



HAL
open science

Soot and NO_x modeling dedicated to Diesel engine

Pauline Vervisch

► **To cite this version:**

Pauline Vervisch. Soot and NO_x modeling dedicated to Diesel engine. Other. Ecole Centrale Paris, 2012. English. NNT: 2012ECAP0007 . tel-00685123

HAL Id: tel-00685123

<https://theses.hal.science/tel-00685123v1>

Submitted on 4 Apr 2012

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.

THESE

présentée par

Pauline VERVISCH KLJAKIC

pour l'obtention du

GRADE de DOCTEUR

Modélisation des oxydes d'azote et des suies dans les moteurs Diesel

Formation doctorale :

Energétique

Laboratoires d'accueil :

IFP Energies Nouvelles, Division Techniques d'Applications énergétiques

EM2C, Centrale Paris

Soutenue le 25 janvier 2012

Composition du jury :

Christine Mounaim Rousselle	Rapporteur	Prof. à Polytech Orléans
Bénédicte Cuenot	Rapporteur	Prof. au CERFACS
Gérard de Soete	Examineur	Chercheur Senior
Fabian Mauss	Examineur	Prof. à l'université de Cottbus(Allemagne)
Gladys Moreac	Examineur	Ing. de recherche à Renault S.A.
Olivier Colin	Examineur	Ing. de recherche à l'IFP
Nasser Darabiha	Examineur	Prof. à l'EM2C

*“Ce qu’on en retient c’est que, quoi qu’on fasse, ce sera faux...
Donc autant faire un truc faux qui nous arrange ”*

Michou [87]

*A mon loulou,
à ma maman et à mon papa,
à Lolo, à Touffe et à Nanou,
à la mafia Vervisch,
à Guinness et Grimbergen.*

Remerciements

Je tiens par avance à m'excuser auprès de tous ceux que j'ai pu oublier dans ses remerciements. J'ai embêté tellement de gens avec mes questions (plus ou moins sérieuses) que la liste serait un peu longue ...

Je tiens à remercier mes encadrants qui m'ont fait suffisamment confiance pour me prendre en thèse. Merci à Olivier Colin de m'avoir choisie, je garderai un souvenir ému de mon entretien d'embauche dans un bar de Paris, cet entretien à été le début d'une collaboration qui à été pour moi extrêmement enrichissante aussi bien du point de vue technique qu'au niveau humain.

Merci à Nasser Darabiha, qui s'est toujours montré disponible pour me donner un coup de main, qui m'a remonté le moral quand la chimie n'était pas de mon côté, qui à codé pour moi quand je me suis cassée l'épaule, ect ... Bref, merci à Nasser de toujours avoir été là, j'espère que ma thèse n'a été que le début de notre collaboration car c'est pour moi un réel plaisir de travailler en ta compagnie.

Même si sur le papier J-B. Michel (Michou pour les intimes) n'apparait pas, il à été pour moi un guide spirituel, un gourou, un coach. Je le remercie d'être venu régulièrement taper dans ma chaise ("*Tu en es ou ?*") pour me donner un coup de main, pour me faire rigoler, pour faire une blague toujours de très bon gout ou pour faire une imitation d'animaux ou autres. La correction de l'"interpoulinator" qui donne des dents de crocodile va rester je pense longtemps un souvenir mémorable, et surtout maintenant je sais écrire de super "interpoulinator" : merci pour tout Michou.

J'ai eu la chance d'avoir des encadrants attentifs qui m'ont soutenue et qui m'ont aider, le tout dans une ambiance toujours joyeuse, et pour ça je les remercie. J'espère avoir l'opportunité de continuer à travailler avec eux dans ma future vie de chercheuse.

Je remercie aussi mes rapporteurs, C. Mounaim Rouselle et B. Cuenot, ainsi que les membres du jury, G. de Soete, F. Mauss et G. Moreac, pour leur remarques et questions pertinentes.

Je remercie aussi l'ensemble du personnel de l'IFP Énergies Nouvelles. Notamment

Stéphane Jay à qui j'ai pris énormément de temps pour travailler sur la partie " modèles de combustion", et surtout sur les aspect débbugage de ces fameux modèles ... Merci aussi à Antony Velghe qui doit être soulagé de nous voir partir moi et mes coddling. Antony à eu le courage d'intégrer et de remanier toute l'écriture de mes routines du modèle de suie, améliorant ainsi le temps de calcul d'un facteur que je préfère ne pas rendre public. Je remercie aussi la fine équipe du département : Cécille Pera, Vincent Knop, Guillaume Alix, Lionel Martinez, Benjamin Reveille, Stéphane Richard, Olivier Laget et tout les autres. Grâce à leur humour toujours à la pointe, je me suis sentie comme un poisson dans l'eau, cette ambiance va me manquer.

Passons maintenant à l'équipe des thésards avec qui j'ai partagé les grandes joies et les petites déceptions qui ont fait que ces trois années sont passées trop vite. Commençons par les "vieux" qui sont maintenant devenu de grands docteurs. Yorg, sportif accompli, adepte du cri du cochon et du lancé de sucre, qui à été mon collègue de bureau pendant les premiers mois de ma thèse (correspondant donc à ses derniers mois de thèse, periode durant laquelle il à incarné le calme absolu). Monsieur Vie, qui a eu la gentillesse de me consacrer un paragraphe dans ses remerciements : "*Surtout ne pas oublier Pauline, sinon elle va bouder. Reine du bon goût, aux remarques d'une féminité exaltée [...]*". Aymeric je serais ravie de pouvoir continuer à faire de la poésie avec toi, de parler de tout type de spray et tout ce qui va avec ...

Je remercie aussi les anciens collègues de l'open space : Damien, Pelle-man le guide forestier, Kirsten, Sabre, Guillaume, et tout les autres.

Enfin, je souhaiterai remercier ma famille.

Tout d'abord, merci à mon mari, il est toujours la pour me soutenir et me redonner un petit coup de fouet au moral, et surtout il me fait rigoler ce qui est indispensable dans la vie de tous les jours !

Merci aussi à mes parents, il est évident que sans eux je ne serais pas arrivée jusqu'à la thèse. Merci à mon papa d'avoir partagé son expérience scientifique quand je n'avais pas suffisamment de recul sur une question, merci à ma maman de m'avoir toujours retapée le moral quand il y avait besoin ! Merci à Ophélie et à Lolo d'être des supers frères et sœurs.

Merci à la mafia Vervisch, j'ai beaucoup de chance d'avoir une famille ou le sujet de ma thèse ne fait pas peur à tout le monde !

Résumé

Les réglementations européennes sont de plus en plus restrictives en ce qui concerne les émissions de polluants et plus particulièrement les émissions d'oxydes d'azote (NOx) et de suies. Ce travail porte sur la modélisation de ces deux polluants, l'objectif final étant de fournir des outils de modélisation permettant l'analyse des mécanismes de réduction de ces émissions à la source, c'est-à-dire au niveau de la chambre de combustion.

Dans un premier temps, un modèle de tabulation pour la prédiction des oxydes d'azote a été développé. Ce modèle (appelé NORA : NO Relaxation Approach) repose sur une méthode de perturbation d'état d'équilibre et présente l'avantage d'être simple d'utilisation, robuste et totalement indépendant du modèle de combustion turbulente. NORA a été validé tout d'abord dans différents types de réacteurs homogènes puis a été implémenté dans un code de simulation RANS 3-D pour tester son aptitude à reproduire les niveaux de NOx mesurés expérimentalement sur plusieurs configurations moteurs. Premièrement développé pour la modélisation du NO thermique, NORA a été étendu aux autres voies de formation des oxydes d'azotes dans une autre étude. L'utilisation du modèle NORA permet une amélioration significative des résultats par rapport à une résolution directe du mécanisme de Zel'dovich couplé à une cinétique réduite.

Dans un second temps, le travail a porté sur la modélisation des suies avec comme objectif la prédiction des suies en terme de masse et de distribution en taille de particules (PSDF : Particle Size Distribution Function). L'approche retenue est la méthode sectionnelle. Cette méthode a tout d'abord été implémentée dans un solveur de flamme 1-D et validée par rapport à des données expérimentales en flammes laminaires d'éthylène. Afin de répondre aux critères industriels en ce qui concerne les temps de calcul et la charge mémoire nécessaires à cette méthode, une étude paramétrique a été effectuée dans le but de trouver le meilleur compromis possible entre la précision du modèle de suies et les ressources informatiques nécessaires. La question du couplage du modèle de suies avec un modèle de combustion turbulente a ensuite été posée. Une étude réalisée dans ce travail montre que le couplage entre la phase gazeuse et la phase solide lors de la création et l'oxydation des particules de suies n'est pas négligeable. Ainsi, si un modèle tabulé est utilisé pour représenter l'oxydation du carburant, cette rétroaction ne peut être prise en compte mais doit être modélisée. A l'inverse si une chimie détaillée est résolue dans le code de combustion cette rétroaction peut être prise en compte mais les temps de calcul sont prohibitifs pour des applications industrielles. Un premier modèle de combustion mixte (appelé MTKS) utilisant une méthode tabulée pour prédire le délais

d'allumage et un solveur de chimie détaillé dans les gaz brûlés a été couplé au modèle de suies. L'approche MTKS a été testée dans des réacteurs hétérogènes à volume variable et les résultats sont encourageants. Cette approche permet l'utilisation d'une chimie réduite dans les gaz brûlés permettant ainsi la prise en compte du couplage entre la phase solide et la phase gazeuse avec des temps de calcul raisonnables.

Summary

European rules are more and more restrictive concerning pollutants emissions. This work deals with the modeling of NOx and soot particles. The final aim is to provide modeling tools in order to analyse the mechanisms leading to reduce these emissions in the combustion chamber.

First, a tabulated NO prediction model has been developed. This model (called NORA : NO Relaxation Approach) is based on equilibrium state perturbation method. NORA is simple to use, robust and totally independent of the turbulent combustion model. NORA was first validated in different types of homogeneous reactors and then implemented in a 3-D CFD RANS code in order to test its ability to reproduce experimental NO emissions measurements for several Diesel engine configurations. Initially devoted to the thermal NO prediction, NORA has been extended to other NOx formation routes in an other study. The use of the NORA allows a significative improvement of the results compared to the direct resolution of the Zel'dovich mechanism with a reduce chemistry. In a second part, this work deals with soot predictions with the final aim the prediction of the soot volume fraction and the particle size distribution function (PSDF). The chosen approach is the sectional method. This approach was first implemented in a 1-D flame solver and validated against experimental flames data. To fit the industrial criteria concerning the CPU times needed by this method, parametric studies have been performed in order to find the best compromise between soot model accuracy and the needed computational resources.

In this work, the question of the coupling between the soot sectional model and a turbulent combustion model has been addressed. Studies show that the coupling between gaseous and solid phase during the formation and the oxidation of soot particles is non-negligible. Thus, if a tabulated model is used to represent the fuel oxidation, this feedback cannot be accounted for and needs to be modeled. On the contrary, if a detailed chemistry is used in the combustion code, this feedback can be accounted for but the CPU time is increases. A first mixed combustion model (called MTKS) using a tabulated method to predict auto-ignition delay and a kinetic solver in the burned gases has been coupled to the soot sectional model. The MTKS approach has been tested in heterogeneous variable volume reactors and results are promising. This approach allows the use of reduced chemistry in the burned gases which allows to account for feedback between gas and solid phase with a reasonable CPU time.

Table des matières

I	Introduction	11
1	Présentation générale	13
1.1	Contexte	13
1.2	Simulation numérique des écoulements réactifs	21
1.3	Caractéristiques de la combustion Diesel	23
1.3.1	Description de la combustion Diesel	23
1.3.2	Dépollution d'un moteur Diesel	24
1.3.2.1	Contrôle à la source	24
1.3.2.2	Contrôle à l'échappement	26
1.4	Objectifs et plan de ce travail	26
2	Outils de modélisation utilisés	29
2.1	Équations fondamentales d'auto-allumage	29
2.1.1	Résolution de la cinétique de la combustion	30
2.2	Équations fondamentales de flammes 1-D laminaire	33
2.3	Méthodes de résolution de la cinétique de la combustion	33
2.4	La simulation RANS	34
2.4.1	Équations moyennées	34
2.4.2	Modélisation de la combustion turbulente en RANS : Le modèle ECFM3Z	36
II	Modélisation des NO_x	39
3	Introduction	41
3.1	Généralités sur les oxydes d'azote	41
3.2	Mécanismes de formation des oxydes d'azote	45

3.2.1	Formation du NO	45
3.2.1.1	La voie thermique (mécanisme de Zel'dovich) [127] : . . .	45
3.2.1.2	La voie du NO précoce (mécanisme de Fenimore) [41] : . .	46
3.2.1.3	La voie de formation du NO via N_2O [77] :	46
3.2.1.4	La voie de formation du NO via NNH [117] :	47
3.2.2	Formation du NO_2	47
3.2.3	Formation du N_2O	47
3.3	Technique de réduction des NO_x	47
3.4	Bilan et objectifs	49
4	NO Relaxation Approach (NORA) to predict thermal NO in combustion chambers	53
4.1	Introduction	54
4.2	Model presentation	58
4.2.1	The perturbed homogeneous reactor configuration	58
4.2.2	Evaluation of the NO reaction rate linearity	60
4.2.3	Calculation and evaluation of the NO relaxation time	65
4.3	Database construction and homogeneous reactor evaluation	69
4.3.1	Database construction	69
4.3.2	Validation for homogeneous conditions	72
4.4	Engine calculations	74
4.4.1	Implementation in the CFD Code	74
4.4.2	Results	75
4.5	Conclusion	80
III	Modélisation des suies	85
5	Introduction	87
5.1	Généralités sur les particules de suies	87
5.2	Mécanismes de formation des particule de suies	89
5.2.1	Formation des précurseurs de suies	89
5.2.1.1	Formation du premier cycle aromatique	89
5.2.1.2	Formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	91
5.2.2	Nucléation des particules de suies	92
5.2.3	Croissance et oxydation de la particule de suie	93

5.2.4	Croissance et oxydation par réaction de surface	94
5.2.5	Croissance par phénomènes collisionnels	94
5.2.6	Agglomération des particules de suies	95
5.3	Modèles existants	95
5.3.1	Modèles empiriques	95
5.3.2	Modèles semi-empiriques	97
5.3.3	Modèles détaillés	99
5.3.4	Bilan et objectifs	101
6	Modélisation des suies dédiée à la combustion Diesel	103
6.1	Soot modeling for Diesel engine combustion using sectional method	104
6.1.1	Introduction	104
6.1.2	Soot modeling	109
6.1.2.1	Volume discretization	109
6.1.2.2	Transport equation	110
6.1.2.3	Collisional source terms	111
6.1.2.4	Chemical source terms	115
6.1.3	Laminar flame validations	119
6.1.3.1	Numerical implementation for 1-D flames	119
6.1.3.2	Experimental test case	120
6.1.3.3	Typical results	121
6.1.3.4	Parametric studies	123
6.1.4	Toward soot modeling for 3-D Engine calculations	127
6.1.4.1	The ECFM3Z turbulent combustion model	127
6.1.4.2	Reaction rate modeling in the mixed zone	129
6.1.4.3	Results and analysis	130
6.1.4.4	Heterogeneous test cases results	139
6.1.5	Conclusion	145
7	Limites des modélisations de suie actuelles	151
7.1	Résultats complémentaires en flammes prémélangées	151
7.1.1	Flammes de Zhao et al. [128]	151
7.1.2	Flamme de Abid et al. [4]	156
7.2	Influence de la phase gazeuse	163
7.3	Conclusions	167

8	Conclusion et perspectives	169
A	Extension du modèle NORA aux voies autres que thermique	183
A.1	Description de l'approche	183
A.1.1	Existence des attracteurs chimiques uniques	184
A.1.2	Mise en équations	186
A.2	Résultats	187
A.2.1	Validations homogènes	188
A.2.2	Validations en moteur	189
A.3	Conclusion	191
B	Choix du mécanisme réactionnel pour la phase gazeuse	193
B.1	Tests en flammes laminaires pré-mélangées et en réacteurs agités	193
B.1.1	Résultats sur la flamme de Bhargava (Éthylène)	196
B.1.2	Résultats sur la flamme de Bastin (Acétylène)	196
B.1.3	Résultats sur la flamme de Bittner (Benzène)	197
B.1.4	Résultats sur la flamme de Bakali (iso-octane)	198
B.1.5	Résultats sur la flamme de Bakali (n-heptane)	199
B.1.6	Résultats en réacteurs auto-agités	199
B.2	Conclusion	200
C	Calcul du taux de nucléation à partir de la phase gazeuse	203

Table des figures

1.1	Nombre de mois de perte d'espérance de vie moyenne dans l'UE due aux particules fines (PM2,5) Source : International Institute for Applied Systems Analysis	14
1.2	Principaux polluants atmosphériques.	15
1.3	Valeurs moyennes et nombre de dépassements annuels de trois polluants en Île-de-France et en Normandie. Source : Airparif, Air normand	18
1.4	Répartition (en %) des émissions annuelles de polluants en Île-de-France par grands secteurs d'activité. Source : Inventaire des émissions 2007, Airparif	19
1.5	Cycle Diesel	23
1.6	Diagramme ϕ -T de Pischinger	25
2.1	Structure schématique de CHEMKIN	31
2.2	Structure schématique de ECFM3Z [26]	37
3.1	Moyenne annuelle des émissions de NO_2 à Paris. Source : Airparif	42
3.2	Évolution schématique des NOx dans l'atmosphère	43
3.3	Évolution des normes <i>Euro</i> depuis les années 2000	44
3.4	Principales voies de formation des NOx	45
3.5	Évolution temporelle de Y_{NO} et de la variable d'avancement c dans un réacteur adiabatique à pression constante pour un mélange air / n-heptane à $\phi = 1.0$, $P = 8$ MPa et $T_0 = 1000$ K.	50
4.1	Temporal evolution of Y_{NO} and c in a constant pressure homogeneous adiabatic reactor for a n-heptane / air mixture at $\phi = 1.0$, $P = 8$ MPa and $T_0 = 1000$ K.	57
4.2	NO relaxation for positive and negative values of ΔY_{NO} for $\phi = 1.0$, $P = 4$ MPa and $T = 2580$ K.	59

4.3	Evolution of factors τ_{cc}^{-1} (first row), A (second row) and B (third row) and of the NO reaction rate (fourth row) as functions of $\Delta Y_{NO}(t)$ for four values of the initial perturbation : $\Delta Y_{NO} = 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}$. Conditions : $P = 4$ MPa (all reactors), $\phi = 0.7$ and $T = 2426$ K (left), $\phi = 1.0$ and $T = 2700$ K (middle), $\phi = 2.0$ and $T = 2185$ K (right).	62
4.4	Evolution of O , H , N , N_2 , OH and O_2 normalized mole fractions as functions of $\Delta Y_{NO}(t)$ for an initial perturbation $\Delta Y_{NO} = 10^{-2}$, corresponding to the evolutions of Fig. 4.3. Left : $\phi = 0.7$, Right : $\phi = 2.0$. Middle column : evolution of temperature for the same conditions.	64
4.5	NO relaxations for $\Delta Y_{NO}(t = 0) = 10^{-2}$ in three reactors at $P = 4$ MPa : $T = 2426$ K with $\phi = 0.7$ (top), $T = 2700$ K with $\phi = 1.0$ (middle) and $T = 2185$ K with $\phi = 2.0$ (bottom).	66
4.6	Temporal evolution of the error between the modeled mean mass fractions and detailed chemistry computation in three reactors at $P = 4$ MPa for $\Delta Y_{NO}(t = 0) = 10^{-2}$: $T = 2426$ K with $\phi = 0.7$ (top), $T = 2700$ K with $\phi = 1.0$ (middle) and $T = 2185$ K with $\phi = 2.0$ (bottom).	67
4.7	NO reaction rate evolution for $\Delta Y_{NO} = 10^{-2}$ in three reactors at $P = 4$ MPa : $T = 2426$ K with $\phi = 0.7$ (top), $T = 2700$ K with $\phi = 1.0$ (middle) and $T = 2185$ K with $\phi = 2.0$ (bottom).	68
4.8	Evolution of τ with ϕ for four values of ΔY_{NO} at $P = 6$ MPa and $T = 2700$ K	71
4.9	Evolution of Y_{NO}^{eq} and τ with ϕ for different temperatures and $P = 6$ MPa with a perturbation $\Delta Y_{NO} = 10^{-3}$	71
4.10	Schematic representation of the NORA database construction.	72
4.11	Temporal evolution of Y_{NO} for three n-heptane/air mixtures at different equivalence ratios in constant pressure adiabatic homogeneous reactors at $T_0 = 800$ K and $P = 0.1$ MPa.	73
4.12	Evolution of Y_{NO} for different equivalence ratios in a perfectly homogeneous and adiabatic HCCI engine with $T_0 = 350$ K, $P_0 = 0.1$ MPa, $CR = 14.5$ and $N = 1250$ RPM.	74
4.13	Schematic representation of the coupling between the NORA model and the combustion model.	76
4.14	Evolution of Y_{NO} and temperature for $\phi = 0.7$ in a perfectly homogeneous and adiabatic HCCI engine with $T_0 = 350$ K, $P_0 = 0.1$ MPa, $CR = 14.5$ and $N = 1250$ RPM.	76

4.15	<i>NO</i> emissions for the eight engine configurations presented in Table 4.2.	78
4.16	Time evolution of the mean <i>NO</i> mass fraction in the combustion chamber for case 5.	79
4.17	Fields of \tilde{Y}_{NO} , Y_{NO}^{eq} and $\tilde{\omega}_{Y_{NO}}$ on a cutting plane passing through the jet axis for crank angles 0 and 30 after TDC for case 5. Black lines represent iso-values of equivalence ratio in \tilde{Y}_{NO} and Y_{NO}^{eq} fields, and represent the zero iso-value of $\tilde{\omega}_{Y_{NO}}$ in $\tilde{\omega}_{Y_{NO}}$ fields.	80
5.1	Cheminement réactionnel pour la formation des HAP à partir du cyclopentadiène	91
5.2	Cheminement réactionnel pour la formation des HAP via le cycle HACA [47]	92
5.3	Prédictions selon la corrélation empirique de [83] des émissions de suies à l'échappement de moteurs Diesel à injections directe comparées aux mesures expérimentales (pris de [83]).	96
5.4	Modèle de Frenklach et al. [48]	100
6.1	Coupling between gas phase (chemistry calculation) and solid phase (soot sectional method)	107
6.2	Mass exchange between sections i and $i + 1$ due to condensation	114
6.3	Experimental PSDF (circle) and calculated PSDF (line) for flame <i>A3</i> (table 6.2)	121
6.4	Experimental PSDF (circle) and calculated PSDF (line) for flame <i>B3</i> (table 6.2)	122
6.5	Experimental PSDF (circle) and calculated PSDF with soot feedback <i>FB</i> (dashed line) and without soot feedback <i>NFB</i> (line) for flame <i>A3</i> (table 6.2)	123
6.6	Evolution of the soot volume fraction and precursor mole fraction as function of the distance after the burner with soot feedback <i>FB</i> (dashed line) and without soot feedback <i>NFB</i> (line) for flame <i>A3</i> (table 6.2)	124
6.7	Evolution of the gas phase \dot{w}_k^{gas} , solid \dot{w}_k^{soot} and total \dot{w}_k source terms as a function of the distance from the burner for flame <i>A3</i> (table 6.2); left : precursor, right : C_2H_2	125
6.8	Experimental PSDF (circle) and calculated PSDF as a function of the particle diameter for different number of sections for flame <i>A3</i> (table 6.2)	126

6.9	Evolution of the soot volume fraction as function of the distance from the burner for different values of the number of sections flame <i>A3</i> (table 6.2)	127
6.10	Evolution of the CPU time (circle) and error on the maximum soot volume fraction (square) as function of the number of sections for flame <i>A3</i> (table 6.2)	128
6.11	Evolution of the soot volume fraction and soot number density as a function of the crank angle and the evolution of the PSDF as a function of the particle diameter for case the <i>HoR2</i> (table 6.3)	133
6.12	Evolution of the CPU time (circle) and error on the maximum soot volume fraction (square) as function of the number of sections for case <i>HoR2</i> with no feedback (table 6.3)	134
6.13	Evolution of the soot volume fraction f_v , C_2H_2 mole fraction, <i>PAH</i> mole fraction and temperature as a function of the crank angle for the case <i>HoR1</i> (table 6.3)	135
6.14	Evolution of the soot volume fraction f_v , C_2H_2 mole fraction, <i>PAH</i> mole fraction and temperature as a function of the crank angle for the case <i>HoR2</i> (table 6.3)	136
6.15	Evolution of the total soot mass fraction, soot mass formation source term ($\omega+ = \omega_{nu} + \omega_{cond} + \omega_{sg}$) and soot mass oxidation source term ($\omega- = \omega_{ox}$) and temperature as a function of crank angle for the case <i>HoR2</i> (table 6.3)	137
6.16	a) Evolution of the equivalence ratio Φ^M in the zone M b) Schematic representation of the A, F and M zone localisation in a Diesel piston bowl	138
6.17	Evolution of soot mass fraction, soot mass production source term ($\omega+ = \omega_{nu} + \omega_{cond} + \omega_{sg}$), soot mass oxidation source term ($\omega- = \omega_{ox}$) and temperature as a function of the crank angle for the case <i>HeR1a</i> (table 6.4)	140
6.18	Evolution of the soot volume fraction as a function of the crank angle and PSDF as a function of the particle diameter for cases <i>HeR1a</i> (circle) and <i>HeR1b</i> (square) with (<i>FB</i>) and without (<i>NFB</i>) soot feedback between solid and gas phases (table 6.4)	141
6.19	Evolution of the soot volume fraction as a function of the crank angle and the PSDF as function of the particle diameter for different values of <i>NS</i> for the case <i>HeR1b</i> (table 6.4)	142
6.20	Soot volume fraction, precursor mass fraction and PSDF evolutions using KS and MTKS modeling for the lean cases <i>HeR1a</i> and <i>HeR1b</i> (table 6.4)	143

6.21	Temperature, CO_2 and C_2H_2 mass fractions and equivalence ratio evolutions as functions of the crank angle for cases <i>HeR1a</i> (circle) and <i>HeR1b</i> (square) (table 6.4) using KS and MTKS modeling	144
6.22	Soot volume fraction, precursor mass fraction and PSDF evolutions using KS and MTKS modeling for the rich cases <i>HeR2a</i> and <i>HeR2b</i> (table 6.4) .	145
7.1	Évolution de la PSDF en fonction du diamètre des particules pour la flamme <i>A1</i>	153
7.2	Evolution de la densité de particule en fonction du la hauteur au dessus du brûleur pour la flamme <i>A1</i>	154
7.3	Evolution de la PSDF pour la flamme <i>B1</i>	155
7.4	Evolution de la PSDF pour la flamme <i>C1</i>	157
7.5	Évolution de la densité de particules pour la flamme <i>C1</i>	158
7.6	Évolution de la fraction volumique de suies pour la flamme <i>C1</i>	158
7.7	Évolution de la PSDF en fonction du diamètre des particules pour la flamme <i>C3</i>	159
7.8	Évolution de la fraction volumique de suies pour la flamme <i>C3</i>	160
7.9	Évolution de la densité de particules pour la flamme <i>C3</i>	160
7.10	Évolution de la PSDF non normalisée en fonction du diamètre des particules pour la flamme <i>C3</i>	161
7.11	Évolution de la densité de particules et de la fraction volumique en fonction du diamètre des particules et de la distance au brûleur pour la flamme <i>C3</i>	162
7.12	Évolution des espèces en fonction de la distance au dessus du brûleur pour 2 schémas gazeux différents	163
7.13	Evolution de la PSDF pour 2 schémas gazeux différents pour la flamme <i>C1</i>	165
7.14	Évolution de la fraction volumique de suies en fonction de la distance au dessus du brûleur pour 2 schémas gazeux différents pour la flamme <i>C1</i> . .	166
A.1	Identification d'un attracteur unique lors d'une perturbation en NO , $P = 2$ MPa, $T = 2000K$, $\Phi = 0,7$, sans dilution [68]	184
A.2	Identification d'un attracteur unique lors d'une perturbation en NO_2 , $P = 2$ MPa, $T = 2000K$, $\Phi = 0,7$, sans dilution [68]	185
A.3	Identification d'un attracteur unique lors d'une perturbation en N_2O , $P = 2$ MPa, $T = 2000K$, $\Phi = 0,7$, sans dilution [68]	186

A.4	Identification d'un attracteur chimique unique pour le NO et le NO_2 , $P = 2$ MPa, $T = 2000K$, $\Phi = 0,7$, sans dilution [68]	187
A.5	Évolution de NO en fonction de l'angle vilebrequin comparée à l'évolution de la chimie détaillée dans un réacteur homogène à volume variable, $P_0 = 0,1$ MPa, $T_0 = 420K$, $\Phi = 0,9$, RPM=3600, sans dilution [68]	188
A.6	Évolution de NO_2 en fonction de l'angle vilebrequin comparée à l'évolution de la chimie détaillée dans un réacteur homogène à volume variable, $P_0 = 0,1$ MPa, $T_0 = 420K$, $\Phi = 0,9$, RPM=3600, sans dilution [68]	189
A.7	Évolution de N_2O en fonction de l'angle vilebrequin comparée à l'évolution de la chimie détaillée dans un réacteur homogène à volume variable, $P_0 = 0,1$ MPa, $T_0 = 420K$, $\Phi = 0,9$, RPM=3600, sans dilution [68]	190
A.8	Points de fonctionnement de la base GSM Diesel [68]	190
A.9	Comparaison avec l'expérience des émissions d'oxydes d'azote prédites pour l'ensemble de la base Diesel [68]	191
B.1	Évolution des fractions molaires en fonction de la distance au dessus du brûleur (cm) pour la flamme d'éthylène	196
B.2	Évolution des fractions molaires de C_2H_2 , C_3H_3 et C_6H_6 en fonction de la distance au dessus du brûleur pour la flamme d'acétylène	197
B.3	Évolution des fractions molaires de C_2H_2 , C_3H_3 et C_6H_6 en fonction de la distance au dessus du brûleur pour la flamme de benzène	198
B.4	Evolution des fractions molaires de C_2H_2 et C_6H_6 en fonction de la distance au dessus du brûleur pour la flamme de n-heptane	199
B.5	Évolution des fractions molaires de C_2H_2 et C_6H_6 en fonction de la distance au dessus du brûleur pour la flamme de n-heptane	200

Première partie

Introduction

Chapitre 1

Présentation générale

1.1 Contexte

De nos jours, les principales sources d'énergie dans nos sociétés sont les systèmes utilisant la combustion. La combustion des hydrocarbures contribue à une part importante de la dégradation de la qualité de l'air. La pollution atmosphérique a des répercussions sur la santé et sur l'environnement, selon l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) : *"Le fait de respirer de l'air pur est considéré comme une condition essentielle de la santé et du bien-être de l'homme. Cependant la pollution de l'air continue de faire peser une menace importante sur le plan sanitaire partout dans le monde [...]. Plus de 2 millions de décès prématurés peuvent chaque année être attribués aux effets de la pollution de l'air extérieur dans les villes et de l'air à l'intérieur des habitations [...]"*. De même, le programme CAFE (Clean Air For Europe) a montré que 300000 décès peuvent être reliés à l'exposition à des particules (soit l'équivalent d'une perte d'espérance de vie de 9 mois en moyenne (cf. Figure 1.1)) et que 21000 décès peuvent être reliés à l'ozone pour l'année 2000 en Europe. Le coût sanitaire pour ces deux polluants a été évalué à un montant compris entre 189 et 609 milliards d'euros en 2020. Les principaux polluants, leurs causes et leur effets sur l'environnement et la santé sont résumés dans la Figure 1.2.

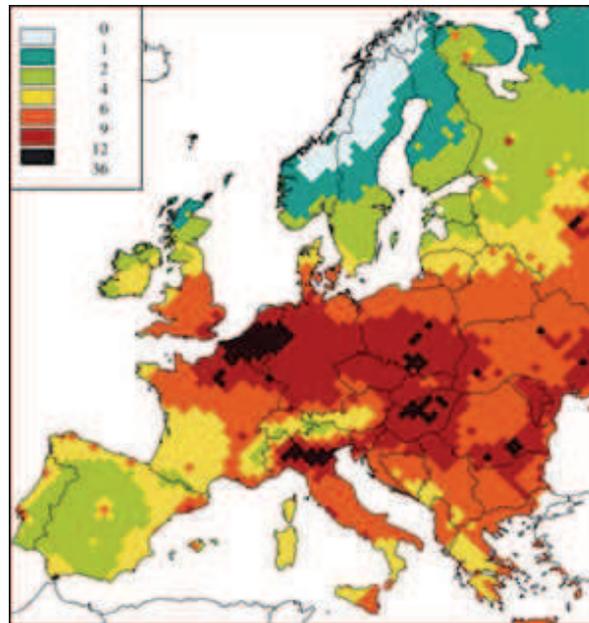


FIGURE 1.1 – Nombre de mois de perte d'espérance de vie moyenne dans l'UE due aux particules fines (PM2,5) Source : International Institute for Applied Systems Analysis

POLLUANT	ORIGINE	IMPACT SUR L'ENVIRONNEMENT	IMPACT SUR LA SANTÉ
OXYDES D'AZOTE (NOX)	Combustion à hautes températures de combustibles fossiles (charbon, fioul, essence, ...). Le monoxyde de diazote (NO) rejeté par les pots d'échappements s'oxyde dans l'air en dioxyde d'azote (NO ₂) qui est un polluant secondaire.	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Rôle précurseur dans la formation d'ozone dans la basse atmosphère, ✓ Contribue aux pluies acides, ✓ Contribue à la concentration de nitrates dans les sols. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ NO: non toxique pour l'homme aux concentrations environnementales ✓ NO₂: gaz irritant pour les bronches (augmentation de l'asthme et des infections pulmonaires)
HYDROCARBURE AROMATIQUE POLYCYCLIQUE (HAP) ET LES COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS (COV)	Combustions incomplètes, utilisation de solvants et de dégraissants, produits de nettoyage ...	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Précurseurs dans la formation d'ozone, ✓ Précurseurs d'autres sous produits à caractère oxydant (acide nitrique, aldéhydes ...). 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Irritations et diminution de la capacité respiratoire ✓ Cancérogènes (benzène, benz(a)pyrène), ✓ Nuisances olfactives fréquentes.
OZONE (O₃)	Polluant secondaire, produit dans l'atmosphère sous l'effet du rayonnement solaire par des réactions complexes entre certains polluants primaires (NOx, CO et COV).	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Perturbe la photosynthèse et conduit à une baisse de rendement des cultures (5 à 10% pour le blé en IDF selon l'INRA), ✓ Nécrose sur les feuilles et les aiguilles d'arbres forestiers, ✓ Oxydation des matériaux, ✓ Contribue à l'effet de serre. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Gaz irritant pour l'appareil respiratoire et les yeux, ✓ Associé à une augmentation de la mortalité au moment des épisodes de pollution (Étude ERPURS/ORS Ile de France)
PARTICULES (PM)	Combustions industrielles ou domestiques, transport routier Diesel, origine naturelle (volcan ...).	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Salissures des bâtiments et de monuments. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Irritation et altération de la fonction respiratoire, ✓ Associées à une augmentation de la mortalité pour les causes respiratoires et cardiovasculaires.
DIOXYDE DE SOUFRE (SO₂)	Combustions de combustibles fossiles contenant du soufre.	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Contribue aux pluies acides, ✓ Dégradation des pierres. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Irritation des muqueuses de la peau et des voies respiratoires supérieures.
MONOXYDE DE CARBONE (CO)	Combustions incomplètes dues à des installations mal réglées (chauffage domestique) et provenant principalement des échappement des véhicules.	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Participe aux mécanismes de formation de l'ozone, ✓ Se transforme en CO₂ et contribue ainsi à l'effet de serre. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Intoxications à forte teneur provoquant maux de tête et vertiges.

FIGURE 1.2 – Principaux polluants atmosphériques.

Afin de limiter au maximum cette pollution atmosphérique et d'améliorer la qualité de l'air, des réglementations européennes sont apparues (directive européenne 2008/50/CE du 14 Avril 2008 et 2004/107/CE du 15 décembre 2004). Les principaux polluants réglementés sont les suivants :

– **les NO_x (Oxydes d'azote) :**

Les émissions d'oxydes d'azote ($NO+NO_2$) apparaissent dans toutes les combustions, à haute température, de combustibles fossiles (charbon, fuel, pétrole...). Le monoxyde d'azote (NO) n'est pas toxique pour l'homme aux concentrations auxquelles on le rencontre dans l'environnement mais le dioxyde d'azote (NO_2) est un gaz irritant pour les bronches. Le dioxyde d'azote provient de l'oxydation du monoxyde d'azote par l'ozone rejeté dans l'atmosphère. Mais une partie du dioxyde d'azote est également émise telle quelle dans l'atmosphère. Le NO_2 est limité en moyenne horaire à $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ à ne pas dépasser plus de 18 heures par an. Les NO_x sont limités en moyenne journalière à $125 \mu\text{g}/\text{m}^3$ à ne pas dépasser plus de 3 jours par an.

– **PM (Particules en suspension) :**

On distingue : les particules PM10, de taille inférieure à $10 \mu\text{m}$ qui pénètrent dans l'appareil respiratoire et les particules fines ou PM2,5, inférieures ou égales à $2,5 \mu\text{m}$ qui peuvent se loger dans les ramifications les plus profondes des voies respiratoires (alvéoles). Ces particules ont des effets sur la santé, principalement au niveau cardiovasculaire et respiratoire. Elles proviennent de diverses origines. Premièrement, on trouve les rejets directs dans l'atmosphère. En Île-de-France par exemple, l'industrie rejette un tiers des particules PM10 émises dans la région, toutes activités confondues. Les activités domestiques, entreprises, commerces, artisanat, en particulier le chauffage (dont le chauffage au bois) produisent un quart des PM10 rejetées dans l'air francilien, le trafic routier en produit lui aussi un quart. Les particules peuvent aussi provenir de remises en suspension de particules qui s'étaient déposées au sol sous l'action du vent ou par les véhicules le long des rues. Enfin, La transformation chimique de gaz produit des particules. Par exemple, dans certaines conditions, le dioxyde d'azote pourra se transformer en particules de nitrates et le dioxyde de soufre en sulfates. Les PM10 sont limitées en moyenne journalière à $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ à ne pas dépasser plus de 35 jours par an, les PM25 sont limitées en moyenne annuelle à $27,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

– O_3 (**Ozone**) :

Dans la haute atmosphère, l’ozone protège les organismes vivants en absorbant une partie des rayons UV. Mais à basse altitude, là où nous vivons et respirons, c’est un polluant agressif. L’ozone pose problème essentiellement en été, car pour produire beaucoup d’ozone la chaleur et un ensoleillement suffisant sont nécessaires. En effet, ce polluant n’est pas directement émis dans l’atmosphère mais se forme par réaction chimique à partir d’autres polluants, en particulier les oxydes d’azote et des hydrocarbures, sous l’action des rayons UV du soleil. L’ozone est limité en moyenne sur 8 heures à $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ à ne pas dépasser plus de 25 jours par an.

– SO_2 (**Dioxyde de soufre**) :

Les émissions de dioxyde de soufre dépendent de la teneur en soufre des combustibles (gazole, fuel, charbon...). Ce gaz irrite les muqueuses de la peau et des voies respiratoires supérieures. Aujourd’hui, la quantité de soufre présente dans les carburants à la pompe a été nettement réduite, limitant fortement l’émission de ce gaz par la combustion automobile. Le SO_2 est limité en moyenne horaire à $350 \mu\text{g}/\text{m}^3$ à ne pas dépasser plus de 24 heures par an.

– **COV (Composés Organiques Volatils)** :

Les composés organiques volatils sont libérés lors de l’évaporation des carburants, par exemple lors du remplissage des réservoirs, ou par les gaz d’échappement. Ils provoquent des irritations et une diminution de la capacité respiratoire, et certains composés sont considérés comme cancérigènes comme le benzo(a)pyrène.

Plusieurs familles de polluants font partie des COV : les BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène, (m+p)xylène et orthoxylène autrement appelés HAM (Hydrocarbures Aromatiques Monocycliques), les HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques), notamment le benzo(a)pyrène, les aldéhydes, dont le formaldéhyde, polluant principalement relevé en air intérieur. Le benzène est limité en moyenne annuelle à $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$

– CO (**Monoxyde de carbone**) :

Les émissions de monoxyde de carbone sont liées à des combustions incomplètes (gaz, charbon, fioul ou bois), elles proviennent majoritairement des gaz d’échappe-

ment des véhicules. A fortes teneurs, le monoxyde de carbone peut provoquer des intoxications. Le CO est limité en moyenne sur 8 heures à $10000 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Sur la Figure 1.3, on trouve les valeurs moyennes et le nombre de dépassements annuels du NO_2 , du O_3 et des PM_{10} pour différentes villes des agglomérations Rouennaise et Parisienne. Quel que soit le polluant considéré, on trouve des dépassements d'émissions polluantes - notamment en région parisienne - ce qui démontre que des efforts supplémentaires doivent être faits afin de réduire la pollution atmosphérique de l'air.

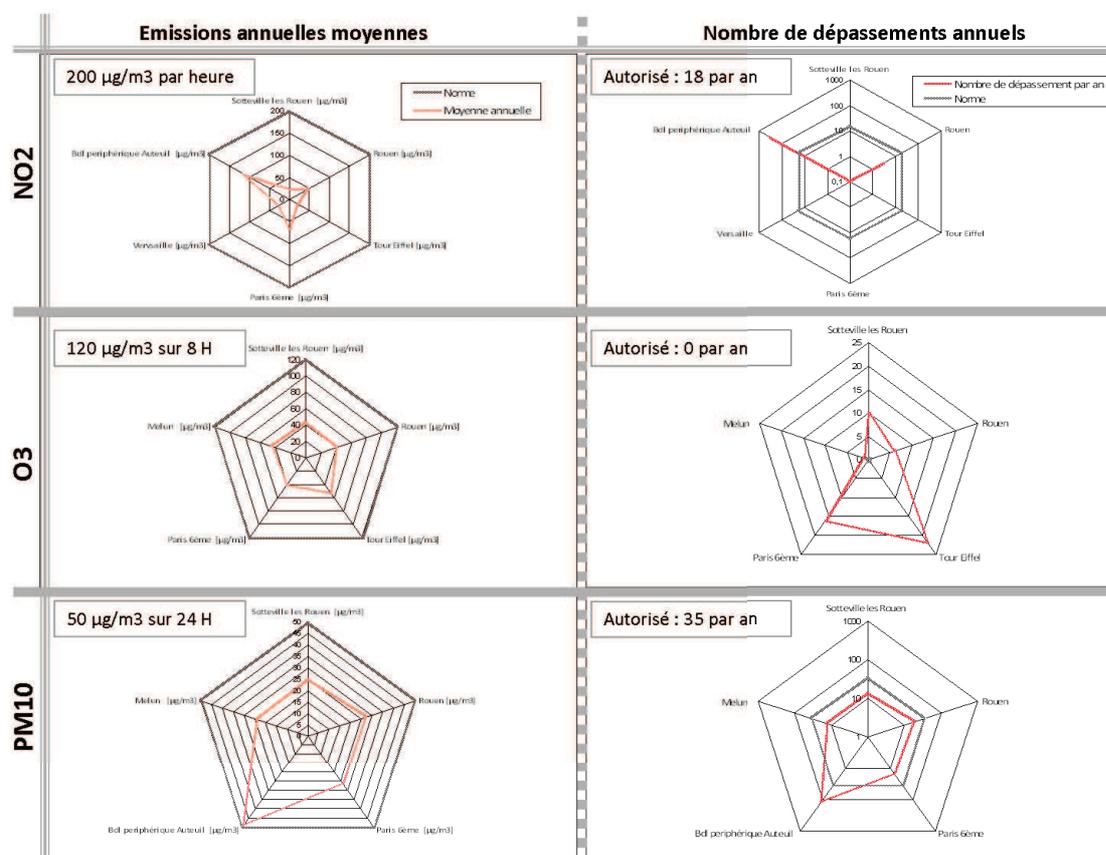


FIGURE 1.3 – Valeurs moyennes et nombre de dépassements annuels de trois polluants en Île-de-France et en Normandie. Source : Airparif, Air normand

Les trois sources majeures de rejets de polluants dans l'atmosphère sont le secteur résidentiel et tertiaire, les transports et l'industrie. La Figure 1.4 montre comme exemple la répartition des émissions polluantes en Île de France des différentes sources d'activité.

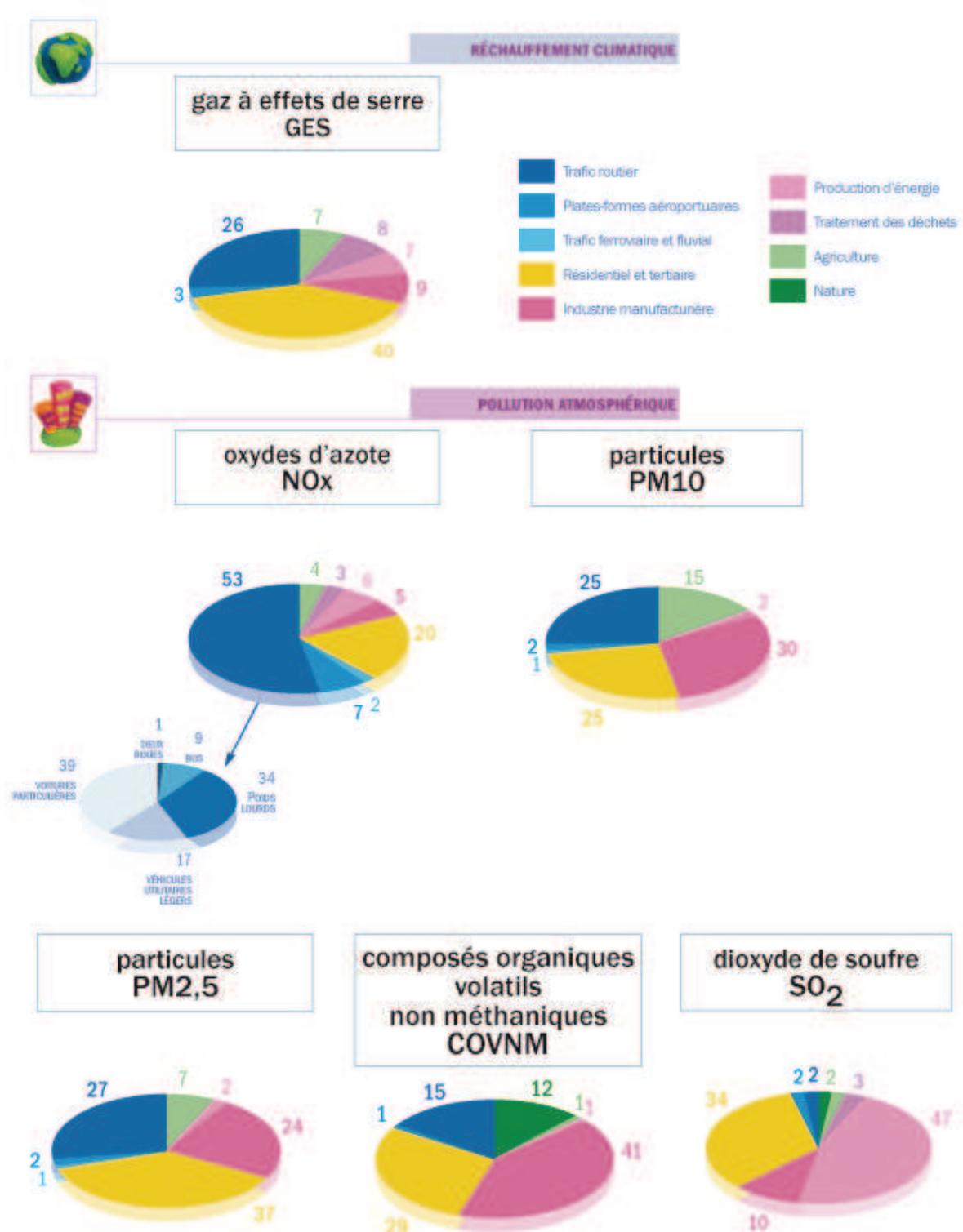


FIGURE 1.4 – Répartition (en %) des émissions annuelles de polluants en Île-de-France par grands secteurs d'activité. Source : Inventaire des émissions 2007, Airparif

En Île de France, le secteur résidentiel et tertiaire représente :

- 40% des émissions de gaz à effet de serre (GES),
- 20% des rejets d'oxydes d'azote (NO_x),
- un quart des émissions de particules PM10 (particules d'un diamètre inférieur à 10 μm),
- plus du tiers des PM2,5 (particules d'un diamètre inférieur à 2,5 μm)
- 30% des émissions d'hydrocarbures (COV).

Les industries représentent :

- un quart des rejets de gaz à effet de serre,
- 15% des rejets d'oxydes d'azote,
- 30% des PM10,
- plus du quart des PM2,5.

Enfin, le trafic routier représente :

- un quart des rejets de gaz à effet de serre,
- plus de la moitié des rejets d'oxydes d'azote,
- environ un quart des émissions de particules PM10 et PM2,5,
- 15% des émissions d'hydrocarbures (COV).

Le trafic routier représente donc une part non négligeable des polluants émis dans l'atmosphère et notamment les véhicules Diesel qui produisent des particules et environ deux fois plus de NO_x que les moteurs à essence catalysés. Afin de limiter la pollution liée aux émissions des moteurs Diesel, des normes sont apparues depuis les années 1990. En Europe, des normes *Euro* de plus en plus restrictives se succèdent afin de réguler les émissions de quatre polluants : NO_x , CO , HC et particules. Pour satisfaire ces normes, les constructeurs d'automobiles doivent trouver des technologies innovantes afin de limiter les émissions à la source, c'est-à-dire dans la chambre de combustion, ou bien utiliser des procédés de post-traitement des gaz d'échappement.

Pour tester de nouvelles technologies, les constructeurs d'automobiles réalisent des essais en conditions réelles. Cette approche expérimentale est efficace mais présente le désavantage d'être très coûteuse en temps et en ressources. De plus, les moyens expérimentaux actuels donnent un accès en partie limité à certaines informations. La simulation numérique s'est donc largement répandue, permettant un accès rapide à de nombreuses informations pour un coût nettement inférieur à celui de l'expérimentation. Cependant, les outils numériques disponibles actuellement dans les moteurs à piston n'ayant pas une précision suffisante pour pouvoir s'affranchir des mesures expérimentales, ces deux approches

sont donc complémentaires. Les simulations contribuent à réduire le nombre d'essais, et donc par conséquent les coûts.

L'objectif de cette thèse est de développer des outils de prédiction dédiés à la combustion Diesel pour des polluants de type NOx et suies. Les normes *Euro5b* et 6 vont limiter dès 2014 les émissions d'oxydes d'azotes à 80 mg/km pour les moteurs Diesel. Aujourd'hui la prédiction des NOx est qualitativement et quantitativement fiable lorsque des approches utilisant des cinétiques complexes sont utilisées. En revanche, lorsque des approches tabulées ou des cinétiques réduites sont utilisées, les outils de simulation actuels ne permettent pas de reproduire précisément les NOx dans les moteurs Diesel, ce qui justifie le développement d'approches plus fiables.

En ce qui concerne les particules de suies, jusqu'à présent, les normes ne s'intéressaient qu'à la masse globale de particules émises à l'échappement (limitée à 5 mg/km). Les normes *Euro5b* et 6 introduisent la notion de taille de particule, en effet des 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 modélisation des suies développée dans cette thèse se propose de tenir compte de la répartition en taille de particules.

Ce travail de thèse porte donc sur le développement d'outils de prédiction numérique dédiés aux NOx et aux suies dans le but d'améliorer la compréhension des phénomènes de formation de ces polluants dans les moteurs Diesel. Cette compréhension peut ensuite être utilisée pour optimiser les systèmes de combustion grâce à la simulation.

1.2 Simulation numérique des écoulements réactifs

Avant de s'intéresser plus précisément aux outils qui ont été développés au cours de ce travail, il est intéressant de connaître quelles sont les différentes voies de modélisation disponibles en ce qui concerne la simulation des écoulements réactifs, et plus précisément des moteurs à combustion interne.

Il existe deux grandes familles de simulations numériques des écoulements réactifs. La première voie de simulation correspond aux calculs unidimensionnel (écoulement dans des conduits, flamme stabilisée sur un brûleur) ou zéro dimensionnel (chambre de combustion, simulation système). Dans ces approches le temps de calcul est très faible mais le nombre d'informations disponibles est limité. Ces calculs permettent par exemple de résoudre une chimie détaillée complète dans des configurations simples ou bien de simuler l'ensemble

du fonctionnement moteur ou véhicule.

La deuxième grande voie de simulation correspond aux simulations tridimensionnelles. Dans ce cas, le domaine calculé par la simulation est petit et le temps de calcul est long. On distingue trois types de simulations 3D :

– La simulation numérique directe (DNS) :

Toutes les échelles de la turbulence sont résolues et les équations de Navier-Stokes sont résolues exactement. Dans ce cas, la précision du résultat dépend de la précision du maillage et des schémas numériques utilisés. La taille des mailles utilisées pour résoudre les équations de la mécanique des fluides doit donc être plus petite que le plus petit tourbillon rencontré dans le problème à résoudre. La DNS requiert donc un temps de calcul important et ne peut être utilisée que pour résoudre des problèmes locaux, et pour aider à la conception de modèles pour la LES et le RANS (voir ci-dessous).

– La simulation aux grandes échelles (LES) :

Avec la LES les grandes échelles de la turbulence sont résolues et les petites échelles sont modélisées à partir d'une échelle de coupure. Ici, la taille des mailles est plus grande que dans les méthodes DNS ce qui permet de considérer des domaines de simulation de la taille d'une chambre de combustion complète. Cependant, pour simuler un cycle moteur complet, il est nécessaire de faire plusieurs réalisations LES d'un même calcul afin d'en tirer des grandeurs moyennes comparables aux résultats expérimentaux. La LES en moteur permet aussi un accès à des grandeurs instantanées utiles - comme les phénomènes acycliques - pour le développement d'une chambre de combustion (cliquetis par exemple), mais demande un coût de calcul important du fait que plusieurs réalisations doivent être faites.

– La simulation RANS (Reynolds Averaged Navier Stokes) :

En RANS, toutes des échelles de la turbulence sont modélisées ce qui permet d'utiliser des mailles plus grossières. Cependant, dans ces simulations aucune échelle de la turbulence n'est résolue et seulement des grandeurs moyennes sont accessibles. Par ailleurs, en moteur, un seul cycle moteur doit être simulé contrairement à la LES pour laquelle un ensemble de cycles est nécessaire. La simulation RANS est la plus répandue dans le domaine de la simulation moteur.

L'objectif étant de proposer des modèles dans la perspective d'une application industrielle, la simulation RANS sera utilisée dans ce travail. Cependant, la LES étant une approche prometteuse, les modèles développés pourront aisément être adaptés à celle-ci. .

1.3 Caractéristiques de la combustion Diesel

1.3.1 Description de la combustion Diesel

La description complète et détaillée d'un moteur Diesel et de son fonctionnement sont décrits dans [53]. Un moteur Diesel automobile fonctionne suivant quatre temps qui sont

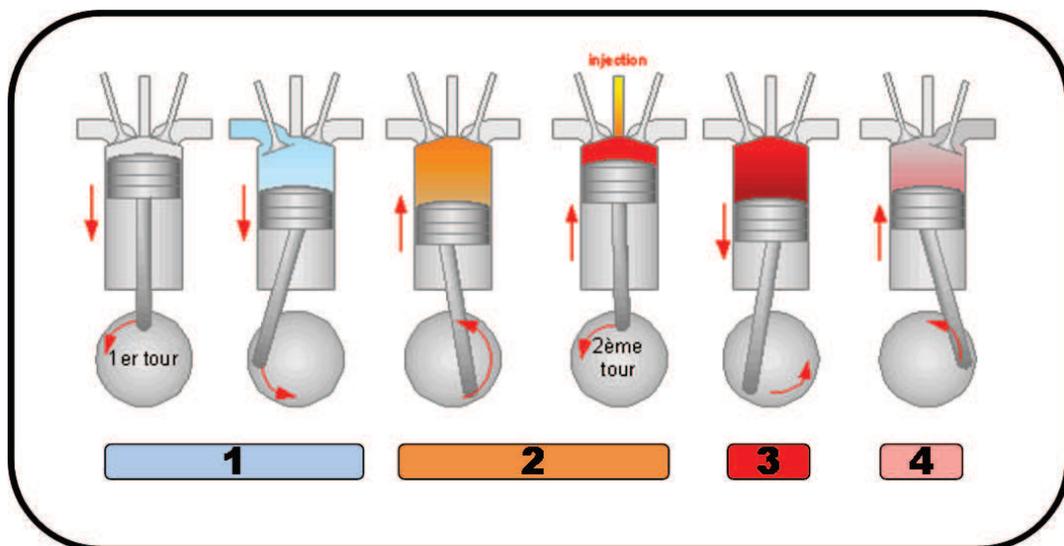


FIGURE 1.5 – Cycle Diesel

(cf Figure 1.5) :

1. Admission Le piston descend et l'air est admis dans la chambre de combustion par la soupape d'admission.
2. Compression Au voisinage du Point Mort Bas (PMB), la soupape d'admission se referme et le piston remonte entraînant une augmentation de pression et de température dans la chambre de combustion. Proche du Point Mort Haut (PMH), quand la pression est importante, du carburant est injecté dans la chambre sous forme de fines gouttelettes. Le moment de l'injection dépend du régime moteur, de la charge et de la présence ou non d'injection pilote.

TABLE 1.1 – Normes Européennes successives pour les émissions polluantes des véhicules légers à moteur Diesel

Norme	Particules [mg/kg]	CO [mg/kg]	HC+NOx [mg/kg]	NOx [mg/kg]
<i>Euro</i> 1 (1993)	140	2720	970	-
<i>Euro</i> 2 (1996)	100	1000	900	700
<i>Euro</i> 3 (2000)	50	640	560	500
<i>Euro</i> 4 (2005)	25	500	300	250
<i>Euro</i> 5 (2009)	5	500	230	180
<i>Euro</i> 6 (2014)	5	500	170	80

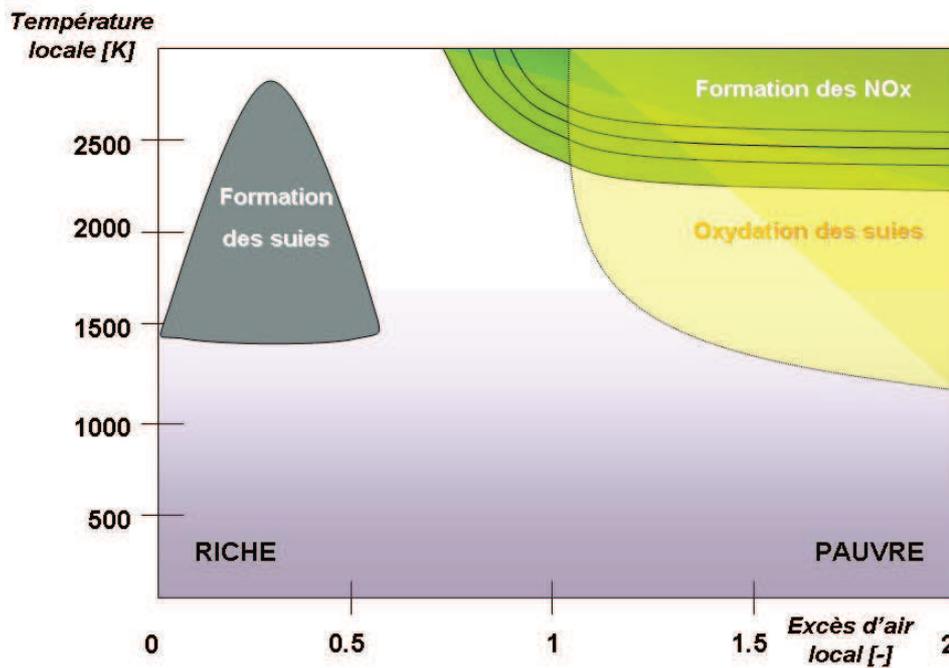
3. Explosion Le carburant se vaporise dans la chambre de combustion et s'auto-inflamme quand les conditions thermodynamiques sont favorables. La combustion évolue alors vers un mode de flamme de diffusion. Les gaz chauds en expansion transfèrent leur énergie au piston, ce qui le fait descendre.
4. Detente La post-oxidation se poursuit, la soupape d'échappement s'ouvre proche du PMB permettant aux gaz brûlés de s'évacuer dans la ligne d'échappement. Enfin, le piston remonte expulsant ainsi les gaz brûlés résiduels.

1.3.2 Dépollution d'un moteur Diesel

Un moteur Diesel émet des espèces polluantes. Parmi ces émissions polluantes, certaines sont régulées par les normes européennes (cf. tableau 1.1) : le monoxyde de carbone (CO), les Hydrocarbures imbrûlés (HC), les oxydes d'azote (NO et NO₂) et les particules. Depuis les années 1980, les technologies des moteurs Diesel ont beaucoup évoluées et différentes approches sont disponibles pour limiter les émissions polluantes. On distingue les mesures primaires (actions directes dans la chambre de combustion) et les mesures secondaires (traitements des fumées).

1.3.2.1 Contrôle à la source

Il existe différentes stratégies permettant de réduire les émissions d'espèces polluantes. Par exemple, les systèmes d'injection directe permettent une injection de carburant dans la chambre de combustion à forte pression, menant ainsi à une pulvérisation fine du carburant, permettant une meilleure homogénéité du mélange et donc une efficacité de combustion plus grande, entraînant une diminution de la production de suies. Cependant,

FIGURE 1.6 – Diagramme ϕ -T de Pischinger

l'augmentation de l'efficacité de combustion conduit à une augmentation du pic de température lors de l'auto-inflammation menant à une augmentation de la production d'oxydes d'azote. Des stratégies permettant de diminuer ce pic de dégagement de chaleur existent, toutefois elles entraînent une augmentation de la consommation de carburant et donc une augmentation de la production de particules. Le diagramme de Pischinger (Figure 1.6) illustre le compromis NOx -particule. Afin de réaliser ce compromis, l'introduction de gaz de dilution à l'admission moteur (EGR : Exhaust Gas Recirculation) ou provenant directement du cylindre moteur (BGR : Burnt Gas Residual) permet de diminuer la concentration de NOx . En effet, l'ajout de gaz brûlés résiduels permet de diminuer la température par l'augmentation des capacités calorifiques (ces gaz sont riches en CO_2 et H_2O qui sont des espèces tri-atomiques et ont donc d'importantes capacités calorifiques) et fait également baisser la fraction massique de dioxygène (des gaz brûlés sont ajoutés à l'air).

