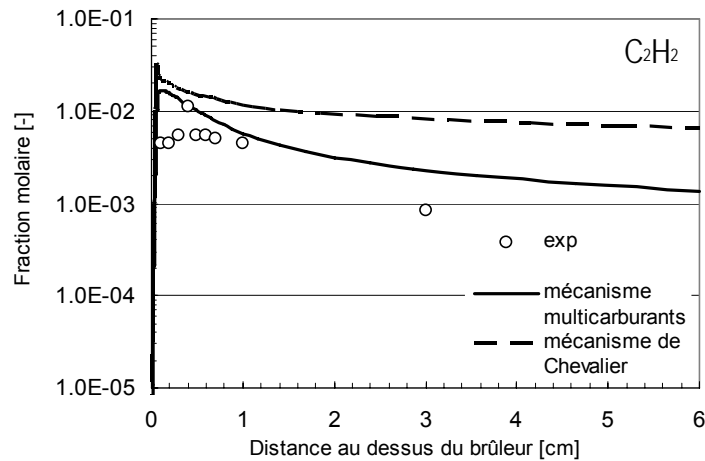


Figure III.14: Comparaison des profils de fraction molaire d'acétylène mesurés et calculés

Afin de valider le modèle de suie avec le mécanisme multicarburants pour un carburant de masse molaire plus élevée une flamme de n-décane issue de la littérature a été modélisée. Les caractéristiques de cette flamme sont décrites dans le tableau suivant :

Tableau III.12: Conditions initiales de mesure des fractions volumiques de suie
Flamme n-décane/O₂/N₂, Débit massique $5,47 \times 10^{-3} \text{ g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$,
P = 1 bar [El Bakali *et al.*, 1997]

Richesse = 2,3	n-décane	O ₂	N ₂
Xi	0,0396	0,2662	0,6941

Le calcul est réalisé avec $\theta = 2$ et 50 sections. La figure suivante compare les profils expérimentaux et calculés :

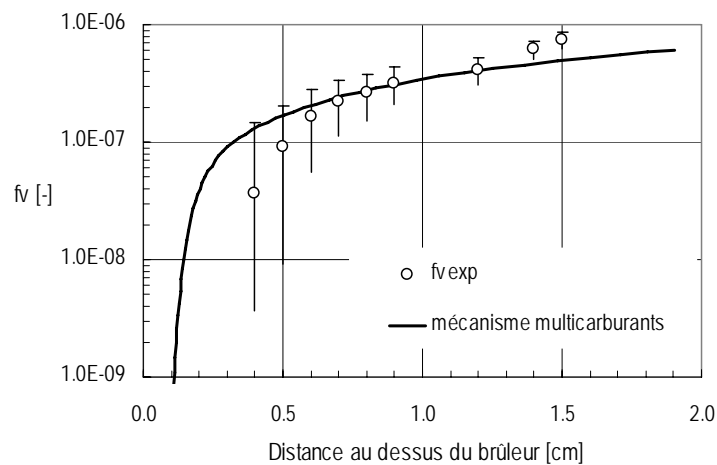


Figure III.15: Comparaison des profils de fraction volumique de suie calculés (ligne) et mesurés (symboles) dans une flamme riche de décane/O₂/N₂.
P = 0,1 MPa. $\Phi = 2,3$

Le profil calculé est en accord très satisfaisant avec le profil expérimental. Le tableau suivant montre que le modèle reproduit très bien l'influence de la pression qui entraîne une augmentation de la fraction volumique de suie de deux ordres de grandeur environ.

Tableau III.13: Comparaison des fractions volumiques mesurées et calculées

Composition	ϕ	P [bar]	Tmax [K]	$f_{v_{end}}$ expérimentale [-]	$f_{v_{end}}$ calculée [-]
n-décane/O ₂ /N ₂	2.3	1	1682	7.4 10 ⁻⁷	6.11 10 ⁻⁷
éthylène/O ₂ /N ₂	2.08	10	1880	3.0 10 ⁻⁶	6.02 10 ⁻⁶
éthylène/O ₂ /N ₂	2.14	20	1780	1.9 10 ⁻⁵	1.97 10 ⁻⁵

Le profil de fraction molaire d'acétylène a été mesuré dans une flamme d'éthylène à 10 bar et étant donné que les données analytiques dans les flammes à haute pression sont rares, il était important de démontrer l'aptitude du modèle de suie à prédire ce profil. La figure suivante montre que le modèle surestime faiblement la fraction molaire maximale mais reproduit très bien la décroissance lente dans les gaz brûlés. La ligne en pointillée représente la fraction molaire calculée uniquement avec le mécanisme multicarburants en utilisant le code de calcul Premix [Kee *et al.*, 1985]. La ligne continue illustre les résultats obtenus avec le modèle de suie et la nette différence entre les deux courbes dans les gaz brûlés traduit la participation de l'acétylène à la croissance de surface des particules.

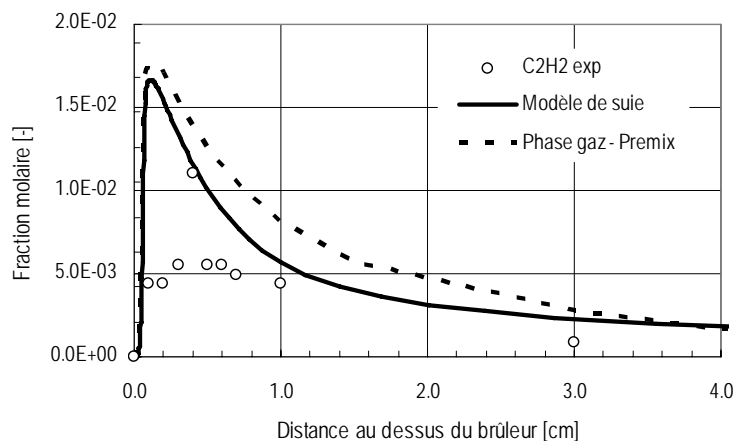


Figure III.16: Comparaison des profils molaires d'acétylène calculés (lignes) et mesurés [Bönig *et al.*, 1990] (symboles) dans une flamme riche éthylène-air.
P = 1,0 MPa. $\Phi = 2,08$

Cette première partie du chapitre Résultats avait pour objectif de valider un mécanisme réactionnel détaillé pour la phase gazeuse. Un mécanisme de combustion du n-

heptane a été validé par comparaison à des résultats expérimentaux mesurés dans des flammes basse pression. Le mécanisme Kyne-C7 conduit à un bon accord avec les résultats expérimentaux pour les espèces stables mais aussi pour les espèces actives en particulier le radical propargyl. Pour les applications moteur il était important d'étendre la validation à des conditions de plus haute pression. Les données expérimentales sur les fractions molaires des espèces sont alors moins détaillées. Par contre, les mesures de fractions volumiques de suie ont généralement été réalisées à pression atmosphérique ou plus élevée. Nous avons mis à profit ces données pour valider le modèle suie avec un mécanisme multicarburants dans un domaine de pression de 1 à 20 bar. Dans la littérature d'autres modèles existent pour le calcul de la fraction volumique des suies dans ce domaine de pression mais ils sont très généralement limités à des hydrocarbures inférieurs (C_1 à C_4). Au cours de ce travail nous nous sommes attachés à étendre cette prédiction à des combustibles plus représentatifs des carburants automobiles (n-heptane, iso-octane, n-décane).

L'utilisation de ce modèle de suie dans un code motoriste industriel 3D nécessite des adaptations afin de réduire le temps de calcul. Deux voies ont été envisagées :

- des modifications apportées à la méthode de sectionnement
- tabulation de la chimie détaillée.

Ces deux actions sont détaillées dans les deux paragraphes suivants.

III.3.DEVELOPPEMENT DE LA METHODE DE SECTIONNEMENT

La méthode de sectionnement présentée dans le chapitre II a été améliorée afin de rendre le modèle suie moins coûteux en temps CPU. Nous avons veillé à ce que les modifications apportées n'affectent les résultats que de façon raisonnable. Une équation de transport, coûteuse en temps CPU, étant nécessaire par section une première démarche a consisté à réduire le nombre de sections. Cela s'est traduit par une nouvelle description des sections qui a permis une simplification des termes sources de collision. Un gain en temps CPU a également été obtenu par une simplification de la distribution en taille des particules de suie. Une distribution par palier a été étudiée.

Pour résumer, les modifications apportées ont donc concerné :

- la description des sections
- la description mathématique des processus de collision
- la simplification de la distribution.

III.3.1. La description des sections

La définition des sections a été modifiée : la taille des sections est doublée à chaque incrémentation du numéro de section afin de simplifier les équations de collision car les sauts de sections par coagulation sont ainsi évités.

$$v_{1,\min} = \frac{3 \cdot v_{PAH}}{2} \text{ et } v_{1,\max} = 3 \cdot v_{PAH} \quad (\text{III.80})$$

$$\text{pour } i = 1 \text{ à } MAX - 1: \quad v_{i,\max} = v_{i+1,\min} \quad (\text{III.81})$$

$$v_{i,\max} = v_{i,\min} + (2v_{PAH})^{i-1} \quad (\text{III.82})$$

Le fait que $(v_{i+1,\max} - v_{i+1,\min})$ soit supérieur à $2(v_{i,\max} - v_{i,\min})$ limite à une vingtaine de sections le modèle si les bornes extrêmes varient entre $0,5 \text{ nm}^3$ et $50\,000 \text{ nm}^3$.

Cette nouvelle définition qui diminue le nombre de sections de 50 à 20 permet de diviser par un facteur 2 environ le temps de calcul. La différence en terme de fraction volumique est de moins de 5% entre ces deux calculs.

III.3.2. Description mathématique des processus de collision

Les termes sources liés au processus de condensation et de coagulation ont été adaptés à cette nouvelle définition des sections par doublement :

$$(v_{i+1,\max} - v_{i+1,\min}) > 2(v_{i,\max} - v_{i,\min}) \quad (\text{III.83})$$

Condensation

La condensation est exprimée de manière similaire néanmoins il convient de considérer que l'addition d'un PAH peut entraîner le transfert d'une particule appartenant à la section i vers la section $i+1$. Avec la définition des sections par doublement le transfert à une autre section que la suivante par addition d'un PAH n'est plus possible. Par conséquent le calcul de l'intégrale peut se faire en trois parties afin de considérer les particules :

- qui quittent la section $i-1$, pour être transférées à la section i
- qui grossissent en restant dans la section i
- qui quittent la section i pour être transférées vers la section $i+1$.

Le terme source de condensation $\Omega_{i,cond} [s^{-1}]$ s'écrit :

$$\begin{aligned}
 \Omega_{1,cond} &= v_{PAH} N_{PAH} \int_{v_{1,min}}^{v_{1,max}-v_{PAH}} \beta_{fm,cond}(v_{PAH}, v) n(v) dv - v_{1,max} N_{PAH} \int_{v_{1,max}-v_{PAH}}^{v_{1,max}} \beta_{fm,cond}(v_{PAH}, v) n(v) dv \\
 \text{pour } i &= 2 \text{ à } MAX - 1 : \\
 \Omega_{i,cond} &= (v_{PAH} + v_{i,min}) N_{PAH} \int_{v_{i,min}-v_{PAH}}^{v_{i,min}} \beta_{fm,cond}(v_{PAH}, v) n(v) dv \\
 &+ v_{PAH} N_{PAH} \int_{v_{i,min}}^{v_{i,max}-v_{PAH}} \beta_{fm,cond}(v_{PAH}, v) n(v) dv - v_{i,max} N_{PAH} \int_{v_{i,max}-v_{PAH}}^{v_{i,max}} \beta_{fm,cond}(v_{PAH}, v) n(v) dv \\
 \Omega_{MAX,cond} &= (v_{PAH} + v_{MAX,min}) N_{PAH} \int_{v_{MAX,min}-v_{PAH}}^{v_{MAX,min}} \beta_{fm,cond}(v_{PAH}, v) n(v) dv \\
 &+ v_{PAH} N_{PAH} \int_{v_{MAX,min}}^{v_{MAX,max}-v_{PAH}} \beta_{fm,cond}(v_{PAH}, v) n(v) dv
 \end{aligned} \tag{III.84}$$

Coagulation

Le terme source de coagulation $\Omega_{i,coag} [s^{-1}]$ s'écrit plus précisément en considérant le sectionnement par doublement des sections comme décrit dans l'équation (III.82) :

pour $i = 1$ à $MAX - 1$:

de $j = i$ à $MAX - 1$:

$$\begin{aligned}
 \Omega_{i,coag} &= \Omega_{i,coag} - v_{i,m} N_i \int_{v_{i,min}}^{v_{i,max}} \beta_{tr,coag}(v_{i,m}, v_{j,m}) n(v) dv \\
 \Omega_{j,coag} &= \Omega_{j,coag} + v_{i,m} N_i \int_{v_{j,min}}^{v_{j,max}-v_{i,m}} \beta_{tr,coag}(v_{i,m}, v_{j,m}) n(v) dv \\
 &- v_{j,max} N_i \int_{v_{j,max}-v_{i,m}}^{v_{j,max}} \beta_{tr,coag}(v_{i,m}, v_{j,m}) n(v) dv \\
 \Omega_{j+1,coag} &= \Omega_{j+1,coag} + (v_{j,max} + v_{i,m}) \cdot N_i \int_{v_{j,max}-v_{i,m}}^{v_{j,max}} \beta_{tr,coag}(v_{i,m}, v_{j,m}) n(v) dv
 \end{aligned} \tag{III.85}$$

Cette modification supplémentaire concernant la description mathématique des processus de collision augmente de 2 à 3 environ le gain en temps de calcul. La différence en terme de fraction volumique n'augmente que de 5% à 6%.

III.3.3. Simplification de la distribution

La méthode des paliers consiste en une simplification de l'écriture de $q_i(v) = q_i'v + q_i''$ par $q_i(v) = q_i$. La perte en terme de précision sur la fraction volumique des suies n'est que de 0,7% pour un gain de 5% sur le temps de calcul.

III.3.4. Validation des modifications en flamme de prémélange

Des travaux expérimentaux en flammes de prémélange ont fourni des résultats sur la fraction volumique des suies mais aussi sur la concentration des particules, leur diamètre moyen et leur PSDF [Maricq *et al.*, 2003 ; Zhao *et al.*, 2003(b) ; Öktem *et al.*, 2005 ; Maricq, 2006 ; Singh *et al.*, 2006 ; Abid *et al.*, 2008]. Il était intéressant d'utiliser ces données pour valider les modifications apportées au modèle de suie.

La flamme simulée ici est la flamme d'éthylène atmosphérique [Abid *et al.*, 2008] présentée dans le Tableau III.11. Les mesures ont été réalisées à l'aide des techniques de :

- Thermocouple Particle Densitometry (TPD) pour la fraction volumique de suie
- Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) pour la fraction volumique, la concentration, et les distributions en taille des particules.

Les calculs ont été réalisés avec

- Procédé #1 : le mécanisme Chevalier, 50 sections, avec les équations des processus telles que définies dans le paragraphe II.8.
- Procédé #2 : le mécanisme multicarburants, 20 sections ont été considérées, sectionnées comme indiqué en III.3.1 et en intégrant les modifications apportées aux équations des processus de collision comme défini dans III.3.2.

Les PSDFs expérimentales sont mesurées à différentes hauteurs au dessus du brûleur au moyen d'une sonde (hauteur expérimentale brute). Cette méthode expérimentale étant intrusive, ces hauteurs sont corrigées par les expérimentateurs par un offset constant évalué à 3,5 mm pour prendre en considération les perturbations générées par la sonde dans la flamme (hauteur expérimentale corrigée). Numériquement, la hauteur totale de la flamme est discrétisée en 100 valeurs et pour chacune de ces hauteurs la PSDF est calculée par chaque procédé. Pour comparer l'expérience et le calcul on sélectionne la PSDF calculée qui correspond le mieux à la PSDF expérimentale. La hauteur correspondante de la PSDF calculée est potentiellement différente et de la hauteur expérimentale brute et de la hauteur expérimentale corrigée. La correction numérique peut en effet être différente de la correction expérimentale effectuée. Les figures suivantes illustrent les comparaisons entre les PSDFs expérimentales de la littérature [Abid *et al.*, 2008] et les PSDFs calculées par les deux procédés.

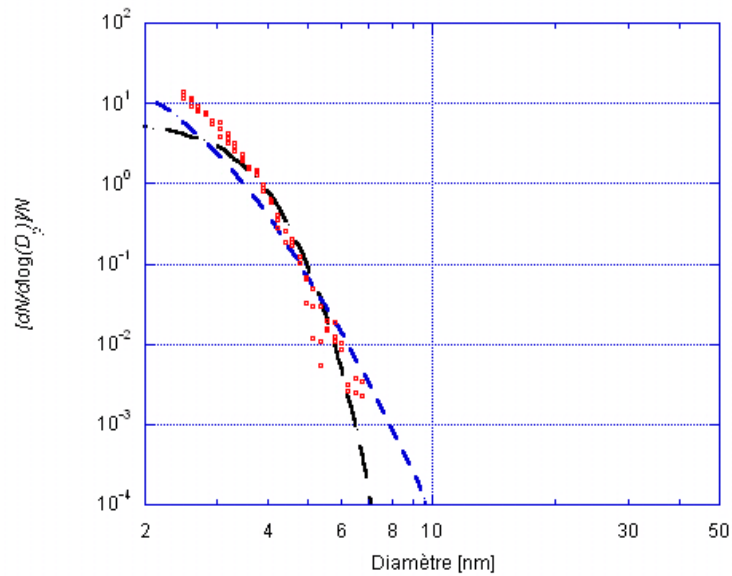


Figure III.17: Comparaisons des PSDFs expérimentales mesurées à 6 mm du brûleur soit 2 mm après correction (symboles rouges) et calculées : avec le procédé #1 à 1,9 mm (point-tiret noir) et avec le procédé #2 à 1,4 mm (ligne en traitillé t bleue)

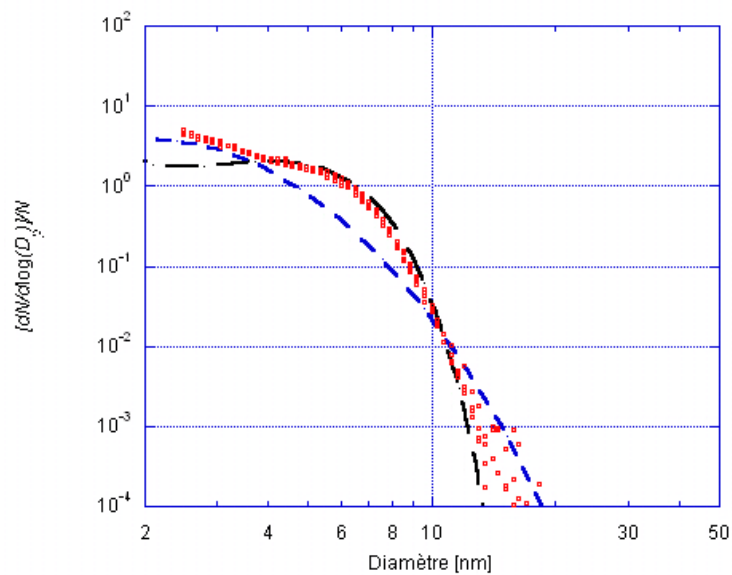


Figure III.18: Comparaisons des PSDFs expérimentales mesurées à 7 mm du brûleur soit 3,5 mm après correction (symboles rouges) et calculées : avec le procédé #1 à 3 mm (point-tiret noir) et avec le procédé #2 à 2,3 mm (ligne en traitillé t bleue)

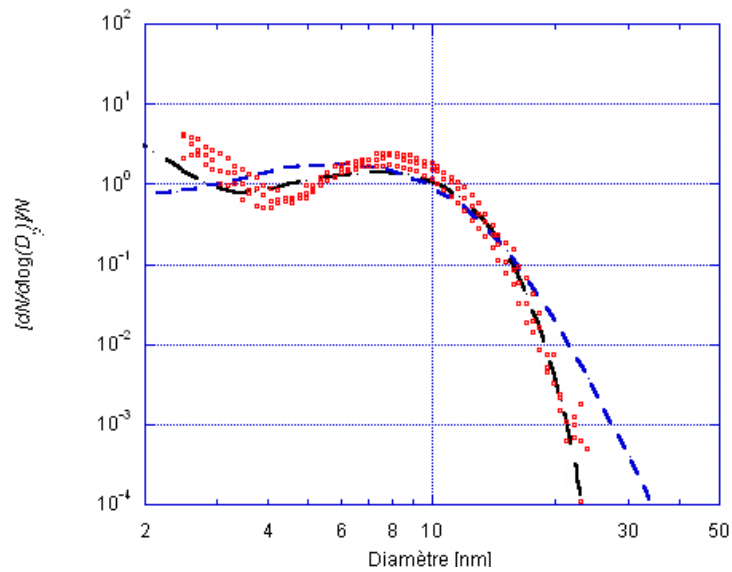


Figure III.19: Comparaisons des PSDFs expérimentales mesurées à 8 mm du brûleur soit 4,5 mm après correction (symboles rouges) et calculées : avec le procédé #1 à 5,6 mm (point-tiret noir) et avec le procédé #2 à 7,1 mm (ligne en traitillé bleu)

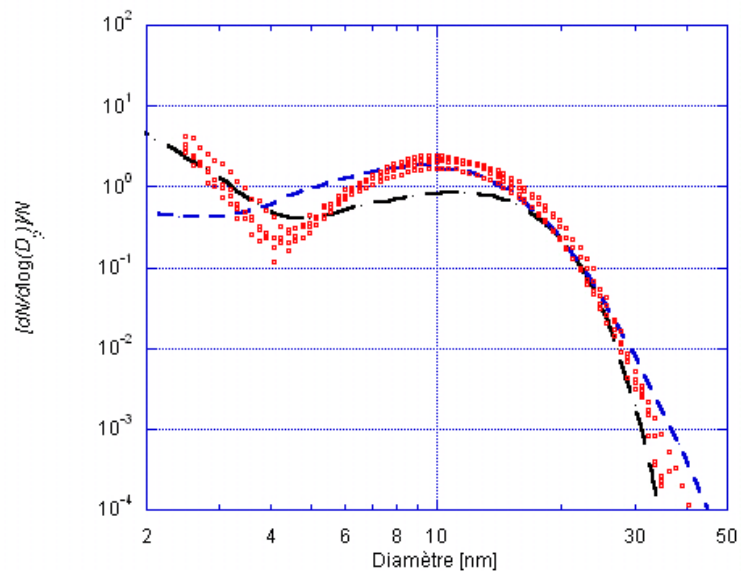


Figure III.20: Comparaisons des PSDFs expérimentales mesurées à 9 mm du brûleur soit 5,5 mm après correction (symboles rouges) et calculées : avec le procédé #1 à 9,3 mm (point-tiret noir) et avec le procédé #2 à 11,2 mm (ligne en traitillé bleu)

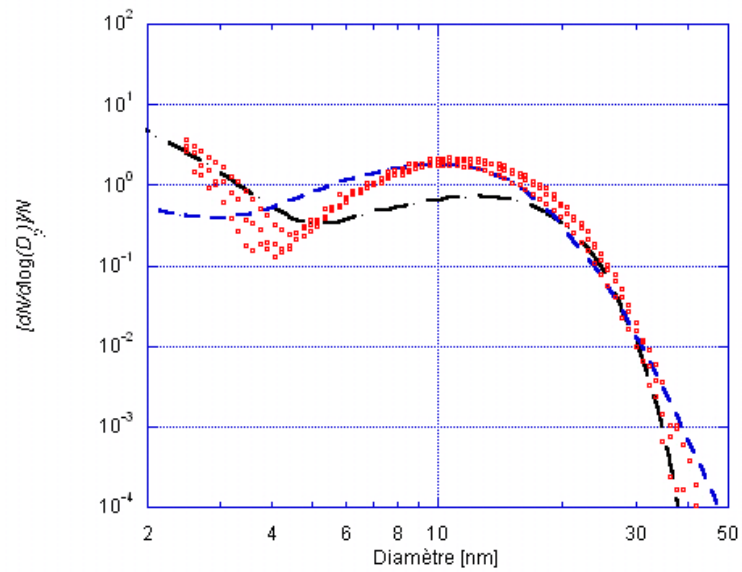


Figure III.21: Comparaisons des PSDFs expérimentales mesurées à 10 mm du brûleur soit 6,5 mm après correction (symboles rouges) et calculées : avec le procédé #1 à 10,9 mm (point-tiret noir) et avec le procédé #2 à 12 mm (ligne en traitillé bleue)

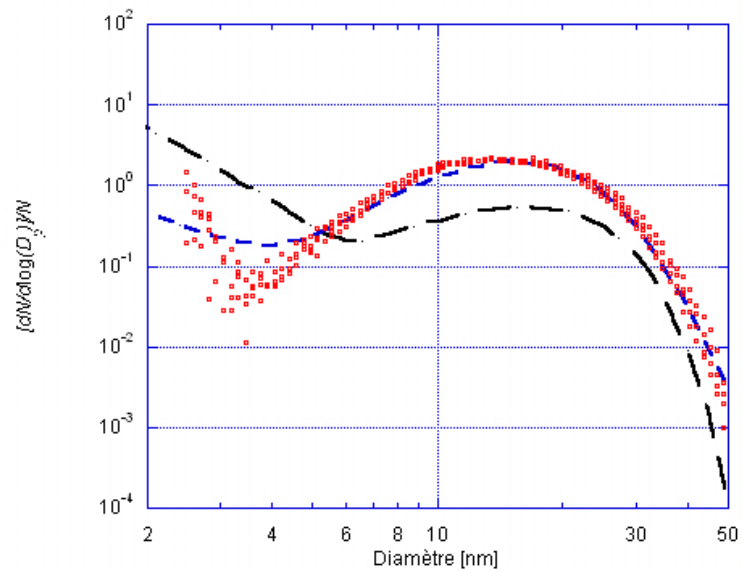


Figure III.22: Comparaisons des PSDFs expérimentales mesurées à 12 mm du brûleur soit 8,5 mm après correction (symboles rouges) et calculées : avec le procédé #1 à 15,8 mm (point-tiret noir) et avec le procédé #2 à 19 mm (ligne en traitillé bleue)

Le graphe suivant présente les corrections réalisées :

- entre les hauteurs expérimentales brutes et les hauteurs expérimentales corrigées
- entre les hauteurs expérimentales brutes et les hauteurs sélectionnées des PSDFs calculées par chaque procédé.

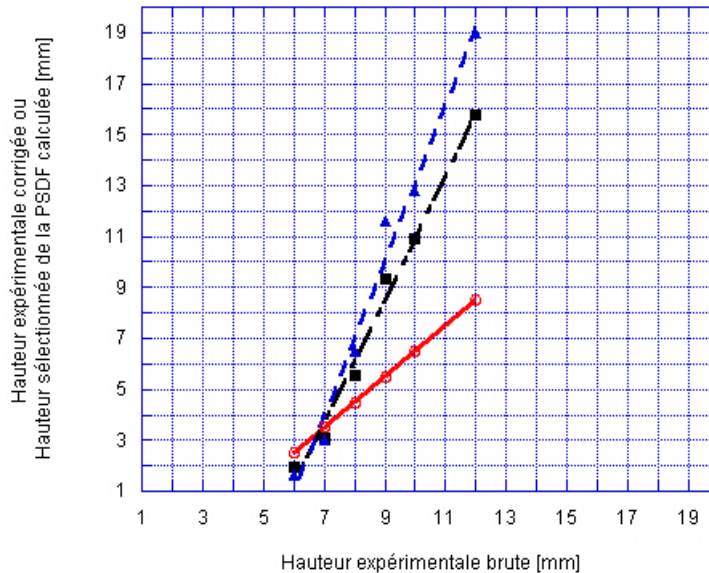


Figure III.23: Comparaison des corrections expérimentales (symboles : cercles rouges avec interpolation linéaire : ligne rouge) et numériques par le procédé #1 (symboles : carrés noirs avec interpolation linéaire : ligne trait-point noire) et par le procédé #2 (symboles : triangles bleus avec interpolation linéaire : ligne en traitillé noire)

On observe sur cette figure que le facteur de correction numérique augmente avec la hauteur de mesure dans la flamme. Cela signifie que plus les mesures se font à une hauteur élevée plus elles perturbent la flamme. Cette dépendance de la perturbation avec la hauteur de mesure dans la flamme n'est pas du tout prise en considération avec l'offset constant utilisé pour la correction des hauteurs expérimentales. La figure suivante illustre le profil de fraction volumique.

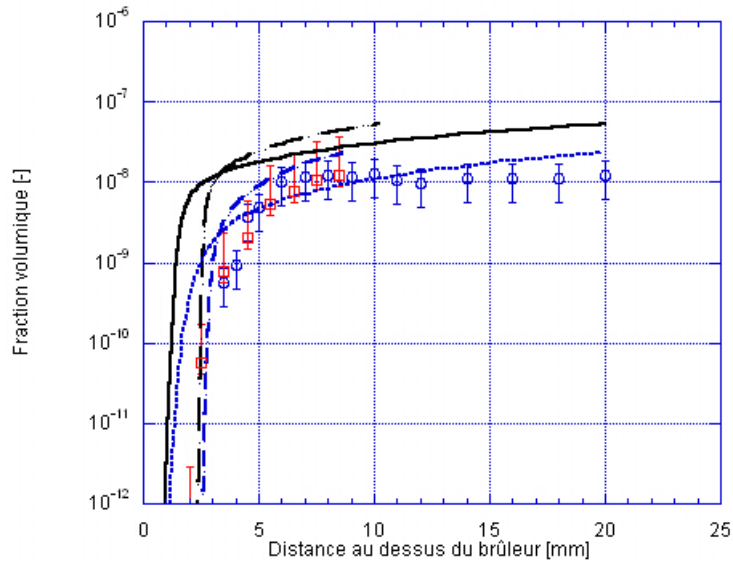


Figure III.24: Comparaison des profils de fraction volumique de suie

- expérimentaux (○ : par TPD et □ : par SMPS)
- calculé
 - par le procédé #1
 - sans correction des hauteurs (—)
 - avec correction numérique issue de la PSDF (— ·)
 - par le procédé #2
 - sans correction des hauteurs (.....)
 - avec correction numérique issue de la PSDF (- -)

On observe avec le second procédé (lignes bleues) une meilleure reproduction du profil expérimental de fraction volumique, le mécanisme multicarburants semble donc être applicable aux calculs de flammes suitées. Les figures suivantes illustrent les profils de concentration de particules et les profils de diamètre moyen.

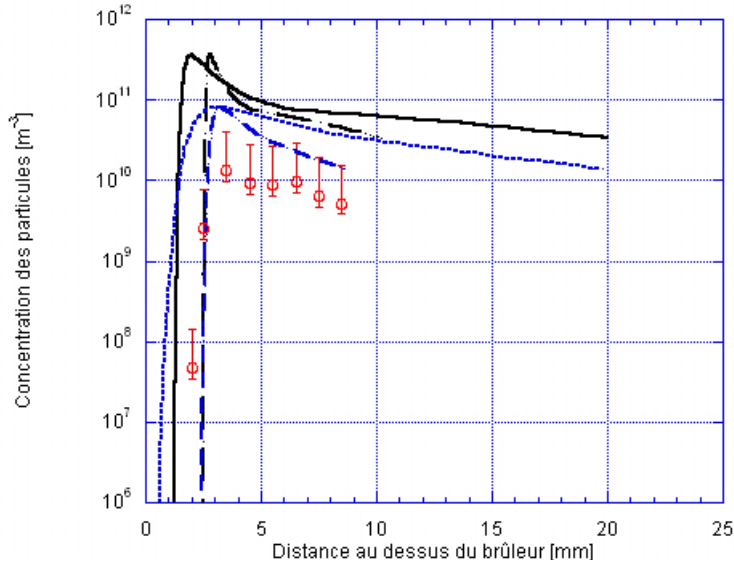


Figure III.25: Comparaison des profils de concentration des particules de suie

- expérimental par SMPS (□)
- calculé
 - par le procédé #1
 - sans correction des hauteurs (—)
 - avec correction numérique issue de la PSDF (— ·)
 - par le procédé #2
 - sans correction des hauteurs (.....)
 - avec correction numérique issue de la PSDF (- -)

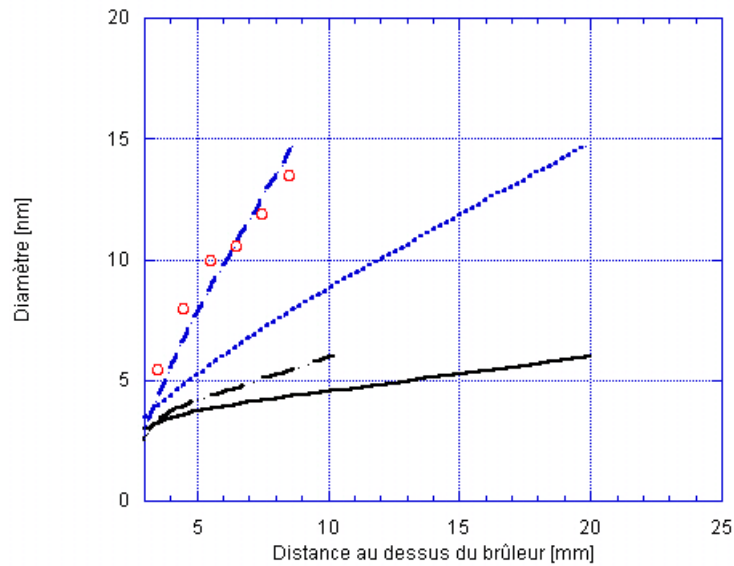


Figure III.26: Comparaison des profils de diamètre des particules de suie

- diamètre médian expérimental (○)
- diamètre moyen calculé
 - par le procédé #1
 - sans correction des hauteurs (—)
 - avec correction numérique issue de la PSDF (— ·)
 - par le procédé #2
 - sans correction des hauteurs (.....)
 - avec correction numérique issue de la PSDF (- -)

Les résultats obtenus aussi bien en terme de fraction volumique, que de concentration des particules ou de diamètre avec le procédé #2 et la correction numérique issue de la PSDF sont en accord très satisfaisants avec l'expérience. On constate aussi pour chaque courbe un gain entre le procédé 1 et le procédé 2 obtenu grâce au mécanisme multicarburants.

Le modèle de suie avec cinétique détaillée a été traité par une méthode de sectionnement dans des flammes laminaires. Les modifications apportées à la méthode de sectionnement ont permis un gain appréciable en temps de calcul avec une perte mineure sur la précision des résultats de calculs.

III.4. LES METHODES DE TABULATION DE LA CHIMIE DES SUIES

La combustion dans un moteur se réalise en milieu non-homogène et turbulent. Sa description réaliste dans un code industriel nécessite donc un maillage géométrique très fin et des pas de temps très courts (10^{-6} s). Compléter le code par un modèle de suie avec chimie détaillée implique une description encore plus fine des pas d'espace et/ou de temps. Le calcul direct de l'ensemble des termes chimiques dans ces conditions est totalement incompatible avec les capacités de calculs actuels. Deux procédures sont envisageables pour surmonter cette difficulté et rendre le temps CPU compatibles avec les codes industriels de calcul 3D :

- simplification à l'extrême de la chimie entraînant une perte de précision incompatible avec les besoins industriels.
- tabulation de la chimie permettant de conserver les acquis d'une cinétique détaillée.

Cette dernière solution a été retenue au cours de ce travail.

Les techniques de tabulation consistent à transférer à l'extérieur du code 3D le calcul des termes chimiques qui sont stockés sous forme de tables. Ce calcul se fait alors dans des configurations simples, réacteur ou flamme de diffusion par exemple, dans des conditions de combustion laminaire homogène. Par contre les termes chimiques doivent être utilisés par le code de combustion non-homogène turbulent ce qui nécessite, pour chaque condition de pression, température, richesse, EGR..., de prendre en considération :

- la turbulence en calculant les termes chimiques dans un grand nombre de flammes laminaires homogènes sur lesquelles la moyenne est ensuite calculée.
- la non-homogénéité de la combustion moteur en discrétisant la fraction de mélange Z et en calculant les termes chimiques sur autant de flammes laminaires que de fractions de mélange discrétisées.

Ce raisonnement est illustré dans la figure ci-dessous et montre la nécessité d'engager un grand nombre de calculs chimiques pour réaliser le couplage avec le modèle de combustion (cf. paragraphe I.1) :

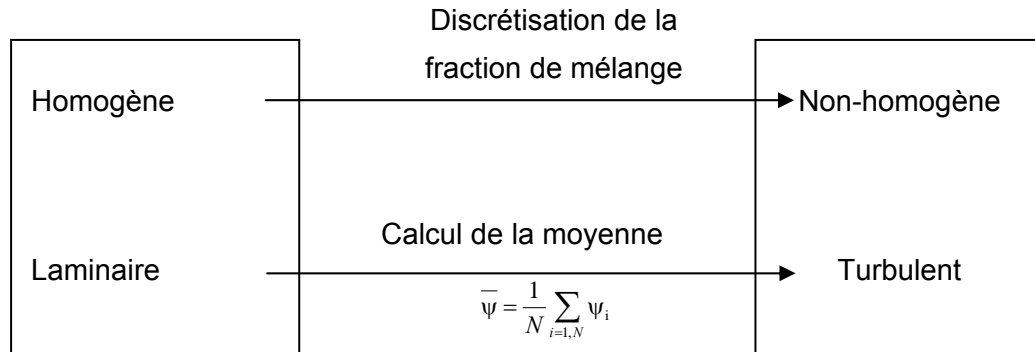


Figure III.27: Méthode de tabulation

Les termes chimiques calculés dans ce travail sont les préfacteurs $RPAH$, k_d , k_{rev} , k_{O_2} , k_{OH} décrits précédemment dans le paragraphe II.6: Ces préfacteurs sont calculés pour deux types de carburants :

- 100% n-heptane avec le mécanisme cinétique de 196 espèces et 2079 réactions développé par Ahmed *et al.* [Ahmed *et al.*, 2007]
- 70% n-décane – 30% α -C₁₁H₁₀ avec le mécanisme cinétique de 506 espèces et 3684 réactions développé par Moréac *et al.* [Moréac *et al.*, 2006].

Dans ce travail, trois méthodes de tabulations ont été développées, elles se différencient par leur obtention et couvrent des domaines différents en terme de nombre de Damköhler.

- La première bibliothèque de suie est générée par calcul en Réacteur à Ecoulement Piston (Plug Flow Reactor : PFR) [Huth et Leuckel, 1994] (cf. annexe VI.1 pour la description du réacteur piston). Ce choix est représentatif de la zone de prémélange mais peut aussi être utilisé en zone de diffusion.
- Les second et troisième types de bibliothèques de suie sont générés par calcul en flamme de diffusion et sont utilisés en zone de diffusion. Les flammes tabulées sont des flammelettes de diffusion laminaire régies par la diffusion moléculaire des espèces.

Les parties suivantes traitent de l'insertion du modèle de suie avec ces trois méthodes de tabulation dans un code industriel mais avant de les aborder, quelques définitions sont nécessaires :

Scalaire passif de Zeldovitch de l'espèce i [-]: Z_i

Terme réactif pour l'espèce i [-]: ω_i

Fraction massique d'une espèce i [-]: $Y_i = Z_i + \omega_i$

Fraction massique du carburant [-]: $Y_f = \frac{\text{masse_carburant}}{\text{masse_totale_gaz}}$

Rapport massique N_2/O_2 dans l'air pur sec [-]: $R_{N_2/O_2} = 3,29$

Fraction massique du dioxygène [-]: $Y_{O_2} = 1 - Y_f - Z_{EGR} - Y_{N_2}$

Fraction massique d'azote [-]: $Y_{N_2} = R_{N_2/O_2} \cdot Y_{O_2}$

Fraction massique d'EGR (Exhaust Gas Release) [-]: $Z_{EGR} = \frac{\text{masse_EGR}}{\text{masse_totale_gaz}}$

Taux d'EGR (Exhaust Gas Release) [-]: $EGR = \frac{Z_{EGR}}{1 - Z_f}$

Richesse [-]: $\phi = \frac{\frac{Y_F}{Y_{O_2}}}{\left(\frac{Y_F}{Y_{O_2}}\right)_{st}}$

Température gaz frais [K]: T_0

Pression gaz frais [Pa]: P_0

Variable d'avancement (propre à la méthode de tabulation

par Réacteur à Écoulement Piston) [-]: $a = \frac{T - T_0}{T_{end} - T_0}$

Variable de progrès CLEH de diffusion [-]: α

Vitesse de mélange (taux de dissipation scalaire) [s^{-1}]: χ

III.4.1. Tabulation par Réacteur à Écoulement Piston

Les variables d'entrée du calcul à pression constante en réacteur à écoulement piston sont :

- la richesse des gaz frais (qui peut aussi s'exprimer en terme de fraction de mélange : Z_f)
- la température des gaz frais : T_0
- la pression des gaz frais : p_0
- la fraction massique d'EGR : Z_{EGR}

Les préfacteurs sont calculés en fonction du temps, comme on peut le voir sur la figure suivante dans le cas d'un calcul d'oxydation du n-heptane avec les conditions initiales suivantes : richesse 1,5, pression 20 bar, température 1000 K et absence d'EGR.

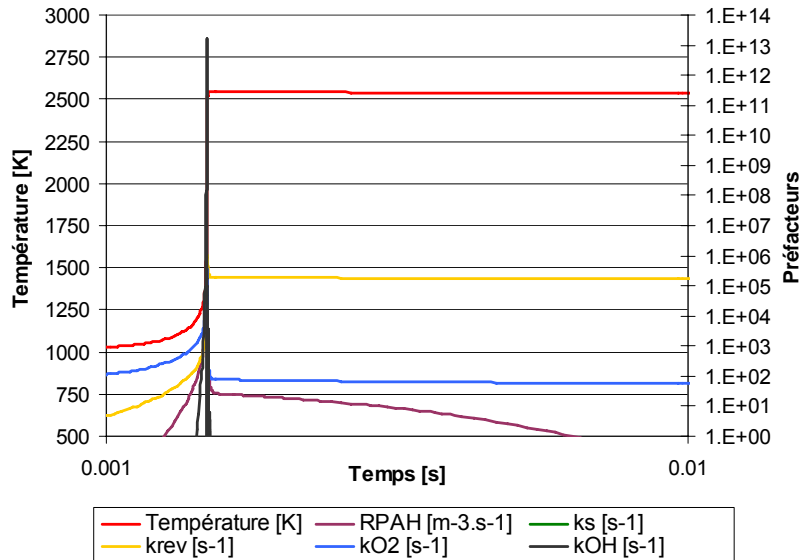


Figure III.28: Evolution de la température en fonction du temps dans le réacteur homogène

Cependant, la notion de temps n'est pas adaptée car les échelles temporelles dans le réacteur et dans un moteur sont très différentes. Ce travail propose donc d'exprimer les préfacteurs non pas en fonction du temps mais de la température, ces deux variables étant bijectives. On définit donc un degré d'avancement de la combustion en réacteur [-] :

$$\alpha = \frac{T - T_0}{T_{end} - T_0}$$

qui décrit l'évolution de la température. Les préfacteurs peuvent donc maintenant être représentés en fonction du degré d'avancement tel qu'illustré dans le graphique suivant :

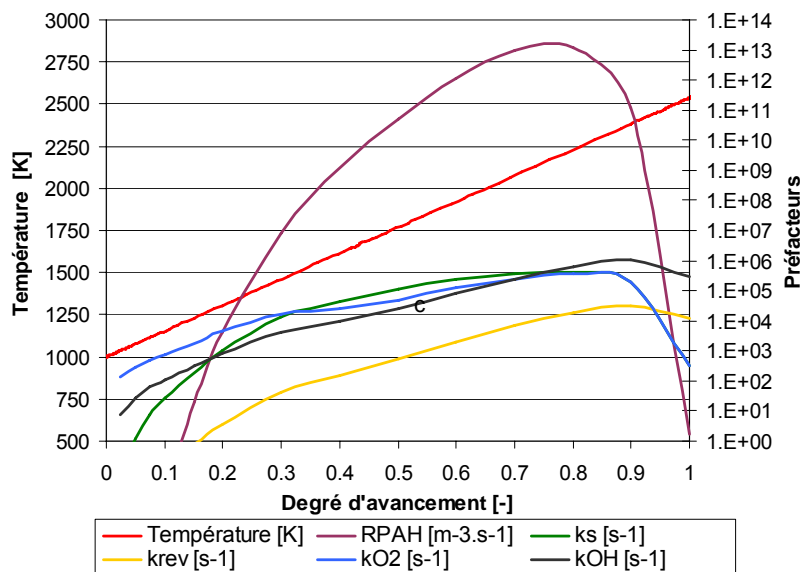


Figure III.29: Evolution de la température et des préfacteurs en fonction du degré d'avancement en réacteur homogène

Les préfacteurs calculés sont exprimés dans les bibliothèques en fonction de :

- la richesse des gaz frais (qui peut aussi s'exprimer en terme de fraction de mélange : Z_f)
- la température des gaz frais : T_0
- la pression des gaz frais : p_0
- le taux d'EGR : EGR
- le degré d'avancement α .

