



HAL
open science

Simulation numérique de reformeur autothermique de diesel

Thomas Epalle

► **To cite this version:**

Thomas Epalle. Simulation numérique de reformeur autothermique de diesel. Génie des procédés. Université Paris Saclay (COmUE), 2019. Français. NNT : 2019SACLC033 . tel-02275969

HAL Id: tel-02275969

<https://theses.hal.science/tel-02275969>

Submitted on 2 Sep 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.

Simulation numérique de reformeur autothermique de diesel

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à CentraleSupélec

Ecole doctorale n°579 Sciences mécaniques et énergétiques, matériaux et
géosciences (SMEMAG)
Spécialité de doctorat : Combustion

Thèse présentée et soutenue à Gif-sur-Yvette, le 23/04/2019, par

THOMAS EPALLE

Composition du Jury :

Guillaume Dayma Professeur, CNRS Orléans, ICARE	Président
Alessandro Parente Professeur, Université Libre de Bruxelles	Rapporteur
Guillaume Ribert HDR Maître de Conférences, INSA de Rouen	Rapporteur
Stephane Jay Chef de projet, IFP Energies Nouvelles	Examineur
Olivier Gicquel Professeur, CentraleSupélec, EM2C	Directeur de thèse
Nasser Darabiha Professeur, CentraleSupélec, EM2C	Co-directeur de thèse
Mélody Cailler Ingénieure de recherche, Safran Tech	Invitée
Fabien Gaugain Docteur Ingénieur, Naval Group, Nantes-Indret	Invité
Julien Cancès Chef de projet, Naval Group, Technocampus Océan	Invité

**THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ
PARIS-SACLAY,**
préparée à CentraleSupélec.

ÉCOLE DOCTORALE N°579

Sciences mécaniques et énergétiques, matériaux et géosciences.

Spécialité Combustion.

Présentée par

Thomas EPALLE

SIMULATION D'UN REFORMEUR AUTOTHERMIQUE DE DIESEL

Thèse soutenue à Gif-sur-Yvette, le 23/04/2019.

Composition du jury :

PARENTE Alessandro, Professeur, Université Libre de Bruxelles, Rapporteur
RIBERT Guillaume, HDR Maître de Conférences, INSA de Rouen, Rapporteur
JAY Stéphane, Chef de projet, IFP Énergies Nouvelles, Examineur
DAYMA Guillaume, Professeur, ICARE, Examineur
GICQUEL Olivier, Professeur, CentraleSupélec, Directeur de thèse
DARABIHA Nasser, Professeur, CentraleSupélec, Co-Directeur de thèse
CAILLER Mélody, Ingénieure de Recherche, Safran Tech, Invitée
GAUGAIN Fabien, Docteur Ingénieur, Naval Group, Invité
CANCES Julien, Chef de projet, Naval Group, Invité

Laboratoire d'Énergétique Moléculaire et Macroscopique, Combustion
CNRS, CentraleSupélec.

Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord les différents membres du jury. Merci alors à Alessandro Parente et Guillaume Ribert d'avoir accepté d'être rapporteurs, à Guillaume Dayma d'avoir accepté de présider ce jury ainsi qu'à Stéphane Jay, Mélody Cailier et Julien Cances d'avoir pris part à ce dernier.

Je souhaite également remercier chaleureusement mes encadrants au cours de cette thèse. Merci à mon directeur de thèse Olivier Gicquel et mon co-encadrant Nasser Darabiha, qui m'ont toujours accueilli avec bienveillance quand j'en avais besoin, et ce malgré des emplois du temps chargés. Je les remercie évidemment pour leurs conseils et leur expertise technique mais également pour le soutien et la confiance qu'ils m'ont accordée au long de cette aventure que ce soit sur des problématiques scientifiques ou des thématiques plus éloignées tel que l'associatif et l'entrepreneuriat.

Je tiens également à remercier tout particulièrement les personnes m'ayant encadré et suivi, chez le partenaire industriel. Merci à Fabien, Vincent, Aymeric et Pierre. J'ai beaucoup appris lors de nos points d'avancement, et j'ai pu saisir la complexité du transfert d'une connaissance académique vers une technologie industrielle. Je souhaite, par ailleurs, remercier de nouveau Julien pour être à l'origine de cette thèse.

Je souhaite remercier Jean Michel Dupays, pour son aide avec le cluster de calcul et sa disponibilité, sans qui les résultats de calcul présentés ici seraient bien lacunaires.

Je tiens également à remercier l'ensemble du personnel administratif et technique du laboratoire pour toutes les aides et services qu'ils ont pu m'apporter et qu'ils apportent tous les jours : Nathalie, Brigitte, Noï, Sébastien, Clément, Erika, Yannick et Philippe.

J'ai une pensée particulière pour les membres du bureau (ED202 maintenant mais 5310A pour les anciens) : Macole Sabat, Maxime Philip, Manuel Gonzalez-Flesca, Philippe Castera, Claire Beauchesne, Marc Arthur N'Guessan, Jan Mateu Armengol, David Mercier, Meng Xia, Quentin Wargnier, Mathieu Roussillo,

Karl Töpferwien, Junghwa Yi et Suzanne Nascimento. Je veux vous remercier pour la bonne ambiance et la camaraderie, qui ont perdurées au fil de ces années.

Je souhaite également remercier les doctorants et (ex-)post-doctorants du laboratoire et d'ATACS avec qui j'ai passé d'excellents moments et eu des discussions parfois studieuses parfois moins, mais toujours enrichissantes : Hernando Maldonado Colman, Kevin Torres, Guillaume Vignat, Livia Tardelli, Yacine Bechane, Constantin Nguyen Van, Aurélien Genot, Erwan Pannier, Ariane Emmanuelli, Milan Pelletier, Pierre Mariotto, Sergey Stepanyan, Sean McGuire, Augustin Tibere, Amanda Pieyre, Leo Cunha, Robin Nez, Pedro Volpiani, Mélody Cailler (en tant que doctorante cette fois), Corentin Grimaldi, Agnes Bodor, Kevin Prieur, Cédric Mehl, Giampaolo Maio, Abigail De La Rosa, Gizem Okyay, Davy Nayigizente, Mohammed Essadki, Yi Ding, Valentin Dupif, Renaud Gaudron, Paul Jourdain, Marco Gatti, Giunio De Luca, Adrien Chatelier, Théa Lancien, Lorella Palluotto, Arthur Degenève, Nicolas Dumont, Anne Zhang, Jérôme Grenier, Antonin Della Noce, Fabien Coquery. Merci à vous et je vous présente par avance mes excuses pour cette liste sûrement incomplète.

Je tiens par ailleurs à remercier mes colocataires pour ces années mémorables que nous avons partagées, en parallèle de la thèse, que ce soit la survie dans une maison capricieuse ou la cohabitation avec un chat. Un grand merci à Olivier Coquand (notre cher docteur_{oc}, même si visiblement il y a un co-pirate sur l'expression), Raphaël-David Lasserri (they may have an army, we got a robot Doc!), Nicolas Minesi (la preuve que proposer des colocs lors d'une réunion d'asso, c'est une excellente technique) et Guilhem Maillo (un jour, je te montrera que le beurre sans sel se défend aussi).

Je n'oublie pas non plus l'équipe de Magic LEMP (des quatres zozos initiaux aux 6 salariés actuels). Ça a toujours été un réel plaisir d'avancer avec vous sur ce projet. Merci encore à Raphaël (et oui, encore mais cette fois, pas de boule de feu), Antomin Penon (on est d'accord, mercredi, y'a escalade!), Marie Chupeau (promis, la prochaine fois, je perds pas la plage arrière dans le désert) sans oublier Inés, William, Rémi et Régis.

Je tiens aussi à remercier tous mes amis (de l'ENS, de Paris ou de Saint-Étienne) qui ont pu ou non venir assister à la soutenance, mais avec lesquels j'ai pu partager les bons (ou les mauvais, parfois) moments de cette thèse.

Enfin, je tiens à remercier toute ma famille, qui m'a toujours soutenu, tout au long de ces trois ans, et qui a été ravie de venir assister à la soutenance, malgré la peur (au final, infondée, j'espère!) de n'y rien suivre.

Encore une fois, merci à tous!

Abstract

Autothermal reformers use fuel-air oxidation to ensure on-board production of hydrogen from fuel and water. The use of diesel instead of better-known methane, permits the ships to be refuelled all around the world. These systems show strong sensitivity to carbon deposit which reduces their lifetime. Good knowledge of the fuel air mixing is thus required. Academic description of such tridimensional systems usually relies on the application of a RANS simulation coupled with gaseous chemical kinetics mechanisms. These mechanisms can then consist of a few empirical reactions, or of quite large schemes, with more than 50 species derived automatically from big detailed schemes. The resulting description is either not precise enough, or too computationally expensive to be used during the design process. This thesis thus aims to develop an industrially compatible methodology to describe the impact of the design geometry on pollutant formation. ANSYS[®] software such as Fluent[®] and Chemkin[®] are then used to perform the simulation. An original method of limited size mechanism derivation from larger chemical schemes is proposed. It is successfully applied to the generation of a partial oxidation mechanism of n-dodecane, from the results of diesel reforming chemical analysis. The resulting scheme is then applied to the liquid injection diesel autothermal reformer reactive simulation. Even if validation difficulties result from the lack of experimental data and limitations of the software, it remains the first simulation of this kind in the literature, to our knowledge. Promising results are obtained.

Résumé

Le reformage autothermique, dans lequel une oxydation air carburant permet d'initier les réactions de formation d'hydrogène à partir de carburant et d'eau, semble une voie prometteuse pour la synthèse d'hydrogène à bord de navires. Son application au diesel, carburant majoritairement utilisé dans le secteur maritime, bien que moins bien connue académiquement que celle du méthane, permet une opérabilité du vaisseau sur l'ensemble du globe. Cependant les réacteurs associés sont particulièrement sujets au dépôt de carbone, néfaste pour leur durabilité, et requièrent alors une attention toute particulière au niveau des zones de mélange lors de leur conception. Dans les cas d'écoulements fortement tridimensionnels, une approche RANS couplée à un schéma cinétique décrivant les espèces gazeuses, est le plus souvent utilisée. Ce schéma consiste alors soit en un nombre succinct de réactions empiriques, au risque de se montrer peu précis sur les niveaux de polluants, ou au contraire en des schémas d'une cinquantaine d'espèces issus de la réduction automatique de schémas complets, qui restent cependant trop lourds à utiliser lors d'une phase de conception. L'objectif de la thèse est alors de proposer une méthodologie pour décrire l'impact d'une géométrie sur les niveaux de polluants compatibles avec les outils habituellement utilisés dans le milieu industriel. Ainsi, la description du couplage chimie-écoulement est réalisée par le biais des logiciels Fluent[®] et de la suite Chemkin[®] de ANSYS[®]. Après une analyse de la chimie du reformage autothermique du diesel, une méthode de génération de schémas globaux d'une dizaine d'espèces à partir d'un schéma détaillé est proposée. Elle est, par la suite appliquée avec succès à l'oxydation partielle du n-dodécane. Le schéma est alors utilisé dans la première simulation réactive de reformeur auto-thermique avec injection de diesel liquide réalisée à ce jour. Malgré les difficultés de validation dues au manque de données expérimentales et aux limitations des logiciels imposés, les résultats obtenus sont encourageants.

Table des matières

Abstract	v
Résumé	vii
1 Contexte de l'étude	1
1.1 Pourquoi utiliser l'hydrogène comme combustible?	2
1.2 Tendence sectorielle	4
1.3 Le processus de reformage	9
1.4 Positionnement de la thèse	13
2 Simulation de jets transverses	27
2.1 Problématique	28
2.2 Jet transverse simple	28
2.3 Contrejet résultant de l'impact des jets transverses	38
2.4 Impact du contrejet sur le mélange	46
2.5 Conclusion	50
3 Analyse chimique	53
3.1 Problématique	54
3.2 Combustion du fuel	54
3.3 Application au reformage	68
3.4 Conclusion	86
4 Réduction de schéma cinétique	87
4.1 Problématique	88
4.2 Représentation du système chimique	88
4.3 Méthodes de réduction	90
4.4 Application sur le cas d'étude	96
4.5 Conclusion	101
5 Dérivation de schéma global	103
5.1 Problématique	104
5.2 Sélection des espèces	104
5.3 Construction de l'ensemble de réactions	109

5.4	Validation du schéma	116
5.5	Conclusion	122
6	Optimisation de schéma cinétique à l'aide d'algorithmes évolutionnaires	123
6.1	Problématique	124
6.2	Formulation du problème d'optimisation	124
6.3	Application des algorithmes évolutionnaires à l'optimisation de schémas cinétiques	127
6.4	Amélioration de la fonction de coût	136
6.5	Validation de la méthode	149
6.6	Conclusion	159
7	Simulation du système complet	161
7.1	Problématique	162
7.2	Écoulement non réactif	162
7.3	Fermeture de terme source chimique	180
7.4	Simulation réactive	185
7.5	Conclusion	195
	Conclusion	197
A	Géométrie utilisée pour l'ATR 7	201
B	Mécanique des fluides numérique	203
B.1	Équations fluides	203
B.2	Turbulence, changement de variable et problème de fermeture	204
B.3	Fermeture du tenseur de Reynolds	205
B.4	Phénomènes physiques pris en compte dans la modélisation	208
B.5	Traitement de la paroi	209
C	Schéma cinétique d'oxydation partielle du diesel dans des conditions de reformage	211
D	Génération des réactions simples liant un ensemble d'espèces	215
E	Dérivabilité des fonctions de coût	219

A scientist studies what is, whereas an engineer creates what never was.

Theodore von Kármán

Ce premier chapitre a pour vocation de donner les motivations du travail de recherche effectué. Le travail s'attachant au reformage du diesel, les principaux défis scientifiques sont abordés. Les contraintes posées sur la méthodologie sont rappelées afin de discuter de la démarche suivie.

1.1 Pourquoi utiliser l'hydrogène comme combustible ?

Dans son cinquième rapport d'évaluation, le groupement d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) [1] confirme que des changements climatiques incontestables sont observés depuis 1950. L'évolution la plus saisissante est l'élévation de la température moyenne du globe, par rapport à l'époque préindustrielle reportée à la Fig. 1.1 issue du rapport du premier groupe de travail du GIEC [2].

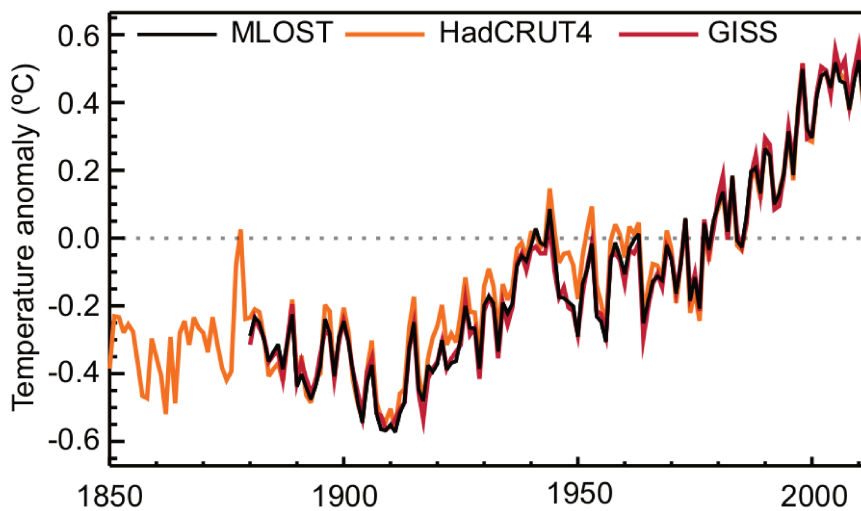


FIGURE 1.1 – Écart à la référence globale de température. Celle-ci est définie comme la moyenne des températures combinées des terres et des océans entre 1961 et 1990. Les données expérimentales sont celles de Vose et al. [3] pour MLOST, Morice et al. [4] pour HadCRUT4 et Hansen et al. [5] pour GISS.

Cette élévation de température est directement imputable aux émissions anthropiques de gaz à effets de serre, dont l'évolution est croissante depuis 1750 comme illustré dans le cas du dioxyde de carbone à la Fig. 1.2

Dans l'Union Européenne, le secteur des transports représentait en 2015, 23,5% des émissions de gaz à effet de serre et 30% de la consommation de carburant d'après un rapport de la Commission Européenne [6]. D'autre part, il a participé à hauteur de 10% aux émissions de particules fines responsables de près de 400 000 morts prématurées dans l'union en 2014 [7].

Le recours à l'hydrogène comme combustible pourrait alors participer à décarboner ce secteur, bien que l'ensemble des domaines d'applications soit bien plus large, cf Fig. 1.3. En effet sa forte densité énergétique massique en fait un candidat idéal pour le stockage et la distribution de l'énergie.

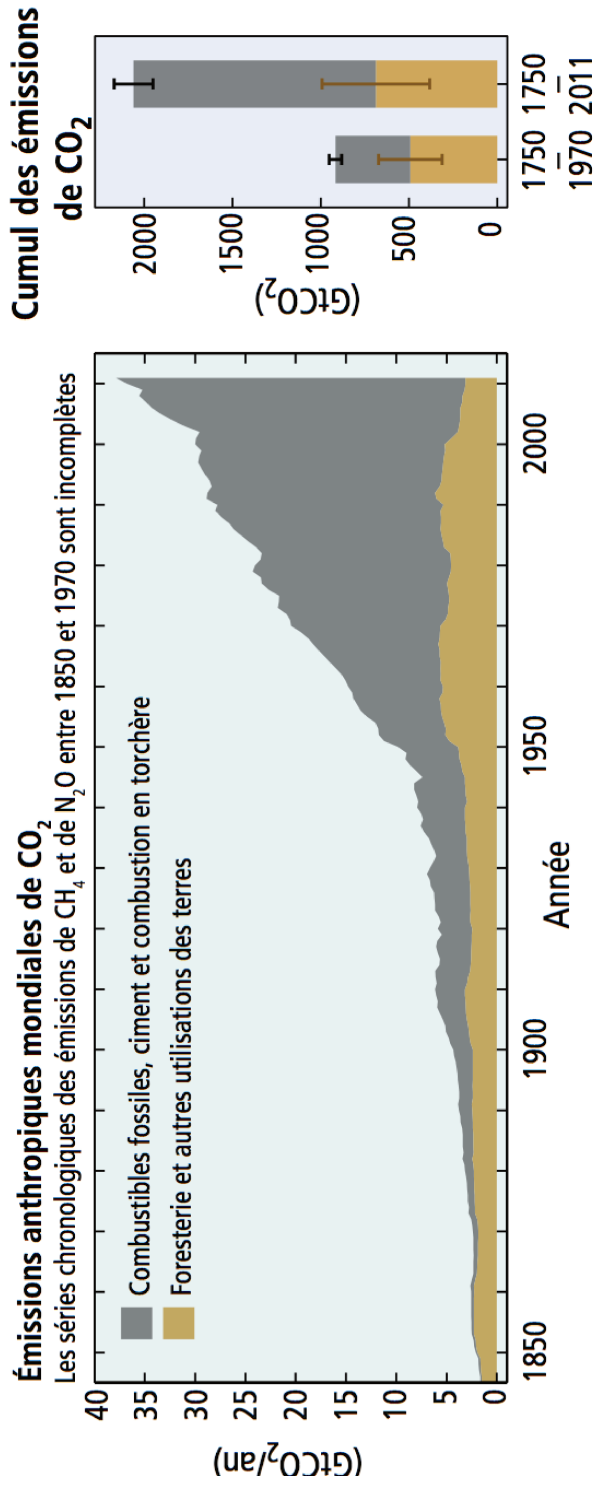


FIGURE 1.2 – Émissions anthropiques de dioxyde de carbone depuis 1850 d'après [1].

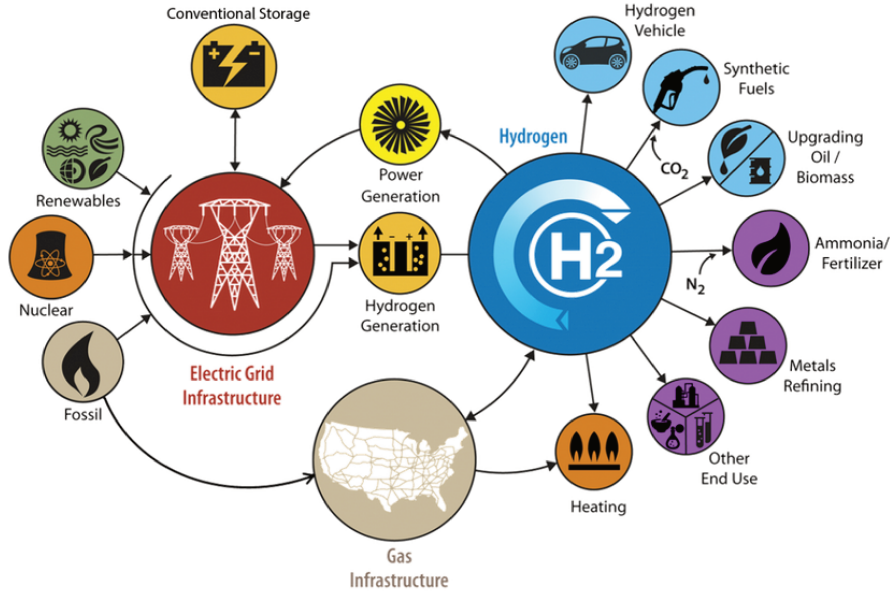


FIGURE 1.3 – Ensemble des domaines d'applications de l'hydrogène d'après H2@scale, une initiative du département américain de l'énergie [8].

Toutefois alors même que l'hydrogène est l'élément le plus abondant dans l'univers, il demeure assez rare sur Terre sous sa forme pure. Il est cependant présent dans de nombreuses molécules associé à d'autres éléments. La solution consiste alors à arracher les atomes H de ces molécules. Les différentes technologies de production d'hydrogène sont ainsi résumées à la Fig. 1.4.

Deux technologies sont particulièrement utilisées actuellement. Premièrement, l'électrolyse consiste à fournir, de manière électrique, l'énergie suffisante pour arracher un atome d'hydrogène de la molécule d'eau. Ensuite, le reformage consiste à décomposer une molécule organique par l'ajout d'eau ou d'oxygène de façon à obtenir un mélange de dihydrogène et de monoxyde de carbone : le syngas. Celui-ci est alors purifié afin de ne retenir que l'hydrogène.

1.2 Tendances sectorielle

Le secteur du transport naval semble se diriger vers l'utilisation de l'hydrogène par l'intermédiaire de pile à combustible comme générateur d'énergie électrique à bord. Outre les bénéfices environnementaux, le système est capable de pourvoir le bâtiment en énergie sur de longues périodes, là où les batteries actuelles n'ont une autonomie que de quelques minutes à quelques heures [9]. D'autre part, cette solution ne comportant pas de parties mobiles, elle diminue grandement les nuisances sonores.

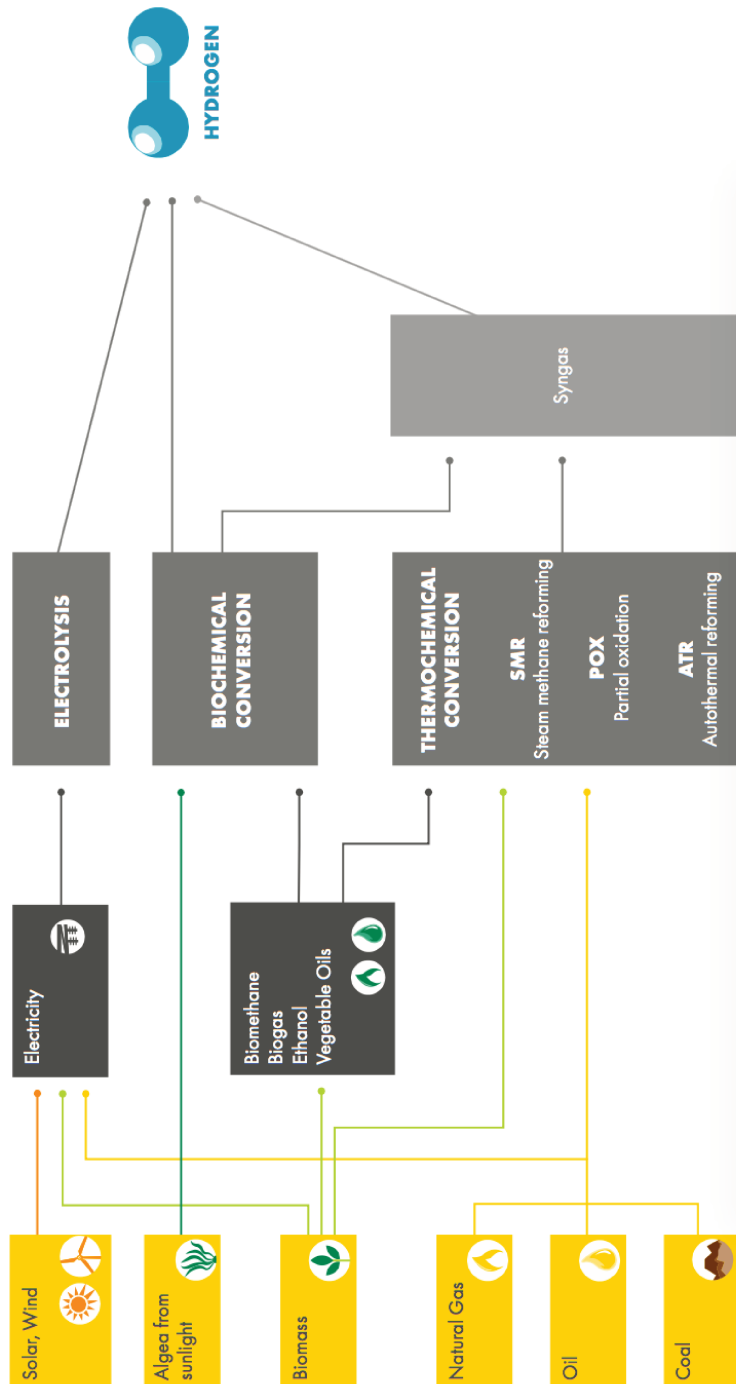


FIGURE 1.4 – Technologies pour la synthèse de dihydrogène, d'après [10].

Ainsi, les premiers prototypes introduits dans le domaine maritime correspondent à des projets de propulsion anaérobie pour des sous-marins allemands, au début des années 70 [11] et installés dans les années 2000 sur les classes 212. Cependant, c'est à partir des années 2000, que le nombre de projets a grandement progressé, selon un retour de l'organisme de certification DNV GL [12]. Différents projets de ces dernières années illustrent pleinement le phénomène.

Tout d'abord, un générateur à pile à combustible, alimenté en hydrogène a été testé en situation dans le port d'Honolulu, par le Laboratoire SANDIA [13]. Il s'agissait alors de comparer la capacité des piles à combustible à alimenter des conteneurs réfrigérés habituellement reliés à des générateurs diesel conventionnels. L'expérience a démontré l'efficacité de la technologie et son utilisation possible dans un environnement maritime, sans problème de sécurité notable. [14].

L'initiative e4ships [15] lancée par le gouvernement allemand, en partenariat avec les entreprises nationales du secteur, a pour ambition de tester l'utilisation de piles à combustible en fonctionnement réel sur des navires. Deux projets de propulsion sont ainsi proposés. Le premier, intitulé Pa-X-ell, cherche à développer, et intégrer à un paquebot, un système de génération d'électricité décentralisé. Ce dernier doit pouvoir fonctionner à l'aide de gas naturel, d'éthanol ou de méthanol.

Le deuxième, intitulé SchIBZ, s'attache à développer un système utilisant un reformeur diesel pour alimenter de gros yachts ou des navires de recherche. Enfin, l'entreprise Serenergy a développé un système de reformage du méthanol et propose une solution de génération d'électricité distribuée basée sur des piles à combustible pour alimenter des navires de transport de passagers [16].

Bien que les caractéristiques de l'ensemble du système énergétique varient, suivant les technologies utilisées et les fuels de stockage choisis, il est possible d'identifier une architecture commune. Celle-ci, représentée à la Fig. 1.5, se divise en deux parties. D'un côté, ont lieu le stockage et l'éventuel traitement du fuel. De l'autre, en fin de processus, on retrouve la pile à combustible, chargée de fournir de l'électricité.

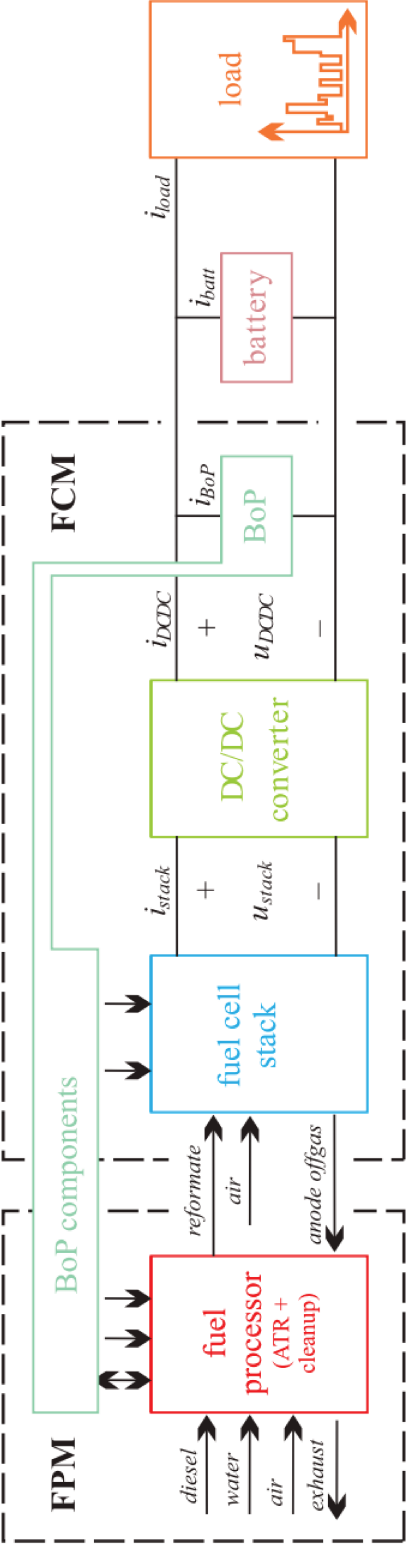


FIGURE 1.5 – Architecture globale d'un système de production d'électricité embarqué basé sur une pile à combustible, ici dans le cas d'une unité auxiliaire d'après [17]

Du côté des piles à combustibles, deux technologies semblent se distinguer sur le marché d'après l'étude Shell [10]. La première consiste en une membrane humide, en polymère séparant une anode et une cathode, désigné par PEMFC (pour “*Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*”). L'anode est alimentée en hydrogène qui se décompose en protons et électrons. Les protons traversent alors la membrane avant de réagir avec l'oxygène et d'autres électrons pour former de l'eau. Si initialement les températures de fonctionnement étaient comprises entre 65 et 85°C, de nombreuses avancées techniques ont permis de relever ces plages entre 140 et 200°C. Cependant malgré des densités énergétiques élevées, ces piles sont facilement dégradées en cas de présence de monoxyde de carbone dans les gaz injectés.

La seconde, SOFC pour “*Solid Oxid Fuel Cell*”, se base sur un électrolyte solide également compris entre une anode et une cathode. Les températures de fonctionnement varient entre 500 et 1000°C. Celle-ci tolère plus facilement le monoxyde de carbone mais admet une plus grande fragilité mécanique [9].

Pour fonctionner, la pile nécessite un approvisionnement en hydrogène. Celui-ci peut alors être directement embarqué sur le navire ou généré à bord à partir de carburants plus facilement transportables. Une comparaison de l'énergie volumique des fuels habituellement retenus est alors proposée à la Fig. 1.6.

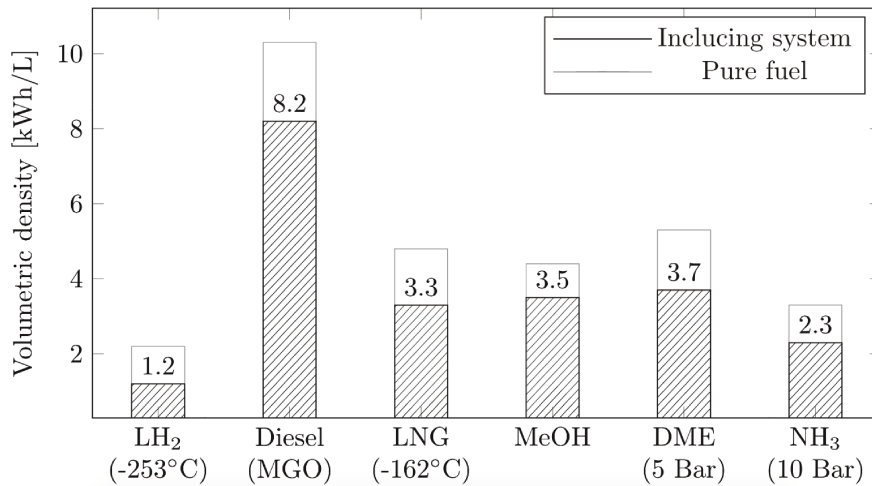


FIGURE 1.6 – Énergie volumétrique pour les fuels couramment utilisés : hydrogène liquide, diesel, gas naturel liquéfié, méthanol, dimethyl ether, ammoniac. La comparaison est effectuée en comparant les propriétés physiques du fuel seul (traits clairs), et en incluant le volume du système de traitement associé (traits foncés), d'après [9].

Le choix du carburant n'est pas anodin, en effet si le diesel semble particulièrement intéressant en terme de volume, cf Fig. 1.6, il conduit également au rejet de dioxyde de carbone et ne minimise donc pas les émissions de gaz à effet de serre. Le bénéfice écologique sera alors majoritairement dû à la diminution des

polluants dangereux par rapport aux moteurs conventionnels.

À l’opposé, l’hydrogène maximise l’efficacité du système mais ne dispose pas pour l’instant d’une infrastructure suffisante pour alimenter l’ensemble du trafic.

À l’heure actuelle, les systèmes basés sur des piles à combustible semblent au moins autant efficaces que les générateurs conventionnels consommant du diesel [9]. La pile pouvant être associée à des batteries, elle est alors capable de tenir des variations rapides de charge. Le coût économique des systèmes à base de piles à combustible est certes plus élevé cependant l’introduction de nouvelles réglementations en Europe pourraient inciter le secteur à franchir le pas.

1.3 Le processus de reformage

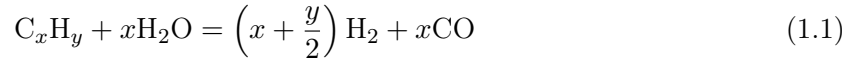
Le reformage de fuels classiques, tels que le diesel, même s’il est moins efficace que celui du méthanol ou du méthane, bénéficie pour lui de l’infrastructure complète, déjà existante, d’approvisionnement en carburant [18]. De plus le diesel demeure le carburant majoritairement utilisé dans le secteur maritime [9].

La mise en place d’une unité de production d’hydrogène à partir de fuels logistiques, tels que le diesel, l’essence ou le kérozène, se fait au moyen de quatre étapes d’après van Biert *et al.* [9], correspondante chacune à un sous système dédié.

1.3.1 Le reformage

L’objectif est ici de convertir les hydrocarbures en *syngas*, mélange gazeux d’hydrogène et de monoxyde de carbone. Ceci peut être réalisé par le biais de plusieurs réactions :

- L’eau peut être utilisée comme réactif suivant la réaction 1.1.



Cette première réaction alors dite de *vaporeformage* possède un bon rendement en hydrogène. Cependant étant endothermique, elle requiert un apport de chaleur conséquent.

- Dans le cas de mélanges très riches en carburant [19], une oxydation partielle peut se réaliser.



Cette oxydation peut être ou non catalytique. Par ailleurs étant exothermique, elle s'accompagne d'un dégagement de chaleur.

- Dans le cas du méthane, Schluckner *et al.*[20] reportent également des réactions dites de *reforming* à *sec*.



Ici, c'est le dioxyde de carbone qui va permettre la décomposition du fuel. Ces réactions étant toutefois assez lentes d'un point de vue cinétique, elles sont le plus souvent négligées. Cette réaction bien qu'existante, n'est pas utilisée dans le cas d'hydrocarbures plus lourds, à cause de sa tendance à favoriser la formation de coke [21].