D'autres voies sont également utilisées comme l'amélioration de la géométrie interne de la chambre de combustion, l'optimisation du taux de compression ou encore l'injection multiple.

1.3.2.2 Contrôle à l'échappement

La deuxième stratégie de réduction des émissions polluantes est le post-traitement des gaz d'échappement. Pour les moteurs à essence, la catalyse 3 voies est utilisée, elle permet de réduire les oxydes d'azotes, d'oxyder les hydrocarbures imbrûlés en CO_2 et H_2O et d'oxyder le CO en CO_2 . Cependant, étant donné que les moteurs Diesel fonctionnent à des richesses globalement pauvres, la catalyse 3 voies ne peut être utilisée (il faut que le mélange soit globalement stœchiométrique). Dans les moteurs Diesel, on trouve de plus en plus souvent :

- des catalyseurs d'oxydation pour oxyder le CO et les HC ,
- des pièges à NOx , des catalyseurs SCR (Réduction Catalytique Sélective) pour traiter les oxydes d'azotes,
- des filtres à particules pour diminuer les particules émises.

Dans ce travail de thèse, on s'intéressera plus particulièrement aux systèmes primaires de réduction des émissions polluantes.

1.4 Objectifs et plan de ce travail

Les moteurs Diesel sont responsables d'une part importante de la dégradation de la qualité de l'air. L'objectif de ce travail est de fournir de nouvelles approches fiables afin de reproduire le plus précisément possible la formation des NOx et des suies dans les moteurs Diesel dans le but de comprendre l'origine de la formation de ces polluants au sein de la chambre de combustion.

Ce rapport est structuré de la manière suivante :

- Pour commencer, le chapitre 2 présente les grandes lignes des outils de simulation numériques utilisés au cours de ce travail de thèse. Le solveur de chimie détaillée CHEMKIN sera présenté, et plus particulièrement le solveur SENKIN qui permet la simulation de l'auto-allumage dans des réacteurs 0-D homogènes et le solveur PREMIX qui permet la simulation de flammes laminaires 1-D. Les équations principales de la simulation RANS seront elles aussi présentées et le modèle de combustion turbulente utilisé dans ce travail sera explicité.

- La seconde partie (chapitre 3 et 4) s'intéresse ensuite à la modélisation des oxydes d'azotes (NO_x).

Le chapitre 3 présente une introduction générale sur les oxydes d'azote. Après une brève introduction concernant les sources d'émissions de NO_x dans l'environnement et leur conséquences, les différentes voies de formation des oxydes d'azote sont détaillées.

Le chapitre 4 présente le modèle développé au cours de ce travail. Tout d'abord, l'approche est détaillée. Puis l'évolution du NO donnée par le modèle est évaluée en comparaison de l'évolution du NO donnée par une cinétique chimique dans différents types de réacteurs homogènes. Enfin, des simulations Diesel sont effectuées afin de quantifier l'apport du modèle développé.

- La troisième partie (chapitre 5, 6 et 7) s'intéresse à la modélisation de suies.

Dans le chapitre 5, les sources d'émissions de suies et l'impact de ces dernières sur la santé et l'environnement sont détaillés. Puis les mécanismes de formation et d'oxydation des suies sont présentés. Enfin, les principales approches connues dans la littérature sont énumérées.

Dans le chapitre 6, l'approche de modélisation retenue est présentée. Les résultats obtenus en ce qui concerne la prédiction de la masse et la répartition en taille de suies sont comparés à des flammes prémélangées laminaires trouvées dans la littérature. Afin de pouvoir étendre la modélisation des suies à des simulations RANS 3-D, une étude paramétrique est effectuée afin de trouver un compromis entre la précision du modèle de suies et le temps de calcul nécessaire. Enfin, le potentiel de deux modèles de combustion est évalué afin de trouver le meilleur couplage entre le modèle de suies et la modélisation de la combustion turbulente.

Le chapitre 7 présente des résultats et tests supplémentaires réalisés en flammes prémélangées laminaires afin de mettre en lumière les interrogations actuelles relatives à la formation et à l'oxydation des suies existant aujourd'hui.

- Le chapitre 8 apporte une conclusion aux travaux effectués durant ce travail de thèse.

Chapitre 2

Outils de modélisation utilisés

Dans cette partie, les principaux outils qui ont été utilisés lors de ses travaux vont être décrits.

Dans la section 2.1 le système d'équations permettant de modéliser l'auto-allumage d'un mélange homogène va être présenté. Ce modèle sera utilisé pour les simulations de l'évolution des oxydes d'azote afin de comparer l'évolution du *NO* obtenue par la chimie détaillée et le *NO* obtenu par le modèle de tabulation développé (Partie 2). Dans la section 2.2 le système d'équations permettant la modélisation de flammes laminares va être présenté. Ce modèle sera utilisé lors de la comparaison du modèle de suie (Partie 3) avec des résultats provenant de la littérature. Enfin, la section 2.4 fera un bref résumé des équations et du modèle de combustion turbulente utilisé dans le cadre des simulations 3-D de moteur Diesel. Le modèle de combustion turbulente sera utilisé dans la partie 2 pour réaliser la simulation des oxydes d'azote dans simulations de moteurs Diesel et dans la partie 3 pour la simulation de la formation des particules de suies.

2.1 Équations fondamentales d'auto-allumage

Les équations décrivant la simulation de l'auto-allumage dans le code SENKIN [73] sont décrites ici. Ce code permet de représenter la cinétique de combustion dans un réacteur homogène. Les équations de conservation de la masse et de l'enthalpie s'écrivent dans ce cas :

$$\frac{dY_k}{dt} = \frac{\dot{\Omega}_k M_k}{\rho} \quad k = 1, N \quad (2.1)$$

$$C_p \frac{dT}{dt} + \sum_{k=1}^{k=N} \frac{h_k \dot{\Omega}_k M_k}{\rho} = 0 \quad (2.2)$$

avec Y_k la fraction massique de l'espèce k , $\dot{\Omega}_k$ le taux molaire de production de l'espèce k , M_k la masse molaire de l'espèce k , C_p la capacité thermique à pression constante, ρ la masse volumique du mélange et h_k l'enthalpie massique de l'espèce k .

2.1.1 Résolution de la cinétique de la combustion

Les solveurs de chimie détaillée permettent de reproduire dans des configurations simples des résultats expérimentaux grâce à un schéma cinétique développé au préalable. Ils permettent un accès direct à l'évolution des espèces incluses dans le schéma cinétique et à l'évolution des propriétés thermodynamiques du mélange gazeux. Dans ce travail nous avons utilisé le code CHEMKIN II [65].

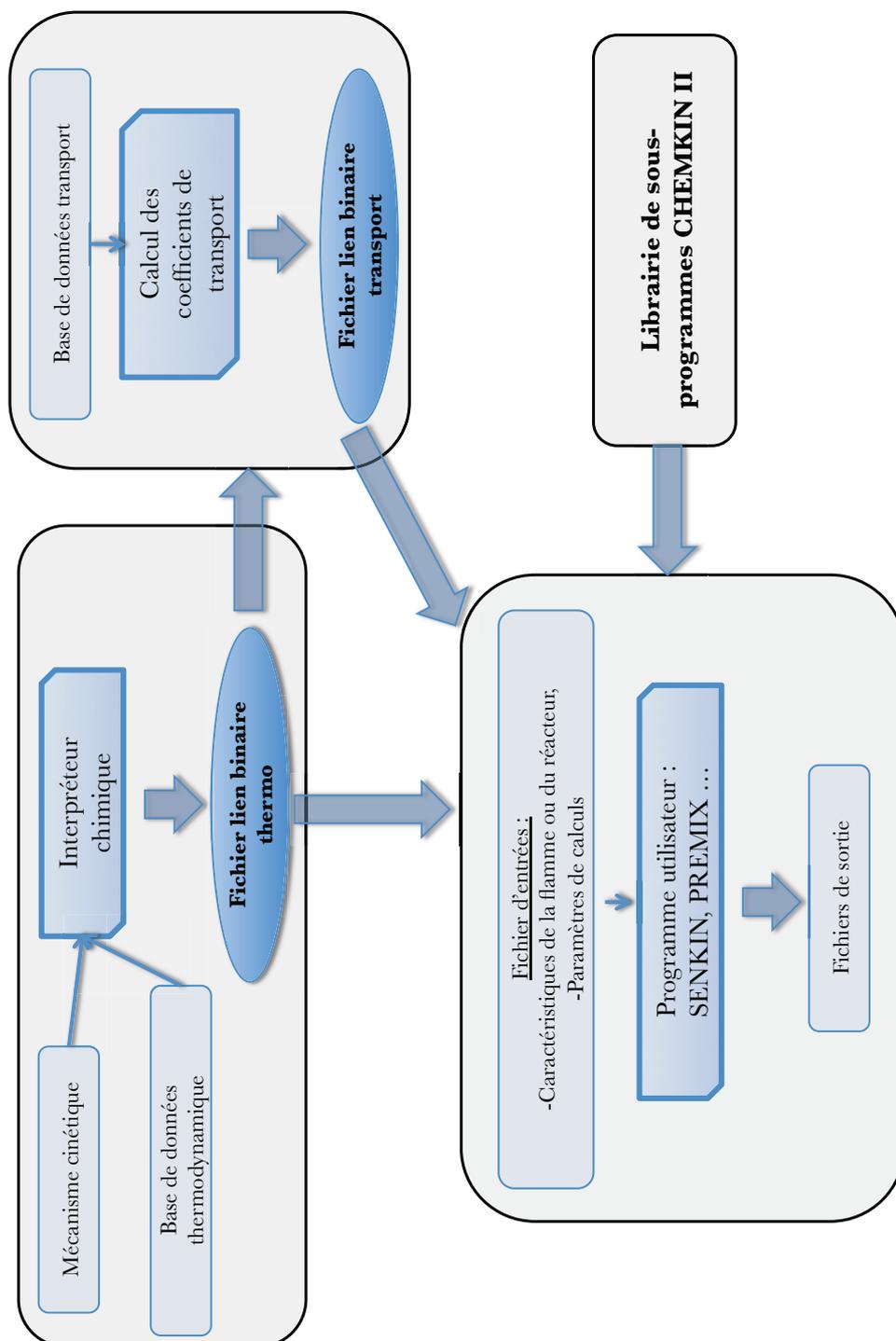


FIGURE 2.1 – Structure schématique de CHEMKIN

CHEMKIN II est un compilateur chimique qui permet de résoudre des mécanismes cinétiques complexes dans différents types de configuration. Ce code est constitué d'une bibliothèque de sous-programmes de calcul en cinétique phase gazeuse et permet à l'utilisateur de développer son propre code de calcul en faisant appel aux sous-programmes dont il a besoin. CHEMKIN II est composé de quatre parties principales : l'interpréteur, la base de données thermodynamiques, la base de données des propriétés de transport des espèces gazeuses et la bibliothèque de sous-programmes de calcul cinétique (cf. Figure 2.1). De plus, un certain nombre de programmes de calcul cinétique sont fournis tels que SENKIN [73] pour la simulation de l'auto-allumage et PREMIX [64] pour la simulation des flammes mono-dimensionnelles.

CHEMKIN II permet d'avoir accès à l'évolution des espèces incluses dans un schéma cinétique complexe contenant N espèces et R réactions élémentaires. Ce système de réactions élémentaires s'écrit :

$$\sum_{k=1}^{k=N} \nu'(k)_j X_k = \sum_{k=1}^{k=N} \nu''(k)_j X_k \quad j = 1, R \quad (2.3)$$

avec $\nu'(k)_j$ et $\nu''(k)_j$ les coefficients stœchiométriques directs et indirects de la réaction j et X_k l'espèce k . Le taux de réaction \dot{q}_j de la réaction j s'exprime :

$$\dot{q}_j = K_{d_j} \prod_{k=1}^{k=N} [X]_k^{\nu'(k)_j} - K_{i_j} \prod_{k=1}^{k=N} [X]_k^{\nu''(k)_j} \quad (2.4)$$

avec $[X]_k$ la concentration de l'espèce k , K_{d_j} et K_{i_j} respectivement les constantes directes et indirectes de la réaction j . La constante de réaction directe se calcule par une relation d'Arrhénius :

$$K_{d_j}(T) = A_j T^{b_j} \exp\left(-\frac{E_{a_j}}{RT}\right) \quad (2.5)$$

avec A_j , b_j , E_{a_j} les constantes d'Arrhénius de la réaction j et T la température. On nomme $A_j T^{b_j}$ le facteur pré-exponentiel et E_{a_j} l'énergie d'activation. La constante de réaction indirecte est en général calculée à partir de K_{d_j} et de la constante d'équilibre chimique K_{eq} : $K_{i_j} = \frac{K_{d_j}}{K_{eq}}$. K_{eq} est déterminée en minimisant la fonction G de Gibbs. Finalement, le terme de production $\dot{\Omega}_k$ de l'espèce k s'exprime :

$$\dot{\Omega}_k = \sum_{j=1}^{j=R} \nu(k)_j \dot{q}_j \quad (2.6)$$

avec $\dot{\Omega}_k$ le taux de production de l'espèce k pour la réaction j (exprimé en $[mol/cm^3/s]$) et $\nu(k)_j = \nu''(k)_j - \nu'(k)_j$.

2.2 Équations fondamentales de flammes 1-D laminaire

Nous détaillons ici les équations fondamentales résolues par le code PREMIX. Ce code permet de calculer les profils de concentrations d'espèces et de température d'une flamme laminaire prémélangée en fonction de la distance au brûleur en tenant compte de la cinétique chimique et du transport des espèces incluses dans la cinétique. Les équations de conservation de masse, d'enthalpie et d'espèces résolues à chaque point x du maillage sont :

$$\dot{m} = \rho u A \quad (2.7)$$

$$\dot{m} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{1}{C_p} \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda A \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{A}{C_p} \sum_{k=1}^{k=N} \rho Y_k V_k C_{pk} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{A}{C_p} \sum_{k=1}^{k=N} \dot{\Omega}_k M_k h_k = 0 \quad (2.8)$$

$$\dot{m} \frac{\partial Y_k}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho A Y_k V_k) - A \dot{\Omega}_k M_k = 0 \quad k = 1, N \quad (2.9)$$

avec \dot{m} le débit massique, u la vitesse du fluide, λ la conductivité thermique du mélange gazeux, A l'aire de la surface englobant les lignes de courant, et V_k la vitesse de diffusion de l'espèce k .

2.3 Méthodes de résolution de la cinétique de la combustion

Quelle que soit la nature de la configuration simulée (0-D ou 1-D), la résolution des cinétiques en combustion est caractérisée par la large gamme de temps caractéristiques chimiques rencontrés. Ainsi, une caractéristique principale concernant la résolution d'un système chimique est la raideur du problème à résoudre. Les méthodes explicites requièrent moins de temps de calcul que les méthodes implicites. Cependant elles conduisent à une instabilité de la solution numérique, à moins d'utiliser des pas de temps très petits. Les méthodes implicites sont donc largement utilisées pour résoudre les cinétiques chimiques.

Dans le cas de SENKIN, le système d'équations différentielles du premier ordre peut se mettre sous la forme :

$$\frac{d\phi}{dt} = F(\phi, t) \quad (2.10)$$

avec ϕ un vecteur solution pris comme : $\phi = (T, Y_1, \dots, Y_N)^T$. L'intégration de ce système d'équations se fait grâce à un schéma implicite : DASAC (Differential Algebraic Sensibility Analysis [24]).

Dans le cas de PREMIX, le système d'équations aux dérivées partielles peut se mettre sous la forme :

$$F(\phi) = 0 \quad (2.11)$$

$$\phi = (T_1, Y_{1,1}, \dots, Y_{k,1}\dot{m}_1, \dots, T_x, Y_{1,x}, \dots, Y_{k,x}\dot{m}_x)^T \quad x = 1, X; k = 1, N \quad (2.12)$$

avec $Y_{k,x}$ la fraction massique de l'espèce k au point x et \dot{m}_x le débit massique en x . La méthode utilisée n'est pas DASAC mais une méthode de Newton modifiée qui permet d'obtenir une équation itérative qui converge vers la solution du problème :

$$\phi_{n+1} = \phi_n - \lambda_n \left(\frac{\partial F}{\partial \phi} \right)_{\phi_n}^{-1} F(\phi_n) \quad (2.13)$$

avec λ_n un facteur d'amortissement compris entre 0 et 1. Le critère de convergence s'écrit :

$$|(\Delta\phi)| < \max(a, r|\phi|) \quad (2.14)$$

avec a et r les tolérances absolues et relatives.

2.4 La simulation RANS

Dans ce travail de thèse l'approche RANS sera utilisée pour simuler la combustion dans un moteur Diesel. Cette partie fait un bref rappel des équations utilisées dans cette approche.

2.4.1 Équations moyennées

Chaque grandeur instantanée X peut être décomposée en deux composantes dans les écoulements turbulents :

- Une partie moyenne \bar{X} ,
- Une partie fluctuante X' qui représente la variation de X autour de sa valeur moyenne \bar{X} .

La décomposition de Reynolds permet d'écrire : $X = \bar{X} + X'$ avec $\bar{X}' = 0$.

Dans les écoulements réactifs, on utilise couramment la moyenne de Fabre [40] : $X = \tilde{X} + X''$ avec :

- $\tilde{X} = \frac{\rho \bar{X}}{\bar{\rho}}$ la partie moyenne de X ,
- X'' les fluctuations de X .

Dans les simulations RANS seuls les champs moyens sont considérés et la moyenne de Fabre est appliquée aux équations instantanées de l'aérothermochimie [99]. Dans ce cas les équations de Navier-Stokes s'écrivent :

– Équation de la masse :

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} + \frac{\partial \bar{\rho} \tilde{u}_j}{\partial x_j} = \dot{S} \quad (2.15)$$

avec \dot{S} le terme d'évaporation.

– Équation de la quantité de mouvement :

$$\frac{\partial \bar{\rho} \tilde{u}_i}{\partial t} + \frac{\partial \bar{\rho} \tilde{u}_i \tilde{u}_j}{\partial x_j} = -\frac{\bar{p}}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{\tau}_{ij} - \rho u_i'' u_j'') \quad (2.16)$$

$\bar{\tau}_{ij}$ est le tenseur des contraintes visqueuses et $\rho u_i'' u_j''$ est le tenseur de Reynolds qui doit être modélisé en RANS. Pour résoudre le tenseur de Reynolds on utilise une approche de type transport par gradient [20] :

$$-\rho u_i'' u_j'' = \mu_t \left(\frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \tilde{u}_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \bar{\rho} k \delta_{i,j} \right) \quad (2.17)$$

avec μ_t la viscosité turbulente donnée par le modèle de turbulence et $k = \widetilde{u_i'' u_i''}$ l'énergie cinétique turbulente.

– Équation d'espèces :

$$\frac{\partial \bar{\rho} \tilde{Y}_k}{\partial t} + \frac{\partial \bar{\rho} \tilde{Y}_k \tilde{u}_j}{\partial x_j} = -\frac{\partial}{\partial x_j} (\overline{V_{k,j} Y_k} + \overline{\rho u_j'' Y_k''}) + \bar{\rho} \tilde{w}_{Y_k} \quad (2.18)$$

De gauche à droite on trouve : le terme instationnaire, le terme convectif résolu, le terme de diffusion, le terme convectif non résolu et enfin le terme source chimique. Le terme convectif non résolu $\overline{\rho u_j'' Y_k''}$ est généralement fermé par une approche de type gradient en introduisant le nombre de Schmidt turbulent S_{C_t} : $\overline{\rho u_j'' Y_k''} = -\frac{\mu_t}{S_{C_t}} \frac{\partial \tilde{Y}_k}{\partial x_j}$ et les flux diffusifs laminaires sont approximés par une loi de Fick : $\overline{V_{k,j} Y_k} \approx -\bar{\rho} \bar{D}_k \frac{\partial \tilde{Y}_k}{\partial x_j}$ avec \bar{D}_k le coefficient de diffusivité laminaire de l'espèce k . En considérant tous les coefficients de diffusion laminaire \bar{D}_k égaux (noté D) et en introduisant $D_t = \mu_t / S_{C_t}$, l'équation 2.18 devient :

$$\frac{\partial \bar{\rho} \tilde{Y}_k}{\partial t} + \frac{\partial \bar{\rho} \tilde{Y}_k \tilde{u}_j}{\partial x_j} = -\frac{\partial}{\partial x_j} \left((D + D_t) \frac{\partial \tilde{Y}_k}{\partial x_j} \right) + \bar{\rho} \tilde{w}_{Y_k} \quad (2.19)$$

avec \tilde{w}_{Y_k} le terme source chimique de l'espèce k .

– Équation d'enthalpie sensible :

Avec les mêmes approximations on obtient :

$$\frac{\partial \bar{\rho} \tilde{h}_s}{\partial t} + \frac{\partial \bar{\rho} \tilde{h}_s \tilde{u}_j}{\partial x_j} = - \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\mu_t}{P_{rt}} \frac{\partial \tilde{h}_s}{\partial x_j} \right) + \frac{\partial \bar{p}}{\partial t} + \tilde{w}_{h_s} \quad (2.20)$$

avec h_s l'enthalpie sensible, P_{rt} le nombre de Prandtl turbulent et \tilde{w}_{h_s} provenant du modèle de combustion.

2.4.2 Modélisation de la combustion turbulente en RANS : Le modèle ECFM3Z

Pour obtenir les termes sources \tilde{w}_{Y_k} et \tilde{w}_{h_s} dans les équations 2.19 et 2.20 un modèle de combustion doit être utilisé. Il existe de nombreux modèles de combustion dédiés aux simulations RANS dans la littérature. Dans ce travail, le modèle ECFM3Z (3 Zones Extended Coherent Flame Model) a été principalement utilisé. Ce modèle est un modèle de combustion turbulente développé à l'IFP Energies Nouvelles [26]. Dans ce modèle, la fraction de mélange Z est modélisée par une fonction densité de probabilité à trois pics de Dirac, correspondant à trois réacteurs homogènes (cf. Figure 2.2) :

- un réacteur contenant uniquement du carburant (F),
- un réacteur contenant de l'air et des gaz brûlés résiduels (A),
- un réacteur contenant la zone de mélange (M).

Chaque réacteur est découpé en deux parties : une zone gaz frais (notée u) et une zone gaz brûlés (notée b).

Au début de la combustion, seule la zone A_u est considérée. Au moment de l'injection de carburant, la zone F_u se forme. Une fois que ces deux zones existent, la zone de mélange M_u apparaît. Les transferts de masse de A_u et F_u vers M_u sont contrôlés par des équations de transport pour le carburant et l'oxygène des zones F et A :

$$\frac{\partial \bar{\rho} \tilde{Y}_{Fu}^F}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\rho} \tilde{u} \tilde{Y}_{Fu}^F) = \nabla \cdot (\bar{\rho} (D + D_t) \nabla \tilde{Y}_{Fu}^F) + \bar{\rho} \tilde{S}_{Fu} + \bar{\rho} \tilde{E}_{Fu}^{F \rightarrow M} \quad (2.21)$$

$$\frac{\partial \bar{\rho} \tilde{Y}_{O_2}^A}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\rho} \tilde{u} \tilde{Y}_{O_2}^A) = \nabla \cdot (\bar{\rho} (D + D_t) \nabla \tilde{Y}_{O_2}^A) + \bar{\rho} \tilde{E}_{O_2}^{A \rightarrow M} \quad (2.22)$$

avec $\bar{\rho}$ la densité moyenne, \tilde{u} la vitesse moyenne, D et D_t la diffusion laminaire et turbulente, et \tilde{S}_{Fu} le taux d'évaporation du carburant. Le modèle de mélange est introduit via

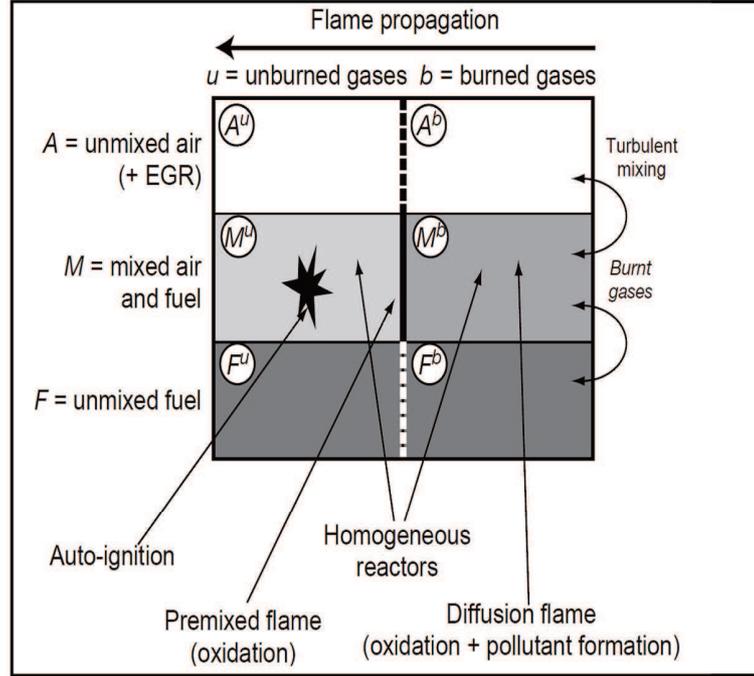


FIGURE 2.2 – Structure schématique de ECFM3Z [26]

les termes $\tilde{E}_{Fu}^{F \rightarrow M}$ et $\tilde{E}_{O_2}^{A \rightarrow M}$ exprimés par :

$$\tilde{E}_{Fu}^{F \rightarrow M} = -\frac{1}{\tau_m} \widetilde{Y_{Fu}^F} \left(1 - \widetilde{Y_{Fu}^F}\right) \quad (2.23)$$

$$\tilde{E}_{O_2}^{A \rightarrow M} = -\frac{1}{\tau_m} \widetilde{Y_{O_2}^A} \left(1 - \widetilde{Y_{O_2}^A}\right) \quad (2.24)$$

avec τ_m le temps de mélange donné par le modèle de turbulence. L'auto-inflammation peut alors se produire dans la zone M_u quand les conditions thermodynamiques sont propices. Quand le délais d'auto-inflammation est atteint, les zones A_b , F_b , M_b apparaissent. Les réactions d'oxydation du carburant et la formation de polluants ont lieu dans la zone M_b . Une équation de transport est résolue pour chaque espèce k :

$$\frac{\partial \tilde{\rho} \tilde{Y}_k}{\partial t} + \nabla \cdot (\tilde{\rho} \tilde{u} \tilde{Y}_k) = \nabla \cdot (\tilde{\rho} (D + D_t) \nabla \tilde{Y}_k) + \tilde{\rho} \tilde{\omega}_{Y_k} \quad (2.25)$$

La fraction massique moyenne de chaque espèce \tilde{Y}_k est liée à la fraction massique conditionnée dans la zone M_b par la relation : $\tilde{Y}_k = Y_k^A P_A + Y_k^F P_F + Y_k^M P_M$ avec P_A , P_F , P_M la probabilité d'être dans la zone A , F , M . Cela permet de déduire le terme source moyen de chaque espèce transportée : $\tilde{\omega}_{Y_k} = (\omega_{Y_k})_M P_M$ avec ω_{Y_k} le terme source chimique provenant de la résolution d'une cinétique chimique en utilisant des chimies réduites, complexes, ou tabulées.

Deuxième partie

Modélisation des NO_x

Chapitre 3

Introduction

3.1 Généralités sur les oxydes d'azote

Le monoxyde et le dioxyde d'azote (NO et NO_2), nommés NOx , sont les principaux oxydes d'azote formés par la combustion. Ces NOx proviennent de réactions entre l'azote (de l'air ou du combustible) et l'oxygène de l'air [114]. Le protoxyde d'azote N_2O est quant à lui un gaz comptabilisé à part des NOx car il a une stabilité beaucoup plus grande. Ainsi toute combustion dans l'air émet des oxydes d'azote. Comme exemple on peut voir sur la Figure 1.4 (Chapitre 1) les principales sources d'émission des oxydes d'azote.

Une grande majorité d'oxydes d'azote émises provient des centrales thermiques et des véhicules à moteur. Le trafic routier représente plus de la moitié des rejets d'oxyde d'azote. La Figure 3.1 illustre la forte concentration de dioxyde d'azote le long des grands axes routier de Paris. On distingue très clairement le périphérique et les grands axes de circulation de la capitale.

Le monoxyde d'azote NO en lui même est peu toxique, il est cependant connu pour avoir un impact sur la fixation de l'oxygène par l'hémoglobine à partir de 15 ppm. En revanche, le NO est un précurseur du dioxyde d'azote qui est lui un gaz toxique. Le NO_2 inhalé peut être absorbé dans les alvéoles pulmonaires, il pénètre profondément dans le système respiratoire entraînant des altérations des structures alvéolaires. Les symptômes de l'action toxique du NO_2 sont l'insomnie, la toux, et une altération des muqueuses. Actuellement, on n'attribue pas de risque cancérigène au NO_2 .

En dehors de leurs effets nocifs sur la santé, les composés azotés ont des répercussions sur l'environnement. Rejetés dans l'atmosphère, les NOx peuvent former des acides nitriques. Ces acides se retrouvent alors dans les nuages et les précipitations provoquant

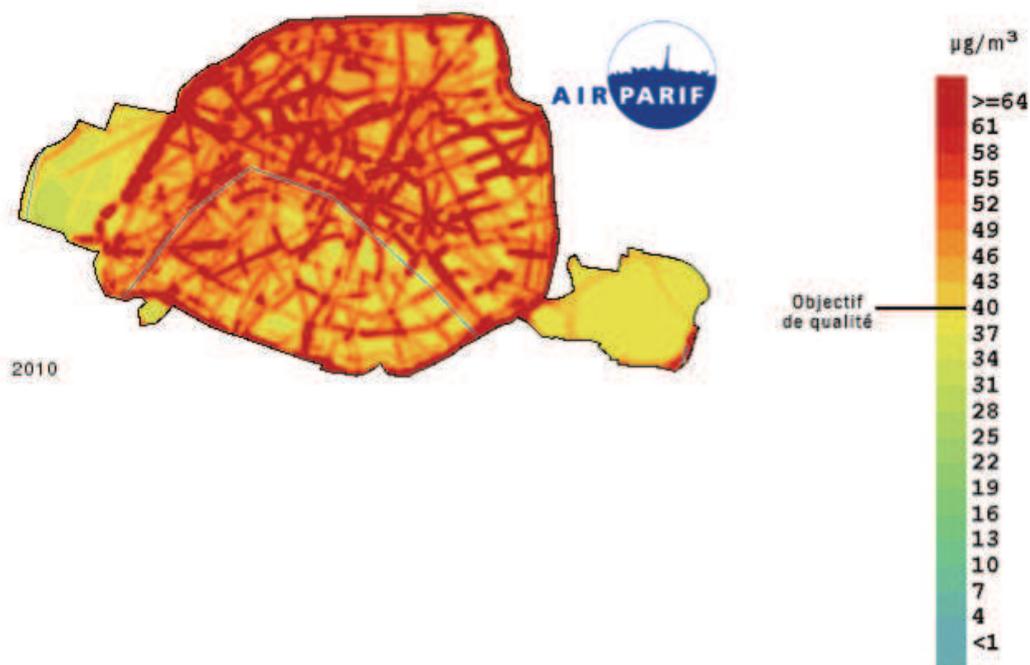
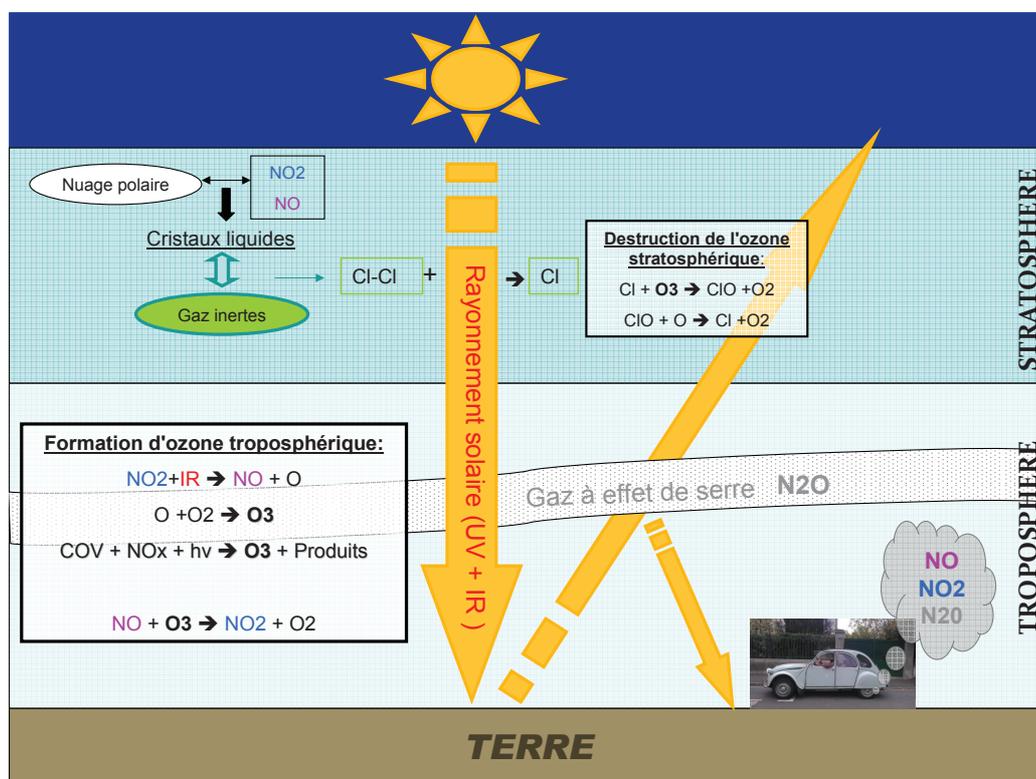


FIGURE 3.1 – Moyenne annuelle des émissions de NO_2 à Paris. Source : Airparif

alors l'acidification des lacs et la déforestation. De plus, les effets de ces pluies acides induisent de la corrosion entraînant des altérations diverses, notamment au niveau des bâtiments.

Les composés azotés jouent aussi un rôle en ce qui concerne l'équilibre atmosphérique [38]. Entre autres, ils créent de l'ozone dans la troposphère et détruisent l'ozone stratosphérique. La chimie atmosphérique en ce qui concerne la production et la destruction de l'ozone est complexe. La Figure 3.2 représente de manière simplifiée les effets des oxydes d'azote sur l'atmosphère. Le protoxyde d'azote N_2O présent dans l'atmosphère provient en grande partie de la recombinaison du NO avec la molécule O_3 . Dans la troposphère (couche de 15 km au dessus de la surface de la Terre) le NO_2 se dissocie produisant du NO et de l'oxygène atomique O , l'oxygène atomique réagit alors avec l'oxygène présent pour former de l'ozone. De même, sous l'effet du rayonnement solaire, les NO_x et les COV peuvent réagir ensembles pour former de l'ozone. Cette pollution à l'ozone explique la couleur brunâtre des couches d'air polluées dans les villes à forte circulation automobile. Si l'ozone est nécessaire au niveau de la stratosphère (couche d'ozone), sa présence dans les basses couches de l'atmosphère est nocive pour l'homme et pour l'environnement. Les

FIGURE 3.2 – Évolution schématique des NO_x dans l'atmosphère

effets sur la santé (même à très basse concentration) sont divers : irritation des yeux et des muqueuses, maux de tête, réduction de la capacité pulmonaire... De plus, l'ozone affecte fortement les fonctions pulmonaires des asthmatiques.

Dans la stratosphère (15 à 50 km au dessus de la surface de la Terre) les oxydes d'azote sont des agents actifs d'attaque de la couche d'ozone. Au niveau des pôles la température en hiver peut très fortement chuter. Dans ces conditions, des nuages polaires composés de vapeur d'eau apparaissent et forment par association avec les NO_x des cristaux liquides. Il existe dans la stratosphère des gaz inertes, comme le chlore (cl) par exemple. Ces gaz inertes vont venir réagir avec les cristaux liquides pour former des molécules $cl-cl$. En été, le rayonnement solaire casse ces molécules formant des radicaux (cl) qui peuvent réagir avec l'ozone stratosphérique, détruisant les molécules d'ozone au profit des molécules d'oxygène, entraînant la réduction de la couche d'ozone.

Enfin, le N_2O est une molécule qui a la propriété d'absorber le rayonnement infrarouge provenant du rayonnement solaire, c'est donc un gaz à effet de serre. Par rapport au CO_2 ,

le N_2O à un pouvoir radiatif 150 fois supérieur, contribuant ainsi pour environ 10% de l'effet de serre global.

Les émissions de NOx sont donc néfastes pour l'homme et son environnement. Plus particulièrement, le dioxyde d'azote est un problème actuel et des solutions de réduction doivent être apportées pour les années à venir. Globalement, en situation éloignée du trafic, la baisse observée ces dernières années des émissions de NO_2 semble ralentir et l'objectif de qualité de l'air n'est pas toujours respecté (exemple de la petite couronne de Paris Figure 3.1). Le long des axes routiers, aucune amélioration pour le dioxyde d'azote n'a été relevée. Les niveaux d'émissions de ces derniers restent par endroit deux fois plus élevés que les objectifs de qualité fixés par l'union Européenne. Pour rappel, le niveau moyen d'émission de NO_2 ne doit pas dépasser $200 \mu g/m^3$ par heure plus de 18 fois dans l'année. Sur le périphérique Parisien, ce niveau a été dépassé plus d'un jour sur deux durant l'année 2010.

Les émissions d'ozone ont quant à elles doublé en moyenne au niveau national français depuis les 15 dernières années, et les niveaux de fond planétaires ont eux aussi augmenté.

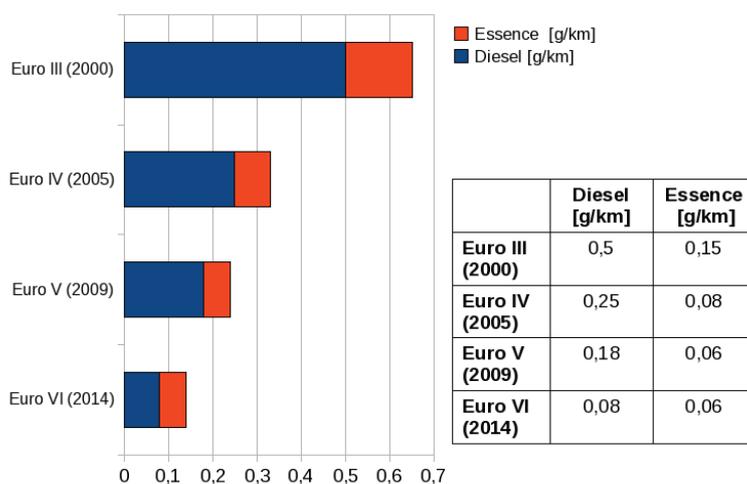


FIGURE 3.3 – Évolution des normes *Euro* depuis les années 2000

Ainsi, afin de limiter au maximum les émissions d'oxydes d'azote, des règles de contrôle sont apparues au début des années 1970 et se sont graduellement renforcées pour établir un programme précis de réduction de NOx dans les pays industrialisés. En ce qui concerne l'automobile, les normes *Euro5b* et 6 vont limiter dès 2014 les émissions d'oxydes d'azote à 80 mg/km pour les moteurs Diesel et à 60 mg/km pour les moteurs Essence (cf Figure 3.3).

Afin de répondre à ces normes, les constructeurs d'automobiles doivent développer de nouvelles technologies dédiées à la réduction des émissions de NOx . Avant de s'intéresser aux différentes stratégies existantes en matière de réduction d'oxydes d'azote, la partie suivante de cette introduction présente les différents mécanismes de formation de ces derniers.

3.2 Mécanismes de formation des oxydes d'azote

Les mécanismes de formation des NOx durant la décomposition d'hydrocarbures sont complexes et certaines voies de formation sont encore mal comprises [88, 51].

3.2.1 Formation du NO

On distingue quatre voies principales de formation du NO (cf. Figure 3.4) :

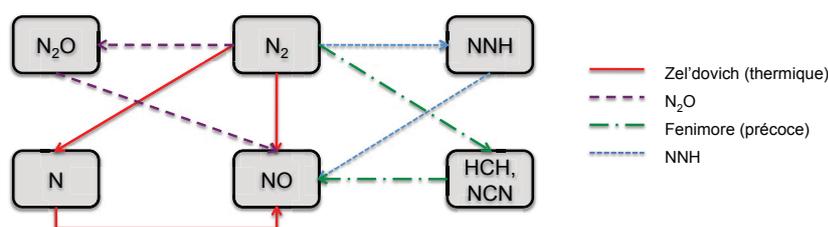


FIGURE 3.4 – Principales voies de formation des NOx

3.2.1.1 La voie thermique (mécanisme de Zel'dovich) [127] :

Le mécanisme de formation de NO à partir de l'azote moléculaire est celui de Zel'dovich. La vitesse de production de NO par cette voie devient significative à haute température et en présence d'oxygène (donc pour des mélanges pauvres ou stœchiométriques). Le mécanisme considéré est le suivant :



Il s'agit de la principale voie de formation des oxydes d'azote dans les moteurs à combustion interne [53]. La réaction 3.1 constitue l'étape limitante du mécanisme car elle

présente une énergie d'activation élevée (environ 320 KJ/mol) et n'est donc rapide qu'à haute température, ce qui justifie la dénomination de "mécanisme thermique".

3.2.1.2 La voie du *NO* précoce (mécanisme de Fenimore) [41] :

Fenimore constate lors de travaux en flammes prémélangées que le profil de *NO* présente une pente beaucoup plus raide dans la zone de combustion que celle de la formation du *NO* dans les gaz brûlés. Il baptise le mécanisme de formation du *NO* correspondant "précoce". Fenimore explique ce phénomène par la rupture de la triple liaison du N_2 par des réactions moins endothermiques (donc plus raides) que la réaction 3.1 de Zel'dovich. Ce mécanisme s'écrit :



De Soete [113] met en évidence la formation d'acide cyanhydrique *HCH* dans la zone d'oxydation de flamme riche, ce qui appuie la théorie de Fenimore. Le mécanisme de formation du *NO* est initié par des réactions entre le diazote de l'air et les radicaux hydrocarbonés CH_i (avec $i = 1, 2, \dots$) pour former des *HCN* et des *NCN* menant au *NO*. Les radicaux CH_i se forment dans le front de flamme et ont une durée de vie très courte, le *NO* précoce est donc produit uniquement lors de la conversion du carburant.

3.2.1.3 La voie de formation du *NO* via N_2O [77] :

En 1966, Olshewski et al. [95] montrent que la rupture de la triple liaison N_2 peut s'effectuer selon la relation :



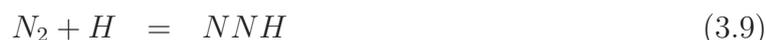
Malte et Pratt [77] proposent alors le mécanisme de conversion de N_2O en *NO* suivant :



La formation de *NO* à partir du protoxyde d'azote intervient dans des zones de sur-équilibre d'espèces atomiques *O* et *H* et à forte pression.

3.2.1.4 La voie de formation du NO via NNH [117] :

Dans les gaz brûlés de flammes riches, l'addition d'un atome d'hydrogène suivie d'une attaque de l'oxygène atomique sur l'espèce NNH conduit à la formation de NO :



Une autre voie de formation du NO est la voie fuel- NO , cette dernière voie dépend fortement de la présence de fonction pyridine et pyrole dans le carburant étudié. Cette voie fait l'objet de nombreuses études [98, 69]. Au niveau du raffinage, le gazole contient très peu d'azote, si ce n'est par l'addition de procétane (amélioration du rendement de combustion).

3.2.2 Formation du NO_2

La réaction qui contrôle la formation du dioxyde d'azote (NO_2) est la réaction suivante [94] : $HO_2 + NO = NO_2 + OH$. Le radical hydroperoxyde HO_2 est formé principalement dans les zones de fort gradient de température, c'est-à-dire dans le front de flamme. Il réagit avec le NO précédemment formé pour créer le NO_2 .

3.2.3 Formation du N_2O

Enfin le protoxyde d'azote N_2O est formé à partir des chemins réactionnels suivants [77] :



La formation de N_2O est liée à une réaction trimoléculaire (Eq. 3.11) très sensible à la pression et à la quantité d'oxygène atomique.

3.3 Technique de réduction des NO_x

Il existe deux stratégies principales pour réduire les émissions de NO_x .

La première stratégie consiste à éviter la formation de NOx à la source en améliorant le procédé de combustion. Pour les NOx on peut par exemple utiliser des stratégies de combustion “bas- NOx ” qui présentent un fort potentiel de réduction des émissions. Parmi ces stratégies de combustion “bas- NOx ”, on trouve :

- Le mode de combustion HCCI (Homogeneous Charge Compression Ignition) : il est fondamentalement basé sur la combinaison d’un carburant parfaitement prémélangé à de l’air fortement dilué par des gaz brûlés et d’une auto-inflammation en masse dans l’ensemble de la chambre de combustion. L’importante concentration de gaz brûlés dans le mélange admis réduit la concentration en oxygène par dilution et augmente la capacité calorifique du mélange enfermé. La baisse de température de combustion résultante présente l’avantage de réduire drastiquement la production d’oxydes d’azote. D’un point de vue pollution, le principal inconvénient de ce mode de fonctionnement est une augmentation des émissions d’hydrocarbures imbrûlés (HC) et de monoxyde de carbone (CO) inhérente à la réduction de la température de combustion. La combustion parfaitement homogène conduit à un pic de pression pouvant être destructeur.
- Le mode de combustion prémélangée : il regroupe l’ensemble des stratégies consistant à maximiser la proportion de combustion prémélangée. Par rapport à la combustion conventionnelle, cela consiste à favoriser l’homogénéisation du carburant à de l’air fortement dilué par des gaz brûlés avant l’auto-inflammation pour obtenir une combustion en masse. Il existe de nombreuses nuances d’applications qui sont associées à autant de dénominations dans la littérature : PCCI (Premixed Controlled Compression Ignition), HPC (Highly-Premixed Combustion), PPC (Partially-Premixed Combustion), HCLI (Homogeneous Charge Late Injection), HPLI (Highly-Premixed Late Injection), mild-HCCI ...

D’autres solutions technologiques existent comme l’optimisation du système de combustion (optimisation de la chambre de combustion, optimisation de l’aérodynamique (swirl), optimisation du système d’injection, multi-injections, avance à l’allumage ...), l’utilisation d’une recirculation de gaz brûlés et l’utilisation de moyens de contrôle (capteurs, calculateurs, ...).

La seconde stratégie consiste à traiter les fumées qui sortent de la chambre de combustion en éliminant les NOx présents dans ses fumées par voie chimique. On peut citer par exemple :

- La Réduction Sélective Catalytique (SCR, Selective Catalytic Reduction) utilise l'ammoniac (ou un dérivé comme l'urée) pour réduire les oxydes d'azote en azote moléculaires. Le catalyseur permet de réduire la température opératoire permettant ainsi l'augmentation de l'efficacité du système.
- Les pièges à NOx stockent les oxydes d'azote dans une structure microporeuse (nitrates) avant de les traiter en milieu réducteur (à une richesse stoechiométrique) grâce à une phase de régénération (réduction en N_2) complétant ainsi l'action du système catalytique.

Ces stratégies de réduction à la source et au niveau des fumées sont souvent utilisées ensemble afin d'éviter au maximum les émissions d'oxydes d'azote. On note que la réduction drastique des normes en ce qui concerne les émissions des oxydes d'azote (-68% par rapport à *Euro 4*) impose un recours quasi systématique au système de post-traitement.

Dans ce travail, nous nous intéresserons plus particulièrement à la première stratégie qui consiste à améliorer le procédé de combustion. En effet, pour tester de nouveaux procédés de combustion, des outils numériques de prédiction de NOx sont nécessaires afin de connaître les lieux et les quantités d'oxydes d'azote produits dans la chambre de combustion.

3.4 Bilan et objectifs

Aujourd'hui, afin de répondre aux normes *Euro*, la réduction des émissions de NOx est devenue un enjeu majeur lors de la conception d'un moteur Diesel, des outils de prédiction sont donc nécessaires. L'objectif de ce travail est de fournir un outil de prédiction pour les codes de combustion qui utilisent des chimies tabulées ou réduites dans le cadre des simulations RANS. En première intention, seul le NO thermique sera considéré. L'extension du modèle à d'autres voies de formation a fait l'objet d'une étude qui sera présentée en annexe de ce rapport.

Les outils de prédictions employés aujourd'hui pour la modélisation du NO thermique dans les modèles de combustion utilisant des chimies réduites ou tabulées sont souvent :

- la résolution directe du mécanisme de Zel'dovitch,
- la tabulation du taux de réaction du NO en utilisant une variable d'avancement

usuelle basée sur l'oxydation du carburant.

Quand une résolution directe du mécanisme de Zel'dovitch est utilisée, la prédiction du NO thermique manque souvent de précision. En effet, les radicaux nécessaires à la résolution du mécanisme de Zel'dovitch sont rarement présents dans la chimie réduite ou tabulée et les hypothèses faites pour résoudre la chimie du NO thermique dans le code de combustion sont souvent source d'erreurs. Quand une tabulation du taux de réaction de NO est utilisée, la variable d'avancement basée sur l'oxydation du carburant (variant de 0 dans les gaz frais à 1 dans les gaz brûlés) ne permet pas une représentation précise de l'historique du NO . En effet, le temps de formation du NO est long comparé à celui de l'oxydation du carburant, ainsi le NO est formé et détruit quand la variable d'avancement est très proche de 1, entraînant des erreurs de prédictions. La Figure 3.5 illustre ce propos, quand la variable d'avancement arrive à 1, c'est-à-dire quand le carburant a été oxydé, la production de NO commence dans les gaz brûlés.

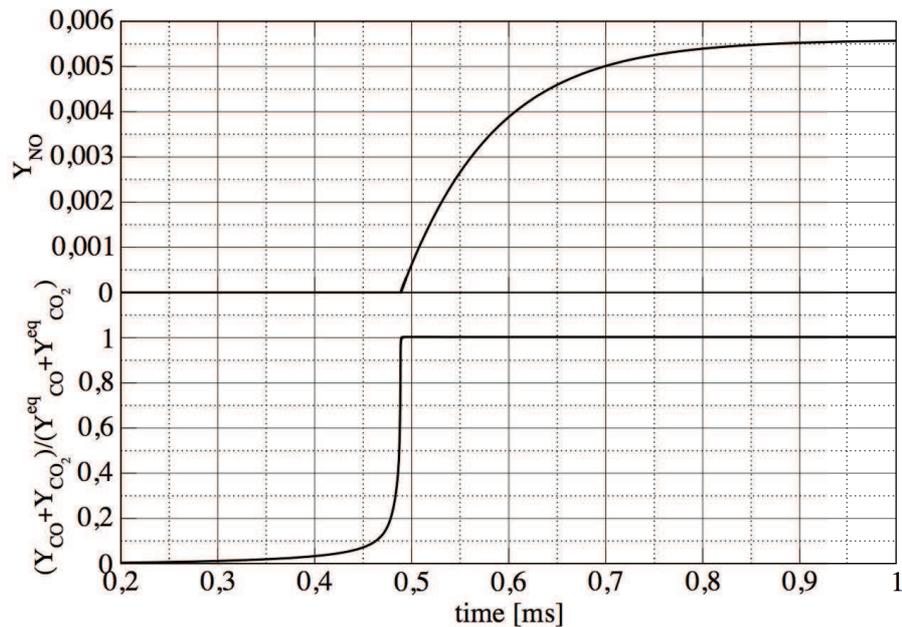


FIGURE 3.5 – Évolution temporelle de Y_{NO} et de la variable d'avancement c dans un réacteur adiabatique à pression constante pour un mélange air / n-heptane à $\phi = 1.0$, $P = 8$ MPa et $T_0 = 1000$ K.

Ainsi, la modélisation du NO dans les modèles de combustion utilisant des chimies tabulées ou réduites n'est pas satisfaisante aujourd'hui. L'outil développé dans ce travail devra être robuste et efficace en terme de prédictivité dans une large gamme de conditions opératoires, le but final étant d'obtenir un outil applicable aux simulations industrielles.

L'approche développée dans la partie suivante est basée sur la méthode des temps de relaxation. Il a été observé que, pour une composition donnée d'équilibre, si la fraction massique d'équilibre (Y_{NO}^{eq}) de NO est perturbée d'une petite quantité ΔY_{NO} alors le NO revient naturellement à sa valeur d'équilibre en un temps de relaxation τ . C'est cette propriété qui a été utilisée pour construire le modèle tabulé expliqué dans la partie suivante.

Chapitre 4

NO Relaxation Approach (NORA) to predict thermal *NO* in combustion chambers

Cette partie présente l'article "*NO* Relaxation Approach (NORA) to predict thermal *NO* in combustion chambers" publié dans le journal "Combustion and Flame" [120]. Tout d'abord, les différentes approches utilisées dans la littérature pour modéliser la formation des *NOx* sont décrites. Puis le modèle développé dans ce travail basé sur une tabulation de retour à l'équilibre est présenté. Le modèle de prédiction de *NOx* proposé est ensuite validé dans des réacteurs homogènes à pression constante et à volume variable. Enfin les résultats obtenus sur huit points Diesel sont commentés.

Abstract

In combustion models employing tabulated or global kinetics, the prediction of thermal *NO* is usually performed by either the direct resolution of Zel'dovich mechanism or the tabulation of the *NO* reaction rate using a laminar flamelet database and a progress variable representative of the fuel oxidation reactions, for instance temperature or a linear combination of major products mass fractions. It is known that the first method lacks accuracy if radical species such as *N* or *O* appearing in the *NO* reaction rate are not correctly estimated. The second method cannot lead to accurate predictions because *NO* reactions take place essentially when the fuel oxidation is over, therefore the *NO* reaction rate shows a very weak correlation with the progress variable. In this paper a new approach called NORA (*NO* Relaxation Approach), is proposed for the modeling of thermal *NO*. It allows a high accuracy when coupled with this type of combustion models. With NORA, the *NO* reaction rate is written as a linear relaxation towards the equilibrium value Y_{NO}^{eq} with a characteristic time τ . Both parameters are tabulated as functions of equivalence ratio, pressure, temperature and dilution mass fraction. NORA is first validated on homogeneous internal combustion engine cases, where it closely fits the complex chemistry results. It is then integrated into the turbulent combustion model ECFM3Z dedicated to piston engine applications. In this model a mixed tabulated (TKI) and global kinetics (CORK) approach is used to describe turbulent combustion. First applications on eight Diesel engine operating points show a good improvement with NORA compared to a classical resolution of Zel'dovich mechanism.

4.1 Introduction

Gaseous nitrogen oxides (*NO* and *NO*₂, usually gathered within *NOx* acronym) are known for their perilous effects on human health and environment. In particular, *NO*₂ is the most dangerous species and is produced when *NO* is converted in the troposphere via $NO_3 + NO = 2NO_2$ and $NO + O_3 = NO_2 + O_2$ in non polluted atmosphere [32] and via *NO* reaction with peroxy components in polluted atmosphere [10]. *NOx* are produced during hydrocarbon combustion in engines and have been subject to regulations since the 1990's. As a result, the prediction of *NOx* formation in combustion processes has become a major challenge and predictive tools are needed. However, quantitative prediction of *NOx* emissions is difficult to obtain for at least two main reasons. First, *NOx* are formed on large time scales compared to fuel oxidation. Secondly, they are very dependent on

local temperature and equivalence ratio.

Various routes have been identified in the literature for the NO_x formation. The most important route in piston engines is the thermal one [53], leading essentially to the production of NO . The thermal route in the commonly-used Zel'dovich mechanism includes seven chemical species [127] :



The implementation of this NO mechanism depends on the main combustion model considered.

A first category of models can employ indifferently detailed, skeletal or reduced fuel oxidation chemistry. Detailed chemistry is here understood as a chemical mechanism, for instance [33] based on elementary reactions and involving typically hundreds of species. A skeletal mechanism, see for instance [107], is understood as a subset of the original detailed mechanism. Finally, a reduced mechanism, employing typically from twenty to hundred species, is obtained through a rigorous mathematical or chemical reduction of a skeletal mechanism [75, 72]. Turbulent combustion models of this category require the direct resolution of the chemistry in the CFD code and include (not exhaustive list) :

- the work of Cantrel et al. [23] which uses the KIVA-CHEMKIN model with a reduced mechanism including 34 species for n-heptane.
- the RIF model (Representative Interactive Flamelet) [97] in [11] which uses a detailed n-decane/ α -methyl-naphthalene mechanism.
- the CMC approach (Conditional Moment Closure) [66] in [108] which uses the GRI 2.11 detailed mechanism for methane.

In this case the NO mechanism can be directly included in the fuel oxidation mechanism and a good accuracy on the NO reaction rate can be expected since the species N , H , OH and O needed in Zel'dovich mechanism are generally already present in the elemental fuel oxidation mechanism. Note that following the combustion model employed, the NO stratification in mixture fraction and temperature can be accounted for (for instance in RIF and CMC) or not (homogeneous hypothesis). In addition, even if locally the NO chemistry is correctly reproduced, the turbulent combustion model keeps a high influence on the final NO level.

Other categories of fuel oxidation models consider either global kinetics employing a few number of reactions, for instance [45], or tabulated approaches. For global kinetics

models like CORK (CO Reduced Kinetics) [59] or TFLES (Thickened Flame LES) [28], the above four species are not accounted for or are not included in the global reactions. Consequently, a certain number of hypothesis are needed in order to estimate the *NO* reaction rate. Therefore, for these models, the direct coupling between the fuel oxidation model and *NO* reactions (4.1) through (4.3) can lead to large errors.

For tabulated approaches like PCM (Presumed Conditional Moment) [119] or the PDF/mixture fraction model with equilibrium chemistry, two types of submodels for thermal *NO* can be found. In the first one [96, 60], it is assumed that the mass fractions of these species (and temperature) are not modified by the *NO* formation, and consequently the tabulated values are directly used to solve reactions (4.1) through (4.3). This hypothesis is not exact [21] and can lead to substantial errors if the table is not properly built. In the second one, the *NO* reaction rate is directly read in the fuel oxidation table [52]. In theory, this approach can account for mixture fraction and temperature fluctuations. However, it presents two main limitations.

- First, the *NO* formation/consumption trajectory cannot be correctly followed using the progress variable used in tabulated approaches. Indeed, in such approaches, the progress of the fuel oxidation reaction is classically represented by a normalized progress variable c which evolves monotonically from zero in the unburnt mixture, to unity in the fully burnt mixture. In the FPI (Flame Prolongation of ILDM) approach for instance, the progress variable is generally defined as $c = Y_c/Y_c^{eq}$ [42], where Y_c is the sum of *CO* and *CO*₂ mass fractions. The *NO* formation/consumption time being much larger than the fuel oxidation time, the *NO* evolution takes place for a large part at progress variable values very close to unity leading consequently to a high imprecision in the *NO* reaction rate or mass fraction prediction. This behavior can be observed in Fig. 4.1 which displays the temporal evolution of Y_{NO} and c - using the FPI progress variable definition - for a n-heptane/air homogeneous reactor at $\phi = 1.0$, $p = 8$ MPa and $T_0 = 1000$ K. The chemistry is modeled using the n-heptane mechanism of Buda et al. [22], including the kinetic constants of Zel'dovich *NO* mechanism used in Baulch et al. [13]. Throughout this study this mechanism, corresponding to reactions (4.1) through (4.3), has been used for all the calculations.
- A second limitation of the direct tabulation of *NO* is that the table is most of the time built from laminar premixed flames or homogeneous reactor calculations. In these configurations, the thermal *NO* mass fraction evolution increases monotonically and consequently its reaction rate is always positive. As a consequence, this

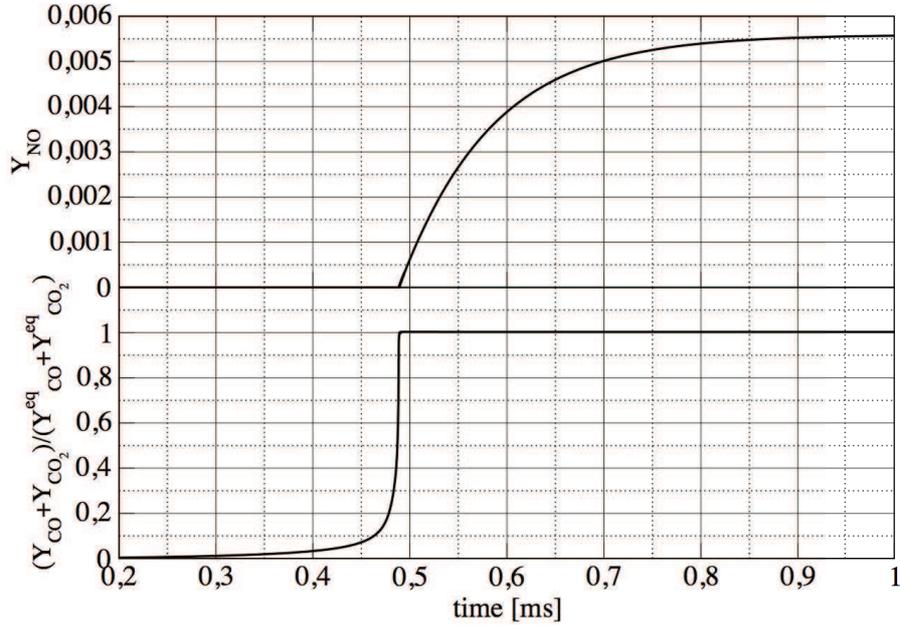


FIGURE 4.1 – Temporal evolution of Y_{NO} and c in a constant pressure homogeneous adiabatic reactor for a n-heptane / air mixture at $\phi = 1.0$, $P = 8$ MPa and $T_0 = 1000$ K.

approach does not allow to represent the possible NO consumption which takes place in many practical devices like Diesel engines or furnaces.

