HAL
open science

Etude de la cinétique d'oxydation de bio-carburants

Damien Nativel

To cite this version:

Damien Nativel. Etude de la cinétique d'oxydation de bio-carburants. Chimie théorique et/ou physique. Université d'Orléans, 2015. Français. NNT : . tel-01978130

HAL Id: tel-01978130

https://theses.hal.science/tel-01978130v1

Submitted on 11 Jan 2019

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.

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

Institut de Combustion Aérothermique Réactivité et Environnement

THÈSE présentée par :

Damien NATIVEL

Soutenue publiquement le : **15 décembre 2015**

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

Discipline/ Spécialité : Chimie/ Chimie-Physique

Etude de la cinétique d'oxydation de bio-carburants

THÈSE dirigée par :

Nabiha CHAUMEIX	Directrice de recherche, ICARE-CNRS

RAPPORTEURS

Pascale DESGROUX	Directrice de recherche, PC2A, Université Lille 1
Mustapha FIKRI	Chercheur, IVG, Duisburg, Allemagne

JURY :

Pascale DESGROUX	Rapporteur	Directrice de recherche, CNRS-PC2A, Lille
Mustapha FIKRI	Rapporteur	Chercheur, IVG, Duisburg, Allemagne
Laurent CATOIRE	Examinateur	Professeur, ENSTA ParisTech
Thomas DUBOIS	Examinateur	Ingénieur de recherche, TOTAL
Fabien HALTER	Examinateur	Professeur, Université d'Orléans
Robert TRANTER	Examinateur	Chercheur, Argonne National Laboratory, Etats-Unis
Andrea COMANDINI	Co-encadrant	Chargé de recherche, CNRS-ICARE, Orléans
Nabiha CHAUMEIX	Directeur de thèse	Directrice de recherche, CNRS-ICARE, Orléans

TABLE DES MATIERES

Table des matières ii

Liste des figures vii

Liste des tableaux xv

Communications scientifiques xvi

Introduction 1

Chapitre 1 4

Etude bibliographique 4

1 Etude bibliographique 5

1.1 Aspect fondamentaux de la combustion 5

1.1.1 Généralités 5

1.1.2 La déflagration 6

1.1.2.1 Régime d'écoulement 6

1.1.2.2 Formation d'une flamme 6

1.1.2.3 Inflammation par étincelle 7

1.1.2.4 Structure d'une flamme 8

1.1.2.5 Propagation d'une déflagration 9

1.1.3 Conclusion 13

1.2 Etat de l'art sur les vitesses de flamme d'éthanol 13

1.2.1 Etudes expérimentales 13

1.2.2 Simulation numériques 18

1.2.3 Conclusion 19

1.3 Etat de l'art sur l'oxydation et la pyrolyse du pentanol et de l'iso-pentanol 19

1.3.1 Etudes expérimentales et de simulation 19

1.3.2 Conclusion 21

1.4 Etat de l'art sur la mesure d'espèces intermédiaires du n-heptane 22

1.4.1 Données obtenues en tube à choc 22

1.4.2 Données obtenues en machine à compression rapide 25
1.4.3 Données obtenues en réacteur auto-agité 27
1.4.4 Données obtenues en réacteur à écoulement 30
1.4.5 Données obtenues en flamme stabilisée 31
1.4.6 Conclusion 35
1.5 Conclusion sur l'ensemble du chapitre bibliographique 36
Chapitre 2 38
Méthode expérimentales 38
2 Méthodes expérimentales 39
2.1 Introduction 39
2.2 Dispositifs expérimentaux 39
2.2.1 Bombe sphérique 39
2.2.1.1 Principe 39
2.2.1.2 Description de la bombe 40
2.2.1.3 Inflammation et diagnostique optique 41
2.2.1.4 Préparation des mélanges 44
2.2.2 Tube à choc 46
2.2.2.1 Principe 46
2.2.2.2 Description du tube à choc 47
2.2.2.3 Calcul des paramètres de choc 49
2.2.2.4 Limitation du tube à choc - effets non idéaux 51
2.2.3 Dispositif analytique – GC-MS 59
2.2.3.1 Configuration n°1 du dispositif 59
2.2.3.2 La colonne chromatographique 61
2.2.3.3 Configuration n°2 du dispositif 63
2.2.3.4 Configuration n°3 du dispositif – mise en place d'un µGC 64
2.3 Acquisition de données fondamentales 66
2.3.1 En bombe sphérique 66

2.3.1.1 Vitesse fondamentale de flamme 66
2.3.1.2 Longueur de Markstein 69
2.3.2 En tube à choc 70
2.3.2.1 Profils de concentration d'espèces stables derrière une onde de choc réfléchie – Couplage « Tube à choc / GC-MS » 70
2.3.2.1.1 Temps de résidence τ derrière une OCR 70
2.3.2.1.2 Principe de la spéciation en tube à choc 71
2.3.2.1.3 Procédure expérimentale adoptée en tube à choc couplé au GC-MS 74
2.3.2.2 Délais d'auto-inflammation 78
2.4 Simulation 80
2.5 Conclusion 81
Chapitre 3 82
Résultats et discussions 82
3 Résultats et discussions 83
3.1 Etudes en bombe sphérique 83
3.1.1 Ethanol 83
3.1.1.1 Résultats expérimentaux 83
3.1.1.1.1 Effet de la température initiale 85
3.1.1.1.2 Effet de la pression 86
3.1.1.2 Comparaison avec la littérature 86
3.1.1.3 Simulation numérique des résultats 90
3.1.1.4 Conclusions sur l'étude des vitesses de flamme d'éthanol 92
3.1.2 1-Pentanol et iso-pentanol 93
3.1.2.1 Résultats expérimentaux 93
3.1.2.1.1 Conditions expérimentales 93
3.1.2.1.2 Impact du temps d'attente du mélange dans la bombe avant l'inflammation 93
3.1.2.1.3 Evaluation des incertitudes 94

3.1.2.1.4 Répétabilité des expériences en bombe sphérique 98
3.1.2.1.5 Impact de la température sur les vitesses de flamme de n-pentanol et d'iso-pentanol 100
3.1.2.1.6 Longueur de Markstein 102
3.1.2.2 Comparaison avec la littérature 102
3.1.2.3 Simulation numérique des résultats 107
3.1.2.3.1 Simulation des vitesses de flamme de n-pentanol avec le modèle de Togbé et al. [46] 107
3.1.2.3.2 Simulation des vitesses de flamme de n-pentanol et d'iso-pentanol avec un modèle cinétique détaillé développé par le groupe « Creck modeling » 108
3.1.2.4 Conclusions sur l'étude en bombe sphérique de l'iso et du n-pentanol 109
3.1.3 Essence et mélanges Essence-alcool 110
3.1.3.1 Résultats expérimentaux 110
3.1.3.2 Conclusions 113
3.2 Etudes en tube à choc 114
3.2.1 Profils de concentration d'espèces stables derrière une onde de choc réfléchie 114
3.2.1.1 Validation de la méthode – décomposition thermique du n-heptane 114
3.2.1.1.1 « Etalonnage » du tube à choc 114
3.2.1.1.2 Expériences sans historique de pression – Etude n°1 du n-heptane 116
3.2.1.1.3 Expériences complémentaires avec historique de pression – Evaluation des incertitudes sur les profils d'espèce - Etude n°2 du n-heptane 117
3.2.1.1.4 Simulation numérique des résultats et comparaison avec l'expérience 122
3.2.1.1.5 Conclusions 123
3.2.1.2 Décomposition thermique du n-pentanol 124
3.2.1.2.1 Résultats expérimentaux 124
3.2.1.2.2 Simulation numérique des résultats 125
3.2.1.2.3 Conclusions 128
3.2.2 Délais d'auto-inflammation 128
3.2.2.1 Etude des mélanges Essence-alcool / Air 128

3.2.2.2 Etude des mélanges Iso-pentanol / Air 129

3.2.2.3 Conclusions..... 130

Conclusion générale et Perspectives 132

Conclusion générale et perspectives 133

Références bibliographiques 137

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Répartition des 10 % d'énergie renouvelable dans le secteur des transports 2
Figure 1-1 : (a) Allumage par étincelle, énergie nécessaire en fonction de l'écartement des électrodes [9]. (b) Effet du rapport d'équivalence sur l'énergie minimale d'inflammation [9]. . 8
Figure 1-2 :Structure d'une flamme de pré-mélange. Simulation numérique de l'allure générale des profils de température et de concentration au passage du front de flamme. Mélange éthanol-air, Φ = 0.99. Simulation réalisée à l'aide du code COSILAB® [18]. 9
Figure 1-3 : Comparaison des vitesses de flamme de la littérature à 358 K mesurées dans différentes configurations. Les traits plein lient juste les points expérimentaux. Comparaison entre Bradley et al. [25], Liao et al. [24] et Sileghem et al. [33]..... 17
Figure 1-4 : Principales espèces mesurées par Garner et al. [53] lors de la décomposition thermique, à 25 bar, du n-heptane derrière une onde de choc..... 23
Figure 1-5 : Profils temporels du n-heptane (a) et de différents intermédiaires (a, b, c et d) mesurés lors de l'oxydation du n-heptane à richesse 1et fortement dilué par de l'Argon. (a) et (b) d'après [56] ; (c) et (d) d'après [54]. 24
Figure 1-6: Profils d'espèces majoritaires mesurées dans la machine à compression rapide de Kerwat et al. [60]..... 26
Figure 1-7 : Mesures de profils d'espèces issues de l'oxydation du n-heptane, pour une richesse de 2 et une pression initiale de 1 atm. (a) : la température de réaction est fixée à 950 K ; (b) le temps de résidence est fixé à 0,2 s d'après [61]. 27
Figure 1-8 : Espèces mesurées lors de l'oxydation du n-heptane à richesse 1, pour une pression initiale de 10 atm et un temps de résidence de 0,5 s d'après [62]..... 29
Figure 1-9 : Profils d'espèces obtenus lors de l'oxydation du n-heptane en réacteur à écoulement d'après [65]. 30
Figure 1-10 : Sélectivités de la pyrolyse du n-heptane d'après [66] à prtir d'essais réalisés en réacteur tubulaire. 31
Figure 1-11 : Profils d'espèces obtenues dans une flamme de n-heptane à contre-courant partiellement prémélangées d'après [69]. L'étirement est de 50 cm^{-1} pour une richesse globale de 15,3. 33
Figure 1-12. Profils d'espèces mesurés dans une flamme de n-heptane [72]. 35
Figure 2-1 : Différentes vues de la bombe sphérique..... 41
Figure 2-2 : Bombe sphérique de 56 litres avec son isolation thermique, en zoom, le système d'introduction des carburants liquides sur le bossage V_2 41

Figure 2-3 : Schéma du dispositif expérimental avec inflammation via le système d'électrodes 42
Figure 2-4 : Schéma de visualisation de la flamme par la méthode Schlieren..... 43
Figure 2-5: Propagation typique d'une flamme. Le mélange étudié est le suivant : 2.84% i-$C_5H_{11}OH$ / 20.31% O_2 / 76.86% N_2 (%molaire) à une température et une pression de 473 K et 1 bar, respectivement..... 44
Figure 2-6 : Trajectoire des ondes de pression et de détente et évolution des conditions thermodynamiques au passage de ces ondes..... 47
Figure 2-7: (a) Vue réelle du tube à choc chauffé. (b) Schéma représentatif du tube à choc calorifugé utilisé lors de cette étude..... 48
Figure 2-8 : Exemple de signaux délivrés par les capteurs de pression lors d'une expérience menée sur un mélange non réactif (100% Argon dans la section de travail)..... 51
Figure 2-9 : Diagramme définissant le temps d'observation après un choc réfléchi [86]. 52
Figure 2-10 : Diagramme illustrant la rencontre entre la surface de contact et l'onde de choc réfléchi en équilibrant les impédances acoustiques..... 53
Figure 2-11 : Effet de l'ajout de 10% d'argon dans la section moteur sur l'évolution de la pression dans le tube de travail. Le mélange étudié dans la section de travail est non réactif (100% Ar) à une température et pression initiale respectivement de 298 K et 43.676 kPa. La haute pression est composée du mélange suivant : {90%He + 10%Ar}..... 53
Figure 2-12 : Mise en évidence des effets son-idéaux du tube à choc chauffé. Le mélange étudié dans la section de travail est non réactif (100% Ar) à une température et pression initiale respectivement de 298 K et 43.676 kPa. La haute pression est composée du mélange suivant : {90%He + 10%Ar}..... 54
Figure 2-13 : (a) Représentation schématique de l'insert dans la partie haute pression du tube à choc. (b) Photographie d'une partie de l'insert utilisé. 55
Figure 2-14 : (a) Différentes prises de vue de la deuxième génération d'insert en aluminium. (b) Coupe transversale de l'insert et son support dans le tube moteur. (c) Coupe de face de l'insert et son support dans le tube moteur..... 56
Figure 2-15 : Impact de l'insert et du gaz tampon sur la pression du tube de travail. Le mélange étudié dans la section de travail est non réactif (cas 1 et cas 2 : 100% Ar ; cas 3 : {10%He + 90%Ar}). 58
Figure 2-16 : Schéma détaillé du dispositif analytique avant modification - Configuration n°1 du GC-MS 61
Figure 2-17 : Fonctionnement de la vanne 6 voies 61
Figure 2-18 : Coupe de colonne chromatographique, remplie et capillaire 62

Figure 2-19: Schéma détaillé du dispositif analytique après modification - Configuration 2 du GC-MS 63
Figure 2-20 : Photographies du système analytique..... 64
Figure 2-21 : Schéma détaillé de la configuration n°3 du dispositif analytique 65
Figure 2-22: A gauche : vue typique d'un post-traitement Matlab®. A droite : Rayon de la flamme en fonction du temps. Le mélange étudié est le suivant : 2.84% i-$C_5H_{11}OH$ / 20.31% O_2 / 76.86% N_2 (%molaire) à une température et une pression de 473 K et 1 bar, respectivement..... 66
Figure 2-23 : Evolution de la pression à l'intérieur de l'enceinte sphérique. Le mélange étudié est le suivant : 2.84% i-$C_5H_{11}OH$ / 20.31% O_2 / 76.86% N_2 (%molaire) à une température et une pression de 473 K et 1 bar, respectivement..... 68
Figure 2-24 : (a) Evolution de la vitesse spatial en fonction du taux d'étirement, (b) Zoom de l' évolution de la vitesse spatial en fonction du taux d'étirement. Le mélange étudié est le suivant : 2.84% i-$C_5H_{11}OH$ / 20.31% O_2 / 76.86% N_2 (%molaire) à une température et une pression de 473 K et 1 bar, respectivement..... 69
Figure 2-25 : (a) définition du temps de résidence D_t; (b) Evolution du temps de résidence D_t avec la température derrière l'OCR. Source : Hidaka et al. (1985) 70
Figure 2-26 : Définition du temps de résidence selon Tang et al. (2006) 71
Figure 2-27 : Schéma de principe du prélevement derrière une onde de choc réfléchie 72
Figure 2-28 : Synchronisation de l'électrovanne sur le capteur de pression pendant un tir en tube à choc. Le mélange étudié dans la section de travail est non réactif (100% Ar) à une température et pression initiale respectivement de 363 K et 65.59 kPa. La haute pression est composée du mélange suivant : {92.5%He + 7.5%Ar}. 73
Figure 2-29 : Simulation de l'évolution temporelle de la fraction molaire en espèces stables majoritaires lors de la décomposition thermique du n-heptane (n-C_7H_{16}). La simulation a été réalisée sur un mélange composé de 90ppm de n-heptane (balance Argon) à une T_{ini} de 1097K et un profil de pression d'un tir en tube à choc. 74
Figure 2-30 : (a) Schéma de la configuration 2 du dispositif analytique couplé au tube à choc ; (b) Schéma 3D du piston d'injection..... 75
Figure 2-31 : Chromatogramme typique obtenue avec le spectromètre de masse..... 76
Figure 2-32 : Chromatogramme typique obtenu avec un détecteur FID..... 77
Figure 2-33 : Droite d'étalonnage typique du détecteur FID 77
Figure 2-34 : Exemple de profil de concentrations d'espèces lors de la décomposition thermique de l'éthane (Tranter et al. 2002)..... 78

Figure 2-35: Exemple de signaux recueillis au cours d'une expérience menée sur un mélange iso-pentanol--Air de richesse 0,50. La température obtenue est de 1126 K et la pression de 18.98 bar. Le délai d'auto-inflammation basé sur 50% du signal du photomultiplicateur OH est de 346.4µs. 79
Figure 2-36 : Exemple de signaux recueillis au cours d'une expérience menée sur un mélange iso-pentanol--Air de richesse 0,50. La température obtenue est de 1126 K et la pression de 18.98 bar. Le délai d'auto-inflammation basé sur le capteur de pression en fond detube est de 366.7µs. 79
Figure 3-1 : Exemple de flamme cellulaire. Le mélange étudié est le suivant : 7,44%C_2H_6O/ 19,39%O_2/ 72,31%N_2/ 0,86%Ar (% v/v) à une température et pression initiale de 373 K et 5 bar, respectivement. 84
Figure 3-2 : Evolution de la vitesse fondamentale de flamme de mélanges Ethanol/Air en fonction de la richesse Φ à différentes pressions (1 bar et 1 atm) et températures (318, 353, 373 et 473 K). 85
Figure 3-3 : Evolution du coefficient de dépendance en température α pour des mélanges Ethanol/Air en fonction de la richesse Φ 86
Figure 3-4 :Evolution de la vitesse fondamentale de flamme de mélanges Ethanol/Air en fonction de la richesse Φ à différentes pressions et températures. (a) : 318 K- 1 et 2 bar ; (b) : 358 K – 1 et 2 bar ; (c) : 373 K – 1 atm et 5 bar. 86
Figure 3-5 : Comparaison littérature/expérience des vitesses de flamme de mélanges éthanol/air. Les données de la littérature ont été obtenues en brûleur adiabatique (Konnov et al. [28], Dirrenberger et al.[32] et Sileghem et al. [33]) à 1 atm et 358 K. Les traits pleins sont là pour faciliter la vue. 87
Figure 3-6 : Exposant de dépendance en température de la vitesse de flamme - Comparaison littérature/expérience. La comparaison est faite avec les données de Konnov et al. [28], Dirrenberger et al. [32] et Sileghem et al. [33]. 88
Figure 3-7 : Comparaison littérature/expérience des vitesses de flamme de mélanges éthanol/air. Comparaison avec la méthode de Varea et al. [19] de détermination de S_L^0 avec la vitesse globale des gaz frais. Les traits pleins sont là pour faciliter la vue. 88
Figure 3-8 : Comparaison littérature/expérience des vitesses de flamme de mélanges éthanol/air. (a) comparaison de données en bruleur adiabatique à 338K et 1 atm (Sileghem et al. [33]) avec nos données les plus proches à 318K et 1 bar extrapolées avec la méthode non-linéaire ; (b) comparaison de données en bombe sphérique (Bradley et al. [25]) et en bombe cylindrique (Liao et al. [24]) avec nos données à 358K et 1 bar extrapolées avec la méthode linéaire. Les traits pleins sont là pour faciliter la vue. 89

Figure 3-9 : Comparaison littérature/expérience des vitesses de flamme de mélanges éthanol/air. (a) comparaison de données en bombe sphérique (Bradley et al. [25]) avec nos données à 358K et 2 bar extrapolées avec la méthode linéaire ; (b) comparaison de données en bombe sphérique (Bradley et al. [25]) à 358K et 5 bars avec nos données les plus proches à 373 K et 5 bars extrapolées avec la méthode linéaire. Les traits pleins sont là pour faciliter la vue. 90
Figure 3-10 :Comparaison simulation/expérience des vitesses de flamme de mélanges éthanol/air. Simulation réalisée avec les modèles suivants : Saxena et al. [37], Marinov [36] et Ranzi et al. [41] (CRECK). (a) 318 et 358 K à 1bar ; (b) 373 K, 1atm ; (c) 473K, 1 bar. 91
Figure 3-11 :Comparaison simulation/expérience des vitesses de flamme de mélanges éthanol/air. Simulation réalisée avec les modèles suivant : Saxena et al. [37], Marinov [36] et Ranzi et al. [41] (CRECK). (a) 318 et 358 K à 2 bar; (b) 373 K, 5bar. 91
Figure 3-12 :Exposant de dépendance en température de la vitesse de flamme - Comparaison simulation/expérience. Simulation réalisée avec les modèles suivants : Saxena et al. [37] et, Ranzi et al. [41] (POLIMI). 92
Figure 3-13 : Effet du temps d'attente avant inflammation sur S_L^0 pour des mélanges stœchiométrique 1-pentanol/air à une température initiale de 407 K. 94
Figure 3-14 : Evolution de la vitesse de flamme en fonction de la température initiale pour des mélanges stœchiométriques 1-pentanol/air à une température initiale d'environ 433K. Les barres d'incertitudes correspondent à l'incertitude sur la résolution numérique de l'équation 2-6. 95
Figure 3-15: Evolution de la vitesse de propagation de flamme en fonction du taux d'étirement pour un mélange stœchiométrique CH_4/air. Simulation de type DNS avec et sans prise en compte des pertes radiatives, d'après [110].OTL: modèle optiquement fin, HOTL: modèle considérant une ré-absorption. ADB: adiabatique. 96
Figure 3-16: Evolution de la vitesse spatial en fonction de l'étirement pour le 1-pentanol (a - c) et iso-pentanol (d - f). Le mélange était initialement à 433 K et 1 bar. 97
Figure 3-17: Evolution de la correction pour les pertes radiatives selon Yu et al. [108] dans le cas du (a) 1-pentanol / airet (b) iso-pentanol / air. La pression initiale est de 1 bar. 98
Figure 3-18 : Test de répétabilité pour la mesure de vitesses de flamme S_L^0 pour des mélanges stœchiométriques 1-pentanol/air à une température et pression initiales de 423 K et 1 bar, respectivement. 99
Figure 3-19 :Evolution de la vitesse de flamme en fonction de la richesse pour les mélanges 1-pentanol/air et iso-pentanol/air. La pression est de 1 bar et 3 températures initiales sont représentées (353, 433 et 473 K). 100

Figure 3-20 :Evolution du coefficient de dépendance en température issu des données expérimentales en fonction de la richesse pour des mélanges iso-pentanol/air et 1-pentanol/air. 101
Figure 3-21 :Méthode de détermination du coefficient α de dépendance en température. Cas d'un mélange stœchiométrique 1-pentanol/air à une pression initiale de 1 bar. 101
Figure 3-22 : a) Effet de la température sur la longueur de Marksteinpour des mélanges iso-pentanol/air; b) Effet de la température sur la longueur de Markstein pour des mélanges 1-pentanol/air; c) Evolution de la longueur de Markstein en fonction de la richesse pour des mélanges 1-pentanol/air et iso-pentanol/air à 433 K; d) Evolution de la longueur de Markstein en fonction de la richesse pour des mélanges 1-pentanol/air et iso-pentanol/air à 353 et 473 K. 102
Figure 3-23 : a) Comparaison de nos vitesses de flamme expérimentales de mélanges iso-pentanol/air avec celles de Sarathy et al. [50]; b) Comparaison de nos vitesses de flamme expérimentales de mélanges 1-pentanol/air avec celles deLi et al. [51].Notons que les données de notre étude de la figure b (symboles) ont été extraites avec la méthode linéaire pour une comparaison plus juste avec les données de Li et al. [51]..... 103
Figure 3-24 : Comparaison simulation-expérience pour les vitesses de flamme de mélanges 1-pentanol/air à 1 bar et 3 températures initiales (353, 433 et 473 K). Comparaison avec Togbé et al. [46]. 107
Figure 3-25 : Comparaison simulation (CRECK) / expérience (données de cette étude) pour les vitesses de flamme de mélanges 1-pentanol/air (a) et de mélanges iso-pentanol/air (b) à 1 bar et 3 températures initiales (353, 433 et 473 K). Losanges = nos valeurs : losanges vides: extrapolation non-linéaire, losanges pleins: extrapolation linéaire ; lignes: simulation du groupe CRECK; Croix : données expérimentales de Sarathy et al. pour des mélanges iso-pentanol/air [50]. 108
Figure 3-26 : Composition de l'essence commerciale sans espèces oxygénées. Source Total 110
Figure 3-27 :Evolution de la vitesse de flamme de mélanges Essence/éthanol(E10)/air, Essence/iso-pentanol(E10)/air et Essence/air en fonction de la richesse à 473 K et 1 bar. ... 111
Figure 3-28 :Evolution de la vitesse de flamme de mélanges Essence/éthanol(E10)/air, Essence/iso-pentanol(E10)/air et Essence/air en fonction de la richesse à 473 K et 1 bar. La figure est compartimentée en trois, de haut en bas la richesse est croissante pour une vue plus détaillée de la vitesse de flamme de chacun des mélanges. 112

Figure 3-29 :Evolution de la vitesse de flamme de mélanges Essence/éthanol(E10)/air, Essence/iso-pentanol(E10)/air, Essence/air, iso-pentanol/air et éthanol/air en fonction de la richesse à 473 K et 1 bar. 113
Figure 3-30 : Evolution du temps de résidence τ en fonction de la température T_5 lors des expériences d'étalonnage du tube à choc 115
Figure 3-31 : Décomposition thermique du n-heptane à 10 bars – consommation du réactif et formation des produits en fonction de T_5. (a) consommation du n-heptane, (b) formation de l'acétylène, l'éthylène et le méthane, (c) formation de l'éthane et du propylène, (d) formation du propadiène, du propyne et du butène. 117
Figure 3-32 : Chromatogramme obtenu en GC-MS pour une expérience de décomposition thermique de 100 ppm de n-heptane. La température et la pression derrière l'OCR étaientt respectivement de 1015 ± 15 K et 9,27 ± 0,3 bars 118
Figure 3-33 : Comparaison entre l'étude n°1 et n°2 de la décomposition thermique du n-heptane 120
Figure 3-34 : Erreur relative sur le coefficient directeur de la droite d'étalonnage en fonction du nombre de carbone de l'espèce étalonnée. 121
Figure 3-35 : Comparaison entre l'étude n°1 et n°2 de la décomposition thermique du n-heptane avec incertitudes. L'erreur sur T_5 est ± 15K. 122
Figure 3-36 : Simulation des profils d'espèce obtenus lors de la décomposition thermique du n-heptane. Le modèle cinétique détaillé est celui de Mehl et al. [106]. 123
Figure 3-37 : Profils d'espèces expérimentaux en fonction de la température T_5 obtenus lors de la décomposition thermique du n-pentanol à 10 bars. (a) n-pentanol et éthylène, (b) acétylène et méthane, (c) acétaldéhyde, éthane et propène, (d) propyne et Butène, (e) pentène, propadiène et 1,3-propadiène, (f) vinylacétylène et propane. 125
Figure 3-38 : Simulation des profils d'espèce obtenus lors de la décomposition thermique du n-pentanol. Les modèles cinétiques détaillés utilisés sont ceux de : Pointillé = Togbé et al. [46] ; Trait plein = Heufer et al. [47]. Les espèces représentées sont : (a) npentanol et éthylène ; (b) acétylène ; (c) Ethane ; (d) Méthane. 126
Figure 3-39 : Simulation des profils d'espèce obtenus lors de la décomposition thermique du n-pentanol. Les modèles cinétiques détaillés utilisés sont ceux de : Pointillé = Togbé et al. [46] ; Trait plein = Heufer et al. [47]. Les espèces représentées sont : (a) acétaldéhyde ; (b) propyne ; (c) propène ; (d) butène. 127
Figure 3-40 :Simulation des profils d'espèce obtenus lors de la décomposition thermique du n-pentanol. Les modèles cinétiques détaillés utilisés sont ceux de : Pointillé = Togbé et al.

[46] ; Trait plein = Heufer et al. [47]. Les espèces représentées sont : (a) pentène et propadiène ; (b) 1.3-butadiène ; (c) propane ; (d) vinylacétylène. 127
Figure 3-41 : Evolution du délai d'auto-inflammation dans l'air en fonction de $1/T_5$ d'une essence de formule brute $C_{6.384}H_{11.842}$(appelée oxyfree) ; d'un E10 essence_Oxyfree/ethanol ; d'un E10 essence_Oxyfree/iso-pentanol. La pression évolue de 1.8 à 2.4 bar et la richesse est de 0.5. 129
Figure 3-42 : Evolution du délai d'auto-inflammation dans l'air en fonction de $1/T_5$ de l'iso-pentanol. Comparaison avec les données expérimentale et de simulation de Tsujimura et al. [6]. La pression évolue de 1,8 à 2,4 bar et la richesse est de 0,5. 129
Figure 3-43 : Evolution du délai d'auto-inflammation dans l'air en fonction de $1/T_5$ d'une essence de formule brute $C_{6,384}H_{11,842}$(appelée oxyfree) ; d'un E10 essence_Oxyfree/ethanol ; d'un E10 essence_Oxyfree/iso-pentanol ; et d'iso-pentanol. Comparaison avec les données expérimentale de Tsujimura et al. [6] de mélanges iso-pentanol/air. La pression évolue de 1,8 à 2,4 bar et la richesse est de 0,5. 130

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1 : Comparaison pour une même résolution de la fréquence d'acquisition des caméras utilisées pendant la thèse 44
Tableau 2-2 : Relations approchées pour le calcul des paramètres de choc [86]. 50
Tableau 3-1 : Conditions expérimentales de l'étude des vitesses fondamentales de flamme éthanol-air. 84
Tableau 3-2 : Composition des différents air utilisés lors des expériences de flammes d'éthanol. 84
Tableau 3-3 : Effet des conditions expérimentales et de la procédure d'extrapolation (méthode et domaine de rayon) sur la vitesse de flamme expérimentale S_L^0 de mélanges 1-pentanol/air. Comparaison avec Li et al. [51]. P= 1 bar. Air 1 = 20%O_2 + 80%N_2, Air 2 = 20,9%O_2 + 79,1%N_2. Les Bouteilles 1 et 2 sont des lots différents de Sigma-Aldrich avec une pureté > 99 %. 105
Tableau 3-4 : Effet de la composition de l'air sur S_L^0 pour des mélanges 1-pentanol/air. Comparaison avec Togbé et al. [46] . T_i = 423 K, P = 1atm. 106
Tableau 3-5 : Pourcentage d'alcool à ajouter pour obtenir un E10 sur une essence de type : $C_{6.384}H_{11.842}$. Source TOTAL. 110
Tableau 3-6 : Quantité de produits de décomposition du n-heptane 116
Tableau 3-7 : Détermination du taux de dilution entre un mélange analysé off-line avant le choc (« Prélèvement ballon ») , on-line avant le choc(« Pré-choc ») et on-line après un choc(« Post-choc »). 119
Tableau 3-8 : Incertitude totale sur la concentration des profils d'espèces. 121

COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES

¤ *Publications* ¤

Damien Nativel, Matteo Pelucchi, Alessio Frassoldati, Andrea Comandini, Alberto Cuoci, Eliseo Ranzi, Nabiha Chaumeix, Tiziano Faravelli, *Laminar Flame Speeds of Pentanol isomers: an Experimental and Modeling study*, Combustion and Flame, vol.166, 2016, pp. 1-18

Metehan Bozkurt, Damien Nativel, Mohammad Aghsaee, Mustapha Fikri, Nabiha Chaumeix, Christof Schulz. *Experimental study of the kinetics of ethanol pyrolysis and oxidation behind reflected shock waves and in laminar flames*, Proceedings of the Combustion Institute, Volume 35, Issue 1, 2015, Pages 393-400

¤ *Posters* ¤

Damien Nativel, Romain Grosseuvres, Andrea Comandini, Nabiha Chaumeix, *Experimental and numerical study of 1-pentanol pyrolysis in a shock tube at high temperature*, 35th International Symposium on Combustion, San Francisco, USA, 6 août 2014

Goulier Jules, Damien Nativel, Nabiha Chaumeix, Meynet Nicolas. *Effects of resolution, frame rate on the determination of laminar flame speed using propagating spherical flames for methane/air mixtures*
Présenté au :
6th European Combustion Meeting (Lund, SWEDEN)
24th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems (Taipei, TAIWAN)

¤ *Séminaires* ¤

Damien Nativel, Mario Barone, Florian Gourmel, Mahmoud Idir, Nabiha Chaumeix, *Laminar flame speeds of pentanol isomers : an experimental and modeling study*, 25th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems, Leeds, UK, 2 au 7 août 2015

Damien Nativel, Romain Grosseuvres, Andrea Comandini, Saïd Abid, Nabiha Chaumeix, *Experimental and numerical study of 1-Pentanol pyrolysis in a shock tube at high pressure and high temperature*, 25th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems, Leeds, UK, 2 au 7 août 2015

Damien Nativel, Nabiha Chaumeix. *Etude de la cinétique d'oxydation de bio-carburant*, Première Journée Scientifique du labex CAPRYSSES, Centre universitaire International de la recherche, 1 rue Dupanloup, Orléans, FRANCE, 15 avril 2014

Damien Nativel, Nabiha Chaumeix. *Etude expérimentale et numérique de la décomposition du n-heptane à haute température*, Journée François Lacas des doctorants en combustion, ISAE-ENSMA, PPRIME, Poitiers, FRANCE, 12 decembre 2013

Metehan Bozkurt, Damien Nativel, Mohammad Aghsaee, Mustapha Fikri, Nabiha Chaumeix, Christof Schulz. *Study of the kinetics of ethanol pyrolysis and oxidation*, 24th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems (Taipei, TAIWAN)

INTRODUCTION

Afin de diminuer l'accumulation de gaz à effet de serre dans l'atmosphère terrestre et accroître notre indépendance énergétique, de nouveaux modes de combustion sont en cours de développement qui nécessitent une reformulation des carburants. En effet, le monde entier doit faire face à des défis, que représentent à la fois le changement climatique et la dépendance excessive à l'égard des combustibles fossiles. Face à la nécessité de réduire les émissions de gaz à effet de serre tout en diversifiant les sources d'énergie, la biomasse apparaît comme une source d'énergie renouvelable particulièrement adaptée à la production de combustibles liquides dont la grande majorité des véhicules de transport des personnes et marchandises mondial dépendent sur terre, air, mer. Les transports sont à l'origine de près d'un quart des émissions françaises et européennes de gaz à effet de serre. Les émissions de gaz à effet de serre du secteur des transports sont celles qui ont connu la plus forte croissance sur la période 1990 - 2007. Il est par conséquent essentiel de trouver les moyens de réduire ces émissions. Les biocarburants de 1^{ère}et 2^{ème}génération constituent une voie à court et moyen terme permettant simultanément de réduire la dépendance du secteur aux produits pétroliers et de réduire ses émissions de gaz à effet de serre à condition d'être produits de manière durable [1] .

Les biocarburants de 1ère génération sont de deux types :

- l'éthanol pour les moteurs à essence, produit par la fermentation alcoolique de sucres issus de matières premières agricoles (canne à sucre, betteraves sucrières ou céréales) ;
- le biodiesel destiné aux moteurs diesel produit par estérification d'huiles végétales (colza, tournesol, etc.).

Les biocarburants de 2ème génération sont obtenus à partir de la biomasse lignocellulosique, sans concurrence d'usage avec l'alimentaire : paille de céréales, miscanthus, bois et résidus forestiers, cultures dédiées, etc. Il y a, à ce jour, deux filières principales de production proches de l'industrialisation : la filière biochimique de production d'éthanol cellulosique et la filière thermochimique de production de gazole et de kérosène de synthèse appelé BtL (Biomass to Liquid). D'autres voies moins matures sont à l'étude, comme par exemple la

liquéfaction de la biomasse par pyrolyse rapide accompagnée d'un traitement catalytique du liquéfiat [2].

D'autre part, dans l'Union Européenne, le contexte réglementaire [3,4] impose l'incorporation d'ici à 2020, d'une proportion de 20 % d'énergie renouvelable dans la consommation totale d'énergie de tous les pays de l'UE dont 10% d'énergie renouvelable dans les transports. La répartition de ces 10% est donnée en Figure 1-1.

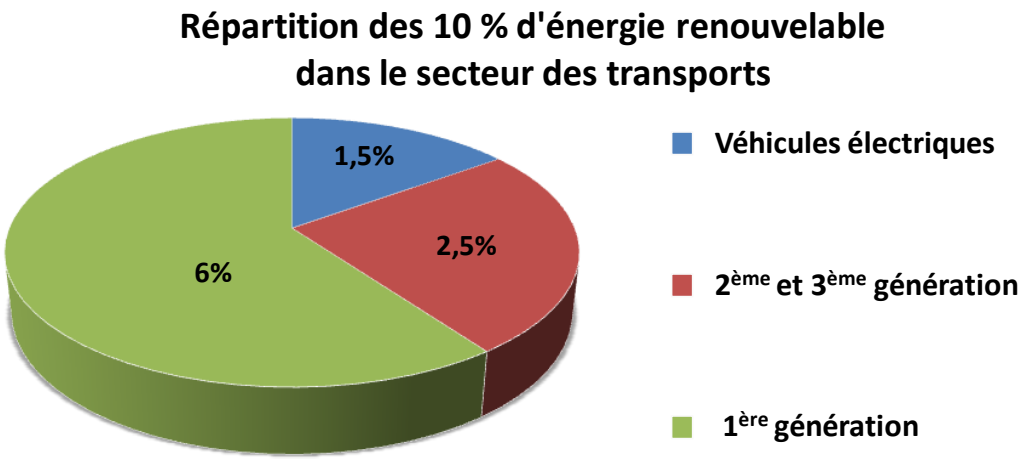


Figure 1-1 : Répartition des 10 % d'énergie renouvelable dans le secteur des transports

Aujourd'hui, l'éthanol compte pour 90 % de la production mondiale de bio-carburant mais présente de nombreux inconvénients [5] telle qu'une faible densité énergétique et une forte hygroscopicité [6]. Comparé à l'éthanol, des alcools plus « lourds » tel que l'iso-pentanol ou le n-pentanol présenteraient des avantages considérables comme une meilleure densité énergétique ou une source d'approvisionnement moins controversée. En effet ces deux isomères du pentanol sont des bio-carburants de 2ème génération qui ne sont pas produit à base de source alimentaire potentielle dont l'homme aurait besoin pour se nourrir tel que les carburants de 1ère génération.

Il est donc primordial de caractériser la cinétique de combustion d'alcools plus lourds envisagés comme carburant ajouté dans les essences. Durant ce travail de thèse, il sera question d'obtenir des données fondamentales de combustion telles que des vitesses de flamme et des profils de concentration d'espèces stables de nouveau substitut à l'essence afin de pouvoir utiliser ces nouvelles données dans le but d'améliorer et contraindre les mécanismes cinétiques détaillés de la littérature. L'acquisition des profils de concentration

d’espèces stables feront l’objet durant ce travail de thèse du développement d’un nouveau dispositif expérimental, un tube à choc couplé à des diagnostiques analytiques de type Chromatographie en phase gazeuse/Spectrométrie de masse (GC/MS), et micro-Chromatographie (µGC) en ligne. Ce dispositif expérimental sera préalablement validé par l’étude de la décomposition thermique du n-heptane derrière une onde de choc réfléchie. Une collaboration avec le groupe TOTAL permettra également d’étudier brièvement la combustion de mélanges d’essence et d’alcool.

Ce manuscrit s’organise en trois principaux chapitres. Le chapitre 1 est une étude bibliographique qui fera la synthèse sur certains aspects fondamentaux de la combustion nécessaire à la compréhension phénoménologique des flammes et un état de l’art sur la combustion de l’éthanol, des isomères du pentanol et du n-heptane. Le chapitre 2 développera les méthodes expérimentales utilisées pendant cette thèse avec également quelques points théoriques et bibliographiques sur les techniques utilisées et le chapitre 3 présentera les principaux résultats et discussions de ce travail. Enfin, une conclusion générale ainsi que des perspectives viennent clôturer ce manuscrit.

CHAPITRE 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre est une étude bibliographique qui fera la synthèse sur certains aspects fondamentaux de la combustion nécessaire à la compréhension phénoménologique des flammes et un état de l'art sur la combustion de l'éthanol, des isomères du pentanol et du n-heptane.

1.1 ASPECT FONDAMENTAUX DE LA COMBUSTION

1.1.1 Généralités

La combustion est une réaction chimique globalement exothermique et autonome, au début lente, mais pouvant devenir ensuite rapide et même violente, avec émission de rayonnements et élévation de température. Nous pouvons distinguer la combustion « lente » de la combustion « vive ». Une combustion est lente dans le cas où elle se produit avec une accélération modérée de la température, c'est généralement le cas pour la combustion de solides. Inversement, la combustion « vive » est plus brutale, avec de fort gradient de température et caractérisée par une vitesse réactionnelle élevée. Selon les conditions de confinement, le dégagement de chaleur de la réaction de combustion peut conduire à une expansion rapide du milieu réactionnel ou à une forte augmentation de pression. L'accélération brutale caractéristique de la combustion vive peut conduire à la formation d'une flamme. Par définition, une flamme est un milieu réactionnel gazeux, hautement énergétique et de volume limité, où se produisent et se soutiennent mutuellement des réactions chimiques, des phénomènes de diffusion d'espèces chimiques et de chaleur, ainsi que des émissions lumineuses. Il existe deux types de flamme, les flammes de pré-mélange où combustibles et comburants sont pré-mélangés comme son nom l'indique et, les flammes non pré-mélangées où dans ce cas combustibles et comburants sont initialement séparés. On préfère parler dans ce dernier cas de flammes de diffusion car le mélange des réactifs initialement séparés dans cette structure de combustion s'effectue par diffusion et détermine la zone de réaction.Les flammes peuvent se propager dans un mélange gazeux inflammable selon deux modes : un mode lent appelé déflagration avec une vitesse subsonique, et un mode rapide appelé détonation, avec une célérité supersonique. Dans certaines conditions spécifiques, une déflagration peut cependant transiter vers la détonation [7,8]. Dans ce travail de thèse, seule la déflagration de flammes pré-mélangées sera étudiée.

1.1.2 La déflagration

Cette partie se focalisera sur la déflagration qui est un des deux modes de propagation d'une flamme. La déflagration comme nous l'avons déjà mentionné est le mode « lent » de propagation d'une flamme, en effet nous parlons ici de flammes ayant des vitesses subsonique de l'ordre de quelques centimètres à quelques centaines de centimètres par seconde [9]. On verra en particulier dans le cas d'un milieu pré-mélangé à écoulement laminaire comment représenter la flamme, quelles sont les conditions d'initiation d'une flamme ainsi que sa propagation. Une partie sera consacrée au mode d'inflammation par étincelle puisqu'il nous intéressera particulièrement. Nous verrons aussi les mécanismes de la propagation de la déflagration.

1.1.2.1 Régime d'écoulement

Une flamme peut se propager à travers deux régimes d'écoulement différents, laminaire ou turbulent et définis par la valeur du nombre de Reynolds « Re ». Le nombre de Reynolds est un nombre adimensionnel qui caractérise la nature du régime d'un écoulement. Si Re < 2200 alors l'écoulement est laminaire et si Re > 3000, l'écoulement sera turbulent. Pour des valeurs intermédiaires 2200 < Re < 3000, on parle alors d'écoulement transitoire.
Dans le cas d'un écoulement dans un tube cylindrique de diamètre d (en cm), où l'écoulement a une vitesse moyenne V_m (en cm/s), une viscosité cinématique μ (en poises) et une masse volumique ρ (en g/cm^3) le nombre de Reynolds, Re, s'exprime par la relation suivante :

$$\mathrm{Re} = \frac{V_m \,.\, d \,.\, \rho}{\mu} \qquad \textbf{1-1}$$

1.1.2.2 Formation d'une flamme

La formation d'une flamme nécessite la présence d'un carburant, ou combustible (un composé réducteur ou donneur d'électrons), d'un comburant (un composé oxydant ou accepteur d'électrons), et d'une énergie d'initiation [10]. De par la nature de ces réactifs, nous pouvons dire que la réaction de combustion est globalement une réaction d'oxydo-réduction [8]. Lorsque l'on provoque artificiellement, à l'aide d'une source d'énergie (étincelle électrique, compression adiabatique ou onde de choc, par contact avec un point chaud ou encore par injection de gaz chaud [11, 12] l'inflammation locale d'un mélange d'un gaz combustible et d'un gaz comburant en proportion convenable, la combustion vive peut se

propager et progresser de proche en proche dans toute la masse gazeuse avec une vitesse déterminée. On perçoit alors une zone très étroite séparant la région des gaz frais de celle des gaz brûlés ; cette zone que l'on peut appeler épaisseur de flamme, est le siège de la réaction chimique très rapide qui transforme les composés initiaux en produits finaux [13]. Pour avoir l'inflammation du mélange gazeux, celui-ci doit se situer dans son domaine d'inflammabilité. Ce domaine est défini comme étant l'intervalle entre le pourcentage molaire minimal et le pourcentage molaire maximal d'un combustible en mélange avec un comburant, et éventuellement un diluant, pour lequel la propagation d'une flamme est autonome. Le domaine varie selon la nature des constituants du mélange gazeux et est influencé par des paramètres internes au mélange tels que la présence d'un diluant, la température et la pression [14, 15].

1.1.2.3 Inflammation par étincelle

Nous allons maintenant nous intéresser à un mode d'inflammation particulier, l'inflammation par une étincelle créée entre deux électrodes. Ce mode d'inflammation est le plus fréquent en laboratoire car il est facilement mis en place et contrôlable. La densité énergétique dépend alors de deux paramètres : l'énergie fournie au milieu et l'espacement des électrodes [16]. L'énergie fournie au milieu dépend des caractéristiques du circuit électrique. On distingue deux types d'étincelle, l'étincelle dite de rupture dans un circuit inductif et l'étincelle dite de décharge d'un condensateur [13]. Si l'on considère un mélange de composition connue, à l'intérieur d'une enceinte comprenant deux électrodes d'écartement d. L'expérience nous montre alors qu'il existe une distance minimale d'inflammation appelée distance de coincement d_q. Au dessous de cette distance la combustion ne pourra pas être initiée (Figure 1-1). En effet, pour des petites valeurs de d, les électrodes absorbent une quantité très importante de la chaleur dégagée par le noyau de flamme naissant. De ce fait, la flamme s'éteint et la propagation de celle-ci s'arrête. Ensuite, à mesure que d augmente, nous remarquons que l'énergie d'inflammation diminue rapidement jusqu'à atteindre un minimum au-delà duquel elle augmente lentement.Pour résumer, si l'énergie de l'étincelle est plus petite que l'énergie minimale (E_{min}) du mélange alors il est impossible d'enflammer ce dernier, peu importe l'écartement des électrodes. De plus, si la séparation des électrodes est plus petite que d_q, alors l'inflammation est impossible, peu importe la quantité d'énergie délivrée. Enfin nous pouvons ajouter que d_q et E_{min} dépendent des propriétés physico-chimiques, de la pression, de la température et de la vitesse de propagation du mélange mais peu de la géométrie des électrodes. Cependant l'énergie minimale d'inflammation ne dépend pas seulement de la

nature du mélange mais aussi des proportions de ses constituants[9]. En effet pour un combustible, une dilution et une pression P donnée, l'énergie minimale a sa valeur la plus faible au voisinage de la stœchiométrie [13] (Figure 1-1).

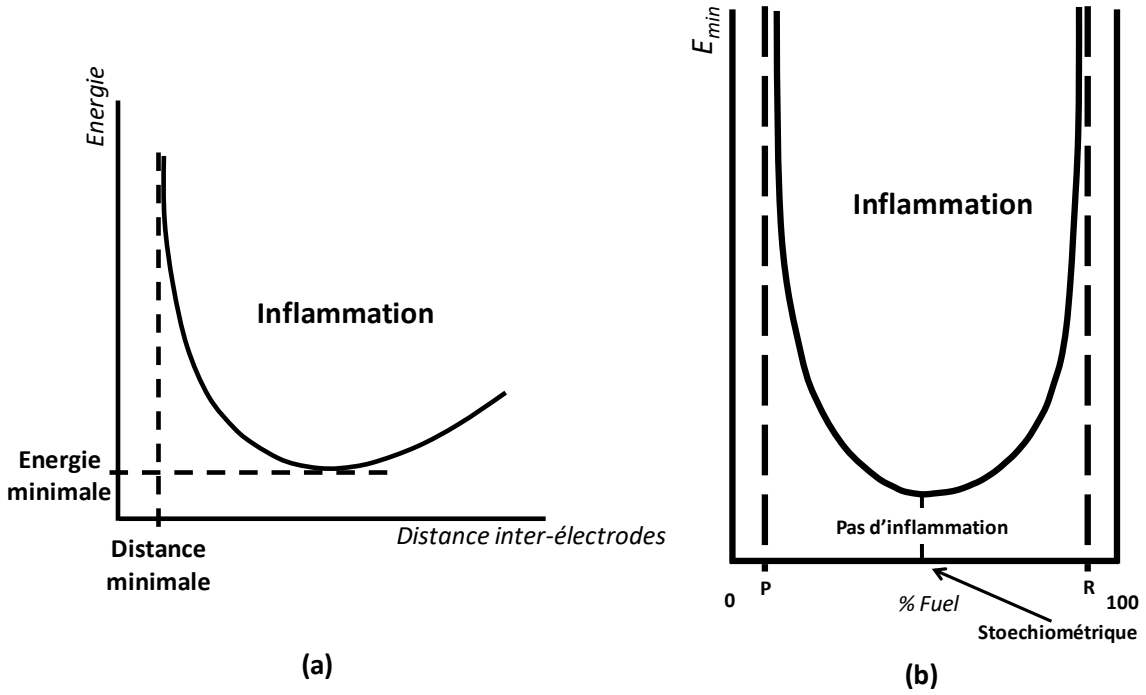


Figure 1-1 : (a) Allumage par étincelle, énergie nécessaire en fonction de l'écartement des électrodes [9]. (b) Effet du rapport d'équivalence sur l'énergie minimale d'inflammation [9].

1.1.2.4 Structure d'une flamme

Selon la théorie de Chapman et Jouguet, la flamme constitue une surface de discontinuité d'épaisseur infiniment mince siège de réactions chimiques de vitesse infinie. Cette théorie n'est cependant pas applicable à la déflagration et ceci s'explique par le fait que les réactions chimiques possèdent des vitesses finies. Ceci implique que le front de flamme possède une épaisseur non négligeable [10]. Ainsi, le front de flamme est en fait une zone de transition dans laquelle les réactifs sont transformés en produit avec une augmentation graduelle de la température de la valeur initiale à la valeur finale [13]. Le front de flamme est généralement découpé en deux zones, la zone de préchauffage assez épaisse et la zone réactionnelle plus fine. Cependant, certains auteurs considèrent qu'une flamme est constituée de trois zones avec une zone de recombinaison qui suit celle de réaction [17]. Une représentation schématique de la structure d'une flamme de pré-mélange éthanol / air simulée à l'aide du code de calcul COSILAB®[18] est donnée enFigure 1-2.

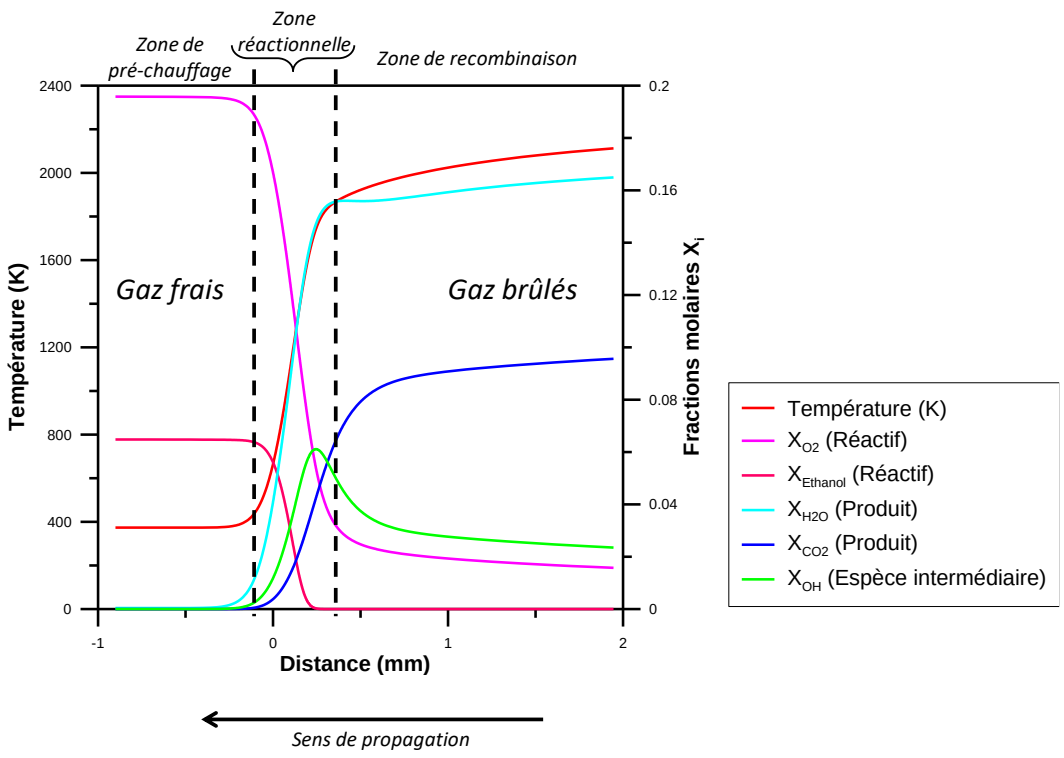


Figure 1-2 :Structure d'une flamme de pré-mélange. Simulation numérique de l'allure générale des profils de température et de concentration au passage du front de flamme. Mélange éthanol-air, Φ = 0.99. Simulation réalisée à l'aide du code COSILAB® [18].

Nous constatons que dans la zone de préchauffage, la température augmente progressivement et cette augmentation se poursuit dans la zone réactionnelle. Les réactifs sont consommés dans la zone réactionnelle pour laisser place aux produits. Dans cette zone réactionnelle nous avons également la formation d'espèces intermédiaires qui interviennent dans le mécanisme réactionnel.

1.1.2.5 Propagation d'une déflagration

¤ *La vitesse fondamentale de flamme de propagation laminaire*

En régime d'écoulement laminaire, une déflagration peut être caractérisée par une vitesse particulière appelée vitesse fondamentale de propagation de flamme, S_L. Nous l'appelons plus communément vitesse fondamentale de flamme et il s'agit d'une propriété intrinsèque du mélange considéré (pour des conditions de température et de pression données). Cette vitesse correspond par définition à la vitesse des gaz frais dans une direction normale au front de flamme. Cette définition suppose que le front de flamme admette une surface parfaitement plane et infiniment mince.