Ces différentes réactions sont à l'origine des types de reformeurs existants. Les deux premiers types : les reformeurs vapeur (SR) et les reformeurs catalytiques (CPox) reposent respectivement sur les équations 1.1 et 1.2. Ainsi dans le premier cas de l'eau et de la chaleur sont utilisées pour décomposer le fuel, tandis que dans le deuxième, l'oxydant réagit avec le fuel et fournit également de la chaleur.

Le premier cas même s'il nécessite un apport d'énergie se traduit cependant d'un plus fort rendement en hydrogène.

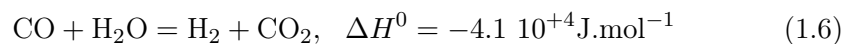
Dans le cas de CPox, deux types de catalyseurs sont habituellement utilisés. Il peut s'agir de lits de granulés ou bien de grands blocs monolithiques. Cette deuxième option offre alors une plus grande surface de réaction et des pertes de charge réduites [22].

Enfin les reformeurs autothermiques (ATR) combinent ces deux approches. Le carburant est premièrement mélangé à de la vapeur, avant une injection d'air ou d'oxygène. Après une zone de mélange gazeuse, l'ensemble des réactifs est envoyé sur des catalyseurs tel que schématisé Fig. 1.7. Une telle démarche permet ainsi d'utiliser la chaleur dégagée par l'oxydation partielle pour alimenter le vaporeforming. L'ensemble du processus est par ailleurs légèrement exothermique.

1.3.2 Élimination du monoxyde de carbone

Dans le cadre d'une pile à combustible à basse température, le monoxyde de carbone peut se fixer sur les catalyseurs au platine les rendant ainsi moins efficaces [17]. Il convient donc de l'éliminer du mélange gazeux. Pour ceci, van Biert *et al.* [9] propose trois voies réactionnelles :

- La réaction dite de "*gas water shift*" revient à utiliser la vapeur comme réactif, pour produire de l'hydrogène et du dioxyde de carbone.



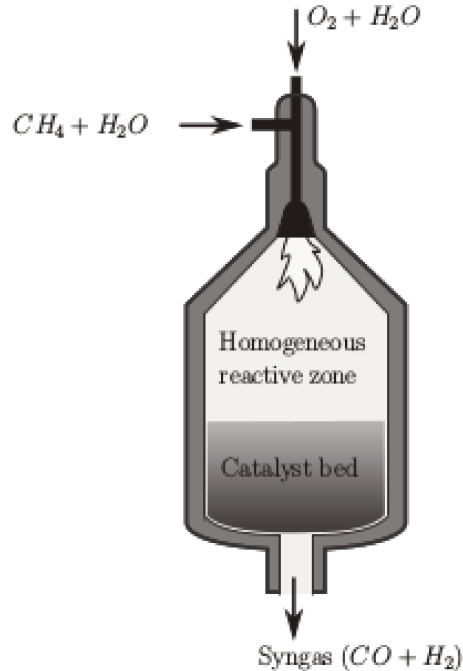
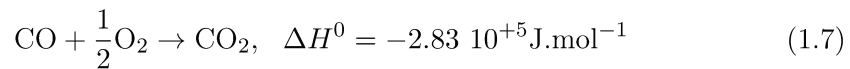


FIGURE 1.7 – Représentation schématique d'un ATR, ici de méthane d'après [23].

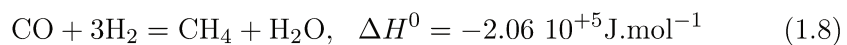
Cette réaction légèrement exothermique est en général réalisée dans un réacteur à part, cependant sa cinétique rapide lui permet d'apparaître dans le reformeur vapeur (SR).

- L'*oxydation préférentielle* revient à brûler le monoxyde de carbone avec l'oxygène :



Bien que cette réaction soit extrêmement exothermique, la chaleur dégagée est difficilement récupérable dans les systèmes actuels de part les faibles températures de fonctionnement [9]. La mise en place de cette réaction requiert cependant un contrôle précis du débit d'oxygène afin de minimiser la combustion parallèle du dihydrogène, et ce en garantissant large plage de fonctionnement en température pour des besoins de contrôle du système global [24].

- Enfin la *méthanation sélective*, correspondant à la réaction opposée de vaporeformage du méthane, est également utilisable.



Specchia [24] relève que bien que cette réaction soit plus contrôlable que

l'oxydation préférentielle, elle résulte quand même en une plus grande consommation d'hydrogène.

1.3.3 Le problème du dépôt de carbone

L'utilisation du diesel comme fluide de reformage entraîne un certain nombre de complications au niveau du reformeur.

De part la présence de longues chaînes carbonées, de composés alcènes et d'aromatiques, le système est particulièrement sujet au dépôt de carbone, d'après Xu *et al.* [25]. Ces dépôts polluants viennent alors réduire l'efficacité des catalyseurs et la durée de vie du système global. Ces dépôts peuvent être catalogués comme suies ou comme coke.

Dans le premier cas, ils correspondent à des agglomérats de faible taille, de particules de diamètre entre 10 et 50 μm . Ces particules sont elles-mêmes des amas de plans de carbone proches du graphite.

Dans le deuxième cas, il s'agit de résidus solides observables sur les parois des catalyseurs. Eux sont constitués de cristallites proches du graphite [26], dispersés de façon amorphe dans une matrice de molécules d'hydrocarbures comportant plusieurs cycles polyaromatiques, dénotées PAH pour "*polyaromatique hydrocarbons*".

Il est à noter que dans le premier cas, les suies apparaissent et grossissent dans la phase gazeuse avant de se déposer dans le système. Dans le deuxième cas, le coke peut apparaître dans la phase gaz ou bien directement en surface [27], cependant il continue de grossir une fois en surface.

Bien que l'ensemble du processus de formation ne soit pas encore totalement compris aujourd'hui, il est possible de donner une vision d'ensemble du processus.

En fait, tout commence par l'apparition des précurseurs de suies. En effet, les molécules aromatiques, présentes initialement dans le mélange, ou issues de la décomposition du fuel, vont, par le biais de différents mécanismes avec des alcènes ou des radicaux, former de nouveaux cycles aromatiques, et se transformer en PAH. À titre d'exemple, le mécanisme de grossissement du benzène par addition d'acétylène, dit HACA (Hydrogen Abstraction C_2H_2 Addition), est représenté à la Fig. 1.8.

Une fois ces précurseurs gazeux suffisamment gros, grâce aux collisions avec d'autres PAHs ou par formation de nouveaux cycles aromatiques, ces derniers vont d'après un mécanisme encore mal compris donner naissance à une particule de suie solide ou liquide. [28]

Cette particule, se fixant ou non sur la surface des parois, peut continuer à grossir en coagulant d'autres particules, en capturant d'autres PAHs qui viennent se condenser à sa surface, ou bien encore par croissance des cycles aromatiques, nourrie par les chaînes carbonées du mélange gazeux. Ce dernier mécanisme,

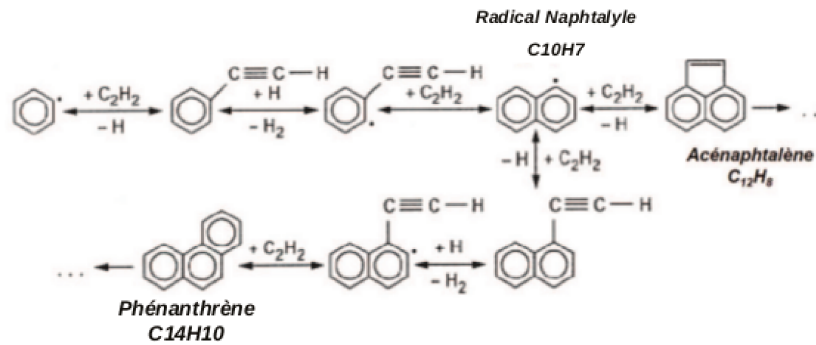


FIGURE 1.8 – Mécanisme HACA de croissance des aromatiques issue de [28].

schématisé à la Fig. 1.9 est l'un des plus actifs dans le cas du coke [29].

Dans le cadre des ATR, l'éthylène C_2H_4 apparaît comme le principal précurseur de coke [25]. Il est produit en grande quantité lors de la pyrolyse des hydrocarbures plus lourds, dans les zones riches. Yoon *et al.* [30] rapportent que la majorité du carburant est décomposée dans la phase homogène et qu'ainsi la majorité de l'éthylène y est produite. Il ressort également que la présence d'eau favorise la décomposition de l'éthylène au niveau des catalyseurs et diminue ainsi l'apparition de coke. Il résulte donc que le problème de mélange est crucial pour réduire les polluants carbonés.

1.4 Positionnement de la thèse

Maintenant que le contexte global dans lequel s'inscrit la thèse a été présenté, nous allons aborder plus précisément les motivations et objectifs des travaux réalisés. Comme nous nous attachons à la description du reformage, un état de l'art des modélisations actuelles sera proposé. Le système d'étude et la démarche choisie pour l'analyser seront également discutés.

1.4.1 Motivations industrielles

Comme évoqué précédemment, le transport maritime s'intéresse fortement aux systèmes de pile à combustible pour la propulsion des navires.

Le reformage du diesel semble une solution de transition émergente, en attendant l'apparition de nouvelles infrastructures, tout en permettant cependant un large rayon d'action des navires.

Afin de rester préparé à une possible évolution du marché, il est stratégique d'être capable de prototyper et de déployer rapidement ce genre de procédé.

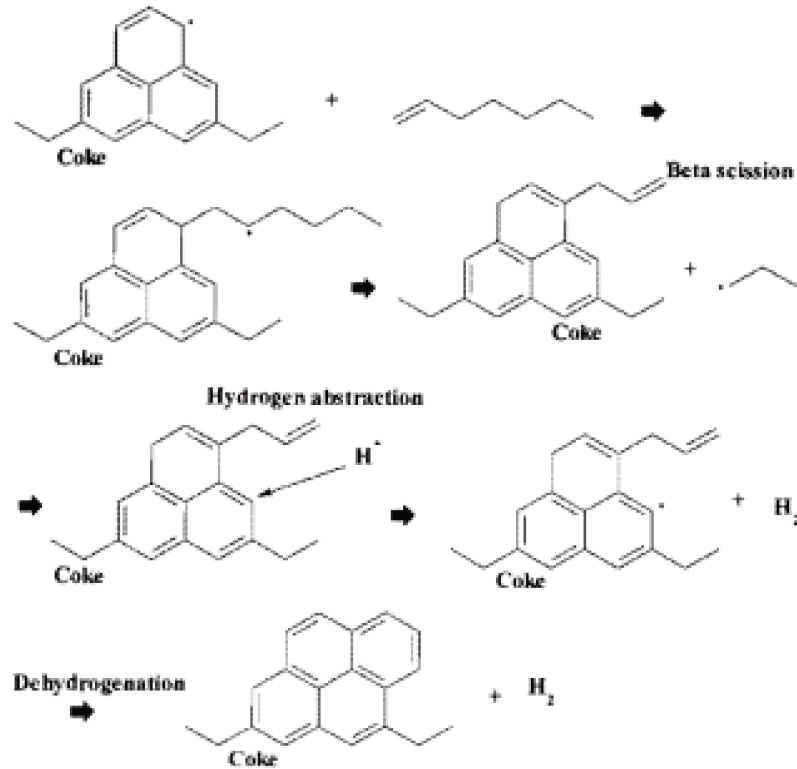


FIGURE 1.9 – Mécanisme radicalaire de croissance du coke d'après [27].

Ce type de système étant fortement intégré, la simulation numérique est alors particulièrement efficace pour étudier localement l'impact d'une géométrie sur la performance du système. La création d'un tel jumeau numérique permet alors de discriminer de deux configurations laquelle est la plus efficace.

La performance d'un reformeur diesel étant particulièrement sensible au problème de dépôt de carbone, il est crucial qu'une telle démarche puisse rendre compte dans une certaine mesure du niveau de polluants carbonés dans le système.

1.4.2 État de l'art

1.4.2.1 Modélisation des polluants carbonés

Le terme coke est assez large. Ainsi de nombreuses applications autre que le reformage, souffrent de problèmes de dépôts de carbone. La composition exacte du dépôt n'étant le plus souvent pas connue, la cinétique de formation est décrite à l'aide de réactions globales entre pseudo-composants, représentant chacun une classe de molécules impliquées dans la réaction. Cette approche peut

être utilisée aussi bien pour des études purement cinétiques [31] ou introduisant un couplage chimie-turbulence [32].

Dans les cas où les réactifs sont mieux connus, il est possible de décrire le coke par l'espèce chimique carbone solide $C_{(s)}$ dans un mécanisme surfacique couplé à un mécanisme homogène. Maier *et al.*[33] ont ainsi eu recours à ce type d'approches pour simuler l'intérieur d'un catalyseur de reformeur d'iso-octane. Amblard *et al.*[34] ont quand à eux couplé ce modèle avec une simulation fluide aux grandes échelles, dite LES pour "*Large Eddy Simulation*", multiphasique pour décrire la combustion du coke dans un réacteur à lit fluidisé. Le dépôt de coke n'a d'ailleurs pas été modélisé de par la faible fraction massique représentée.

La modélisation des suies quant à elle, peut se faire exclusivement à l'aide de schémas cinétiques détaillés. Les suies sont alors décrites comme des espèces chimiques dont l'évolution est calculée en même temps que les autres.

Des descriptions statistiques de la population de suies sont également utilisables. Cette approche regroupe les méthodes de moments où l'évolution des premiers moments de la distribution en taille des suies, c-à-d la densité, le volume et la surface totale représentés par les suies, est couplée à celle de l'écoulement. Elle comprend également les méthodes sectionnelles qui consistent à découper la population de suies entre différentes classes de rayons proches. Ces descriptions sont utilisables lors de calculs des champs fluides moyennés, dit RANS (*Reynolds Average Navier Stokes*), [28] ou bien d'approches LES instationnaires [35].

1.4.2.2 Modélisation d'un reformeur autothermique

1.4.2.2.1 Expérimentalement Contrairement au reformage du méthane pour lequel le design des catalyseurs est assez bien documenté [36], peu d'études se sont intéressées au reformage du diesel [18]. Bien que le n-dodécane ait été choisi respectivement par Gould *et al.* [37] et Vita *et al.* [38; 39] pour s'intéresser au dépôt de carbone et au design de catalyseurs, c'est l'iso-octane qui a été majoritairement étudié. Les travaux de Hartmann *et al.*[40] sont alors particulièrement remarquables associants modélisation fluide des catalyseurs et validation expérimentale des profils obtenus.

À l'opposé, plusieurs études s'attachent au fonctionnement d'un système entier. Ainsi le profil de température suivant les catalyseurs est disponible [41], ou bien les compositions en sortie de catalyseurs [42]. Les propriétés de la phase gazeuse sont plus difficilement obtenables. Les travaux de Kang et Bae [43] et de Porš[44] se distinguent par la présence d'un thermocouple dans la zone de mélange gazeux pour le premier, et des expériences de visualisation d'écoulement pour le second. Cependant le champ de température dans la zone de mélange reste inconnu.

Il faut toutefois noter l'initiative de Richter *et al.* [45] de proposer une expérience de référence à grande échelle pour la simulation numérique dans le cas d'un reformeur de gaz naturel. Le système se veut le plus proche possible d'un système industriel et propose des données de référence sur la structure de la flamme, sa distribution de température, et la composition des gaz de sortie. Une simulation de dynamique des fluides (CFD pour "*Computational Fluid Dynamics*") à l'aide du logiciel Fluent reposant sur un modèle de turbulence $K - \epsilon$ fournit une description correcte de la flamme. La fermeture du terme source chimique est réalisée au moyen du modèle *Eddy Dissipation Concept* (EDC) [46] associé à un schéma cinétique réduit, dérivé du GRI 3.0 [47].

1.4.2.2 Approche numérique D'un point de vue numérique également, peu de travaux décrivent des reformeurs avec des fuels plus lourds que le méthane tels que le méthanol ou le diesel [9]. D'autre part les simulations sont souvent ciblées sur une partie spécifique du système.

Ainsi les travaux de Shi *et al.* et de Maier *et al.* [22; 33] portent sur la modélisation de la chimie au niveau des catalyseurs dans des cas privés de forts effets tridimensionnels. En effet la première étude décrit un reformeur catalytique constitué de plusieurs rangées de catalyseurs à l'aide de réactions globales. La seconde se distingue par un couplage entre une chimie homogène détaillée de la phase gazeuse et un mécanisme de chimie surfacique en huit réactions pour l'iso-octane. Le tout est intégré dans un code fluide 2D axisymétrique pour modéliser l'intérieur d'un canal de catalyseur monolithique.

L'étape d'évaporation du fuel a été simulée par Founti *et al.* [48], dans le cas de condition de flamme froide. Un modèle RANS de type $K - \epsilon$ couplé à un modèle chimique empirique représentant le dégagement de chaleur lié à la flamme froide a été utilisé. Deux approches, Euler - Euler et Euler - Lagrange ont été comparées pour décrire le mélange diphasique. Les résultats ainsi obtenus ont été comparés aux données expérimentales. Les caractéristiques majeures de l'écoulement et du champ de température ont été retrouvées. Plus récemment dans le milieu de la combustion, l'utilisation d'une approche Euler-Euler monodisperse au sein d'une simulation LES s'est révélée capable de retrouver la dynamique globale et la géométrie d'une flamme d'allumage d'un brûleur circulaire [49]. La modélisation chimique consistait alors en un schéma à deux étapes.

Enfin, la zone de mélange, faisant interagir écoulement fluide et chimie, est décrite à part. Cette description se fait par le biais de calculs RANS associés à des termes sources chimiques de type EDC ou de fonctions de densité de probabilité (PDF). L'approche RANS semble relativement à même de décrire l'écoulement au vu des études [45; 44]. Dans ces simulations, la chimie est alors décrite soit par le biais de réactions globales [50] ou bien par le biais de mécanismes réduits issus de mécanismes assez détaillés d'oxydation des alcanes [51].

1.4.3 Présentation du système d'étude

Afin de proposer une méthode de simulation de reformeur diesel, un système académique a été identifié. Il s'agit de l'ATR 7 du Juelich Institute, étudié dans la thèse de Porš[52] représenté à la Fig. 1.10.

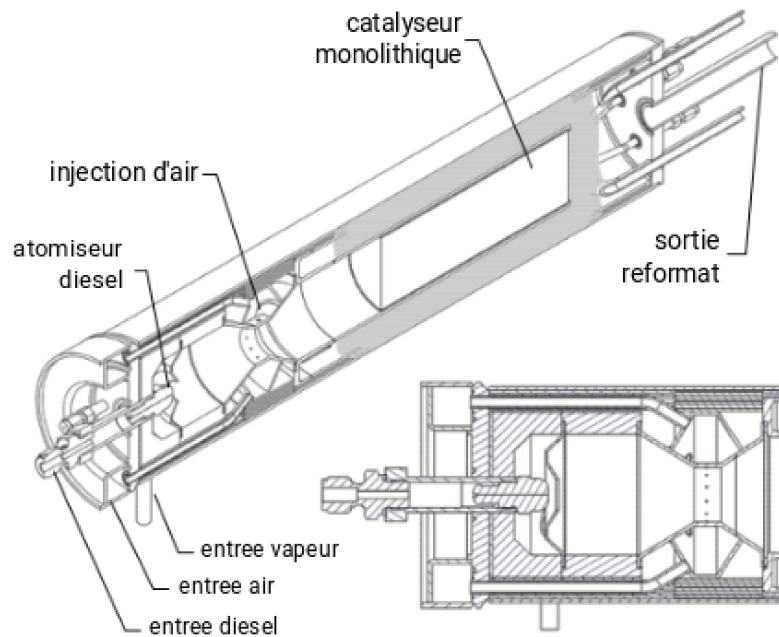


FIGURE 1.10 – Vue en coupe du reformeur autothermique au diesel ATR 7, d'après [52].

1.4.3.1 Choix du système

Depuis une quinzaine d'années, le groupe de Pasel *et al.* du Juelich Institut s'intéresse au reformage autothermique d'hydrocarbures liquides, tels que le diesel ou le kérozène [53; 54; 42]. Au fil du temps différents modèles de reformeur ont été proposés [55; 56; 57], se traduisant par une meilleure conversion du fuel [44; 58], l'intégration d'un générateur de vapeur [59], ou des temps d'allumage plus courts [58].

Le schéma fondamental des reformeurs récemment proposés par le Juelich Institute est illustré à la Fig. 1.11. Le carburant liquide est injecté conjointement avec de la vapeur ou un mélange air-vapeur dans la chambre d'évaporation. À la sortie de la chambre de l'air est injecté de manière radiale au mélange. Le tout est ensuite distribué sur les catalyseurs pour permettre aux réactions de reformage de prendre place. Le reformat est alors refroidi dans un échangeur de chaleur, permettant de chauffer la vapeur, avant d'être envoyé vers le réacteur "gas water shift".

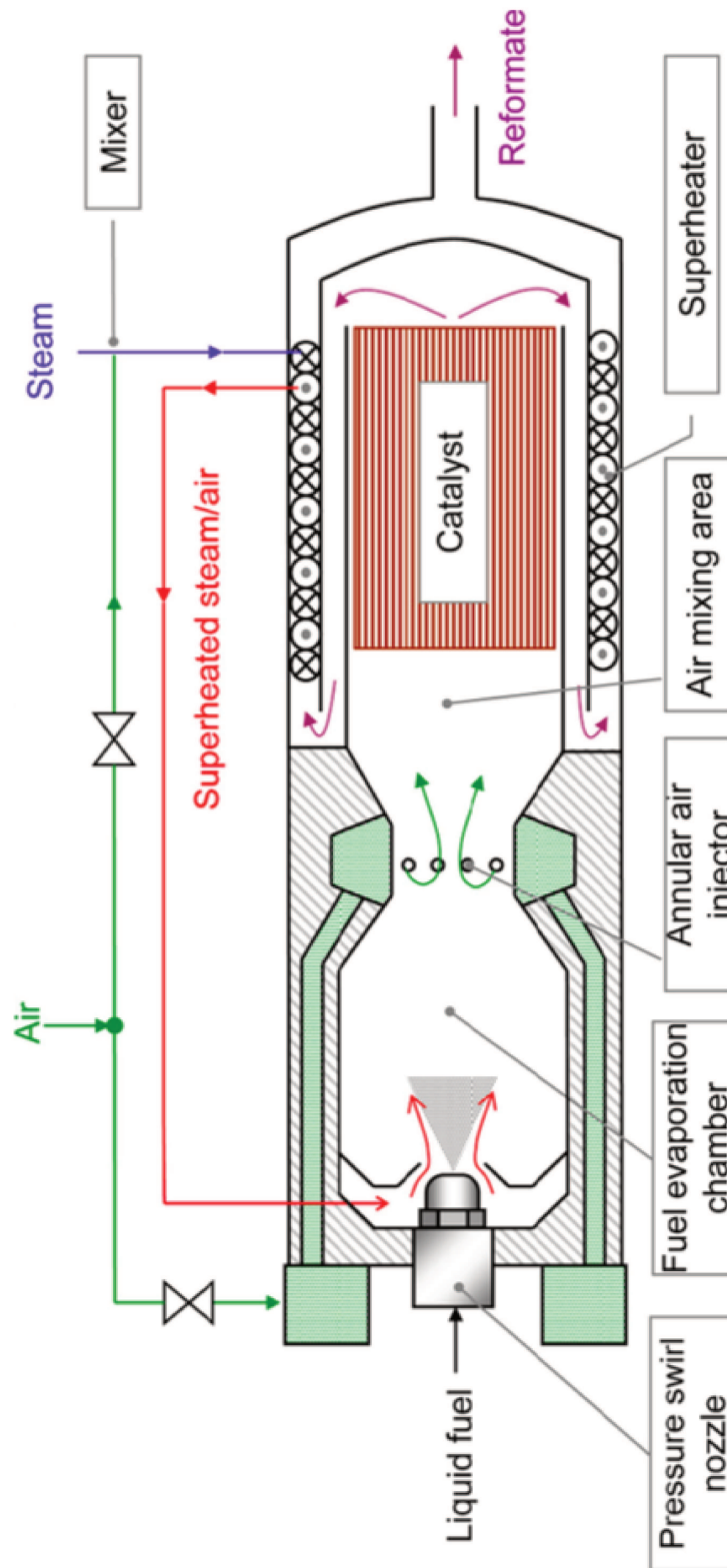


FIGURE 1.11 – Schéma fondamental des ATR récents du Juelich Institute issue de [58].

Cette configuration a initialement été proposée avec les ATR 7 et 8 par Porš dans le cadre de sa thèse [52]. Les deux géométries différaient alors au niveau de la chambre d'évaporation. La chambre de l'ATR 8 ayant été modifiée de façon à séparer les résidus de distillations de l'écoulement et de les déposer dans un sillon prévu à cet effet sur le bord de la chambre [44].

Dans sa thèse, Porš a pu comparer les résultats d'une simulation RANS $K - \epsilon$ de l'écoulement non réactif, avec des données expérimentales de visualisation. L'accord entre les deux descriptions valide alors l'application d'une approche RANS pour décrire ces deux réacteurs.

La connaissance de l'écoulement non réactif et la relative simplicité des ATR 7 et 8 semble les désigner comme des candidats idéals pour réaliser une simulation réactive d'un reformeur autothermique de diesel. En effet, si les améliorations progressives de reformeur proposées par Pasel *et al.* permettent d'obtenir un système plus efficace, elles sont autant de complications et d'inconnues ajoutées au cas fluide.

Ainsi pour sa géométrie simple, plus commune dans des applications industrielles, et la connaissance de son écoulement, nous choisissons de reproduire le cas de l'ATR 7.

1.4.3.2 Conditions d'entrée du système

Afin de préciser le cas d'étude, les conditions d'injections et certaines dimensions critiques du système modélisé sont présentées ici. Cependant le détail de la géométrie est disponible en Annexe A.

- Dans le cas de l'ATR 7, le diesel est injecté dans la chambre par le biais d'un atomiseur tourbillonnant modèle 121 de Schlick [60]. Afin de reproduire le cas numériquement, Porš a eu recours à du n-tétradécane, auquel il a imposé un débit de $\dot{m}_{diesel} = 3.61 \cdot 10^{-4} \text{kg.s}^{-1}$ à une température de $T_{diesel} = 293 \text{ K}$.
- Contrairement aux reformeurs plus récents, seule de la vapeur est utilisée pour l'évaporation du fuel dans la configuration de l'ATR 7. Cette dernière est injectée de façon tangentielle sur la gauche de la plaque visible proche de la buse diesel sur les Fig. 1.10 et 1.11. Différentes configurations d'injection ont été étudiées numériquement par Porš [52]. Dans le cas de notre étude, nous choisissons de reproduire celle composée de trois conduites de 4 mm de diamètre, équitablement réparties sur le pourtour de la chambre. Le débit total de vapeur injectée est alors de $\dot{m}_{eau} = 8.61 \cdot 10^{-4} \text{kg.s}^{-1}$, sa température est de $T_{eau} = 693 \text{ K}$
- Enfin l'air est injecté par le biais d'une rangée composée de douze jets transverses, déviés de 15° par rapport à la direction radiale. Situé entre un convergent et un divergent, l'injection se fait sur une section de

diamètre 25 mm. Le diamètre des injecteurs est lui de 1 mm. L'air injecté est alors à une température $T_{air} = 293$ K pour un débit total de $\dot{m}_{air} = 1.61 \cdot 10^{-3} \text{kg.s}^{-1}$.

La composition du mélange ainsi obtenue, dont les proportions sont reprises dans les autres études de Pasel *et al.* [58] permet d'assurer l'activation des réaction de reformage et de conversion du monoxyde de carbone sur les catalyseurs, sans se traduire par la présence significative d'intermédiaires carbonnés tels que l'éthène, le benzène ou le propène en sortie. Une composition comportant une plus grande proportion de fuel au détriment de l'air conduirait alors à la formation de ces intermédiaires.

La description du mélange étant critique pour décrire l'apparition ou non des intermédiaires, il convient de choisir une méthode capable de décrire correctement le mélange dans la chambre d'évaporation, ainsi que celui lié aux jets transverses.

1.4.4 Périmètre et objectifs des travaux

Afin d'établir la démarche la plus appropriée au problème, rappelons les contraintes s'exerçant sur la méthodologie à développer.

- La méthode doit permettre une certaine description des émissions polluantes.
- La méthode doit être facilement déployable sur des logiciels commerciaux de type Fluent ou Chemkin, couramment utilisés dans l'industrie.
- Le temps de calcul doit être relativement court pour permettre une exploitation industrielle.

L'importance du mélange dans l'apparition des polluants et la configuration du système choisi nécessite de décrire l'écoulement tridimensionnel ayant lieu dans le système. La troisième contrainte associée aux résultats de Porš [52] semble donc favoriser l'application de méthode RANS, déjà couramment utilisée lors des phases de conception dans les milieux industriels.

Concernant la description des polluants, la contrainte de coût exclut également *de facto* des approches de type sectionnel pour un calcul des niveaux de suies dans le reformeur. De surcroît, les reformeurs sont également sujet à la formation de coke. Afin de ne pas surreprésenter la production de carbone liée aux suies, il serait judicieux de modéliser l'apparition et le grossissement du coke. Ceci se traduirait par un coût de calcul supplémentaire mais demanderait également une modélisation du couplage possible entre les deux modes de production du carbone. Une telle description n'est pas aisée, sachant que les niveaux de précision des modèles relatifs aux deux phénomènes sont assez différents.

Il apparaît alors pertinent de se tourner vers la description des niveaux de pré-curseurs de carbone tel que l'éthylène.

Reste alors à traiter le couplage entre chimie et écoulement. Ceci peut être effectué par le biais d'une chimie détaillée, comme précédemment réalisé par Kim *et al.*[51]. Cependant la description chimique par le biais d'un modèle à plusieurs dizaines d'espèces se traduit également par un surcoût de calcul non-négligeable. Cela augmente également le risque d'instabilités numériques sur des géométries complexes typiques des configurations industrielles.

1.4.5 Démarche suivie

La démarche que nous proposons consiste alors en une modélisation par réseaux de réacteurs telle que décrite par V. Fichet dans sa thèse [61].

Dans cette approche un premier calcul RANS est effectué à l'aide d'un schéma global. Ceci permet d'obtenir le champ aérodynamique résultant de l'interaction entre le dégagement de chaleur décrit par la chimie et la turbulence.

Ensuite ce champ est découpé en plusieurs réacteurs chimiques simples reliés entre eux en réseau. La composition dans chacun des réacteurs peut ainsi être calculée à l'aide d'un schéma cinétique détaillé. De cette façon les champs d'espèces sont reconstruits et le niveau de polluant estimé.

Cette technique a le mérite de diminuer drastiquement le temps de calcul, qui évolue de manière cubique $O(n_{\text{espèces}}^3)$ avec le nombre d'espèces transportées.

1.4.6 Problématiques soulevées

Une telle démarche nécessite de répondre à plusieurs problématiques non adressées par la littérature dont :

- *Le développement d'un schéma global d'oxydation du diesel dans les conditions d'un ATR.* En effet, des schémas généraux d'oxydation des alcanes [62] ou encore de réformage à l'eau [63] sont disponibles. Cependant il manque un schéma capable de décrire à la fois le réformage à la vapeur et l'oxydation partielle dans les conditions de flamme froide des alcanes.
- *La mise en place d'une procédure automatique de génération de schémas globaux dans le cadre de chimies complexes.* En effet, jusqu'à présent le développement d'un schéma global était un exercice manuel requérant une bonne connaissance de la chimie du système. Une méthode quasi-automatique est alors proposée pour les cas où la masse et la thermodynamique du système est concentrée dans quelques espèces chimiques.
- *L'adaptation d'algorithmes évolutionnaires aux conditions des flammes froides et du réformage, et dans le cas de fuels liquides.* En effet, l'optimisation de schémas cinétiques repose sur un certain nombre de cibles à

reproduire pour des profils de flamme 1D par exemple [64]. L'identification de telles cibles est compromise dans le cas d'autoallumage dans des conditions de flamme froide et de reformage d'alcane de taille moyenne. Une nouvelle fonction d'erreur a ainsi été proposée. D'autre part, la description d'un carburant liquide requière l'ajout de nombreux paramètres par rapport aux cas de fuel légers tel le méthane. La convergence de l'algorithme doit donc être assurées malgré la multiplication du nombre de paramètres.

- *La réalisation de la simulation de la phase gazeuse et liquide d'un reformeur dans un cas réactif* Afin de rendre compte au moyen du mélange eau-diesel, une approche diphasique Euler - Lagrange a été utilisée pour décrire l'injection. La réaction chimique en phase gazeuse a ensuite été décrite au moyen d'une approche "no-model" basée sur le schéma global dérivé précédemment.

1.4.7 Plan suivi

La démarche exposée ci-dessus, résumé graphiquement à la Fig. 1.12 est alors présentée dans ce manuscrit de la façon suivante :

- *Chapitre 2 : Simulations de jets transverses*
Le système d'injection d'air de l'ATR 7 est composé d'une rangée de jets transverses répartis sur le pourtour de la chambre. Les jets transverses sont courants dans l'industrie et bien documentés dans la littérature. Le présent chapitre permet alors de qualifier la réponse du code de calcul dans de telles configurations. D'autre part une modélisation du phénomène de jets impactants, apparaissant pour de forts débits dans les injecteurs, est également proposée.
- *Chapitre 3 : Analyse chimique*
Le diesel désigne un mélange de plusieurs dizaines d'espèces dont la composition exacte est variable. D'autre part, les réactions de reformage au sein des ATR, ont lieu à des conditions peu standards, avec notamment une forte dilution en eau, des températures intermédiaires et parfois de fortes pressions. L'objectif de ce chapitre est donc de choisir une modélisation du diesel, et de comprendre comment cette modélisation se comporte dans les conditions d'un reformeur.
- *Chapitre 4 : Réduction de schéma cinétique*
Les méthodes automatiques ou quasi-automatiques, habituellement utilisées pour réduire les schémas cinétiques, consistent à supprimer les variables superflues du schéma détaillé. Ces méthodes bien que très efficaces, rencontrent quelques difficultés pour proposer un schéma compatible avec les contraintes de la thèse. Les schémas cinétiques globaux

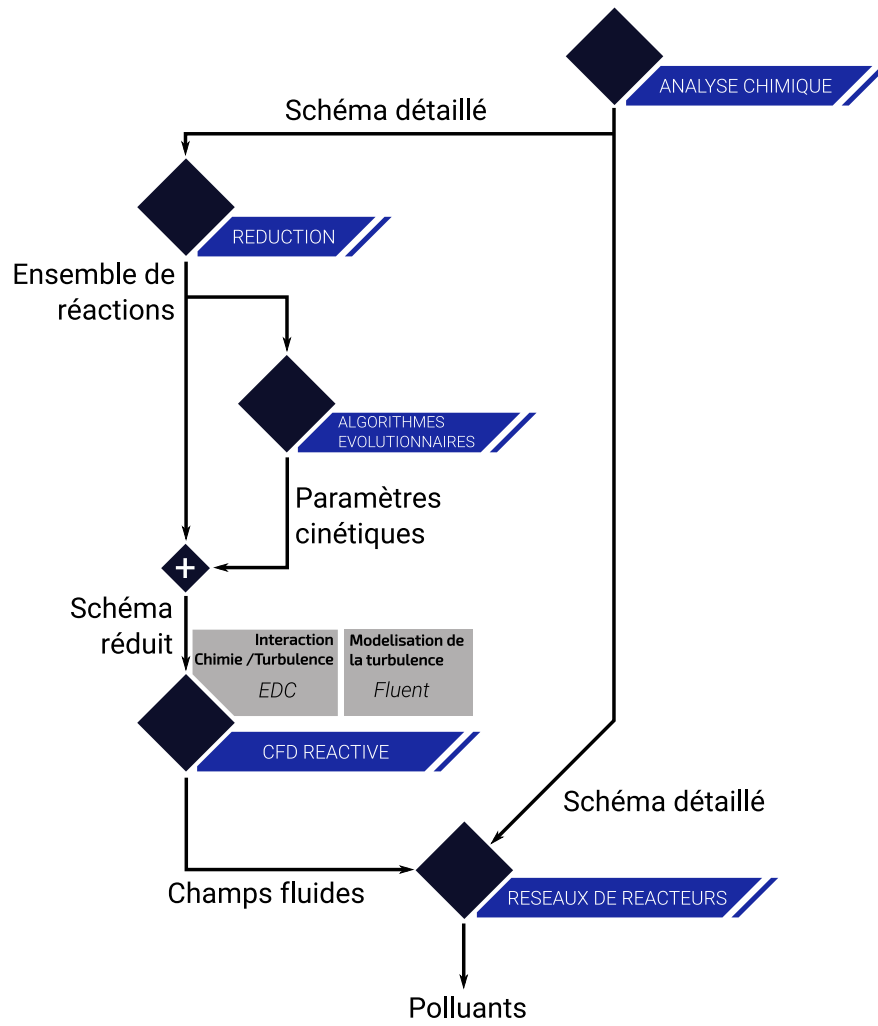


FIGURE 1.12 – Démarche suivie au cours de la thèse afin d’obtenir une estimation des polluants en sortie. L’apport de chaque étape à la simulation globale est également illustrée.

cherchent, eux, à partir de variables fixées, à reproduire les évolutions des grandeurs cibles sur une certaine plage de conditions et semblent donc une solution alternative afin de décrire la chimie de l'ATR 7.