For these reasons, new approaches for NO modeling are required when global kinetics or tabulations are used as turbulent combustion models. Ihme and Pitsch [55] proposed such an approach based on a linear expression for the NO reaction rate. Two coefficients defining the linear expression are tabulated from steady state diffusion flamelet libraries accounting for enthalpy losses. This model was evaluated on the large eddy simulations of Sandia D flame and of an aircraft engine. Delhayé et al. [39] proposed a two-dimensional FGM (Flamelet-Generated Manifold) table including NO chemistry. They evaluated the model on counter-flow laminar diffusion flames submitted to sinusoidal time variation of strain rate. While the agreement between complex chemistry and the table was very satisfactory for major product species and radicals, the results were less satisfactory for NO because of its slow chemistry.

This paper presents a new tabulated approach, based on the PhD work of Michel [85] where the NO reaction rate is tabulated from homogeneous reactor calculations. These reactor calculations are performed by imposing an initial perturbation of the NO mass fraction Y_{NO} leading to an exponential relaxation in time towards the equilibrium value Y_{NO}^{eq} . The reaction rate is conveniently written as a linear function of Y_{NO} like

in [55], but here the non linearity is accounted for thanks to the tabulation of the linear coefficients as a function of $|Y_{NO} - Y_{NO}^{eq}|$. In [85], adiabatic flames at constant pressure were considered accounting for mixture fraction and temperature fluctuations thanks to a *NO* flamelet equation coupled to the ADF-PCM (Approximated Diffusion Flames Presumed Conditional Moment) combustion model [86]. The aim of the present paper is to adapt this *NO* model to variable enthalpy conditions encountered in most turbulent combustion devices of interest like piston engines, furnaces or gas turbines. As ADF-PCM does not account for enthalpy variations in its present form, in this study the ECFM3Z (3-Zones Extended Coherent Flame Model) [26] combustion model is used. The model uses the auto-ignition delay and reaction rate given by the tabulated kinetics of ignition (TKI) [27] approach for describing the heat release rate and the CORK global kinetics model [59] for subsequent reactions. In the following section, the *NO* model is described. In the third section, the table generation methodology is presented and this model is validated against complex chemistry calculations. Finally, in the fourth section, the integration of the proposed model in ECFM3Z is presented and it is applied Diesel engine configurations.

4.2 Model presentation

4.2.1 The perturbed homogeneous reactor configuration

As presented in the introduction, tabulating the *NO* reaction rate is an interesting approach since it does not require to estimate radical species. But this approach raises two main issues. The first one is the choice of the model reactor or flame employed, the second one is the definition of the input parameters of the table.

In the present approach, we look for a model reactor that allows to treat only *NO* reactions without the need to consider fuel oxidation. For this purpose a homogeneous mixture at equilibrium state and constant pressure is our starting point. This choice is based on the fact that thermal *NO* formation (or destruction) is generally very slow compared to fuel oxidation (Fig. 4.1), a fact already used for simplifying the ILDM manifold for *NO* [90]. Consequently, *NO* chemistry essentially takes place at conditions where fuel oxidation reaches the equilibrium state. This is equivalent to saying that the amount of *NO* formed is small at intermediate states of the combustion process, that is, between unburnt and fully burnt states, because the time spent by the mixture in these states is very short compared to the characteristic time of the *NO* reactions. Of course, this hypothesis is valid for the thermal route but not for prompt or fuel *NO* mechanisms.

In order to describe the basis of the model, let us consider a homogeneous reactor at equilibrium with the NO mass fraction Y_{NO}^{eq} . By definition, the NO reaction rate is zero at this equilibrium state. Now we perturb the NO mass fraction by the quantity ΔY_{NO} :

$$Y_{NO}(t = 0) = Y_{NO}^{eq} + \Delta Y_{NO} \quad (4.4)$$

where the value ΔY_{NO} will be discussed later. Figure 4.2 presents homogenous reactor

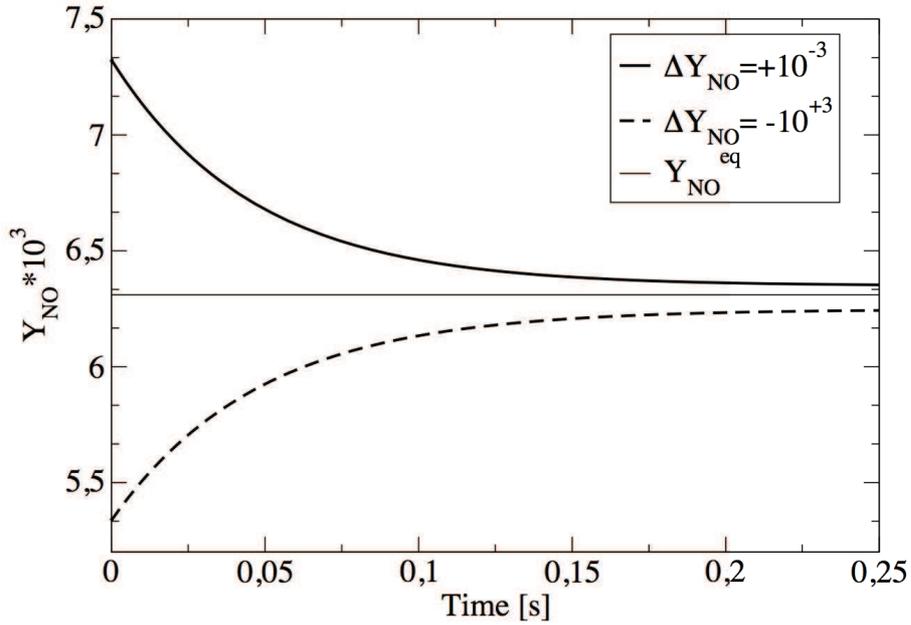


FIGURE 4.2 – NO relaxation for positive and negative values of ΔY_{NO} for $\phi = 1.0$, $P = 4$ MPa and $T = 2580$ K.

calculations starting from the n-heptane/air equilibrium state at $\phi = 1.0$, $P = 4$ MPa and $T = 2580$ K for the NO perturbation amplitude $\Delta Y_{NO}(t = 0) = \pm 10^{-3}$. With these initial conditions, the NO mass fraction Y_{NO} relaxes toward Y_{NO}^{eq} in an exponential way. It can also be seen in this figure that this relaxation takes place for positive as well as negative initial perturbations. As will be shown later, this exponential relaxation remains qualitatively the same for any amplitude $\Delta Y_{NO}(t = 0)$. Because the characteristic time of this relaxation - corresponding to τ_{cc} defined by Eq. (4.5) - is weakly sensitive to the sign of ΔY_{NO} , only positive perturbations are considered in the construction of this model. Furthermore, it must be recalled that a negative value of ΔY_{NO} in mixtures where $Y_{NO}^{eq} \sim 0$ would lead to negative values of Y_{NO} . Therefore, from now on, only the amplitude of the perturbation $|\Delta Y_{NO}|$ will be used.

From these observations, we propose to tabulate the *NO* reaction rate from a database of such perturbed reactors. This allows to define the *NO* reaction rate $\dot{\omega}_{NO}$ as a function of T , P , ϕ and $\Delta Y_{NO}(t)$ where T is the equilibrium temperature, P is the local pressure, ϕ is the equivalence ratio, and $\Delta Y_{NO}(t) = Y_{NO}(t) - Y_{NO}^{eq}$ is the perturbation amplitude measured at any time t of the reactor evolution. This tabulation is equivalent in its formulation to the classical FPI (Flame Prolongation of ILDM) and FGM (Flamelet-Generated Manifold) tabulation methods [42, 118], but here, the progress variable based on the fuel oxidation is replaced by the perturbation amplitude ΔY_{NO} . This variable is not a progress variable since as mentioned in the introduction, the *NO* evolution is not monotonous in practical flows as will be shown in a Diesel case in the fourth Section.

4.2.2 Evaluation of the *NO* reaction rate linearity

The exponential relaxation of $Y_{NO}(t)$ observed in Fig. 4.2 suggests that the thermal *NO* reaction rate is a linear function of $\Delta Y_{NO}(t)$, a feature already exploited in previous *NO* models [55]. This feature is interesting from a modeling point of view because it can allow to avoid a direct tabulation of $\dot{\omega}_{NO}$ (as suggested previously), by using instead a simple linear expression. This latter reads for a homogeneous reactor :

$$\frac{dY_{NO}(t)}{dt} = \dot{\omega}_{NO} = \frac{Y_{NO}^{eq} - Y_{NO}(t)}{\tau_{cc}} \quad (4.5)$$

where $\dot{\omega}_{NO}$ is the thermal *NO* reaction rate. The instantaneous characteristic time τ_{cc} is defined by Eq. (4.5) from the knowledge of the instantaneous values of $\dot{\omega}_{NO}$ and Y_{NO} and the equilibrium value Y_{NO}^{eq} . If τ_{cc} is constant during the whole relaxation process, the *NO* reaction rate is then clearly a linear function of Y_{NO} . The linear form proposed above can in fact be explained from a chemical point of view by rearranging the three reactions of Zel'dovich mechanism (Eq. 4.1-4.3) in the following way :

$$\frac{d[NO]}{dt} = \frac{[NO]^{eq} - [NO]}{\tau_{cc}} = -A[NO] + B \quad (4.6)$$

with :

$$A = ([N]k_{1f} + [O]k_{2b} + [H]k_{3b}) \quad (4.7)$$

$$B = [N]([O_2]k_{2f} + [OH]k_{3f}) + [N_2][O]k_{1b} \quad (4.8)$$

where k_{if} and k_{ib} are respectively the forward and backward kinetic coefficients for the i^{th} reaction of the Zel'dovich mechanism, and $[X]$ is the molar concentration of the species

X. The *NO* reaction rate given by Eq. (4.6) is a linear function of $[NO]$ only if A and B are constants. From Eq. (4.7) and (4.8) it can be seen that a sufficient condition for A and B to be constant, is that the concentrations of radical species and O_2 are constant and that temperature is also constant.

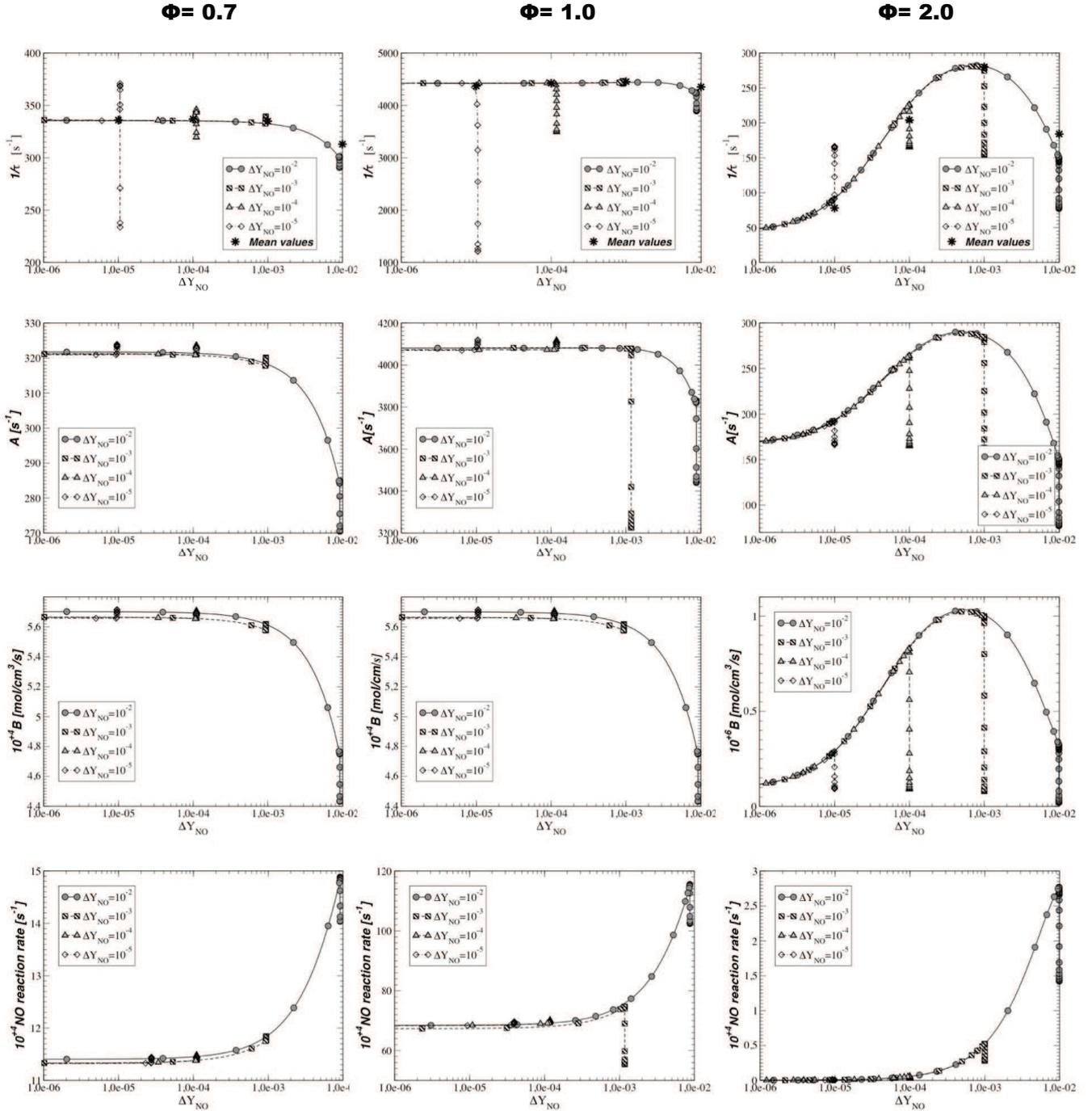


FIGURE 4.3 – Evolution of factors τ_{cc}^{-1} (first row), A (second row) and B (third row) and of the *NO* reaction rate (fourth row) as functions of $\Delta Y_{NO}(t)$ for four values of the initial perturbation : $\Delta Y_{NO} = 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}$. Conditions : $P = 4$ MPa (all reactors), $\phi = 0.7$ and $T = 2426$ K (left), $\phi = 1.0$ and $T = 2700$ K (middle), $\phi = 2.0$ and $T = 2185$ K (right).

Figure 4.3 presents the evolution of $\tau_{cc}^{-1} = \frac{\dot{\omega}_{NO}}{Y_{NO}^{eq} - Y_{NO}(t)}$, A , B , and the NO reaction rate as functions of $\Delta Y_{NO}(t) = Y_{NO}(t) - Y_{NO}^{eq}$ in three homogeneous n-heptane/air reactors at $P = 4$ MPa : $T = 2426$ K with $\phi = 0.7$, $T = 2700$ K with $\phi = 1.0$ and $T = 2185$ K with $\phi = 2.0$. In this figure, the mean relaxation time τ is also displayed, which will be defined and analyzed later in this study. For each equivalence ratio, four calculations are performed with different initial perturbations : $\Delta Y_{NO}(t = 0) = 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}$. For all calculations, an initial period can be observed during which $\Delta Y_{NO}(t)$ remains nearly constant and τ_{cc} , A and B can present strong variations. This period is materialized in Figure 4.3 by the vertical lines at the abscissa $\Delta Y_{NO}(t = 0)$. For instance, for $\phi = 0.7$ and $\Delta Y_{NO} = 10^{-5}$, the value of τ_{cc}^{-1} increases at the beginning from 230 s^{-1} to 370 s^{-1} . This initial period is in fact extremely short in time (a few microseconds) which leads to negligible Y_{NO} evolutions. As a consequence, there is no need to consider it in the estimation of parameter τ_{cc} . This period can be understood as a rapid adaptation of species concentrations, and especially radicals, to the initial NO perturbation.

After this initial period, Y_{NO} decreases towards Y_{NO}^{eq} , that is, ΔY_{NO} tends towards zero. For the lean and stoichiometric cases, it can be observed that τ_{cc} , A and B are nearly constant for initial perturbations of 10^{-5} or 10^{-4} . These perturbation values are small enough compared to the values of the equilibrium NO mass fraction ($Y_{NO}^{eq}(\phi = 0.7) = 8.77 \times 10^{-3}$ and $Y_{NO}^{eq}(\phi = 1) = 4.56 \times 10^{-3}$) so that the system is not much affected by the perturbation. This confirms the linearity of the NO reaction rate with Y_{NO} in this case. From a chemical point of view, factors A and B are nearly constant because the equilibrium state is only marginally perturbed by the initial NO perturbation in terms of species as well as temperature. This can also be observed in Fig. 4.4 for the lean case (stoichiometric case is qualitatively similar and not shown here) : for $\Delta Y_{NO} < 10^{-4}$ the species involved in Zel'dovich mechanism remain close to their equilibrium level (which corresponds to $\Delta Y_{NO} = 0$) and temperature remains very close to the equilibrium value of 2426 K.

On the contrary, a strong initial perturbation of 10^{-2} or 10^{-3} , that is, of the order of magnitude of the equilibrium level, can lead to a strong departure of τ_{cc} , A and B from the asymptotic value. For instance for $\Delta Y_{NO} = 10^{-2}$, the initial value of τ_{cc}^{-1} is respectively 287 s^{-1} and 3875 s^{-1} for $\phi = 0.7$ and $\phi = 1$, against 301 s^{-1} and 4239 s^{-1} for the asymptotic values. In this case, as can be observed in Fig. 4.4 for the lean condition, the equilibrium state is initially strongly perturbed with a maximum variation of 15% for radical N and an initial temperature variation of 18 K. Consequently, the species

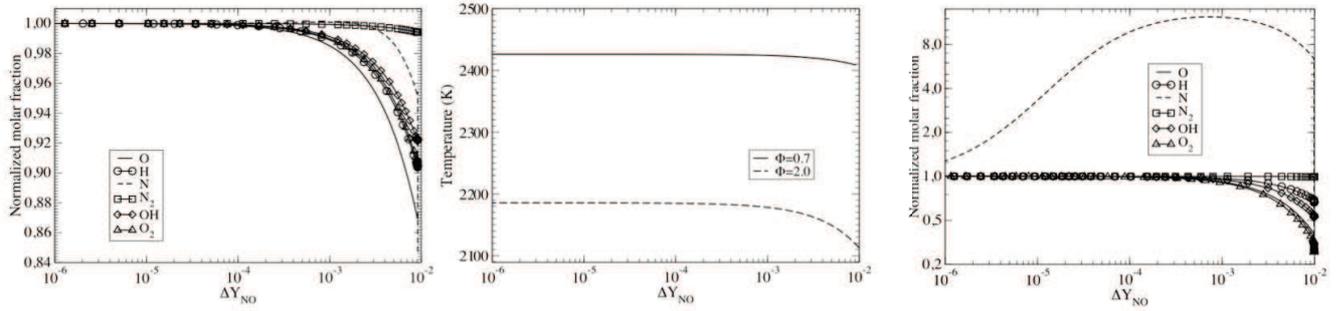


FIGURE 4.4 – Evolution of O , H , N , N_2 , OH and O_2 normalized mole fractions as functions of $\Delta Y_{NO}(t)$ for an initial perturbation $\Delta Y_{NO} = 10^{-2}$, corresponding to the evolutions of Fig. 4.3. Left : $\phi = 0.7$, Right : $\phi = 2.0$. Middle column : evolution of temperature for the same conditions.

involved in the NO mechanism and temperature need a non negligible time to reach their equilibrium value, which happens when ΔY_{NO} falls approximately below 10^{-4} . For the rich case at $\phi = 2$, τ_{cc} , A and B also show a strong dependency to ΔY_{NO} . As shown in Fig. 4.4, species and temperature follow a perturbation similar to that of the lean case but with a larger amplitude. As in the lean case, this perturbation relaxes toward equilibrium when ΔY_{NO} falls approximately below 10^{-4} , excepted for radical N which relaxes much slower. This slow relaxation of N probably explains why τ_{cc} remains dependent on ΔY_{NO} even for the smallest amplitudes.

It can be concluded that the linearity is only lost for rich cases, or when the NO perturbation is of the order of the equilibrium value for lean and stoichiometric cases. In practical applications, the contribution of rich regions to the final NO yield should be limited because thermal NO formation in rich mixtures is very limited. On the contrary, at the very beginning of NO formation where $Y_{NO} = 0$ and consequently $|\Delta Y_{NO}| = Y_{NO}^{eq}$, the linear hypothesis does not hold. As a consequence, accounting for the non-linearity of NO chemistry is necessary to correctly predict the NO evolution. For this purpose an important property of the NO relaxation is used here : as can be observed in Fig. 4.3, whatever the initial perturbation amplitude, parameters A , B and τ_{cc} are rapidly attracted toward a low-dimensional manifold, only function of the perturbation amplitude ΔY_{NO} . Consequently, the NO reaction rate can be represented by the linear expression of Eq. (4.5) using the relaxation time τ_{cc} of the manifold for the instantaneous $\Delta Y_{NO}(t)$ and the equilibrium value Y_{NO}^{eq} .

4.2.3 Calculation and evaluation of the NO relaxation time

At the beginning of the perturbation calculation, the relaxation time τ_{cc} is theoretically deduced from Eq. (4.5) using the instantaneous NO reaction rate as shown in Fig. 4.3. This way to evaluate τ_{cc} is the most accurate one but imposes to discard the first instants of the perturbation calculation when the low dimensional manifold has not been reached. For this reason, a more simple and robust expression is proposed as a first model for the relaxation time. For a given initial perturbation ΔY_{NO} , Eq. (4.5) can be integrated in time assuming a constant relaxation time τ :

$$Y_{NO}^{lin}(t) = Y_{NO}^{eq} + \Delta Y_{NO} e^{-t/\tau} \quad (4.9)$$

In order to minimize the error between the above linear expression $Y_{NO}^{lin}(t)$ and the reference complex chemistry solution $Y_{NO}(t)$, we impose that $Y_{NO}^{lin}(t_m) = Y_{NO}(t_m)$ where t_m is the perturbation “mean life-time” defined classically by $Y_{NO}(t_m) = Y_{NO}^{eq} + \frac{\Delta Y_{NO}}{2}$. This leads to the final expression for the calculated relaxation parameter τ :

$$\tau = \frac{-t_m}{\ln\left(\frac{Y_{NO}(t_m) - Y_{NO}^{eq}}{Y_{NO}(t=0) - Y_{NO}^{eq}}\right)} = \frac{t_m}{\ln(2)} \quad (4.10)$$

For this study, it was found that tabulating τ using Eq. (4.10) for the perturbation amplitudes $\Delta Y_{NO} = 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3}$ and 10^{-2} was sufficient in most cases to correctly reproduce the manifold of Fig. 4.3, an interpolation on τ being performed between these four points. The mean relaxation time τ is displayed in Fig. 4.3 by the \star symbol for each initial perturbation ΔY_{NO} and for the three equivalence ratios already discussed. It can be seen that τ remains close to the instantaneous values of τ_{cc} , but it does not lie exactly on the manifold since it represents an averaged value. Note that the use of Eq. (4.5) allows to highly simplify the tabulation of the NO reaction rate, while directly tabulating $\dot{\omega}_{NO}$ would require at least 50 discrete values of ΔY_{NO} for positive as well as negative amplitudes.

Figure 4.5 presents the Y_{NO} relaxation achieved by Eq. (4.9) using the mean relaxation time τ interpolated in the table, and the results obtained with detailed chemistry calculations for three n-heptane / air mixtures (same conditions as Fig. 4.3) and an initial perturbation $\Delta Y_{NO} = 10^{-2}$. The relative error between the modeled and detailed chemistry NO mass fractions shown in Fig. 4.5 are displayed in Fig. 4.6. Figure 4.7 shows the NO reaction rates corresponding to the conditions of Fig. 4.5. The agreement between detailed chemistry and the model is good for the lean and stoichiometric conditions, with a maximum error on Y_{NO} smaller than 1 %. The agreement for the NO reaction rate is

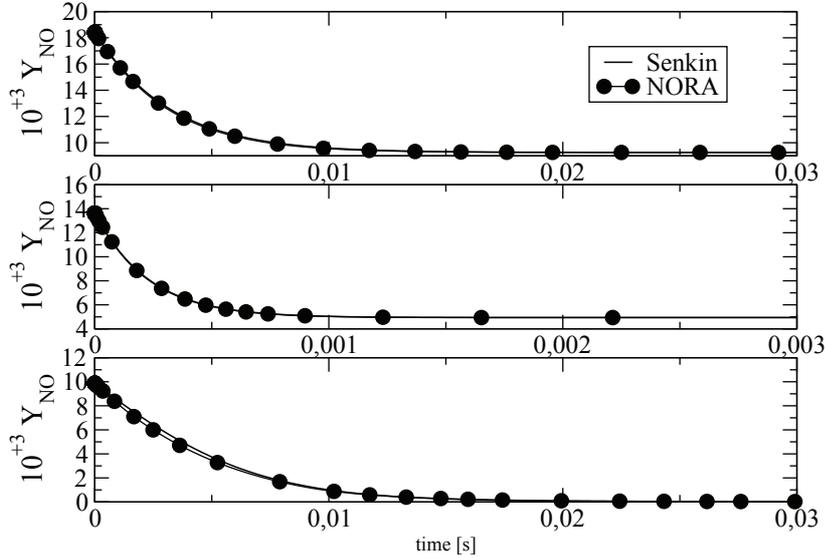


FIGURE 4.5 – *NO* relaxations for $\Delta Y_{NO}(t = 0) = 10^{-2}$ in three reactors at $P = 4$ MPa : $T = 2426$ K with $\phi = 0.7$ (top), $T = 2700$ K with $\phi = 1.0$ (middle) and $T = 2185$ K with $\phi = 2.0$ (bottom).

also correct. In contrast, for the rich case the relative error on Y_{NO} is much larger. More precisely, the error remains smaller than 20% for $0 < t < 0.02$, which corresponds to the time span shown in Fig.4.5, where the essential part of the *NO* reduction takes place. On the contrary, the maximum error of approximately 55% is observed when the *NO* mass fraction has fallen to a value of 2.6×10^{-5} , the equilibrium value being equal to $3 \cdot 10^{-6}$. This larger error observed for the rich condition can be explained by two factors. The first one is that the exact relaxation time τ_{cc} does not present an asymptotic value in this case, as seen in Fig. 4.3, even for the smallest perturbation amplitudes. As a consequence, the four mean relaxation times presently used, do not allow to follow precisely enough the low dimensional manifold. The second factor is that the relaxation takes place over four orders of magnitude approximately ($Y_{NO}(t = 0) = Y_{NO}^{eq} + 10^{-2}$ with $Y_{NO}^{eq} = 3 \cdot 10^{-6}$), against less than one order of magnitude for the lean and stoichiometric cases. In this situation, the cumulated error on the *NO* reaction rate is larger, which leads to the observed discrepancies on Y_{NO} at the end of the relaxation. A refined tabulation or alternatively, a more accurate expression for τ would be required in this situation. This question will be

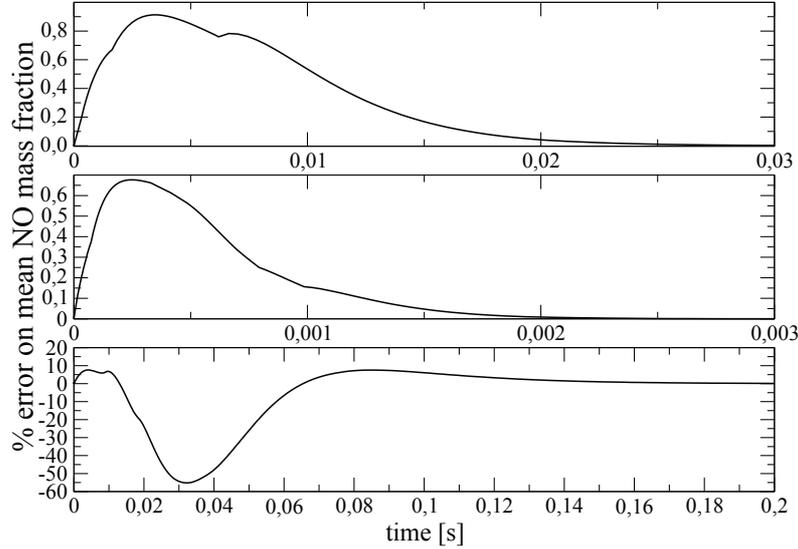


FIGURE 4.6 – Temporal evolution of the error between the modeled mean mass fractions and detailed chemistry computation in three reactors at $P = 4MPa$ for $\Delta Y_{NO}(t = 0) = 10^{-2}$: $T = 2426$ K with $\phi = 0.7$ (top), $T = 2700$ K with $\phi = 1.0$ (middle) and $T = 2185$ K with $\phi = 2.0$ (bottom).

investigated in the future.

The main steps leading to the *NO* Relaxation Approach (NORA) are summarized below :

- In this approach a new type of model reactor is considered for generating the *NO* reaction rate table : the perturbation of an equilibrium state. The advantage of such a configuration is its simplicity (the computation of a flame is not necessary) and that it allows to compute the *NO* reaction rate for any arbitrary values of the *NO* mass fraction, unlike in a flame where the *NO* mass fraction is given by the flame solution.
- The usage of a “progress variable” adopted in FPI [42] or FGM approaches [118] is adapted here to the particular need of *NO*. Indeed, as mentioned previously, *NO* does not evolve monotonically like major products of combustion, and consequently a strict progress variable of *NO* cannot be defined. Alternatively, from perturbed equilibrium calculations, it was observed that the *NO* reaction rate

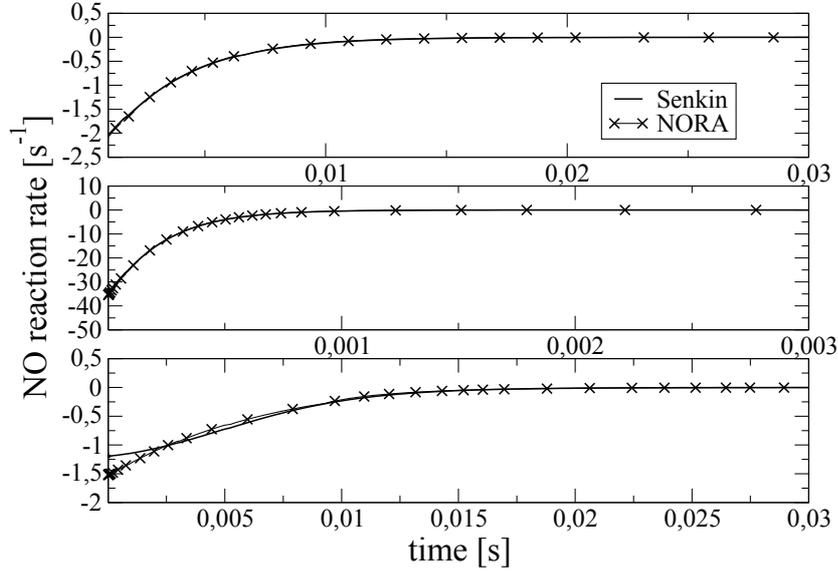


FIGURE 4.7 – *NO* reaction rate evolution for $\Delta Y_{NO} = 10^{-2}$ in three reactors at $P = 4$ MPa : $T = 2426$ K with $\phi = 0.7$ (top), $T = 2700$ K with $\phi = 1.0$ (middle) and $T = 2185$ K with $\phi = 2.0$ (bottom).

can be conveniently tabulated as a function of the amplitude of the perturbation $\Delta Y_{NO} = Y_{NO} - Y_{NO}^{eq}$. This “progress variable” allows to reduce and simplify the database containing Y_{NO}^{eq} and τ .

- It was found that the *NO* reaction rate can be approximated by a linear function of Y_{NO} for lean mixtures and small perturbation amplitudes. This allows to define the *NO* reaction rate thanks to Eq. (4.5) which only depends on the two parameters Y_{NO}^{eq} and τ .
- On the contrary, for strong perturbations or rich mixtures it was observed that a departure from linearity occurs. At the same time, it was shown that excepted at the very first instants of the perturbation calculation, the relaxation time τ evolves on a one-dimensional manifold described by the variable ΔY_{NO} (for given equivalence ratio, temperature, pressure and dilution conditions). As a consequence, it was proposed to use the linear expression Eq. (4.5), using directly the value of τ found on the one-dimensional manifold. This finally allows to account for non linearities in a simple way. As will be shown in the next section, tabulating τ for

only four values of ΔY_{NO} is sufficient in practice to obtain very satisfactory results.

The next section explains the methodology employed to build the Y_{NO}^{eq} and τ databases and presents the validation of NORA on homogeneous configurations.

4.3 Database construction and homogeneous reactor evaluation

4.3.1 Database construction

In the detailed chemistry used in this paper [13], only the three *NO* reactions of the extended Zel'dovich mechanism are taken into account (Eq. (4.1)-(4.3)). This choice is made to allow the comparison between the NORA model and the direct resolution of the Zel'dovich mechanism using the CORK model (see Section 4.4). Secondly, as the proposed model is based on a relaxation toward equilibrium, it should not be able to reproduce the *NO* mechanisms like the prompt *NO* or the fuel *NO*, formed in the flame and corresponding to small characteristic times.

In order to build the Y_{NO}^{eq} and τ databases the starting point is the definition of the chemical equilibrium composition $Y_i^{eq}(\phi, T, P, Y_D)$ for given values of the equivalence ratio ϕ , temperature T , pressure P and dilution mass fraction Y_D , which is assumed to be composed of N_2 only. The species i are those involved in the complex chemistry mechanism of the considered fuel, including thermal *NO* reactions. The equilibrium composition is given by the equilibrium solver EQUIL [74] from the CHEMKIN package [65], using the following initial conditions :

$$Y_{Fuel}^0 = \frac{1 - Y_D}{1 + \frac{\alpha_s(1+\beta_0)}{\phi} - Y_D} \quad (4.11)$$

$$Y_{O_2}^0 = \frac{(1 - Y_{Fuel}^0)(1 - Y_D)}{1 + \beta_0} \quad (4.12)$$

$$Y_{N_2}^0 = 1 - (1 + \beta_0)Y_{O_2}^0 - Y_{Fuel}^0 \quad (4.13)$$

where α_s is the stoichiometric mass ratio between Fuel and O_2 and β_0 is the mass ratio between N_2 and O_2 in pure air (here taken equal to 3.76).

In a second step, the *NO* relaxation time is obtained perturbing the previous equilibrium state. This is achieved by performing a homogeneous reactor calculation with the SENKIN code [73], for which the initial conditions are given by the equilibrium composi-

tion except for *NO*. The initial condition for Y_{NO} is given by :

$$Y_{NO}(t = 0, \phi, T, P, Y_D) = Y_{NO}^{eq}(\phi', T, P, Y_D') + \Delta Y_{NO} \quad (4.14)$$

where ΔY_{NO} is a given perturbation. As the *NO* perturbation impacts the atomic balances, modified equivalence ratio and dilution fraction ϕ' and Y_D' need to be introduced in the above expressions. They are defined by :

$$\phi' = \phi \left(1 - \frac{W_{O_2} \Delta Y_{NO}}{2W_{NO} Y_{O_2}^0} \right) \quad (4.15)$$

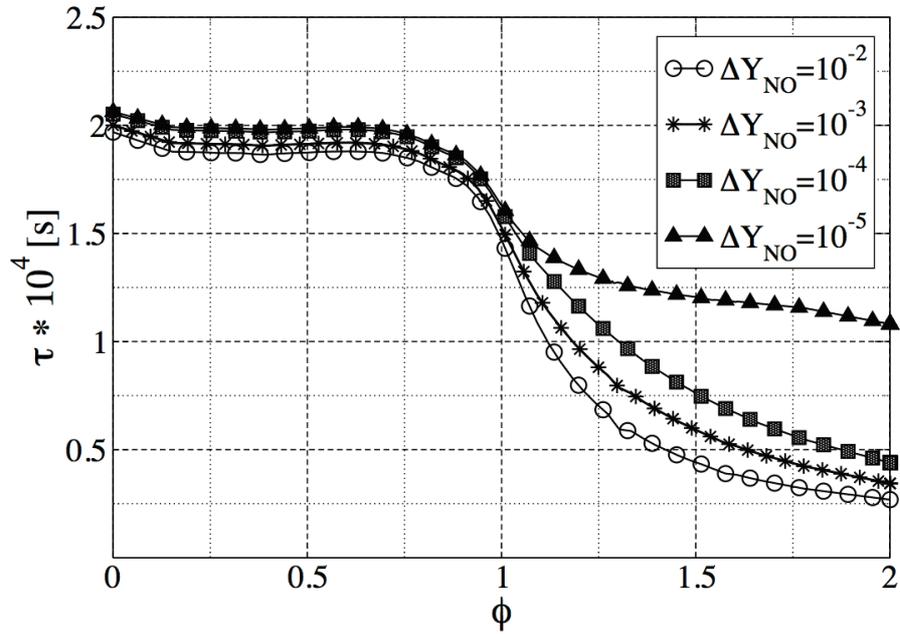
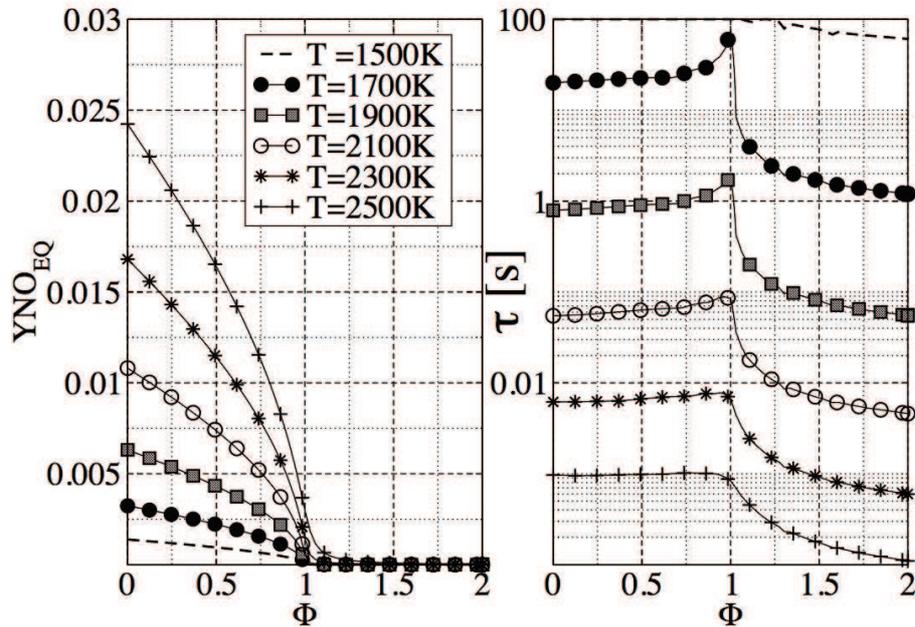
$$Y_D' = Y_D - \frac{W_{N_2}}{2W_{NO}} \Delta Y_{NO} \quad (4.16)$$

It is noteworthy that Y_D' can be negative if the initial dilution rate Y_D is equal to zero (lowest negative values are of the order of -10^{-2}). The discretization for the Y_D parameter will be defined accordingly (see Table 4.1). Note that modifying ϕ and Y_D through

TABLE 4.1 – Range of parameters and number of tabulated points along each axis in the *NO* table.

Quantity	ϕ	T [K]	P [MPa]	Y_D	ΔY_{NO}
Discretisation	51	60	8	5	4
Range	$0 - \infty$	500 – 3000	0.1 – 20	-2% – 80%	$10^{-5} - 10^{-2}$

Eq. (4.15) and (4.16) is not the unique way to conserve the atomic budget. For this reason, different initializations were tried changing the initially perturbed species (not shown here). We found that the *NO* evolution, and consequently the estimation of the relaxation time τ , was weakly sensitive to this choice. Fig. 4.8 presents the influence of the perturbation amplitude ΔY_{NO} on the mean relaxation time τ for different equivalence ratios. The first observation is that τ varies strongly with the equivalence ratio by at least a factor of four for the present temperature and pressure. Secondly, τ depends weakly on ΔY_{NO} for lean mixtures whereas it varies by more than 100% for rich mixtures, in agreement with the observations made on figure 4.3. Figure 4.9 shows that Y_{NO}^{eq} and τ are very sensitive to temperature. This behavior is also verified in a lesser extent for pressure. In Fig. 4.9, the maximum value of Y_{NO}^{eq} is localized at $\phi = 0$ (no fuel), while Y_{NO}^{eq} usually shows a Gaussian shape centered on slightly lean mixtures. The reason is that the curves in Fig. 4.9 represent iso-temperature levels of equilibrium *NO*, while a Gaussian profile is obtained when representing $Y_{NO}^{eq}(\phi, T^{ad}(\phi), P, Y_D)$, which is the equilibrium value at the adiabatic flame temperature $T^{ad}(\phi)$. These considerations lead to the discretization in the

FIGURE 4.8 – Evolution of τ with ϕ for four values of ΔY_{NO} at $P = 6$ MPa and $T = 2700$ KFIGURE 4.9 – Evolution of Y_{NO}^{eq} and τ with ϕ for different temperatures and $P = 6$ MPa with a perturbation $\Delta Y_{NO} = 10^{-3}$.

phase space $(\phi, T, P, Y_D, \Delta Y_{NO})$ summarized in Table 4.1. Once Y_{NO}^{eq} and τ are tabulated,

the *NO* reaction rate can be calculated following Eq. (4.17) :

$$\dot{\omega}_{Y_{NO}} = \frac{Y_{NO}^{eq}(\phi, T, P, Y_D) - Y_{NO}}{\tau(\phi, T, P, Y_D, |\Delta Y_{NO}|)} \quad (4.17)$$

Figure 4.10 summarizes the different steps of the table generation for the proposed NORA model.

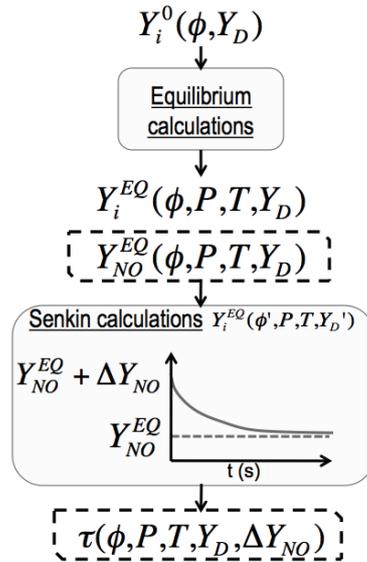


FIGURE 4.10 – Schematic representation of the NORA database construction.

4.3.2 Validation for homogeneous conditions

The proposed model is first applied to auto-igniting homogeneous reactors at different equivalence ratios for constant or variable pressures. In these configurations, the complex chemistry solution can be computed with SENKIN and used as a reference. Although the final target is to couple NORA and ECFM3Z to perform Diesel engine calculations (see Section 4.4), in this section, NORA is directly coupled to the complex chemistry calculation using its temperature and pressure as inputs. The *NO* reaction rate reads :

$$\frac{dY_{NO}}{dt} = \frac{Y_{NO}^{eq}(\phi, T_{cc}(t), P_{cc}(t), Y_D) - Y_{NO}}{\tau(\phi, T_{cc}(t), P_{cc}(t), Y_D, |Y_{NO}^{eq} - Y_{NO}|)} \quad (4.18)$$

where $T_{cc}(t)$ and $P_{cc}(t)$ represent the complex chemistry temperature and pressure and $|Y_{NO}^{eq} - Y_{NO}|$ is the distance to the equilibrium that is used as the perturbation input. The interest of such a coupling is that it allows to separate the error introduced by

the turbulent combustion model on pressure and temperature evolutions from the error introduced by the NO model itself. The NORA model is applied to constant pressure

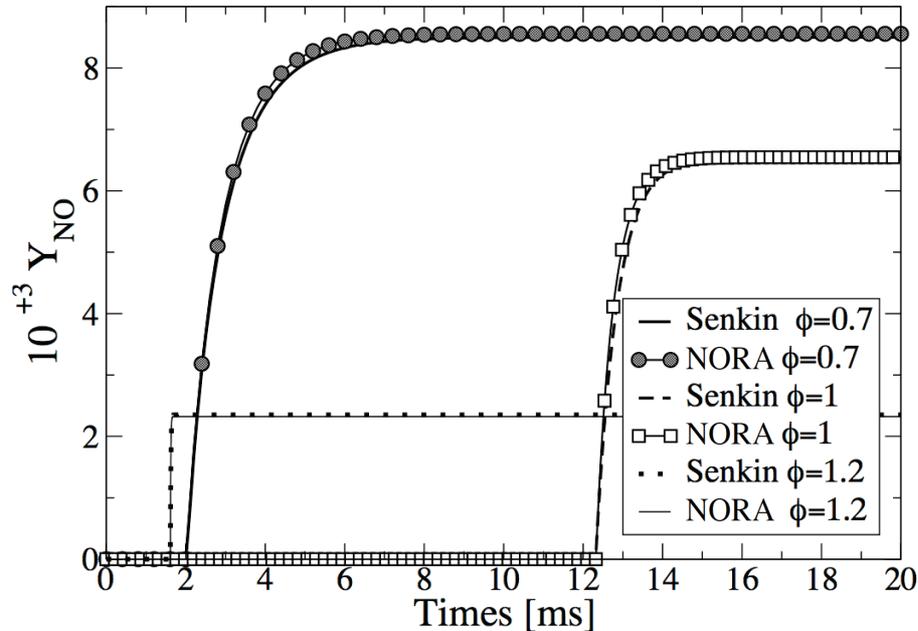


FIGURE 4.11 – Temporal evolution of Y_{NO} for three n-heptane/air mixtures at different equivalence ratios in constant pressure adiabatic homogeneous reactors at $T_0 = 800$ K and $P = 0.1$ MPa.

homogeneous reactors at different equivalence ratios. Figure 4.11 shows the evolution of $Y_{NO}(t)$ at $\phi = 0.7, 1.0, 1.2$ and $P = 0.1$ MPa, for complex chemistry and NORA. The agreement between both is very good, NO starts increasing when the auto-ignition delay is reached, then rapidly evolves towards the equilibrium adiabatic level. In Fig. 4.12, the evolution of Y_{NO} is plotted for a homogeneous engine case (variable pressure test case) for equivalence ratios 0.5, 0.7, 1.0 and 1.7. Calculations start at bottom dead center (BDC) with $T = 350$ K and $P = 0.1$ MPa, the compression ratio (CR) being equal to 14.5 and the rotation speed N equal to 1250 RPM (Revolutions Per Minute). Unlike in the constant pressure case, the NO formation around top dead center (TDC) is followed by a decrease linked to the decreasing pressure and temperature in the expansion stroke. Approximately 30 crank angle degrees (CAD) after TDC, the reactions are frozen due to the low temperature, which in NORA is represented by a relaxation time τ much larger than the engine cycle. Again, the NO evolution predicted by NORA is in very good agreement with complex chemistry calculations. However, the relative error for the

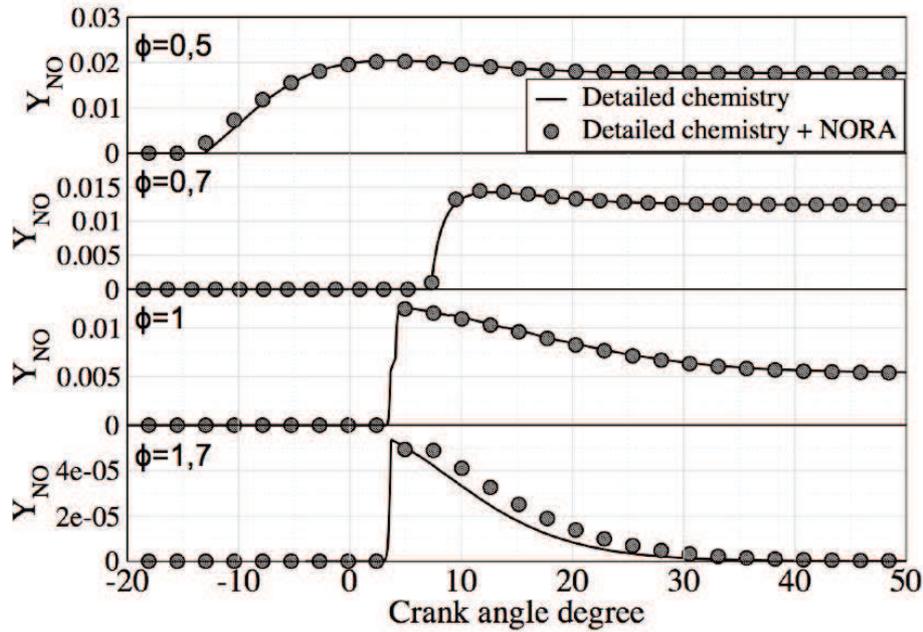


FIGURE 4.12 – Evolution of Y_{NO} for different equivalence ratios in a perfectly homogeneous and adiabatic HCCI engine with $T_0 = 350$ K, $P_0 = 0.1$ MPa, $CR = 14.5$ and $N = 1250$ RPM.

equivalence ratio 1.7 is more important than for the other equivalence ratios but remains acceptable (5%). This error is due to the fact that the smallest ΔY_{NO} considered in the present database, 10^{-5} , is of the same order of magnitude as the NO mass fraction calculated in the homogeneous reactor. To reduce this error, an even smaller perturbation amplitude should be added to the database. However, for Diesel engines and for most combustion devices, this error is acceptable because it concerns NO mass fractions which are much smaller than those found close to stoichiometry where the error is clearly lower and where the essential part of the NO production takes place.

4.4 Engine calculations

4.4.1 Implementation in the CFD Code

In this section, the NORA model described in Section 4.2 is applied to RANS engine calculations using the finite volume IFP-C3D code [19]. The turbulent combustion model is ECFM3Z [26], using TKI [27] for describing the auto-ignition heat release and CORK [59] for subsequent oxidation reactions. Therefore, following the nomenclature proposed

in the introduction, this combustion model clearly belongs to the second category of combustion models (i.e. global or tabulated chemistry) for which *NO* modeling efforts are necessary. ECFM3Z is therefore a good candidate for the application of the proposed NORA model.

ECFM3Z [26] describes local mixture stratification considering a three delta function PDF, that is, three homogeneous reactors. The first one contains only pure fuel (region F), the second one contains fresh air plus any additional dilution gases (region A) and the third one contains a mixture of the others two (region M). Each region X is separated into two parts : one for unburnt gases X^u , the other for burnt gases X^b . Chemical reactions take place only in region M^b . A transport equation for the mean *NO* mass fraction is solved :

$$\frac{\partial \bar{\rho} \tilde{Y}_{NO}}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\rho} \tilde{u} \tilde{Y}_{NO}) = \nabla \cdot (\bar{\rho} (D + D_t) \nabla \tilde{Y}_{NO}) + \bar{\rho} \tilde{\omega}_{Y_{NO}} \quad (4.19)$$

where $\bar{\rho}$ is the mean density, \tilde{u} the Favre mean velocity, D the laminar diffusivity and D_t the turbulent diffusivity. Remarking that chemical reactions only take place in region M^b , the mean *NO* mass fraction is linked to the conditional *NO* mass fraction in zone M^b by the relation (see [26] for a detailed description of conditioning in ECFM3Z) : $\tilde{Y}_{NO} = (Y_{NO})_{M^b} P_{M^b}$ where P_{M^b} is the probability of being in zone M^b . This allows to deduce the mean *NO* reaction rate : $\tilde{\omega}_{Y_{NO}} = (\dot{\omega}_{Y_{NO}})_{M^b} P_{M^b}$. Following Eq.(4.17), $(\dot{\omega}_{Y_{NO}})_{M^b}$ is defined as :

$$(\dot{\omega}_{Y_{NO}})_{M^b} = \frac{Y_{NO}^{eq}(\phi_M, T_{M^b}, \bar{P}, Y_D) - (Y_{NO})_{M^b}(x, t)}{\tau(\phi_M, T_{M^b}, \bar{P}, Y_D, |Y_{NO}^{eq} - (Y_{NO})_{M^b}|)} \quad (4.20)$$

where ϕ_M and T_{M^b} are the conditional equivalence ratio and temperature in zone M^b . The table for Y_{NO}^{eq} and τ is the same as previously, while the same n-heptane mechanism [22] is used for generating the TKI table.

It should be noticed that coupling NORA to another tabulated or global kinetics combustion model would be performed in the same way as with ECFM3Z. This is illustrated in Fig. 4.13 which displays a schematic description of this coupling : the NORA table only gives the values of τ and Y_{NO}^{eq} based on the input parameters given by the combustion model.

4.4.2 Results

First the homogeneous engine case at $\phi = 0.7$ presented in Section 4.3.2 (see Fig. 4.12) is calculated with IFP-C3D, that is, using ECFM3Z and NORA models. Figure 4.14

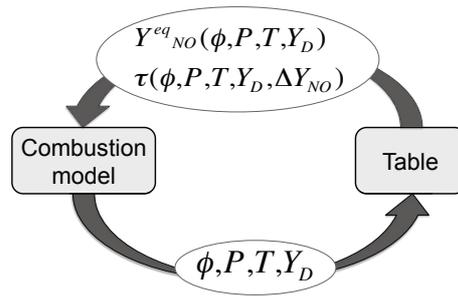


FIGURE 4.13 – Schematic representation of the coupling between the NORA model and the combustion model.

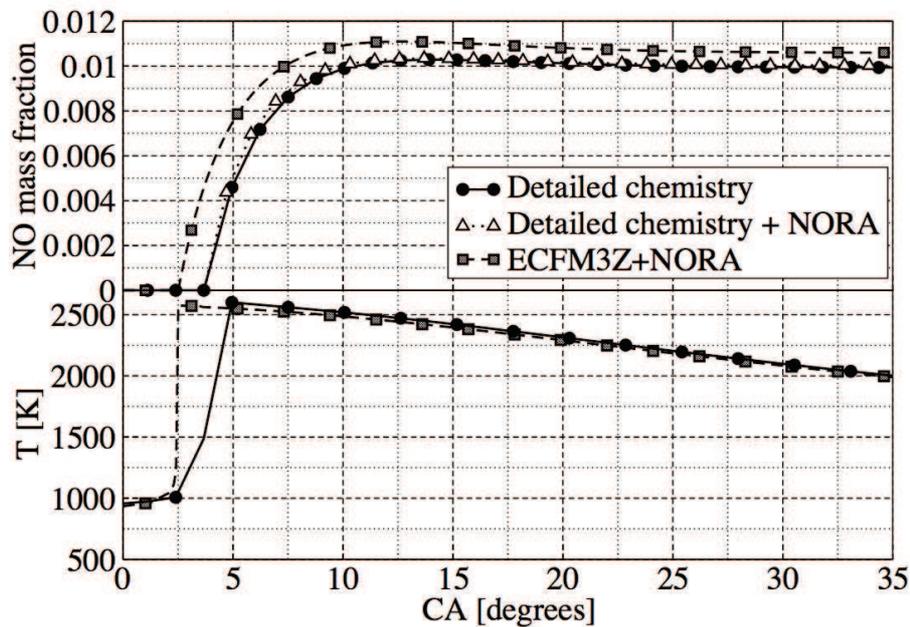


FIGURE 4.14 – Evolution of Y_{NO} and temperature for $\phi = 0.7$ in a perfectly homogeneous and adiabatic HCCI engine with $T_0 = 350$ K, $P_0 = 0.1$ MPa, $CR = 14.5$ and $N = 1250$ RPM.

presents the evolution of Y_{NO} for complex chemistry (fuel oxidation and NO formation), for complex chemistry with NORA and finally for ECFM3Z with NORA. This figure shows that NORA coupled to ECFM3Z slightly overpredicts the final NO mass fraction, while the slope during the formation and destruction of NO is well reproduced. This overprediction can be explained by the difference between the temperature T_{M^b} given by ECFM3Z and the temperature given by detailed chemistry. Indeed, the heat release rate given by TKI during auto-ignition is too high compared to complex chemistry, leading

to an overestimation of the residence time at high temperature by approximately 0.5 ms. Because of the high dependence of the NO reaction rate on temperature, this error leads to the observed overestimation of the NO concentration. This error is not related to the NORA model itself as when the complex chemistry temperature and pressure are used as inputs, the NO evolution nearly equals that of the complex chemistry calculation.

The proposed model is finally applied to eight Diesel engine operating points. Points 1 to 4 were measured on the DW10 PSA engine with a compression ratio of 18, points 6 to 8 were measured on a Renault G9T engine with a compression ratio of 14.7, and point 5 is a full load operating point measured on a research single-cylinder engine [116]. Experimental measurements were performed at IFP Energies nouvelles and their main specifications - engine speed, indicated mean effective pressure (IMEP), mean equivalence ratio, Exhaust Gases Recirculation fraction - are presented in Table 4.2. Figure 4.15

TABLE 4.2 – Engine configurations

Case	1	2	3	4	5	6	7	8
N [RPM]	4000	1640	1640	2500	4000	4000	4000	4000
IMEP [MPa]	1.40	0.46	0.47	0.89	2.00	0.17	0.18	0.19
ϕ	0.71	0.37	0.60	0.73	0.87	0.55	0.61	0.66
EGR fraction [%]	0	0	31	21	0	0	0	0

displays the measured and the computed NO emissions on these engine points for the NORA model and for the direct resolution of Zel'dovich mechanism with CORK which is labeled KNO (Kinetic NO) (more details concerning this approach can be found in [67]). Although the KNO model qualitatively retrieves the major trends of NO emissions, the NORA model better agrees with experiment : the relative error for KNO is of the order of 50% against 15% for NORA. Figure 4.16 shows the evolution of the total mass of NO contained in the cylinder as a function of the crank angle for case 5. Unlike for the homogeneous reactors, the rapid NO formation around TDC is followed by a strong oxidation phase up to approximately 60 CAD after TDC, after which reactions get frozen. Figure 4.17 presents \tilde{Y}_{NO} , Y_{NO}^{eq} and $\tilde{\omega}_{Y_{NO}}$ for case 5 on a cutting plane passing through the jet axis at 0 and 30 CAD after TDC. Two regions can be distinguished. The first one, located between $\phi = 0.5$ and $\phi = 1.8$, corresponds to a high NO equilibrium region where the NO reaction rate is essentially positive. The second region corresponds to very rich mixtures in the core of the gaseous fuel jet and to lean regions. At 0 CAD, the NO present in this second region is very small. This is explained by the fact that in this region the

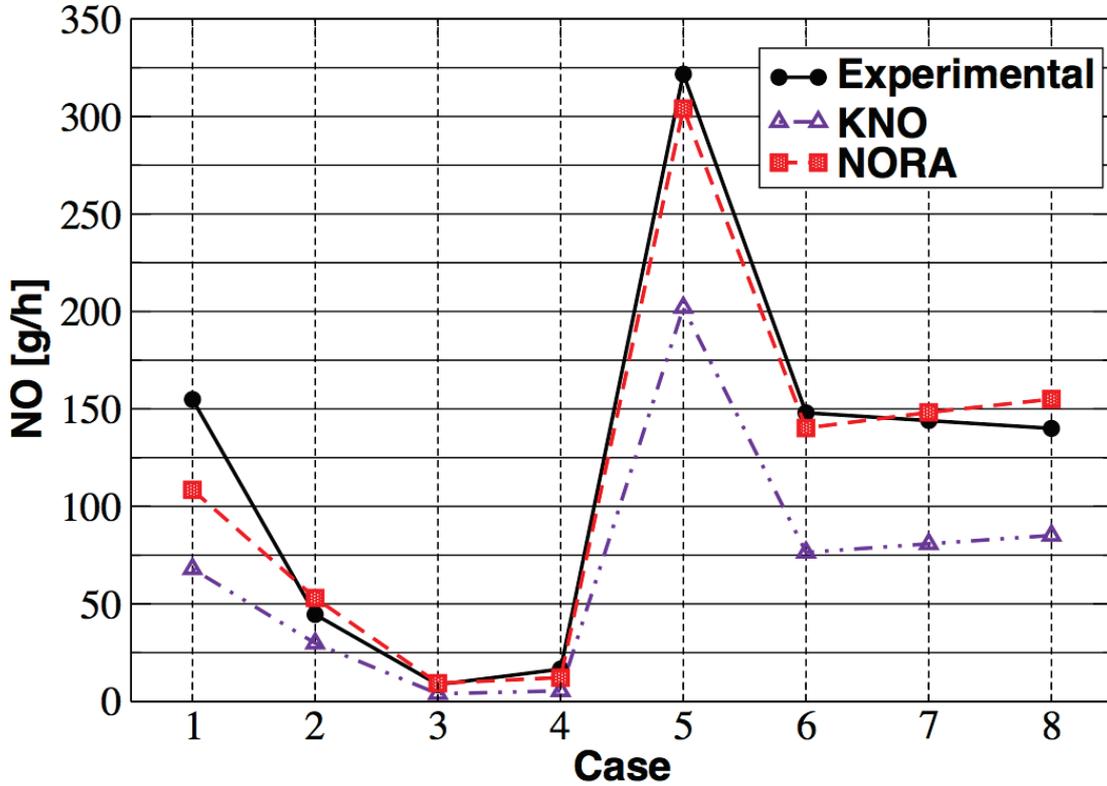


FIGURE 4.15 – *NO* emissions for the eight engine configurations presented in Table 4.2.

NO formation is very limited (due to a low equilibrium value) and secondly because the diffusion of *NO* from the first region has not yet taken place. Conversely, \tilde{Y}_{NO} is much larger than Y_{NO}^{eq} at 30 CAD in this second region, leading to *NO* oxidation. This oxidation cannot be explained solely by the variation of Y_{NO}^{eq} with temperature and pressure like in the previous homogeneous cases. The most probable explanation for the presence of these high *NO* levels in very reach and lean gases is that from 0 to 30 CAD, enough time has elapsed to allow turbulent diffusion to transport *NO* from the first region to the second region. As a consequence, $\tilde{\omega}_{Y_{NO}}$ is essentially negative in the second region which finally explains the important *NO* decrease in Fig. 4.16 after 15 CAD.