Le tableau suivant regroupe l'ensemble des conditions tabulées.

Tableau III.14 : Gamme des conditions tabulées en réacteur à écoulement

Composition en volume du carburant	100% n-heptane	70% n-décane 30% α -C ₁₁ H ₁₀
Composition en volume de l'oxydant	79% N ₂ , 21% O ₂	79% N ₂ , 21% O ₂
Température gaz frais [K]	$T = 500$ à 1500 $\Delta T = 50$	$T = 500-1500$ $\Delta T = 50$
Pression [bar]	$p = 1 - 200$ 9 valeurs	$p = 1 - 200$ 9 valeurs
Variable d'avancement [-]	$\alpha = 0 - 1$ $\Delta \alpha = 0,02$	$\alpha = 0 - 1$ $\Delta \alpha = 0,02$
EGR artificiel dans une cellule	$Z_{egr} = 0-0,8$ 3 valeurs	$Z_{egr} = 0-0,8$ 3 valeurs
Fraction de mélange	$Z_f = 0 - 1$ 18 valeurs	$Z_f = 0 - 1$ 18 valeurs

Les préfacteurs correspondant à des conditions non-tabulées sont estimés par interpolation linéaire entre les deux points de la table les plus proches. Les figures suivantes présentent l'influence de la température et du degré d'avancement sur les préfacteurs dans les conditions initiales suivantes : richesse 1, pression 50 bar et Z_{egr} 30%.

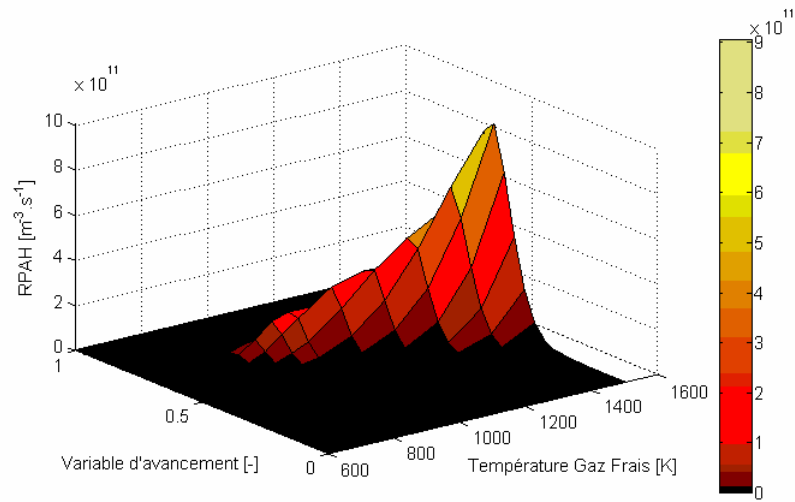


Figure III.30: Evolution du préfacteur $RPAH$ calculé en réacteur homogène

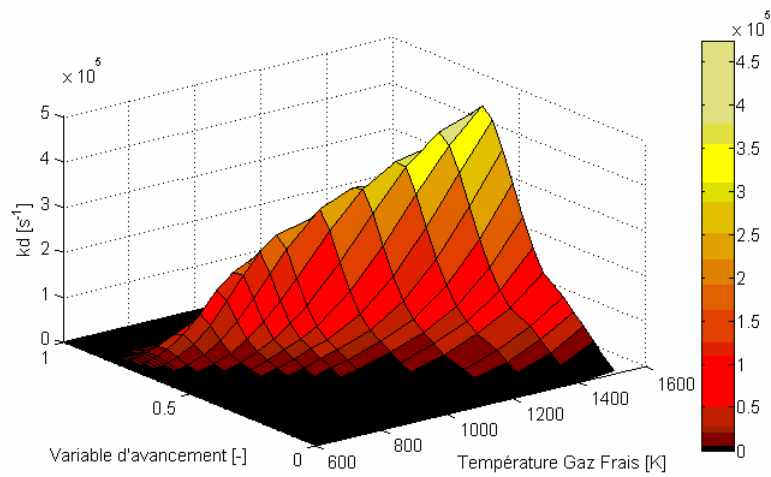


Figure III.31: Evolution du préfacteur k_d calculé en réacteur homogène

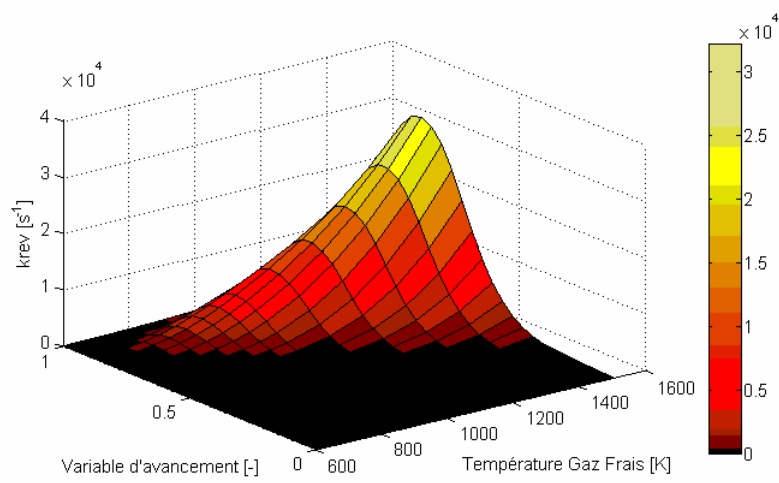


Figure III.32: Evolution du préfacteur k_{rev} calculé en réacteur homogène

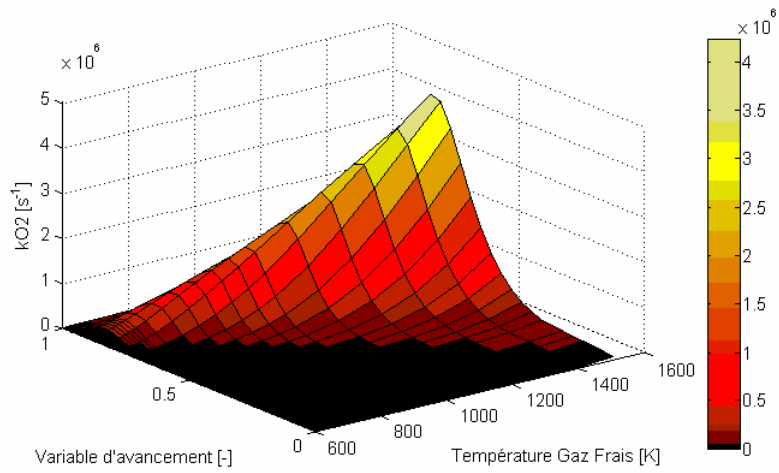


Figure III.33: Evolution du préfacteur k_{O_2} calculé en réacteur homogène

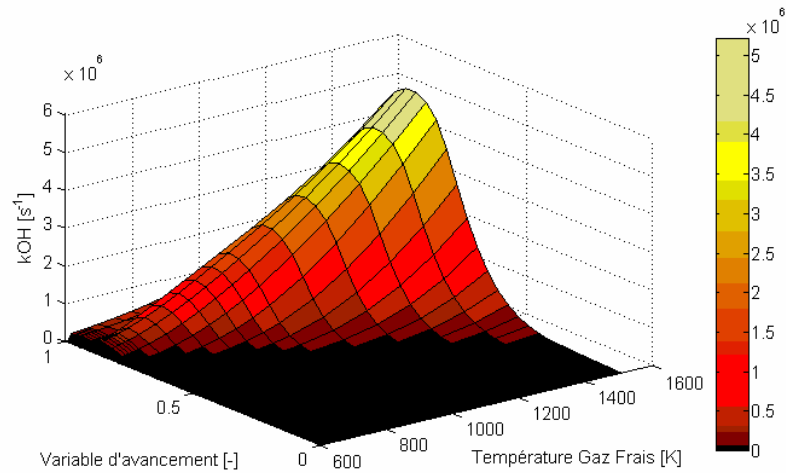


Figure III.34: Evolution du préfacteur k_{OH} calculé en réacteur homogène

III.4.2. Bibliothèques de flammelettes

Dans une flamme de diffusion laminaire, la combustion est contrôlée par l'équation de la dissipation scalaire χ . Cette variable χ exprime la vitesse d'homogénéisation du mélange.

Les variables d'entrée du calcul en flamme de diffusion sont :

- la température des gaz frais : T_0
- la pression des gaz frais : p_0
- la fraction massique d'EGR : Z_{EGR}

Les préfacteurs calculés sont ensuite exprimés dans les tables de flammelettes en fonction de :

- fraction de mélange : Z_f
- la température des gaz frais : T_0
- la pression des gaz frais : p_0
- le taux d'EGR : EGR
- le taux de dissipation scalaire χ .

Les bibliothèques de flammelettes ont été réalisées dans les pages paramétriques précisées dans le tableau suivant :

Tableau III.15: Plages des conditions tabulées en bibliothèques de flammelettes

Composition en volume du carburant	100% n-heptane	70% n-décane 30% α -C ₁₁ H ₁₀
Composition en volume de l'oxydant	79% N ₂ , 21% O ₂	79% N ₂ , 21% O ₂
Température gaz frais* [K]	$T = 500-1500$ $\Delta T=50$	$T = 500-1500$ $\Delta T=50$
Pression [bar]	$p = 1 - 200$ 9 valeurs	$p = 1 - 200$ 9 valeurs
Taux de dissipation scalaire [s ⁻¹]	$\chi = 0,5 - \text{limite}$ d'extinction >10 valeurs	$\chi = 0.5 - \text{limite}$ d'extinction >10 valeurs
EGR artificiel	$Z_{EGR} = 0-0,8$ $\Delta Z_{EGR} = 0,01$	$Z_{EGR} = 0-0,8$ $\Delta Z_{EGR} = 0,01$
Fraction de mélange	$Z_f = 0 - 1$ > 40 valeurs	$Z_f = 0 - 1$ > 40 valeurs

* les températures côté carburant et côté oxydant sont égales

Les préfacteurs correspondant à des conditions non-tabulées sont estimés par interpolation linéaire entre les deux points de la table les plus proches.

III.5.PROBLEMATIQUE DU COUPLAGE MODELE DE SUIES – MODELE DE COMBUSTION

Le modèle de combustion, qui calcule le dégagement d'énergie, repose sur l'hypothèse d'une chimie infiniment rapide. Le dégagement d'énergie est donc contrôlé par les temps de diffusion. La chimie du modèle de suies étant lente comparée à l'oxydation du carburant dans un moteur, son temps caractéristique est plus long que le temps propre au dégagement d'énergie. La Figure III.35 correspond à un exemple expérimental de la littérature [Smooke *et al.*, 2005] en flamme d'éthylène de diffusion laminaire à pression atmosphérique. La figure suivante illustre un calcul en PFR et la Figure III.36 un calcul en flamme laminaire de prémélange. Ces trois exemples illustrent la lenteur de la chimie des suies par rapport à la chimie de l'oxydation du carburant.

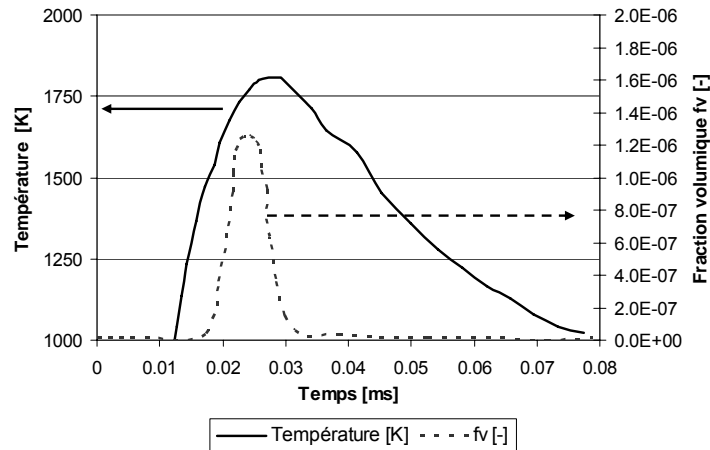


Figure III.35: Profils mesurés de température et de fraction volumique de suie en fonction du temps de séjour dans une flamme de diffusion laminaire d'éthylène à pression atmosphérique [Smooke *et al.*, 2005]

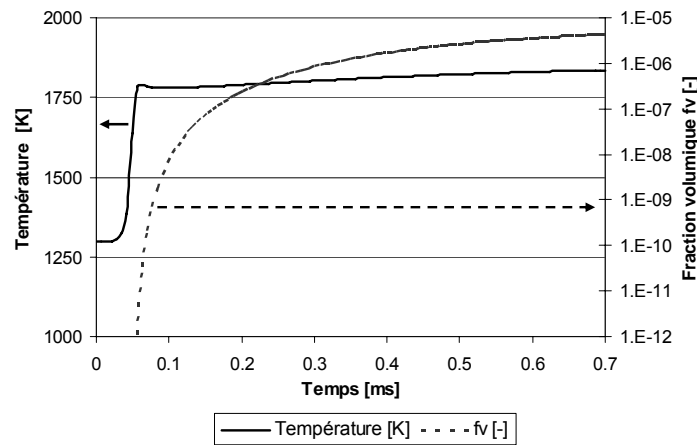


Figure III.36: Profils calculés de température et de fraction volumique de suie en fonction du temps dans un réacteur homogène n-heptane, richesse 5, température 1300K, 50 bar et sans EGR

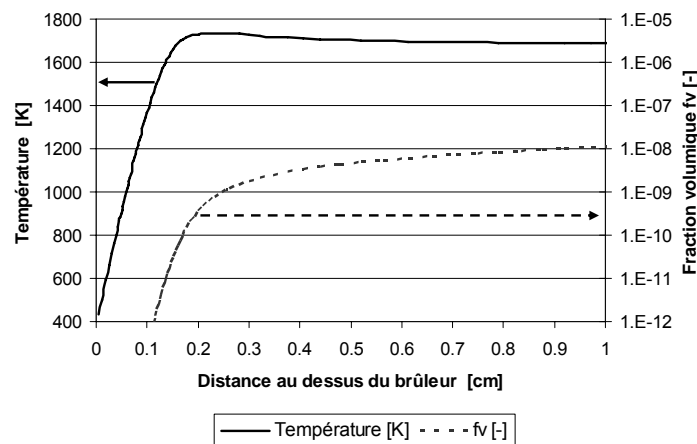


Figure III.37: Profils calculés de température et de fraction volumique de suie en fonction du temps dans une flamme laminaire de prémélange éthylène, richesse 2,07, T_{max} 1880K, pression atmosphérique [Abid *et al.*, 2008]

En terme de nombre de Damköhler, le modèle de combustion correspond à $Da_{comb} = \frac{\tau_{diffusion\ des\ flammelettes}}{\tau_{chimie\ d'oxydation\ du\ carburant}} \gg 1$ avec peu d'impact de la turbulence sur la structure de la flamme. Le modèle de suie est caractérisé par $Da_s = \frac{\tau_{turbulent}}{\tau_{chimie\ des\ suies}} < 1$, domaine où la turbulence "défait" la structure de la flamme.

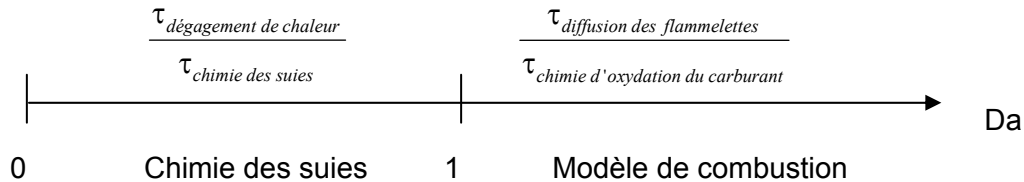


Figure III.38: Diagramme de Damköhler

Les temps caractéristiques du modèle de suie et du modèle de combustion sont donc a priori incompatibles et le choix du couplage implique des hypothèses spécifiques.

III.6. HYPOTHESES DE COUPLAGE

III.6.1. Chimie conditionnée par la structure de flamme

Le modèle de combustion et le modèle de suie sont considérés indépendants. Cependant le modèle de suie doit être lié au modèle de combustion. Pour cela on conditionne la chimie du modèle de suies à l'avancement réactionnel d'oxydation du carburant. Ce degré d'avancement thermique est donné par le modèle de combustion : c_{ECFM} ou α_{CLEH} et on considère que la structure de flamme influence la chimie des suies mais que la chimie des suies n'a pas d'effet sur la structure de flamme.

III.6.2. Changement d'échelles

Les tables générées pour les préfacteurs chimiques sont calculées en régime laminaire où l'échange se fait par diffusion moléculaire alors qu'en calcul moteur l'écoulement est turbulent et les échanges se font par diffusion turbulente. Le couplage doit donc tenir compte de cet effet d'échelle entre les diffusions moléculaires et turbulentes, en particulier dans l'expression des taux de dissipation scalaire en flamme de diffusion. En effet, en flamme de diffusion, l'équation de transport pour les fractions massiques de suie par section i s'écrit comme indiqué dans l'équation suivante.

$$\rho \frac{\partial Y_{i,s}}{\partial t} = \frac{\rho \chi}{2} \frac{\partial^2 Y_{i,s}}{\partial Z^2} + \rho_s \Omega_{i,s} \quad (\text{III.86})$$

Le taux de formation des suies $\Omega_{i,s}$ est la somme des contributions des taux de nucléation, condensation, coagulation, croissance de surface et oxydation tels que décrits dans le chapitre II. L'équation (III.86) est alors associée au modèle de mélange choisi puisque le couplage avec le modèle de combustion va dépendre du mode de calcul de :

$$\tilde{\chi} = \overbrace{2D \left(\frac{\partial Z}{\partial x_i} \right)^2}^{\text{terme D}} = \underbrace{2D \left(\frac{\partial Z}{\partial x_i} \right)^2}_{\text{terme D}} + \underbrace{2D \left(\frac{\partial Z}{\partial x_i} \right)^2}_{\text{terme E}} \quad (\text{III.87})$$

Les deux termes D et E apparaissant dans le calcul de $\tilde{\chi}$ peuvent avoir des échelles différentes. Par conséquent, nous pouvons faire l'hypothèse de fermeture que seul un des deux termes est prédominant devant l'autre.

- si on fait l'hypothèse que le terme E est négligeable devant le terme D

$$\underbrace{2D \left(\frac{\partial Z}{\partial x_i} \right)^2}_{\text{terme D}} \gg \underbrace{2D \left(\frac{\partial Z}{\partial x_i} \right)^2}_{\text{terme E}} \quad \text{on considère que la contrainte turbulente d'étirement est}$$

négligeable devant le gradient de mélange et le terme $\tilde{\chi}$

$$\text{s'écrit : } \tilde{\chi} = \overbrace{2D \left(\frac{\partial Z}{\partial x_i} \right)^2} \approx 2D \left(\frac{\partial Z}{\partial x_i} \right)^2. \quad \text{On a nommé cette hypothèse la fermeture en}$$

mode Flammelettes Distribuées: « Distributed Flamelet ».

- si on fait l'hypothèse que le terme D est négligeable devant le terme E

$$\underbrace{2D \left(\frac{\partial Z}{\partial x_i} \right)^2}_{\text{terme D}} \ll \underbrace{2D \left(\frac{\partial Z}{\partial x_i} \right)^2}_{\text{terme E}} \quad \text{on considère que le gradient de mélange est négligeable}$$

devant la contrainte turbulente d'étirement et le terme $\tilde{\chi}$

$$\text{s'écrit : } \tilde{\chi} = \overbrace{2D \left(\frac{\partial Z}{\partial x_i} \right)^2} \approx 2D \left(\frac{\partial Z}{\partial x_i} \right)^2. \quad \text{On a nommé cette hypothèse la fermeture en}$$

mode Flammelettes Etirées: « Elongated Flamelet »

III.7.LES EQUATIONS DE TRANSPORT

Dans le logiciel STAR-CD™ les équations de transport pour chaque section i s'écrivent de la manière suivante :

$$\text{for } i = 1 \text{ to } i_{\max}$$

$$\bar{\rho} \frac{\partial \tilde{Y}_{i,s}}{\partial t} + \bar{\rho} \tilde{u}_j \frac{\partial \tilde{Y}_{i,s}}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\bar{\rho} \frac{\nu_t}{Sc_s} \frac{\partial \tilde{Y}_{i,s}}{\partial x_j} \right) + \rho_s \tilde{\Omega}_{i,s} \quad (\text{III.88})$$

Avec

$$\tilde{\Omega}_{i,s} = \frac{\partial f_{v,i}}{\partial t} = \tilde{\Omega}_{i,s, fm} + \tilde{\Omega}_{i,s, diff} \quad (\text{III.89})$$

où $f_{v,i}$ est la fraction volumique de suie dont le volume appartient à la section i , ν_t est la viscosité cinématique turbulente calculée à partir d'un modèle de turbulence [Dopazo et O'Brien, 1974] dans le code de combustion et Sc_s est le nombre de Schmidt ($Sc = \frac{\nu}{D}$) que l'on considère égal à 0,85. Les deux parties formant le membre droit de l'équation (III.89) correspondent aux termes sources : de prémélange et de diffusion. Le calcul de ces termes sources fait intervenir les préfacteurs chimiques tabulés dans la résolution des équations des différents phénomènes du modèle de suie. Ces équations sont résolues dans le code de calcul 3D.

III.8.COUPLAGE AU MODELE DE COMBUSTION ECFM-CLEH PAR MODE DE TABULATION

Le couplage entre le modèle de suies et le modèle de combustion est réalisé en utilisant les tables de préfacteurs calculées en fonction de diverses entrées de table comme on a pu le voir dans les paragraphes III.4.1 et III.4.2 . Les paramètres d'entrées de table utilisés varient suivant les couplages choisis : en prémélange ou en diffusion. Pour le prémélange, un seul couplage entre les tables calculées en réacteur homogène et le modèle de combustion a été réalisé dans ce travail. Pour la diffusion trois options ont été proposées pour le couplage entre le modèle de combustion et :

- les tables calculées en réacteur homogène
- les tables de flammelettes avec fermeture en mode Flammelettes Etirées
- les tables de flammelettes avec fermeture en mode Flammelettes Distribuées

Chacune de ces méthodes de couplage possède des variables d'entrée de lecture des tables différentes. Ces variables sont calculées dans le modèle de combustion. Les paragraphes suivants détaillent les couplages réalisés dans chaque cas.

III.8.1. Couplage Tabulation PFR – modèle de combustion en zone de prémélange

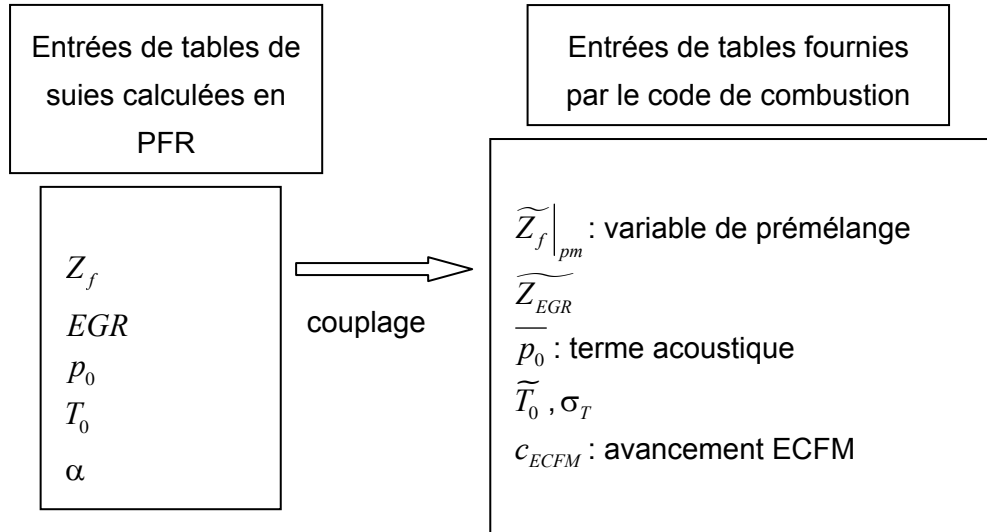


Figure III.39: Couplage en prémélange

Avec l'hypothèse $Le = 1$ les variances des fraction de mélange, température et EGR sont égales. Nous avons choisi de ne conserver que la variance de température σ_T . Lorsque les bibliothèques de préfacteurs sont calculées en PFR, le couplage entre le modèle de suie et le code de combustion est donc réalisé en utilisant comme entrées issues du modèle de combustion :

- \widetilde{Z}_{egr} , le taux d'EGR moyen dans la cellule de calcul :
- $\overline{p_0}$, la pression dans la cellule
- $\widetilde{T_0}$, la température dans la cellule
- $\widetilde{Z}_f|_{pm}$, la fraction de mélange de flamme de prémélange filtrée
- la variable d'avancement de la flamme de prémélange c_{ECFM}
- la variance de la température σ_T décrite de la façon suivante :

$$\sigma_T = \frac{\widetilde{T}^{\prime 2}}{\widetilde{T}(1-\widetilde{T})} \quad (III.90)$$

Le termes source moyennés sont calculés par les fonctions de densité de probabilité :

$$\overline{\rho \widetilde{Y}_s} = \overline{\rho Y_s} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} \rho Y_s(T) P(T) dT \quad (III.91)$$

On représente donc ici une flamme de prémélange par une multitude de flammelettes de prémélange. Les termes $\widetilde{RPAH}, \widetilde{k}_d, \widetilde{k}_{rev}, \widetilde{k}_{O_2}, \widetilde{k}_{OH}$ lus dans les tables correspondent aux conditions de $\widetilde{Z}_f|_{pm}, \widetilde{\sigma}_T, \widetilde{Z}_{EGR}, \widetilde{p}_0, \widetilde{T}_0, c_{ECFM}$ calculés par le code de combustion.

L'hypothèse de couplage du paragraphe III.6.1 de conditionnement de la chimie par la structure de flamme est respectée puisque la variable d'avancement du système d'oxydation du carburant est c_{ECFM} . Avec cette option le calcul des termes source en zone de prémélange est donc le suivant :

$$\widetilde{\Omega}_{i,s,fm} = \left[\widetilde{\Omega}_{i,pi} + \widetilde{\Omega}_{i,cond} + \widetilde{\Omega}_{i,sg} + \widetilde{\Omega}_{i,ox} + \widetilde{\Omega}_{i,coag} \right]_{pm} \quad (III.92)$$

III.8.2. Couplage Tabulation PFR – modèle de combustion en zone de diffusion

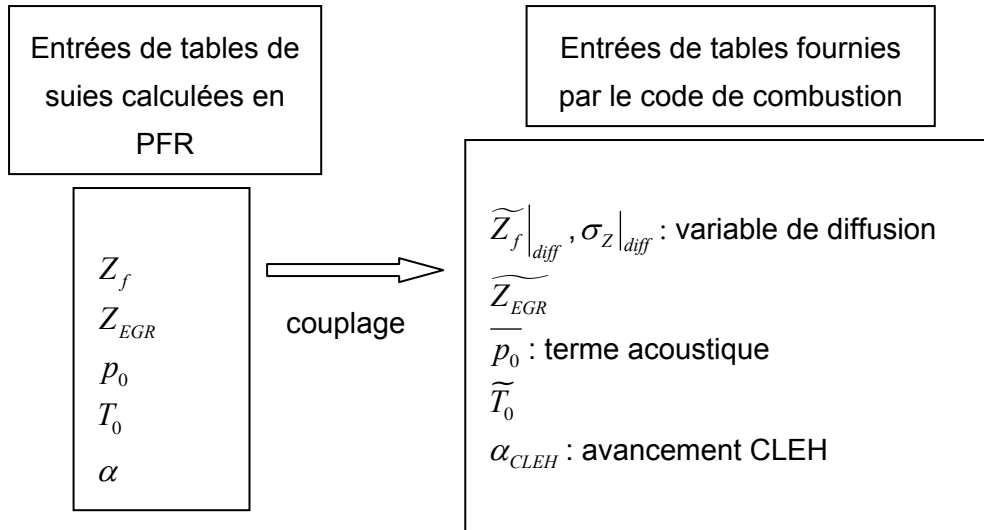


Figure III.40: Couplage en diffusion avec l'option PFR

Avec l'hypothèse $Le = 1$ les variances des fraction de mélange, température et EGR sont égales. Nous avons choisi de ne conserver que la variance de fraction de mélange $\sigma_Z|_{diff}$.

Lorsque les bibliothèques de préfacteurs sont calculées en PFR, le couplage entre le modèle de suie et le code de combustion est donc réalisé en utilisant comme entrées issues du modèle de combustion :

- \widetilde{Z}_{EGR} le taux d'EGR moyen dans la cellule de calcul,
- \overline{p}_0 la pression dans la cellule,
- \widetilde{T}_0 la température dans la cellule,
- $\widetilde{Z}_f|_{diff}$ la fraction de mélange de flamme de diffusion filtrée,

- α_{CLEH} la variable d'avancement de la flamme de diffusion
- $\sigma_Z|_{diff}$ la variance de la fraction de mélange en flamme de diffusion décrite de la façon suivante :

$$\sigma_Z|_{diff} = \frac{\widetilde{Z_f^{n^2}}|_{diff}}{\widetilde{Z_f}|_{diff} (1 - \widetilde{Z_f}|_{diff})} \quad (III.93)$$

Le termes source moyennées sont calculés par les fonctions de densité de probabilité :

$$\overline{\rho \widetilde{Y}_s} = \overline{\rho Y_s} = \int_Z \rho Y_s(Z) P(Z) dZ \quad (III.94)$$

On représente donc ici une flamme de diffusion par une multitude de flammelettes de prémélange. Les termes \widetilde{RPAH} , $\widetilde{k_d}$, $\widetilde{k_{rev}}$, $\widetilde{k_{O_2}}$, $\widetilde{k_{OH}}$ lus dans les tables correspondent aux conditions de $\widetilde{Z_f}|_{diff}$, $\sigma_Z|_{diff}$, $\widetilde{Z_{EGR}}$, $\widetilde{p_0}$, $\widetilde{T_0}$, α_{CLEH} calculés par le code de combustion.

L'hypothèse de couplage du paragraphe III.6.1 de conditionnement de la chimie par la structure de flamme est respectée puisque la variable d'avancement du système d'oxydation du carburant est α_{CLEH} . Avec cette option, le calcul des termes source en zone de diffusion est donc le suivant :

$$\widetilde{\Omega}_{i,s,diff} = \left[\widetilde{\Omega}_{i,pi} + \widetilde{\Omega}_{i,cond} + \widetilde{\Omega}_{i,sg} + \widetilde{\Omega}_{i,ox} + \widetilde{\Omega}_{i,coag} \right]_{diff} \quad (III.95)$$

III.8.3. Couplage Tabulation flammelettes en mode distribué – modèle de combustion en zone de diffusion

Avec l'hypothèse $Le = 1$ les variances des fraction de mélange, température et EGR sont égales. Nous avons choisi de ne conserver que la variance de fraction de mélange $\sigma_Z|_{diff}$ (cf. équation(III.93)).

Lorsque les bibliothèques de préfacteurs sont calculées en flammelettes de diffusion, le couplage entre le modèle de suie et le code de combustion est donc réalisé en utilisant comme entrées issues du modèle de combustion :

- $\widetilde{Z_{EGR}}$ le taux d'EGR moyen dans la cellule,
- $\widetilde{p_0}$ la pression dans la cellule p_0 , la température dans la cellule,
- $\widetilde{T_0}$ la température dans la cellule,
- $\widetilde{Z_f}|_{diff}$ la fraction de mélange de flamme de diffusion filtrée,
- $\left(\widetilde{\chi}|_{diff} \right)_{\text{mode DF}} = 2D \left(\frac{\partial \widetilde{Z}}{\partial x_i} \right)^2 = \widetilde{\chi}_l$ le taux de dissipation scalaire laminaire.

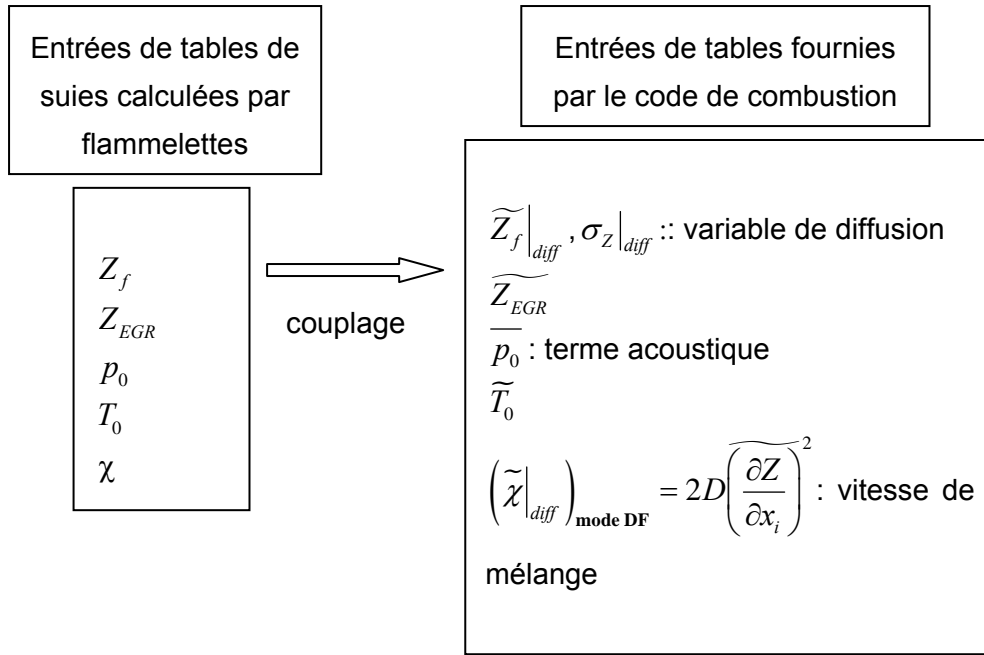


Figure III.41: Couplage en diffusion avec l'option des flammelettes distribuées

Dans ce mode de tabulation on considère donc la diffusion moléculaire. Le modèle choisi pour modéliser $\tilde{\chi}_i$ est celui de [De Bruyn Kops *et al.*, 1998] :

$$\left(\tilde{\chi}\right)_{diff} = \left(\frac{\tilde{\nu}}{Pe} + \frac{\tilde{\nu}_t}{Sc_t}\right) (\nabla \tilde{Z})^2 \quad (III.96)$$

Avec Pe le nombre de Péclet = 1, Sc_t le nombre de Schmidt turbulent = 0,8, $\tilde{\nu}_t$ la viscosité turbulente de sous maille et $\tilde{\nu}$ la viscosité cinématique filtrée calculée de la manière suivante:

$$\tilde{\nu} = \frac{C_1 \tilde{T}^{3/2}}{\rho(\tilde{T} + C_2)} \quad (III.97)$$

basée sur la définition de la viscosité dynamique définie par la loi de Sutherland avec $C_1 = 1,4558 \cdot 10^{-6}$ [kg.m⁻¹.s⁻¹.K^{-1/2}] et $C_2 = 110,4$ K qui sont les coefficients de Sutherland et \tilde{T} la température filtrée.

Le termes source moyennés sont calculés par les fonctions de densité de probabilité :

$$\overline{\rho \tilde{Y}_s} = \overline{\rho Y_s} = \int_Z \rho \underbrace{Y_s(Z, \tilde{\chi})}_{1 \text{ gradient de mélange}} P(Z) dZ = \int_Z \rho Y_s(Z, \chi) P(Z | \chi) P(Z) dZ \quad (III.98)$$

avec $P(Z | \chi) = \delta(\chi - \tilde{\chi})$

On représente donc une flamme de diffusion par une multitude de flammelettes de diffusion distribuées sur l'épaisseur du gradient de mélange. Les termes \widetilde{RPAH} , \widetilde{k}_d , \widetilde{k}_{rev} , \widetilde{k}_{O_2} , \widetilde{k}_{OH} lus dans les tables correspondent donc aux conditions de $\widetilde{Z}_f|_{diff}$, $\sigma_Z|_{diff}$, \widetilde{Z}_{EGR} , \widetilde{p}_0 , \widetilde{T}_0 , $\widetilde{\chi}_l$ calculés par le modèle de combustion.

Afin de respecter l'hypothèse de couplage du paragraphe III.6.1 de conditionnement de la chimie par la structure de flamme on introduit la variable d'avancement du système d'oxydation du carburant α_{CLEH} en facteur des termes sources lors de leur calcul : $\widetilde{\Omega}_{i,s,diff}$.

Avec cette option le calcul des termes source en zone de diffusion est donc le suivant :

$$\widetilde{\Omega}_{i,s,diff} = \alpha_{CLEH} \cdot \left[\widetilde{\Omega}_{i,pi} + \widetilde{\Omega}_{i,cond} + \widetilde{\Omega}_{i,sg} + \widetilde{\Omega}_{i,ox} + \widetilde{\Omega}_{i,coag} \right]_{diff} \quad (III.99)$$

III.8.4. Couplage Tabulation flammelettes en mode étiré – modèle de combustion en zone de diffusion

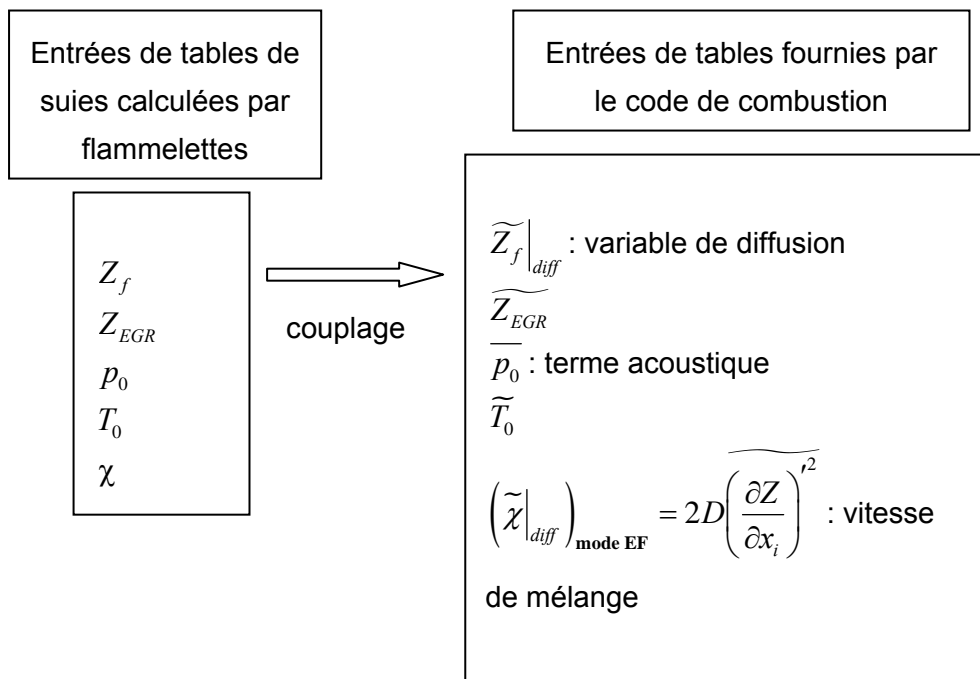


Figure III.42: Couplage en diffusion avec l'option des flammelettes étirées

Avec l'hypothèse $Le = 1$ les variances des fraction de mélange, température et EGR sont égales. Nous avons choisi de ne conserver que la variance de fraction de mélange $\sigma_Z|_{diff}$ (cf. équation (III.93)).

Lorsque les bibliothèques de préfacteurs sont calculées en flammelettes de diffusion, le couplage entre le modèle de suie et le code de combustion est donc réalisé en utilisant comme entrées issues du modèle de combustion : le taux d'EGR moyen dans la cellule \widetilde{Z}_{egr} ,

la pression dans la cellule p_0 , la température dans la cellule T_0 , la fraction de mélange de flamme de diffusion filtrée $\widetilde{Z}_f|_{diff}$, et du taux de dissipation scalaire turbulent

$$\left(\widetilde{\chi}|_{diff}\right)_{\text{mode EF}} = 2D \left(\frac{\partial Z}{\partial x_i}\right)^2 = \widetilde{\chi}_t.$$

Le modèle choisi pour modéliser χ_t respecte l'approche propre à CLEH qui est basée sur le modèle IEM de Dopazo *et al.* [Dopazo et O'Brien, 1974]¹:

$$\rho \frac{\partial Y_{i,s}}{\partial t} = \rho \frac{\widetilde{Y}_{i,s} - Y_{i,s}}{\tau} + \rho_s \Omega_{i,s} \quad (\text{III.100})$$

Et on obtient :

$$\widetilde{\chi}_t = c_{CLEH} \frac{1}{\tau} \widetilde{Z}_f^2|_{diff} \quad (\text{III.101})$$

où $\widetilde{\chi}_t = \left(\widetilde{\chi}|_{diff}\right)_{\text{mode EF}} = 2D \left(\frac{\partial Z}{\partial x_i}\right)^2$ est la moyenne de Favre du taux de dissipation scalaire turbulent, c_{CLEH} une constante du modèle, $\widetilde{\varepsilon}$ la moyenne de Favre du taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente, \widetilde{k} la moyenne de Favre de l'énergie cinétique turbulente et \widetilde{Z}^2 la moyenne de Favre de la variance de la fraction de mélange.

Cette valeur filtrée de la dissipation scalaire est calculée sans nécessiter de passage de fonction de densité de probabilité (PDF) : les termes source moyennés sont calculés par :

$$\overline{\rho \widetilde{Y}_s} = \overline{\rho Y_s} = \rho \widetilde{Y}_s(\widetilde{Z}, \widetilde{\chi}) = \int \int_{\chi, Z} \rho Y_s(Z, \chi) P(Z, \chi) dZ d\chi \quad (\text{III.102})$$

avec $P(Z, \chi) = \underbrace{\delta(\chi - \widetilde{\chi})}_{\text{1 épaisseur de gradient de mélange}} \cdot \underbrace{\delta(Z - \widetilde{Z})}_{\text{1 flammelette}}$

On représente donc une flamme de diffusion par une flammelette étirée sur l'épaisseur d'un gradient. Les termes \widetilde{RPAH} , \widetilde{k}_d , \widetilde{k}_{rev} , \widetilde{k}_{O_2} , \widetilde{k}_{OH} lus dans les tables correspondent donc aux conditions de $\widetilde{Z}_f|_{diff}$, $\sigma_Z|_{diff}$, \widetilde{Z}_{EGR} , \widetilde{p}_0 , \widetilde{T}_0 , $\widetilde{\chi}_t$ calculés par le code de combustion.