- Chapitre 5 : *Dérivation de schéma cinétique global*
La génération d'un schéma global est un processus difficile qui requiert habituellement une grande expertise chimique. Afin de proposer un schéma global capable de décrire la chimie au sein de l'autoreformeur, le chapitre présente une nouvelle méthode d'interpolation permettant de générer des schémas globaux. Les schémas obtenus doivent alors pouvoir décrire de manière suffisamment précise l'allumage pour être intégrés à un calcul CFD.
- Chapitre 6 : *Optimisation de schémas cinétiques par le biais d'algorithmes évolutionnaires*
Les algorithmes évolutionnaires sont souvent utilisés afin d'obtenir un jeu de paramètres acceptables pour les grandeurs de réaction des schémas cinétiques. Cette optimisation repose sur la reproduction d'un certain nombre de cibles caractéristiques de l'allumage. Ces cibles ne sont toutefois plus nécessairement valides pour les conditions du reformage. Ainsi dans ce chapitre, de nouvelles cibles sont proposées et les choix d'opérateurs et paramètres rendant l'algorithme plus efficace sont discutés.
- Chapitre 7 : *Simulation réactive de l'ATR 7*
L'écoulement établi au sein de l'ATR 7 dans un cadre non réactif est connu et la CFD s'est montrée en bon accord avec les expériences de visualisation. Dans ce chapitre, la démarche de calcul décrite plus haut est mise en place. Les champs ainsi obtenus sont discutés au regard des résultats non réactifs et des éléments qualitatifs disponibles sur le système.

1.4.8 Contributions scientifiques

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont fait l'objet d'une présentation internationale :

- Thomas A. Epalle, Fabien Gaugain, Vincent Melot, Nasser Darabiha, Olivier Gicquel. *Numerical Study of Counter Jet Formed by Impinging Jets in Cross-Flow and its Effect on Mixing*, Proceedings of ASME Turbo Expo 2017 : Turbomachinery Technical Conference and Exposition [65]

De plus, deux articles sont en cours de préparation :

- Thomas A. Epalle, Fabien Gaugain, Vincent Melot, Nasser Darabiha, Olivier Gicquel. *Derivation and Optimization of a Small Kinetics Me-*

- chanism for the Oxydation and Reforming of N-Dodecane*, En prep., 2019
- Thomas A. Epalle, Fabien Gaugain, Vincent Melot, Nasser Darabiha, Olivier Gicquel. *Numerical Simulation of Gas Phase of a diesel auto-thermal Reformer and Pollutants Estimation by a Reactor Network Approach*, En prep., 2019

The part always has a tendency to reunite with its whole in order to escape from its imperfection.

Leonardo da Vinci, *The Notebooks of Leonardo da Vinci*

L'objectif de ce chapitre est de proposer une description de la turbulence au sein du reformeur. L'approche RANS est alors qualifiée sur des cas mono et multi-injecteurs par jet transverse. Le cas de jets transverses impactant est également étudié. Un modèle liant la taille de la structure d'impact aux caractéristiques de l'écoulement est alors proposé.

2.1 Problématique

Comme mentionné précédemment par Porš [52], les simulations de type RANS sont, où seules les champs fluides moyennés sont calculés, s'avèrent capables de décrire l'écoulement à l'intérieur de l'ATR 7. Bien que d'autres méthodes soient également utilisables, c'est vers une approche RANS telle qu'implémentée dans le logiciel Fluent[®], que nous nous tournons, pour des raisons industrielles. Plus précisément, nous optons pour un modèle $K - \omega$ reposant sur la description de l'énergie cinétique turbulente K et son taux de dissipation ω , offrant un bon compromis entre précision et coût associé¹.

Comme le problème de mélange est au cœur de la réduction des polluants, il alors est crucial de tester la qualité des résultats obtenus. Ainsi la configuration du jet transverse, présente dans le système est abondamment étudiée dans la littérature, est choisie comme cas test pour la validation à la section 2.2.

Enfin le cas d'une chambre de mélange à multiples jets transverses plus proche de la géométrie de l'ATR 7 est étudiée. Le phénomène d'impact entre les jets est décrit à la section 2.3, et son effet sur la qualité du mélange en sortie est analysé, section 2.4.

2.2 Jet transverse simple

La bonne description du mélange dans le système passe par une représentation correcte des injecteurs de type jet transverse présents. Dans cette section, la capacité du code de calcul à reproduire un jet transverse simple est testée. Ainsi, les caractéristiques physiques et numériques d'un injecteur sont décrites, avant d'être comparées à celles obtenues avec le code de calcul.

2.2.1 Caractéristiques du jet transverse

Un jet transverse est une configuration hydrodynamique classique dans laquelle un fluide est injecté dans un écoulement dont la direction n'est pas celle de l'injecteur. Ainsi en se basant sur la Fig. 2.1, on note u_j , ρ_j la vitesse et la masse volumique de fluide issu de l'injecteur de diamètre d_j . Les mêmes grandeurs u_∞ , ρ_∞ se réfèrent au fluide à l'infini amont. Le diamètre d_∞ désigne la hauteur de la conduite limitant l'écoulement transverse.

L'angle de déviation α traduit l'écart entre la direction du jet et le plan normal à l'écoulement transverse.

Si l'on suit une particule fluide le long du jet, trois zones sont alors identifiables. [66]. Ainsi jusqu'à quelques diamètres d'injecteur à la sortie de ce dernier, se

1. L'ensemble des hypothèses associées est disponible en Annexe B

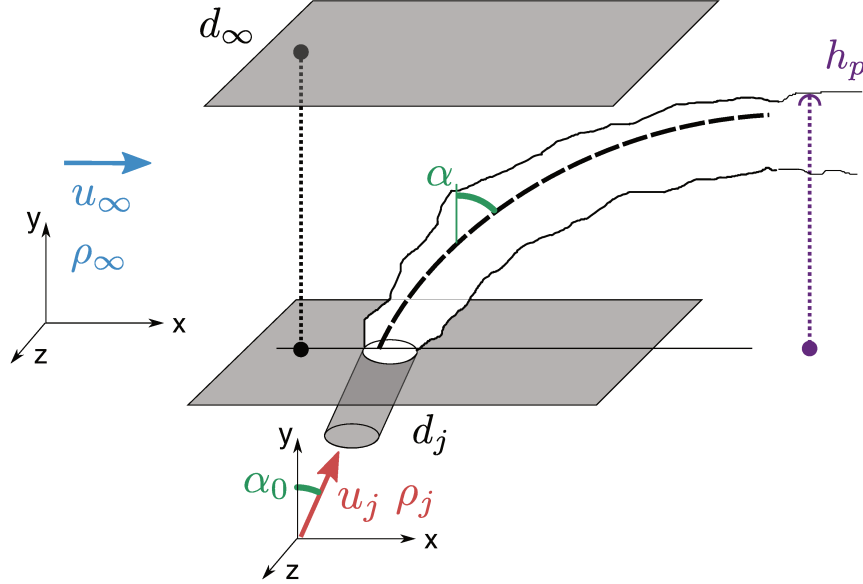


FIGURE 2.1 – Représentation schématique d'un jet transverse.

trouve un cœur potentiel. La vitesse y est proche de la vitesse d'injection et la concentration du jet n'est pas modifiée. Vient ensuite une zone de déviation, où sous l'effet de l'écoulement transverse, le jet se courbe. Hasselbrink & Mungal [67] indiquent également que dans le cas de fort rapport de vitesse, la structure du jet est alors proche de celle d'un jet libre. Enfin en champ lointain, se définit la zone de sillage dans laquelle la direction du jet est très proche de celle de l'écoulement.

Un jet transverse peut habituellement être décrit par deux nombres adimensionnés [68]. Le rapport de vitesse

$$R_j = \frac{u_j}{u_\infty}, \quad (2.1)$$

compare alors la vitesse de l'injecteur et celle de l'écoulement transverse. Le rapport de flux de quantité de mouvement

$$J_j = \frac{\rho_j u_j^2}{\rho_\infty u_\infty^2}, \quad (2.2)$$

est lui plus adapté dans le cas de masses volumiques différentes pour les deux fluides.

2.2.2 Caractéristiques moyennes du jet

À partir des champs moyennés de vitesse et de scalaires, il est possible de reconstruire un certain nombre de grandeurs, décrivant les capacités de mélange

du jet. Parmi ces grandeurs, on retiendra :

- *La trajectoire du jet* traduit sa capacité de pénétration dans l'écoulement principal. Cette trajectoire peut être basée sur le maximum de vitesse axiale ou le maximum de concentration. Ces trajectoires ne sont pas complètement équivalentes, une surpénétration de 5 à 10 % par rapport à la trajectoire de concentration, est obtenue en se basant sur la vitesse [69]. Les trajectoires expérimentales se mettent habituellement sous la forme :

$$\frac{y}{R_j d_j} = A \left(\frac{x}{R_j d_j} \right)^B \quad (2.3)$$

où A et B sont des constantes dont les valeurs expérimentales amènent à considérer $1.2 < A < 2.6$ et $0.28 < B < 0.34$ [68]. En se basant sur la théorie des asymptotes intermédiaires et des similarités [70], Hasselbrink et Mungal dérivent les expressions ci-dessous pour A et B en champ proche (zone de déviation) et en champ lointain [67] :

Champ proche	Champ lointain
$A = \left(\frac{2}{c_{ej}} \right)^{\frac{1}{2}}$ $B = \frac{1}{2}$	$A = \left(\frac{3}{c_{ew}} \right)^{\frac{1}{3}}$ $B = \frac{1}{3}$

(2.4)

où $c_{ej} = 0.32$ et $c_{ew} = 0.73$ sont les coefficients d'entraînement, suivant les valeurs expérimentales retenues par Hasselbrink et Mungal [67].

- *La hauteur de pénétration* h_p est définie comme la distance à la paroi de la limite supérieure du jet pour laquelle la direction du jet est parallèle à celle de l'écoulement transverse [71]. Cette grandeur est particulièrement utile pour les problèmes de mélange ainsi que dans le cas de jets multiples.
- *L'entraînement* est défini comme le rapport du flux massique \dot{m} à travers une section perpendiculaire à la trajectoire du jet et le flux massique \dot{m}_j du jet à l'injection. Cette grandeur ne possède pas de loi expérimentale, mais peut cependant se mettre sous la forme [67] :

$$\frac{\dot{m}}{\dot{m}_j} = \frac{R_j}{AB} \left(\frac{x}{R_j d_j} \right)^{1-B} \quad (2.5)$$

2.2.2.1 Structure du jet

Les grandeurs évoquées auparavant décrivent le comportement moyen du jet. Or la structure d'un jet transverse est grandement instationnaire. Il reste toutefois, possible d'identifier plusieurs organisations de vorticités récurrentes, comme illustré sur le schéma 2.2.

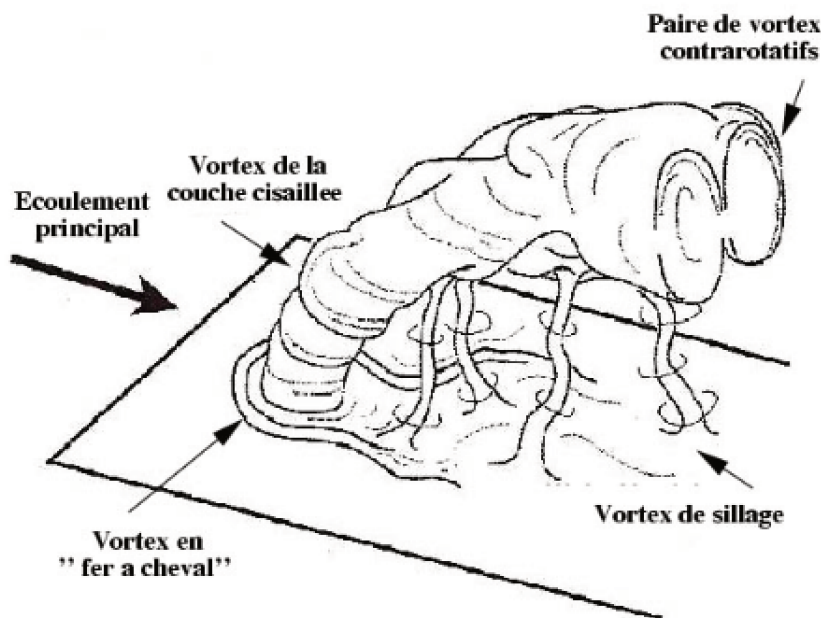


FIGURE 2.2 – Représentation de la nature instationnaire du jet transverse d'après [72].

- La paire de tourbillon contrarotatif ou CVP (*Contrarotative vortex pair*) est la structure la plus souvent associée au jet transverse. Ceci est notamment dû au fait qu'elle reste visible loin en aval du jet, et impacte la qualité de mélange ainsi que la force sur la paroi [68]. Plusieurs mécanismes ont été proposés pour sa formation [68] et sont encore soumis à débats [73].

Il est cependant admis que les instabilités dans la couche cisailée renforcent le CVP comme proposé par Kelso [74]. Suivant le schéma 2.3, les anneaux de vorticité sont convectés et repliés par l'écoulement transverse. Le CVP tient son origine dans la superposition de ces anneaux, et n'est pas composé de deux filaments tourbillonnaires alignés avec l'écoulement transverse [67].

Comme souligné par Karagozian [73], des simulations stationnaires ont permis de mettre en évidence une structure de CVP, proposant un autre mécanisme d'apparition que les instabilités. Ainsi deux mécanismes ont été proposés. Le premier fait intervenir l'impulsion du jet [75] alors que le deuxième estime que c'est la différence de pression amont aval qui génère la structure de vorticité [76].

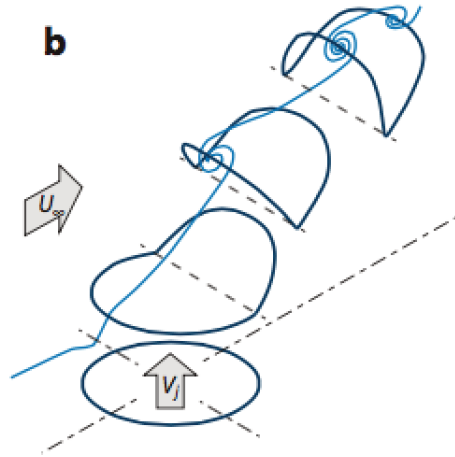


FIGURE 2.3 – Repliement des anneaux de vorticité d'après [68].

- *Le vortex en fer à cheval* se forme en amont du jet et se prolonge le long de celui-ci. Il reste très proche des vortex rencontrés dans un écoulement cylindre paroi [74]. Sa formation est due au décollement de la couche limite de l'écoulement travers  dû au gradient de pression généré par le jet au niveau de l'injection. Son comportement varie en fonction du rapport de vitesse [77] pouvant être oscillant, coalescent ou stationnaire, comme par exemple dans le cas de nombres de Reynolds inférieurs à 2000 [66].
- *Les vortex de sillage* apparaissent en aval du jet. Ces vortex bien que rappelant ceux d'un cylindre, en sont notablement différents [68] et se forment par décollement de la couche limite de l'écoulement travers  en aval du jet. Cependant pour de grands rapports de vitesse des filaments de fluide issus du jet sont parfois emportés dans ce sillage. Il est à noter que pour les faibles rapports de vitesses ($R < 1$), la structure du jet est fortement chang e [68]. La vorticité s'organise en effet sous forme de filaments en épingles visibles sur la Fig. 2.4.

2.2.2.2 Modélisation numérique

La configuration de jet transverse a été largement étudiée d'un point de vue numérique. Cependant, certaines spécificités doivent être prises en compte lors du choix de la méthode numérique, en fonction de l'application. Outre les aspects numériques notamment liés à la résolution du maillage traités par exemple dans la thèse de Priere [66], la nature de l'écoulement pose un certain nombre de restrictions sur les méthodes utilisables.

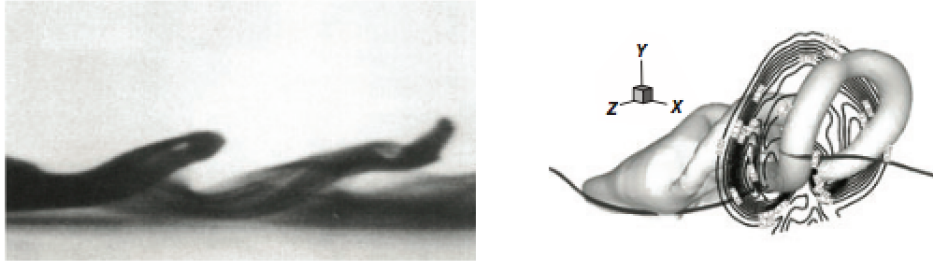


FIGURE 2.4 – Visualisation des tourbillons en épingle, expérimentale à gauche et numérique à droite, d’après [68].

Différents modèles ont été testés par Acharya, Tyagi et Hoda en 2001 [78]. Il ressort que les modèles RANS basés sur une hypothèse de Boussinesq ont du mal à reproduire l’élargissement latéral du jet ainsi que sa pénétration verticale. Une description détaillée de la structure de l’écoulement peut expliquer ce résultat.

- Tout d’abord l’écoulement est fortement anisotropique, comme le montrent les simulations DNS de Muppidi et Mahesh de 2007 [79]. Or un modèle RANS basé sur la viscosité turbulente suppose que les fluctuations croisées de vitesse sont justement isotropes. De plus l’utilisation de modèle RANS anisotropes RSTM, où à chaque composante du tenseur de Reynolds est associée une équation de transport, n’a pas donné d’améliorations notables des résultats [78].
- D’autre part, les modèles RANS reposent sur une hypothèse de turbulence à l’équilibre, où le transport par pression est négligé [80]. Or des études DNS [79] montrent la présence d’une turbulence hors équilibre, fortement produite dans la face amont du jet et détruite dans la face aval, avec un rôle très important du terme de pression.
- Enfin pour ce qui est des problèmes de mélange, le modèle doit être capable de gérer de forts gradients. Comme rappelé par Muppidi et Mahesh [81], alors que la conservation de la masse et le terme de pression de l’équation de Navier-Stokes permettent de lisser le champ de vitesse, ces mécanismes sont absents dans le cas d’un scalaire passif tel que la concentration d’une espèce non réactive. De plus, il s’avère que de la diffusion de type contre-gradient a lieu au niveau des bords du jet [81] ce qui n’est inclus dans les modèles de fermeture présentés.

La simulation aux grandes échelles s’accommode plus facilement de ces problèmes. Certes, le tenseur de Reynolds et les fluctuations de scalaires peuvent là aussi être modélisés au moyen d’une viscosité turbulente et d’une loi gradient. Cependant cette modélisation ne s’applique qu’aux échelles de sous maille qui

sont généralement plus isotropes que les grandes échelles. Ainsi une part de l'anisotropie et de la diffusion à contre-gradient seront résolues car appartenant à la zone inertielle.

Une approche LES n'étant cependant pas retenue pour la modélisation complète de l'ATR 7, il convient alors de caractériser l'erreur commise avec un modèle RANS.

2.2.3 Validation numérique du code

2.2.3.1 Description de la configuration

Afin de pouvoir valider les simulations réalisées à l'aide du code de calcul Fluent pour l'étude du mélange lié aux jets transverses, nous reproduisons l'expérience d'Andreopoulos et Rodi [82; 83], déjà étudiée numériquement par Priere [66]. Comme souligné par cette dernière, ce cas, associé à des mesures de vitesses et de température, est idéal pour étudier le mélange.

La configuration est représentée à la Fig. 2.5. De l'air est injecté perpendiculairement, pour trois rapports de vitesses 0.5, 1 et 2, dans un écoulement de 13.9m.s^{-1} . Dans l'expérience [83], le fluide issu de l'injecteur a une température de 4K supérieure à celle de l'écoulement transverse. Cet écart est trop petit pour entraîner des différences de densité significatives. Cependant il permet d'obtenir les champs scalaires essentiels pour caractériser le mélange des deux fluides.

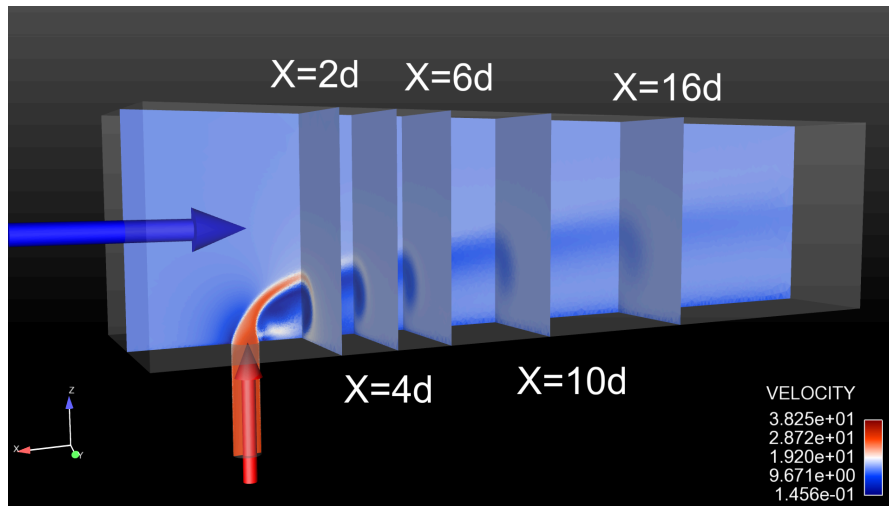


FIGURE 2.5 – Géométrie de calcul d'un jet transverse simple avec les différents plans de post-traitement utilisés.

Numériquement, nous décrivons le mélange par l'utilisation d'un scalaire passif valant 1 au niveau de l'injection et 0 à l'infini amont. Le modèle de turbulence $K-\omega$ SST est choisi. Un maillage tétraédrique de trois millions d'éléments a

été utilisé de façon à garantir la présence de 20 mailles dans le diamètre de l'injecteur [84], ainsi qu'un déraffinement progressif jusqu'à la sortie du domaine.

2.2.3.2 Résultats numériques

Afin de juger de la qualité des résultats, les profils de vitesse axiale et de scalaire passif dans le plan de symétrie de l'injecteur sont représentés à différentes distances de l'injecteur aux Fig. 2.6 et 2.7.

Les profils de vitesse sont en bon accord avec les données expérimentales, à l'exception du premier profil, le plus proche de l'injecteur. En effet, si le maximum de vitesse est bien retrouvé, la zone de cisaillement décrite par le modèle RANS est beaucoup plus raide que celle attendue.

Cette même raideur est observable pour les profils de scalaires. Ici encore l'accord avec les valeurs expérimentales issues de [82] s'améliore avec la distance à l'injecteur.

La trajectoire du jet basée sur le maximum de concentration scalaire, et la fraction massique le long de cette dernière sont représentées à la Fig. 2.9. La trajectoire est plutôt bien retrouvée proche de l'injecteur. La pénétration du jet semble être légèrement surestimée plus en aval. Le maximum de concentration semble lui aussi un peu surestimé par rapport au cas expérimental. Ceci est en accord avec les comportements observés sur les profils ci-dessus. Cependant la décroissance observée suit la même tendance que dans l'expérience.

Si proche de l'injecteur, le modèle semble avoir quelques difficultés liées à la zone de cisaillement, ces incertitudes s'effacent avec la distance à l'injecteur, ce qui valide l'utilisation du modèle pour décrire la qualité du mélange en aval des injecteurs. La description du jet semble alors suffisamment bonne. Toutefois il est important de qualifier le comportement de l'approche dans le cas de multiple jets d'injections. Pour ce faire, nous allons étudier plus en détail, à la section suivante, le phénomène de contrejet d'impact, pouvant se produire dans le cas multi-injecteurs.

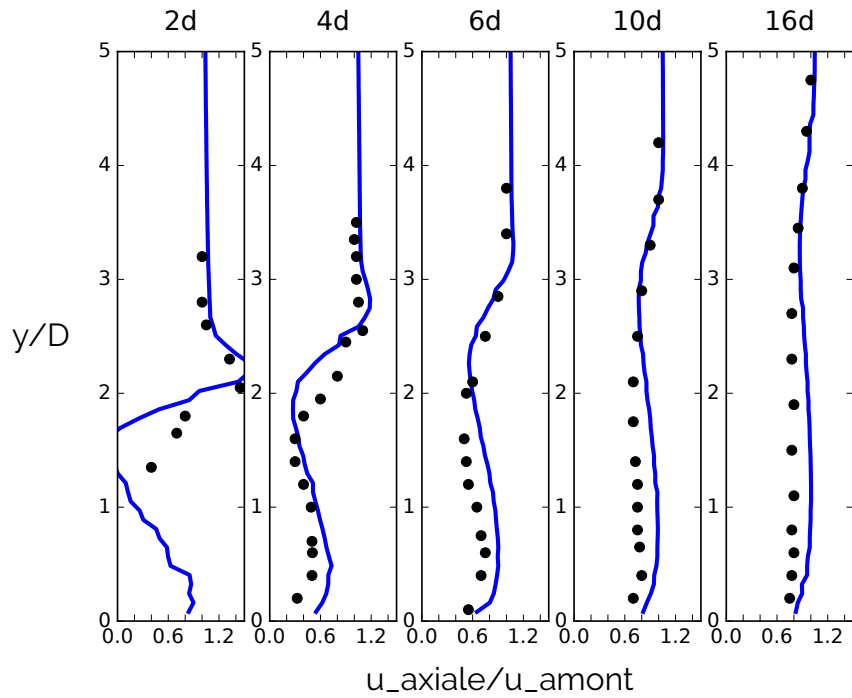


FIGURE 2.6 – Profils de vitesse axiale dans le plan de symétrie de la conduite pour différentes distances au plan d'injection. Les points correspondent aux valeurs expérimentales.

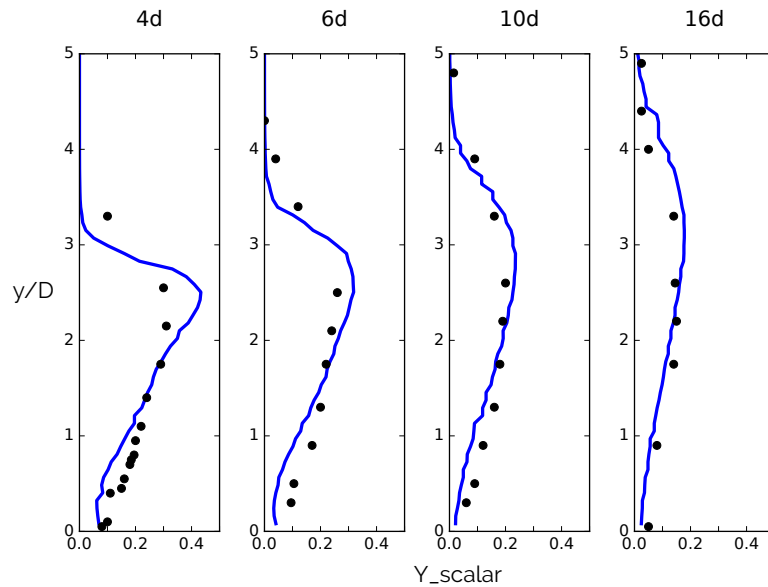


FIGURE 2.7 – Profils du scalaire passif dans le plan de symétrie de la conduite pour différentes distances au plan d'injection. Les points correspondent aux valeurs expérimentales.

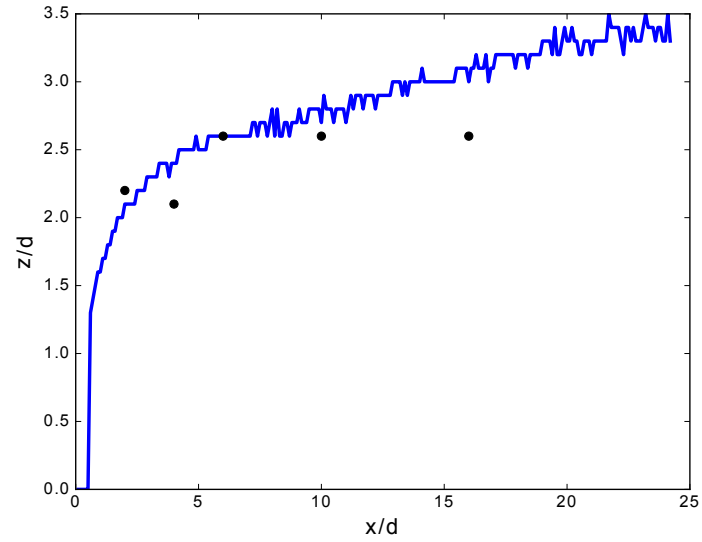


FIGURE 2.8 – Trajectoire du jet basée sur le maximum de concentration du scalaire passif. Les points correspondent aux valeurs expérimentales.

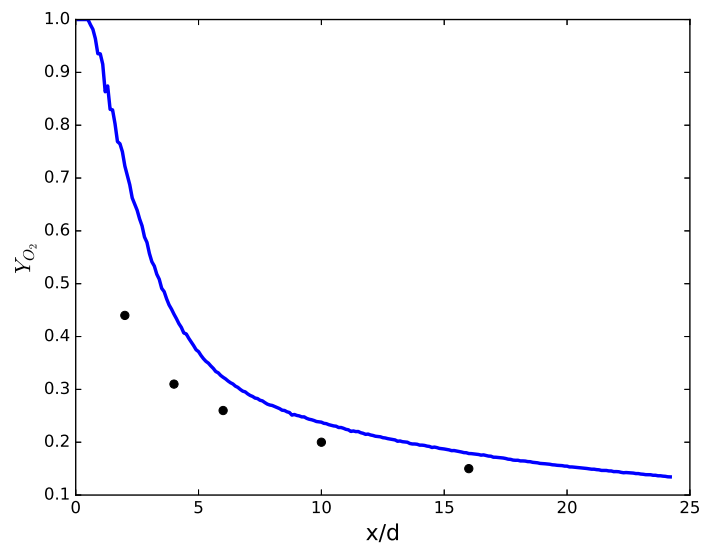


FIGURE 2.9 – Fraction massique du scalaire passif le long de la trajectoire. Les points correspondent aux valeurs expérimentales.

2.3 Contrejet résultant de l'impact des jets transverses

Prenons le cas d'une chambre de mélange cylindrique, dont l'injection se fait par le biais d'une rangée de jets transverses, comme visible à la gauche de la Fig. 2.10. Il s'avère que pour de forts rapports de vitesse, les jets cessent d'être clairement distinguables et au contraire viennent créer une structure d'impact au centre de la conduite, telle que représentée à la droite de la Fig. 2.10. Ce

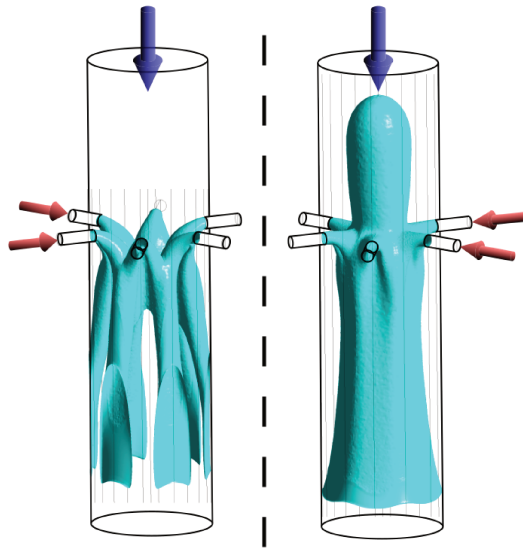


FIGURE 2.10 – Illustration du cas non-impactant (à gauche) et du cas impactant (à droite) pour une injection de multiple jets transverses.

phénomène a déjà été mis en évidence à la fois expérimentalement [85] et numériquement par des approches RANS [86] ou LES [87]. On tend par ailleurs à l'éviter lors de la conception car il réduit la qualité du mélange en sortie mais induit également une remontée de fluide vers l'amont, qui peut se révéler dangereuse dans le cas de fluides réactifs.

Dans une étude expérimentale et numérique [71], Kartaev *et al.* proposent de décrire la structure d'impact comme un contrejet. Le contrejet est une configuration hydrodynamique bien connue dans laquelle un fluide est injecté à contre-courant d'un écoulement. Les résultats théoriques associés permettent d'estimer a priori, à partir d'éléments géométriques connus, la taille de la remontée de fluide créée. Ceci représente alors un outil précieux lors des phases de dimensionnement d'un système de mélange.

L'objectif de cette section est donc de savoir si la zone d'impact décrite par Kartaev *et al.* vérifie le comportement connu des contrejets, et s'il est possible d'estimer les caractéristiques de ce contrejet "d'impact" à partir des données de

géométrie de la chambre de mélange multi-injecteurs.

2.3.1 Configuration de calcul

Pour ce faire, une nouvelle géométrie, visible à la Fig. 2.11 a été utilisée.

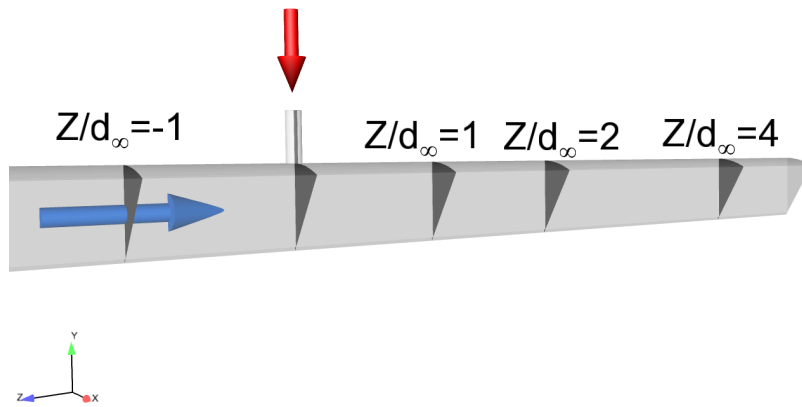


FIGURE 2.11 – Configuration utilisée pour le calcul des multiples jets impactants.

Cette dernière consiste en une conduite principale sur laquelle se greffent six injecteurs transverses de façon perpendiculaire. Les injecteurs sont répartis en rang sur le pourtour de la conduite. Le diamètre des injecteurs est fixé à un dixième de celui de la conduite.

Seul un douzième de la géométrie a été simulé compte tenu des symétries du système. La convergence a été vérifiée sur trois maillages tétraédriques assurant respectivement, dans chaque injecteur, la présence de 20, 40 et 55 éléments [87]. Les différents maillages donnent des résultats très proches comme visible à la Fig. 2.12. Le maillage intermédiaire ($d_\infty/l_{cell} \approx 40$) est alors choisi pour la suite. Il reste en effet assez léger avec 1.7 million d'éléments et assure une résolution de la couche limite dans la conduite jusqu'à des rapports de vitesse d'injection élevés $R_j < 15$. La résolution est plus médiocre au niveau des injecteurs, $max(y^+) = 11$. Cela n'est pas problématique dans le sens où les injecteurs sont inclus dans le calcul afin d'obtenir un profil de vitesse réaliste au niveau du débord dans la conduite.

Nous allons à présent rappeler les principaux résultats liant les caractéristiques d'un contrejet conventionnel. Nous discuterons ensuite du moyen d'évaluer ces dernières dans le cas d'une structure d'impact.