Appelons V_S la vitesse de déplacement de la flamme par rapport à un observateur fixe dans l'espace (le laboratoire par exemple) et appelons V_g la vitesse des gaz frais toujours par rapport à ce même observateur. La vitesse fondamentale de flamme S_L correspond alors à :

$$S_L = V_S \pm V_g \qquad \textbf{1-2}$$

Si la flamme se propage dans le même sens que l'écoulement des gaz frais alors le signe moins est de rigueur dans l'équation 1-2 [9].

Les vitesses fondamentales de flamme peuvent être déterminées via diverses approches expérimentales en utilisant différentes configurations de flamme telle que les flammes en expansion sphérique dans des enceintes fermées, des flammes à contre-courant, des flammes plates stabilisées sur brûleur ou encore les flammes de bec Bunsen [19]. Bien que chaque technique présente des avantages et inconvénients, la méthode de la bombe sphérique est bien adaptée à la mesure de la vitesse fondamentale de propagation laminaire.

La vitesse de flamme peut être influencée par différents paramètres tels que la nature du combustible, la richesse, la dilution ou encore la pression ou la température. Ces deux derniers paramètres ont été étudiés depuis les années 1950 [20,21]. Plusieurs corrélations ont été établies mais la plus utilisée reste celle de Gülder [21].

$$S_L(\Phi, P_u, T_u) = S_L(\Phi, P_r, T_r)\left(\frac{T_u}{T_r}\right)^{\alpha_T} \cdot \left(\frac{P_u}{P_r}\right)^{\beta_P} \qquad \textbf{1-3}$$

Avec, α_T : le coefficient de dépendance en température pour l'expression de la vitesse de flamme ; β_P : le coefficient de dépendance en pression pour l'expression de la vitesse de flamme ; $S_L(\Phi, P_u, T_u)$: la vitesse de flamme recherchée à une pression P_u, une température T_u et une richesse donnée ; $S_L(\Phi, P_r, T_r)$: la vitesse de flamme de référence dans des conditions de référence (pour Gülder : T_r=300K et P_r=0.1MPa).

¤ ***Les théories de la déflagration***

Afin de calculer la vitesse fondamentale de flamme, de nombreuses théories ont été développées. Nous comptons actuellement trois catégories, les théories thermiques, les théories radicalaires et les théories globales (ou complètes).

- *LES THEORIES THERMIQUES*

Ces théories reposent sur le principe que la propagation de la flamme est contrôlée par les transferts de chaleur de proche en proche depuis la zone réactionnelle vers les gaz frais. Nous pouvons citer en particulier la théorie de Mallard et le Châtelier de 1885 et la théorie de Zeldovitch, Franck-Kamenetski et Semenov (Z F-K S) de 1938.

Les théories thermiques remontent donc à Mallard et le Châtelier. Dans leur théorie, ils expliquent que la propagation d'une flamme est contrôlée par les transferts de chaleur de proche en proche depuis la zone de réaction où cette chaleur est libérée vers les gaz frais. Elle suppose également que la zone de flamme est composée de deux zones séparées par l'endroit où se produit l'inflammation [17]. La zone I qui est une zone de préchauffage où les gaz sont chauffés progressivement et linéairement de la température initiale T_1 à la température d'inflammation T_i et la zone II qui est la zone réactionnelle où la température varie progressivement et quasiment linéairement de T_i à la température adiabatique de flamme T_f[10]. Cette théorie propose une relation permettant d'exprimer la vitesse fondamentale de flamme telle que :

$$S_L = \frac{\lambda}{\rho \cdot C_p} \cdot \frac{(T_f - T_i)}{(T_i - T_1)} \cdot \frac{1}{\delta_r} \qquad \textbf{1-4}$$

Avec λ : la conductivité thermique ; ρ : la masse volumique ; C_p : la capacité calorifique à pression constante ; T_i : la température d'inflammation ; T_f : la température adiabatique de flamme ; δ_r : l'épaisseur de la zone réactionnelle.

De plus, le terme de diffusivité thermique peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho \cdot C_p} \qquad \textbf{1-5}$$

Et $\delta_r$peut être relié à S_L et à la vitesse d'avancement de la réaction $v_r = \frac{d\tau}{dt}$ de la façon suivante :

$$\delta_r = \frac{S_L}{v_r} \qquad \textbf{1-6}$$

Ainsi on remarque que :

$$S_L \propto \left(\alpha \cdot \frac{d\tau}{dt}\right)^{1/2} \qquad \textbf{1-7}$$

Ce dernier résultat permet d'avoir une tendance de S_L mais pas de valeur théorique précisedu fait qu'il est difficile d'accéder à T_i.

La théorie Z F-K S se base sur celle de Mallard et le Châtelier. Elle repose aussi sur les hypothèses que la propagation de la flamme résulte d'un mécanisme thermique mais qui inclut la diffusion de chaleur via la diffusion des espèces. D'autre part, Semenov supposa que la température d'inflammation T_i au delà de laquelle toutes les réactions se produisent est très proche de la température de flamme. Cette hypothèse permet d'éliminer T_i du développement mathématique [17].

Dans le cas où les nombre de Schmidt ($Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D}$) et Prandtl ($\Pr = \frac{\mu \cdot C_p}{\lambda}$) sont égaux à 1, une solution analytique est possible donnant la vitesse fondamentale de flamme [16] :

$$S_L = \left[\frac{2.\lambda.C_{p,f}^{n}.Z'.n_{r,0}^{n-1}}{\rho_0.\overline{C}_p^{n+1}} \cdot \left(\frac{n_r}{n_p}\right)^n \cdot \left(\frac{A}{B}\right)^n \cdot \left(\frac{R.T^2}{E_a}\right)^{n+1} \cdot \left(\frac{e^{-\frac{E_a}{R.T_f}}}{(T_f - T_0)^{n+1}}\right)\right]^{1/2} \qquad \textbf{1-8}$$

Le nombre de Lewis ($Le = \frac{\alpha}{D}$) est supposé égal au rapport A/B. De plus, n_r et n_p sont respectivement les nombre de moles des réactifs et des produits ; $\overline{C}_p$: la capacité calorifique moyenne entre T_0 et T_f ; n : l'ordre de la réaction ; Z' : le facteur pré-exponentiel de la loi d'Arrhenius ; Ea : l'énergie d'activation ; D : le coefficient de diffusion massique.

On remarque que la principale différence entre ces deux théories réside dans le fait que pour Zeldovitch, Franck-Kamenetski et Semenov l'expression de S_L est indépendante de Ti.

Pour résumer, les théories thermiques expliquent que les transferts par conduction, convection et rayonnement, assurent la transmission de chaleur libérée dans le front de flamme par les réactions chimiques, à la tranche de gaz frais adjacente, ce qui provoque l'inflammation de ce volume [10].

- *LES THEORIES RADICALAIRES*

Selon cette théorie, le mécanisme qui permet la propagation d'une flamme dans le mélange gazeux est le transfert de matière. Ceci est dû au fait que dans le front de flamme, il existe des fortes conditions de température. Cette haute température fait que les radicaux porteurs de chaînes, de masse moléculaire faible, subissent les effets de l'agitation thermique et diffusent en amont du front de flamme vers la tranche de gaz frais adjacente. Ces espèces vont donc permettre d'initier les réactions d'oxydation dès lors que leurs concentrations deviennent suffisamment élevées dans les gaz frais. Nous pouvons notamment citer les théories de Tanford et Pease, de Van Tiggelen, de Manson et de Gaydon et Wolfhard [10].

- *LES THEORIES COMPLETES*

Les théories complètes comme le nom l'indique font intervenir les trois aspects des théories précédente. En effet elles prennent en considération à la fois les processus des diffusionnels, les phénomènes thermiques et les mécanismes réactionnels complets. Ceci induit une résolution plus complexes et donc des temps de calculs plus important. Elles permettent toutefois de mieux cerner la compétition entre la cinétique chimique et les aspects thermiques [16].

1.1.3 Conclusion

Cette partie nous a essentiellement permis de comprendre des principes fondamentaux de la combustion et notamment, le fonctionnement d'une déflagration d'une flamme de pré-mélange avec des définitions importantes comme la vitesse fondamentale de flamme.

1.2 ETAT DE L'ART SUR LES VITESSES DE FLAMME D'ETHANOL

Dans ce paragraphe, nous résumerons les travaux de la littérature les plus significatifs qui porteront plus précisément sur les mesures de vitesses de flamme d'éthanol. La simulation numérique de l'oxydation de l'éthanol sera également traitée.

1.2.1 Etudes expérimentales

Les vitesses de flamme d'éthanol ont commencé à être étudiées dans les années 1980. Gülder [21] a étudié en 1982 l'impact de la température, de la pression et du rapport de la richesse sur la vitesse de flamme de mélanges éthanol/air. La technique utilisée fut la bombe sphérique. Le volume total de leur enceinte était de 18L. Cette étude a été réalisée pour des

conditions de température comprises entre 300 et 500K, un domaine de pression entre 1 et 8 atm et sur un domaine de richesse allant de 0,7 à 1,4. Les résultats montrent que la vitesse de flamme est maximale aux alentours de Φ=1,075.

En 1992, Egolfopoulos et al.[22] se sont intéressés à l'étude, en brûleur à contre-courant, des vitesses de flamme de mélanges éthanol/air à pression atmosphérique pour trois températures différentes (363, 428 et 453K) et sur un domaine de richesse allant de 0,6 à 1,8. Leurs résultats montrent que la vitesse de flamme est maximale pourΦ=1,15. En comparant leurs données avec la littérature, les auteurs expliquent que pour l'alcane correspondant à l'éthanol (l'éthane), la vitesse de flamme maximale est obtenue pour une valeur de Φ inférieure (Φ=1,05). Ceci s'explique par le fait que la présence de l'atome d'oxygène supplémentaire chez l'éthanol lui permet d'avoir un apport additionnel d' « oxydant » donc la vitesse de flamme maximale est atteinte pour des rapports d'équivalence plus riches.

En 2004, Farrel et al. [23] ont étudié les vitesses de flamme de différents hydrocarbures dont l'éthanol en bombe sphérique à 450K et 3 bar et pour un domaine de richesse allant de 0,55 à 1,3. L'inflammation du mélange se fait soit par laser, soit par électrode. Cependant, pour l'éthanol l'inflammation est réalisée via des électrodes. La technique du Schlieren est utilisée pour visualiser la propagation de la flamme et le volume total de la bombe est de 2,4L. Les résultats montrent que la vitesse de flamme maximale est obtenue à Φ≈1,10.

En 2007, Liao et al.[24] ont mesuré les vitesses fondamentales de flammes de mélanges éthanol/air à haute température initiale (entre 358 et 458K) pour une gamme de richesse allant de 0,7 à 1,4. Ces mesures sont réalisées à pression atmosphérique dans une enceinte rectangulaire de 1,6L à inflammation centrale par électrode. La technique du Schlieren est utilisée pour visualiser la propagation de la flamme. Les auteurs mesurent également l'étirement de la flamme ainsi que la longueur de Markstein. Après avoir fait une extrapolation linéaire à zéro étirement, les auteurs déterminent la vitesse fondamentale de flamme à étirement nul. Les résultats de vitesses de flamme obtenus à 363K et pression atmosphérique montrent que les résultats de Liao et al. sont globalement en accord avec ceux d'Egolfopoulos et al. [22]. Les auteurs ont également étudié la dépendance de la vitesse de flamme avec la température et ont déterminé un coefficient de dépendance en température.

En 2009, Bradley etal. [25] ont réalisé des mesures à haute pression (0,1 à 1,4MPa) de vitesses de flamme pour des mélanges éthanol/air. Ces expériences sont réalisées en bombe sphérique à inflammation centrale par étincelle électrique d'un volume de 3,6L sur un domaine de températures et de richesses allant respectivement de 300 à 393K et de 0,7 à 1,5. La technique du Schlieren est utilisée pour visualiser la propagation de la flamme. La vitesse de flamme est maximale aux alentours de $\Phi \approx 1{,}10$. Les auteurs constatent que les vitesses de flamme déterminées pour les mélanges riches sont supérieures par rapport à celles trouvées par Liao et al. [24] en 2007 dans les mêmes conditions de température, pression et richesse. Les auteurs ont également étudié la dépendance en pression et en température de la vitesse de flamme.

En 2010, Veloo et al. [26] ont déterminé les vitesses fondamentales de flamme à étirement nul de mélanges méthanol/air, éthanol/air et butanol/air en brûleur à contre-courant à pression atmosphérique pour une température initiale de 343K. Une vitesse de flamme maximale est observée aux alentours de $\Phi = 1.1$. Les auteurs confirment les propos d'Egolfopoulos et al. [22]de 1992 sur le comportement des flammes d'alcanes correspondant aux alcools avec donc un maximum observé aux alentours de $\Phi = 1.05$ pour les alcanes et $\Phi = 1.10$ pour leurs alcools correspondant. La même année, Tian et al. [27] ontétudié les vitesses de flammes du 2,5-Dimethylfuran et les compare à celles de l'éthanol. L'étude est réalisée à 0.1MPa à l'aide d'une enceinte fermée à inflammation centrale par étincelle électrique. Les conditions de température étudiées vont de 323 à 373K. La technique du Schlieren est utilisée pour visualiser la propagation de la flamme. Les auteurs expliquent que leurs vitesses de flamme ne sont pas en accord avec celles de la littérature.

Un peu plus tard, Konnov et al.[28] ont étudiél'impact de la température sur la vitesse fondamentale de flamme d'éthanol. L'étude a été menée à pression atmosphérique sur un brûleur à flamme plate ce qui a permis d'obtenir une flamme sans l'influence de l'étirement. Ce dispositif expérimental a été longtemps utilisé pour des gaz et a été appliqué pour la première fois à des liquides. Les domaines de température et de richesse sur lesquelles ont été réalisé les expériences allaient respectivement de 298 à 358 K et de 0,65 à 1,55. A partir de leurs mesures expérimentales, les auteurs ont dérivé un coefficient de dépendance en température α (voir équation 1-3) et ont étudié son évolution en fonction de la richesse.

En 2011, Van Lipzig et al. [29] ont mesurédes vitesses de flamme de n-heptane, d'isooctane et d'éthanol ainsi que celles de leurs mélanges binaires et ternaires. Le dispositif expérimental est un brûleur à flamme plate, le même que celui utilisé dans le papier de Konnov et al. [28]. Le montage expérimental est très similaire à celui utilisé par Konnov et al. [28] en 2010. Les expériences sont menées à pression atmosphérique entre 298 et 338 K pour un domaine de richesse allant de 0,6 à 1,5. Il se trouve que leurs résultats se révèlent être plus élevés que ceux de Konnov et al. [28]. Les auteurs expliquent cette différence par le fait que les valeurs de Konnov et al. [28] sont biaisées à cause d'une procédure incorrecte dans la mesure de la température du brûleur.La même année, Broustail et al. [30] ontcomparé l'addition de butanol sur l'isooctane par rapport à l'éthanol. Pour cela, ils mesurent les vitesses de flamme en bombe cylindrique de 24L à inflammation centrale par électrodes de ces composés purs et en mélanges. Les expériences sont réalisées à 1bar et 393K et pour un domaine de richesse allant de 0,8 à 1,4. Ils utilisent l'expression non-linéaire récemment proposée par Kelley et Law[31]afin d'extraire la vitesse spatiale à étirement nul V_S^0. A partir du coefficient d'expansion des gaz brûlés ils extraient ensuite classiquement S_L^0. Ces résultats montrent un maximum de la vitesse de flamme pour l'éthanol Φ = 1.1. Les auteurs montrent que leurs résultats sont en accord avec ceux de Liao et al.[24].

En 2012, Varea et al. [19] ont mesuré les vitesses de flamme de mélanges méthane/air, iso-octane/air et éthanol/air à 373 K, sur un domaine de pression et de richesse allant de 0.1 à 5 MPa et de 0.7 à 1.5, respectivement. Les auteurs présentent dans ce papier une nouvelle méthode de mesure de la vitesse de flamme basée sur la détermination directe de la vitesse de déplacement de la flamme et de la vitesse globale des gaz frais prochent de la zone de pré-chauffage du front de flamme.Ils comparent leur nouvelle méthode à la méthode utilisée classiquement dans le cas des flammes en expansion sphérique. Leur principale observation est que, pour des mélanges méthane/air, leur nouvelle méthode donne des résultats relativement bons mais, ils observent un écart pour les mélanges iso-octane/air et éthanol/air. La méthode classique est utilisée dans ce travail de thèse et sera expliquée dans la partie §2.3.1.1. Ils utilisent une relation non-linéaire pour dériver leurs vitesses fondamentales de flamme.

En 2014, Dirrenberger et al. [32] ont mesuré avec un brûleur adiabatique à flamme plate à pression atmosphérique et 358K, des vitesses de flamme de mélanges essence/air avec addition d'éthanol. Ils ont utilisé le même brûleur que dans les publications précédentes de

Van Lipzig et al. [29] et Konnov et al. [28]. Ils ont également mesuré les vitesses de flamme d'éthanol pur à différentes températures (298, 358, 398 K) sur un domaine de richesse allant de 0.7 à 1.5. La même année, Sileghem et al. [33] ont utilisé la même méthode que Dirrenberger et al. [32] pour mesurer des vitesses de flamme de méthanol, d'éthanol et de leurs mélanges binaires et quaternaires avec de l'iso-octane et du n-heptane. Les mesures ont été réalisées à pression atmosphérique, pour des domaines de températures et de richesses allant de 298 à 358K et de 0.7 à 1.5, respectivement. Les auteurs comparent leurs résultats avec ceux de publications antérieurs à leur groupe [28; 29; 32]. Ils observent des différences notables qu'ils attribuent à une mauvaise lecture de thermocouple et à de la condensation dans la canalisation du fuel.

La Figure 1-3 montre des résultats de vitesses de flamme de la littérature à 358 K (à 1 bar et 1 atm) mesurées dans différentes configurations de flamme (brûleur adiabatique [33], flamme en expansion sphérique dans une enceinte rectangulaire de 1.6 L [24], flamme en expansion sphérique dans une enceinte sphérique de 3.6 L [25]). Pour des valeurs de richesses comprises entre $0.7 \leq \Phi \leq 0.9$, nous observons un bon accord entre Bradley et al. [25] et Liao et al. [24] alors que Sileghem et al. [33] en brûleur adiabatique sur-estiment leurs valeurs. Au dela de $\Phi = 0.9$, on observe un désaccord total entre les trois auteurs.

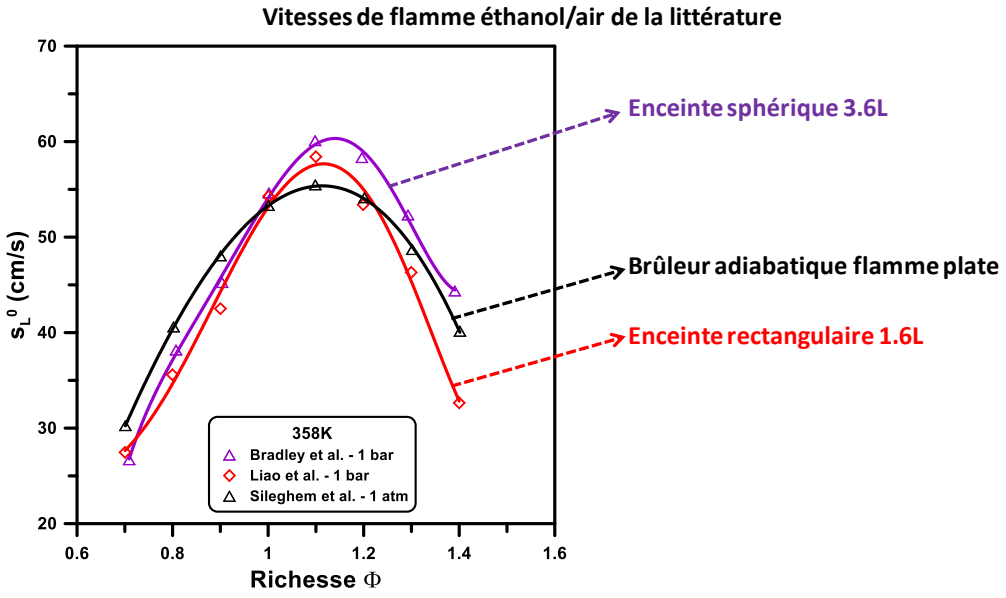


Figure 1-3 : Comparaison des vitesses de flamme de la littérature à 358 K mesurées dans différentes configurations. Les traits plein lient juste les points expérimentaux. Comparaison entre Bradley et al. [25], Liao et al. [24] et Sileghem et al. [33].

1.2.2 Simulation numériques

Dans cette partie nous allons nous intéresser aux travaux de modélisation effectués en ce qui concerne les vitesses de flamme d'éthanol. En effet de nombreux travaux de modélisation ont été menés sur l'oxydation de l'éthanol ces trente dernières années [34,35,36,37,38,39].

Les premières études de modélisation de vitesse de flamme d'éthanol remontent à 1992. Egolfopoulos utilise alors des codes 1D pour modéliser la propagation de ses flammes dont les références sont disponibles dans sa publication [22]. Le mécanisme cinétique utilisé comprend 35 espèces et 196 réactions et la modélisation est proche des valeurs expérimentales proposées par Egolfopoulos.

En 1999, Marinov [36] développe un mécanisme cinétique détaillé de l'oxydation haute température de l'éthanol. Son mécanisme a été validé sur de nombreuses données expérimentales dont les vitesses de flamme [22,21]. En 2007, Saxena et al. [37] ont mis au point un nouveau mécanisme cinétique pour la combustion de l'éthanol. Il a été testé sur de nombreuses et variées données expérimentales. La modélisation des vitesses de flamme de Egolfopoulos [22] est en bon accord avec l'expérience malgré une surestimation de la vitesse de flamme pour des richesses comprises entre 0,7 et 0,9. En 2010, Veloo et al. [26] ont modélisé les vitesses de flamme obtenues lors de leurs expériences en brûleur à contre courant. Pour cela, ils utilisent le mécanisme cinétique détaillé du diméthyle-éther de Zhao et al. [40]. Ce mécanisme surestime la vitesse de flamme pour les mélanges pauvres et stœchiométrique mais simule correctement les résultats pour les mélanges pauvres.

En 2011, Leplat et al. [39] ont construit un mécanisme cinétique détaillé comprenant 60 espèces et 420 réactions à partir de données de la littérature et à partir de leurs dernières données expérimentales obtenues en brûleur et réacteur auto-agité. Le mécanisme fut testé sur de nombreuses données expérimentales dont des vitesses de flamme. Il prédit correctement l'ensemble des données. Plus précisément, Leplat et al. ont testé leur mécanisme sur les données de Liao et al. [24] et de Bradley et al. [25]. Il ressort de cette modélisation que le modèle estime correctement les résultats expérimentaux pour des conditions de basses pressions et température mais pas pour des domaines de hautes températures (>350K) ou hautes pressions (>0.5MPa). Nous pouvons également ajouter que pour Bradley et al. [25] le modèle sous-estime la vitesse pour les mélanges riches.

En 2012, le groupe du Pr. Ranzi (Creck Modeling, Politecnico di Milano, Italie). ont réalisé un vaste travail pour collecter des données expérimentales sur des vitesses de flamme d'hydrocarbures et de fuels oxygénés afin de construire un modèle cinétique détaillé capable

de décrire la pyrolyse et l'oxydation à haute température de cette large variété d'espèces (Ranzi et al. [41]).

1.2.3 Conclusion

L'étude bibliographique sur les vitesses de flamme d'éthanol montrent que globalement pour des mélanges éthanol/air, la vitesse de flamme est maximale légèrement au-dessus de la stœchiométrie. En revanche, nous remarquons que malgré une vaste base de données expérimentales sur les vitesses de flamme d'éthanol, il existe de nombreux désaccords entre les auteurs (exemple Figure 1-3) avec un désaccord plus prononcé du coté riche.

- ⇨ *Acquérir de nouvelles mesures de vitesses de flamme dans notre dispositif expérimental avec la meilleure précision possible s'avère donc nécessaire.*

1.3 ETAT DE L'ART SUR L'OXYDATION ET LA PYROLYSE DU PENTANOL ET DE L'ISO-PENTANOL

Dans ce paragraphe, nous résumerons les travaux de la littérature les plus significatifs qui porteront sur l'oxydation de deux isomères du pentanol : le 1-pentanol et l'iso-pentanol. La simulation numérique de l'oxydation de ces deux composés sera également traitée.

1.3.1 Etudes expérimentales et de simulation

Les recherches concernant les alcools lourds tels que les isomères du pentanol ont commencé il y a une quinzaine d'année. Nous pouvons notamment citer les travaux moteurs de Gautam et Martin [42], Gautam et al.[43] en 2000. Ces auteurs observent que les alcools à masse molaire plus élevée mélangés à l'essence tendent à s'enflammer plus rapidement, ce qui constitue un avantage non négligeable [44].
En 2010, Yang et al. [45] ont étudié la combustion de l'***iso-pentanol*** dans un moteur HCCI et ont démontré son utilité en conditions moteur.

L'année suivante, Togbé et al. [46] ont étudié l'oxydation du ***n-pentanol*** en bombe sphérique (23.32 Litres) et en réacteur parfaitement agité. Ils ont mesuré les profils de concentration d'espèces stables à 10 atm, sur un domaine de richesse compris entre 0.35 et 4. La température variait de 770 à 1220 K. Les vitesses de flamme de mélanges n-pentanol/air ont été déterminée sur un domaine de richesse allant de 0.7 à 1.4 et pour une pression et

température de 1 atm et 423 K, respectivement. Un modèle cinétique détaillé composé de 2099 réactions et 261 espèces a été développé.

En 2011, Dayma et al. [5] ont étudié l'oxydation de l'***iso-pentanol*** et ont obtenu des profils de concentration d'espèces stables à 10 atm sur un domaine de richesse (0.35 – 4) et de température (530 – 1220 K). Un modèle cinétique détaillé composé de 2170 réactions et 419 espèces a été développé. L'auto-inflammation de l'***iso-pentanol*** a été également étudiée en 2012 par Tsujimura et al. [6]. Les auteurs ont mené des expériences en tube à choc et en machine à compression rapide et ont déterminé les délais d'auto-inflammation de mélanges iso-pentanol/air sur un large domaine de températures, richesses et pressions (652 – 1457 K ; 0.5 – 2 ; 0.7- 2.3 MPa, respectivement). Dans ce travail, un modèle cinétique détaillé représentant la chimie haute et basse température de l'iso-pentanol a été développé. La même année, Heufer et al. [47] ont présenté un modèle cinétique détaillé (599 espèces et 3010 réactions) pour l'oxydation du ***n-pentanol*** et le valide sur des données expérimentales de délais d'auto-inflammation (Heufer et al. [48]), de spéciation en réacteur parfaitement agité ([46]) et en vitesses de flamme ([46]).

En 2013, Tang et al. [49] ont mesuré des délais d'auto-inflammation dans l'argon pour trois isomères du pentanol dont ***l'iso et le n-pentanol***. Les expériences ont été menées entre 1100K et 1500K à deux pressions, 1.0 et 2.6 atm. Le domaine de richesse étudié allait de 0.25 à 1.0 et les auteurs ont également fait varier la quantité d'oxygène des mélanges fuel/O_2/Ar de 3.75% à 15%. Les modèles de Togbé et al [46] et Dayma [5] et al. ont été utilisés pour simuler leurs résultats. Il a été observé un bon accord pour le n-pentanol avec le modèle de Togbé et al [46] à la richesse 0.25 mais une déviation du modèle a été ensuite notée quand la richesse augmente. Le modèle de Dayma et al. [5] pour l'iso-pentanol a relativement bien prédit les délais à haute température mais les a surestimés de 50 % à plus basse température pour tout le domaine de richesse. La même année, Mani Sarathy et al. [50] ontdéveloppé et validé un mécanisme cinétique détaillé pour l'oxydation de l'***iso-pentanol*** sur de nombreux résultats expérimentaux :

- Délais d'auto-inflammation en tube à choc (819 à 1252 K, 40 à 60 bars et richesse de 0.5 à 2) et machine à compression rapide (T<800K à environ 40 bars)
- Spéciation d'espèces en réacteur parfaitement agité (700 à 1200 K, 5 bars, domaine de richesse de 0.35 à 4)
- Vitesses de flamme en flamme à contre-courant (353K, 1 atm, domaine de richesse de 0.6 à 1.6)

Trois isomères du pentanol dont le ***n-pentanol*** ont été étudiés par Li et al. [51]. Les auteurs se sont intéressés aux vitesses de flamme en bombe cylindrique de mélanges pentanol/air sur un domaine de richesse, pression et température allant de 0.6 à 1.8, 0.10 à 0.75 MPa et de 393 à 473K, respectivement. Les auteurs utilisent une extrapolation linéaire pour déterminer leurs vitesses de flamme. La modélisation cinétique des résultats a été réalisée avec le modèle de Togbé et al. [44]. Un bon accord est observé pour les mélanges stœchiométriques et riches mais cependant le modèle sous-estime les données pour les mélanges pauvres.

En 2015, Li et al. ont continué leur étude sur les vitesses de flamme d'isomères du pentanol en bombe cylindrique [52]. Ils ont notamment étudié ***l'iso et le n-pentanol***entre 393 et 473 K et sur un domaine de pressions et de richesses allant de 0.1 à 0.75MPa et de 0.6 à 1.8, respectivement. Les auteurs ont utilisé une extrapolation non-linéaire pour la détermination de leurs vitesses de flamme. Les données obtenues pour le n-pentanol sont les données de leur précédente publication [51] mais actualisées avec une extrapolation non linéaire de la vitesse de flamme.

1.3.2 Conclusion

Pour conclure, nous constatons que nous pouvons recenser plus d'études expérimentales sur le n-pentanol, notamment en vitesses de flammes. Deux groupes ont mesurés des vitesses de flammes de n-pentanol dans différentes conditions de pressions et températures (Togbé et al. [46] et Li et al. [51]) en bombe sphérique et cylindrique de petit volume. Pour l'iso-pentanol, Mani Sarathy et al. [50] et Li et al. [52] ont obtenu des vitesses de flamme dans des configurations un peu plus variées. Pour les profils d'espèces, seule de l'oxydation a été réalisée pour l'iso ou le n-pentanol par un groupe du CNRS d'Orléans [5,46]. Enfin des délais d'auto-inflammation ont été mesurés par divers groupes pour les deux isomères du pentanol. Des modèles cinétiques détaillés ont été développés pour le n-pentanol et l'iso-pentanol mais ne sont pas tous en accord avec l'expérience.

- ⇨ *Nous constatons que l'acquisition de profils d'espèces pour la décomposition thermique du n-pentanol et d'iso-pentanol pourrait aider à contraindre plus les modèles existant. De plus, sachant depuis l'étude bibliographique sur l'éthanol, qu'il existe une grande dispersion des données de vitesses de flamme en fonction des auteurs et de la configuration de flamme, des résultats supplémentaires en*

vitesses de flamme dans notre configuration sphérique seraient un apport pour la communauté scientifique non négligeable.

1.4 ETAT DE L'ART SUR LA MESURE D'ESPECES INTERMEDIAIRES DU N-HEPTANE

Dans ce paragraphe, nous résumerons les travaux de la littérature les plus significatifs et qui donc porteront plus précisément sur les mesures d'espèces intermédiaires lors de la décomposition ou de l'oxydation du n-heptane.

Ces études sont réalisées dans différents dispositifs de laboratoire qui généralement permettent de réaliser des travaux dans des domaines de température complémentaires et pour différentes pressions initiales. Chaque dispositif sera caractérisé par des temps d'observation différents et par une déviation vis-à-vis du réacteur « idéal » qu'il est sensé représenté. Par souci de clarté, les résultats seront présentés par type de réacteur utilisé pour mener les études.

1.4.1 Données obtenues en tube à choc

La décomposition thermique du n-heptane à haute pression (25 à 50 atm) a été étudiée par Garner et al. [53] par la méthode du tube à choc couplée à un système d'analyses des gaz par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CPG-MS). Les gaz étaient prélevés derrière l'onde de choc et stockés dans des ballons en acier inoxydable avant d'être analysés. Les temps de réactions étaient estimés être de l'ordre de 1 à 3 ms ce qui est typique des tubes à choc. Le domaine de température étudié s'étalait de 1000 à 1350 K.

Différentes espèces intermédiaires ont pu être détectées :

- *Méthane, éthane, butane,*
- *Ethylène, propène, pentène, 1,2-propadiène, 1,3-butadiène, pentadiène, 1,5-hexadiène.*
- *Acétylène, propyne,*

Un exemple de profils d'espèces obtenus au cours de cette étude est représenté sur la Figure 1-4. On peut voir sur cette figure, que lorsque la température est au-dessus de 1150 K, le n-heptane se décompose est donne naissance à des espèces intermédiaires dont la fraction molaire augmente lorsque la température du mélange réactif diminue (et donc plus de n-heptane est consommé). On peut voir aussi que les espèces majoritaires produites sont l'acétylène, l'éthylène, l'éthane et le propène.

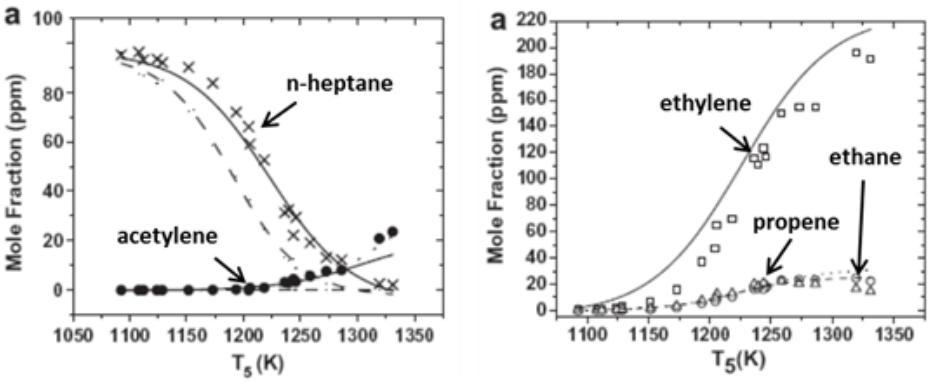


Figure 1-4 : Principales espèces mesurées par Garner et al. [53] lors de la décomposition thermique, à 25 bar, du n-heptane derrière une onde de choc.

Le bilan de carbone lors de cette étude était de l'ordre de 83 % ce qui indique que l'analyse n'était pas complète et que par conséquent des espèces n'ont pu être identifiées soit par manque de colonne adéquate soit lors du prélèvement dans des réservoirs en inox, une partie des espèces lourdes s'est condensée à la paroi des réservoirs. De plus, les analyses par CPG ne permettent pas de mesurer les espèces radicalaires mais uniquement les stables.

La mesure des espèces radicalaires ou fortement instables ne peut se faire par prélèvement mais par des méthodes in-situ non-intrusives telles que la spectrophotométrie d'émission ou d'absorption. Ce type de mesures a été réalisé en couplant un système d'absorption laser au tube à choc. Différentes longueurs d'onde ont été utilisées, afin de mesurer des espèces aussi bien stables (n-heptane, CO_2, H_2O) qu'instables (OH, CH_3) par le groupe Hanson à Stanford [54, 55, 56, 57, 58]. Ces études permettent de suivre l'évolution des espèces en fonction du temps pour des conditions de température et de pression derrière l'onde de choc réfléchie. Davidson et al. [54] ont mesuré la fraction molaire en CH_3 lors de l'oxydation du n-heptane (100 et 500 ppm de fuel dans l'argon, mélange stœchiométrique) pour des pressions comprises entre 1,6 et 2 atm, des températures derrière l'onde de choc comprise entre 1100 et 1560 K. Vasu et al. [55] ont mesuré la fraction molaire du radical OH dans des conditions comparables de dilution à une pression plus élevée (environ 15 atm) et pour un domaine de température compris entre 1121 et 1271 K. Pilla et al. [57] ont mesuré, par absoption laser, la concentration en CH_3 lors de la décomposition thermique du n-heptane (300 ppm dans l'argon) pour des pressions proches de 3 atm et des températures comprises entre 1247 et 1874 K. Pyun et al. [58] ont aussi mesuré le méthane et l'éthylène lors de la décomposition thermique du n-heptane (1 % le reste étant de l'argon) pour une pression avoisinant les 1,5 atm et un domaine de température compris entre 1200 et 1600 K.

Ainsi, sur la Figure 1-5-a, on peut voir l'évolution de la concentration en n-heptane au cours du temps pour une température derrière le choc de 1365 K. Sur cette même figure, on peut

voir l'évolution de l'un des produits issu de l'oxydation du n-heptane, l'éthylène. Sur la Figure 1-5-b, on peut voir aussi l'apparition d'une part du radical OH ainsi que l'eau et le dioxyde de carbone. Sur la Figure 1-5-c et la Figure 1-5-d, on peut voir l'évolution du radical CH_3 au cours de l'oxydation de n-heptane à richesse 1 pour différentes températures derrière l'onde de choc réfléchie. On peut voir ainsi que les espèces intermédiaires sont d'abord produites avant d'être consommées, et que la concentration de ces espèces passe par un maximum qui varie selon la valeur de la température initiale du milieu réactif. La variation en termes de position temporelle et valeur indique la modification de l'importance relative des différents chemins réactionnels responsables de l'oxydation du n-heptane et de la production des produits finaux.

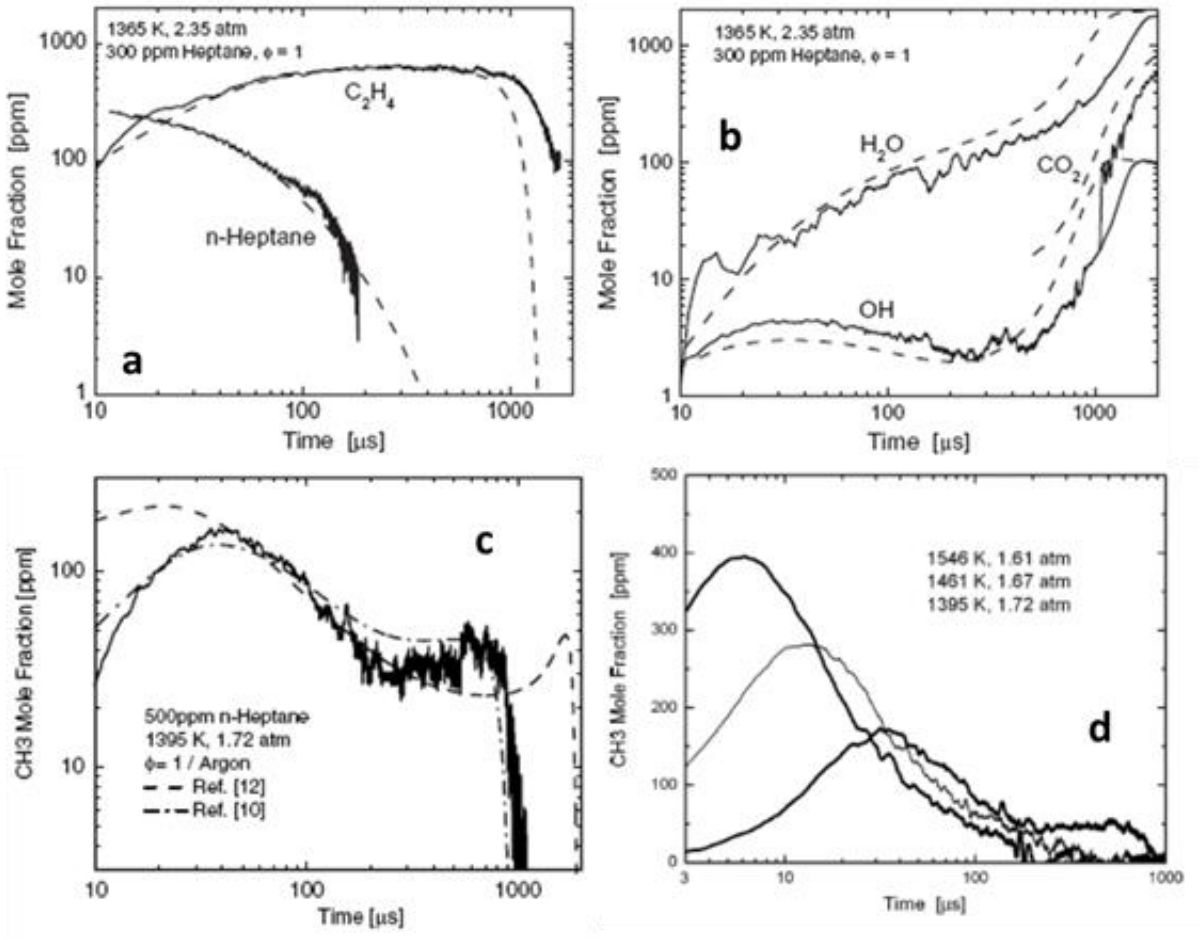


Figure 1-5 : Profils temporels du n-heptane (a) et de différents intermédiaires (a, b, c et d) mesurés lors de l'oxydation du n-heptane à richesse 1et fortement dilué par de l'Argon. (a) et (b) d'après [56] ; (c) et (d) d'après [54].

Ces résultats expérimentaux sont importants pour la validation de modèles cinétiques détaillés. Cependant, les diagnostics qui permettent d'obtenir de telles mesures restent limités à quelques espèces en raison de la difficulté d'adapter la longueur d'onde de la lumière incidente au dosage d'une espèce donnée. Ils constituent un bon complément aux données

obtenues par des analyses « off-line » par CPG/MS. Cette dernière permet de doser un nombre d'espèces beaucoup plus important.

1.4.2 Données obtenues en machine à compression rapide

L'utilisation de la machine à compression rapide, couplée à un système de prélèvement des gaz à un instant donné durant le processus d'inflammation, permet de déterminer les espèces produites par l'oxydation du fuel étudié.

Dans le cas du n-heptane, Minetti et al. [59] ont réalisé un prélèvement pour une température de 667 K et à une pression de 3,4 bar correspondant à un délai d'inflammation de 41 ms. Ce prélèvement a été effectué en provoquant la rupture d'une membrane et une détente rapide des gaz de combustion dans un grand volume gelant ainsi les réactions. L'analyse par CPG/MS a permis l'identification de 36 espèces. Karawat et al. [60] ont aussi utilisé une machine à compression rapide avec prélèvement des gaz reposant sur une technique différente : différentes sondes ont été utilisées reliées à des vannes rapides permettant le prélèvement de faibles quantités de gaz durant l'inflammation. Les conditions de température et de pression dans ce cas sont de 701 K et 9,02 atm respectivement avec un rapport Inerte/O_2 de 5,64. Cependant, cette technique est moins efficace que celle développée par Minetti et al., en effet moins d'espèces ont pu être identifiées notamment les oxygénées en C7 représentatives de la chimie basse température.

Un exemple de profils d'espèces mesurés dans le cas de l'étude menées par Karwat et al. [60] est donné sur la Figure 1-6 où le temps est normalisé par rapport à l'occurrence du délai de flamme froide (temps normalisé égale à 1). Ces auteurs ont reporté sur leur figure les résultats obtenus par Minetti et al. (cercle rouge).

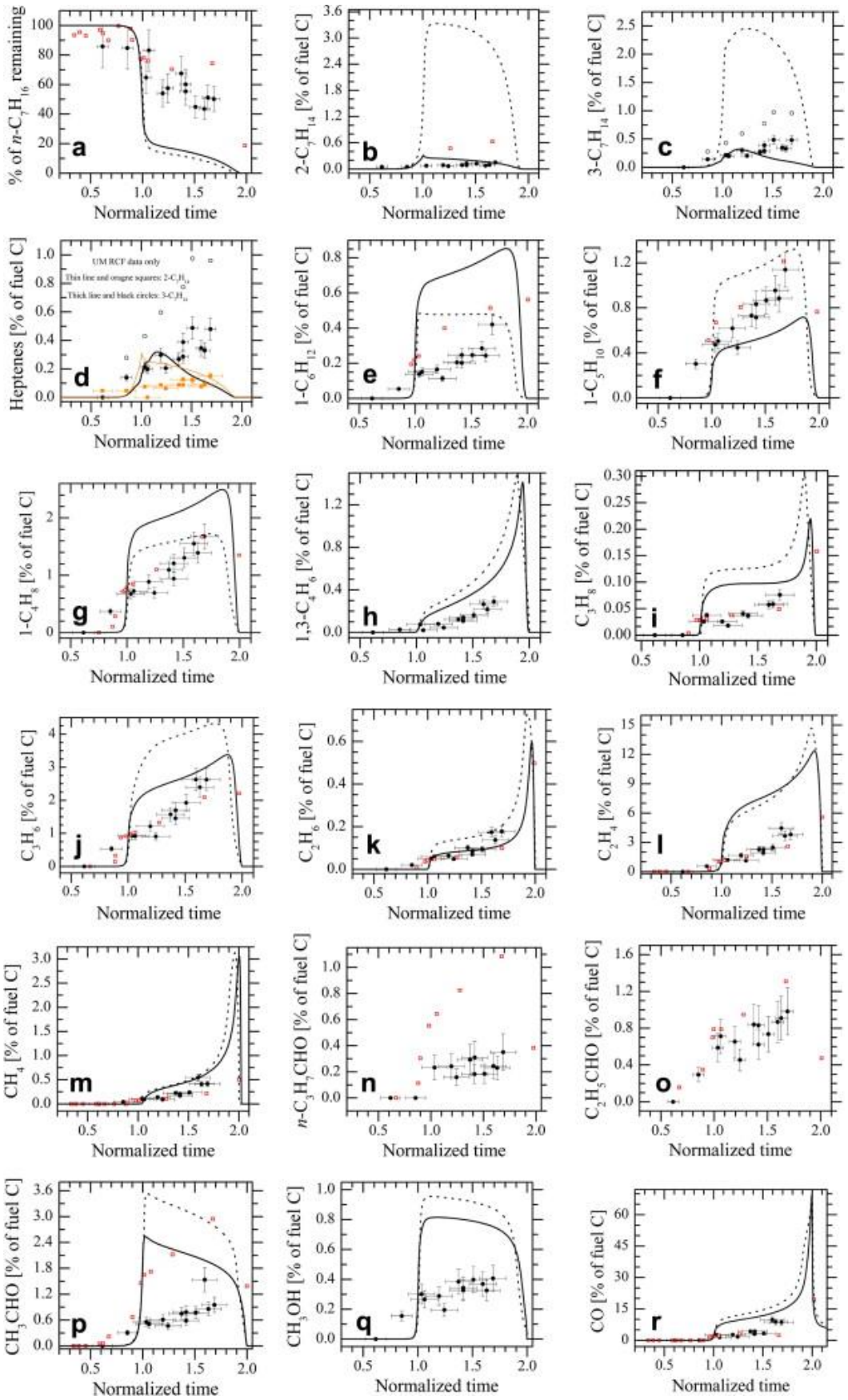


Figure 1-6: Profils d'espèces majoritaires mesurées dans la machine à compression rapide de Kerwat et al. [60].

1.4.3 Données obtenues en réacteur auto-agité

Le domaine des basses températures et des températures intermédiaires a aussi largement été étudié par la méthode du réacteur auto-agité. Dans cette configuration, le mélange gazeux étudié est introduit d'une manière continue dans un réacteur généralement en quartz chauffé à la température choisie. Une fois le régime stationnaire établi, un prélèvement des gaz ayant réagis est réalisé au moyen d'une sonde de prélèvement. Ce prélèvement est effectué pour un temps de résidence donné. La première étude concernant le n-heptane en réacteur auto-agité a été réalisée parChakir et al. [61] en 1992. Ces auteurs ont étudié l'oxydation du n-heptane, à une richesse de 2, pour une pression de 1 atm et une température de 950 K en faisant varier le temps de résidence de 0,08 à 0,3 s (Figure 1-7-a). Cette figure donne l'évolution de la fraction molaire en n-heptane dans le réacteur en fonction du temps de résidence. Ainsi, comme on peut s'y attendre, plus le temps de résidence est long et plus le n-heptane est consommé. Cette figure illustre aussi l'apparition des espèces intermédiaires issues de l'oxydation du n-heptane à 950 K et 1 atm.

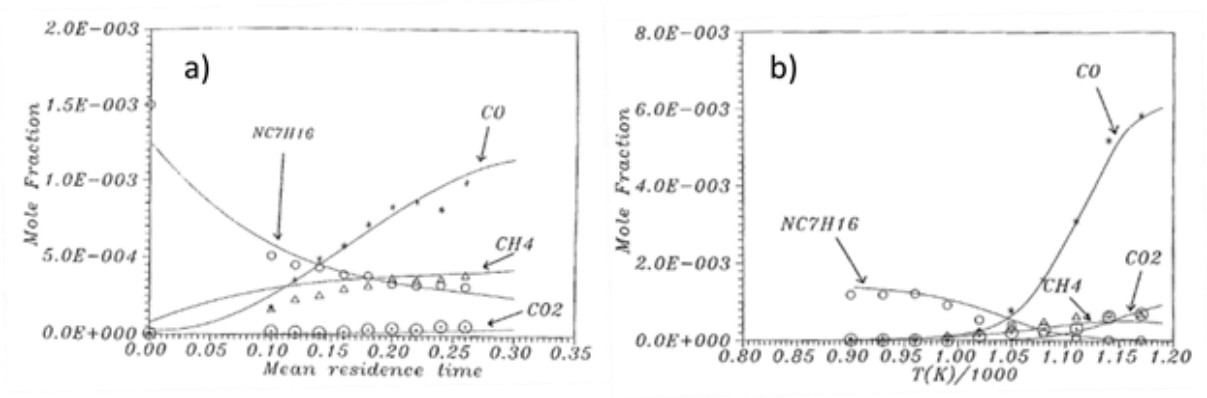


Figure 1-7 : Mesures de profils d'espèces issues de l'oxydation du n-heptane, pour une richesse de 2 et une pression initiale de 1 atm. (a) : la température de réaction est fixée à 950 K ; (b) le temps de résidence est fixé à 0,2 s d'après [61].

L'analyse des gaz issus de l'oxydation du n-heptane à richesse 2 a aussi été étudiée par ces mêmes auteurs pour un temps de résidence fixé à 0,2 s dans un domaine de température compris entre 900 et 1175 K (Figure 1-7-b). On peut voir que la fraction molaire en n-heptane diminue lorsque la température de réaction est augmentée. La consommation du n-heptane résulte en la formation d'espèces intermédiaires comme le CO et le CH_4 mais aussi un des produits, le CO_2, de plus l'allure monotone du profil du n-heptane montre que, dans ce domaine de température, aucune flamme froide n'existe. Les espèces représentées sur la Figure 1-7 ne sont pas les seules identifiées par ces auteurs, mais de nombreuses espèces ont pu être détectées comme :

- *éthylène, éthane, acétylène,*
- *propène, butène, pentène, 1,3-butadiène, hexène*

– *aucune espèce oxygénée n'a été détectée confirmant ainsi l'absence de flamme froide dans leurs conditions expérimentales.*

L'étude a été étendue pour inclure le domaine des flammes froides en étudiant le n-heptane dans un domaine de température plus large (550 K-1150K) et à des pressions plus élevées (1-40 bar) par Dagaut et al. [62]. La Figure 1-8 illustre la variation des fractions molaires des différentes espèces identifiées en fonction de la température dans le cas de l'oxydation du n-heptane à richesse 1, pour une pression initiale de 10 atm et un temps de résidence de 0,5 s. Le profil de n-heptane ne suit pas une courbe monotone (Figure 1-8-a) mais on note une ré-augmentation de la fraction molaire pour des températures comprises entre 700 et 750 K. Cet abaissement de la réactivité est typique des flammes froides avec un coefficient négatif de température dans ce domaine. Sur cet intervalle particulier de température, on note la formation non seulement des espèces présentes aussi à haute température (CO, CO_2, éthylène, propène, 1-butène) comme on peut le voir sur la Figure 1-8-a et la Figure 1-8-b, mais aussi d'espèces intermédiaires oxygénées typiques du domaine des basses températures (acétaldéhyde, tetrahydrofuranes substitués) comme indiqué sur la Figure 1-8-d. Environ 44 espèces différentes ont été identifiées par CPG/SM.

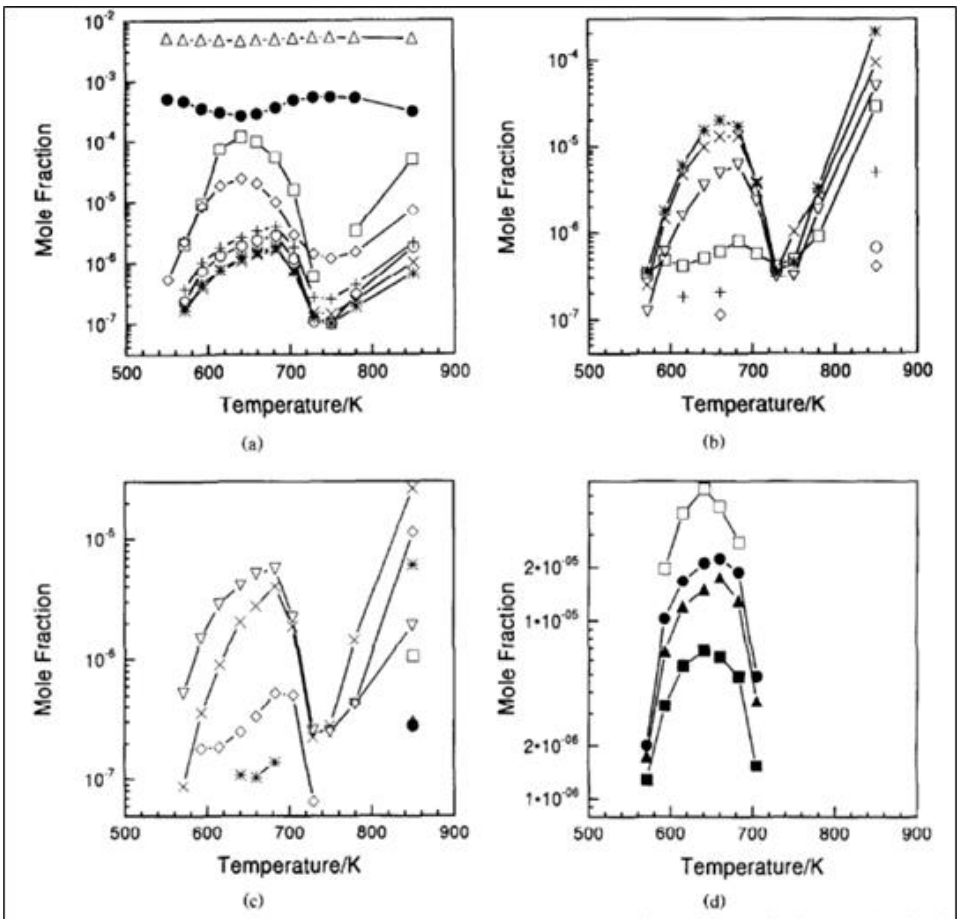


Fig. 2. Molecular species profiles obtained from the reaction of 0.05 % *n*-heptane, 0.55% O_2, and 99.4% N_2 in a jet-stirred reactor (τ = 0.5 s, ϕ = 1.0, P = 10 atm). Symbols, (a): ●, *n*-heptane; +, trans-2-heptene, *, cis-3-heptene, ○, 1-heptene; ×, cis-2-heptene, △, O_2; □, CO; ◇, CO_2; (b) □, CH_4; +, ethane; •, ethylene; ×, propene; ○, propane; ◇, trans-2-butene, ∇, 1-butene; (c): ●, cis-2-butene; •, 1, 3-butadiene; ○, trans-2-pentene; ×, 1-pentene; △, cis-2-pentene; □, 1, 3-pentadiene; ◇, 1-hexene; ∇, trans-3-heptene; (d): □, acetaldehyde; ●, cis-2-methyl-5-ethyl-tetrahydrofuran; ▲, trans-2-methyl-5-ethyl-tetrahydrofuran; ■, 2-propyl-tetrahydrofuran.