La détermination du taux de dissipation scalaire par la diffusion turbulente implique le choix d'une chimie infiniment rapide. En effet, le temps caractéristique de la chimie des suies est pris égal au temps de la diffusion imposé par la turbulence, le nombre de Damköhler [-]

¹ Il est à noter que l'utilisation du modèle de Curl [Curl, 1963] aurait aussi été possible mais le modèle IEM est celui qui est utilisé dans le modèle CLEH donc ce dernier a été préféré ici dans un souci de cohérence.

qui représente $\frac{\tau_{turbulent}}{\tau_{chimie}}$ est donc $Da = 1$. Afin de respecter l'hypothèse de couplage du

paragraphe III.6.1 de conditionnement de la chimie par la structure de flamme on introduit la variable d'avancement du système d'oxydation du carburant α_{CLEH} en facteur des termes sources lors de leur calcul : $\tilde{\Omega}_{i,s,diff}$. Avec cette option le calcul des termes source en zone

de diffusion est donc le suivant :

$$\tilde{\Omega}_{i,s,diff} = \alpha_{CLEH} \cdot \left[\tilde{\Omega}_{i,pi} + \tilde{\Omega}_{i,cond} + \tilde{\Omega}_{i,sg} + \tilde{\Omega}_{i,ox} + \tilde{\Omega}_{i,coag} \right]_{diff} \quad (III.103)$$

Pour conclure, ce paragraphe a illustré le fait que les différentes méthodes de tabulation se positionnent de manière différentes sur le diagramme de Damköhler ce qui leur permet de couvrir des spectres différents comme on peut l'observer sur la figure ci-dessous :

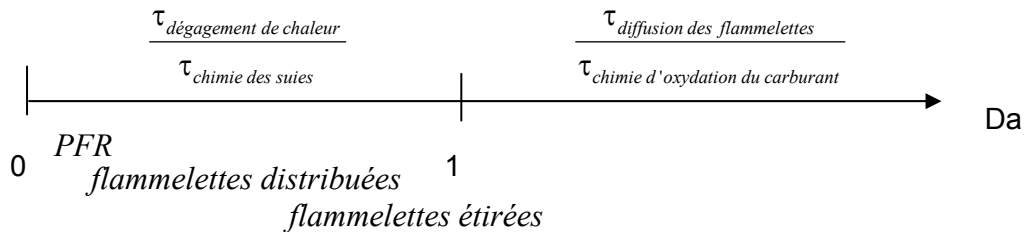


Figure III.43: Diagramme de Damköhler des méthodes de tabulation

III.9.CALCUL DES TERMES SOURCES

Le calcul des termes sources est réalisé pour chaque phénomène, en fonction des préfacteurs \widetilde{RPAH} , \widetilde{k}_d , \widetilde{k}_{rev} , \widetilde{k}_{O_2} , \widetilde{k}_{OH} lus dans les tables, de la manière suivante :

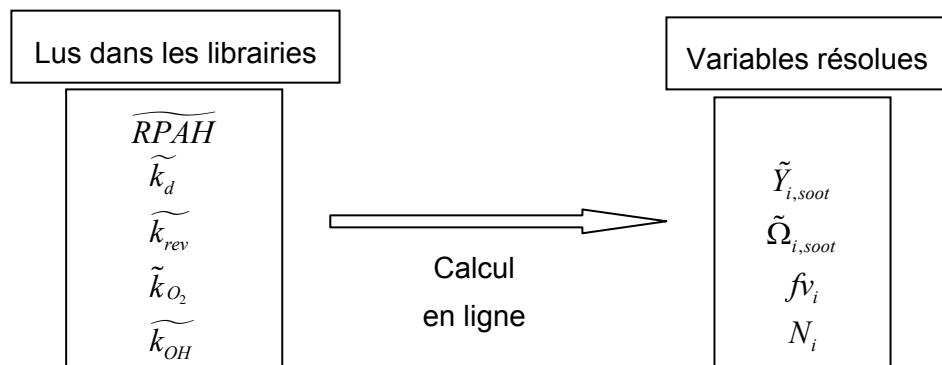


Figure III.44: Variables stockées dans les tables et variables résolues dans le code

III. Résultats

Les sections sont définies dans le code comme en paragraphe III.3.1 et le lien entre la distribution par palier et les fractions massiques de suie par section i $Y_{i,s}$ est le suivant :

$$\frac{\rho Y_{i,s}}{\rho_s v_{i,m}} = \frac{\text{interval}_i}{v_{i,m}}(q_i) = f\left(\frac{\rho Y_{i,s}}{\rho_s}\right) \quad [m^{-3}] \quad \text{pour } i = 1 \text{ à } i_{\max}$$

Le terme source de nucléation s'écrit comme développé dans le chapitre II :

$$\begin{aligned} \Omega_{1,pi} &= 2 v_{PAH} \beta_{fm,pi}(v_{PAH}, v_{PAH}) N_{PAH}^2 \\ \Omega_{1,pi} &= 2 \cdot v_{PAH} \cdot k_{pi} \cdot [PAH(RPAH)]^2 \end{aligned}$$

Le facteur d'efficacité de collision pour la nucléation $k_{pi} = \beta_{fm,pi}(v_{PAH}, v_{PAH})$ s'écrit :

$$k_{pi} = 2,5 \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/6} \sqrt{\frac{6k_b T}{\rho_s}} \sqrt{\frac{2}{v_{PAH}}} 4 (v_{PAH})^{2/3} = 2,5 \underbrace{\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/6} \sqrt{\frac{6k_b}{\rho_s}} \sqrt{\frac{2}{v_{PAH}}} 4 (v_{PAH})^{2/3}}_{C_{pi}} \sqrt{T}$$

$$\text{soit } k_{pi} = C_{pi} \sqrt{T} \quad .$$

Et le facteur d'efficacité de collision pour la condensation s'écrit :

$$k_{cond} = \sum_{i=1}^{i_{MAX}} \underbrace{1,3 \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/6} \sqrt{\frac{6k_b}{\rho_s}} \sqrt{\frac{1}{v_{i,m}} + \frac{1}{v_{PAH}}} (v_{i,m}^{1/3} + v_{PAH}^{1/3})^2}_{C_{cond,i}} f\left(\frac{\rho Y_{i,s}}{\rho_s}\right) \sqrt{T}$$

$$\text{soit } k_{cond} = \sum_{i=1}^{i_{MAX}} C_{cond,i} f\left(\frac{\rho Y_{i,s}}{\rho_s}\right) \sqrt{T} \quad .$$

k_{cond} représente $\int \beta_{fm,cond}(v_{PAH}, v) n(v) dv$ à travers toutes les sections.

Pour calculer la concentration des PAHs: N_{PAH} , on suppose que l'état est stationnaire et qu'il est possible d'équilibrer les flux de PAHs venant de la phase gaz (RPAH) par ceux qui sont consommés par nucléation et condensation.

$$R_{PAH} = 2 \beta_{fm,pi}(v_{PAH}, v_{PAH}) N_{PAH}^2 + \sum_{i=1}^{i_{MAX}} N_{PAH} \int_{v_{i,\min}}^{v_{i,\max}} \beta_{fm,cond}(v_{PAH}, v) n(v) dv$$

ie.

$$R_{PAH} = 2k_{pi} \cdot N_{PAH}^2 + k_{cond} \cdot N_{PAH}$$

$$\text{Ce qui donne : } N_{PAH} = -\frac{k_c}{4k_{pi}} + 0,5 \sqrt{\frac{2RPAH}{k_{pi}} + \left(0,5 \frac{k_{cond}}{k_{pi}}\right)^2}$$

Cette expression peut également s'écrire sous la forme :

$$N_{PAH} = \frac{RPAH}{k_{pi}} \frac{1}{0,5 \frac{k_{cond}}{k_{pi}} + \sqrt{\frac{2RPAH}{k_{pi}} + \left(0,5 \frac{k_{cond}}{k_{pi}}\right)^2}}$$

$$\Omega_{1,pi} = 2 \cdot v_{PAH} \cdot k_{pi} \cdot [PAH(RPAH)]^2 = 2 \cdot v_{PAH} \cdot k_{pi} \cdot \left(\frac{RPAH}{k_{pi}} \frac{1}{0,5 \frac{k_{cond}}{k_{pi}} + \sqrt{\frac{2RPAH}{k_{pi}} + \left(0,5 \frac{k_{cond}}{k_{pi}}\right)^2}} \right)^2$$

$$\Omega_{1,pi} = \frac{2 \cdot v_{PAH}}{C_{pi} \sqrt{T}} \frac{RPAH^2}{\left[\underbrace{0,5 \frac{\sum_{i=1}^{i_{MAX}} C_{cond,i} f\left(\frac{\rho Y_{i,s}}{\rho_s}\right)}{C_{pi}}}_{A(Y_{i,s})} + \sqrt{\frac{2RPAH}{C_{pi} \sqrt{T}} + \left(0,5 \frac{\sum_{i=1}^{i_{MAX}} C_{cond,i} f\left(\frac{\rho Y_{i,s}}{\rho_s}\right)}{C_{pi}}\right)^2}} \right]^2}$$

$$\Omega_{1,pi} = \frac{2 \cdot v_{PAH}}{C_{pi} \sqrt{T}} \frac{RPAH^2}{\left[A(Y_{i,s})^2 + \frac{2RPAH}{C_{pi} \sqrt{T}} + A(Y_{i,s})^2 + 2A(Y_{i,s}) \sqrt{\frac{2RPAH}{C_{pi} \sqrt{T}} + A(Y_{i,s})^2} \right]}$$

Pour calculer le terme source moyenné, dans les divisions $\left(\frac{A}{B}\right)$ on fait l'hypothèse que $\frac{\tilde{A}}{\tilde{B}} \gg \left(\frac{A'}{B'}\right)$ et on néglige les inter corrélations par rapport au produit des quantités moyennées. On obtient alors pour l'écriture du terme source de nucléation $\Omega_{1,pi} [s^{-1}]$:

$$\tilde{\Omega}_{1,pi} = \frac{2 \cdot v_{PAH} \cdot \overline{RPAH^2}}{\left[2C_{pi} A(Y_{i,s})^2 \sqrt{T} + 2\overline{RPAH} + 2A(Y_{i,s}) C_{pi} \sqrt{T} \sqrt{\frac{2\overline{RPAH}}{C_{pi} \sqrt{T}} + A(Y_{i,s})^2} \right]} \quad (III.104)$$

$$\Omega_{i,cond} = v_{PAH} \cdot PAH(RPAH) \cdot C_{cond,i} \cdot f\left(\frac{\rho Y_{i,s}}{\rho_s}\right) \cdot \sqrt{T}$$

$$\Omega_{i,cond} = \frac{v_{PAH} \cdot C_{cond,i} \cdot f\left(\frac{\rho Y_{i,s}}{\rho_s}\right) \cdot RPAH}{0,5 \cdot \sum_{i=1}^{i_{MAX}} C_{cond,i} f\left(\frac{\rho Y_{i,s}}{\rho_s}\right) + \sqrt{\frac{2 \cdot C_{pi} \cdot RPAH}{\sqrt{T}} + \left(0,5 \sum_{i=1}^{i_{MAX}} C_{cond,i} f\left(\frac{\rho Y_{i,s}}{\rho_s}\right)\right)^2}}$$

III. Résultats

Avec les mêmes hypothèses que précédemment on obtient pour le terme source de condensation $\Omega_{i,cond} [s^{-1}]$:

$$\widetilde{\Omega}_{i,cond} = \frac{v_{PAH} \cdot C_{cond,i} \cdot f\left(\frac{\rho Y_{i,s}}{\rho_s}\right) \cdot \widetilde{RPAH}}{0,5 * \sum_{i=1}^{i_{MAX}} C_{cond,i} f\left(\frac{\rho Y_{i,s}}{\rho_s}\right) + \sqrt{\frac{2 \cdot C_{pi} \cdot \widetilde{RPAH}}{\sqrt{T}} + \left(0,5 \sum_{i=1}^{i_{MAX}} C_{cond,i} f\left(\frac{\rho Y_{i,s}}{\rho_s}\right)\right)^2}} \quad (III.105)$$

de la première à la dernière section.

Pour le terme source de croissance de surface $\Omega_{i,sg} [s^{-1}]$ (avec l'hypothèse de sphéricité des particules $\theta = 2$:

$$\Omega_{1,sg} = -\Delta q_{1,sg}^{\uparrow} = -\alpha \cdot (v_{C_2})^{\frac{3-\theta}{3}} (k_d - k_{rev}) \left(\frac{3}{3+\theta} q_1'(v_{1,max}^{\frac{3+\theta}{3}} - v_{1,min}^{\frac{3+\theta}{3}}) + \frac{3}{\theta} q_1^{\mu}(v_{1,max}^{\frac{\theta}{3}} - v_{1,min}^{\frac{\theta}{3}}) \right)$$

pour $i = 2, 3, \dots, i_{max} - 1$

$$\Omega_{i,sg} = \alpha \cdot (v_{C_2})^{\frac{3-\theta}{3}} (k_d - k_{rev}) \left[\begin{aligned} & 2 \left(\frac{3}{3+\theta} q_{i-1}'(v_{i-1,max}^{\frac{3+\theta}{3}} - v_{i-1,min}^{\frac{3+\theta}{3}}) + \frac{3}{\theta} q_{i-1}^{\mu}(v_{i-1,max}^{\frac{\theta}{3}} - v_{i-1,min}^{\frac{\theta}{3}}) \right) \\ & - \left(\frac{3}{3+\theta} q_i'(v_{i,max}^{\frac{3+\theta}{3}} - v_{i,min}^{\frac{3+\theta}{3}}) + \frac{3}{\theta} q_i^{\mu}(v_{i,max}^{\frac{\theta}{3}} - v_{i,min}^{\frac{\theta}{3}}) \right) \end{aligned} \right]$$

$$\Omega_{i_{MAX},sg} = \alpha \cdot (v_{C_2})^{\frac{3-\theta}{3}} (k_d - k_{rev}) \left[\begin{aligned} & 2 \left(\frac{3}{3+\theta} q_{i_{MAX}-1}'(v_{i_{MAX}-1,max}^{\frac{3+\theta}{3}} - v_{i_{MAX}-1,min}^{\frac{3+\theta}{3}}) + \frac{3}{\theta} q_{i_{MAX}-1}^{\mu}(v_{i_{MAX}-1,max}^{\frac{\theta}{3}} - v_{i_{MAX}-1,min}^{\frac{\theta}{3}}) \right) \\ & + \left(\frac{3}{3+\theta} q_{i_{MAX}}'(v_{i_{MAX},max}^{\frac{3+\theta}{3}} - v_{i_{MAX},min}^{\frac{3+\theta}{3}}) + \frac{3}{\theta} q_{i_{MAX}}^{\mu}(v_{i_{MAX},max}^{\frac{\theta}{3}} - v_{i_{MAX},min}^{\frac{\theta}{3}}) \right) \end{aligned} \right]$$

Ce qui donne en terme de moyenne :

$$\widetilde{\Omega}_{1,sg} = -\Delta q_{1,sg}^{\uparrow} = -\alpha \cdot (v_{C_2})^{\frac{3-\theta}{3}} (\widetilde{k}_d - \widetilde{k}_{rev}) \left(\frac{3}{3+\theta} q_1'(v_{1,max}^{\frac{3+\theta}{3}} - v_{1,min}^{\frac{3+\theta}{3}}) + \frac{3}{\theta} q_1^{\mu}(v_{1,max}^{\frac{\theta}{3}} - v_{1,min}^{\frac{\theta}{3}}) \right)$$

pour $i = 2, 3, \dots, i_{MAX} - 1$

$$\widetilde{\Omega}_{i,sg} = \alpha \cdot (v_{C_2})^{\frac{3-\theta}{3}} (\widetilde{k}_d - \widetilde{k}_{rev}) \left[\begin{aligned} & 2 \left(\frac{3}{3+\theta} q_{i-1}'(v_{i-1,max}^{\frac{3+\theta}{3}} - v_{i-1,min}^{\frac{3+\theta}{3}}) + \frac{3}{\theta} q_{i-1}^{\mu}(v_{i-1,max}^{\frac{\theta}{3}} - v_{i-1,min}^{\frac{\theta}{3}}) \right) \\ & - \left(\frac{3}{3+\theta} q_i'(v_{i,max}^{\frac{3+\theta}{3}} - v_{i,min}^{\frac{3+\theta}{3}}) + \frac{3}{\theta} q_i^{\mu}(v_{i,max}^{\frac{\theta}{3}} - v_{i,min}^{\frac{\theta}{3}}) \right) \end{aligned} \right]$$

$$\widetilde{\Omega}_{i_{MAX},sg} = \alpha \cdot (v_{C_2})^{\frac{3-\theta}{3}} (\widetilde{k}_d - \widetilde{k}_{rev}) \left[\begin{aligned} & 2 \left(\frac{3}{3+\theta} q_{i_{MAX}-1}'(v_{i_{MAX}-1,max}^{\frac{3+\theta}{3}} - v_{i_{MAX}-1,min}^{\frac{3+\theta}{3}}) + \frac{3}{\theta} q_{i_{MAX}-1}^{\mu}(v_{i_{MAX}-1,max}^{\frac{\theta}{3}} - v_{i_{MAX}-1,min}^{\frac{\theta}{3}}) \right) \\ & + \left(\frac{3}{3+\theta} q_{i_{MAX}}'(v_{i_{MAX},max}^{\frac{3+\theta}{3}} - v_{i_{MAX},min}^{\frac{3+\theta}{3}}) + \frac{3}{\theta} q_{i_{MAX}}^{\mu}(v_{i_{MAX},max}^{\frac{\theta}{3}} - v_{i_{MAX},min}^{\frac{\theta}{3}}) \right) \end{aligned} \right] \quad (III.106)$$

De la même façon, pour le terme source d'oxydation $\Omega_{i,ox} [s^{-1}]$:

$$\Omega_{1,ox} = \alpha \cdot (v_{C_2})^{\frac{3-\theta}{3}} (k_{O_2} + k_{OH}) \left[\begin{aligned} & - \left(\frac{3}{3+\theta} q_1'(v_{1,max}^{\frac{3+\theta}{3}} - v_{1,min}^{\frac{3+\theta}{3}}) + \frac{3}{\theta} q_1^{\mu}(v_{1,max}^{\frac{\theta}{3}} - v_{1,min}^{\frac{\theta}{3}}) \right) \\ & + \left(\frac{3}{3+\theta} q_2'(v_{2,max}^{\frac{3+\theta}{3}} - v_{2,min}^{\frac{3+\theta}{3}}) + \frac{3}{\theta} q_2^{\mu}(v_{2,max}^{\frac{\theta}{3}} - v_{2,min}^{\frac{\theta}{3}}) \right) \end{aligned} \right]$$

de $i = 2$ à $i_{MAX} - 1$

$$\Omega_{i,ox} = \alpha \cdot (v_{C_2})^{\frac{3-\theta}{3}} (k_{O_2} + k_{OH}) \left[\begin{aligned} & \left(\frac{3}{3+\theta} q_{i+1}'(v_{i+1,max}^{\frac{3+\theta}{3}} - v_{i+1,min}^{\frac{3+\theta}{3}}) + \frac{3}{\theta} q_{i+1}^{\mu}(v_{i+1,max}^{\frac{\theta}{3}} - v_{i+1,min}^{\frac{\theta}{3}}) \right) \\ & - 2 \left(\frac{3}{3+\theta} q_i'(v_{i,max}^{\frac{3+\theta}{3}} - v_{i,min}^{\frac{3+\theta}{3}}) + \frac{3}{\theta} q_i^{\mu}(v_{i,max}^{\frac{\theta}{3}} - v_{i,min}^{\frac{\theta}{3}}) \right) \end{aligned} \right]$$

$$\Omega_{i_{MAX},ox} = \alpha \cdot (v_{C_2})^{\frac{3-\theta}{3}} (k_{O_2} + k_{OH}) \left[-2 \left(\frac{3}{3+\theta} q_{i_{MAX}}'(v_{i_{MAX},max}^{\frac{3+\theta}{3}} - v_{i_{MAX},min}^{\frac{3+\theta}{3}}) + \frac{3}{\theta} q_{i_{MAX}}^{\mu}(v_{i_{MAX},max}^{\frac{\theta}{3}} - v_{i_{MAX},min}^{\frac{\theta}{3}}) \right) \right]$$

Ce qui donne en terme de moyenne :

$$\widetilde{\Omega}_{1,ox} = \alpha \cdot (v_{C_2})^{\frac{3-\theta}{3}} (\widetilde{k}_{O_2} - \widetilde{k}_{OH}) \left[\begin{array}{l} - \left(\frac{3}{3+\theta} q_1' (v_{1,max}^{\frac{3+\theta}{3}} - v_{1,min}^{\frac{3+\theta}{3}}) + \frac{3}{\theta} q_1^\mu (v_{1,max}^{\frac{\theta}{3}} - v_{1,min}^{\frac{\theta}{3}}) \right) \\ + \left(\frac{3}{3+\theta} q_2' (v_{2,max}^{\frac{3+\theta}{3}} - v_{2,min}^{\frac{3+\theta}{3}}) + \frac{3}{\theta} q_2^\mu (v_{2,max}^{\frac{\theta}{3}} - v_{2,min}^{\frac{\theta}{3}}) \right) \end{array} \right]$$

de $i = 2$ à $i_{MAX} - 1$

$$\widetilde{\Omega}_{i,ox} = \alpha \cdot (v_{C_2})^{\frac{3-\theta}{3}} (\widetilde{k}_{O_2} - \widetilde{k}_{OH}) \left[\begin{array}{l} \left(\frac{3}{3+\theta} q_{i+1}' (v_{i+1,max}^{\frac{3+\theta}{3}} - v_{i+1,min}^{\frac{3+\theta}{3}}) + \frac{3}{\theta} q_{i+1}^\mu (v_{i+1,max}^{\frac{\theta}{3}} - v_{i+1,min}^{\frac{\theta}{3}}) \right) \\ - 2 \left(\frac{3}{3+\theta} q_i' (v_{i,max}^{\frac{3+\theta}{3}} - v_{i,min}^{\frac{3+\theta}{3}}) + \frac{3}{\theta} q_i^\mu (v_{i,max}^{\frac{\theta}{3}} - v_{i,min}^{\frac{\theta}{3}}) \right) \end{array} \right]$$

$$\widetilde{\Omega}_{i_{MAX},ox} = \alpha \cdot (v_{C_2})^{\frac{3-\theta}{3}} (\widetilde{k}_{O_2} - \widetilde{k}_{OH}) \left[-2 \left(\frac{3}{3+\theta} q_{i_{MAX}}' (v_{i_{MAX},max}^{\frac{3+\theta}{3}} - v_{i_{MAX},min}^{\frac{3+\theta}{3}}) + \frac{3}{\theta} q_{i_{MAX}}^\mu (v_{i_{MAX},max}^{\frac{\theta}{3}} - v_{i_{MAX},min}^{\frac{\theta}{3}}) \right) \right]$$

(III.107)

Enfin, pour le terme source de coagulation $\Omega_{i,coag} [s^{-1}]$ en terme de moyenne :

de $i = 1$ à $i_{MAX} - 1$

$$\widetilde{\Omega}_{i+1,coag} = \widetilde{\Omega}_{i+1,coag} + 2 \cdot v_{i,m} \cdot f\left(\frac{\rho Y_{i,s}}{\rho_s}\right) \cdot f\left(\frac{\rho Y_{i,s}}{\rho_s}\right) \cdot \widetilde{\beta}_{tr}(v_{i,m}, v_{i,m})$$

$$\widetilde{\Omega}_{i,coag} = \widetilde{\Omega}_{i,coag} - 2 \cdot v_{i,m} \cdot f\left(\frac{\rho Y_{i,s}}{\rho_s}\right) \cdot f\left(\frac{\rho Y_{i,s}}{\rho_s}\right) \cdot \widetilde{\beta}_{tr}(v_{i,m}, v_{i,m})$$

de $j = i+1$ à $i_{MAX} - 1$

$$\widetilde{\Omega}_{j,coag} = \widetilde{\Omega}_{j,coag} + v_{i,m} \cdot f\left(\frac{\rho Y_{i,s}}{\rho_s}\right) \cdot f\left(\frac{\rho Y_{j,s}}{\rho_s}\right) \cdot \widetilde{\beta}_{tr}(v_{i,m}, v_{j,m})$$

$$\widetilde{\Omega}_{i,coag} = \widetilde{\Omega}_{i,coag} - v_{i,m} \cdot f\left(\frac{\rho Y_{i,s}}{\rho_s}\right) \cdot f\left(\frac{\rho Y_{j,s}}{\rho_s}\right) \cdot \widetilde{\beta}_{tr}(v_{i,m}, v_{j,m})$$

fin de la boucle j

$$\widetilde{\Omega}_{i_{MAX},coag} = \widetilde{\Omega}_{i_{MAX},coag} + v_{i,m} \cdot f\left(\frac{\rho Y_{i,s}}{\rho_s}\right) \cdot f\left(\frac{\rho Y_{i_{MAX},s}}{\rho_s}\right) \cdot \widetilde{\beta}_{tr}(v_{i,m}, v_{i_{MAX},m})$$

fin de la boucle i

(III.108)

avec :

de $i = 1$ à i_{MAX}

$$\tilde{\beta}_{ir}(v_{i,m}, v_{j,m}) = \frac{\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/6} \cdot \left(\sqrt{\frac{6k_b}{\rho_s}}\right) \sqrt{\frac{1}{v_{i,m}} + \frac{1}{v_{j,m}}} \cdot (v_{i,m}^{1/3} + v_{j,m}^{1/3})^2 \left(v_{i,m}^{-1/3} + v_{j,m}^{-1/3} + \frac{3.52 \cdot 10^{18} R\tilde{T}}{N_A \tilde{p}} (v_{i,m}^{-2/3} + v_{j,m}^{-2/3})\right) k_b (\tilde{T} + 110.4)}{\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/6} \left(\sqrt{\frac{6k_b \tilde{T}}{\rho_s}}\right) \sqrt{\frac{1}{v_{i,m}} + \frac{1}{v_{j,m}}} (v_{i,m}^{1/3} + v_{j,m}^{1/3}) + \frac{k_b (\tilde{T} + 110.4)}{21.87 \cdot 10^{-7} \sqrt{\tilde{T}}} \left(v_{i,m}^{-1/3} + v_{j,m}^{-1/3} + \frac{3.52 \cdot 10^{18} * R\tilde{T}}{N_A \tilde{p}} (v_{i,m}^{-2/3} + v_{j,m}^{-2/3})\right)}$$

Les termes sources sont implicites et linéarisés dans le code CFD afin de garantir une meilleure stabilité du calcul et réduire les pas de temps utilisés.

III.10. VALIDATION NUMERIQUE DU MODELE

Avant de valider le modèle de suie implanté dans STAR-CD™ sur un calcul moteur, il est important de procéder à des étapes de validation intermédiaire dans un système simple. Le système choisi est le réacteur à écoulement à pression constante puisque seules les tables PFR ont été calculées et implantées (taille 106 Mégaoctets) actuellement.

Le réacteur est constitué d'un tube de 5 cm de diamètre et de 1 m de longueur. L'écoulement interne air/carburant/EGR a une vitesse de 17m/s (Mach 0,05). Les conditions thermodynamiques sont telles qu'elles n'engendrent aucune augmentation de la température dans le réacteur. La pression est fixée à 50 bar et la température à 600K. Cette configuration permet de comparer les résultats du modèle de suies obtenus par :

- calcul réalisé en PFR avec cinétique chimique détaillée
- des calculs effectués sous STAR-CD™ sans modèle de combustion ni couplage.

Pour faire ces comparaisons les préfacteurs chimiques sont fixés dans les deux types de calculs. Ceci permet alors de vérifier l'implantation du modèle de suie dans le code STAR-CD™ sans que le couplage n'intervienne.

III.10.1. Validation primaire

Cette première validation consiste à fixer la chimie en imposant :

- les préfacteurs chimiques dans les deux types de calculs
- la distribution par palier dans chaque section : q_i .

Dans cette validation aucun paramètre n'évolue librement, tout est fixé et on a vérifié que les résultats obtenus entre les deux calculs sont identiques.

La deuxième étape de validation est la suivante :

III.10.2. Validation secondaire

Elle consiste, dans les deux types de calculs, à fixer la chimie en imposant les préfacteurs chimiques et à calculer la distribution par paliers avec l'équation de transport. Ceci permet de vérifier que les distributions obtenues avec les deux modes de calculs sont cohérentes. Les figures suivantes illustrent les résultats obtenus, les résultats des 20 sections n'ont pas été représentés pour raison de clarté mais 6 sections servent d'échantillon illustratif. On peut noter sur ces figures un excellent accord entre les deux types de calcul : PFR et STAR-CD™. Cette étape a permis de vérifier les implantations de la distribution et de l'équation de transport.

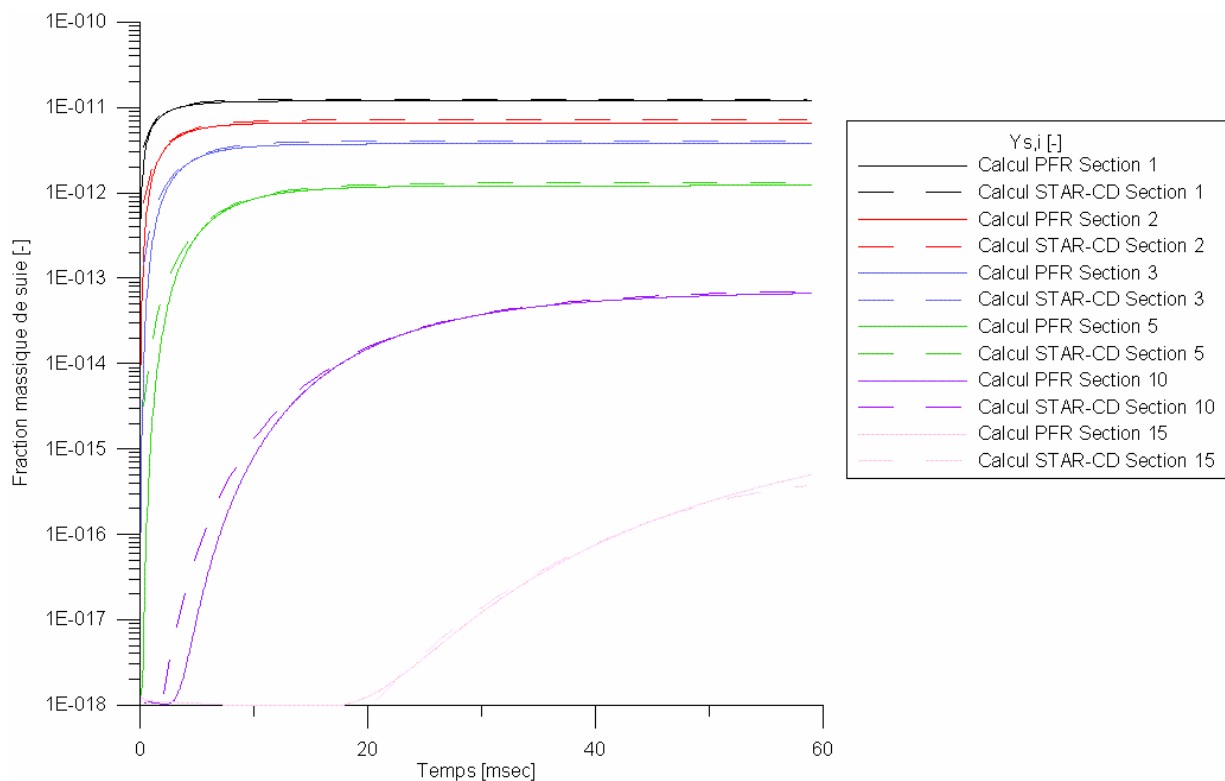


Figure III.45: Profils de fractions massiques de suie par section en fonction du temps avec calcul PFR et calcul STAR-CD

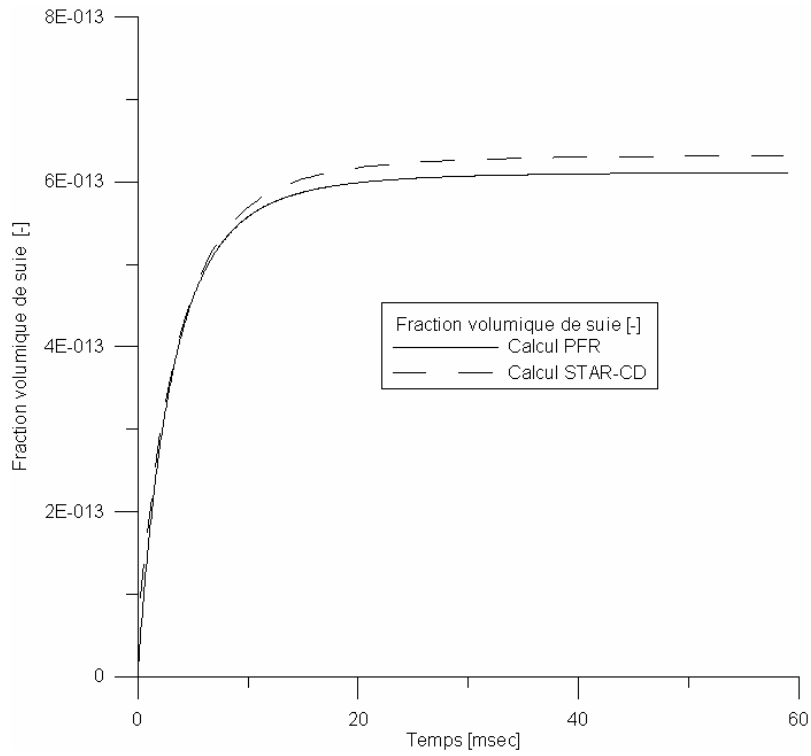


Figure III.46: Profils de fraction volumique de suie en fonction du temps avec calcul PFR et calcul STAR-CD

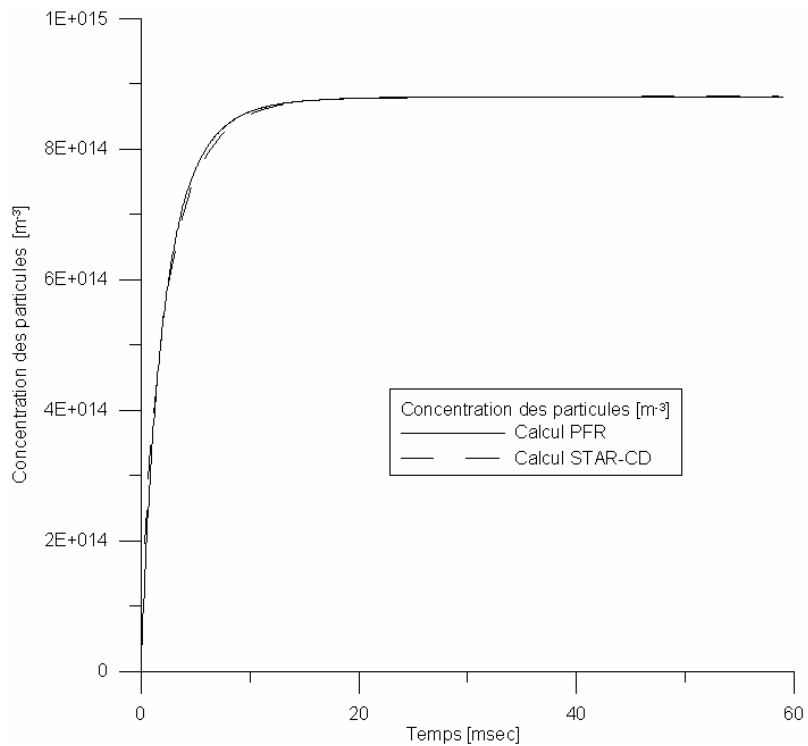


Figure III.47: Profils de fraction volumique de suie en fonction du temps avec calcul PFR et calcul STAR-CD

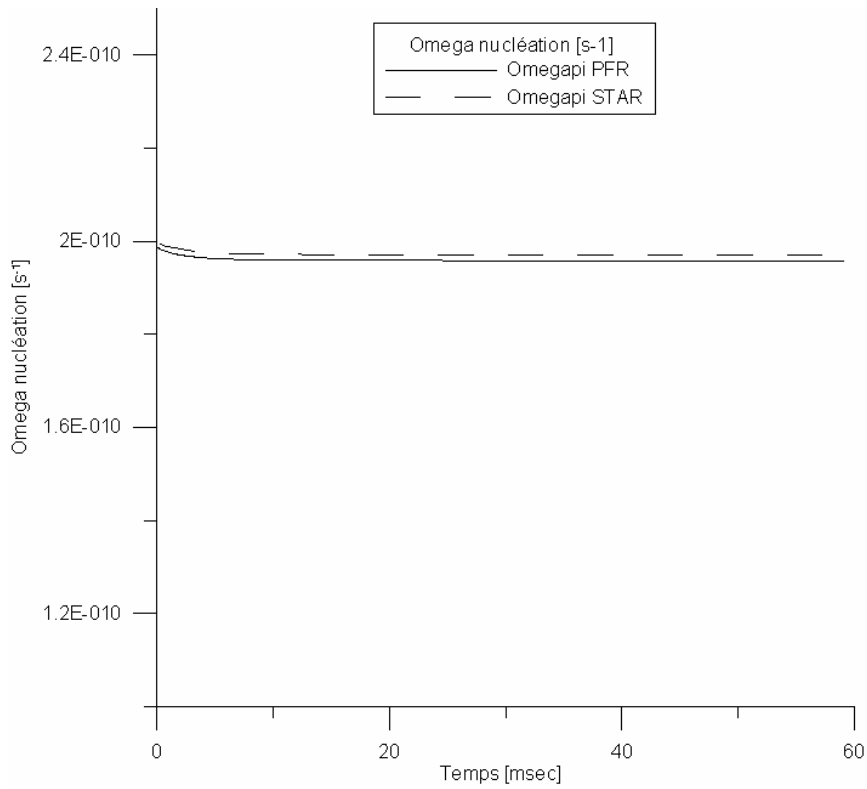


Figure III.48: Profils de fraction terme source de nucléation en fonction du temps avec calcul PFR et calcul STAR-CD

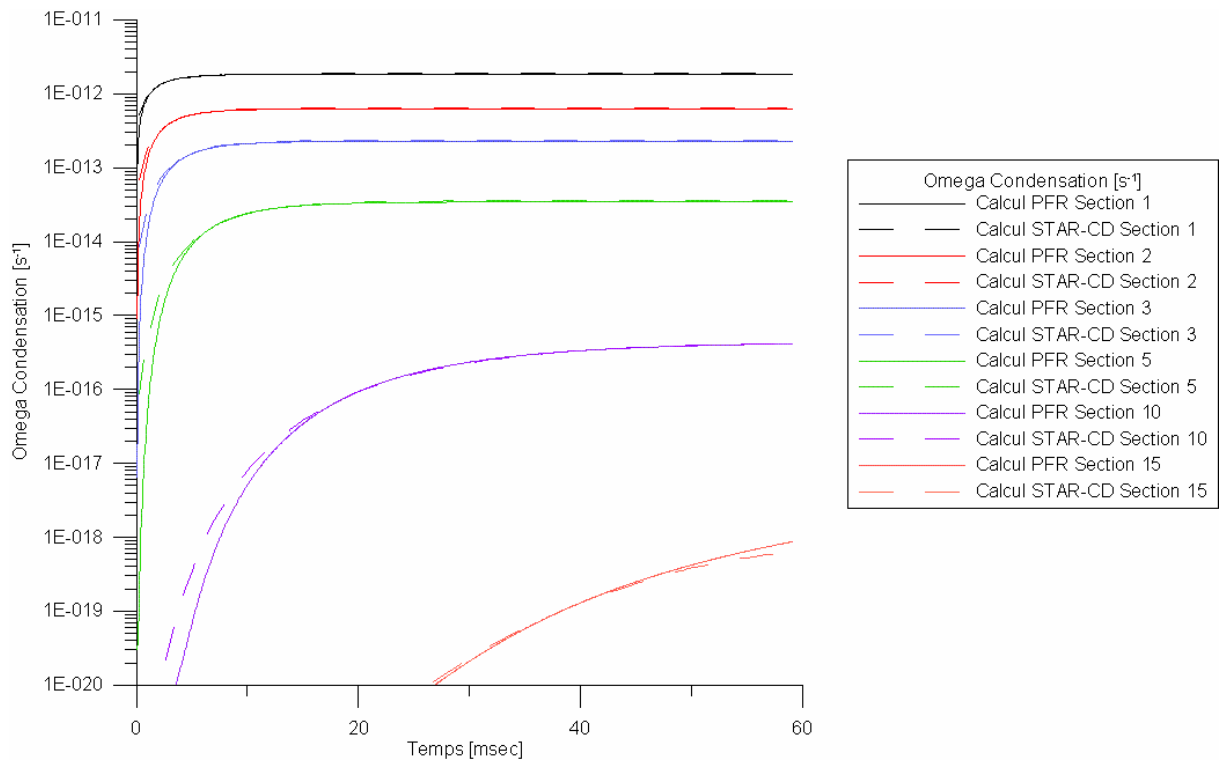


Figure III.49: Profils de fraction terme source de condensation en fonction du temps avec calcul PFR et calcul STAR-CD

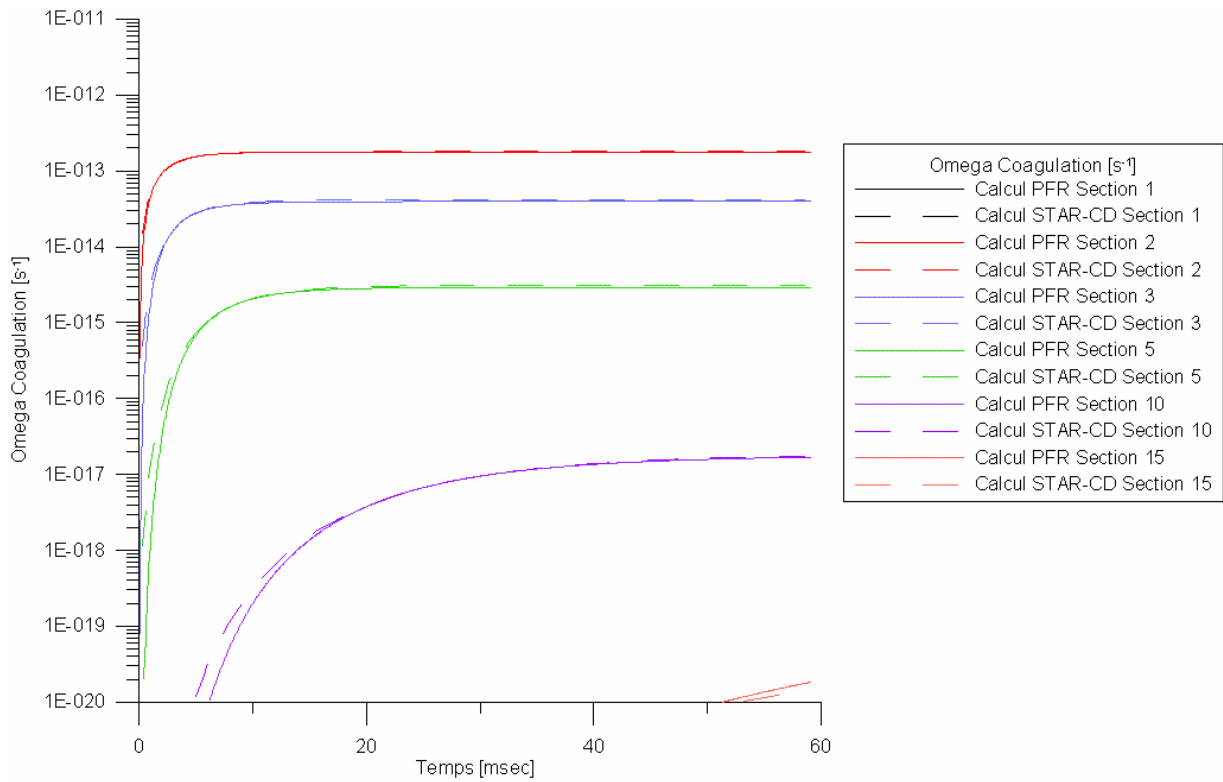


Figure III.50: Profils de fraction terme source de coagulation en fonction du temps avec calcul PFR et calcul STAR-CD

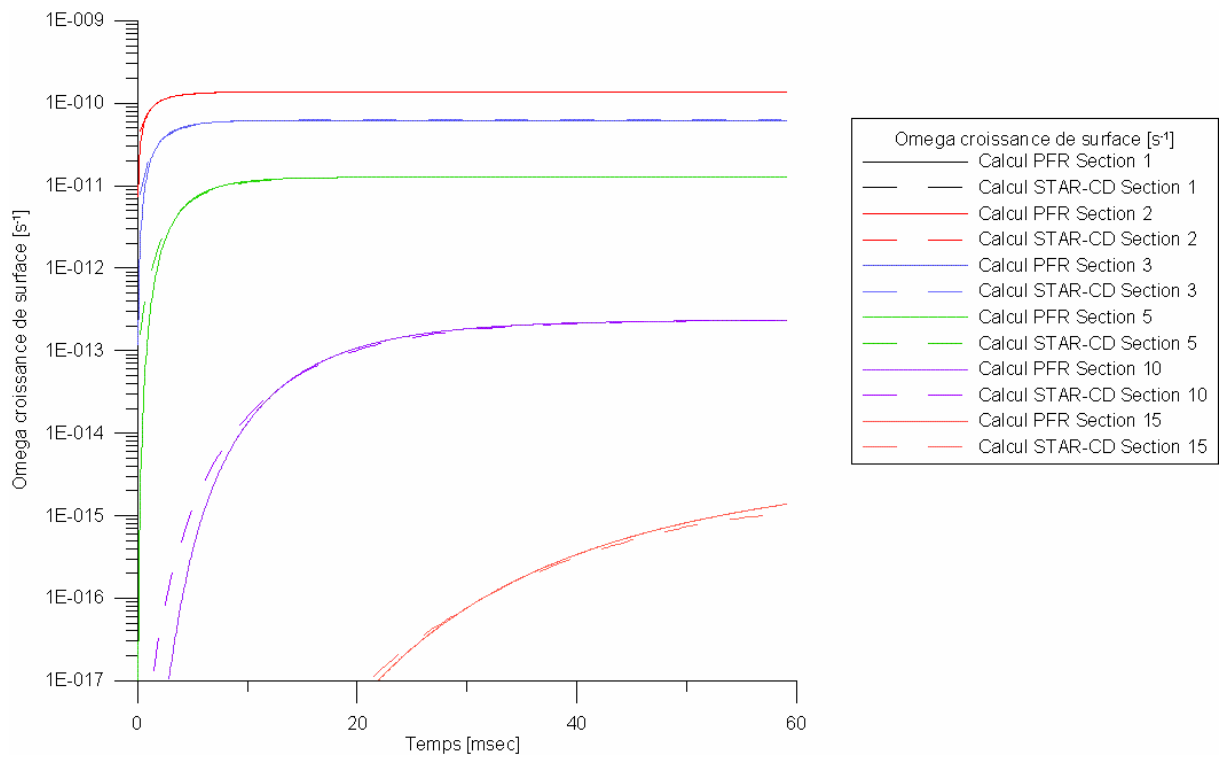


Figure III.51: Profils de fraction terme source de croissance de surface en fonction du temps avec calcul PFR et calcul STAR-CD

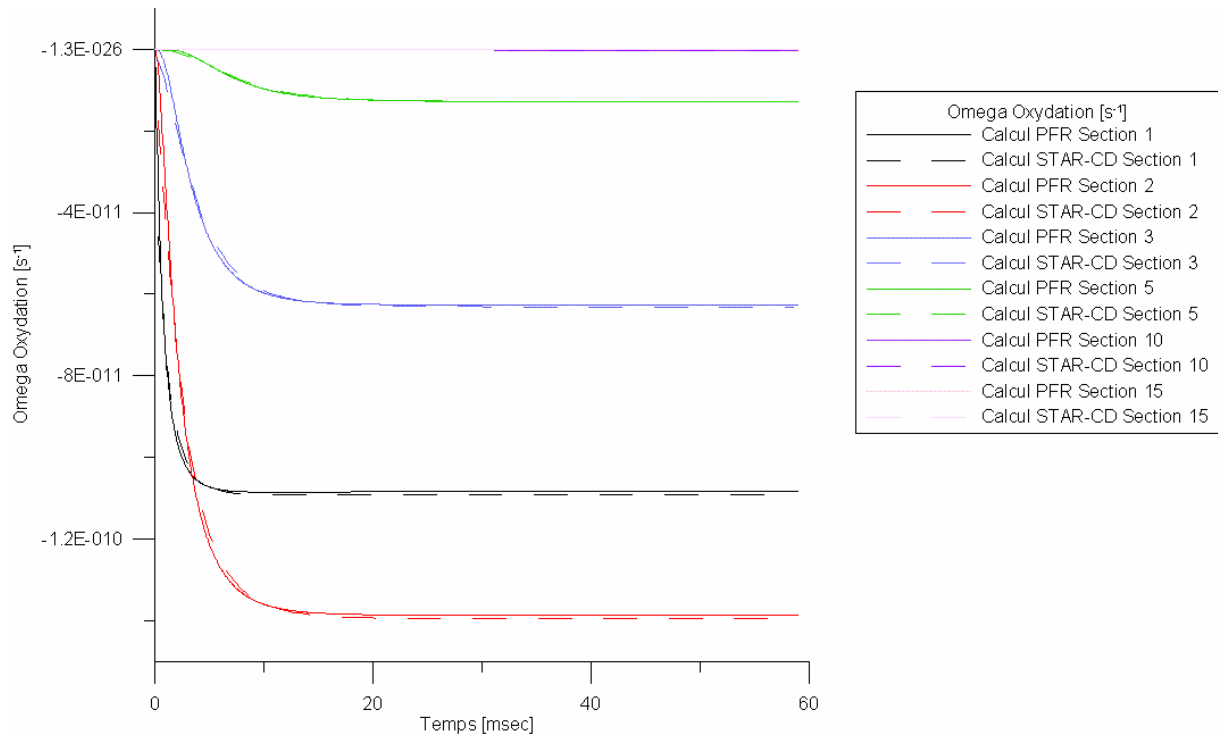


Figure III.52: Profils de fraction terme source d'oxydation en fonction du temps avec calcul PFR et calcul STAR-CD

La validation du couplage avec les tables PFR (pour le prémélange et la diffusion) est proposée dans le chapitre suivant. Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une étude comparative STAR-CD™-expérience en moteur optique. Les autres tables (EF et DF) n'ont pas encore été implantées dans STAR-CD™, leur couplage ne peut donc pas être présenté dans cette thèse.