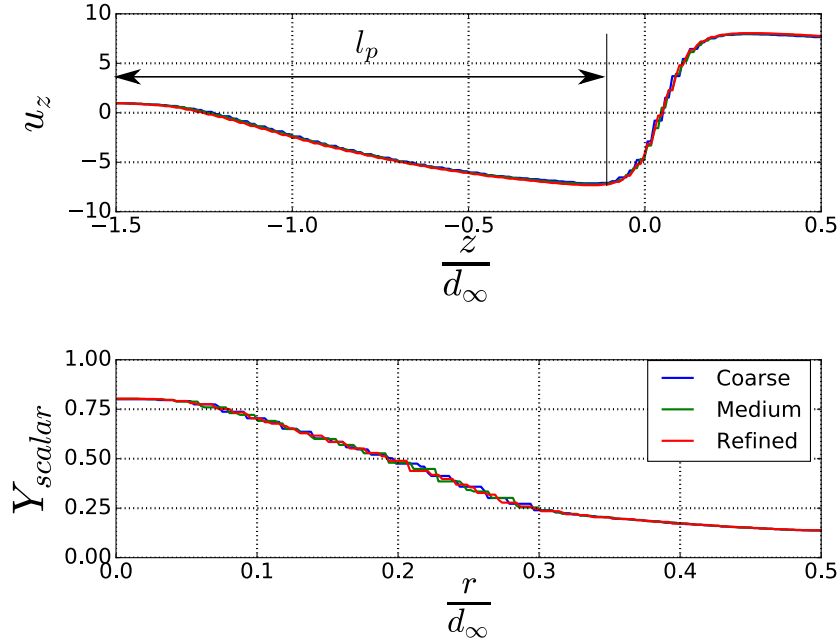


FIGURE 2.12 – Vitesse axiale sur l’axe le long de la conduite (en haut). Fraction massique du scalaire passif (en bas) le long d’un rayon de conduite, pour une distance $z/d_\infty = 2$ de l’injecteur. Les résultats correspondent aux différents maillages utilisés.

2.3.2 Cas du contrejet conventionnel

Un jet à contre-courant se définit conventionnellement comme un jet débouchant dans un écoulement tel que le sens de l’écoulement est opposé à celui du jet. Les grandeurs associées à ce jet seront pour la suite indicées c .

Comme décrit à la Fig. 2.13, le jet se divise en trois zones. On retrouve ici aussi un premier cœur potentiel de quelques diamètres d’injecteur de long. Ensuite vient une seconde zone dans laquelle le jet se comporte comme un jet libre. Le comportement étant autosimilaire, Sivapragasam [88] propose une solution analytique sur cette zone. Enfin le jet est stoppé par l’écoulement adverse. La distance entre ce point d’arrêt et l’injecteur est alors la longueur de pénétration l_p du contrejet.

Par analyse dimensionnelle, pour les jets à isodensité, Sivapragasam [88] lie cette longueur aux rapports de vitesse $R_c = \frac{u_c}{u_\infty}$ et de diamètre $\mathcal{D}_c = \frac{d_c}{d_\infty}$ du jet et le diamètre de la conduite d_∞ :

$$\frac{l_p}{d_\infty} = f(R_c, \mathcal{D}_c) \quad (2.6)$$

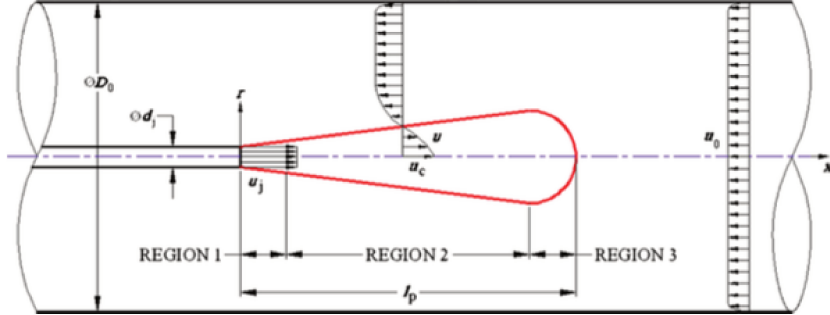


FIGURE 2.13 – Schéma d'un jet à contre-courant représenté en rouge, d'après [88].

Les résultats expérimentaux et numériques [88; 89] suggèrent que

$$\begin{aligned} f &\approx 2.9R_c\mathcal{D}_c & \text{si } R_c\mathcal{D}_c < 0.25 \\ f &\longrightarrow 3.57 & \text{si } R_c\mathcal{D}_c \rightarrow \infty \end{aligned} \quad (2.7)$$

Au travers de cette relation, c'est donc les caractéristiques moyennes des jets à contre-courant qui peuvent s'exprimer en fonction de grandeurs connues du système.

2.3.3 Modélisation de la structure d'impact comme un contre-jet

Comme décrit ci-dessus, un jet à contre-courant se traduit par une relation spécifique entre sa longueur de pénétration l_p , sa vitesse u_c et son diamètre d'injection d_c .

Il serait licite de parler de contrejet dans un cas de multiples jets transverses impactants si une telle relation pouvait être retrouvée. Ainsi nous allons par la suite définir une longueur de pénétration pour la structure d'impact, mais également une vitesse et un diamètre d'injection.

2.3.3.1 Longueur de pénétration

Commençons tout d'abord par la longueur de pénétration. Kartaev *et al.* [71] la définissent, comme la distance, notée l_k , entre le point de stagnation amont et le plan d'injection, comme illustré à la Fig. 2.14.

Cette définition est particulièrement intéressante d'un point de vue expérimental. En effet, il est aisé de mesurer le point de stagnation, par le biais de profils de température ou de concentration, sans recourir à des mesures de vitesses. Cependant cette formulation ne garantit pas une décroissance le long du contrejet comme observée pour les jets à contre-courant conventionnels. En effet, dans le cas de jets transverses impactants, comme illustré à la Fig. 2.12, la vitesse axiale au cœur de la conduite tend à croître en amont du plan d'injection, avant

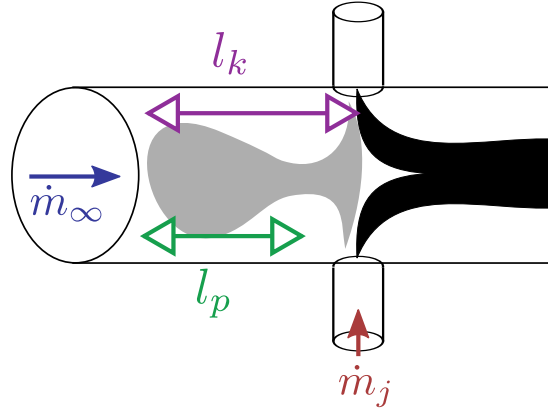


FIGURE 2.14 – Longueur de pénétration de la structure d’impact d’après Kartaev et al. l_k , et d’après la définition retenue dans l’étude l_p .

de décroître jusqu’au point de stagnation. C’est donc cette distance l_p entre le point d’arrêt et ce plan de vitesse axiale maximale, identifiable comme la gorge du jet, que nous prenons comme longueur de pénétration. Il est à noter que cette définition est un peu plus compliquée à mesurer expérimentalement car elle nécessite d’avoir accès au champ de vitesse.

2.3.3.2 Structure du contrejet d’impact

La définition précédente revient à assimiler la structure d’impact à un contrejet conventionnel dont la bouche d’injection se trouverait au niveau de la gorge de la structure d’impact. Afin d’illustrer le propos, l’isosurface de vitesse axiale nulle dans un cas d’impact est reproduite à la Fig. 2.15.

Il ressort que cette surface délimite effectivement une zone de forte concentration en scalaire passif. La forme de la surface n’est d’ailleurs pas sans rappeler celle des contrejets conventionnels, cf Fig. 2.13. L’intersection entre cette dernière et le plan de vitesse axiale maximale au centre de la conduite peut alors être vue comme la bouche d’injection du contrejet. On note alors A , l’aire de la section définie par cette intersection, dont un sixième est visible à la Fig. 2.15. On peut donc définir le diamètre d’injection du contrejet d_c comme le diamètre équivalent au niveau de la gorge de la structure d’impact, soit :

$$d_c = 2 \left(\frac{A}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.8)$$

De manière analogue, on définit la vitesse u_c d’injection du contrejet par :

$$u_c = \int_A u_z dA \quad (2.9)$$

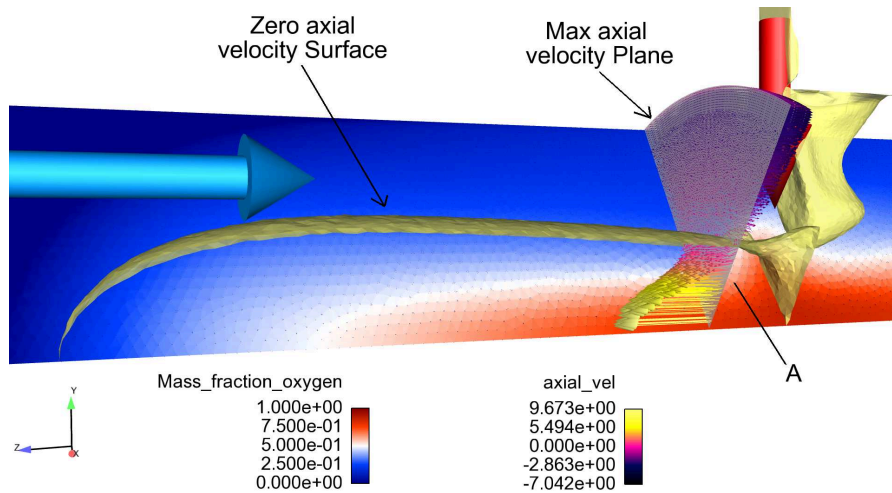


FIGURE 2.15 – Reconstruction du contrejet d’impact. Le corps du contrejet se situe à l’intérieur de la surface de vitesse axiale nulle. La masse molaire de scalaire passif issu du jet est représentée en échelle de couleur.

2.3.3.3 Validation de la description

Maintenant que les grandeurs à mesurer du “contrejet” d’impact ont été définies, il reste à vérifier si elles vérifient la théorie des contrejets conventionnels. Plusieurs simulations avec 6 jets multiples ont donc été réalisées pour différents rapports de vitesses. Dans chaque cas impactant, la valeur du contrejet modèle a été calculé. L’évolution de la longueur de pénétration adimensionnée en fonction du produit du rapport adimensionné de vitesse et de rayon du contrejet est alors représentée la Fig. 2.16.

Les valeurs sont comparées aux valeurs numériques de Sivapragasam [88] obtenues pour des jets à contre-courant conventionnels. Les deux types de valeurs suivent la même loi d’évolution. Ceci valide alors le terme de contrejet d’impact applicable à la structure fluide en amont des injecteurs.

2.3.4 Formation du contrejet

Ainsi la théorie des jets à contre courant peut donc être appliquée dans le cas de jets transverses pour estimer la longueur de la structure d’impact. Cependant, cela requière de connaître la vitesse u_c et le diamètre d’injection d_c de ce contrejet d’impact. Ces valeurs ne sont pour l’instant que mesurables sur les résultats CFD. L’objectif de cette section est donc de proposer une relation entre ces valeurs, définissant le contrejet d’impact et les caractéristiques de l’injection par jet transverse telles que le diamètre d’injection d_j , la vitesse débitante u_j , le nombre d’injecteurs n .

Pour simplifier le raisonnement, reportons nous au schéma de la Fig. 2.17. La

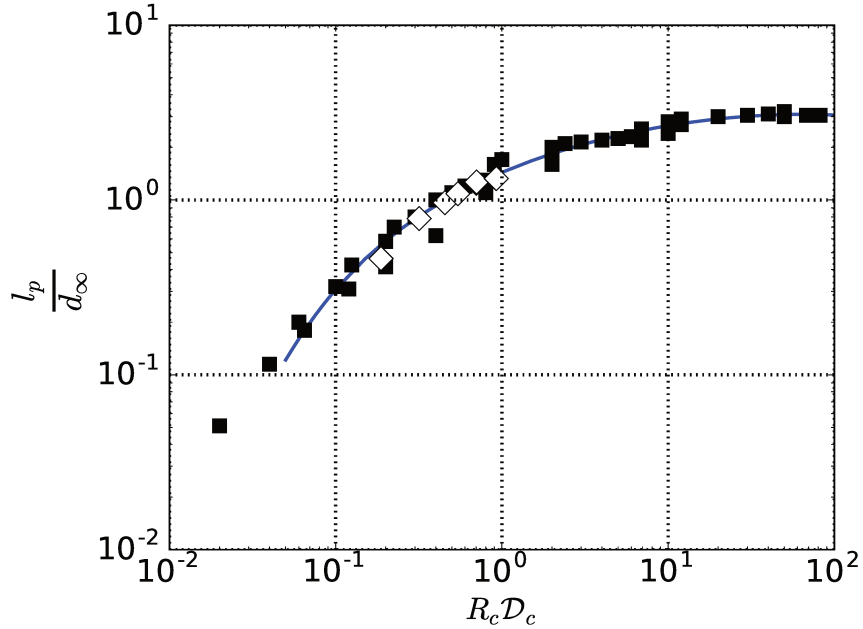


FIGURE 2.16 – Longueur de pénétration en fonction des rapport de vitesse et de diamètre pour le contrejet modélisé (losanges blancs) et pour un jet à contre-courant conventionnel (carrés noirs).

zone grise correspond aux fluides impactants. La partie amont de cette zone correspond elle au contrejet. Considérons alors la zone comprise entre le plan d'injection, le plan de vitesse axiale maximale et l'isosurface de vitesse axiale nulle, en pointillés bleus sur le schéma. Le fluide contenu dans cette zone est issu des injecteurs et de l'infini amont, et alimente le contrejet. Cependant, une partie du fluide débité par le contrejet peut également constituer cette zone pointillées², comme décrit à la Fig. 2.17.

En notant, \dot{m}_∞ , le débit massique dans la conduite à l'infini amont, \dot{m}_j le débit massique d'un unique injecteur et \dot{m}_c celui du contrejet, la conservation de la masse appliquée sur le volume de contrôle pointillé donne :

$$\dot{m}_c = \underbrace{\alpha \dot{m}_\infty}_{\text{dilution par l'écoulement transverse}} + \underbrace{\beta \dot{m}_c}_{\text{recirculation du contrejet}} + \underbrace{\gamma n \dot{m}_j}_{\text{impact des jets d'injection}} \quad (2.10)$$

avec α , β et γ les coefficients de dilution, recirculation et d'impact, et n le nombre d'injecteurs.

Le débit massique du contrejet peut s'écrire directement en fonction des débits

2. on aurait alors affaire à une recirculation au niveau du contrejet.

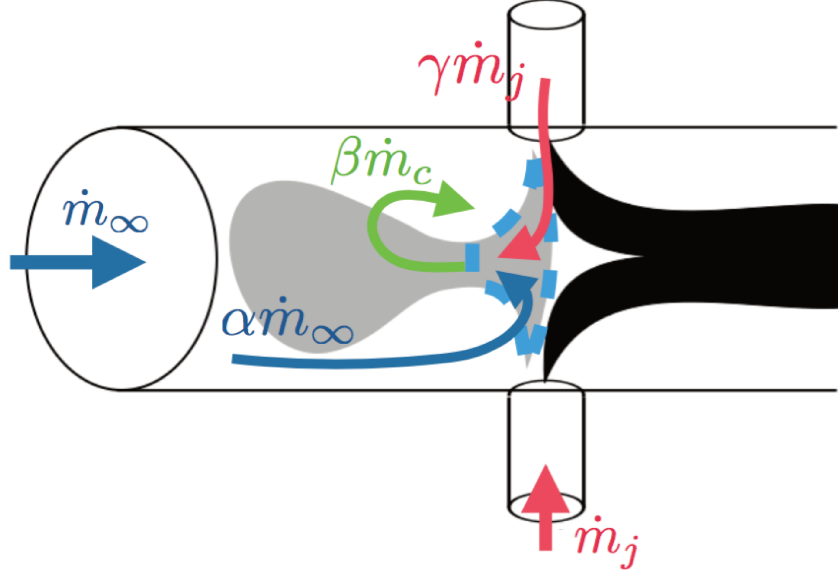


FIGURE 2.17 – Bilan de masse sur la zone d'impact des jets.

de la conduite et des injecteurs :

$$\dot{m}_c = \alpha' \dot{m}_\infty + \gamma' n \dot{m}_j \quad \text{avec } \alpha' = \frac{\alpha}{1 - \beta}, \quad \gamma' = \frac{\gamma}{1 - \beta} \quad (2.11)$$

en introduisant les coefficients de dilution et d'impact normalisés α' , γ' , qui incorporent tous les effets tridimensionnels de l'écoulement.

En explicitant l'expression du débit massique dans (2.11) et en introduisant les rapports de diamètre des injecteurs $\mathcal{D}_j = \frac{d_j}{d_\infty}$ et du contrejet $\mathcal{D}_c = \frac{d_c}{d_\infty}$, ainsi que les rapports de vitesse $R_j = \frac{u_j}{u_\infty}$, $R_c = \frac{u_c}{u_\infty}$, on obtient :

$$R_c = \frac{1}{\mathcal{D}_c^2 \frac{\rho_c}{\rho_\infty}} \left(\alpha' + \gamma' n \mathcal{D}_j^2 \frac{\rho_j}{\rho_\infty} R_j \right) \quad (2.12)$$

Dans le cas à isodensité, l'expression (2.12) donne le rapport de vitesse en fonction de valeurs connues de la configuration, n , \mathcal{D}_j , R_j et de paramètres de l'écoulement : α' , γ' , \mathcal{D}_c . À partir des simulations conduites (cf section 2.3.3.3), des corrélations ont été extraites pour décrire ces grandeurs :

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_c &= 0.23 - 0.45e^{-\left(\frac{R_j+0.91}{2.7}\right)} \\ \alpha' &= 0.14 - 0.15e^{-\left(\frac{R_j+3.7}{9.4}\right)} \\ \gamma' &= 0.16 - 0.19e^{-\left(\frac{R_j+3.1}{6.5}\right)} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Ces expressions permettent de reconstruire le rapport de vitesse du contrejet en fonction de ceux des injecteurs comme décrit à la Fig. 2.18.

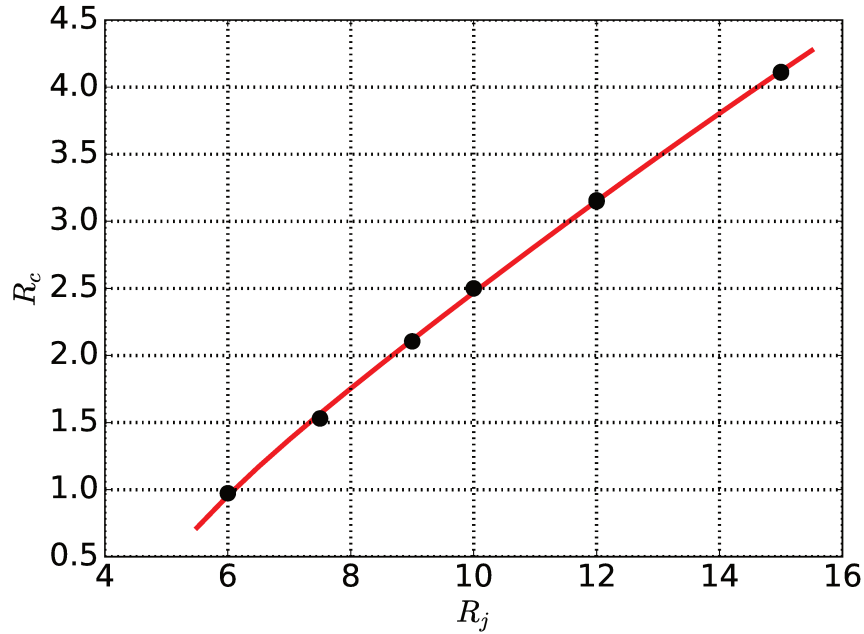


FIGURE 2.18 – Rapport de vitesse reconstruits du contrejet en fonction du rapport de vitesse des injecteurs pour un cas à 6 injecteurs. Les points correspondent aux rapports mesurés numériquement.

Les points noirs correspondent aux rapports de vitesse évaluées numériquement suivant le procédé illustré à la Fig. 2.15. L'accord avec les valeurs données par le bilan de masse est excellent.

Enfin les relations 2.6 et 2.7 peuvent être modélisées par :

$$\frac{l_c}{d_\infty} = \sum_{k=0}^3 p_k \ln^k (R_c \mathcal{D}_c) \text{ pour } R_c \mathcal{D}_c \geq 0.5 \quad (2.14)$$

avec

$$\begin{aligned} p_0 &= 1.4 \\ p_1 &= 5.8 \cdot 10^{-1} \\ p_2 &= 8.5 \cdot 10^{-3} \\ p_3 &= -1.2 \cdot 10^{-2}, \end{aligned} \quad (2.15)$$

ce qui nous donne la longueur de pénétration du contrejet directement en fonction du rapport de vitesse des injecteurs.

2.4 Impact du contrejet sur le mélange

La qualité de mélange est fondamentale dans de nombreuses applications industrielles. Afin d'améliorer les capacités de mélange du système, plusieurs jets

peuvent être utilisés.

2.4.1 Qualité de mélange d'un système de multiples jets transverses

Une fois la géométrie du système fixée, le rapport de vitesse reste le paramètre majeur pour modifier de manière sensible l'écoulement. Ainsi Holdemann [90; 91] s'est attaché de manière expérimentale à la qualité du mélange en fonction du nombre d'injecteurs et du rapport de vitesse. Les comportements mis en évidence semblent pour le moins complexes. En effet, après le passage d'un optimum, le mélange semble se dégrader avec l'augmentation du rapport de vitesse. Holdemann [91] propose alors un critère C de mélange optimal reliant le rapport de quantité de mouvement associé, J_{opt} , au nombre d'injecteurs n :

$$C = \pi \frac{\sqrt{2J_{opt}}}{n} = 2.5 \quad (2.16)$$

Urson *et al.*[92] ont procédé à la simulation numérique RANS de multiples jets transverses. Ils observent également un optimum pour de faibles rapports de vitesse. Mais ils notent également dans le cas impactant, une amélioration du mélange avec un accroissement du rapport de vitesse.

De façon à quantifier l'homogénéité du mélange, Fortili *et al.*, ainsi que Luo *et al.* [93; 87] proposent de définir la qualité de mélange σ_Y dans une section A de la conduite :

$$\sigma_Y = \sqrt{\frac{\int_A (\tilde{Y}_k - Y_k^{opt})^2 dA}{AY_k^{opt}(1 - Y_k^{opt})}} \quad (2.17)$$

avec \tilde{Y}_k la fraction massique locale de l'espèce k et Y_k^{opt} la valeur optimale moyenne. Bien que la formulation soit légèrement différente de celle de Urson, les deux amènent à observer les mêmes comportements.

2.4.2 Cas du jet impactant

Afin de mieux comprendre l'impact du contrejet sur la qualité de mélange, cette dernière a été calculée à partir de la définition de Fortili [93] pour les configurations numériques étudiées précédemment, cf section 2.3.1.

Son évolution en fonction du rapport de vitesse d'injection R_j et de la distance au plan des injecteurs z/d_∞ est représentée à la Fig. 2.19.

En observant la courbe pour $z/d_\infty = 1$, soit un diamètre de conduite en aval des injecteurs, on observe un premier minimum entre $R_j = 3$ et $R_j = 4$. Ceci est en accord avec le critère de Holdemann prévoyant un optimum pour $R_j = 3.39$. De tels rapports de vitesse correspondent de plus à un cas non impactant.

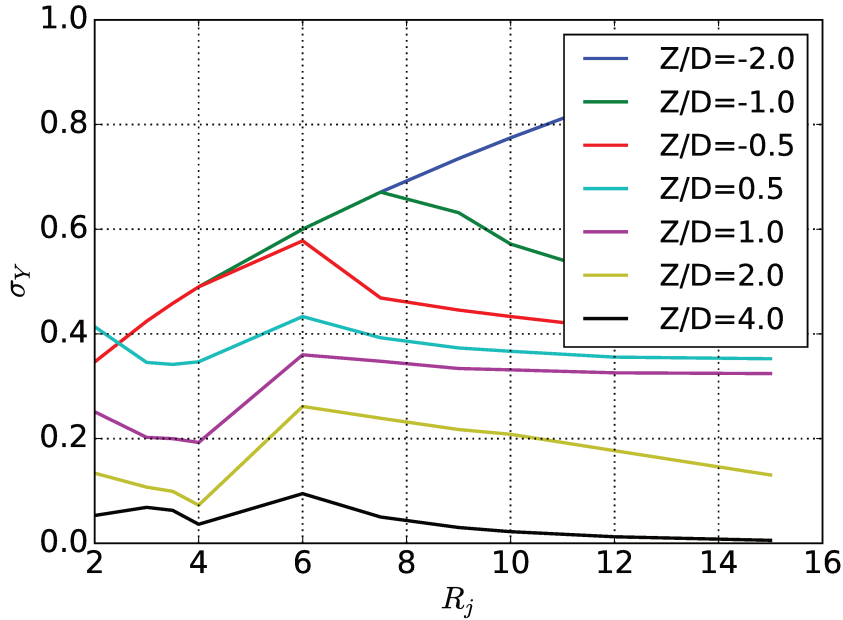


FIGURE 2.19 – Évolution de la qualité de mélange dans une section de conduite, en fonction du rapport de vitesse des injecteurs, pour différentes positions dans la conduite.

En augmentant le rapport de vitesse, le mélange se dégrade avant de s'améliorer à nouveau passé $R_j = 6$. Dans notre système, c'est pour ces valeurs que la transition vers le cas impactant a lieu.

Cette amélioration de l'homogénéité du mélange avec le rapport de vitesse des injecteurs, dans le cas impactant, est même accentuée avec la distance. Ainsi pour une distance de 4 diamètres de conduite, le mélange est meilleur encore que pour l'optimum d'Holdemann. Ce comportement peut sembler contre-intuitif. En effet l'augmentation du rapport de vitesse se traduit par un ajout de turbulence, dans notre cas, car les vitesses sont suffisamment élevées. Ceci devrait alors favoriser le mélange de façon nette, indépendamment de la distance.

Impact de la structure de l'écoulement sur le mélange

Les cas $R_j = 4$ et $R_j = 12$ sont alors étudiés plus en détails. Tout d'abord les flux de diffusion turbulente sont représentés Fig. 2.20.

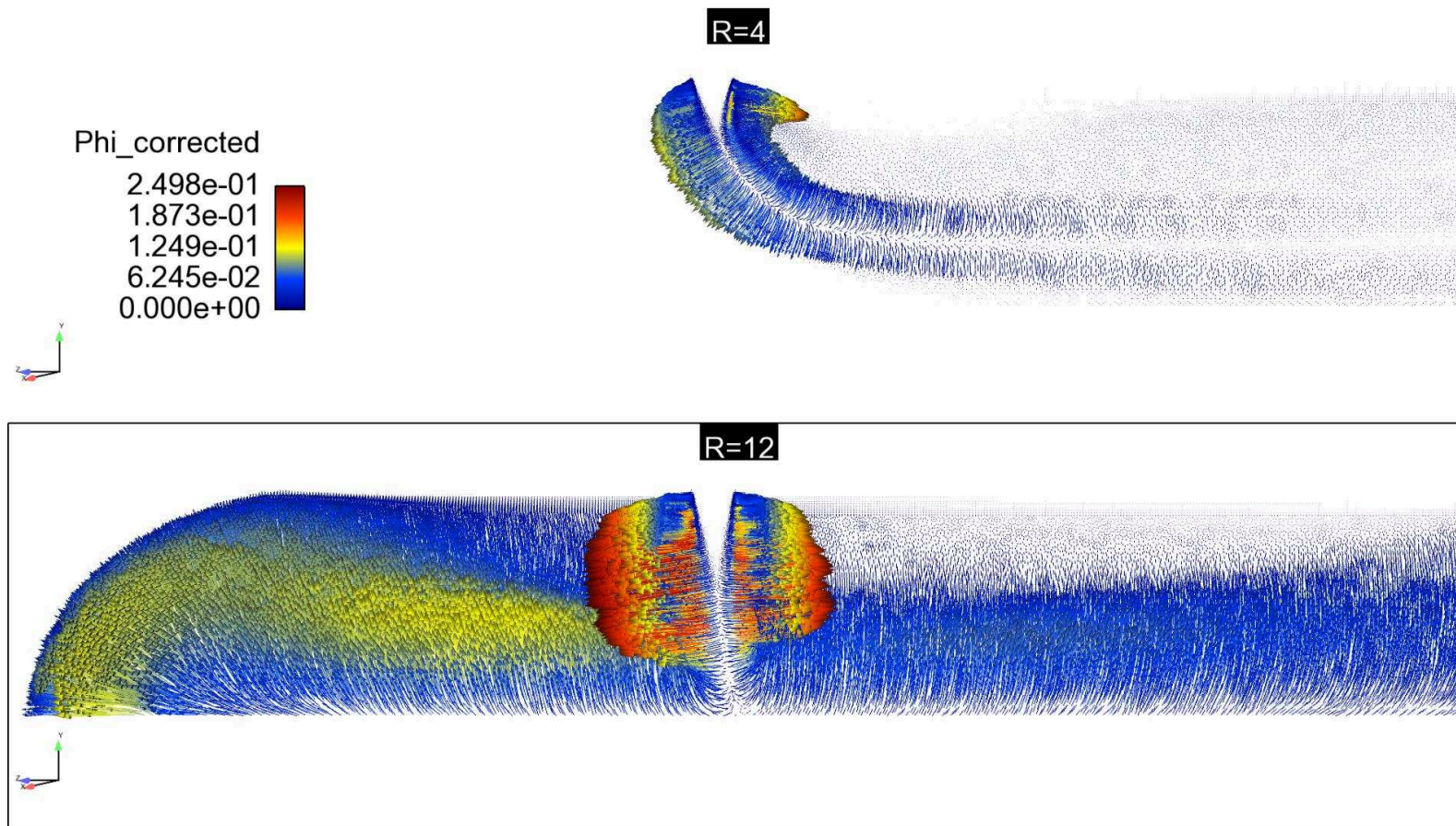


FIGURE 2.20 – Flux diffusifs turbulents pour le cas non impactant $R_j = 4$, en haut et pour le cas impactant $R_j = 12$ en bas.

L'augmentation de la vitesse des injecteurs se traduit effectivement par une intensification des flux diffusifs, qui assurent alors un meilleur mélange. Cependant dans le cas impactant, aucun flux diffusif turbulent n'est visible en deçà des injecteurs. Cette zone non mélangée se prolonge assez loin en aval, ce qui explique l'amélioration significative du mélange au delà de $z/d_\infty = 4$.

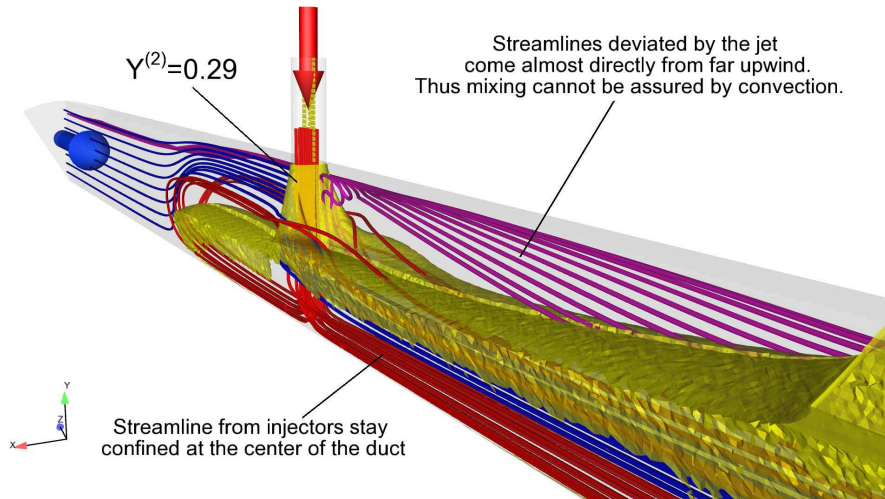


FIGURE 2.21 – Structure de l'écoulement en aval des injecteurs dans le cas impactant $R_j = 12$. L'isosurface délimite le cœur du contrejet.

L'origine de cette zone s'explique par la structure tridimensionnelle de l'écoulement, illustrée à la Fig. 2.21. Le jet issu de l'injecteur est assez fort pour agir tel un cylindre sur l'écoulement proche paroi. Ainsi là où les lignes de courant venant de l'infini amont positionnées sur le plan de symétrie de l'injecteur, sont entraînées au cœur du jet, les lignes proches de la paroi contournent le jet. Une zone constituée de fluide venant directement de l'amont est alors formée sous l'injecteur. Ce n'est alors que par diffusion tangentielle, moins efficace que le mélange turbulent, que le mélange optimal se fait avec le cœur du jet. Ceci explique l'impact de la distance sur l'uniformité du mélange.

2.5 Conclusion

Le choix de la méthode RANS pour simuler les injecteurs en jets transverses présents dans la géométrie de l'ATR 7 est validé.

Bien que cette méthode éprouve quelques difficultés dans la description du champ de vitesse, notamment près de l'injecteur, elle réussit toutefois à décrire le mélange plus en aval.

Son application sur le cas de multiples jets transverses impactants, a permis de retrouver les comportements observés auparavant dans la littérature. Un

modèle semi analytique a alors été proposé pour estimer la longueur du contrejet d'impact en fonction des grandeurs de géométrie du système. L'étude a par ailleurs révélé qu'un contrejet d'impact résulte en un meilleur mélange qu'un cas sans contrejet, si l'on se place suffisamment en aval du plan d'injection. Cela propose ainsi une solution de repli pour les cas applicatifs dans lesquels un contrejet n'est pas évitable.

It's dangerous to go alone! Take this.

Le vieil homme à l'épée, *The Legend of Zelda*, 1986

Les conditions de fonctionnement d'un reformeur autothermique sont assez différentes de celles habituellement rencontrées en combustion. L'objectif de ce chapitre est d'abord de proposer une description du système chimique à étudier. Les principaux résultats connus dans le cas de la combustion sont rappelés et les outils d'analyse sont illustrés. Les processus à l'œuvre dans le cadre du reformage sont alors mis en évidence et comparés à ceux de la combustion.

3.1 Problématique

Comme évoqué précédemment, l'étude s'attache à décrire le fonctionnement du reformeur diesel ATR 7 du Juelich Institute. Ce système fonctionne dans des conditions peu communes en combustion. Le mélange y est très riche en fuel et fortement dilué en eau.

Afin de pouvoir mettre en évidence les processus chimiques à l'œuvre, il convient de savoir comment représenter le diesel. Il s'agit alors de choisir un substitut et un schéma cinétique adapté capable de reproduire les comportements d'oxydation connus. L'analyse de ces comportements passe par l'étude des profils des espèces radicalaires et l'analyse des temps caractéristiques du système chimique, cf section 3.3, ce qui permet d'illustrer les phénomènes constitutifs de la combustion.

Ces mêmes analyses sont réalisées dans les conditions de reformage, à la section 3.3. Ainsi les principales dynamiques peuvent être dégagées et comparées à celles de la combustion.

3.2 Combustion du fuel

3.2.1 Choix d'un substitut

Le terme "diesel" fait référence à un mélange carburant de plusieurs dizaines d'espèces. Si la longueur moyenne des molécules est de 14 ou 15 atomes de carbone, [94], la composition exacte du mélange varie suivant les procédés d'extraction et de raffinage, la zone géographique d'extraction mais aussi la saison [95; 96].

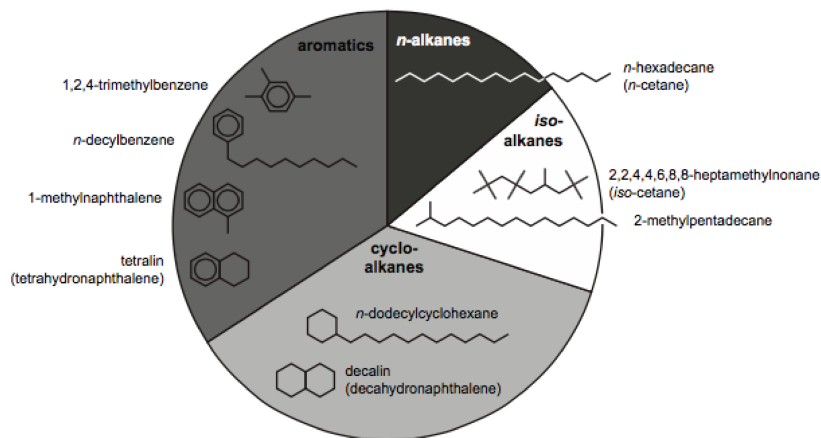


FIGURE 3.1 – Composition typique d'un diesel tirée de [96].

Une composition type est représentée à la Fig. 3.1. Ainsi le mélange est principalement composé d’alcane, des molécules constituées d’hydrogène et de carbone ne possédant que des liaisons simples. Cependant des aromatiques, comportant un cycle composé de liaisons simples et doubles peuvent également être présents.