Figure 1-8 : Espèces mesurées lors de l'oxydation du n-heptane à richesse 1, pour une pression initiale de 10 atm et un temps de résidence de 0,5 s d'après [62].

Herbinet et al. [63] ont aussi porté leur attention sur la chimie basse température du n-heptane en utilisant un dispositif similaire à celui développé par le groupe de Dagaut pour un domaine de température similaire (500-1100 K). Le temps de résidence a été fixé à 2 s pour une pression de 1,06 bar. Ils ont utilisé un système CPG/SM pour la plupart des espèces (n-heptane, oxygène ainsi que 45 espèces différentes) ainsi qu'un spectromètre de masse à temps de vol du type Reflectron avec une photoionization par une source synchrotron (RTOF-MS) pour la détection de l'eau, de ketohydroperoxydes et du formaldéhyde. Des résultats similaires à ceux de Dagaut et al. [62] ont été obtenus.

On peut aussi reporter l'étude de Cavaliere et al. [64] effectuée dans un réacteur en acier inoxydable et portant sur l'oxydation à basse température du n-heptane stœchiométrique dans le domaine des basses températures (550 – 675 K) pour une pression initiale et un temps de résidence fixés à 2 atm et 400 ms respectivement. Les mêmes espèces ont été identifiées.

1.4.4 Données obtenues en réacteur à écoulement

L'oxydation à basse température du n-heptane a aussi été étudiée dans un réacteur à écoulement pressurisé par Lenhert et al. [65] à une pression de 8 atm et pour un domaine de température compris entre 600 et 780 K. La teneur initiale en n-heptane a été fixée à 1469 ppm pour une richesse de 0,51 et le temps de résidence était égal à 100 ms. Les gaz sont prélevés au moyen d'une sonde refroidie par eau permettant ainsi de geler rapidement les réactions dans la sonde. Les gaz prélevés ont été analysés par différents instruments d'analyses : Analyseurs infra-rouge (pour le CO et le CO_2), un analyseur d'hydrocarbures (THC) et par CPG/MS. Un exemple de profils d'espèces obtenus au cours de ce travail est donné Figure 1-9.

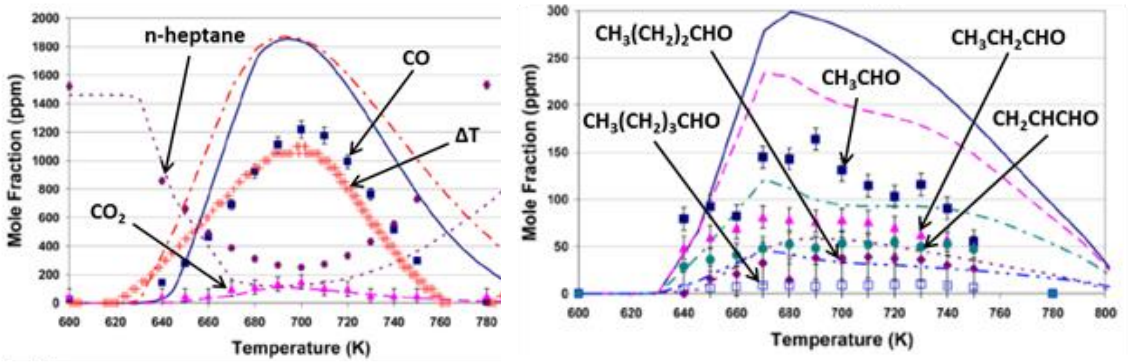


Figure 1-9 : Profils d'espèces obtenus lors de l'oxydation du n-heptane en réacteur à écoulement d'après [65].

On peut voir d'après la Figure 1-9 que la consommation du-heptane n'est obtenue qu'à des températures supérieures à 620 K avec l'apparition du CO et du CO_2 comme produits d'oxydation mais aussi d'intermédiaires caractéristiques de la chimie basse température que sont les aldéhydes.

Des travaux ont été menés en réacteur tubulaires de très faibles diamètres afin de déterminer l'importance relative entre les différentes voies possibles de décomposition du n-heptane [66,67, 68]. Ainsi, on définit un paramètre caractérisant la sélectivité des voies réactionnelles et qui correspond au nombre de moles effectivement formé d'une espèce donnée par rapport à 100 moles du combustible initial. Ainsi, Chakraborty and Kunzru [66] ont étudié la pyrolyse du n-heptane pour des températures comprises entre 750 et 850 K. Sur la Figure 1-10-a, on peut voir l'évolution de la sélectivité en fonction de la pression initiale : à 1 bar, le chemin préférentiel mène à la formation de l'hydrogène et du méthane, tandis qu'à 30 bar, la décomposition du n-heptane mène préférentiellement à la formation du propane et du butane. Par contre, la température ne semble pas avoir d'effet sur la sélectivité dans le domaine de température étudié.

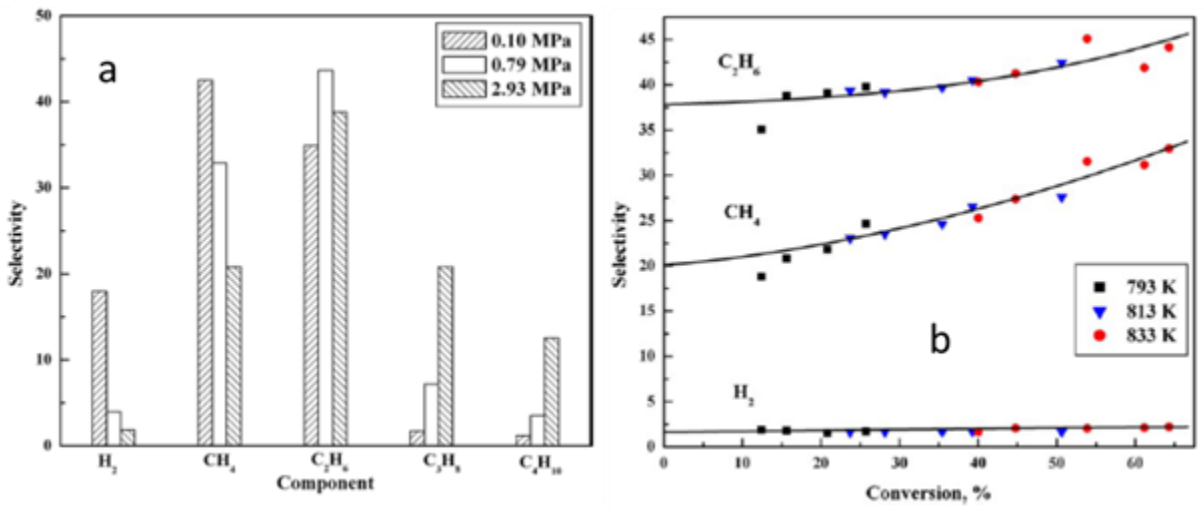


Figure 1-10 : Sélectivités de la pyrolyse du n-heptane d'après [66] à prtir d'essais réalisés en réacteur tubulaire.

En réalité, les données de ce type de réacteur sont très peu utilisées pour la validation de modèles cinétiques détaillés. En effet, ces réacteurs sont de très faibles diamètres ce qui induit des effets de parois très importants. Par exemple, Chakraborty et Kunzru [66] ont utilisé un tube de 3 mm de diamètre puis, Pant and Kunzru [67] ont augmenté le diamètre de leur réacteur à 19 mm, ce qui reste quand même très faible.

1.4.5 Données obtenues en flamme stabilisée

L'analyse des produits de combustion a aussi été menée dans le cas de flammes stabilisées sur brûleurs. Dans cette dernière configuration, les gaz de combustion sont prélevés au moyen de micro-sondes, généralement en quartz, qui sont positionnées à différentes hauteurs dans la flamme. Les gaz prélevés sont par la suite analysés par chromatographie en phase gazeuse et/ou par spectrométrie de masse. Le fait que le prélèvement doive se faire à différentes hauteurs dans l'épaisseur du front de flamme, ces expériences sont généralement réalisées à des pressions généralement très faibles et au maximum au voisinage de l'atmosphère. En effet, l'épaisseur de la flamme diminue avec l'augmentation de la pression rendant le prélèvement difficile voire infaisable.

Une flamme est le siège d'un transfert de masse et de chaleur qui rend le phénomène de combustion plus complexe à modéliser. Néanmoins, les données obtenues en flamme permettent de vérifier la validité d'un mécanisme détaillé dans un environnement où exothermicité et transport sont importants.

Différentes configurations de flamme ont été utilisées pour étudier la chimie de combustion du n-heptane. Ainsi, Berta et al. [69] ont étudié notamment les émissions en oxydes d'azote et

en HAP d'une flamme de n-heptane dans un brûleur à contre-courant partiellement prémélangés à pression atmosphérique. Ils ont mesuré différentes espèces en fonction de la distance par rapport au brûleur notamment le n-heptane, l'oxygène, CO, CO_2, eau, méthane, oléfines, et le benzène comme on peut le voir sur la Figure 1-11. Ils ont aussi mesuré des espèces en C3 et en C4 et qui ne sont pas incluses dans la Figure 1-11. Les profils de l'oxygène, de l'azote et du n-heptane que l'on peut voir sur la Figure 1-11 montre bien que le n-heptane arrive par un des brûleurs tandis que l'oxygène et l'azote alimentent les deux brûleurs, ces profils sont caractéristiques d'une flamme partiellement pré-mélangée. Ainsi, sur chaque diagramme, on peut voir que le fuel est partiellement oxydé (condition de flamme riche) produisant du CO et du CO_2 ainsi que des espèces intermédiaires issues de la pyrolyse et de l'oxydation incomplète du combustible. Ces produits intermédiaires sont convectés vers l'arrivée du mélange O_2/N_2 et une zone réactionnelle non-prémélangée se forme où les produits intermédiaires sont oxydés pour donner du CO et du CO_2. Li et Williams [70] ainsi que Hamis et Seshadri [71] ont aussi étudié des flammes de n-heptane en configuration flamme de diffusion et ont obtenus des résultats similaires, cependant, les espèces détectées au cours de cette dernière étude sont moins nombreuses.

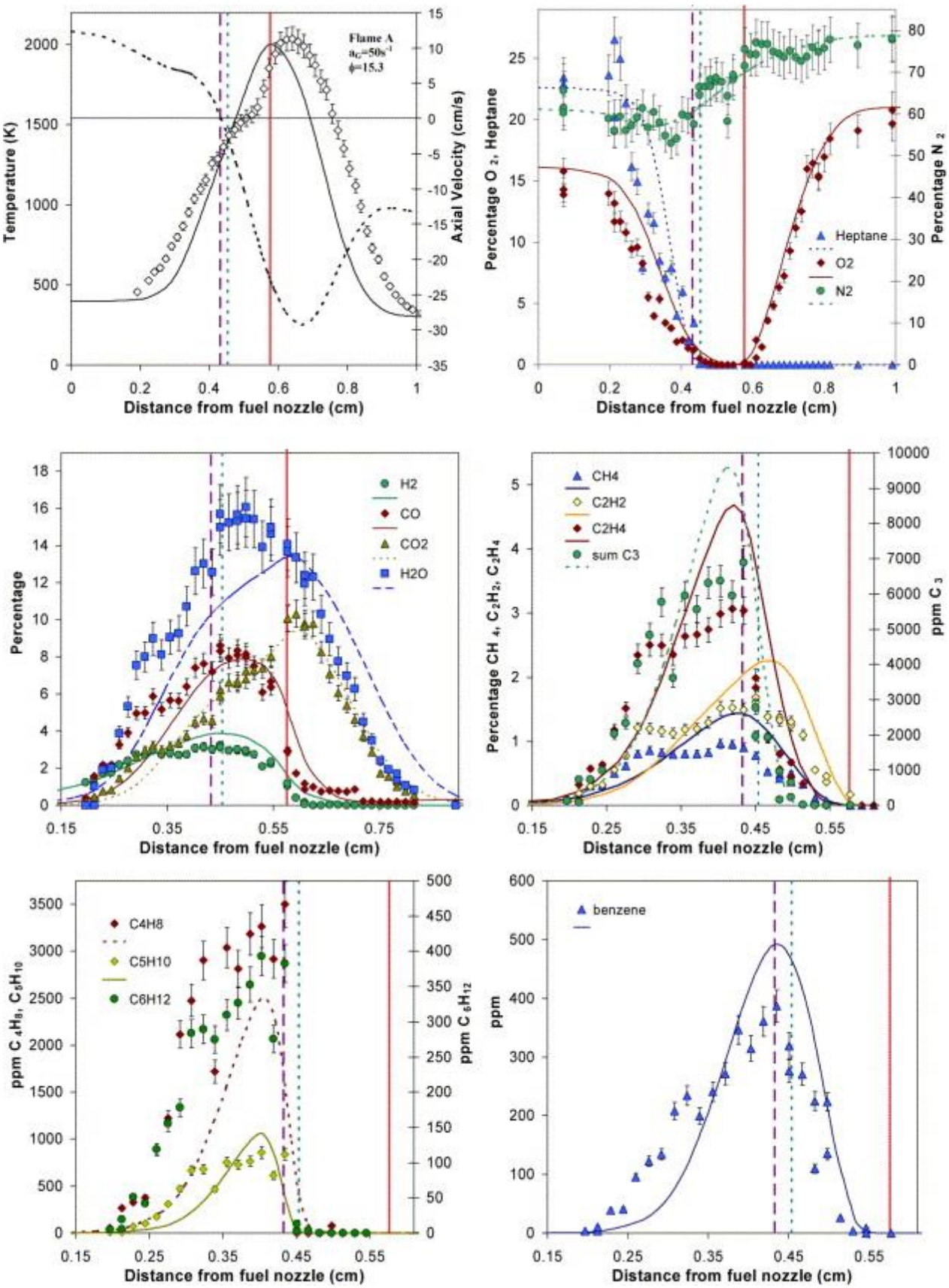


Figure 1-11 : Profils d'espèces obtenues dans une flamme de n-heptane à contre-courant partiellement prémélangées d'après [69]. L'étirement est de 50 cm^{-1} pour une richesse globale de 15,3.

Dans cette configuration, les flammes ne présentent pas de double structure comme dans le cas des flammes partiellement prémélangées. En effet, le fuel et l'air ne sont pas initialement en contact. Par conséquent, les profils expérimentaux sont similaires à ceux décrits dans la Figure 1-11.

Des études détaillées de la structure des flammes de n-heptane ont aussi été menées en configuration prémélangée, on peut citer l'étude détaillée de Inal et Senkan [72]. Des flammes laminaires riches de n-heptane/ oxygène / Argon, à pression atmosphérique, ont été stabilisée sur un brûleur (poreux en bronze) de 50 mm de diamètre. Deux rapports d'équivalence ont été étudiés correspondant à des rapports C/O de 0,63 et 0,67. Des prélèvements gazeux ont été effectués à différentes hauteurs au-dessus du brûleur pour analyse par CPG/MS (en ligne). En plus des petites espèces stables présentées sur la Figure 1-12, les auteurs ont pu mesurer des mono-aromatiques (benzène, toluène, phenylacétylène) ainsi que des HAP qui constituent les précurseurs des suies. Ainsi, pour la première fois, des mesures assez précises de HPA ont pu être réalisée au moyen d'une CPG ce qui n'a pu être fait semi-qualitativement que par Peterca et Marconi [73] en utilisant des mesures par fluorescence. Les HAP mesurés par Inal et Senkan [72] sont : naphthalene, acenaphthylene (di-aromatiques), phenanthrene et anthracene (tri-aromatiques), pyrene, fluoranthene, benzo[ghi]fluoranthene, cyclopenta[cd]pyrene et 4-h-cyclopenta[def]phenanthrene. Ces auteurs ont aussi mesurés la fraction volumique des suies, leur diamètre et leur nombre par un couplage Diffusion/ Extinction de la lumière.

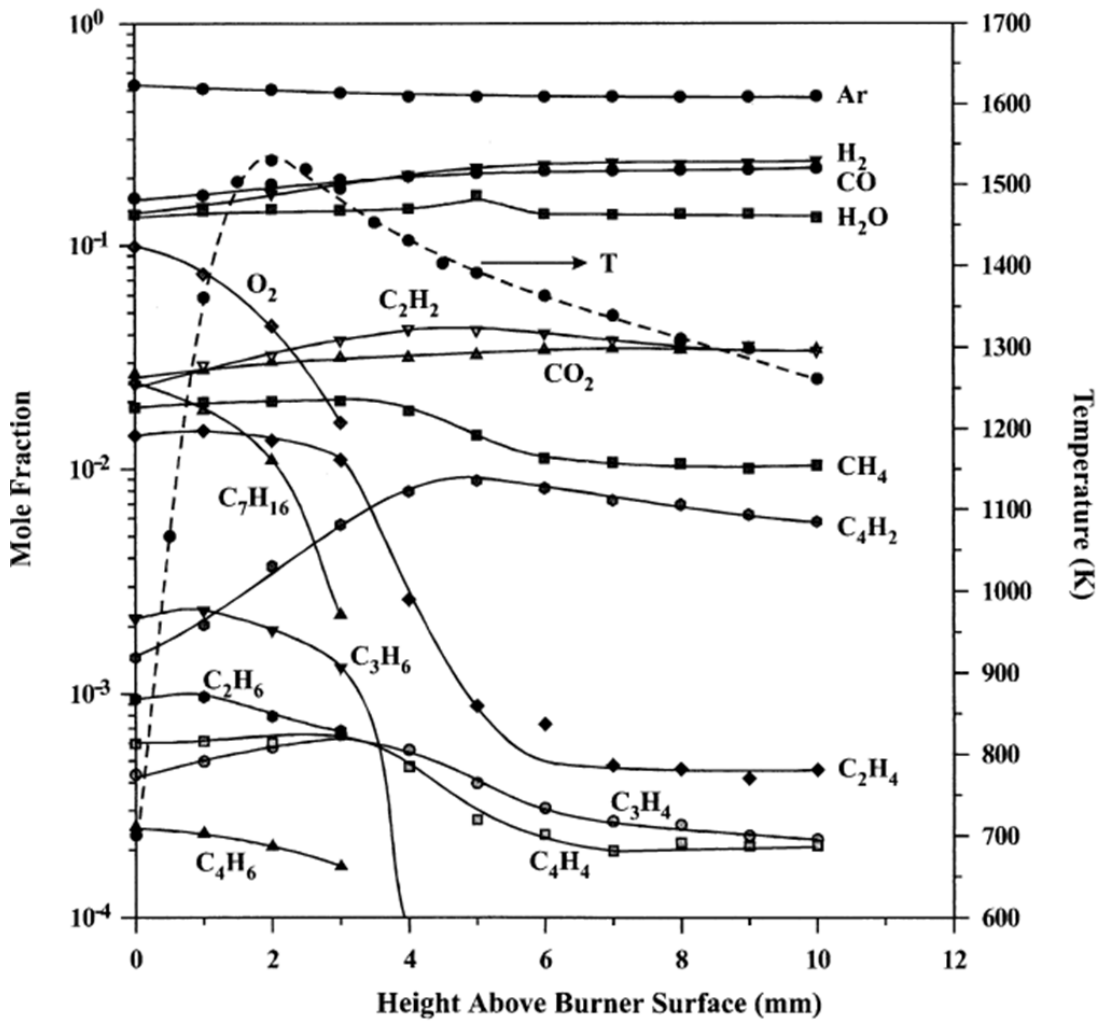


Figure 1-12. Profils d'espèces mesurés dans une flamme de n-heptane [72].

D'autres travaux ont porté sur la caractérisation de flammes de n-heptane à pression atmosphérique tel que ceux de Ingemarsson et al. [74] et El-Bakali , mais aussi à plus basse pression par El-Bakali et al. [75]. On peut aussi noter les travaux de Douté et al. [76] qui ont été réalisés à une pression initiale de 6 kPa. Ces différents auteurs ont tous utilisés des mesures par CPG avec ou sans spectrométrie de masse pour caractériser les composés intermédiaires formés lors de la décomposition/oxydation du n-heptane. Yao et al. [77] ont utilisé une source synchrotron couplées à spectromètre de masse à temps de vol afin de pouvoir identifier les isomères qui ne pouvaient pas être détectés par Ingemarsson [74] ou Douté [76] avec l'utilisation de techniques classiques de spectrométrie de masse.

1.4.6 Conclusion

Cette étude bibliographique sur le n-heptane montre que ce composé a fait l'objet de nombreuses études expérimentales depuis quelques décennies. Nous avons volontairement

montré les études les plus significatives qui ont porté plus précisément sur les mesures d'espèces intermédiaires lors de la décomposition ou de l'oxydation du n-heptane. En effet, ces données comptent parmi les plus importantes car permettent d'un point de vue cinétique chimique de contraindre les paramètres cinétiques avec des avantages significatifs sur les capabilités de prédiction du modèle cinétique détaillé. Ainsi, toutes ces études expérimentales ont permis de valider un mécanisme cinétique détaillé reconnue dans le domaine de la combustion, celui du Lawrence Livermore National Laboratory [106]. En effet, ce mécanisme a été optimisé depuis de nombreuses décennies par plusieurs groupes de recherche et est capable de simuler un large nombre de résultats expérimentaux. Le développement et la validation de ce mécanisme a également été basé sur des résultats expérimentaux globaux tels que les vitesses de flamme et des délais d'auto-inflammation obtenus dans différentes configurations expérimentales.

- ⇨ *Le n-heptane semble donc être un hydrocarbure dont la chimie est très bien connue avec un mécanisme cinétique détaillé reconnue de tous dans le domaine de la combustion. Nous allons choisir ce composé pour la validation d'un nouveau dispositif expérimental permettant d'obtenir des profils de concentration d'espèces stables derrière une onde de choc réfléchie.*

1.5 CONCLUSION SUR L'ENSEMBLE DU CHAPITRE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre bibliographique nous a permis de comprendre ce qu'est une déflagration d'une flamme de pré-mélange avec des définitions importantes comme la vitesse fondamentale de flamme. Nous avons fait un état de l'art sur les vitesses de flammes d'éthanol qui nous a permis de constater que globalement pour des mélanges éthanol/air, la vitesse de flamme est maximale légèrement au-dessus de la stœchiométrie. En revanche, nous remarquons que malgré une vaste base de données expérimentale sur les vitesses de flamme d'éthanol, il existe de nombreux désaccords entre les auteurs avec un désaccord plus prononcé du coté riche. Un état de l'art sur l'oxydation et la pyrolyse de l'iso et du n-pentanol a également été fait. Il a été constaté qu'il existe plus d'études expérimentales sur le n-pentanol, notamment en vitesses de flammes que pour l'iso-pentanol. Pour les profils d'espèces, seul de l'oxydation a été réalisée pour l'iso ou le n-pentanol par un groupe du CNRS d'Orléans. Enfin des délais d'auto-inflammation ont été mesurés par divers groupes pour les deux isomères du pentanol. Des modèles cinétiques détaillés ont été développés pour le n-pentanol et l'iso-pentanol mais ne sont pas tous en accord avec l'expérience. Enfin, l'étude bibliographique sur

le n-heptane nous a appris que ce composé est un hydrocarbure dont la chimie est très bien connue avec un mécanisme cinétique détaillé validé de tous dans le domaine de la combustion. Nous allons donc choisir ce composé pour la validation d'un nouveau dispositif expérimental permettant d'obtenir des profils de concentration d'espèces stables derrière une onde de choc réfléchie.

CHAPITRE 2

METHODE EXPERIMENTALES

2 METHODES EXPERIMENTALES

2.1 INTRODUCTION

Ce chapitre se propose de détailler le principe de chaque dispositif expérimental utilisé pendant cette thèse, la bombe sphérique, le tube à choc et le système analytique GC-MS/µGC. Il sera également passé en revue toutes les méthodes expérimentales pour obtenir les données fondamentales majeures de ce travail de thèse comme les vitesses fondamentales de flamme, les profils de concentration ou les délais d'auto-inflammation. Enfin, des explications sur les méthodes de simulation numériques utilisées seront apportées.

2.2 DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

2.2.1 Bombe sphérique

La notion de flamme en expansion sphérique a été introduite pour la première fois dans les années 1920 en enflammant un mélange combustible dans une bulle de savon [78-79]. Quelques années plus tard, la première bombe à volume constant fut utilisée par Lewis et von Elbe pour mesurer des vitesses fondamentales de flamme [80]. Depuis, des avancées considérables ont permis de faire de ce type d'installation un des systèmes les plus utilisés pour obtenir des données globales de cinétique telles que les limites d'inflammabilité ou les vitesses fondamentales de flamme.

2.2.1.1 Principe

Le principe de la bombe sphérique est relativement simple. Un pré-mélange gazeux initialement au repos est introduit au sein d'une enceinte sphérique puis est enflammé à l'aide d'une source d'énergie (une étincelle dans notre cas) au moins égale à l'énergie minimale d'inflammation du mélange. Une flamme est ainsi initiée par l'étincelle et se propage à partir du point d'inflammation, situé au centre de l'enceinte, vers les parois de l'enceinte de façon sphérique. De part la rigidité de cette chambre, la combustion se fait à volume constant. Lors de la propagation de la flamme, le dégagement de chaleur dû à la combustion du mélange gazeux engendre l'expansion du front de flamme. La pression augmente alors dans l'enceinte et les gaz frais sont comprimés de manière adiabatique ce qui provoque l'augmentation de la température de part et d'autre du front de flamme. Les valeurs de température et de pression obtenues deviennent alors fortement supérieures aux valeurs initiales. On pose en effet

comme hypothèses que pour un rayon de flamme r très inférieur au diamètre de l'enceinte, la propagation du front de flamme s'effectue à température et pression constantes et que la réaction est adiabatique car le volume des gaz brûlés est faible devant le volume des gaz frais.

2.2.1.2 Description de la bombe

La bombe sphérique utilisée est une enceinte en acier inoxydable constituée de deux sphères concentriques. Elle dispose d'une double enveloppe permettant la circulation d'un fluide caloporteur entre les deux (Figure 2-1). Ce fluide caloporteur (huile thermique) permet de chauffer l'enceinte jusqu'à une température maximale de 200°C environ. Nous pouvons ainsi avoir une température homogène. Le diamètre interne de la bombe est de 476 mm ce qui représente un volume de 56 L. La pression maximale de service de cette première enceinte est de 50 bars. De plus, la paroi interne a été noircie par un traitement EBONOL© afin de limiter au maximum les réflexions multiples d'émissions lumineuses à l'intérieur de l'installation. La seconde enveloppe quant à elle, possède un diamètre externe de 500 mm pour une pression de service de 3 bars. La première enceinte sphérique est munie de nombreux bossages permettant :

- la visualisation de la propagation de la flamme et l'introduction de lumière via quatre hublots en quartz de 120 mm de diamètre (97 mm de passage optique) et de 50 mm d'épaisseur diamétralement opposés deux à deux (H1 à H4) ;
- le montage des électrodes (E_1 et E_2 en molybdène ou tungstène) ;
- le montage d'un capteur de pression (P_1) ;
- le montage d'un thermocouple (T_1) ;
- l'introduction des gaz frais ou extraction des gaz brulés (G_1 et G_2) ;
- la circulation du fluide caloporteur (FC_1 et FC_2) ;
- des bossages libres pour diverses utilisations (bossage V_1 à V_4)

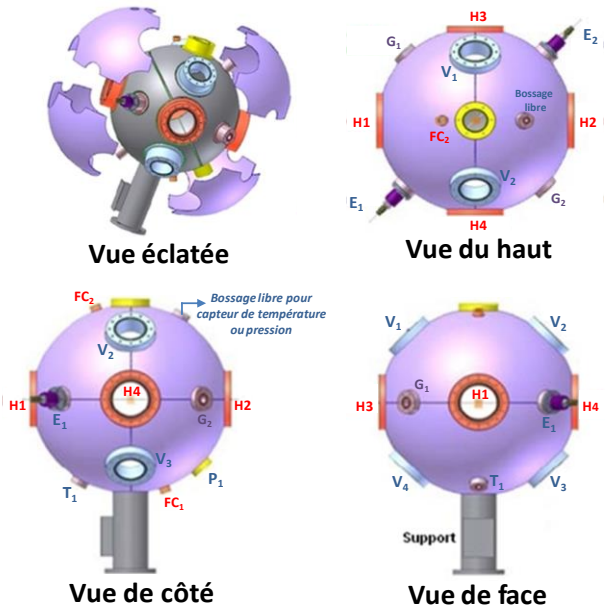


Figure 2-1 : Différentes vues de la bombe sphérique

Sur la configuration utilisée lors de cette thèse le bossage V_2est utilisé pour introduire des carburants liquides avec une seringue (Figure 2-2). Un capteur piézo-électrique commercialisé par Kistler type 601A (gamme de pression 0 – 1000 kPa) est fixé sur la paroi interne de la bombe ce qui nous permet de mesurer l'évolution de la pression pendant l'expérience. Ce capteur est équipé d'un adaptateur pare-flamme type 6505 qui permet d'isoler la surface sensible du capteur de pression de la flamme. Un capteur de température est également installé afin de mesurer la température initiale du mélange à l'intérieur de la bombe.

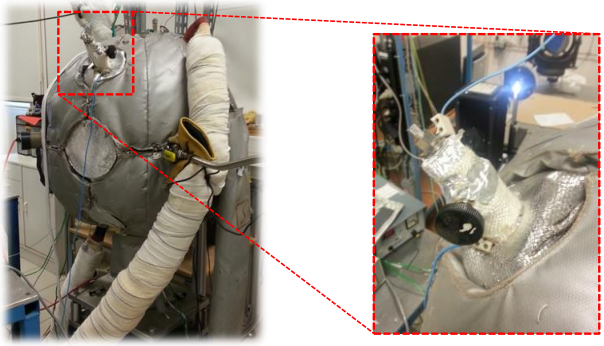


Figure 2-2 : Bombe sphérique de 56 litres avec son isolation thermique, en zoom, le système d'introduction des carburants liquides sur le bossage V_2

2.2.1.3 Inflammation et diagnostique optique

Durant tout ce travail de thèse l'inflammation des mélanges a été réalisée via une étincelle générée entre deux électrodes. Ces dernières sont reliées à un système de décharge haute tension (d'une dizaine de kilovolts). L'inflammation est produite au centre de la sphère et afin d'avoir une flamme la plus centrée possible l'espacement et la position des électrodes

sont réglables. L'énergie de la décharge est aussi ajustable. Une sonde de courant permet la mesure de l'intensité du courant créé par la décharge électrique. Une sonde haute tension mesure la tension délivrée aux bornes des électrodes (Figure 2-3). L'énergie d'allumage E, de l'ordre de quelques mJ peut ainsi être déduite pour chaque essai selon la relation $E = \int U.I\, dt$.

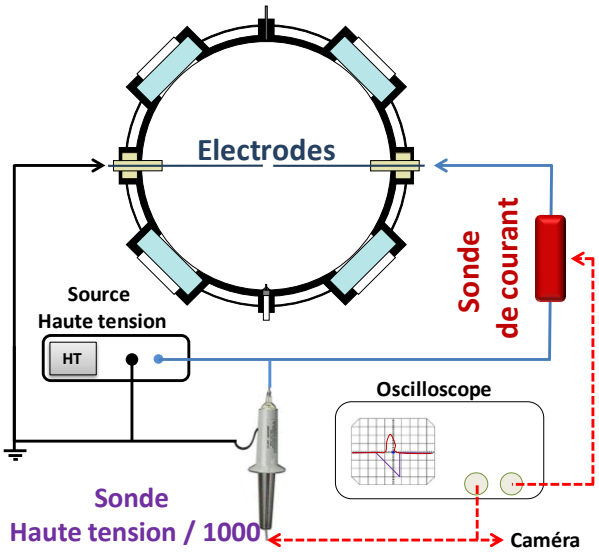


Figure 2-3 : Schéma du dispositif expérimental avec inflammation via le système d'électrodes

Afin de visualiser la propagation de la flamme à l'intérieur de l'enceinte, la strioscopie ou la technique Schlieren a été utilisée. Cette technique est très proche de l'ombroscopie. Comme l'indique son nom, l'ombroscopie consiste à éclairer un objet transparent et à observer un écran placé dans l'ombre de cet objet. Si la source lumineuse est idéalement ponctuelle et si l'objet possède des variations d'indice, on verra sur un écran des variations locales d'éclairement [81]. Cette méthode permet donc de mettre en image la déviation de la lumière due à une variation de l'indice de réfraction. Cette variation d'indice est due à la variation de la masse volumique de part et d'autre du front de flamme étant donné que d'un côté se trouvent les gaz frais et de l'autre les gaz brûlés. En effet, l'indice de réfraction d'un milieu est relié à la masse volumique de ce même milieu par la relation de Gladstone : $n-1=K.\rho$ (où K est une constante qui dépend de la composition du milieu, de la température et de la longueur d'onde, n l'indice de réfraction et ρ la masse volumique) [82]. La technique Schlieren quant à elle, consiste en un filtrage d'une image d'ombroscopie. En effet, on élimine par cette technique les rayons lumineux non déviés au moyen d'un couteau ou d'une pastille. Une différence fondamentale entre ces deux techniques est que l'ombroscopie met en évidence la dérivée d'ordre 1 de l'indice de réfraction. La strioscopie mettant en évidence la dérivée d'ordre 2 de l'indice de réfraction [9]. Ceci procure à la strioscopie une meilleure précision spatiale par rapport à l'ombroscopie. Le principe du Schlieren est

relativementsimple mais peut s'avérer délicat à mettre en œuvre. En effet le montage tel que présenté sur la (Figure 2-4) est de type Z (de par sa forme). Ce montage a l'avantage d'annuler les aberrations de distorsion de l'image. Il comporte entre autre deux miroirs sphériques concaves de 1 mètre de focale et une lampe Xénon de 150W produisant une lumière blanche collimatée. Ce faisceau lumineux issu de la lampe est ensuite focalisé au moyen d'une lentille plan-convexe achromatique sur un diaphragme circulaire de 2 mm de diamètre environ.

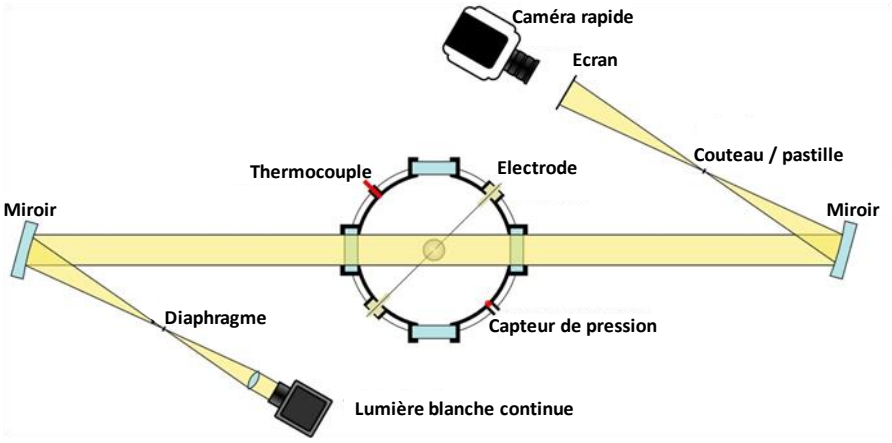


Figure 2-4 : Schéma de visualisation de la flamme par la méthode Schlieren

Ce diaphragme est positionné au point focal du premier miroir sphérique. De ce fait, le faisceau réfléchi est parallèle et traverse la bombe sphérique de part en part à travers les hublots. Ce faisceau est ensuite refocalisé au moyen du second miroir sphérique. Un couteau (ici une lame de cutter peinte en noir) ou une pastille est positionné sur ce même plan focal et, un système de déplacement micrométrique permet d'ajuster avec précision le niveau d'occultation du faisceau. La partie résiduelle du faisceau est ensuite projetée sur un écran.

Sans ce couteau on aurait à l'écran juste l'ombre de la propagation de la flamme, on ferait alors de l'ombroscopie mais en présence de ce couteau qui occulte le faisceau lumineux on obscurcie l'image à l'écran et on voit alors une image beaucoup plus contrasté. Les images sont ensuite capturées par une caméra rapide. Trois caméras de même marque (Vision Research) mais de modèle différent (modèle Phantom v711, v1210 ou v1610) ont été utilisées durant cette thèse. La majeure différence entre les trois est la fréquence d'acquisition d'image qui est de plus importante de la v711 à la v1610 (Tableau 2-1).

	V711	V1210	V1610
Résolution	1280x800	1280x800	1280x800
Images par seconde	7530	12600	16600

Tableau 2-1 : Comparaison pour une même résolution de la fréquence d'acquisition des caméras utilisées pendant la thèse

Voici en Figure 2-5, un exemple d'une séquence d'images enregistrées avec une caméra v1610 lors de la combustion d'un mélange iso-pentanol/air avec une vitesse de 25000 images par seconde et une résolution de 768*768 pixels².

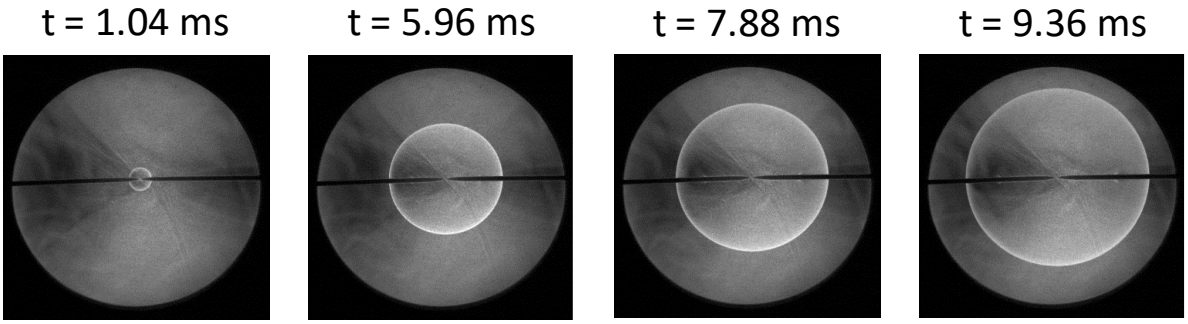


Figure 2-5: Propagation typique d'une flamme. Le mélange étudié est le suivant : 2.84% i-$C_5H_{11}OH$ / 20.31% O_2 / 76.86% N_2 (%molaire) à une température et une pression de 473 K et 1 bar, respectivement.

La possibilité d'avoir des flammes aussi lisses et sphériques est due à une optimisation maximale du diamètre et de la distance inter-électrode. Cette optimisation a également pour but de minimiser le dépôt initial d'énergie. En effet, comme ont expliqué Halter et al. [83], après la décharge électrique, une onde de choc est créée, se propageant du centre vers la paroi suivi par un effet thermique. Le front de flamme possède alors une vitesse de propagation rapide qui va diminuer pour atteindre une vitesse non affectée par l'étincelle après quelques millimètres de propagation.

2.2.1.4 Préparation des mélanges

Les mélanges étudiés sont préparés directement au sein de la bombe sphérique. Pour cela, l'hydrocarbure ou le mélange d'hydrocarbures (liquide) est injecté à l'aide d'une seringue au travers d'un septum et les gaz sont introduits via le système d'introduction des gaz. Le remplissage de la bombe se fait par la méthode des pressions partielles, c'est-à-dire que chaque constituant du mélange cible est introduit séparément dans l'enceinte jusqu'à la pression partielle désirée de la plus petite à la plus grande pression partielle. Avant l'introduction de l'hydrocarbure liquide il faut d'abord s'assurer que l'on est assez éloigné de la pression de vapeur saturante du composé. La pression est mesurée au moyen de

manomètres capacitifs BARATRON commercialisés par MKS (gamme 0 - 13,3 kPa et 0 - 133.3 kPa). Ces manomètres ont une précision constructeur de 0.5%. Nous somme en mesure de faire une lecture avec une précision de 1.33 Pa pour la gamme 0 - 13,3 kPa et de 13.3 Pa pour la gamme 0 - 133.3 kPa. Ces manomètres sont ensuite re-étalonnés dans notre laboratoire en utilisant un manomètre en forme de U à mercure qui a une précision de 1.3 Pa. Au final, nous pouvons évaluer la précision de nos mélanges à $\Delta\Phi = \pm\ 0.2\ \%$.De plus, l'ensemble de l'installation est reliée à deux pompes à vide primaire de 20 $m^3.h^{-1}$ chacune. Ces pompes sont équipées de moteurs antidéflagrant et permettent d'atteindre un vide dans l'installation de l'ordre de 20 Pa avant le remplissage de l'enceinte. Enfin, l'ensemble des canalisations est également thermostaté à la température de la bombe sphérique pour s'assurer de la bonne vaporisation du mélange.

2.2.2 Tube à choc

La première publication sur le tube à choc date de 1899 où Paul Vieille y décrit le dispositif et son principe [84]. Depuis, le tube à choc a été utilisé et étudié dans des domaines très différents tels que la médecine, les géosciences ou encore l'astrophysique. Le tube à choc permet de porter un mélange gazeux à haute pression et haute température par l'intermédiaire d'une onde de choc de façon quasi-instantanée [85].

2.2.2.1 Principe

Le tube à choc est constitué de deux parties, haute et basse pression, séparées par un système, de simple ou double membranes, appelé diaphragme. La partie haute pression ou section « moteur » contient un gaz inerte, généralement de l'hélium. La partie basse pression ou section de « travail » est composée du mélange à étudier. Le principe du tube à choc repose sur la formation d'une onde de choc supersonique. Elle se forme via la rupture brutale du diaphragme qui sépare les deux sections. Cette rupture provoque ainsi l'expansion du gaz moteur de la partie "haute pression" vers la partie "basse pression". Le gaz moteur agit alors comme un piston uniformément accéléré. Ceci entraine la formation d'ondes de compression qui chauffent progressivement le milieu dans lequel elles se propagent. L'augmentation de la température favorise l'accélération des ondes de compression et aboutissent à la formation d'une onde de choc plane qui se déplace à une vitesse supersonique. L'onde de choc supersonique (dite onde de choc incidente, OCI) se propage le long de la partie basse pression en augmentant la pression et la température sur son passage. Le mélange de la section de travail est alors « choqué ». Dans le même temps, des ondes de détente (ou aussi appelées onde de raréfaction) se propagent vers la partie haute pression en abaissant la température et la pression à son passage. La première onde de détente à atteindre le fond de la section moteur est appelée « onde de tête » et la dernière « l'onde de queue ». Les ondes de raréfaction peuvent être considérées comme une série de faibles expansions formant ensemble un « éventail d'expansion » [86]. Le gaz moteur s'écoule également vers le fond de la section de travail et est séparé du mélange réactif choqué par une interface appelée « surface de contact » (SC). L'onde de choc incidente se réfléchit sur le fond du tube de travail pour se propager dans le sens inverse de sa formation, on parle alors d'onde de choc réfléchie (OCR). La propagation de l'onde choc réfléchie entraîne une seconde augmentation de la pression et de la température et ramène les gaz choqués au repos.

La Figure 2-6 représente le trajet des différentes ondes, la pression et la température sur un diagramme dit « parcours-temps ». Les indices 1, 2, 3, 4 et 5 désignent respectivement les conditions thermodynamiques initiales dans la section de travail, derrière l'onde de choc incidente, derrière la surface de contact, initiales dans la section moteur et derrière l'onde de choc réfléchie.

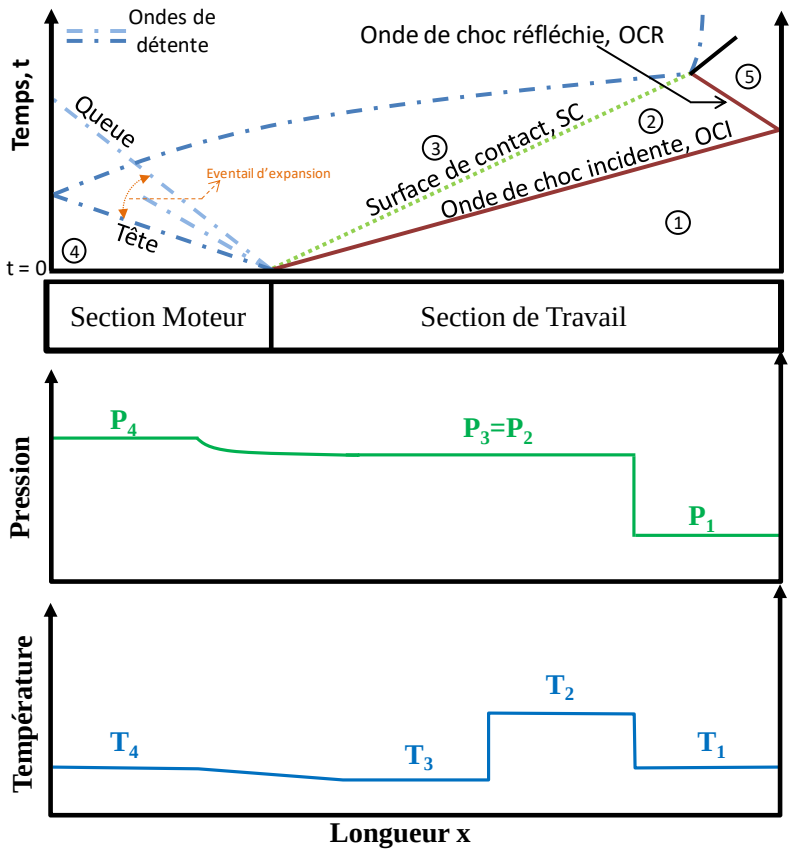
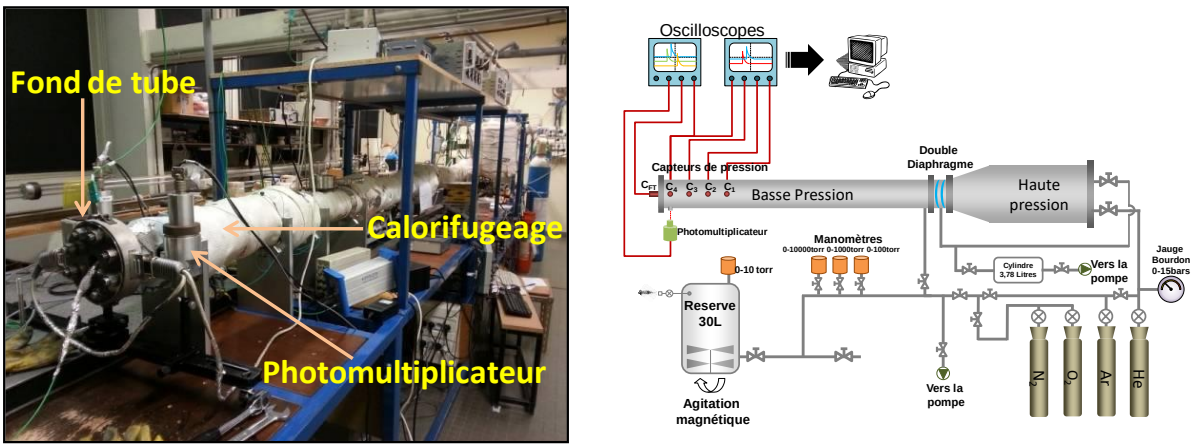


Figure 2-6 : Trajectoire des ondes de pression et de détente et évolution des conditions thermodynamiques au passage de ces ondes

2.2.2.2 Description du tube à choc

Le tube à choc utilisé pour cette étude est un tube en acier inoxydable. La partie basse pression est longue de 5,15 mètre pour un diamètre interne de 52,4 mm. La partie haute pression mesure 2 mètres et possède un diamètre interne de 114,3 mm. Un système de double membrane (ou diaphragme) sépare la partie haute de la partie basse pression. Une représentation schématique et une photographie du tube à choc est donnée en Figure 2-7. Une réserve de 30 litres est utilisée pour la préparation des mélanges à étudier. Ce tube à choc, sa réserve de 30 litres et toutes les canalisations permettant le transfert du contenu de la réserve vers le tube basse pression ont la particularité d'être calorifugé. Ils peuvent être chauffés jusqu'à une température de 403K à l'aide 19 éléments chauffants (d'une puissance comprise

entre 250 et 1250W) connectés à 10 régulateurs indépendants. La température initiale du tube est donnée à 2 degrés près. Ce système de chauffage ainsi qu'une épaisseur de laine de verre assure au tube une température la plus uniforme possible. La paroi interne du tube a été polie pour limiter les perturbations dans l'écoulement derrière l'onde de choc, pour minimiser l'adsorption des réactifs de poids moléculaire élevé sur les parois et pour éviter le phénomène de décollement de la couche limite. Ce tube est relié à un système de deux pompes à palettes qui permet d'obtenir des vides primaires (inférieurs à 2 Pa) aussi bien dans les parties haute et basse pression du tube à choc que dans la réserve où est préparé le mélange. Des manomètres capacitifs de différentes gammes (10, 100, 1000, 10000 torrs) sont utilisés pour la préparation des mélanges via la réserve de 30 litres. Un tel dispositif permet une grande précision sur la préparation des mélanges. Le système de double membrane utilise des membranes constituéesde terphane. L'épaisseur de ces membranes peut varier de 12 à 200 µm selon les pressions désirées et la température de chauffage utilisée. La rupture du double diaphragme est assurée par une brusque dépressurisation de la partie intermédiaire entre les deux membranes générant ainsi l'onde de choc. Ce tube permet d'obtenir des températures allant de 800 K à 5000 K et des pressions variant de 500 à 54000 kPa, conditions qui couvrent celles rencontrées dans les moteurs.



(a) (b)

Figure 2-7: (a) Vue réelle du tube à choc chauffé. (b) Schéma représentatif du tube à choc calorifugé utilisé lors de cette étude

Au cours des expériences en tube à choc, des mesures de pression sont réalisées afin de déterminer les paramètres de choc. Les mesures de pression sont effectuées à l'aide de capteurs piézo-électriques installés dans la partie basse pression, proche du fond du tube où sont faites les mesures. Les capteurs utilisés sont des capteurs CHIMIE METAL, série A25L05B de surface sensible très réduite (0,75 mm²) et dont le temps de réponse est très

court (0,4 µs). Ils permettent de détecter les augmentations de pressions au passage des ondes de choc incidentes et réfléchies sans toutefois les perturber, puisqu'ils affleurent la paroi interne du tube. Ces capteurs sont placés de telle façon que le dernier soit situé à 10 mm du fond de tube. Ils sont distants respectivement de 148,4 ; 147,7 et 149,1 mm avec une incertitude de ± 0,1 mm sur ces distances. Les signaux de pression détectés par ces capteurs sont délivrés à un oscilloscope numérique Tektronix TDS 5034B (350 Mhz, 5 GS/s) 4 voies qui les enregistrent. Un dernier capteur piezo-électrique (Kistler 603B1) est positionné sur le fond du tube à choc et nous permet d'avoir le signal de pression en fonction du temps. Ce capteur permet d'avoir un historique précis des variations de pression à l'intérieur du tube contrairement aux capteurs Chimie-Metal qui nous permettent seulement d'avoir la position temporelle de l'onde de choc.

2.2.2.3 Calcul des paramètres de choc

Les paramètres de choc sont les différentes conditions thermodynamiques pouvant être atteinte dans le tube à choc au cours d'une expérience correspondant aux différents états mentionnés en Figure 2-6. Si l'on considère que les gaz sont des gaz parfaits monoatomiques alors ces paramètres de choc peuvent être calculés à partir des équations de conservations [86]. Ces relations sont données dans le Tableau 2-2. Ainsi, nous remarquons que les conditions thermodynamiques derrière l'onde de choc incidente ou derrière l'onde choc réfléchie ne dépendent que du nombre de Mach M_1 et des conditions thermodynamiques à l'état 1 initial.

Le nombre de Mach est donné par la relation suivante :

$$M_1 = \frac{v_{oi}}{a_1} \qquad \textbf{2-1}$$

Avec v_{oi} est la vitesse de l'onde de choc incidente en m/s et $a_1 = \sqrt{\frac{\gamma R T}{M_m}}$ la vitesse du son en m/s dans la section de travail. γ est le rapport des capacités calorifiques, R=8,314 J/K/mol est la constante des gaz parfaits, T la température en Kelvin et M_m la masse molaire en kg/mol. Le nombre de Mach est sans dimension.