IV. VALIDATION EN CAS REELS MOTEURS

Afin de valider le couplage entre le modèle de combustion et le modèle de suie avec tabulation PFR une première simulation a été réalisée sur un moteur Diesel fonctionnant à pleine charge et sans EGR puis une deuxième série de simulations avec comme paramètre le taux d'EGR a été réalisée. Cette deuxième série de simulations a été comparée aux résultats obtenus sur un moteur Diesel à accès optiques, lors d'une campagne d'essais réalisée pendant ce travail et présentée dans ce chapitre.

IV.1. SIMULATION D'UN CAS MOTEUR DIESEL A PLEINE CHARGE

Le modèle de combustion ECFM-CLEH a été validé sur un cas de fonctionnement Diesel à pleine charge 4000 tr/min par l'équipe combustion de la DTAA au sein de Renault. C'est pourquoi nous avons choisi de tester le couplage modèle de combustion – modèle de suie sur ce cas. La chambre de combustion est modélisée de façon sectorielle : 1/6^{ième} de la chambre est modélisé. Son maillage mobile secteur se compose de 129 000 cellules (cellules de 0,9 mm de côté environ), la pression initiale est de 2,77 bar et la température initiale de 403 K. La masse injectée de n-décane - α -méthylnaphtalène (70/30 en volume) est de 59,2 mg. Le mode de combustion de ce cas pleine charge est essentiellement par diffusion. Les pas de temps utilisés sont de $5 \cdot 10^{-6}$ s jusqu'à l'injection puis 10^{-6} s pendant les phases de combustion et de détente. Le tableau ci-dessous récapitule les caractéristiques du moteur et du point de fonctionnement.

Tableau IV.1 : Caractéristiques principales du moteur Diesel injection directe

Type de moteur	4 temps, 4 soupapes
Cylindrée unitaire	499,4 cm ³
Alésage	85 mm
Course	88 mm
Longueur de bielle	144,5 mm
Taux de compression	16,15
Vitesse de rotation	4000 tr/mn
Swirl	2,2
Injecteur	6 trous
Diamètre des trous d'injecteurs	155 μ m
Angle du jet injecté	150°
Durée d'injection	1325 μ s
Pression d'injection	1598 bar
Avance Injection	12 DV avant PMH
Angle expérimental de début de combustion	-8,7 DV

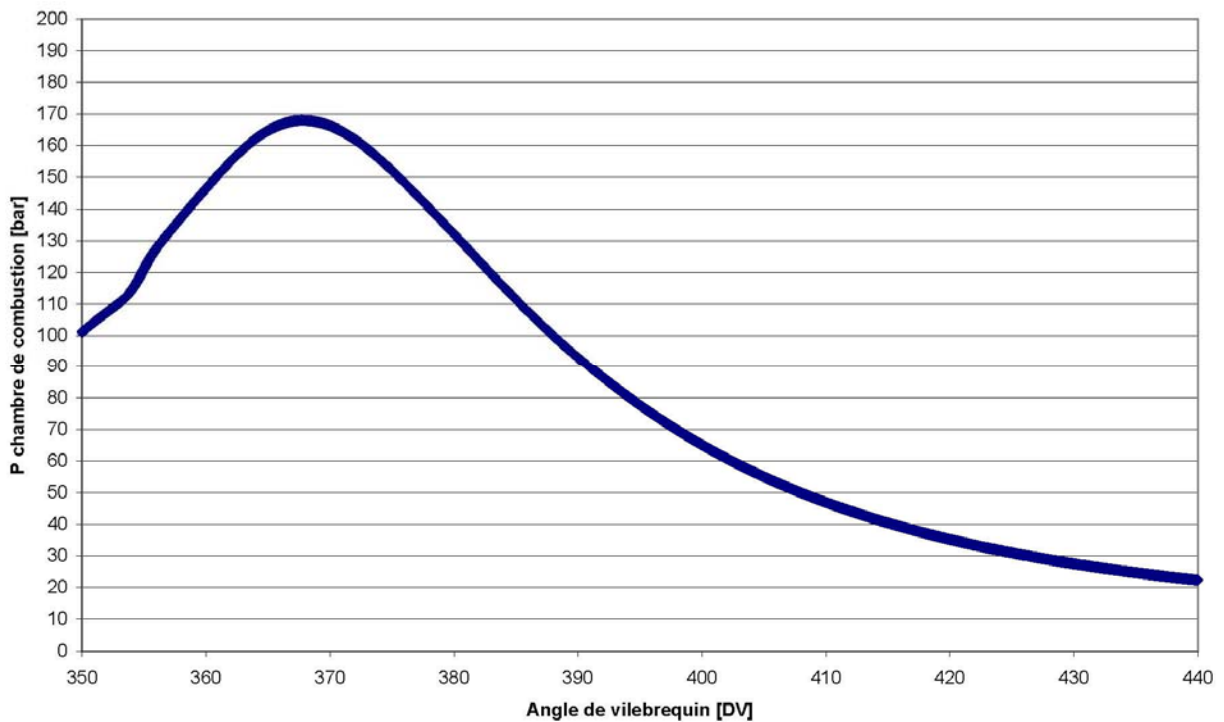


Figure IV.1: Profil de la pression moyenne calculée dans la chambre de combustion

Les illustrations suivantes sont réalisées dans une coupe verticale de la chambre de combustion, cette coupe, en grisé, contient l'axe du piston et l'axe du jet (axe Z du référentiel) de carburant comme on le voit sur la figure suivante.

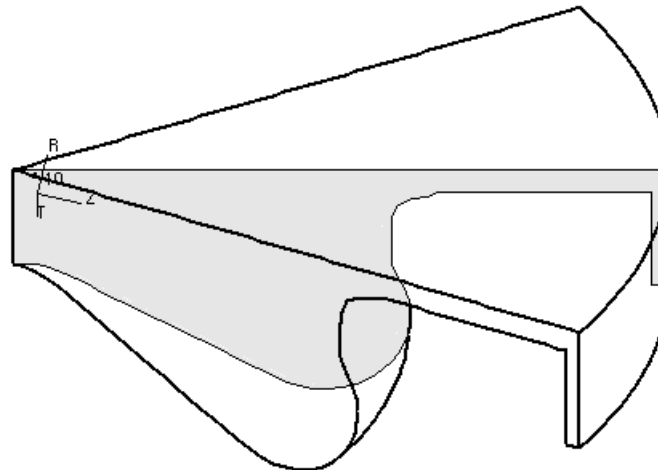
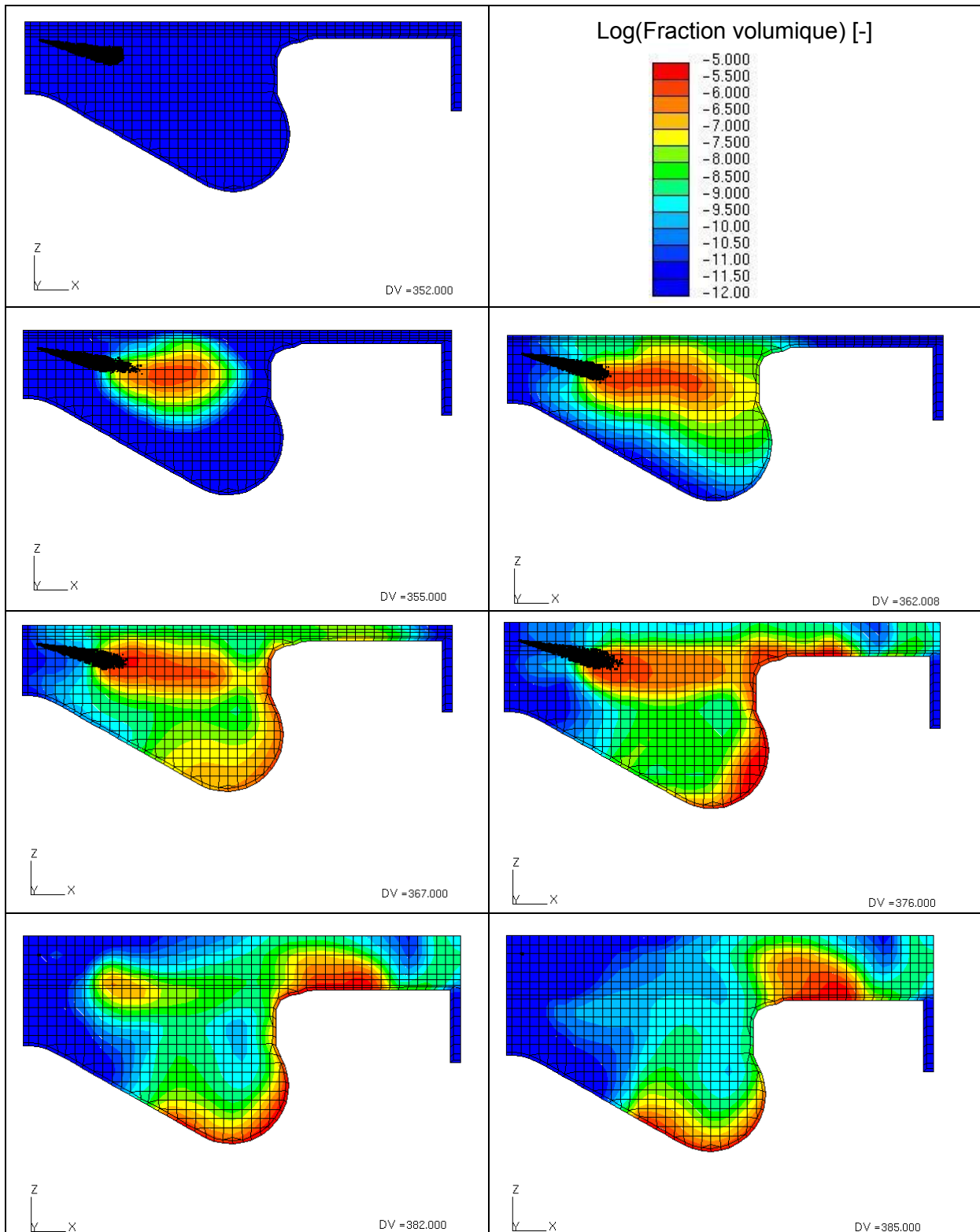


Figure IV.2: Localisation de la coupe étudiée dans le secteur moteur modélisé

La répartition de la fraction volumique dans cette coupe est illustrée sur les figures ci-dessous pour différents angles de vilebrequin, les gouttes du jet y sont représentées en noir. Les valeurs de fractions volumiques sont données en échelle logarithmique. On peut

IV. Validation en cas réels moteurs

remarquer que cette répartition est très inhomogène dans la chambre et fortement influencée par le swirl.



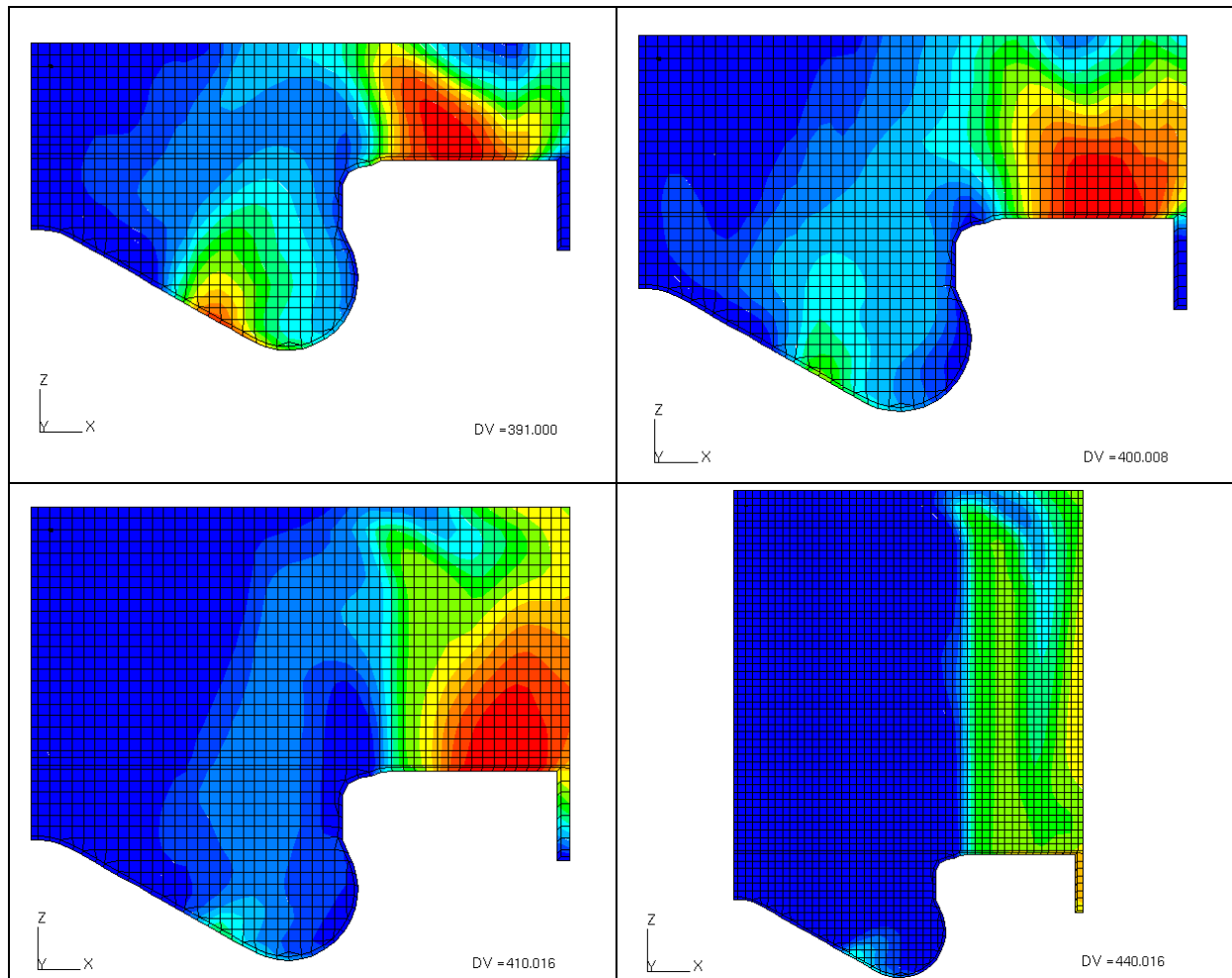


Figure IV.3: Visualisation 3D de la répartition de la fraction volumique de suie

Sur cette évolution de la fraction volumique dans le cylindre au cours du cycle on constate un début de la formation des particules de suie vers 355 DV ce qui est en accord avec le début de la combustion dans le cylindre. De plus, on observe des valeurs de fraction volumique locales qui semblent cohérentes avec nos attentes. Les fractions volumiques locales les plus élevées sont situées au centre de la chambre de combustion et sur la paroi.

Afin de se positionner sur le diagramme de Pischinger on a cherché à représenter les distributions de la richesse et température locales (pondérées par le volume des cellules) dans la chambre de combustion, le résultat obtenu à 370 DV est le suivant :

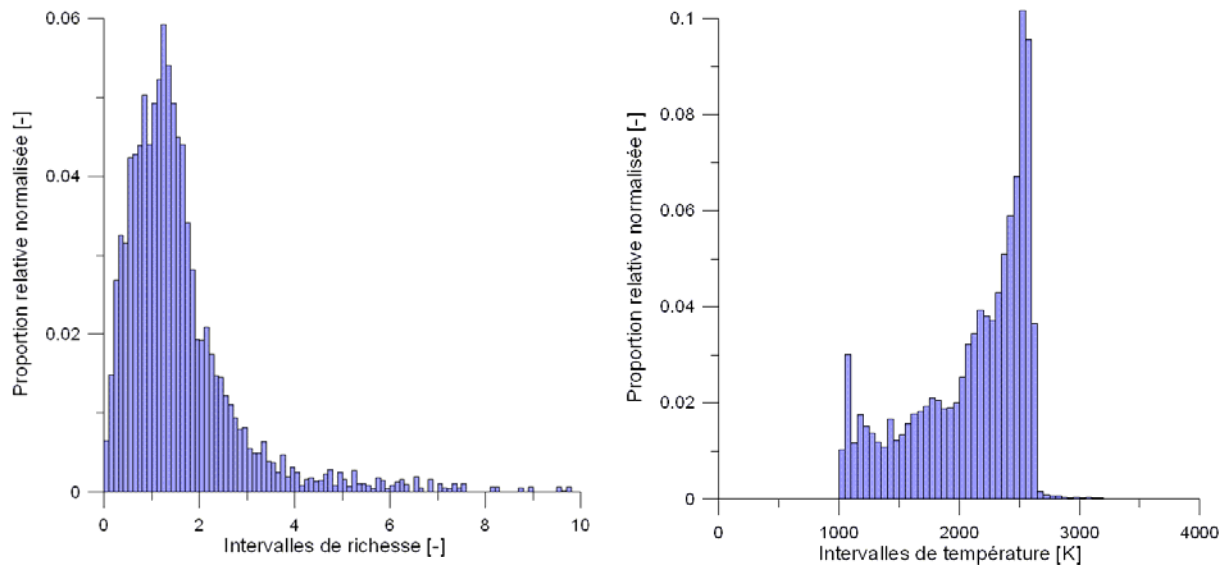
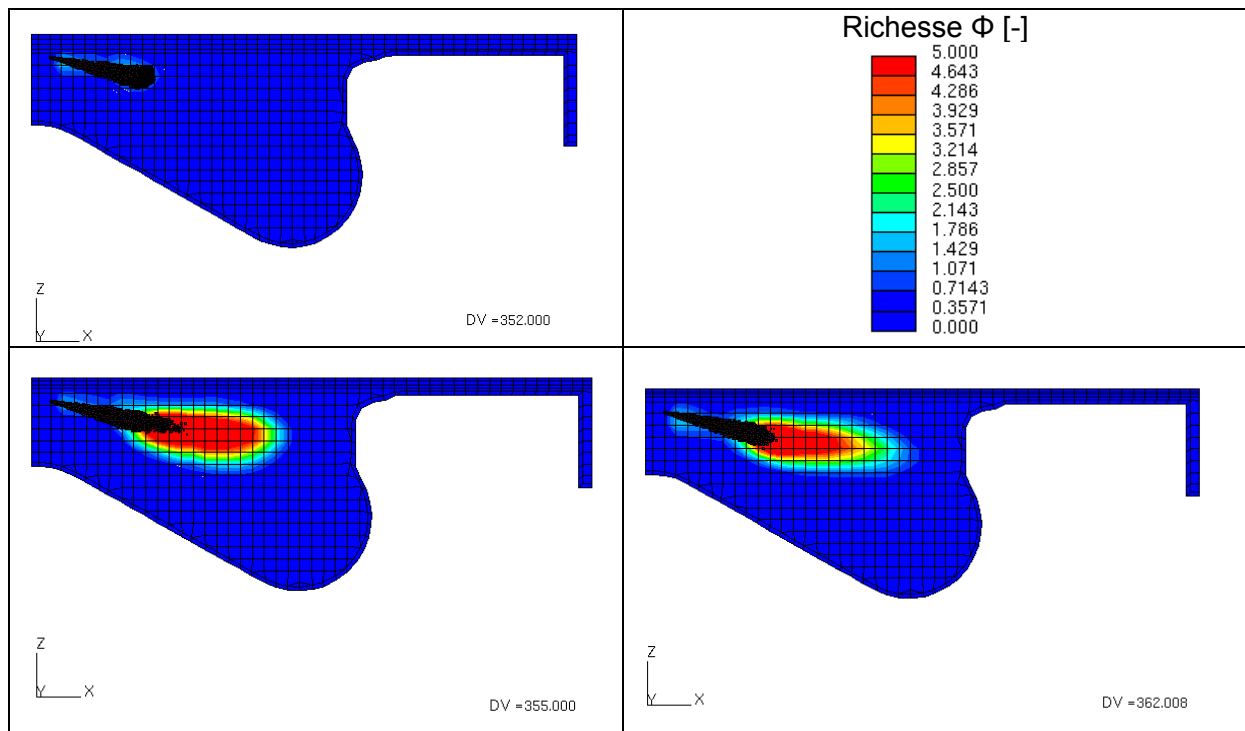


Figure IV.4: Distributions de richesse et température locales dans la chambre de combustion à 370 DV

On observe un pic de richesse locale autour de $\Phi = 1,25$ et un pic de température autour de 2525 K ce qui positionne le cas dans une zone d'émission moyenne de suies d'après le diagramme de Pischinger, ce qui semble en accord avec les niveaux de fractions volumiques calculés.

Pour mieux comprendre les phénomènes 3D observés en terme de fraction volumique, la répartition locale des richesses dans la coupe a aussi été examinée :



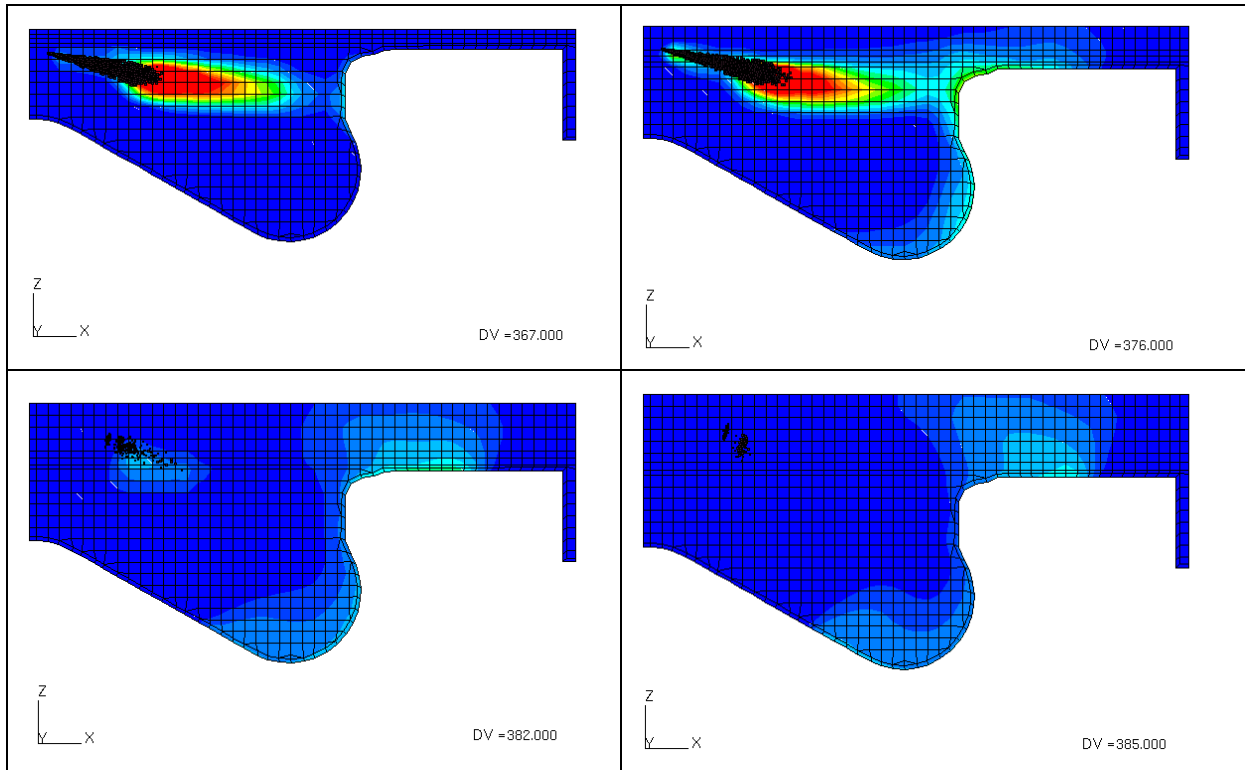
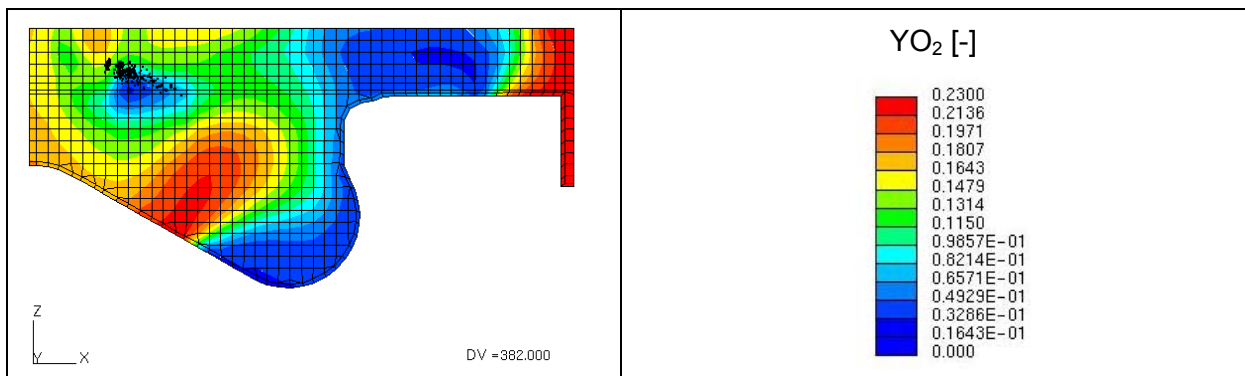


Figure IV.5: Visualisation 3D de la répartition de la richesse locale

On constate une similitude entre les visualisations de fraction volumique et de richesse ; en particulier à l'extrémité du jet mais aussi au niveau de la zone de mouillage des parois. Ces zones présentent des fractions volumiques élevées et des richesses significatives. Au cours de la détente on constate une fraction volumique importante dans la zone proche paroi du cylindre, ceci peut s'expliquer par un manque de brassage dans ces zones alors que la suie proche paroi près du piston va être davantage brassée et donc oxydée. Afin d'apprécier ce phénomène les évolutions des concentrations massiques d'oxygène au cours du cycle sont représentées dans les figures ci-dessous :



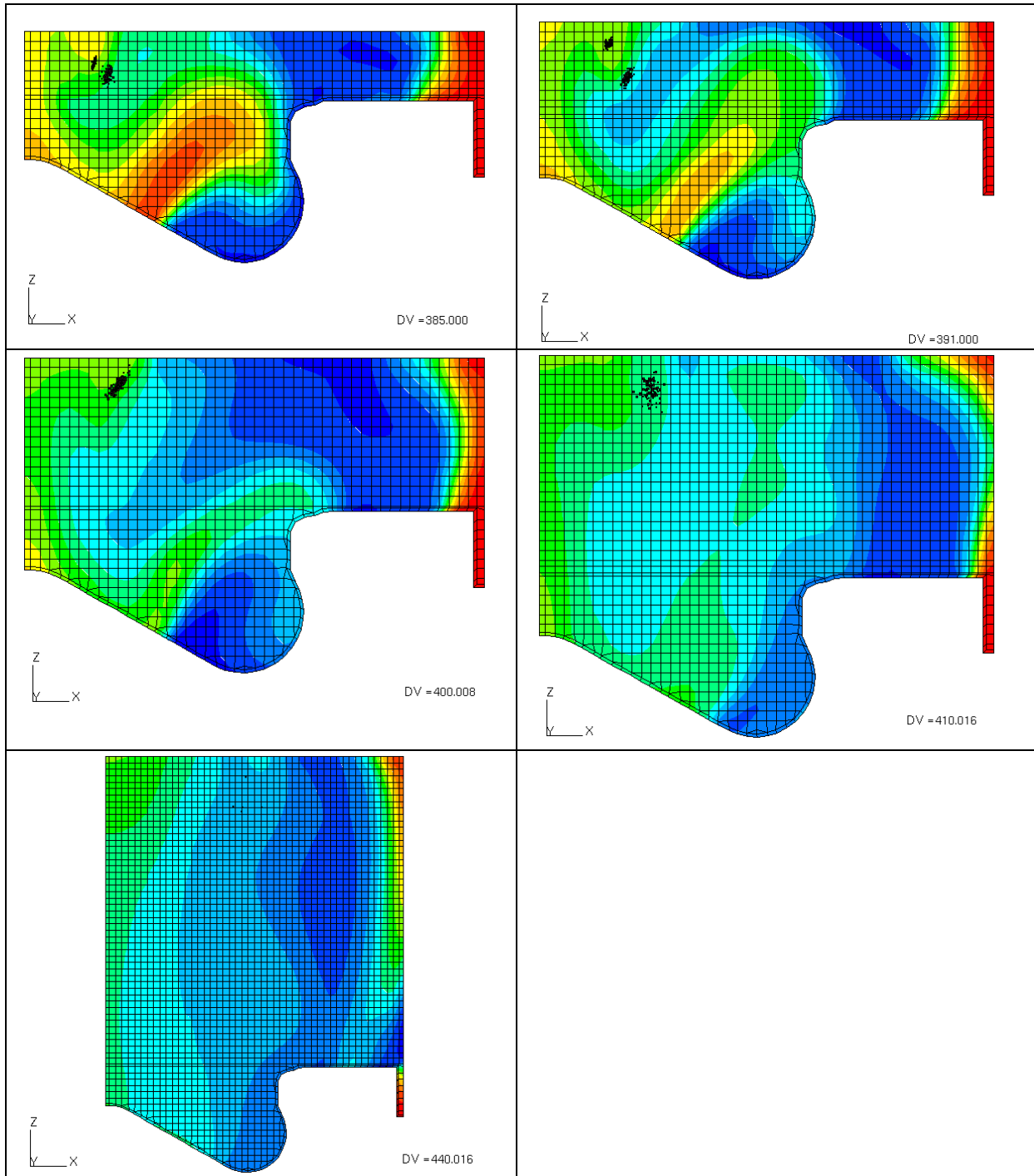


Figure IV.6: Visualisation 3D de la répartition de la concentration massique locale d'oxygène

On observe que certaines zones où la fraction volumique est élevée correspondent aussi aux zones où la présence d'oxydant (O_2) est faible après la fin de l'injection. Afin d'avoir une représentation globale des valeurs caractéristiques des émissions des suies l'évolution de la fraction volumique dans la chambre est présentée dans la Figure IV.7. On peut noter que le modèle reproduit bien la compétition entre les phénomènes de production et de consommation des particules de suie. Il convient de préciser que les moyennes suivantes de fraction volumique, masse et diamètre de suie dans la chambre de combustion sont des

moyennes pondérées par la masse de chaque cellule du maillage. Or chaque cellule a sa propre composition et température si bien que les densités des gaz sont différentes d'une cellule à une autre. Les moyennes ainsi obtenues sont donc à interpréter avec précaution.

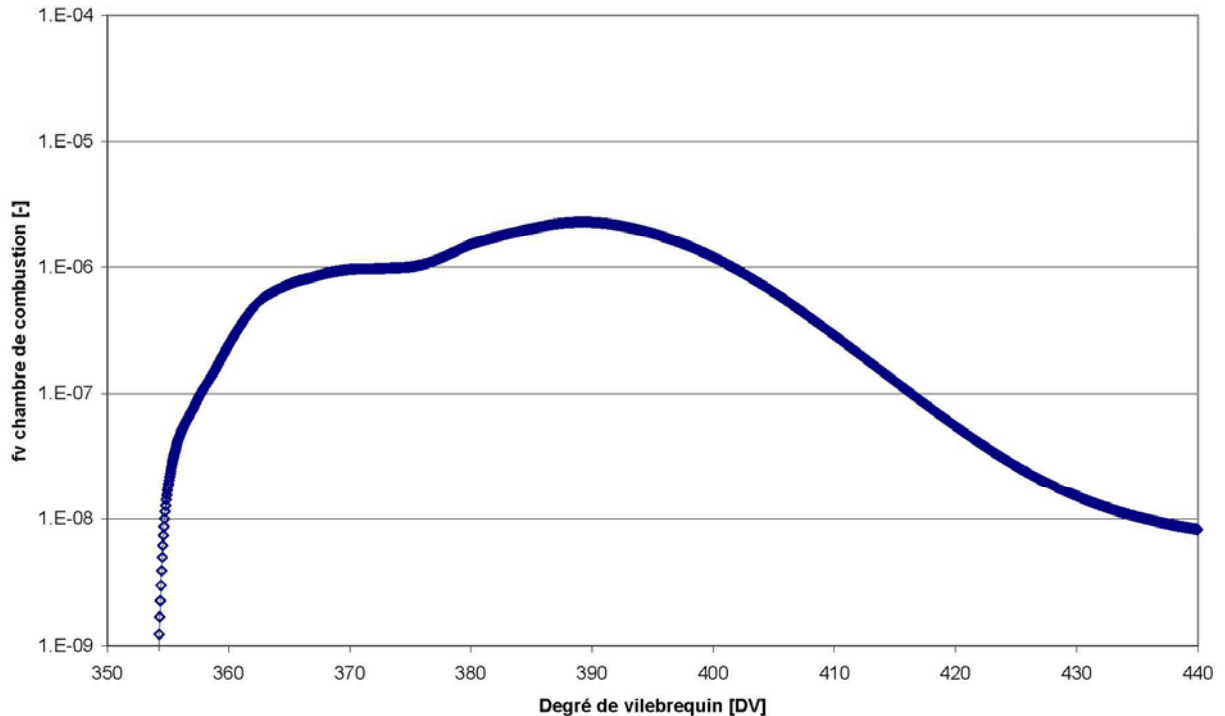


Figure IV.7: Profil de la fraction volumique moyenne calculée dans la chambre de combustion

Dans la Figure IV.8, la comparaison entre la valeur de concentration massique de suie à 440 DV calculée et mesurée à l'échappement par un fumimètre (représentée à 440 DV) est satisfaisante, l'écart pouvant être principalement dû au fait que la modélisation représente ce qui se passe dans la chambre de combustion alors que la mesure se fait après l'échappement. De plus il faut noter que d'autres dérivés minéraux et métalliques sont pris en compte lors de la mesure par le fumimètre et peuvent doubler la valeur [Barbusse et Plassat, 2005].

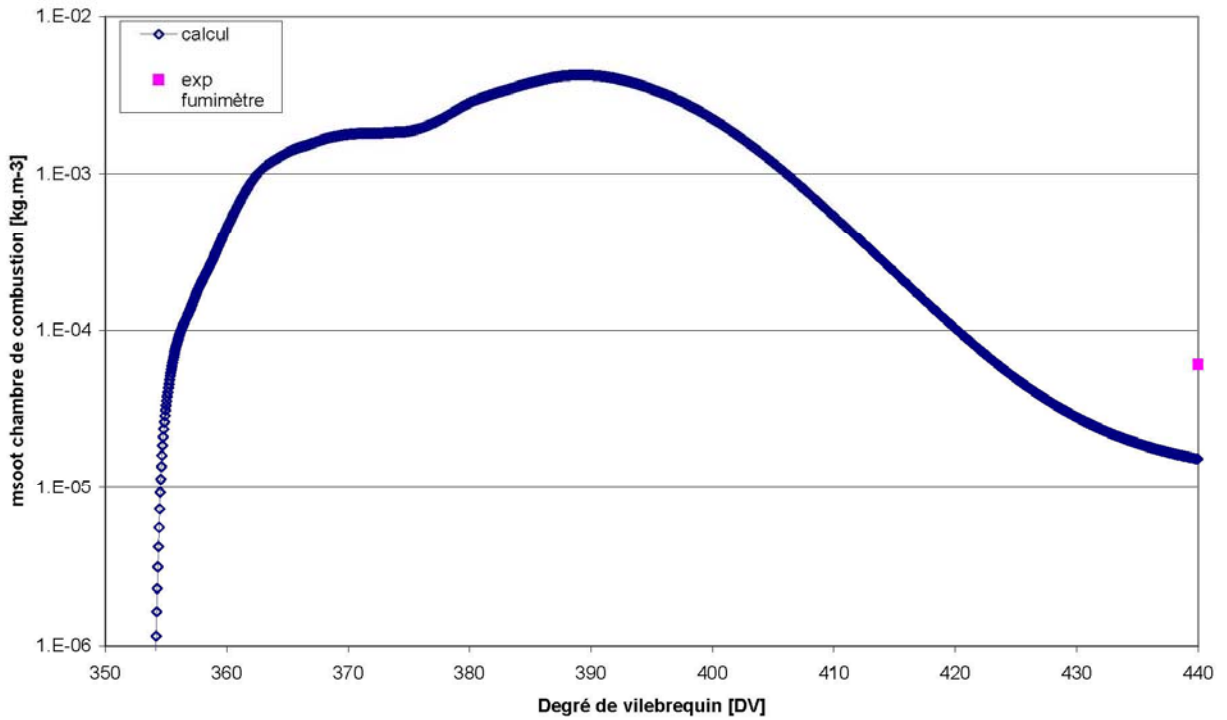


Figure IV.8: Profil de la concentration massique de suie calculée dans la chambre de combustion et mesurée à l'échappement

Dans la Figure IV.9 on relève des valeurs de diamètre des particules prédites par cette modélisation de l'ordre de 5 nm, ce qui semble faible [Kock et Roth, 2003 ; Boiarciuc, 2006].