Chacun des différents constituants possède ses propres spécificités cinétiques. Ainsi les cycloalcane seraient plus susceptibles de former des suies que les autres alcanes d’après [95]. De plus, du mélange des constitutants, il peut résulter de nouvelles réactions au cours de l’oxydation comme attesté expérimentalement par [97].

Pour ces raisons, il est impossible de modéliser complètement l’oxydation du diesel. La solution consiste donc à choisir un substitut, c’est-à-dire un ensemble de quelques espèces connues se comportant comme le mélange commercial.

L’ensemble choisi dépend évidemment des propriétés souhaitées. En effet, il peut être difficile de reproduire à la fois les propriétés physiques (masse volumique, viscosité), chimiques (délai d’auto-allumage, vitesse de flamme), hydrodynamiques (distribution et tailles de gouttes) ou applicatives (niveau de polluants dans le moteur) avec un nombre restreint de composants.

Pour des applications académiques, des corps purs ou des mélanges simples sont généralement choisis :

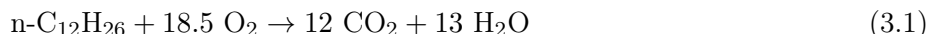
- *substitut à un composant* : la solution souvent choisie consiste à modéliser le carburant par un alcane. Le n-heptane est alors fréquemment choisi notamment pour les simulations couplant dynamique des fluides et chimie [95; 94; 98]. En effet son oxydation est bien étudiée, mais il s’avère également assez représentatif du “diesel” en terme de propriétés physiques comme liquide. Plus récemment, grâce au développement de mécanismes cinétiques associés [99], et pour ces propriétés physiques proches des diesels commerciaux [100], le n-dodécane est utilisé à la fois expérimentalement [100] et numériquement [98].
- *substitut à deux composants* : le choix se porte ici habituellement sur un alcane et un aromatique. Les aromatiques pouvant représenter une part importante du diesel commercial. On distingue alors le mélange IDEA [101] se composant de n-décane et d’ α -méthyl-naphtalène. Récemment, Pei [99] a proposé un mélange de n-dodécane et de m-xylène associé à un mécanisme réduit optimisé sur une large plage de pression.

Dans leur étude de l’ATR 7, Pors *et al.* [44] avaient eu recours à du tétradécane. Gardant une approche à un alcane, nous utiliserons du n-dodécane, plus proche

de la cible en terme de nombre de carbones et mieux connu chimiquement.

3.2.2 Oxydation des alcanes

La simplicité de la réaction globale de combustion du n-dodécane est trompeuse.



En effet, elle ne rend pas compte des nombreux chemins réactionnels empruntés, responsables de l'apparition des polluants et des phénomènes physico-chimiques observables. C'est donc vers une approche plus détaillée que nous allons nous tourner.

Bien que faisant intervenir de nombreuses espèces, la combustion des alcanes jusqu'à l'hexadécane présente les mêmes comportements basses et hautes températures que celle du n-heptane [102], dont la chimie est assez bien connue.

Ainsi Battin-Leclerc [103] propose le mécanisme d'oxydation présenté à la Fig. 3.2 pour des températures inférieures à 1200 K. Tout commence par la phase d'initiation, consistant à créer les radicaux réactifs. Ici, cela se traduit par l'arrachage d'un atome d'hydrogène du fuel par une molécule de dioxygène, ou bien par les radicaux OH ou HO_2 ¹ :



Le sort du radical alkyl R^\bullet ainsi créé va alors fortement dépendre de la température :

- Pour les *faibles températures*, $T \approx 500 - 600 \text{ K}$: les radicaux alkyl ont tendance à réagir avec l'oxygène pour former des radicaux peroxy :



Lesquels vont alors changer de configuration par isomérisation pour former des radicaux peroxydes :



Ces derniers vont alors générer d'autres radicaux plus petits, qui pourront engendrer d'autres radicaux alkyls, et ainsi de suite. De fait, une explosion radicalaire se met en place majoritairement portée par les radicaux OH .

- Pour des *températures intermédiaires* : la production de radicaux peroxy diminue au profit d'alcènes :



1. le premier cas correspond alors au début de l'allumage, les deux autres entrant en jeu plus tard avec l'augmentation de la concentration de radicaux.

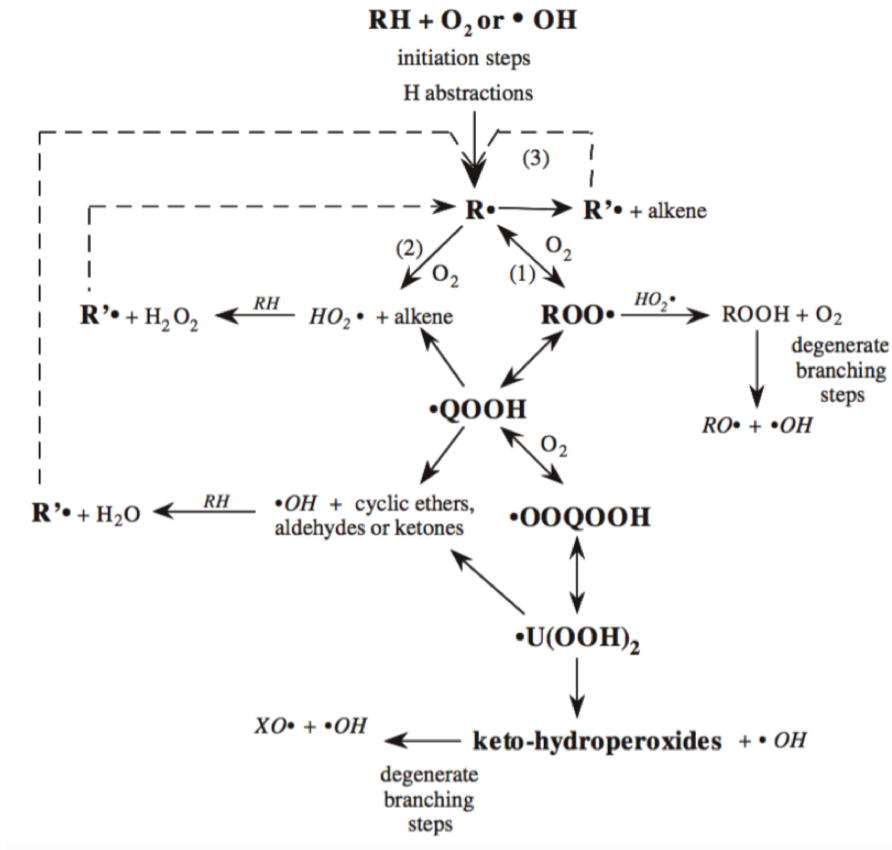


FIGURE 3.2 – Schéma simplifié du mécanisme d'oxydation des alcanes proposé par Battin-Leclerc [103].

Ces derniers étant moins réactifs que les radicaux peroxy, la réactivité du mélange va donc diminuer avec la température, et ce, jusqu'à ce que la réaction 3.5 ne devienne majoritaire. Ce comportement contre-intuitif est connu sous le terme de zone de coefficient négatif de température (NTC) qui est à la base du phénomène de flamme froide.

- Enfin pour des températures plus élevées, $T > 900 - 1000 \text{ K}$ les radicaux alkyls ont tendance à se décomposer en radicaux alkyls plus petits ainsi qu'en alcène :



Ces décompositions se reproduisent jusqu'à atteindre les mécanismes réactionnels d'oxydation des espèces C_1 et C_2 comme décrit par [62].

3.2.3 Choix du schéma cinétique

Deux schémas cinétiques suffisamment détaillés ont été retenus pour décrire l'oxydation du n-dodécane.

3.2.3.1 Le schéma de LLNL

Le premier est issu des travaux du groupe de Westbrook et Pitz au Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL). Ces derniers se sont beaucoup intéressés à la modélisation de l'oxydation et de l'auto-inflammation des alcanes aux basses températures[103].

La combustion de chaque alcane est décrite à l'aide de classes de réactions définies. Les mécanismes sont d'ailleurs développés de manière itérative. Ainsi la description d'un alcane repose en partie sur la description de tous les alcanes plus légers. Cela résulte en des schémas assez larges, typiquement de 2885 espèces et 11754 réactions pour décrire l'oxydation d'un mélange n-dodécane/m-xylène [99].

Afin d'obtenir un schéma compatible avec une simulation fluide 3D, Pei [99] a réduit le schéma détaillé en un schéma squelettique de 163 espèces et 887 réactions. Sa plage de validité s'étend sur des pressions de 1 à 80 bar, pour des richesses comprises entre 0.5 et 2 et des températures initiales entre 700 et 1600K.

3.2.3.2 Le schéma de POLIMI

Le groupe de Ranzi et Faravelli de Polytechnico di Milano (POLIMI) travaille aussi sur l'oxydation des alcanes. Les mécanismes sont développés à l'aide du code MAMOX, ici aussi de manière itérative. Ainsi le mécanisme détaillé d'oxydation du n-dodécane comporte plus de 450 espèces et environ 15000 réactions [94].

Fassoldati [94] a réduit ce mécanisme et l'a étendu afin de décrire les précurseurs de suies. Le résultat est un mécanisme de 93 espèces et 993 réactions, valide pour les hautes et basses températures.

3.2.3.3 Comparaison des schémas

Afin de pouvoir choisir entre les deux schémas, les délais d'auto-allumages à pression constante des deux mécanismes sont comparées aux données expérimentales à la Fig. 3.3.

Le mélange combustible est composé de n-dodécane et d'air à la stoechiométrie pour des pressions de 20 et 40 atmosphères, d'après les expériences de [104; 105].

Il ressort que les deux schémas reproduisent les tendances d'oxydation du n-dodécane notamment avec la présence de la NTC. Les délais d'autoallumage pour 20 atm sont assez bien reproduits. Le schéma de Livermore, en bleu sur

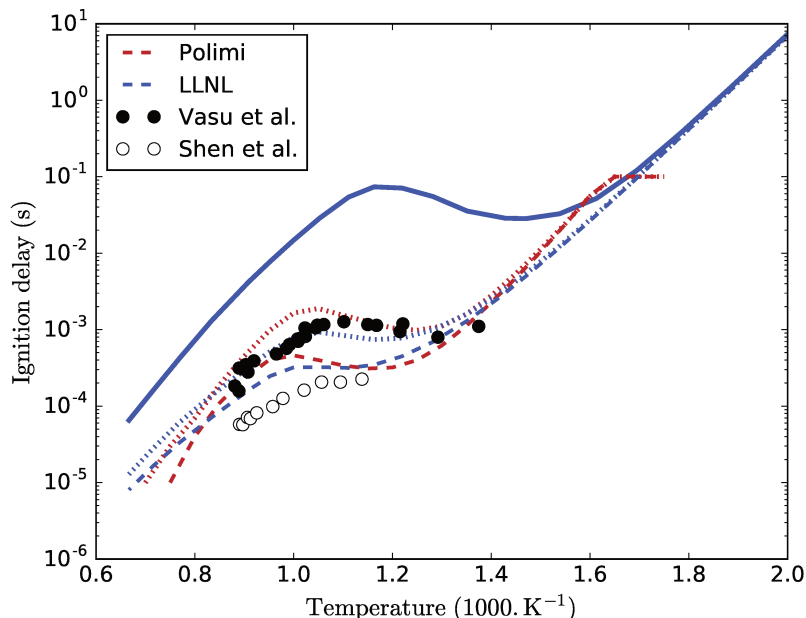


FIGURE 3.3 – Délais d’auto-allumage du mélange *n*-dodécane-air à la stoechiométrie pour des pressions de 1.7 (traits pleins), 20 (bâtonnets) et 40 atm (pointillés). Les données rouges sont obtenues à l’aide du schéma POLIMI alors que les valeurs bleues correspondent au schéma LLNL. Les points noirs correspondent aux données à 20 atm de [104]. Les points blancs représentent les valeurs expérimentales de [105] à 40 atm.

la Fig. 3.3 est assez fidèle aux données expérimentales malgré une légère sous estimation des délais pour des températures intermédiaires. Le schéma POLIMI, en rouge sur la Fig. 3.3 est aussi en assez bon accord avec l’expérience, avec une légère surestimation des délais sur la limite chaude de la NTC, pour $T \approx 1000$ K. Pour une pression de 40 atm, les deux schémas surestiment les délais d’allumage, avec cependant un écart plus faible dans le cas du mécanisme de Livermore.

Vis-à-vis du cas d’étude, les deux mécanismes semblent capables de décrire les niveaux de polluants. En effet, si le schéma de POLIMI inclus les précurseurs de suies, celui de Livermore comprend l’éthylène C_2H_4 qui est le marqueur majoritaire de dépôt de carbone dans les reformeurs autothermiques. D’autre part, il sera utilisable en l’état, si l’on souhaite enrichir la description du diesel par l’ajout d’un aromatique.

Enfin, lors du comparatif le schéma de POLIMI s’est révélé plus difficile à intégrer par les outils à notre disposition.

Pour ces différentes raisons, nous utiliserons le mécanisme de Livermore réduit par Pei [99] comme mécanisme détaillé de référence pour l’oxydation du

n-dodécane dans la suite de l'étude. Cependant un tel choix ne doit pas occulter que les conditions d'étude se situent en dehors de la zone d'optimisation du mécanisme, notamment de part la forte richesse mais aussi par la forte dilution en eau du mélange. Les résultats obtenus sont donc à prendre avec précaution.

3.2.4 Description de la zone de coefficient négatif de température

La reproduction de cette zone est un autre prérequis du schéma. D'après la Fig. 3.3 la zone de coefficient négatif de température s'étend de 689 K à 862 K pour une pression de 1.7 atm, avec un point d'inflexion vers 781 K. Ainsi nous allons nous intéresser aux cas d'allumage pour des températures de 600, 700, 800 et 900 K. En explorant l'extérieur et l'intérieur de part et d'autre du point d'inflexion de la NTC, nous pourrions mettre en évidence le basculement du mode de combustion. Les profils de températures et des radicaux OH et HO₂ sont tracés aux Fig. 3.5 et 3.6

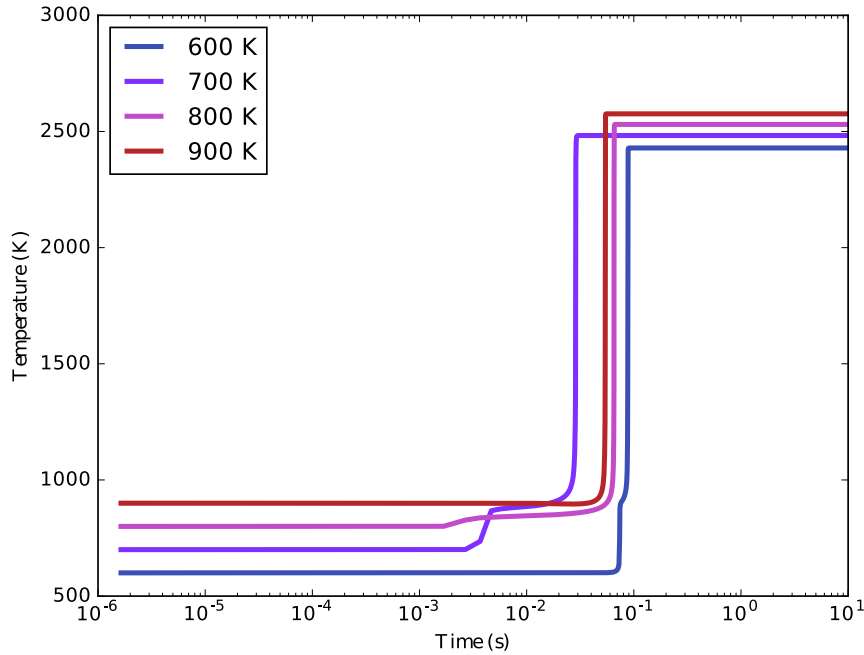


FIGURE 3.4 – Évolution de la température (en haut) et des fractions massiques de radicaux OH (à droite) et HO₂ (à gauche) pour l'auto-allumage en réacteur homogène d'un mélange n-dodécane air à la stoechiométrie et pour différentes températures initiales.

Pour des températures initiales de 700 et 800 K, un allumage "froid" est clairement identifiable. En effet une élévation de quelques dizaines de degrés sur les profils de températures, correspond à un premier pic radicalaire vers $t = 4 \cdot 10^{-3}$ s resp. $3 \cdot 10^{-3}$ s pour une température initiale $T_0 = 700$ K resp. $T_0 = 800$ K.

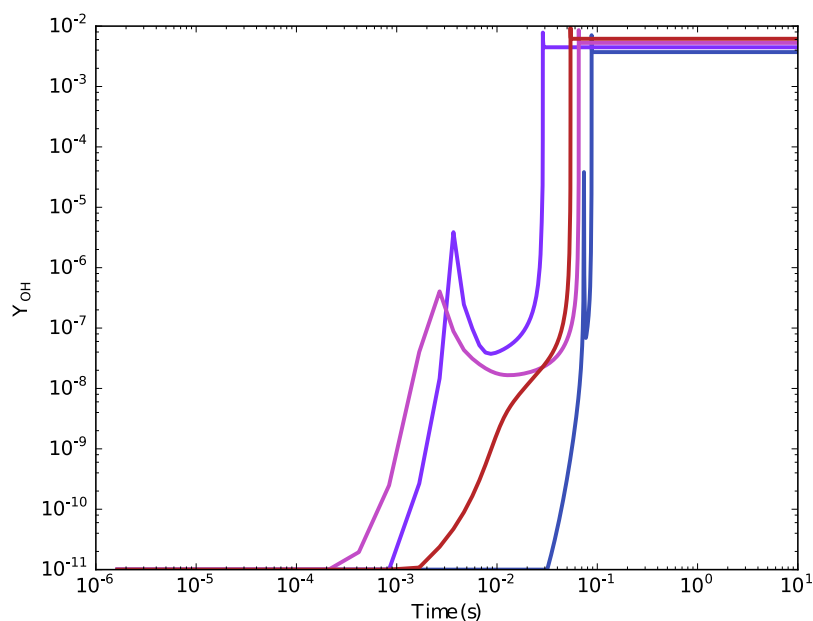


FIGURE 3.5 – Évolution de la fraction massique de radicaux OH pour l'auto-allumage en réacteur homogène d'un mélange n -dodécane air à la stoechiométrie et pour différentes températures initiales.

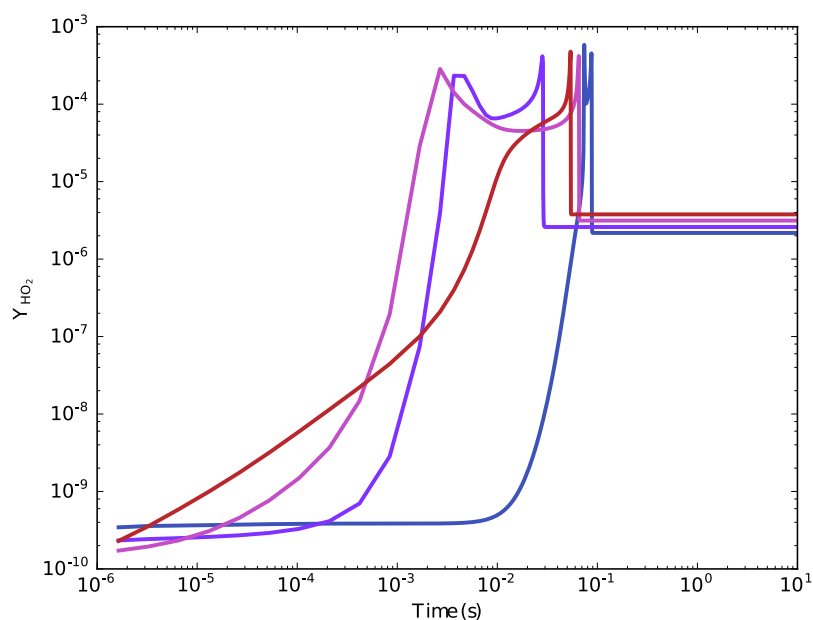


FIGURE 3.6 – Évolution de la fraction massique de radicaux HO_2 pour l'auto-allumage en réacteur homogène d'un mélange n -dodécane air à la stoechiométrie et pour différentes températures initiales.

L'allumage complet se met ensuite en place vers $t = 3 \cdot 10^{-2}$ s resp. $7 \cdot 10^{-3}$ s pour $T_0 = 700$ K resp. $T_0 = 800$ K. Il est alors lui aussi associé à une forte production de radicaux.

D'autre part, les profils de radicaux illustrent les changements de voies réactionnelles évoqués précédemment. En effet pour les basses températures, $T = 600$ K, 700 K les profils sont raides, ce qui correspond à une explosion radicalaire. Au contraire pour les températures plus élevées, notamment pour $T = 900$ K, l'allumage résulte d'une accumulation de radicaux se répartissant sur de plus longues échelles de temps. L'exemple de la concentration de HO_2 s'étalant entre 10^{-8} et 10^{-2} s est particulièrement explicite.

Ces observations sont corroborées par l'application de la méthode d'indentification des temps caractéristiques (CTS-ID) développée par Caudal [23], au niveau de ces différents temps d'allumage. Cette méthode sera décrite plus en détail au chapitre suivant. Pour l'instant, il est suffisant d'en retenir sa capacité à dégager des réactions chimiques gouvernant l'évolution locale du système chimique. Ces réactions sont associées à un temps caractéristique τ pendant lequel elles vont diriger le système. La contribution, notée γ représente l'influence de cette réaction sur la dynamique du système. Cette contribution est normalisée par celle de la réaction la plus importante.

Cette analyse a été conduite dans les conditions de flamme froide, pour une température initiale $T_0 = 700$ K et pour des températures plus élevées $T_0 = 900$ K. Dans le cas froid, l'analyse a été réalisée aux instants correspondants à l'allumage froid $\tau_{cold} = 4.678 \cdot 10^{-3}$ s, cf tableau 3.1 et à l'allumage complet $\tau_{igni} = 3.01 \cdot 10^{-2}$ s, cf tableau 3.2.

Les réactions mises en évidence sont en accord avec les voies réactionnelles évoquées dans la littérature. En effet, pour le délai froid, les réactions illustrent une série d'attaques de l'oxygène sur des alcanes et alcènes $n\text{C}_3\text{H}_7$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25-3}$, $i\text{C}_2\text{H}_7$, donnant naissance à d'autres alcanes ou alcènes de plus petite taille ou des composés oxygénés tels que $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$. Bien que quelques radicaux de petites tailles apparaissent, les molécules en jeu dans les réactions sont assez grandes. Il s'agit alors bien de la décomposition du fuel, sans que l'explosion radicalaire associée à l'allumage ne soit visible.

γ	τ_c (s)	Réaction
1.00	$1.405 \cdot 10^{-8}$	$0.32 \text{ O}_2 + 0.33 \text{ C}_2\text{H}_5 + \dots = 0.31 \text{ C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \dots$
0.73	$5.079 \cdot 10^{-9}$	$0.33 \text{ O}_2 + 0.33 \text{ NC}_3\text{H}_7 + \dots = 0.33 \text{ NC}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \dots$
0.44	$5.038 \cdot 10^{-9}$	$0.33 \text{ O}_2 + 0.27 \text{ PC}_4\text{H}_9 + 0.06 \text{ C}_6\text{H}_{13-1} + \dots = 0.27 \text{ PC}_4\text{H}_9\text{O}_2 + 0.06 \text{ C}_6\text{H}_{13}\text{O}_{2-1} + \dots$
0.42	$4.726 \cdot 10^{-8}$	$0.29 \text{ O}_2 + 0.02 \text{ OH} + 0.01 \text{ CH}_2\text{O} + 0.29 \text{ CH}_3 + \dots$ $= 0.03 \text{ H}_2\text{O} + 0.02 \text{ CO} + 0.01 \text{ CH}_3\text{O} + 0.27 \text{ CH}_3\text{O}_2 + \dots$
0.34	$3.077 \cdot 10^{-9}$	$0.33 \text{ O}_2 + 0.33 \text{ IC}_3\text{H}_7 + \dots = 0.33 \text{ IC}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \dots$
0.21	$5.081 \cdot 10^{-9}$	$0.33 \text{ O}_2 + 0.26 \text{ NC}_3\text{H}_7 + 0.01 \text{ C}_5\text{H}_{11-1} + 0.06 \text{ C}_7\text{H}_{15-1} + \dots$ $= 0.26 \text{ NC}_3\text{H}_7\text{O}_2 + 0.01 \text{ C}_5\text{H}_{11}\text{O}_{2-1} + 0.06 \text{ C}_7\text{H}_{15}\text{O}_{2-1} + \dots$
0.21	$1.091 \cdot 10^{-8}$	$0.33 \text{ O}_2 + 0.32 \text{ C}_{12}\text{H}_{25-3} + \dots = 0.31 \text{ ISO}_4 + \dots$
0.20	$1.082 \cdot 10^{-8}$	$0.24 \text{ H} + 0.01 \text{ CH}_3 + 0.04 \text{ C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + 0.02 \text{ C}_3\text{H}_6 + 0.01 \text{ C}_5\text{H}_{10-1} + 0.01 \text{ C}_6\text{H}_{12-1} + 0.11 \text{ ISO}_4 + \dots$ $= 0.05 \text{ H}_2 + 0.04 \text{ OH} + 0.11 \text{ HO}_2 + 0.05 \text{ C}_2\text{H}_5 + 0.02 \text{ CH}_3\text{CO} + 0.02 \text{ IC}_3\text{H}_7\text{O}_2 + 0.12 \text{ C}_{12}\text{H}_{25-3} + \dots$

TABLE 3.1 – Principaux temps caractéristiques τ_c et réactions associés du système chimique d'après la méthode CTS-ID pour $t = 4.678 \cdot 10^{-3}$ s et $T_0 = 700\text{K}$. Seules les réactions dont la contribution massique γ est supérieure à 0.2 sont représentées pour l'auto-inflammation d'un mélange *n*-dodécane-Air à la stoechiométrie avec $T_0 = 700\text{K}$.

γ	τ_c (s)	Réaction
1.00	$9.884 \cdot 10^{-8}$	0.05 H + 0.03 O + 0.14 O ₂ + 0.03 OH + 0.04 CH ₂ O + 0.04 CH ₄ + 0.03 C ₂ H ₆ + 0.03 C ₂ H ₅ + 0.01 C ₂ H ₄ + 0.02 CH ₂ CHO + 0.01 C ₄ H ₆ + ...
0.74	$5.287 \cdot 10^{-9}$	= 0.02 H ₂ + 0.03 H ₂ O + 0.14 HO ₂ + 0.06 CO + 0.19 CH ₃ + 0.02 HCCO + 0.02 C ₄ H ₇ -3 + ... 0.11 H + 0.15 O ₂ + 0.15 CH ₂ O + 0.04 HCO + 0.16 CH ₃ + ... = 0.04 CO + 0.14 CH ₃ O + 0.15 CH ₃ O ₂ + ...
0.56	$5.310 \cdot 10^{-5}$	0.07 H ₂ + 0.27 O ₂ + 0.02 CH ₄ + 0.04 C ₂ H ₄ + ... = 0.32 H ₂ O + 0.24 CO + ...
0.55	$1.337 \cdot 10^{-7}$	0.01 H + 0.01 H ₂ + 0.05 O ₂ + 0.03 OH + 0.05 HO ₂ + 0.34 CH ₃ + 0.01 C ₂ H ₄ + 0.03 HCCO + 0.01 C ₃ H ₅ -A + ... = 0.07 H ₂ O + 0.05 CO + 0.02 CO ₂ + 0.07 CH ₂ O + 0.02 CH ₃ OH + 0.09 CH ₄ + 0.07 C ₂ H ₆ + 0.01 C ₃ H ₆ + ...
0.54	$4.530 \cdot 10^{-8}$	0.02 H ₂ + 0.01 O + 0.03 O ₂ + 0.10 OH + 0.12 CO + 0.21 CH ₃ + 0.02 C ₂ H ₄ + 0.01 C ₂ H ₃ + 0.07 CH ₂ CO + ... = 0.08 H ₂ O + 0.02 CO ₂ + 0.01 CH ₄ + 0.01 C ₂ H ₅ + 0.22 CH ₂ CHO + ...
0.46	$5.150 \cdot 10^{-9}$	0.02 HO ₂ + 0.13 CO + 0.23 CH ₃ O + ... = 0.15 H + 0.04 O ₂ + 0.23 CH ₂ O + 0.14 HCO + ...
0.24	$6.067 \cdot 10^{-8}$	0.02 O + 0.04 OH + 0.02 HO ₂ + 0.10 CH ₃ + 0.03 C ₂ H ₆ + 0.19 C ₂ H ₄ + 0.03 CH ₃ CHO + 0.04 CH ₂ CHO + 0.03 C ₃ H ₈ + ... = 0.04 H ₂ O + 0.07 CO + 0.01 CH ₂ O + 0.31 C ₂ H ₅ + 0.02 CH ₂ CO + ...
0.23	$1.945 \cdot 10^{-8}$	0.31 H + 0.09 O ₂ + 0.04 H ₂ O + 0.01 CO + 0.03 CH ₂ O + 0.03 CH ₂ CHO + ... = 0.07 H ₂ + 0.13 O + 0.10 OH + 0.04 HO ₂ + 0.02 CH ₄ + 0.02 C ₂ H ₅ + 0.01 C ₂ H ₄ + 0.02 C ₂ H ₃ + ...
0.19	$5.310 \cdot 10^{-5}$	0.12 O ₂ + 0.07 H ₂ O + 0.40 CO + ... = 0.02 H ₂ + 0.35 CO ₂ + 0.02 C ₂ H ₄ + ...
0.15	$5.687 \cdot 10^{-9}$	0.06 O ₂ + 0.22 CO + 0.02 HCO + 0.31 C ₂ H ₃ + ... = 0.03 O + 0.03 HO ₂ + 0.03 C ₂ H ₂ + 0.03 CH ₂ CHO + 0.24 C ₂ H ₃ CO + ...

TABLE 3.2 – Principaux temps caractéristiques τ_c et réactions associées du système chimique d'après la méthode CTS-ID pour $t = 3.01 \cdot 10^{-2}$ s et $T_0 = 700$ K. Seules les réactions dont la contribution massique γ est supérieure à 0.15 sont représentées pour l'auto-inflammation d'un mélange *n*-dodécane-Air à la stoechiométrie avec $T_0 = 700$ K.

γ	τ_c (s)	Réaction
1.00	$7.381 \cdot 10^{-6}$	$0.10 \text{ H}_2 + 0.28 \text{ O}_2 + 0.02 \text{ CH}_4 + 0.03 \text{ C}_2\text{H}_4 + 0.02 \text{ C}_2\text{H}_2 + \dots = 0.29 \text{ H}_2\text{O} + 0.13 \text{ CO} + 0.07 \text{ CO}_2 + \dots$
0.76	$2.175 \cdot 10^{-6}$	$0.31 \text{ H}_2\text{O} + 0.17 \text{ CO} + \dots = 0.18 \text{ H}_2 + 0.18 \text{ O}_2 + 0.06 \text{ CO}_2 + 0.03 \text{ CH}_4 + 0.02 \text{ C}_2\text{H}_4 + 0.02 \text{ C}_2\text{H}_2 + \dots$
0.47	$2.334 \cdot 10^{-6}$	$0.18 \text{ H}_2 + 0.17 \text{ O}_2 + 0.07 \text{ CO}_2 + 0.03 \text{ CH}_4 + 0.02 \text{ C}_2\text{H}_4 + 0.02 \text{ C}_2\text{H}_2 + \dots = 0.30 \text{ H}_2\text{O} + 0.18 \text{ CO} + \dots$
0.45	$3.962 \cdot 10^{-8}$	$0.06 \text{ H} + 0.05 \text{ O} + 0.12 \text{ O}_2 + 0.19 \text{ H}_2\text{O} + 0.03 \text{ CO}_2 + 0.01 \text{ CH}_3\text{OH} + 0.01 \text{ C}_2\text{H}_4 + 0.03 \text{ C}_2\text{H}_2 + \dots$ $= 0.06 \text{ H}_2 + 0.14 \text{ OH} + 0.17 \text{ HO}_2 + 0.04 \text{ CH}_3 + 0.04 \text{ HCCO} + \dots$
0.39	$1.322 \cdot 10^{-7}$	$0.06 \text{ H} + 0.02 \text{ O} + 0.20 \text{ O}_2 + 0.07 \text{ OH} + 0.01 \text{ HO}_2 + 0.06 \text{ C}_2\text{H}_4 + 0.02 \text{ CH}_2\text{CO} + \dots$ $= 0.01 \text{ H}_2 + 0.25 \text{ H}_2\text{O} + 0.15 \text{ CO} + 0.05 \text{ CO}_2 + 0.03 \text{ CH}_2\text{O} + \dots$
0.31	$1.298 \cdot 10^{-8}$	$0.28 \text{ H} + 0.09 \text{ O}_2 + 0.01 \text{ H}_2\text{O} + 0.02 \text{ CO} + 0.04 \text{ CH}_2\text{O} + 0.04 \text{ C}_2\text{H}_3 + 0.01 \text{ HCCO} + \dots$ $= 0.08 \text{ H}_2 + 0.18 \text{ O} + 0.02 \text{ OH} + 0.05 \text{ HO}_2 + 0.01 \text{ CH}_4 + 0.01 \text{ CH}_2 + 0.01 \text{ C}_2\text{H}_5$ $+ 0.02 \text{ C}_2\text{H}_4 + 0.06 \text{ C}_2\text{H}_2 + \dots$
0.26	$8.508 \cdot 10^{-8}$	$0.03 \text{ H} + 0.06 \text{ O}_2 + 0.07 \text{ OH} + 0.05 \text{ HO}_2 + 0.15 \text{ CH}_2\text{O} + 0.01 \text{ CH}_4 + 0.02 \text{ C}_2\text{H}_4 + \dots$ $= 0.08 \text{ H}_2 + 0.19 \text{ H}_2\text{O} + 0.17 \text{ CO} + 0.03 \text{ CO}_2 + 0.02 \text{ HOCHO} + 0.01 \text{ CH}_3 + \dots$
0.25	$1.264 \cdot 10^{-8}$	$0.08 \text{ H}_2 + 0.17 \text{ O} + 0.07 \text{ HO}_2 + 0.01 \text{ CH}_2 + 0.02 \text{ C}_2\text{H}_4 + 0.09 \text{ C}_2\text{H}_2 + \dots$ $= 0.23 \text{ H} + 0.10 \text{ O}_2 + 0.01 \text{ CO} + 0.04 \text{ CH}_2\text{O} + 0.08 \text{ C}_2\text{H}_3 + 0.01 \text{ HCCO} + \dots$
0.22	$4.916 \cdot 10^{-8}$	$0.05 \text{ H} + 0.10 \text{ O}_2 + 0.10 \text{ H}_2\text{O} + 0.25 \text{ CH}_3 + 0.01 \text{ C}_2\text{H}_4 + 0.02 \text{ HCCO} + \dots$ $= 0.01 \text{ H}_2 + 0.06 \text{ OH} + 0.07 \text{ HO}_2 + 0.11 \text{ CH}_2\text{O} + 0.02 \text{ CH}_3\text{OH} + 0.10 \text{ CH}_4 + 0.03 \text{ C}_2\text{H}_6 + \dots$
0.17	$7.381 \cdot 10^{-6}$	$0.03 \text{ H}_2 + 0.29 \text{ CO}_2 + 0.01 \text{ CH}_4 + 0.03 \text{ C}_2\text{H}_4 + 0.02 \text{ C}_2\text{H}_2 + \dots = 0.14 \text{ H}_2\text{O} + 0.43 \text{ CO} + \dots$

TABLE 3.3 – Principaux temps caractéristiques τ_c et réactions associés du système chimique d'après la méthode CTS-ID pour $t = 5.408 \cdot 10^{-2}$ s et $T_0 = 900\text{K}$. Seules les réactions dont la contribution massique γ est supérieure à 0.15 sont représentées pour l'auto-inflammation d'un mélange *n*-dodécane-Air à la stoechiométrie avec $T_0 = 900\text{K}$.

À l’opposé, pour le délai d’allumage complet, les réactions radicalaires très rapides, $\tau \approx 10^{-8}$ s, font majoritairement intervenir des radicaux légers de la chimie de l’hydrogène H, OH, HO₂ et du C₁ tels que HCCO, CH₂O, CH₃. Il apparaît donc une véritable explosion radicalaire en accord avec les descriptions discutées précédemment.

Les résultats de l’analyse effectuée lors de l’allumage $\tau_{igni} = 5.408 \cdot 10^{-2}$ s pour une température initiale de $T_0 = 900$ K, disponibles au tableau 3.3 soulignent eux aussi l’importance des réactions radicalaires dans l’allumage. Ils restent donc en accord avec les comportements attendus.