Paramètres derrière l'onde de choc incidente	Paramètres derrière l'onde de choc réfléchie
$\frac{P_2}{P_1}=\frac{2\gamma M_1^2-(\gamma-1)}{\gamma+1}$	$\frac{P_5}{P_1}=\left(\frac{2\gamma M_1^2-(\gamma-1)}{\gamma+1}\right)\left(\frac{(3\gamma-1)M_1^2-2(\gamma-1)}{(\gamma-1)M_1^2+2}\right)$
$\frac{T_2}{T_1}=\frac{\left(\gamma M_1^2-\frac{\gamma-1}{2}\right)\left(\frac{\gamma-1}{2}M_1^2+1\right)}{\left(\frac{\gamma+1}{2}\right)M_1^2}$	$\frac{T_5}{T_1}=\left(\frac{\{2(\gamma-1)M_1^2+(3-\gamma)\}\ \{(3\gamma-1)M_1^2-2(\gamma-1)\}}{(\gamma+1)^2M_1^2}\right)$

Tableau 2-2 : Relations approchées pour le calcul des paramètres de choc [86].

Afin de calculer la vitesse v_{oi}, des mesures de pression au sein du tube basse pression sont réalisées. Les capteurs piézo-électriques étant très sensibles à la variation de la pression, ils détectent un saut de pression lors du passage de l'onde de choc incidente. A partir des signaux enregistrés sur l'oscilloscope, et dont un exemple est donné sur la Figure 2-8, il est possible de calculer le temps mis par l'onde de choc incidente pour parcourir la distance séparant deux capteurs, et donc d'en déduire la vitesse du choc incident connaissant la distance séparant les capteurs. Le calcul de la vitesse du choc est effectué en prenant une vitesse moyenne sur les différentes distances séparant les capteurs. La vitesse du choc incident lors de l'expérience donnée en exemple sur la Figure 2-8 est de 800.248 ± 2.214m.s^{-1}. Le choc se propage dans un mélange gazeux composé de 100% d'argon. La température du milieu de propagation étant de 90 ± 2°C, la célérité du son dans ce milieu est de 354.924 ± 0.977m.s^{-1}. Le nombre de Mach du choc incident est donc de 2,25± 0.01. La température ainsi obtenue derrière l'onde de choc réfléchie est de 1548± 8K et la pression (pression initiale de 50.01±0.013 kPa) est de 1075 ± 0.01kPa.

Au cours de cette étude, les calculs ont été effectués par itérations en tenant compte de la variation de la capacité calorifique des gaz avec la température à l'aide du logiciel Chocfi développé au laboratoire il ya quelques années par notre équipe [87].

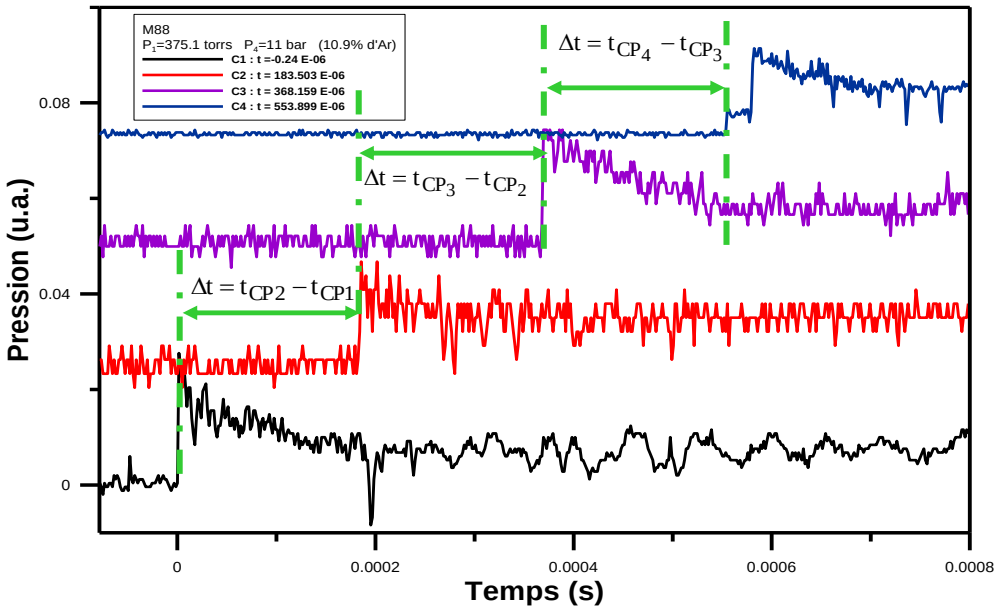


Figure 2-8 : Exemple de signaux délivrés par les capteurs de pression lors d'une expérience menée sur un mélange non réactif (100% Argon dans la section de travail)

2.2.2.4 Limitation du tube à choc - effets non idéaux

Nous pouvons nous rendre compte en étudiant la Figure 2-6 qu'après la formation de l'onde de choc réfléchie, cette dernière se propage vers la surface de contact. Ces deux ondes vont donc se rencontrer ce qui peut générer des perturbations acoustiques. Ces perturbations se propageront dans tout le tube et vont ainsi perturber la zone d'étude du tube à choc et ainsi limiter la duréeoùles conditions P_5 et T_5 sont considérées comme constantes. Cette durée est appelée « délai d'observation » : ce délai est donc le temps entre la réflexion de l'onde au fond du tube et le retour des ondes de pression issues de sa rencontre avec la surface de contact.Cette durée d'observation correspond à l'intervalle de temps pour lequel les calculs de paramètres de choc peuvent se faire avec une bonne précision. La Figure 2-9 illustre la propagation des ondes de choc incidente et réfléchie ainsi que de la surface de contact et défini le délai d'observation τ_{obs} [86].

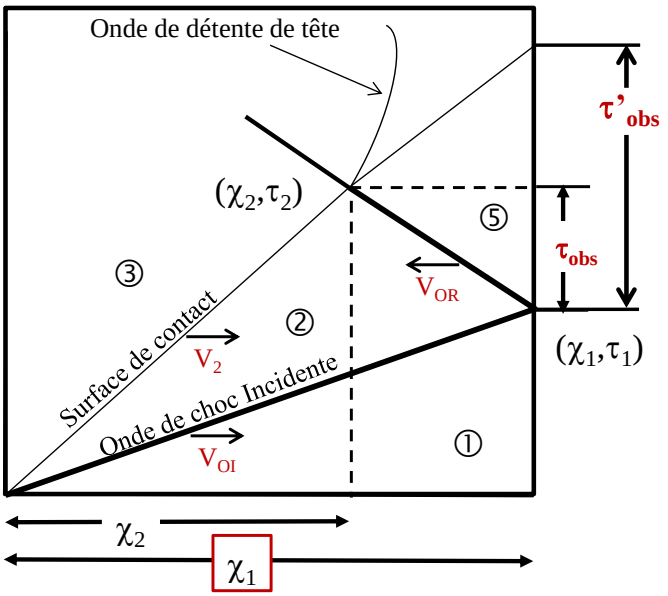


Figure 2-9 : Diagramme définissant le temps d'observation après un choc réfléchi [86].

Ce délai d'observation peut être estimé selon la relation suivante qui minore sa vraie valeur (τ'_{obs}) puisque le temps de retour de la perturbation vers la zone de mesure n'est pas pris en compte :

$$\tau_{obs} = \frac{X_1}{V_{oi}}\left(\frac{V_{oi} - v_2}{V_{or+} v_2}\right) \qquad \textbf{2-2}$$

Avec $v_2 = v_{sc} = \frac{2.a_1}{\gamma_1 + 1}\left(M_1 - \frac{1}{M_1}\right)$, où v_2 est la vitesse des gaz choqués derrière l'OCI, v_{sc} est la vitesse de la surface de contact qui se déplace à la vitesse v_2 [13], X_1 est la longueur de la section de travail, V_{oi} et V_{or} respectivement la vitesse de l'OCI et de l'OCR.

Afin de limiter ces perturbations acoustiques et étendre le temps d'observation, le choc peut être « adapté » (« tailored contact surface shock » en anglais) [88]. Ces conditions adaptées sont atteintes en équilibrant les impédances acoustiques ($a_3.\rho_3=a_2.\rho_2$) entre le gaz de travail (condition 3) et les gaz choqués (condition 2). Le plus souvent, de l'argon ou de l'azote est ajouté au mélange piston (composé initialement d'hélium) afin de ralentir la surface de contact, augmenter le temps nécessaire à la rencontre entre la surface de contact et l'onde de choc réfléchie et ainsi d'augmenter le délai d'observation. La Figure 2-10 illustre schématiquement la rencontre entre la surface de contact (SC) et l'onde de choc réfléchie dans le cas idéal où les impédances acoustiques sont identiques.

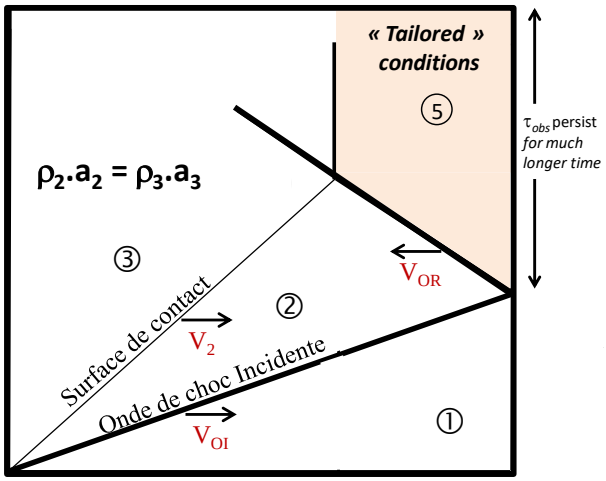


Figure 2-10 : Diagramme illustrant la rencontre entre la surface de contact et l'onde de choc réfléchi en équilibrant les impédances acoustiques

La Figure 2-11 représente l'évolution de la pression dans le tube de travail en fonction du temps pour deux compositions de haute pression différentes. Nous constatons bien que, pour un même nombre de Mach, en ajoutant de l'Argon dans la haute pression, le délai d'observation est allongé d'environ 0.87 ms.

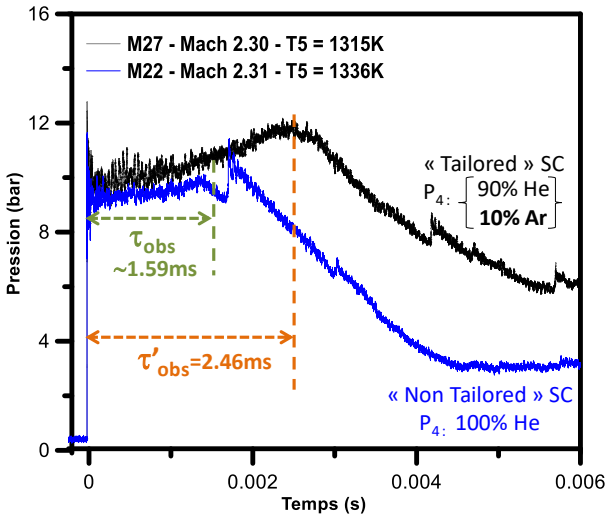


Figure 2-11 : Effet de l'ajout de 10% d'argon dans la section moteur sur l'évolution de la pression dans le tube de travail. Le mélange étudié dans la section de travail est non réactif (100% Ar) à une température et pression initiale respectivement de 298 K et 43.676 kPa. La haute pression est composée du mélange suivant : {90%He + 10%Ar}.

Il est donc assez simple d'allonger le temps d'observation derrière l'OCR. Cependant, nous remarquons sur la Figure 2-11 que la pression derrière l'OCR adaptée ne reste pas constante durant le délai d'observation τ'_{obs} et augmente linéairement sur une portion d'environ 1ms. Remarquons également que suite à cela nous observons un autre phénomène où la pression augmente jusqu'à attendre un maximum avant de décroître à nouveau vers la valeur initiale $P_{5,t=0}$ (le signal suit une forme en bosse). Ces deux derniers phénomènes (augmentation

linéaire puis non linéaire de la pression) sont mis en évidence sur la Figure 2-12. En revanche, sans adaptation, le signal ne possède pas cette bosse mais nous observons un choc après le délai d'observation. Ce choc est typique de la rencontre entre la surface de contact et l'OCR dans le cas d'un choc non « adapté ».

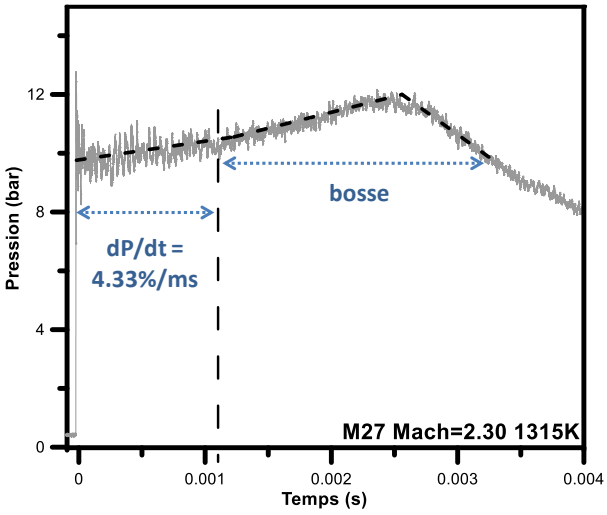


Figure 2-12 : Mise en évidence des effets son-idéaux du tube à choc chauffé. Le mélange étudié dans la section de travail est non réactif (100% Ar) à une température et pression initiale respectivement de 298 K et 43.676 kPa. La haute pression est composée du mélange suivant : {90%He + 10%Ar}.

Les travaux successifs de Hong et al. [88-89] apporte des explications et des solutions à ces phénomènes non-idéaux :

¤ Variation linéaire de la pression, dP/dt :

Ce phénomène présenté dans la Figure 2-12 est une variation de l'historique de pression observée lors d'expérience en tube à choc derrière une OCR. Par définition, il s'agit d'un taux d'augmentation de la pression expérimentale $P_{5,exp}$ par rapport à la pression atteinte par les gaz derrière l'onde de choc immédiatement après le passage de l'onde de choc réfléchie et qui correspond à la valeur calculée, $P_{5,calc}$, tel que :

$$\frac{dP}{dt} = \frac{dP_{5,\exp}/dt}{P_{5,t=0}} = \frac{dP_{5,\exp}/dt}{P_{5,calc}} \qquad \textbf{2-3}$$

Idéalement, la température et la pression derrière l'onde de choc réfléchie ne devraient pas varier avec le temps jusqu'à l'arrivée de la surface de contact et des ondes de raréfaction. Cependant, en pratique, la mécanique des fluides dans le tube à choc n'est pas idéale à cause de plusieurs phénomènes :

- l'atténuation de l'OCI
- l'apparition d'une couche limite

Une solution à ce problème est la mise en place d'un insert en forme d'obus dans la section moteur. En effet, l'utilisation d'un insert permet de refléter, en partie, les ondes de raréfaction créées par la dépressurisation brutale du compartiment haute pression lors de la rupture des membranes du double diaphragme. Cette réflexion prématurée d'une partie des ondes de raréfaction induit un abaissement de la pression dans le tube de travail qui vient compenser l'augmentation de pression due aux effets non idéaux. Cette méthode repose sur l'hypothèse selon laquelle l'augmentation de pression due aux effets non-idéaux et la diminution de pression due aux ondes de raréfactions du tube moteur peuvent se superposer linéairement. En suivant la procédure décrite parHong et al. [89], un insert permettant de compenser les effets d'augmentation de la pression pendant la durée d'observation, pour le domaine 1000-1400K, a été élaboré au laboratoire. Des représentations de cet insert sont données en Figure 2-13.

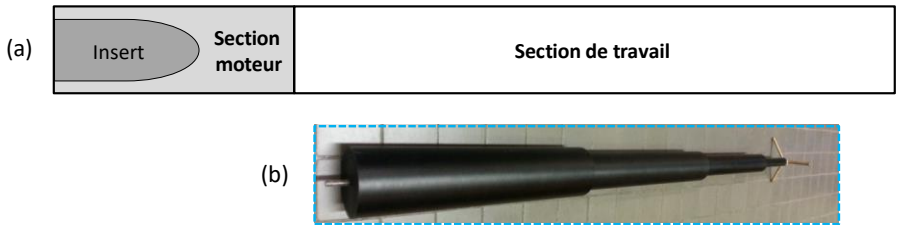


Figure 2-13 : (a) Représentation schématique de l'insert dans la partie haute pression du tube à choc. (b) Photographie d'une partie de l'insert utilisé.

Une deuxième version de l'insert a ensuite été élaborée en aluminium pour une solidité et longévité plus optimale. En effet la haute pression étant chauffée, le PVC a tendance à se déformer. Cet insert qui mesure au total près d'1.80m, est monté en plusieurs sections cylindriques de différents diamètres afin de permettre une installation plus aisée dans la haute pression du tube à choc. Un système de vis de soutien assure l'horizontalité et le maintien de l'insert dans le tube.

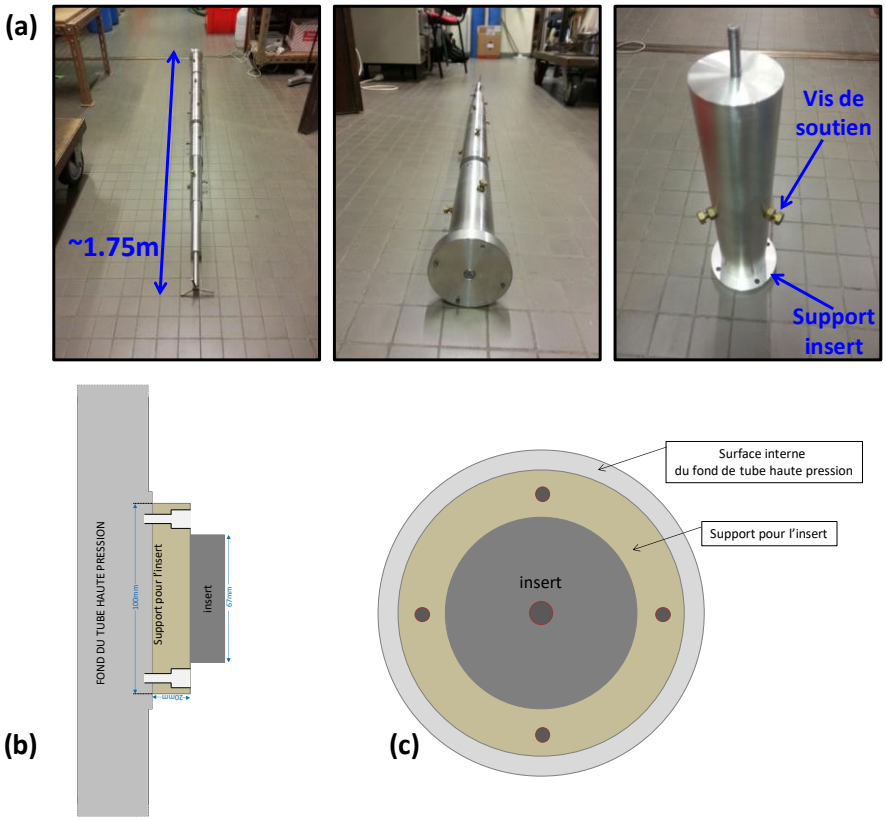


Figure 2-14 : (a) Différentes prises de vue de la deuxième génération d'insert en aluminium. (b) Coupe transversale de l'insert et son support dans le tube moteur. (c) Coupe de face de l'insert et son support dans le tube moteur.

Un support final de 20 cm d'épaisseur est positionné sur le dernier morceau de cylindre et est vissé par quatre endroits sur la bride de fond du tube moteur. Ce dernier support est d'une grande utilité pour faciliter le positionnement de l'insert dans le tube. En effet le fond de tube pèse une trentaine de kilogrammes et l'insert en aluminium à un poids également considérable.

¤ *Variation non-linéaire de la pression derrière l'onde de choc réfléchie*

Ce deuxième phénomène important a pour origine la non-idéalité de la surface de contact lors d'un choc adapté [88]. En effet, cette dernière n'est pas en réalité infinimentmince et plate mais possède une épaisseur finie correspondant à la « zone de mélange » entre les gaz moteur et les gaz de travail. Ceci est dû à plusieurs effets :

- l'éclatement non idéal du diaphragme
- le développement de la couche limite derrière l'onde de choc incidente
- l'utilisation d'un tube convergent (tube moteur plus large que le tube de travail)

Afin d'éliminer cet accroissement non-linéaire de la pression, il est nécessaire de créer une zone tampon entre la surface de contact et les gaz choqués par l'onde de choc incidente [88] : une couche d'un gaz de faible masse molaire tel que l'hélium est ajouté dans le tube de

travailprès du double diaphragme. Ceci se fait en deux étapes : Le tube de travail initialement sous vide est rempli par le mélange étudié jusqu'à 90 % de la pression ciblée P_1, puis dans un second temps, de l'He pur est introduit dans le tube de travail pour compléter jusqu'à la pression P_1.

La Figure 2-15 résume un exemple de test pour lequel les améliorations qui ont été détaillées ci-dessus ont été appliquées successivement afin d'obtenir un profil de pression plat, à la pression calculée $P_{5,calc}$, sur une durée de plusieurs millisecondes. Dans le cas du test pour lequel Ma = 2,31 on montre que :

- lorsque l'on adapte le choc, (i) l'apparition de l'onde de compression est éliminée, (ii) la détente brutale des gaz choqués est retardée, (iii) la phase d'accroissement linéaire de la pression devient notable, et (iv) une modification non-linéaire de la pression derrière le choc apparaît (suit la forme d'une bosse) ;
- Lorsque l'on adapte le choc et l'on rajoute un insert, la première phase d'augmentation de la pression est supprimée (phase d'accroissement linéaire) et l'amplitude la phase non-linéaire est fortement diminuée
- Lorsque l'on combine les deux modifications précédentes à l'ajout d'un gaz tampon devant la surface de contact, alors la seconde phase non-linéaire de la pression est aussi supprimée.

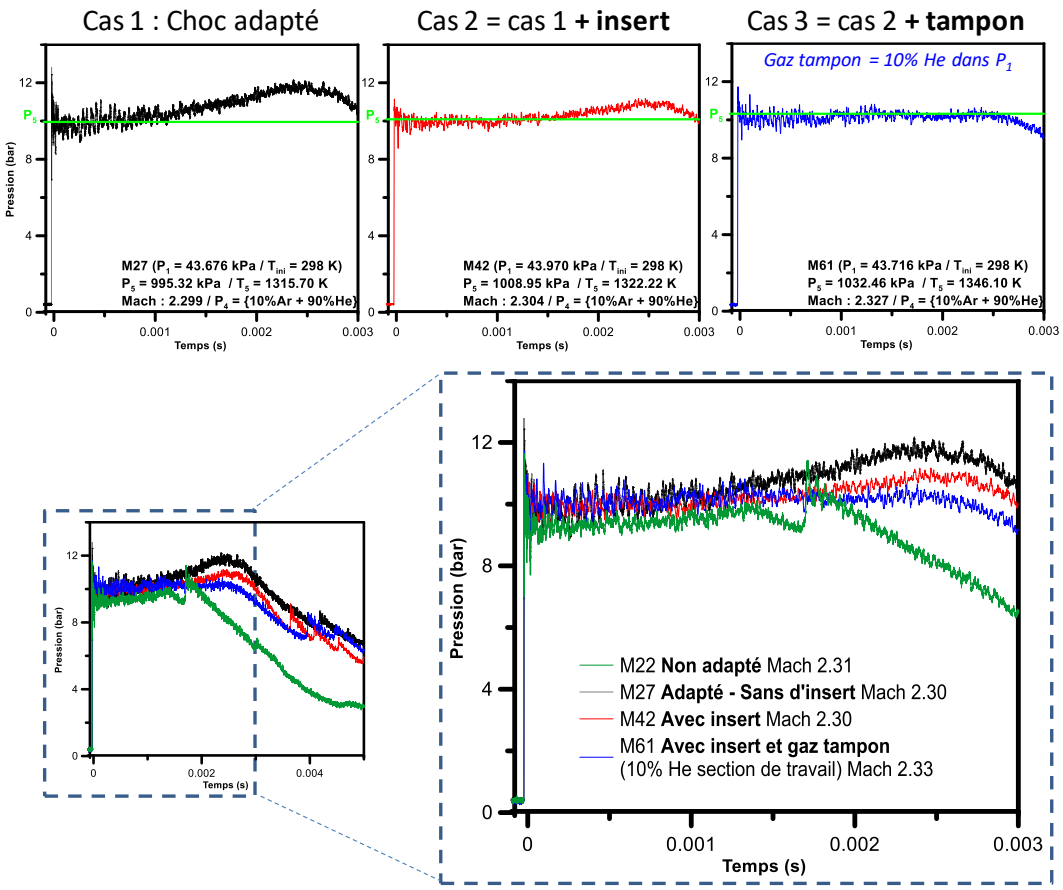


Figure 2-15 : Impact de l'insert et du gaz tampon sur la pression du tube de travail. Le mélange étudié dans la section de travail est non réactif (cas 1 et cas 2 : 100% Ar ; cas 3 : {10%He + 90%Ar}).

Ainsi, en combinant ces différentes modifications, le délai d'observation pour lequel la pression derrière l'onde de choc est constante a été étendu de 1 ms à 2,5 ms : le délai d'observation a été ainsi multiplié par 2,5 dans ce cas.

Pour chaque nombre de Mach (et donc pour chaque température) correspond une géométrie d'insert et une stratégie d'optimisation des inserts (géométrie) et du gaz tampon.

2.2.3 Dispositif analytique – GC-MS

Le dispositif analytique utilisé pour cette thèse est un chromatographe gazeux couplé à un spectromètre de masse (GC-MS) de marque Thermo. La partie chromatographie gazeuse (GC) est un modèle « Ultra Trace » équipée d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) et un détecteur à conductivité thermique (TCD). Le spectromètre de masse (MS) de type DSQ est également utilisé comme détecteur.

2.2.3.1 Configuration n°1 du dispositif

Au début de cette thèse une première configuration (configuration n°1) du dispositif analytique a été utilisé (Figure 2-16). Elle comprenait alors :

- Un DPFC (Digital Pressure and Flow Control) qui permet le contrôle numérique de la pression d'entrée et du débit de gaz vecteur. Le gaz vecteur est de l'helium (qualité chromatographique alphagaz 2 de l'Air Liquide, >99.9999%).

- Une boucle d'injection qui permet d'injecter toujours le même volume dans le GC

- Une vanne « 6 voies » qui, via un actionneur pneumatique à air comprimé, connecte la ligne de gaz vecteur (GV) à la boucle d'injection. Le GV, contrôlé par le DPFC entraine l'échantillon de la boucle dans le GC (Figure 2-17).

- Un injecteur avec ou sans division appelé plus communément « split/splitless » (SSL). Ce type d'injecteur consiste en une chambre d'injection chauffée, parcourue par le gaz vecteur et obturée par un septum. Pouren garantir l'inertie, cette chambre est doublée d'un tube en verre appelée « insert » dont la configuration dépend du mode d'injectionchoisi (split ou splitless). Lorsque l'injecteur est utilisé en mode division (split), seule une partie de l'échantillon est introduitedans la colonne, le reste est éliminé via la sortie « split » (Figure 2-16). Cemode est utilisé pour éviter la saturation de la colonne ou du détecteur lorsque de fortes concentrations sont attendues et pour obtenir des pics chromatographiques plus fins. En mode « splitless », tout l'échantillon de la boucle est injecté dans la colonne [90]. Avoir cet injecteur permet également de travailler avec des liquides en injectant directement avec une seringue dans l'injecteur l'échantillon qui sera vaporisé dans celui-ci puis injecté dans la colonne.

- Un détecteur à conductivité thermique ou catharomètre ou TCD (Thermal Conductivity Detector). C'est un appareil simple et robuste, à réponse universelle, mais relativement peu sensible. Il est fondé sur une comparaison permanente entre le flux de chaleur emporté par le gaz vecteur pur et le flux de chaleur emporté par le gaz vecteur chargé des molécules de l'échantillon [91]. Du fait de sa faible sensibilité ce détecteur n'a pas été utilisé lors de cette thèse.

- Un détecteur à ionisation de flamme ou FID (flame ionisation detector). C'est un détecteur beaucoup plus sensible que le TCD, mais moins universel, car il ne donne pas de réponse aux composés inorganiques, ni aux gaz permanents (par exemple : O_2, N_2, CO). Il a aussi l'inconvénient, contrairement au TCD, de détruire le soluté qui le traverse, car son principe est de brûler, dans une flamme d'hydrogène, l'effluent apporté par le GV. Sous l'effet d'un champ électrostatique, il se forme des ions carbones de charge positive qui sont précipités sur une électrode où ils créent un courant d'ionisation que l'on amplifie grâce à un électromètre amplificateur. Sur un enregistreur, on obtient un signal proportionnel au débit-masse de soluté dans le détecteur [91].

- Une colonne chromatographique de type HP-PLOT Q de dimensions 30m x 0.53mm x 40.0µm (longueur, diamètre, épaisseur du film)

- Un piston d'injection élaboré au laboratoire. L'utilisation de ce piston sera détaillée plus tard.

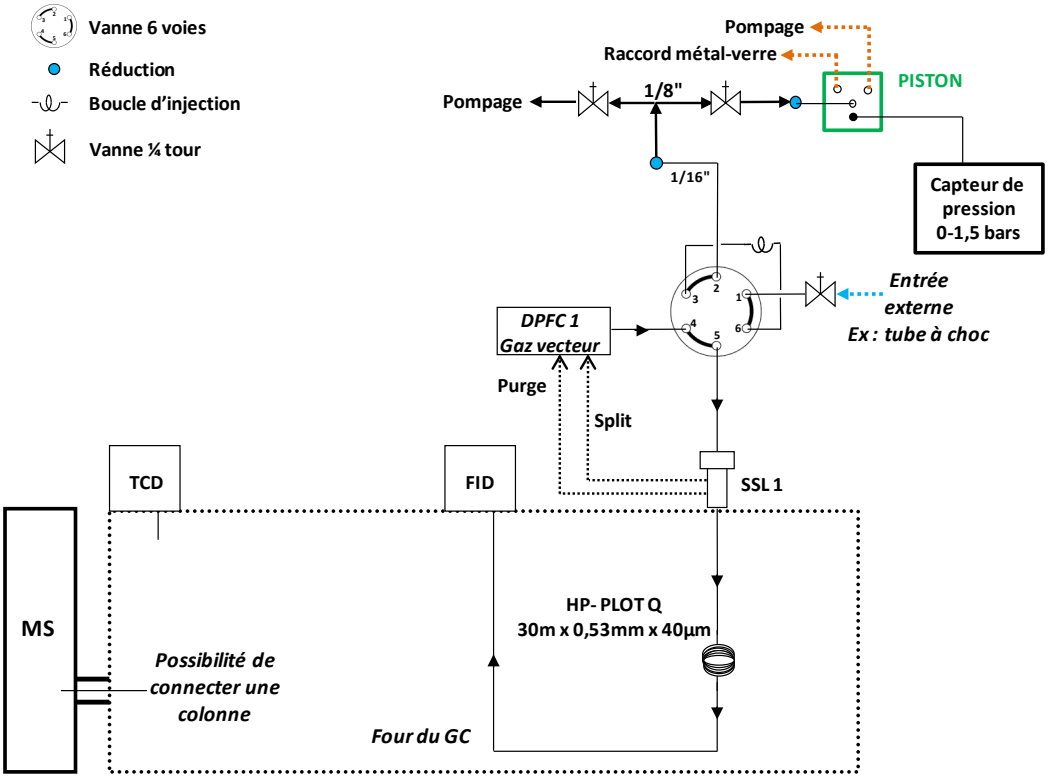


Figure 2-16 : Schéma détaillé du dispositif analytique avant modification - Configuration n°1 du GC-MS

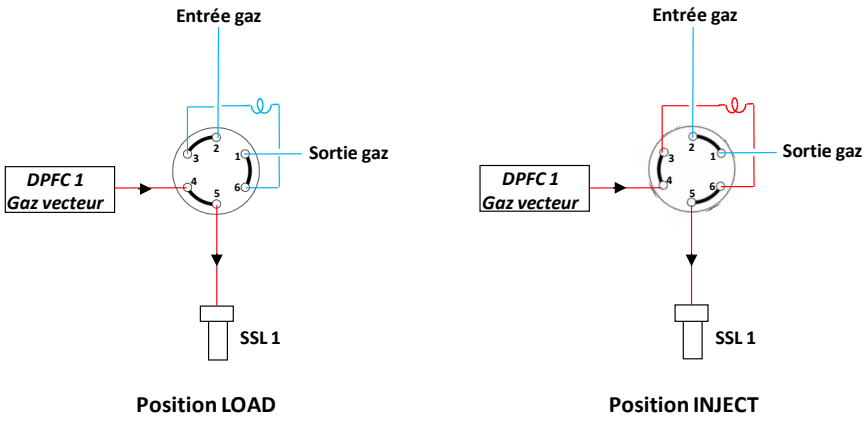


Figure 2-17 : Fonctionnement de la vanne 6 voies

2.2.3.2 La colonne chromatographique

La colonne chromatographique est lelieu où se produit la migration différentielle des produits, conduisantà leur séparation. On distingue trois types de colonnes [91] :

- Lescolonnes remplies, constituées d'une tubulureen verre, acier ou autre métal (diamètre intérieur : 2 à6 mm ; longueur : 1 à 10 m). Elles sont remplies d'un lit continu et homogène de granulés, soit de produitadsorbant, soitde produit inactif

appelésupport imprégné d'un film minced'un liquide lourd, à faible pression de vapeur, appeléphase stationnaire (Figure 2-18).

- Les colonnescapillaires (plus fréquemment utilisées) en métal, en verre ou, surtout, en silice fondue,généralement gainée de polyimide pour leur conférer une meilleurerésistance mécanique.On peut distinguer les colonnes microcapillaires, dont le diamètreinterne classique est 0,25 mm et les colonnes macrocapillaires qui ont un diamètre interne plus élevé : 0,53 pour les plus courantes. Les colonnes PLOT (Porous Layer Open Tubular) ont une fine couched'adsorbant inorganique ou organique revêtant la paroi interne; les colonnes WCOT (Wall Coated Open Tubular) ont cetteparoi enduite d'un film de phase stationnaire ; les colonnes SCOT(Support Coated Open Tubular) présentent une fine couche de supportimprégné de phase stationnaire. Toutes ces colonnes capillaires ont en commun de présenter uncanal central largement ouvert, donc de ne générer qu'une faibleperte de charge pour le passage du gaz vecteur (Figure 2-18). Leurlongueur est par conséquent pratiquement illimitée,on peut souvent se contenter de colonnes courtes (quelques mètres) permettant des analyses ultrarapides.

- Lescolonnes capillaires rempliesde granulés detrès petits diamètres (quelques micromètres) forment un intermédiaire,avec une longueur généralement de quelques mètres aumaximum.

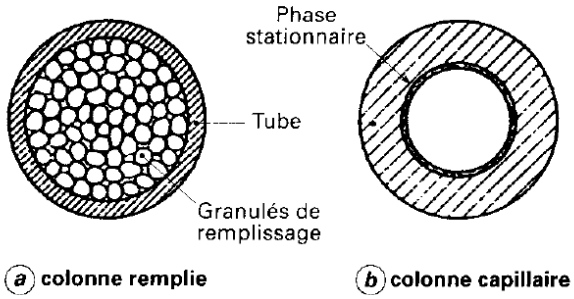


Figure 2-18 : Coupe de colonne chromatographique, remplie et capillaire

Pour cette étude, il a fallu trouver une colonne polyvalente capable de séparer un grand nombre d'hydrocarbures. La colonne capillaire HP-PLOT Q a été choisie car il s'agit d'une excellente colonne pour les isomères de C_1à C_3 et les alcanes jusqu'en C_{12}, CO_2, le méthane, l'air/CO, les composés oxygénés, les composés souffrés et les solvants. La phase stationnaire PLOT(Porous Layer Open Tubular) est composée de petites particulesporeuses de polystyrène-divinylbenzène greffé. Ces particules sont collées à la paroi interne du tube capillaire à l'aide d'un liantou de méthodes similaires. Les composés sont séparés sur la base de leurs différences depropriétés d'adsorption. Étant donné que ces particules sont poreuses, il existe égalementune différenciation de taille et de forme [92].

2.2.3.3 Configuration n°2 du dispositif

La configuration telle que présentée sur la Figure 2-16ne permet l'utilisation du spectromètre de masse qu'en démontant la colonne connectée au FID. Une deuxième voie d'analyse était donc nécessaire afin de pouvoir utiliser simultanément le détecteur FID et le spectromètre de masse. Avec cette configuration, il devient alors possible de faire une analyse quantitative avec le FID et quasiment simultanément, une analyse qualitative (identification des espèces de l'échantillon) avec le spectromètre de masse. En effet, le spectromètre de masse en tant que détecteur pourrait être utilisé pour quantifier mais sa sensibilité est inférieure au FID. Cependant, c'est un outil indispensable pour l'identification d'espèces. Sur la Figure 2-19 sont indiquées les modifications apportées au système analytique (configuration 2).

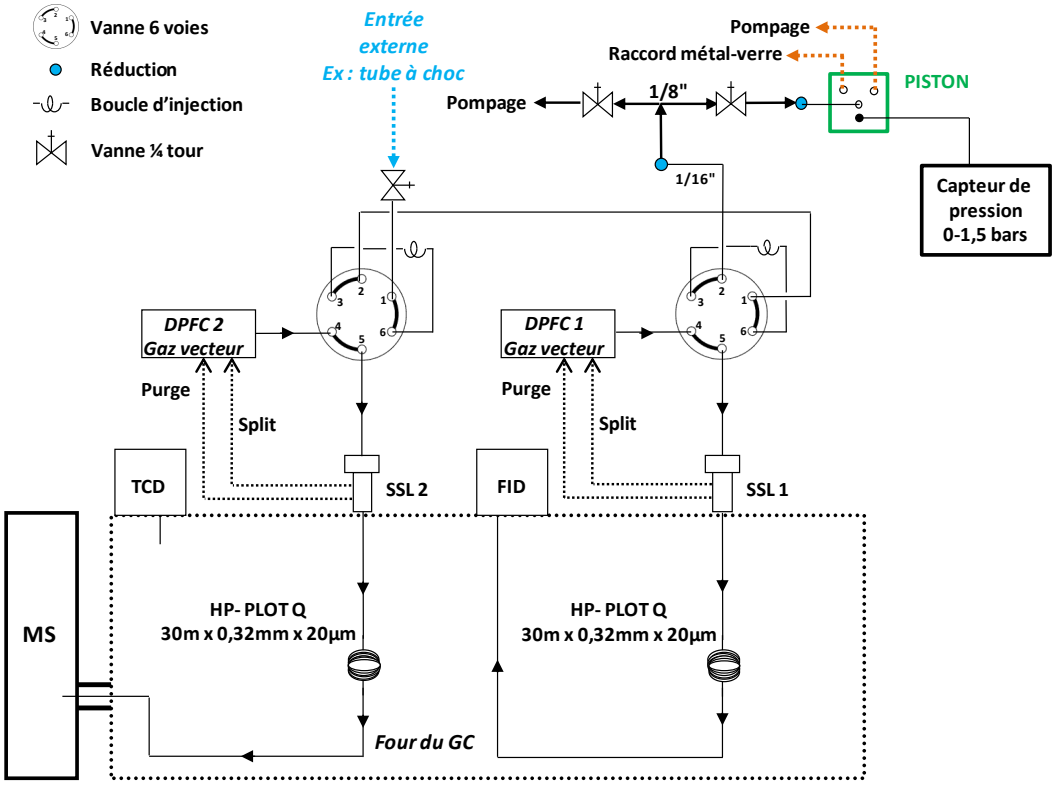


Figure 2-19: Schéma détaillé du dispositif analytique après modification - Configuration 2 du GC-MS

Globalement, un DPFC (GV hélium alphagaz 2, >99.9999%), un SSL, une vanne 6 voies, une boucle et une colonne ont été ajouté au nouveau dispositif. La colonne HP-Plot Q connectée au FID a été changée pour une de plus petit diamètre dans le but d'avoir les mêmes temps de rétention des composés et ainsi une comparaison plus aisée avec l'analyse du spectromètre de masse.La totalité des canalisations (tubes et boucles d'injections) de la configuration 2 du système chromatographique sont en acier inoxydable électro-polie traité Sulfinert® afin de limiter l'adsorption aux parois.

2.2.3.4 Configuration n°3 du dispositif – mise en place d'un µGC

Au cours de cette thèse, nous avons fait l'acquisition d'un micro-chromatographe (micro GC / µGC) de marque SRA instruments, modèle myGC (voir photos en Figure 2-20). Cet analyseur de gaz possède plusieurs avantages, il est rapide (analyse en moins de trois minutes), transportable et très sensible. L'inconvénient des µGC sont qu'il fonctionne en mode isotherme, c'est-à-dire que contrairement au GC normal, aucune rampe de température n'est possible pour faire sortir un composé plus vite qu'un autre. Pour parer cet inconvénient, le µGC va posséder plusieurs modules analytiques (jusqu'à 4), chacun constitué d'un injecteur automatique, d'une colonne capillaire et d'un détecteur universel à conductibilité thermique appelé aussi microcatharomètre. Ainsi, chaque module aura une spécificité bien à lui pour séparer telle ou telle famille de composé.

Notre µGC est équipé de 3 modules analytiques fonctionnant en parallèle**.** Chacun de ces modules est à lui seul un chromatographe en phase gazeuse, possédant son détecteur et pouvant opérer avec son propre gaz vecteur. Une ou plusieurs pompes à membrane assurent la prise d'échantillon commune à tous les modules. Le mélange gazeux traverse chaque boucle d'échantillonnage avant que l'injecteur automatique, propre à chaque module, introduise un volume programmable compris entre 1 et 10 µL de gaz. Chaque détecteur microcatharomètre permet d'obtenir un chromatogramme des composés séparés pour chaque analyse.

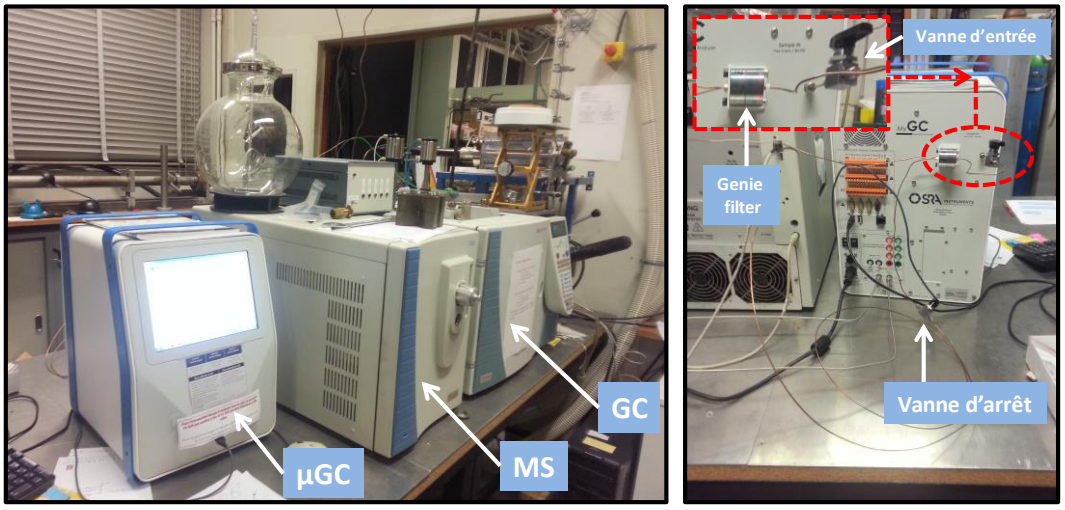


Figure 2-20 : Photographies du système analytique.

Le µGC a été installé sur la base de la configuration n°2 du système analytique. La Figure 2-21 montre un schéma descriptif de ce nouveau montage appelé configuration n°3. Par

rapport à la configuration 2, toutes les vannes et canalisations où passe l'échantillon sont de diamètre 1/16'' et sont toujoursen acier inoxydable électro-polie traité Sulfinert®. Le fonctionnement de ce système est relativement simple, une fois l'échantillon passé dans la canalisation acheminant vers le µGC (voir Figure 2-21, flèche « vers le µGC »), celui-ci va passer dans un « genie filter ». Ce genie filter est un système de protection aux liquides, aérosols et particules. Notons la présence d'une vanne d'arrêt qui servira de bouchon (si fermée) ou de purge de la ligne principale (si ouverte avec gaz sous pression). Cette vanne d'arrêt est suivie d'une ligne 1/16'' d'environ 1 mètre appelée tube d'évent. Ce tube évite la rétrodiffusion des gaz dans le système. Ce nouveau système est optimisé au maximum pour éviter les volumes morts.

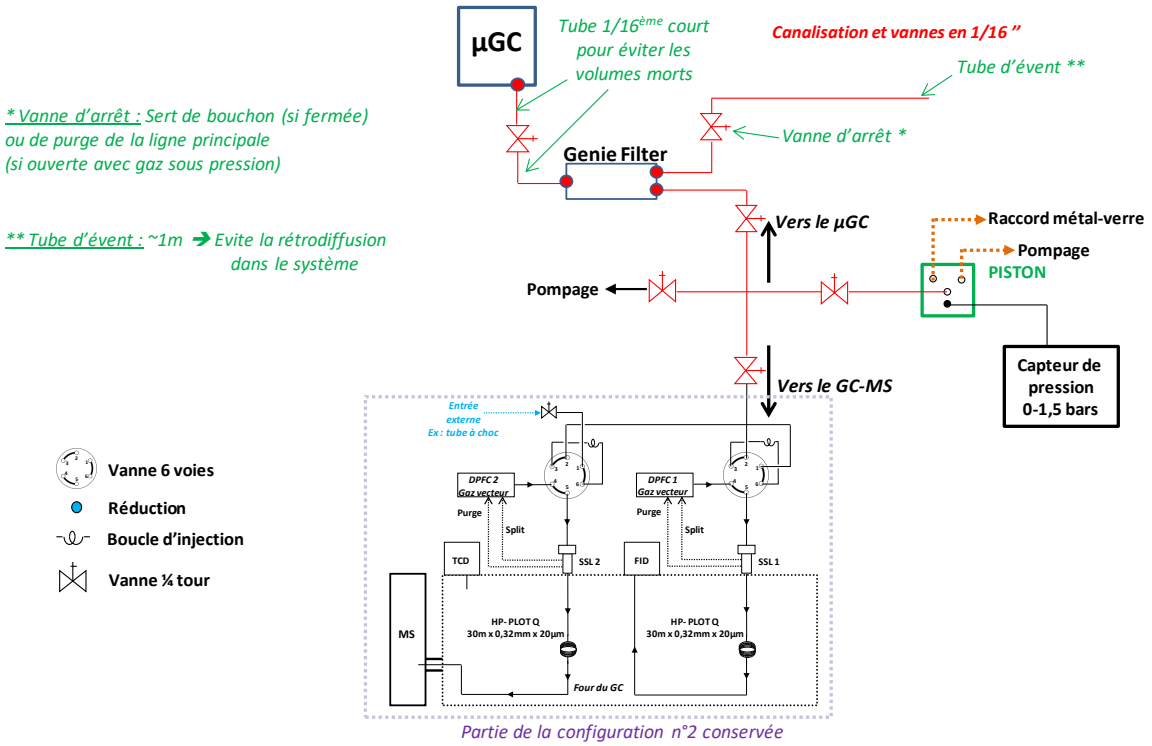


Figure 2-21 : Schéma détaillé de la configuration n°3 du dispositif analytique

La configuration n°3 ayant été installée en fin de ce travail de thèse, elle aura servi pour effectuer quelques vérifications sur des expériences présentées dans le chapitre Résultats et discussions.

2.3 ACQUISITION DE DONNEES FONDAMENTALES

2.3.1 En bombe sphérique

2.3.1.1 Vitesse fondamentale de flamme

Les images de strioscopie ont été post-traitées avec un code de traitement des images qui utilise la bibliothèque Matlab® [93], y compris les outils associés au traitement d'image (Image Processing Toolbox). Ce code, développé au laboratoire [94] permet d'obtenir le rayon de la flamme R_f en fonction du temps. Brièvement, le contour du hublot de la bombe est d'abord déterminé afin d'avoir une échelle de conversion en pixel/mm. Puis, le contour de chaque flamme est obtenu et, pour chaque image, un rayon moyen est dérivé. Le programme permet également de vérifier la bonne sphéricité de la flamme (Figure 2-22).

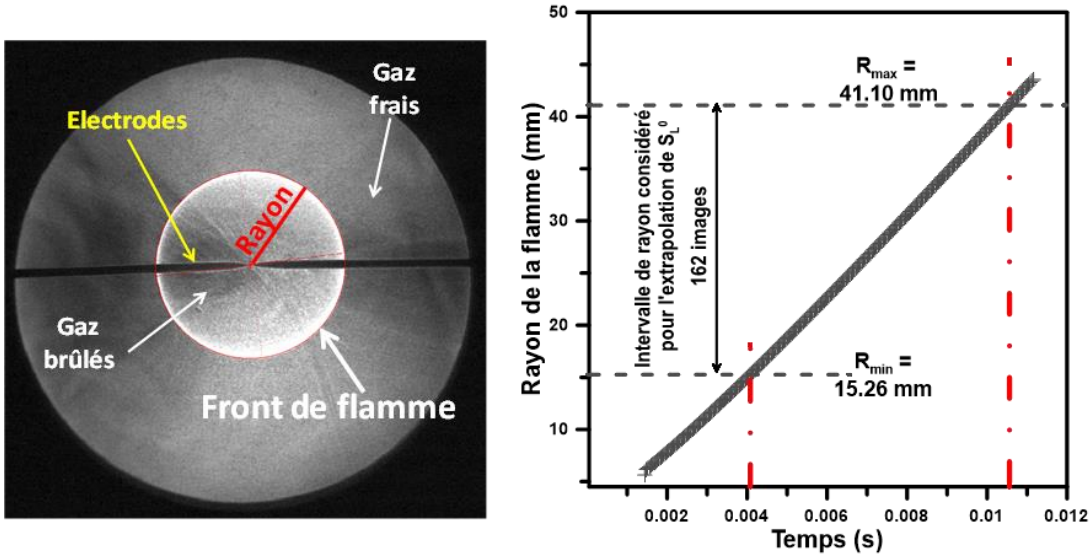


Figure 2-22: A gauche : vue typique d'un post-traitement Matlab®. A droite : Rayon de la flamme en fonction du temps. Le mélange étudié est le suivant : 2.84% i-$C_5H_{11}OH$ / 20.31% O_2 / 76.86% N_2 (%molaire) à une température et une pression de 473 K et 1 bar, respectivement.

Après avoir obtenu le rayon en fonction du temps, la vitesse spatiale $V_s = dR_f/dt$ peut être déterminée. Cependant la forme sphérique de la flamme doit être prise en compte car la courbure de celle-ci induit un étirement. Dans le cas d'une flamme en propagation sphérique, le taux d'étirement, κ, est bien défini et donné par l'expression suivante :

$$\kappa = 2(V_S / R_f) \qquad \textbf{2-4}$$

Il est donc nécessaire d'appliquer une correction à la vitesse de propagation de la flamme qui rende compte de l'étirement subit par la flammepar l'intermédiaire d'une extrapolation linéaire ou non-linéaire. Les travaux théoriques de Clavin [95] et Matalon [96] ont conduit à considérer que pour un faible étirement devant celui de l'extinction, la vitesse de flamme laminaire varie linéairement en fonction de l'étirement global selon l'expression :

$$V_S = V_S^0 - L_b \cdot \kappa \qquad \textbf{2-5}$$

Où V_S^0 est la vitesse spatiale non étirée, κ l'étirement et L_b la longueur de Markstein. L_b est un paramètre qui caractérise la réponse de la flamme lorsqu'elle est soumise à un étirement donné.

Un peu plus tard, Ronney et Sivashinsky [97] ont montré que pour un étirement faible, une relation non-linéaire existe entre la vitesse de flamme laminaire et l'étirement selon :

$$(V_S / V_S^0)^2 \ln(V_S / V_S^0)^2 = -2(L_b \cdot \kappa / V_S^0) \qquad \textbf{2-6}$$

Utiliser l'équation 2-5 conduisait à une surestimation de V_S^0. Dans ce travail de thèse, la relation non-linéaire a été utilisée pour l'extrapolation des vitesses de flamme laminaire et les longueurs de Markstein correspondantes. La relation linéaire a été cependant utilisée pour réaliser des comparaisons avec la littérature, lorsque dans cette dernière, les données reportées sont celles correspondant à la relation linéaire.

Finalement, la vitesse de flamme laminaire à étirement nul S_L^0 est obtenue à partir de la relation de Eschenbach et Agnew [98] :

$$S_L^0 = \left(V_S^0 + \frac{R_f}{3.P_b} \cdot \frac{dP_b}{dt} \right) \left(\frac{M_b}{M_u} \right) \left(\frac{T_u}{T_b} \right) \left(\frac{P_b}{P_u} \right) \qquad \textbf{2-7}$$

Avec en indice, « u » pour les gaz frais et « b » pour gaz brûlés, M est la masse molaire, T la température, P la pression et t le temps. En considérant la phase initiale de propagation de la flamme où la pression ne varie pas encore, le terme $(R_f / 3.P_b).\, dP_b / dt$ de la relation 2-7 est

égal à zéro. En effet, dans nos expériences, l'observation de la propagation de flamme est limitée par le diamètre de passage optique de 97 mm. Par conséquent le volume de gaz brûlés représente 0.8% du volume total de l'enceinte et la pression reste constante durant la visualisation comme le montre la Figure 2-23. Par conséquent la pression n'affecte pas la propagation de la flamme.