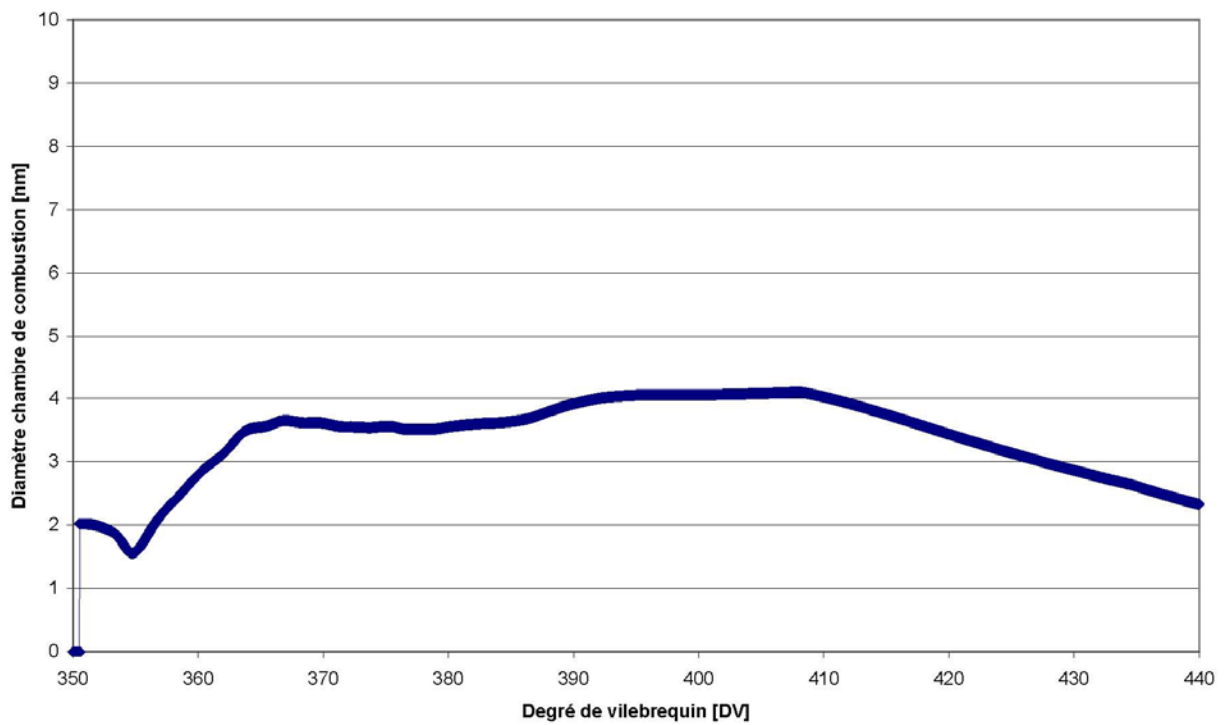


Figure IV.9: Profil du diamètre moyen de suie calculé dans la chambre de combustion

IV. Validation en cas réels moteurs

Afin de pouvoir observer l'impact des phénomènes 3D, les résultats obtenus par le calcul sont représentés dans une coupe et pour s'affranchir de l'influence de la température de cellule à cellule les moyennes dans les coupes des différentes variables sont faites par pondération par les surfaces des cellules de calcul. L'évolution des fractions volumiques moyennées dans un plan situé au milieu du bol est présentée sur la Figure IV.10. On peut remarquer le comportement très différent dans le plan et dans la chambre de combustion. Cela prouve bien l'impact du phénomène de combustion 3D : on remarque une augmentation de la fraction volumique après un minimum dans le plan alors que cela n'apparaît pas en globalité dans la chambre de combustion.

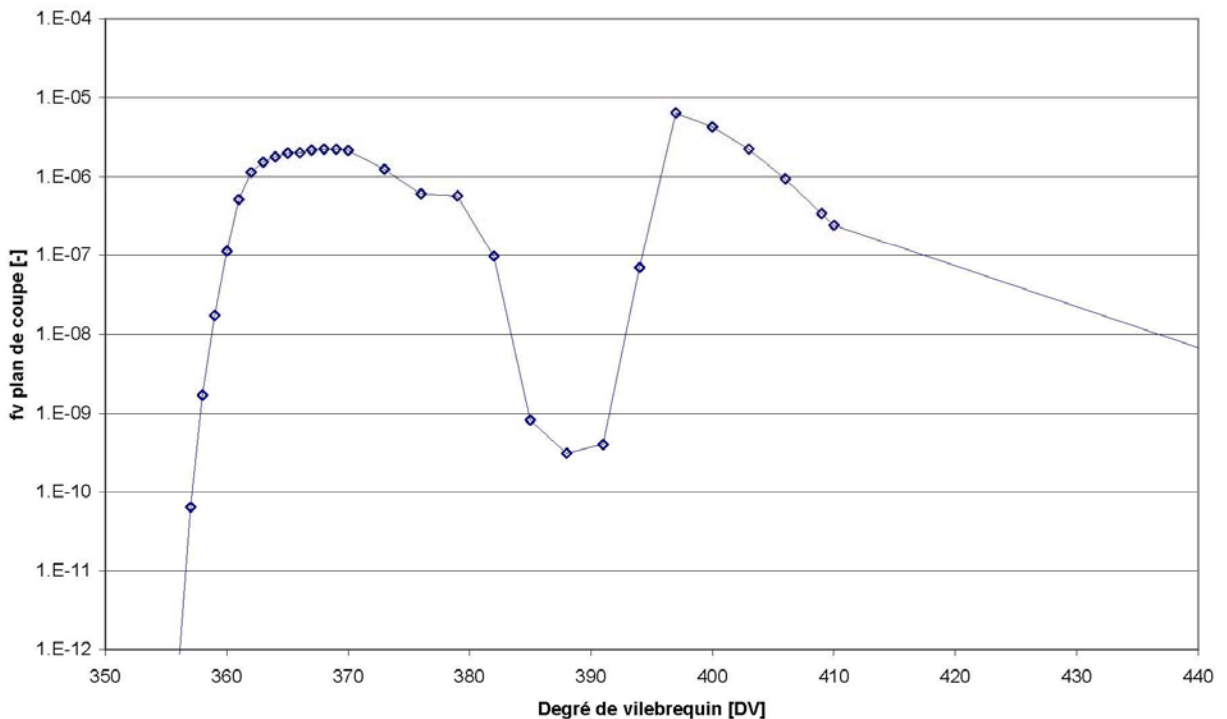


Figure IV.10: Profil de la fraction volumique moyenne calculée dans le plan de coupe

L'observation des évolutions de température, de richesse et de diamètre de particules moyennés dans la nappe montre aussi ce point d'inflexion, comme on peut le voir sur les figures suivantes.

IV. Validation en cas réels moteurs

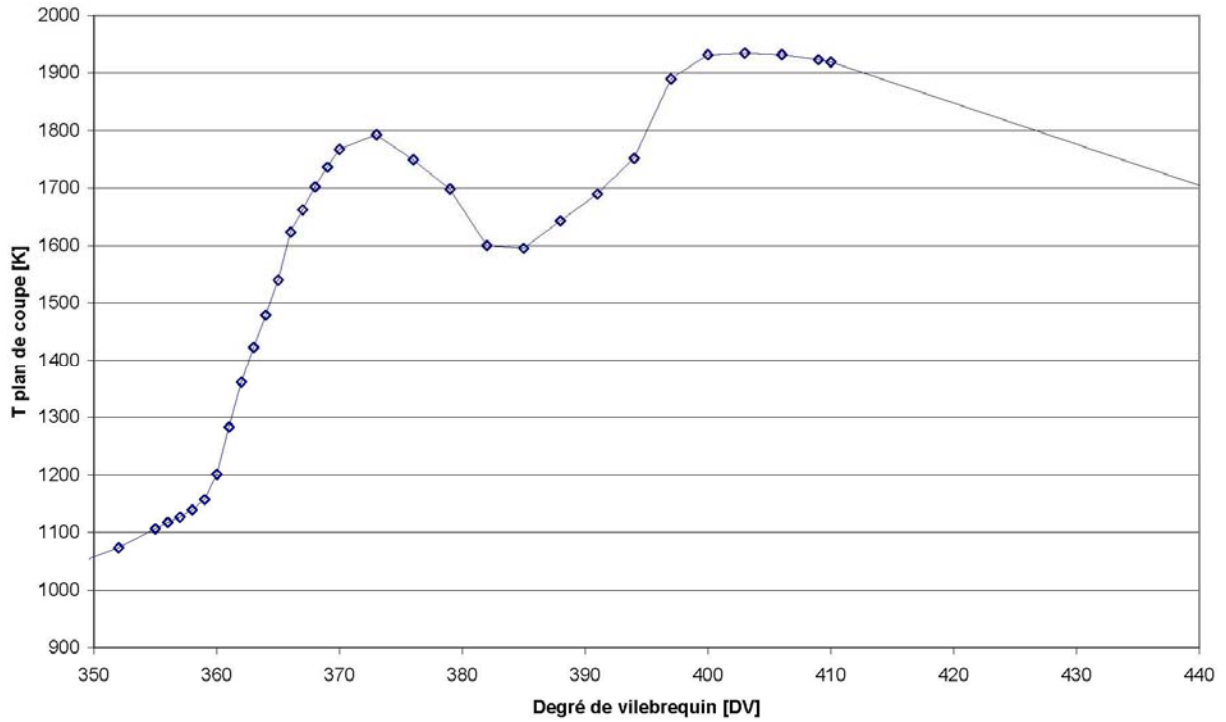


Figure IV.11: Profil de la température moyenne calculée dans le plan de coupe

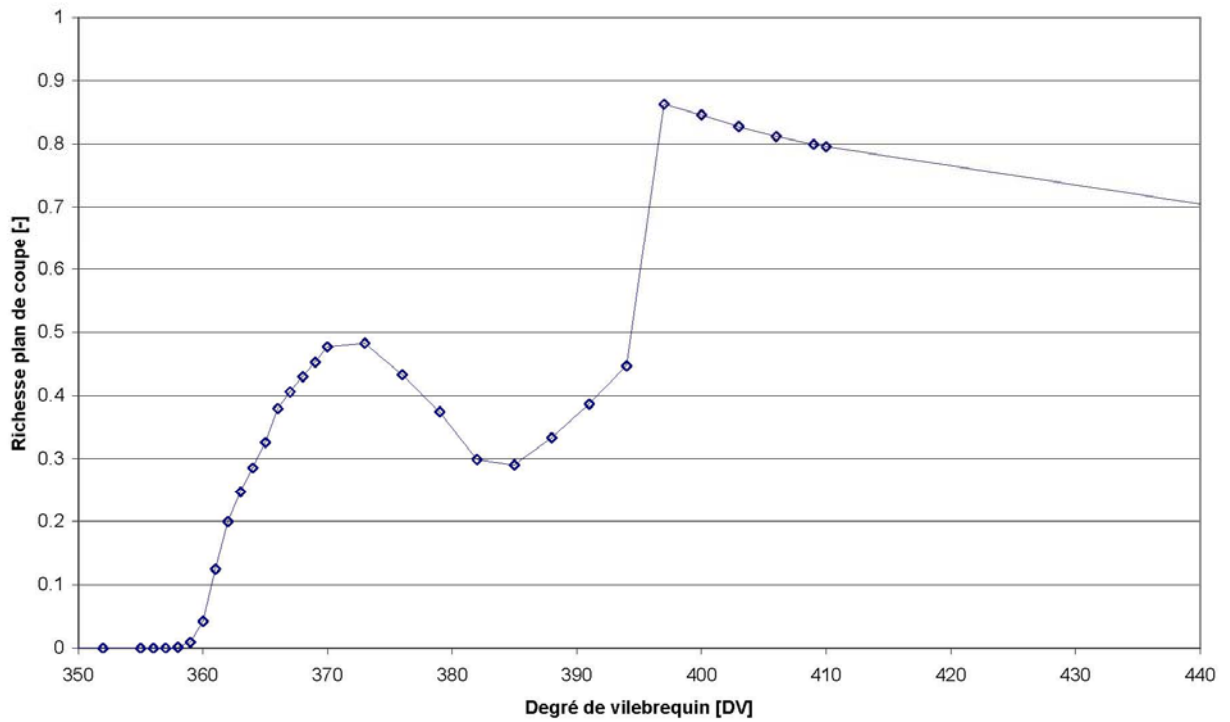


Figure IV.12: Profil de la richesse moyenne calculée dans le plan de coupe

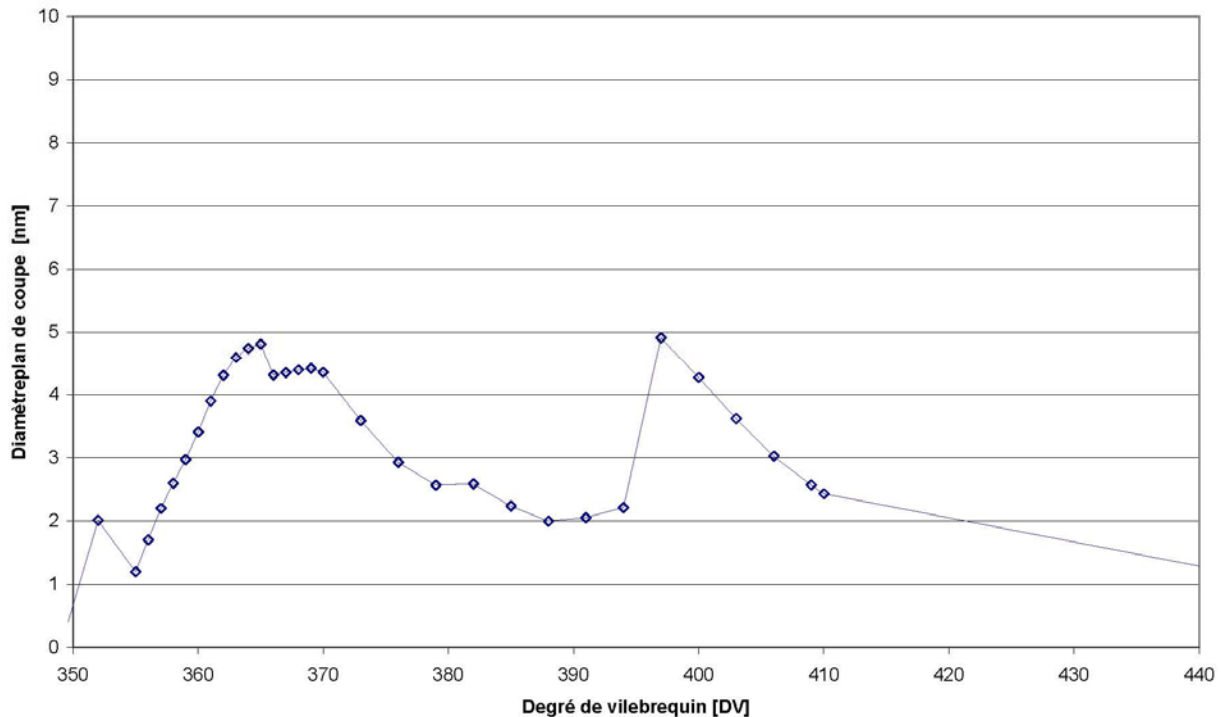


Figure IV.13: Profil des diamètres moyens des particules de suie calculés dans le plan de coupe

Les résultats obtenus en cas moteur pleine charge semblent représenter de façon satisfaisante et qualitative les évolutions des caractéristiques des suies. Les valeurs obtenues en terme de fraction volumique de suie paraissent même raisonnables quantitativement. Une comparaison avec des données expérimentales obtenues en moteur optique par la technique d'incandescence induite par laser (LII) a alors été envisagée. Avant la présentation des résultats obtenus, une présentation succincte de cette technique est décrite ainsi que les caractéristiques du moteur et des points de fonctionnement étudiés.

IV.2. PRINCIPE DE LA LII EN MOTEUR OPTIQUE

La technique d'incandescence induite par laser (LII), appliquée ici à un moteur optique, est celle développée dans le cadre de la thèse de Boiarciuc [Boiarciuc, 2006]. Cette technique non intrusive offre une très bonne résolution temporelle et permet d'obtenir dans le milieu réactif de la flamme la température de chauffe des suies, leur fraction volumique ainsi que leur diamètre moyen. La technique LII consiste en l'utilisation d'un faisceau laser pour chauffer les particules afin d'élever ces dernières à une température bien supérieure à celle de la flamme (pouvant avoisiner les 4000 K). Les particules ainsi chauffées émettent alors un rayonnement de type corps noir dont l'intensité est bien supérieure à l'intensité du rayonnement émis par les particules au passage dans la flamme. Le signal ainsi émis peut être recueilli par une caméra Intensifiée (LII2D) ou/et des photomultiplicateurs.

Afin d'obtenir des données quantitatives sur les fractions volumiques, il est nécessaire soit de calibrer l'intensité maximale du signal LII soit d'utiliser la LII auto calibrée. Cette dernière repose en fait sur la pyrométrie bi-couleur. Elle a été développée par Smallwood *et al.* [Smallwood *et al.* , 2002 ; Snelling *et al.*, 2005] : la détection du signal LII temporel à deux longueurs d'onde permet d'extraire simultanément des informations quantitatives relatives aux fractions volumiques de suies et aux diamètres des particules. La LII 2D, elle, ne permet d'obtenir que des informations de fraction volumique et nécessite pour être quantitative d'une valeur de calibration. C'est pourquoi les 2 développements de la technique ont été associés afin d'utiliser la valeur absolue obtenue par la LII temporelle auto-calibrée, comme calibration de la LII 2D. Les avantages de cette technique comparés à ceux de la mesure par extinction sont les suivants :

- elle ne requiert pas de connaissance des propriétés optiques des suies
- la LII est insensible aux effets de dispersion qui peuvent être sources d'erreurs non négligeables en mesure par extinction [Vander Wal et Weiland, 1994].
- cette technique est plan et ne nécessite donc pas de déconvolution du signal obtenu comparé à la technique d'extinction laser [Vander Wal et Weiland, 1994].

Le désavantage est que le signal ne délivre que des valeurs relatives des fractions volumiques de suie et pas de valeurs absolues. Pour obtenir les valeurs absolues la LII doit se voir combinée à une autre technique (d'extinction laser ou d'échantillonnage par exemple) pour la calibration. Shaddix et Smith [Shaddix et Smith, 1996] ont obtenu un accord satisfaisant entre les profils de fraction volumique obtenus par extinction et par LII. Bien que la LII soit l'une des seules techniques permettant d'estimer la fraction volumique des suies dans la chambre de combustion d'un moteur, l'interprétation des signaux recueillis nécessite la mise en place d'un modèle basé sur des caractéristiques mal connues (tout particulièrement à pression élevée). Le signal émis par une particule soumise à la LII doit être modélisé afin de déduire des signaux enregistrés les fractions volumiques et les diamètres de particules. Une modélisation de la LII est illustrée par un exemple sur le schéma suivant :

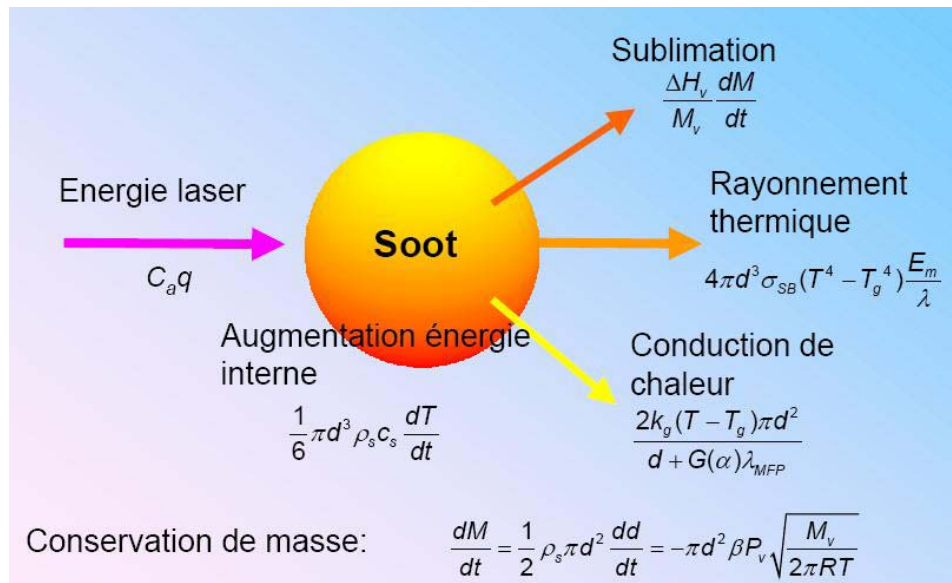


Figure IV.14 : Modélisation de la technique LII [Smallwood *et al.*, 2001]

Le signal LII a été modélisé par Melton dans les conditions de certaines hypothèses simplificatrices de la manière suivante [Melton, 1984] :

$$LII = C_1 \int_0^\infty N_p \cdot f(d_p) \cdot \left(\frac{d_p}{2}\right)^x dd_p \quad (IV.109)$$

C_1 constante tenant compte des paramètres d'excitation, de réception et des propriétés de la suie

d_p diamètre de la particule de suie [m]

N_p nombre des particules dans l'unité de volume [m^{-3}]

$f(d_p)$ fonction de distribution des tailles des particules

$x = 3 + 0,154 \cdot \lambda_r^{-1}$, avec λ_r la valeur de la longueur d'onde de détection du signal (exprimée en μm).

Pour les valeurs de λ_r dans le visible (400 à 700 nm), x varie entre 3,38 et 3,22. Si l'on considère correcte l'approximation $x=3$ on peut affirmer que le signal LII est proportionnel à d_p^3 , donc à la fraction volumique de suie. La validité de cette approche reste acceptable seulement dans le cas où la température de la particule est proche de la valeur spécifique de la vaporisation des suies (aux environs de 4000 K).

Dans le cas de la mise en place de la pyrométrie bi-couleur décrite par Smallwood *et al.* [Smallwood *et al.*, 2002] et Snelling *et al.* [Snelling *et al.*, 2005], l'acquisition simultanée des signaux LII filtrés à deux longueurs d'onde différentes permet l'estimation de la température des particules situées dans le volume de mesure pour calculer ensuite la fraction volumique correspondante de suies. Toutefois, un étalonnage du système de détection composé des détecteurs et de l'optique de réception est nécessaire au préalable. Il s'agit d'un étalonnage (tel qu'indiqué par la suite dans le paragraphe propre aux photomultiplicateurs) à l'aide d'une

lampe dont la température du filament est stable et connue, cela permettant de caractériser le système de détection afin d'estimer la luminance spectrale absolue des signaux LII. Une étude de l'influence des paramètres de modélisation sur le signal LII et sa décroissance a été faite dans la thèse de Boiarciuc [Boiarciuc, 2006]. Dans le paragraphe suivant la LII est appliquée sur un cas moteur.

IV.3. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Les éléments composants le dispositif expérimental de LII sont les suivants :

- un laser Nd :Yag 1064 nm pulsé (Spectra-Physics) pour exciter les particules Le laser utilisé pour ces travaux est un laser pulsé Nd :YAG (Spectra Physics) de 400 mJ, de 10 ns de durée de pulse. Ce laser fournit un faisceau de lumière parallèle monochrome à une longueur d'onde de 1064 nm. La longueur d'onde du laser utilisé doit exciter les particules de suie sans engendrer la fluorescence des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (ou autre espèce) et permettre de se situer dans le régime de Rayleigh en satisfaisant la relation suivante :

$$\frac{\pi d_p}{\lambda_{laser}} < 1 \quad (IV.110)$$

λ_{laser} la longueur d'onde du laser utilisé [m]

d_p le diamètre des particules de suie [m]

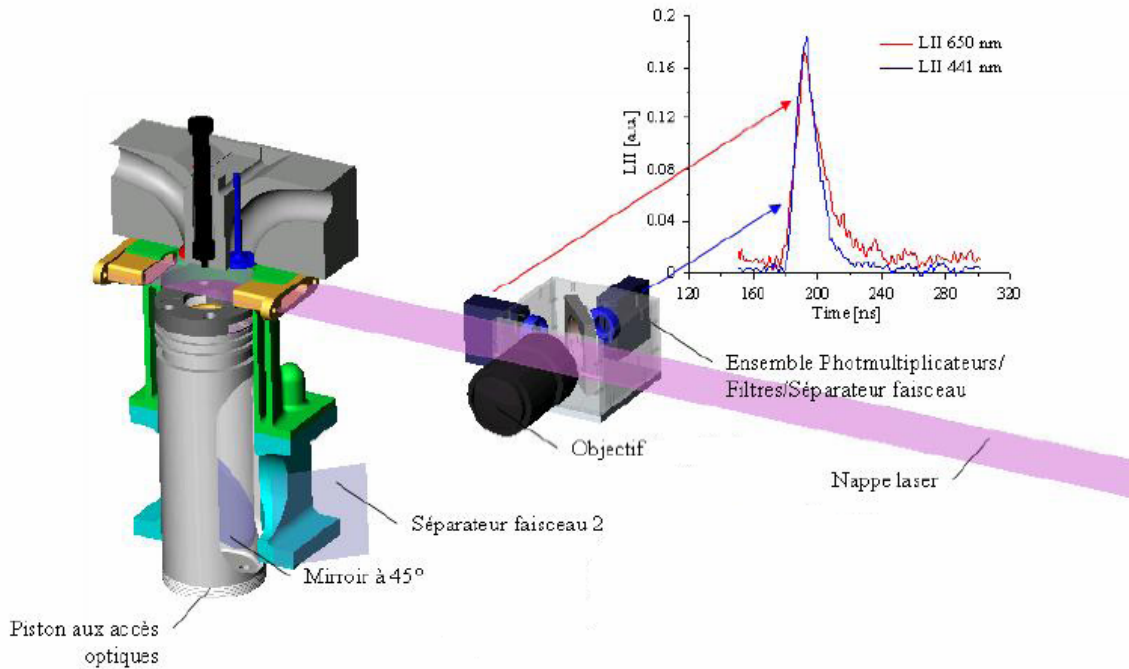
On a donc choisi le proche infrarouge afin d'optimiser l'excitation et surtout d'éviter la fluorescence d'autres composés et donc d'enregistrer du signal non LII, comme cela a été fait dans des études récentes réalisées uniquement à la longueur d'onde de 1064 nm [Schoemaeker et Moreau, 2002 ; Smallwood *et al.*, 2002, Kock et Roth, 2003, Vander Wal *et al.*, 1998 ; Vander Wal, 1996]. Les longueurs d'onde utilisées pour la pyrométrie bicolore sont de 650 et 441 nm afin de se situer dans le visible où la luminance spectrale d'émission des corps noirs est la plus élevée [Boiarciuc, 2006].

- un jeu de lentilles pour générer une nappe laser
- un boîtier 'PM' dans lequel sont insérés 2 Photo Multiplicateurs (PM) pour la détection du signal de « LII temporelle » avec 2 filtres interférentiels et un beam-splitter. Devant chaque PM, a été placé un filtre interférentiel de 10 nm de largeur de bande :
 - 1 filtre centré à 405 nm et
 - 1 filtre centré à 650 nm.

IV. Validation en cas réels moteurs

Les signaux temporels sont acquis à l'aide d'une carte d'acquisition GageScope, caractérisée par une fréquence d'acquisition de 1 GHz sur deux voies et une résolution de 8 bits.

Ce dispositif a été installé autour du moteur Diesel à accès optiques comme illustré sur la figure suivant :



Le tableau suivant contient les données utilisées pour la modélisation LII dans cette étude.

Tableau IV.2 : Données de modélisation LII

Caractéristiques suie	Valeur	Unité	Source
Energie	$2,550. 10^{-2}$	[J]	
Surface de la nappe laser	$1,701. 10^{-5}$	[m ²]	
Flux laser	0,15	[J.cm ⁻²]	
Longueur d'onde d'excitation	$1064. 10^{-9}$	[m]	
Longueur d'onde de détection	$650. 10^{-9}$	[m]	
Température initiale du milieu réactif	1460	[K]	
Lambda 1 (centre du premier filtre passe bande)	$650. 10^{-9}$	[m]	
Lambda 2 (centre du second filtre passe bande)	$441. 10^{-9}$	[m]	
densité suie	1860	[kg.m ⁻³]	
Chaleur spécifique de la suie	2100	[J.kg ⁻¹ K ⁻¹]	[Olson <i>et al.</i> , 1985]
Coefficient d'accommodation thermique	0,37	[-]	[Olson <i>et al.</i> , 1985]
Fonction indice complexe de réfraction E(m) absorption	0,366	[-]	[Olson <i>et al.</i> , 1985]
Fonction indice complexe de réfraction E(m) émission	0,366	[-]	[Olson <i>et al.</i> , 1985]
Coefficient d'évaporation beta	0,8	[-]	
Conductivité thermique des gaz	0,11	[W.mK ⁻¹]	[Snelling <i>et al.</i> , 2004]

IV.4. LE MOTEUR A ACCES OPTIQUES

IV.4.1. Caractéristiques du moteur

Le moteur utilisé lors des essais est à injection directe haute pression à rampe commune, à quatre soupapes par cylindre, actionnées par deux arbres à cames en tête. Ce moteur est équipé sur l'un des cylindres d'une réhausse de piston optique et de deux hublots latéraux sur le piston et sur la culasse. Ce dispositif permet le passage de plans laser autour du Point Mort Haut (PMH) comme illustré dans la Figure IV.16. Le capteur de pression est installé à la place de la bougie de préchauffage. Le carburant, mélange de 95% en volume de n-décane et 5% en volume d' α -méthyl-naphtalène, est seulement injecté dans ce cylindre, les trois autres cylindres étant en mode entraîné. L'injecteur est de type Bosch à 6 trous de 148 μ m de diamètre, aiguille double guidée et un angle de nappe injectée de 144°.

IV. Validation en cas réels moteurs

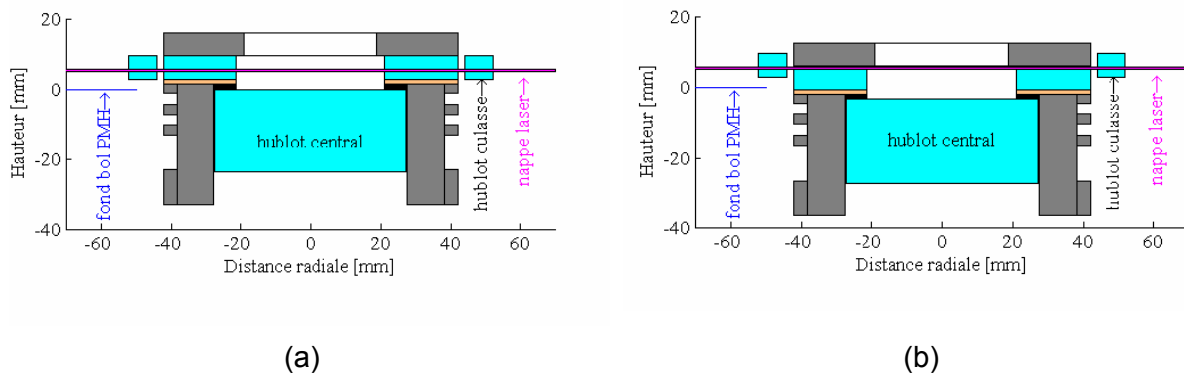


Figure IV.16 : Schéma illustrant la position de la nappe par rapport au fond du bol du piston transparent (a) piston au PMH (b) position du piston correspondante à un angle vilebrequin de 20 DV Ap PMH

Les caractéristiques du moteur sont indiquées dans le tableau suivant :

Tableau IV.3 : Caractéristiques principales du moteur Diesel injection directe

Type de moteur	4 temps, 4 soupapes
Cylindrée unitaire	499,3 cm ³
Alésage	85 mm
Course	88 mm
Longueur de bielle	145 mm
Taux de compression	17,5
Rapport volumétrique	17,1
Vitesse de rotation	1500 tr/mn
Swirl	2,2
Injecteur	6 trous, aiguille double guidée
Diamètre des trous d'injecteurs	148 μm
Angle du jet injecté	144°
Durée d'injection	500 μs
Pression d'injection	615 bar
Avance Ouverture Admission	9 DV avant PMH
Retard Fermeture Admission	23 DV après PMB
Avance Ouverture Echappement	40,6 DV avant PMB
Retard Fermeture Echappement	6,6 DV après PMH

IV.4.2. Simulation de l'EGR et analyse des gaz

Afin de simuler une recirculation des gaz d'échappement, du N₂ peut être admis avec l'air d'admission. Le N₂ et l'air d'admission passent dans des débitmètres volumiques. Par définition, le taux d'EGR représente la quantité d'air remplacée par des gaz d'échappement, ici simulé par le N₂.

L'analyse des gaz d'échappement est faite avec une baie d'analyse (5 gaz), qui nous permet d'estimer la richesse du mélange. Un fumimètre de type AVL (AVL 415S) fournit l'indice de fumées à l'échappement du moteur.

IV.5. RESULTATS

IV.5.1. Points de fonctionnement choisis

Une étude paramétrique a été menée afin d'obtenir différents niveaux de concentration de particules de suie pour valider la modélisation. Pour cela une variation d'EGR de 0 à 35% a été réalisée. L'influence du phasage d'injection a été étudiée uniquement pour le cas de l'EGR 35%. Les caractéristiques des différents points moteurs étudiés sont décrites dans le tableau suivant :

Tableau IV.4: Caractéristiques des points étudiés en banc moteur

Angle inj. [DV]	Angle visu [DV]	Angle Visu - alpha(Pmax) [DV]	EGR % dilution	Alpha Pmax [DV]	Délai auto inflam [DV]	Pmax [Bars]	PMI [Bars]	richesse [-]	Tg [K]
-5	8	0.1	0	1879	8.4	56.67	3.02	0.32	1996
-5	10	2.1	0	1879	8.4	56.67	3.02	0.32	2014
-5	12	4.1	0	1879	8.4	56.67	3.02	0.32	1983
-5	14	6.1	0	1879	8.4	56.67	3.02	0.32	1967
-5	16	8.1	0	1879	8.4	56.67	3.02	0.32	1920
-5									
-5	8	-0.6	10	1886	8.5	54.6	2.58	0.33	1844
-5	10	1.4	10	1886	8.5	54.6	2.58	0.33	1892
-5	12	3.4	10	1886	8.5	54.6	2.58	0.33	1900
-5	14	5.4	10	1886	8.5	54.6	2.58	0.33	1883
-5									
-5	8	-1.6	20	1896	8.7	52.78	3.18	0.38	2373
-5	8	-1.6	20	1896	8.7	52.78	3.18	0.38	2532
-5	10	0.4	20	1896	8.7	52.78	3.18	0.38	2211
-5	12	2.4	20	1896	8.7	52.78	3.18	0.38	2275
-5									
-5	10	-2.4	30	1924	9.15	46.71	2.21	0.44	2446
-5	12	-0.4	30	1924	9.15	46.71	2.21	0.44	1784
-5	14	1.6	30	1924	9.15	46.71	2.21	0.44	1685
-5	16	3.6	30	1924	9.15	46.71	2.21	0.44	1685
-5									
-5	8	-5.7	35	1937	9.2	43.768	3.32	0.45	
-5	10	-3.7	35	1937	9.2	43.768	3.32	0.45	2835
-5	12	-1.7	35	1937	9.2	43.768	3.32	0.45	2802
-5	14	0.3	35	1937	9.2	43.768	3.32	0.45	2056
-5	20	6.3	35	1937	9.2	43.768	3.32	0.45	1999
-8	10	1.6	35	1884	8.7	52.4	3.21	0.44	1980
-8	14	5.6	35	1884	8.7	52.4	3.21	0.44	2171
-8	18	9.6	35	1884	8.7	52.4	3.21	0.44	2147

La richesse mentionnée dans le tableau précédent est calculée à partir des fractions molaires d'O₂ et de CO₂ à l'échappement. Ce tableau ne contient que les points moteurs qui présentent un rapport signal/bruit suffisant lors des mesures LII.

Un maillage mobile de 114 000 cellules a été utilisé, la pression initiale considérée est de 0,95 bar et la température initiale de 365 K. Une optimisation a été réalisée pour déterminer la masse injectée puisque cette dernière n'a pas été caractérisée expérimentalement. La masse injectée de n-décane - α -méthylnaphtalène (95/5 en volume) est de 9,8 mg Les pas de temps utilisés sont de 5. 10⁻⁶ s jusqu'à l'injection puis 10⁻⁶ s

pendant la combustion et la détente. Le mode de combustion de ce cas charge partielle est essentiellement par prémélange.

IV.5.2. Comparaison des paramètres thermodynamiques

Les pressions cylindres calculées et mesurées expérimentalement sont comparées dans la figure suivante :

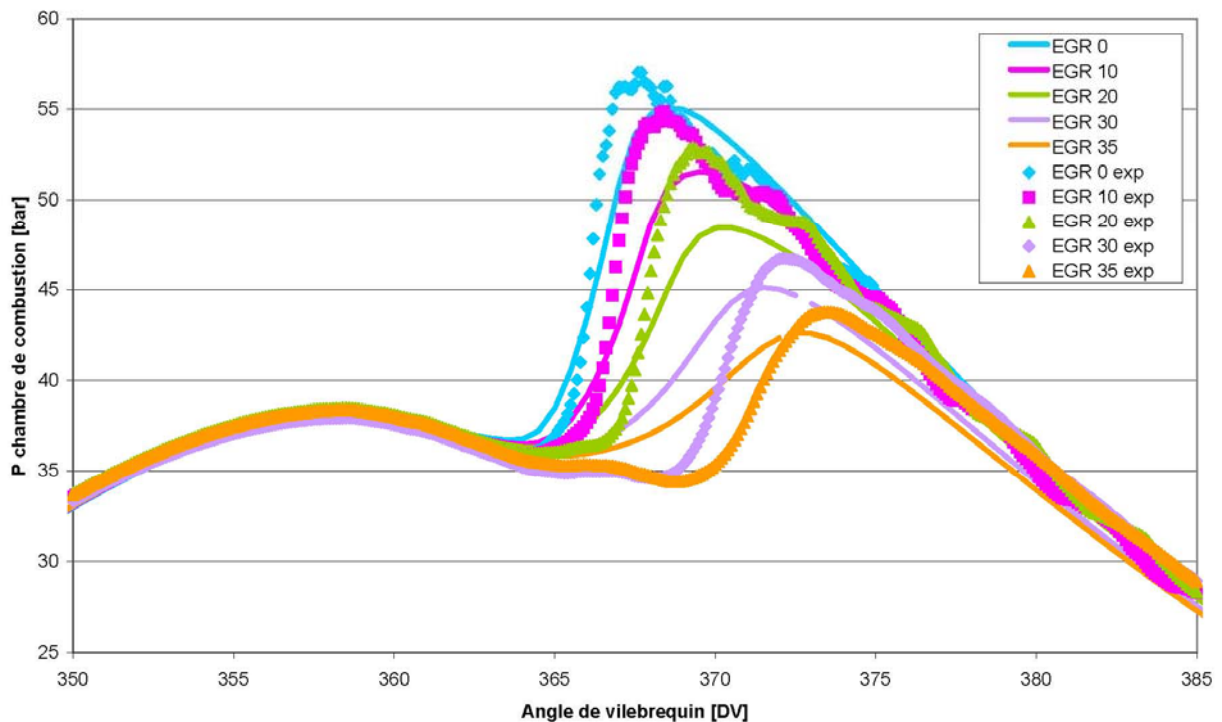


Figure IV.17: Comparaison des profils de pression expérimentaux et calculés

On peut constater sur cette figure que les profils de pression expérimentaux et calculés présentent les mêmes tendances. Le manque actuel de caractérisation de l'injecteur est probablement à l'origine du déphasage observé induisant par la même les différences en terme de pression maximum. On constate aussi que la présence de flamme froide observée pour les taux d'EGR les plus élevés n'est pas reproduite par les calculs, ce qui est dû au modèle de combustion. Cela entraîne une avancée du démarrage de la combustion par la modélisation, d'où un décalage angulaire du pic de pression maximale inversé. Ces différences observées sur la courbe de pression entre les résultats expérimentaux et numériques vont avoir des conséquences sur l'évolution des températures locales durant le cycle et *in fine* sur le profil de température moyenne dans la chambre de combustion. Cela va influencer les résultats du modèle de suie.

La figure suivante présente les profils de température calculée et moyennée dans la nappe laser (pondération par la surface des cellules) en comparaison avec les profils de

température moyenne expérimentaux issus de la pyrométrie bicolore. Un recalage en abscisse (Angle de vilebrequin – Angle de vilebrequin(Pmax)) a été réalisé afin de s'affranchir du déphasage entre l'angle du pic de pression maximal expérimental et calculé. L'utilisation de ce recalage permet de comparer plus facilement les résultats entre eux.

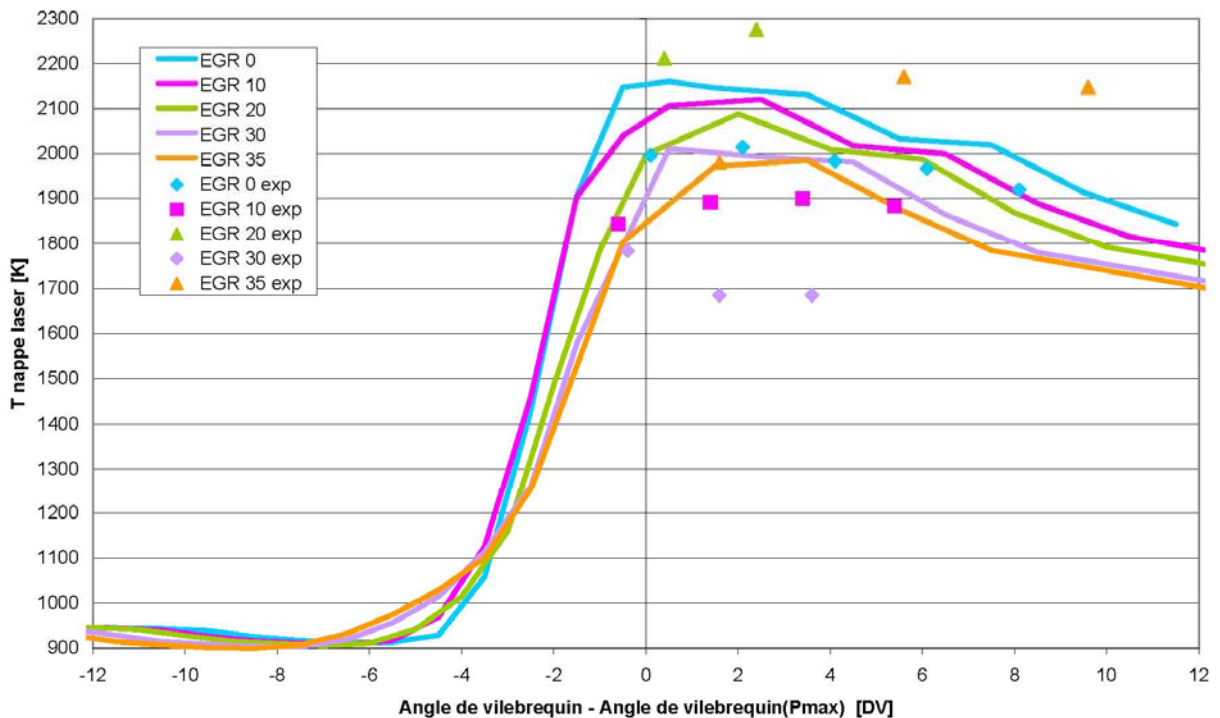


Figure IV.18: Comparaison des profils (recalés) expérimentaux et calculés de la température moyenne dans la nappe laser

Sur cette figure on constate que les températures obtenues par la modélisation sont du même ordre de grandeur et présentent une évolution similaire à celles mesurées expérimentalement. Les profils, expérimentaux et calculés, de température moyennée dans la nappe diminuent globalement avec l'augmentation du taux d'EGR. Pour les taux d'EGR élevés cette tendance n'est pas reproduite entre l'expérience et la modélisation et cela est certainement dû à la non prise en compte de la flamme froide par la modélisation.

La modélisation de la production des suies est étroitement liée aux températures et richesses locales, la donnée richesse ne peut alors être issue que de la modélisation. Les distributions de richesse et de température calculées sont illustrées dans les cas EGR0 à 370 DV et EGR30 à 374 DV sur les figures ci-dessous. Dans le cas des distributions en chambre de combustion les moyennes utilisées sont volumiques alors qu'en coupe elles sont surfaciques.