The KNO simulations presented here illustrate the case mentioned in the introduction where the thermal *NO* mechanism is coupled to a global kinetic approach, here CORK [59] : as the radical species concentrations used in the *NO* mechanism are not calculated with the same accuracy as with a detailed or reduced mechanism, a substantial error on the *NO* reaction rate and consequently, on the final *NO* yield is observed. This shows the interest of a tabulated approach like NORA which does not require species concentra-

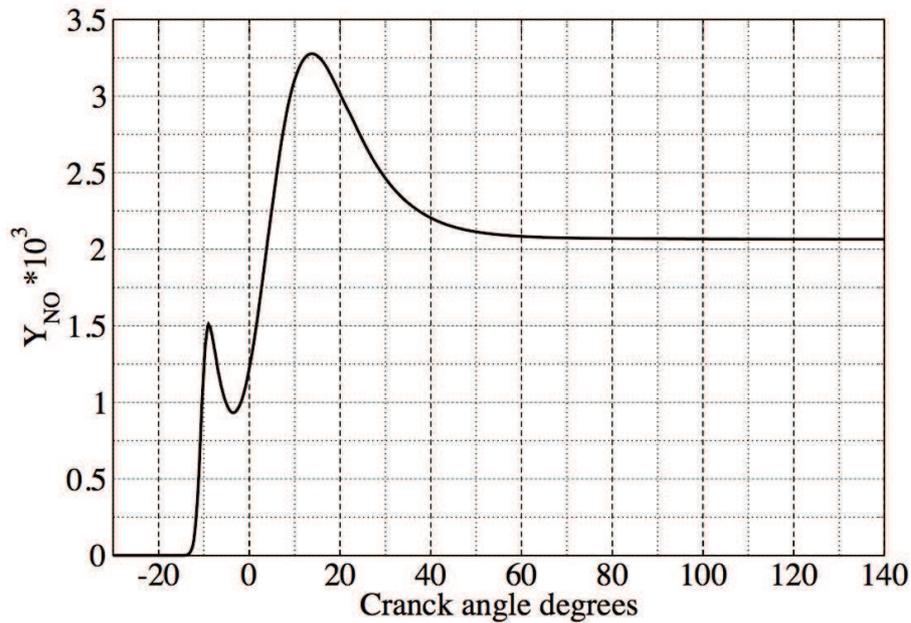


FIGURE 4.16 – Time evolution of the mean NO mass fraction in the combustion chamber for case 5.

tions as inputs. Nevertheless, a discrepancy can still be observed between NORA and the experimental NO levels. The most important factor is certainly the combustion model itself. As shown on the homogeneous case before, even a slight error on the heat release rate can lead to a large error on the NO reaction rate. A second source of error could come from the influence of local temperature as well as mixture fraction fluctuation on the NO reaction rate. In the present combustion and NO models, these fluctuations are only accounted for through the three mixture fractions description.

In terms of CPU cost, the NORA model only requires the resolution of a transport equation for the NO mass fraction and interpolations in the database to compute at each time-step and grid point the values of Y_{NO}^{eq} and τ . On the other hand, for the direct resolution of the Zel'dovich mechanism (KNO calculations) only the three reaction rates of Eq. (4.1) through (4.3) need to be calculated, because the radical species involved in these reactions are already transported for the global kinetics CORK model. As a consequence, the CPU costs of the NORA and KNO models have the same orders of magnitude in the present calculations, and in both cases represents a small part of the total CPU cost. The situation would be different for a global kinetics model in which radical species are not present : NORA would require only one additional transport equation (for NO), against five (to account for radicals species) for the direct resolution of thermal NO , therefore

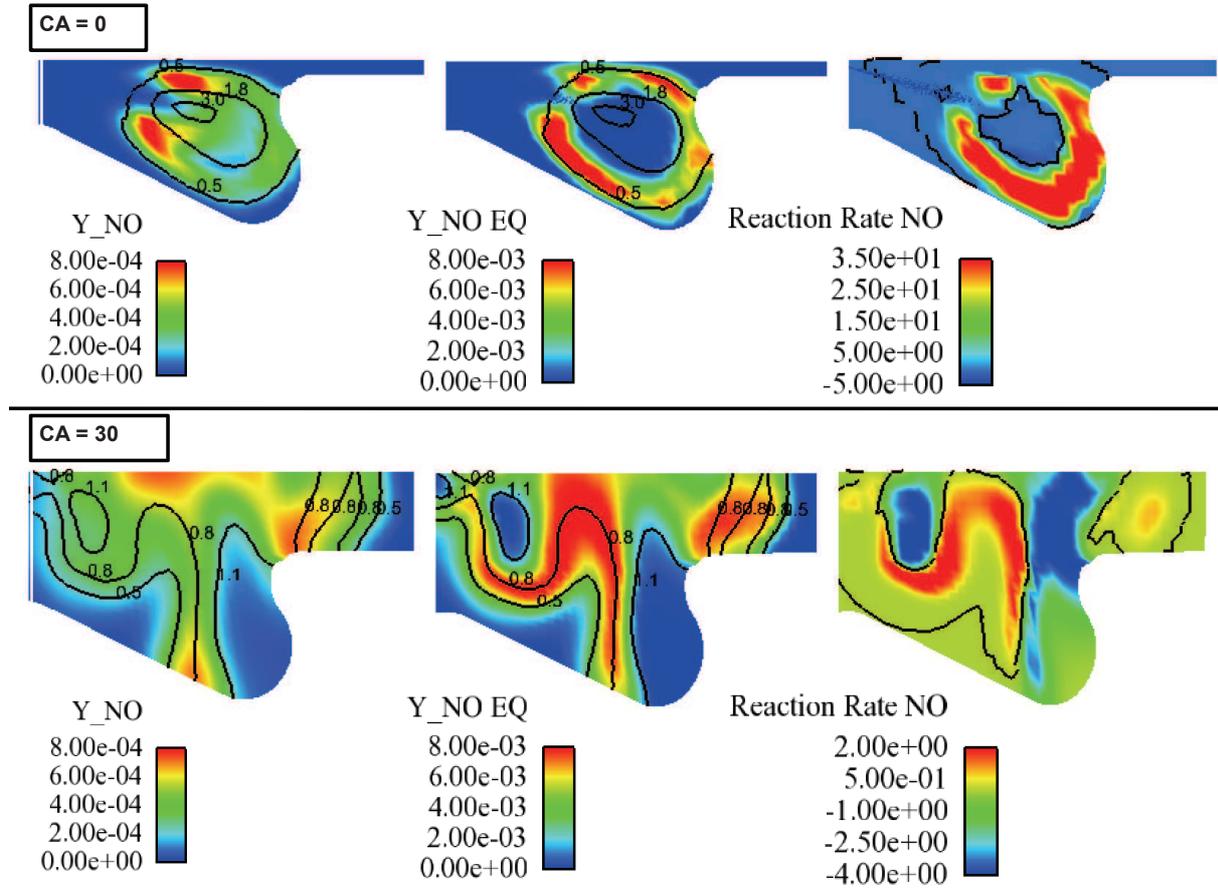


FIGURE 4.17 – Fields of \tilde{Y}_{NO} , Y_{NO}^{eq} and $\tilde{\omega}_{Y_{NO}}$ on a cutting plane passing through the jet axis for crank angles 0 and 30 after TDC for case 5. Black lines represent iso-values of equivalence ratio in \tilde{Y}_{NO} and Y_{NO}^{eq} fields, and represent the zero iso-value of $\tilde{\omega}_{Y_{NO}}$ in $\tilde{\omega}_{Y_{NO}}$ fields.

leading to an important CPU overhead.

4.5 Conclusion

In this paper, a new approach for modeling thermal *NO* reactions in non adiabatic combustion has been proposed. This model is devoted to tabulated or global kinetics combustion models for which the direct resolution of Zel'dovich mechanism lacks accuracy. This model, called NORA, is structured as follows :

- the *NO* reaction rate is tabulated from an equilibrium state which is initially perturbed by an amount ΔY_{NO} . The advantage of such a configuration is its simplicity

- (the computation of a flame is not necessary) and that it allows to compute the NO reaction rate for any arbitrary value of the NO mass fraction, unlike in a flame. As a consequence, while flame based NO models are usually limited to the description of the NO formation, the present approach allows to describe its oxidation as well.
- the notion of “progress variable” adopted in FPI or FGM approaches is adapted in NORA to the particular need of pollutants such as NO . Indeed, NO does not evolve monotonically like major products of combustion, and consequently a strict progress variable of NO cannot be defined. Alternatively, from perturbed equilibrium calculations we observed that the NO reaction rate can be conveniently tabulated as a function of the perturbation amplitude $\Delta Y_{NO} = Y_{NO} - Y_{NO}^{eq}$.
 - Instead of directly tabulating the NO reaction rate, NORA takes advantage of the fact that in many cases the NO reaction rate is a linear function of Y_{NO} . This allows to define the NO reaction rate as a linear relaxation of Y_{NO} towards the equilibrium value Y_{NO}^{eq} in a characteristic time τ . Both these parameters are tabulated as functions of equivalence ratio, pressure, temperature and dilution fraction.
 - Finally, it was observed that even when accounting only for thermal NO , the linear hypothesis becomes very inaccurate for rich mixtures or for NO perturbations of the order or larger than the equilibrium value Y_{NO}^{eq} . For such cases, it was found that the relaxation time τ describes a one-dimensional manifold only function of the perturbation amplitude ΔY_{NO} . Accordingly, it was proposed to keep the linear expression of the reaction rate but to tabulate the relaxation time as a function of ΔY_{NO} . In practice, four values of ΔY_{NO} are sufficient to get accurate results.

NORA was first validated on homogeneous reactor cases at constant pressure and variable volume against complex chemistry. It was shown that using the temperature and pressure from complex chemistry as input values for NORA, the model could very well reproduce the complex chemistry results. NORA was then coupled to the turbulent combustion model ECFM3Z. This model was retained here for its ability to account for non-adiabatic combustion and to predict combustion in piston engines. First application on eight Diesel engine operating points showed a real improvement with NORA compared to a classical resolution of Zel’dovich mechanism.

Finally, it must be stressed that NORA has been developed and evaluated here only for thermal NO reactions. Other mechanisms like prompt and fuel NO or reburning would certainly require major adaptations of the model because these NO mechanisms are linked to fuel oxidation while NORA assumes a near equilibrium state. It is therefore

clear that the present model only represents a first step towards a complete tabulated *NO* description. Besides, this model in its present form only accounts for chemical reactions and not for diffusion phenomena, that is, it can describe thermal *NO* only for homogeneous mixtures. As a consequence, NORA is directly applicable to any turbulent combustion model based on a homogeneous reaction hypothesis, which is the case of ECFM3Z but also of the EDC concept [76] in RANS or TFLES [28] in LES. In contrast, its coupling with tabulated models accounting for mixture fraction or progress variable fluctuations is not straightforward since the homogeneous reaction rate needs to be averaged over all independent variables, like mixture fraction, progress variable and temperature. Such an attempt has already been undertaken with the tabulated diffusion flame model ADF-PCM [85, 29]. In the future, this effort will be pursued in order to assess the importance of mixture fraction and temperature fluctuations on *NO* emissions.

Alternatively, NORA could be applied in its present form to simpler LES combustion models like TFLES using very refined meshes to address the same questions.

Finally, assessing the impact of the fuel formulation on *NO* emissions has become today a critical issue for the automotive as well as for the aeronautics and furnaces industries. The proposed approach gives the opportunity to address this question with a high user-friendliness and low CPU cost.

Conclusions

Une nouvelle approche pour la modélisation du NO thermique dans les combustions non-adiabatiques a été mise en place. Cette approche est simple d'utilisation et permet la modélisation du NO thermique dans une large gamme de conditions opératoires. Ce modèle (appelé NORA) est dédié aux modèles de combustions qui utilisent des chimies réduites ou tabulées et permet une amélioration significative des résultats. NORA est structuré de la manière suivante :

- Le taux de réaction du NO est tabulé depuis un état d'équilibre Y_{NO}^{eq} perturbé par l'ajout d'une quantité ΔY_{NO} . L'avantage du réacteur à l'équilibre est d'une part sa simplicité et d'autre part qu'il permet de calculer le taux de réaction du NO à partir de n'importe quelle valeur de fraction massique Y_{NO} . En effet, contrairement aux tabulations basées sur des calculs de flamme, le réacteur homogène à l'équilibre permet de décrire la formation et l'oxydation du NO .
- La notion de variable d'avancement usuelle basée sur l'oxydation du carburant a été remplacée par une variable spécifique à la modélisation des NOx . Il a été observé que le taux de réaction du NO peut être tabulé en fonction de l'amplitude de la perturbation et que le taux de réaction est une fonction approximativement linéaire de Y_{NO} . Ainsi, au lieu de tabuler directement le taux de réaction seul, les temps de retour à l'équilibre et la valeur d'équilibre Y_{NO}^{eq} sont tabulés, ce qui permet d'alléger considérablement la taille de la table.
- Il a été montré que la relaxation du NO vers l'équilibre n'est pas totalement linéaire, c'est-à-dire que le temps de relaxation varie en fonction de l'amplitude de la perturbation. De ce fait, le temps de relaxation est tabulé en fonction de l'amplitude de la perturbation.

Le modèle NORA a d'abord été validé dans des réacteurs homogènes à pression constante et à volume variable. Des comparaisons avec l'évolution de la chimie détaillée montrent que le modèle NORA est capable de reproduire correctement l'évolution du NO . Le modèle a ensuite été validé en conditions moteur Diesel et permet une nette amélioration des résultats, comparé à la résolution classique du mécanisme de Zel'dovitch dans le modèle de combustion. Ce modèle est robuste et simple d'utilisation étant donné qu'il est complètement découplé de la modélisation de la combustion.

Le modèle NORA a été étendu aux autres voies de formation des oxydes d'azote par l'introduction dans le modèle d'une chimie détaillée et d'une spéciation des oxydes d'azote (NO , NO_2 et N_2O). Cette extension du modèle a été faite dans le cadre de l'étude GSM E2.3 2010 par V.Knop, A.Nicolle et O.Colin [68] et sera soumise prochainement dans une publication. La spéciation des oxydes d'azote permet de distinguer l'évolution du NO , NO_2 et N_2O séparément. Cette information est importante car la nature des oxydes d'azote émis influe sur l'efficacité des pièges à NO_x . De plus, une norme d'émission spécifique dédiée au N_2O pourrait apparaître car cette espèce est particulièrement toxique.

Tout comme le modèle NORA, l'extension de ce dernier est basée sur l'hypothèse que la réactivité des oxydes d'azotes a lieu principalement dans les gaz brûlés. La première partie du travail a porté sur la mise en évidence d'attracteurs chimiques pour le NO_2 et le N_2O . Il a été montré que les évolutions du NO et du NO_2 pouvaient être reliées à la même voie chimique et qu'un traitement simultané de ces deux espèces était nécessaire tandis que le N_2O peut être traité séparément.

Dans l'annexe A une brève description du modèle étendu est proposée et les résultats obtenus par les auteurs sont commentés.

Des comparaisons entre le modèle NORA étendu et la résolution complète de la chimie détaillée en réacteur homogène à volume variable ont été effectués. Les résultats obtenus montrent que le modèle étendu permet de retrouver correctement les évolutions de NO , NO_2 et N_2O . Le modèle a ensuite été validé en conditions moteurs Diesel et Essence. Dans tous les cas, le modèle NORA étendu permet une nette amélioration des résultats par rapport à la résolution directe du mécanisme de Zel'dovich (modèle KNO).

Troisième partie

Modélisation des suies

Chapitre 5

Introduction

5.1 Généralités sur les particules de suies

Selon le dictionnaire du Groupement Français de Combustion, les suies sont des particules de faible diamètre se présentant sous la forme d'agrégats de sphères élémentaires ayant un diamètre de l'ordre de 10 à 50 nm. Elles se forment par condensation d'hydrocarbures dans les zones riches des flammes. La formation des suies est basée sur plusieurs processus qui dépendent fortement des conditions thermodynamiques ce qui rend ce phénomène complexe à modéliser.

Chaque année, environ 13 Mt de particules carbonnées sont rejetées dans l'atmosphère [61]. Selon l'ADEME, 33% des particules en suspension proviennent des transports. Sur ces 33%, 87% sont issues des moteurs Diesel [8].

Cette pollution atmosphérique concerne la totalité de la population, chacun étant contraint d'aspirer entre 10000 et 15000 litres d'air au repos par jour. Il est reconnu aujourd'hui que cette pollution atmosphérique a un impact sur la santé.

Selon l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) [2] il semblerait qu'une importante proportion des polluants ayant un effet néfaste sur la santé est due aux particules, et plus particulièrement aux particules émises par les véhicules bien qu'il ne soit pas possible de quantifier précisément cette contribution. Cependant, il est aujourd'hui certain que cette pollution engendre des problèmes de santé, notamment des problèmes respiratoires, de l'asthme, des problèmes cardiaques et des cancers [111, 93]. Des études ont montré que ce sont essentiellement les plus petites particules $PM_{2,5}$ (d'un diamètre inférieur à $2,5\mu\text{m}$) qui sont néfastes pour la santé [2, 3]. En effet, les particules de plus de $10\mu\text{m}$ ne sont pas respirées, celles dont le diamètre se situe entre $7\mu\text{m}$ et $10\mu\text{m}$ sont retenues dans le nez

et enfin les particules les plus fines pénètrent en profondeur dans l'organisme jusqu'aux alvéoles pulmonaires. Plus les particules sont petites, plus leur rapport surface/volume est grand ce qui les rend susceptibles de transporter davantage de substances toxiques. Les particules ultrafines (d'un diamètre inférieur à $0.1\mu\text{m}$) - souvent majoritaires en nombre mais contribuant peu en terme de masse - ont un impact sévère sur la santé, causant des dégâts plus importants et plus persistants que les particules fines.

La toxicité des particules est d'avantage liée aux composés adsorbés en surface qu'au noyau carboné lui même. Le nombre de molécules organiques adsorbés à la surface d'une suie Diesel est de l'ordre de 18000 [1]. Les Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) présents à la surface de la particule de suie Diesel sont considérés comme des agents pro-inflammatoires ayant un caractère allergène [1, 2]. Des études montrent que des personnes allergiques ou asthmatiques exposées à des émissions de suies sont beaucoup plus exposées que des personnes en bonne santé et présentent des symptômes d'asthme après leur exposition [1]. D'une manière générale, les allergies respiratoires peuvent être reliées à l'exposition aux particules de suies Diesel [3].

Au delà des effets néfastes sur la santé, les émissions de particules ont un impact sur l'environnement. Les particules fines ($PM_{2,5}$) sont insédimentables (c'est-à-dire qu'elles ne se déposent pas sur le sol sous l'effet de la gravité), elles contaminent l'atmosphère et dégradent l'ozone stratosphérique par réactions hétérogènes [61]. Dans l'atmosphère les particules perdent les hydrocarbures imbrûlés adsorbés à leur surface participant ainsi à la pollution atmosphérique. La particule peut ensuite servir de germe de condensation nuageuse [109] modifiant la répartition en taille des gouttelettes au sein des nuages. Enfin, les particules de suie sont considérées comme la seconde cause du réchauffement climatique après le dioxyde de carbone [57].

Les particules sédimentables quant à elles peuvent se déposer sur les végétaux et boucher les pores des feuilles, la respiration du végétal et la photosynthèse sont alors perturbées.

Les émissions de particules de suies issues des moteurs Diesel sont donc néfastes pour la santé et l'environnement. Afin de limiter ces émissions polluantes, des normes sont apparues depuis les années 90. En Europe, des normes *Euro* de plus en plus restrictives se succèdent. Les normes *Euro 5b* et 6 vont limiter dès 2014 la masse de suie à l'échappement à hauteur de 5 mg/km et introduisent des restrictions en termes de taille de particule de suies pour éviter les particules fines. L'amélioration des technologies moteur, les systèmes de post-traitement et la reformulation des carburants sont des voies qui permettent une

réduction des émissions. Cependant, la formation des particules de suies dans la chambre de combustion est un phénomène encore mal compris. Les approches expérimentales sont efficaces mais présentent le désavantage d'être très coûteuses en temps et en ressource. De plus, les moyens expérimentaux actuels ont un accès limité à certaines informations dans la chambre de combustion. La simulation numérique est un outil qui permet un accès rapide à de nombreuses informations pour un coût nettement inférieur à celui de l'expérimentation. Cependant, en ce qui concerne la prédiction des particules de suies, les outils numériques disponibles actuellement n'ont pas une précision suffisante pour pouvoir s'affranchir des mesures expérimentales, ces deux approches sont donc complémentaires.

L'objectif de ce travail est de fournir une modélisation permettant un accès à la répartition en taille de particules dans le but de pouvoir répondre aux normes en termes de masse et de taille de particules. Dans la suite de cette introduction, la nature et les modes de formation des particules de suies vont être décrits. Ensuite, les différents types de modélisation des suies existants dans la littérature seront présentés. Pour finir, un bilan sera fait permettant de comprendre l'intérêt et les capacités de cette approche.

5.2 Mécanismes de formation des particule de suies

La formation des suies est un phénomène très complexe de conversion des molécules de carburant hydrocarbonés en agglomérats contenant plusieurs milliers d'atomes de carbone. La connaissance des phénomènes qui contrôlent l'apparition de ces agglomérats est encore marquée par des incertitudes, cependant les principales étapes de formation des particules de suies sont connues et vont être détaillées dans cette partie.

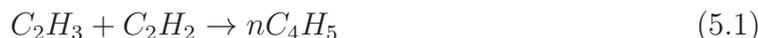
5.2.1 Formation des précurseurs de suies

5.2.1.1 Formation du premier cycle aromatique

Les premières particules de suies sont formées à partir d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). Les espèces comportant un cycle aromatique comme le benzène (C_6H_6), le radical phényle (C_6H_5) et le radical cyclopentadiényle (cC_5H_5) jouent un rôle important dans la formation des composés plus lourds (précurseurs, suies). Trois voies majoritaires ont été identifiées dans la littérature pour la formation de ce premier noyau benzénique :

– La voie $C4 + C2 \rightarrow C6$:

Cole et al. [25] et Frenklach et al. [47] [49] ont proposé une première voie de formation du noyau benzénique (C_6H_6) :



Ces mêmes auteurs et Colket [30] ont proposé d'autres voies ($nC_4H_3 + C_2H_2 \rightarrow nC_6H_5 \rightarrow cC_6H_5$). Cependant Miller et Melius [58] pensent que ces voies ne sont pas suffisantes pour expliquer les quantités de benzène trouvées expérimentalement, une deuxième voie a donc été ajoutée :

– La voie $C3 + C3 \rightarrow C6$:

La deuxième voie possible est la formation du noyau benzénique par recombinaison de deux radicaux propagyle (C_3H_3) [58, 31] :



Marinov et al. [79] et Dagaut et Cathonnet [34] proposent eux aussi cette deuxième voie. Ils ont montré que le radical C_3H_3 a un rôle prépondérant dans la formation du benzène et que la capacité du carburant de départ à former du benzène dépend de sa capacité à former des radicaux C_3H_3 . Cette deuxième voie de formation du noyau benzénique est prépondérante dans les flammes d'hydrocarbures en $C2$ (acétylène, éthylène, éthane).

– La voie $C5 + C1 \rightarrow C6$:

Une dernière voie de formation a été proposée [84] [56] via la recombinaison d'un radical méthyle et du cyclopentadiène : $cC_5H_5 + CH_3 \rightarrow C_6H_6 + H_2$. Cette dernière voie semble prépondérante dans les flammes riches d'acétylène et de propène.

Pour conclure, Richter et Howard [105] ont montré que la formation du benzène dépendait fortement des conditions expérimentales et en particulier de la pression et de la température. Ainsi il est difficile d'identifier clairement une voie conduisant à la formation

du benzène, il est donc nécessaire de tenir compte de toutes les voies dans les mécanismes réactionnels.

5.2.1.2 Formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les HAP sont formés à partir du premier noyau benzénique. Deux voies réactionnelles ont été proposées dans la littérature :

- Formation des composés lourds à partir du cyclopentadiène [79][84] :

La croissance vers des HAP peut se faire à partir des radicaux cC_5H_5 qui permettent, après réarrangement, l'addition d'un nouveau cycle aromatique sur le composé initial (Fig. 5.1) : $cC_5H_5 + cC_5H_5 \rightarrow \text{naphtalene} + H_2$.

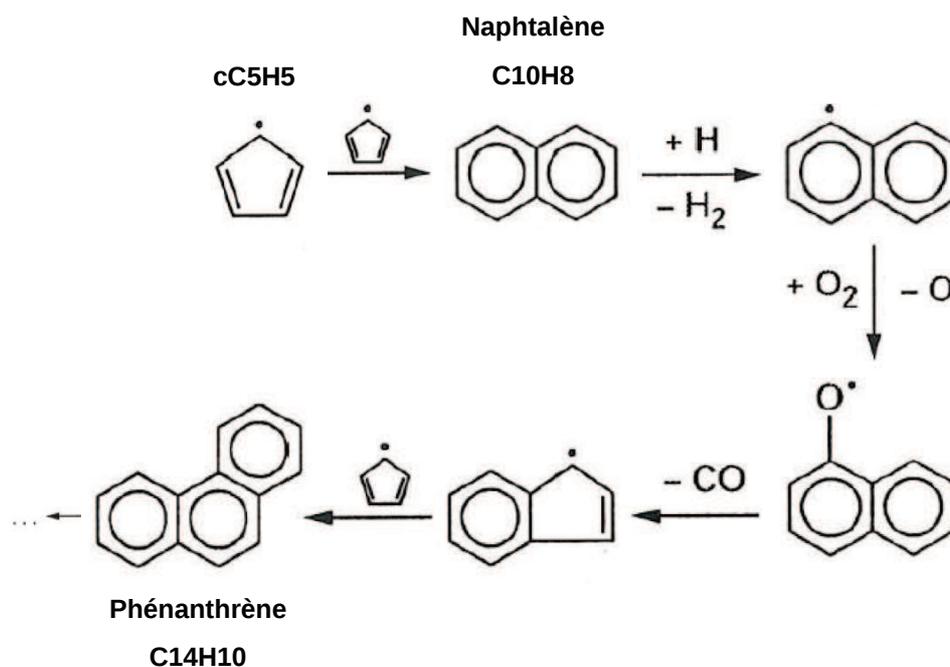


FIGURE 5.1 – Cheminement réactionnel pour la formation des HAP à partir du cyclopentadiène

- Formation des composés lourds via le cycle HACA :

La croissance du benzène vers des cycles aromatiques de plus grande taille se fait via le cycle HACA (Hydrogen Abstraction C_2H_2 Addition). Le cycle HACA décrit par Francklach et al. [47] fait intervenir de manière répétitive deux réactions : arrachement d'un atome d'hydrogène par un radical hydrogène puis addition d'une

molécule d'acétylène (Fig. 5.2)

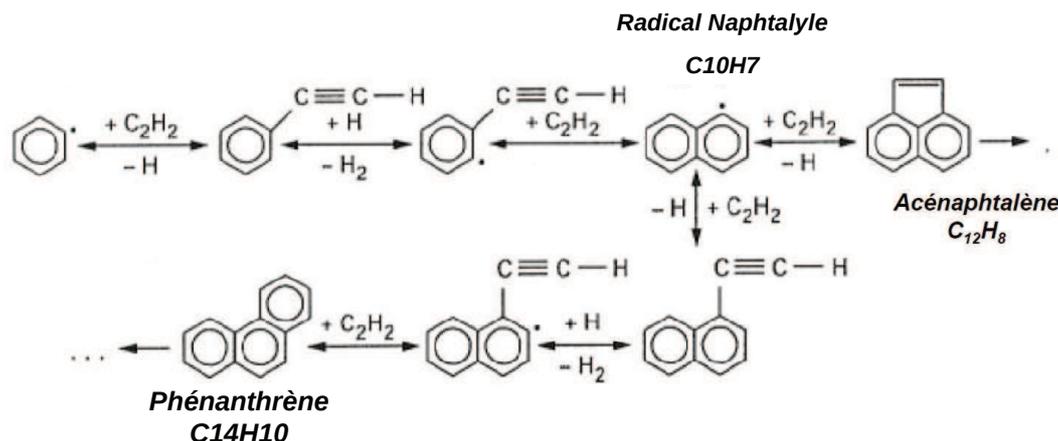


FIGURE 5.2 – Cheminement réactionnel pour la formation des HAP via le cycle HACA [47]

Quel que soit le cheminement considéré, la croissance des HAP se poursuit jusqu'à des HAP de grandes tailles. Les premières particules de suies correspondent à un dimère de HAP de taille supérieure ou égale au pyrène [7], à des HAP de tailles supérieures ou égales au coronène [105] ou à des HAP de tailles supérieures ou égales à 2000 uma (unité de masse atomique) [6].

5.2.2 Nucléation des particules de suies

La croissance des précurseurs (HAP) mène à l'apparition des premières suies détectables expérimentalement. La transition entre les espèces gazeuses et la phase solide est aujourd'hui encore une des parties du processus de formation la moins bien comprise. Il est supposé que la nucléation est due à deux principaux phénomènes :

- La formation de particules solides via des collisions entre précurseurs [46] décrite par l'équation de Smoluchowsky (voir partie 5.2.5),
- La formation de particules solides via le cycle HACA [47].

Des limitations expérimentales empêchent la compréhension du phénomène de nucléation. En effet la chromatographie en phase gazeuse permet de séparer les molécules ayant un poids moléculaire inférieur à 400 uma, tandis que le microscope électronique à transmission (MET) détecte des particules ayant un diamètre supérieur à 1,5 nm. Il y a donc toute une plage de tailles de particules où aucune technique n'est opérationnelle à l'heure actuelle.

Cependant, plusieurs auteurs s'accordent sur le fait que la nucléation passe par la formation de particules semi-transparentes. Ces particules semi-transparentes - de diamètre de 1,5 nm [123] et de masse environ égale à 1700 uma [6] - sont formées dans des zones de faibles températures (typiquement 1050 K) [103] et sont composées de structures carbonées de faibles longueurs et orientées aléatoirement dans l'espace. Pour de plus hautes températures, les particules deviennent opaques [36] suite à un phénomène de carbonisation [121] qui transforme la structure de la suie au cours du temps à mesure que la température augmente. Enfin il semble que la température et le temps de séjour aient un impact important sur la structure de la particule de suie [122].

Freunlich [46] distingue deux grands modes de formation des particules de suies. A basse température, la formation des liaisons chimiques n'est pas fortement contrebalancée par les fragmentations (réactions inverses) et il y a peu de limitations thermodynamiques. Dans ce régime se forment les particules semi-transparentes. A haute température, la croissance chimique est fortement limitée par un haut degré de réaction inverses, la croissance des cycles aromatiques passe uniquement par le mécanisme HACA via l'acétylène (qui est stable thermiquement).

Pour conclure, la formation des premières particules de suies à partir des HAP est un processus qui est encore mal connu. Cependant un certain nombre d'hypothèses semblent validées dans la littérature.

5.2.3 Croissance et oxydation de la particule de suie

Une fois les premières particules de suies (solides) formées, ces dernières vont croître pas le biais de différents processus : la croissance par réaction de surface, la croissance par condensation, la coagulation et enfin l'agglomération, et décroître par oxydation.

5.2.4 Croissance et oxydation par réaction de surface

Il a été montré dans des flammes plates prémélangées d'acétylène et de propane que la croissance par réaction de surface est responsable de 90% de la masse finale de suies [18]. Durant ce processus, le nombre de particules reste inchangé et seule la masse augmente ou diminue. Frenclach et al. [46] ont proposé que les réactions de condensation chimiques d'espèces gazeuses à la surface de la suie sont les mêmes que les réactions ayant lieu lors de la croissance des HAP via le cycle HACA (cf. Fig. 5.2). A la surface de la suie on trouve des liaisons $C-H$, la perte d'un atome d'hydrogène active un site radicalaire permettant ainsi à une espèce gazeuse de réagir en surface avec la particule de suie [46]. Ces espèces gazeuses peuvent venir augmenter (C_2H_2) ou diminuer par oxydation (O_2, OH) la masse de la suie. La séquence HACA a été modifiée par Mauss et al. [82] en introduisant une réversibilité. Ce nouveau mécanisme se nomme HACA Ring Closure (HACARC) sa séquence sera détaillée dans le chapitre suivant. De plus, il semble que le C_2H_2 soit l'espèce principale réagissant à la surface de la suie [124].

Des auteurs ont montré que plus la particule croît, plus son taux de croissance diminue. Deux causes ont été identifiées dans le phénomène de réduction de l'activité de la surface de la suie [46, 44] :

- Des défauts de surface apparaissent entraînant la désactivation des sites actifs,
- Une baisse de la concentration des atomes d'hydrogène dans la phase gazeuse, ne permettant plus à la première étape du cycle HACA d'avoir lieu, limitant ainsi le nombre de site actifs produits.

5.2.5 Croissance par phénomènes collisionnels

Deux phénomènes se distinguent ici :

- La collision d'un PAH gazeux avec une suie solide : la condensation
- La collision de deux particules de suies entre elles : la coagulation.

Le phénomène de condensation augmente la masse en suie sans aucun impact sur le nombre de particules, tandis que la coagulation impacte directement le nombre de particule sans effet sur la masse. Ces processus, dans le cas idéal de particules sphériques avant et après coagulation, peuvent être décrits par l'équation de Smoluchowsky [112] :

$$\dot{N}_{a,t} = \frac{1}{2} \int_0^a \beta_{a-b,b} N_{b,t} N_{a-b,t} db - \int_0^\infty \beta_{a,b} N_{a,t} N_{b,t} db \quad (5.6)$$

Cette équation donne accès au terme source (dû aux collisions) de la concentration des particules de taille a : $N_{a,t} \cdot \beta_{x,y}$ représente la fréquence de collision entre une particule de taille x et une particule de taille y . On remarque que a est ici une particule de suie en phase solide mais $a - b$ et b peuvent être tous les deux gazeux (nucléation), en état gazeux et solide (condensation) ou bien tous deux en phase solide (coagulation). Cette fréquence de collision dépend du nombre de Knudsen Kn (rapport entre le libre parcours moyen et le diamètre de la particule) et de la pression. Le détail de la théorie de collisions sera donné dans la partie 6.1.2.3.

5.2.6 Agglomération des particules de suies

Lorsque les étapes de croissance sont finies, quand les particules sont dites matures, ces dernières s'agglomèrent, se collent les unes aux autres pour former des structures en chaînes. Leur dimension fractale varie alors entre 1.7 et 1.8 [46]. Ces agglomérats de particules sont ceux que l'on mesure à l'échappement des moteurs Diesel ou dans l'atmosphère. Cependant, ce mécanisme d'agglomération reste aujourd'hui mal connu.

5.3 Modèles existants

Aujourd'hui, les industriels ont besoin d'outils de prédiction de suies afin de répondre aux normes de pollution de plus en plus sévères. Ces outils varient selon les besoins de précision en ce qui concerne la prédiction de la formation des particules de suies. Il existe trois grands types de modèles : empirique, semi-empirique et détaillé. Dans cette partie, ces différents types de modèles seront présentés.

5.3.1 Modèles empiriques

Les modèles empiriques sont très largement répandus dans le domaine automobile. Ces modèles sont basés sur des corrélations entre la production de suies et les conditions opératoires rencontrées. Ces corrélations sont uniquement valables dans des conditions proches de celles qui ont permis leur élaboration et permettent uniquement un accès aux grandeurs moyennes des suies. Ainsi, avec ces modèles, il est impossible d'avoir une prédiction fiable de la répartition en taille des particules, critère critique pour pouvoir répondre aux normes imposées aujourd'hui. Il existe dans la littérature un grand nombre de modèles empiriques, ici nous donnerons seulement un exemple de modèle empirique.

Le modèle de Mehta et Das [83] est un modèle empirique utilisé dans les simulations moteur. Ces auteurs ont proposé une corrélation à sept paramètres :

- la vitesse de mélange du spray,
- la vitesse du swirl,
- le taux de compression,
- la température à l'injection,
- la vitesse d'injection,
- la vitesse de rotation du moteur.

Cette corrélation a été testée sur deux moteurs différents et donne de bons résultats par rapport aux mesures expérimentales (cf. Fig. 5.3).

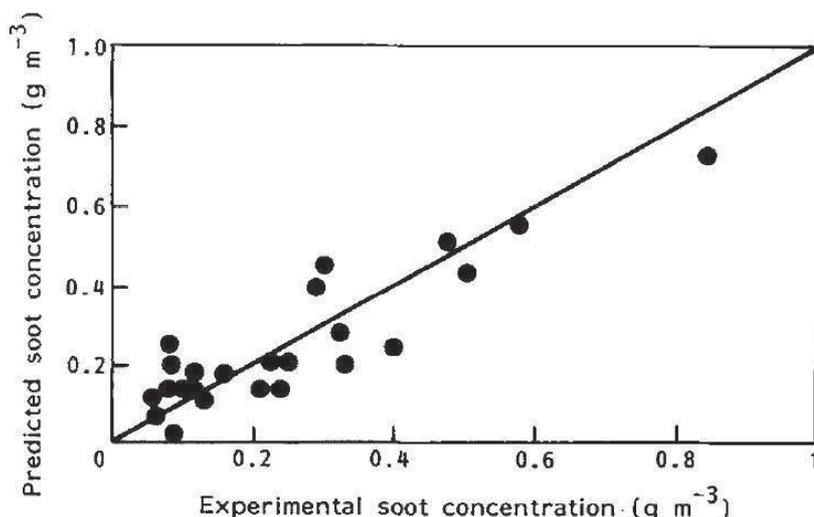


FIGURE 5.3 – Prédications selon la corrélation empirique de [83] des émissions de suies à l'échappement de moteurs Diesel à injections directe comparées aux mesures expérimentales (pris de [83]).

Cependant, sur d'autres systèmes expérimentaux, les résultats donnés par la corrélation de Mehta et Das ne sont pas cohérents avec les mesures expérimentales.

Dans notre étude, nous n'utiliserons pas de modèle empirique. Bien que ces modèles ont montré leur efficacité sur des plages de conditions et des systèmes expérimentaux donnés, les informations fournies par ce type de modèle ne permettent pas un accès direct à la répartition en taille de particules. De plus, l'utilisation de ces modèles ne peut pas se

faire sur des conditions moteurs variées, ce qui est contraignant.

5.3.2 Modèles semi-empiriques

Les modèles semi-empiriques tiennent compte de certains mécanismes physiques et chimiques du processus de formation des suies obtenus à partir de données expérimentales. On trouve généralement dans ce type de modèle des équations de vitesse de réactions basées sur des résultats expérimentaux permettant la description de la formation des PAH et des suies via des chimies réduites. Comme pour les modèles empiriques, il existe dans la littérature un certain nombre de ces modèles semi-empiriques, seuls quelques exemples seront ici décrits.

– Le modèle de Said, Garo et Borghi [106]

Ce modèle repose sur la résolution de deux équations différentielles couplées, une pour la fraction massique de l'espèce intermédiaire I (assimilable à un précurseur) Y_I et une pour la fraction massique de suie Y_S :

$$\frac{dY_I}{dt} = k_A Y_F Y_O^\alpha \exp\left(-\frac{T_A}{T}\right) - k_B Y_I Y_O^\beta \exp\left(-\frac{T_B}{T}\right) - k_1(T) Y_I \quad (5.7)$$

$$\frac{dY_S}{dt} = k_S(T) Y_I - \frac{k_O}{\rho_S d_S} Y_O Y_S P T^{-1/2} \exp\left(-\frac{T_C}{T}\right) \quad (5.8)$$

avec k_A , k_B , k_O , α , β , T_A , T_C et T_B des constantes issues de mesures expérimentales, k_1 et k_S des vitesses de réaction, ρ_S et d_S la masse volumique et le diamètre des particules de suies et P la pression. Dans l'équation différentielle pour Y_I , l'espèce I est créée par décomposition du combustible (premier terme) et détruite par oxydation et par création de suies (deuxième et troisième termes). Dans l'équation différentielle pour Y_S , les suies sont créées à partir de l'espèce intermédiaire (premier terme) et détruites par oxydation (deuxième terme). La résolution de ce système permet d'accéder à l'évolution de la fraction massique des particules de suies.

– Le modèle de Moss [89]

Le modèle de Moss repose sur la résolution d'une équation de transport pour la densité de particules de suie N et pour la fraction volumique de suie f_v :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{N}{N_A} \right) = \alpha - \beta \left(\frac{N}{N_A} \right)^2 \quad (5.9)$$

$$\rho_S \frac{df_v}{dt} = \gamma N + \delta \quad (5.10)$$

avec N_A le nombre d'Avogadro, ρ_S la masse volumique des suies, α , β , γ et δ des variables dépendantes de la masse volumique et de la température, calculées suivant :

$$\alpha = C_\alpha \rho^2 T^{1/2} \exp\left(-\frac{T_\alpha}{T}\right) \quad (5.11)$$

$$\beta = C_\beta T^{1/2} \quad (5.12)$$

$$\gamma = C_\gamma \rho^2 T^{1/2} \exp\left(-\frac{T_\gamma}{T}\right) \quad (5.13)$$

$$\delta = C_\delta T^{1/2} \quad (5.14)$$

avec ρ la masse volumique du mélange, et C_i et T_i des constantes ajustées en fonction des cas à modéliser à partir des mesures expérimentales.

– Le modèle de Leung, Lindstedt et Jones [71]

Ce modèle est basé sur les étapes de formation de suies détaillées précédemment. La densité de particules de suies N et la fraction massique de suies Y_S sont obtenues grâce à la résolution de deux équations de transport dans le cas stationnaire :

$$\rho u \nabla N - \nabla \cdot (\rho D_N \nabla N) = \dot{\Omega}_N \quad (5.15)$$

$$\rho u \nabla Y_S - \nabla \cdot (\rho D_S \nabla Y_S) = \dot{\Omega}_M \quad (5.16)$$

Les termes sources $\dot{\Omega}_N$ et $\dot{\Omega}_M$ sont calculés à partir des taux de réaction des étapes de formation de suies de la manière suivante :

$$\dot{\Omega}_N = 2M_{C_S}(R_{Nu} + R_C) - (2R_{OxO_2} + R_{OxO} + R_{OxOH}) \quad (5.17)$$

$$\dot{\Omega}_M = \frac{2}{C_{min}} N_A R_{Nu} - R_A \quad (5.18)$$

où C_{min} représente le nombre d'atomes de carbone dans la particule juste après nucléation (pris généralement égal à 700, ce qui équivaut à une molécule de 2,4 nm). $\dot{\Omega}_M$, terme source de la fraction massique de suie, dépend du taux de réaction des étapes de nucléation (R_{Nu}), de croissance (R_C) et oxydation ($R_{OxO} + R_{OxOH}$). $\dot{\Omega}_N$, terme source pour la densité de particule, dépend du taux de nucléation et du taux d'agglomération (R_A).

D'autres modèles semi-empiriques existent dans la littérature. Ces modèles permettent d'avoir accès à la fraction massique de suies et au nombre de particules. Cependant, ils ne

permettent pas un accès à la distribution en taille de particules. De plus ils ne tiennent pas compte des phénomènes physiques macroscopiques comme la collision par exemple, ils sont donc d'une prédictivité limitée.

5.3.3 Modèles détaillés

Comme il a été dit précédemment, la formation des particules de suies est un processus intervenant à la fois en phase gazeuse et en phase solide.

Concernant la phase gazeuse, la description des précurseurs nécessite des cinétiques chimiques de grande taille comportant plusieurs centaines d'espèces et plusieurs milliers de réactions. La puissance de calcul ainsi que la connaissance nécessaire à une simulation précise de ces cinétiques chimiques ne sont aujourd'hui pas disponibles. Cependant il est possible de réduire ces cinétiques chimiques, sans pertes notables d'informations, par des méthodes mathématiques. Plusieurs techniques permettent de réduire la chimie détaillée des précurseurs en regroupant par exemple les réactions chimiques :

– Modèle de Richter et al. [104] :

Dans cette approche, un mécanisme de cinétique détaillée décrit la formation des précurseurs gazeux (PAH) allant jusqu'à l'espèce $C_{30}H_{10}$. Ensuite, les différentes tailles de PAH sont regroupées en classes (appelées BIN). Le phénomène de nucléation est décrit par des réactions entre PAH de tailles moléculaires inférieures à 300 uma. Les particules ainsi formées sont considérées comme solides à partir d'une taille de 2000 uma (correspondant à un diamètre de 1,5 nm). Le phénomène de croissance en surface se fait à partir de réactions hétérogènes avec le C_2H_2 et les PAHs. Les collisions ont lieu entre BIN supérieures ou équivalentes à un C4 avec un coefficient d'efficacité de collision estimé et optimisé par rapport à des données expérimentales. Finalement, ce modèle comporte un nombre important de réactions (environ 5500) ce qui rend son utilisation inenvisageable dans le cas d'un calcul moteur industriel.

– Modèle de Frenklach et al. [48] :

Le modèle de Frenklach et al. consiste à décrire la croissance du précurseur gazeux vers des HAP de grande taille. Ici la chimie du précurseur est réduite grâce à un regroupement chimique au cours duquel la croissance du HAP s'effectue selon le modèle HACA décrit précédemment. Ce regroupement est décrit dans la figure 5.3.3. A_i est une molécules contenant i cycles aromatiques, A_i^* est un radical aromatique formé par l'abstraction d'un H et A_iCHCH^* est un radical formé par addition de

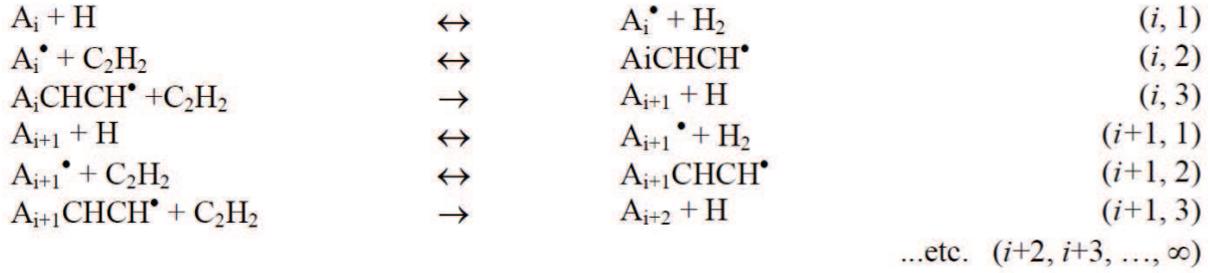


FIGURE 5.4 – Modèle de Frenklach et al. [48]

C_2H_2 . Les réactions $(i, *)$ et $(i+1, *)$ sont chimiquement similaires et correspondent à un cycle complet de formation d'un noyau aromatique. Cette séquence se reproduit à l'infini dans le modèle. La résolution mathématique de ce système permet de tirer la vitesse de formation et le coefficient de réaction global des précurseurs à partir de la concentration en A_i (ici le pyrene).

Il existe dans la littérature d'autres types de modélisation en ce qui concerne la formation des précurseurs en phase gazeuse. Récemment des auteurs ont proposé de nouveaux modèles [16, 37]. L'idée générale de tous ces modèles est toujours de réduire la chimie complexe des précurseurs en un système mathématique simple. Ces simplifications permettent de traiter la croissance du précurseur sans avoir besoin de résoudre des centaines de réactions chimiques.

En ce qui concerne la partie solide, les modèles détaillés reposent souvent sur la dynamique fondamentale des précurseurs permettant ainsi de représenter les collisions entre particules. Deux modèles vont être décrits ici, ils sont très souvent rencontrés dans la littérature.

– La méthode des moments [81]

La méthode des moments est une méthode mathématique statistique utilisée pour décrire la distribution en taille des particules. Le n^{ieme} moment d'une grandeur est calculé à partir de PSDF (Particle Size Distribution Function) et est défini de la manière suivante :

$$M_n = \sum_i^{\infty} i^n N_i \quad (5.19)$$

où N_i représente la PSDF prise comme la concentration des particules appartenant à la classe i . La classe i est reliée à la masse par $m_i = im_1$ avec m_1 la taille de la

plus petite particule de suie considérée (généralement ramenée à la masse de deux atomes de carbone). Le moment d'ordre 0 est égal à la concentration totale des particules de suie :

$$M_0 = \sum_i^{\infty} N_i = N \quad (5.20)$$

Le moment d'ordre 1 permet d'avoir accès à la fraction volumique de suie :

$$M_1 = \sum_i^{\infty} iN_i = \sum_i^{\infty} \frac{m_i}{m_1} N_i = \frac{f_v \rho_s}{m_1} \quad (5.21)$$

avec f_v la fraction volumique de suie et ρ_s la densité de la suie. Les moments d'ordre supérieurs permettent l'accès à d'autres grandeurs caractéristiques des suies. La difficulté de cette méthode est qu'elle ne donne pas accès directement à la PSDF. En effet, cette méthode permet de connaître en théorie tous les moments de la PSDF permettant ainsi une résolution complète de la PSDF. Cependant, il est impossible numériquement de résoudre un nombre infini de moments. Généralement la PSDF est présumée selon une loi logarithmique permettant une convergence de la méthode avec seulement quelques moments d'ordre inférieur.

En conclusion, dans la méthode des moments la PSDF doit être correctement présumée pour être calculée à partir d'un nombre fini de moments. La méthode des moments est une méthode largement répandue.

– La méthode des sections [92]

La méthode des sections est une méthode mathématique qui permet un accès directe à la distribution en taille des particules de suie. Cette méthode est celle que nous avons retenu dans ce travail de thèse, elle sera expliquée plus en détail dans la partie suivante. Cette méthode présente l'avantage de ne pas avoir à présumer la PSDF. La méthode sectionnelle est elle aussi répandue dans la littérature.

5.3.4 Bilan et objectifs

Les mécanismes de formation de suies sont donc très complexes. S'il est admis par la communauté scientifique que la formation des suies passe par la formation en phase gazeuse de précurseurs de type HAP, la taille de ses précurseurs et les voies qui mènent à la première particule de suie sont encore débattues. Des limites d'ordre expérimental restreignent notamment la compréhension du processus de nucléation. Par la suite, les

particules de suies croissent par réactions chimiques de surface et par collisions. Enfin les particules élémentaires s'accrochent les unes aux autres et forment des agrégats. La structure interne des particules de suies et donc leur mode de formation et oxydation dépend fortement de la température, de la pression et de la nature du carburant utilisé [80]. Très peu d'études expérimentales existent en ce qui concerne la formation des particules de suies en moteur Diesel utilisant des carburants complexes.

Plusieurs type de modèles sont disponibles dans la littérature : les modèles empiriques, semi-empiriques et détaillés. Parmi ces modèles, seuls les modèles détaillés sont - en principe - utilisables dans différentes conditions et pour différentes configurations. De plus ces modèles permettent d'avoir un accès à la répartition en tailles de particules. Les modèles détaillés, tant au niveau de la chimie que de la physique, permettent d'aider à la compréhension du processus de formation des suies et permettent d'accéder à certaines informations inaccessibles ou difficilement accessibles aux dispositifs expérimentaux. Cependant, il est important de garder en mémoire que les limitations expérimentales et la grande complexité du processus de formation des suies font que les modèles détaillés sont dépendant d'un certain nombre d'incertitudes et d'une chimie gazeuse encore mal connue.

Les émissions de particule de suies étant dangereuses pour l'homme et son environnement, les normes imposent des restrictions en ce qui concerne la distribution en tailles de particules et la masse de ces dernières. L'objectif de ce travail est donc de fournir un modèle détaillé capable de prédire ces deux grandeurs à la fois. Le modèle développé devra être applicable dans des simulations de type RANS 3D dédiées à la combustion dans les moteurs Diesel, l'objectif final étant de fournir un outil applicable au monde industriel.

Chapitre 6

Modélisation des suies dédiée à la combustion Diesel

Ce chapitre présente l'article "titre de l'article " soumis au journal "combustion and flame". Dans ce chapitre, la méthode sectionnelle est décrite. Avant d'être implémentée dans un modèle de combustion, la méthode sectionnelle est testée dans des configurations académiques, le but est de :

- valider le modèle de suie par rapport à des données expérimentales dans des configurations simples,
- comprendre les paramètres importants du modèle de suies afin de réduire au maximum le coût de calcul,
- tester les possibilités de couplage entre le modèle de suies et un modèle de combustion.

Ensuite, le modèle de suies est implémenté dans le modèle de combustion retenu et des tests en réacteurs homogènes et hétérogènes permettent de valider le couplage entre le modèle de suies et le code de combustion.

6.1 Soot modeling for Diesel engine combustion using sectional method

abstract

In future euro norms, the soot volume fraction (f_v) but also the particle size distribution function (PSDF) will be regulated. Accurate soot models are therefore required for piston engine simulations used by car manufacturers to develop future engine concepts. Previous studies have shown that the soot sectional model has the capability to predict without assumption the PSDF on laminar configurations. This paper addresses the question of the coupling of the sectional soot model with a turbulent combustion model for RANS simulation of Diesel engines. The equations of the sectional model are first described and validations on 1-D laminar premixed flames are presented. Then the soot model is coupled to the turbulent combustion model ECFM3Z dedicated to piston engines simulation. Two reaction rate descriptions are investigated within ECFM3Z for coupling with the soot model : direct resolution of complex chemistry with a kinetic solver (*KS*) and mixed tabulated/kinetic solver approach (*MTKS*) where the auto-ignition tabulated model TKI is used. Additionally, the potential coupling of the soot model with a tabulated model is investigated by considering KS simulations without the feedback of the soot reactions on the gaseous species. A specific heterogeneous variable volume configuration is proposed to investigate these couplings in conditions similar to those found in a Diesel engine. The main conclusions of these calculations are that, 1/ the MTKS approach allows to recover correctly the PSDF and the order of magnitude of f_v compared to the KS, 2/ the difference between MTKS and KS is explained by the fact that the soot precursor is not taken into account in the auto-ignition phase by TKI, which leads to a delay in the soot inception process, 3/ if a tabulated reaction rate model is coupled to the sectional soot model without accounting for the feedback of soot on the gaseous species f_v is over predicted by more than a factor 10, although the temporal evolution of f_v and PSDF are correctly reproduced.

6.1.1 Introduction

Soot formation in Diesel engines is receiving increasing attention. Every year, 13 Mt of particles are rejected into the atmosphere [61] and 33% of these particles come from transportation, 87% of which are produced by Diesel engines. Particles affect the whole

population and are known to have health and environmental effects such as respiratory problems, asthma, heart troubles and cancer [93, 111]. Several authors have shown that small particles (with a diameter lower than $2.5 \mu\text{m}$) are especially harmful to the human health [2, 3] because they reach the pulmonary alveolus. Concerning the environment effects, particles can contaminate the atmosphere and damage stratospheric ozone layer by heterogeneous reactions [61] or can modify the droplets spreading in clouds [109] leading to global warming [57]. Particles can also settle in plants leading to photosynthesis perturbation. To reduce particle emissions, regulations appeared in the 90's. As the perilous effect of small particles is now admitted, the future european regulations will also introduce a limitation in mass for small particles. This evolution of regulations and the constant need for car manufacturers to decrease pollutant emissions (NO_x and soot) leads to an urgent need for efficient design tools. Among these tools, CFD is more and more used due to its ability to give access to the mechanisms of pollutants formation through physical key parameters.

The major phenomena leading to soot formation and oxidation in combustion devices such as Diesel engines are known even if many details still remain unclear.

Different models exist to simulate the soot formation listed here from the simplest to the more complex :

- Empirical models are based on tables generated from experimental data. These models allow to deduce soot quantities from given operating conditions at low computational cost. Nevertheless, the soot size distribution is not accessible with these models and their range of validity is extremely limited.
- Semi-empirical models [106, 89, 71] are mostly based on simple sets of kinetic reactions fitted on experimental data. In these models two variables allow to represent the mean soot mass fraction and soot number density. Phenomena like collision processes are not accounted for and no information about the soot size distribution is available.
- Detailed models give access to Particle Size Distribution Function (PSDF). For example, the method of moments [81] describes the soot size distribution by its moments, for which transport equations are solved. This method gives an access to all the PSDF moments allowing a full resolution of the PSDF. However, in practice only a limited number of moments is resolved. Thus, the PSDF needs to be presumed to be calculated from these moments. Another detailed model is the sectional method [92]. In this model soot particles are lumped into sections and one transport

equation for the soot mass is considered for each section. The great advantage of this technique is that the PSDF can be captured without any assumption on its shape. However, this method is more expensive than the previous one and until recently it has essentially been applied to academic flames. The last type of detailed models are models using only detailed chemistry to describe all the soot processes from the precursor formation to soot formation and oxidation [100] [43].

Due to regulations on soot mass and soot size, predictive tools for engine simulations are needed. Empirical or semi-empirical models are generally used for engine developments, due their low CPU time. However, these approaches give no information on the PSDF shape, which is needed now. The aim of this paper is to address the question of soot modeling for industrial 3-D configuration turbulent combustion simulations. The sectional method is retained for its potential ability to predict the PSDF shape. In order to reduce the CPU time cost an efficient coupling between the soot and the combustion model is sought for. The aim of this paper is to investigate two possible couplings between turbulent combustion approaches and the sectional method.

A turbulent combustion model can generally be divided into two sub-models : a description of the species reaction rate and a description of local mixing.

Concerning the reaction rate modeling, at least two approaches can be considered. The first one is to couple the sectional model to a tabulated turbulent combustion model which provides, through the tabulation, the necessary inputs to the sectional model, that is, gaseous species for surface reaction and nucleation (C_2H_2 , pyrene...), temperature, etc... [91]. However, as the influence of soot on gaseous kinetics cannot be taken into account during the generation of the table, the exchange of mass between the solid and gaseous phases is not accounted for or needs to be modeled. The second possibility is to couple the sectional model directly to a kinetics solver. This allows a full coupling between the gaseous and solid phases but suffers from a drastic increase in CPU time compared to tabulated approaches. When considering feedback between the solid phase and the gas (cf. Fig. 6.1) (case *FB*) chemical source term of species k is written as a sum of the gas and the solid contributions : $\dot{w}_k = \dot{w}_k^{gas} + \dot{w}_k^{soot}$. When feedback is not considered (case *NFB*) chemical source term of species k is expressed as : $\dot{w}_k = \dot{w}_k^{gas}$. The sectional soot model with feedback (*FB*) can be employed when using a chemical kinetics combustion solver, although it increases the CPU time compared to the *NFB* case. On the contrary, if the sectional model is coupled to a tabulated combustion model, the *FB* case is impossible. It is therefore interesting to investigate the influence of this feedback on the soot mass and

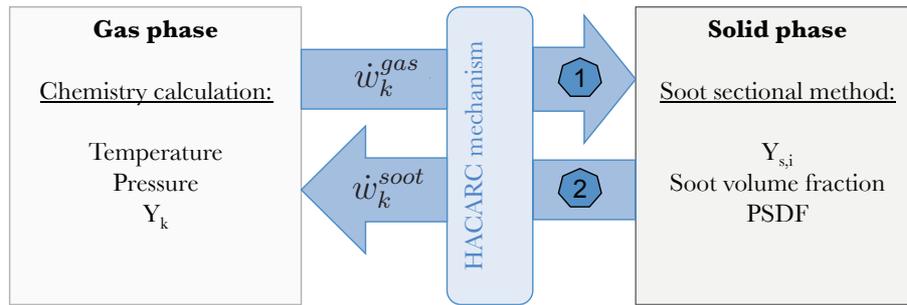


FIGURE 6.1 – Coupling between gas phase (chemistry calculation) and solid phase (soot sectional method)

PSDF for a possible future coupling of the soot sectional model with tabulated chemistry.

In the present work the direct coupling of a kinetics solver with the sectional model is considered. In this case, the chemical mechanism should allow to describe the auto-ignition delay, reaction rate and the soot precursor chemistry. As a consequence, such a mechanism typically involves at least one hundred chemical species, leading to important CPU time. This is the case for the mechanism used in this study [17]. For this reason, we consider the use of the complex chemical mechanism only as a reference model rather than as a realistic solution for 3-D computations. Alternatively, we propose a mixed strategy allowing to reduce the CPU cost and to conserve the kinetic solver description :

- Auto-ignition is described by a tabulated ignition model. Here the TKI (Tabulated Kinetics Ignition) model [27] which has already proved its ability to reproduce auto-ignition under Diesel conditions is used.
- In order to use a reduced chemical mechanism for the coupling with the soot model, only high temperature reactions is considered. This allows to suppress all low-temperature reactions and corresponding species and consequently, to substantially reduce the CPU cost. The coupling between the tabulated model and the kinetic solver will be presented in Section 6.1.4.1.

The reaction rate model should now be coupled to a local mixing model. A first approach is to consider that the mixture is perfectly homogeneous, that is, the fluctuations of mixture fraction are simply not accounted for. For Diesel engine applications, this hypothesis is very strong during the initial phase of intense mixing between the gaseous fuel jet and the air. It is more acceptable afterwards when the mixture fraction variance decreases and the mean mixture fraction field becomes more homogeneous . The advantage of the homogeneous hypothesis is that it allows to apply the kinetics solver to the mean

species mass fractions only once per computational cell . This approach has been used for Diesel engine applications [102].

A second possibility is to consider a turbulent combustion model based on a flamelet approach and a presumed PDF like the beta-PDF. The flamelet system of equations can be solved during the CFD computation at all computational cells like in the CMC (Conditional Moment Closure) model [66, 125]. The kinetics solver is called to give the species reaction rates at all considered mixture fractions. This approach is accurate but induces very high CPU cost since the number of calls to the kinetics solver and the number of species balance equations are very high. Alternatively in the RIF approach (Representative Interactive Flamelet) [97], a limited number of representative flamelets can be solved for the whole computational domain. The CPU time is consequently reduced compared to the CMC approach, but this reduction is obtained at the cost of a loss of accuracy in the representation of flame state since it is assumed that combustion in the whole computational domain can be represented by a few number of flamelets. The RIF approach has been applied in the past to Diesel engine cases using the method of moments to describe soot processes [62].