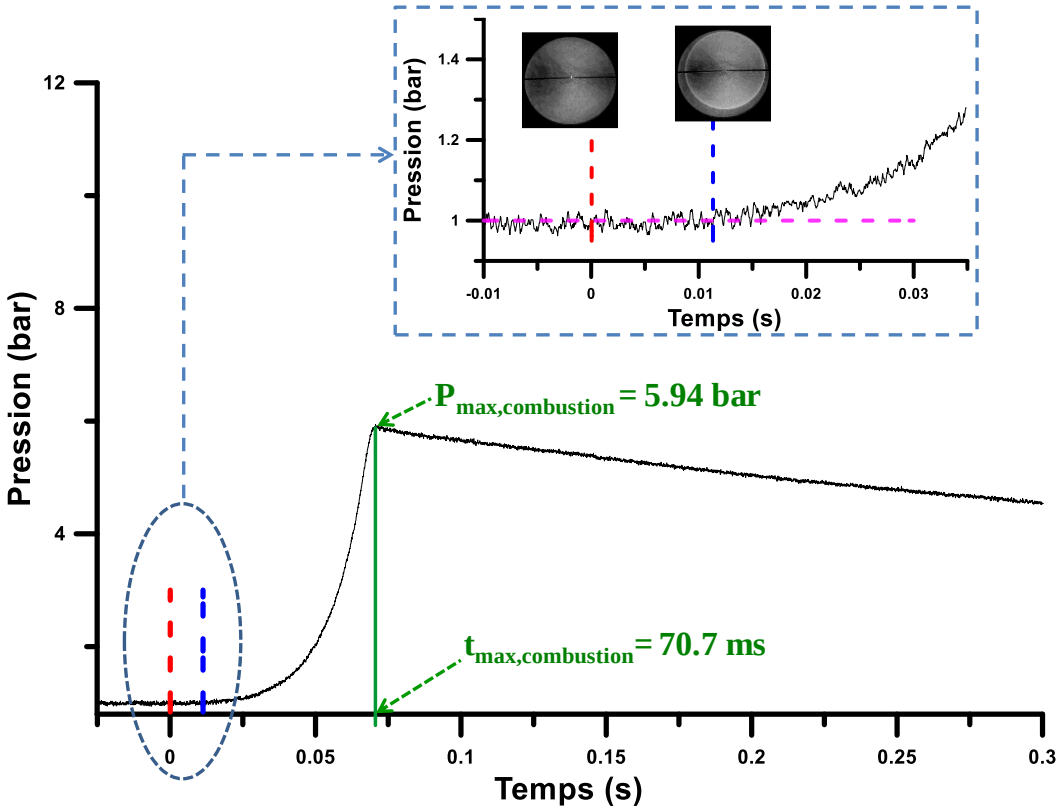


Figure 2-23 : Evolution de la pression à l'intérieur de l'enceinte sphérique. Le mélange étudié est le suivant : 2.84% i-$C_5H_{11}OH$ / 20.31% O_2 / 76.86% N_2 (%molaire) à une température et une pression de 473 K et 1 bar, respectivement.

De ce fait, la relation 2-7 se simplifie et devient :

$$S_L^0 = \frac{V_S^0}{\sigma} \qquad \textbf{2-8}$$

Avec $\sigma = \rho_u / \rho_b$ où ρ_u et ρ_b sont respectivement la masse volumique des gaz frais et des gaz brûlés du mélange. Ces deux derniers paramètres sont calculés avec le code de calcul Equilibrium du logiciel COSILAB® [18].

L'étirement que subit la flamme au cours de sa propagation varie en fonction du rayon de cette dernière : il est important aux premiers instants de la propagation de la flamme (courbure élevée due aux rayons faibles), puis il diminue fortement, il tend asymptotiquement vers zéro dans un milieu non confiné. Dans ce travail de thèse, une bombe sphérique de large volume

(56 L) nous a permis une extraction de la vitesse de flamme sur un domaine de rayon allant jusqu'à 43mm. Par conséquent, un taux d'étirement relativement faible a pu être obtenu à la fin de la visualisation. De plus, la flamme est analysée pour un rayon minimum où l'étirement de la flamme n'est plus influencé par la décharge électrique. Finalement, pour exclure toute influence de l'énergie d'allumage et d'effet de confinement de l'enceinte [99, 100] seule les flammes ayant des rayons compris entre 10-15mm et 43mm ont été considérées. Un exemple d'extrapolation de la vitesse spatiale à étirement nul est donné enFigure 2-24 avec les deux méthodes d'extraction (linéaire et non-linéaire). Une comparaison avec les points expérimentaux est également donnée.

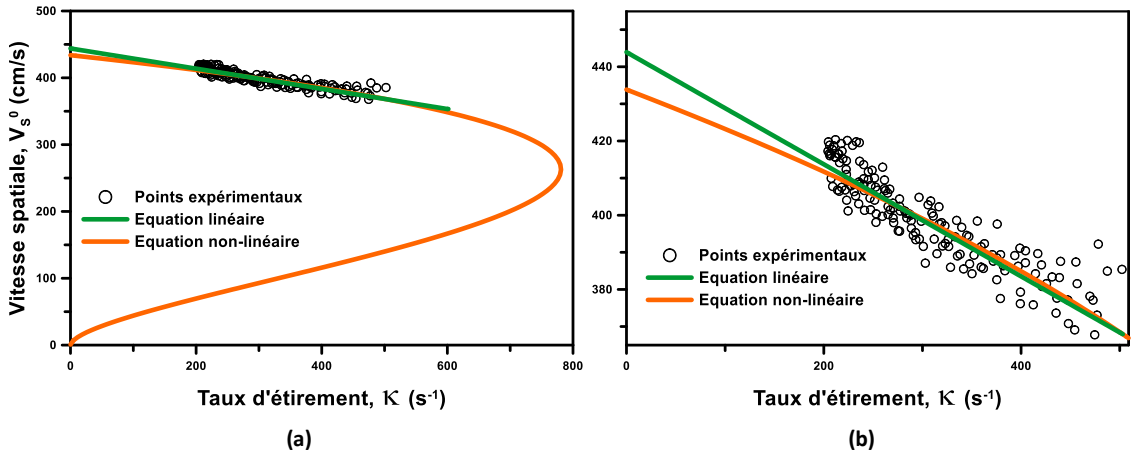


Figure 2-24 : (a) Evolution de la vitesse spatial en fonction du taux d'étirement, (b) Zoom de l' évolution de la vitesse spatial en fonction du taux d'étirement. Le mélange étudié est le suivant : 2.84% i-$C_5H_{11}OH$ / 20.31% O_2 / 76.86% N_2 (%molaire) à une température et une pression de 473 K et 1 bar, respectivement.

2.3.1.2 Longueur de Markstein

Les relations2-5 et 2-6 permettent de déterminer la longueur de Markstein pour les gaz brûlés L_b. Nous intéressant à la vitesse fondamentale de flamme qui, rappelons-le est définie comme étant la vitesse d'écoulement des gaz frais par rapport au front de flamme dans une direction normale à celui-ci,nous pouvons obtenir la longueur de Markstein relative aux gaz frais L_u via la relation :

$$L_u = \frac{L_b}{\sigma} \qquad \textbf{2-9}$$

2.3.2 En tube à choc

2.3.2.1 Profils de concentration d'espèces stables derrière une onde de choc réfléchie – Couplage « Tube à choc / GC-MS »

2.3.2.1.1 Temps de résidence τ derrière une OCR

Les premières expériences associant prélèvement derrière une OCR et chromatographie gazeuse remonte à 1985 où Hidaka et al. [101] étudient la décomposition thermique de l'éthane en tube à choc. Les auteurs expliquent que derrière l'OCR la pression reste relativement constante jusqu'à l'arrivée des ondes de raréfaction vers la zone de travail. Ceci provoque une chute en pression associé à une chute en température de l'ordre de 6.6 x 10^5 K/s. La Figure 2-25 nous montre l'évolution temporelle de la pression derrière l'OCR pour une expérience donnée, notons la zone dite de « quenching » très abrupte lors de l'arrivée des ondes de raréfaction. Un temps de résidenceD_t (pour « dwell time » en anglais) y est défini et nous pouvons suivre son évolution avec la température sur le graph (b) de la même figure. Après ce temps de résidence, Hidaka et al. font l'hypothèse que toutes les réactions chimiques sont gelées. Ils peuvent ainsi prélever un échantillon derrière l'OCR et analyser les espèces stables avec un chromatographe gazeux.

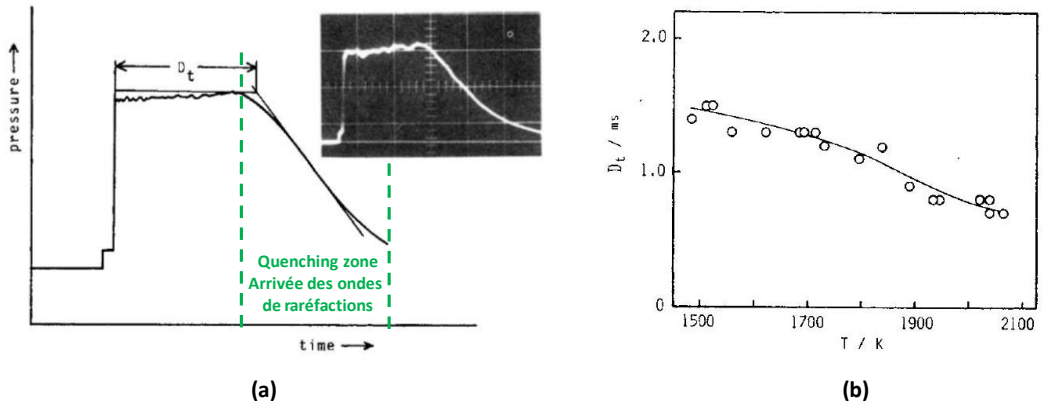


Figure 2-25 : (a) définition du temps de résidence D_t; (b) Evolution du temps de résidence D_t avec la température derrière l'OCR. Source : Hidaka et al. (1985)

Depuis, la spéciation d'espèces en tube à choc est très utilisée, notamment à l'université d'Illinois à Chicago (Etats-Unis) où l'équipe du professeur Brezinski est devenue experte dans le domaine [102,103,104,105]. En 2006, Tang et al. [104] expliquent plus précisément que la fin du temps de résidence peut être définie empiriquement comme étant le temps équivalent à une chute de 80% de la plus haute valeur de pression sur le signal. La Figure

2-26 illustre la définition de τ selon Tang et al. [104]. Par la suite nous suivrons la nomenclature de Tang et al. [104] où le temps de résidence est noté τ.

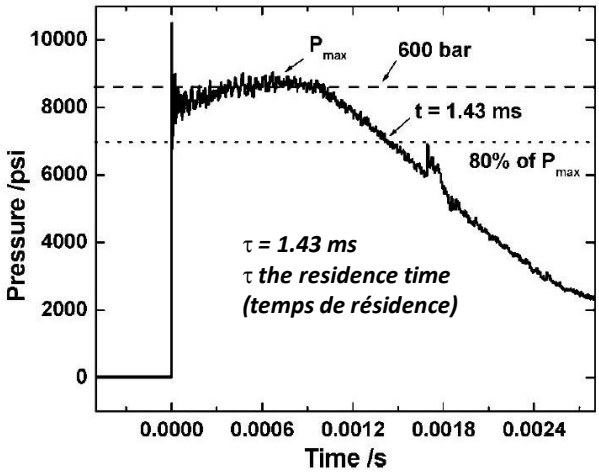


Figure 2-26 : Définition du temps de résidence selon Tang et al. (2006)

2.3.2.1.2 Principe de la spéciation en tube à choc

Le but de la spéciation en tube à choc est de prélever derrière l'onde de choc réfléchie un échantillon de gaz. Deux méthodes existent alors :

- Installer un port sur le fond de tube de travail relié à une enceinte de prélèvement sous vide. L'ouverture et fermeture rapide de ce port entraine alors un écoulement du mélange vers l'enceinte de prélèvement. L'analyse des gaz se fait hors ligne (off-line en anglais) sur le GC [103].

- Utiliser une vanne de prélèvement rapide reliée au tube à choc, elle-même reliée via une canalisation au système analytique. Nous parlons alors d'analyse en ligne (on-line en anglais) [105].

Comandini et al. [105] ont comparé les deux méthodes. Selon les auteurs, la technique on-line ne représente pas toujours le moyen le plus pratique mais est moins contraignante que la technique off-line car plus directe. Cette dernière technique a été choisie et implémentée pour ce travail de thèse. Un schéma de principe de la technique de prélèvement sur notre tube à choc est donné en Figure 2-27.

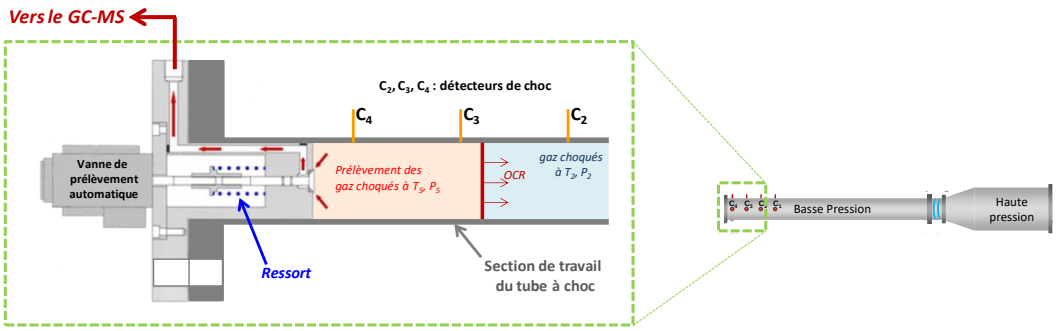


Figure 2-27 : Schéma de principe du prélevement derrière une onde de choc réfléchie

Globalement, un « fond de tube » muni d'une soupape de prélèvement commandée par une électrovanne a été installé sur le tube. L'ouverture de la soupape est déclenchée par le capteur C_1 placé dans la partie « basse pression » et relié à un générateur basse fréquence (GBF). Le saut de pression détecté par le capteur lors du passage de l'onde de choc incidente entraîne la génération d'un signal TTL par le GBF déclenchant l'ouverture de la soupape de prélèvement. L'ouverture de la vanne est synchronisé pour qu'elle s'ouvre après que le refroidissement brutale du à l'arrivée des ondes de raréfaction. Nous nous assurons ainsi que les réactions chimiques ont été gelées avant le prélèvement. Le processus d'ouverture et de fermeture de la soupape de prélèvement a été filmé au moyen d'une caméra ultra-rapide (Photron fastcam APX, 3000 img/s) pour déterminer la durée du prélèvement. Les résultats obtenus sur 5 expériences donnent une durée moyenne d'ouverture de la soupape de 8 ms et de 124 ms pour la phase de fermeture de la soupape. La durée totale du prélèvement est ainsi d'environ 132 ms.

Nous pouvons suivre l'évolution typique d'un tir en tube à choc (avec effet non idéaux) sur la Figure 2-28. Le mélange est initialement à une pression P_1 et, suite au choc, est porté à la pression P_5. Passé le temps de résidence τ, nous observons la zone de quenching. Suite au quenching, la concentration en espèces stable ne varie pas et peut être ainsi prélevé. L'échantillon prélevé est représentatif des conditions de pression et température P_5 et T_5.

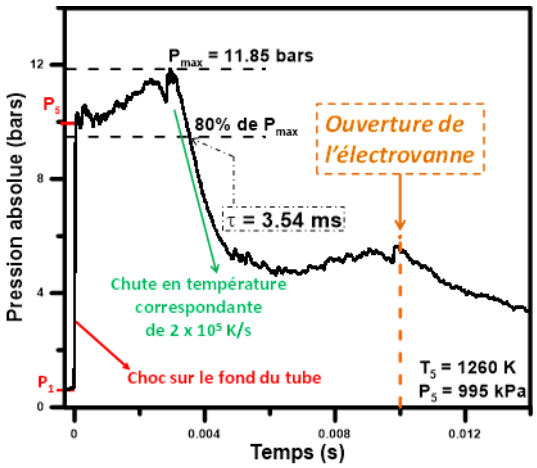


Figure 2-28 : Synchronisation de l'électrovanne sur le capteur de pression pendant un tir en tube à choc. Le mélange étudié dans la section de travail est non réactif (100% Ar) à une température et pression initiale respectivement de 363 K et 65.59 kPa. La haute pression est composée du mélange suivant : {92.5%He + 7.5%Ar}.

Pour s'assurer de l'hypothèse selon laquelle les gaz sont gelés suite à l'arrivée des ondes de raréfaction et donc que la concentration en espèces stables après le quenching est constante, un calcul a été réalisé en injectant un profil de pression réel. Ce calcul a été effectué à l'aide du code de calcul COSILAB [18] dont les spécifications seront détaillées dans une autre partie. Le module « Transient Homogeneous Systems » (modélisant un réacteur homogène sans effet catalytique) a été utilisé pour calculer l'évolution temporelle de la concentration en produits lors de la décomposition d'un mélange de 90 ppm de n-heptane dilué dans l'argon. Un profil de pression réel d'une durée de 8ms obtenu lors d'un tir en tube à choc a été utilisé comme profil de pressiondans les calculs afin de suivre l'évolution des espèces stable après le quenching. La température initiale est celle après le tir soit, 1097 K. Le modèle cinétique détaillé du n-heptane de Mehl et al. [106] a été utilisé pour ce calcul. Ce modèle comprend654 espèces et 2827 réactions réversibles et utilise la chimie haute et basse température. Il a de plus été validé sur un large domaine de résultats expérimentaux (profils d'espèces, délais d'auto-inflammation, vitesses de flamme). Les résultats sont présentés en Figure 2-29.

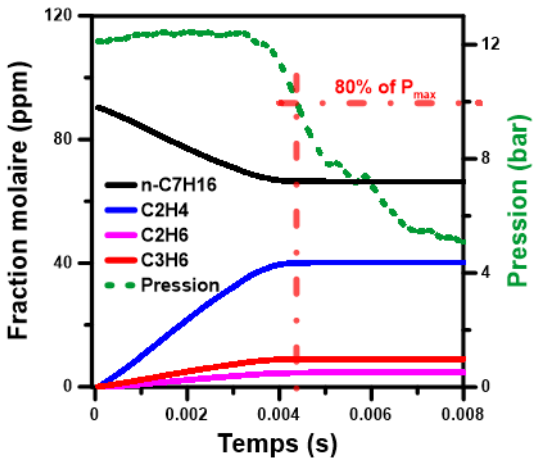


Figure 2-29 : Simulation de l'évolution temporelle de la fraction molaire en espèces stables majoritaires lors de la décomposition thermique du n-heptane (n-C_7H_{16}). La simulation a été réalisée sur un mélange composé de 90ppm de n-heptane (balance Argon) à une T_{ini} de 1097K et un profil de pression d'un tir en tube à choc.

Nous pouvons observer la consommation en réactif et simultanément, la formation des produits de décomposition. Le résultat important de cette figure est est que l'on vérifie bien que lorsque la pressionchute en-dessous de 80 % de la pression maximale observée dans les gaz brûlés, les réactions chimiques sont stoppées et les concentrations des différentes espèces n'évoluent plus.

2.3.2.1.3 Procédure expérimentale adoptée en tube à choc couplé au GC-MS

Ce nouveau système ainsi couplé au tube à choc a entrainé une nouvelle procédure expérimentale. Ainsi, pour résumer, le mélange est préparé par la méthode des pressions partielles dans un réservoir puis est injecté dans le tube de travail à la pression P_1 désirée. La section moteur est ensuite remplie jusqu'à P_4 avec un mélange permettant d'adapter au mieux les conditions de température et de pression. Selon le domaine de température, l'insert et le gaz tampon seront utilisés ou non. Au préalable, le système analytique est préparé pour analyser le l'échantillon du tir. Le système est maintenu sous vide primaire jusqu'au dernier moment (Figure 2-30) et la vanne V_1 sera fermée juste avant de procéder au tir. Ainsi, une fois l'expérience terminée, l'échantillon prélevé est contenu dans la canalisation comprise entre la vanne de prélèvement rapide et la vanne V_1. Le pompage du système analytique est arrêté et, rapidement, la vanne V_1est ouverte. L'échantillon va se propager dans tout le système, remplir les boucles du GC et également un piston (mentionné au § 2.2.3.1). Ce piston consiste en un cylindre en verre de 1.65 Litres où un capteur de pression (Measurement Specialties EPB-C13-1.5B) y est installé. La chambre de compression du piston est initialement compressée à environ ¾ du volume total de celui-ci de façon à obtenir une

pression d'échantillon dans la chambre d'environ 0.2 à 0.6 bars après une expérience en tube à choc. Cette faible pression n'est pas suffisante pour obtenir une résolution assez bonne sur un chromatogramme FID. Pour cette raison, l'échantillon est comprimé dans le piston nous permettant ainsi un contrôle de la pression d'injection dans le GC. L'échantillon est généralement injecté à une pression proche de la pression atmosphérique afin d'être toujours homogène dans notre manière de procéder. La pression d'injection est notée pour pouvoir par la suite normaliser tous les pics chromatographiques par rapport à cette pression. Un schéma de ce piston est donné en Figure 2-30. Comme il a été mentionné dans la partie §2.2.3.3, la totalité des canalisations (tubes et boucles d'injections) de la configuration 2 du système chromatographique (Figure 2-30) sont en acier inoxydable électro-polie traité Sulfinert® afin de limiter l'adsorption aux parois.

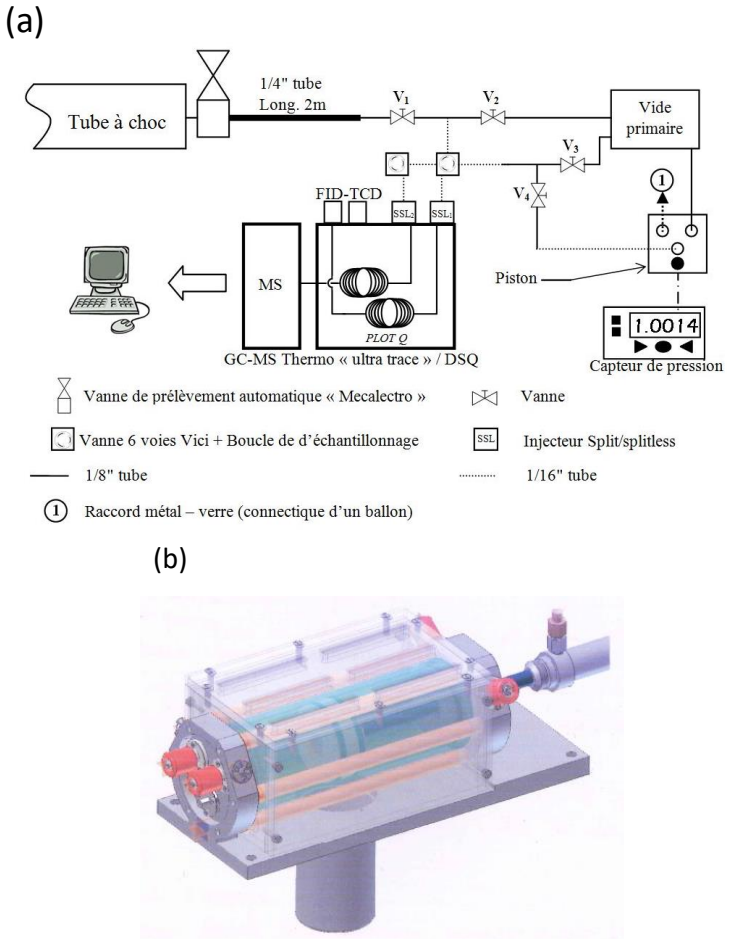


Figure 2-30 : (a) Schéma de la configuration 2 du dispositif analytique couplé au tube à choc ; (b) Schéma 3D du piston d'injection

Les différents composés chimiques de l'échantillon sont ensuite séparés par la colonne chromatographique. Au début d'une étude, quelques expériences sont réalisées avec le spectromètre de masse de façon à identifier les composés présent dans l'échantillon prélevé. Un chromatogramme typique obtenu avec le détecteur MS est présenté en Figure 2-31.

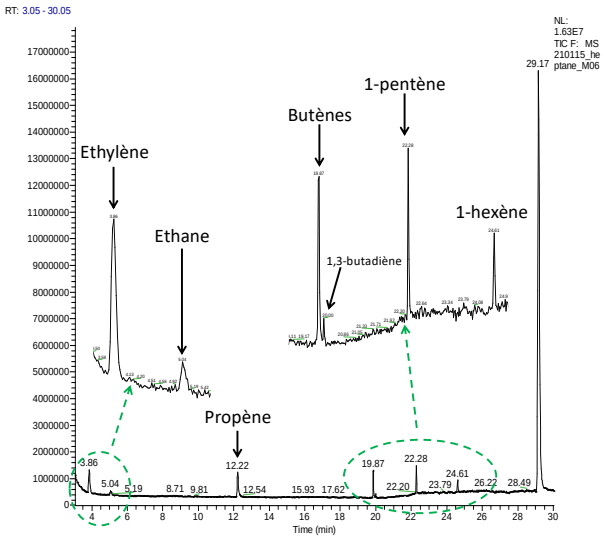


Figure 2-31 : Chromatogramme typique obtenue avec le spectromètre de masse.

Le même échantillon est ensuite analysé avec le détecteur FID pour une analyse quantitative puis, d'autres expériences sont réalisées pour obtenir un profil complet de concentration en fonction de la température T_5. Un chromatogramme typique obtenu avec le détecteur FID est présenté en Figure 2-32. La quantification des espèces est effectuée par le passage préalable d'étalons de concentrations connues dans la colonne connectée au FIDpermettant ainsi l'identification des temps de rétention de chacun des composés et de leur aire sous pic. Il est alors possible de tracer des droites d'étalonnage tel que celle en Figure 2-33 dans le but de déterminer la concentration inconnue de ces composés suite à la décomposition thermique des composés étudiés portés aux conditions T_5 et P_5.

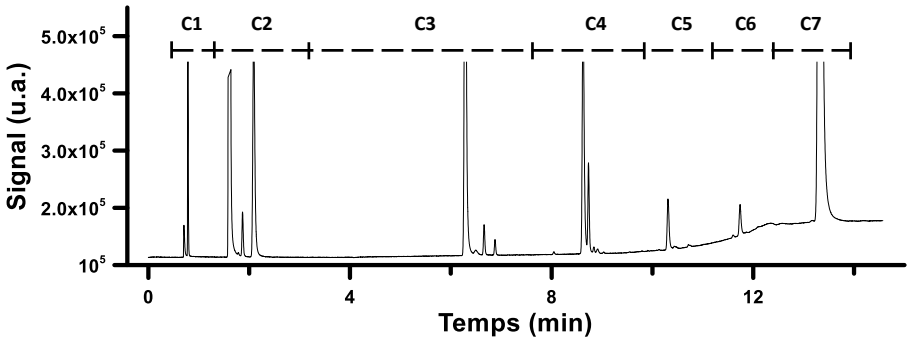


Figure 2-32 : Chromatogramme typique obtenu avec un détecteur FID

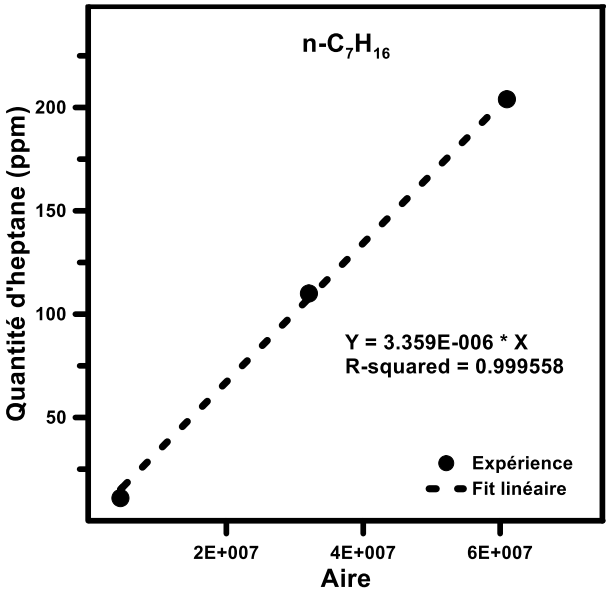


Figure 2-33 : Droite d'étalonnage typique du détecteur FID

Chaque analyse GC-MS d'une expérience est donc associée à un couple pression/température (P_5/T_5). Des expériences sont réalisées pour différentes température T_5 pour un P_5 moyen fixé. Il est ensuite possible de tracer l'évolution du profil de concentration de chaque espèce en fonction de la température T_5. Un exemple de profil de concentration en fonction de la température est donné en Figure 2-34. Ces données correspondent à la décomposition thermique de l'éthane dans un tube à choc [103].

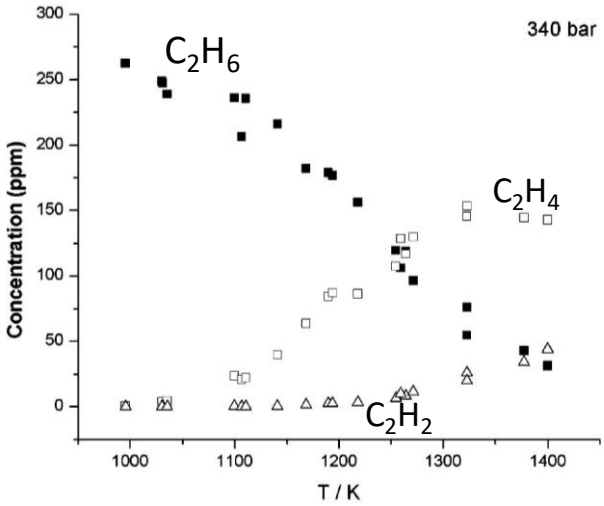


Figure 2-34 : Exemple de profil de concentrations d'espèces lors de la décomposition thermique de l'éthane (Tranter et al. 2002).

2.3.2.2 Délais d'auto-inflammation

Quand un mélange combustible est soudainement chauffé par une onde de choc, rien ne se passe pendant un certain temps après lequel une brutale augmentation de la pression et de la température a lieu qui coïncide avec une augmentation du taux de réaction et d'émission lumineuse [85]. Ce laps de temps est appelé « délai d'auto-inflammation » et est défini comme étant la durée s'écoulant entre le moment où le mélange est porté à haute température et haute pression et le moment où la réaction explosive a lieu.

Au cours des expériences en tube à choc se déroulant à ICARE, le délai d'auto-inflammation est donc défini de différentes manières :

- Comme le temps s'écoulant entre le passage de l'onde de choc réfléchi (identifié par le second saut de pression au niveau du capteur de pression n°4) et 50% du maximum du signal d'émission des radicaux OH^* ou CH^*. Sur la Figure 2-35 est expliqué dans le cas d'émission OH* comment est déterminé le délai d'auto-inflammation.
- Comme le temps s'écoulant entre l'arrivée de l'OCR sur le capteur de fond de tube et le temps où la réaction explosive est visible sur ce dernier capteur.Sur la Figure 2-36, la détermination du délai d'auto-inflammation basé sur le capteur de pression en fond detube est expliquée graphiquement.Les résultats présentés en chapitre 3 utiliseront cette dernière méthode.

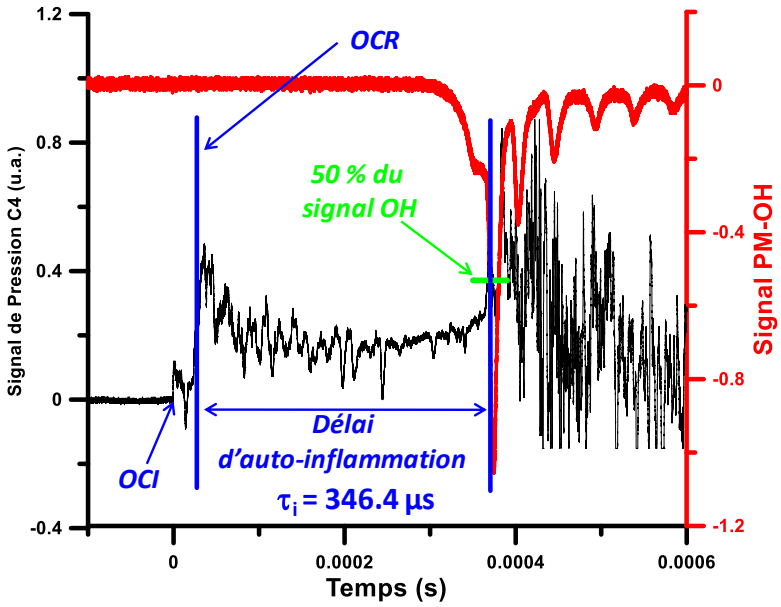


Figure 2-35: Exemple de signaux recueillis au cours d'une expérience menée sur un mélange iso-pentanol--Air de richesse 0,50. La température obtenue est de 1126 K et la pression de 18.98 bar. Le délai d'auto-inflammation basé sur 50% du signal du photomultiplicateur OH est de 346.4µs.

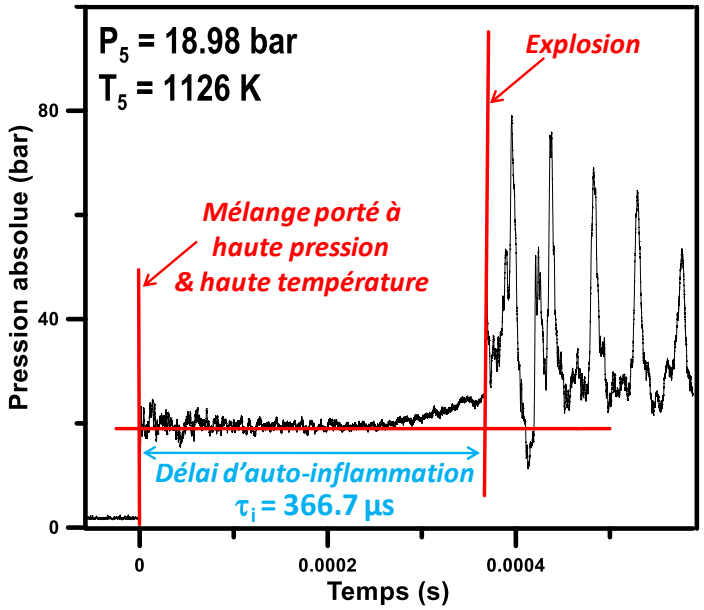


Figure 2-36 : Exemple de signaux recueillis au cours d'une expérience menée sur un mélange iso-pentanol--Air de richesse 0,50. La température obtenue est de 1126 K et la pression de 18.98 bar. Le délai d'auto-inflammation basé sur le capteur de pression en fond detube est de 366.7µs.

2.4 SIMULATION

Le code de calcul COSILAB® [18] développé par la société Rotexo a été utilisé afin de réaliser la simulation numérique des résultats expérimentaux obtenus lors de cette étude.

COSILAB®est organisé en différents modules permettant la simulation de différents phénomènes de la combustion. Son architecture est assez simple et commune à beaucoup de ses modules :

- Un fichier « mécanisme cinétique », dans lequel sont déclarés les éléments et les espèces et l'ensemble des réactions chimiques intervenant dans le mécanisme,
- Un fichier « données thermodynamiques », dans lequel sont donnés la composition élémentaire, la phase et les données thermodynamiques de chaque espèce chimique,
- Un fichier « transport », dans lequel sont décrites les données de transport de chaque espèce intervenant dans le mécanisme cinétique, est nécessaire à la résolution du système,
- Un fichier contrôle, dans lequel sont explicitées certaines conditions initiales qui vont dépendre du phénomène étudié (flamme, profil d'espèce, équilibre thermodynamique). Globalement nous pourrons trouver des informations du type : pression, géométrie du réacteur, temps de résidence, méthode de résolution des équations du phénomène considéré, critères de convergence, type d'équilibre, etc
- Un fichier fuel, dans lequel la composition du système y est décrite avec également la température initiale.

COSILAB®génère ensuite un fichier de sortie où tous les paramètres calculés y sont écrit.

Pour les vitesses de flamme, la simulation a été réalisée avec le module « Freely-Propagating Flames ». Dans ce module, la flamme est considérée comme isobare et plane et se propage librement à une vitesse constante. Les données à l'équilibre thermodynamique telles que la masse volumique des gaz brûlés ou des gaz frais ont été obtenu avec le module « Equilibrium Calculations » permettant le calcul de l'évolution thermodynamique du mélange. Le module « Transient Homogeneous Systems » (modélisant un réacteur homogène sans effet catalytique) a été utilisé pour calculer l'évolution temporelle de la concentration des produits lors de la décomposition thermique en tube à choc.

2.5 CONCLUSION

Ce chapitre a permis de présenter et décrire de façon détaillée les dispositifs expérimentaux et diagnostiques analytiques qui vont être utilisés lors de ce travail de thèse. Puis, les méthodes expérimentales utilisées pour obtenir les données fondamentales majeures de ce travail comme les vitesses fondamentales de flamme, les profils de concentration ou les délais d'auto-inflammation ont été présentées. Enfin, le code de calcul COSILAB, l'outil de simulations numériques qui va être utilisé a été décrit.

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSIONS

3 RESULTATS ET DISCUSSIONS

Ce chapitre fera la synthèse des principaux résultats expérimentaux et de simulations numériques obtenus pendant cette thèse. Ils seront commentés et discutés. Nous commencerons par les résultats obtenus en bombe sphérique (vitesses de flamme d'éthanol, d'iso et n-pentanol et enfin essence et mélanges essence-alcool). Nous terminerons par les résultats obtenus en tube à choc en présentant, dans un premier temps,la méthode de validation du nouveau dispositif expérimental développé au cours de cette thèse : un tube à choc couplé à des diagnostics analytiques (GC-MS, µGC) en ligne permettant le prélèvement d'espèces stables derrière une onde de choc. Dans un second temps, seront présentés les résultats obtenus lors de la décomposition thermique du n-pentanol, puis, nous finirons par les délais d'auto-inflammation mesurés pour des mélanges essence/air, essence-alcool/air et iso-pentanol/air.

3.1 ETUDES EN BOMBE SPHERIQUE

3.1.1 Ethanol

L'ensemble des résultats expérimentaux présentés dans cette partie ont fait l'objet d'une publication : *M. Aghsaee, D. Natively, M. Bozkurt, M. Fikri, N. Chaumeix, C. Schulz, (2015). Experimental study of the kinetics of ethanol pyrolysis and oxidation behind reflected shock waves and in laminar flames, Proceedings of the Combustion Institute, Volume 35, Issue 1, Pages 393-400.*

3.1.1.1 Résultats expérimentaux

Les vitesses fondamentales de flamme de mélanges Ethanol/Air ont été mesurées en bombe sphérique sur un domaine de richesse allant de 0,7 à 1,4 dans différentes conditions expérimentales résumées dans le Tableau 3-1.

	318 K	358 K	373 K	473 K
1,013 bar			X	
1 bar	X	X		X
2 bar	X	X		X
5 bar			X	

Tableau 3-1 : Conditions expérimentales de l'étude des vitesses fondamentales de flamme éthanol-air.

L'éthanol utilisé a été choisi avec une haute pureté ≥ 99.9% (LiChrosolv®de la société Merck). L'air utilisé pour les expériences est reporté dans le Tableau 3-2.

Conditions expérimentales	*alphagaz 2 d'Air Liquide {20.9 % O_2 + 79.1 % N_2}*	*Mélange Saphir d'Air Liquide {20.95% O_2 + 79.12% N_2 + 0.93 % Ar}*
1 bar : 318, 358, 473 K	X	
373K : 5 bar et 1 atm		X

Tableau 3-2 : Composition des différents air utilisés lors des expériences de flammes d'éthanol.

L'étude à 5 bar a été réalisée sur un domaine plus restreint de richesse du fait d'un plissement de la flamme au-delà de Φ = 1,2. Sur la Figure 3-1est présentée une flamme cellulaire obtenue lors d'une expérience à 5 bar.

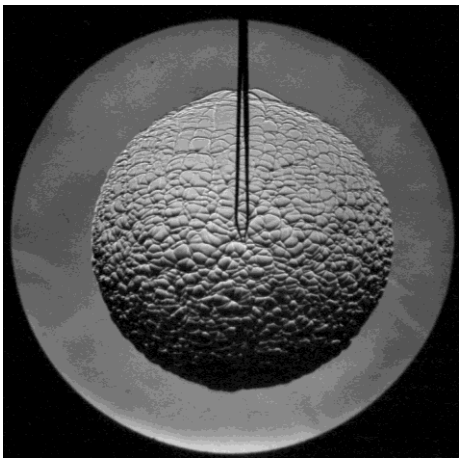


Figure 3-1 : Exemple de flamme cellulaire. Le mélange étudié est le suivant : 7,44%C_2H_6O/ 19,39%O_2/ 72,31%N_2/ 0,86%Ar (% v/v) à une température et pression initiale de 373 K et 5 bar, respectivement.

Les erreurs expérimentales de cette étude sur les vitesses de flamme de mélanges Ethanol/Air ont été estimées à environ 1,5 % à 1 et 2 bar et d'environ 8% à 5 bar.

3.1.1.1.1 Effet de la température initiale

La Figure 3-2 montre l'évolution de la vitesse fondamentale de flamme S_L^0 à 1 bar et à 1 atm pour différentes conditions de températures initiales. A 318 K, S_L^0atteint un maximum de 45,4 cm/s à Φ = 1,1. Augmenter la température initiale entraine une augmentation de S_L^0 sur tout le domaine de richesse. Les S_L^0 sont alors : 55,2, 58,2 et 90,0 cm/s à 358, 373 et 473 K, respectivement.

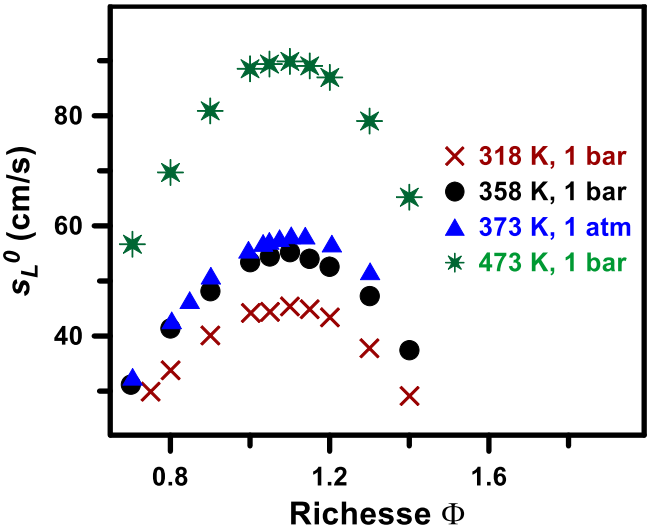


Figure 3-2 : Evolution de la vitesse fondamentale de flamme de mélanges Ethanol/Air en fonction de la richesse Φ à différentes pressions (1 bar et 1 atm) et températures (318, 353, 373 et 473 K).

Ces mesures à différentes températures ont permis de dériver à partir d'une loi de puissance un coefficient α de dépendance en température. Cette loi de puissance est donnée par la relation 3-1 :

$$S^0_{L(T_i)} / S^0_{L(T_0)} = (T_i / T_0)^{\alpha} \qquad \textbf{3-1}$$

Où l'indice « 0 » représente les conditions de références (318 K et 1 bar), « i »représente les conditions à déterminer et α l'exposant de dépendance par rapport à la température initiale. La Figure 3-3 montre l'exposant α dérivé de nos expériences en fonction de la richesse Φ. Les barres d'incertitudes ont été obtenues par la méthode des moindres carrés.

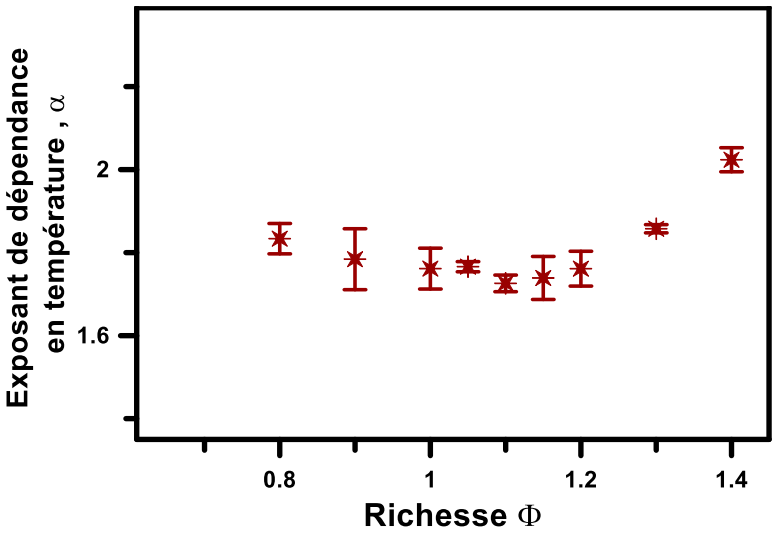


Figure 3-3 : Evolution du coefficient de dépendance en température α pour des mélanges Ethanol/Air en fonction de la richesse Φ

Nous observons que le coefficient α tend vers un minimum aux alentours de Φ = 1,1.

3.1.1.1.2 Effet de la pression

La Figure 3-4 montre la vitesse de flamme en fonction de la richesse à plus haute pression (2 et 5 bar), pour trois températures différentes. Nous constatons par rapport à la Figure 3-2 que la pression a pour effet de diminuer la vitesse de flamme pour les trois températures initiales étudiées.

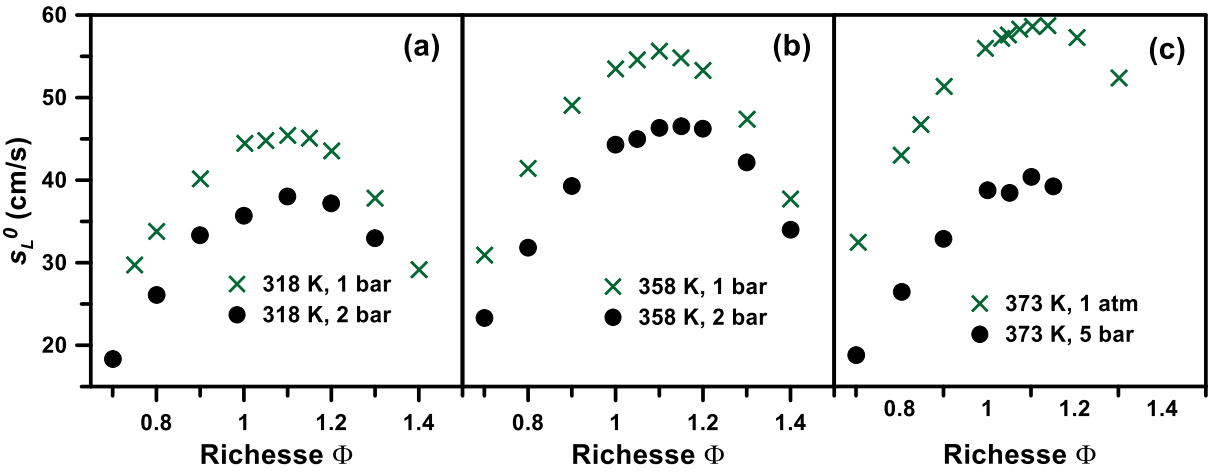


Figure 3-4 :Evolution de la vitesse fondamentale de flamme de mélanges Ethanol/Air en fonction de la richesse Φ à différentes pressions et températures. (a) : 318 K- 1 et 2 bar ; (b) : 358 K – 1 et 2 bar ; (c) : 373 K – 1 atm et 5 bar.

3.1.1.2 Comparaison avec la littérature

Nos données expérimentales ont été comparées aux résultats disponibles dans la littérature. Sur la Figure 3-5, nous pouvons observer la comparaison avec des configurations de flamme

en brûleur adiabatique à 358 K et 1 atm. Un accord globalement bon est observé avec les dernières données de Sileghem et al. [33] malgré une légère déviation sur le côté riche.

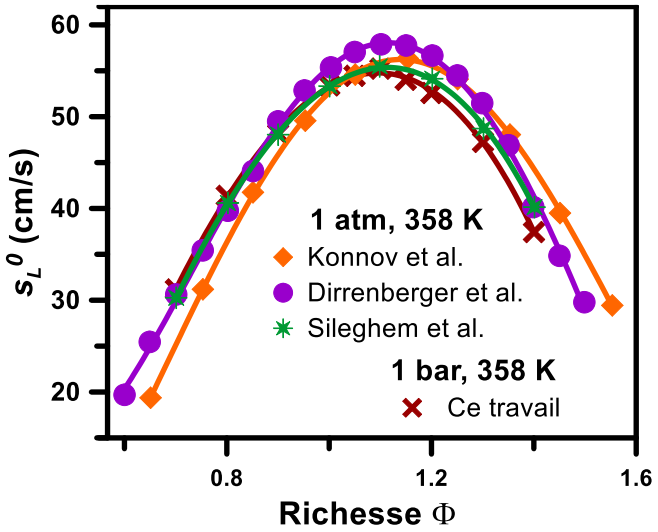


Figure 3-5 : Comparaison littérature/expérience des vitesses de flamme de mélanges éthanol/air. Les données de la littérature ont été obtenues en brûleur adiabatique (Konnov et al. [28], Dirrenberger et al.[32] et Sileghem et al. [33]) à 1 atm et 358 K. Les traits pleins sont là pour faciliter la vue.

Les vitesses de flamme de Konnov et al. [28] sont totalement décalées vers le côté riche et celles de Dirrenberger et al. [32], sur-estiment nos valeurs sur la portion 0,9-1,1 du domaine de richesse. Konnov et al. [28], Dirrenberger et al. [32] et Sileghem et al. [33] ont utilisé un brûleur similaire, et, Sileghem et al. attribue cette différence de mesures à des problèmes expérimentaux (mauvaise lecture du thermocouple et condensation du fuel dans la canalisation d'entrée).

Nous pouvons noter les mêmes commentaires en ce qui concerne le coefficient de dépendance en température de la vitesse de flammes des mélanges éthanol/air. En effet, nous avons comparé nos valeurs avec celles de Konnov et al. [28], Dirrenberger et al. [32] et Sileghem et al. [33]. Nous observons sur la Figure 3-6 un désaccord avec les valeurs de Konnov et al. et Dirrenberger et al. pour les même raisons que pour les vitesses de flamme. La comparaison la plus juste est donc celle avec les résultats de Sileghem et al. où nous observons un bon accord du côté pauvre, mais nos valeurs sont plus élevées du côté riche et à la stœchiométrie.

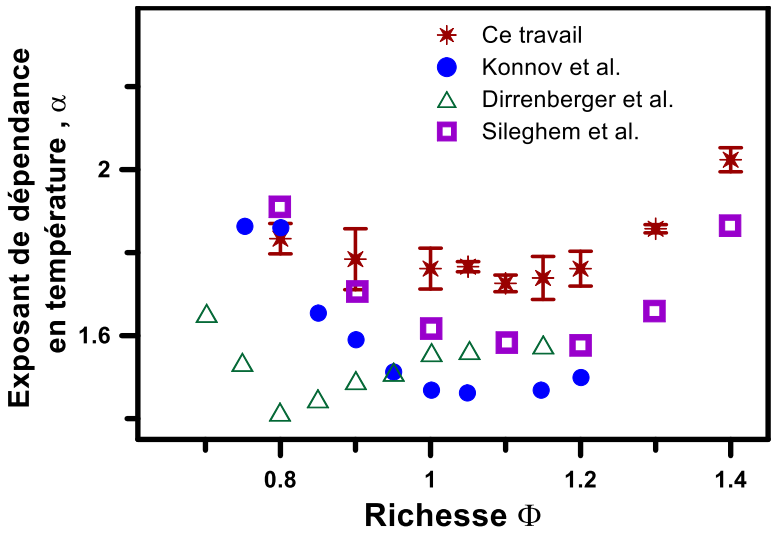


Figure 3-6 : Exposant de dépendance en température de la vitesse de flamme - Comparaison littérature/expérience. La comparaison est faite avec les données de Konnov et al. [28], Dirrenberger et al. [32] et Sileghem et al. [33].

Nos vitesses de flamme à 373 K et 1 atm ont été comparées à celles de Varea et al. [19] en Figure 3-7. La comparaison présente à la fois les résultats de Varea et al. utilisant leur nouvelle méthode de mesure de la vitesse de flamme basée sur la détermination directe de la vitesse de déplacement de la flamme et de la vitesse globale des gaz frais proche de la zone de pré-chauffage du front de flamme et ceux utilisant la méthode classique utilisée également pour ce travail de thèse.

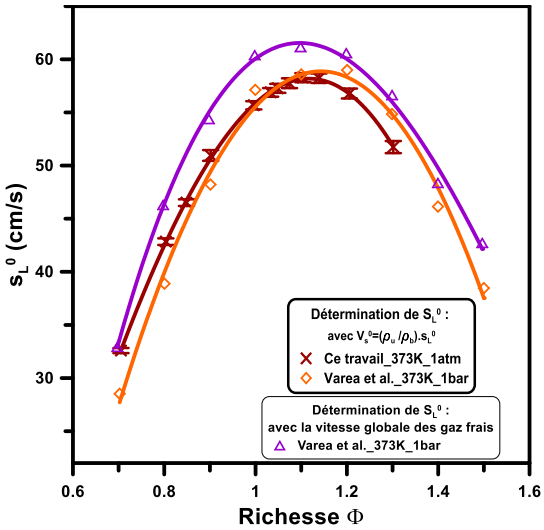


Figure 3-7 : Comparaison littérature/expérience des vitesses de flamme de mélanges éthanol/air. Comparaison avec la méthode de Varea et al. [19] de détermination de S_L^0 avec la vitesse globale des gaz frais. Les traits pleins sont là pour faciliter la vue.

Quand nous comparons les méthodes classiques entre elles, il se trouve que nous observons un bon accord mis à part du côté riche où les résultats de Varea et al. surestiment les nôtres.

En revanche avec leur nouvelle méthode, nous observons que leurs résultats sont supérieurs aux nôtres sur tout le domaine de richesse (sauf pour la richesse 0.7).

La Figure 3-8-a compare nos résultats à 318 K / 1 bar avec ceux de Sileghem et al. [33] à 338 K / 1 atm. Nous observons logiquement que nos vitesses de flamme sont plus faibles que celle de Sileghem et al. du fait que la température soit plus faible. Notons également que le maximum de vitesse de flamme est bien, pour les deux courbes de vitesses, aux alentours de la richesse 1,05. La Figure 3-8-b compare nos vitesses de flamme à celles de Bradley et al.[25] et Liao et al.[24] à 358 K et 1 bar. Pour une comparaison plus juste, nos résultats ont été extrapolés avec la méthode linéaire puisque Bradley et al. et Liao et al. ont utilisés cette méthode. Nous pouvons constater que les résultats de Bradley et al. ne sont pas en accord avec nos valeurs de vitesses de flamme (inférieurs du côté pauvre et supérieurs à la stœchiométrie et du côté riche). En revanche les résultats de Liao et al. sont en accord partiel avec les nôtres à la stœchiométrie et du côté riche mais sont très inférieurs du côté pauvre.