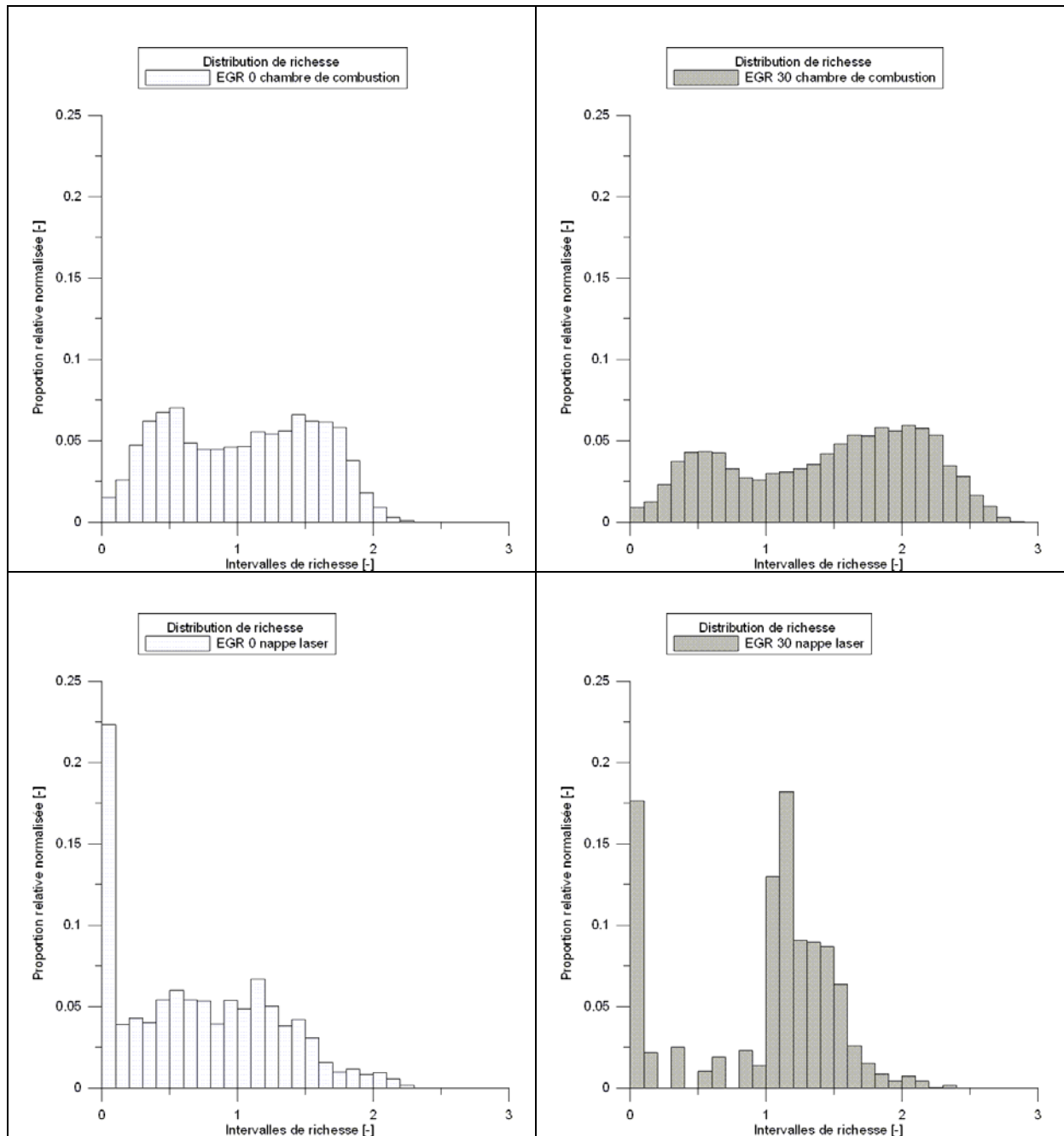


Figure IV.19: Distributions de richesse locale pour les cas EGR0 et EGR30

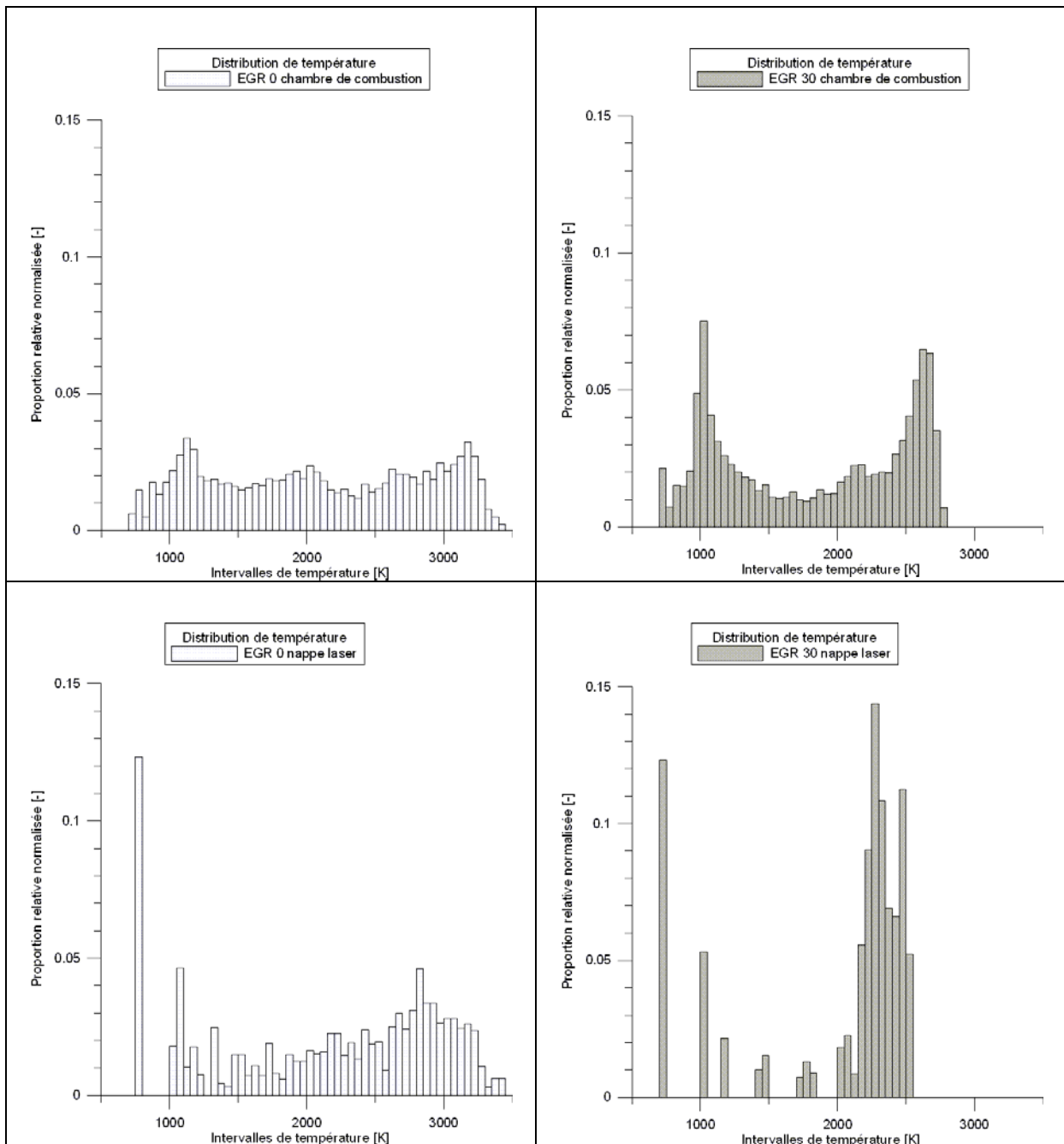


Figure IV.20: Distributions de température locale pour les cas EGR0 et EGR30

On constate sur cette figure que le caractère multimodal des distributions s'accroît avec l'EGR, on remarque également un étalement de la gamme de richesse jusqu'à la valeur de 3 à EGR30 dans la chambre de combustion. Dans la nappe laser la distribution une proportion importante de richesse nulle illustre la mauvaise homogénéisation du mélange dans la nappe allant même jusqu'à certaines zones sans présence de carburant. Ceci illustre bien l'importance des phénomènes 3D et de la localisation de la nappe dans le volume. Les mêmes constatations peuvent être faites sur les distributions en température. De plus, on

constate que les plages de températures se rétrécissent avec le taux d'EGR du côté des hautes températures. Ces résultats vont dans le sens d'une augmentation des suies avec le taux d'EGR. Sur la figure suivante sont tracés les profils de richesses moyennées dans la nappe laser. On observe une augmentation de la richesse moyennée dans la nappe laser (pondération par la surface des cellules) avec le taux d'EGR : par exemple, à l'angle de pression maximale elle augmente de 0,75 à 1,15. On peut rappeler que la richesse globale expérimentale varie de 0,32 à 0,45 pour une variation respective du taux d'EGR de 0 à 35%.

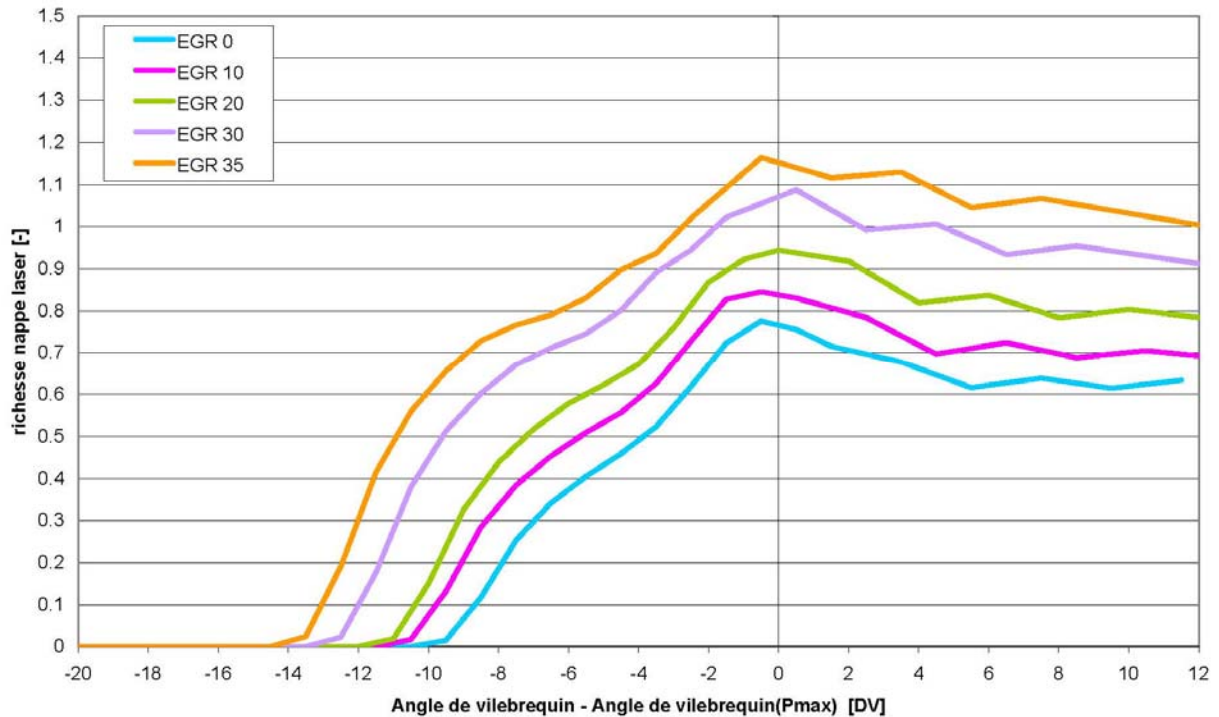


Figure IV.21: Profils (recalés) de richesse moyennée calculés dans la nappe laser

IV.5.3. Comparaison des valeurs caractéristiques des émissions de suie

Les figures ci-dessous présentent les évolutions obtenues par le calcul et l'expérience en terme de fraction volumique et de concentration massique. Certaines valeurs sont moyennées (surfactive) sur la nappe laser et comparées à l'expérience alors que d'autres sont calculées et moyennées (volumique) sur l'intégralité de la chambre de combustion.

IV. Validation en cas réels moteurs

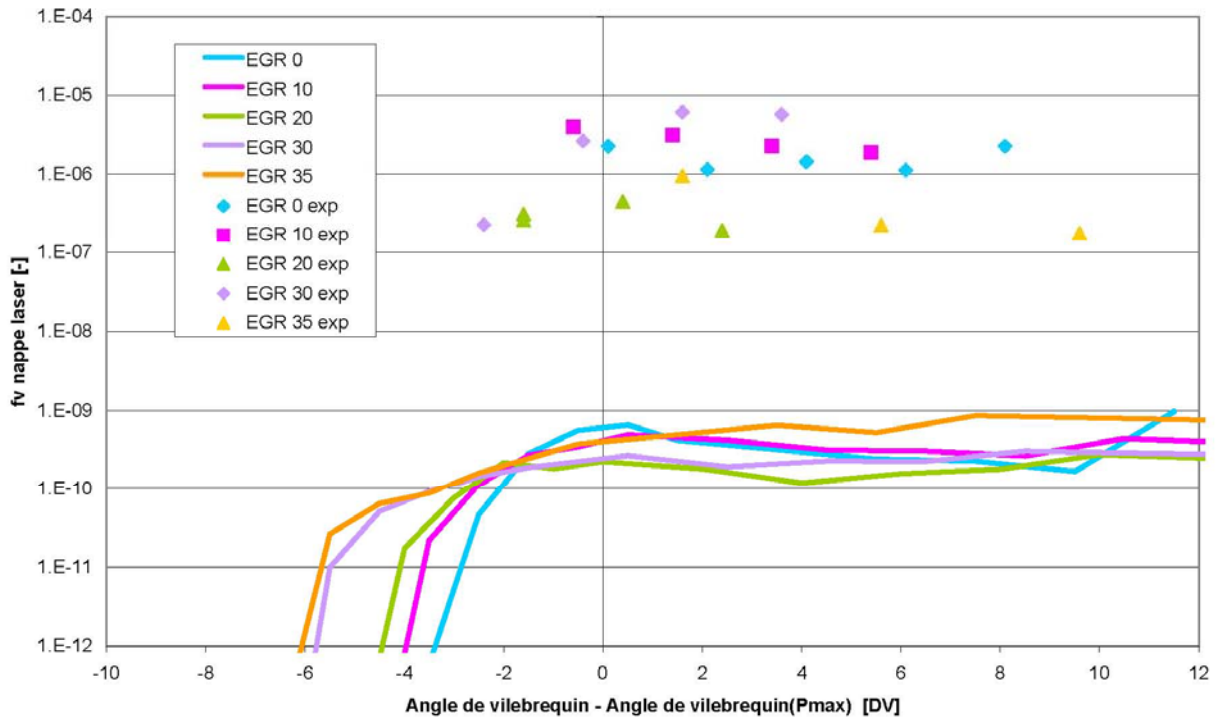


Figure IV.22: Comparaison des profils (recalés) expérimentaux et calculés de la fraction volumique dans la nappe laser

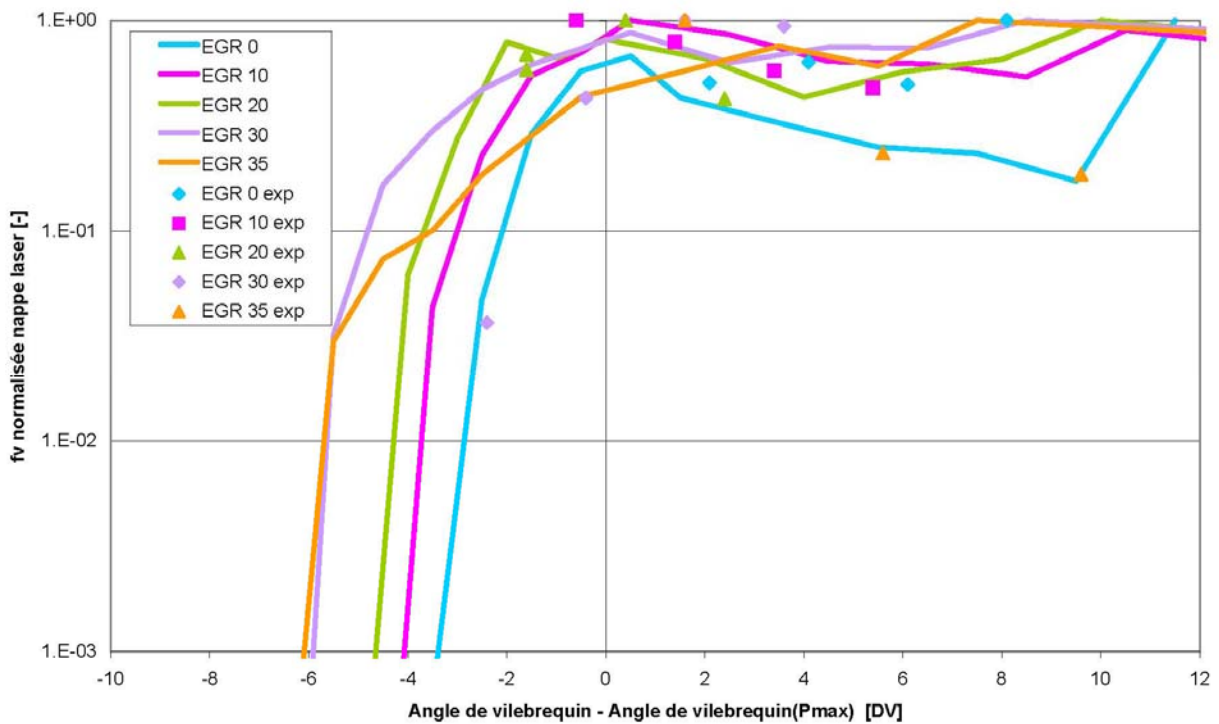


Figure IV.23: Comparaison des profils (recalés) expérimentaux et calculés de la fraction volumique normalisée dans la nappe laser

L'évolution de la fraction volumique de suie dans le cycle est présentée sur la Figure IV.22 pour les différents taux d'EGR étudiés. Une sous-estimation de cette fraction volumique par

la modélisation est constatée : toutefois la moyenne réalisée dans le cas de la modélisation est faite en tenant compte des zones où il n'y a pas de suie ce qui n'est pas le cas expérimentalement (où seuls les signaux indiquant la présence de suie sont prises en compte pour la moyenne). En considérant l'évolution des fractions volumiques normalisées (Figure IV.23) par leurs valeurs maximales, un bon accord avec les résultats expérimentaux jusqu'à 20% d'EGR est constaté. Pour les taux d'EGR plus élevés l'influence de la mauvaise prédiction du déroulement de la combustion entraîne des évolutions qualitativement différentes. On peut remarquer qu'en l'absence d'EGR la fraction volumique maximale n'est pas obtenue au niveau de l'angle du taux de dégagement de chaleur maximal mais 8 DV plus tard expérimentalement et 10 DV plus tard par la modélisation. Cela est semblable à ce qui a été observé dans le cas de simulation à pleine charge. Ce changement d'évolution est certainement dû au déroulement de la combustion qui est un phénomène 3D alors que les mesures sont faites dans un plan et que la position de ce plan varie dans le cycle. D'ailleurs une illustration de la répartition de la fraction volumique de suie dans le cylindre à 370 DV est présentée sur la Figure IV.24. Les valeurs de fractions volumiques sont données en logarithme. La ligne rouge symbolise le positionnement de la nappe laser. On peut constater par exemple la présence d'un petit nuage de particules de suie qui s'est formé au-dessus de la nappe laser et qui pourrait en fonction de l'angle de vilebrequin se retrouver dans le plan de visualisation.

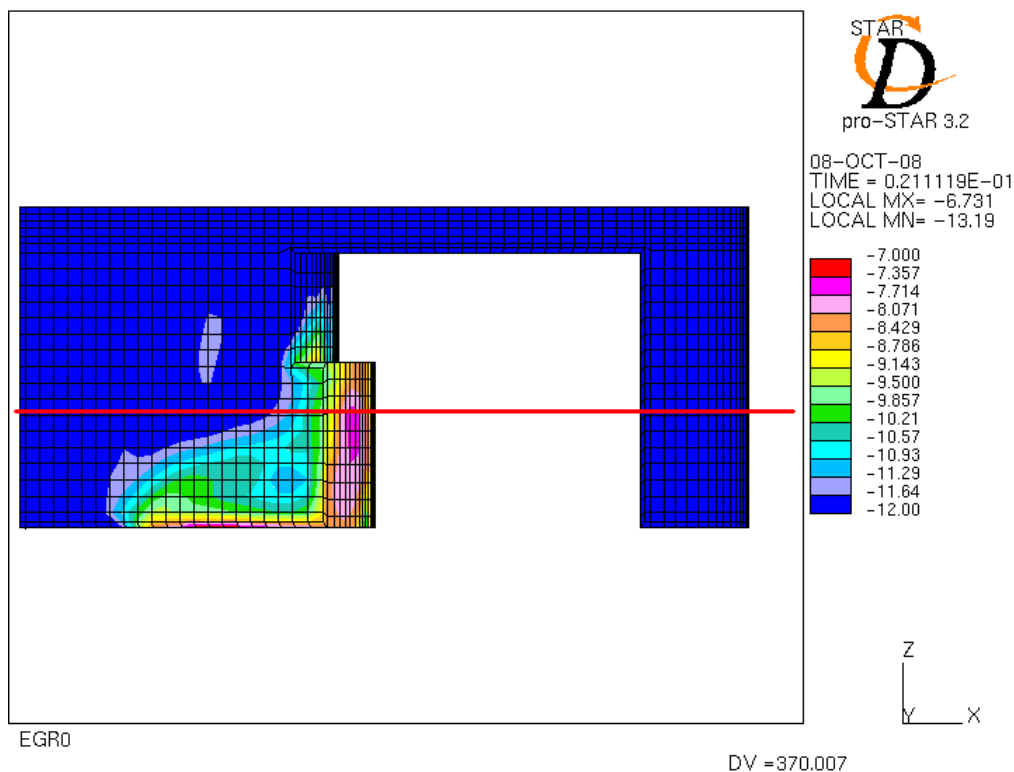


Figure IV.24: Répartition de la fraction volumique de suies dans la chambre de combustion

Afin de comprendre l'origine de la différence quantitative des valeurs de fraction volumique la comparaison des diamètres prédits par la modélisation (moyenne surfacique) et estimés via la LII est présentée sur la figure suivante :

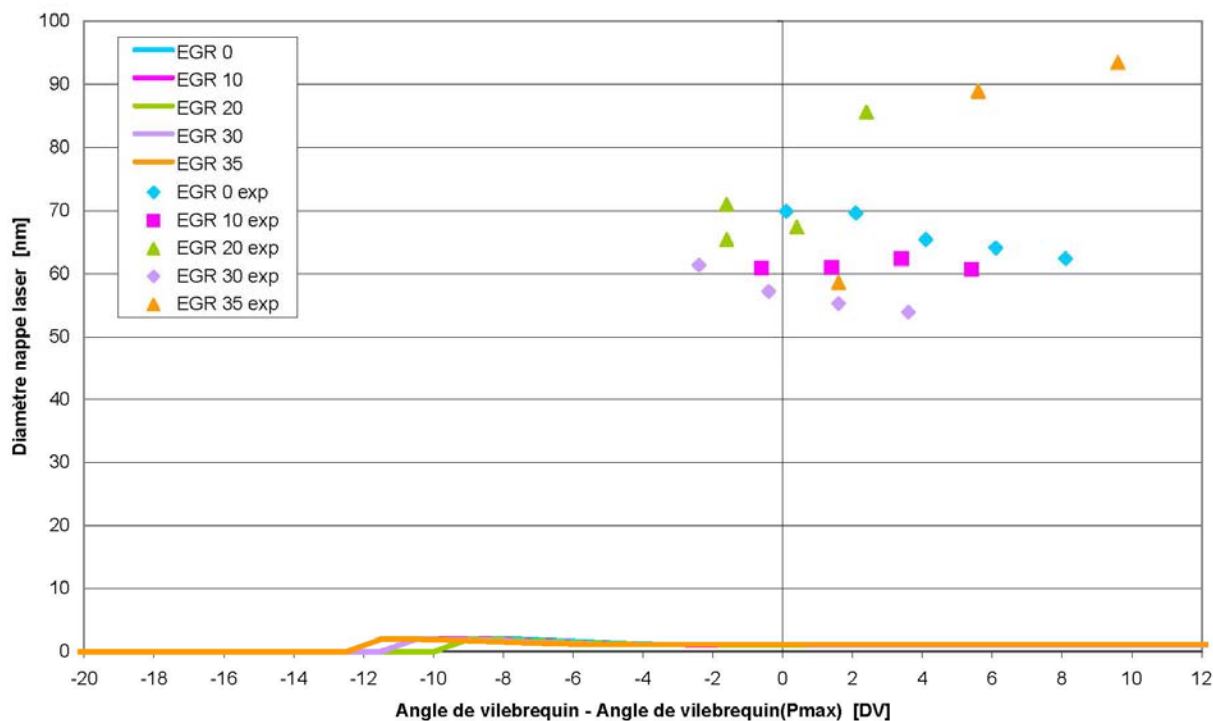


Figure IV.25: Comparaison des profils (recalés) expérimentaux et calculés du diamètre moyen des particules de suie dans la nappe laser

On constate sur cette figure que les diamètres des particules sont largement sous-estimés par la modélisation. La même remarque que pour les fractions volumiques peut être faite (une sous-estimation du diamètre moyen par la modélisation est constatée : toutefois la moyenne réalisée dans le cas de la modélisation est faite en tenant compte des zones où il n'y a pas de suie ce qui n'est pas le cas expérimentalement). Un début de formation de particules de suie peut être observé aux angles phasés avec le début de la combustion. Néanmoins le diamètre des particules ne dépasse pas 2 nm : soit les étapes de condensation, coagulation, croissance de surface sont sous-estimées soit l'étape d'oxydation est surestimée. Cette sous-estimation du diamètre induit la sous-estimation de la fraction volumique.

Afin de vérifier que cela n'est pas dû à une mauvaise estimation du positionnement de la nappe laser dans le bol on a comparé les valeurs de concentration massique de suie totale dans la chambre de combustion (moyenne massique) avec les valeurs obtenues à l'échappement par fumimètre (indiqué sur la Figure IV.26 à 100 DV).

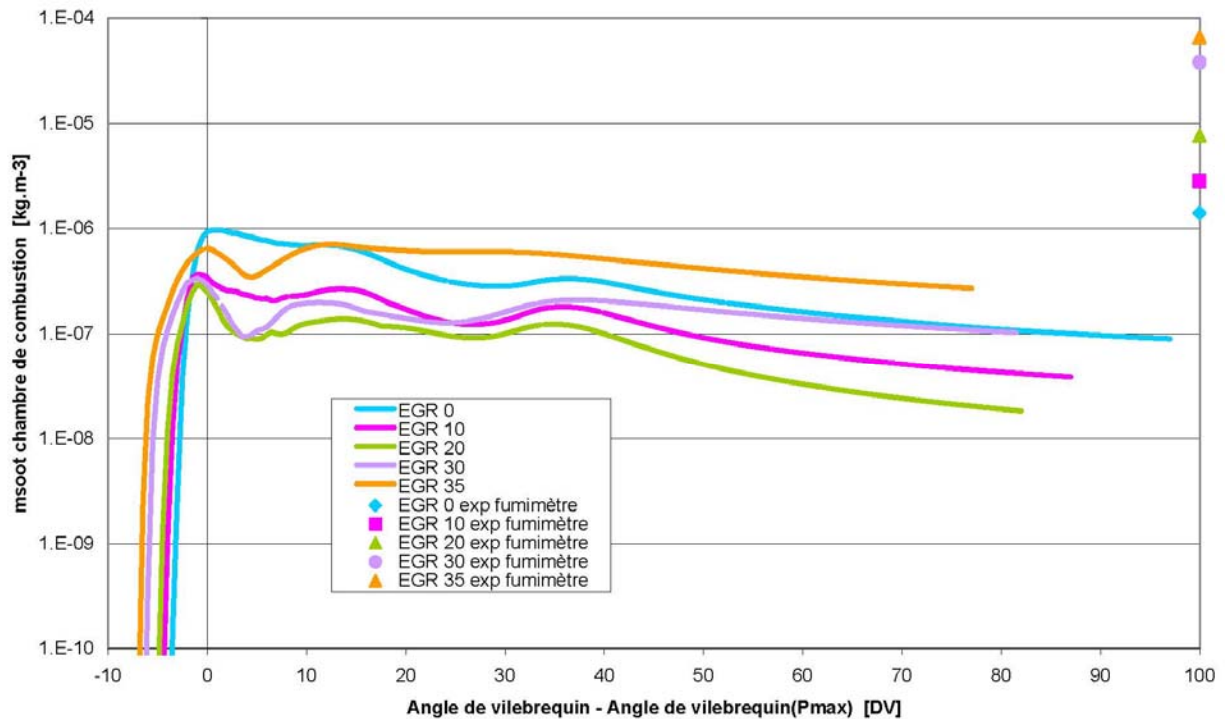


Figure IV.26: Comparaison des profils (recalés) expérimentaux et calculés de la concentration massique de suie dans la chambre de combustion

Les écarts importants entre les résultats issus du calcul et les mesures expérimentales peuvent être dus :

- aux dérivés minéraux et métalliques qui sont pris en considération lors de la mesure par le fumimètre AVL 415S (et peuvent représenter plus de 50% en masse des particules mesurées à l'échappement).
- à la mauvaise connaissance des données d'injection
- aux difficultés de modélisation de la combustion à charge partielle (absence de flamme froide par le calcul)

Afin de comprendre les différences entre ce cas et le cas pleine charge précédent sans EGR nous avons tracé en Figure IV.27 les coupes verticales en richesse avec le jet pour mieux voir l'impact de ce dernier. Figurent également sur ces coupes verticales le plan de la nappe laser. Les graphes obtenus pour le cas sans EGR sont les suivants :

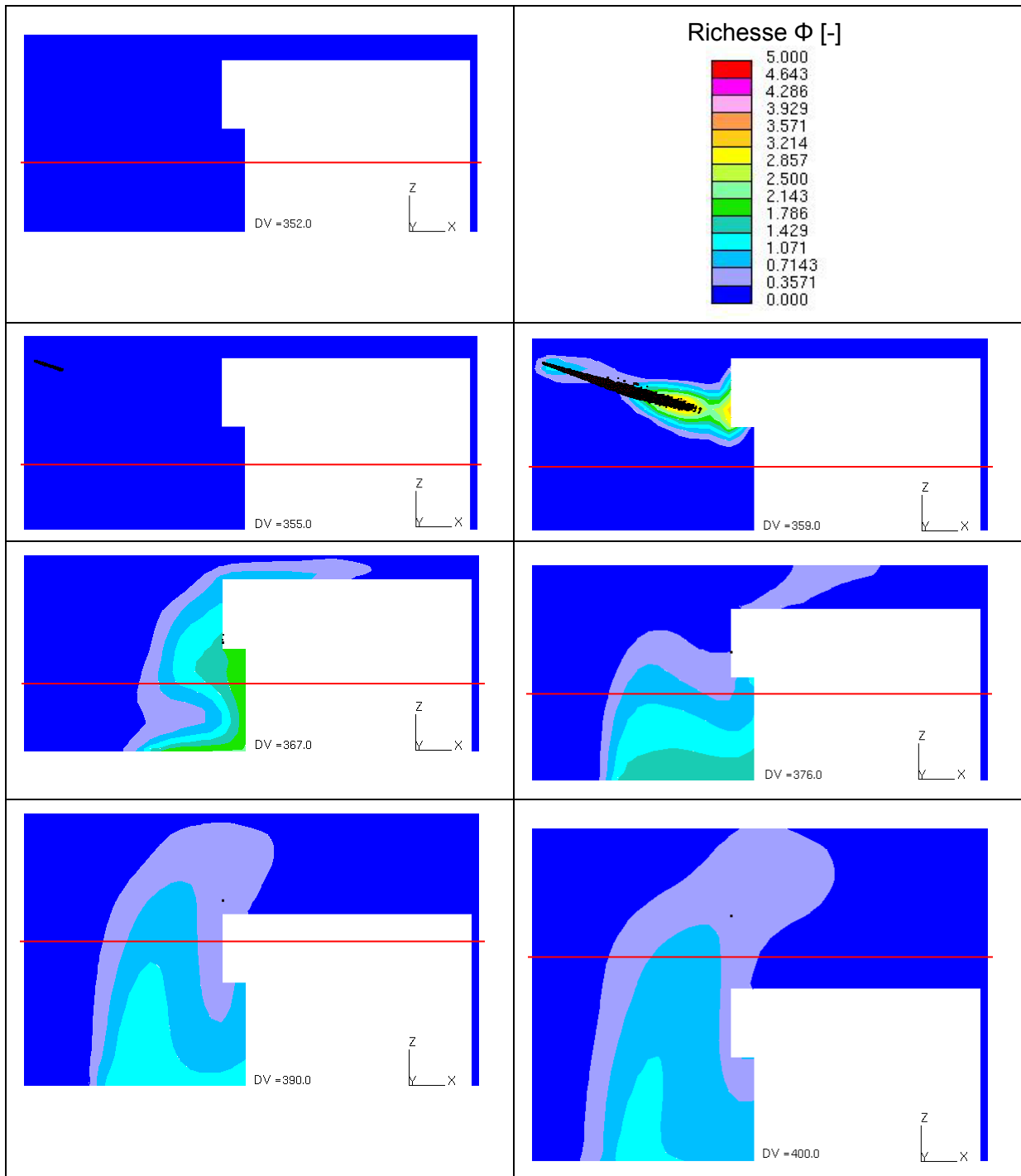


Figure IV.27: Visualisation 3D de la répartition de la richesse locale

On peut voir que le jet est bien plus long que dans le cas précédent et que les gouttes percutent la paroi. Le mode de calcul ne comportait pas de modèle de film à la paroi si bien que les gouttes restent soit collées à la paroi soit rebondissent et s'évaporent mais ne 'coulent' pas le long du cylindre. Ce choix a des conséquences sur les champs de richesse et de fraction volumique et on retrouve tout à fait la correspondance entre ces zones de dépôt de gouttes et celles de forte fraction volumique de la Figure IV.24.

V. CONCLUSION

Ce travail a permis de développer un mécanisme pour l'oxydation des carburant-modèles. Ce mécanisme est adapté à l'oxydation du benzène, du n-heptane, de l'iso-octane, du n-décane et du toluène. La validation de ce mécanisme multicarburants s'est faite en comparaison avec des résultats expérimentaux issus de la littérature sur des flammes laminaires de prémélange ainsi qu'en réacteur auto-agité par jets gazeux à différentes pressions. Les profils de fractions molaires des espèces ainsi que les fractions volumique de suie ont servi de référence pour valider ce mécanisme.

Des développements ont également été apportés à la méthode de sectionnement afin de pouvoir l'intégrer plus aisément dans un code de CFD. Ces modifications ont été validées avec des données de la littérature en flamme de prémélange en terme de fraction volumique, concentration des particules, diamètre et distribution en taille des particules.

Trois techniques de tabulations et de couplage entre le modèle de suie et le modèle de combustion ont été développées mais une seule a été tabulée et implantée actuellement dans le code STAR-CD™. Des premières validations simples ont été réalisées avec des termes chimiques fixés afin de ne pas faire intervenir le couplage.

Enfin, pour finaliser cet outil complet une première validation du couplage en cas moteur pleine charge a été réalisée afin de vérifier l'évolution des fractions volumiques et des diamètres dans le cycle. Les résultats semblent corrects, une campagne d'essais sur moteur optique a été réalisée afin d'obtenir des données *in situ* en terme de fraction volumique et de taille par la technique LII. La comparaison des résultats expérimentaux et calculés est plus difficile car ces cas de charges partielles sont plus délicats à reproduire notamment la modélisation de la combustion. D'importants écarts ont en effet été constatés entre les valeurs mesurées expérimentalement et calculées, ces différences peuvent être dues :

- la mauvaise connaissance des données d'injection
- difficultés de modélisation de la combustion à charge partielle (absence de flamme froide par le calcul)
- aux dérivés minéraux et métalliques qui sont pris en considération lors de la mesure par le fumimètre AVL 415S (et peuvent représenter plus de 50% en masse des particules mesurées à l'échappement).

Des calculs similaires à charge partielle avec variation d'EGR sont en cours, sur ces cas l'injection a été complètement caractérisée, ce qui permet de mieux simuler la combustion.

Les conditions du calcul 3D étant complètement connues, l'objectif sera d'apprécier les tendances obtenues avec la variation d'EGR.

L'intérêt de l'outil développé est d'être adaptable à tous les carburants (biodiesels, essence, gaz...), seules les tables auront à être re-générées avec le mécanisme propre au carburant étudié.

Plusieurs voies peuvent être considérées pour améliorer les prédictions du calcul, particulièrement dans le cas du fonctionnement en charge partielle.

Une étude séparée de la formation (nucléation, condensation, coagulation et croissance de surface) et de l'oxydation des particules permettrait d'évaluer dans un premier temps les tendances de formation des particules de suie avec le taux d'EGR et dans un second temps celles de l'oxydation.

Une nouvelle définition des moyennes des valeurs caractéristiques des suies dans la chambre de combustion serait à considérer :

- pour les moyennes des fractions massiques de suie dans chaque section à un angle de vilebrequin (DV) donné :

$$\overline{Y_{i,s}}_{DV} = \frac{\int_{v: \text{volume cellule}} \rho v Y_{i,s} dv}{\int_{v: \text{volume cellule}} \rho v dv}$$

Cette moyenne permet de conserver les débits et est en accord avec la méthode des volumes finis utilisée pour résoudre l'équation de transport dans le modèle de combustion

- les moyennes des $\overline{m_s}_{DV}$ sont obtenues de la même manière puisqu'elles sont calculées à partir de $\overline{Y_{i,s}}_{DV}$.
- pour les moyennes des concentrations des particules de suie dans chaque section à un angle de vilebrequin donné :

$$\overline{N}_i_{DV} = \frac{\int_{v: \text{volume cellule}} N_i \cdot dv}{\int_{v: \text{volume cellule}} dv}$$

- pour les moyennes des concentrations des particules de suie totales à un angle de vilebrequin donné :

$$\overline{N}_{DV} = \frac{\int_{v: \text{volume cellule}} N \cdot dv}{\int_{v: \text{volume cellule}} dv}$$

- pour les moyennes de fraction volumique des particules de suie totales à un angle de vilebrequin donné :

$$\overline{f_{v\ DV}} = \frac{\int_{v: \text{volume cellule}} f_v \cdot dv}{\int_{v: \text{volume cellule}} dv}$$

- pour les moyennes des diamètres des particules de suie à un angle de vilebrequin donné :

$$\overline{d_{p\ DV}} = \frac{\sum_{k=1}^{\text{nombre de cellules}} \left(\frac{\sum_{i=1}^{i=i_{\max}} N_i \cdot (6v/\pi)^{1/3}}{\sum_{i=1}^{i=i_{\max}} N_i} \right) \cdot (N)_k}{\sum_{k=1}^{\text{nombre de cellules}} (N)_k}$$

Dans tous les calculs réalisés les tables ont été interpolées linéairement, sachant qu'un mode d'interpolation logarithmique a également été mis au point et qu'il conviendra d'évaluer son impact sur les résultats obtenus.

Enfin, il faut rappeler que seul le couplage en tabulation PFR a été implanté pour le moment dans le code CFD. Ce dernier n'est peut être pas le meilleur des trois couplages proposés (PFR, EF et DF) et une étude des autres méthodes de couplage permettra d'identifier la meilleure.

Les perspectives d'amélioration du modèle de suie sont multiples :

- Mécanisme cinétique : amélioration du mécanisme multicarburants portant sur la mise à jour des réactions menant à la formation du benzène en considérant les dernières publications [Miller et Klippenstein, 2003 ; Rasmussen *et al.*, 2005 et Tang *et al.*, 2006...]. Ce mécanisme modifié, une fois validé, pourrait servir à la tabulation des termes chimiques. Ces nouvelles tables pourraient être comparées aux tables de suie actuelles issues de l'oxydation du n-heptane et du n-décane α -méthyl-naphtalène. En effet, faute de temps le mécanisme multicarburants n'a pas pu être tabulé.
- Voies réactionnelles de formation des PAHs : des voies additionnelles seraient peut être à prendre en compte.
- Nucléation – Condensation : dans le modèle de suie développé ici la nucléation se produit par dimérisation du pyrène mais d'autres PAHs seraient à considérer et il en va de même pour la condensation.

- Tables : le développement de tables de prémélange devrait permettre d'améliorer la modélisation des suies en zone de prémélange et peut-être remplacer les tables PFR dans cette zone. Les tables seraient obtenues par calcul des termes chimiques en flamme de prémélange et utiliseraient comme paramètres la richesse, le taux d'EGR, la pression, la température et l'avancement en zone de prémélange. Le couplage se ferait de la même façon qu'en PFR pour zone de prémélange.
- Concentration massique : comme la méthode de sectionnement a été utilisée il conviendrait d'envisager de prendre en compte la concentration massique des suies en fonction de la taille des particules. Cela nécessiterait une étude expérimentale spécifique.
- Temps de calcul : une optimisation de la résolution des équations de transport du modèle de suie (par implication, sous-cyclage...) serait à étudier afin de réduire le temps de calcul et permettre la relaxation des pas de temps après la combustion ce qui n'est pas possible pour le moment.
- Flexibilité : le modèle de suie permet une utilisation avec différents carburants à la condition de re-générer les tables avec le mécanisme cinétique d'oxydation (contenant les PAHs) du carburant correspondant. Des études comparatives entre différents carburants en combustion moteur conventionnelle pourraient alors être réalisées.
- Chambre de combustion – échappement : le travail présenté permet la modélisation des suies dans la chambre de combustion, or, en cycle d'homologation les émissions de particules sont mesurées à l'échappement. Il conviendrait donc de s'intéresser aux phénomènes qui affectent les suies dans les conduits entre la chambre de combustion et le pot d'échappement. Il serait par exemple important d'inclure les interactions entre les espèces métalliques, les dérivés minéraux et les particules, et ce, notamment pour les combustions essence.

VI. ANNEXES

VI.1. LES DISPOSITIFS D'ETUDE ET LEUR MODELISATION ASSOCIEE

Plusieurs dispositifs expérimentaux sont utilisés pour déterminer les données analytiques nécessaires pour le développement et la validation de mécanismes réactionnels. Ils diffèrent par les domaines de variation des principaux paramètres : température, composition initiale, pression, temps de séjour...

VI.1.1. Brûleurs

Plusieurs types de brûleurs peuvent être utilisés pour stabiliser une flamme et, au moyen de techniques d'analyses adaptées, identifier et quantifier les espèces présentes et la température. Le système le plus utilisé est le brûleur à flamme plate qui permet la stabilisation d'une flamme de prémélange dans un écoulement laminaire unidimensionnel. Les techniques d'analyse se rangent en deux grandes catégories :

- Mesures in-situ au moyen de techniques spectroscopiques, reposant sur des lasers.
- Mesures sur des échantillons prélevés à l'aide de sondes.

Ces mêmes techniques d'analyse peuvent être appliquées à des flammes de diffusion (brûleurs à jets coaxiaux ou à jets opposés)

La modélisation de ce type de flamme se fait avec le logiciel Chemkin II [Kee *et al.*, 1989] et plus particulièrement avec le code dédié aux calculs de flammes de prémélange : Premix [Kee *et al.*, 1985].

VI.1.2. Le réacteur piston (plug flow reactor PFR)

Le principe du réacteur piston est de créer un écoulement où le mélange progresse sans échange de matière entre les couches parallèles. Le temps de séjour dans le réacteur est fixé. Les analyses de gaz sont généralement effectuées en sortie du réacteur ou à diverses positions sur l'axe au moyen d'une sonde.

La modélisation de ce type de réacteur se fait avec le logiciel Chemkin II [Kee *et al.*, 1989] et plus particulièrement avec le code Senkin [Lutz *et al.*, 1987].

VI.1.3. Le réacteur parfaitement agité (perfectly stirred reactor PSR)

La vitesse de mélange des réactifs et des produits est très rapide par rapport au temps des réactions. La composition instantanée du mélange réactionnel est parfaitement uniforme dans tout le volume. Ce type de configuration présente donc l'avantage, par rapport aux flammes, de privilégier la cinétique chimique, les phénomènes de diffusion étant absents. Par contre, la température maximum est limitée (1500 K environ) et le fonctionnement du réacteur en régime isotherme impose une forte dilution du milieu réactionnel.

La modélisation de ce type de flamme se fait avec le logiciel Chemkin II [Kee *et al.*, 1989] et plus particulièrement avec le code dédié : PSR [Glarborg *et al.*, 1986].

VI.1.4. Le tube à choc (shock tube)

Il consiste à porter très rapidement à haute température un mélange réactif par compression par une onde de choc. Il est très utilisé pour la mesure de délais d'inflammation, mais il peut aussi être associé à des méthodes analytiques pour obtenir des informations sur les concentrations. En particulier, des techniques d'absorption d'un faisceau lumineux ont été mises en œuvre pour suivre l'évolution de la fraction volumique de suies derrière l'onde de choc.