In the present study, we propose an intermediate solution between the homogeneous and flamelet approaches, as proposed in the ECFM3Z combustion model [26, 19]. In ECFM3Z, the mixture fraction PDF is represented by three Dirac functions corresponding respectively to a pure fuel region F, a pure air plus dilutant region A and a perfectly-mixed region M where reactions occur. With this modeling, the local heterogeneity of the mixture is globally represented, contrary to the homogeneous hypothesis. On the other hand, the kinetics solver is called only once in the mixed region M as in the homogeneous hypothesis, which makes this approach much faster compared to flamelet based models.

In the following section, the soot sectional model is described and validated by existing experimental data. Then parametric variations are performed to find the best compromise between results accuracy and CPU time. Next, two turbulent combustion approaches are considered for coupling with the sectional method :

- concerning tabulated approaches, this paper investigates the preliminary issue revised by such a coupling : what is the influence of the solid phase feedback on the gas phase ?
- concerning the kinetic solver approach, this paper proposes to evaluate the potential of a mixed tabulated / kinetic solver approach proposed in the previous paragraph.

6.1.2 Soot modeling

In the present work we study the coupling between the soot sectional model and the gaseous balance equations. Fig. 6.1 summarizes the coupling between soot model (solid phase) and chemistry model (gaseous phase). First the gas phase chemistry is calculated using detailed chemistry or tabulated chemistry giving access to source terms \dot{w}_k^{gas} for all species k (path 1 in Fig. 6.1). Soot model source terms for solid and gaseous phases are then calculated. This leads to the source term \dot{w}_k^{soot} for the consumption of species k in gaseous state (path 2 in Fig. 6.1). \dot{w}_k^{soot} can be positive or negative depending on the chemical process considered. In this paper we want to investigate the influence of this feedback. Indeed, when the soot model is coupled to a chemical solver, this feedback can easily be accounted for. On the contrary, if the soot model is coupled to a tabulated chemistry model, this feedback cannot be accounted for. For this reason, we will present in the following section (Section 6.1.4.3), calculations with feedback (labelled *FB*) or without feedback (labelled *NFB*)

In this paper the soot PSDF (Particle Size Distribution Function) is calculated using the sectional method. The sectional method is a mathematical method [50] commonly-used in aerosol simulations. It gives a direct access to the particle size distribution function (PSDF) without any hypothesis on this PSDF. The sectional method has been applied to soot modeling by F. Mauss and co-workers (K. Netzell thesis [92], H. Lehtiniemi et al. [70]). See also C. Marchal thesis [78].

6.1.2.1 Volume discretization

In the sectional method, the Particle Size Distribution Function (PSDF) is obtained by dividing the particle size distribution into finite number of sizes (sections). The system evolution is described by one transport equation for the soot mass fraction $Y_{s,i}$ for each section i . When the soot mass for each section is known, the soot particle distribution and the soot volume fraction can immediately be deduced. The number of particles is calculated from the soot mass in each section.

In the sectional approach, different sections are considered, each section corresponding to a volume interval between $v_{i,max}$ and $v_{i,min}$ defined as :

$$v_{i,max} = (v_{MIN} + v_{C_2}) \left(\frac{v_{MAX}}{v_{MIN} + v_{C_2}} \right)^{(i-1)/(i_{max}-1)} \quad (6.1)$$

$$v_{i,min} = v_{i-1,max} \quad (6.2)$$

The limits of the first section are given by :

$$v_{1,min} = v_{MIN} \quad (6.3)$$

$$v_{1,max} = v_{MIN} + v_{C_2} \quad (6.4)$$

v_{C_2} is the volume of two carbon atoms. The v_{C_2} parameter is introduced in the volume repartition due to the fact that during surface growth and oxidation process, the added volume is equal to the the volume of two carbon atoms coming from the C_2H_2 molecule. In this work the soot precursor is taken as pyrene molecule ($C_{16}H_{10}$). Here, v_{MIN} and v_{MAX} are the minimum and maximum volumes respectively equal to the volume of 32-carbon atoms (i.e. 2 pyrene molecules, $v_{MIN} = 16C + 16C = 32C$) and 50000-carbon atoms (the number of carbon atoms in the last section is chosen to ensure that the soot mass is close to zero in this section).

6.1.2.2 Transport equation

The evolution of the soot mass fraction of the section i is calculated using a classical transport equation :

$$\frac{\partial \rho Y_{s,i}}{\partial t} + \nabla \cdot \rho u Y_{s,i} = \nabla \cdot (\rho D_{s,i} \nabla Y_{s,i}) + \rho_s \dot{Q}_{s,i} \quad (6.5)$$

with u the velocity, $D_{s,i}$ the soot diffusion coefficient for section i and $\dot{Q}_{s,i}$ the global soot source term for section i calculated as :

$$\dot{Q}_{s,i} = \dot{Q}_{nu,i} + \dot{Q}_{cond,i} + \dot{Q}_{coag,i} + \dot{Q}_{sg,i} + \dot{Q}_{ox,i} \quad (6.6)$$

with $\dot{Q}_{nu,i}$, $\dot{Q}_{cond,i}$, $\dot{Q}_{coag,i}$, $\dot{Q}_{sg,i}$, $\dot{Q}_{ox,i}$ representing respectively nucleation, condensation, coagulation, surface growth and oxidation source terms. The different source terms appearing in Eq. (6.6) will be explained in the next section. The soot mass fraction $Y_{s,i}$ can be expressed from the total soot volume fraction Q_i in each section :

$$Y_{s,i} = \frac{\rho_s}{\rho} Q_i \quad (6.7)$$

with ρ_s the soot density equal to $1.86 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ which is supposed here constant and ρ the gas density. The total soot volume fraction Q_i in section i is expressed by :

$$Q_i = q_i (v_{i,max} - v_{i,min}) \quad (6.8)$$

with q_i the soot volume fraction distribution in the section i . Here, q_i is considered constant in section i . This assumption has already been validated against more complex descriptions

of q_i [92]. The particle number density $n_i(v)$ is calculated from the soot volume fraction distribution q_i and the local volume v in the section i :

$$n_i(v) = \frac{q_i}{v} \quad \forall v \in [v_{i,min}, v_{i,max}] \quad (6.9)$$

The total number of particles in section i N_i is expressed as :

$$N_i = \int_{v_{i,min}}^{v_{i,max}} n_i(v) dv \quad (6.10)$$

Using Eq. (6.8), Eq. (6.9) in Eq. (6.10) the total number of particles in section i can be written as :

$$N_i = \frac{Q_i}{v_{i,max} - v_{i,min}} \ln \left(\frac{v_{i,max}}{v_{i,min}} \right) \quad (6.11)$$

The total number of particles is expressed as :

$$N = \sum_{i=1}^{i_{max}} N_i \quad (6.12)$$

6.1.2.3 Collisional source terms

Due to the gas motion, soot particles collide with each other. The collision process in the general sense is a collision between two bodies, resulting in a new larger particle with the volume of the two colliding particles taken together. This phenomenon governs the soot inception, condensation, coagulation, surface growth and oxidation. The collision process can be described by the Smoluchowski equation [112] which reads in the continuous form :

$$\dot{N}_a(t) = \frac{1}{2} \int_0^a (\beta_{a-b,b} N_b(t) N_{a-b}(t)) db - \int_0^\infty (\beta_{a,b} N_a(t) N_b(t)) db \quad (6.13)$$

This equation gives the variation rate $\dot{N}_a(t)$ of the number of particles of size a ($N_a(t)$) due to collisions as a function of time with $\beta_{x,y}$ the collision frequency between a particle of size x and a particle of size y . Note that a is here a soot particle in the solid phase, but $a - b$ and b can be in the gaseous state (nucleation) or in the gaseous and solid phase (condensation) or in the solid phase (coagulation). The collision frequency $\beta_{x,y}$ depends on the value of the Knudsen number Kn defined as :

$$Kn = \frac{\lambda_{gaz}}{d} \quad (6.14)$$

with d the particle diameter and λ_{gaz} the mean free path expressed as :

$$\lambda_{gaz} = \frac{RT}{\sqrt{2}d_{gaz}^2 N_A P} \quad (6.15)$$

with R the perfect gas constant, T the temperature, N_A the Avogadro number, P the pressure and d_{gaz} the mean gas molecule diameter. The Knudsen number allows to classify the physical regime into three regimes :

- When the pressure is relatively low and particles are relatively small the physical regime is the free molecular regime corresponding to $Kn > 10$. In this regime soot particles behave much like free molecules and the collision frequency $\beta_{i,j}^{fm}$ can be written as [63] :

$$\beta_{x,y}^{fm} = \epsilon_{x,y} \left(\frac{3}{4\pi} \right) \left(\sqrt{\frac{6k_b T}{\rho_s}} \right) \sqrt{\frac{1}{x} + \frac{1}{y}} (x^{1/3} + y^{1/3})^2 \quad (6.16)$$

with k_b the Boltzmann constant, ρ_s the soot density and $\epsilon_{x,y}$ the size dependent coagulation enhancement factor due to attractive forces between particles. $\epsilon_{x,y}$ depends on the size of the impacted particles and is mostly taken as a constant (its value will be discussed later).

- For low Knudsen values (typically $Kn < 0.1$) the physical regime is the continuum regime. Here, $\beta_{x,y}^c$ can be expressed as [63] :

$$\beta_{x,y}^c = \frac{2k_b T}{3\mu} (x^{1/3} + y^{1/3}) \left(\frac{C(x)}{x^{1/3}} + \frac{C(y)}{y^{1/3}} \right) \quad (6.17)$$

with μ the gas dynamic viscosity here expressed using the Sutherland law [115] : $\mu = \frac{C_1 T^{3/2}}{T + C_2}$, where C_1 and C_2 are the Sutherland coefficients. $C(x)$ is Cunningham corrective coefficient defined by : $C(x) = 1 + 1,257Kn(x)$.

- Between these two physical regimes there is a transition region ($0.1 < Kn < 10$). In this case the collision frequency $\beta_{x,y}^{tr}$ is mostly expressed as a harmonic average between the collision frequency in the free molecular regime (Eq. 6.16) and the collision frequency in the continuum regime (Eq. (6.17)) [101] :

$$\beta_{x,y}^{tr} = \frac{\beta_{x,y}^{fm} \beta_{x,y}^c}{\beta_{x,y}^{fm} + \beta_{x,y}^c} \quad (6.18)$$

Nucleation

During nucleation two precursors (i.e. two pyrene molecules) collide with each other leading to the first soot particle. The nucleation source term is consequently only calculated in the first section of the soot volume discretization. The nucleation source term

$(\dot{Q}_{nu,1})$ is calculated by multiplying the volume of two precursors ($2v_{PAH}$) by the time rate of change of the number of precursors calculated with the Smoluchowski equation (Eq. 6.13) using $a = b = v_{PAH}$ leading to :

$$\dot{Q}_{nu,1} = 2v_{PAH}\beta_{PAH,PAH}^{fm}N_{PAH}^2 \quad (6.19)$$

with N_{PAH} the number of precursors and $\beta_{PAH,PAH}^{fm}$ the collision frequency between two PAH . Here the particle size is small and collisions take place in the free molecular regime (Eq. 6.16). The collision frequency is written using $x = y = v_{PAH}$ in Eq. (6.16) :

$$\beta_{PAH,PAH}^{fm} = \epsilon_{PAH,PAH} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/6} \left(\sqrt{\frac{6k_bT}{\rho_s}}\right)^{1/2} 4\sqrt{2}v_{PAH}^{1/6} \quad (6.20)$$

with $\epsilon_{PAH,PAH}$ the size dependent coagulation enhancement factor taken in this work equal to a constant value ($\epsilon_{PAH,PAH} = 2.5$) [78]. The calculation of the number of precursors N_{PAH} will be explained later in this section.

Condensation

The condensation process corresponds to the collision of a precursor with a particle of any size. As the particle size is increased there can be an exchange of soot mass between sections. This mass exchange between sections i and $i + 1$ can be written as :

$$\Delta Q_{cond,i} = v_{PAH}N_{PAH} \int_{v_{i,min}}^{v_{i,max}} \beta_{PAH,i}^{fm}n_i(v)dv \quad (6.21)$$

with $n_i(v)$ the particle number distribution of size i (Eq. (6.9)). In the case of condensation $\beta_{PAH,i}^{fm}$ is calculated using the general expression of the collision frequency in the free molecular regime (Eq. 6.16) with $x = v_{PAH}$ and $y = v_i$. The number of precursors N_{PAH} is calculated assuming a steady state assumption [81] between the precursors formation by the gas phase $\dot{\omega}_{PAH}^{gas}$ and the precursor consumption by nucleation and condensation through all the sections :

$$\dot{\omega}_{PAH}^{gas} = \underbrace{2v_{PAH}\beta_{PAH,PAH}^{fm}N_{PAH}^2}_A + \underbrace{\sum_{i=1}^{imax} \int_{v_{i,min}}^{v_{i,max}} \beta_{PAH,i}^{fm}n_i(v)dv N_{PAH}}_B \quad (6.22)$$

First term of Eq. (6.22) represents the precursor consumption by nucleation and second term represents the precursor consumption by condensation. The precursor formation

kinetic rate ($\dot{\omega}_{PAH}^{gas}$) is calculated thanks to the HACA mechanism [49]. As parameters A , B and $\dot{\omega}_{PAH}^{gas}$ are known in Eq.(6.22), N_{PAH} can be deduced :

$$N_{PAH} = \frac{-B + \sqrt{B^2 + 4A\dot{\omega}_{PAH}^{gas}}}{2A} \quad (6.23)$$

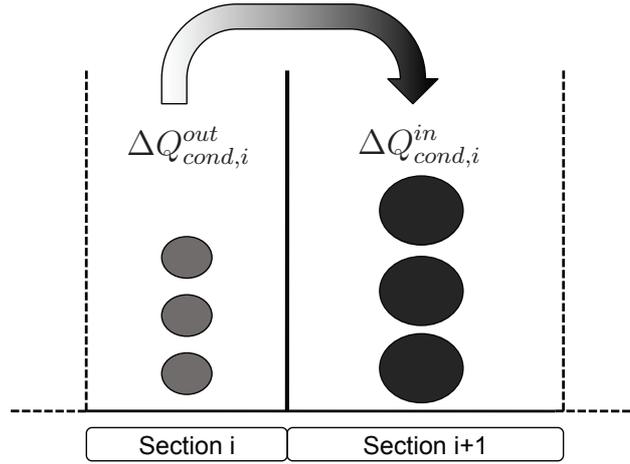


FIGURE 6.2 – Mass exchange between sections i and $i + 1$ due to condensation

The soot mass exchanged between sections i and $i+1$ by condensation can be expressed as a difference between the mass leaving section i before condensation $\Delta Q_{cond,i}^{out}$ and the mass entering in the section $i + 1$ after condensation $\Delta Q_{cond,i}^{in}$ (see figure 6.2). This mass flux can be written as :

$$\Delta Q_{cond,i} = \Delta Q_{cond,i}^{in} - \Delta Q_{cond,i}^{out} \quad (6.24)$$

The condensation corresponds to a mass addition with no impact on the soot particle number. The number of particles leaving section i before condensation $\Delta N_{cond,i}^{out}$ is obtained by Eq. (6.11) :

$$\Delta N_{cond,i}^{out} = \frac{\Delta Q_{cond,i}^{out}}{v_{i,max} - v_{i,min}} \ln \left(\frac{v_{i,max}}{v_{i,min}} \right) \quad (6.25)$$

In the same way the number of particles entering in section $i + 1$ after condensation $\Delta N_{cond,i}^{in}$ is given by :

$$\Delta N_{cond,i}^{in} = \frac{\Delta Q_{cond,i}^{in}}{v_{i,max} - v_{i,min}} \ln \left(\frac{v_{i,max}}{v_{i,min}} \right) \quad (6.26)$$

As the total number of particles remains constant during condensation, we have $\Delta N_{cond,i}^{out} = \Delta N_{cond,i}^{in}$ which leads to :

$$\Delta Q_{cond,i}^{out} = \frac{1}{f(i) - 1} \Delta Q_{cond,i} \quad (6.27)$$

$$\Delta Q_{cond,i}^{in} = \frac{1}{1 - f(i)} \Delta Q_{cond,i} \quad (6.28)$$

with :

$$\frac{(v_{i+1,max} - v_{i+1,min}) \ln(v_{i,max}/v_{i,min})}{(v_{i,max} - v_{i,min}) \ln(v_{i+1,max}/v_{i+1,min})} \quad (6.29)$$

Finally the condensation source term becomes :

$$\dot{Q}_{cond,1} = -\Delta Q_{cond,i}^{out} \quad (6.30)$$

$$\dot{Q}_{cond,i} = \Delta Q_{cond,i-1}^{in} - \Delta Q_{cond,i}^{out} \quad i = 2, i_{max} - 1 \quad (6.31)$$

$$\dot{Q}_{cond,i_{max}} = \Delta Q_{cond,i_{max}-1}^{in} \quad (6.32)$$

Coagulation

Collisions between particles of size i (section i) and particle of size j (section j) lead to coagulation. In this case the Smoluchowski equation (Eq. 6.13) can again be used. The evolution of the number of particles of size i is given by the Smoluchowski equation with $\beta_{i,j}$ depending on physical regime according to the Knudsen number value (Eq. (6.14)). $\beta_{i,j}$ is calculated with Eqs. (6.16,6.17,6.18) using respectively $x = v_i$ and $y = v_j$. To reduce the CPU time due to the coagulation process calculation the approach proposed by K. Netzell [92] is used : a coagulation matrix is precalculated, in which each element represents a collision between two soot particle sizes. The coagulation source term becomes :

$$\dot{Q}_{coag,i} = \sum_{j=1}^{j=i_{max}} \sum_{k=j}^{k=i_{max}} \beta_{j,k} N_j N_k (\delta_{i,j,k}^{gain} (v_j + v_k) - \delta_{i,j}^{loss} v_j - \delta_{i,k}^{loss} v_k) \quad (6.33)$$

where :

- $\delta_{i,j,k}^{gain} = 1$ if $(v_j + v_k) = v_i$ and 0 otherwise,
- $\delta_{i,j}^{loss} = 1$ if $v_j = v_i$ and 0 otherwise,

Matrixes $\delta_{i,j,k}^{gain}$, $\delta_{i,j}^{loss}$, $\delta_{i,k}^{loss}$ are precalculated since sections are fixed.

6.1.2.4 Chemical source terms

Chemical reactions take place between the gas phase and the soot surface. Surface reactions increase (surface growth) or decrease (oxidation) the soot mass and are here modeled

TABLE 6.1 – The HACARC mechanism [82]

N	Reaction	A(mole, cm, sec, K)	n	E(Kj/mole)
1	$C_{S,i}H + H \leftrightarrow C_{S,i}^* + H_2$	1.0E+14	0.0	0.0
2	$C_{S,i}H + OH \leftrightarrow C_{S,i}^* + H_2O$	1.6E+08	1.4	6.1
3	$C_{S,i}^* + H \rightarrow C_{S,i}H$	1.0E+13	0.0	0.0
4	$C_{S,i}^* + C_2H_2 \leftrightarrow C_{S,i}^*C_2H_2$	3.5E+13	0.0	0.0
5	$C_{S,i}^*C_2H_2 \leftrightarrow C_{S,i+2}H + H$	1.0E+10	0.0	20.0
6	$C_{S,i}^* + O_2 \rightarrow C_{S,i-2}^* + 2CO$	1.0E+12	0.0	8.4
7	$C_{S,i}^*C_2H_2 + O_2 \rightarrow C_{S,i}^* + 2HCO$	1.0E+12	0.0	8.4
8	$C_{S,i}H + OH \rightarrow C_{S,i-2}^* + CH + HCO$	3.5E+12	0.0	46.0

by the HACARC (Hydrogen Abstraction Carbon Addition Ring Closure) mechanism [82]. The HACARC mechanism is summarized in table 6.1 with Arrhenius coefficients taken from [92].

In this mechanism $C_{S,i}H$ is an active site of size i on the soot surface, $C_{S,i}^*$ an active radical site of size i . In the first step a H-radical is abstracted from the soot surface (reactions number 1 and 2) forming an active radical site on the soot surface. The $C_{S,i}^*$ recombination is given by reaction 3. Addition of C_2H_2 at the active radical site follows reaction 4 leading to surface growth. The formation of a new benzene-ring at the surface is completed in the ring closing reaction (reaction 5). Finally, reactions 6, 7 and 8 describe soot oxidation by O_2 and OH . The HACARC mechanism allows to determine the reaction rates for the C_2H_2 mass addition, \dot{q}_{sg} (reaction 4), for the oxidation by O_2 , \dot{q}_{O_2} (reaction 6, 7), and by OH , \dot{q}_{OH} (reaction 8). Reactions 6 and 7, representing the oxidation by O_2 , will be assumed to have the same Arrhenius coefficient, $k_6 = k_7$. Following the HACARC mechanism these heterogeneous reaction rates can be expressed as :

$$\dot{q}_{sg} = [C_{S,i}^*][C_2H_2]k_{4,f} - [C_{S,i}^*C_2H_2]k_{4,b} \quad (6.34)$$

$$\dot{q}_{O_2} = [O_2] ([C_{S,i}^*] + [C_{S,i}^*C_2H_2]) k_6 \quad (6.35)$$

$$\dot{q}_{OH} = [OH][C_{S,i}H]k_8 \quad (6.36)$$

with $[X]$ the molar concentration of the species X and $k_{i,f}$ and $k_{i,b}$ respectively the forward and backward Arrhenius coefficients.

Reaction rates are calculated by assuming that $C_{S,i}^*$ and $C_{S,i}^*C_2H_2$ are in quasi-steady

state :

$$\frac{d[C_{S,i}^*]}{dt} = 0 \quad (6.37)$$

$$\frac{d[C_{S,i}^*C_2H_2]}{dt} = 0 \quad (6.38)$$

Following the HACARC mechanism the resolution of equation (6.37) leads to :

$$[C_{S,i}^*] = A[C_{S,i}H] \quad (6.39)$$

whit

$$A = \frac{k_{1,f}[H] + k_{2,f}[OH] + k_8[OH]}{k_{1,b}[H_2] + k_{2,b}[H_2] + k_3[H] + k_{4,f}[C_2H_2] \left(\frac{k_{5,f}}{k_{5,f} + k_{4,b} + k_6[O_2]} \right) + k_6[O_2]} \quad (6.40)$$

And the resolution of Eq. (6.38) leads to :

$$[C_{S,i}^*C_2H_2] = AB[C_{S,i}H] \quad (6.41)$$

whit

$$B = \frac{k_{4,f}[C_2H_2]}{k_{5,f} + k_{4,b} + k_6[O_2]} \quad (6.42)$$

Finally heterogeneous reaction rates can be expressed as :

$$\dot{q}_{sg} = A ([C_2H_2]k_{4,f} - Bk_{4,b}) [C_{S,i}H] = K_{sg}[C_{S,i}H] \quad (6.43)$$

$$\dot{q}_{O_2} = [O_2]k_6A(1 + B) [C_{S,i}H] = K_{O_2}[C_{S,i}H] \quad (6.44)$$

$$\dot{q}_{OH} = [OH]k_8[C_{S,i}H] = K_{OH}[C_{S,i}H] \quad (6.45)$$

From these reaction rates we can now calculated the soot mass fraction source terms due to surface growth and oxidation.

Surface growth

Surface growth as condensation is a mass addition on the soot surface. As explained above a C_2H_2 molecule is added to the soot surface by surface kinetic reactions via the HACARC mechanism. Therefore v_{c_2} is added on a free available active site $C_{S,i}^*$. The mass exchange between section i and $i + 1$ due to surface growth can be expressed as [92] :

$$\Delta Q_{sg,i} = \alpha v_{c_2} K_{sg} \int_{v_{i,min}}^{v_{i,max}} \left(\frac{v}{v_{c_2}} \right)^{\Theta/3} n_i(v) dv \quad (6.46)$$

where α is the available active site fraction on the soot surface (its value will be discussed later in the paper), K_{sg} is the constant kinetic rate of surface growth (see equation (6.43)) and Θ is the fractal dimension. To calculate the surface growth source term a mass balance is performed in the same manner as for condensation. Eq. (6.24) to Eq. (6.32) can be used here replacing $Q_{i,cond}$ by $Q_{i,sg}$ and $N_{i,cond}$ by $N_{i,sg}$ in all the equations.

Oxidation

The oxidation process works formally like the surface growth process. Instead of adding two carbon atoms here a volume v_{c_2} is taken from the soot surface. The mass loss due to the oxidation in section i is given by :

$$\Delta Q_{ox,i} = \alpha(v_{c_2})(K_{O_2} + K_{OH}) \int_{v_{i,min}}^{v_{i,max}} \left(\frac{v}{v_{c_2}} \right)^{\Theta/3} n_i(v) dv \quad (6.47)$$

with K_{O_2} and K_{OH} the kinetic rates for the oxidation by O_2 and OH coming from the HACARC mechanism (see Eq. (6.44) and (6.45)). The same mass balance as for condensation and surface growth can be performed but this time between section i and $i - 1$. $\Delta Q_{ox,i}^{out}$ is the mass leaving section i and $\Delta Q_{ox,i}^{in}$ is the mass going into section $i - 1$, $\Delta Q_{ox,i}$ can be expressed as :

$$\Delta Q_{ox,i} = \Delta Q_{ox,i}^{out} - \Delta Q_{ox,i}^{in} \quad (6.48)$$

As for condensation and surface growth conservation of the number of particles leads to :

$$\Delta N_{ox,i}^{out} = \Delta N_{ox,i}^{in} \quad (6.49)$$

with $\Delta N_{ox,i}^{out}$ the number of particles leaving section i and $\Delta N_{ox,i}^{in}$ the number of particle going into section $i - 1$ expressed like Eq. (6.25) and Eq. (6.26) replacing $Q_{i,cond}$ by $Q_{i,ox}$ Eq. (6.48) and Eq. (6.49) used together leads to :

$$\Delta Q_{ox,i}^{out} = \frac{1}{f(i-1) - 1} \Delta Q_{ox,i} \quad (6.50)$$

$$\Delta Q_{ox,i}^{in} = \frac{1}{1 - f(i-1)} \Delta Q_{ox,i} \quad (6.51)$$

Finally the oxidation source term can be expressed as :

$$\dot{Q}_{ox,i} = \Delta Q_{ox,i+1}^{in} - \Delta Q_{ox,i}^{out} \quad i = 1, i_{max} - 1 \quad (6.52)$$

$$\dot{Q}_{ox,i_{max}} = -\Delta Q_{ox,i_{max}}^{out} \quad (6.53)$$

6.1.3 Laminar flame validations

As explained in the introduction, the aim of this study is to investigate the possible couplings of the sectional approach with tabulated or kinetic combustion models for 3-D CFD calculations. Prior to investigating possible couplings, we propose to validate the sectional approach. The aim is here also to assess the influence of its parameters on academic laminar flames. For this purpose we propose to perform parametric variations on the main parameters of the sectional method to find out which compromise can be made between precision and CPU time and to analyze the importance of the solid phase feedback on the gas phase for the possible coupling of the sectional approach with a tabulated model.

6.1.3.1 Numerical implementation for 1-D flames

The sectional model is here implemented in the 1-D flame solver PREMIX from the CHEMKIN package [65]. The local soot mass fraction $Y_{s,i}(x)$ is calculated in each section i using the same steady transport equations as for gaseous species assuming that soot particles move at the same velocity as the gas :

$$\frac{d}{dx} (\rho(x)u(x)Y_{s,i}(x)) = \frac{d}{dx} \left(\rho(x)D_{s,i}(x)\frac{dY_{s,i}(x)}{dx} \right) + \rho_s\dot{Q}_{s,i} \quad (6.54)$$

with $\rho(x)$ the local density, $u(x)$ the local velocity, $D_{s,i}(x)$ the soot diffusion coefficient and $\dot{Q}_{s,i}$ the soot source term in section i calculated using Eq. (6.6). The soot diffusion coefficient $D_{s,i}(x)$ is calculated in the same way as in [81] using the benzene diffusion coefficient $D_{C_6H_6}(x)$ and the number of carbons $n_{c,i}$ in the section i leading to :

$$D_{s,i}(x) = D_{C_6H_6}(x) \left(\frac{n_{c,i}}{6} \right)^{-2/3} \quad (6.55)$$

Eq. (6.54) is solved for each section i therefore the calculation time is directly proportional to the number of sections. We will study in the next section the impact of the number of sections on the PSDF shape. The soot mass fraction $Y_{s,i}(x)$ balance equations are coupled with the gaseous mass fraction balance equations. This choice is done to allow the correct feedback of the solid phase on the gas phase (Fig. 6.1). The integration of the soot mass fractions balance equation is done with a Newton solver to avoid too small time steps and improve the efficiency of the calculation.

TABLE 6.2 – Experimental flame properties [128]

Name	Diluent	gas velocity [cm/s]	T^{max} [K]
A3	Ar	10.0	1920
B3	Ar	8.0	1840

6.1.3.2 Experimental test case

The experimental measurements used in this paper are those conducted by Zhao et al. [128]. Laminar premixed ethylene flames are stabilized on a water-cooled porous plug burner under atmospheric pressure. The flames are slightly sooting and all have an equivalence ratio of 1.92. Different temperatures were obtained by either changing the flow velocity or changing the composition of the inert gas. Table 6.2 shows the important flame properties of the investigated flames. This experimental study has already been used to validate soot prediction models [110, 92].

The PSDF are measured using a scanning mobility particle size (SMPS). The sample probe cools the flame and changes the gas velocity leading to a modification of the particle history. The SMPS procedure therefore leads to a flame perturbation which is difficult to estimate. The present sectional soot model is similar to those used in [92] and [110]. In [110, 92] the simulation results are consistently shifted from a distance in height to match the experimentally measured PSDF. In the same way the experimental PSDF measured at height H is compared to the calculated one at $H - \Delta H$ where ΔH is a constant offset. This height offset is partly justified by the probe perturbation. It is also partly due to the modeling errors brought by the sectional approach.

In our calculations input temperature profiles are taken from [128]. The available active site fraction used in surface growth and oxidation processes (Eq. (6.46)(6.47)) is taken equal to $\alpha = 0.3$ [110]. The fractal dimension is set equal to $\Theta = 2$ for particles smaller than $20nm$ and equal to $\Theta = 2.25$ for particles larger than $20nm$ [54]. The particles size is discretized into 100 sections. The ethylene oxidation is represented by the chemical mechanism of Mauss et al. [81] including 82 species and 457 elementary reactions. The PSDF are shown in the form $[dn/d\log(D_p)]/N$, where n is the number density, D_p the particle diameter and N total number density for a given height in the flame. For the comparison with the experimental data, in order to be coherent with the work of [128], PSDF are calculated using the total number density N of particles diameters larger than

$D_p > 2.5$ nm.

6.1.3.3 Typical results

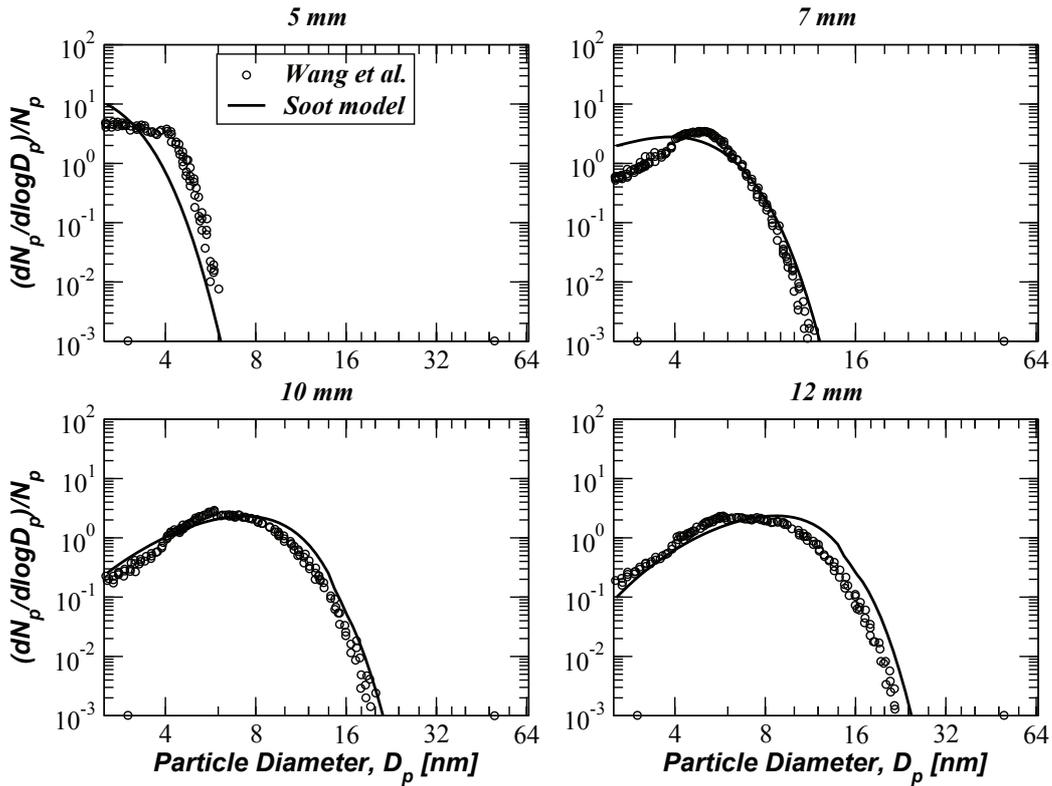


FIGURE 6.3 – Experimental PSDF (circle) and calculated PSDF (line) for flame A3 (table 6.2)

Figures 6.3 and 6.4 display the evolution of the PSDF for flame A3 and B3 (see table 6.2) as functions of particle diameter for four heights above the burner : 5 mm, 7 mm, 10 mm, 12 mm. The height offset due to the probe perturbation is chosen equal to $\Delta H = -4$ mm for flame A3 and to $\Delta H = -3.5$ mm for flame B3. These offsets are chosen to match the experimental PSDF profiles at $H = 5$ mm. Furthermore these height offsets are the same as those used by Singh et al. [110]. For flame A3, the agreement between the experimental data and the soot sectional model is reasonable. The PSDF is unimodal because precursors are rapidly consumed behind the flame. This leads to a

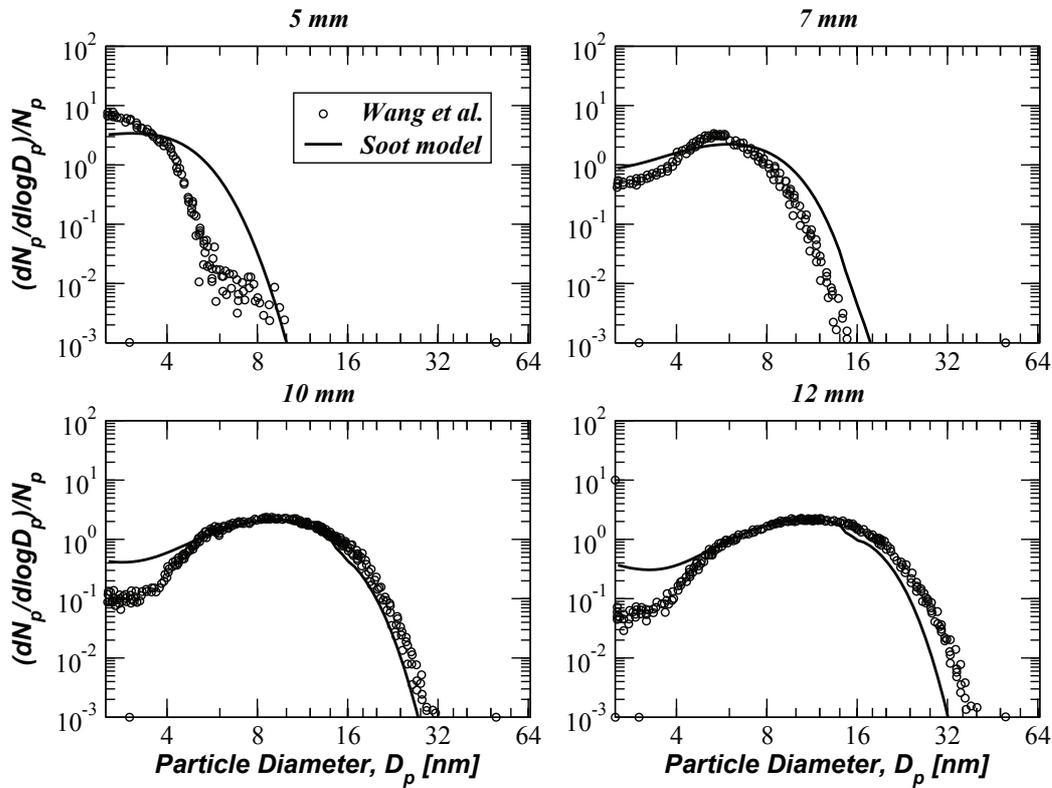


FIGURE 6.4 – Experimental PSDF (circle) and calculated PSDF (line) for flame *B3* (table 6.2)

rapid decrease of the nucleation source term. As a consequence, there is no competition between growth processes and creation processes. For flame *B3*, the agreement between experimental data and the soot sectional model is also reasonable. Nevertheless, there is a bimodality in the calculated PSDF at heights $H = 10$ mm and $H = 12$ mm. This bimodal shape is due to particle inception remaining strong behind the flame front (due to the precursors evolution in the detailed chemistry).

Calculations for other cases are not presented here, although reasonable results were also obtained.

6.1.3.4 Parametric studies

Parametric analysis are presented here for flame A3. Conclusions found on other flames are the same as for flame A3.

Impact of the solid phase feedback on the gas phase

As it has been mentioned before, soot production leads to the consumption of gaseous species.

Fig. 6.5 displays the same PSDF evolution as Fig. 6.3 with (*FB*) and without (*NFB*) the solid phase feedback. Fig. 6.6 displays the evolution of the soot volume fraction and precursor mole fraction as function of the distance from the burner for flame A3. The

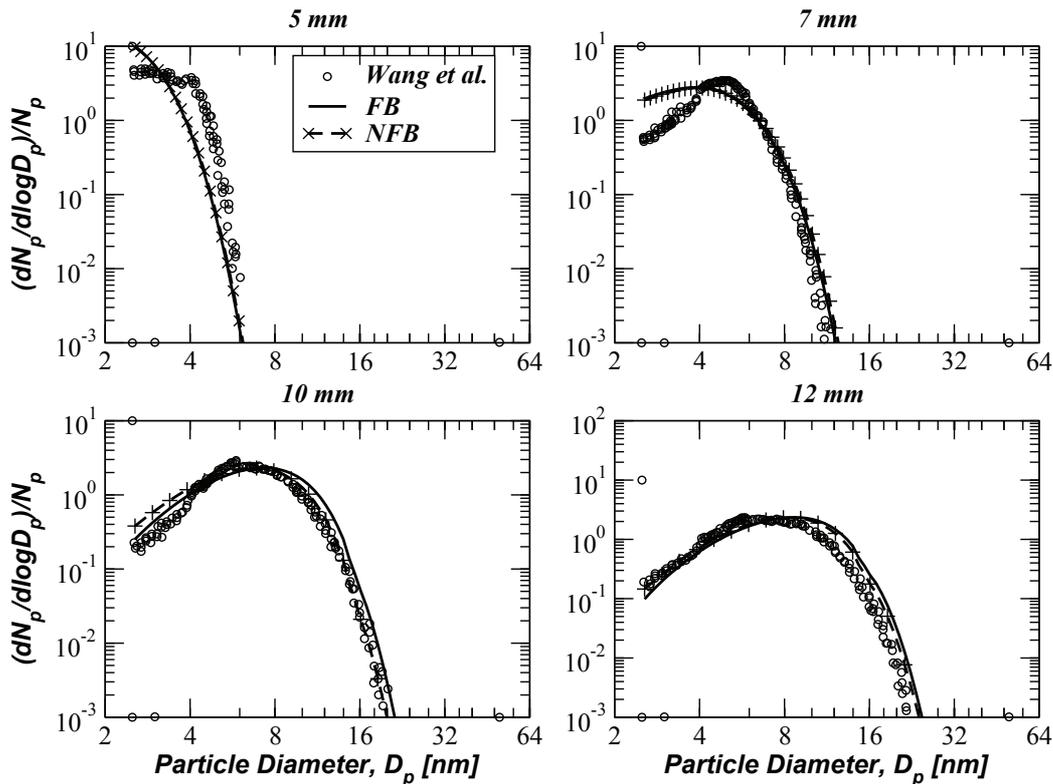


FIGURE 6.5 – Experimental PSDF (circle) and calculated PSDF with soot feedback *FB* (dashed line) and without soot feedback *NFB* (line) for flame A3 (table 6.2)

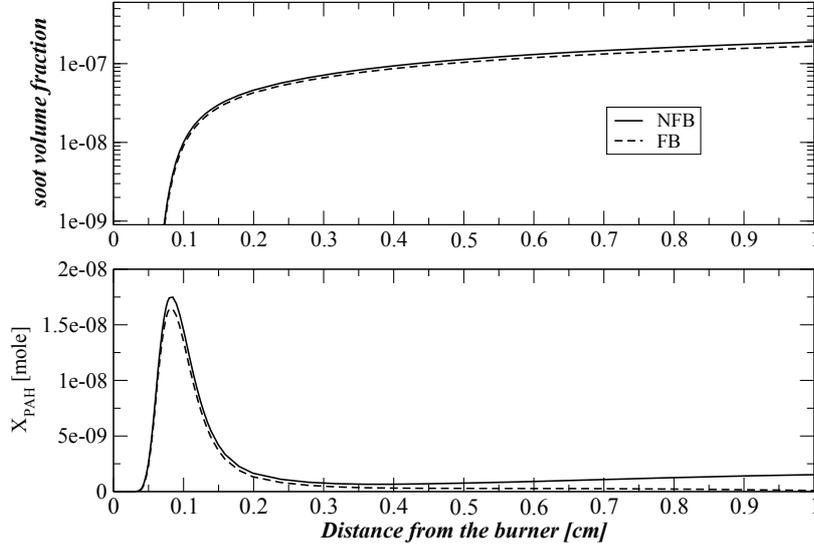


FIGURE 6.6 – Evolution of the soot volume fraction and precursor mole fraction as function of the distance after the burner with soot feedback FB (dashed line) and without soot feedback NFB (line) for flame $A3$ (table 6.2)

source term due to the solid phase \dot{w}_k^{soot} has a negligible impact on the PSDF shape or on the soot volume fraction evolution. The precursor is more rapidly consumed in the case FB but other species included in the HACARC mechanism are not impacted by the coupling.

Fig. 6.7 displays the evolution of gas phase \dot{w}_k^{gas} , solid phase \dot{w}_k^{soot} and total \dot{w}_k source terms as functions of the distance from the burner for the precursor and the C_2H_2 species. Concerning the soot precursor, the solid phase source term \dot{w}_{PAH}^{soot} is larger than the gas phase source term \dot{w}_{PAH}^{gas} leading to the consumption of the soot precursor (Fig. 6.7 left). On the contrary, for C_2H_2 , the solid phase source term $\dot{w}_{C_2H_2}^{soot}$ is negligible compared to gas phase source term $\dot{w}_{C_2H_2}^{gas}$ (Fig. 6.7 right). Therefore the impact of coupling is important for the precursor but not for the C_2H_2 as well as for the other species involved in the HACARC mechanism (OH , O_2 , ...).

The rapid consumption of the soot precursor for FB case leads to a slightly smaller final soot mass compared to the NFB case. The impact of the precursor consumption is also visible on the PSDF evolution at $H = 10$ mm and $H = 12$ mm in Fig. 6.5. In the

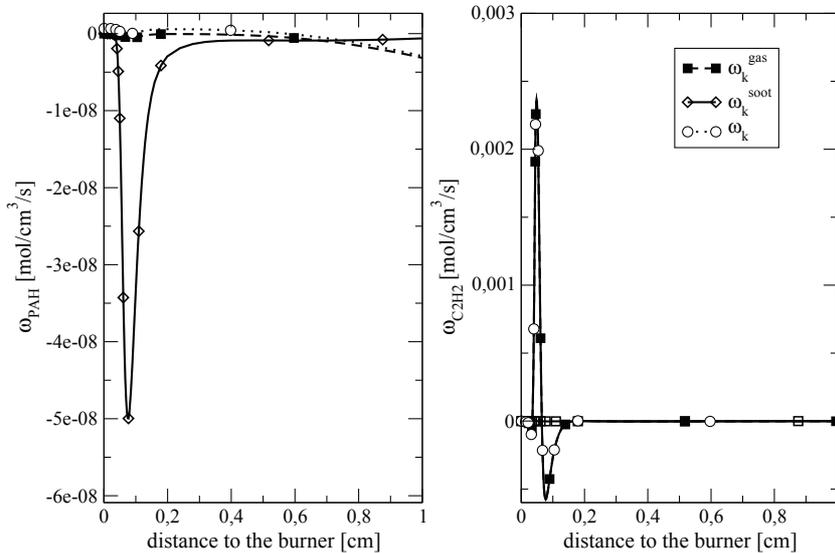


FIGURE 6.7 – Evolution of the gas phase \dot{w}_k^{gas} , solid \dot{w}_k^{soot} and total \dot{w}_k source terms as a function of the distance from the burner for flame A3 (table 6.2); left : precursor, right : C_2H_2

NFB case, the precursor mass fraction is higher after $H = 10$ mm compared to the *FB* case. This leads to a modification of the PSDF shape for the smallest particles because the nucleation source term tends toward zero. The CPU time is multiplied by a factor of two approximatively with the feedback compared to calculations without feedback.

To conclude, taking into account the soot feedback in flame calculations increases the CPU time with no major impact on results thus for flame calculations this coupling is not mandatory.

Impact of the number of sections

When the number of sections (NS) increases the particle size discretization is improved but the CPU time increases. A compromise needs to be found between the CPU time and the error induced by the decrease of the number of sections.

Fig. 6.8 displays the evolution of the PSDF as a function of the particle diameter for several values of NS ($NS = 10, 20, 30, 50, 70, 90, 110$) for flame A3.

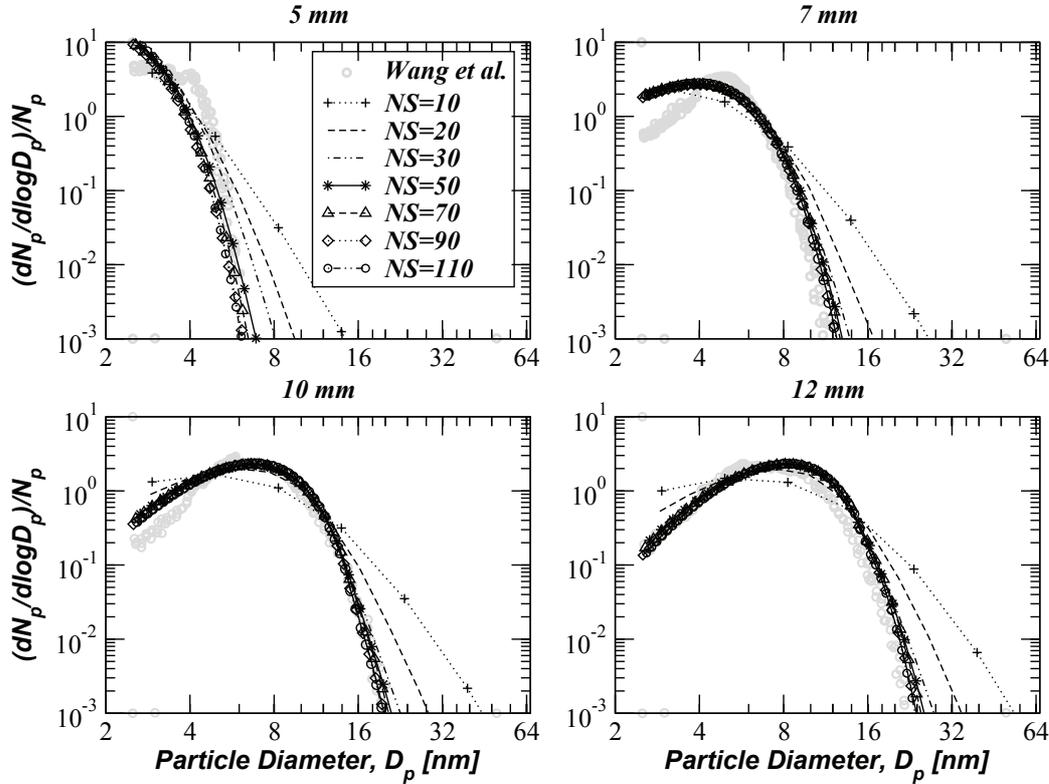


FIGURE 6.8 – Experimental PSDF (circle) and calculated PSDF as a function of the particle diameter for different number of sections for flame A3 (table 6.2)

Fig. 6.9 displays the evolution of the soot volume fraction as a function of the distance from the burner for the same NS variations. Fig. 6.10 shows the evolution of the CPU time and the error on the soot volume fraction as a function of NS . Errors on the soot volume fraction ϵ_1 are calculated using the value of f_v for $H = 1.4$ cm compared to the result obtained using 110 sections :

$$\epsilon_1(H) = \frac{fv(H = 1.4)^{NS} - fv(H = 1.4)^{NS=110}}{fv(H = 1.4)^{NS=110}}. \quad (6.56)$$

Results on the CPU time are normalized by the CPU time for $NS = 110$.

Fig. 6.10 shows that the CPU time is an exponential function of NS . Consequently NS should be kept as small as possible. Considering an error inferior to 10% acceptable compared to the case $NS = 110$, the case $NS = 20$ seems the best compromise between accuracy and CPU time. As seen in Fig. 6.8, the PSDF is slower to converge compared to

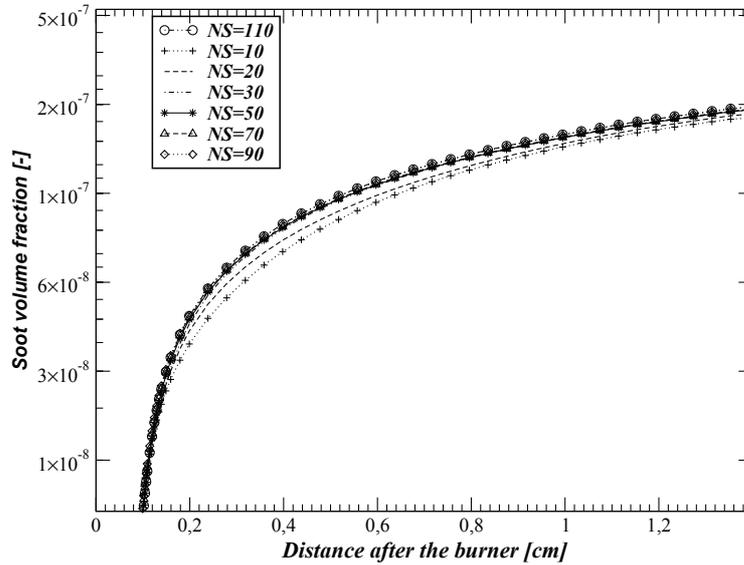


FIGURE 6.9 – Evolution of the soot volume fraction as function of the distance from the burner for different values of the number of sections flame *A3* (table 6.2)

the soot volume fraction : at $NS = 20$, the shape of the $NS = 110$ case is badly reproduced. Finally, going to $NS = 30$ allows a correct PSDF representation while maintaining a reasonable CPU cost (increase of 20% compared to $NS = 20$).

6.1.4 Toward soot modeling for 3-D Engine calculations

In this section, the soot sectional model is applied to RANS engine type calculations by coupling it to the ECFM3Z combustion model [26] dedicated to Diesel engine calculations using the finite volume IFP-C3D code [19].

Section 6.1.4.1 presents the ECFM3Z mixing model. Section 6.1.4.2 presents the reaction rate modeling proposed in ECFM3Z, involving both the kinetic solver coupled to the soot sectional model, and the auto-ignition tabulated model [27].

6.1.4.1 The ECFM3Z turbulent combustion model

In ECFM3Z, the local mixture fraction PDF is modeled by three dirac functions, that is, three homogeneous reactors. The first one contains only pure fuel (region F), the

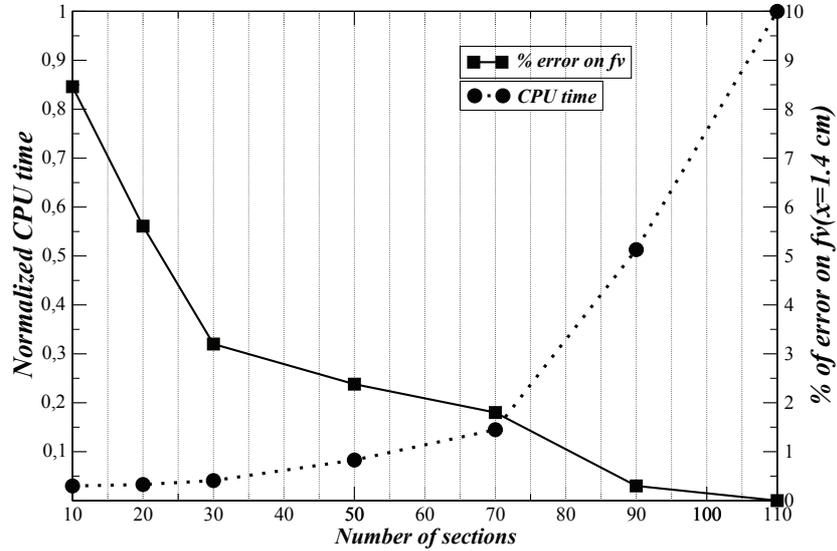


FIGURE 6.10 – Evolution of the CPU time (circle) and error on the maximum soot volume fraction (square) as function of the number of sections for flame A3 (table 6.2)

second one contains fresh air plus any additional dilution gases (region A) and the third one contains a homogeneous mixture of fuel and air (region M). The mixing model is introduced via the transported equations of oxygen and fuel tracers in the regions A and F respectively :

$$\frac{\partial \bar{\rho} \tilde{Y}_{Fu}^F}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\rho} \tilde{u} \tilde{Y}_{Fu}^F) = \nabla \cdot (\bar{\rho} (D + D_t) \nabla \tilde{Y}_{Fu}^F) + \bar{\rho} \tilde{S}_{Fu} + \bar{\rho} \tilde{E}_{Fu}^{F \rightarrow M} \quad (6.57)$$

$$\frac{\partial \bar{\rho} \tilde{Y}_{O_2}^A}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\rho} \tilde{u} \tilde{Y}_{O_2}^A) = \nabla \cdot (\bar{\rho} (D + D_t) \nabla \tilde{Y}_{O_2}^A) + \bar{\rho} \tilde{E}_{O_2}^{A \rightarrow M} \quad (6.58)$$

where $\bar{\rho}$ is the mean density, \tilde{u} the Favre mean velocity, D the laminar diffusivity and D_t the turbulent diffusivity, \tilde{S}_{Fu} the evaporation rate of liquid fuel droplets (equal to zero in the present study). The mixing model is introduced through $\tilde{E}_{Fu}^{F \rightarrow M}$ and $\tilde{E}_{O_2}^{A \rightarrow M}$ expressed as :

$$\tilde{E}_{Fu}^{F \rightarrow M} = -\frac{1}{\tau_m} \tilde{Y}_{Fu}^F (1 - \tilde{Y}_{Fu}^F) \quad (6.59)$$

$$\tilde{E}_{O_2}^{A \rightarrow M} = -\frac{1}{\tau_m} \tilde{Y}_{O_2}^A (1 - \tilde{Y}_{O_2}^A) \quad (6.60)$$

with τ_m the mixing time given by the k-epsilon model : $\tau_m = C_0 \frac{\epsilon}{k}$.

A transport equation is solved for each species k :

$$\frac{\partial \bar{\rho} \tilde{Y}_k}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\rho} \tilde{u} \tilde{Y}_k) = \nabla \cdot (\bar{\rho} (D + D_t) \nabla \tilde{Y}_k) + \bar{\rho} \tilde{\omega}_k \quad (6.61)$$

Chemical reactions taking place only in region M , the mean k^{th} species mass fraction is linked to the conditional k^{th} species mass fraction in zone M by the relation (see [26] for a detailed description of conditioning in ECFM3Z) :

$$\tilde{Y}_k = Y_k^A P_A + Y_k^F P_F + Y_k^M P_M \quad (6.62)$$

where P_A , P_F and P_M are the mixture fraction probabilities of zones A , F , M respectively. This allows to deduce the mean k^{th} species reaction rate : $\tilde{\omega}_k = (\dot{\omega}_k)_M P_M$. The advantage of this three dirac description of mixture fraction variation is that it allows to assume homogeneity of reactions in the mixed zone M while taking into account local intense fluctuations. As a consequence, a kinetic solver can be used in zone M as will be seen next.

6.1.4.2 Reaction rate modeling in the mixed zone

Two reaction rate models are considered in the mixed zone :

- In the first one, species reaction rates are given by the kinetic solver applied to the mixed zone M . The mean species reaction rates are given by :

$$\tilde{\omega}_k = P_M \dot{\omega}^{kin}(Y_k^M) \quad (6.63)$$

where $\dot{\omega}^{kin}(Y_k^M)$ is given by the kinetic solver. The kinetic solver and soot sectional model used in the premixed flame calculations of Section 6.1.3 are implemented in IFP-C3D. With this modeling, both auto-ignition (low temperature reactions) and precursor formation (high temperature reactions) are provided by the kinetic solver. As underlined in the introduction, describing with accuracy both phenomena requires to use a large mechanism like the one used here [17], which leads to important CPU time. This modeling can be used for a one shot Diesel engine calculation, but it has a prohibitive CPU time for every-day use in the industry. Therefore this first model is considered here as a reference model with no assumptions on the reaction rates formulation, and with a full coupling between gaseous species and soot balance equations. This first model will from now on be referred to as KS for kinetic solver.

- In order to reduce the CPU time due to the complex chemical mechanism for the gaseous phase reactions, we propose as a second approach to describe the auto-ignition delay and reaction rate using the TKI model (Tabulated Kinetics Ignition) [27]. In this model, a mean progress variable \tilde{c} is introduced to measure the progress of the auto-ignition process : $\tilde{c} = 0$ corresponds to the fresh gases state prior to ignition and $\tilde{c} = 1$ corresponds to the completion of the auto-ignition process when gases are close to equilibrium. \tilde{c} is calculated thanks to specific transport equations which are not detailed here for the sake of clarity (see [27] for details). Following the TKI model, the region M is cast into fresh and burned gases zones using a bimodal representation of the mixture state :

$$\tilde{Y}_k^M = (1 - \tilde{c})\tilde{Y}_k^{M,u} + \tilde{c}\tilde{Y}_k^{M,b} \quad (6.64)$$

The above relation first allows to deduce the composition $\tilde{Y}_k^{M,b}$ from compositions \tilde{Y}_k^M and $\tilde{Y}_k^{M,u}$ given from tracer species transport equations. The mean species source term $\tilde{\omega}_k$ includes the TKI source term $\dot{\omega}_k^{TKI}$ related to the auto-ignition kinetics and the kinetic solver source term $\dot{\omega}_k^{kin}(Y_k^{M,b})$ related to the kinetics in the burned gases region M^b :

$$\tilde{\omega}_k = P_M \left((1 - \tilde{c})\dot{\omega}_k^{TKI} + \tilde{c}\dot{\omega}_k^{kin}(\tilde{Y}_k^{M,b}) \right) \quad (6.65)$$

As in the first reaction rates modeling, gas and solid phases can be fully coupled since the kinetic solver is also used in this case. This second modeling will from now on be referred to as MTKS for Mixed Tabulated and Kinetic Solver. Using the tabulated model TKI for auto-ignition allows to use a reduced chemical mechanism dedicated only to high temperature kinetics in the burned gases region M^b . This should allow to reduce drastically the global CPU time of the combustion model. In this paper, we investigate the influence of the mixed tabulated kinetic modeling on soot compared to the reference pure kinetic modeling. For this reason, the same complex mechanism is used for both models. The comparison between a complex and a reduced mechanism in the MTKS approach will be done in a future study.

6.1.4.3 Results and analysis

The present work has two main objectives. First, we will assess the influence of the different parameters of the sectional soot model in a representative Diesel engine configuration. Second, we will evaluate the tabulated reaction rate modeling MTKS compared to the reference modeling KS. In order to perform these evaluations, the calculation of

a real Diesel engine configuration is excluded because it would be difficult to compare quantitatively the influence of the model parameters and the influence of the reaction rate model and CPU time would be prohibitive.

For these reasons, we propose to use a variable-volume reactor configuration where the volume changes following a classical piston engine volume law. In previous studies [60], a homogeneous gaseous fuel/air mixture was considered at the beginning of the compression stroke. This mixture auto-ignites at the end of the compression stroke, close to the Top Dead Center (TDC) and then expands in the expansion stroke. This case therefore correctly represents the auto-ignition phase but it does not allow to represent the intense mixing between the rich burned gases coming from auto-ignition and the remaining air contained in the combustion chamber which leads to a diffusion-controlled combustion.

This second process is very important when considering soot kinetics. Indeed, soot is formed at very rich fuel/air equivalence ratios at the beginning of the combustion process but then it is partially oxidized in the expansion stroke due to the fast mixing of burned gases and air leading to a rapid decrease of the fuel/air equivalence ratio. In order to take into account both auto-ignition and diffusion controlled-combustion, a heterogeneous variable volume reactor configuration is introduced. This heterogeneous configuration is compared to the classical homogeneous configuration to highlight the different processes involved in soot formation.

TABLE 6.3 – Homogeneous variable volume reactors properties and results

Name	Φ	% Dilutant	T_0 [K]	P_0 [MPa]	fv_{FB}^{max}	fv_{NFB}^{max}	% of differences
HoR1	2.0	50.0	600.0	0.1	4.43×10^{-10}	8.05×10^{-10}	45
HoR2	2.5	50.0	600.0	0.1	7.45×10^{-7}	1.60×10^{-6}	53

Homogeneous test cases presentation

The aim of the present homogeneous test cases is first to validate the choice of the soot model parameters discussed in the previous section on the laminar premixed flame configuration. The second objective is to compare the evolution of the soot process with and without diffusion by comparing the homogeneous cases with the heterogeneous cases. For these homogeneous cases, the unmixed regions A and F of the ECFM3Z model are void, that is, only the mixed zone M is considered. This is achieved by setting the unmixed fuel and oxygen mass fractions to zero at the beginning of the computation. Two homogeneous conditions are considered at $\phi = 2.0$ and $\phi = 2.5$ referenced respectively *HoR1* and *HoR2*. In both the dilution ratio is equal to 50% ($Y_D = 0.5$). Dilution ratio is a compromise to get enough soot but still a significant heat release. Test cases conditions are summarized in table 6.3. These conditions are a compromise to allow :

- A correct auto-ignition (AI) delay close to the top dead center (TDC). A higher equivalence ratio leads to more soot formation but also to very large delays and very slow heat release.
- A substantial formation of soot. If Y_D is smaller than 30%, soot formation is very small because the temperature is too high leading to precursor consumption and consequently to very slow soot inception.