Deux méthodes ont donc pu confirmer l’accord des résultats obtenus avec les comportements connus dans la littérature. Ainsi le schéma choisi s’avère tout à fait apte à décrire la zone de coefficient négatif.

3.2.5 Variation des paramètres

Les conditions de pression, de richesse et de dilution en eau dans un reformeur sont assez éloignées de celles de combustions plus classiques. Il semble alors opportun de qualifier l’impact de ces paramètres sur l’évolution chimique du système.

3.2.5.1 Influence de la pression

L’impact de la pression sur le système est visible à la Fig. 3.3 discutée plus haut. Il ressort clairement que la pression joue un rôle accélérateur sur l’oxydation du mélange. Cependant l’amplitude de l’effet tend à s’estomper pour les fortes pressions.

Cela s’explique par un effet thermodynamique d’augmentation de la concentration des espèces réactives. L’augmentation en pression est également associée avec une réduction de la zone de coefficient négatif de température, celle-ci étant légèrement repoussée vers les plus hautes températures. La pression favorisant la production radicalaire, la concentration de radicaux lors de la décomposition du fuel augmente permettant alors d’initier l’allumage complet. Ainsi la probabilité d’apparition du phénomène d’allumage froid est réduite et avec elle, la zone de coefficient négatif.

3.2.5.2 Effet de la dilution en eau

Pour un mélange à la stoechiométrie, l’addition d’eau à un fort rôle sur la température de fin de combustion comme visible à la Fig. 3.7. Cependant ceci s’explique par pur effet thermodynamique. Les températures de flamme adiabatique pour les différentes fraction massique de dilution du diesel, a , sont reproduites au tableau 3.4. Les valeurs de dilution peuvent sembler particulièrement élevée cependant il s’agit de dilution en moles, la conversion en masse donnerait des valeurs plus faibles. L’effet cinétique de l’ajout d’eau semble, dans ces

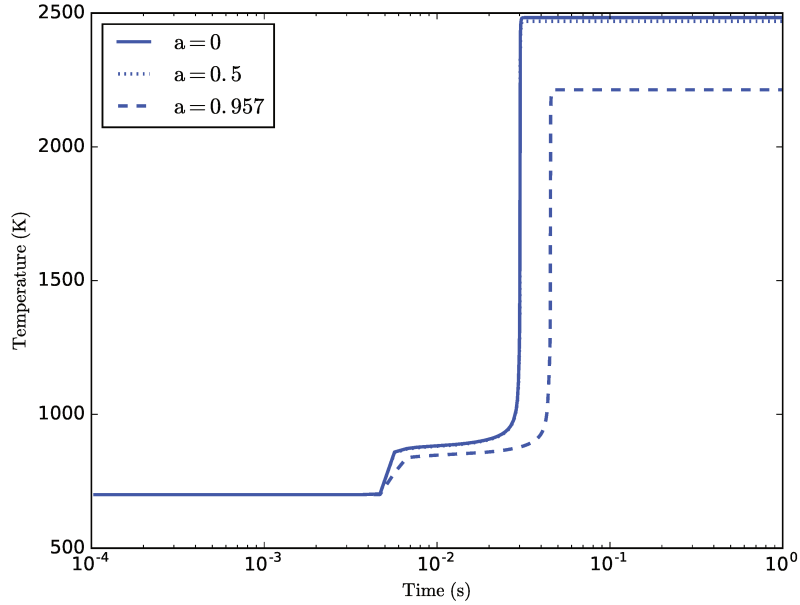


FIGURE 3.7 – Profil de température d'auto-allumage en réacteur homogène d'un mélange à la stoechiométrie pour différentes dilution en eau et une température initiale de 700 K.

a	0	0.5	0.957
T_{ad} (K)	2488	2474	2220

TABLE 3.4 – Température adiabatique de combustion pour le mélange à la stoechiométrie et différentes dilutions en eau. La température initiale est de 700 K.

conditions de fonctionnement et avec ce schéma, assez restreint.

3.2.5.3 Impact de la richesse

L'impact de la richesse sur la zone de coefficient négatif est assez significatif. En se référant à la Fig. 3.8, il apparaît que cette dernière zone peut être grandement atténuée dans le cas de mélange pauvre.

D'autre part, dans le cas d'un mélange très riche $\Phi = 3.35$, la chimie post oxydation est grandement changée. L'état d'équilibre post oxydation composé d'eau, et de dioxyde de carbone comme visible à la Fig. 3.9, est remplacé par des réactions lentes. Celles-ci sont endothermiques, consomment de l'eau et du dioxyde de carbone pour former du monoxyde de carbone et du dihydrogène, cf Fig. 3.10.

Ces réactions correspondant au reformage seront analysées plus en détails ultérieurement.

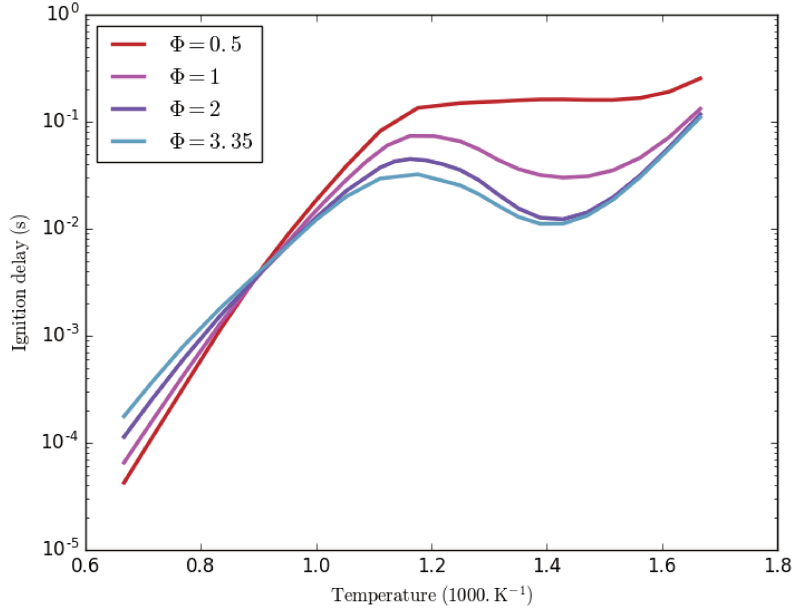


FIGURE 3.8 – Impact de la richesse sur le délai d'autoallumage pour un mélange *n*-dodécane air à la stoechiométrie

3.3 Application au reformage

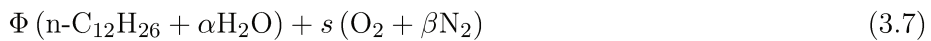
Dans cette section, nous allons représenter le système à l'aide d'un réacteur parfaitement agité. En effet, ce genre de réacteur permet de faire entrer en compétition les phénomènes de mélange et les réactions chimiques.

Avant cela nous allons poser un système de notation de manière à lier le vocabulaire du milieu de la combustion à celui des procédés.

Des profils d'allumage dans les conditions du reformage seront également analysés, afin de dégager la dynamique du système chimique dans le cas de l'ATR 7.

3.3.1 Système de notation

Se référant à la Fig. 1.10, un mélange eau - diesel est injecté dans le système d'étude avant d'être mélangé plus tardivement à de l'air. En reprenant les notations de l'équation globale de combustion du *n*-dodécane dans l'air, on obtient la description suivante pour le mélange :



Où il apparaît que le *n*-dodécane est dilué par un rapport molaire α d'eau. De même, l'air contient une portion de rapport molaire $\beta = 3.76$ d'azote. On

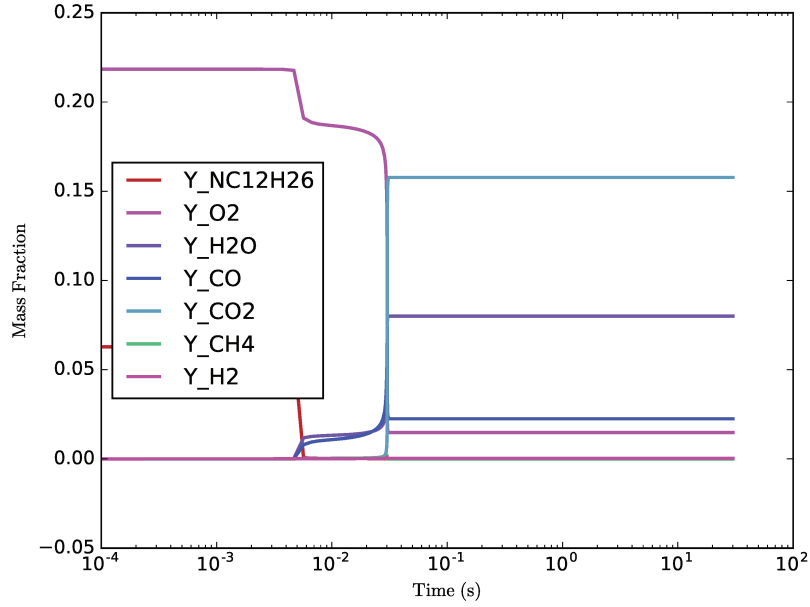


FIGURE 3.9 – Profil des espèces majoritaires au cours de l'allumage en réacteur homogène d'un mélange à la stoechiométrie n-dodécane - air et une pression de 1.7 atm. La température initiale est de 700 K.

introduit aussi le coefficient stoechiométrique de l'oxydant vérifiant :

$$s = \left(\frac{n_{O_2}}{n_{fuel}} \right)_{stoechio} \quad (3.8)$$

Pour la suite nous travaillerons avec la fraction molaire de dilution de fuel :

$$a = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + n_{fuel}} \quad (3.9)$$

La relation (3.7) fait également intervenir la richesse Φ qui se définit comme le rapport massique ou molaire de carburant sur oxydant, par rapport à la valeur à la stoechiométrie. Plus simplement :

$$\Phi = \frac{m_{carb}}{m_{Ox}} \left(\frac{m_{carb}}{m_{Ox}} \right)_{stoechio}^{-1} = \frac{n_{carb}}{n_{Ox}} s \quad (3.10)$$

En combustion, cette grandeur est utilisée pour décrire l'abondance ($\Phi > 1$) ou la rareté ($\Phi < 1$) de carburant par rapport à l'oxydant.

Dans le milieu des procédés, les grandeurs suivies sont les rapports eau sur carbone et oxygène sur carbone :

$$\begin{aligned} S/C &= \frac{n_{H_2O}}{n_C} \\ O_2/C &= \frac{n_{O_2}}{n_C} \end{aligned} \quad (3.11)$$

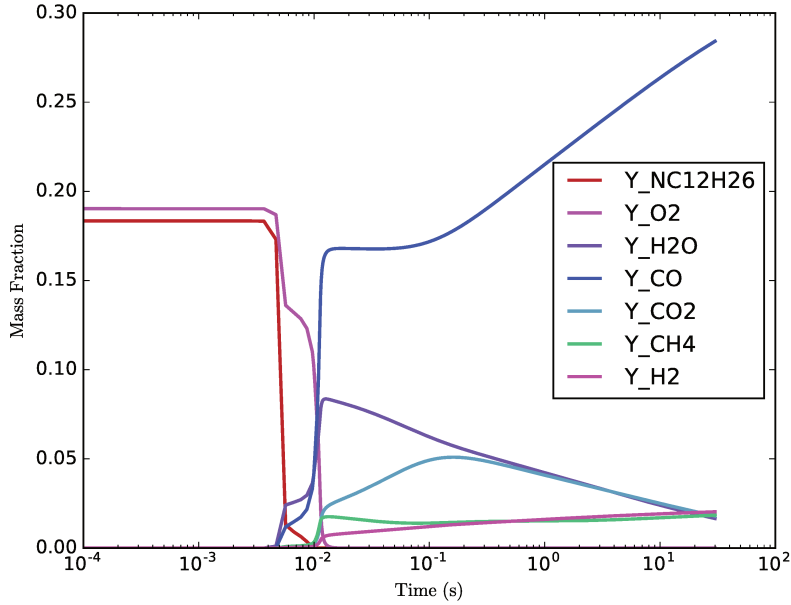


FIGURE 3.10 – Profil des espèces majoritaires au cours de l’allumage en réacteur homogène d’un mélange riche $\phi = 3.35$ n-dodécane - air et une pression de 1.7 atm. La température initiale est de 700 K.

qui comparent respectivement le nombre de molécules d’eau et d’oxygène au nombre d’atomes de carbone du mélange.

En notant le nombre de carbone et d’hydrogène du carburant $n_C(F)$, $n_H(F)$, on peut relier les deux jeux de grandeurs :

$$\begin{aligned} \Phi &= \frac{1}{O_2/C} \left(1 + \frac{n_H(F)}{4n_C(F)} \right) \\ a &= \frac{1}{1+(n_C(F) S/C)^{-1}} \end{aligned} \quad (3.12)$$

Ces relations nous permettront de commenter les résultats en fonction de la littérature de la combustion et des procédés. D’autre part, il est intéressant de remarquer que maintenir un même rapport eau sur carbone nécessite une plus grande dilution avec un fuel plus lourd.

3.3.2 Conditions d’entrée

Dans son étude [52], Pors a recourt à du tétradécane de formule n-C₁₄H₃₀. Le n-dodécane étant plus léger, les valeurs d’injection se retrouvent légèrement modifiées. Les grandeurs utilisées pour la suite de l’étude sont corrigées afin de garantir le même débit d’atome de carbone. Elles sont disponibles au tableau 3.5.

Espèce	n-dodécane	eau	air
Débit massique ($kg.s^{-1}$)	$3.61 \cdot 10^{-4}$	$8.61 \cdot 10^{-4}$	$1.61 \cdot 10^{-3}$

TABLE 3.5 – Débits massiques en entrée pour le réacteur ATR 7 alimenté en n-dodécane.

Dans notre cas, l'utilisation de n-dodécane implique $n_C(F) = 12$, $s = 18.5$. Ainsi on obtient une richesse et une fraction molaire de dilution :

$$\Phi = 3.35, a = 0.957 \quad (3.13)$$

ou de manière équivalente :

$$O_2/C = 0.46, S/C = 1.88 \quad (3.14)$$

3.3.3 Profils d'allumage

Afin de mieux comprendre la dynamique du mélange dans les conditions de reformage, deux études d'auto-allumages ont été réalisées. La première se déroule à basse température pour $T_0 = 700$ K, la deuxième a lieu hors de la zone de coefficient négatif pour $T_0 = 900$ K.

Les évolutions de la température pour des températures initiales de 700 K et 900 K sont respectivement présentées aux Fig. 3.11 et 3.15. Les profils des espèces majoritaires, Fig. 3.12 et 3.16, des principaux radicaux, Fig. 3.13 et 3.17 et des principaux intermédiaires carbonés, Fig. 3.14 et 3.18, sont également disponibles.

Les temps caractéristiques et réactions associées ont par ailleurs été calculés pour différents instants de l'allumage.

De ces études, il ressort que le processus se déroule en quatre étapes de durées et de cinétiques chimiques bien distinctes :

- La première étape consiste en une décomposition du fuel. Celle ci peut avoir lieu lors d'un allumage froid comme dans le cas d'une combustion classique. En effet, pour une température initiale $T_0 = 700$ K, les réactions mises en évidence au tableau 3.6, pour le temps $t = 3.678 \cdot 10^{-3}$ s, associées à une faible augmentation de température, sont similaires à celles observées pour un mélange stoechiométrique, cf tableau 3.1. À plus haute température $T_0 = 900$ K, cette décomposition intervient dans le front d'allumage, comme illustré au tableau 3.7.
- La seconde correspond bel et bien à un emballement radicalaire de la réaction, les courbes de radicaux OH et HO₂, Fig. 3.13 et 3.17, étant similaires à celles observées lors de l'étude de la NTC, Fig. 3.5 et 3.6. Cependant les intermédiaires carbonés légers tels que C₂H₄, C₂H₆ vont

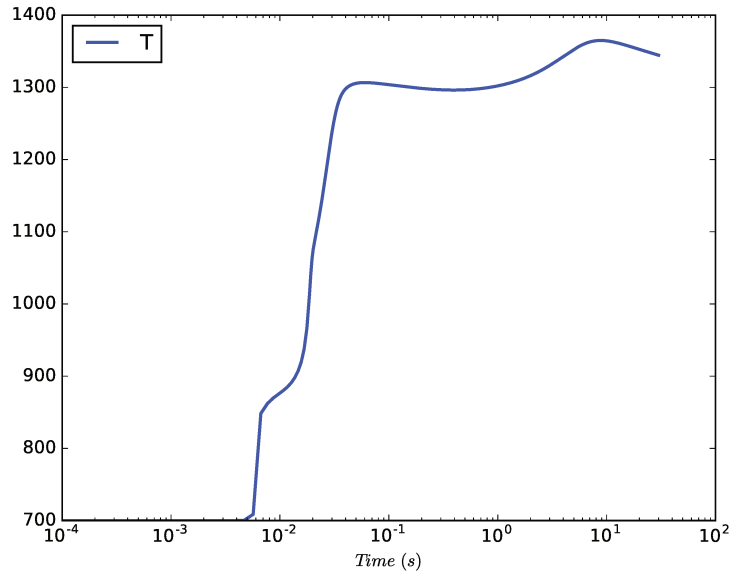


FIGURE 3.11 – Profil de température pour l'auto-allumage en réacteur homogène et pour une température initiale de 700 K et une pression de 1.7 atm, dans les conditions de reformage.

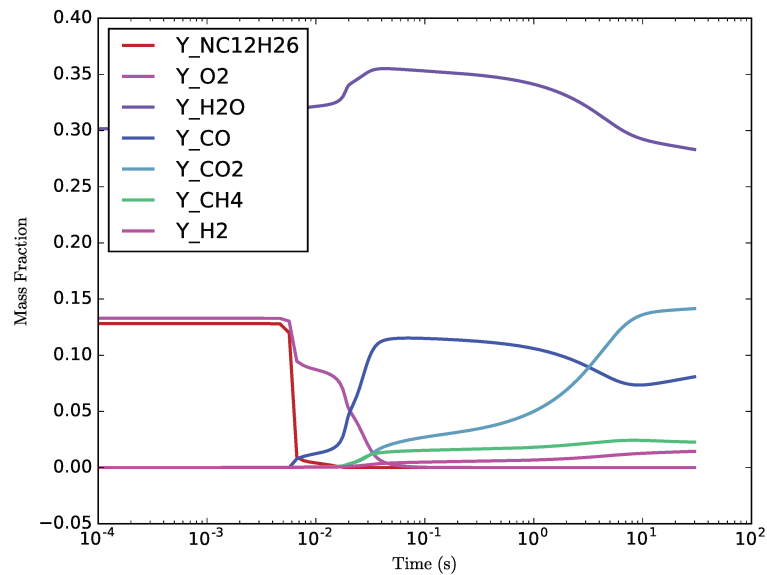


FIGURE 3.12 – Profils des espèces majoritaires pour l'auto-allumage en réacteur homogène et pour une température initiale de 700 K et une pression de 1.7 atm, dans les conditions de reformage.

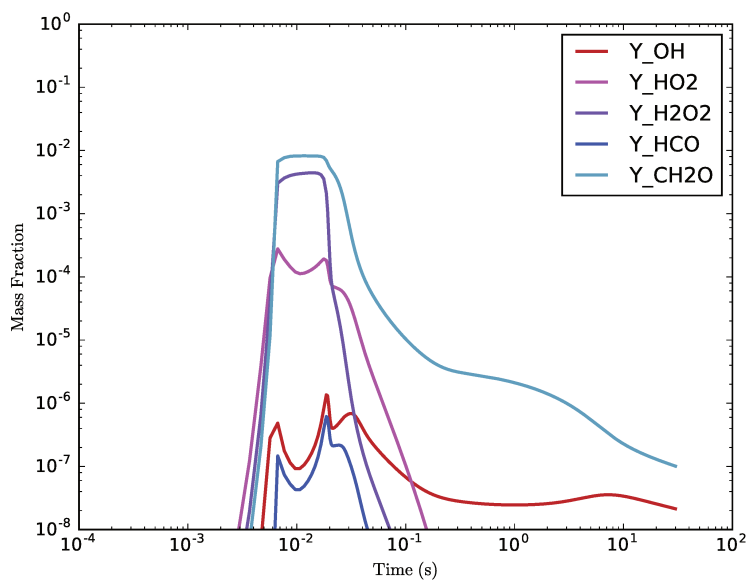


FIGURE 3.13 – Profil des principaux radicaux, lors d'un auto-allumage en réacteur homogène, pour une température initiale de 700 K et une pression de 1.7 atm, dans les condition de reformage.

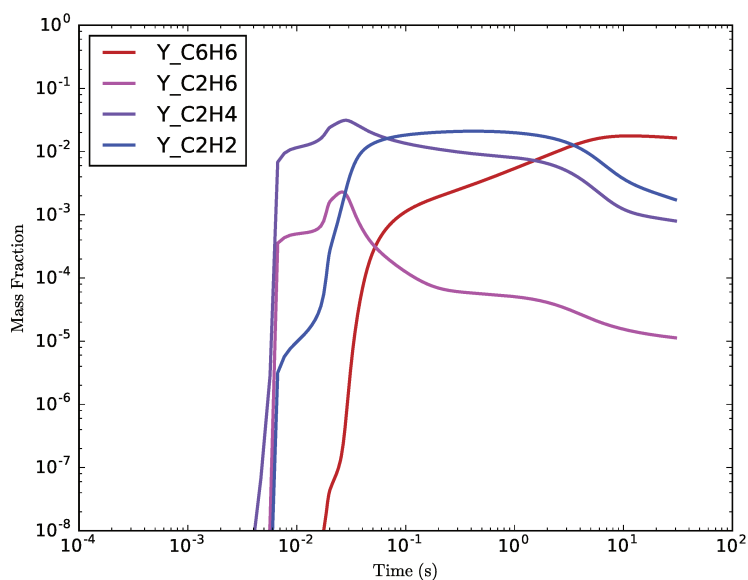


FIGURE 3.14 – Profil des principaux intermédiaires carbonés, lors d'un auto-allumage en réacteur homogène, pour une température initiale de 700 K et une pression de 1.7 atm, dans les condition de reformage.

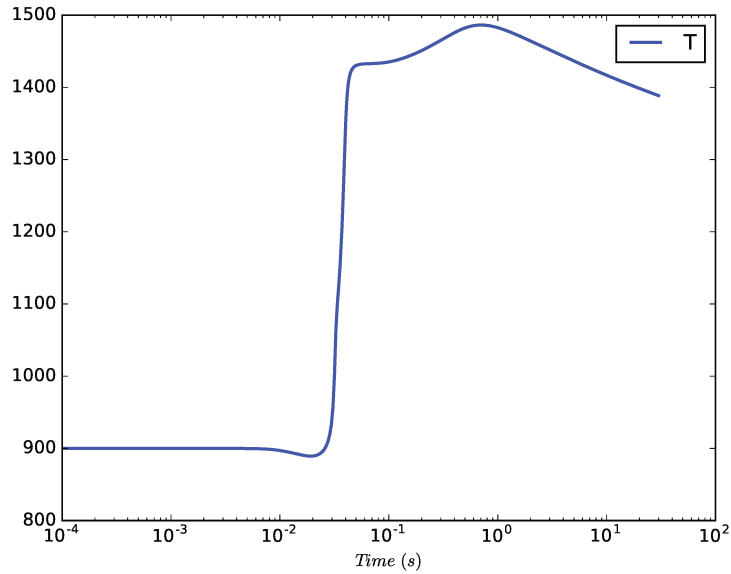


FIGURE 3.15 – Profil de température, lors d'un auto-allumage en réacteur homogène, pour une température initiale de 900 K et une pression de 1.7 atm, dans les conditions de reformage.

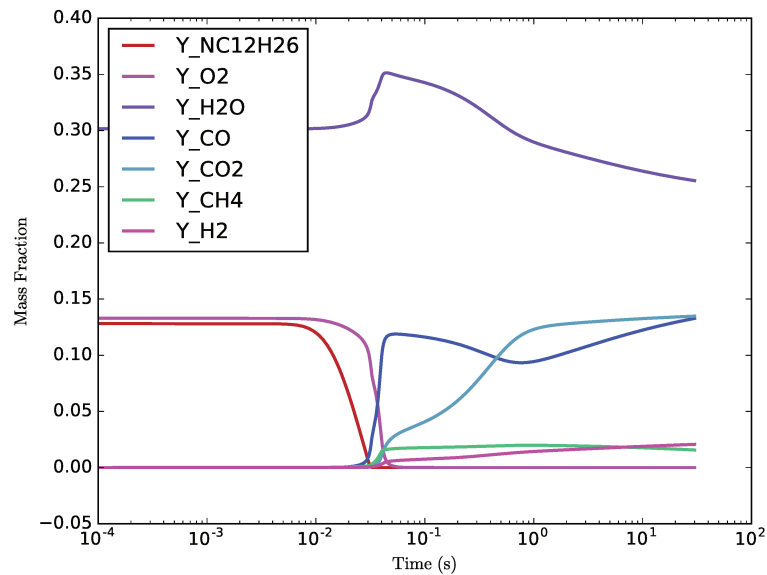


FIGURE 3.16 – Profils des espèces majoritaires, lors d'un auto-allumage en réacteur homogène, pour une température initiale de 900 K et une pression de 1.7 atm, dans les conditions de reformage.

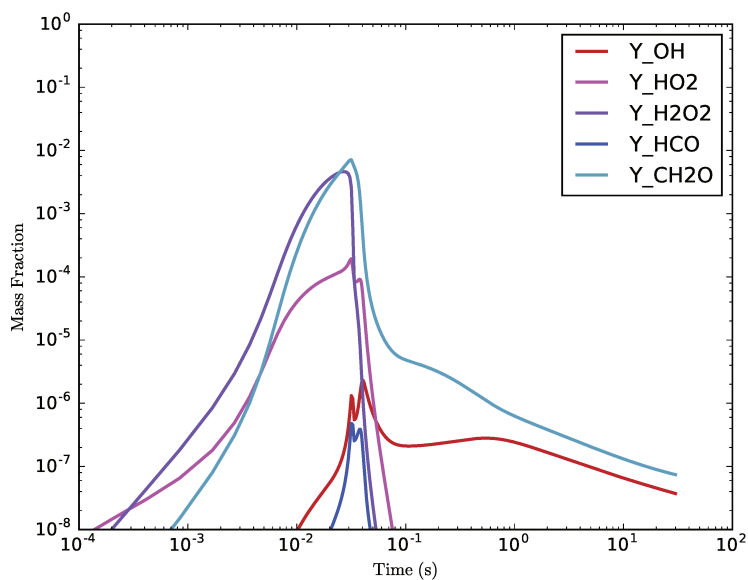


FIGURE 3.17 – Profil des principaux radicaux, lors d'un auto-allumage en réacteur homogène, pour une température initiale de 900 K et une pression de 1.7 atm, dans les condition de reformage.

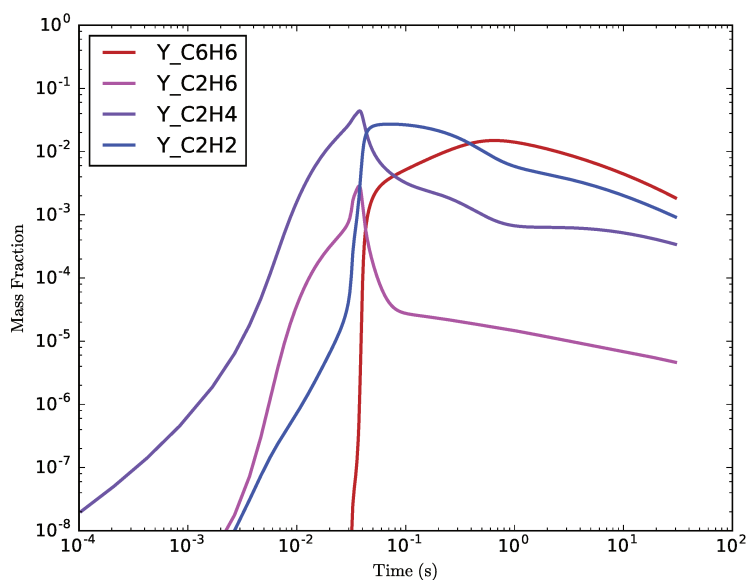


FIGURE 3.18 – Profil des principaux intermédiaires carbonés, lors d'un auto-allumage en réacteur homogène, pour une température initiale de 900 K et une pression de 1.7 atm, dans les condition de reformage.

jouer un plus grand rôle cinétique comme visible au tableau 3.8, résultant en de fortes concentrations d'éthylène et d'acétylène.

- Viennent ensuite plus tardivement $t > 1$ s des réactions exothermiques. Ces réactions sont cinétiquement contrôlées par les radicaux des chimies de l'hydrogène et du C_1 ainsi que les intermédiaires carbonés évoqués plus haut, cf tableau 3.9. Il résulte une diminution des intermédiaires carbonés à l'exception du benzène qui est fortement produit. Le monoxyde de carbone et l'eau sont aussi consommés au profit du méthane, du dioxyde de carbone et de l'hydrogène.
- Enfin des réactions endothermiques lentes se mettent en place. Là encore ces dernières semblent pilotées par les intermédiaires carbonés. Elles s'accompagnent par la fin de production du benzène, du dioxyde de carbone et du méthane. Le monoxyde de carbone est par ailleurs largement produit.

γ	τ_c (s)	Réaction
1.00	$2.308 \cdot 10^{-9}$	$0.33 \text{ O}_2 + 0.33 \text{ ISO}_8 + \dots = 0.14 \text{ ISO}_4 + 0.19 \text{ ISO}_3 + \dots$
0.81	$8.260 \cdot 10^{-9}$	$0.16 \text{ O}_2 + 0.18 \text{ OH} + 0.18 \text{ NC}_{12}\text{H}_{26} + 0.03 \text{ C}_{12}\text{H}_{25-2} + 0.04 \text{ ISO}_8 + \dots$ $= 0.18 \text{ H}_2\text{O} + 0.02 \text{ C}_{12}\text{H}_{25-1} + 0.07 \text{ C}_{12}\text{H}_{25-3} + 0.06 \text{ C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_2-2 + 0.02 \text{ ISO}_4 + 0.08 \text{ ISO}_3 + \dots$
0.58	$1.531 \cdot 10^{-8}$	$0.33 \text{ O}_2 + 0.33 \text{ C}_{12}\text{H}_{25-3} + \dots = 0.33 \text{ ISO}_4 + \dots$
0.46	$3.841 \cdot 10^{-9}$	$0.32 \text{ O}_2 + 0.33 \text{ ISO}_5 + \dots = 0.01 \text{ ISO}_4 + 0.32 \text{ ISO}_1 + \dots$
0.41	$3.809 \cdot 10^{-9}$	$0.32 \text{ O}_2 + 0.33 \text{ ISO}_6 + \dots = 0.01 \text{ ISO}_3 + 0.32 \text{ ISO}_2 + \dots$
0.40	$1.132 \cdot 10^{-7}$	$0.33 \text{ O}_2 + 0.33 \text{ CH}_3\text{COCH}_2 + \dots = 0.33 \text{ CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2 + \dots$
0.33	$4.016 \cdot 10^{-9}$	$0.33 \text{ O}_2 + 0.33 \text{ C}_{12}\text{H}_{25-2} + \dots = 0.33 \text{ C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_2-2 + \dots$
0.21	$3.923 \cdot 10^{-9}$	$0.33 \text{ O}_2 + 0.34 \text{ C}_{12}\text{OOH}_2-4 + \dots = 0.33 \text{ C}_{12}\text{OOH}_2-4\text{O}_2 + \dots$
0.13	$6.710 \cdot 10^{-9}$	$0.25 \text{ NC}_3\text{H}_7\text{O}_2 + 0.03 \text{ C}_5\text{H}_{11-1} + 0.22 \text{ C}_7\text{H}_{15-1} + \dots$ $= 0.25 \text{ NC}_3\text{H}_7 + 0.03 \text{ C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2-1 + 0.22 \text{ C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2-1 + \dots$
0.10	$2.012 \cdot 10^{-4}$	$0.34 \text{ O}_2 + 0.19 \text{ NC}_{12}\text{H}_{26} + \dots$ $= 0.19 \text{ H}_2\text{O} + 0.01 \text{ CH}_3\text{CHO} + 0.01 \text{ CH}_2\text{CO} + 0.01 \text{ C}_2\text{H}_5\text{CHO} + 0.01 \text{ NC}_3\text{H}_7\text{COCH}_2$ $+ 0.01 \text{ NC}_5\text{H}_{11}\text{CHO} + 0.01 \text{ NC}_4\text{H}_9\text{COCH}_2 + 0.01 \text{ C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_2-2 + 0.02 \text{ ISO}_4$ $+ 0.01 \text{ ISO}_3 + 0.01 \text{ ISO}_{12} + 0.02 \text{ ISO}_9 + 0.03 \text{ ISO}_{10} + 0.01 \text{ NC}_8\text{H}_{17}\text{CHO} + 0.01 \text{ NC}_6\text{H}_{13}\text{CHO} + \dots$

TABLE 3.6 – Principaux temps caractéristiques τ_c et réactions associées du système chimique d'après la méthode CTS-ID pour $t = 3.678 \cdot 10^{-3}$ s et $T_0 = 700\text{K}$. Seules les réactions dont la contribution massique γ est supérieure à 0.15 sont représentées pour l'auto-inflammation d'un mélange *n*-dodécane-Air dans les conditions de reformage avec $T_0 = 700\text{K}$ et une pression de 1.7 atm.