VI.2. DONNEES NECESSAIRES A LA MODELISATION DE CES SYSTEMES

Les codes de calcul mentionnés précédemment utilisent comme donnée d'entrée principale un mécanisme réactionnel détaillé. Ils nécessitent aussi des données thermodynamiques, entrées sous forme de coefficients de polynômes, qui permettent de connaître pour une température donnée T et une espèce k , la chaleur spécifique à pression constante : Cp_k , l'entropie : S_k , et l'enthalpie de formation : h_k . Les codes de simulation de la cinétique de combustion utilisent généralement le formalisme des tables de JANAF [Chase, 1998] pour la lecture des données thermodynamiques. Pour la simulation de la structure de flammes, des données de transport sont également nécessaires. Pour évaluer ces coefficients de transport (viscosité : η_k , conductibilité thermique : λ_k , coefficient de diffusion : D_{jk}) les paramètres, issus de la théorie cinétique des gaz, qui définissent la géométrie, la masse et les caractéristiques de collisions des molécules sont utilisés. Ces caractéristiques de collision sont généralement issues de bases de données ([Kee *et al.*, 1989], ...).

VI.3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE MESURES DE PROFILS D'ESPECES

L'échantillonnage des gaz peut être effectué par un cône en quartz à différentes distances de la flamme dans le cas de flamme laminaire de prémélange stabilisées sur brûleur. L'identification et la quantification des espèces produites, aussi bien stables que labiles, peuvent se réaliser par spectrométrie de masse à échantillonnage par faisceau moléculaire (MBMS). La chromatographie en phase gazeuse peut compléter les résultats obtenus et le couplage des deux techniques (GC/MS) facilite l'identification des espèces détectées.

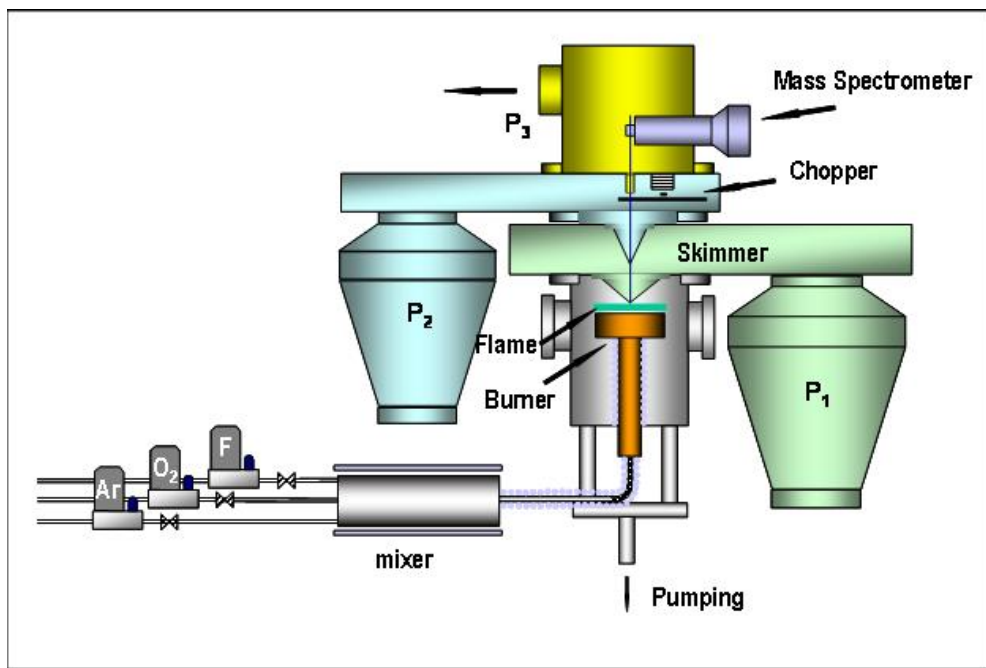


Figure VI.1: Méthode de mesure de profil de fractions molaires d'espèces par Molecular Beam – Mass Spectrometer (MB-MS)

Les profils de température peuvent s'obtenir par les mesures de thermocouples.

VI.4. TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE MESURES LIEES AUX SUIES

VI.4.1. Mesures par extinction

Principe

Les diagnostics optiques de mesure par extinction laser s'appuient sur l'atténuation d'un rayon de lumière par le milieu absorbant et/ou dispersif, comme les aérosols. La transmittance du nuage peut être reliée à une densité optique en utilisant la forme de la loi de Beer [Zhao et Ladommatos, 2001] :

$$KL = -\ln(\tau) = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (\text{VI.111})$$

Dans l'équation (VI.111), L est la distance traversée dans le nuage, K est le coefficient d'extinction moyen le long du chemin optique (somme de la dispersion et de l'absorption), et τ est la transmittance, i.e., le ratio de l'intensité transmise I à l'intensité du rayon d'origine I_0 . Le produit KL est relié à la densité optique (OD) de la suie ($KL = 2.3OD$). Si la longueur du chemin optique est connu, la fraction volumique (ou massique) moyenne peut être déterminée à partir du coefficient d'extinction K dans l'équation (VI.111), à condition que les propriétés optiques et physiques de la suie soient connues. Historiquement, il a été assumé que l'extinction par la suie est dominée par l'absorption, plutôt que par la dispersion. Cette hypothèse apparaît justifiée car les particules primaires de suie sont de taille faible (diamètre de 30–50 nm) comparé à la longueur d'onde de la source de lumière, si bien que l'absorption domine sur la dispersion pour les propriétés optiques typiques des suies. Cependant, quand les particules commencent à former des agrégats, la dispersion peut devenir non négligeable [Zhu *et al*, 2000]. L'effet de la dispersion, combinée aux incertitudes associées à l'indice de réfraction de la suie [Shaddix et Smith, 1996], affecte la précision de la détermination de la fraction volumique de suie.

Dispositif expérimental

Un exemple de dispositif expérimental [El Bakali, 1996] de mesure des profils de fraction volumique des suies par absorption d'un faisceau lumineux de longueur 670 nm émis par une diode laser hélium-néon laser est présenté ici. Le faisceau après traversée de la flamme est détecté par un ensemble filtre et photodiode. Le filtre permet d'éliminer le rayonnement émis par la flamme. Pour éviter une atténuation du signal par les particules qui circulent autour de la flamme, deux petits tubes de verre ont été soudés de part et d'autre du manchon en verre entourant la flamme. Les tubes sont fermés à leurs extrémités par des lames en quartz. Un débit d'azote est envoyé dans chaque tube pour éviter les dépôts des suies. L'intensité du faisceau incident (I_0) est contrôlée après chaque mesure par réduction du débit du combustible jusqu'à disparition des suies. Le système optique ainsi que les petits tubes sont fixes, le profil de fraction volumique des suies est obtenu par déplacement vertical du brûleur et de la plaque de stabilisation. La figure III. 2 illustre ce dispositif expérimental de mesure des profils de fraction volumique de suies.

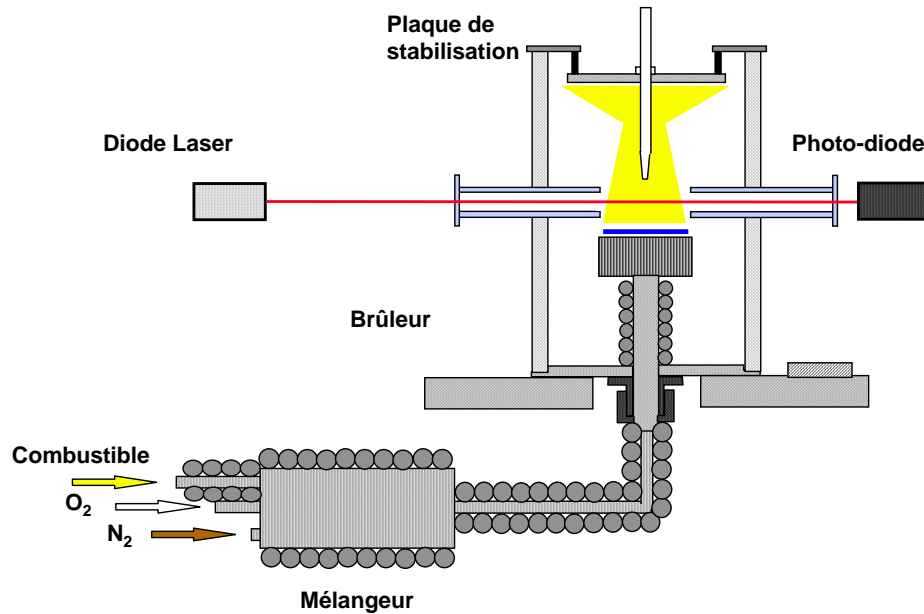


Figure VI.2: Dispositif expérimental pour la mesure de la fraction volumique des suies [El Bakali, 1996]

Calcul de la fraction volumique des suies

La détermination de la fraction volumique des suies est basée sur la théorie de Mie [Mie, 1908] qui prévoit que la diffusion devient négligeable et l'extinction égale à l'absorption lorsque des particules sphériques monodispersées sont petites comparées à la longueur d'onde. Le coefficient d'extinction K_λ , est obtenu expérimentalement à partir de la relation :

$$K_\lambda = \frac{1}{L} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (\text{VI.112})$$

L : longueur de la zone contenant les suies (m)

I_0 : intensité du faisceau incident

I : intensité du faisceau transmis

Ce coefficient est lié aux propriétés des particules et à la longueur d'onde du faisceau incident par :

$$K_\lambda = \frac{\pi^2 N d^3}{\lambda} \text{Im} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right) \quad (\text{VI.113})$$

λ : longueur d'onde (m)

d : diamètre des particules (m)

N : nombre de particules par unité de volume (m^{-3})

m : indice complexe de réfraction des suies

Les particules étant sphériques, la fraction volumique est liée au diamètre et à la concentration par :

$$f_v = \frac{\pi}{6} N d^3 \quad (VI.114)$$

Soit en posant $A = \text{Im} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right)$

$$f_v = \frac{\lambda}{6\pi A} K_\lambda \quad (VI.115)$$

La valeur de m considérée peut être celle rapportée par Dalzell et Sarofim [Dalzell et Sarofim, 1969] pour les suies produites: $m = 1,57 - 0,46i$. La longueur (L) du faisceau traversant la flamme peut être prise égale au diamètre de la zone lumineuse. Ce diamètre peut se mesurer à partir de photos des flammes.

VI.4.2. Mesure par incandescence induite par laser

L'incandescence induite par laser (LII) est basée sur l'effet radiatif des corps noirs [Tsurikov *et al.*, 2005]. Les particules sont excitées par un pulse laser intense et sont chauffées à des températures qui atteignent 4000K. Comme l'ont observé [Vander Wal et Weiland, 1994] l'émission radiative issue des particules de suie est proportionnelle à la fraction volumique de suie et la décroissance du signal est une mesure de la taille des particules [De Iuliss, 2006]. Comme la taille des particules varie, les particules vont présenter des températures de chauffe différentes. Le choix d'une bande spectrale appropriée permet la détection de toutes les classes de taille des particules.

Modélisation du signal émis par une particule soumise à la LII

Le rendement du système de réception est un facteur de conversion du signal électrique enregistré par les photomultiplicateurs en rayonnement spectral absolu, il prend en compte tous les rendements des composants de ce système de détection et est exprimé comme :

$$\eta(\lambda) = \frac{S_{CAL}}{R(\lambda, T)} \quad (VI.116)$$

$\eta(\lambda)$ coefficient d'étalonnage de l'optique de réception [$m^3 \cdot Sr \cdot V \cdot W^{-1}$]

S_{CAL} signal de la lampe enregistré pour l'étalonnage [V]

$R(\lambda, T)$ rayonnement spectral unitaire de la lampe [$\text{W.m}^{-3}\text{Sr}^{-1}$], ce rayonnement respecte la relation suivante :

$$R(\lambda, T) = R_{\text{CN}}(\lambda, T) \cdot e(\lambda, T) \quad (\text{VI.117})$$

$R_{\text{CN}}(\lambda, T)$ rayonnement spectral du corps noir [$\text{W.m}^{-3}\text{Sr}^{-1}$] correspondant à la température T et à la longueur d'onde λ

$e(\lambda, T)$ coefficient d'émissivité spectrale pour le matériau du filament de la lampe

L'application correcte de la technique LII nécessite de conserver l'angle solide de visualisation utilisé pendant l'étalonnage, car le coefficient de calibration englobe l'information de la surface visualisée et de l'angle solide de collection. Le rayonnement des particules situées dans le volume de mesure est en relation avec le signal LII correspondant par l'intermédiaire du coefficient d'étalonnage :

$$\eta(\lambda) = \frac{LII - e(\lambda, T)}{R_p(\lambda, T)} \quad (\text{VI.118})$$

$R_p(\lambda, T)$ rayonnement spectral unitaire des particules situées dans le volume de mesure [$\text{W.m}^{-3}\text{Sr}^{-1}$]

$LII - e(\lambda, T)$ signal LII expérimental évalué à la longueur d'onde de détection λ [V]

D'autre part, le rayonnement spectral unitaire des particules situées dans le volume de mesure est exprimé de la façon suivante :

$$R_p(\lambda, T) = \frac{N_p w_b \int_{d_{p1}}^{d_{p2}} LII(\lambda, T) \cdot f(d_p) dd_p}{4\pi} \quad (\text{VI.119})$$

w_b largeur de la nappe laser [m]

$LII(\lambda, T)$ signal émis par une particule LII : le rayonnement de type Planck associé au signal LII émis par une particule de diamètre d_p (on considère les particules sphériques) dans un angle solide de 4π stéradians et enregistré à une longueur d'onde λ , est décrit par l'équation (VI.120) suivante :

$$LII(\lambda) = \frac{8\pi^3 c^2 h}{\lambda^6} \frac{1}{\left(e^{\frac{hc}{k_B \lambda T}} - 1 \right)} d_p^3 E(m) \quad (\text{VI.120})$$

Avec :

$LII(\lambda)$ signal d'incandescence de la suie [W/m]

c	vitesse de la lumière [m/s]
h	constante de Planck [J.s]
k_B	constante de Boltzmann

Si on retrouve directement la dépendance du signal LII émis par une particule supposée sphérique avec le diamètre de cette particule par l'équation (VI.120), l'influence de la taille de la suie se retrouve également dans la température atteinte lors de son échauffement. En acceptant l'hypothèse de la sphéricité des particules, la modélisation des bilans énergétique et massique au niveau des suies permet de calculer une température au cours du processus LII et de déterminer finalement un signal LII « théorique ». On peut ensuite extraire l'information « diamètre moyen » par une routine numérique afin de déterminer le signal modélisé optimal qui coïncide avec le signal expérimental, le diamètre considéré dans le modèle étant dans ce cas un paramètre variable.

Le rayonnement spectral des particules, exprimé par l'équation (VI.119) est introduit dans l'expression du rendement optique de l'équation (VI.118); ce qui conduit à l'égalité suivante :

$$\frac{LII_e(\lambda, T)}{\eta(\lambda)} = R_p(\lambda, T) = N_p w_b \frac{2\pi^2 c^2 h}{\lambda^6} \frac{1}{\left(e^{\frac{hc}{k_B \lambda T}} - 1 \right)} E(m) \int_{d_{p1}}^{d_{p2}} d_p^3 \cdot f(d_p) dd_p \quad (VI.121)$$

Le ratio des signaux LII à deux longueurs d'onde différentes permet alors d'extraire la température des particules irradiées par le laser :

$$\frac{\frac{LII_e(\lambda_1, T)}{\eta(\lambda_1)}}{\frac{LII_e(\lambda_2, T)}{\eta(\lambda_2)}} = \frac{\lambda_2^6 \left(e^{\frac{hc}{k_B \lambda_2 T}} - 1 \right) E(m)_1}{\lambda_1^6 \left(e^{\frac{hc}{k_B \lambda_1 T}} - 1 \right) E(m)_2} \quad (VI.122)$$

Comme les températures sont élevées la simplification suivante est possible :

$$\frac{1}{\left(e^{\frac{hc}{k_B \lambda T}} - 1 \right)} \approx \frac{1}{e^{\frac{hc}{k_B \lambda T}}} \quad (VI.123)$$

Et la température de la suie ou température de chauffe peut alors s'écrire de la manière suivante :

$$T = \frac{hc}{k_B} \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right) \frac{1}{\log \left(\frac{LII - e(\lambda_1, T) \eta(\lambda_2) \lambda_1^6 E(m)_2}{LII - e(\lambda_2, T) \eta(\lambda_1) \lambda_2^6 E(m)_1} \right)} \quad (\text{VI.124})$$

La fraction volumique de suie dans le volume d'étude est alors obtenue en recourant à l'hypothèse de sphéricité des particules énoncée précédemment (une autre possibilité est le recours à la dimension fractale des particules) et de contact ponctuel entre les sphérules d'agglomérats :

$$f_v = \int_{d_{p1}}^{d_{p2}} \frac{N_p \pi d_p^3}{6} f(d_p) dd_p = \frac{LII - e(\lambda, T)}{\eta(\lambda)} \frac{\lambda^6 \left(e^{\frac{hc}{k_B \lambda T}} - 1 \right)}{12 \cdot w_b \cdot \pi \cdot c^2 \cdot h \cdot E(m)} \quad (\text{VI.125})$$

Considérant les particules dans le régime Rayleigh, c'est à dire qu'elles sont très petites devant la longueur d'onde du laser, on suppose qu'après leur échauffement, elles atteignent toutes la même température indépendamment de leur taille.

Le laser

L'intensité de l'excitation est intrinsèquement liée à la durée du pulse laser et à la distribution de l'énergie à travers le faisceau laser. Pour une valeur fixée de la puissance laser, l'augmentation de la durée du pulse laser augmente la période d'échauffement des particules, d'où le risque de superposition entre l'échauffement et le refroidissement des particules. L'utilisation d'un laser pulsé Nd :YAG garantit un pulse d'une durée de quelques nanosecondes, temps suffisamment court pour que l'absorption ne se superpose pas aux processus de refroidissement des suies. Dans une section transversale du faisceau laser, la répartition énergétique est typiquement gaussienne : l'énergie est maximale au centre et décroît vers l'extrémité. Le diamètre du faisceau utilisé ici est d'environ 8 mm. Si le faisceau passe à travers un filtre spatial (comme par exemple une fente), on obtient une distribution « 1D gaussienne » de l'énergie laser. Ces distributions de l'énergie laser sont représentées schématiquement sur la Figure VI.3. On peut également filtrer le faisceau laser à l'aide d'un orifice suffisamment petit (« pinhole ») et on obtient ainsi un faisceau dont le profil est uniforme dans toutes les directions : la distribution énergétique à travers le faisceau est alors de type « top-hat ». Ces différentes distributions énergétiques modifient l'échauffement de la suie dans le volume de mesure. Ainsi, dans le cas de l'utilisation d'un faisceau dont le profil est 2D gaussien, l'énergie apportée aux particules situées dans le centre de la raie, est considérablement supérieure à celle qui chauffe les particules situées vers la périphérie.

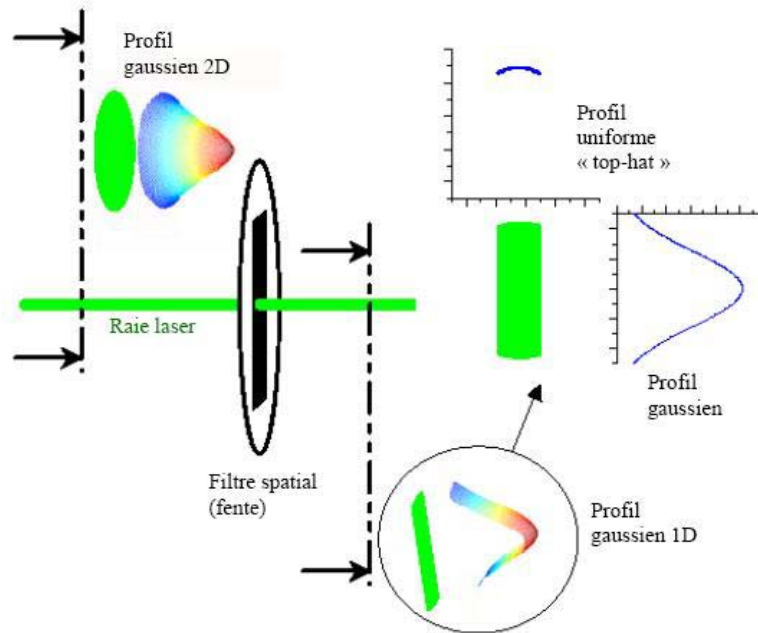


Figure VI.3: Schéma des répartitions énergétiques dans la raie laser [Boiarciuc, 2006]

L'influence de l'intensité de la raie laser sur les signaux LII est généralement étudiée à partir de l'évolution de l'intensité du signal LII, intégrée pendant un intervalle de temps de quelques dizaines de ns, en fonction du flux laser incident. Les critères importants sont : le seuil énergétique pour lequel on obtient un signal LII viable, les valeurs de l'énergie laser pour lesquelles l'intensité du signal LII reste à peu près constante et la valeur du seuil de sublimation de la suie. Un exemple de courbe de flux laser publiée par Zhao et Ladommatos [Zhao et Ladommatos, 2001] est présenté sur la figure suivante :

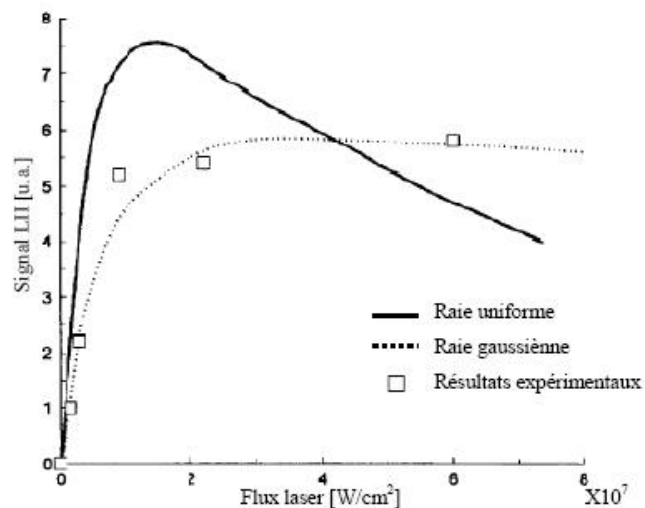


Figure VI.4: Courbes du flux laser pour différentes répartitions énergétiques à travers le faisceau [Zhao et Ladommatos, 2001]

La différence entre les deux signaux provient du fait que le signal issu d'un faisceau uniforme fait intervenir un plateau suivi d'une décroissance due à la sublimation des particules responsables de la destruction des particules de suie provoquée par les excitations à énergie élevée. La raie gaussienne engendre elle aussi ce phénomène de sublimation dans le centre du faisceau d'où une décroissance du signal à cet endroit mais ceci est compensé par ce qui se passe aux extrémités du faisceau vu que, les suies situées vers les extrémités du faisceau reçoivent une énergie plus modérée.

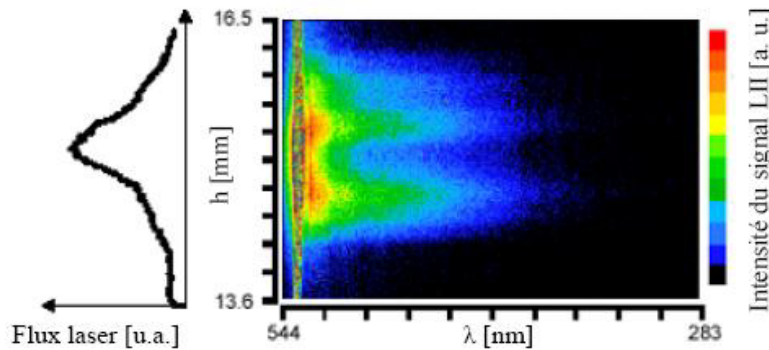


Figure VI.5: Evolution spectrale du signal LII le long d'une nappe laser à distribution énergétique gaussienne, pour un flux laser de $0,65 \text{ J/cm}^2$ [Hofmann *et al.*, 2003].

Une excitation avec un faisceau laser dont l'énergie est uniformément distribuée à travers sa section permet d'induire un échauffement relativement homogène des particules situées dans le volume de mesure, évitant ainsi de provoquer une sublimation locale excessive des suies. Une valeur minimale du flux énergétique laser est recommandée pendant les expériences LII : cette valeur semble être autour de 10 MW.cm^{-2} (soit $0,1 \text{ J.cm}^{-2}$ pour un pulse d'une durée moyenne de 10 ns) [Kock et Roth, 2003, ;Wainner et Seitzman, 1999]. Elle est en fait associée au flux laser minimal pouvant conduire au régime des températures spécifiques de sublimation de la suie ; toutefois, on trouve plus récemment des recherches à des flux énergétiques laser inférieurs à cette valeur dans le but d'éviter la vaporisation [Snelling *et al.*, 2005]. Cette valeur limite du flux laser provoquant une sublimation est fonction des conditions thermodynamiques locales du milieu analysé (température et pression) et de la longueur d'onde d'excitation. La figure suivante donne une illustration de la plage de flux laser utilisable :

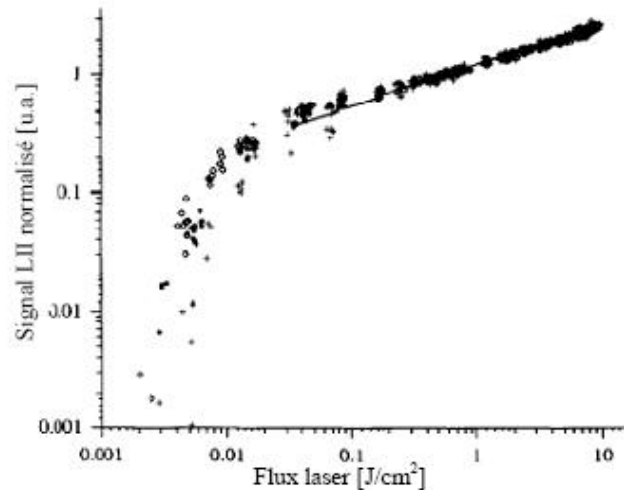


Figure VI.6: Signal LII en fonction du flux énergétique laser en échelles logarithmiques [Shaddix et Smith, 1996]

La technique LII étant considérée comme une technique non intrusive, il est nécessaire de ne pas engendrer de modifications structurales sur les suies elles-mêmes. Vander Wal *et al.* [Boiarciuc, 2006, Vander Wal et Jensen, 1998] se sont intéressés à ces changements structuraux provoqués en conditions de forte excitation laser. Dans les conditions d'excitation avec une nappe gaussienne à un flux de $0,15 \text{ J.cm}^{-2}$, les images de particules de suie montrent peu de changements structuraux des particules. En revanche, pour des flux énergétiques variant entre $0,3$ et $0,9 \text{ J.cm}^{-2}$ le réarrangement des couches de carbone à l'intérieur des particules, voire la fragmentation d'agrégats pour l'excitation à très hautes valeurs énergétiques a été clairement établi. Le réarrangement des couches carboniques des suies vers des structures de type coquille peut engendrer des erreurs d'appréciation de la taille de particules à partir des modèles LII, erreurs qui proviennent d'une mauvaise appréciation du rapport surface d'échange/volume de particule. A contrario, la fraction volumique est correctement estimée, puisqu'elle est obtenue à partir du pic de signal LII, soit juste avant une éventuelle sublimation. Il nous paraît important de souligner ici que le faisceau laser employé dans ces études était de distribution gaussienne soit localement très intense. Cela pourrait expliquer le fait que les valeurs pour les flux d'excitation correspondant à la région « plateau » de la courbe d'excitation soient relativement importantes : entre $0,4$ et $0,7 \text{ J.cm}^{-2}$.

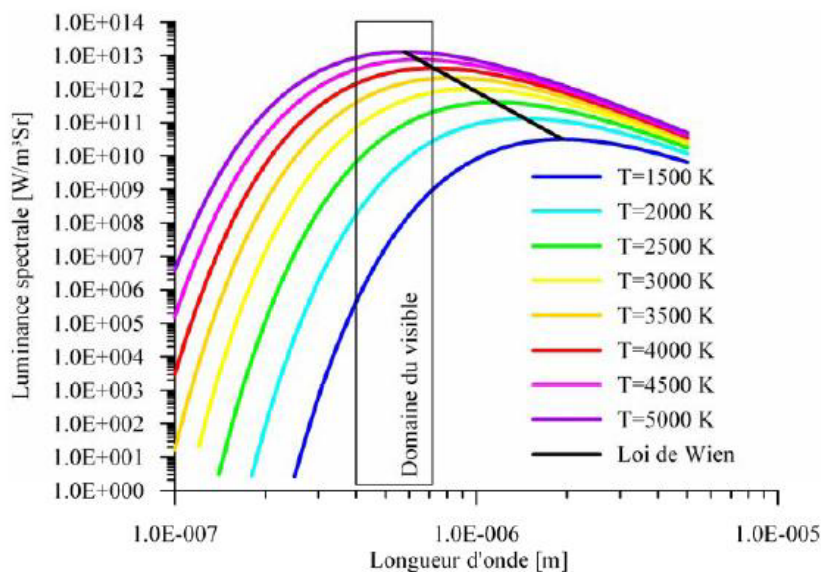
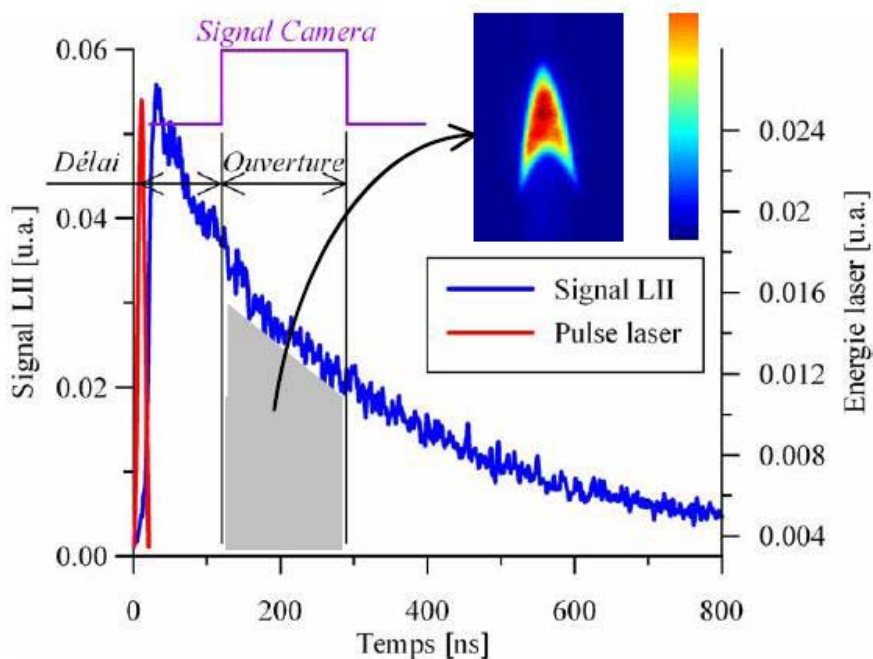


Figure VI.7: Luminance émissive calculée pour un corps noir [Boiarciuc, 2006]

Pour la détection des signaux LII à l'aide d'une caméra, les stratégies concernant le choix du délai et la durée d'ouverture sont primordiales pour la quantification des suies. Des recherches dans ce sens ont été faites par Vander Wal [Vander Wal, 1996]



3.2.

Figure VI.8: Illustration du délai et du temps d'ouverture de la caméra [Boiarciuc, 2006]

L'enregistrement du signal LII 2D pendant plusieurs centaines de nanosecondes, c'est à dire pratiquement tout le long de la décroissance du signal LII, et ce, à partir de l'émission du

pulse laser (obtenu via la photodiode), permet d'obtenir des résultats plus probants lors d'expérimentation sur des flammes.

Les Photomultiplicateurs (PM)

La détection des signaux temporels à deux longueurs d'onde a été réalisée grâce à deux photomultiplicateurs de type Hamamatsu H7710-11, caractérisés par un temps de réponse de 1,4 ns et une bonne sensibilité dans le domaine du visible, jusqu'à 750 nm. La caractéristique spectrale et la réponse en fonction de l'amplification de ces PM sont présentées sur les figures suivantes.

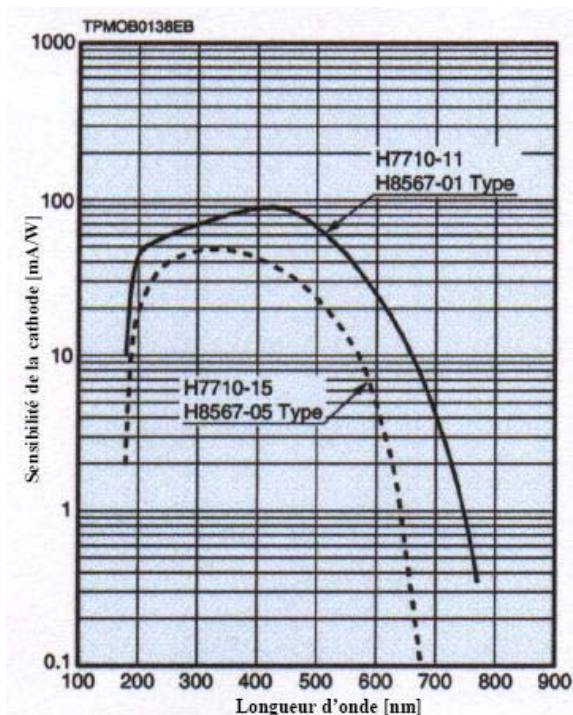


Figure VI.9: Caractéristique spectrale des PM

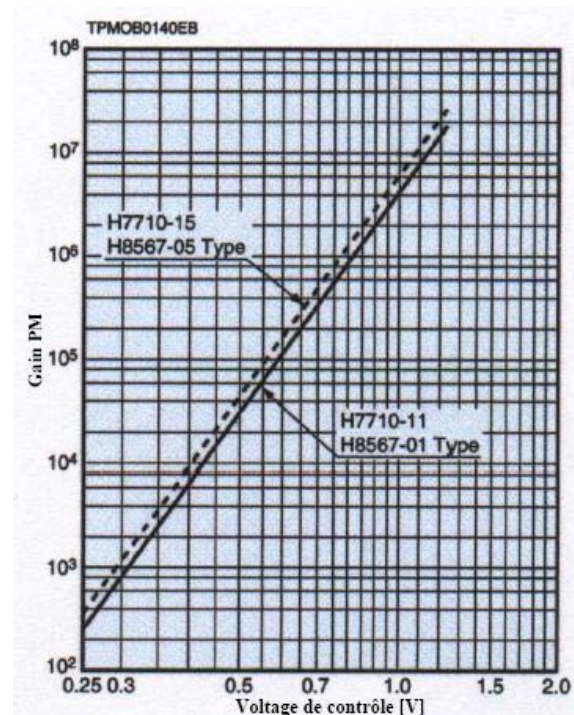


Figure VI.10: Caractéristique du gain des PM

Les deux PMs sont placés dans un boîtier avec sur le chemin optique un séparateur de faisceau (schéma de la figure suivante). Dans la partie avant du boîtier de détection une lentille de focalisation munie d'une focale de 50 mm a été placée afin de focaliser le signal LII émis dans la flamme sur les PM sans les saturer.

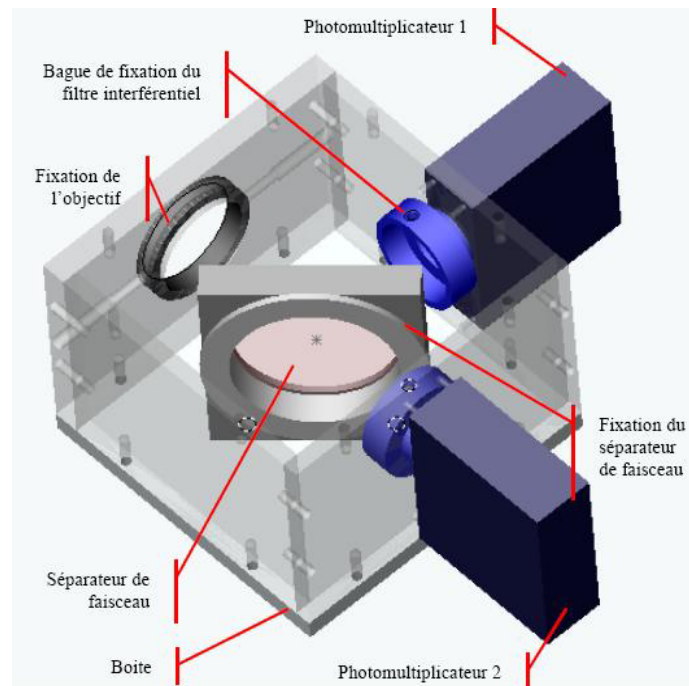


Figure VI.11: Disposition des éléments dans le boîtier de détection des signaux temporels [Boiarciuc, 2006]

L'estimation de la température équivalente et de la fraction volumique des suies réalisées selon la méthode du groupe NRC du Canada [Snelling *et al.*, 2005 ; Smallwood *et al.*, 2002] nécessite la détermination du rendement du montage optique, défini comme le rapport entre le signal de sortie des PM (exprimé en volts) et le rayonnement lumineux d'une lampe calibrée (exprimé en $W \cdot m^{-3} \cdot Sr^{-1}$) dans l'équation (VI.118). Une lampe halogène caractérisée en terme de luminance spectrale a servi de source d'étalonnage. L'étalonnage consiste en la mesure du signal de sortie du PM en fonction de sa tension de contrôle. La distance lampe-lentille est fixée à 70 cm avec un diamètre de lentille de collection de 4 cm, soit un angle solide de $2,56 \cdot 10^{-3}$ Sr. La courbe d'étalonnage est présentée sur la Figure VI.12.

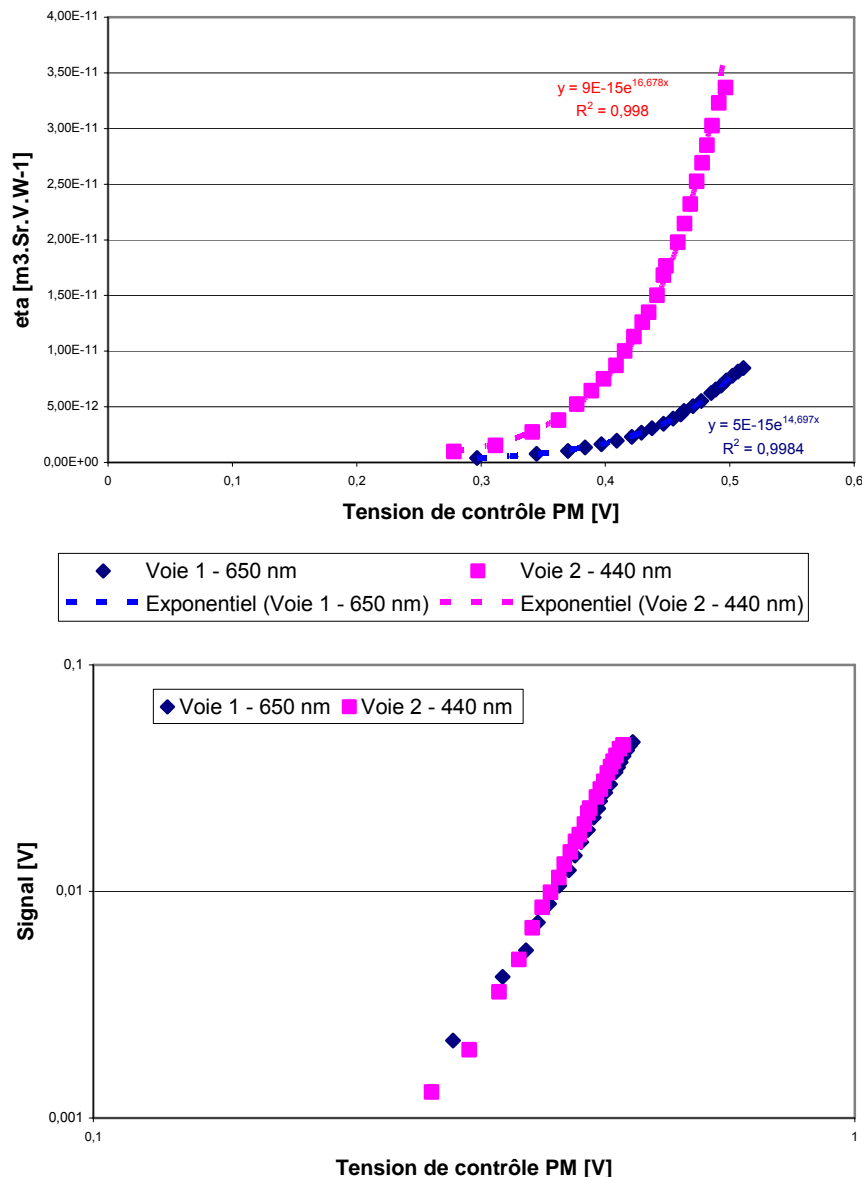


Figure VI.12: Courbes d'étalonnage des PMs

La caméra intensifiée

La détection des images LII est réalisée grâce à une caméra intensifiée Pentamax Princeton (512 x 512 pixels², numérisation sur 10 bits). Les images LII sont focalisées à l'aide d'un objectif mais aucun filtre passe-bande n'a été utilisé devant la caméra car le signal LII obtenu est bien supérieur à la fluorescence des HAP dans les conditions d'excitation investiguées ici. La caméra est disposée à 325 mm de la flamme laminaire.

Le brûleur à flammes de diffusion laminaire

Une pré-étude a été menée en flamme de diffusion laminaire sur un brûleur conçu à partir des travaux de Olson *et al.* [Olson *et al.*, 1985] ; il fonctionne selon le principe d'une lampe à huile comme le montre le schéma sur la figure suivante :

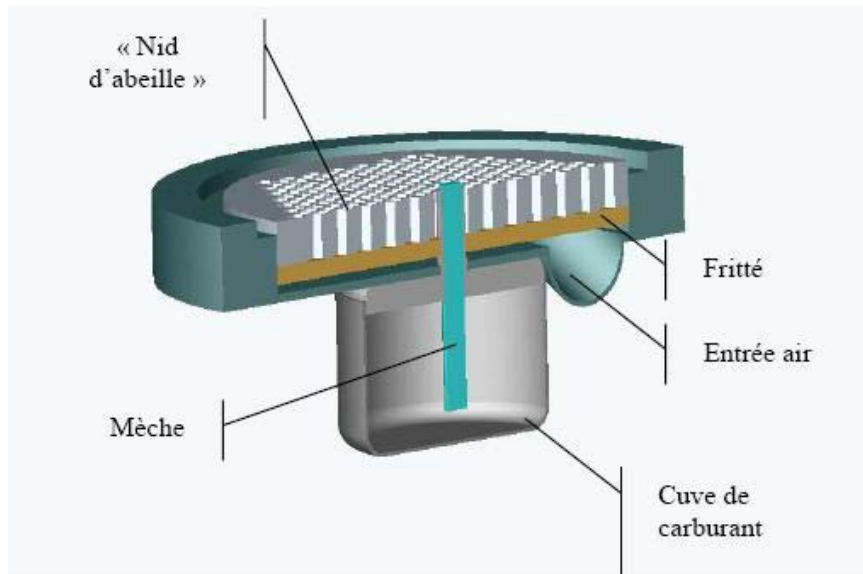


Figure VI.13: Schéma du brûleur [Boiarciuc, 2006]

Le combustible liquide est placé dans une cuve métallique et introduit dans la flamme par l'intermédiaire d'une mèche en coton guidée dans un tube d'acier d'un diamètre intérieur de 5mm. Lorsque le carburant liquide atteint la région de la flamme grâce aux phénomènes de capillarité, il se vaporise, ce qui facilite sa combustion. Afin de pouvoir contrôler la hauteur de la flamme, la mèche peut être déplacée verticalement par rapport à buse du brûleur à l'aide d'un pignon, non représenté sur la figure précédente. Un jet concentrique d'air est utilisé pour stabiliser la flamme et isoler celle-ci des perturbations du milieu environnant. Le débit de ce jet d'air a été fixé pour ces expériences à 1.67 g/s. L'air est fourni par un ventilateur et passe ensuite à travers une première plaque frittée, puis une seconde de type « nid d'abeilles » d'un diamètre extérieur de 110 mm. Le brûleur est solidaire d'un système de déplacement micrométrique capable d'effectuer des mouvements de translation avec un pas minimal de 0,1 mm selon trois axes.