CA is used for Crank Angle, CA=0 corresponding to the TDC, CA=-180 corresponding to the beginning of the compression and CA=+180 corresponding to the end of the expansion.

Homogeneous reactor parametric validations

The same parametric study as for laminar flames is performed here in order to validate the conclusions obtained on the laminar flames.

Impact of the number of sections

The impact of the number of sections (NS) is presented for the case *HoR2* with no feedback between the gas and solid phases. The number of sections is increased from 10

to 110 sections ($NS = 10, 20, 30, 50, 70, 90$ and 110).

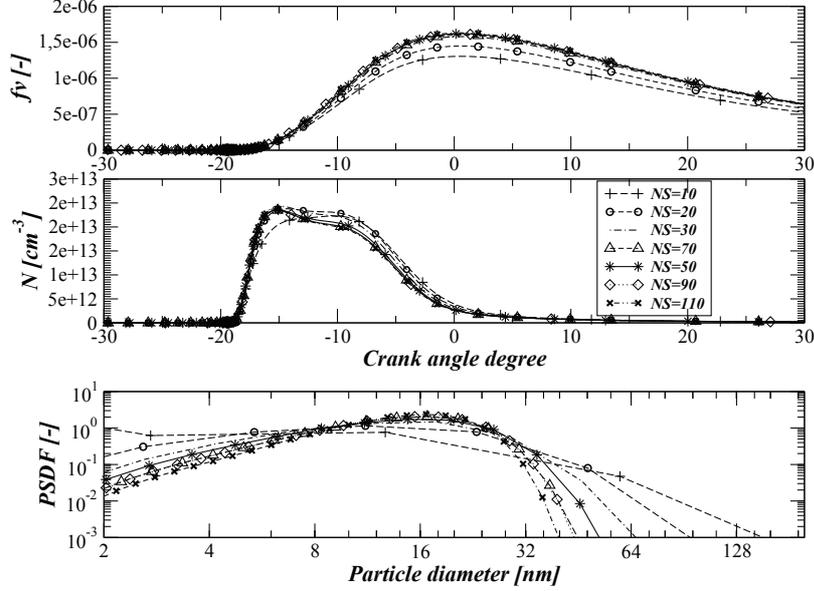


FIGURE 6.11 – Evolution of the soot volume fraction and soot number density as a function of the crank angle and the evolution of the PSDF as a function of the particle diameter for case the *HoR2* (table 6.3)

Fig. 6.11 shows the evolution of the soot volume fraction and soot number density as a function of the crank angle and the evolution of the PSDF as a function of the particle diameter. Concerning the soot volume fraction and the number of particles, results get converged for $NS = 30$. As for laminar flames, the PSDF shape needs more sections to get converged, even if the global shape of the PSDF is correctly reproduced at $NS = 30$. Fig. 6.12 shows the evolution of the CPU time and the percentage of error on the soot volume fraction as a function of the number of sections. Errors on the soot volume fraction ϵ_2 are calculated using the maximum value of f_v compared to the result obtained using 110 sections :

$$\epsilon_2 = \max \left(\frac{f_v(NS) - f_v(110)}{f_v(110)} \right) \quad (6.66)$$

Results on the CPU time are normalized by the CPU time for $NS = 110$. The CPU time due to the CFD calculation is negligible here compared to the CPU time due to chemistry and soot calculation (less than 1%). As for laminar flame calculations (cf. Fig. 6.10)

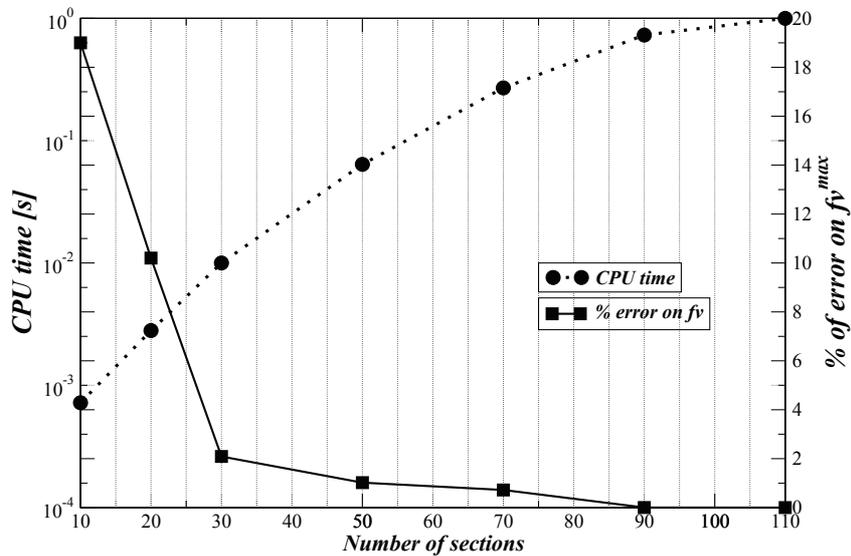


FIGURE 6.12 – Evolution of the CPU time (circle) and error on the maximum soot volume fraction (square) as function of the number of sections for case *HoR2* with no feedback (table 6.3)

the CPU time is an exponential function of NS . An acceptable error of less than 10% is observed if $NS > 20$. Comparing to the PSDF evolution in Fig. 6.11, it can be observed that the PSDF shape at $NS = 20$ is still quite far from the converged result at $NS = 110$. Choosing $NS = 30$ allows both a correct PSDF shape and a reasonable CPU time.

Impact of the coupling between gas and solid phase

Figures 6.13 and 6.14 show the evolution of the soot volume fraction, C_2H_2 mass fraction, PAH mass fraction and temperature as a function of the crank angle degree for cases *HoR1* and *HoR2* respectively. Results are shown with (*FB*) and without (*NFB*) feedback between gas and solid phase.

As for the laminar flames, Figs. 6.13 and 6.14 shows that the soot feedback leads to a decrease of PAH and consequently to a decrease of soot volume fraction compared to the case *NFB*. While in the laminar flames, the soot volume fractions is multiplied by a factor 0.9 when the feedback is taken into account, here the ratio between cases *NFB* and

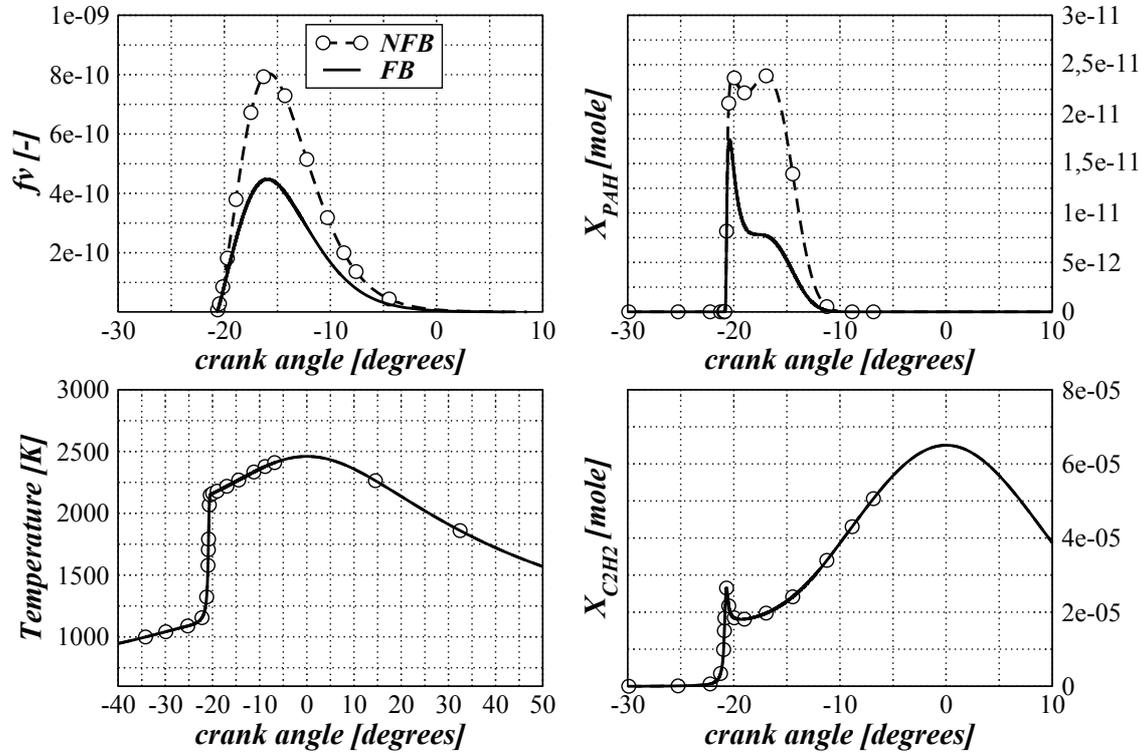


FIGURE 6.13 – Evolution of the soot volume fraction f_v , C_2H_2 mole fraction, PAH mole fraction and temperature as a function of the crank angle for the case $HoR1$ (table 6.3)

FB is equal to 0.45 for case $HoR1a$ and equal to 0.5 for case $HoR1b$. These differences are induced by the differences observed in the inception process : the consumption of the PAH by the solid phase leads to a decrease of the nucleation source term. Species involved in the HACARC mechanism are, like for the laminar flames, not impacted by the feedback. This result is also true for the temperature.

As the final soot yield is very small, it is difficult to give conclusions on the influence of coupling from this case. In the next section, heterogeneous cases will allow more quantitative conclusions.

Figure 6.15 displays the evolution of the total soot mass fraction, soot mass formation source term ($\omega^+ = \omega_{nu} + \omega_{cond} + \omega_{sg}$) and soot mass oxidation source term ($\omega^- = \omega_{ox}$) and temperature as functions of the crank angle for case $HoR2$. Soot mass evolution

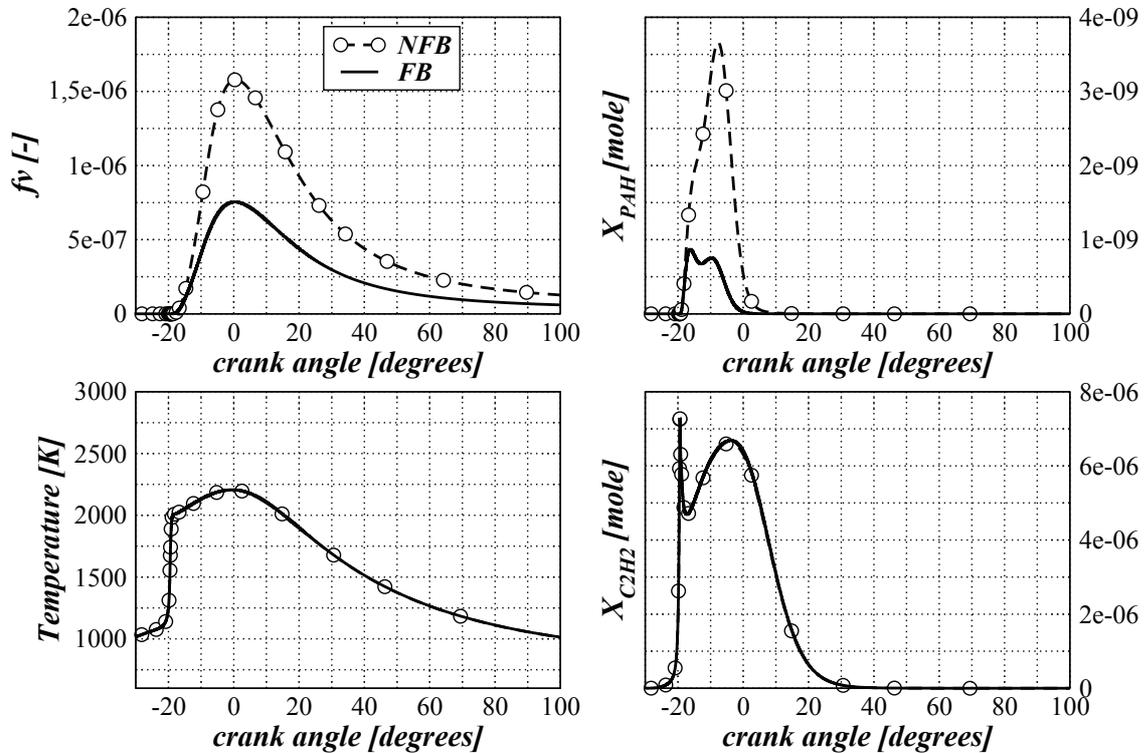


FIGURE 6.14 – Evolution of the soot volume fraction f_v , C_2H_2 mole fraction, PAH mole fraction and temperature as a function of the crank angle for the case $HoR2$ (table 6.3)

begins when temperature is higher than 1600K (corresponding to the beginning of the soot precursor production) and remains constant in the expansion stroke. Production and oxidation source terms are evolving only during 30 CA degrees approximatively. This figure shows that the oxidation appearing in a Diesel engine is not observed in these homogeneous cases because of the constant fuel/air equivalence ratio. In the next part, heterogeneous calculations are presented which are closer to Diesel engine combustion process.

Heterogeneous test cases presentation

The heterogeneity of the mixture observed in a Diesel combustion chamber is now introduced using the three Dirac PDF description of ECFM3Z. That is, the local mixture

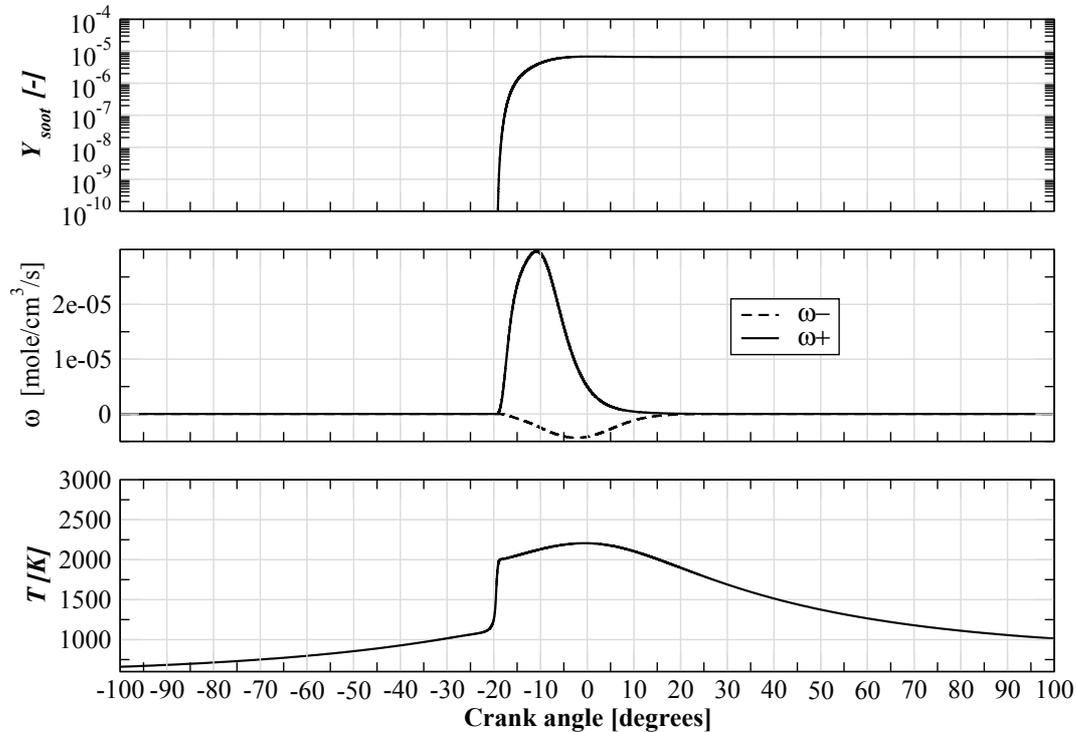


FIGURE 6.15 – Evolution of the total soot mass fraction, soot mass formation source term ($\omega+ = \omega_{nu} + \omega_{cond} + \omega_{sg}$) and soot mass oxidation source term ($\omega- = \omega_{ox}$) and temperature as a function of crank angle for the case *HoR2* (table 6.3)

fraction variance model of ECFM3Z is used to describe the global variance of the mean mixture fraction field observed in a RANS calculation. This means that the segregated fuel and air zones F and A represent respectively the core of the gaseous fuel jet and the air surrounding the gaseous fuel jet (see Fig 6.16). Region M represents the gaseous region comprised between these two, where all combustion and pollutants phenomena take place.

In a Diesel engine, gaseous fuel and air start to mix just after the beginning of fuel injection at crank angle CA1 close to TDC. In the present case, fuel is assumed to be evaporated from the beginning of the simulation at crank angle CA0 close Bottom Dead Center (BDC) in order to avoid the two-phase flow description of evaporation and mixing.

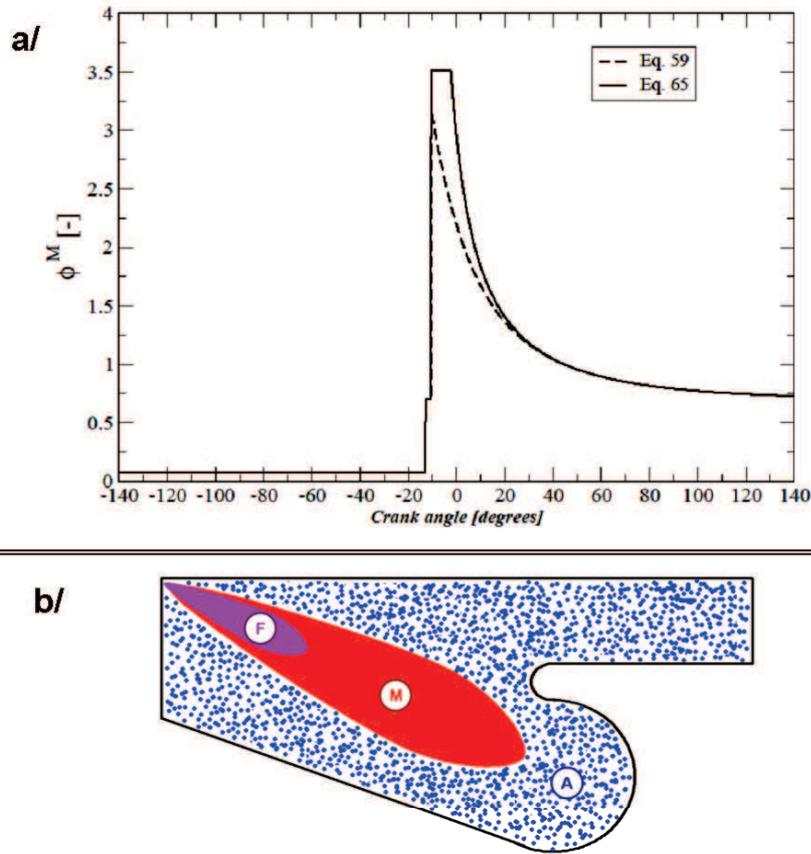


FIGURE 6.16 – a) Evolution of the equivalence ratio Φ^M in the zone M b) Schematic representation of the A, F and M zone localisation in a Diesel piston bowl

This means that unlike a conventional Diesel engine, the totally of the fuel mass is present in the chamber from the beginning of the calculation like in a HCCI engine. From CA0 to CA1 we assume that the fuel and air are perfectly segregated, that is, region M is void. This is obtained by setting initially $\tilde{Y}_{Fu}^F = \tilde{Z}$ and $\tilde{Y}_{O_2}^A = \tilde{Y}_{O_2}$ in ECFM3Z. At a given crank angle CA1, which would correspond to the beginning of injection in a Diesel engine, fuel and air start to mix, that is, the air and fuel contained in regions A and F respectively start to diffuse in region M according to Eqs. (6.59,6.60).

We can observe from RANS Diesel engine simulations that the mean fuel/air equivalence ratio observed in the ignited gases, which corresponds here to the fuel/air equivalence ratio Φ^M in region M , remains much larger than unity during a first period after injection

TABLE 6.4 – Heterogeneous variable volume reactors properties

Name	Φ^{moy}	% Dilluant	T_0 [K]	P_0 [MPa]	RPM [tr/min]	τ_m [s]
HeR1a	0.7	0.0	600.0	0.1	1640	8.0×10^{-3}
HeR1b	0.7	50.0	600.0	0.1	1640	8.0×10^{-3}
HeR2a	1.7	0.0	600.0	0.1	1640	5.0×10^{-3}
HeR2b	1.7	50.0	600.0	0.1	1640	5.0×10^{-3}

which typically lasts from 20 to 60 crank angle degrees. If Eqs. (6.59,6.60) are used without modification, one can observe in Fig. 6.16 that Φ^M is initially very high ($\Phi^M \sim 3.5$) but decreases too rapidly. For this purpose the source term of \tilde{Y}_{Fu}^F is modified to allow a constant prescribed value of $\Phi^M = \Phi^{Max}$ during the fuel mixing period :

$$\tilde{E}_{Fu}^{F \rightarrow M} = \alpha_m \tilde{E}_{O_2}^{A \rightarrow M} \quad (6.67)$$

with $\alpha_m = (Y_F/Y_{O_2})_{\Phi^{Max}}$. As can be seen in Fig. 6.16, the modification of this source term allows a more realistic evolution of Φ^M which remains here constant during 15 CA degrees, then starts to decrease towards the mean equivalence ratio Φ^{moy} .

Two heterogeneous test cases are considered which are summarized in table 6.4. Cases *HeR1a* and *HeR1b* are lean cases ($\Phi^{moy} = 0.7$) with a dilution ratio respectively equal to $Y_D = 0$ and $Y_D = 0.5$. Cases *HeR2a* and *HeR2b* are rich cases ($\Phi^{moy} = 1.7$) with a dilution ratio respectively equal to $Y_D = 0$ and $Y_D = 0.5$. The lean case corresponds to the mean fuel/air equivalence ratio of a Diesel engine, while rich cases would correspond to the richest region of a Diesel engine when the fuel/air mixing is still incomplete. In each case, the mixing time has been selected to allow a realistic evolution of temperature and pressure in the reactor compared to an engine evolution.

6.1.4.4 Heterogeneous test cases results

In this part the two combustion mixing models presented in Section 6.1.4.2 are compared. As mentioned in Section 6.1.4.3 the heterogeneity of the mixture observed in a Diesel combustion chamber is accounted for in these heterogeneous test cases. Due to the heterogeneity of the mixture, soot oxidation in the expansion stroke can be observed.

Fig. 6.17 displays the evolution of soot mass fraction, soot mass production source term ($\omega^+ = \omega_{nu} + \omega_{cond} + \omega_{sg}$), soot mass oxidation source term ($\omega^- = \omega_{ox}$) and temperature as a function of the crank angle for case *HeR1a*. Results are presented here with the kinetic solver KS modeling. As for the homogeneous test case (Fig. 6.15) soot mass evolution

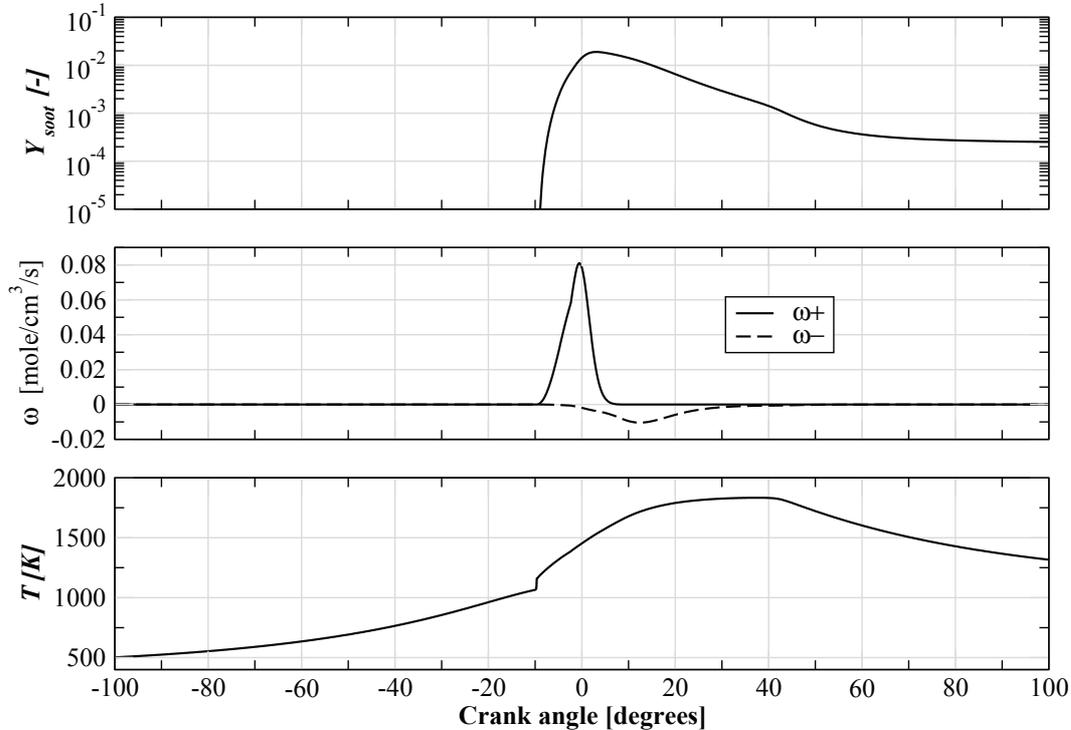


FIGURE 6.17 – Evolution of soot mass fraction, soot mass production source term ($\omega+ = \omega_{nu} + \omega_{cond} + \omega_{sg}$), soot mass oxidation source term ($\omega- = \omega_{ox}$) and temperature as a function of the crank angle for the case *HeR1a* (table 6.4)

begins when temperature is higher than 1600K (corresponding to -10 CA) then soot mass decreases due to oxidation. Contrary to the homogeneous test case, here the oxidation source term (ω^-) is intense up to $+30$ CA degrees, leading to a significant decrease of the soot mass.

Fig. 6.18 shows the evolution of the soot volume fraction as a function of the crank angle and PSDF as a function of the particle diameter for cases *HeR1a* and *HeR1b* with (FB) and without feedback (NFB) between solid and gas phases for model KS. When feedback is not accounted for, final soot mass is increase by a factor 25 and 4.5 respectively for cases *HeR1a* and *HeR1b*. The impact on the PSDF shape is also important. This leads to the conclusion that even if the feedback of the solid phase on the gas phase can not

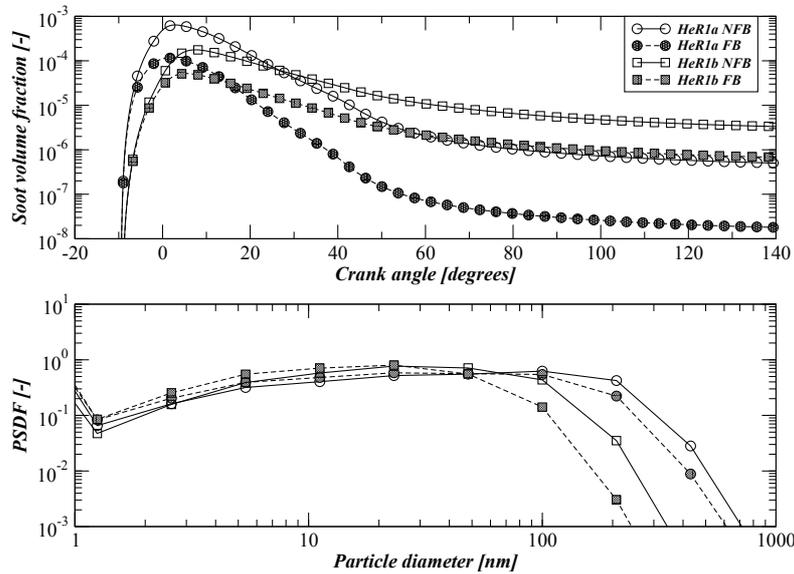


FIGURE 6.18 – Evolution of the soot volume fraction as a function of the crank angle and PSDF as a function of the particle diameter for cases *HeR1a* (circle) and *HeR1b* (square) with (*FB*) and without (*NFB*) soot feedback between solid and gas phases (table 6.4)

be directly accounted for when using a tabulated combustion model, a model still needs to be introduced to represent the effect of this feedback to recover at least the order of magnitude of the soot yields. Now, only *FB* is considered.

Fig. 6.19 displays the evolution of the soot volume fraction as a function of the crank angle and the PSDF as function of the particle diameter for case *HeR1b* with a variation of *NS* ($NS = 10, 20, 30, 50$). This shows again that using $NS = 30$ allows to have nearly converged results in terms of soot final mass and PSDF shape. From these observations, next calculations are all performed using $NS = 30$.

To reduce the CPU time due to the use of the kinetic solver KS modeling and to have of more accurate prediction of the auto-ignition delay, the MTKS tabulated modeling (Section 6.1.4.2) is now evaluated. In this case, the TKI model is used until the auto-ignition delay is reached. Then during the auto-ignition period (i.e. from the auto-ignition delay up to the complete consumption of fresh gases present in the unburned fresh region at the beginning of the auto-ignition) the TKI model provides a simplified burned gases composition to the the kinetic solver. These burned gases are composed only of *CO*,

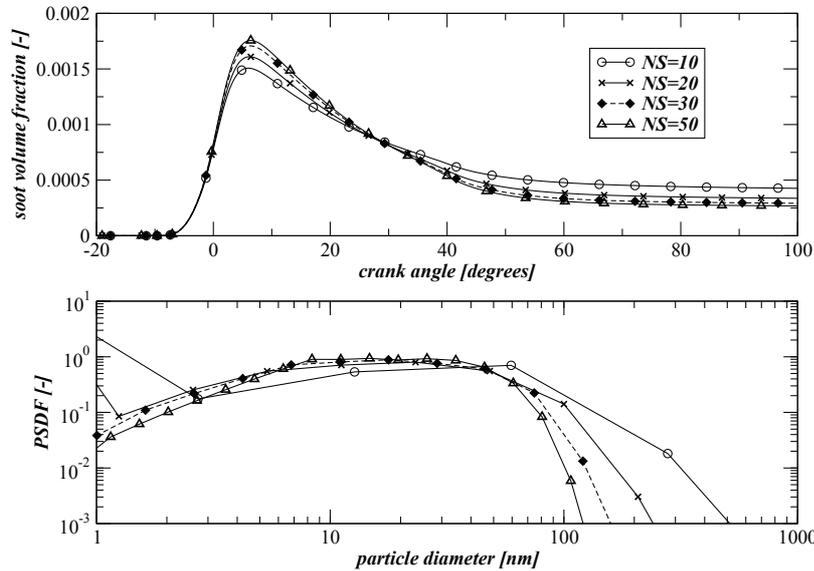


FIGURE 6.19 – Evolution of the soot volume fraction as a function of the crank angle and the PSDF as function of the particle diameter for different values of NS for the case *HeR1b* (table 6.4)

CO_2 , H_2 , H_2O and fuel species and are given by the simplified two-step reactions of TKI (see [27] for more details). Although they do not reproduce accurately the burned gases equilibrium composition they allow to reproduce the correct heat release during auto-ignition. During and after the auto-ignition fuel and air diffuse from regions A and F towards the mixed region M. This leads to reactions in region M^b which are taken into account by the kinetic solver.

Fig. 6.21 shows the temperature, CO_2 and C_2H_2 mass fractions and the equivalence ratio ϕ^M as a function of the crank angle degree for cases *HeR1a* and *HeR1b* using KS and MTKS modelings. Evolutions of major species and temperature given by the MTKS modeling are very close to those given by the reference KS modeling. Note that this observation is also true for other test cases (which are not presented). Fig. 6.20 shows the soot volume fraction, precursor mass fraction and PSDF evolutions for the same cases as in Fig. 6.21. The use of the MTKS modeling impacts the final soot mass moderately : the soot volume fraction is decreased by a factor 0.25 and 0.35 respectively for *HeR1a* and *HeR1b* lean cases. This impact is considered acceptable given the incertitudes in the soot

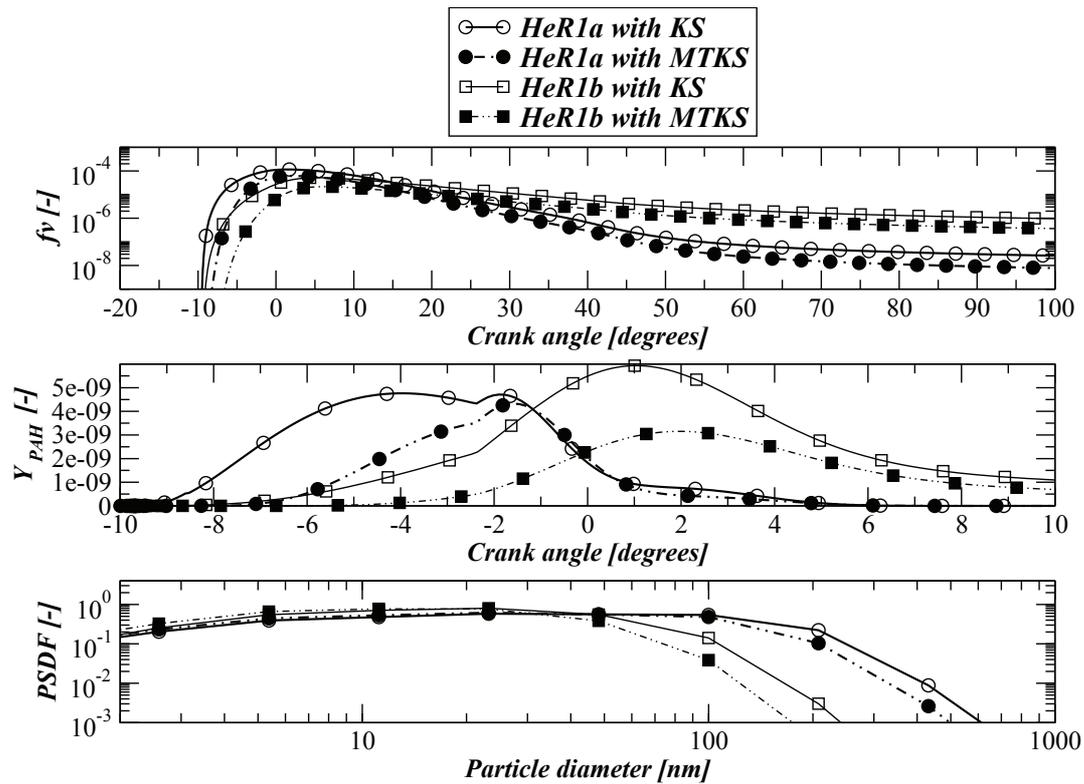


FIGURE 6.20 – Soot volume fraction, precursor mass fraction and PSDF evolutions using KS and MTKS modeling for the lean cases *HeR1a* and *HeR1b* (table 6.4)

model source terms (nucleation, PAH chemistry ...). Qualitatively, the shape of the PSDF and soot volume fraction evolution given by the MTKS model are in good agreement with the KS modeling.

Fig. 6.22 displays the same quantities as in Fig. 6.20 for the rich cases (*HeR2a* and *HeR2b*). Similar conclusions as for the lean cases can be drawn. In order to understand the observed difference between KS and MTKS, Fig. 6.20 and Fig. 6.22 also show the precursor evolution for the lean and rich cases. It can be observed that during the period of rapid soot volume fraction increase, which corresponds approximatively to 0, 10, 10 and 25 CA degrees for cases *HeR1a*, *HeR1b*, *HeR2a* and *HeR2b* respectively, the MTKS model fails to reproduce correctly the precursor mass fraction. This is explained by the simplified burned gases composition provided by TKI : as pyrene is not included in this

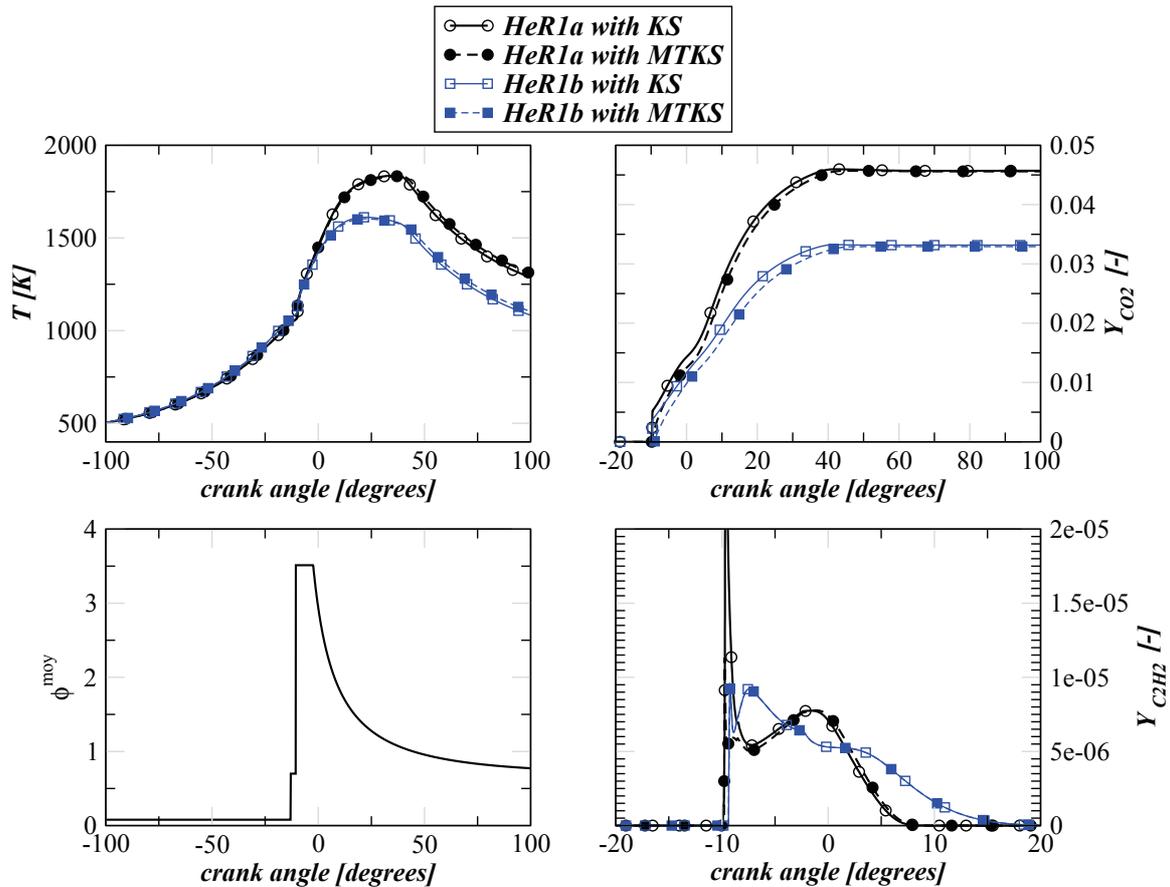


FIGURE 6.21 – Temperature, CO_2 and C_2H_2 mass fractions and equivalence ratio evolutions as functions of the crank angle for cases *HeR1a* (circle) and *HeR1b* (square) (table 6.4) using KS and MTKS modeling

composition, the pyrene formation only starts for MTKS in the burned gases region M^b with the kinetic solver. From this simplified burned gases composition the detailed kinetic mechanism needs more time to form large species (like $C_{16}H_{10}$) from small species (like CO), leading to a delay in species evolutions compared to KS. After this first period, the pyrene mass fraction given by MTKS gets closer to that given by KS. This shows that the fuel oxidation reaction observed in the diffusion combustion mode after the auto-ignition is handled similarly with MTKS and KS. This is of course not surprising since both models rely during this period on the same kinetic solver equations.

Using MTKS, the CPU time only decreases by 8% compared to KS. This is explained by the fact that the same chemical mechanism is used for both models and by the

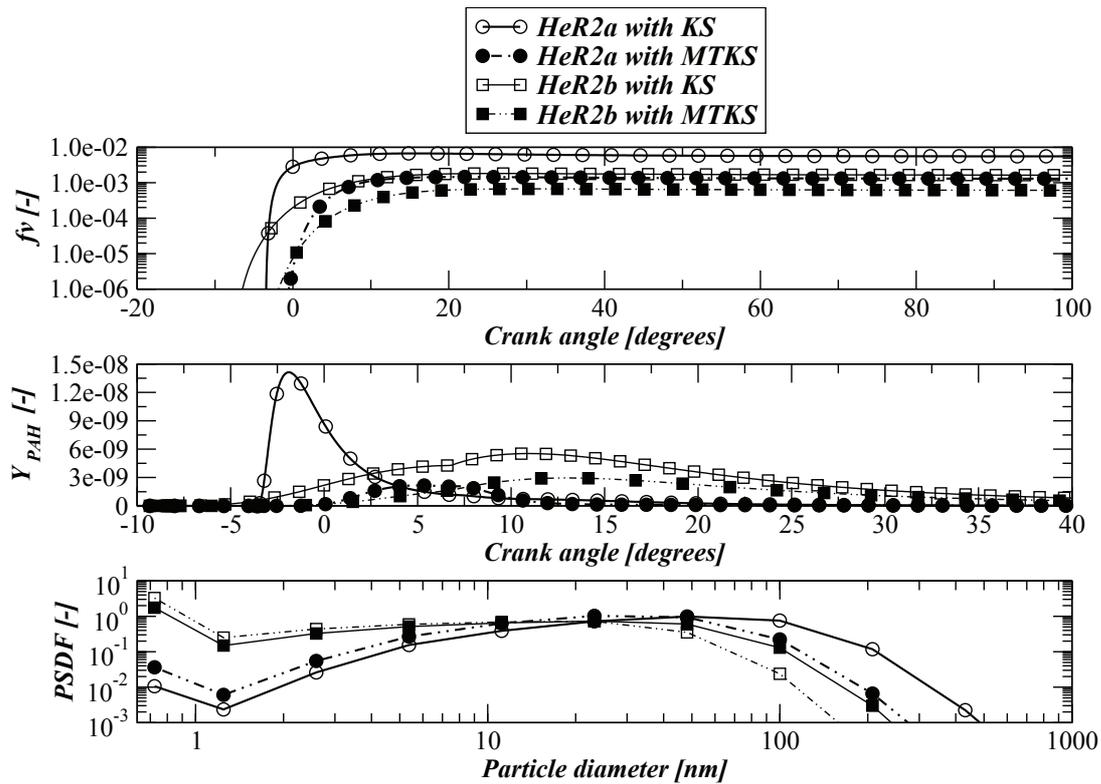


FIGURE 6.22 – Soot volume fraction, precursor mass fraction and PSDF evolutions using KS and MTKS modeling for the rich cases *HeR2a* and *HeR2b* (table 6.4)

fact that the auto-ignition period handled by the tabulated model TKI is very short in time compared to the following diffusive period. The interest of MTKS is that a reduced mechanism dedicated to high temperature kinetics can be used instead of the present mechanism. Dividing the number of species by a factor 2 or 3 in the reduced mechanism would lead to approximatively the same factor of reduction in the CPU time, depending on the reduced mechanism.

6.1.5 Conclusion

The aim of the present work was to introduce a soot model able to reproduce both the soot volume fraction and the PSDF in 3D RANS simulations of piston engines. For this purpose the sectional soot model was retained for its ability to recover the PSDF

without any assumption on the shape of the PSDF. Unlike semi-empirical soot models, the sectional soot model is an advanced model which requires careful coupling with the combustion model. This comes from the strong dependence of soot formation and oxidation to gaseous species concentrations like C_2H_2 , soot precursor and radicals like OH . For this reason, this paper proposed to investigate three possible reaction rate models for coupling with the sectional soot model :

- In the first one a kinetic solver (called here KS) is used in the CFD code and is coupled directly with the sectional soot model. This solution is formally identical to the implementation of the soot model used in laminar flame codes. The advantage of this coupling is that the feedback of soot on gaseous species is directly and correctly simulated. The drawback is that using a kinetic solver induces a high CPU cost because a detailed mechanism needs to be used. This coupling was used in this study as a reference coupling to other models.
- The second model consists in a Mixed Tabulated / Kinetic Solver approach called MTKS. The idea of this model is to describe the low temperature reactions found in Diesel engines (auto-ignition period) by the TKI tabulated model and to describe the subsequent non premixed combustion by the kinetic solver. This choice should allow to use a reduced mechanism specific for high temperature reactions and consequently to spare CPU time. In the present study, the same complex mechanism was used in KS and MTKS in order to assess only the influence of the mixed modeling. In MTKS, the sectional soot model is only coupled to the kinetic solver, which means that the formation of soot in the auto-ignition period is neglected. The influence of this hypothesis on soot yield was evaluated in this paper.
- The third approach considers tabulated combustion models for describing the whole fuel oxidation process. In this case, the CPU time is drastically reduced compared to previous approaches, but the feedback of soot on the gaseous species can not be described properly (it can still be modeled) because the table can not be generated with soot formation. In this paper, we proposed as a first step to investigate the importance of the soot feedback on gaseous species. For this purpose, we performed simulations using the kinetic solver with and without the soot feedback (called FB and NFB respectively).

The sectional soot model proposed here was first evaluated on laminar premixed flames. Correct agreement with the experiment was obtained for the PSDF. Then, in order to investigate the above points, a variable volume heterogeneous configuration was

tailored, which retains the essential features of a Diesel engine. From this configuration the following conclusions were obtained :

- For all simulations considered, it was found that using 30 sections in soot size corresponded to an optimum between the error of discretization and the CPU time.
- Neglecting the feedback of soot lead to a negligible error for the laminar premixed flames whereas it lead to an overestimation of the soot mass by a factor ranging from 1.8 to 25 on the Diesel type configuration. This error came from the over prediction of the soot precursor in the NFB case compared to the FB case, which was itself caused by the absence of precursor consumption in the NFB case. It is consequently expected that without feedback, the order of magnitude of the soot yield and the PSDF shape could probably be recovered in Diesel engine calculations but an accurate prediction imperatively requires an appropriate modeling of this feedback.
- The use of the MTKS model lead to a decrease of the soot volume fraction by a factor ranging from 0.25 to 0.35 compared to the reference KS model. This error was essentially due to incapacity of the present TKI tabulated model to represent the evolution of the soot precursor during auto-ignition. After auto-ignition, a correct match was observed in terms of species concentrations between the two models, leading to a similar evolution of soot.

Future work will be devoted to improving the tabulated species description of MTKS in order to recover a correct evolution of the gaseous species involved in soot formation (and in particular the soot precursor) from the very beginning of auto-ignition. For this purpose, homogeneous reactor tables will be considered like in VVTHC. In order to reduce the CPU time, complex chemistry needs to be replaced by a reduced chemical mechanism. The impact of reduction on key species will also need to be evaluated.

Concerning tabulated chemistry, the present results indicate that even without feedback, correct predictions could be obtained at a much lower CPU cost compared to kinetic solver based approaches. Therefore, this approach should also be investigated.

Conclusions et perceptives

Dans ce travail, le modèle de suies sectionnelle a été retenu car il permet la prédiction de la masse de suie et de la répartition en taille des particules. A l'inverse des modèles empiriques ou semi-empiriques, ce modèle intègre une description précise des phénomènes physico-chimiques et requiert une attention particulière lors de son couplage avec un modèle de combustion. L'interaction forte entre le modèle de suies et le modèle de combustion vient de la dépendance de la formation et de l'oxydation des suies à l'évolution des espèces gazeuse comme le C_2H_2 et le précurseur de suies. Pour cette raison, trois approches ont été testées :

- Dans la première, un solveur cinétique (appelé KS) directement couplé à la méthode sectionnelle de suies a été utilisé dans la code CFD. L'avantage de cette approche est que la consommation des espèces gazeuses par la formation et l'oxydation des suies peut être prise en compte. L'inconvénient est que l'usage d'un solveur cinétique entraîne des temps de calcul importants étant donné que toutes les espèces contenues dans la cinétique complexe sont transportées.
- Dans la seconde, le délai d'auto-inflammation est calculé par le biais de la méthode tabulée TKI et le solveur cinétique est utilisé uniquement dans les gaz brûlés (cette approche mixte a été nommée MTKS). Avec MTKS il est possible d'utiliser un mécanisme spécifique dédié à la résolution des réactions chimiques à haute température dans les gaz brûlés. Dans notre étude, la cinétique chimique est la même dans KS et MTKS afin de faciliter la comparaison des deux approches.
- La dernière approche consiste à utiliser uniquement un modèle de combustion tabulé. Dans ce cas, le temps de calcul est fortement réduit par rapport aux deux premières approches, mais la rétroaction de la phase solide sur la phase gazeuse ne peut être prise en compte. L'impact de cette rétroaction a été évalué en utilisant un solveur de chimie détaillé dans différents types de réacteurs.

Le modèle de suies a d'abord été validé sur des données de flammes laminaires expérimentales. Un accord satisfaisant a été retrouvé en ce qui concerne la répartition en taille de particules.

Pour évaluer les différentes approches de couplage entre le modèle de suies et le modèle de combustion, une configuration hétérogène à volume variable a été mise en place et les conclusions suivantes ont été trouvées :

- Pour tous les cas considérés, une description de la répartition en taille de particules utilisant 30 sections est suffisante. C'est un bon compromis entre la précision des

résultats au niveau de la prédiction des suies et le temps de calcul nécessaire.

- La rétroaction de la phase solide sur l'évolution des espèces gazeuses doit être prise en compte. Si cette rétroaction n'est pas prise en compte, le précurseur de suies n'est pas consommé par la phase solide ce qui entraîne une surestimation de la fraction volumique de suies. Ainsi, si un modèle de combustion tabulé est utilisé, une modélisation de cette rétroaction devra être envisagée. Néanmoins, cette voie devra être investiguée dans le futur car elle présente des temps de calcul moindres par rapport aux approches utilisant un solveur de chimie détaillée.
- L'approche mixte MTKS sous-estime la fraction volumique de suie par rapport au modèle de référence KS. Cette erreur vient de la transition entre le modèle tabulé TKI et le solveur cinétique. En effet, TKI ne permet pas une représentation correcte du précurseur pendant la période d'auto-inflammation. A l'avenir, l'utilisation d'une approche de type FPI à la place de TKI devrait permettre une amélioration significative des résultats.

Chapitre 7

Limites des modélisations de suie actuelles

Dans ce chapitre des résultats complémentaires obtenus sur des flammes laminaires sont présentés. Ces résultats permettent de mettre en lumière les limites actuelles et les problématiques rencontrées en ce qui concerne la modélisation de la formation et de l'oxydation des particules de suies.

7.1 Résultats complémentaires en flammes prémélangées

7.1.1 Flammes de Zhao et al. [128]

Dans la partie précédente, la méthode sectionnelle a été validée sur les flammes $A3$ et $B3$ mesurées expérimentalement par Zhao et al. [128]. Ici, les résultats obtenus sur les flammes $A1$ et $B1$ sont présentés, les propriétés de ces flammes sont résumées dans le tableau 7.1. Contrairement aux flammes $A3$ et $B3$, les flammes $A1$ et $B1$ présentent des températures maximales plus faibles. Du fait de ces faibles températures, les précurseurs de suies créés dans la zone de réaction continuent de croître après le front de flamme (contrairement aux flammes hautes températures où le précurseur n'est produit que dans le front de flamme). Il existe donc une compétition entre les phénomènes de création de suies (nucléation) et les phénomènes d'augmentation de masse et diamètre de particule. Cette compétition se traduit par le caractère bimodal de la PSDF. L'évolution des suies dans les flammes basse température est souvent plus difficile à reproduire par la modéli-

TABLE 7.1 – Propriétés des flammes prémélangées de [128]

Nom	Diluant	vitesse [cm/s]	T^{max} [K]
A3	Ar	10.0	1920
B3	Ar	8.0	1840
A1	Ar	7.0	1790
B1	N_2	8.0	1790

sation, la nucléation ayant un rôle dans toute la flamme et non plus juste au niveau du nez du brûleur. Comme nous l'avons vu précédemment, le phénomène de nucléation n'est pas encore totalement compris aujourd'hui. Pour des températures inférieures à 1600K, les précurseurs impliqués dans la nucléation ne sont pas bien définis. Néanmoins, il est reconnu aujourd'hui que les voies de formation qui mènent à la première particule de suie ne sont pas les mêmes à haute et à basse température. Ici, le précurseur utilisé est le pyrène et la réaction d'Arhénis qui permet de passer du pyrène à la première particule de suie est la même quelle que soit la température (voir Annexe C). De plus, dans ces flammes, le phénomène de nucléation intervient pour toutes les hauteurs au dessus du brûleur et les températures rencontrées sont plus favorables à la production qu'à l'oxydation des suies. Ainsi les particules peuvent se développer et former des particules de suies ayant des diamètres beaucoup plus importants que dans les flammes haute température. La Figure 7.1 représente l'évolution de la PSDF en fonction du diamètre des particules pour quatre hauteurs au dessus du brûleur pour la flamme A1. L'offset utilisé ici est de $\Delta x = 3,25$ mm comme proposé dans [110]. Les résultats sont donnés en utilisant une normalisation par le nombre total de particule, en utilisant deux normalisation :

- une par le nombre total de particules ayant un diamètre supérieur à 2,5 nm,
- une par le nombre total de particules ayant un diamètre supérieur 0,9 nm.

Expérimentalement, les particules sont détectées à partir de $D_p > 2,5$ nm, la normalisation par N avec $D_p > 2,5$ nm permet une comparaison avec les données expérimentales. La normalisation avec $D_p > 0.9$ nm donne les résultats fournis par le code sans limitation sur le diamètre des particules, permettant ainsi une visualisation de l'évolution des particules de petites taille. Cependant, les différences entre les deux normalisations ne se voient que pour des hauteurs près du brûleur, où la majorité des petites particules est produite (Figure 7.2). Sur la Figure 7.1 l'évolution de la PSDF est correcte pour les faibles hauteurs après le brûleur (5 mm et 7 mm), c'est-à-dire dans le front de flamme. Au delà,

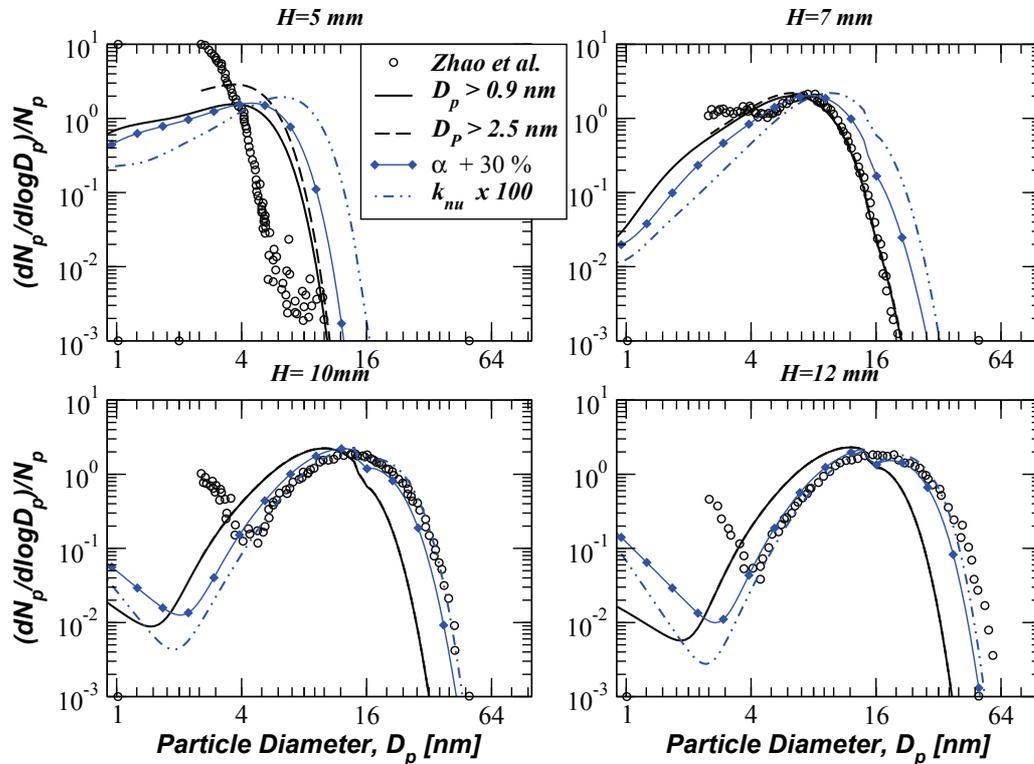


FIGURE 7.1 – Évolution de la PSDF en fonction du diamètre des particules pour la flamme A1

la PSDF ne se développe pas suffisamment vers des particules de diamètre suffisamment élevé. De plus le caractère bimodal de la PSDF n'est pas correctement représenté, traduisant le fait que la de nucléation n'est pas bien représentée. La pente de la PSDF pour les petits diamètres représente le mode de nucléation, ici ce mode semble trop "lent" (la pente est trop faible). Afin de quantifier l'impact de la nucléation sur le développement de la PSDF, la vitesse de la réaction d'Arrhénius permettant le passage du pyrène à la première particule de suie à été multipliée par 100. Dans ce cas, la PSDF est mieux représentée pour $x = 10$ mm et $x = 12$ mm. Cependant, la bimodalité apparaît pour des diamètres encore trop petits par rapport aux données expérimentales. Une hypothèse serait que loin du brûleur, les précurseurs des particules de suie soient des molécules de taille plus grande que le pyrène. En effet, à basse température, l'énergie disponible pour rendre possible la collision des particules de petites tailles (comme le pyrène) n'est peut être pas suffisante.

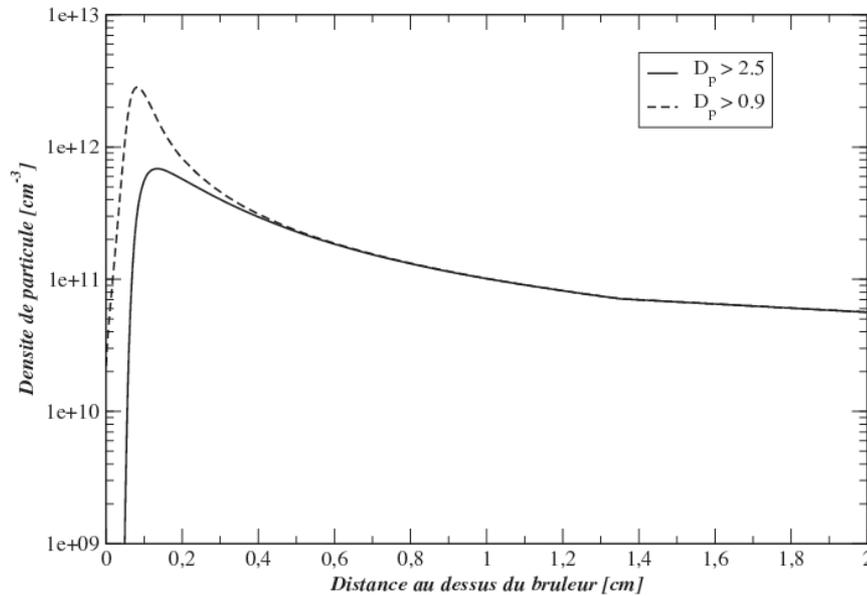


FIGURE 7.2 – Evolution de la densité de particule en fonction de la hauteur au dessus du brûleur pour la flamme A1.

Des molécules ayant un poids moléculaire plus important auraient une probabilité plus grande de se rencontrer. Ces molécules peuvent être des précurseurs présents dans le début de la flamme qui auraient grandi par phénomènes chimiques (cycle HACA par exemple) [126] et par collisions entre précurseurs.

Il est aussi possible que le manque de développement de la PSDF soit dû au fait que les phénomènes de croissance en surface sont représentés de manière simplifiée. Afin d'estimer l'impact des phénomènes de croissance en surface, le nombre de site actifs disponible (α voir Eqs 6.46, 6.47) à la surface de la suie a été augmenté de 30%. En augmentant α , la PSDF pour $x = 5$ mm et $x = 7$ mm est trop développée mais la PSDF pour $x = 10$ mm et $x = 12$ mm est beaucoup mieux représentée. Il est possible que la chimie de surface des suies plus matures ne soit pas bien représentée par le modèle, même si la dimension fractale est modifiée pour les particules ayant un diamètre supérieur à $D_p > 20$ nm (décrochement visible sur les PSDF).

La Figure 7.3 représente l'évolution de la PSDF en fonction du diamètre des particules pour quatre hauteurs au dessus du brûleur pour la flamme B1. Ici le développement de la PSDF n'est pas bon dès $x = 7$ mm. Cette flamme diffère de la flamme A1 du fait que

le diluant utilisé est du N_2 . Une explication possible est dû au fait que le diluant ait un impact dans le mécanisme réactionnel, notamment dans les réactions à trois corps.