γ	τ_c (s)	Réaction
1.00	$7.591 \cdot 10^{-8}$	$0.29 \text{ O}_2 + 0.30 \text{ CH}_3 + 0.01 \text{ NC}_3\text{H}_7 + \dots = 0.29 \text{ CH}_3\text{O}_2 + 0.01 \text{ C}_2\text{H}_4 + \dots$
0.83	$5.364 \cdot 10^{-9}$	$0.15 \text{ H} + 0.07 \text{ O}_2 + 0.01 \text{ CO} + 0.01 \text{ C}_2\text{H}_4 + 0.02 \text{ IC}_3\text{H}_7 + 0.04 \text{ NC}_3\text{H}_7 + 0.04 \text{ C}_3\text{H}_6$ $+ 0.02 \text{ PC}_4\text{H}_9 + 0.05 \text{ C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2\text{-1} + 0.03 \text{ C}_{10}\text{H}_{21}\text{-5} + 0.04 \text{ C}_9\text{H}_{17} + \dots$ $= 0.03 \text{ H}_2 + 0.02 \text{ HO}_2 + 0.02 \text{ HCO} + 0.02 \text{ CH}_3 + 0.03 \text{ C}_2\text{H}_5 + 0.05 \text{ C}_3\text{H}_5\text{-A} + 0.04 \text{ NC}_3\text{H}_7\text{O}_2$ $+ 0.04 \text{ IC}_3\text{H}_7\text{O}_2 + 0.02 \text{ PC}_4\text{H}_9\text{O}_2 + 0.04 \text{ C}_6\text{H}_{12}\text{-1} + 0.05 \text{ C}_7\text{H}_{15}\text{-1} + 0.01 \text{ C}_{10}\text{H}_{21}\text{-2} + \dots$
0.63	$4.483 \cdot 10^{-9}$	$0.32 \text{ O}_2 + 0.32 \text{ IC}_3\text{H}_7 + \dots = 0.32 \text{ IC}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \dots$
0.44	$5.307 \cdot 10^{-9}$	$0.01 \text{ H}_2 + 0.18 \text{ O}_2 + 0.01 \text{ HO}_2 + 0.01 \text{ C}_2\text{H}_5 + 0.03 \text{ NC}_3\text{H}_7 + 0.06 \text{ C}_3\text{H}_5\text{-A} + 0.02 \text{ IC}_3\text{H}_7\text{O}_2$ $+ 0.02 \text{ C}_5\text{H}_{11}\text{-1} + 0.05 \text{ C}_6\text{H}_{12}\text{-1} + 0.17 \text{ C}_7\text{H}_{15}\text{-1} + \dots$ $= 0.06 \text{ H} + 0.02 \text{ C}_2\text{H}_4 + 0.01 \text{ C}_3\text{H}_6 + 0.03 \text{ NC}_3\text{H}_7\text{O}_2 + 0.02 \text{ C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{-1}$ $+ 0.16 \text{ C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2\text{-1} + 0.05 \text{ C}_9\text{H}_{17} + \dots$
0.35	$5.278 \cdot 10^{-9}$	$0.03 \text{ H} + 0.05 \text{ O}_2 + 0.02 \text{ NC}_3\text{H}_7 + 0.26 \text{ C}_3\text{H}_5\text{-A} + 0.26 \text{ C}_6\text{H}_{12}\text{-1} + 0.02 \text{ C}_7\text{H}_{15}\text{-1} + \dots$ $= 0.02 \text{ NC}_3\text{H}_7\text{O}_2 + 0.02 \text{ C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2\text{-1} + 0.26 \text{ C}_9\text{H}_{17} + \dots$
0.33	$5.566 \cdot 10^{-9}$	$0.03 \text{ C}_2\text{H}_4 + 0.06 \text{ NC}_3\text{H}_7\text{O}_2 + 0.06 \text{ PC}_4\text{H}_9\text{O}_2 + 0.02 \text{ C}_6\text{H}_{12}\text{-1} + 0.01 \text{ C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{-1} + 0.07 \text{ C}_7\text{H}_{15}\text{-1}$ $+ 0.03 \text{ C}_7\text{H}_{14}\text{-1} + 0.04 \text{ C}_{10}\text{H}_{21}\text{-1} + 0.05 \text{ C}_{10}\text{H}_{21}\text{-2} + 0.07 \text{ C}_8\text{H}_{17}\text{-4} + 0.03 \text{ C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{-1} + \dots$ $= 0.08 \text{ O}_2 + 0.05 \text{ NC}_3\text{H}_7 + 0.01 \text{ C}_3\text{H}_6 + 0.05 \text{ PC}_4\text{H}_9 + 0.02 \text{ C}_5\text{H}_{10}\text{-1} + 0.07 \text{ C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2\text{-1}$ $+ 0.14 \text{ C}_{10}\text{H}_{21}\text{-5} + 0.08 \text{ C}_8\text{H}_{17}\text{-1} + \dots$
0.33	$3.412 \cdot 10^{-3}$	$0.28 \text{ O}_2 + 0.01 \text{ C}_2\text{H}_4 + 0.04 \text{ C}_3\text{H}_6 + 0.01 \text{ C}_4\text{H}_8\text{-1} + \dots$ $= 0.04 \text{ H}_2 + 0.23 \text{ H}_2\text{O} + 0.26 \text{ CO} + 0.01 \text{ CO}_2 + 0.02 \text{ CH}_4 + 0.03 \text{ C}_2\text{H}_3\text{CHO} + \dots$
0.24	$5.123 \cdot 10^{-9}$	$0.02 \text{ H} + 0.03 \text{ CH}_3 + 0.04 \text{ C}_2\text{H}_4 + 0.27 \text{ NC}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \dots = 0.25 \text{ O}_2 + 0.31 \text{ NC}_3\text{H}_7 + \dots$
0.21	$7.233 \cdot 10^{-8}$	$0.22 \text{ CH}_3\text{O}_2 + 0.02 \text{ C}_2\text{H}_4 + 0.07 \text{ C}_2\text{H}_3 + 0.01 \text{ C}_3\text{H}_6 + \dots$ $= 0.01 \text{ H}_2 + 0.10 \text{ O}_2 + 0.01 \text{ H}_2\text{O} + 0.05 \text{ HO}_2 + 0.05 \text{ CO} + 0.02 \text{ CH}_2\text{O} + 0.26 \text{ CH}_3 + 0.01 \text{ C}_2\text{H}_5$ $+ 0.05 \text{ CH}_2\text{CHO} + 0.01 \text{ C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + 0.02 \text{ C}_3\text{H}_5\text{-A} + \dots$
0.20	$4.130 \cdot 10^{-8}$	$0.31 \text{ O}_2 + 0.32 \text{ C}_2\text{H}_5 + \dots = 0.01 \text{ HO}_2 + 0.02 \text{ C}_2\text{H}_4 + 0.30 \text{ C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \dots$

TABLE 3.7 – Principaux temps caractéristiques τ_c et réactions associées du système chimique d'après la méthode CTS-ID pour $t = 3.168 \cdot 10^{-2}$ s et $T_0 = 900\text{K}$. Seules les réactions dont la contribution massique γ est supérieure à 0.15 sont représentées pour l'auto-inflammation d'un mélange n-dodécane-Air dans les conditions de reformage avec $T_0 = 900\text{K}$ et une pression de 1.7 atm.

γ	τ_c (s)	Réaction
1.00	$6.061 \cdot 10^{-8}$	$0.27 \text{ H} + 0.03 \text{ OH} + 0.07 \text{ CH}_4 + 0.15 \text{ C}_2\text{H}_4 + 0.05 \text{ C}_2\text{H}_2 + \dots$ $= 0.08 \text{ H}_2 + 0.02 \text{ H}_2\text{O} + 0.08 \text{ CH}_3 + 0.14 \text{ C}_2\text{H}_5 + 0.07 \text{ C}_2\text{H}_3 + \dots$
0.45	$5.291 \cdot 10^{-7}$	$0.09 \text{ H}_2 + 0.23 \text{ CH}_3 + 0.01 \text{ C}_2\text{H}_6 + 0.18 \text{ C}_2\text{H}_4 + \dots$ $= 0.03 \text{ H} + 0.20 \text{ CH}_4 + 0.10 \text{ C}_2\text{H}_5 + 0.09 \text{ C}_2\text{H}_3 + 0.01 \text{ C}_3\text{H}_4\text{-P} + \dots$
0.21	$6.198 \cdot 10^{-9}$	$0.33 \text{ H} + 0.29 \text{ CO} + 0.01 \text{ C}_2\text{H}_4 + \dots = 0.02 \text{ H}_2 + 0.29 \text{ HCO} + 0.01 \text{ C}_2\text{H}_5 + \dots$
0.17	$1.722 \cdot 10^{-2}$	$0.28 \text{ H}_2 + 0.03 \text{ CO}_2 + 0.04 \text{ CH}_4 + 0.29 \text{ C}_2\text{H}_2 + \dots = 0.02 \text{ H}_2\text{O} + 0.03 \text{ CO} + 0.02 \text{ C}_2\text{H}_6 + 0.27 \text{ C}_2\text{H}_4 + \dots$
0.16	$2.761 \cdot 10^{-9}$	$0.01 \text{ H} + 0.32 \text{ CH}_3 + 0.32 \text{ C}_2\text{H}_4 + 0.01 \text{ C}_3\text{H}_6 + \dots = 0.33 \text{ NC}_3\text{H}_7 + \dots$
0.16	$6.422 \cdot 10^{-6}$	$0.01 \text{ H} + 0.11 \text{ H}_2 + 0.05 \text{ H}_2\text{O} + 0.02 \text{ CO} + 0.12 \text{ CH}_3 + 0.02 \text{ C}_2\text{H}_5 + 0.02 \text{ C}_2\text{H}_3 + 0.16 \text{ C}_2\text{H}_2$ $+ 0.01 \text{ C}_3\text{H}_6 + 0.09 \text{ C}_3\text{H}_3 + \dots$ $= 0.04 \text{ CO}_2 + 0.01 \text{ CH}_4 + 0.05 \text{ C}_2\text{H}_6 + 0.12 \text{ C}_2\text{H}_4 + 0.04 \text{ C}_3\text{H}_5\text{-A} + 0.08 \text{ C}_4\text{H}_6 + \dots$
0.12	$2.056 \cdot 10^{-8}$	$0.23 \text{ H} + 0.20 \text{ H}_2\text{O} + 0.02 \text{ CO}_2 + 0.03 \text{ CH}_3 + 0.03 \text{ C}_2\text{H}_4 + \dots$ $= 0.16 \text{ H}_2 + 0.22 \text{ OH} + 0.02 \text{ CO} + 0.03 \text{ CH}_4 + 0.03 \text{ C}_2\text{H}_5 + \dots$

TABLE 3.8 – Principaux temps caractéristiques τ_c et réactions associées du système chimique d'après la méthode CTS-ID pour $t = 2.0 \cdot 10^{-1}$ s et $T_0 = 700\text{K}$. Seules les réactions dont la contribution massique γ est supérieure à 0.15 sont représentées pour l'auto-inflammation d'un mélange *n*-dodécane-Air dans les conditions de reformage avec $T_0 = 700\text{K}$ et une pression de 1.7 atm.

γ	τ_c (s)	Réaction
1.00	$7.156 \cdot 10^{-8}$	$0.27 \text{ H} + 0.02 \text{ OH} + 0.11 \text{ CH}_4 + 0.11 \text{ C}_2\text{H}_4 + 0.04 \text{ C}_2\text{H}_2 + 0.01 \text{ CH}_2\text{CO} + \dots$ $= 0.13 \text{ H}_2 + 0.01 \text{ H}_2\text{O} + 0.11 \text{ CH}_3 + 0.09 \text{ C}_2\text{H}_5 + 0.06 \text{ C}_2\text{H}_3 + 0.01 \text{ HCCO} + \dots$
0.84	$3.379 \cdot 10^{-7}$	$0.11 \text{ H}_2 + 0.23 \text{ CH}_3 + 0.01 \text{ C}_2\text{H}_6 + 0.16 \text{ C}_2\text{H}_4 + \dots = 0.05 \text{ H} + 0.22 \text{ CH}_4 + 0.07 \text{ C}_2\text{H}_5 + 0.10 \text{ C}_2\text{H}_3 + \dots$
0.47	$2.422 \cdot 10^{-2}$	$0.23 \text{ H}_2 + 0.04 \text{ CO}_2 + 0.09 \text{ CH}_4 + 0.26 \text{ C}_2\text{H}_2 + \dots = 0.04 \text{ H}_2\text{O} + 0.04 \text{ CO} + 0.02 \text{ C}_2\text{H}_6 + 0.27 \text{ C}_2\text{H}_4 + \dots$
0.34	$5.942 \cdot 10^{-9}$	$0.33 \text{ H} + 0.01 \text{ H}_2\text{O} + 0.30 \text{ CO} + \dots = 0.02 \text{ H}_2 + 0.01 \text{ OH} + 0.30 \text{ HCO} + \dots$
0.23	$2.173 \cdot 10^{-9}$	$0.01 \text{ H} + 0.32 \text{ CH}_3 + 0.32 \text{ C}_2\text{H}_4 + 0.01 \text{ C}_3\text{H}_6 + \dots = 0.33 \text{ NC}_3\text{H}_7 + \dots$
0.22	$7.068 \cdot 10^{-2}$	$0.12 \text{ H}_2\text{O} + 0.09 \text{ CO} + 0.02 \text{ C}_2\text{H}_6 + 0.21 \text{ C}_2\text{H}_4 + \dots = 0.04 \text{ H}_2 + 0.11 \text{ CO}_2 + 0.25 \text{ CH}_4 + 0.14 \text{ C}_2\text{H}_2 + \dots$
0.20	$9.097 \cdot 10^{-8}$	$0.20 \text{ H} + 0.01 \text{ OH} + 0.10 \text{ CH}_4 + 0.12 \text{ C}_2\text{H}_4 + 0.04 \text{ C}_2\text{H}_2 + 0.06 \text{ HCCO} + 0.01 \text{ C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 + \dots$ $= 0.05 \text{ H}_2 + 0.11 \text{ CH}_3 + 0.11 \text{ C}_2\text{H}_5 + 0.07 \text{ C}_2\text{H}_3 + 0.06 \text{ CH}_2\text{CO} + \dots$
0.20	$6.471 \cdot 10^{-6}$	$0.02 \text{ H} + 0.14 \text{ H}_2 + 0.03 \text{ H}_2\text{O} + 0.02 \text{ CO} + 0.13 \text{ CH}_3 + 0.01 \text{ C}_2\text{H}_5 + 0.01 \text{ C}_2\text{H}_3 + 0.17 \text{ C}_2\text{H}_2$ $+ 0.04 \text{ C}_3\text{H}_6 + 0.06 \text{ C}_3\text{H}_3 + \dots$ $= 0.02 \text{ CO}_2 + 0.04 \text{ CH}_4 + 0.04 \text{ C}_2\text{H}_6 + 0.13 \text{ C}_2\text{H}_4 + 0.06 \text{ C}_3\text{H}_5\text{-A} + 0.06 \text{ C}_4\text{H}_6 + \dots$
0.13	$2.236 \cdot 10^{-7}$	$0.15 \text{ H}_2 + 0.04 \text{ CH}_4 + 0.03 \text{ C}_2\text{H}_6 + 0.33 \text{ C}_2\text{H}_3 + \dots$ $= 0.05 \text{ H} + 0.04 \text{ CH}_3 + 0.23 \text{ C}_2\text{H}_5 + 0.01 \text{ C}_2\text{H}_4 + 0.10 \text{ C}_2\text{H}_2 + \dots$
0.12	$9.994 \cdot 10^{-6}$	$0.01 \text{ H} + 0.15 \text{ H}_2 + 0.02 \text{ H}_2\text{O} + 0.01 \text{ CO} + 0.04 \text{ CH}_4 + 0.07 \text{ CH}_3 + 0.15 \text{ C}_2\text{H}_2 + 0.07 \text{ C}_3\text{H}_5\text{-A}$ $+ 0.11 \text{ C}_3\text{H}_3 + \dots$ $= 0.02 \text{ CO}_2 + 0.04 \text{ C}_2\text{H}_6 + 0.11 \text{ C}_2\text{H}_4 + 0.06 \text{ C}_3\text{H}_6 + 0.01 \text{ C}_3\text{H}_4\text{-P} + 0.08 \text{ C}_4\text{H}_6 + \dots$
0.11	$8.138 \cdot 10^{-10}$	$0.33 \text{ CO} + 0.33 \text{ CH}_3 + \dots = 0.33 \text{ CH}_3\text{CO} + \dots$

TABLE 3.9 – Principaux temps caractéristiques τ_c et réactions associées du système chimique d'après la méthode CTS-ID pour $t = 2.5$ s et $T_0 = 700\text{K}$. Seules les réactions dont la contribution massique γ est supérieure à 0.15 sont représentées pour l'auto-inflammation d'un mélange *n*-dodécane-Air dans les conditions de reformage avec $T_0 = 700\text{K}$ et une pression de 1.7 atm.

3.3.4 Première modélisation

3.3.4.1 Le réacteur parfaitement agité

Le réacteur parfaitement agité (PSR) permet une première description de l'influence de l'écoulement fluide sur la cinétique chimique. En effet à la différence du réacteur homogène utilisé pour décrire l'autoallumage, le mélange froid s'écoule au travers du système avec un débit \dot{m} . Durant le temps τ de la traversée, le mélange va alors pouvoir réagir. La réaction sera plus ou moins rapide suivant la température T_{psr} du réacteur.

La description formelle de ce type de système à pression constante, suppose un mélange infiniment rapide des espèces, ainsi la composition et la température du mélange est uniformément identique dans le réacteur et en sortie. En appliquant un simple bilan de masse pour chaque espèce et d'enthalpie sur le réacteur, on obtient les équations de conservation suivantes :

$$\begin{aligned}\rho V d_t Y_k &= \dot{m} (Y_k^e - Y_k) + V M_k \dot{\omega}_k \\ \rho V d_t H &= \dot{m} (H^e - H) - P_{th}\end{aligned}\quad (3.15)$$

où les flux entrants sont notés avec e et les valeurs de sortie sont celles du réacteur. Le terme M_k correspond à la masse molaire de l'espèce k . Les termes sources à droite représentent les réactions chimiques et d'éventuelles pertes thermiques.

En supposant les gaz comme parfaits et en introduisant l'enthalpie massique h_k de l'espèce k telle que

$$\begin{aligned}H &= \sum_k Y_k h_k \\ h_k &= h_k^0 + \int_{T^0}^T c_{pk}(\theta) d\theta\end{aligned}\quad (3.16)$$

Fichet [61] met en évidence l'équation d'évolution de la température :

$$\rho V c_p d_t T_{psr} = \dot{m} \sum_k Y_k^e (h_k^e - h_k) - \underbrace{V \sum_k h_k M_k \dot{\omega}_k - P_{th}}_{-\rho c_p \Omega_T} \quad (3.17)$$

où la capacité calorifique du mélange est définie par $c_p = \sum_k Y_k c_{pk}$.

Cette équation illustre alors la compétition entre le terme de dégagement de chaleur lié à la réaction Ω_T , les pertes thermiques P_{th} et le terme de mélange, ici le premier terme de droite.

Cette compétition peut être rendue plus explicite en supposant la capacité calorifique de chaque espèce indépendante de la température. On a alors :

$$h_k^e - h_k = c_{pk} (T^e - T_{psr}) \quad (3.18)$$

en introduisant le temps de séjour :

$$\tau_{sej} = \frac{\rho V}{\dot{m}} \quad (3.19)$$

L'équation se met alors sous la forme

$$d_t T_{psr} = -\frac{T_{psr} - T^e}{\tau_{sej}} + \Omega(T_{psr}) - \frac{P_{th}}{\rho V c_p} \quad (3.20)$$

Dans le cas adiabatique, $P_{th} = 0$, l'évolution de la température du système est donc déterminée par le terme chimique venant s'opposer à un terme d'amortissement de temps τ_{sej} . La température initiale du réacteur $T_{psr}(t = 0)$ va elle aussi jouer un rôle en favorisant ou non les réactions responsables du dégagement de chaleur.

Cette grandeur, ainsi que la température d'entrée et le temps de mélange vont donc complètement conditionner l'état d'équilibre du système. Ce dernier peut correspondre à un état éteint $T_{psr}(t \rightarrow \infty) = T^e$ ou au contraire allumé $T_{psr}(t \rightarrow \infty) > T^e$.

3.3.4.2 Application à l'ATR 7

Afin d'obtenir une première estimation de l'influence du mélange turbulent sur la cinétique chimique du reformage dans le cas de l'ATR 7, nous allons le modéliser à l'aide d'un réacteur parfaitement agité.

Comme évoqué précédemment, ce genre d'approche nécessite de fixer une température initiale et un temps de mélange caractéristique au système. Ces grandeurs ne sont pas obtenables facilement dans le cas du reformeur. En effet, rappelons que lors du démarrage, de l'air chauffé est d'abord injecté pour permettre aux réactions de s'amorcer [52]. Ce n'est qu'après que le système est positionné à son point nominal. Ainsi nous allons effectuer un balayage pour déterminer l'impact de ces deux paramètres sur la chimie.

La température initiale du réacteur est alors variée entre 600 K et 1200 K afin de pouvoir décrire le cas non allumé et un cas de combustion complète. D'autre part, un balayage assez large du temps de séjour entre 10^{-3} s et 1 s permet de décrire l'ensemble des configurations possibles du système.

Les températures stables de sortie du réacteur en fonction des paramètres sont alors représentées à la Fig. 3.19.

Trois zones sont clairement identifiables dans ce cas. Ceci se distingue des résultats conventionnels pour les PSR, pour lesquels soit la réaction s'éteint, soit on assiste à une combustion complète si l'on laisse suffisamment de temps au mélange pour réagir.

- Ici la première zone est homogène avec une température de sortie égalant la température d'injection du mélange $T_{out} = 500$ K. Ceci correspond au cas *éteint*.
- La deuxième est relativement homogène avec une température de sortie modérée $T_{out} = 800$ K.
- Enfin au niveau de la troisième, la température de sortie est plus élevée

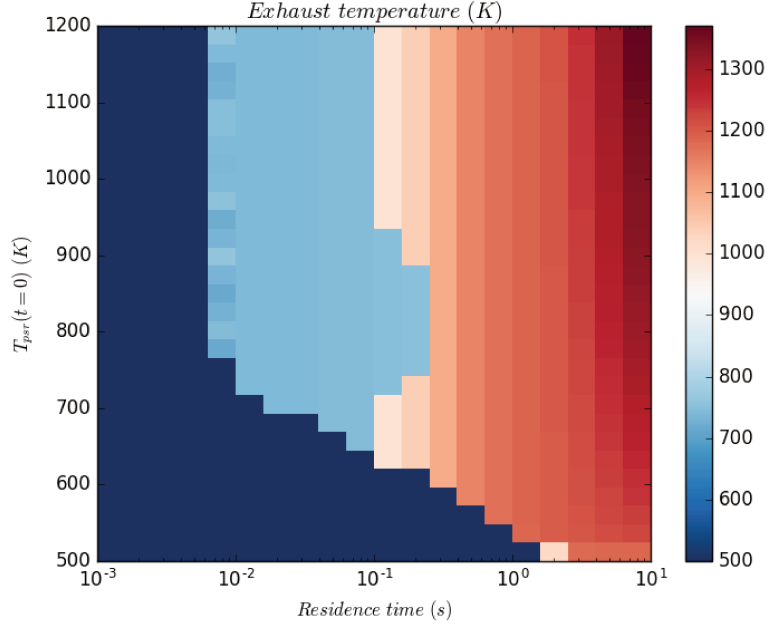


FIGURE 3.19 – Température de sortie du PSR pour différents temps de séjour et différentes températures initiales du réacteur et une pression de 1.7 atm.

$T_{out} > 1000 \text{ K}$. D'autre part, elle semble ne dépendre que du temps de séjour, à l'instar du cas *chaud* habituel.

Les profils de températures et d'espèces présentés aux Fig. 3.20 et 3.21 indiquent que la zone à 800 K correspond à un état post allumage froid. En effet, la faible élévation de température observée pour le profil de température de réacteur $T_{psr} = 800 \text{ K}$ s'accompagne d'un unique pic de radicaux OH et HO₂. Pour le réacteur à $T_{psr} = 675 \text{ K}$, un profil d'allumage froid suivi d'un allumage complet est observé.

Ce constat est confirmé par l'analyse des espèces en sortie de réacteur disponible à la Fig. 3.22. Le cas à $T_{psr} = 800 \text{ K}$, se traduit par un fuel non complètement consommé, une plus forte concentration en oxygène. Au contraire, les cas $T_{psr} = 675 \text{ K}$ et $T_{psr} = 1000 \text{ K}$ disposent du même état final, dans lequel le fuel est complètement consommé, alors converti en monoxyde de carbone et hydrogène, accompagnés de quelques intermédiaires carbonés.

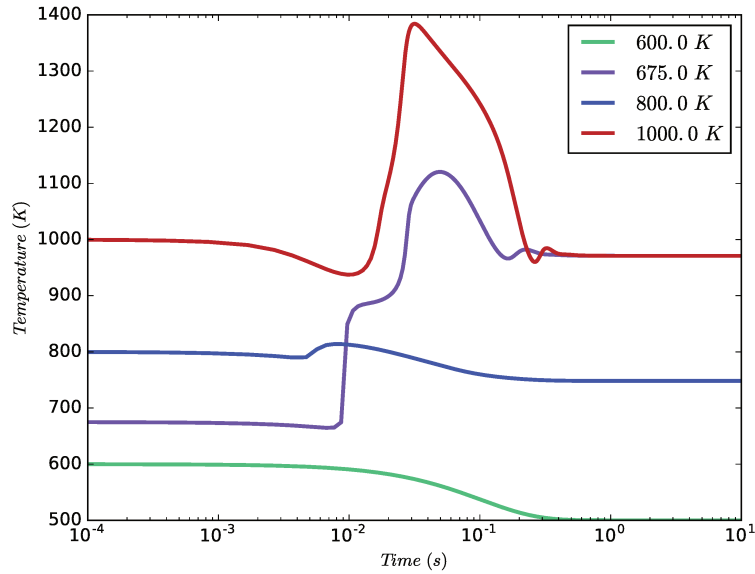


FIGURE 3.20 – Évolution de la température du réacteur parfaitement agité pour différentes températures initiales, un temps de séjour de 10^{-1} s et une pression de 1.7 atm.

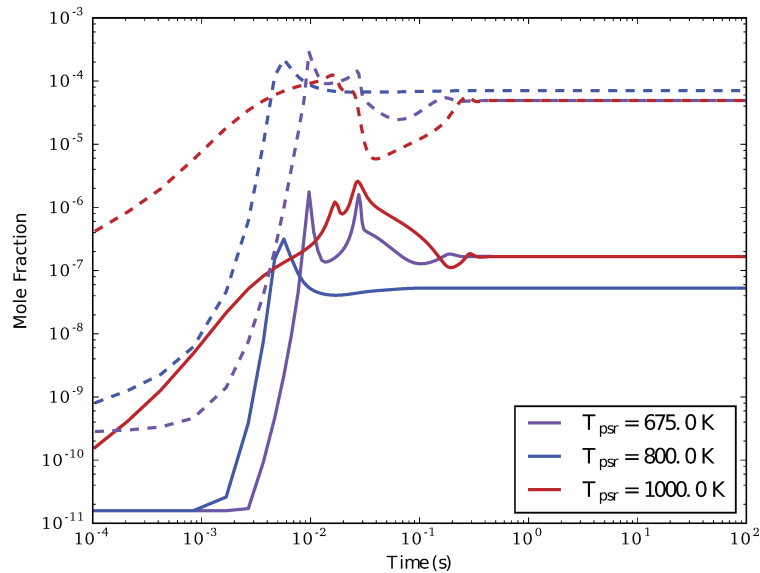


FIGURE 3.21 – Évolution des fraction molaires des radicaux OH (traits pleins) et HO_2 (pointillés) pour différentes températures initiales de réacteur parfaitement agité, un temps de séjour de 10^{-1} s et une pression de 1.7 atm.

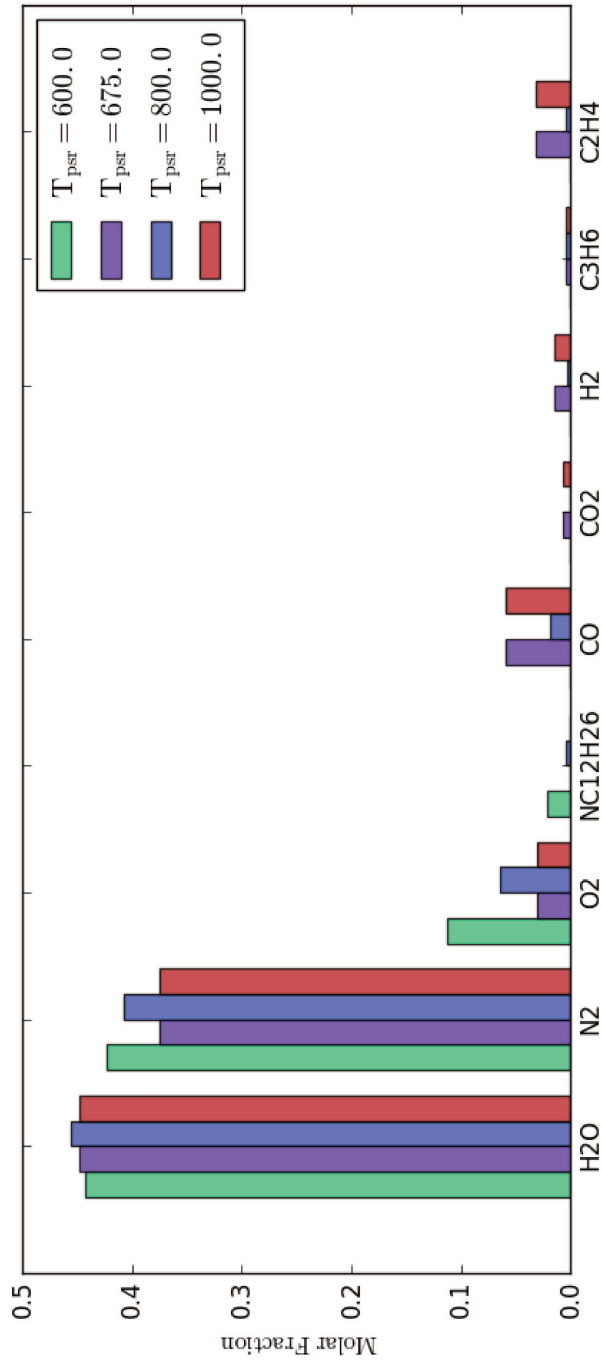


FIGURE 3.22 — Fraction molaire en sortie de réacteur parfaitement agité pour différentes températures initiales, un temps de séjour de 10^{-1} s et une pression de 1.7 atm.

L'apparition de cette zone froide est donc directement liée au mécanisme d'allumage froid et à la zone de coefficient négatif. En effet, pour des températures assez basses, $T_{psr} = 600\text{ K}$ un allumage complet du réacteur est possible après l'allumage froid, si ces deux ne sont pas trop éloignés temporellement. Pour des températures plus élevées, l'écart temporel entre les deux allumages peut être beaucoup plus long. Il suffit d'observer le temps entre les deux pics radicalaires pour 600 et 700 K, des Fig. 3.5 et 3.6, pour s'en convaincre. Si cet écart est trop grand, les radicaux seront balayés par le mélange du réacteur, et seul un allumage froid sera stable.

La sortie de la zone de coefficient négatif et la fin du phénomène d'allumage à froid pour les plus fortes températures, $T_{psr} > 1000\text{ K}$, reconduit le réacteur à n'avoir que les deux états stables, éteint et allumé.

Cet exemple souligne l'importance que le préchauffage peut avoir sur le fonctionnement du système.

3.4 Conclusion

La description chimique retenue consiste à représenter le diesel à l'aide du n-dodécane. Un mécanisme cinétique a été identifié pour décrire le mélange, bien que les conditions de reformage du diesel soient assez éloignées de leur plage d'optimisation. Ce mécanisme, issu des travaux de Pei [99], comporte 163 espèces et plusieurs centaines de réactions et reproduit bien les comportements attendus dans des conditions de combustion.

L'analyse des profils d'espèces lors de l'allumage et des temps caractéristiques du système chimique semblent mettre en évidence un certain nombre de similitudes entre le reformage et la combustion, notamment par l'existence de cas d'allumage froid. En effet les deux cas partagent une première phase d'oxydation, rapide entre 10^{-4}s et 10^{-2}s , au cours de laquelle le carburant est consommé.

Cependant, les fortes richesses et la forte dilution en eau, transforment radicalement les dynamiques chimiques post oxydation. Alors que dans le cas de combustion classique, un état proche de l'équilibre est atteint après la flamme, dans le cas du reformage de nombreux processus aux échelles de temps diverses, comprises entre 1 s et 100 s, ont lieux. Les réactions en jeu semblent assez complexes en faisant intervenir de nombreuses espèces, sans se réduire à une unique réaction globale.

Il convient à présent de savoir comment décrire plus simplement cette chimie riche, de façon à pouvoir l'intégrer au cours d'un calcul fluide.

Science is neat... but I'm afraid it's not very forgiving.

Scott Clarke, *Stranger Things*, The Duffer Brother, 2016

Si une description chimique du système réactif est disponible, le modèle associé est trop lourd pour être utilisé en l'état dans le code de calcul fluide. L'objectif, ici, est donc de proposer une description chimique réduite issue du modèle détaillé. Les principales méthodes utilisées dans la littérature sont présentées et leurs applications sur le cas d'étude sont analysées. Malgré leur grande efficacité, ces approches n'offrent pas de solution compatible avec les contraintes de la thèse. Le recours à un mécanisme global est alors discuté.

4.1 Problématique

Les mécanismes réactionnels décrivant la combustion font souvent appel à plusieurs dizaines voire centaines d'espèces, et plusieurs centaines voire milliers de réactions. L'intégration de ces schémas dans un code de calcul fluide est inenvisageable à l'heure actuelle, pour des raisons de coût de calcul mais aussi d'instabilités numériques.

Pour néanmoins décrire le dégagement de chaleur, un certain nombre de techniques, visant à réduire le nombre de variables nécessaires à la description du système, cf section 4.2, dans les conditions d'applications, ont été proposées. Ces méthodes décrites à la section 4.3, reposant sur l'analyse des espèces et réactions, de la trajectoire ou du graph de réaction du système, ont déjà prouvé de nombreuses fois leur efficacité.

Cependant même si ces méthodes sont applicables à n'importe quel système chimique, leur implémentation dans Fluent[®] est adaptée à des cas de combustions classiques. Leur application sur un cas de reformage de diesel ne semble pas permettre l'obtention d'un modèle réduit utilisable dans le code Fluent. L'utilisation d'un schéma global, reliant certaines espèces jugées majoritaires semble une voie prometteuse, un tel schéma est en effet aisément utilisable dans le logiciel commercial. Les schémas disponibles dans la littérature et de leurs limitations sont ainsi discutés la section 4.4.2.

4.2 Représentation du système chimique

Un système chimique consiste en un ensemble de n_s espèces chimiques réagissant suivant un nombre n_r de réactions.

Ce système peut alors être représenté de différentes manières illustrées à la Fig. 4.1.

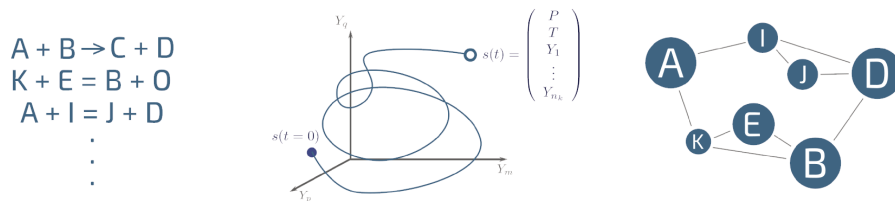
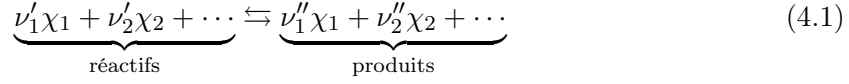


FIGURE 4.1 – Illustration des différentes descriptions du système comme un ensemble de réactions (à gauche), une trajectoire dans l'espace des phases (au centre) ou un graph dont les arrêtes sont les réactions reliant les espèces (à droite).

- La description la plus simple se résume à lister les réactions subies par les espèces. Chaque réaction (4.1) est associée à un taux d'avancement et une vitesse de réaction qui traduit à quelle vitesse les réactifs sont

consommés et les produits formés :



Les coefficients stoechiométriques des réactifs $(\nu'_k)_k$ et des produits $(\nu''_k)_k$ sont liés de façon à assurer la conservation des éléments chimiques constituant les molécules.

La vitesse de la réaction est alors reliée aux concentrations molaires des réactifs $([\chi_k])_k$, à leur ordre associé $(n_k)_k$, ainsi qu'à la constante cinétique $k_r(T, P)$:

$$v_r = k_r(T, P) \prod_{k \text{ espèces}} [\chi_k]^{n_k} \quad (4.2)$$

- La seconde approche revient à décrire l'état du système par un vecteur $s = (T, P, \dots, Y_1, \dots, Y_{n_s})^T$ contenant toutes les grandeurs physiques décrivant le système, telles que la température, la pression ou les fractions massiques des espèces. Suivant le réacteur et les hypothèses physiques considérées, nous pouvons écrire les équations de conservation de la matière et de l'énergie sous la forme [106] :

$$d_t s(t) = \Omega(t, s) \quad (4.3)$$

où Ω représente le terme source lié aux réactions chimiques et au dégagement de chaleur. On s'attache alors à la trajectoire du système dans l'espace des phases, regroupant tous les états possibles.

Dans le cas d'un réacteur homogène à pression et enthalpie constantes, l'évolution du système peut se réduire complètement à celle de la température et des fractions massiques. Le système d'équations différentielles couplées (4.3) devient alors :

$$d_t s = \begin{pmatrix} d_t T \\ d_t Y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Omega_T(T, Y) \\ \frac{M_k}{\rho} \dot{\omega}_k(T, Y) \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

où le vecteur Y rassemble les fractions massiques des différentes espèces, M_k désigne la masse molaire de l'espèce k et ρ la masse volumique.

- Enfin le système chimique pourra se décrire sous la forme d'un graph, visible à droite de la Fig. 4.1. Les espèces chimiques sont placées aux noeuds du graph. Une arrête ne relie alors deux noeuds que si le système comprend une réaction les faisant intervenir.

Bien sûr l'ensemble de ces descriptions sont équivalentes.

On peut définir le coefficient stoechiométrique global $\nu_{kr} = \nu''_{kr} - \nu'_{kr}$ de l'espèce k pour la réaction r , de manière à ce qu'il soit positif si l'espèce est produite, négatif si elle est consommée, et nul dans les autres cas.

Le taux de production net de l'espèce k rassemble l'intégralité des réactions faisant intervenir l'espèce :

$$\dot{\omega}_k = \sum_{r \text{ réactions}} \nu_{kr} v_r \quad (4.5)$$

En introduisant la matrice des coefficients stoechiométriques $\nu = (\nu_{kr})_{k \text{ espèces}, r \text{ réactions}}$, on peut relier l'évolution du vecteur chimique aux vitesses de réaction :

$$d_t Y = \nu \cdot \begin{pmatrix} v_1 \\ \vdots \\ v_{n_r} \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

4.3 Méthodes de réduction

Les méthodes de réduction couramment utilisées dans la littérature reposent sur ces différentes descriptions. Les principes sur lesquels elles se basent sont présentés dans la suite. Leur application sur le cas de la chimie du reformage de l'ATR 7 est également discutée.