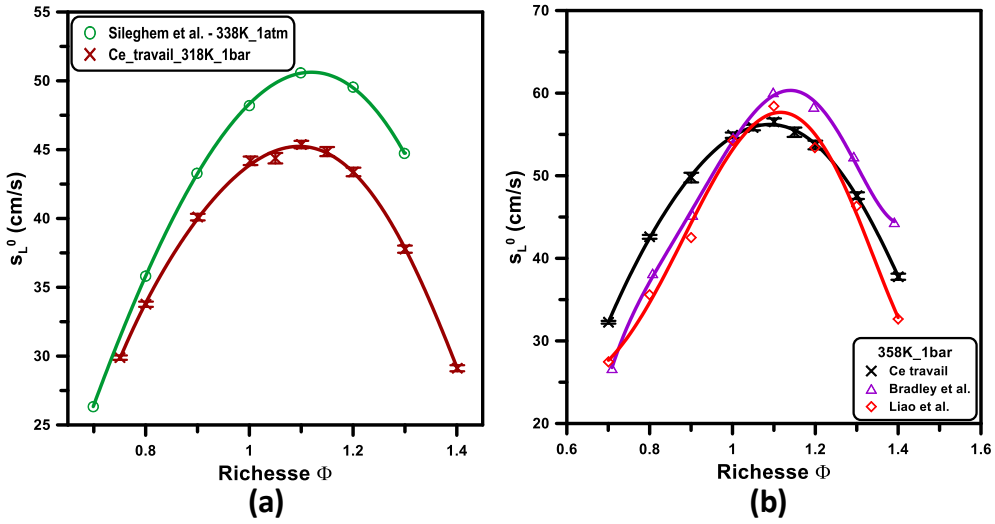


Figure 3-8 : Comparaison littérature/expérience des vitesses de flamme de mélanges éthanol/air. (a) comparaison de données en bruleur adiabatique à 338K et 1 atm (Sileghem et al. [33]) avec nos données les plus proches à 318K et 1 bar extrapolées avec la méthode non-linéaire ; (b) comparaison de données en bombe sphérique (Bradley et al. [25]) et en bombe cylindrique (Liao et al. [24]) avec nos données à 358K et 1 bar extrapolées avec la méthode linéaire. Les traits pleins sont là pour faciliter la vue.

Nos vitesses de flamme à plus haute pression sont comparées à ceux de Bradley et al.[25] sur la Figure 3-9. La Figure 3-9-a compare les résultats de Bradley et al.à 2 bar et 358 K avec les nôtres. Nous pouvons noter un désaccord avec nos mesures jusqu'à la richesse 1.3. La Figure 3-9-b compare les résultats à 5 bar mais à deux températures différentes (358 et 373 K). Nos vitesses de flamme à 373 K sont logiquement plus élevées que celles de Bradley et al.

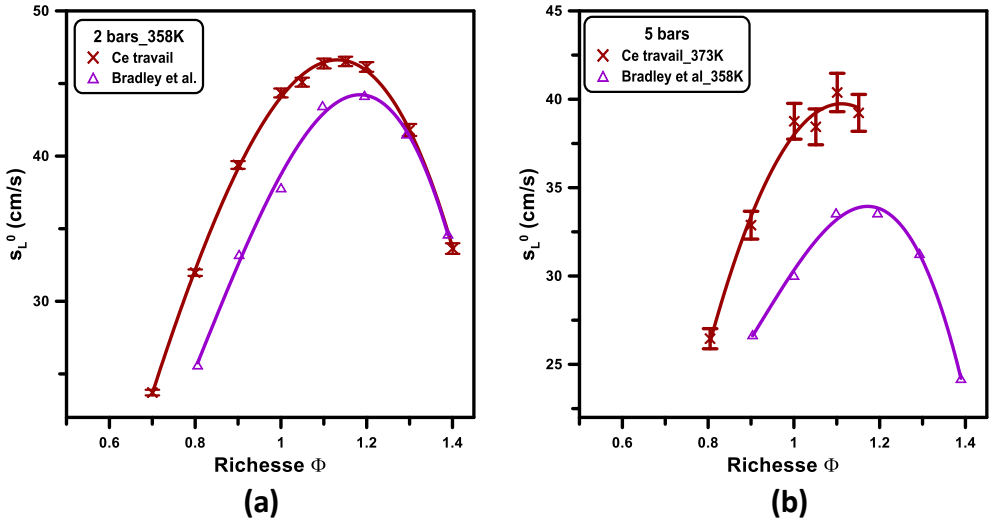


Figure 3-9 : Comparaison littérature/expérience des vitesses de flamme de mélanges éthanol/air. (a) comparaison de données en bombe sphérique (Bradley et al. [25]) avec nos données à 358K et 2 bar extrapolées avec la méthode linéaire ; (b) comparaison de données en bombe sphérique (Bradley et al. [25]) à 358K et 5 bars avec nos données les plus proches à 373 K et 5 bars extrapolées avec la méthode linéaire. Les traits pleins sont là pour faciliter la vue.

3.1.1.3 Simulation numérique des résultats

La simulation numérique de nos vitesses de flamme de mélanges éthanol/air a été réalisé avec le code de calcul COSILAB [18]. Trois modèlescinétiques détaillés ont été utilisés :

- Marinov [36]
- Saxena et al. [37]
- Ranzi et al. [41]

Plus de détails sur ces modèles sont donnés dans la partie bibliographique § 1.2.2.

Comme nous pouvons l'observer sur lesFigure 3-10 et Figure 3-11, le modèle de Ranzi et al. est en excellent accord avec nos mesures de vitesses de flamme à toutes les conditions expérimentales testées. Le modèle de Saxena et al. donne des résulats en accord sauf pour les pression à 1 bar et 1 atm où le modèle surestime légèrement les vitesses de flamme de la richesse 0,8 à 1,2. Quant au modèle de Marinov, il dévie à haute température et haute pression.

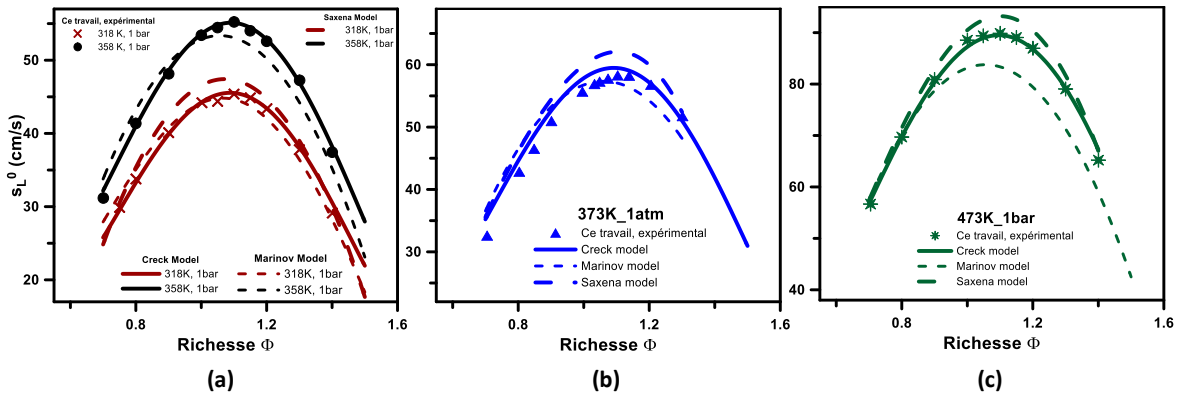


Figure 3-10 :Comparaison simulation/expérience des vitesses de flamme de mélanges éthanol/air. Simulation réalisée avec les modèles suivants : Saxena et al. [37], Marinov [36] et Ranzi et al. [41] (CRECK). (a) 318 et 358 K à 1bar ; (b) 373 K, 1atm ; (c) 473K, 1 bar.

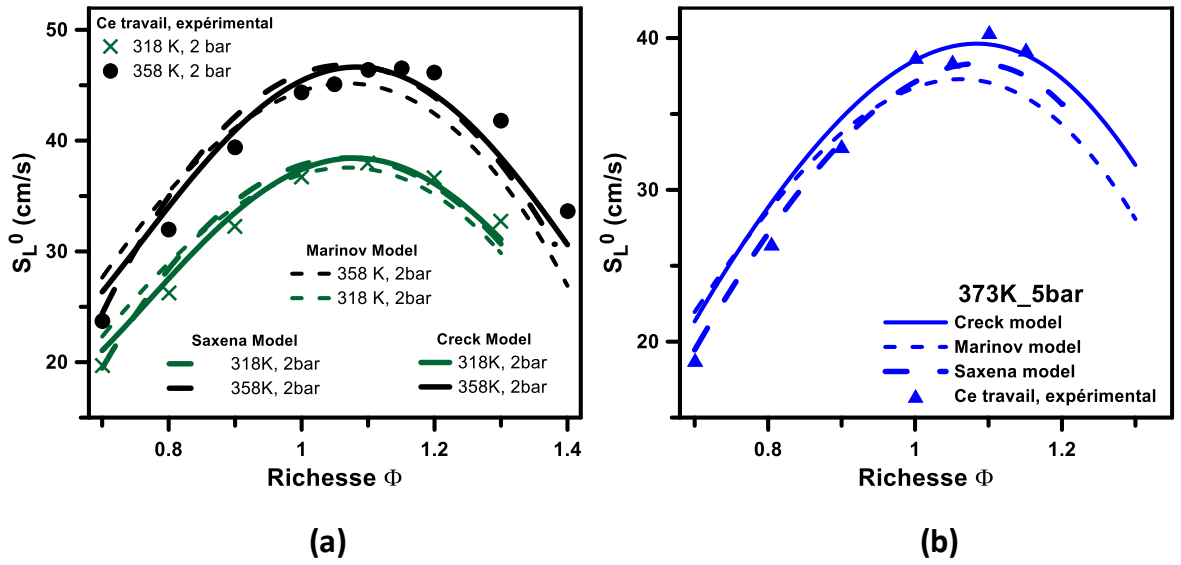


Figure 3-11 :Comparaison simulation/expérience des vitesses de flamme de mélanges éthanol/air. Simulation réalisée avec les modèles suivant : Saxena et al. [37], Marinov [36] et Ranzi et al. [41] (CRECK). (a) 318 et 358 K à 2 bar; (b) 373 K, 5bar.

Le bon accord avec le modèle de Ranzi et al. est également visible sur la Figure 3-12 où nous constatons de bonnes prédictions sur le coefficient de dépendance en température. Le modèle de Saxena et al. prédit également bien le coefficient α.

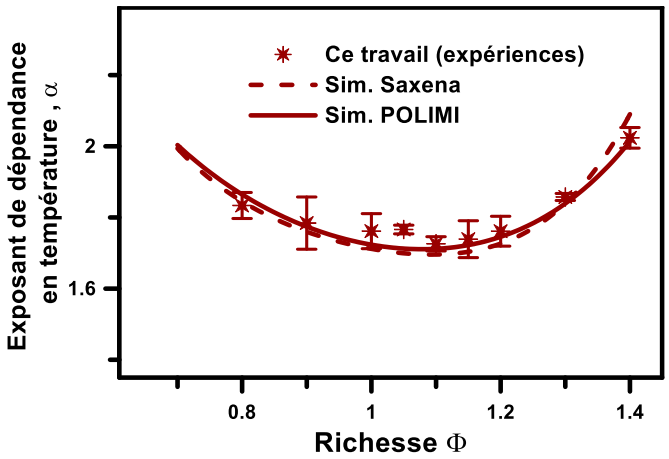


Figure 3-12 :Exposant de dépendance en température de la vitesse de flamme - Comparaison simulation/expérience. Simulation réalisée avec les modèles suivants : Saxena et al. [37] et, Ranzi et al. [41] (POLIMI).

3.1.1.4 Conclusions sur l'étude des vitesses de flamme d'éthanol

De nouvelles données expérimentales de vitesses fondamentales de flamme en bombe sphérique ont été obtenues pour des mélanges éthanol/air à différentes températures et pressions initiales, de 318 à 473K et de 1 bar à 5 bars, respectivement. De ces expériences, la dépendance de la vitesse de flamme en température, richesse et pression a été déduite. Ces résultats ont été comparés à ceux disponibles dans la littérature, le meilleur accord est obtenu avec les données en brûleur adiabatique de Sileghem et al. [33]. La simulation numériques des résultats a été menée avec différents modèles de la littérature et le meilleur accord est obtenu en utilisant le mécanisme de Ranzi et al. [41].

3.1.2 1-Pentanol et iso-pentanol

L'ensemble des résultats expérimentaux présentés dans cette partie ont fait l'objet d'une publication :*D. Nativel, M. Pelucchi, A. Frassoldati, A. Comandini, A. Cuoci, E. Ranzi, N. Chaumeix,and T. Faravelli.(2015).Laminar Flame Speeds of Pentanol isomers: an Experimental and Modeling study, Combustion and flame, acceptée le 3 novembre 2015.* Avec la collaboration du groupe « Creck Modeling » (Politecnico di Milano, Italie) pour la partie modélisation.

3.1.2.1 Résultats expérimentaux

3.1.2.1.1 Conditions expérimentales

Trois températures initiales ont été étudiées pour chaque combustible (T_i =353, 433 et 473 K), à une pression initiale de 1,0 ± 10^{-4} bar sur un domaine de richesse allant de 0,7 à 1,5. Ce domaine particulier de richesse a été choisi dans le but de rester constant pour les trois températures initiales. La limite pauvre (Φ = 0,7) a été choisie afin de pouvoir allumer le mélange facilement et la limite riche (Φ = 1,5) dans le but d'éviter le plissement de la flamme.

Les combustibles liquides ont été choisis avec une haute pureté : *1*-pentanol (Sigma Aldrich Reagentplus®≥ 99%) et*iso*-pentanol (Sigma Aldrich anhydrous ≥ 99%).L'air utilisé (Air Liquide, alphagaz 2, pureté> 99.9999 %)a une composition bien définie de {20.9 % O_2+ 79.1 % N_2}

3.1.2.1.2 Impact du temps d'attente du mélange dans la bombe avant l'inflammation

Pour cette étude, nous avons étudié l'impact du temps d'attente du mélange avant l'inflammation. En effet, le mélange reste en moyenne 5 min à l'intérieur de l'enceinte avant que la flamme ne soit allumée. Nous avons réalisé quatre expériences avec des temps d'attente différents (5, 10, 15, 20 minutes). Nous avons choisi le cas de mélanges stœchiométriques 1-pentanol/air à une pression et température initiales de 1 bar et 407 K, respectivement. Nous n'avons constaté aucun effet significatif sur la vitesse de flamme à tous les temps d'attente étudiés. Nous le constatons sur laFigure 3-13.

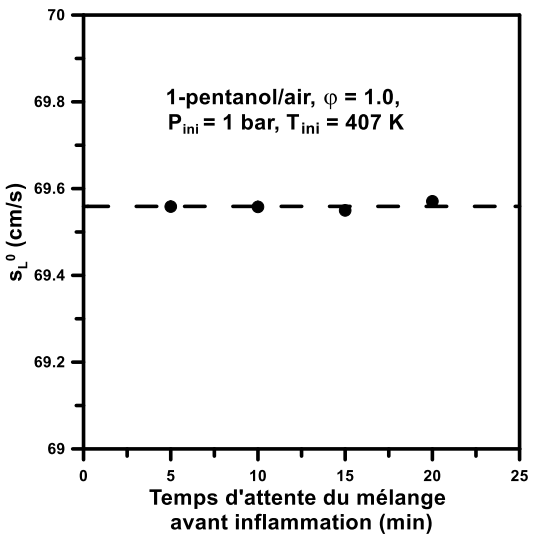


Figure 3-13 : Effet du temps d'attente avant inflammation sur S_L^0 pour des mélanges stœchiométrique 1-pentanol/air à une température initiale de 407 K.

3.1.2.1.3 Evaluation des incertitudes

Cette étude a fait l'objet d'une évaluation plus poussée des incertitudes sur les vitesses de flamme dans notre configuration expérimentale. L'extraction de vitesses de flamme, avec comme objectif de valider un mécanisme cinétique détaillé pour un carburant donné, est une tâche très importante et la comparaison entre l'expérience et le cas idéal d'une flamme plane 0-D va dépendre de combien les deux valeurs peuvent être proches. Il y a trois aspect qu'il faut évaluer attentivement comme l'a récemment expliqué Chen [107] :

- Les conditions expérimentales doivent être très bien définies en termes de température initiale, pureté du fuel (surtout pour les liquides) et de composition de l'air ;
- La géométrie du dispositif expérimental en termes de taille et de forme de l'enceinte, ce qui conditionna le domaine d'observation de la propagation de la flamme ;
- La répétabilité de l'expérience en prenant en compte les deux points précédents.

a) Les conditions expérimentales

Comme il a été précédemment mentionné, pour avoir des résultats d'une grande précision, les expériences doivent être menées dans des conditions bien définies :

- Pression initiale, $\Delta P = \pm 0{,}1$ mbar,
- Température initiale, $\Delta T_i = \pm 0{,}8$ K
- Mélange initiale, $\Delta\Phi = \pm 0{,}2\%$.

Dans nos expériences, l'erreur la plus importante concerne la température initiale. Il était donc important de mesurer son effet sur la vitesse de flamme. Pour cela, nous avonsréalisé des expériences à une température de 433 K ± 0.5 K. Comme nous pouvons le constater sur la Figure 3-14, pour des mélanges stœchiométrique 1-pentanol/air, la vitesse moyenne est de 71.85 cm/s avec une déviation standard de 0.26 cm/s.

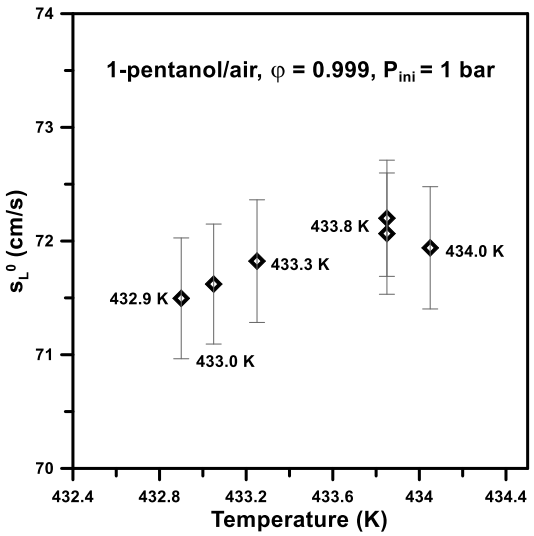


Figure 3-14 : Evolution de la vitesse de flamme en fonction de la température initiale pour des mélanges stœchiométriques 1-pentanol/air à une température initiale d'environ 433K. Les barres d'incertitudes correspondent à l'incertitude sur la résolution numérique de l'équation 2-6.

Par conséquent, nous avons estimé l'incertitude sur S_L^0, due à la température initiale, à ΔU_{Tini} ± 0,4%.

b) Rayon de la flamme

Lors de l'extrapolation de la vitesse de flamme (§2.3.1.1), le rayon minimal de la flamme a été fixé à 15 mm pour s'assurer que l'énergie d'inflammation se soit dissipée mais également que l'étirement ne soit pas trop important. Le rayon maximum est fixé à environ 43 mm pour s'assurer que durant la propagation de la flamme, la pression initiale ne varie pas (§2.3.1.1).

La vitesse de flamme est donc directement liée au rayon de la flamme par la relation $V_S = dR_f/dt$. Comme l'avons mentionné au paragraphe § 2.3.1.1, chaque rayon est déterminé via le code Matlab®depuis les images de propagation de flamme. La dimension des images étant donnée en pixels, l'incertitude correspondante à la détermination du rayon est de ± 1 pixel. Par conséquent, l'extrapolation linéaire ou non-linéaire de la vitesse de flamme entraine une incertitude ΔU_{radii}de ± 0.90% sur S_L^0.

b) Pertes radiatives

La bombe sphérique utilisée au cours ce travail étant de grande dimension par rapport à ce qui est plus couramment utilisé dans la littérature, il est important de vérifier que les flammes de grande dimension ne soient pas perturbées par des pertes radiatives. En effet, si au cours de l'expansion de la flamme, les pertes radiatives deviennent plus importantes (au-delà d'un rayon critique) alors la vitesse de propagation s'en trouverait modifiée. Des travaux récents de la littérature [107, 108, 109], basés sur de la simulation, ont montré que si les pertes thermiques ne peuvent être négligées, alors la vitesse de propagation de la flamme se trouverait abaissée par rapport à la valeur théorique correspondant au cas adiabatique. Dans une étude récente, Jayachandran et al. [110] ont réalisé des simulations (DNS) de flammes de mélanges CH4/air en prennent en compte les pertes radiatives. La Figure 3-15 reproduit l'évolution de la vitesse de propagation de la flamme en fonction du taux d'étirement déduite de ces simulations. Les pertes radiatives prisent en compte dans les simulations ont été estimées sur la base de deux modèles : (i) le modèle qui considèrent le mélange gazeuxcomme optiquement fin (noté OTL) et (ii) le modèle qui considère que 50 % du flux émis par les gaz brûlés est ré-absorbé (noté HOTL). Ainsi, ces auteurs ont montré que, en-dessous d'un taux d'étirement critique, les pertes radiatives deviennent non-négligeables et sont responsables d'un abaissement important de la vitesse de propagation de la flamme. Le taux d'étirement critique pour lequel cette déviation est observée dépend du modèle de pertes radiatives adopté : il est de 75 $^{s-1}$dans le cas du modèle OTL et de 50 $^{s-1}$ dans le cas du modèle HOTL.

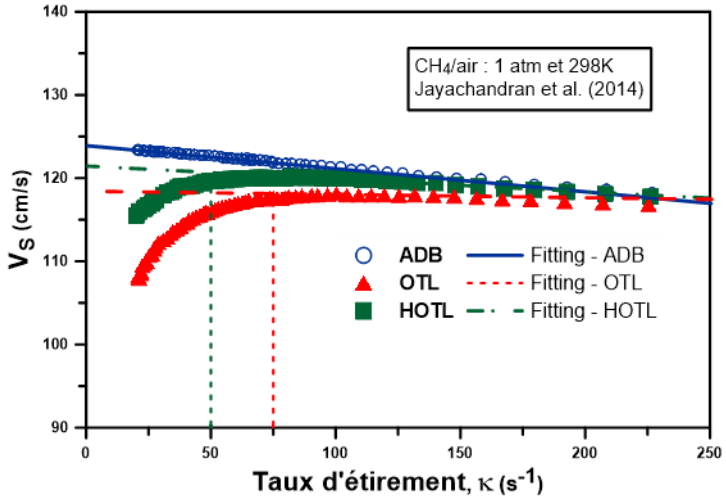


Figure 3-15: Evolution de la vitesse de propagation de flamme en fonction du taux d'étirement pour un mélange stœchiométrique CH_4/air. Simulation de type DNS avec et sans prise en compte des pertes radiatives, d'après [110].OTL: modèle optiquement fin, HOTL: modèle considérant une ré-absorption. ADB: adiabatique.

Ainsi, selon les travaux de Jayachandra et al. [110], si des pertes radiatives sont importantes pour les flammes étudiées au cours de ce travail, alors le tracé de la vitesse de propagation en fonction du taux d'étirement devrait montrer une évolution similaire: un rebroussement du profil de vitesse pour des étirements faibles, soit lorsque le rayon est au-dessus d'une valeur critique.

La Figure 3-16 illustre la variation expérimentale de la vitesse de propagation de la flamme en fonction du taux d'étirement pour différents rapports d'équivalence de flamme de 1-pentanol et d'iso-pentanol mesurée au cours de ce travail.

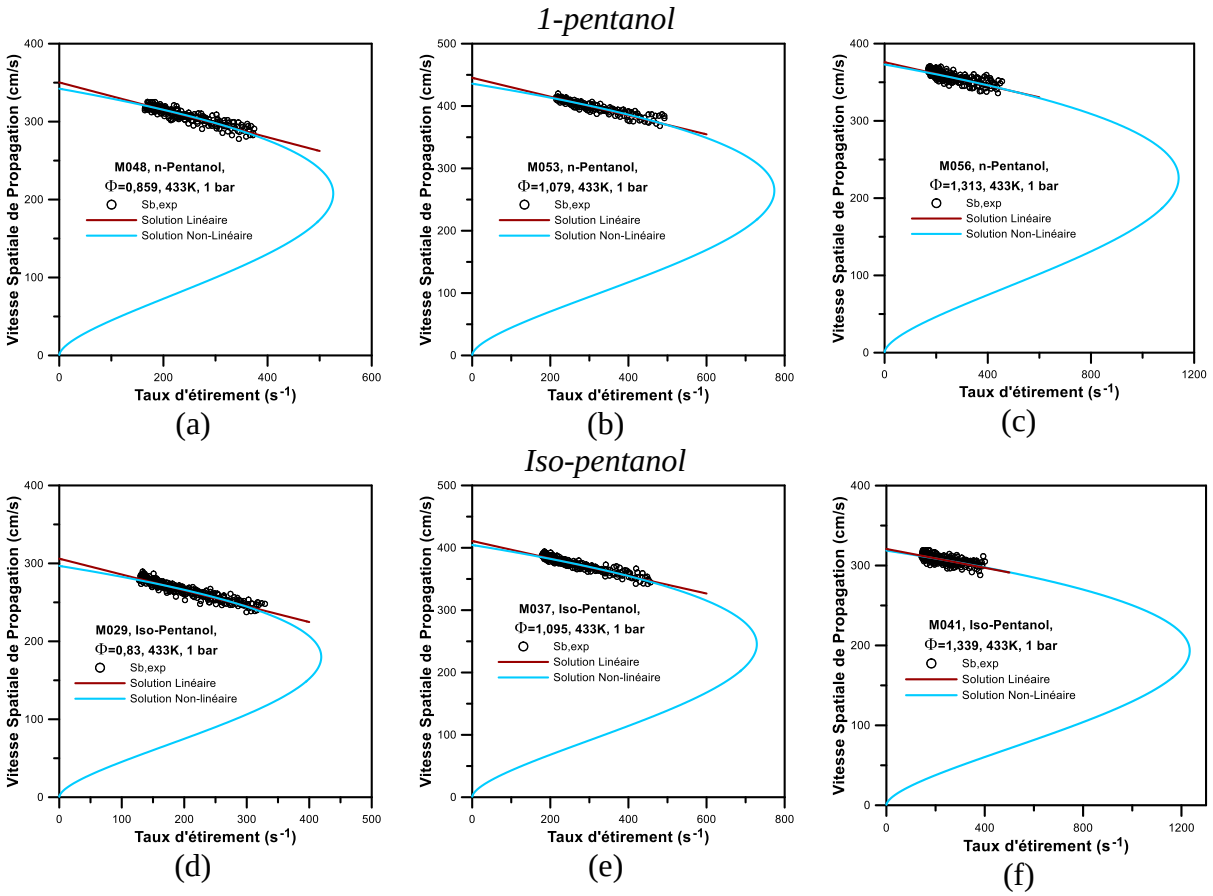


Figure 3-16: Evolution de la vitesse spatial en fonction de l'étirement pour le 1-pentanol (a - c) et iso-pentanol (d - f). Le mélange était initialement à 433 K et 1 bar.

Contrairement aux calculs réalisés par Jayachandran et al. [110], nos mesures ne montrent aucun abaissement de la vitesse de propagation expérimentale lorsque l'étirement diminue (le rayon de la flamme augmente). Ces résultats expérimentaux sont en bon accord avec les analyses réalisés par différents auteurs [111, 112, 113] qui montrent que les pertes radiatives ne sont à prendre en compte que dans certaines conditions : (i) les mélanges proches des limites d'inflammabilité, (ii) à haute pression et (iii) lorsque les gaz frais sont dilués par du CO_2 ou H_2O_{vap}.

Enfin, Yu et al. [108] ont proposé d'estimer une vitesse fondamentale de flamme corrigée des pertes radiatives $S°_{L,RCFS}$, selon la relation suivante :

$$S^0_{L,RCSF} = S^0_{L,\exp} + 0{,}82 \cdot S^0_{L,\exp} \cdot \left(\frac{S^0_{L,\exp}}{s_0}\right)^{-1{,}14} \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right) \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right)^{-0{,}3} \qquad \textbf{3-2}$$

avec s_0 = 1 cm/s, T_0 = 298 K, P_0 = 1 atm.

Nous avons ainsi estimé le facteur correctif que l'on devrait apporté aux vitesses fondamentales de flamme estimées au cours de ce travail : $S°_{L,RCFS}$- $S°_{L,exp}$. La Figure 3-17illustre la valeur de cette correction en fonction de la richesse pour les flammes de 1-pentanol et d'iso-pentanol. Comme on peut le voir sur cette figure, la différence entre la valeur corrigée, $S°_{L,RCFS}$, et la valeur expérimentale, $S°_{L,exp}$, est inférieure à 0,5 cm/s ce qui induit une incertitude sur la vitesse de flamme $\Delta U_{radiative}$de 0,7 %.

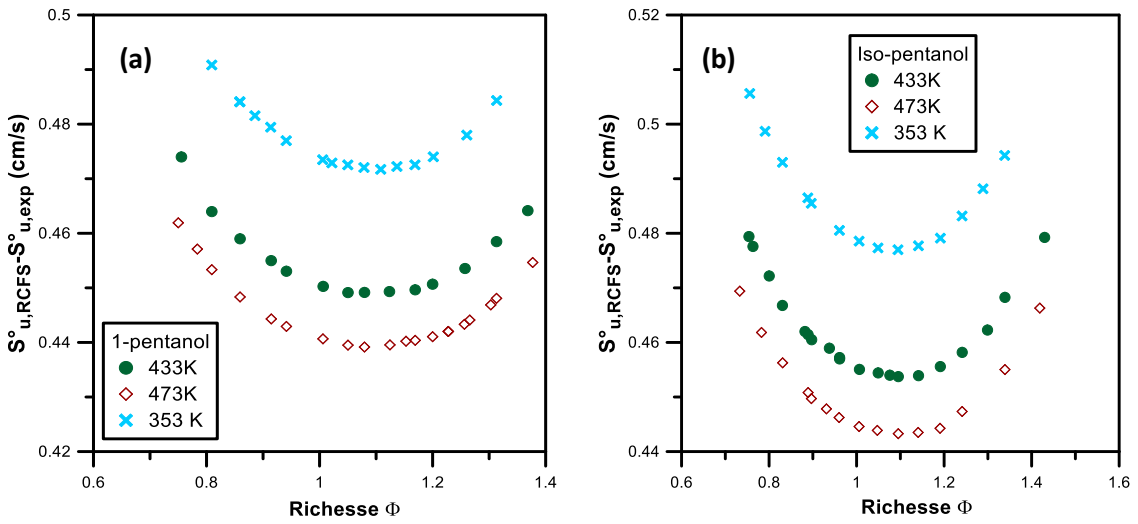


Figure 3-17: Evolution de la correction pour les pertes radiatives selon Yu et al. [108] dans le cas du (a) 1-pentanol / airet (b) iso-pentanol / air. La pression initiale est de 1 bar.

Finalement, l'erreur globale sur S_L^0 peut être estimée avec la formule de propagation des erreurs indépendantes [114] :

$$\Delta U_{global} = \sqrt{(\Delta U_{Tini})^2 + (\Delta U_{radii})^2 + (\Delta U_{radiative})^2} \qquad \textbf{3-3}$$

L'incertitude globale sur la vitesse de flamme peut être ainsi évaluée à ~1.2 %.

3.1.2.1.4 Répétabilité des expériences en bombe sphérique

Suite à l'évaluation des incertitudes, nous avons souhaité réaliser un test de répétabilité sur notre dispositif expérimental avec la plus grande précision possible. Pour cela, 10 expériences ont été menées sur des mélanges stœchiométriques 1-pentanol/air à une température initiale d'environ 423 K. Entre chaque test, les dispositions particulières suivantes ont été prises :

- La température a été maintenue le plus possible constante
- La composition de l'air été bien définie (pureté « Alphagaz 2 » d'Air Liquide)
- La richesse était identique pour les dix mesures selon la précision de nos manomètres capacitifs.

La Figure 3-18 nous montre les résultats de ces tests.

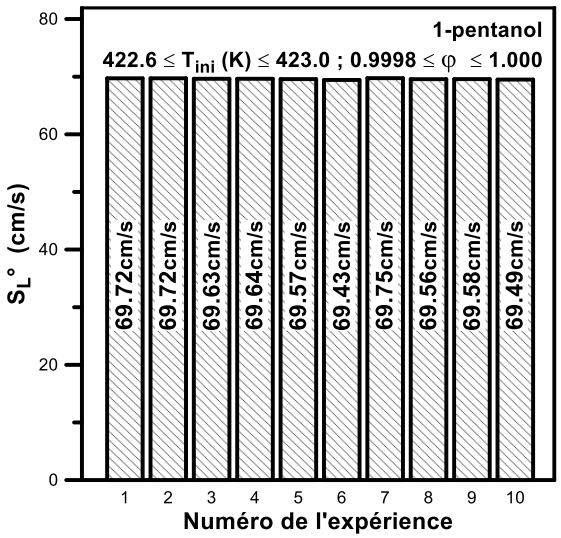


Figure 3-18 : Test de répétabilité pour la mesure de vitesses de flamme S_L^0 pour des mélanges stœchiométriques 1-pentanol/air à une température et pression initiales de 423 K et 1 bar, respectivement.

Nous observons clairement une grande répétabilité dans les expériences menées. Nous avons dans ce cas, une vitesse de flamme moyenne égale à 69,61 cm/s avec une déviation standard de 0,10 cm/s qui est bien inférieure à l'incertitude sur la résolution numérique de l'équation non-linéaire. Due à cette grande répétabilité observée dans nos expériences, seulement 2 ou 3 essais par richesse à chaque température ont été menés pour l'étude du 1-pentanol et de l'iso pentanol.

3.1.2.1.5 Impact de la température sur les vitesses de flamme de n-pentanol et d'iso-pentanol

Nous pouvons observer sur la Figure 3-19 l'évolution de la vitesse de flamme pour des mélanges 1-pentanol/air et iso-pentanol/air à une pression initiale de 1 bar et pour trois températures initiales (353, 433 et 473 K). La vitesse de flamme est maximale juste au dessus de la stœchiométrie (1,05 ≤Φ≤ 1,10) et décroit de part et d'autre de ce maximum avec une l'augmentation ou la diminution de la richesse. Comme prévu, la vitesse de la flamme augmente avec la température.

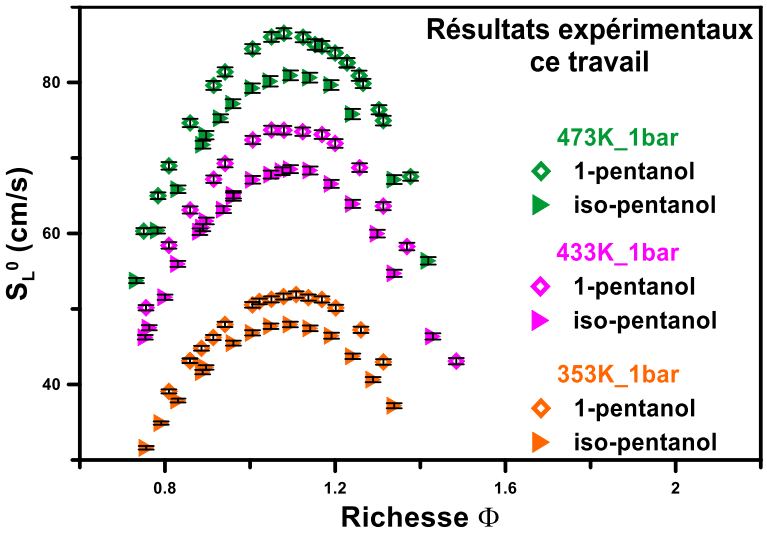


Figure 3-19 :Evolution de la vitesse de flamme en fonction de la richesse pour les mélanges 1-pentanol/air et iso-pentanol/air. La pression est de 1 bar et 3 températures initiales sont représentées (353, 433 et 473 K).

De plus, l'impact de la température sur S_L^0 dépend comme dans le cas des vitesses de flamme d'éthanol de la richesse en suivant la même formulation qu'au paragraphe § 3.1.1.1.1-équation 3-1 :

$$S^0_{L(T_i)} / S^0_{L(T_0)} = \left(T_i / T_0\right)^{\alpha}$$

Où l'indice « 0 » représente les conditions de références (353 K et 1 bar), « i »représente les conditions à déterminer et α le coefficient de dépendance par rapport à la température initiale. La Figure 3-20 représente l'évolution de ce coefficient α en fonction de la richesse Φ. Les barres d'incertitudes ont été obtenues par la méthode des moindres carrés.

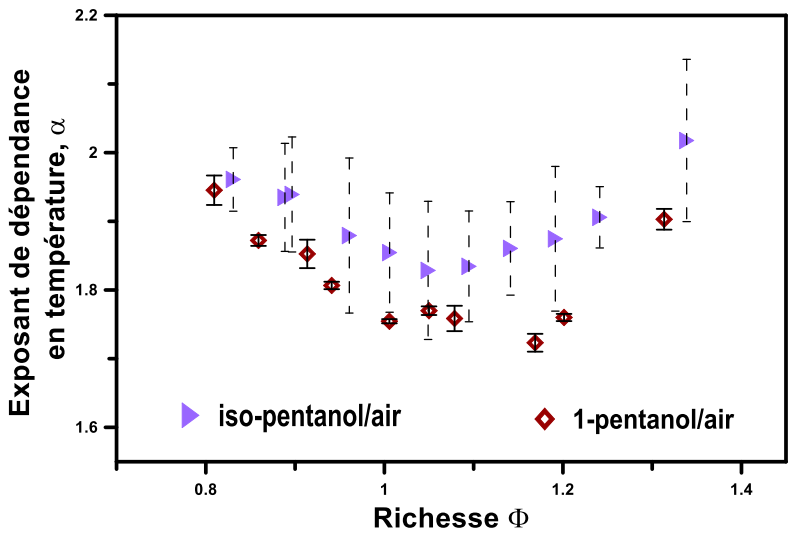


Figure 3-20 :Evolution du coefficient de dépendance en température issu des données expérimentales en fonction de la richesse pour des mélanges iso-pentanol/air et 1-pentanol/air.

Pendant cette étude, le coefficient α a été dérivé des expériences sur faible domaine de températures (écart de 120 K). De ce fait, quelques expériences supplémentaires ont été menées pour des mélanges stœchiométriques 1-pentanol/air à trois autres températures différentes. La Figure 3-21 illustre la variation de $Ln\left(S^0_{l\,(T_i)}/S^0_{l\,(T_0)}\right)$ en fonction de $Ln(T_i/T_0)$. Le coefficient α y est égal à 1,755. Ce coefficient est le même que celui obtenu avec seulement 3 températures sur le même intervalle.

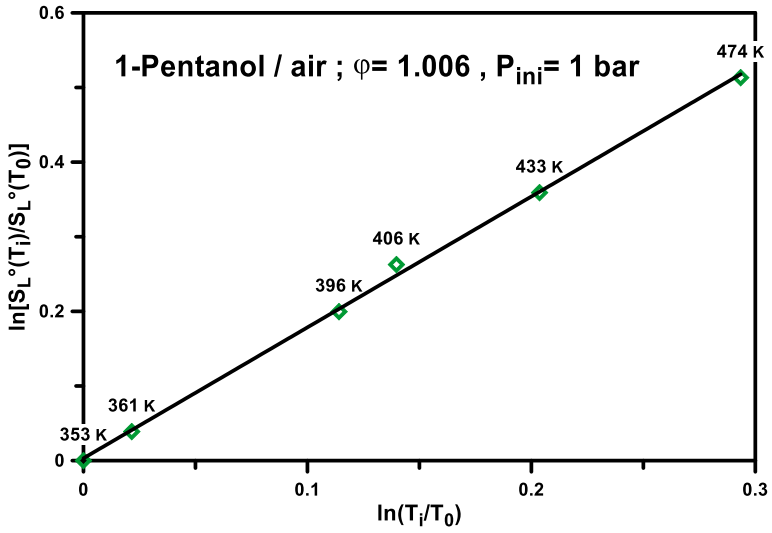


Figure 3-21 :Méthode de détermination du coefficient α de dépendance en température. Cas d'un mélange stœchiométrique 1-pentanol/air à une pression initiale de 1 bar.

3.1.2.1.6 Longueur de Markstein

La Figure 3-22 montre l'évolution de la longueur de Markstein L_u(voir équation 2-9) en fonction de la richesse. Les Figure 3-22 a et b compare les longueurs de Markstein à trois températures initiales différentes respectivement pour des mélanges iso-pentanol/air et 1-pentanol/air. Pour toutes ces conditions, L_u est positive indiquant que la flamme est stable sur tout le domaine de richesse. De plus, la dépendance en température peut être notée pour les deux types mélanges : L_u augmente avec la température. La même observation a été faîte par Galmiche et al. [115] dans le cas de mélanges iso-octane/air.

Les Figure 3-22 c et d, comparent les $L_u$entre les mélanges iso-pentanol/air et 1-pentanol/air aux trois températures étudiées. Les deux fuels étudiés montrent des longueurs de Markstein similaires sur tout le domaine de richesse. Ceci indique, pour les deux types de mélanges, une réponse similaire à l'étirement. D'un point de vue plus ingénieur, cela signifie que l'utilisation de n-pentanol dans un moteur serait plus efficace. En effet, donnant une réponse similaire à l'étirement, le 1-pentanol serait toujours plus rapide à se propager que l'iso-pentanol.

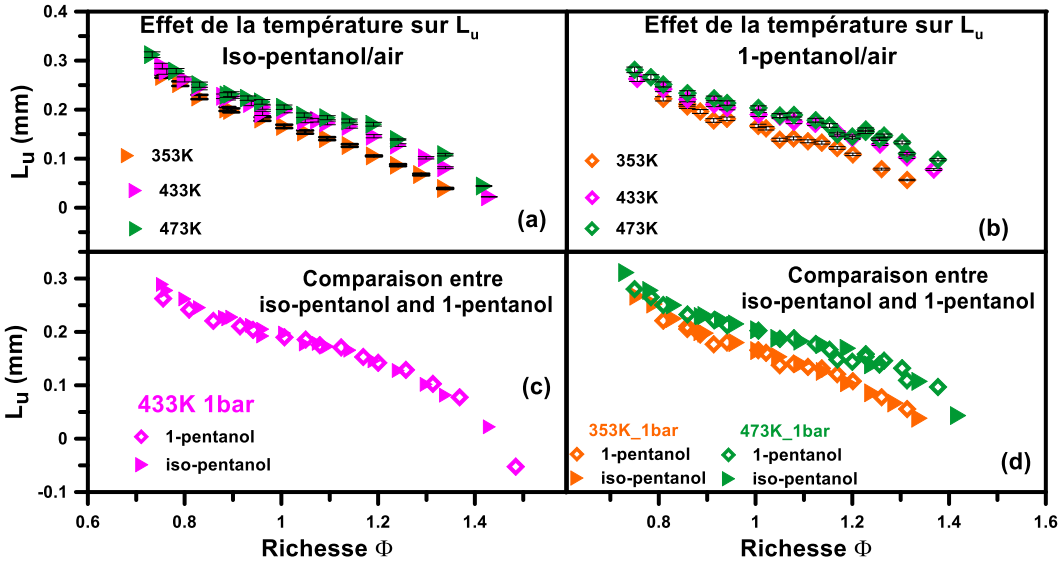


Figure 3-22 : a) Effet de la température sur la longueur de Marksteinpour des mélanges iso-pentanol/air; b) Effet de la température sur la longueur de Markstein pour des mélanges 1-pentanol/air; c) Evolution de la longueur de Markstein en fonction de la richesse pour des mélanges 1-pentanol/air et iso-pentanol/air à 433 K; d) Evolution de la longueur de Markstein en fonction de la richesse pour des mélanges 1-pentanol/air et iso-pentanol/air à 353 et 473 K.

3.1.2.2 Comparaison avec la littérature

La Figure 3-23-a compare les vitesses de flamme expérimentales de mélanges iso-pentanol/air à 353K de notre étude avec celle de Sarathy et al. [50] obtenues dans une configuration de flamme à contre-courant. Malgré un bon accord, nous observons de mineures divergences. En

effet, les données de Sarathy et al. [50] sont décalées par rapport à nos valeurs vers les rapports d'équivalence pauvre de $\Delta\Phi = 0{,}05$.

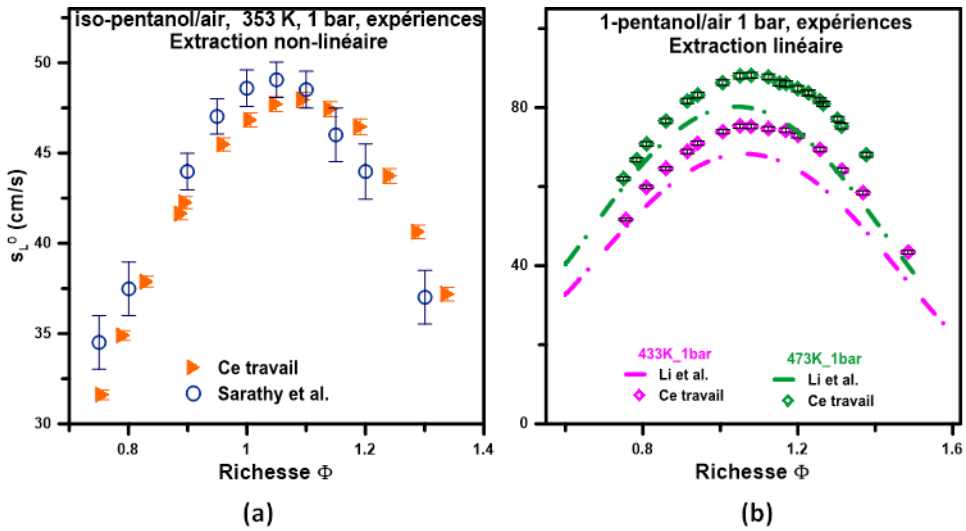


Figure 3-23 : a) Comparaison de nos vitesses de flamme expérimentales de mélanges iso-pentanol/air avec celles de Sarathy et al. [50]; b) Comparaison de nos vitesses de flamme expérimentales de mélanges 1-pentanol/air avec celles deLi et al. [51].Notons que les données de notre étude de la figure b (symboles) ont été extraites avec la méthode linéaire pour une comparaison plus juste avec les données de Li et al. [51].

Les résultats pour les mélanges 1-pentanol/air obtenues à 433 et 473 K, extrapolés par la méthode linéaire, sont comparés aux données de Li et al. [51] dans la Figure 3-23-b. Les données sont en bon accord pour $\Phi = 0{,}7$ puis une nette divergence est observée après cette richesse. En observant cette large différence entre nos résultats et ceux de Li et al. [51], nous avons analysé plus en détails nos expériences à 433 K en se basant sur :

i. la pureté du fuel,
ii. la composition de l'air,
iii. la procédure expérimentale (préparation du mélange, temps d'attente avant inflammation),
iv. domaine d'extrapolation (domaine rayon de la flamme),
v. méthode d'extrapolation (linéaire ou non).

Concernant les points(i) et (ii), la pureté du fuel et la composition de l'air n'étaient pas spécifiées dans la publication de Li et al. [51]. Dans le but de vérifier si cela pouvait être les raisons d'une telle différence, des expériences supplémentaire ont été menées :

- en utilisant une nouvelle bouteille de 1-pentanol (labellée « Bouteille 2 » dans le Tableau 3-3) ouverte dans une boîte à gant sous atmosphère d'Argon (pureté Alphagaz 1, Air Liquide),
- en utilisant de l'air synthétique de composition : 20% O_2, 80% N_2.

Pour répondre au point (iii), comme dans toutes les expériences les mélanges étaient préparés par la méthode des pressions partielles, la seule différence avec celle Li et al. [51] est que les auteurs attendaient 10 min avant d'enflammer le mélange contre 5 min en moyenne dans notre cas. Par conséquent, des expériences additionnelles ont été réalisées avec un temps d'attente de 10 minutes aux mêmes conditions de température, pression et richesse que Li et al. [51]. De plus, pour une comparaison plus juste, le rayon de la flamme a été limité au domaine 6-25 mm en dérivant la vitesse de flamme par la méthode linéaire.
Concernant les points (iv) et (v), la même expérience a été re-analysée en utilisant un domaine de rayon de 6-25 mm et le domaine généralement utilisé dans ce travail (15-43mm). De plus, les méthodes linéaire et non-linéaire ont été utilisées.

Le Tableau 3-3 résume les résultats obtenus après analyses additionnelles. Les conclusions sont résumées ci-après :

- Pour un fuel de haute pureté (>99 %), la bouteille de fuel utilisée pour préparer les mélanges n'a pas d'effet sur S_L^0. En effet, les valeurs obtenues pour la bouteille 1 ou 2 sont comprises dans la déviation standard des méthodes d'extrapolation linéaire ou non-linéaire.
- La composition de l'air à un effet non négligeable sur S_L^0, dans ce cas, diminuer le pourcentage molaire d'oxygène dans l'air de 20.9 % à 20 % entraine une baisse deS_L^0 de 7 cm/s pour les deux méthodes d'extrapolation (linéaire ou non). Li et al. [51] ont reporté un S_L^0 de 58,76 cm/s pour cette condition qui est entre 54,78 cm/s (Air 1) et 62,18 cm/s (Air 2) mesuré dans cette étude. Il semble que la composition de l'air soit probablement la raison majeure aux désaccords observés entre nos deux études ;
- Le temps d'attente n'affecte pas la mesure de vitesses de flamme est n'est clairement pas la raison du désaccord entre les valeurs de Li et al. [51] (66,55 cm/s) et la présente étude (73,28 cm/s).
- Diminuer le domaine d'extraction du rayon de la flamme de 15-43 mm à 6-25 mm entraine une augmentation d'environ 1 cm/s sur S_L^0ce qui ne peut pas expliquer la différence avec Li et al. [51]. Il semble également que la méthode d'extrapolation linéaire ou non, ne soit pas la raison.

En conclusion, il semble que la principale raison du désaccord avec les données de Li et al. [51] et les notres,soit sur la composition de l'air qui est responsable dans notre analyse de la plus large variation sur la vitesse de flamme à $\Phi = 1$ et $T_i = 433K$.En effet, S_L^0 diminue de ~7 cm/s quand O_2décroit de 20.9% à 20 %.

	S_L^0 (cm/s) Linéaire	S_L^0 (cm/s) non-Linéaire
Effet du fuel:		
T_i = 433 K, domaine rayon flamme: 15 - 43 mm, Air 2, Φ = 1,08		
Ce travail: bouteille *1*	74,54 ± 0,54	73,21 ± 0,56
Ce travail: bouteille *2*	75,25 ± 0,54	73,67 ± 0,57
Effet de la composition de l'air:		
T_i= 393 K, Φ = 1,0, bouteille 2, domaine rayon flamme : 15 - 43 mm,		
Ce travail: *Air 1*	54,78 ± 0.36	53.41 ± 0.38
Ce travail: *Air 2*	62.18 ± 0.42	60.54 ± 0.45
Li et al. [51]: *Air non spécifié*	58.76	Non reportée
Temps d'attente,		
T_i = 433 K, Φ = 1.0, Air 2, bouteille 2, domaine rayon flamme: 6-25 mm		
Li et al.[51] : fuel et air non reportés		
Ce travail: *temps attente 5 min*	74.30 ± 0.46	-
Ce travail: *temps attente 10 min*	73.28 ± 0.50	-
Li et al. [51]: *temps attente 10 min*	66.55	-
Effet de la méthode d'extraction et du domaine de rayon,		
T_i = 393 K, Φ = 1,0, Air 2, bouteille 2,		
Ce travail: *domaine rayon flamme: 6-25 mm*	63,10 ± 0,35	58,83 ± 0,52
Ce travail: *domaine rayon flamme: 15-43 mm*	62,18 ±0,42	60,54 ± 0,45
Li et al. [51]: *domaine rayon flamme: 6-25 mm*	58,76 ± 3,00	58,10 ± 3,00
T_i = 433 K, Φ = 1,0, Air 2, bouteille 2		
Ce travail: *domaine rayon flamme: 6-25 mm*	74,30 ± 0,46	69,80 ± 0,61
Ce travail: *domaine rayon flamme: 15-43 mm*	73,74 ± 0,51	72,07 ± 0,53

Tableau 3-3 : Effet des conditions expérimentales et de la procédure d'extrapolation (méthode et domaine de rayon) sur la vitesse de flamme expérimentale S_L^0 de mélanges 1-pentanol/air. Comparaison avec Li et al. [51]. P= 1 bar. Air 1 = 20%O_2 + 80%N_2, Air 2 = 20,9%O_2 + 79,1%N_2. Les Bouteilles 1 et 2 sont des lots différents de Sigma-Aldrich avec une pureté > 99 %.

Une récente publication de Li et al. [52] re-analyse les résultats antérieurs (Li 2013 [51]) en utilisant la relation non-linéaire. Ces résultats sont en meilleurs accord avec notre étude. Pour Φ = 1, T_i = 393 K et P = 1 bar, ils reportent une valeur de S_L^0 de 58,1 cm/s avec une incertitude expérimentale estimée à ~3cm/s. cette valeur est très proche de notre S_L^0 = 60,54 cm/s dérivé dans ce travail , en utilisant la méthode non-linéaire, aux même conditions (voir Tableau 3-3)

Les vitesses de flamme de mélanges 1-pentanol/air ont également été mesurées par Togbé et al. [46] à 423 K et 1 atm. La méthode non-linéaire a été utilisée pour extrapoler les vitesses de flamme. Un nombre limité d'expériences a alors été mené à 423 K avec différents types d'air du fait d'un désaccord entre nos données et les leurs. Les résultats sont présentés dans leTableau 3-4. A 423 K, la vitesse de flamme diminue de presque 7 cm/s quand la composition en oxygène diminue de 20.9 % à 20 %. La valeur pour la composition {20 %O_2+80 %N_2} est S_L^0 = 63.82 ± 0.48 cm/s qui est proche de celle de Togbé et al. [46] qui présente une incertitude plus importante.Une discussion avec les auteurs de la publication

[46] a permis de déterminer que l'air utilisé par Togbé et al. [46] était proche de l'air synthétique.

	Air	φ	Domaine rayon flamme (mm)	Méthode d'extrapolation	$S_L°$ (cm/s)
Ce travail	20,9%O_2 + 79,1%N_2	1,10	15-43	Non-linéaire	70,30± 0,54
Ce travail	20%O_2 + 80%N_2	1,10	15-43	Non-linéaire	63,82±0,48
Tobgé et al.[46]	Non reporté	1,11	Non reporté	Non-linéaire	60,95±2,00

Tableau 3-4 : Effet de la composition de l'air sur S_L^0 pour des mélanges 1-pentanol/air. Comparaison avec Togbé et al. [46] . T_i = 423 K, P = 1atm.