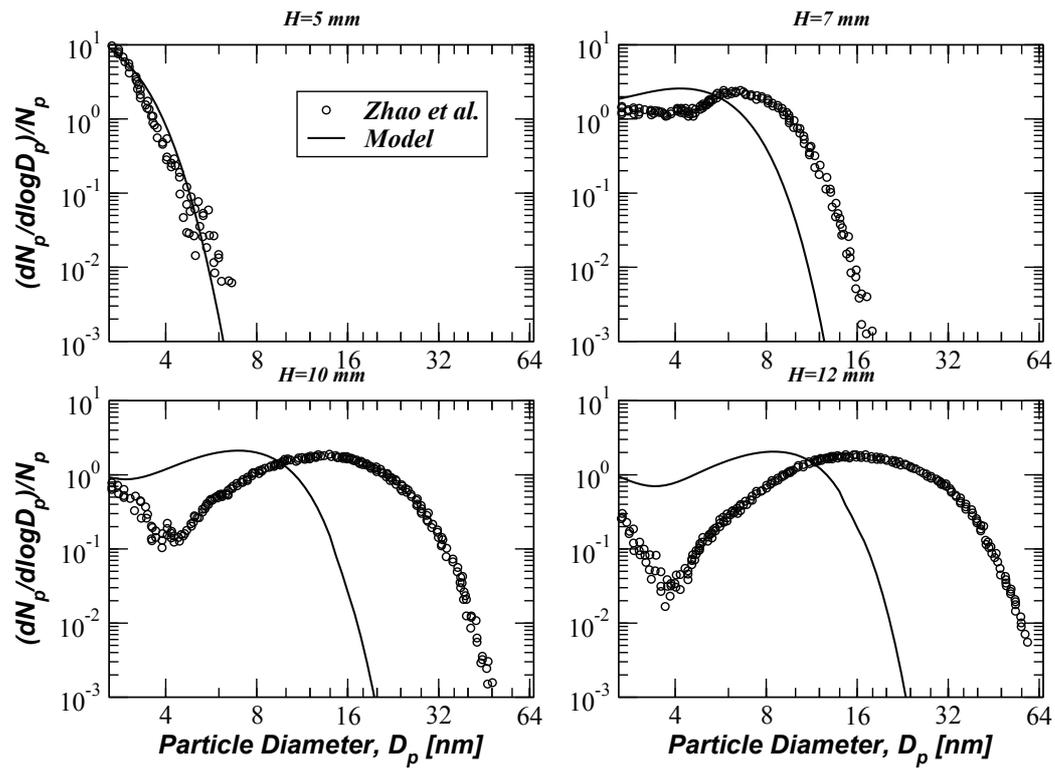


FIGURE 7.3 – Evolution de la PSDF pour la flamme B1.

7.1.2 Flamme de Abid et al. [4]

La flamme de Abid et al. [4] est une flamme riche prémélangée laminaire d'éthylène/oxygène/argon ($\phi = 2.07$) stabilisée sur un brûleur avec une variation de la vitesse des gaz frais. Les conditions opératoires des flammes se trouvent dans le tableau 7.2. L'intérêt de la flamme de Abid et al. est que contrairement à la flamme de Zhao et al.

TABLE 7.2 – Propriétés des flammes prémélangées de [4]

Name	gas velocity [cm/s]	T^{max} [K]
C1	13.0	1898 \mp 50
C3	8.0	1736 \mp 50

[128] , les PSDF sont disponibles, de plus on trouve aussi les fractions volumiques et la densité de particule. La Figure 7.4 représente l'évolution de la PSDF pour la flamme C1. Ici la prise en compte d'un offset n'est pas nécessaire car les données expérimentales tiennent déjà compte de la perturbation des données par la sonde de mesure. L'évolution de la PSDF est correcte pour toute les hauteurs au dessus du brûleur. Comme les flammes A3 et B3 de Zhao et al., la flamme C1 est une flamme haute température. On en conclut que le modèle de suie est capable de représenter correctement la PSDF pour les flammes présentant une température de flamme relativement haute ($T > 1800$ K). Les figures 7.6 et 7.5 représentent respectivement la fraction volumique de suies et l'évolution du nombre de particules en fonction de la distance au dessus du brûleur. Le modèle surestime la fraction volumique de suies approximativement d'un facteur deux. Au cours de sa thèse, Caroline Marchal [78] a réalisé le même type de calcul et trouve elle aussi une surestimation de la fraction volumique par le modèle de suies (page 80-81). Il n'est pas contradictoire d'avoir des diamètres de suies trop faibles et une masse de suies prédite trop forte. Une discussion sur ce sujet est faite plus loin dans cette section.

Les figures 7.7, 7.8 et 7.9 présentent les résultats obtenus pour la flamme C3. La flamme C3 est, comme les flammes A1 et B1 de Zhao et al., une flamme basse température. Comme pour les flammes A1 et B1, la PSDF (Figure 7.7) ne présente pas un développement suffisant vers les particules de grand diamètre par rapport aux mesures expérimentales. Cependant, le modèle surestime la fraction volumique (Figure 7.8) et la densité de particules (Figure 7.9). Ces résultats ne sont pas en contradiction avec les résultats obtenus pour l'évolution de la PSDF. En effet, la PSDF présente une évolution

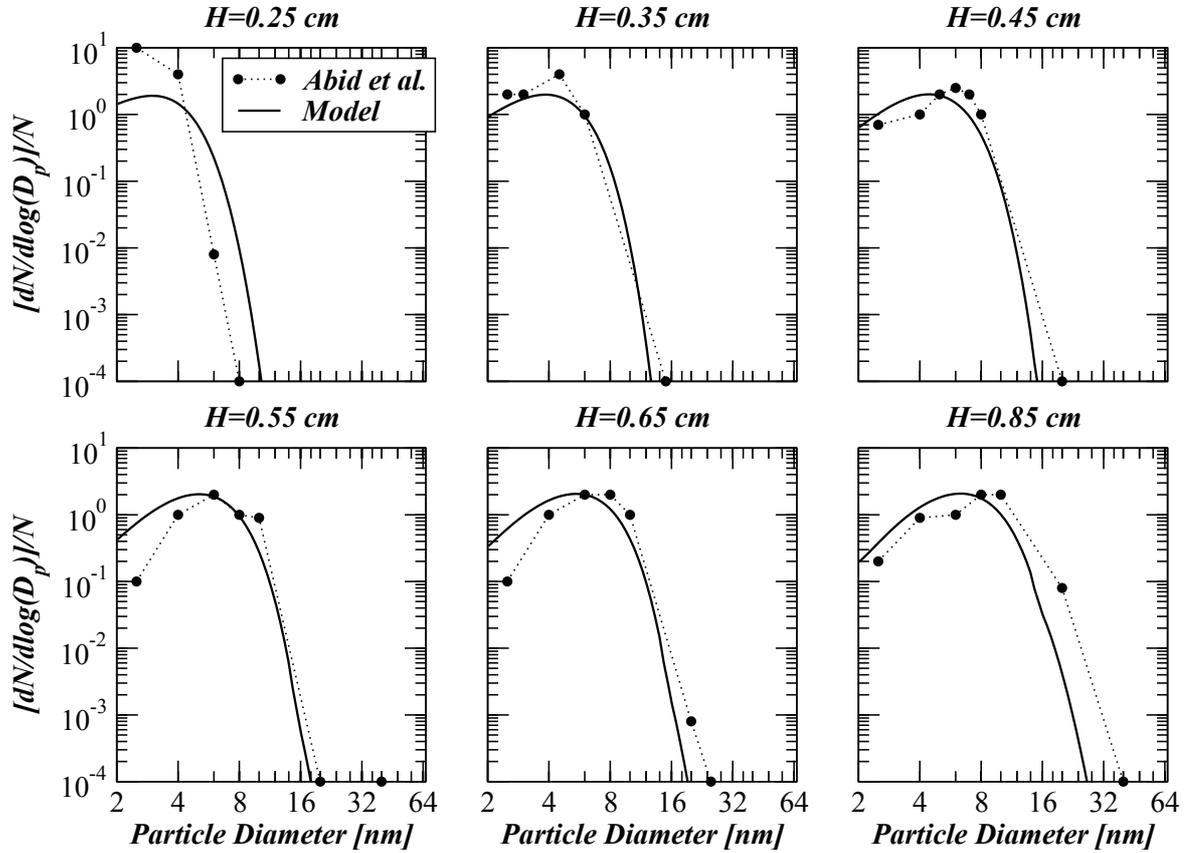


FIGURE 7.4 – Evolution de la PSDF pour la flamme C1.

normalisée par le nombre total de particules ($PSDF(i) = \frac{N_i}{\Delta \log_{10}(D_p)}/N$), les résultats représentent donc une évolution relative de la densité de particules de taille i par rapport à la densité totale. La Figure 7.10 présente la même évolution de PSDF que la Figure 7.7 sans la normalisation par le nombre total de particule N . Le modèle produit trop de particules pour des diamètres intermédiaires ($2,5 < D_p < 16$ nm). Sur la Figure 7.11, l'évolution de la densité et la fraction massique de particules en fonction du diamètre des particules et de la hauteur au dessus du brûleur sont présentées. Les particules ayant les masses les plus importantes sont celles ayant des diamètres de taille intermédiaire ($5 < D_p < 35$ nm). Ainsi, la surestimation de la densité de particule ayant un diamètre intermédiaire (Figure 7.10) induit une surestimation de la masse par le modèle (Figure 7.8)

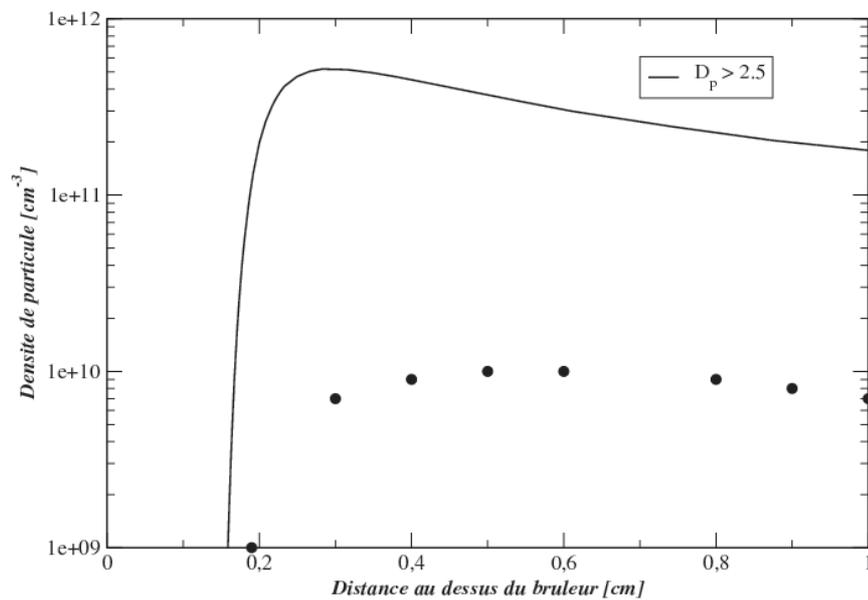


FIGURE 7.5 – Évolution de la densité de particules pour la flamme C1.

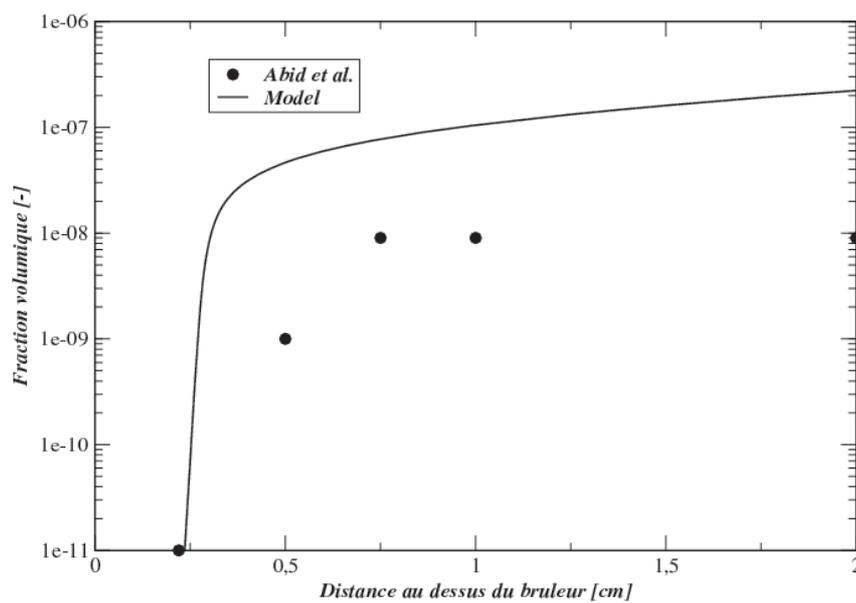


FIGURE 7.6 – Évolution de la fraction volumique de suies pour la flamme C1.

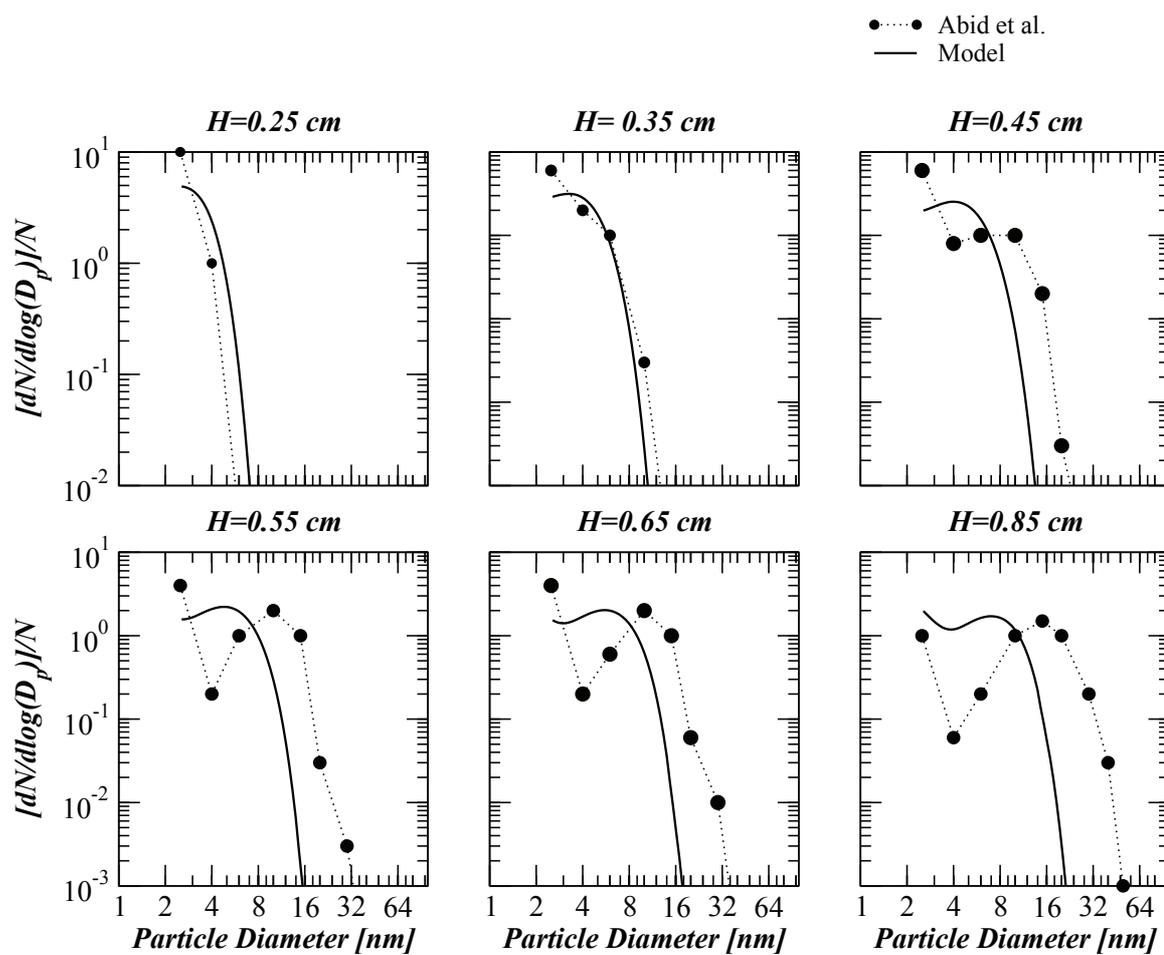


FIGURE 7.7 – Évolution de la PSDF en fonction du diamètre des particules pour la flamme C3.

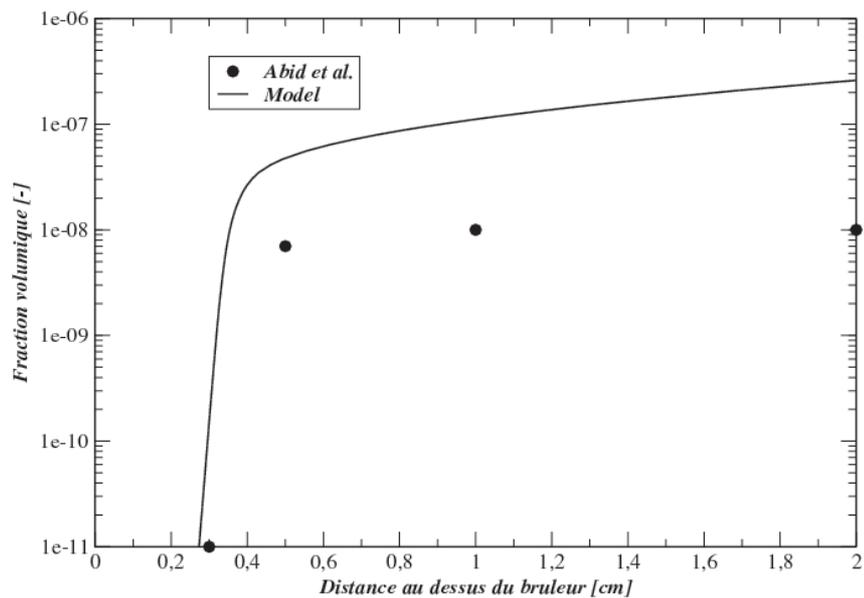


FIGURE 7.8 – Évolution de la fraction volumique de suies pour la flamme C3.

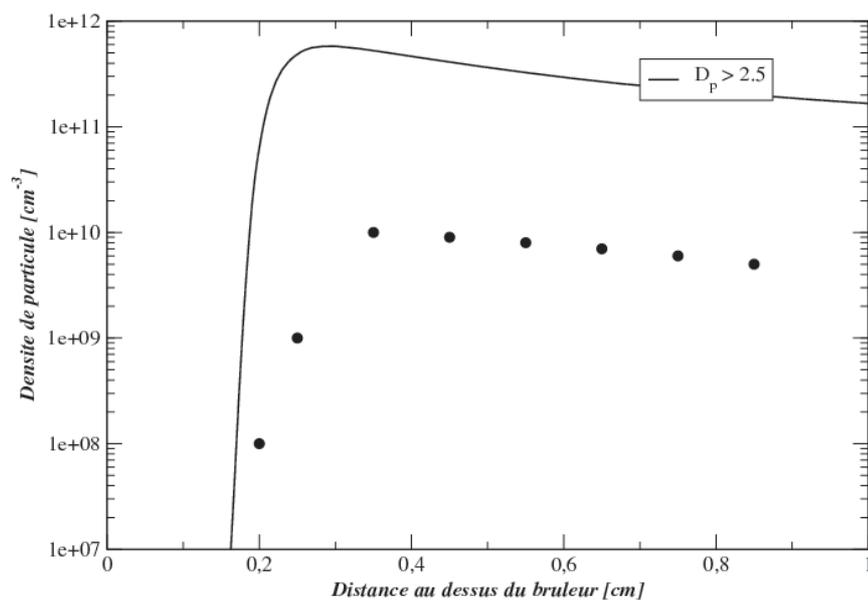


FIGURE 7.9 – Évolution de la densité de particules pour la flamme C3.

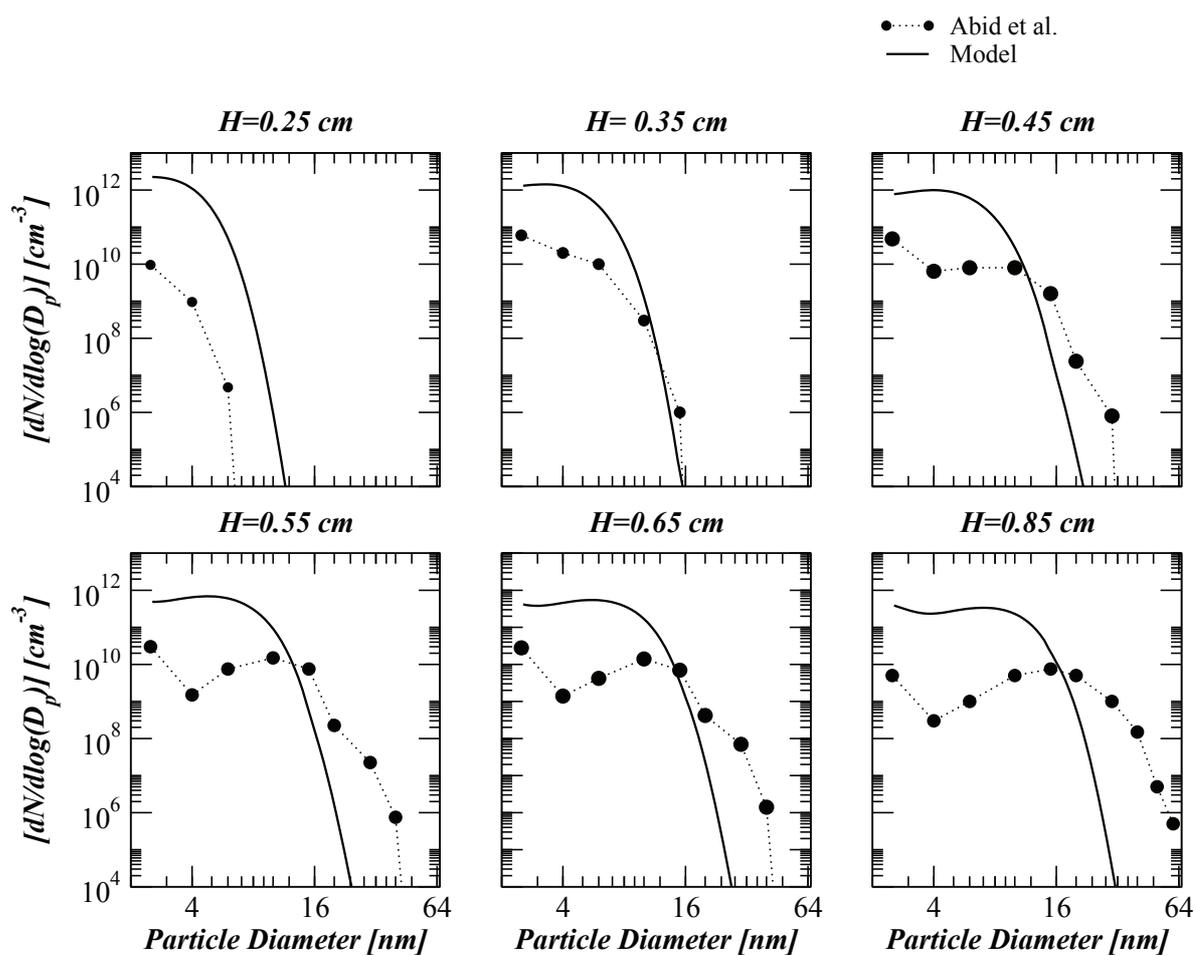


FIGURE 7.10 – Évolution de la PSDF non normalisée en fonction du diamètre des particules pour la flamme C3.

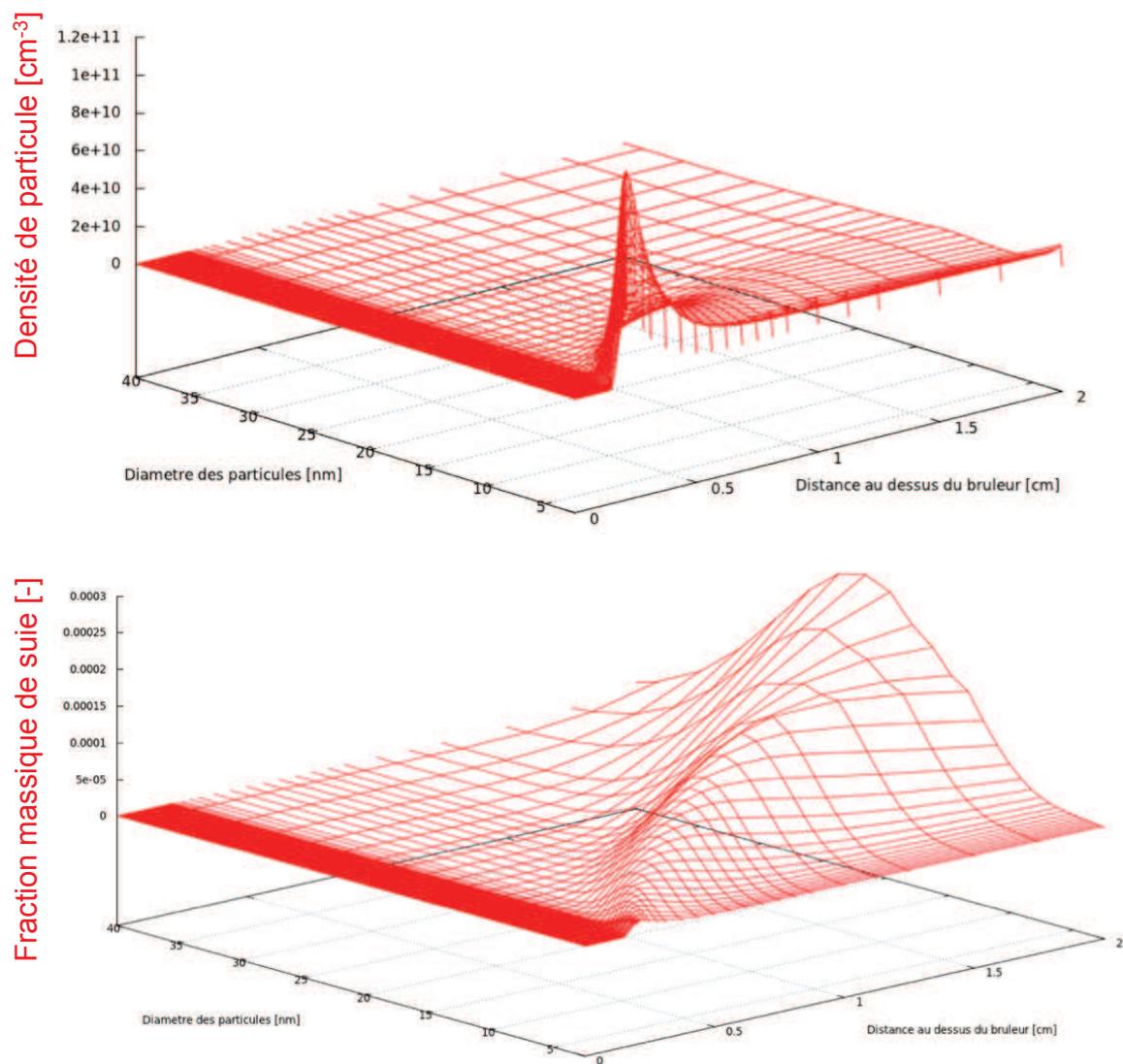


FIGURE 7.11 – Évolution de la densité de particules et de la fraction volumique en fonction du diamètre des particules et de la distance au brûleur pour la flamme C3.

7.2 Influence de la phase gazeuse

Le choix du schéma cinétique de la phase gazeuse pour la formation des particules de suies doit être fait avec beaucoup d'attention. En effet, de la capacité du schéma à produire les bons niveaux de précurseurs et d'espèces intervenant dans les étapes de formation des suies va dépendre la prédiction de celles-ci. Différents mécanismes détaillés dédiés à la formation des précurseurs ont été testés, les résultats de cette étude se trouvent dans l'annexe B. Dans cette partie, on souhaite montrer influence de l'évolution du précurseur et des espèces contenues dans le mécanisme HACARC sur la prédiction de suies. La Figure 7.12 montre l'évolution du C_2H_2 , du C_3H_3 et du C_6H_6 pour la flamme C1. Deux mécanismes

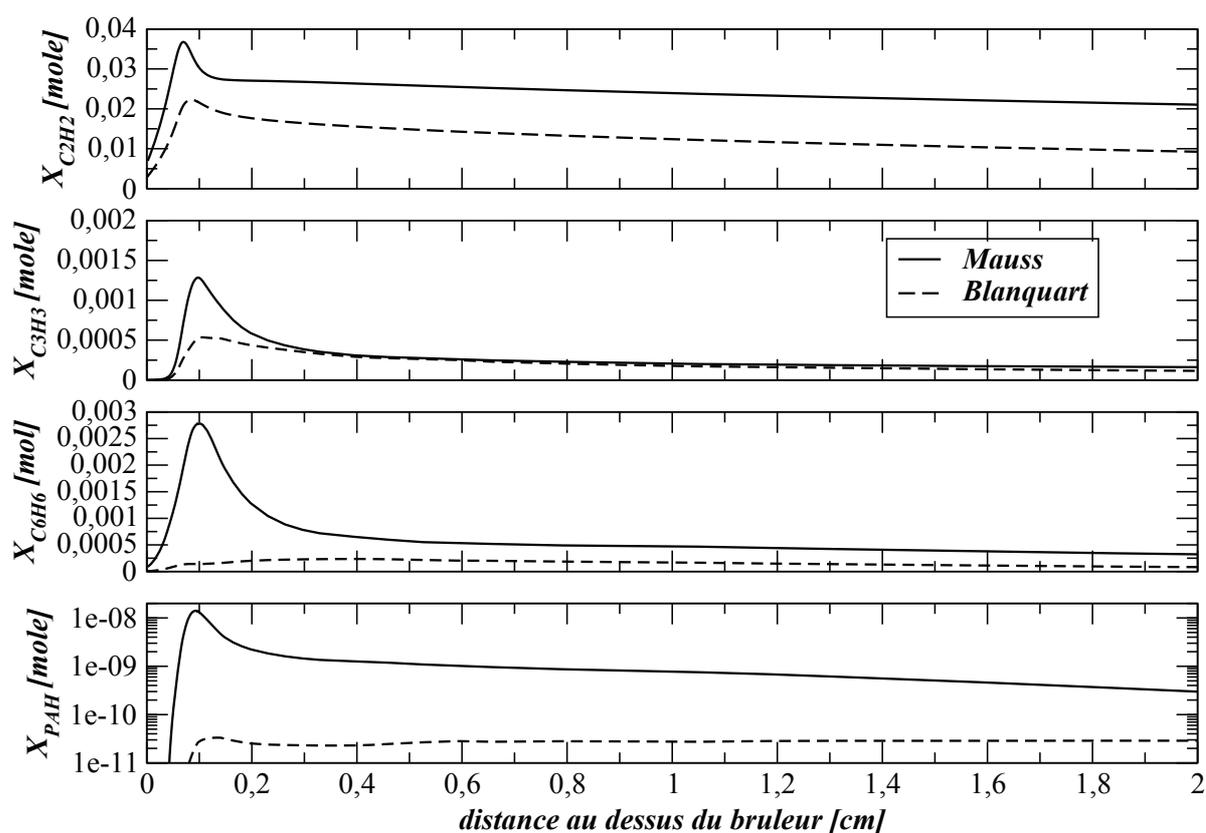


FIGURE 7.12 – Évolution des espèces en fonction de la distance au dessus du brûleur pour 2 schémas gazeux différents

réactionnels sont présentés : le mécanisme de F. Mauss [81] et le mécanisme de Blanquart et al. [17]. Sur la Figure 7.12 l'évolution qualitative des espèces est la même (à l'exception du C_6H_6) mais l'évolution quantitative est différente, notamment pour le précurseur où un écart de plus de deux ordres de grandeur est observé. L'évolution des espèces majoritaires montre souvent des disparités lorsque le mécanisme réactionnel change. En ce qui concerne la prédiction des espèces minoritaires, ces disparités sont encore plus marquées. De plus la masse de précurseur produite est souvent très faible (de l'ordre de 10^{-9} en fraction molaire) ce qui rend sa prédiction encore plus délicate. Néanmoins, la prédiction du précurseur de suies et des espèces intervenant dans la prédiction de ces dernières impacte directement la formation et l'oxydation des suies. Les figures 7.13 et 7.14 montrent respectivement l'évolution de la PSDF et de la fraction volumique pour la flamme $C1$ avec les deux mécanismes précédemment cités. L'influence du mécanisme est grande en ce qui concerne la prédiction de la PSDF. En conclusion, il est important de garder à l'esprit que le modèle de suies, aussi précis soit-il, ne peut donner une prédiction fiable de l'évolution des particules si la partie gazeuse n'est pas correctement représentée. Un changement de la phase gazeuse induit une modification forte des résultats, la phase gazeuse est ainsi le paramètre le plus important du modèle de suie. De plus, si la représentation de la cinétique chimique pour des carburants de type C_2 n'est pas évidente, la représentation cinétique de la décomposition de carburants représentatifs des combustions Diesel, c'est-à-dire des carburants réels multi-carburants contenant des hydrocarbures lourds, l'est encore moins.

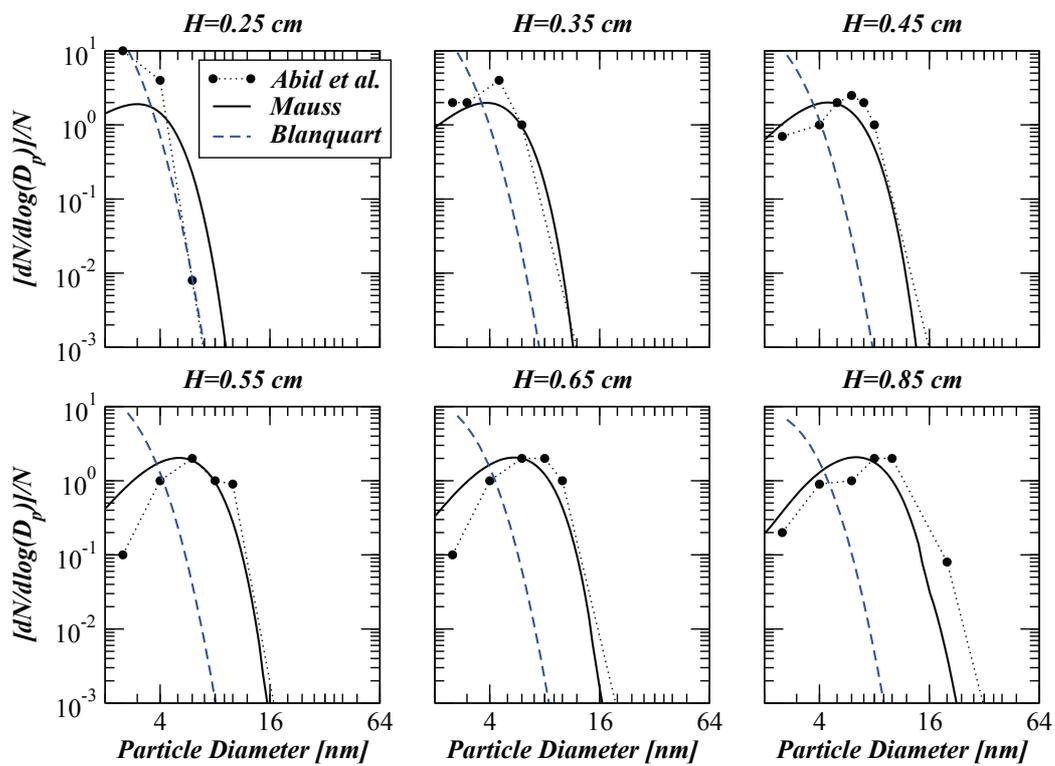


FIGURE 7.13 – Evolution de la PSDF pour 2 schémas gazeux différents pour la flamme C1

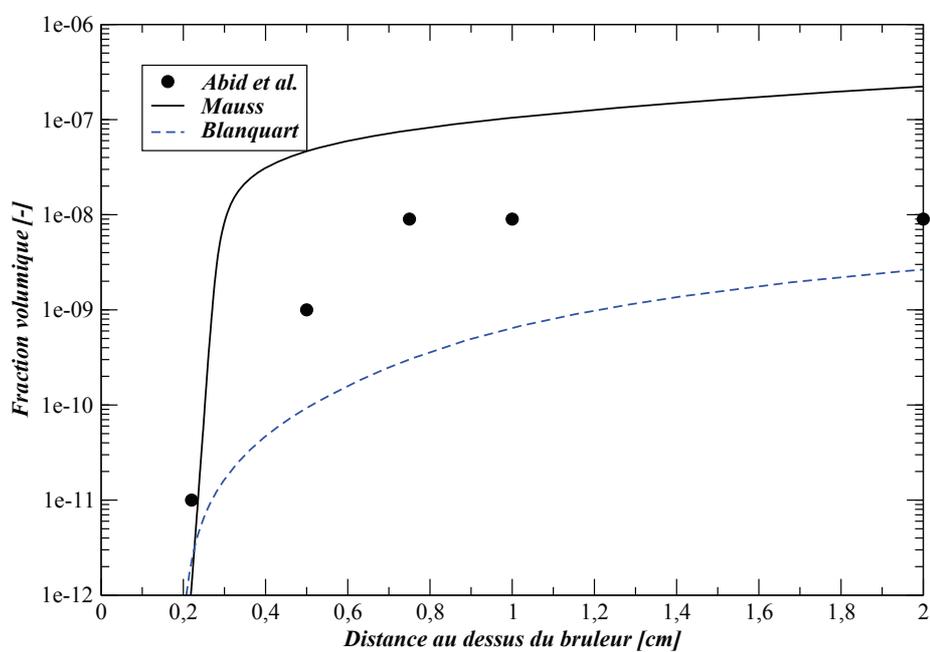


FIGURE 7.14 – Évolution de la fraction volumique de suies en fonction de la distance au dessus du brûleur pour 2 schémas gazeux différents pour la flamme *C1*

7.3 Conclusions

Le modèle de suies permet une représentation correcte de la PSDF dans les flammes laminaires prémélangées présentant de hautes températures de combustion. Pour les flammes basse température, le développement de la PSDF n'est pas suffisante derrière le front de flamme. Plusieurs voies d'amélioration ont été proposées :

- une modélisation plus détaillée de la nucléation prenant en compte différentes tailles de précurseurs,
- une modélisation plus détaillée de la réactivité de la surface des particules de suies.

Globalement, le modèle surestime la fraction volumique et le nombre de particules de suie pour des particules ayant un diamètre intermédiaire. Néanmoins, la prédictivité du modèle reste correcte pour des applications moteurs. De plus, vis-à-vis des modèles empiriques ou semi-empiriques, ce modèle permet un accès à beaucoup plus d'informations en intégrant un description détaillés des phénomènes physico-chimiques. Parmi ces phénomènes, certains points font encore l'objet de nombreuses discussions - comme la nucléation - menant à des incertitudes au niveau de la modélisation. Ces incertitudes entraînent des erreurs vis-à-vis des mesures expérimentales mais il est important de noter que de grandes incertitudes existent aussi sur ces mesures expérimentales, notamment en moteur.

Chapitre 8

Conclusion et perspectives

Dans un contexte global de réduction des émissions polluantes pour les moteurs à combustion interne, l'outil numérique est une aide précieuse pour le développement de nouvelles technologies. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse. L'objectif a été de développer des outils de prédiction des oxydes d'azote et des particules de suies afin de connaître les sources de production de ces polluants au sein de la chambre de combustion. Ces modèles de prédictions de polluants doivent être utilisables pour des applications industrielles, ils doivent donc être prédictifs dans des temps CPU raisonnables.

Dans un premier temps, le modèle de prédiction des oxydes d'azote appelé NORA (NO Relaxation Approach) a été présenté. Ce modèle est dédié à la prédiction du *NO* thermique et permet l'obtention de résultats satisfaisants en simulation moteur. De plus, ce modèle présente le grand avantage d'être totalement indépendant du modèle de combustion. Le modèle NORA est directement applicable à n'importe quel modèle de combustion turbulente basé sur une hypothèse d'homogénéité dans la cellule comme ECFM3Z, EDC ou TFLES pour la LES. Son couplage avec des modèles tabulés qui tiennent compte des fluctuations de mélange a déjà été envisagé avec le modèle ADF-PCM [29].

A l'avenir une étude sur l'impact des fluctuations de mélange et de température sur la formation du *NO* devrait être menée. En parallèle, une étude LES sur le modèle NORA pourrait être réalisée en faisant varier la résolution du maillage. Si la résolution du maillage à de l'importance, cela montrera que même en LES, les fluctuations de richesse doivent être prise en compte. A l'inverse, il est possible que la LES autorise une hypothèse d'homogénéité au niveau de la cellule.

Enfin, durant l'étude GSM E2.3 2010 l'ouverture du modèle à d'autres voies que la voie thermique a été réalisée (explications dans l'annexe A). Cette ouverture permet la

spéciation des espèces, et notamment l'accès au NO_2 qui est un gaz extrêmement nocif. De plus, l'extension du modèle NORA à toute les voies de formation des NO_x permet l'étude de l'impact de la reformulation des carburants sur la production de ces derniers.

Concernant la modélisation de la formation et de l'oxydation des particules de suies, l'approche sectionnelle a été choisie. Cette approche permet un accès direct à de nombreuses informations concernant l'évolution des particules de suies, et notamment à la répartition en taille de particules. La méthode sectionnelle a été validée sur des flammes de prémélange stabilisées sur un brûleur. Les résultats montrent une bonne capacité du modèle à reproduire les grandeurs caractéristiques de la formation des particules de suies. Cependant, une amélioration de la modélisation du phénomène de nucléation pourrait améliorer les résultats obtenus. Enfin, une étude paramétrique a été effectuée afin d'isoler les paramètres importants ayant un impact sur le temps de calcul.

La méthode sectionnelle a ensuite été couplée à deux modèles de combustions différents dans le but de trouver un couplage efficace pour la modélisation des suies dans des simulations moteurs. Les principaux verrous de la modélisation des suies par la méthode sectionnelle en moteur dépendent de l'axe de modélisation de la combustion choisi.

Les modèles de combustion utilisant la résolution complète d'une cinétique détaillée à l'échelle de la cellule permettent d'avoir une représentation correcte des espèces liées à la formation et à l'oxydation des suies et notamment des précurseurs de suies. Cependant, les cinétiques permettant la formation des PAH – qui sont des cycles hydrocarbonés lourds – contiennent des centaines d'espèces conduisant à des temps de calcul importants. De plus, ces cinétiques sont dédiées à la formation des précurseurs et non au calcul des délais d'auto-inflammation. Ainsi, pour prédire un délai d'auto-inflammation correct en calcul moteur il est nécessaire de coupler la cinétique détaillée avec un modèle d'auto-allumage tabulé (modèle TKI dans ce travail). Ce couplage n'est pas évident et des difficultés apparaissent lors du passage entre le modèle d'auto-allumage tabulé et la cinétique complexe dans les gaz brûlés. En effet, quand le modèle d'auto-allumage tabulé fournit une composition d'espèces majoritaires à la cinétique détaillée dans les gaz brûlés cette dernière met un certain temps à se réadapter, entraînant des imprécisions sur le calcul des espèces minoritaires (PAH) conduisant à des erreurs sur la masse finale de suies. En conclusion, cette approche de modélisation nécessitera à l'avenir une amélioration de la description des espèces pendant la période d'auto-inflammation. Une tabulation de type FPI en réacteur homogène pourrait être une voie prometteuse.

Une autre voie est la modélisation des suies couplées à des modèles de combustion tabulés. Dans ce cas, la méthode de tabulation fournit directement les espèces nécessaires au modèle de suies et doit être choisie pour permettre une bonne résolution des espèces dans la phase de détente (pendant laquelle a lieu l'oxydation des suies). Les premiers essais réalisés durant ce travail de thèse (non présentés dans ce manuscrit) ont montré que les espèces majoritaires sont bien représentées par le biais des méthodes tabulées mais que les espèces minoritaires, comme les précurseurs de suies, sont mal suivies entraînant de grosses incertitudes sur la masse finale de suies. Cette difficulté des approches tabulées est spécifique aux modélisations moteurs pour lesquelles les variations de pression et de température sur la trajectoire tabulée sont importantes. Il est possible que pour des applications à pression constante (fours, turbomachines) les espèces minoritaires soient beaucoup mieux suivies. Dans une étude future, un développement dédié à la représentation des PAH via une méthode tabulée devrait être mis en place, mais rappelons que les méthodes tabulées sont dédiées à la représentation des espèces habituellement étudiées en combustion, les espèces comme les précurseurs de suies ont des temps de vie très courts et sont produits en quantités très faibles ce qui rend leur représentation très difficile par les méthodes classiques.

Au vu des ces différentes difficultés, une première approche a été proposée. Cette approche combine une méthode tabulée pour calculer le délais d'auto-inflammation et un solveur de chimie détaillé dans les gaz brûlés. Des tests en réacteurs hétérogènes à volume variable ont été réalisés. Ils montrent que cette approche est prometteuse, permettant à la fois une prédiction correcte du délai d'auto-inflammation et une représentation détaillée de la phase gazeuse (et notamment du précurseur) dans les gaz brûlés. Dans ce travail, seule une cinétique complexe à été utilisée, entraînant une réduction faible du temps de calcul en approche mixte par rapport à une approche cinétique seule. Le second volet de développement de l'approche mixte sera d'évaluer la capacité d'une cinétique réduite dédié aux réactions hautes température à reproduire la formation des espèces impliquées dans la formation et l'oxydation des suies. Un facteur de réduction de 3 à 10 en temps de calcul est envisageable dans ce cas par rapport à la résolution d'une cinétique seule.

Par ailleurs, l'état des connaissances en ce qui concerne la formation des suies est encore aujourd'hui un vaste domaine de recherche. Même si la méthode sectionnelle tient compte d'un nombre important de processus, la modélisation de ces processus repose encore sur un nombre d'hypothèses important (notamment au niveau de la nucléation). De plus, la représentation des espèces gazeuses liées à la formation des suies par une cinétique

détaillée, qui est le maillon le plus important de la modélisation des suies, n'est pas une chose aisée et de grandes différences peuvent apparaître d'un mécanisme à l'autre. Il est donc difficile aujourd'hui d'avoir un modèle de suies qui soit prédictif de manière quantitative et qualitative. Cependant, *a contrario* des modèles empiriques ou semi-empiriques la méthode sectionnelle est applicable à une grande variété de configurations et permet une prédiction des émissions de suies avec une erreur qui n'est pas supérieure à l'erreur rencontrée expérimentalement dans une majorité de cas.

Notons enfin que le calcul RANS en application industrielles n'est bien souvent pas prédictif de façon quantitative pour la majorité des polluants (à l'exception peut être du *NO*). Par contre, lorsqu'un modèle de polluant décrit correctement les phénomènes physiques mis en jeu, il permet de retrouver les variations au cours d'études paramétriques. De ce fait, la modélisation sectionnelle des suies, qui introduit beaucoup plus de physique que les modèles empiriques ou semi-empiriques, devrait permettre à très court terme de réaliser ce type de calculs paramétriques, même si une prédiction quantitative demeure un objectif à long terme.

Bibliographie

- [1] Toxicology of diesel exhaust particles. Technical Report INERIS-DRC-03-26193-TOXI-GLc-03CR097, INERIS, 2002.
- [2] Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen dioxide. Technical report, WHO Working Group Meeting, Germany, 2003.
- [3] Health aspects of air pollution-answers to follows-u questions from cafe. Technical report, WHO Working Group Meeting, Germany, 2004.
- [4] A.D. Abid, N. Heinz, E.D. Tolmachoff, D.J. Phares, C.S. Campbell, and H. Wang. On evolution of particle size distribution functions of incipient soot in premixed ethylene-oxygen-argon flames. *Combust. Flame*, 154 :775–788, 2008.
- [5] J.M. Anderlohr, R. Bounaceur, A. Pires da Cruz, and F. Battin-Leclerc. Modeling of autoignition and no sensibilisation for the oxidation of ic engine surrogate fuels. *Combust. Flame*, 156 :505–521, 2009.
- [6] B. Apicella, A. Carpentieri, M. Alfe, R. Barbella nad A. Tregrosi, P. Pucci, and A. Ciajolo. The pyrolysis of methylcyclopentadiene : isomerization and formation of aromatics. *Proc. Combust. Inst.*, 2006.
- [7] J. Appel, H. Bockhorn, and M. Frenklach. Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics : laminar premixed flames of c2 hydrocarbones. *Combust. Flame*, 121 :122–136, 2000.
- [8] M. Ba and J. Colosio. Qualité de l’air, une surveillance accrue des particules mais des concentrations à réduire d’ici l’an 2000. *IFEN, les données de l’environnement*, 58, 2000.
- [9] A. El. Bakali, J.L. Delfau, and C. Vovelle. Experimental study of 1 atmosphere rich premixed n-heptane and iso-octone flame. *Combust. Sci. Technol*, 140 :69–91, 1998.
- [10] J. Barbara, F. Pitts, and N. Pitts. Troposheric air pollution : ozone, polycyclic aromatic hydrocarbons and particles. *Science*, 276, 1997.

- [11] H. Barths, C. Hasse, G. Bikas, and N. Peters. Simulation of combustion in direct injection diesel engines using a eulerian partilcle flamelet model. *Proc. Combust. Inst.*, 28 :1161–1168, 2000.
- [12] E. Bastin, J.L. Delfau, M. Reuillon, C. Vovelle, and Date-Modified = 2011-08-05 10 :12 :44 +0200 Journal = Proc. Combust. Inst. Title = Experimental and computational investigation of the structure of a sooting c2h2-o2-ar flame Pages = 313-322 Volume = 22 Year = 1988 J. Warnatz, Date-Added = 2011-08-05 10 :05 :25 +0200.
- [13] D.L. Baulch, C.T. Bowman, C.J.Cobos, R.A. Cox, T. Just, J.A. Kerr, M.J. Pilling, D. Stocker, J. Troe, W. Tsang, R.W. Walter, and J.Warnatz. Evaluated kinetic data for combustion modeling : Supplement ii, journal of physical and chemical reference data. *J. Phys. Chem.*, 34(3) :757 – 1397, 2005.
- [14] A. Bhargava and P.R. Westomeland. Measured flame structure and kinetics in fuel-rich ethylene flame. *Combust. Flame*, 113 :333–347, 1998.
- [15] J.D. Bittner and Date-Modified = 2011-08-05 10 :12 :44 +0200 Journal = Proc. Combust. Inst. Title = Composition profiles and reactions mechanisms in a near soot premised benzene / oxygen / argon flame Pages = 1105-1116 Volume = 18 Year = 1980 J.B. Howard, Date-Added = 2011-08-05 10 :05 :25 +0200.
- [16] T. Blacha, M.D. Domenico, P. Gerlinger, and M. Aigner. Soot predictions in premixed and non-premixed laminar flames using sectional approach for pahs and soot. *Combust. Flame*, page in press, 2011.
- [17] G. Blanquart, P. Pepiot-Desjardins, and H. Pitsch. Chemical mechanism for high temperature combustion of engine relevant fuels with emphasis on soot precursors. *Combust. Flame*, 156(2) :588–607, 2008.
- [18] H. Bockhorn, F. Fetting ad G. Wannemacher, and H.W. Wenz. Optical studies of soot particles growth in hydrocarbones oxygen flames. *Proc. Combust. Inst.*, pages 1413–1420, 1982.
- [19] J. Bohbot, N. Gillet, and A. Benkenida. *Oil Gas Sci. Technol.*, 64(3) :309–335, 2009.
- [20] Boussinesq. *Théorie de l'écoulement tourbillonnant et tumultueux des liquides dans les lits rectilignes à grande sections*. Paris, 1987.
- [21] C. T. Bowman. 14th symposium on combustion. *Proc. Combust. Inst.*, pages 729–738, 1973.

- [22] F. Buda, R. Bounaceur, V. Warth, P.A. Glaude, R. Fournet, and F. Battin-Leclerc. Progress toward a unified detailed kinetic model for the auto-ignition of alkanes from c4 to c10 between 600 and 1200 k. *Combust. Flame*, 142 :170–186, 2005.
- [23] B. Cantrell, H-W Ge, R. Reitz, and C. Rutland. Validation of advanced combustion models applied to two-stage combustion in a heavy duty diesel engine. *SAE paper*, pages 09FL-1045, 2009.
- [24] M. Caracotsios and W.E. Stewart. *Comp. Chem. Eng*, 4(9) :359, 1985.
- [25] J.A. Cole, J.D. Bittner, J.P. Longwell, and J.B. Howard. Formation mechanisms of aromatic compounds in aliphatic flames. *Combust. Flame*, 56 :51–70, 1984.
- [26] O. Colin and A. Benkenida. The 3-zones extended coherent flame model (ecfm3z) for computing premixed/diffusion combustion. *Oil Gas Sci. Technol.*, 59 :593–609, 2004.
- [27] O. Colin, A. Pires Da Cruz, and S. Jay. Detailed Chemistry-based Auto-ignition Model Including Low Temperature Phenomena Applied to 3D Engine Calculations. *Proc. Combust. Inst.*, 30 :2649–2656, 2005.
- [28] O. Colin, F. Ducros, D. Veynante, and T. Poinso. A thickened flame model for large eddy simulations of turbulent premixed combustion. *Phys. Fluids*, 12(7) :1843–1863, 2000.
- [29] O. Colin, J.B. Michel, and P.E. Vervisch. New tabulated approaches for prediction auto-ignition and pollutant emissions of non-premixed turbulent flames. *ETMM8*, 2010.
- [30] M.B. Colket. The pyrolysis of acetylene and vinylacetylene in a single pulse shock tube. *Proc. Combust. Inst.*, pages 851–864, 1986.
- [31] M.B. Colket. A new path to benzene in flames. *Proc. Combust. Inst.*, pages 85–90, 1990.
- [32] P.J. Crutzen. The role of no and no2 in the chemistry of the troposphere and stratosphere. *Annual review of earth and planetary sciences*, 7 :443–472, 1979.
- [33] H.J. Curran, P. Gaffuri, W.J. Pitz, and C.K. Westbrook. A comprehensive modeling study of n-heptane oxidation. *Combust. Flame*, 114(1-2) :149 – 177, 1998.
- [34] P. Dagaut and M. Cathonnet. A comparative study of kinetics of benzene formation from unsaturated c2 to c4 hydrocarbons. *Combust. Flame*, 113 :620–623, 1998.

- [35] P. Dagaut, M. Reuillon, and M. Cathonnet. High pressure oxidation of liquide fuels from low to high temperature n-heptane and iso-octane. *Combust. Sci. Technol.*, 95 :233–260, 1994.
- [36] A. D’Alessio, A. D’Anna, A. D’Orsi, P. Minutolo, R. Barbarella, and A. Ciajolo. Precursor formation and soot inception in premixed flames. *Proc. Combust. Inst.*, pages 973–980, 1992.
- [37] A. D’anna, M. Sirignano, and J. Kent. A model of particle nucleation in premixed ethylene flames. *Combust. Flame*, 157 :2106–2115, 2010.
- [38] JP. Degobert. *Automobile et Pollution*. Technip, 1992.
- [39] S. Delhaye, L.M.T. Somers, J.A. Van Oijen, and L.P.H. de Goey. Incorporating unsteady flow-effects beyond the extinction limit in flamelet-generated manifolds. *Proc. Combust. Inst.*, 32(1) :1051 – 1058, 2009.
- [40] A. Favre. Equations des écoulements turbulents compressibles. *Journal de mécanique*, 1965.
- [41] C.P. Fenimore. *Proc. Combust. Inst*, page 373, 1971.
- [42] B. Fiorina, O. Gicquel, L. Vervisch, S. Carpentier, and N. Darabiha. Approximating the chemical structure of partially-premixed and diffusion counterflow flames using FPI flamelet tabulation. *Combust. Flame*, 140 :147–160, 2005.
- [43] V. Fraioli, C. Beatrice, and M. Larroro. *Combust. Theorie. Mod.*, 15 :863–892, 2011.
- [44] M. Franklach. On surface growth mechanism of soot particles. *Proc. Combust. Inst.*, pages 2285–2293, 1996.
- [45] B. Franzelli, E. Riber, M. Sanjosé, and T. Poinso. A two-step chemical scheme for kerosene-air premixed flames. *Combust. Flame*, 157(7) :1364 – 1373, 2010.
- [46] M. Frenklach. Reaction mechanism of soot formation in flames. *Phys. Chem. Comb. Phys.*, 4 :2028–2037, 2002.
- [47] M. Frenklach, D.W. Clary, W.C.Jr. Gardinier, and S.E. Stein. Detailed kinetic modelling of soot formation in shock tube. *Proc. Combust. Inst.*, pages 887–901, 1984.
- [48] M. Frenklach and H. Wang. *Detailed mechanism and modeling of soot particle formation*. Springer series in chemical physics. Soot Formation In Combustion : Mechanisms and models, Berlin, 1994.

- [49] M. Frenklach and J. Warnatz. *Combust. Sci. and Tech.*, Title = Detailed modeling of PAH Profiles in a sooting low-pressure acetylene flame, Volume = 51, Pages = 256-283, Year = 1987.
- [50] F. Gelbard, Y. Tambour, and J.H. Seinfeld. Sectional representation for simulationg aerosol dynamics. *J. Coll. Interface. Sci.*, 76(2) :541–556, 1980.
- [51] P. Glarborg. Hidden interactions–trace species governing combustion and emissions. *Proc. Combust. Inst.*, 31 :77–98, 2007.
- [52] G. Godel, P. Domingo, and L. Vervisch. Tabulation of nox chemistry for large eddy simulation of non-premixed turbulent flames. *Proc. Combust. Inst.*, 32 :1555–1561, 2009.
- [53] J.B. Heywood. *Internal Combustion Engines Fundamentals*. McGraw-Hill, New York, 1988.
- [54] B. Hu, B. Yang, and U. Koylu. Soot measurements at the axis of an ethylene/air non-premixed turbulent jet flame. *Combust. Flame*, 134 :93–106, 2003.
- [55] M. Ihme and H. Pitsch. Modeling of radiation and nitric oxide formation in turbulent non premixed flames using flamelet/progress variable formulation. *Phys. Fluids*, 20 :055110, 2008.
- [56] E. Ikeda, R.S. Tranter, J.H. Kieffer, R.D. Kern, H.J. Singh, and Q. Zhang. The pyrolysis of methylcyclopentadiene : isomerization and formation of aromatics. *Proc. Combust. Inst.*, pages 685–692, 2000.
- [57] M.Z. Jacobson. Control of fossil-fuel particulate black carbon and organic matter, possibly the most effective method of slowing global warming. *J. Geophysical Research*, 107(D19,4410) :ACH16–1 – ACH16–22.
- [58] J.A. Miller and C.F. Mellius. Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels. *Combust. Flame*, 91 :21–39, 1992.
- [59] S. Jay, P. Beard, and A. Pires da Cruz. Modeling coupled processes of CO and soot formation and oxidation for conventional and HCCI Diesel combustion. *SAE paper*, pages 2007–01–0162, 2007.
- [60] S. Jay and O. Colin. *submitted to SAE world congress 2010*, 2010.
- [61] S. Kamm, O. Mohler, K.-H. Naumann, H. Saathoff, and U. Schurath. The heterogeneous reaction of ozone with soot aerosol. *Atmospheric Environment*, 33 :4651–4661, 1999.

- [62] A. Karlsson, I. Magnusson, M. Balthasar, and F. Mauss. Simulation of soot formation under diesel engine conditions using a detailed kinetic soot model. *SAE*, page 981022, 1998.
- [63] A. Kazakov and M. Frenklach. Dynamic modeling of soot particle coagulation and aggregation implementation with the method of moments and application to high pressure laminar premixed flames. *Combust. Flame*, 114 :484–501, 1998.
- [64] R.J. Kee, J.F. Grcar, M.D. Smokke, and J.A. Miller. A fortran program for modeling steady laminar one-dimensional premixed flame. Technical Report SAND85-8240, Sandia National Laboratories, 1985.
- [65] R.J. Kee, F.M. Rupley, and J.A. Miller. Chemkin-ii : a fortran chemical kinetics package for the analysis of gas phase chemical kinetics. Technical Report SAND89-8009B, Sandia National Laboratories, 1989.
- [66] A. Y. Klimenko and R. W. Bilger. Conditional moment closure for turbulent combustion. *Prog. Energ. Combust. Sci.*, 25(6) :595 – 687, 1999.
- [67] V. Knop, H. Kircher, S. Jay, Ph. Beard, A. Pires da Cruz, and O. Colin. Quantitative pollutant modelling : an essential prerequisite for diesel hcci and ltc engine design. *Oil Gas Sci. Technol.*, 63(4) :495–515, 2008.
- [68] V. Knop, A. Nicolle, and O. Colin. Modélisation des oxydes d’azotes - extension du modèle nora aux voies autres que thermique. Technical report, Etude GSM E2.3 2010 IFP Energie nouvelles - Techniques d’Applications Energétiques, 2010.
- [69] N. Lamoureux, A. El-Bakali, L. Gasnot, J.-F. Pauwels, , and P. Desgroux. Prompt-no formation in methane/oxygen/nitrogen flames seeded with oxygenated volatile organic compounds : Methyl ethylketone or ethyl acetate. *Combust. Flame*, 153 :186–201, 2008.
- [70] H. Lehtiniemi, F. Mauss, M. Balthasar, and I. Magnusson. Modeling diesel spray ignition using detailed chemistry with progress variable approach. *Combust. Sci. Technol.*, 178(10-11) :1977–1997, 2006.
- [71] K.M. Leung, R.P. Lindstedt, and W.P. Jones. A simplified reaction mechanism for soot formation in nonpremixed flames. *Combust. Flame*, 87 :289–305, 1991.
- [72] Tianfeng Lu and Chung K. Law. Toward accommodating realistic fuel chemistry in large-scale computations. *Prog. Energ. Combust. Sci.*, 35(2) :192 – 215, 2009.