VI.4.3. Échantillonnage thermophorétique avec Transmission Electron Microscopy (TEM)

Cette technique [Dobbins et Megaridis, 1987] intrusive, consiste à insérer une sonde froide dans la flamme pendant un temps très court afin que les particules s'y attachent. Le mouvement des particules vers la sonde est dû au transport thermophorétique causé par le gradient de température. Les fractions volumiques de suie peuvent être calculées à partir de la quantité de suie sur la sonde et le temps pendant lequel la sonde est restée dans la flamme. L'avantage de cette technique est que la taille et la forme des particules de suie peuvent ensuite être étudiées avec un microscope électronique à transmission (TEM). Les défauts majeurs liés au procédé d'échantillonnage sont

- l'insertion dans la flamme et le retrait de la flamme de la sonde sans perturbations substantielles de la flamme
- la mesure de la fraction volumique de suie proche de l'axe central de la flamme, le déplacement de la sonde jusqu'au centre de la flamme provoquant des erreurs de mesure.

Yung *et al.* [Yang *et al.*, 2005] ont comparé les profils de fraction volumique obtenus dans des flammes de diffusion turbulente d'éthylène et d'acétylène. La comparaison entre les résultats obtenus par échantillonnage thermophorétique et extinction laser donne satisfaction. Il en est de même pour la comparaison des techniques d'échantillonnage thermophorétique et de dispersion laser dans les flammes prémélangées méthane/oxygène de Cai *et al.* [Cai *et al.*, 1993].

VI.4.4. Thermocouple Particle Densitometry (TPD)

Le principe de la TPD est évoqué dans les travaux de Eisner et Rosner [Eisner et Rosner, 1985]. Comme la méthode d'échantillonnage thermophorétique, la TPD est basée sur la thermophorèse. La température d'un thermocouple dans une flamme laminaire qui produit beaucoup de suie va changer avec le temps à cause de la déposition de la suie sur le fil. Si un profil de température est enregistré pendant un intervalle de temps donné, la fraction volumique de suie peut être calculée à partir de l'historique de la température. Comme la température des gaz est essentielle, cette technique ne s'applique que dans le cas des flammes laminaires stabilisées puisque les variations de températures dans le temps sont négligeables.

VI.4.5. Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)

Pour mesurer la répartition en taille des particules de suie dans les conditions quasi-stationnaire, le SMPS est considéré par certains comme la technique de mesure par excellence [Lemaire, 1998]. Le SMPS repose sur l'utilisation d'un champ magnétique qui déplace latéralement les particules chargées dans un écoulement laminaire. Pour un aérosol polydisperse, la force du champ électrique détermine la taille des particules extraites à travers une fente mince qui produit un aérosol monodisperse. Ce dernier s'écoule vers un compteur de particules à condensation (CPC) qui permet d'obtenir la concentration des particules. En scannant la force des champs électriques, un aérosol polydisperse peut ainsi être séparé avec une discrétisation précise. Le temps de balayage est couramment de 1 minute. Le spectre dynamique du SMPS est large mais pas infini. Les spectres de taille typiques sont de 5,8-220 nm, 10-380 nm, et 22-700 nm [Smallwood *et al.*, 2002]. La Figure VI.14 illustre le dispositif de SMPS dans le cas de mesure de suie en flamme laminaire de prémélange stabilisée à pression atmosphérique.

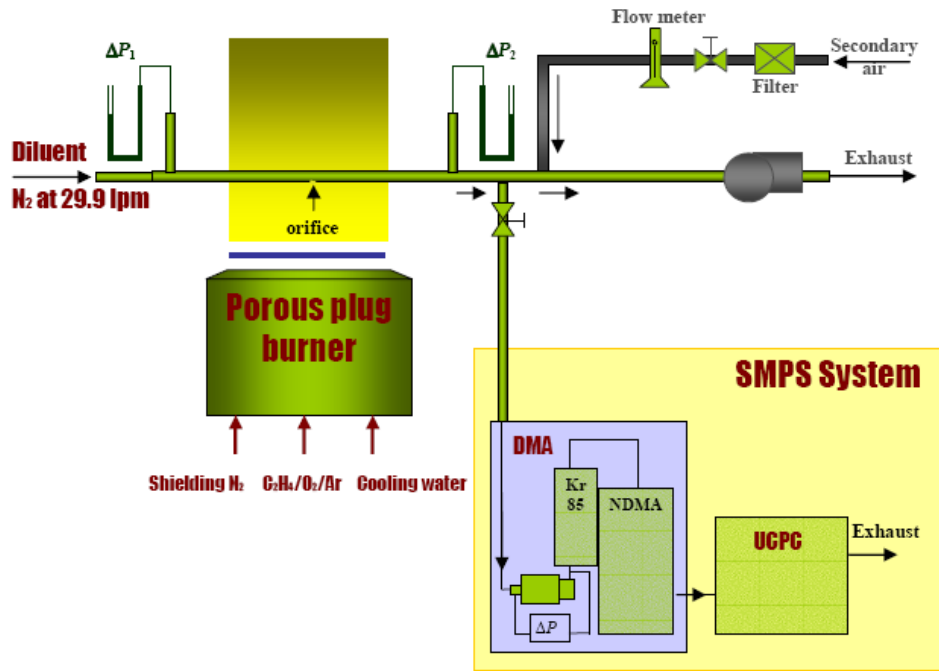


Figure VI.14: Dispositif expérimental utilisé dans la référence [Abid *et al.*, 2008]

Le tableau suivant fait la synthèse des techniques utilisées pour les mesures de quantités de suie.

Tableau VI.1: Synthèse des techniques de mesure liées aux quantités de suie

Technique	Quantité mesurée
Extinction (absorption/dispersion)	f_v
Incandescence Induite par Laser (LII)	f_v, d
Echantillonnage thermophorétique avec microscopie électronique à transmission (TEM)	f_v, d
Thermocouple Particle Densitometry (TPD)	f_v
Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)	f_v, N et PSDF

Le développement des modèles a largement bénéficié du développement des techniques de mesure qui ont permis de connaître non plus seulement les données globales telles que la fraction volumique de suie ou le nombre de particules par unité volume mais aussi leur distribution en taille.

VII. REFERENCES

Abid A.D., Heinz N., Tolmachoff E.D., Phares D.J., Campbell C.S., Wang H., On Evolution of Particle Size Distribution Functions of Incipient Soot in Premixed Ethylene-Oxygen-Argon Flames, *Combust. Flame*, 2008, vol. 154, p. 775-788.

Ahmed S.S., Mauss F., Moréac G., Zeuch T., A comprehensive and compact n-heptane oxidation model derived using chemical lumping, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, vol. 9, p. 1107-1126.

Andersson J., Dilara P., Particle Measurement Programme, Update and report on First Results: Light Duty Inter-laboratory Correlation Exercise, 9th ETH International Conference on Combustion-generated Nanoparticles, Zurich, 2005.

Apicella B., Alfé M., Tregrossi A., Ciajolo A., Size Distribution and Characteristics of Soot in Premixed Aliphatic and Aromatic Flames, 31st combustion meeting of the Italian Section of the Combustion Institute, Turin, Italie, Juin 17-20, 2008.

Appel J., Bockhorn H., SOFOKLES Report of the Joint Project of the Institut für Chemische Technik and the Shell Research and Technology Centre, Amsterdam: 'Detailed Modeling of Soot Formation During Combustion', International Report, 1998.

Appel J., Bockhorn H., Frenklach M., Kinetic Modeling of Soot Formation with Detailed Chemistry and Physics: Laminar Premixed Flames of C2 hydrocarbons, *Combust. Flame*, 2000, vol. 121, p.122–136.

Atakan, B., Hartlieb, A. T., Brand, J., Kohse-Höinghaus, K., An Experimental Investigation of Fuel-Rich Low-Pressure Propene/Oxygen/Argon Flames by Laser Spectroscopy and Molecular Beam Mass Spectrometry, *Proc. Comb. Inst.*, 1998, vol. 27, p. 435-444.

Balthasar M., *Detailed Soot Modelling in Laminar and Turbulent Reacting Flows*, 89 p., Thèse: Physique de la combustion, Lund University, 2000.

Balthasar M., Mauss F., Wang H., A Computational Study of the Ionization of Soot Particles and its Effect on Their Growth in Laminar Premixed Flames, *Combust. Flame*, 2002(a), vol. 129, p. 204-216.

Balthasar M., Mauss F., Pfitzner M., Mack A., Implementation and Validation of a New Soot Model and Application to Aeroengine Combustors, *J. Eng. Gas Turbines Power*, 2002(b), vol. 124, no 1, p. 66.

Balthasar M., Kraft M., A Stochastic Approach to Solve the Particle Size Distribution Function of Soot Particles in Laminar Premixed Flames, *Combust. Flame*, 2003, vol. 133, p. 289-298.

Barbusse S. et Plassat G., ADEME, Les particules de combustion automobile et leurs dispositifs d'élimination, Données et Références, 2005, disponible sur Internet : www2.ademe.fr

Barths H., Peters N., Brehm N., Mack A., Pfitzner M. et Smiljanovski V., Simulation of Pollutant Formation in a Gas Turbine Combustor using Unsteady Flamelets, *Proc. Comb. Inst.*, 1998, vol. 27, p. 1841-1847.

Barths H., Hasse C., Bikas G., Peters N., Simulations of Combustion in DI Diesel Engines using an Particle Flamelet Model, *Proc. Comb. Inst.*, 2000, vol. 28, p. 1161-1168.

VII. Références

- Bastin, E., Delfau, J.L., Reuillon, M., Vovelle, C., Warnatz, J., Experimental and Computational Investigation of the Structure of a Sooting $C_2H_2-O_2-Ar$ Flame, *Proc. Comb. Inst.*, 1988, vol. 22, p. 313-322.
- Bhargava, A., Westmoreland, P.R., Measured Flame Structure and Kinetics in a Fuel-Rich Ethylene Flame, *Combust. Flame*, 1998, vol. 113, p. 333-347.
- Bittner, J. D., Howard, J. B., Composition Profiles and Reaction Mechanisms in a Near Sooting Premixed Benzene/Oxygen/Argon Flame, *Proc. Comb. Inst.*, 1980, vol. 18, p. 1105-1116.
- Bockhorn H., A Short Introduction to the Problem, Soot Formation in Combustion: Ed: H. Bockhorn, Springer Series in Chemical Physics, Springer, Berlin, 1994, vol. 59, p.3-7.
- Böhm H., Hesse D., Jander H., Lüers B., Pietscher J., Wagner H. Gg., Weiss M., The influence of pressure and temperature on soot formation in premixed flames, *Proc. Comb. Inst.*, 1988, vol. 22, p. 403-411.
- Boiarciuc A., *Développement de la technique « Incandescence Induite par Laser » pour caractériser les particules de suie dans un moteur Diesel*, 214 p., Thèse : Mécanique - Energétique, Université d'Orléans, 2006.
- Bönig M., Feldermann Chr., Jander H., Lüers B., Rudolph G., Wagner H. Gg., Soot Formation in Premixed C_2H_4 Flat Flames at Elevated Pressure, *Proc. Comb. Inst.*, 1990, vol. 23, p. 1581-1587.
- Braun-Unkhoff M., Chrysostomou A., Franck P., Gutheil E., Lückerrath R., Stricker W., Experimental and Numerical Study on Soot Formation in Laminar High-Pressure Flames, *Proc. Comb. Inst.*, 1998, vol. 27, p. 1565-1572.
- Brown R., A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August, 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies, *Phil. Mag.*, 1828, vol. 4, p. 161-173.
- Bruneaux, G., Combustion Structure of Free and Wall Impinging Diesel Jets by Simultaneous Laser Induced Fluorescence of Formaldehyde, PAH and OH, *International Journal of Engine Research*, vol. 9, no 3, 2008.
- CCFA Automobile et qualité de l'air, 2007, disponible sur : www.ccf.fr/IMG/pdf/Automobile_citoyenne_Qualité_air.pdf
- CCFA Analyse et statistiques, 2008, disponible sur : www.ccf.fr/IMG/pdf/Analyse_Statistiques_2008_FR.pdf
- Chase M.W., Jr., *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, Fourth Edition, American Chemical Society, 1998.
- Chevalier C., Louessard P., Müller U. C., Warnatz J., A Detailed Low-Temperature Reaction Mechanism of n-Heptane Auto-Ignition. Proceedings of the 2nd Int. Symp. on Diagnostics and Modelling of Combustion in Reciprocating Engines, The Japan Society of Mechanical Engineers, Tokyo, 1990, p. 93-97.
- Coran A.Y., Donnet J. B., The Dispersion of Carbon Black in Natural Rubber, 2nd Int. Conf. on Carbon Black, Mulhouse, France, 1994, vol. 47, no 5, p. 354-358.
- Curl R.L., Dispersed Phase Mixing: I. Theory and effects of simple reactors, *AIChE J.*, 1963, vol. 9, p. 175-181.
- Dagaut P, Reuillon M, Cathonnet M., High Pressure Oxidation of Liquid Fuels From Low to High Temperature. 1.n-Heptane and iso-Octane, *Combust. Sci. And Technol.*, 1994, vol. 95, p. 233-260.

VII. Références

- Dagaut P., Formation et réduction des polluants en combustion, Journée des Doctorants en Combustion, 30 Novembre 2004. Disponible sur : <http://www.gfcombustion.asso.fr/documents/ec2004-dagaut-2.pdf>
- Dagaut P., Cathonnet M., The Ignition, Oxidation and Combustion of Kerosene: A Review of Experimental and Kinetic Modeling, *Prog. in Energy and Comb. Sci.*, 2006, vol. 32, no 1, p. 48-92.
- Daido S., Kodama Y., Inohara T., Ohyama N., Sugiyama T., Analysis of Soot Accumulation inside Diesel Engines, *JSAE Rev.(Soc. Automot. Eng. Jpn.)*, 2000, vol. 21, no 3, p. 303-308.
- D'Alessio A., Di Lorenzo A., Sarofim A.F., Beretta F., Masi S., Venitazzi C., Soot Formation in Methane-Oxygen Flames, *Proc. Comb. Inst.*, 1974, vol. 15, p. 1427-1438.
- De Bruyn Kops S.M., Riley J.J., Kosaly G. et Cook A.W., Investigation of modelling for non-premixed turbulent combustion, *Flow Turb. And Combustion*, 1998, vol. 60, p. 105-122.
- Dobbins R.A. et Megaridis C.M., Morphology of flame-generated soot as determined by thermophoretic sampling, *Langmuir*, 1987, vol. 3, p. 254-259.
- Dobbins R. A. et Subramaniasivam H., Soot Precursor Particle in Flames, Soot Formation in Combustion: Ed: H. Bockhorn, Springer Series in Chemical Physics, Springer, Berlin, 1994, vol. 59, p.290-301.
- Dopazo C., O'Brien E. E., An approach to the autoignition of a turbulent mixture, *Combust. Sci.and Tech.*, 1974, vol. 1, p. 1239-1266.
- Douté, C., Delfau, J.L., Akrich, R., Vovelle, C., Experimental Study of the Chemical Structure of Low-pressure Premixed n-Heptane-O₂-Ar and iso-octane-O₂-Ar Flames, *Comb. Sci. and Technol.*, 1997(a), vol. 124, p. 249-276.
- Douté C., Delfau J.L., Vovelle C., Modeling of the Structure of a Premixed n-decane Flame, *Combust. Sci. and Technol.*, 1997(b), vol. 130, p. 269-313.
- Einstein A., *Investigations on the Theory of Brownian Movement*, Dover, New York, 1956.
- El Bakali A., *Cinétique de combustion du n-heptane et de l'iso-octane à pression atmosphérique*, 326 p. Thèse : Cinétique chimique : Orléans : 1996.
- El Bakali A., Delfau J.L., Akrich R., Vovelle C., Measurement of Soot Volume Fraction and Gaseous Species Concentrations in Premixed N-heptane and iso-octane flames, *J.Phys. Chem.*, 1997, vol. 94, no 9, p. 1659-1673.
- El Bakali A., Delfau J.-L., Vovelle C., Experimental Study of 1 Atmosphere, Rich, Premixed n-heptane and iso-octane Flames, *Combust. Sci. and Technol.*, 1998, vol. 140, p. 69-91.
- Espey, C. and Dec, J. E., Diesel Engine Combustion Studies in a Newly Designed Optical-Access Engine Using High-Speed Visualization and 2-D Laser Imaging, SAE Transactions, vol. 102, sec 4, pp. 703-723, paper no. 930971, 1993.
- Frenklach M., Computer Modeling on Infinite Reaction Sequences: a Chemical Lumping, *Chem. Eng. Sci.*, 1985, vol. 40, no 10, p. 1843-1849.
- Frenklach M., Harris S.J., Aerosol Dynamics Modeling Using the Method of Moments, *J. Colloid Interf. Sci.*, 1987, vol. 118, no 1, p. 252-261.
- Frenklach M. and Wang H., Detailed Mechanism and Modeling of Soot Particle Formation, Soot Formation in Combustion: Ed: H. Bockhorn, Springer Series in Chemical Physics, Springer, Berlin, 1994, vol. 59, p165-192.

VII. Références

- Frenklach M., Wang H., Goldenberg M., Smith G.P., Golden D.M., Bowman C.T., Hanson R.K., Gas Research Institute, Chicago, IL report GRI-95/0058, 1995, disponible sur: http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
- Frenklach M., Method of Moments with Interpolative Closure, *Chem. Eng. Sci.*, 2002, vol. 57, p. 2229–2239.
- Friedlander S.K., *Smoke, Dust and Haze*, Ed. Wiley, New-York, 1982.
- Fuchs N.A., *Mechanics of Aerosols*, Pergamon, New York, 1964.
- Fusco A., Knox-Kelecyc A.L., Foster D.E., Application of a Phenomenological Soot Model for Diesel Engine Combustion, COMODIA 94, 1994, p. 571-576.
- Gelbard E., Seinfeld J.H., Simulation of Multicomponents Aerosol Dynamics, *J. Colloid Interface Sci.*, 1980, vol. 78, no 2, p. 485–501.
- Gelbard F., Tambour Y., Seinfeld J.H., Sectional Representation for Simulating Aerosol Dynamics, *J. Coll. Interface. Sci.*, 1980, vol. 76, no 2, p. 541–556.
- Glarborg P, Kee R.J., Grcar J.F., Miller J.A., PSR. A Fortran Program for Modeling Well-Stirred Reactors, Report No. SAND86-8209, Sandia National Laboratories, 1986.
- Glassman I., *Combustion*, 3rd ed., Academic Press, Inc., San Diego 1996.
- Hamaker H.C, The London – van der Waals Attraction Between Spherical Particles, *Physica*, 1937, vol. 4, no 10, p. 1058-1072.
- Harris S.J., Weiner A.M., Surface Growth of Soot Particles in Premixed Ethylene/Air Flames, *Comb. Sci. and Tech.*, 1983, vol. 31, p. 155-167.
- Harris S.J., Kennedy I.M., The Coagulation of Soot Particles with Van der Waals Forces, *Comb. Sci. Tech.*, 1988, vol. 59, p. 443-454.
- Haynes B. S., Wagner H. G., Soot Formation, *Prog. Energ. Combust. Sci.*, 1981, vol. 7, p. 229-273.
- Hinds W., *Aerosol Technology*, Ed. Wiley, New-York, 1982.
- Hiroyasu H., Kadota T., Arai M., Development and Use of a Spray Combustion Modeling to Predict Diesel Engine Efficiency and Pollutant Emissions (Part I: Combustion Modeling), *Bulletin of the JSME*, 1983, vol. 26, p. 569-575.
- Hiroyasu H., *Diesel Engine Combustion and Its Modeling*, COMODIA 85, 1985, p. 53-75.
- Hofmann M., Bessler W.G., Schulz C., Jander H., Laser-Induced Incandescence (LII) for soot diagnostics at high pressures, *Applied Optics*, 2003, vol. 12, p. 2052-2062.
- Hougaard K.S., Jensen K.A., Nordly P., Taxvig C., Vogel U., Saber A.T., Wallin H., Effects of prenatal exposure to diesel exhaust particles on postnatal development, behavior, genotoxicity and inflammation in mice, *Particle and Fibre Toxicology*, 2008, vol. 5, no 3.
- Hoyermann K., Mauss F., Zeuch T., A Detailed Chemical Reaction Mechanism for the Oxidation of Hydrocarbons and its Application to the Analysis of Benzene Formation in Fuel-Rich Premixed Laminar Acetylene and Propene Flames, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, vol. 6, no 14, p. 3824-3835.
- Huth. M, Leuckel W., Soot Formation from Hydrocarbons in a Plug Flow Reactor: Influence of Temperature, Soot Formation in Combustion: Ed: H. Bockhorn, Springer Series in Chemical Physics, Springer, Berlin, 1994, vol. 59, p.371-381.

VII. Références

Ishiguro T., Takatori Y., Akihama K., Microstructure of Diesel Soot Particles Probed by Electron Microscopy: First Observation of Inner Core and Outer Shell, *Combust. Flame*, 1997, vol. 108, p. 231-234.

Journal Officiel de l'Union Européenne, Règlement (CE) N° 715/2007 du parlement européen et du conseil du 20 juin 2007, L171/1, 29.06.2007.

Kanakidou M., Seinfeld J. H., Pandis S. N. *et al.*, Organic aerosol and global climate modelling: a review, *Atmos. Chem. Phys.*, 2005, vol. 5, p.1053–1123.

Karbach V., *Aktualisierung und Validierung eines detaillierten Reaktionsmechanismus zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen*, Thèse, Université d'Heidelberg, Allemagne, 1997.

Karlsson A., Magnusson I., Balthasar M., Mauss F., Simulation of Soot Formation under Diesel Engine Conditions using a Detailed Kinetic Soot Model, *Journal of Engines*, SAE-Transactions 981022, 1998, vol. 107, no 3, p. 1430-1440.

Kazakov A., Wang H., Frenklach M., Detailed Modeling of Soot Formation in Laminar Premixed Ethylene Flames at a pressure of 10 bar, *Combust. Flame*, 1995, vol. 100, p. 111-120.

Kazakov A., Frenklach M., Dynamic Modeling of Soot Particle Coagulation and Aggregation: Implementation With the Method of Moments and Application to High-Pressure Laminar Premixed Flames, *Combust. Flame*, 1998, vol. 114, p. 484-501.

Kee R.J., Grcar J.F., Smooke M.D. Miller J.A., A Fortran program for Modeling steady laminar one-dimensional premixed flames. Sandia Technical Report SAND85-8240, 1985.

Kee R.J., Rupley F.M., Miller J.A., Chemkin-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics. Sandia Report SAND89-8009B, Livermore, 1989.

Kennedy I.M., The health effects of combustion-generated aerosols, *Proc. Combust. Inst.*, 2007, vol. 31, p. 2757–2770.

Khan I. M. et Greeves G., Method for Calculating the Formation and Combustion of Soot in Diesel Engines, *Heat Transfer in Flames*, Chap. 25, Afgan, A. H. and Beer, J. M., Eds., Scripta, Washington DC., 1974.

Kock B. F., Roth P., Two-Color TR-LII Applied to In-Cylinder Diesel Particle Sizing, Proceedings of the Second European Combustion Meeting ECM 2003, Orléans, France. 25-28 Octobre 2003.

Krivoshko I.N., Richards J.R., Albertson T.E., Derlet R.W., The Toxicity of Diesel Exhaust: Implications for Primary Care, *The Journal of American Board of Family Medicine*, 2008, vol. 21, no 1, p. 55-62.

Kyne A.G., Pourkashanian M., Wilson C.W., "Modelling Soot Formation in Aviation Fuel oxidation", GT 2006-90571, Proceedings of GT2006 ASME Turbo Expo 2006: Power for Land, Sea and Air, Barcelona, Espagne, 2006.

Landgrebe J.D., Pratsinis S.E., A Discrete-Sectional Model for Powder Production by Gas-Phase Chemical Reaction and Aerosol Coagulation in the Free Molecular Regime, *J. Colloid Interf. Sci.*, 1990, vol. 139, p. 63–86.

Langevin P., Sur la théorie du mouvement brownien, *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, 1908, vol. 146, p. 530–533.

Leung K.M., Lindstedt R.P., Jones W.P., A simplified Reaction Mechanism for Soot Formation in Nonpremixed Flames, *Combust. and Flame*, 1991, vol. 87, p. 289-305.

VII. Références

- Lifshitz E.M., The Theory of Molecular Attractive Forces Between Solids, *Zh. Eksp. Teoret., USSR*, 1955, vol. 29, p. 94-110, Traduction anglaise, *Sov. Phys. (JETP)*, 1956, vol. 2, p. 73-83.
- Lindstedt R. P., Simplified soot nucleation and surface growth steps for non-premixed flames, *Soot Formation in Combustion*: Ed: H. Bockhorn, Springer Series in Chemical Physics, Springer, Berlin, 1994, vol. 59, p. 417-441.
- Lutz A.E., Kee R.J., Miller J.A., Senkin: a Fortran program for predicting homogeneous gas phase chemical kinetics with sensitivity analysis, Technical Report SAND87-8248, Sandia National Laboratories, 1987.
- Magnussen B. F., Modeling of pollutant formation in gas turbine combustors based on the eddy dissipation concept, Eighteenth International Congress on Combustion Engines, Tianjin, China, June 1989.
- Mandelbrot B.B., *The Fractal Geometry of Nature*, Ed.: W.H. Freeman and Company, NewYork, 1983.
- Marcucilli F., Gilot P., Stanmore B. R, Prado G., Experimental and Theoretical Study of Diesel Soot Reactivity, *Proc. Comb. Inst.*, 1994, vol. 25, p. 1129-1136.
- Marcus A.H., Stochastic coalescence, *Technometrics*, 1968, vol. 10, no1, p. 133-148.
- Maricq M.M, Harris S.J., Szente J.J., Soot size distributions in rich premixed ethylene flames, *Comb. Flame*, 2003, vol. 132, p. 328-342.
- Maricq M.M., A comparison of soot size and charge distributions from ethane, acetylene, and benzene/ethylene premixed flames, *Comb. Flame*, 2006, vol. 144, p. 730-743.
- Marinov N.M., Pitz, W.J. Westbrook C.K., Vincitore A.M., Castaldi M.J., Senkan S.M., Melius C.F., Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in a Laminar Premixed n-Butane Flame, *Combust. Flame*, 1998, vol. 114, p. 192-213.
- Markatou P., Wang H., Frenklach M., A Computational Study of Sooting Limits in Laminar Premixed Flames of Ethane, Ethylene, and Acetylene, *Combust. Flame*, 1993, vol. 93, p. 467-482.
- Mauss F., Peters N., Bockhorn H., A detailed chemical model for soot formation in premixed acetylene- and propane- oxygen flames, Joint Meeting of the British and German Sections of the Combustion Institute, Cambridge, 1993.
- Mauss F., Schäfer T., Bockhorn H., Inception and Growth of Soot Particles in Dependence on the Surrounding Gas Phase, *Combust. Flame*, 1994(a), vol. 99, p. 697-705.
- Mauss F., Trilken B., Breitbach H., Peters N., Inception and Growth of Soot Particles in Dependence on the Surrounding Gas Phase, *Soot Formation in Combustion*: Ed: H. Bockhorn, Springer Series in Chemical Physics, Springer, Berlin, 1994(b), vol. 59, p. 325-349.
- Mauss F., *Entwicklung eines kinetischen Modells der Russbildung mit schneller Polymerisation*, 185 p., Thèse: Mécanique, RWTH Aachen, 1997.
- Mauss F., Netzell K., Marchal C., Moréac G., Particle Size Distribution Functions in Laminar Flames, International Workshop on Combustion-Generated Fine Carbon Particles, Villa Orlandi – Anacapri, 13-16 May, 2007 p. 181-185.
- McClellan R.O., Lung cancer in rats from prolonged exposure to high concentrations of carbonaceous particles: Implications for human risk assessment; *Particulate Science and Technology*, 1996, vol. 14, no 2, p. 89-122.

VII. Références

Melton L. A., Soot Diagnostic Based on Laser Heating, 1984, *Applied Optics*, vol. 23, p. 2201-2208.

Miller J.A., Klippenstein S.J., The recombination of Propargyl Radicals and Other Reactions on a C₆H₆ Potential, *J. Phys. Chem. A.*, 2003, vol. 107, p. 7783-7799.

Mitchell P. et Frenklach M., Monte Carlo simulations of soot aggregation with simultaneous surface growth – Why primary particles appear spherical, *Proc. Comb. Inst.*, 1998, vol. 27, p. 1507-1514.

Moréac G., Blurock E.S., Mauss F., Automatic Generation of a Detailed Mechanism for the Oxidation of n-Decane, *Comb. Sci. Tech.*, 2006, vol. 178, p. 2025-2038.

Moss J.B., Stewart C.D., Syed K., Flow Field Modeling of Soot Formation at Elevated Pressure, *Proc. Comb. Inst.*, 1988, vol. 22, p. 413-423.

Nations Unies, Sixième conférence ministérielle, “un environnement pour l'Europe”, Belgrade, Serbie, 10-12 Octobre 2007, disponible sur www.unece.org/env/documents/2007/ece/ece.belgrade.conf.2007.24.f.pdf.

Netzell K., Lehtiniemi H., Mauss F., Calculating the Soot Particle Size Distribution Function in Turbulent Diffusion Flames using a Sectional Method, *Proc. Comb. Inst.*, 2006, vol. 31, p. 667–674.

Netzell K., *Development and Application of Detailed Kinetic Models for the Soot Particle Size Distribution Function*, 76 p., Thèse: Physique de la combustion, Lund Institute of Technology, 2007.

Ntziachristos L., Mamakos A., Samaras Z., Mathis U., Mohr M., Thompson N., Stradling R., Forti L., de Serves C., Overview of the European “Particulates” Project on the Characterization of Exhaust Particulate Emissions From Road Vehicles: Results for Light-Duty Vehicles, SAE 2004-01-1985, 2004.

Ntziachristos L., Samaras Z., Zervas E., Dorlhene P., Effects of a catalysed and an additized particle filter on the emissions of a passenger car operating on low sulphur fuels, *Atmos. Environ.*, 2005, vol. 39, p. 4925–4936.

O'Connor G.T., Neas L., Vaughn B., Kattan M., Mitchell H., Crain E.F., Evans R., Gruchalla R., Morgan W., Stout J., Adams G.K., Lippmann M., Acute Respiratory Health Effects of Air Pollution on Children With Asthma in US Inner Cities, *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 2008, vol. 121, no 5, p. 1133-1139.

Öktem B., Tolocka M.P., Zhao B., Wang H., Johnston M.V., Chemical species associated with the early age of soot growth in laminar premixed ethylene-oxygen-argon flame, *Combust. Flame*, 2005, vol. 142, p. 364-373.

Olson D. B., Pickens J. C., Gill R. J., The Effects of Molecular Structure on Soot Formation II. Diffusion Flames, 1985, *Combust. Flame*, vol. 62, p. 43-60.

Parker J., Air Pollution and Birth Weight among Term Infants in California, *Pediatrics*, 2005, vol. 115, no 1, p. 121-128.

Pailthorpe B. A., Russel W. B., The Retarded Van de Waals Interaction Between Spheres, *J. Colloid Interface Sci.*, 1982, vol. 89, p. 563-566.

Palmer H. B., Cullis H. F., The Formation of Carbon from Gases, *Chem. Phys. Carbon.*, vol.1, Marcel Dekker, New York : Ed. P.L. Walker, Jr., 1965, p. 265.

Patterson R.I.A., Singh J. Balthasar M.I, Kraft M., Wagner W, Extending Stochastic Soot Simulation to Higher Pressures, *Combust. Flame*, 2006, vol. 145, p. 638-642.

VII. Références

Pischinger F., Schulte H., Hansen J., Grundlagen und Entwicklungslinien des dieselmotorischen Brennverfahren, VDI-Berichte 714, Die Zukunft des Dieselmotors, Düsseldorf, 1988, p. 61-93.

Pitsch H., Barths H., et Peters N. Three-dimensional Modeling of NO_x and soot formation in DI-diesel engines using detailed chemistry based on the interactive flamelet approach, 1996, SAE-paper 962057, SP-1205.

Poinsot T., Veynante D., *Theoretical and Numerical Combustion*, Edwards, 2001.

Pratsinis S.E., Simultaneous Nucleation, Condensation and Coagulation in Aerosol Reactors, *J. Colloid Interface Sci.*, 1988, vol. 124, p. 416-427.

Rasmussen C.L., Skjøth-Rasmussen M.S., Jensen A.D., Glarborg P., Propargyl recombination: estimation of the high temperature, low pressure rate constant from flame measurements, *Proc. Combust. Inst.*, 2005, vol. 30, p. 1023-1031.

Richter H., Howard J. B., Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Growth to Soot and Ash, A Review of Chemical Reaction Pathways, *Prog. Energ. Combust.Sci.*, 2000, vol. 26, no 4, p. 565-608.

Schoemaeker Moreau C., *Diagnostics Laser dans une flamme de diffusion : imagerie quantitative de nanoparticules de suies et d'espèces majoritaires et minoritaires*, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2002.

Schwartz J., Laden F., Zanobetti A., The Concentration-Response Relation between PM_{2.5} and Daily Deaths, *Environ. Health Perspect.*, 2002, vol. 110, no 10, p.1025–1029.

Seinfeld J.H., Pandis S.N., *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*, Wiley-Interscience, 1998.

Shaddix C. R., Smith K. C., Laser Induced Incandescence Measurements of Soot Production in Steady and Flickering Flames, *Combust. Flame*, 1996, vol. 107, p. 418-452.

Singh J., Patterson R.I.A., Kraft M., Wang H., Numerical Simulation and sensitivity analysis of detailed soot particle size distribution in laminar premixed flames, *Combust. Flame*, 2006, vol. 145, p. 117-127.

Smallwood G. J., Snelling D. R., Liu F., Gülder Ö. L., Clouds Over Soot Evaporation: Errors in Modeling Laser-Induced Incandescence of Soot, 2001, *Journal of Heat Transfer*, vol. 123, p. 814-818.

Smallwood G. J., Clavel D., Gareau D., Sawchuk R. A., Snelling D. R., Witze P. O., Axelsson B., Bachalo W. D., Gülder Ö. L., Concurrent Quantitative Laser-Induced Incandescence and SMPS Measurements of EGR Effects on Particulate Emissions from a TDI Diesel Engine, 2002, SAE Paper 2002-01-2715.

Smoluchowski M.V., Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kollider Lösungen, *Z. Phys. Chem.*, 1917, vol. 92, p. 129–168.

Smooke M.D., Long M.B., Connelly B.C., Colket M.B., Hall R.J., Soot formation in laminar diffusion flames, *Combust. Flame*, 2005, vol. 143, p. 613–628.

Snelling D. R., Liu F., Smallwood G. J., Gülder Ö. L., Determination of the soot absorption function and thermal accommodation coefficient using low-fluence LII in a laminar coflow ethylene diffusion flame, 2004, *Combust. Flame*, vol. 136, p. 180-190.

Snelling D. R., Smallwood G. J., Liu F., Gülder Ö. L., Bachalo W. D., A calibration independent laser-induced incandescence technique for soot measurement by detecting absolute light intensity, 2005, *Applied Optics*, vol. 44, no 31, p. 6773-6785.

VII. Références

Stanmore B. R., Brillhac J. F., Gilot P., The Oxidation of Soot-experiments, mechanisms and models, *Carbon*, 2001, vol. 39, no 15, p. 2247-2268.

Subramanian G., Vervisch L., Ravet F., New Developments in Turbulent Combustion Modeling for Engine Design: ECFM-CLEH Combustion Submodel, 2007, SAE Paper 2007-01-0154, SP-2125, p. 83-94.

Surovikin V. F., Analytical description of the process of nucleus-formation and growth of particles of carbon black in the thermal decomposition of aromatic hydrocarbons in the gas phase, *Khimiya Tverdogo Topliva*, 1976, vol. 10, p. 111 traduit dans: *Solid Fuel Chemistry*, 1976, vol 10, no 1, p. 92-101.

Sutherland W., The viscosity of Gases and Molecular Force, *Philosophical Magazine*, 1893, Series V, vol. 36, p. 507-531.

sweep: Cambridge Soot Simulator, Cambridge, 2004, disponible sur:
http://www.cheng.cam.ac.uk/research/groups/como/prog.info.dsav1_0.html

Tang W., Tranter R.S., Brezinsky K., An Optimized Semidetailed Submechanism of Benzene Formation from Propargyl Recombination, *J. Phys. Chem. A.*, 2006, vol. 110, p. 2165-2175.

Tao F., Golovitchev V.I., Chomiak J., Application of Complex Chemistry to Investigate Combustion Zone Structure of DI Diesel Sprays under Engine-Like Conditions, COMODIA 2001, 2001, p. 92-100.

Tesner P.A., Snegirova T.D., Knorre V.G., Kinetics of Dispersed Carbon Formation, *Combust. Flame*, 1971(a), vol. 17, p. 253-260.

Tesner P. A., Tsygankova L. P., Guilazetdinov L. P., Zuyev V. P., and Loshakova G. V. The formation of soot from aromatic hydrocarbons in diffusion flames of hydrocarbon-hydrogen mixtures, *Combust. Flame*, 1971(b), 17:279–285.

Thurston G.D., Ito K., Mar T., Christensen W.F., Eatough D.J., Henry R.C., Kim E., Laden F., Lall R., Larson T.V., Liu H., Neas L., Pinto J., Stolzel M., Suh H., Hopke P.K., Workgroup report: workshop on source apportionment of particulate matter health effects – intercomparison of results and implications, *Environ. Health Perspect.*, 2005, vol. 113, p. 1768–1774.

Vander Wal R.L., Weiland K.J., Laser-Induced Incandescence: development and characterization towards a measurement of soot-volume fraction, *Applied Physics, B, Lasers and Optics*, 1994, vol. 59, no 4, p. 445-452.

Vander Wal R. L., Laser-induced incandescence : detection issues, *Applied Optics*, 1996, vol. 35, no 33, p. 6548-6559.

Vander Wal R. L., Jensen K. A., Laser-induced incandescence : excitation intensity, *Applied Optics*, 1998, vol. 37, no 9, p. 1607-1616.

Vander Wal R. L., Ticich T. M., Stephens A. B., Optical and microscopy investigations of soot structure alterations by laser-induced incandescence, *Applied Physics B Lasers and optics*, 1998, vol. 67, p.115-123.

Vouitsis E., Ntziachristos L., Samaras Z., Theoretical Investigation of the Nucleation Mode Formation Downstream of Diesel After-treatment Devices, *Aerosol and Air Quality Research*, 2008, vol. 8, no 1, p. 37-53.

Wainner R. T., Seitzman J. M., Soot diagnostics using laser-induced incandescence in flames and exhaust flows, 1999, AIAA-99-0640, p. 1-12.

Walker P. L., Austin L. G., Nandi S. P., Activated Diffusion of Gases in Molecular-sieve Materials, *Chem. Phys. Carbon.*, vol.1, Marcel Dekker, New York : Ed. P.L. Walker, Jr., 1966, p. 292.

VII. Références

Wang H. et Frenklach M., A detailed modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames, *Combust. Flame*, 1997, vol. 110, p. 173-221.

Whitby K.T., Lumped Mode Aerosol Growth Model. Particle Technology Laboratory Publication #395, Mechanical Engineering Department, University of Minnesota, Minneapolis, MN, 1979.

Willeke K., J. Temperature Dependence of Particle Slip in Gaseous Medium, *Journal of Aerosol Science*, 1976, vol. 7, p. 381-387.

Wu C.H., Kern R.D., Shock Tube Study of Allene Pyrolysis, *J. Phys. Chem.*, 1987, vol. 91, no 24, p. 6291-6296.

Zhang N., Zheng Z.C., A Collision Model For a Large Number of Particles with Significantly Different Sizes, *J. Phys. D : Applied Physics.*, 2007, vol. 40, p. 2603-2612.

Zhao H., Ladommatos N., Engine Combustion Instrumentation and Diagnostics, Editions SAE International, 2001, Warrendale, Pennsylvania.

Zhao B., Yang Z., Wang J., Johnston M.V., Wang H., Analysis of Soot Nanoparticles in a Laminar Premixed Ethylene Flame by Scanning Mobility Particle Sizer, *Aerosol. Sci. Tech.*, 2003(a), vol. 37, p. 611-620.

Zhao B., Yang Z., Johnston M.V., Wang H., Wexler A.S., Balthasar M., Kraft M., Measurement and numerical simulation of soot particle size distribution functions in a laminar premixed ethylene-oxygen argon flame, *Combust. Flame*, 2003(b), vol. 133, p. 173-188.

« Toute avancée des connaissances génère autant
d'interrogations qu'elle apporte de réponses. »
Pierre Joliot, *La recherche passionnément*, 2001,
(Odile Jacob, 2001)

Caroline MARCHAL

**MODELISATION DE LA FORMATION ET DE
L'OXYDATION DES PARTICULES DE SUIES DANS UN
MOTEUR AUTOMOBILE**

Ce travail porte sur la modélisation de la formation et l'oxydation des suies avec, comme objectif final, l'optimisation du développement des moteurs thermiques en terme de réduction des émissions de particules. Pour atteindre cet objectif, un modèle de suie a été développé et couplé à un modèle de combustion dans un code aérothermique 3D. Le modèle de suie vise à reproduire la distribution en taille des particules avec une précision raisonnable. Pour ce faire, une méthode de sectionnement a été choisie et améliorée afin de satisfaire à des critères industriels en termes de temps de calcul et de charge mémoire. Dans une première étape, un mécanisme cinétique détaillé d'oxydation d'hydrocarbures représentatifs des carburants a été développé et validé dans de larges domaines de pression et de configurations expérimentales. Ce mécanisme permet de modéliser la formation de composés aromatiques dans la phase gaz, étape initiale du modèle de suie. Si l'utilisation d'une cinétique détaillée est indispensable pour satisfaire aux exigences de précision, elle nécessite le recours à des techniques de tabulation de la chimie afin de ne pas recalculer les termes chimiques localement, ce qui est trop coûteux en temps de calcul. Trois types de tables, impliquant des couplages différents avec le modèle de combustion, ont été proposés. L'intégration du modèle de suie dans STAR-CD™ a nécessité l'implantation des tables générées, des équations du modèle de suie et du couplage entre le modèle de suie et le modèle de combustion. Une première validation a été réalisée avec des valeurs de table imposées afin de s'affranchir des hypothèses de couplage. Dans un deuxième temps, la simulation de la combustion dans un moteur conventionnel, à pleine charge, a été réalisée. Les résultats obtenus étant encourageants, une dernière validation a été effectuée sur la base d'une campagne de mesures (technique LII) réalisées sur moteur à accès optiques fonctionnant en charge partielle.

Mots clés : Particule de suie, Modélisation, Méthode de sectionnement, Couplage avec le modèle de combustion, Moteur Diesel, Incandescence Induite par Laser (LII)

**SOOT FORMATION AND OXIDATION MODELLING IN
AN AUTOMOTIVE ENGINE**

This work deals with soot formation and oxidation modelling. The objective is to optimize the development of thermic engines to reduce soot particle emissions. To reach this goal, a soot model was developed and coupled to a combustion model in a 3D aerothermic code. The soot model target is to reproduce the particle size distribution with a reasonable accuracy. Therefore, a sectional method was used and improved in order to satisfy to industrial criteria in terms of computational time and memory load. In a first step, a detailed kinetic mechanism for oxidation of model engine fuels was developed and validated in a large range of pressure and experimental configurations. This mechanism allows the modelling of aromatic compounds formation in the gas phase: initial step of the soot model. If the use of detailed chemistry is necessary to satisfy accuracy demands, it requires tabulation techniques for the soot chemistry in order not to recalculate the chemical terms locally, which is very expensive in computational time. Three types of tables, implying different couplings to the combustion model, were proposed. The integration of the soot model into STAR-CD™ required the implementation of the generated tables, the soot model equations and the coupling of the soot model to the combustion model. A first validation was performed with fixed data within the tables in order to be free from the coupling hypothesis made. In a second step, the combustion simulation of a full-load conventional engine was performed. The results obtained were sensible, so a last validation was carried out and based on the results of a set of experimental measurements (LII technique) from an optical engine under partial-load.

Keywords : Soot particle, Modelling, Sectional method, Coupling to the combustion model, Diesel engine, Laser Induced Incandescence (LII)