3.1.2.3 Simulation numérique des résultats

3.1.2.3.1 Simulation des vitesses de flamme de n-pentanol avec le modèle de Togbé et al. [46]

La simulation numérique de nos vitesses de flamme de mélanges 1-pentanol/air a été réalisé avec le code de calcul COSILAB [18]. Le modèle cinétique détaillé utilisé est celui de Togbé et al. [46]. Il est composé de 2099 réactions et 261 espèces.

La Figure 3-24 présente la comparaison entre la simulation utilisant le modèle de Togbé et al. [46] et nos expériences pour les mélanges 1-pentanol/air à 1 bar et 3 températures initiales différentes (353, 433 et 473 K). Nous constatons un désaccord surtout le domaine de richesse avec le modèle de Togbé et al. [46]. En effet, le modèle sous-estime systématiquement nos données expérimentales. Cependant, le domaine de richesse correspondant au maximum de vitesse de flamme est bien reproduit par le modèle aux alentours de $\Phi = 1{,}10$.

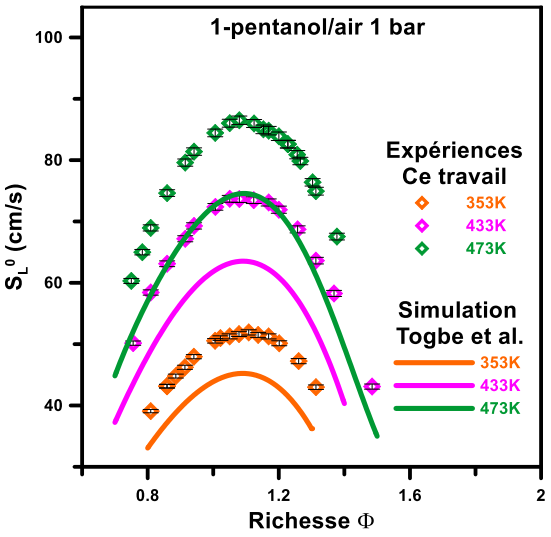


Figure 3-24 : Comparaison simulation-expérience pour les vitesses de flamme de mélanges 1-pentanol/air à 1 bar et 3 températures initiales (353, 433 et 473 K). Comparaison avec Togbé et al. [46].

3.1.2.3.2 Simulation des vitesses de flamme de n-pentanol et d'iso-pentanol avec un modèle cinétique détaillé développé par le groupe « Creck modeling »

Indépendamment de ce travail, le groupe « CRECK modeling » du Pr. Ranzi (Politecnico di Milano, Italie) a développé un modèle cinétique détaillé composé de 230 espèces et 7885 réactions décrivant l'oxydation haute température du 1- et iso-pentanol. Ce modèle est composé de 230 espèces et 7885 réactions.

Ce travail a fait l'objet d'une collaboration entre nos deux groupes et le modèle de CRECK a été testé puis validé sur nos données expérimentales de vitesse de flammes de mélanges 1-pentanol/air et iso-pentanol/air. Les résultats sont présentés en Figure 3-25.

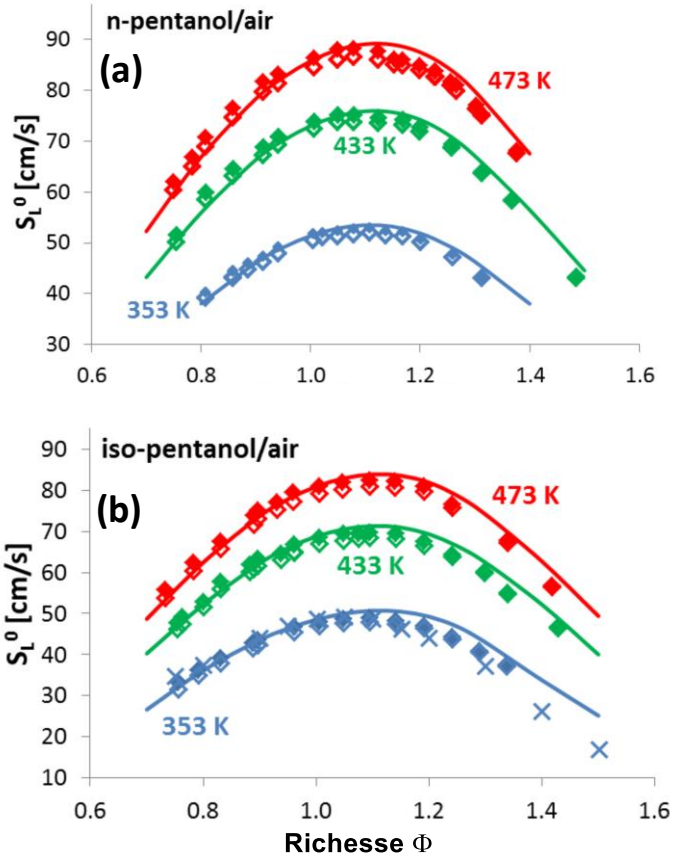


Figure 3-25 : Comparaison simulation (CRECK) / expérience (données de cette étude) pour les vitesses de flamme de mélanges 1-pentanol/air (a) et de mélanges iso-pentanol/air (b) à 1 bar et 3 températures initiales (353, 433 et 473 K). Losanges = nos valeurs : losanges vides: extrapolation non-linéaire, losanges pleins: extrapolation linéaire ; lignes: simulation du groupe CRECK; Croix : données expérimentales de Sarathy et al. pour des mélanges iso-pentanol/air [50].

Nous constatons un excellent accord entre le modèle développé par le groupe CRECK et le nos données expérimentales. Il est a noté que ce modèle a également été validé sur les données d'auto-inflammation de Tang et al. [49].

3.1.2.4 Conclusions sur l'étude en bombe sphérique de l'iso et du n-pentanol

Dans cette partie, de nouvelles données expérimentales de vitesses fondamentales de flamme de deux isomères du pentanol (1- et iso-pentanol) ont été rigoureusement obtenus en bombe sphérique. Trois températures initiales ont été testées pour chaque composé (353, 433 et 473K) pour des richesses allant de 0,7 à 1,5, à une pression initiale de 1 bar. Ces nouvelles données expérimentales ont été comparées à celles de la littérature. Un bon accord a été a été observé pour les vitesses de flamme d'iso-pentanol comparées aux mesures de Sarathy et al. [50] mais d'importantes différences ont été observées pour les flammes de n-pentanol avec celles de Li et al. [51] et Togbé et al. [46]. Ces différences ont été intensément analysées et discutées. Il a été montré que les vitesses de flamme pour l'évaluation de modèles cinétiques détaillés sont très utiles si les conditions initiales sont bien documentées, surtout la température initiale correspondante pour chaque expérience et, plus important, la composition de l'air. Une bonne comparaison entre modèle et expérience ne peut être réalisée que sous ces conditions. Un modèle cinétique détaillé a été développé en parallèle par une l'équipe du Pr. Ranzi (CRECK modeling, Politecnico di Milano, Italie) pour décrire l'oxydation à haute température du 1-pentanol et de l'iso-pentanol. Ce modèle a été ensuite validé sur nos données de vitesses de flamme. Il s'agit là d'une validation du mécanisme en aveugle car aucun ajustement n'a été effectué sur le mécanisme

3.1.3 Essence et mélanges Essence-alcool

3.1.3.1 Résultats expérimentaux

Afin d'évaluer l'impact de biocarburants oxygénés de deuxième génération tel que l'iso-pentanol en substitution à l'essence, nous avons voulu acquérir des vitesses de flamme d'essence en mélange avec l'iso-pentanol. Notre but était de comparer par rapport aux mélanges éthanol/essence actuellement utilisés le plus souvent sous forme d'E10 les vitesses de flamme de mélanges E10 réalisés avec de l'iso-pentanol et une essence non oxygénée.Pour cela, le groupe TOTAL nous a fourni une base d'essence non oxygénée (oxyfree, de formule brute $C_{6,384}H_{11,842}$) que nous avons mélangé à de l'éthanol et à de l'iso-pentanol pour obtenir deux E10 différentes. Ces alcools sont les mêmes que ceux utilisés pour les précédentes études.

L'essence fournie par TOTAL a la composition présentée enFigure 3-26 :

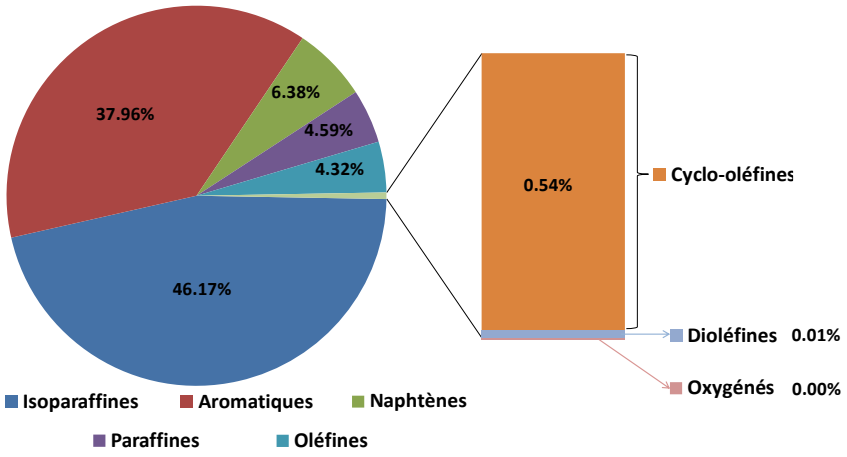


Figure 3-26 : Composition de l'essence commerciale sans espèces oxygénées. Source Total

TOTAL nous a également fourni des données officielles de fabrication d'E10 afin de savoir quelle quantité d'éthanol ou d'iso-pentanol était à ajouter à l'essence pour obtenir une E10. Ces données sont récapitulées dans le Tableau 3-5 :

Pourcentage d'alcool à ajouter pour obtenir un E10 sur une essence de type : $C_{6.384}H_{11.842}$		
	Ethanol	**Iso-pentanol**
% Massique	10,64 %	20,81 %
% Volumique	9,90 %	18,91 %

Tableau 3-5 : Pourcentage d'alcool à ajouter pour obtenir un E10 sur une essence de type : $C_{6.384}H_{11.842}$. Source TOTAL.

Trois mélanges ont donc été testés :

- Essence (oxyfree) / air
- E10{Essence / iso-pentanol} / air
- E10{Essence / éthanol} / air

Les conditions expérimentales initiales étaient de 473 K et 1 bar dans le but de vaporiser totalement le mélange.

La Figure 3-27 montre l'évolution globale de la vitesse de flamme de ces trois mélanges. La vitesse semble être la même pour les trois mélanges jusqu'à la richesse 1,05 puis les vitesses de flamme de chacun des mélanges prennent des valeurs différentes.

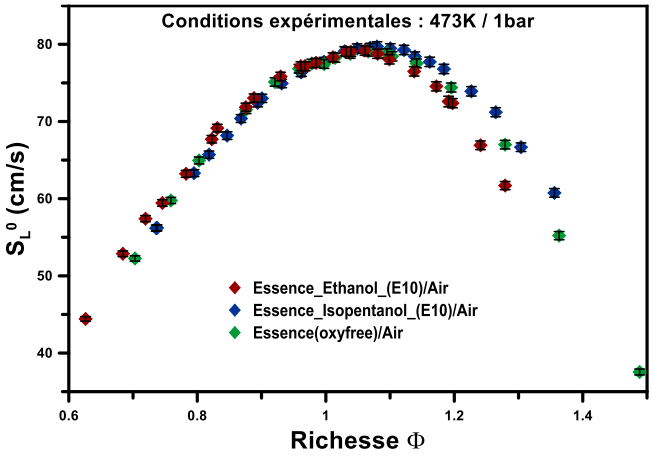


Figure 3-27 :Evolution de la vitesse de flamme de mélanges Essence/éthanol(E10)/air, Essence/iso-pentanol(E10)/air et Essence/air en fonction de la richesse à 473 K et 1 bar.

La Figure 3-28 permet une vision plus aisée de l'évolution de la vitesse de flamme en fonction de la richesse car elle est compartimentée en trois. Sur le graphique du haut de la Figure 3-28 où la richesse est comprise entre $0.6 \leq \Phi \leq 0.9$, il semble que le mélange E10 éthanol se propage à une vitesse supérieure à l'essence pure et au mélange E10 iso-pentanol. Les vitesses tendent cependant à se rapprocher quand la richesse augmente.

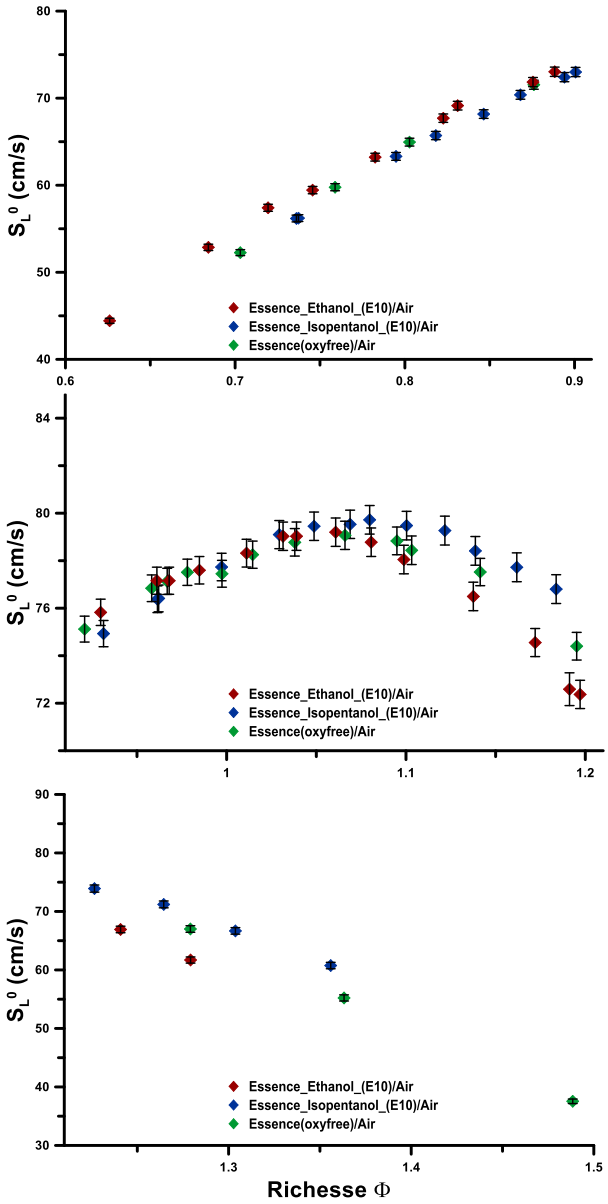


Figure 3-28 :Evolution de la vitesse de flamme de mélanges Essence/éthanol(E10)/air, Essence/iso-pentanol(E10)/air et Essence/air en fonction de la richesse à 473 K et 1 bar. La figure est compartimentée en trois, de haut en bas la richesse est croissante pour une vue plus détaillée de la vitesse de flamme de chacun des mélanges.

Sur le graphique du milieu de la Figure 3-28 où la richesse est comprise entre 0,9 ≤Φ ≤ 1,2, nous constatons que jusqu'à la richesse 1,15 les vitesses des trois mélanges sont confondu dans l'incertitude expérimentale. Nous pouvons alors dire que les trois mélanges se propagent à la même vitesse. En revanche, passé la richesse 1,2, nous pouvons voir sur le graphique du bas de la Figure 3-28 que les mélanges ne se propagent plus à la même vitesse et que le mélange E10 iso-pentanol est plus rapide que, le mélange essence pure et le mélange E10 éthanol (dans cet ordre).

La Figure 3-29 compare les trois mélanges contenant de l'essence oxyfree avec les mélanges éthanol/air et les mélanges iso-pentanol/air obtenus dans les études précédentes. Nous constatons que les mélanges éthanol/air ont des vitesses de flammes supérieures à tous les autres mélanges sur tout le domaine de richesse sauf à la richesse 0,7. Les mélanges iso-pentanol/air ont des vitesses plus faibles que les trois mélanges contenant de l'essence jusqu'à la richesse 0,85 environ et, passé la richesse 1,05, les vitesses de flammes commencent à être plus élevées que les autres mélanges d'essence. Entre 0,85 ≤Φ ≤ 1,05, la vitesse de flamme semble être similaire aux mélanges contenant de l'essence.

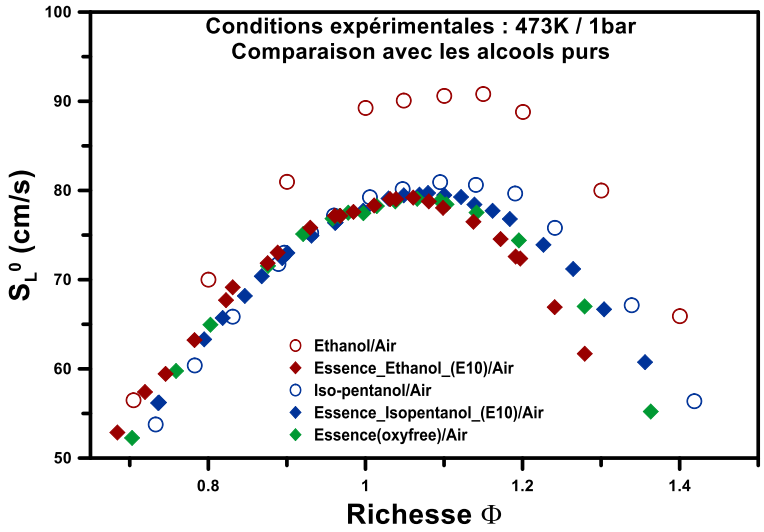


Figure 3-29 :Evolution de la vitesse de flamme de mélanges Essence/éthanol(E10)/air, Essence/iso-pentanol(E10)/air, Essence/air, iso-pentanol/air et éthanol/air en fonction de la richesse à 473 K et 1 bar.

3.1.3.2 Conclusions

Une essence non oxygénée nous a été fournie par le groupe TOTAL afin d'évaluer les vitesses de flamme d'essence pur en mélange avec l'air, de mélange Essence-ethanol/air et de mélange Essence-iso-pentanol/air. La proportion d'alcool dans l'essence représente la composition d'une E10 disponible à la pompe à essence de façon à pouvoir comparé l'impact d'une substitution de l'éthanol par de l'iso-pentanol. L'étude a été menée à 1 bar et 473 K sur un domaine de richesse allant de 0,7 à 1,5. Les résultats montrent que les vitesses de flamme de ces trois mélanges sont similaires jusqu'à une richesse d'environ 1,15 puis divergent.

3.2 ETUDES EN TUBE A CHOC

3.2.1 Profils de concentration d'espèces stables derrière une onde de choc réfléchie

3.2.1.1 Validation de la méthode – décomposition thermique du n-heptane

Après avoir implémenté le système analytique et l'avoir couplé au tube à choc (voir section 2.3.2.1.3), il était nécessaire de valider son habilité à prélever efficacement derrière une onde de choc réfléchie pour un temps de résidence, une pression et une température donnée. La méthodologie adoptée est ci-après décrite :

- Décomposer le n-heptane derrière une onde de choc réfléchie
- Caractériser ses espèces intermédiaires stables par GC-MS on-line via le nouveau dispositif couplé au tube à choc
- Modéliser sa décomposition à l'aide d'un mécanisme cinétique détaillé considérablement validé dans la littérature
- Comparer la simulation et l'expérience

Le n-heptane a été choisi comme candidat car il s'agit d'un composé dont la chimie est bien établie (voir section bibliographique sur la spéciation du n-heptane, §1.4). Le n-heptane a donc fait l'objet de nombreuses études expérimentales qui ont permis de valider un mécanisme cinétique détaillé reconnu dans le domaine de la combustion, celui du Lawrence Livermore National Laboratory [106]. En effet, ce mécanisme a été optimisé depuis de nombreuses décennies par plusieurs groupes de recherche et est capable de simuler un grand nombre de résultats expérimentaux.

3.2.1.1.1 « Etalonnage » du tube à choc

Au début de cette thèse, La bride finale du tube à choc, côté basse pression, a été équipée d'un capteur de pression afin de mesurer avec précision la pression derrière l'onde de choc réfléchie (Figure 2-7-b). Pour des raisons d'encombrement géométrique, il n'était pas possible de munir la bride équipée du système de prélèvement rapide de ce capteur de

pression. Cet historique de pression est cependant indispensable pour estimer le temps de résidence τ et l'allure de la pression dans le tube afin de pouvoir simuler nos expériences.

Une première série d'expériences a donc été menée sans la soupape de prélèvement entre 800 et 1600 K avec le capteur de pression (Kistler, modèle 603B1) en fond de tube. La section de travail été remplie d'un mélange non réactif composé d'Argon dû au fait que, pour les expériences de spéciation en tube à choc, nous utilisons des mélanges extrêmement dilués dans l'argon (~100ppm de réactif). La température initiale était de 90 ± 2 °C et la pression nominale P_5 était de 10 bars. Les chocs étaient adaptés avec un mélange composé d'Argon et d'Hélium dans la section moteur du tube à choc mais sans insert ou gaz tampon. Ainsi, un étalonnage préalable du tube à choc a été réalisé pour avoir l'évolution de la pression en fonction du temps et avoir une estimation du temps de résidence τ en fonction de la température T_5. La détermination de ce temps de résidence a été faite selon la méthode décrite au § 2.3.2.1.1. La Figure 3-30 montre l'évolution du temps de résidence τ en fonction de T_5.

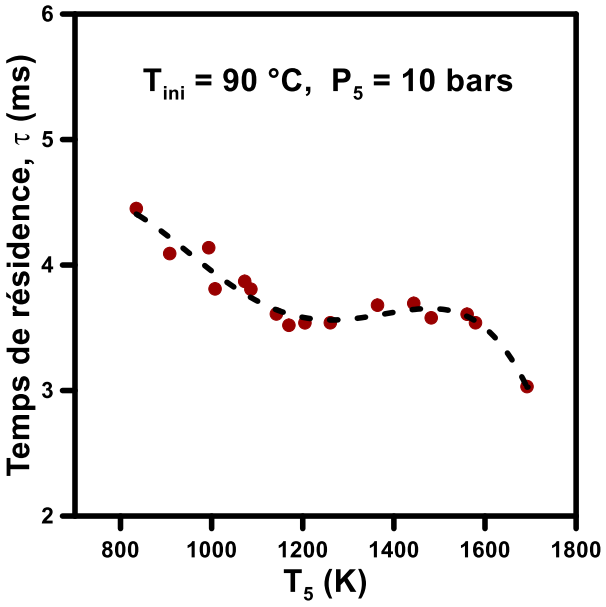


Figure 3-30 : Evolution du temps de résidence τ en fonction de la température T_5 lors des expériences d'étalonnage du tube à choc

Nous constatons un temps de résidence, pour nos expériences, compris entre 3 et 5 ms. L'allure de ce temps de résidence est similaire à celui présenté par Hidaka et al. [101]. Ce temps de résidence servira de temps final pour la simulation numérique des résultats de spéciation d'espèce sans capteur de fond de tube.

3.2.1.1.2 Expériences sans historique de pression – Etude n°1 du n-heptane

La décomposition du n-heptane a été menée sur un large domaine température derrière l'OCR allant de 800 à 1600 K et à une pression P_5 de 10 bars. Le tube était initialement chauffé à 90 ± 2 °C. Les expériences réalisées lors de l'étalonnage du tube à choc (§3.2.1.1.1) ont été reproduites avec un mélange réactif composé de 100 ppm de n-heptane (Sigma Aldrich, pureté ≥99.5%) dilué dans l'argon (Air Liquide, Alphagaz 1, pureté ≥99.999%). La configuration n°1 du GC-MS (§2.2.3.1) a été utilisée pour ces expériences.

Une bonne répétabilité a été observée dans cette série d'expériences avec un taux de recouvrement de carbone de l'ordre de 100 ± 3% entre 800 et 1200 K et 100 ± 10% entre 1200 et 1600K. Ce 10% est dû au fait qu'au-delà de 1200 K d'autres produits ont été formés mais pas identifiés ni quantifiés. En effet, pour cette étude, des mélanges étalons composés d'alcanes, d'alcènes et d'alcynes de C1 à C5 (15 espèces au total) ont été utilisés pour identifier et quantifier les produits de décomposition. Pour cette raison, quelques produits de décomposition manquent dans le taux de recouvrement de carbone. Le Tableau 3-6 donne la quantité de produits majoritaires et minoritaires lors de la décomposition du n-heptane.

Concentration	**>20 ppm**	**<10 ppm**
Nom des produits	Acétylène Ethylène Méthane Ethane propylène	propane propadiène propyne 1-butène n-butane 1-butyne 2-butyne 1-pentène n-pentane

Tableau 3-6 : Quantité de produits de décomposition du n-heptane

Nous observons sur la Figure 3-31 que la consommation du n-heptane débute aux alentours de 1000 K avec une formation correspondante d'éthylène, d'éthane, de propylène, de méthane et de butène.

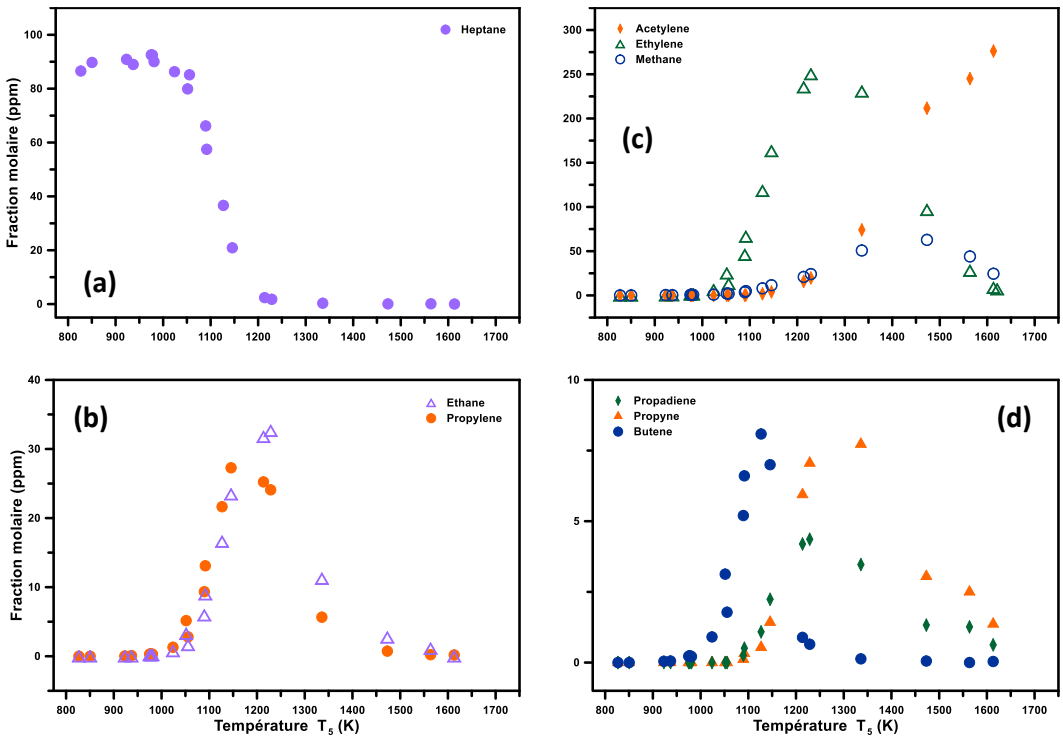


Figure 3-31 : Décomposition thermique du n-heptane à 10 bars – consommation du réactif et formation des produits en fonction de T_5. (a) consommation du n-heptane, (b) formation de l'acétylène, l'éthylène et le méthane, (c) formation de l'éthane et du propylène, (d) formation du propadiène, du propyne et du butène.

La formation d'acétylène, de propyne et de propadiène est observée 70 K plus tard. Un maximum de la concentration des produits est observé entre 1230 et 1330 K sauf pour le butène (maximum à 1120 K), méthane (maximum à 1450K) et l'acétylène dont le maximum de concentration n'a pas été observé car, à la température finale de cette étude, la formation totale d'acétylène n'a pas encore eu lieu. Après 1200 K, environ 90 % du fuel initial a été consommé.

3.2.1.1.3 Expériences complémentaires avec historique de pression – Evaluation des incertitudes sur les profils d'espèce - Etude n°2 du n-heptane

Une autre série d'expériences a été réalisée en montant sur le côté du tube à choc un capteur de pression piézo-électrique (Kistler, modèle 603B1). Ce capteur est diamétralement opposé au capteur de pression C_4 (Figure 2-7 et Figure 2-27). Ces expériences ont été réalisées avec des profils de pression optimisés (choc adapté, insert, gaz tampon).

¤ ***Détection d'espèces complémentaires – spectrométrie de masse :***

En utilisant la configuration n°2 du GC-MS (§2.2.3.3), nous avons pu identifier par spectrométrie de masse d'autres produits de décomposition du n-heptane. Ils apparaissent sur la Figure 3-32.

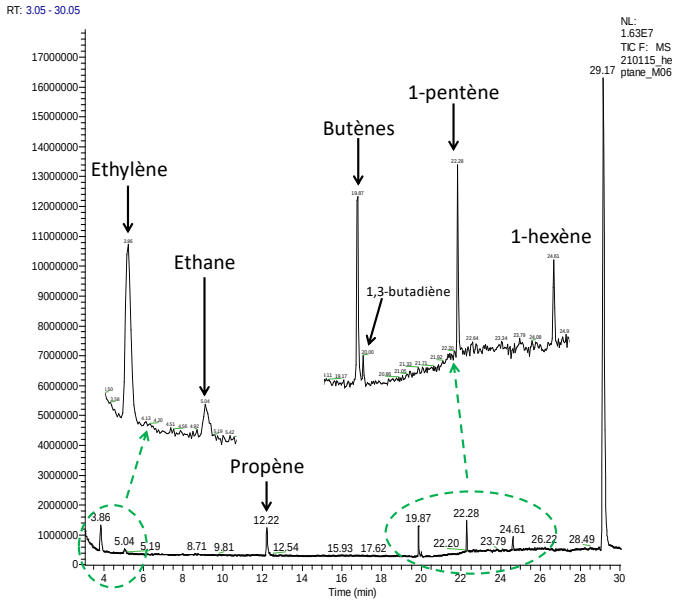


Figure 3-32 : Chromatogramme obtenu en GC-MS pour une expérience de décomposition thermique de 100 ppm de n-heptane. La température et la pression derrière l'OCR étaientt respectivement de 1015 ± 15 K et 9,27 ± 0,3 bars

Nous constatons, à cette température, la formation de 1,3-butadiène et d'hexène non identifiés dans la première étude.

¤ ***Expériences complémentaires avec étalon interne – analyse en micro-GC :***

Une série d'expérience a été réalisée avec un étalon interne de Néon en utilisant la configuration n°3 du système analytique (§2.2.3.4). Ceci avait pour but de déterminer s'il y a dilution du mélange derrière l'OCR par les gaz de la section moteur. Pour cela, quatre mélanges de concentrations connues comprises entre 211 et 420 ppm de Néon (dans l'Argon) ont été préparés puis prélevés de trois manières différentes :

- 1) off-line, par un prélèvement dans un ballon en verre directement dans le réservoir de préparation des mélanges (« prélèvement ballon »).
- 2) on-line, via la soupape de prélèvement rapide, avant le choc avec le mélange au repos dans la section de travail (« pré-choc »)
- 3) on-line, via la soupape de prélèvement rapide derrière l'onde de choc réfléchie d'une expérience en tube à choc couplé au GC-MS (« post-choc »).

Les résultats de cette étude sont regroupés dans le Tableau 3-7.

Mélange	**Néon (Composition préparée)**	**Analyse chromato (ppm)**			**fuite %**	
		Prélèvement ballon	***Pré-choc***	***Post-choc***	***Ballon pré-choc***	***Ballon post-choc***
1	211 ppm	207,0	198,8	198,5	4.0	4.1
2	411 ppm	411,9	393,5	399,1	4.5	3.1
3	388 ppm	381,1	372,0	Tir 1 = 376.0 Tir 2 = 377.7	2.4	Tir 1 = 1.3 Tir 2 = 0.9
4	420 ppm	419,3	415,9	Tir 1 = 418.3 Tir 2 = 413.0	0.8	Tir 1 = 1.5 Tir 2 = 0.2

Tableau 3-7 : Détermination du taux de dilution entre un mélange analysé off-line avant le choc (« Prélèvement ballon ») , on-line avant le choc(« Pré-choc ») et on-line après un choc(« Post-choc »).

Nous pouvons remarquer que le taux de fuite existant entre les analyses « prélèvement ballon » et « prélèvement pré-choc » est proche du taux de fuite existant entre les analyses « prélèvement ballon » et « prélèvement post-choc ». Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'existence d'une fuite minime entrainant une dilution du mélange de l'ordre de 5% dans le corps de la soupape de prélèvement. Nous constatons également qu'entre le mélange 1 et le mélange 4, la fuite diminue. Ceci est dû au fait que nous avons été en mesure d'optimiser l'expérience en laissant fermé la vanne n°1 de la Figure 2-30 jusqu'au moment du lancement de l'expérience. Ainsi, d'ouvrir simultanément la vanne n°1 et de lancer le tir entraîne une fuite pouvant atteindre des valeurs proche de 0 (voir cas du Tir 2 en dernière ligne du Tableau 3-7).

Nous comptabiliserons une erreur relative due à cette dilution (U_{fuite}) comme étant de 5 % sur la concentration des produits obtenue en spéciation.

¤ ***Quantification – analyse FID :***

Nous avons reproduit des expériences de l'étude n°1 de la décomposition du n-heptane. Nous avons constaté, surtout à basse température, une distribution beaucoup plus dispersée de la quantité d'heptane (Figure 3-33).

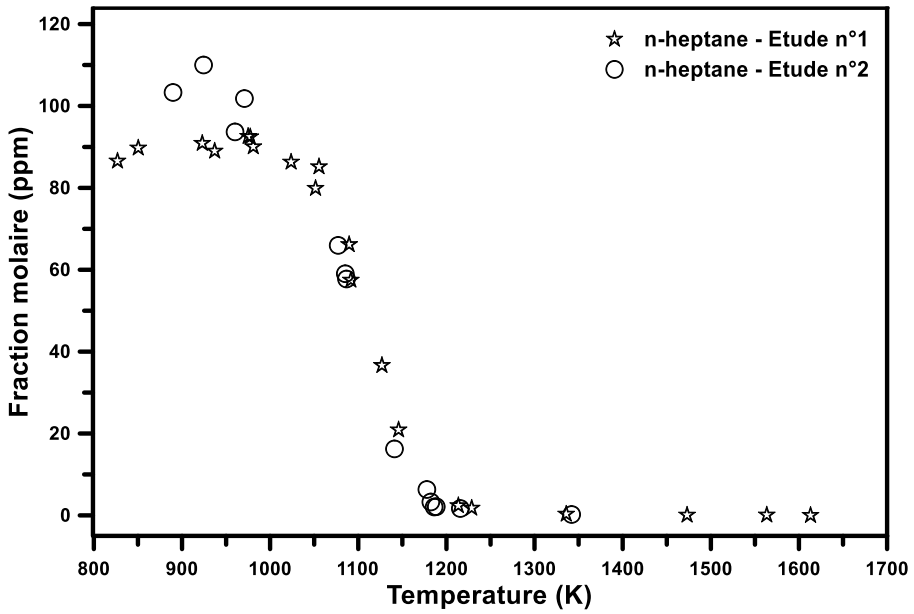


Figure 3-33 : Comparaison entre l'étude n°1 et n°2 de la décomposition thermique du n-heptane

Nous avons analysé plus en détails les droites d'étalonnage des différentes espèces et nous avons constaté une variation non linéaire, croissante en fonction du nombre de carbone de l'espèce analysée, de l'erreur sur la droite d'étalonnage. Celle-ci est reportée sur la Figure 3-34.

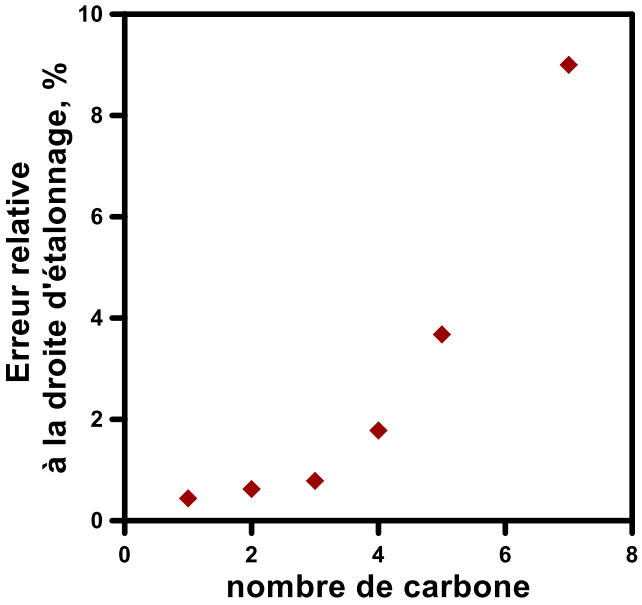


Figure 3-34 : Erreur relative sur le coefficient directeur de la droite d'étalonnage en fonction du nombre de carbone de l'espèce étalonnée.

Nous avons ainsi appliqué une incertitude en fonction du nombre de carbone (U_{FID}) aux résultats expérimentaux obtenus pour la spéciation. Nous avons également appliqué la formule de propagation des erreurs pour y ajouter l'incertitude liée à la fuite(U_{fuite}) selon l'expression [114] :

$$U_{totale} = \sqrt{(U_{fuite})^2 + (U_{FID})^2} \qquad \textbf{3-4}$$

Le Tableau 3-8 récence l'incertitude globale U_{totale} faite en fonction du nombre de carbone sur les profils d'espèce.

Nombre de Carbone	1	2	3	4	5	6	7
U_{totale}(%)	5.0	5.0	5.1	5.3	6.2	8.1	10.3

Tableau 3-8 : Incertitude totale sur la concentration des profils d'espèces.

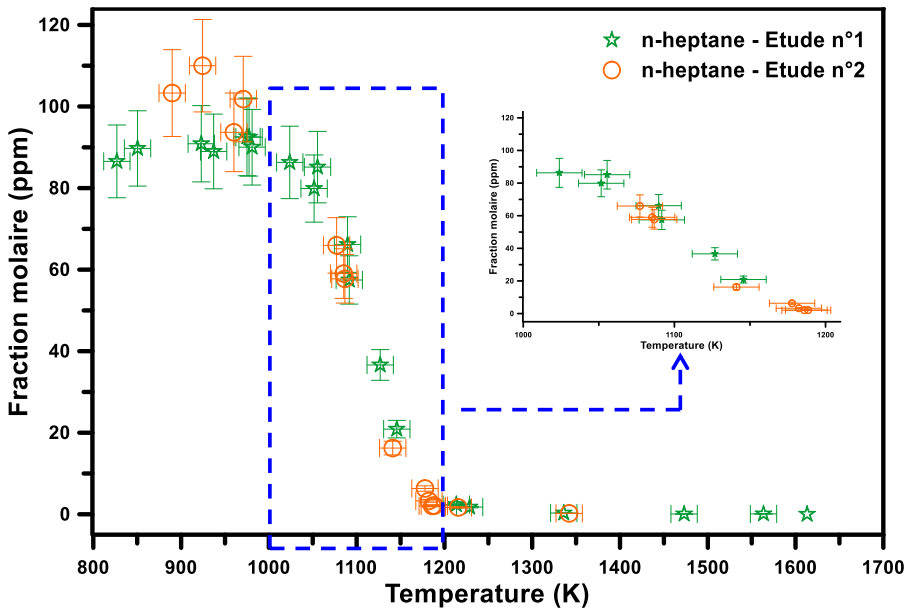


Figure 3-35 : Comparaison entre l'étude n°1 et n°2 de la décomposition thermique du n-heptane avec incertitudes. L'erreur sur T_5 est ± 15K.

Nous observons sur cette figure qu'en tenant compte des incertitudes, nous avons une bonne répétabilité entre l'étude n°1 et l'étude n°2.

3.2.1.1.4 Simulation numérique des résultats et comparaison avec l'expérience

Les résultats de l'étude n°1 de la décomposition du n-heptane ont été ensuite simulés à l'aide du code de calcul COSILAB [18]. Le module « Transient Homogeneous Systems » (modélisant un réacteur homogène sans effet catalytique) a été utilisé pour calculer l'évolution temporelle de la concentration en produits lors de la décomposition d'un mélange de n-heptane dilué dans l'argon. Deux types de calculs ont été réalisés :

- A pression constante (en prenant la pression P_5 calculée) et à une température initiale T_5 correspondante

- En utilisant un profil temporel de pression (en prenant celui correspondant en terme de nombre de Mach obtenu lors de l'étalonnage du tube à choc), et à la température initiale T_5 calculée

Pour chacun de ses deux types de calculs, le même temps de résidence a été utilisé, celui déterminé lors de l'étalonnage du tube à choc.

Les résultats sont présentés en Figure 3-36. Nous constatons un très bon accord entre les profils simulés et les profils expérimentaux avec un meilleur accord avec la simulation utilisant un profil temporel de pression.

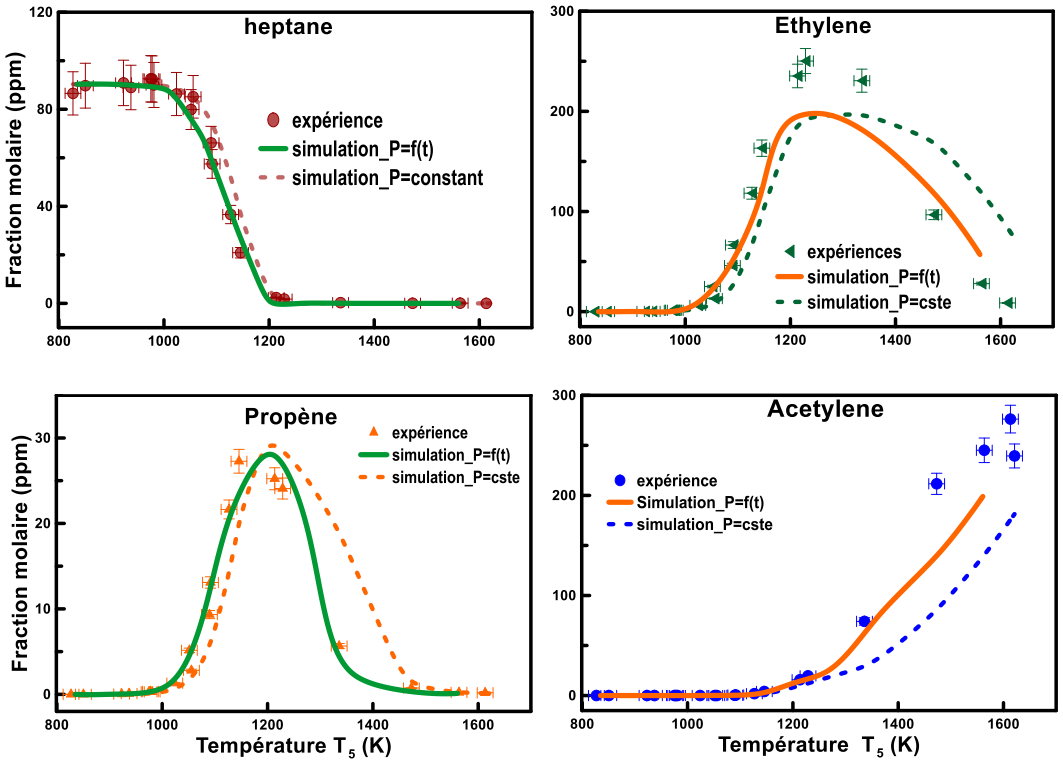


Figure 3-36 : Simulation des profils d'espèce obtenus lors de la décomposition thermique du n-heptane. Le modèle cinétique détaillé est celui de Mehl et al. [106].

Cet accord entre la simulation et l'expérience nous permet donc de valider ce nouveau dispositif expérimental.

3.2.1.1.5 Conclusions

Dans cette partie, a été présentée la méthode de validation du nouveau dispositif expérimental développé pendant ce travail de thèse. La spéciation d'espèces intermédiaires stables derrière une onde de choc réfléchie. Pour cela, un tube à choc a été couplé en ligne via une soupape de prélèvement automatique à plusieurs diagnostiques analytiques (GC-MS ; µGC). Le n-heptane, choisie pour sa chimie bien connue, a été décomposé à hautes températures et hautes pressions (800-1600K et ~10 bars, respectivement) derrière une OCR. La simulation des profils d'espèces stables a été réalisée avec le modèle cinétique du n-heptane du Lawrence Livermore National Laboratory [106], un modèle intensément validé. Nous avons constaté un très bon accord entre les profils simulés et les profils expérimentaux ce qui a permit la validation du dispositif expérimental.

3.2.1.2 Décomposition thermique du n-pentanol

3.2.1.2.1 Résultats expérimentaux

La décomposition du n-pentanol a été menée sur un domaine température derrière l'OCR allant de 800 à 1400 K et à une pression P_5 de 10 bars. Le tube était initialement chauffé à 90 ± 2 °C. La même méthode expérimentale que pour l'étude n°1 du n-heptane a été utilisée. Le mélange réactif initial était composé de 100 ppm de *1*-pentanol (Sigma Aldrich Reagentplus®≥ 99%) dilué dans l'argon (Air Liquide, Alphagaz 1, pureté ≥99.999%). La configuration n°2 du GC-MS a été utilisée pour ces expériences.

Quelques expériences préliminaires utilisant le spectromètre de masse ont permit de détecter les espèces suivantes : éthylène, éthane, acétylène, propylène, propane, propyne, propadiène, acétaldéhyde, 1-buténe, vinylacétylène, 1.3-butadiène, 1-pentène et diacetylene.Le reste de l'étude a été faite en utilisant le détecteur FID, le méthane a alors été aussi détecter. Toutes les espèces ont été quantifiées excepté le diacétylène.Une bonne répétabilité a été observée dans cette série d'expériences avec un taux de recouvrement de carbone de l'ordre de 100 ± 5% jusqu'à 1200K et 100 ± 17% entre 1200 et 1400K.

Comme nous pouvons le constater sur la Figure 3-37, le fuel commence à être consommé à environ 1000K est s'accompagne par la formation rapide d'éthylène, acétaldéhyde, propylène, butène et pentène. Le reste des produits de décomposition est formé à plus haute température surtout l'acétylène et le méthane. A environ 1150 K, 90 % du fuel initial a été consommé.

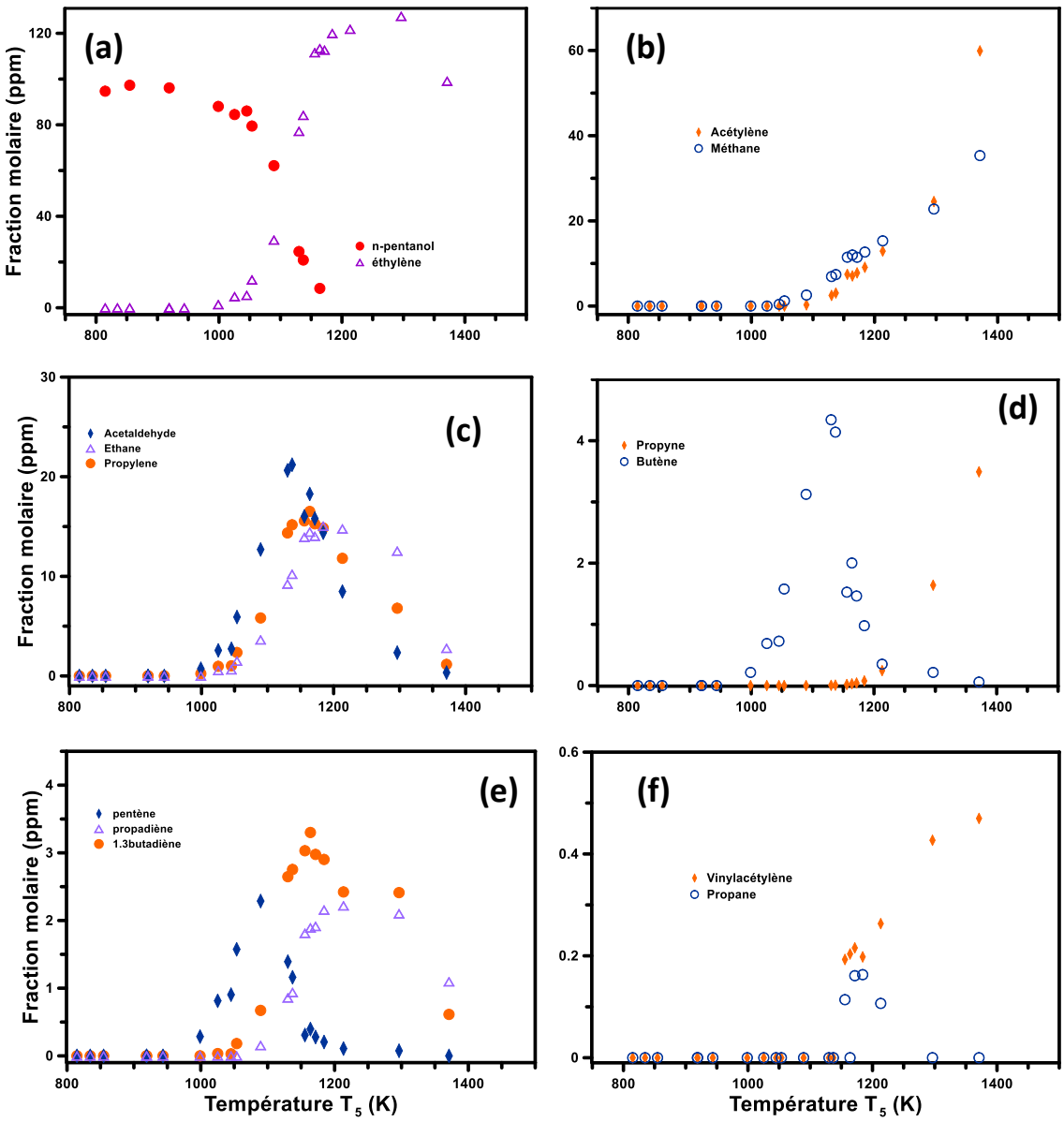


Figure 3-37 : Profils d'espèces expérimentaux en fonction de la température T_5 obtenus lors de la décomposition thermique du n-pentanol à 10 bars. (a) n-pentanol et éthylène, (b) acétylène et méthane, (c) acétaldéhyde, éthane et propène, (d) propyne et Butène, (e) pentène, propadiène et 1,3-propadiène, (f) vinylacétylène et propane.

3.2.1.2.2 Simulation numérique des résultats

Les résultats obtenus lors de la décomposition du n-pentanol ont été ensuite simulés à l'aide du code de calcul COSILAB [18]. Pour le cas présent, l'utilisation d'un profil temporel de pression (en prenant celui correspondant en terme de nombre de Mach obtenu lors de l'étalonnage du tube à choc), et de la température initiale T_5 calculée a été la seule manière de simuler les résultats du fait du bon accord observé lors de l'étude sur le n-heptane.

Deux modèles cinétiques détaillés ont été utilisés :

- Heufer et al. [47]
- Togbé et al. [46]

Plus de détails sur ces modèles sont donnés dans la partie bibliographique §1.3.

Les Figure 3-38, Figure 3-39 et Figure 3-40 nous montrent la comparaison de nos profils d'espèces expérimentaux avec les prédictions des modèles de Togbé et al. et Heufer et al. Nous constatons que la consommation du fuel et la formation des espèces intermédiaires sont qualitativement reproduites même si l'on observe un décalage en température. Il semble que les meilleures prédictions des concentrations d'espèces intermédiaires soient données par le modèle de Heufer et al. Le modèle de Heufer et al. ayant été validé sur de plus nombreux dispositifs expérimentaux, il est attendu que celui nous apporte de meilleurs prédictions.