- [73] A.E. Lutz, R.J. Kee, and J.A. Miller. Senkin : a fortran program for predicting homogenous gas phase chemical kinetics with sensitivity analysis. Technical Report SAND87-8248, Sandia National Laboratories, 1988.
- [74] A.E Lutz, F.M Rupley, R.J Kee., and W.C Reynolds. Equil ; a chemkin implementation of stanjan for computing chemical equilibria. *Reaction Design, Inc*, 1998.
- [75] U. Maas and S.B. Pope. Implementation of simplified chemical kinetics based on intrinsic low-dimensional manifolds. *Proc. Combust. Inst.*, 24(1) :103–112, 1992.
- [76] B.F. Magnussen. On the structure of turbulence and a generalized eddy dissipation concept for chemical reaction in turbulent flow. *Proc. 19th AIAA Aerospace Science Meeting, St. Louis, Missouri*, 1981.
- [77] P.C. Malte and D.T. Pratt. The role of energy-releasing kinetics in nox formation : Fuel-lean, jetstirred co-air. *Combust. Sci. Technol.*, 9 :221–231, 1974.
- [78] C. Marchal. *Modelisation de la formation et de l'oxidation des suies dans un moteur automobile*. PhD thesis, université d'Orleans, 2008.
- [79] N.M. Marinov, WJ Pitz, C.K. Westbrook, M.J. Castaldi, and M. Senkan. Modeling of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in premixed methane and ethane flame. *Combust. Science. Tech.*, 116-117 :211–287, 1996.
- [80] O. Mathieu. *Etude cinétique de la formation des particules de suies dans les conditions de fonctionnement automobile*. PhD thesis, Université d'Orléans, 2006.
- [81] F. Mauss. *Entwicklung eines kinetischen Modells der Russbildung mit schneller Polymerisation*. PhD thesis, RWTH Aachen, 1998.
- [82] F. Mauss, B. Trilken, H. Breitbach, and N. Peters. *Inception and Growth of Soot particles in dependence on the surrounding gas phase*, volume 59 of *Springer series in chemical physics*. Soot Formation In Combustion, Berlin, 1994.
- [83] P.S. Mehlta and S. Das. A correlation for soot concentration in diesel exhaust based on fuel-air mixing parameters. *Fuel*, 71 :689–692, 1992.
- [84] C.F. Mellius, M.E. Colvin, N.M. Marinoc, W.J. Pitz, and S.M. Senkan. Reaction mechanisms in aromatic hydrocarbon formation involving the c5h5 cyclopentadienyl moiety. *Proc. Combust. Inst.*, pages 685–692, 1996.
- [85] J.-B. Michel. *Modélisation de la combustion turbulente d'un mélange hétérogène en auto inflammation en vue de l'application à la simulation des moteurs Diesel*. PhD thesis, IFP, EM2C, 2008.

- [86] J.-B. Michel, O. Colin, and D. Veynante. Modeling ignition and chemical structure of partially premixed turbulent flames using tabulated chemistry. *Combust. Flame*, 152 :80–99, 2008.
- [87] J.-B. Michou. La 2cv : une voiture d’avenir, une voiture qui poke. *Le journal de Mickey*, pages 1397–1405, 2005.
- [88] J.A. Miller, M. Pilling, and J. Troe. *Proc. Combust. Inst.*, 30 :43–88, 2005.
- [89] J.-B. Moss, C.D. Stewart, and K.J. Young. Modeling soot formation and burnout in a high temperature laminar flame burning under oxygen-enriched conditions. *Combust. Flame*, 101 :491–500, 1995.
- [90] J. Nafe and U. Maas. Modeling of soot formation based on a reduced chemistry. *Proc. Combust. Inst.*, 29(1) :1379 – 1385, 2002.
- [91] G. Nakov, F. Mauss, P. Wenzel, R. Steiner, C. Krüger, Y. Zhang, Ra. Rawat, Anders Borg, Cathleen Perlman, Karin Frøjd, and Harry Lehtiniemi. Soot simulation under diesel engine conditions using a flamelet approach. *SAE*, (2009-01-2679), 2009.
- [92] K. Netzell. *Development and application of detailed kinetic models for soot particle size distribution function*. PhD thesis, Lund University, 2006.
- [93] T. Nicolai. Urban traffic and pollutant exposure related to respiratory outcomes and atopy in a large sample of children. *Eur. Resp. J.*, 21 :956–963, 2003.
- [94] M. Nishioka, S. Nakagawa, Y. Ishikawa, and T. Takeno. Soot emissions characteristics of methane-air double flame. *Combust. Flame*, 98 :127–138, 1994.
- [95] H.A. Olschewski, J. troe, Gg. H. Wagner, and B; Bunsenges. *J. Phys. Chem.*, 70 :450, 1966.
- [96] S. Orsino, R. Weber, and Bollettini. Numerical simulation of combustion of natural gas with high-temperature air. *Combust. Sci. Technol.*, 170 :1–34, 2001.
- [97] N. Peters. *Turbulent combustion*. Cambridge University Press, 2000.
- [98] L. Pillier, A. El Bakali, X. Mercier, A. Rida, J.-F. Pauwels, and P. Desgroux. Influence of c2 and c3 compounds of natural gas on soot formation : an experimental study based on lif/crds coupling. *Proc. Combust. Inst.*, 30 :1183–1191, 2005.
- [99] T. Poinso and D. Veynante. *Theoretical and numerical combustion*. 2005.
- [100] C.J. Pope and J.B. Howard. Simultaneous particle and molecule modeling (spamm) : An approach for combining sectional aerosol equations and elementary gas-phase reactions. *Aerosol Sci. Technol.*, 27 :73–94, 1997.

- [101] S.E. Pratsinis. Simultaneous nucleation, condensation and coagulation in aerosol reactors. *J. Coll. Interface. Sci.*, 124(416-427), 1988.
- [102] Y. Ra and D. Reitz. A combustion model for ic engine combustion simulations with multi-component fuels. *Combust. Flame*, 158 :69–90, 2011.
- [103] R.A.Dobbins, R.A. Fletcher, and H.-C. Chang. The evolution of soot precursor particles in diffusion flame. *Combust. Flame*, 115 :285–298, 1998.
- [104] H. Richter, S. Granata, W.H. Green, and J.B. Howard. Detailed modeling of pah and soot formation in laminar premixed benzene/oxygen/argon low-pressure flame. *Proc. Combust. Inst.*, pages 1397–1405, 2005.
- [105] H. Richter and J.B. Howard. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot. *Progress in Energy and Combustion science*, 26 :265–608, 2000.
- [106] R. Said, A. Garo, and R. Borgui. Soot formation modeling for turbulent flames. *Combust. Flame*, 108 :71–86, 1997.
- [107] R. Seiser, H. Pitsch, K. Seshadri, W.J. Pitz, and H.J. Gurran. Extinction and autoignition of n-heptane in counterflow configuration. *Proc. Combust. Inst.*, 28(2) :2029 – 2037, 2000.
- [108] H. K. Seung, Y.H. Kang, and D. Bassam. Conditional moment closure modeling of turbulent non premixed combustion in diluted hot coflow. *Proc. Combust. Inst.*, 30 :751–757, 2005.
- [109] R. Simo, J.O. Grimalt, and J. Albaiges. Loss of unburned-fuel hydrocarbons from combustion aerosol during atmospheric transport. *Environmental Science and Technology*, 31(9) :2697–2700.
- [110] J. Singh, R. Patterson, M. Kraft, and H. Wang. Numerical simulation and sensitivity analysis of detailed soot particle size distribution in laminar premixed ethylene flames. *Combust. Flame*, 145 :117–127, 1988.
- [111] T. K. Skopek. Urban traffic and pollutant exposure related to respiratory outcomes and atopy in a large sample of children. *J. Nat. Cancer Inst.*, 63 :309–312, 1979.
- [112] M.V. Smoluchewski. Versuch einer matematischen theorie der koagulationskinetik kollider lodungen. *Z. Phys. Chem.*, 92 :129–168, 1917.
- [113] G. De Soete. Overall reaction rates of no and n2 formation from fuel nitrogen. *15th Symp. (Int.) on Comb.*, pages 1093–110, 1974.
- [114] G. De Soete. *Aspects physiques et chimique de la combustion*. Technip, 1976.

- [115] W. Sutherland. The viscosity of gases and molecular force. *Philosophical Magazine*, 36(Serie V) :507–531, 1983.
- [116] M. Thirouard and P. Pacaud. Increasing power density in hsd engines as an approach for engine downsizing. *submitted to SAE world congress 2010*, pages 10SFL–0263, 2010.
- [117] J. Tomeczek and B. Gradon. *Combust. Flame*, 133 :311–322, 2003.
- [118] J.A. van oijen, F.A. Lammers, and L.P.H. de Goey. *Combust. Flame*, 127 :2124–2134, 2001.
- [119] L. Vervisch, R. Hauguel, P. Domingo, and M. Rullaud. Three facets of turbulent combustion modelling : Dns of premixed v-flame, les of lifted nonpremixed flame and rans of jet-flame. *J. Turbulence*, 5(4) :1–36, 2004.
- [120] P.E. Vervisch, J.-B. Michel, O. Colin, and N. Darabiha. No relaxation approach (nora) to predict thermal no in combustion chamber. *Combust. Flame*, 158 :80–99, 2011.
- [121] R.L. Vander Wal. Soot precursor carbonization : visualisation using lif and lii and comparison using bright and dark fiels tem. *Combust. Flame*, 112 :607–616, 1998.
- [122] R.L. Vander Wal. Soot nanostructure : dependence upon synthesis conditions. *Combust. Flame*, 136 :129–140, 2004.
- [123] B.L. Wesborg, J.B. Howard, and G.C. Williams. Physical mechanisms in carbon formation in flames. *Proc. Combust. Inst.*, pages 929–940, 1972.
- [124] U. Wieschnowsky, H. Bockhorn, and F. Fetting. Some new observations concerning the mass growth of soot in premixed hydrocarbon-oxygen flames. *Proc. Combust. Inst.*, pages 343–352, 1998.
- [125] M. Wright, G. De Paola, K. Boulouchos, and E. Mastorakos. Simulations of spray autoignition and flame establishment with two-dimensional cmc. *Combust. Flame*, 143 :402–419, 2005.
- [126] C. Xu and F. Mauss. Detailed kinetic modeling of size distributions of nascent soot particles formed in laminar premixed flames. *ECM congress*, 2011.
- [127] Ya. B. Zeldovitch. *Acta Physicochim.*, 21 :577–628, 1946.
- [128] B. Zhao, Z. Yang, M. Johnston, H. Wang, A. Wexler, M. Balthasar, and M. Kraft. Measurement and numerical simulation of soot particle size distribution functions in a laminar premixed ethylene-oxygen-argon flame. *Combust. Flame*, 133(173-188), 2003.

Annexe A

Extension du modèle NORA aux voies autres que thermique

Dans le chapitre 4, le modèle NORA (*NO* Relaxation approach) de tabulation d'équilibre perturbé pour la prédiction du *NO* thermique dans les moteurs a été présenté. Cette annexe décrit l'approche qui a permis l'extension du modèle aux autres voies de formation des oxydes d'azote.

A.1 Description de l'approche

Dans cette étude, afin de ne plus se limiter à la voie thermique, une chimie plus détaillée des oxydes d'azote a été utilisée [5]. Ainsi, les voies de production et d'oxydation de Fenimore, du N_2O et du NNH sont prises en compte. De plus une spéciation des espèces est prise en compte par l'introduction d'une perturbation pour chaque espèces (*NO*, NO_2 et N_2O).

Le modèle NORA est basé sur l'hypothèse que la réactivité des oxydes d'azote a lieu principalement dans les gaz brûlés. Par conséquent, le modèle est construit en identifiant la réactivité des *NOx* dans les gaz brûlés à l'équilibre. Cette hypothèse, valable pour le *NO* thermique, est plus discutable pour la voie de Fenimore puisque celle-ci a lieu principalement dans le front de flamme. Malgré cela, l'accord global obtenu pour cette évolution du modèle NORA avec la chimie détaillé complexe semble indiquer que cette hypothèse reste globalement acceptable.

A.1.1 Existence des attracteurs chimiques uniques

Ainsi, la première partie du travail a porté sur la mise en évidence d'attracteur chimique unique pour chaque espèce considérée. L'identification de ces attracteurs a été faite selon la même procédure que dans le chapitre précédent, à savoir, des perturbations d'équilibre de différentes amplitudes sur chaque espèce. Les figures A.1, A.2 et A.3 illus-

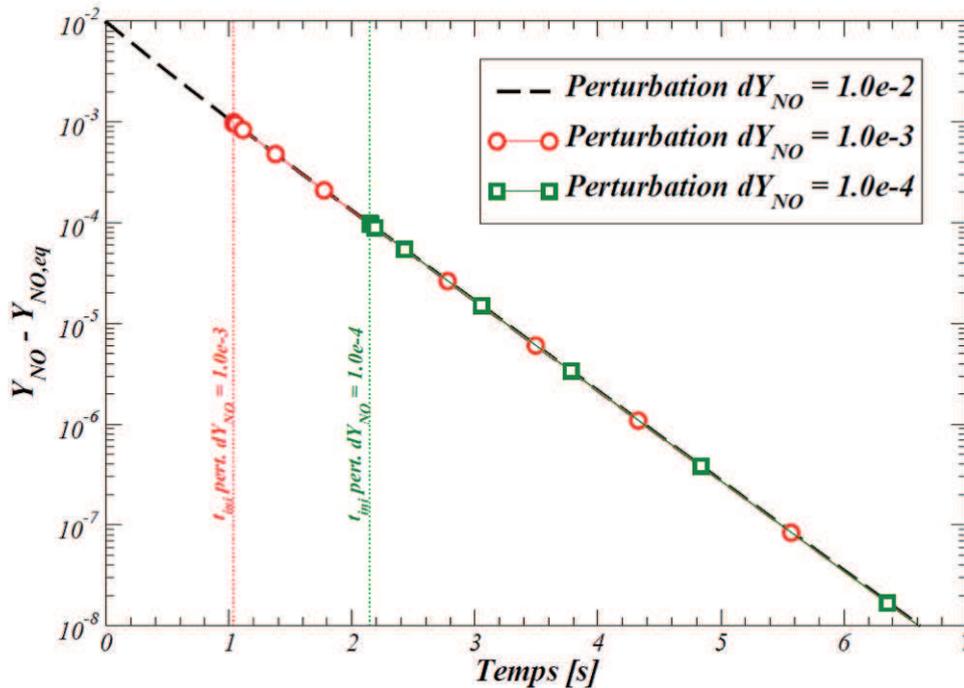


FIGURE A.1 – Identification d'un attracteur unique lors d'une perturbation en NO , $P = 2$ MPa, $T = 2000K$, $\Phi = 0,7$, sans dilution [68]

trient le retour à l'équilibre pour trois perturbations sur le NO , le NO_2 et le N_2O . On trace l'évolution de l'écart à l'équilibre en fonction du temps, dans un réacteur homogène à pression constante à l'équilibre. Pour les trois espèces, il existe un attracteur chimique. Plus particulièrement, les perturbations appliquées au NO et au NO_2 montrent que le retour vers l'attracteur chimique est précédé d'une phase transitoire très rapide depuis la composition initiale imposée jusqu'à l'attracteur. Le N_2O ne montre pas d'état transitoire lors du retour à l'équilibre. Les auteurs montrent que cet état transitoire provient d'un échange rapide entre espèces et plus particulièrement d'échanges entre le NO et le NO_2 avant le retour à l'équilibre. Lors d'une perturbation sur le NO , le retour à l'équilibre se fait en deux étapes : un premier échange entre NO et NO_2 puis un retour commun des

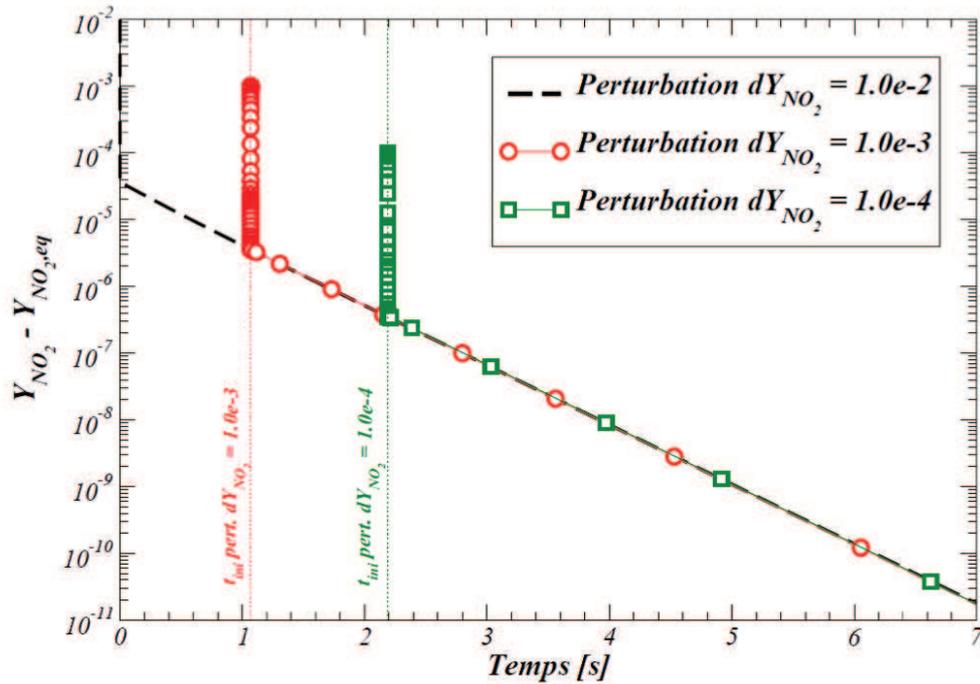


FIGURE A.2 – Identification d'un attracteur unique lors d'une perturbation en NO_2 , $P = 2 \text{ MPa}$, $T = 2000\text{K}$, $\Phi = 0,7$, sans dilution [68]

espèces vers l'équilibre. On observe la même chose lors d'une perturbation sur le NO_2 . Le phénomène d'échange entre ces deux espèces est beaucoup plus rapide que le retour à l'équilibre, ainsi le retour à l'équilibre suit bien un chemin unique. La figure A.4 représente l'évolution de la somme des fractions molaires de NO et NO_2 en fonction de la fraction molaire de NO pour trois perturbations (1% en fraction massique de NO , 1% en fraction massique de NO_2 et un départ à partir de la fraction massique de NO et NO_2 nulles) et permet d'illustrer l'existence d'un attracteur unique pour le NO et NO_2 . Quelle que soit la perturbation, le système NO et NO_2 tend toujours vers une évolution selon un attracteur unique et la durée d'échange entre ces deux espèces qui précède le retour à l'équilibre est toujours nettement plus courte que le temps de parcours le long de l'attracteur. Il a donc été conclu qu'un traitement commun des évolutions du NO et de NO_2 est nécessaire, alors que le N_2O peut être traité séparément.

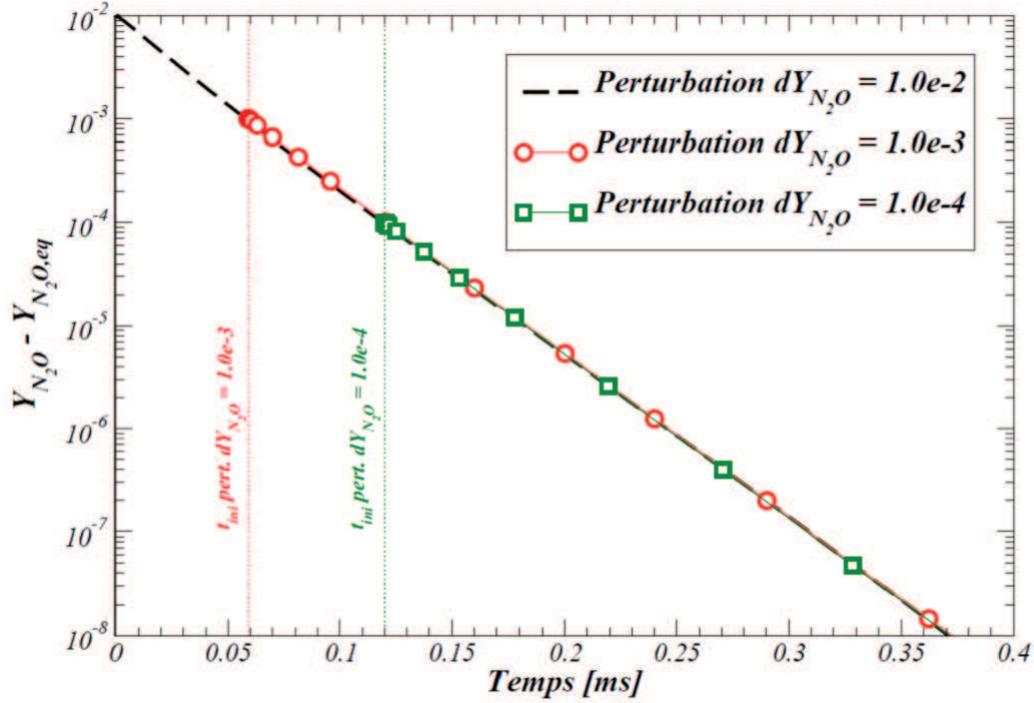


FIGURE A.3 – Identification d'un attracteur unique lors d'une perturbation en N_2O , $P = 2$ MPa, $T = 2000K$, $\Phi = 0,7$, sans dilution [68]

A.1.2 Mise en équations

Les auteurs montrent que le modèle d'évolution des fractions massiques de NO , NO_2 et N_2O pour un mélange homogène peut être formulé selon :

$$\frac{dY_{NO}}{dt} = \frac{Y_{NO}^* - Y_{NO}}{\tau_1} + \frac{Y_{NO}^{eq} - Y_{NO}^*}{\tau_2} \quad (A.1)$$

$$\frac{dY_{NO_2}}{dt} = \frac{Y_{NO_2}^* - Y_{NO_2}}{\tau_1} + \frac{Y_{NO_2}^{eq} - Y_{NO_2}^*}{\tau_2} \quad (A.2)$$

$$\frac{dY_{N_2O}}{dt} = \frac{Y_{N_2O}^{eq} - Y_{N_2O}}{\tau_3} \quad (A.3)$$

Y_{NO}^* et $Y_{NO_2}^*$ représentent les fractions massiques de NO et de NO_2 à la transition entre les deux phases de l'évolution chimique (à l'intersection entre l'évolution horizontale et l'évolution en diagonale sur la figure A.4).

Comme dans le modèle NORA précédemment présenté, les valeurs des fractions massiques d'équilibre Y_{NO}^{eq} , $Y_{NO_2}^{eq}$ et $Y_{N_2O}^{eq}$ sont tabulées. Les temps de retour à l'équilibre $\tau_{1,2,3}$ sont eux aussi stockés dans une table pour 6 valeurs de perturbation. τ_2 et τ_3 sont calculés par rapport à la valeur d'équilibre tandis que τ_3 est tabulé par rapport aux points

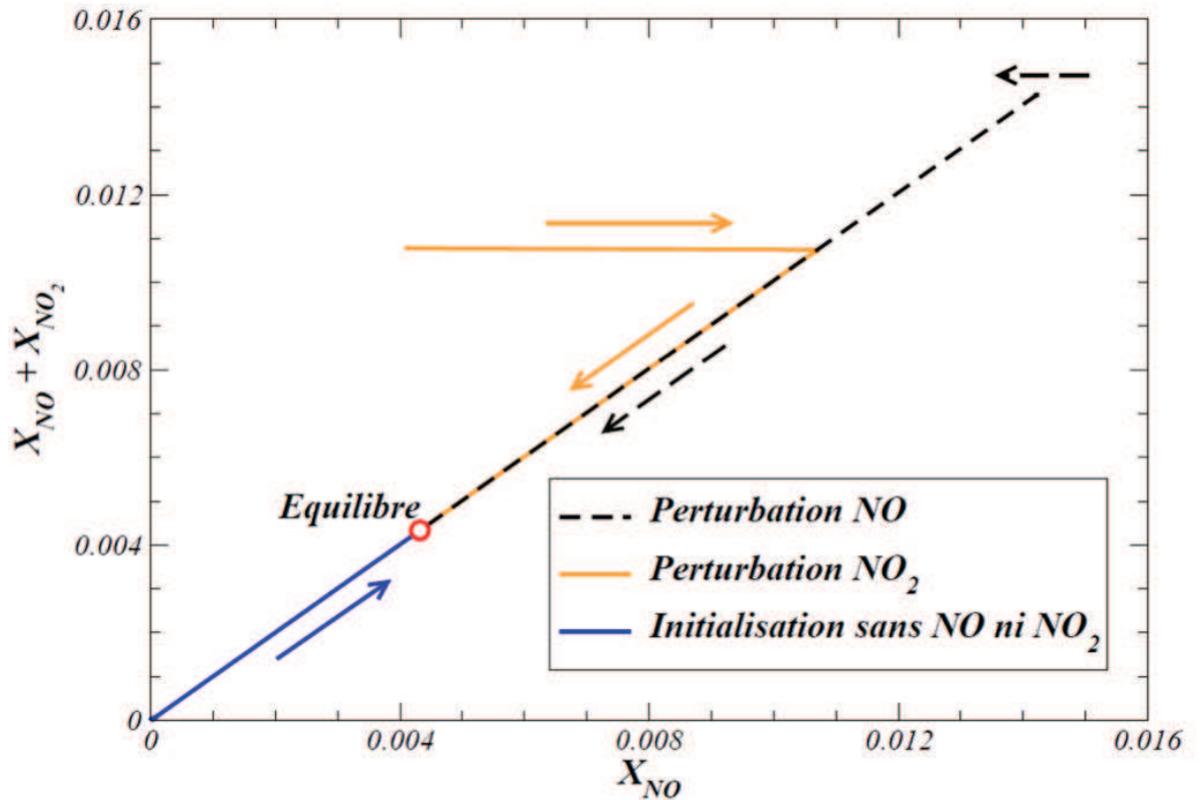


FIGURE A.4 – Identification d’un attracteur chimique unique pour le NO et le NO_2 , $P = 2 \text{ MPa}$, $T = 2000K$, $\Phi = 0,7$, sans dilution [68]

$(Y_{NO}^*, Y_{NO_2}^*)$. La table est construite autour de variations en pression, richesse, température et dilution de façon à balayer toutes les conditions qui peuvent être rencontrées en conditions moteurs.

A.2 Résultats

La procédure de validation du modèle NORA étendu est la même que celle utilisée pour le modèle NORA précédemment présenté. Tout d’abord des tests en réacteurs homogènes ont été réalisés afin de comparer le modèle NORA à des résultats utilisant une chimie complexe, puis le modèle a été validé sur des cas moteurs réels.

A.2.1 Validations homogènes

Les auteurs montrent que les évolutions de retour à l'équilibre des fractions massiques de NO , NO_2 et N_2O sont correctement capturées avec le modèle NORA par rapport à la chimie complexe pour différentes perturbations dans des réacteurs homogènes à pression constantes.

Des tests en réacteurs homogènes à volume variable sont réalisés afin d'étendre la comparaison avec la chimie complexe (cf. figure A.5, A.6 et A.7). En ce qui concerne

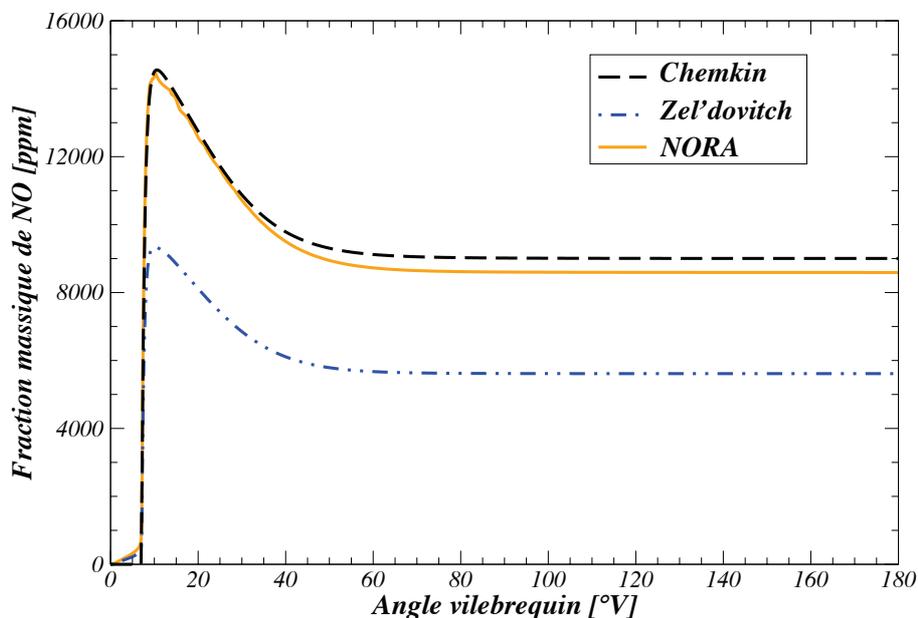


FIGURE A.5 – Évolution de NO en fonction de l'angle vilebrequin comparée à l'évolution de la chimie détaillée dans un réacteur homogène à volume variable, $P_0 = 0,1$ MPa, $T_0 = 420K$, $\Phi = 0,9$, RPM=3600, sans dilution [68]

l'évolution du NO dans le réacteur homogène à volume variable, la figure A.5 montre les résultats obtenus avec la chimie détaillée, avec le modèle de Zel'dovich (modèle KNO dans le chapitre 4) et avec le modèle NORA. Le modèle de Zel'dovich sous-estime l'évolution du NO , le modèle NORA permet une nette amélioration de la quantification du monoxyde d'azote. L'évolution du NO_2 (figure A.6) et du N_2O (figure A.7) sont aussi correctement capturées par le modèle NORA.

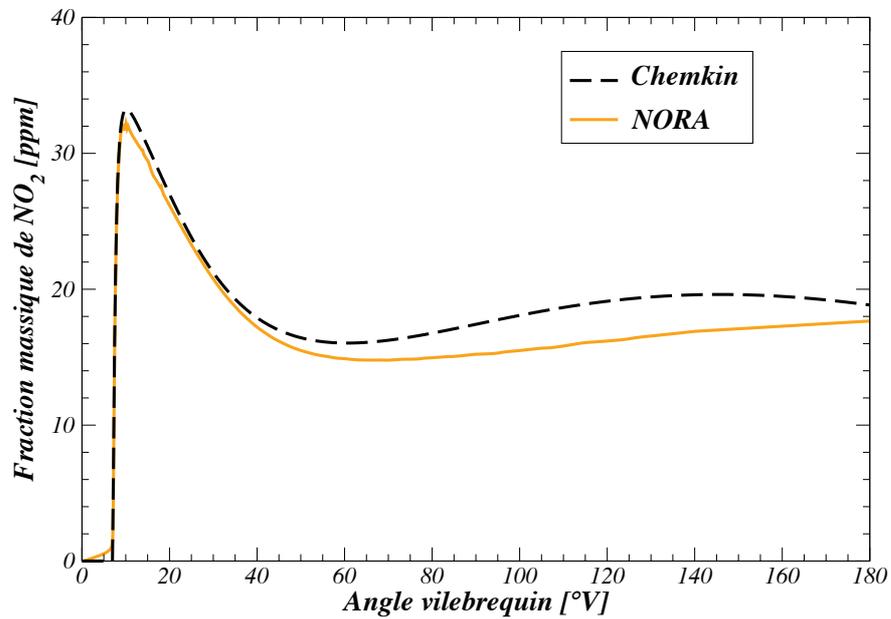


FIGURE A.6 – Évolution de NO_2 en fonction de l'angle vilebrequin comparée à l'évolution de la chimie détaillée dans un réacteur homogène à volume variable, $P_0 = 0,1$ MPa, $T_0 = 420K$, $\Phi = 0,9$, RPM=3600, sans dilution [68]

A.2.2 Validations en moteur

Les validations en conditions moteurs ont été faites dans le code IFP-C3D, avec le modèle de combustion turbulente ECFM3Z en utilisant le modèle d'auto-allumage TKI et la chimie CORK pour l'oxydation du n-heptane (plus de détails dans la partie 4.4). La validation sur moteur Diesel est réalisée sur 8 points de fonctionnement de la base GSM dont les caractéristiques principales sont résumées dans la figure A.8 :

L'utilisation du modèle NORA permet une amélioration de la prédiction des oxydes d'azote sur tout les points Diesel comparé au modèle de Zel'dovich. Le modèle NORA tend à surestimer les points impliquant une forte dilution. Une explication possible est l'utilisation du N_2 comme seul diluant, l'utilisation de gaz de brûlés réels durant la construction de la table d'équilibre devrait conduire à une baisse de la température et donc à une réduction de la production des oxydes d'azote. Outre le fait que le modèle NORA permet une amélioration des résultats, son extension permet une différentiation des oxydes d'azote en NO , N_2O et NO_2 .

Durant cette étude, le modèle NORA a aussi été validé sur des cas moteur Essence.

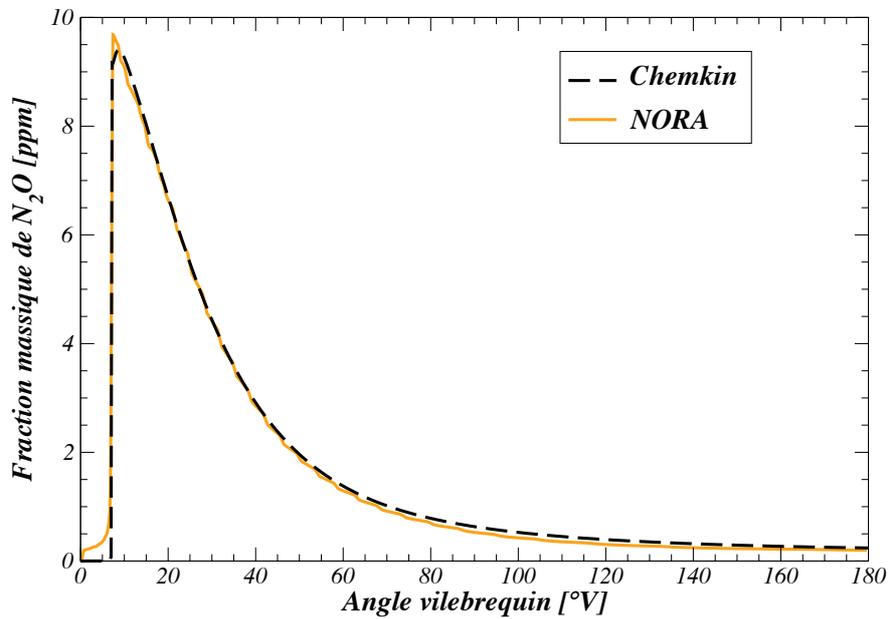


FIGURE A.7 – Évolution de N_2O en fonction de l'angle vilebrequin comparée à l'évolution de la chimie détaillée dans un réacteur homogène à volume variable, $P_0 = 0,1$ MPa, $T_0 = 420K$, $\Phi = 0,9$, RPM=3600, sans dilution [68]

Variation de bol		
Point 1	4000 pleine charge	Bol IFP 42
Point 2	4000 pleine charge	Bol taux 14 D/H=3
Variation de position injecteur		
Point 3	1250 pleine charge	IJP 1 (NTP = 7.8 mm)
Point 4	1250 pleine charge	IJP 2 (NTP = 8.9 mm)
Variation de taux d'EGR		
Point 5	1640 charge partielle	EGR 0 %
Point 6	1640 charge partielle	EGR 30 %
Triple Injection		
Point 7	2500 pleine charge	Pilot + Main + Post
Concept NADI		
Point 8	1500 charge partielle	HCCI (NADI)

FIGURE A.8 – Points de fonctionnement de la base GSM Diesel [68]

L'erreur sur la prédiction de la masse d'oxyde d'azote est de 21% en moyenne pour le modèle NORA contre 48,5% pour le modèle de Zel'dovich. De plus, la prédiction des émissions de monoxyde de carbone (CO) est elle aussi améliorée dans le cas des moteurs

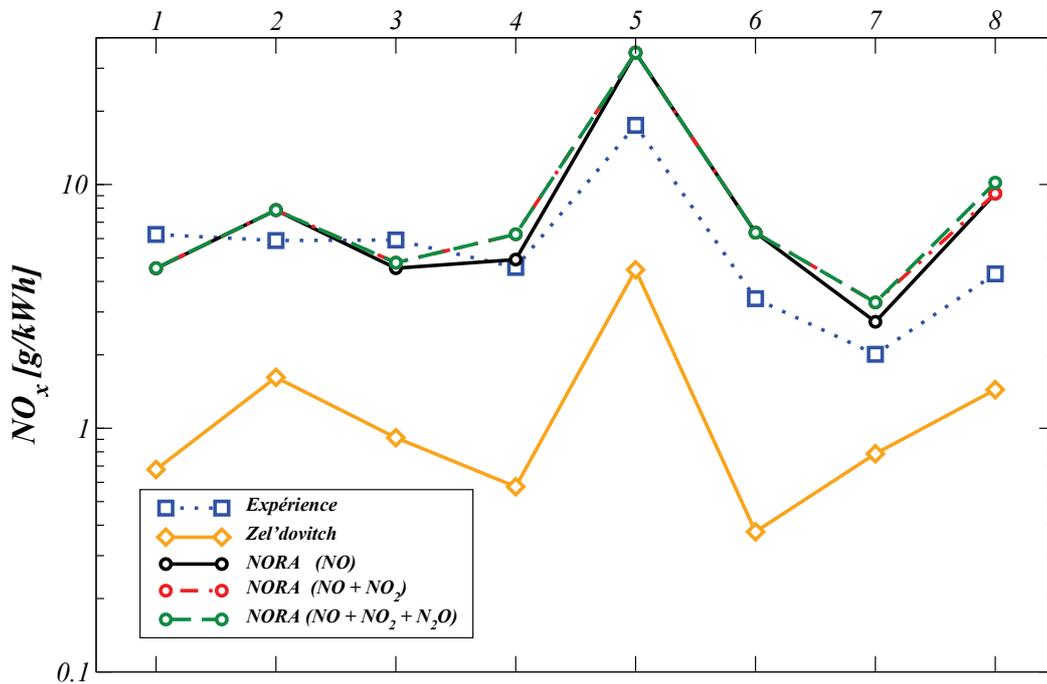


FIGURE A.9 – Comparaison avec l'expérience des émissions d'oxydes d'azote prédites pour l'ensemble de la base Diesel [68]

essence. En effet, les points moteurs considérés fonctionnent en régime stœchiométrique contrairement aux points Diesel qui fonctionnent en régime globalement pauvre. En essence, un fort couplage apparaît entre l'oxygène moléculaire consommé par la production de NO_x et l'oxygène moléculaire nécessaire à l'oxydation du CO en CO_2 . L'amélioration de la prédiction de NO_x permet de consommer plus de O_2 et donc d'oxyder moins de CO , conduisant à une nette amélioration de la prédiction de ce dernier. Contrairement aux observations faites dans le cadre des moteurs Diesel, les émissions de NO_2 et de N_2O sont quasi nulles en moteur Essence.

A.3 Conclusion

Le modèle NORA a été étendu aux voies chimiques de formation des NO_x autres que la voie thermique. Ce modèle étendu permet la prise en compte de cinétique chimique de la formation des oxydes d'azote et permet une spéciation de ces derniers (distinction entre

NO , NO_2 et N_2O) au travers de l'identification de 2 voies chimiques principales : une voie $NO-NO_2$ et une voie N_2O . La quantifications des émissions de NOx par le modèle NORA étendu permet une amélioration de la quantifications des émissions de NOx en moteur Diesel et Essence.

Pour améliorer encore la quantification des NOx , il sera nécessaire de tenir compte d'une composition de gaz de dilution plus réelle. Cette étude est prévue dans le cadre du GSM courant 2011.

Annexe B

Choix du mécanisme réactionnel pour la phase gazeuse

B.1 Tests en flammes laminaires pré-mélangées et en réacteurs agités

La concentration des précurseurs est le premier maillon de la chaîne de production des suies. Pour avoir un niveau de prédiction correct sur la fraction volumique de suies il faut absolument que ces concentrations de précurseurs soient précises.

Le choix des mécanismes que nous avons testés a été fait parmi les mécanismes disponibles à IFP Énergies Nouvelle qui sont présentés dans le tableau B.1. On trouve dans ce tableau le nom donné aux mécanismes, leur provenance, ainsi que leurs caractéristiques.

La validation des mécanismes est effectuée sur des flammes de prémélange stabilisées au dessus du brûleur et en réacteurs auto-agités. On trouve dans le tableau B.2 les caractéristiques des flammes et dans le tableau B.3 les caractéristiques des réacteurs. Les deux premières flammes (Bastin et Bhargava) ont pour objectif de tester la capacité des mécanismes à produire des précurseurs à partir du C_2H_2 . Les autres flammes vont être utilisées afin de tester l'aptitude des différents mécanismes à produire des précurseurs à partir de composés plus lourds (de type C6 ou supérieur)

TABLE B.1 – Liste des mécanismes

Nom	Référence	Nombre d'espèces	Nombre de réactions	Capacité
MFC	Consortium MFC 2007	497	2592	Combustion diesel Précurseurs
MARCHAL	C. Marchal [78]	154	1404	n-heptane iso-octane n-decane kérosène Précurseurs
BLANQUART	G. Blanquart [17]	149	1651	Méthane - Kérosène Précurseurs
Mauss	F. Mauss [81]	82	457	C2 Précurseurs

TABLE B.2 – Liste des flammes prémélangées

Nom	Composition molaire	ϕ	Pression	V [cm/s]	\dot{m} [kg/s]
BASTIN [12]	$C_2H_2 - O_2 - Ar$ 0,275 - 0,275 - 0,450	2,5	0,7 MPa	97,1	$2,028 \cdot 10^{-3}$
BHARGAVA [14]	$C_2H_4 - O_2 - Ar$ 0,194 - 0,306 - 0,500	1,9	0,7 MPa	62,5	$2,3 \cdot 10^{-3}$
BITTNER [15]	$C_6H_6 - O_2 - Ar$ 0,135 - 0,565 - 0,300	1,8	0,7 MPa	50	$2,6 \cdot 10^{-3}$
BAKALI [9]	n-Heptane - $O_2 - N_2$ 0,039 - 0,230 - 0,730	1,9	0,1 MPa		$6,13 \cdot 10^{-3}$
BAKALI_2 [9]	Iso-Octane - $O_2 - N_2$ 0,042 - 0,278 - 0,679	1,9	0,1 MPa		$5,26 \cdot 10^{-3}$

TABLE B.3 – Liste des réacteurs auto-agités

Nom	Composition molaire	ϕ	Temps de séjour [s]	Pression [Pa]	Température [K]
JSR N-HEPTANE [35]	$C_7H_{17} - O_2 - N_2$ 0,001 - 0,007 - 0,991	1,5	1	10^6	1150
JSR ISO-OCTANE [35]	$I - C_8H_{18} - O_2 - N_2$ 0,001 - 0,008 - 0,990	1,5	1	10^6	1150
JSR DECANE [35]	$C_{10}H_{20} - O_2 - N_2$ 0,001 - 0,010 - 0,988	1,5	0,5	10^6	1150

B.1.1 Résultats sur la flamme de Bhargava (Éthylène)

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure B.1. La fraction molaire de C_2H_2

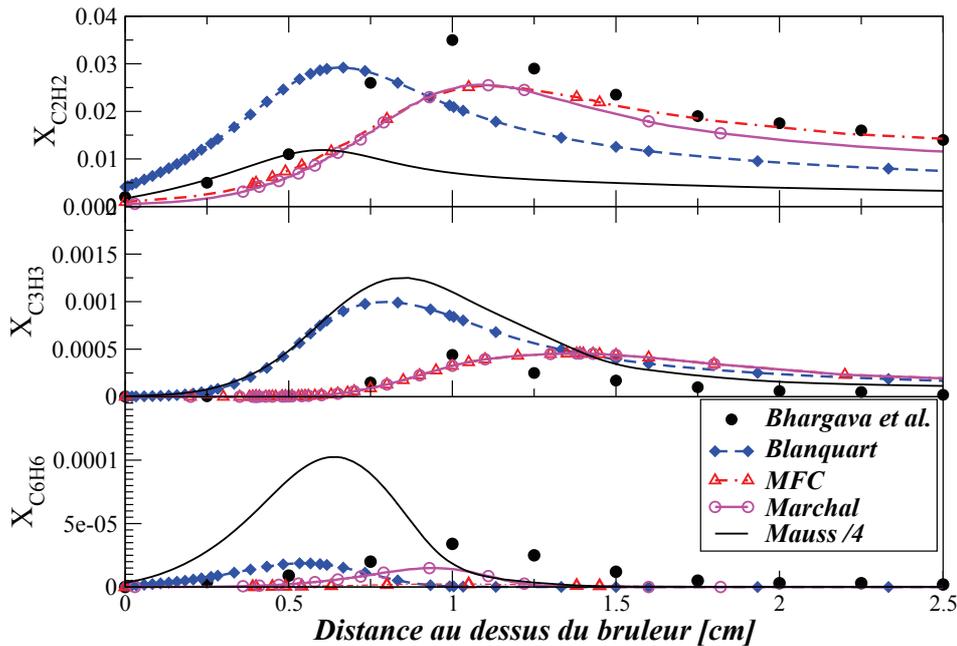


FIGURE B.1 – Évolution des fractions molaires en fonction de la distance au dessus du brûleur (cm) pour la flamme d'éthylène

est globalement bien représentée par les mécanismes étudiés. On note que la décroissance de la fraction massique de C_2H_2 est mieux représentée par le mécanisme du MFC. Le mécanisme de Marchal capture bien le pic de fraction molaire de C_3H_3 . Le mécanisme du MFC capture lui aussi correctement ce pic, cependant il surestime la décroissance de la fraction massique. Enfin, les mécanismes de Blanquart et Mauss surestiment l'évolution du C_3H_3 . L'évolution du C_6H_6 est globalement mal représentée pour tout les mécanismes. En conclusion, la réactivité des mécanismes de Mauss et Blanquart est trop grande vis à vis de l'éthylène.

B.1.2 Résultats sur la flamme de Bastin (Acétylène)

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure B.2. L'ensemble des mécanismes

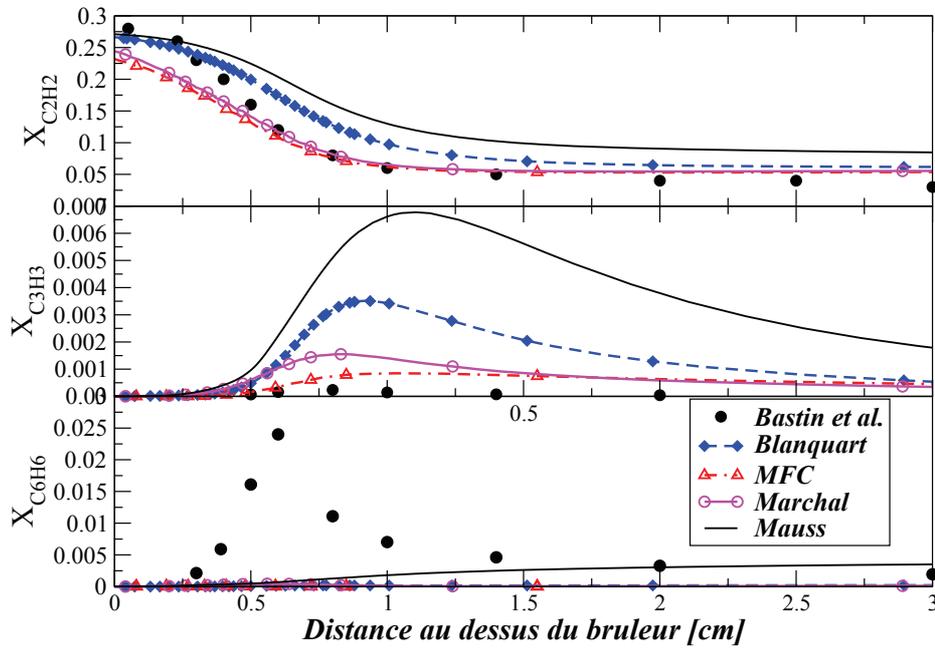


FIGURE B.2 – Évolution des fractions molaires de C_2H_2 , C_3H_3 et C_6H_6 en fonction de la distance au dessus du brûleur pour la flamme d'acétylène

représentent convenablement l'évolution de la fraction massique de C_2H_2 . La fraction massique de C_3H_3 est mal représentée par les mécanismes testés. Le mécanisme de Marchal capture correctement le pic de fraction massique mais le surestime, tout comme les mécanismes de Blanquart et Mauss qui eux le surestiment largement. La fraction massique de C_6H_6 est mal représentée par l'ensemble des mécanismes. Les mesures sont ici faite avec des prélèvements par cônes, il est possible que la mesure du C_6H_6 ait été fortement perturbée par ce mode de prélèvement.

B.1.3 Résultats sur la flamme de Bittner (Benzène)

A partir de cette flamme, le mécanisme de Mauss ne sera plus présenté étant donné qu'il est uniquement dédié à la décomposition de carburant de type C_2 . Les résultats obtenus sont présentés sur la figure B.3. Les mécanismes sous-estiment la fraction massique de C_2H_2 , à l'exception du mécanisme de Blanquart. La fraction massique de C_3H_3 est globalement surévaluée et l'évolution de la fraction massique de C_6H_6 correspond bien

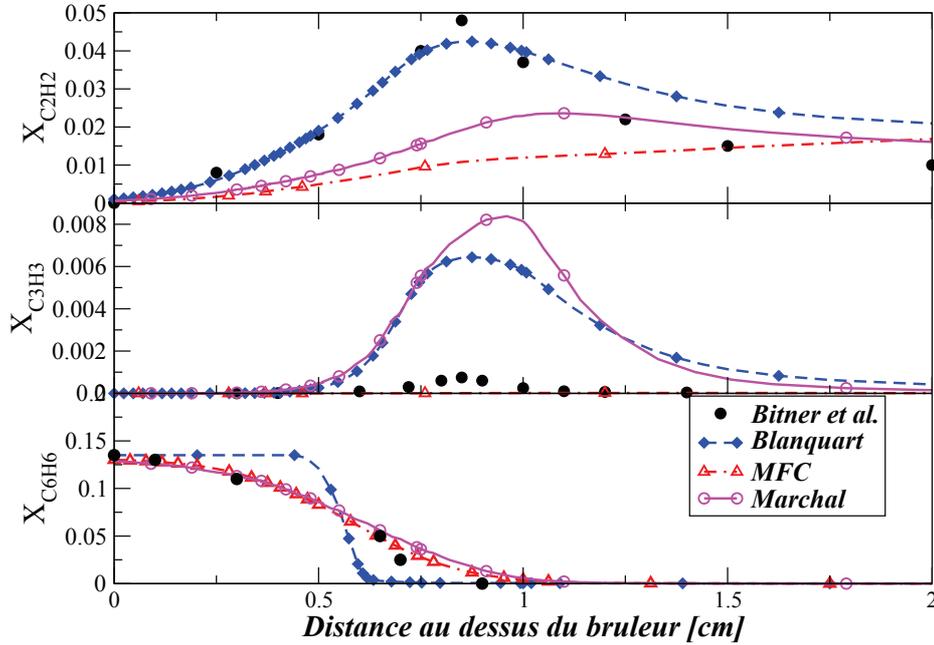


FIGURE B.3 – Évolution des fractions molaires de C_2H_2 , C_3H_3 et C_6H_6 en fonction de la distance au dessus du brûleur pour la flamme de benzène

aux résultats expérimentaux. Ici, tous les mécanismes présentent une bonne réactivité vis à vis du benzène, sauf le mécanisme de Blanquart. Ce mécanisme a été écrit pour la dégradation de carburant plus lourd, le C_6H_6 est uniquement un intermédiaire et non pas un carburant. Ainsi, l'oxydation C_6H_6 est mal représentée par le mécanisme de Blanquart, mais les autres espèces le sont correctement.

B.1.4 Résultats sur la flamme de Bakali (iso-octane)

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure B.4. Le mécanisme du MFC n'est pas présenté ici car il ne représente pas la dégradation de l'iso-octane. Globalement, toutes les espèces majoritaires sont bien représentées par les mécanismes testés. Le pic de fraction molaire du précurseur C_6H_6 est bien capturé par le mécanisme de Marchal mais il arrive en retard par rapport aux résultats expérimentaux. Le mécanisme de Blanquart place correctement le pic mais surévalue celui-ci. La fraction molaire de C_2H_2 est correctement représentée par le mécanisme de Marchal avec un léger retard.

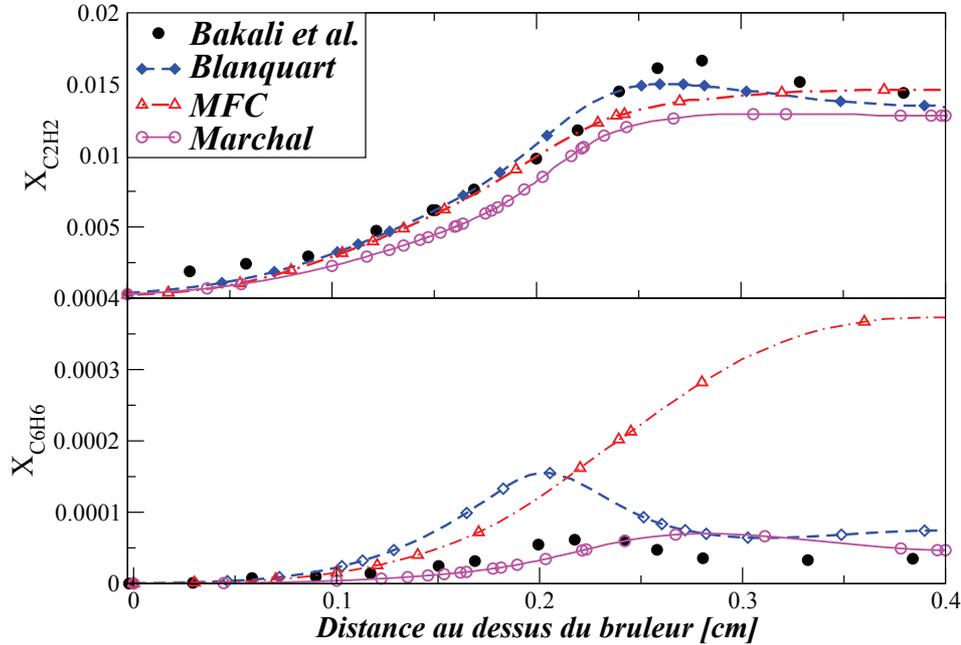


FIGURE B.4 – Evolution des fractions molaires de C_2H_2 et C_6H_6 en fonction de la distance au dessus du brûleur pour la flamme de n-heptane

B.1.5 Résultats sur la flamme de Bakali (n-heptane)

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure B.5. Le C_2H_2 est globalement bien représenté par tout les mécanismes. Le mécanisme de Marchal représente le pic de C_6H_6 en retard et le mécanisme de Blanquart surestime ce dernier.

B.1.6 Résultats en réacteurs auto-agités

Des validations en réacteurs auto-agités ont été effectuées pour la dégradation de carburants lourds (décane, n-heptane et iso-octane). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau B.4. Les résultats obtenus en réacteurs auto agités sont cohérents avec les données expérimentales. On note que le mécanisme de Marchal est capable de représenter l'oxydation du décane.

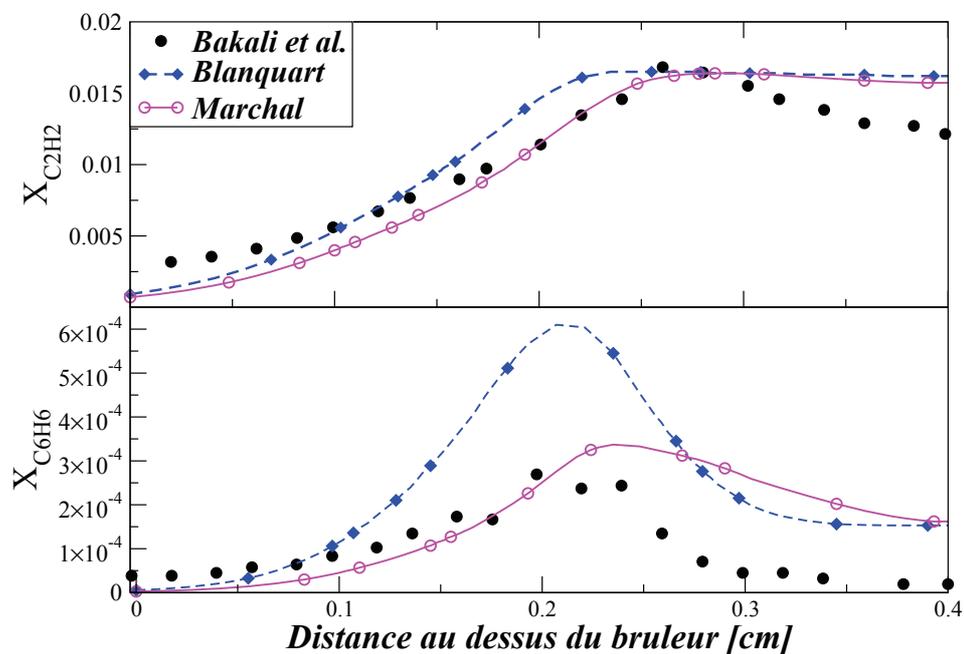


FIGURE B.5 – Évolution des fractions molaires de C_2H_2 et C_6H_6 en fonction de la distance au dessus du brûleur pour la flamme de n-heptane

B.2 Conclusion

Aucun des mécanismes testés ne semble être en mesure de représenter correctement la phase gazeuse dans des conditions diverses. Dans ce travail, on a choisi d'utiliser le mécanisme de F. Mauss pour représenter la dégradation des carburant légers. En effet, ce mécanisme a été optimisé pour la modélisation des suies, et donc pour la représentation des précurseurs, dans les flammes éthylène. Pour la dégradation de carburants plus lourds, le mécanisme de C. Marchal est celui qui semble donner les meilleures prédictions de précurseurs. Néanmoins, à l'usage ce mécanisme s'est avéré difficile à faire converger dans nos solveurs de chimie détaillée. Ainsi, pour la dégradation du n-heptane, le mécanisme de Blanchart et al. a été choisi.

TABLE B.4 – Résultats en réacteurs auto-agités

Cas	Fraction molaire expérimentales [35]	MFC	MARCHAL	BLANQUART
JSR N-HEPTANE				
C_2H_4	$2,00 \times 10^{-4}$	$1,91 \times 10^{-4}$	$2,02 \times 10^{-4}$	$2,70 \times 10^{-4}$
C_2H_2	$4,40 \times 10^{-5}$	$5,9 \times 10^{-5}$	$4,03 \times 10^{-5}$	$4,10 \times 10^{-5}$
JSR ISO-OCTANE				
C_2H_4	$2,50 \times 10^{-4}$		$2,58 \times 10^{-4}$	$2,75 \times 10^{-4}$
C_2H_2	$2,60 \times 10^{-5}$		$7,53 \times 10^{-5}$	$4,32 \times 10^{-5}$
C_3H_6	$1,80 \times 10^{-6}$		$2,98 \times 10^{-5}$	$4,48 \times 10^{-5}$
C_2H_2	$4,20 \times 10^{-6}$		$8,27 \times 10^{-7}$	$1,23 \times 10^{-6}$
JSR DECANE				
C_2H_4	$1,90 \times 10^{-4}$		$3,2 \times 10^{-4}$	
C_2H_2	$1,90 \times 10^{-5}$		$5,59 \times 10^{-5}$	

Annexe C

Calcul du taux de nucléation à partir de la phase gazeuse

Dans la partie 6.1.2.3 le terme source de la nucléation a été exprimé comme :

$$\dot{Q}_{nu,1} = 2v_{PAH}\beta_{PAH,PAH}^{fm}N_{PAH}^2 \quad (C.1)$$

Ce terme source est appliqué uniquement dans la première section et conduit à l'apparition des premières particules de suie. Dans cette annexe, le calcul de la concentration de précurseurs N_{PAH} va être explicité.

Au cours de ce travail, le cycle HACA a été utilisé pour représenter la polymérisation des précurseurs [49] :



La dernière équation (Eq. C.4) représente le passage d'un précurseur contenant i atomes de carbone à un précurseur contenant $i + 2$ atomes de carbone. Cette équation permet de modéliser la croissance du précurseur via une réaction d'Arrhénius globale et permet de s'affranchir d'un schéma gazeux complexe. La concentration de précurseurs (espèce $C_{S,i}^*C_2H_2$) disponibles pour créer les premières particule de suie est calculée à partir de la concentration de l'espèce $C_{S,i}^*$ provenant du schéma détaillé utilisé pour résoudre la phase gazeuse. Les termes sources provenant du cycle HACA pour les espèces gazeuses $C_{S,i}^*$ et C_2H_2 s'écrivent :

$$\dot{w}_{C_{S,i}^*}^{sui} = \dot{w}_{C_2H_2}^{sui} = -[C_{S,i}^*][C_2H_2]k_i \quad (C.5)$$

avec $[X]$ la concentration de l'espèce X et k_i la vitesse de réaction de l'équation C.4. Si la rétroaction de la phase solide sur la phase gazeuse est prise en compte, les termes sources globaux de ces espèces \dot{w}_X s'écrivent :

$$\dot{w}_X = \dot{w}_X^{gaz} - \dot{w}_X^{suié} \quad (\text{C.6})$$

avec \dot{w}_X^{gaz} le terme source de l'espèce X provenant de la phase gazeuse.

Afin de calculer la concentration de précurseurs N_{PAH} , on fait l'hypothèse que le précurseur $C_{S,i}^*C_2H_2$ est en équilibre quasi-stationnaire [81] entre la production de $C_{S,i}^*C_2H_2$ par la phase gazeuse et la consommation de ce précurseur par la nucléation et la condensation. Cette équilibre se traduit par :

$$\frac{dN_{PAH}}{dt} = \frac{d[C_{S,i}^*C_2H_2]}{dt} = \dot{w}_{C_{S,i}^*C_2H_2} - \dot{Q}_{nu,1} - \sum_{i=1}^{i_{max}} \dot{Q}_{cond,i} = 0 \quad (\text{C.7})$$

avec $\dot{w}_{C_{S,i}^*C_2H_2}$ exprimé à partir de l'équation C.4 :

$$\dot{w}_{C_{S,i}^*C_2H_2} = [C_{S,i}^*][C_2H_2]k_i \quad (\text{C.8})$$

$\dot{Q}_{nu,1}$ et $\dot{Q}_{cond,i}$ respectivement les termes sources de la nucléation et de la condensation exprimés par :

$$\dot{Q}_{nu,1} = 2v_{PAH}\beta_{PAH,PAH}^{fm}N_{PAH}^2 \quad (\text{C.9})$$

$$\sum_{i=1}^{i_{max}} \dot{Q}_{cond,i} = \sum_{i=1}^{i_{max}} \int_{v_{i,min}}^{v_{i,max}} \beta_{PAH,i}^{fm}n_i(v)dvN_{PAH} \quad (\text{C.10})$$

Tous les termes sont connus, la concentration de précurseurs N_{PAH} peut donc être déduite.