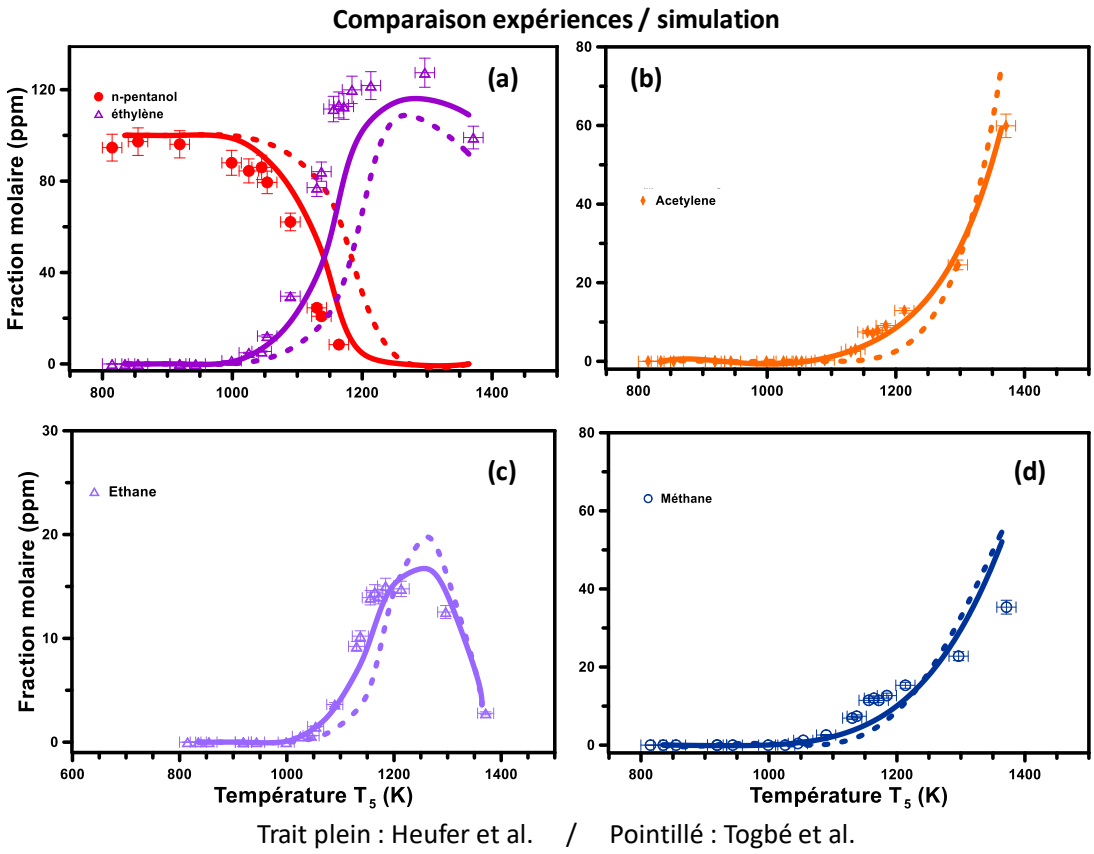
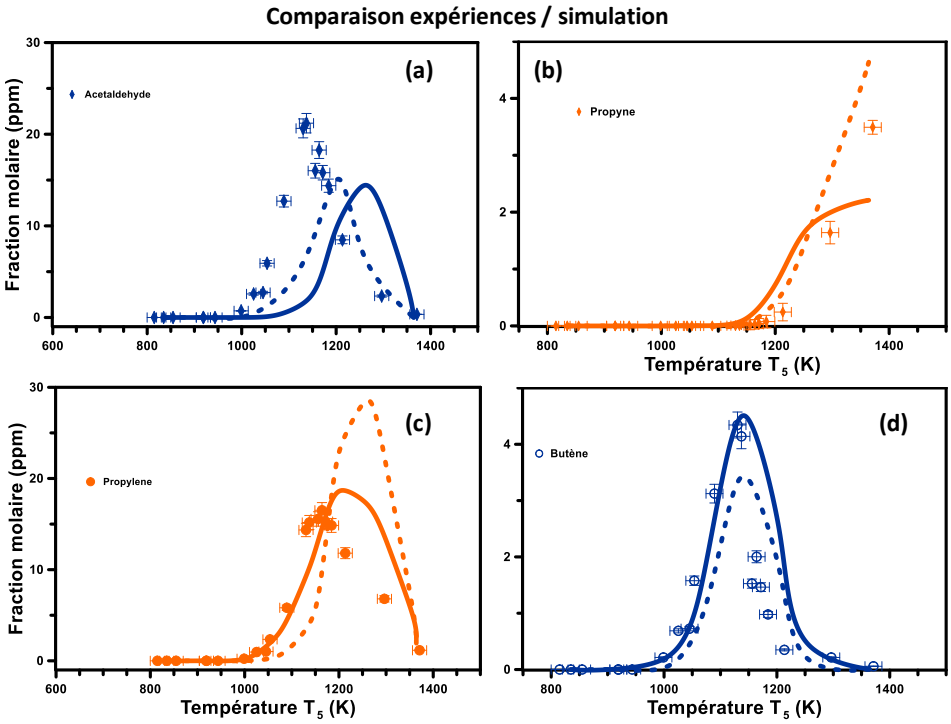
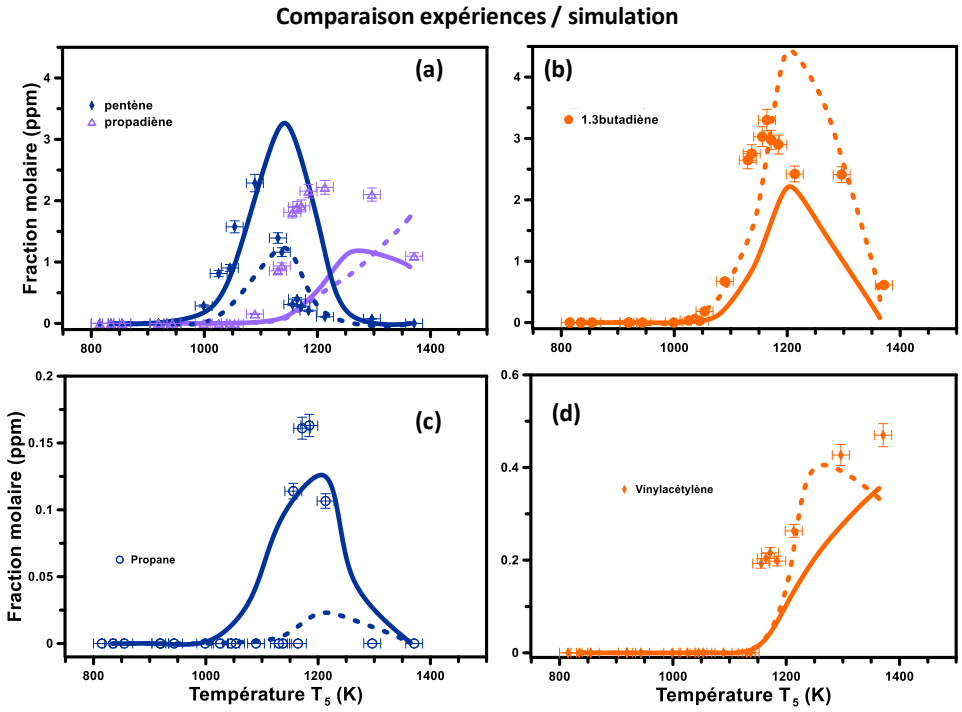


Figure 3-38 : Simulation des profils d'espèce obtenus lors de la décomposition thermique du n-pentanol. Les modèles cinétiques détaillés utilisés sont ceux de : Pointillé = Togbé et al. [46] ; Trait plein = Heufer et al. [47]. Les espèces représentées sont : (a) npentanol et éthylène ; (b) acétylène ; (c) Ethane ; (d) Méthane.



Trait plein : Heufer et al. / Pointillé : Togbé et al.

Figure 3-39 : Simulation des profils d'espèce obtenus lors de la décomposition thermique du n-pentanol. Les modèles cinétiques détaillés utilisés sont ceux de : Pointillé = Togbé et al. [46] ; Trait plein = Heufer et al. [47]. Les espèces représentées sont : (a) acétaldéhyde ; (b) propyne ; (c) propène ; (d) butène.



Trait plein : Heufer et al. / Pointillé : Togbé et al.

Figure 3-40 :Simulation des profils d'espèce obtenus lors de la décomposition thermique du n-pentanol. Les modèles cinétiques détaillés utilisés sont ceux de : Pointillé = Togbé et al. [46] ; Trait plein = Heufer et al. [47]. Les espèces représentées sont : (a) pentène et propadiène ; (b) 1.3-butadiène ; (c) propane ; (d) vinylacétylène.

3.2.1.2.3 Conclusions

Suite à la validation du dispositif expérimental avec la décomposition thermique du n-heptane, la pyrolyse de 100ppm n-pentanol (balance Argon) a été menée. De nouveaux résultats expérimentaux de concentration d'espèces intermédiaires stables derrière une OCR ont été obtenus entre 800 et 1400 K pour une pression nominale d'environ 10 bars. De nombreuses espèces ont été détectées et quantifiées : éthylène, éthane, acétylène, propylène, propane, propyne, propadiène, acétaldéhyde, 1-buténe, vinylacétylène, 1,3-butadiène, 1-pentène. La simulation numérique des résultats a été réalisée avec deux modèles disponibles dans la littérature, le modèle de Togbé et al. [46] et celui de Heufer et al. [47]. Nous avons constaté que la consommation du fuel et la formation des espèces intermédiaires ont été qualitativement reproduites même s'il a été observé un décalage en température. Il semble que les meilleures prédictions des concentrations d'espèces intermédiaires soient données par le modèle de Heufer et al.

3.2.2 Délais d'auto-inflammation

3.2.2.1 Etude des mélanges Essence-alcool / Air

Les trois mélanges étudiés à la partie 3.1.3 ont également été étudiés en délais d'auto-inflammation afin de déterminer leur sensibilité vis-à-vis de l'auto-inflammation, phénomène responsable du cliquetis dans les moteurs. Le domaine de température était compris entre 1000K $\leq T \leq$ 1350K pour des pressions variant entre 1,8 et 2,4 MPa. La richesse a été fixée à 0,5. Le tube était initialement à 130 ± 2 °C. Les délais ont été mesurés dans l'air composé de 20,9 % d'O_2 et 79,1 % de N_2. Ces expériences ont été réalisées avec des profils de pression optimisés (choc adapté, insert, gaz tampon).

Les résultats sont présentés en Figure 3-41, où nous constatons que le délai d'auto-inflammation pour les trois mélanges d'essences étudiés est le même. L'E10 contenant de l'iso-pentanol aurait donc la même réactivité qu'une E10 contenant de l'éthanol ou qu'une essence pure.

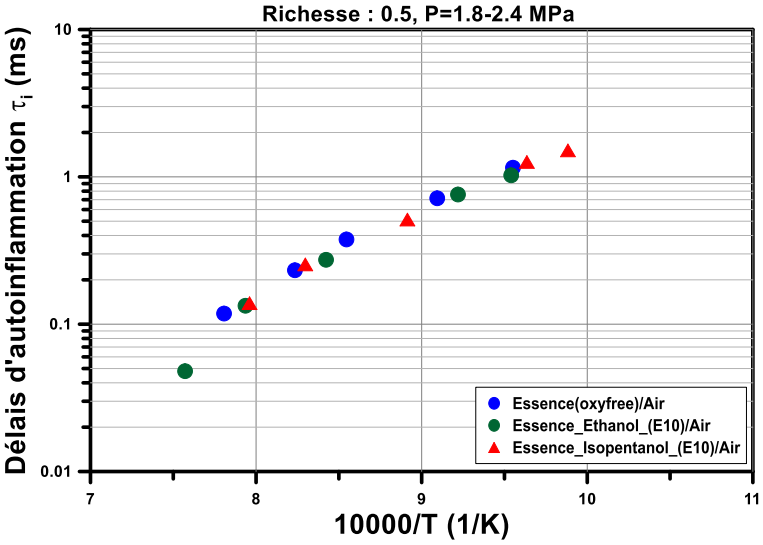


Figure 3-41 : Evolution du délai d'auto-inflammation dans l'air en fonction de $1/T_5$ d'une essence de formule brute $C_{6.384}H_{11.842}$(appelée oxyfree) ; d'un E10 essence_Oxyfree/ethanol ; d'un E10 essence_Oxyfree/iso-pentanol. La pression évolue de 1.8 à 2.4 bar et la richesse est de 0.5.

3.2.2.2 Etude des mélanges Iso-pentanol / Air

Les délais d'auto-inflammation de mélanges iso-pentanol/air ont également été mesurés dans les mêmes conditions expérimentales que pour l'étude des délais d'auto-inflammation des mélanges Essence-alcool / Air de la partie précédente. Ces résultats sont présentés dans la Figure 3-42. Une comparaison avec les mesures expérimentales et de simulation de Tsujimura et al. [6] est également donnée. Nous constatons un bon accord avec leurs résultats expérimentaux ainsi qu'avec leur modèle. L'accord semble même être meilleur avec le modèle pour les hautes températures.

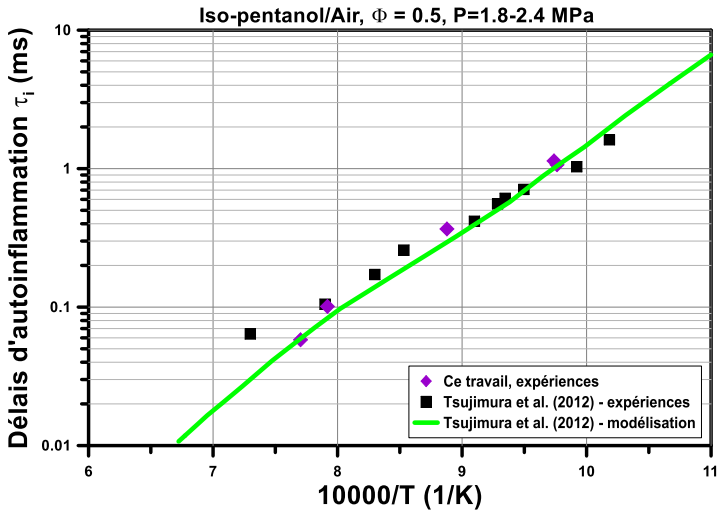


Figure 3-42 : Evolution du délai d'auto-inflammation dans l'air en fonction de $1/T_5$ de l'iso-pentanol. Comparaison avec les données expérimentale et de simulation de Tsujimura et al. [6]. La pression évolue de 1,8 à 2,4 bar et la richesse est de 0,5.

La Figure 3-43 compare tous les délais d'auto-inflammation mesurés précédemment. Nous constatons que l'iso-pentanol a une réactivité plus rapide que les mélanges contenant de l'essence.

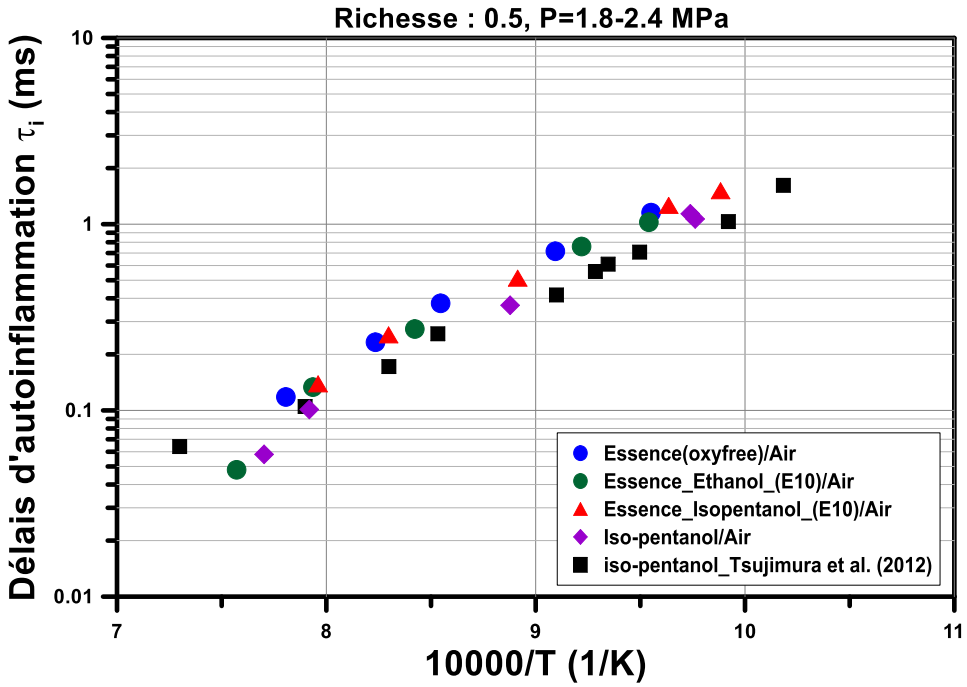


Figure 3-43 : Evolution du délai d'auto-inflammation dans l'air en fonction de $1/T_5$ d'une essence de formule brute $C_{6,384}H_{11,842}$(appelée oxyfree) ; d'un E10 essence_Oxyfree/ethanol ; d'un E10 essence_Oxyfree/iso-pentanol ; et d'iso-pentanol. Comparaison avec les données expérimentale de Tsujimura et al. [6] de mélanges iso-pentanol/air. La pression évolue de 1,8 à 2,4 bar et la richesse est de 0,5.

3.2.2.3 Conclusions

Une essence non oxygéné nous a été fournie par le groupe TOTAL afin d'évaluer les délais d'auto-inflammation d'essence pur en mélange avec l'air, de mélange Essence-éthanol/air et de mélange Essence-iso-pentanol/air. La proportion d'alcool dans l'essence représente la composition d'une E10 disponible à la pompe à essence de façon à pouvoir comparé l'impact d'une substitution de l'éthanol par de l'iso-pentanol. Les résultats obtenus à une richesse de 0,5, entre 1000K $\leq T \leq$ 1350K et pour des pressions variant entre 1,8 et 2,4 MPa ont montré que pour les trois mélanges précédemment cités les délais d'auto-inflammation sont similaires.

Les délais d'auto-inflammation de mélanges iso-pentanol/air ont également été mesurés dans les mêmes conditions expérimentales que pour l'étude des délais d'auto-inflammation des

mélanges Essence-alcool / Air.Une comparaison avec les mesures expérimentales et de simulation de Tsujimura et al. [6] a également été faite. Un bon accord avec leurs résultats expérimentaux ainsi qu'avec leur modèle a été observé. L'accord semblait même être meilleur avec le modèle pour les hautes températures. Les délais d'auto-inflammation des mélanges iso-pentanol/air ont été comparés aux délais d'auto-inflammation mesurés précédemment pour les mélanges Essence-alcool / Air. Il a été constaté que l'iso-pentanol a une meilleure réactivité que les mélanges contenant de l'essence.

CONCLUSION GENERALE

ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse s'intitulant « Etude de la cinétique d'oxydation de bio-carburants » s'inscrit dans un contexte d'étude de nouveaux bio-carburants de deuxième génération de type alcool « lourd » dans le but de remplacer l'éthanol, bio-carburant de première génération. Les objectifs de ce travail étaient de caractériser la cinétique de combustion de ces alcools plus lourds envisagés comme carburant ajouté dans les essences par l'acquisition de données fondamentales telles que les vitesses de flammes, profils de concentration d'espèces intermédiaires stables et délais d'auto-inflammation en bombe sphérique et en tube à choc. Deux alcools ont été choisi : l'iso et le n-pentanol.

Cette thèse s'est organisée en trois principaux chapitres. Le chapitre bibliographique nous a permis decomprendre le fonctionnement d'une déflagration d'une flamme de pré-mélange avec des définitions importantes comme la vitesse fondamentale de flamme. Il a également été déterminé qu'il était nécessaire d'acquérir de nouvelles mesures de vitesses de flammes d'éthanol dans notre dispositif expérimental avec la meilleure précision possible. Pour l'étude sur le n-pentanol et l'iso-pentanol, il a été constaté que l'acquisition de profils d'espèces pour la décomposition thermique du n-pentanol et d'iso-pentanol pourrait aider à contraindre plus les modèles existant. De plus, sachant depuis l'étude bibliographique sur l'éthanol, qu'il existe une grande dispersion des données de vitesses de flamme en fonction des auteurs et de la configuration de flamme, des résultats supplémentaires en vitesses de flamme dans notre configuration sphérique pouvaient être un apport pour la communauté scientifique. Enfin, l'étude bibliographique sur le n-heptane nous a appris que ce composé est un hydrocarbure dont la chimie est très bien connue avec un mécanisme cinétique détaillé reconnue de tous dans le domaine de la combustion. Il a donc été choisi pour la validation d'un nouveau dispositif expérimental permettant d'obtenir des profils de concentration d'espèces stables derrière une onde de choc réfléchie.

Le chapitre 2 a permis de présenter et décrire de façon détaillée les dispositifs expérimentaux et diagnostiques analytiques qui ont été utilisés lors de ce travail de thèse. Puis, les méthodes expérimentales utilisées pour obtenir les données fondamentales majeures de ce travail

comme les vitesses fondamentales de flamme, les profils de concentration ou les délais d'auto-inflammation ont été présentées. Enfin, le code de calcul COSILAB, l'outil de simulation numérique qui a été utilisé tout au long de ce travail a été décrit.

Les principales conclusions du chapitre 3, « résultats et discussions » sont les suivantes :
En bombe sphérique :

- De nouvelles données expérimentales de vitesses fondamentales de flamme en bombe sphérique ont été obtenues pour des mélanges éthanol/air à différentes températures et pressions initiales, de 318 à 473K et de 1 bar à 5 bars, respectivement. De ces expériences, la dépendance de la vitesse de flamme en température, richesse et pression a été étudiée. Ces résultats ont été comparés à ceux disponibles dans la littérature, le meilleur accord est obtenu avec les données en brûleur adiabatique de Sileghem et al. [33]. La simulation numériques des résultats a été menée avec différents modèles de la littérature et le meilleur accord est obtenu en utilisant le mécanisme de Ranzi et al. [41].
- De nouvelles données expérimentales de vitesses fondamentales de flamme de deux isomères du pentanol (1- et iso-pentanol) ont été rigoureusement obtenues en bombe sphérique. Trois températures initiales ont été testées pour chaque composé (353, 433 et 473K) pour des richesses allant de 0,7 à 1,5, à une pression initiale de 1 bar. Ces nouvelles données expérimentales ont été comparées à celles de la littérature. Un bon accord a été observé pour les vitesses de flamme d'iso-pentanol comparées aux mesures de Sarathy et al. [50] mais d'importantes différences ont été observées pour les flammes de n-pentanol avec celles de Li et al. [51] et Togbé et al. [46]. Ces différences ont été analysées et discutées. Il a été montré que les vitesses de flamme pour l'évaluation de modèles cinétiques détaillés sont très utiles si les conditions initiales sont bien documentées, surtout la température initiale correspondante pour chaque expérience et, plus important, la composition de l'air. Une bonne comparaison entre modèle et expérience ne peut être réalisée que sous ces conditions. Un modèle cinétique détaillé a été développé en parallèle par une l'équipe du Pr. Ranzi (CRECK modeling, Politecnico di Milano, Italie) pour décrire l'oxydation à haute température du 1-pentanol et de l'iso-pentanol. Ce modèle a été ensuite validé sur nos données de vitesses de flamme.
- Une essence non oxygénée nous a été fournie par le groupe TOTAL afin d'évaluer les vitesses de flamme d'essence pure en mélange avec l'air, de mélange Essence-ethanol/air et de mélange Essence-iso-pentanol/air. La proportion d'alcool dans

l'essence représente la composition d'une E10 disponible à la pompe à essence de façon à pouvoir comparer l'impact d'une substitution de l'éthanol par de l'iso-pentanol. L'étude a été menée à 1 bar et 473 K sur un domaine de richesse allant de 0,7 à 1,5. Les résultats montrent que les vitesses de flamme de ces trois mélanges sont similaires jusqu'à une richesse d'environ 1,15 puis divergent.

En tube à choc :

- La méthode de validation du nouveau dispositif expérimental développé pendant ce travail de thèse a été présentée. La spéciation d'espèces intermédiaires stables derrière une onde de choc réfléchie. Pour cela, un tube à choc a été couplé en ligne via une soupape de prélèvement automatique à plusieurs diagnostics analytiques (GC-MS ; µGC). Le n-heptane, choisie pour sa chimie bien connue, a été décomposé à hautes températures et hautes pressions (800-1600K et ~10 bars, respectivement) derrière une OCR. La simulation des profils d'espèces stables a été réalisée avec le modèle cinétique du n-heptane du Lawrence Livermore National Laboratory [106], un modèle largement validé. Nous avons constaté un très bon accord entre les profils simulés et les profils expérimentaux ce qui a permis la validation le dispositif expérimental.
- La pyrolyse de 100ppm n-pentanol (dans l'Argon) a été menée. De nouveaux résultats expérimentaux de concentration d'espèces intermédiaires stables derrière une OCR ont été obtenus entre 800 et 1400 K pour une pression nominale d'environ 10 bars. De nombreuses espèces ont été détectées et quantifiés : éthylène, éthane, acétylène, propylène, propane, propyne, propadiène, acétaldéhyde, 1-butène, vinylacétylène, 1,3-butadiène, 1-pentène. La simulation numérique des résultats a été réalisée avec deux modèles disponibles dans la littérature, le modèle de Togbé et al. [46] et celui de Heufer et al. [47]. Nous avons constaté que la consommation du fuel et la formation des espèces intermédiaires ont été qualitativement reproduites même s'il a été observé un décalage en température. Il semble que les meilleures prédictions des concentrations d'espèces intermédiaires soient données par le modèle de Heufer et al.
- Une essence non oxygénée nous a été fournie par le groupe TOTAL afin d'évaluer les délais d'auto-inflammation d'essence pur en mélange avec l'air, de mélange Essence-éthanol/air et de mélange Essence-iso-pentanol/air. La proportion d'alcool dans l'essence représente la composition d'une E10 disponible à la pompe à essence de façon à pouvoir comparer l'impact d'une substitution de l'éthanol par

de l'iso-pentanol. Les résultats obtenus à une richesse de 0,5, entre 1000K ≤T ≤ 1350K et pour des pressions variant entre 1,8 et 2,4 MPa ont montré que pour les trois mélanges précédemment cités les délais d'auto-inflammation sont similaires. Les délais d'auto-inflammation de mélanges iso-pentanol/air ont également été mesurés dans les mêmes conditions expérimentales que pour l'étude des délais d'auto-inflammation des mélanges Essence-alcool / Air.Une comparaison avec les mesures expérimentales et de simulation de Tsujimura et al. [6] a également été faite. Un bon accord avec leurs résultats expérimentaux ainsi qu'avec leur modèle a été observé. L'accord semblait même être meilleur avec le modèle pour les hautes températures. Les délais d'auto-inflammation des mélanges iso-pentanol/air ont été comparés aux délais d'auto-inflammation mesurés précédemment pour les mélanges Essence-alcool / Air. Il a été constaté que l'iso-pentanol a une meilleure réactivité que les mélanges contenant de l'essence.

L'étude réalisée lors de cette thèse laisse apparaître de très nombreuses perspectives detravail. La pyrolyse de l'iso-pentanol et de l'éthanol en tube à choc par la nouvelle méthode développée pendant cette thèse pourrait être menée afin de pouvoir comparer les potentiels polluants formés. L'oxydation des ces deux composés et du n-pentanol serait également très intéressante. L'amélioration des mécanismes cinétiques de la littérature pourrait être également envisagée pour la prédiction des profils de concentration. Enfin des mesures supplémentaires de vitesses de flamme et de délais d'auto-inflammation alcool-essences, notamment avec du n-pentanol apporteraient un savoir considérable sur le potentiel ou non d'utilisation des ces nouveaux bio-carburants dans les moteurs essences.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] ADEME Feuille de route biocarburants de 2ème génération. http://www.ademe.fr/feuille-route-biocarburants-2eme-generation Réf. 6598 **2009**.

[2] Les biocarburants de 2e génération proches de l'industrialisation. http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/Espace-Decouverte/Tous-les-Zooms/Les-biocarburants-de-2e-generation-proches-de-l-industrialisation**2015.**

[3] Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council. http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=Oj:L:2009:140:0016:0062:en:PDF

[4] Directive 98/70/EC of the European Parliament and of the Council. http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:31998L0070

[5]Dayma, G. , Togbé, C., and Dagaut, P. Experimental and Detailed Kinetic Modeling Study of Isoamyl Alcohol (Isopentanol) Oxidation in a Jet-Stirred Reactor at Elevated Pressure. *Energy & Fuels***2011**, 25, 4986–4998.

[6] Tsujimura, T. , Pitz, W. J. , Gillespie, F. , Curran, H. J. , Weber, B. W. , Zhang, Y. , and Sung, C.-J. Development of Isopentanol Reaction Mechanism Reproducing Autoignition Character at High and Low Temperatures. *Energy & Fuels***2012**, 26, 4871–4886.

[7] L'Association Groupement Français de Combustion. http://www.combustioninstitute.fr/index.php?option=com_glossaire&view=glossaire&lettre=C&id=214

[8] Borghi, R.; Destriau, M.; and Soete, G. de La combustion et les flammes. Technip: Paris **1995**.

[9] Kanury, A. M. Introduction to combustion phenomena: (for fire, incineration, pollution, and energy applications). Gordon and Breach Science Publ. ISBN 978-0-677-02690-9. **1994**.

[10] Mével, R. Etude de Mécanismes Cinétiques et Des Propriétés Explosives Des Systèmes Hydrogène-Protoxyde D'azote et Silane-Protoxyde D'azote : Application à La Sécurité Industrielle, Thèse de doctorat. **2009**.

[11] Djebaili, N. , Lisbet, R. , Dupre, G. , and Paillard, C. Ignition of a Combustible Mixture by a Hot Unsteady Gas Jet. *Combustion Science and Technology***1995**, 104, 273–285.

[12] Djebaili, N. , Lisbet, R. , Dupre, G. , and Paillard, C. Effect of the initial temperature and composition of a hot transient jet on the ignition of H2-air-diluent mixtures. *Symposium (International) on Combustion***1994**, 25, 1539–1545.

[13] Van Tiggelen, A.; Balaceanu, J.-C.; Burger, J.; Soete, G. de; Sajus, L.; Salé, B.; and Van Tiggelen, J. P. Oxydations et combustions, tome 1. Paris **1968**.

[14] Biet, J. , Ndem, M. , Idir, M. , and Chaumeix, N. Ignition by Electric Spark and by Laser-Induced Spark of Ultra-Lean CH_4 /Air and CH_4 /CO_2 /Air Mixtures at High Pressure. *Combustion Science and Technology***2014**, 186, 1–23.

[15] Cheikhravat, H. , Chaumeix, N. , Bentaib, A. , and Paillard, C.-E. Flammability limits of Hydrogen/Air mixtures. *Nuclear Technology***2012**, 178, 5–16.

[16] Malet, F. Etude Expérimentale et Numérique de La Propagation de Flammes Prémélangées Turbulentes Dans Une Atmosphère Pauvre En Hydrogène et Humide, Thèse de doctorat. **2005**.

[17] Glassman, I. and Yetter, R. A. Combustion. Elsevier/Acad. Press: Amsterdam **2008.**

[18] COSILAB, The Combustion Simulation Laboratory, Version 3.3.2. http://www.SoftPredict.com. Rotexo GmbH & Co. KG, Haan, Germany, **2009**.

[19] Varea, E. , Modica, V. , Vandel, A. , and Renou, B. Measurement of laminar burning velocity and Markstein length relative to fresh gases using a new postprocessing procedure: Application to laminar spherical flames for methane, ethanol and isooctane/air mixtures. *Combustion and Flame***2012**, 159, 577–590.

[20] Dugger, G. L. and Graab, D. D. Flame velocities of hydrocarbon-oxygen-nitrogen mixtures. *Symposium (International) on Combustion***1953**, 4, 302–310.

[21] Gülder, Ö. L. Laminar burning velocities of methanol, ethanol and isooctane-air mixtures. *Symposium (International) on Combustion***1982**, 19, 275–281.

[22] Egolfopoulos, F. N.; Du, D. X.; Law, C. K. A study on ethanol oxidation kinetics in laminar premixed flames, flow reactors, and shock tubes. *Symposium (International) on Combustion***1992**, *24*, 833–841.

[23] Farrell, J. T.; Johnston, R. J.; Androulakis, I. P. Molecular structure effects on laminar burning velocities at elevated temperature and pressure. *SAE paper***2004**.

[24] Liao, S. Y.; Jiang, D. M.; Huang, Z. H.; Zeng, K.; Cheng, Q. Determination of the laminar burning velocities for mixtures of ethanol and air at elevated temperatures. *Applied Thermal Engineering***2007**, *27*, 374–380.

[25] Bradley, D.; Lawes, M.; Mansour, M. S. Explosion bomb measurements of ethanol–air laminar gaseous flame characteristics at pressures up to 1.4 MPa. *Combustion and Flame***2009**, *156*, 1462–1470.

[26] Veloo, P. S.; Wang, Y. L.; Egolfopoulos, F. N.; Westbrook, C. K. A comparative experimental and computational study of methanol, ethanol, and n-butanol flames. *Combustion and Flame***2010**, *157*, 1989–2004.

[27] Tian, G.; Daniel, R.; Li, H.; Xu, H.; Shuai, S.; Richards, P. Laminar Burning Velocities of 2,5-Dimethylfuran Compared with Ethanol and Gasoline. *Energy & Fuels***2010**, *24*, 3898–3905.

[28] Konnov, A. A.; Meuwissen, R. J.; de Goey, L. P. H. The temperature dependence of the laminar burning velocity of ethanol flames. *Proceedings of the Combustion Institute***2011**, *33*, 1011–1019.

[29] van Lipzig, J. P. J.; Nilsson, E. J. K.; de Goey, L. P. H.; Konnov, A. A. Laminar burning velocities of n-heptane, iso-octane, ethanol and their binary and tertiary mixtures. *Fuel***2011**, *90*, 2773–2781.

[30] Broustail, G.; Seers, P.; Halter, F.; Moréac, G.; Mounaim-Rousselle, C. Experimental determination of laminar burning velocity for butanol and ethanol iso-octane blends. *Fuel***2011**, *90*, 1–6.

[31] Kelley, A. P.; Law, C. K. Nonlinear effects in the extraction of laminar flame speeds from expanding spherical flames. *Combustion and Flame***2009**, *156*, 1844–1851.

[32] Dirrenberger, P.; Glaude, P. A.; Bounaceur, R.; Le Gall, H.; da Cruz, A. P.; Konnov, A. A.; Battin-Leclerc, F. Laminar burning velocity of gasolines with addition of ethanol. *Fuel***2014**, *115*, 162–169.

[33] Sileghem, L.; Alekseev, V. A.; Vancoillie, J.; Nilsson, E. J. K.; Verhelst, S.; Konnov, A. A. Laminar burning velocities of primary reference fuels and simple alcohols. *Fuel***2014**, *115*, 32–40.

[34] Natarajan, K. and Bhaskaran, K. A. An experimental and analytical investigation of high temperature ignition of ethanol. *13th international symposium on shock tubes and waves***1981**, 834–842.

[35] Curran, H. J. , Dunphy, M. P. , Simmie, J. M. , Westbrook, C. K. , and Pitz, W. J. Shock tube ignition of ethanol, isobutene and MTBE: Experiments and modeling. *Symposium (International) on Combustion***1992**, 24, 769–776.

[36] Marinov, N. M. A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation. *International Journal of Chemical Kinetics***1999**, 31, 183–220.

[37] Saxena, P. and Williams, F. A. Numerical and experimental studies of ethanol flames. *Proceedings of the Combustion Institute***2007**, 31, 1149–1156.

[38] Cancino, L. R. , Fikri, M. , Oliveira, A. A. M. , and Schulz, C. Measurement and Chemical Kinetics Modeling of Shock-Induced Ignition of Ethanol−Air Mixtures. *Energy & Fuels***2010**, 24, 2830–2840.

[39] Leplat, N. , Dagaut, P. , Togbé, C. , and Vandooren, J. Numerical and experimental study of ethanol combustion and oxidation in laminar premixed flames and in jet-stirred reactor. *Combustion and Flame***2011**, 158, 705–725.

[40] Zhao, Z. , Chaos, M. , Kazakov, A. , and Dryer, F. L. Thermal decomposition reaction and a comprehensive kinetic model of dimethyl ether. *International Journal of Chemical Kinetics***2008**, 40, 1–18.

[41] Ranzi, E. , Frassoldati, A. , Grana, R. , Cuoci, A. , Faravelli, T. , Kelley, A. P. , and Law, C. K. Hierarchical and comparative kinetic modeling of laminar flame speeds of hydrocarbon and oxygenated fuels. *Progress in Energy and Combustion Science***2012**, 38, 468–501.

[42] Gautam, M. and Martin, I. D. Combustion characteristics of higher-alcohol/gasoline blends. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part a-Journal of Power and Energy***2000**, 214, 497–511.

[43] Gautam, M. , Martin, I. D. , and Carder, D. Emissions characteristics of higher alcohol/gasoline blends. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy***2000**, 214, 165–182.

[44] Togbé, C. Etude Cinétique de L'oxydation de Constituants de Biocarburants et Composés Modèles – Formation de Polluants, Thèse de doctorat. **2010.**

[45] Yang, Y. , Dec, J. E. , Dronniou, N. , and Simmons, B. Characteristics of Isopentanol as a Fuel for HCCI Engines. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants***2010**, 3, 725–741.

[46] Togbé, C. , Halter, F. , Foucher, F. , Mounaim-Rousselle, C. , and Dagaut, P. Experimental and detailed kinetic modeling study of 1-pentanol oxidation in a JSR and combustion in a bomb. *Proceedings of the Combustion Institute***2011**, 33, 367–374.

[47] Heufer, K. A. , Sarathy, S. M. , Curran, H. J. , Davis, A. C. , Westbrook, C. K. , and Pitz, W. J. Detailed Kinetic Modeling Study of *n* -Pentanol Oxidation. *Energy & Fuels***2012**, 26, 6678–6685.

[48] Heufer, K. A. , Bugler, J. , and Curran, H. J. A comparison of longer alkane and alcohol ignition including new experimental results for n-pentanol and n-hexanol. *Proceedings of the Combustion Institute***2013**, 34, 511–518.

[49] Tang, C. , Wei, L. , Man, X. , Zhang, J. , Huang, Z. , and Law, C. K. High temperature ignition delay times of C5 primary alcohols. *Combustion and Flame***2013**, 160, 520–529.

[50] Mani Sarathy, S. , Park, S. , Weber, B. W. , Wang, W. , Veloo, P. S. , Davis, A. C. , Togbe, C. , Westbrook, C. K. , Park, O. , Dayma, G. , Luo, Z. , Oehlschlaeger, M. A. , Egolfopoulos, F. N. , Lu, T. , Pitz, W. J. , Sung, C.-J. , and Dagaut, P. A comprehensive experimental and modeling study of iso-pentanol combustion. *Combustion and Flame***2013**, 160, 2712–2728.

[51] Li, Q. , Hu, E. , Zhang, X. , Cheng, Y. , and Huang, Z. Laminar Flame Speeds and Flame Instabilities of Pentanol Isomer–Air Mixtures at Elevated Temperatures and Pressures. *Energy & Fuels***2013**, 27, 1141–1150.

[52] Li, Q. , Tang, C. , Cheng, Y. , Guan, L. , and Huang, Z. Laminar Flame Speeds and Kinetic Modeling of *n* -Pentanol and Its Isomers. *Energy & Fuels***2015**, 29, 5334–5348.

[53]Garner, S. , Sivaramakrishnan, R. , and Brezinsky, K. The high-pressure pyrolysis of saturated and unsaturated C7 hydrocarbons. *Proceedings of the Combustion Institute***2009**, 32, 461–467.

[54]Davidson, D. F. , Oehlschlaeger, M. A. , and Hanson, R. K. Methyl concentration time-histories during iso-octane and n-heptane oxidation and pyrolysis. *Proceedings of the Combustion Institute***2007**, 31, 321–328.

[55]Vasu, S. S. , Davidson, D. F. , and Hanson, R. K. OH time-histories during oxidation of n-heptane and methylcyclohexane at high pressures and temperatures. *Combustion and Flame***2009**, 156, 736–749.

[56]Davidson, D. F. , Hong, Z. , Pilla, G. L. , Farooq, A. , Cook, R. D. , and Hanson, R. K. Multi-species time-history measurements during n-heptane oxidation behind reflected shock waves. *Combustion and Flame***2010**, 157, 1899–1905.

[57]Pilla, G. L. , Davidson, D. F. , and Hanson, R. K. Shock tube/laser absorption measurements of ethylene time-histories during ethylene and n-heptane pyrolysis. *Proceedings of the Combustion Institute***2011**, 33, 333–340.

[58]Pyun, S. H. , Ren, W. , Davidson, D. F. , and Hanson, R. K. Methane and ethylene time-history measurements in n-butane and n-heptane pyrolysis behind reflected shock waves. *Fuel***2013**, 108, 557–564.

[59]Minetti, R. , Carlier, M. , Ribaucour, M. , Therssen, E. , and Sochet, L. R. A rapid compression machine investigation of oxidation and auto-ignition of n-Heptane: Measurements and modeling. *Combustion and Flame***1995**, 102, 298–309.

[60]Karwat, D. M. A. , Wagnon, S. W. , Wooldridge, M. S. , and Westbrook, C. K. Low-temperature speciation and chemical kinetic studies of n-heptane. *Combustion and Flame***2013**, 160, 2693–2706.

[61]Chakir, A. , Bellimam, M. , Boettner, J. C. , and Cathonnet, M. Kinetic study ofn-heptane oxidation. *International Journal of Chemical Kinetics***1992**, 24, 385–410.

[62]Dagaut, P. , Reuillon, M. , and Cathonnet, M. Experimental study of the oxidation of n-heptane in a jet stirred reactor from low to high temperature and pressures up to 40 atm. *Combustion and Flame***1995**, 101, 132–140.

[63]Herbinet, O. , Husson, B. , Serinyel, Z. , Cord, M. , Warth, V. , Fournet, R. , Glaude, P.-A. , Sirjean, B. , Battin-Leclerc, F. , Wang, Z. , Xie, M. , Cheng, Z. , and Qi, F. Experimental and modeling investigation of the low-temperature oxidation of n-heptane. *Combustion and Flame***2012**, 159, 3455–3471.

[64]Cavaliere, A. , Ciajolo, A. , D'Anna, A. , Mercogliano, R. , and Ragucci, R. Autoignition of n-heptane and n-tetradecane in engine-like conditions. *Combustion and Flame***1993**, 93, 279–286.

[65]Lenhert, D. B. , Miller, D. L. , Cernansky, N. P. , and Owens, K. G. The oxidation of a gasoline surrogate in the negative temperature coefficient region. *Combustion and Flame***2009**, 156, 549–564.

[66] Chakraborty, J. P. and Kunzru, D. High pressure pyrolysis of n-heptane. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis***2009**, 86, 44–52.

[67Pant, K. K. and Kunzru, D. Pyrolysis of n-heptane: kinetics and modeling. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis***1996**, 36, 103–120.

[68]Aribike, D. S. and Susu, A. A. Kinetics and mechanism of the thermal cracking of n-heptane. *Thermochimica Acta***1988**, 127, 247–258.

[69]Berta, P. , Aggarwal, S. , and Puri, I. An experimental and numerical investigation of n-heptane/air counterflow partially premixed flames and emission of NOx and PAH species. *Combustion and Flame***2006**, 145, 740–764.

[70]Li, S. C. and Williams, F. A. Counterflow heptane flame structure. *Proceedings of the Combustion Institute***2000**, 28, 1031–1038.

[71]Hamins, A. and Seshadri, K. The structure of diffusion flames burning pure, binary, and ternary solutions of methanol, heptane, and toluene. *Combustion and Flame***1987**, 68, 295–307.

[72]Inal, F. and Senkan, S. M. Effects of equivalence ratio on species and soot concentrations in premixed n-heptane flames. *Combustion and Flame***2002**, 131, 16–28.

[73]Petarca, L. and Marconi, F. Fluorescence spectra and polycyclic aromatic species in a N-heptane diffusion flame. *Combustion and Flame***1989**, 78, 308–325.

[74]Ingemarsson, Å. T. , Pedersen, J. R. , and Olsson, J. O. Oxidation of *n* -Heptane in a Premixed Laminar Flame. *The Journal of Physical Chemistry A***1999**, 103, 8222–8230.

[75]El Bakali, A. Kinetic modeling of a rich, atmospheric pressure, premixed n-heptane/O2/N2 flame. *Combustion and Flame***1999**, 118, 381–398.

[76]Douté, C. , Delfau, J.-L. , Akrich, R. , and Vovelle, C. Experimental Study of the Chemical Structure of Low-Pressure Premixed n>Heptane-0 $_2$ -Ar and lso-Octane-0 $_2$ -Ar Flames. *Combustion Science and Technology***1997**, 124, 249–276.

[77]Yao, C. , Cheng, C. , Liu, S. , Tian, Z. , and Wang, J. Identification of intermediates in an n-heptane/oxygen/argon low-pressure premixed laminar flame using synchrotron radiation. *Fuel***2009**, 88, 1752–1757.

[78] Stevens, F. W. The rate of flame propagation in gaseous explosive. *Journal of the American Chemical Society***1926**, 48, 1896–1906.

[79] Stevens, F. W. The gaseous explosive reaction at constant pressure. The effect of inert. *Journal of the American Chemical Society***1928**, 50, 3244–3258.

[80] Lewis, B. and Elbe, G. von Determination of the Speed of Flames and the Temperature Distribution in a Spherical Bomb from Time-Pressure Explosion Records. *The Journal of Chemical Physics***1934**, 2, 283.

[81] Boutier, A. and Royer, H. Visualisation et mesures optiques en aérodynamique. *Technique de l'ingénieur***1998**.

[82] Prenel, J.-P. and Smigielski, P. Mécanique des fluides - visualisation par variation d'indice. *Technique de l'ingénieur***1999**.

[83] Halter, F. , Tahtouh, T. , and Mounaïm-Rousselle, C. Nonlinear effects of stretch on the flame front propagation. *Combustion and Flame***2010**, 157, 1825–1832.

[84] Nishida, M. Shock Tubes and Tunnels. *InHandbook of Shock Waves*; Elsevier, ISBN 978-0-12-086430-0 2001; pp. 553–585.

[85] Bhaskaran, K. . and Roth, P. The shock tube as wave reactor for kinetic studies and material systems. *Progress in Energy and Combustion Science***2002**, 28, 151–192.

[86] Gaydon, A. G. and Hurle, I. R. The shock tube in high-temperature chemical physics. Chapman and Hall: London **1963**.

[87]Paillard, C. , Yousse S. , Dupré G. Dynamics of reactive systems modeling and heterogeneous combustion. *Progress in Astronautics and Aeronautics***1986**,106, 394-406.

[88] Hong, Z. , Davidson, D. F. , and Hanson, R. K. Contact surface tailoring condition for shock tubes with different driver and driven section diameters. *Shock Waves***2009**, 19, 331–336.

[89] Hong, Z. , Pang, G. A. , Vasu, S. S. , Davidson, D. F. , and Hanson, R. K. The use of driver inserts to reduce non-ideal pressure variations behind reflected shock waves. *Shock Waves***2009**, 19, 113–123.

[90] Desauziers, V. Analyse des COV en traces dans l'air. *Technique de l'ingénieur***2009**

[91] Tranchant, J. Chromatographie en phase gazeuse. *Technique de l'ingénieur***1996**

[92] Agilent Technologies Colonnes Agilent J&W pour la CPG - Guide de sélection - www.agilent.com/cs/library/selectionguide/public/5989-6159FR.pdf. **2007**

[93] The MathWorks Inc. Matlab 2012b, www.mathworks.com.

[94] Goulier, J. Comportements Aux Limites de Flammes de Prémélange Hydrogène/air. Étude de La Transition Flamme Laminaire-Flamme Turbulente, Thèse de doctorat. **2015**.

[95] Clavin, P. Dynamic behavior of premixed flame fronts in laminar and turbulent flows. *Progress in Energy and Combustion Science***1985**, 11, 1–59.

[96] Matalon, M. and Matkowsky, B. J. Flames as gasdynamic discontinuities. *Journal of Fluid Mechanics***1982**, 124, 239.

[97] Ronney, P. D. and Sivashinsky, G. I. A Theoretical Study of Propagation and Extinction of Nonsteady Spherical Flame Fronts. *SIAM Journal on Applied Mathematics***1989**, 49, 1029–1046.

[98] Eschenbach, R. C. and Agnew, J. T. Use of the constant-volume bomb technique for measuring burning velocity. *Combustion and Flame***1958**, 2, 273–285.

[99] Varea, E. , Modica, V. , Renou, B. , and Boukhalfa, A. M. Pressure effects on laminar burning velocities and Markstein lengths for Isooctane–Ethanol–Air mixtures. *Proceedings of the Combustion Institute***2013**, 34, 735–744.

[100] Burke, M. P. , Chen, Z. , Ju, Y. , and Dryer, F. L. Effect of cylindrical confinement on the determination of laminar flame speeds using outwardly propagating flames. *Combustion and Flame***2009**, 156, 771–779.

[101] Hidaka, Y. , Shiba, S. , Takuma, H. , and Suga, M. Thermal decomposition of ethane in shock waves. *International Journal of Chemical Kinetics***1985**, 17, 441–453.

[102] Tranter, R. S. , Brezinsky, K. , and Fulle, D. Design of a high-pressure single pulse shock tube for chemical kinetic investigations. *Review of Scientific Instruments***2001**, 72, 3046.

[103] Tranter, R. S. , Sivaramakrishnan, R. , Brezinsky, K. , and Allendorf, M. D. High pressure, high temperature shock tube studies of ethane pyrolysis and oxidation. *Physical Chemistry Chemical Physics***2002**, 4, 2001–2010.

[104] Tang, W. and Brezinsky, K. Chemical kinetic simulations behind reflected shock waves. *International Journal of Chemical Kinetics***2006**, 38, 75–97.

[105] Comandini, A. , Malewicki, T. , and Brezinsky, K. Online and offline experimental techniques for polycyclic aromatic hydrocarbons recovery and measurement. *Review of Scientific Instruments***2012**, 83, 034101.

[106] Mehl, M. , Pitz, W. J. , Westbrook, C. K. , and Curran, H. J. Kinetic modeling of gasoline surrogate components and mixtures under engine conditions. *Proceedings of the Combustion Institute***2011**, 33, 193–200.

[107] Chen, Z. On the accuracy of laminar flame speeds measured from outwardly propagating spherical flames: Methane/air at normal temperature and pressure. *Combustion and Flame***2015**, 162, 2442–2453.

[108] Yu, H. , Han, W. , Santner, J. , Gou, X. , Sohn, C. H. , Ju, Y. , and Chen, Z. Radiation-induced uncertainty in laminar flame speed measured from propagating spherical flames. *Combustion and Flame***2014**, 161, 2815–2824.

[109]Santner, J. , Haas, F. M. , Ju, Y. , and Dryer, F. L. Uncertainties in interpretation of high pressure spherical flame propagation rates due to thermal radiation. *Combustion and Flame***2014**, 161, 147–153.

[110] Jayachandran, J. , Zhao, R. , and Egolfopoulos, F. N. Determination of laminar flame speeds using stagnation and spherically expanding flames: Molecular transport and radiation effects. *Combustion and Flame***2014**, 161, 2305–2316.

[111]Ju, Y. , Masuya, G. , and Ronney, P. D. Effects of radiative emission and absorption on the propagation and extinction of premixed gas flames. *Symposium (International) on Combustion***1998**, 27, 2619–2626.

[112]Jayachandran, J. , Lefebvre, A. , Zhao, R. , Halter, F. , Varea, E. , Renou, B. , and Egolfopoulos, F. N. A study of propagation of spherically expanding and counterflow laminar flames using direct measurements and numerical simulations. *Proceedings of the Combustion Institute***2015**, 35, 695–702.

[113]Chen, Z. Effects of radiation and compression on propagating spherical flames of methane/air mixtures near the lean flammability limit. *Combustion and Flame***2010**, 157, 2267–2276.

[114] R. Mével, F. Lafosse, N. Chaumeix, G. Dupré, C.-E. Paillard, Spherical expanding flames in H2-N2O-Ar mixtures-Flame speed measurements and kinetic modeling, *International Journal of Hydrogen Energy***2009**, 34, 9007-9018.

[115]Galmiche, B. , Halter, F. , and Foucher, F. Effects of high pressure, high temperature and dilution on laminar burning velocities and Markstein lengths of iso-octane/air mixtures. *Combustion and Flame***2012**, 159, 3286–3299.

Damien NATIVEL

Etude de la cinétique d'oxydation de biocarburants

Résumé :

De nouveau biocarburants de deuxième génération sont actuellement étudiés tel que des alcools « lourds » dans le but de remplacer l'éthanol, biocarburant de première génération. L'objectif de ce travail est de caractériser la cinétique de combustion de ces alcools plus lourds envisagés comme carburant ajouté dans les essences par l'acquisition de données fondamentales telles que les vitesses de flammes en bombe sphérique, profils de concentration d'espèces intermédiaires stables et délais d'auto-inflammation en tube à choc.

Ainsi, de nouvelles données de vitesses fondamentales de flammes de mélanges éthanol/air, iso-pentanol/air, n-pentanol/air, essence/éthanol/air, essence/air et essence/iso-pentanol/air ont été mesurées expérimentalement par la méthode de la bombe sphérique sur une large gamme de compositions et de conditions. De plus, un tube à choc chauffé a été couplé à un GC-MS et un micro-GC. Ce nouveau dispositif expérimental permet un échantillonnage en ligne des espèces intermédiaires stables derrière une onde de choc réfléchie via une soupape de prélèvement rapide. Le dispositif a été validé par l'étude de la décomposition du n-heptane à haute température. Suite à cela, la pyrolyse du n-pentanol a été menée et de nouveaux profils de concentration d'espèces stables ont pu être mesurés. Enfin des délais d'auto-inflammation de mélanges essence/air, essence/éthanol/air, essence/iso-pentanol/air et iso-pentanol/air ont été obtenus en tube à choc sur une large gamme de conditions expérimentales. Toutes ces données expérimentales ont fait l'objet d'une simulation numérique via le code de calcul COSILAB®.

Mots clés : oxydation, pyrolyse, vitesses fondamentales de flamme, délais d'auto-inflammation, profils de concentration d'espèces stables, bombe sphérique, tube à choc, onde de choc, chromatographie gazeuse (GC), micro-chromatographie (micro-GC), spectrométrie de masse (SM), hydrocarbures, alcool, biocarburants, essence, technique Schlieren, simulation numérique.

Chemical kinetic study of biofuels oxidation

Summary:

New second generation biofuels are currently studied, such as "heavy" alcohol, in order to replace the first generation biofuels, more precisely ethanol. The aim of this work is to characterize the combustion kinetic of heavier alcohols, considered as potential substitution fuels for gasoline, through to the acquisition of fundamental data such as laminar flame speeds in a spherical bomb, as well as concentration species profiles and ignition delays in a shock tube.

Thus, new laminar burning velocities data for ethanol/air, iso-pentanol/air, n-pentanol/air, gasoline/ethanol/air, gasoline/air and gasoline/iso-pentanol/air mixtures were measured experimentally with the spherical bomb method over a wide range of compositions and conditions. Moreover, a heated high pressure shock tube was coupled to a GC-MS and a micro-Chromatograph. This new experimental setup allowed an on-line sampling of the intermediate stable species behind reflected shock waves via a high speed valve. This setup was validated with the study of the thermal decomposition of n-heptane at high temperatures. Furthermore, the pyrolysis of n-pentanol was carried out and new concentration species profiles were measured. Finally, auto-ignition delays for gasoline/air, gasoline/ethanol/air, gasoline/iso-pentanol/air and iso-pentanol/air were obtained in a shock tube over a wide range of experimental conditions. Simulations of all the data of the present study were conducted via the calculation code COSILAB®.

Keywords : oxidation, pyrolysis, laminar flame speed, auto-ignition delay, concentration species profiles, spherical bomb, shock tube, shock wave, gas chromatography (GC), micro-chromatography (micro-GC), mass spectrometry (MS), hydrocarbon, alcohol, biofuel, gasoline, Schlieren technique, simulation.

ICARE, INSTITUT DE COMBUSTION AEROTHERMIQUE
REACTIVITE ET ENVIRONNEMENT
1C avenue de la recherche scientifique
45071 Orléans cedex 2