4.3.1 Méthodes se focalisant sur l'ensemble d'espèces ou de réactions

L'objectif ici est de réduire le nombre de réactions ou d'espèces utilisées pour décrire le système. Cela revient à identifier les espèces ou réactions que l'on peut éliminer du système sans que l'erreur obtenue sur le comportement à reproduire ne dépasse une certaine tolérance.

Deux approches se distinguent alors [106]. La première consiste à estimer *a priori* l'influence d'une espèce, ou réaction, sur le système.

La seconde mesure *a posteriori* l'erreur engendrée par le retrait de certaines espèces ou réactions.

4.3.1.1 Analyse de sensibilité

L'impact d'une espèce ou d'une réaction peut être évaluée de manière locale ou globale.

L'*analyse locale* fait souvent intervenir la matrice de sensibilité

$$R(t) = (R_{ij})_{i,j} \quad (4.7)$$

où chaque coefficient R_{ij} représente l'effet d'une perturbation du paramètre j sur la variable suivie i .

Ainsi la sensibilité du schéma à une espèce k peut être évaluée au moyen du coefficient \mathcal{B}_k faisant intervenir la jacobienne du système d'équations :

$$\mathcal{B}_k = \sum_{r \text{ reactions}} \underbrace{\left(\frac{[\chi_k]}{\dot{\omega}_k} \frac{\partial \dot{\omega}_k}{\partial [\chi_k]} \right)}_{r_{rk}}^2. \quad (4.8)$$

Dans l'expression ci-dessus les variables suivies sont les termes de production net de chaque réaction, dont on détermine la sensibilité vis-à-vis de la concentration des espèces. La jacobienne fait alors office de matrice de sensibilité. L'expression est également renormalisée de façon à ce que la mesure de sensibilité ne varie pas dans le cas d'augmentation linéaire des concentrations [107]. Une expression similaire peut être définie pour classer les réactions. Dans ce cas c'est le taux de production de l'espèce k par la réaction r qui est comparé au taux de production total de l'espèce k [108; 109].

Un inconvénient de l'approche locale est que le classement obtenu n'est valide que pour des conditions proches du point d'étude. Ces difficultés peuvent être contournées par l'emploi de méthodes statistiques, en réalisant des études sur une grande plage de conditions et en analysant l'interaction entre les différents paramètres. Plus de détails sur ces méthodes globales sont disponibles dans la revue de Snowden[106].

Enfin une étude de sensibilité par force brute est parfois proposée dans les publications, notamment dans le cas du délai d'autoallumage [110; 111] pour décrire l'influence de telle ou telle réaction sur la réactivité d'un mélange. Le coefficient de sensibilité est ici estimé comme le taux de variation logarithmique du délai d'autoallumage τ_{igni} vis-à-vis de la constante de vitesse k_r de la réaction r :

$$s_r = \frac{\ln \left(\tau_{igni}^+ / \tau_{igni}^- \right)}{\ln \left(k_r^+ / k_r^- \right)} \quad (4.9)$$

Les indices $-$ et $+$ représentent des cas pour lesquels la constante de réaction a été diminuée ou augmentée, typiquement d'un facteur 2, par rapport à sa valeur par défaut. Cette approche heuristique est cependant à éviter car très lourde en termes de temps de calcul et peu précise. Il est intéressant de noter que les coefficients obtenus ne sont alors ni locaux, ni globaux [112].

4.3.1.2 Méthodes d'optimisation

Dans un cadre d'optimisation, la démarche consiste à tester différents candidats représentant chacun un modèle réduit. La façon de générer ces candidats et la fonction d'évaluation sont alors critiques pour la performance de la méthode [106].

Une approche possible consiste à employer des algorithmes génétiques pour faire évoluer la population de candidat. Chaque candidat est décrit par une liste de bits, où la valeur de chaque bit indique si l'espèce ou la réaction associée est conservée ou non dans le schéma réduit. Cette approche a été employée avec succès dans des contextes de réactions de systèmes biochimiques [113], ou de combustion [114; 115; 116].

4.3.1.3 Regroupement

Une autre façon de réduire le nombre d'espèces revient à en regrouper certaines. Mathématiquement, le *regroupement* (Lumping) consiste à remplacer un groupe de variables du système par une nouvelle variable agrégat, dont l'expression est directement liée à l'ensemble retiré [106].

Dans le cas de la combustion, il convient alors de trouver comment calculer les propriétés thermodynamiques des espèces agrégats ainsi que les valeurs d'Arrhénius des réactions regroupées. Différentes techniques sont disponibles dans la littérature suivant la reconstruction adoptée [117; 106].

4.3.2 Méthodes d'étude du graph

L'ensemble de ces méthodes consiste, suivant les travaux de Lu & Law [118], à réduire le nombre d'espèces en construisant un graph orienté des relations entre espèces (DRG pour *Direct Relation Graph*) dont la construction est illustrée à la Fig. 4.2. Concrètement cela revient à associer à chaque arrête, par exemple entre A et B, du graph du système chimique deux coefficients respectivement r_{AB} et r_{BA} traduisant l'influence de l'espèce B (respect. A) sur A (respect. B). Ainsi un coefficient nul $r_{AB} = 0$, indique qu'une espèce ne dépend pas explicitement de l'autre. Si le deuxième coefficient est également nul, les deux espèces ne dépendent pas directement l'une de l'autre, et aucune arrête ne les relie. De plus, deux espèces sont complètement indépendantes, s'il n'existe aucun chemin, passant par des espèces intermédiaires, les reliant.

L'effet de réduction provient du fait qu'une espèce n'est considérée importante pour la description d'une autre que si le coefficient de relation est supérieur à un certain seuil ε :

$$r_{AB} > \varepsilon \tag{4.10}$$

Sinon il est considéré comme nul. Pour chaque espèce, l'ensemble des espèces nécessaires à sa description est calculé. Le schéma réduit s'obtient alors en unissant les différents ensembles des espèces à reproduire, choisies par l'utilisateur.

Cette étape peut alors être suivie d'une étape de réduction du nombre de réactions [119; 120], car une réaction entre espèces majoritaires n'est pas forcément nécessaire à la description du système.

La réduction d'espèces peut également être affinée en appliquant une analyse

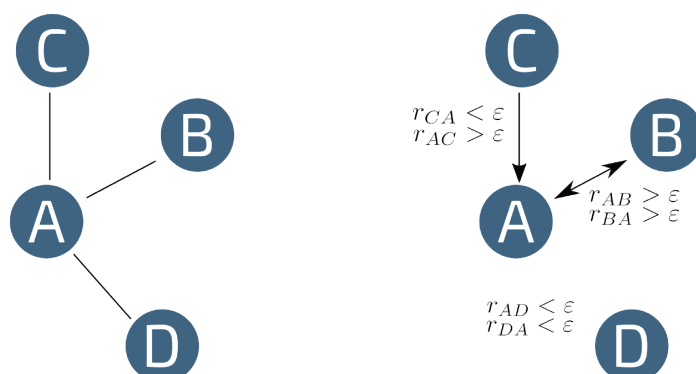


FIGURE 4.2 – Construction du graph relationnel orienté (à droite) à partir du graph du système chimique (à gauche). Les différents cas de figure sont représentés avec les espèces A et B s'impactant mutuellement, l'espèce C impactant A sans que l'inverse soit vrai, et les espèces A et D ne s'impactant pas directement.

de sensibilité sur les espèces faiblement contribuant non éliminées [121], on parle alors de méthode *added Sensitivity Analysis* (DRG-SA, DRGEP-SA). Toute la précision de la méthode vient alors de l'évaluation du coefficient r_{AB} . Si la méthode originelle ne considère que les arrêtes entre deux espèces immédiatement voisines sur le graph, comme visible à la Fig. 4.3, une précision accrue peut être obtenue en prenant en compte les chemins indirects entre les deux espèces considérées, comme dans le cadre de la méthode dite à *propagation d'erreur* [119] (DRGEP) et des méthodes *d'analyse de flux* [122] (PFA).



FIGURE 4.3 – Mise en évidence des arrêtes prises en compte lors du calcul de R_{AB} avec la méthode DRG à gauche et avec les méthodes DRGEP et PFA à droite.

Ces méthodes sont très efficaces et ont été abondamment utilisées dans la littérature lors de la dérivation de schémas réduits d'oxydation des alcanes à partir des schémas détaillés [118; 123; 120; 99; 100; 116]. Les schémas ainsi obtenus sont constitués de 30 à 180 espèces pour des tailles de schémas détaillés de plus de 500 espèces. Ces méthodes sont d'ailleurs pour la plupart disponibles dans le logiciel commercial Chemkin[®] [124; 125].

4.3.3 Méthodes d'approximation de la trajectoire du système

La trajectoire du système dans l'espace des phases peut être complexe et faire intervenir un grand nombre de temps caractéristiques différents. L'objectif des méthodes décrites ci-après est d'effectuer une séparation entre les phénomènes rapides et d'autres plus lents afin de simplifier cette trajectoire.

4.3.3.1 Méthodes préservant les coordonnées

Les méthodes les plus simples sont basées sur deux approximations qui constituent des éléments de base de la réduction des schémas cinétiques.

La première, introduite par Bodenstein & Lutkemeyer en 1924 [126], l'*approximation des régimes quasi-stationnaires* (QSSA), revient à supposer qu'une espèce est lentement formée et très rapidement consommée. Après un certain temps, l'espèce a presque entièrement disparu, ce qui diminue sa vitesse de consommation. Le système arrive alors dans un état stable correspondant à une faible concentration de l'espèce à l'équilibre.

La seconde, l'*approximation d'équilibre partiel*, proposée par Peters [127], suppose au contraire que les réactions aller et retour d'une réaction réversible sont suffisamment rapides pour considérer la réaction résultante à l'équilibre.

Ces deux approximations permettent alors de simplifier les expressions algébriques des équations du système mais nécessitent cependant une certaine expertise du système chimique pour être employées. Il est intéressant de noter que ces deux hypothèses reposent mathématiquement sur la théorie des perturbations singulières et plus précisément sur le théorème de Tikhonov [128]. Outre les hypothèses spécifiques au théorème [129], son application nécessite de dégager un petit paramètre δ séparant des espèces et réactions rapides d'autres plus lentes¹.

4.3.3.2 Méthodes transformant les coordonnées

Bien que simplifiant le système d'équations, les méthodes qui viennent d'être présentées ne modifient pas l'ensemble de variables, espèces et réactions du système chimique.

L'élément clé des méthodes de cette section est de dégager les temps caractéristiques dirigeant l'évolution du système dans l'espace des phases. Pour ce faire, elles ont recourt à l'étude de la jacobienne du système.

1. l'application du théorème consiste alors à approximer l'évolution du système par le terme d'ordre 0 de son développement asymptotique en δ [106].

Intéret de l'étude de la Jacobienne

Afin d'illustrer le propos, considérons le système (4.3) dans un état s_0 connu à l'instant t_0 :

$$d_t s(t_0) = \Omega(s_0, t_0) \quad (4.11)$$

La dynamique du système pour un état $s(t)$ proche de s_0 peut être approximée de manière linéaire par un développement de Taylor à l'ordre 1 :

$$d_t s(t) = d_t s(t_0) + \partial_s \Omega(s_0, t_0) (s(t) - s_0) \quad (4.12)$$

Le terme $\partial_s \Omega(s_0, t_0)$ correspond à la jacobienne du système d'équations évaluée au point (t_0, s_0) . Si l'on note $e = s(t) - s_0$ l'écart entre les deux états, on peut voir que son évolution au cours du temps est complètement conditionnée par la jacobienne² :

$$d_t e = \partial_s \Omega(s_0, t_0) e \quad (4.13)$$

Cette relation est particulièrement utile pour évaluer l'impact d'une perturbation sur le système.

L'impact de la jacobienne sur la trajectoire du système peut être facilement mis en évidence en dérivant le système (4.3) par rapport au temps [130] :

$$\frac{d^2 s}{dt^2}(t) = \partial_s \Omega(s, t) \frac{ds}{dt}(t) \quad (4.14)$$

En effet, elle relie vitesse et accélération du système dans l'espace des phases.

Supposons maintenant que la matrice jacobienne soit diagonalisable, c'est-à-dire qu'il existe une base de n vecteurs propres associés à une matrice de passage P et aux valeurs propres $(\lambda_i)_i$ telle que :

$$\partial_s \Omega(s, t) = P^{-1} \begin{pmatrix} \lambda_1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & \lambda_n \end{pmatrix} P \quad (4.15)$$

En notant $\epsilon = P \cdot e$, l'erreur dans la base de vecteurs propres, et $\lambda_i = \frac{1}{\tau_i}$, le système d'équations 4.13 peut s'écrire :

$$d_t \epsilon_i = \frac{1}{\tau_i} \epsilon_i, \quad \forall i \quad (4.16)$$

2. tout du moins tant que l'écart est suffisamment faible pour que le développement de Taylor (4.12) reste valable.

Le problème couplé se résout alors à une simple équation différentielle dans chaque direction associée au vecteur propre. Cette équation fait également intervenir un temps caractéristique τ_i , si la valeur propre est réelle³.

Ainsi s'il est possible d'exhiber l'ensemble des temps caractéristiques du système, ceci requiert une transformation des variables et donc un changement de coordonnées.

Méthodes disponibles dans la littérature

Deux méthodes disponibles dans la littérature reposent sur l'analyse de la jacobienne dans une optique de réduction. Une fois les temps caractéristiques trouvés, elles négligent les processus rapides, pour ne décrire que l'évolution lente du système.

Il s'agit des méthodes ILDM (Intrinsic Low Dimensional Manifold) de Maas & Pope [131] et CSP (Computational Singular Perturbation) proposée par Lam & Goussis [132]. Si ces deux méthodes restent très proches, elles diffèrent notamment sur le choix de base de vecteurs représentant le système. En effet, ILDM vient construire un jeu de variables réduits décrivant l'évolution des phénomènes lents le long de la variété de faible dimension. Au contraire, CSP travaille sur l'ensemble des réactions, permettant ainsi d'identifier les phénomènes rapides susceptibles d'être retirés du schéma réduit [106].

Enfin, la méthode CTS-ID de Caudal [23] utilisée plus haut s'inscrit également dans ces méthodes d'étude de jacobienne. La différence est que seul le jacobien du système chimique, impliquant $d_t Y$ dans le système (4.4) est analysé. Ainsi il est possible de recréer un jeu de réactions chimiques associées aux temps caractéristiques, plus représentatif de l'évolution locale du système. Ces réactions sont ensuite classées selon leur contribution γ_r à l'évolution du système :

$$\gamma_r = \frac{|\tilde{\omega}_r|}{\max_{r \text{ reac.}} \|\tilde{\omega}_r\|} \quad (4.17)$$

avec $\tilde{\omega}_r$ le taux de production de la réaction reconstruite r .

4.4 Application sur le cas d'étude

Les méthodes décrites précédemment ont été appliquées sur notre cas d'application. Ces méthodes bien que très efficaces, ne nous ont pas permis d'obtenir un schéma compatible avec les contraintes imposées. Le cas des différentes méthodes est alors traité.

3. en réalité, les valeurs propres pouvant être complexes, un traitement supplémentaire est nécessaire pour obtenir les temps caractéristiques. Suivant les cas, le mode associé peut s'atténuer, s'amplifier ou osciller [23].

4.4.1 Limitations des méthodes de réduction

Analyse de graph et sensibilité

Une grande majorité des méthodes décrites précédemment, à l'exception des méthodes d'analyse de jacobienne, sont utilisées de façon conjointe lors de la réduction de schémas cinétiques, comme illustré par la Fig. 4.4.

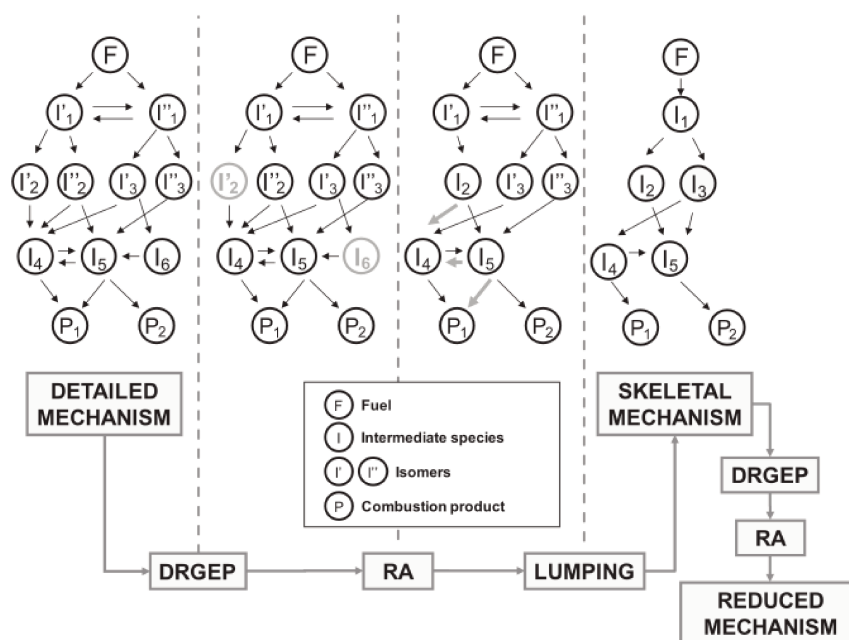


FIGURE 4.4 – Exemple de combinaison des différentes méthodes de réduction de réactions proposé par Hernandez [120].

Ces méthodes sont disponibles dans le logiciel de calcul cinétique Chemkin[®] et ont pu donc être testées sur le cas de l'ATR 7.

Après plusieurs essais ne permettant pas forcément de décrire suffisamment précisément les dynamiques, possiblement liés à un manque d'expertise, nous avons obtenu une réduction importante de 160 espèces à 70. Cette diminution, certes conséquente n'est cependant pas suffisante, vis-à-vis de la quinzaine d'espèces acceptable pour le code fluide.

Études des temps caractéristiques

L'application des méthodes de temps caractéristiques, ne semble pas non plus apporter une réduction suffisante. En effet, il est connu qu'ILDLM est moins efficace dans des cas assez éloignés de l'équilibre thermodynamique[133; 61]. Ceci se traduit par l'explosion du nombre de variables à considérer pour décrire le système.

Leur utilisation sur le cas d'étude semble donc *a priori* délicate étant donnée

la complexité de la zone de reformage et son éloignement de l'équilibre.

L'analyse de la jacobienne du système chimique a par ailleurs été réalisée par l'application de la méthode CTS-ID. Comme évoqué au chapitre précédent, dans la zone de reformage, à la différence du cas du méthane, il n'apparaît pas de réactions entre espèces majoritaires contribuant significativement plus à l'évolution du système.

Au contraire, il n'apparaît pas de séparation claire des temps caractéristiques gouvernant le système, comme mis en évidence par la Fig.4.5. Les réactions

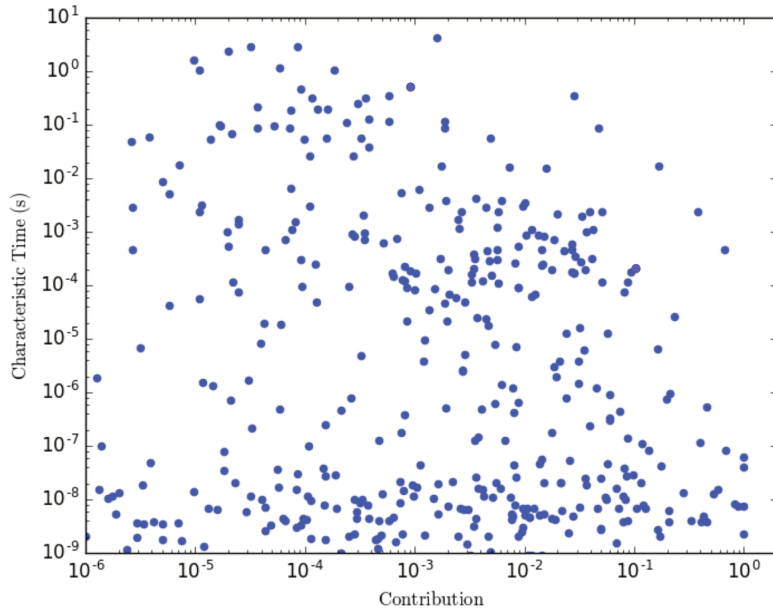


FIGURE 4.5 – Distribution dans l'espace (γ_r, τ_r) des temps caractéristiques obtenus par la méthode CTS-ID pour le temps $t = 2 \cdot 10^{-1} \text{s}$ dans le cas de reformage à 700K de la Fig. 3.11.

les plus contributives $\gamma_r \approx 1$ correspondent à un groupe de plusieurs réactions radicalaires, cf Tableau 3.8.

Les réactions associées à des temps caractéristiques plus modérés entre 10^{-4} et 10^{-2}s , plus proches des évolutions observées dans la zone de reformage sont liées à des contributions bien plus faibles $10^{-3} < \gamma_r < 0.1$. Cette zone de réactions modérément contributives $10^{-2} < 0.2$ est par ailleurs assez étendue en terme de temps caractéristiques, sur une plage entre 10^{-9} et 10^{-3}s .

Bien sûr, il est possible de chercher une variable caractérisant le système dans les conditions d'études afin de prolonger l'application d'ILDM dans cette zone. C'est notamment le fonctionnement des méthodes de tabulation FPI / FGM

[133; 134; 135]. Cependant, ces méthodes reposent sur l'exploitation de cas physiques bien connus (flamme prémélangée, de diffusion, PSR, ...). Son adaptation au cas du reformage, n'est cependant pas directe. Premièrement, le régime d'interaction entre la chimie et la turbulence n'est pas clairement identifié dans notre application. En second lieu, il est fort possible que les variables caractéristiques soient différentes de celles de la combustion. Dans ce cas, il faudrait implémenter la modification dans le code commercial, ce qui ne respecte pas les contraintes imposées à la thèse.

Conclusion

Les méthodes présentées ci-dessus reposent toutes sur l'existence d'une séparation d'échelles entre les variables décrivant le système afin d'extraire de la dynamique des variables d'intérêt. de celle, globale, du système.

Compte tenu des limitations imposées à la modélisation, une telle dynamique ne peut être extraite. Cependant, une séparation d'échelles existe bel et bien dans le système. En effet il est aisé d'identifier des espèces chimiques majoritaires et d'autres minoritaires, la comparaison se faisant habituellement sur la masse.

Ainsi l'objectif est d'utiliser cette séparation, non pas pour extraire une évolution réduite déduite de l'évolution détaillée, mais de reconstruire une bonne approximation de cette évolution à partir des variables, ici les espèces, conservées dans la description. Cette approche s'exprime pleinement lors du recours à des schémas cinétiques globaux.

4.4.2 Mécanismes globaux

Les mécanismes globaux sont des schémas cinétiques limités à quelques espèces et moins d'une dizaine de réactions.

Les espèces incluses se doivent de représenter le système dans son état d'équilibre [108]. Les cinq espèces naturelles liées à la réaction de combustion complète (3.1), à savoir le fuel, l'oxygène, l'eau et le dioxyde de carbone, mais également l'azote dans le cas de combustion à l'air doivent alors être complétées suivant les conditions d'utilisation du schéma. Ainsi pour décrire les mélanges à la stoechiométrie et faiblement riches, l'ajout du monoxyde de carbone est indispensable. Pour des richesses plus élevées $\Phi > 1.6$, c'est l'hydrogène qu'il convient d'inclure.

Plusieurs schémas existent pour décrire la combustion et l'oxydation partielle des alcanes [62; 136]. En 2009, Frassoldati [137] a comparé les schémas de Jones et Lindstedt [136] et de Westbrook & Dryer [62], dans le cas d'oxycombustion du méthane. Il ressort que le schéma de Jones & Dryer, reproduit au Tableau 4.1 est plus précis dans ces conditions où l'équilibre CO/CO₂ est plutôt favorable au monoxyde de carbone. L'étude des compositions à l'équilibre révèle également

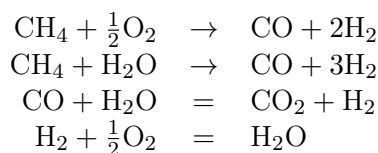


TABLE 4.1 – Réactions présentes dans le schéma de Jones & Lindstedt [136] utilisé par Frassoldati [137]

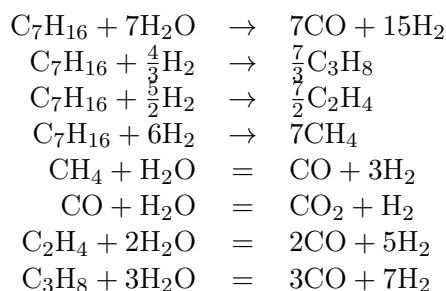


TABLE 4.2 – Ensemble de réactions proposées par Desogus & Carta [63] pour le vaporeformage du n-heptane.

le besoin d'inclure les réactions de dissociation de l'oxygène et de l'eau.

Limitation des schémas disponibles vis-à-vis du reformage

Les schémas globaux dans le cas du reformage se font plus rares. Desogus & Carta [63] proposent cependant un schéma à 8 réactions décrivant le reformage à la vapeur du n-heptane. Les réactions sélectionnées sont reproduites au tableau 4.2. Le schéma comprend donc des réactions irréversibles de reformage de l'alcane et du crackage de celui-ci en intermédiaires carbonés : C_3H_8 , C_2H_6 et CH_4 . Puis sont incluses les réactions de vaporeformage de ces intermédiaires.

Dans l'objectif d'obtenir un schéma pour le reformage autothermique du n-dodécane, nous avons tenté de combiner et d'adapter les mécanismes de Jones & Lindstedt et de Desogus & Carta. La méthode consistait alors à remplacer dans les deux schémas le fuel par le n-dodécane, et à ajuster les paramètres cinétiques par optimisation.

Une première difficulté a consisté dans le choix des intermédiaires de décomposition du schéma de Desogus & Carta. Le méthane, l'éthylène et l'acétylène ont alors été choisis pour décrire les espèces de sortie et les précurseurs de suie. D'autre part, les réactions de dissociation de l'oxygène et de l'eau non pas été ajoutées, à la vue les températures modérées rencontrées.

Le schéma obtenu s'est avéré incapable de décrire suffisamment le profil de tem-

pérature dans les conditions de l'ATR 7 avec une composition acceptable en sortie. La question du choix des espèces à ajouter, et celle plus difficile des réactions associées se sont alors posées.

Devant l'absence de justifications physiques de notre part, pour ce choix, il a été décidé de changer de démarche. L'idée est alors d'isoler un ensemble d'espèces décrivant le système, d'une façon qu'il reste à définir, puis de permettre à ces espèces d'approximer la trajectoire du système détaillé à travers un ensemble de réactions à définir.

Une procédure d'optimisation doit également être proposée afin d'obtenir un jeu de valeurs pour les paramètres associés aux différentes réactions.

4.5 Conclusion

Les principales méthodes de réduction de schémas cinétiques ont été abordées dans ce chapitre. Bien que particulièrement efficaces, il s'est révélé difficile de les appliquer sur le cas de l'ATR 7 afin d'obtenir un modèle chimique réduit compatible avec les contraintes imposées par le code de calcul.

L'utilisation d'un schéma cinétique globale s'avère, quant à elle, compatible avec les contraintes imposés. Cependant les schémas disponibles dans la littérature ne semblent pas adaptés au cas du reformage du n-dodécane. La solution revient alors à proposer un nouveau schéma global.

Le choix des espèces et réactions à y inclure est alors présenté au chapitre 5, tandis que les valeurs des paramètres associées sont issues d'une procédure d'optimisation, dont les détails sont discutées au chapitre 6.

*We've come too far to give up...
We're up all night to get lucky.*

Daft Punk, *Get Lucky*, Random Acces Memory, 2012

Une nouvelle méthode de génération de schémas cinétiques est proposée. Ne nécessitant pas une grande expertise chimique, elle se base sur l'identification d'un ensemble d'espèces majoritaires. Elle est appliquée sur le cas de l'ATR 7, et un mécanisme d'oxydation partielle utilisable dans le code fluide est obtenu.

5.1 Problématique

Les schémas globaux, disponibles dans la littérature, pour décrire l'oxydation ou le reformage d'hydrocarbures liquides ne sont pas utilisables dans l'étude du reformage du n-dodécane de l'ATR 7. Leur adaptation n'est, de plus, pas directe et nécessite une certaine expertise chimique.

Pour contourner ces difficultés, une méthode originale de génération de schéma cinétique est proposée. Celle-ci ne repose alors que sur l'existence d'un sous-ensemble d'espèces majoritaires décrivant le système.

Les critères de qualification d'une espèce comme majoritaire sont discutés à la section 5.2.

Ensuite, une procédure automatique de génération d'un ensemble de réactions, à partir de cet ensemble d'espèces majoritaires, est décrite à la section 5.3.

Enfin le schéma obtenu, dont les paramètres numériques ont été préalablement optimisés, est validé au sein de la section 5.4.

Afin de simplifier l'analyse, on se limite au cas d'étude d'un réacteur homogène adiabatique à pression constante.

5.2 Sélection des espèces

L'objectif est ici d'établir un sous ensemble d'espèces, issues du schéma détaillé, qui décrivent complètement le système vis-à-vis des propriétés souhaitées.

5.2.1 Approches classiques

La première façon de choisir les espèces à inclure revient à ne considérer que les espèces impliquées dans les schémas globaux [138; 139]. Celles-ci correspondent alors aux espèces majoritaires en composition massique ou molaire à l'équilibre comme évoqué plus haut [137; 63].

Il est aussi également possible d'inclure les espèces représentant une majeure partie, par exemple 98%, de la masse du système si l'on souhaite reproduire les profils de fractions massiques, typiquement dans le cas d'une flamme unidimensionnelle [116].

Bien que séduisantes de telles approches ne sont pas forcément adaptées à notre système. Tout d'abord l'état d'intérêt entre 10^{-1} et 10^{+1} s, correspondant aux réactions de reformage post-oxydation, ne correspond pas à l'état d'équilibre. Ce dernier n'est atteint que bien plus tard, bien après 10^{+2} s pour les températures initiales entre 500 et 1000 K.

Deuxièmement, la reconstruction de la masse du système avec le jeu d'espèces ré-

duit (5.1) n'implique nécessairement pas la reconstruction de l'enthalpie (5.2) :

$$1 = \sum_{k \text{ majo.}} Y_k + \sum_{k \text{ mino.}} Y_k, \text{ avec } \sum_{k \text{ majo.}} Y_k \geq \eta \quad (5.1)$$

avec typiquement le seuil de reconstruction $\eta = 0.98$.

$$h = \sum_{k \text{ majo.}} Y_k h_k + \sum_{k \text{ mino.}} Y_k h_k \quad (5.2)$$

La valeur de l'enthalpie de chaque espèce h_k est alors cruciale. Dans les conditions du reformage, les intermédiaires carbonés contribuent alors largement au bilan d'enthalpie dans la zone post-oxydation comme nous le verrons dans la suite.

5.2.2 Objectif et critères de sélection

L'objectif étant de pouvoir décrire le champ de température et d'espèces majoritaires de l'écoulement, il convient de dégager un ensemble d'espèces décrivant quasi-intégralement la thermodynamique du système.

Pour rappel, nous considérons un réacteur homogène adiabatique à pression constante¹. La description du mélange comme un ensemble de gaz parfaits assure

$$h_{tot} = \sum_{k \text{ espèces}} Y_k \underbrace{\left(h_k^0 + \int_{T^0}^T c_{pk}(\theta) d\theta \right)}_{h_k} \quad (5.3)$$

$$c_p = \sum_k c_{pk} Y_k$$

Ainsi supposons qu'il existe un sous ensemble d'espèces tel que l'enthalpie et la masse sont majoritairement contenues dans ces espèces. Si de plus la capacité calorifique à pression constante peut être reconstruite à l'aide de cet ensemble réduit. Alors, d'après l'équation (5.3), il est possible de déduire la température des concentrations chimiques de ces espèces qualifiées de "majoritaires."

Afin de classer les espèces suivant leur contribution aux propriétés du système sur l'ensemble de l'évolution du système, nous définissons leur influence temporelle² :

$$C_k(\varphi, t) = \frac{\int_0^t Y_k \varphi_k(\tau) d\tau}{\sum_{k \text{ espèces}} \int_0^t Y_k \varphi_k(\tau) d\tau} \quad (5.4)$$

1. et donc à enthalpie constante aussi.

2. cette définition implique alors que la moyenne temporelle de la grandeur d'intérêt ne soit pas nulle. Ce qui est le cas de l'enthalpie dans notre cas.

Espèce	N ₂	H ₂ O	CO ₂	CO	CH ₄	C ₆ H ₆	NC ₁₂ H ₂₆	O ₂
Contribution	0.43	0.32	0.10	0.063	0.030	0.015	9.9 10 ⁻³	9.7 10 ⁻³

TABLE 5.1 – Classement des huit espèces contribuant majoritairement à la masse du système, ainsi que leur influence associée pour une température initiale $T_0 = 500$ K

Espèce	N ₂	H ₂ O	CO ₂	CO	CH ₄	C ₆ H ₆	H ₂	C ₂ H ₂
Contribution	0.43	0.29	0.13	0.078	0.030	0.026	0.012	3.6 10 ⁻³

TABLE 5.2 – Classement des huit espèces les plus contributives à la masse du système, ainsi que leur influence associée pour une température initiale $T_0 = 700$ K

où la grandeur φ représente l'enthalpie massique $\varphi_k = h_k$ ou la capacité calorifique à pression constante $\varphi_k = c_{pk}$. La contribution massique de l'espèce est également retrouvée pour $\varphi_k = 1$.

Cette influence C_k , comprise entre 0 et 1 en module, équivaut alors à la fraction moyenne, au cours du temps, de la quantité de φ du système contenue dans l'espèce k pour les grandeurs positives. Ceci n'est pas vrai pour l'enthalpie, dont les valeurs massiques h_k peuvent être positives ou négatives suivant la température.

Pour identifier le jeu d'espèces majoritaires, ces différentes contributions vont alors être calculées sur cinq cas d'autoallumage à pression constante pour différentes températures initiales de 500, 600, 700, 900 et 1000 K.

5.2.3 Reconstruction de la masse

Le premier critère utilisé est la masse. En effet, il s'agit de la contribution au système la plus simple qu'une espèce puisse avoir, et elle est facilement mesurable expérimentalement.

Les valeurs d'influence $C_k(1, t)$ ont alors été calculées pour les différentes températures initiales. Les huit espèces les plus influentes sont ainsi reportées aux Tableaux 5.1, 5.2, 5.3 pour des températures de départ respectives de 500, 700 et 1000 K.

Les résultats obtenus semblent indiquer que la masse du système est en moyenne contenue dans un faible nombre d'espèce. Cet ensemble réduit d'espèces est constitué des espèces d'équilibre à l'exception du benzène qui intervient pour de faibles températures. Il apparaît aussi qu'à haute température la masse est plus concentrée dans les espèces d'équilibre, ce qui peut s'expliquer par une

Espèce	N ₂	H ₂ O	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	C ₆ H ₂	C ₆ H ₆
Contribution	0.44	0.26	0.15	0.13	0.023	5.9 10 ⁻³	3.0 10 ⁻⁴	7.2 10 ⁻⁵

TABLE 5.3 – Classement des huit espèces les plus contributives à la masse du système, ainsi que leur influence associée pour une température initiale $T_0 = 1000$ K

Espèce	nC ₁₂ H ₂₆	N ₂	C ₆ H ₆	CO ₂	H ₂ O	Iso ₁₂	CO	CH ₄
Contribution	0.33	0.18	0.12	0.12	0.11	0.043	0.027	0.018

TABLE 5.4 – Classement des huit espèces les plus contribuant à la capacité calorifique du système, ainsi que leur influence associée pour une température initiale $T_0 = 600\text{ K}$

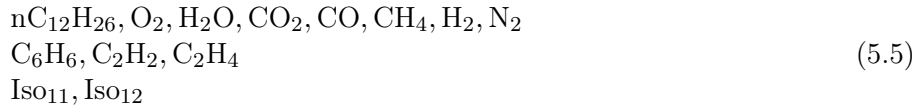
meilleure conversion du fuel initial.

5.2.4 Reconstruction de l'état thermodynamique

La description de la masse n'est cependant pas suffisante. Il convient également d'être capable de reproduire la thermodynamique du système.

Suivant la méthodologie exposée ci-dessus, les espèces sont classées suivant leur participation à l'enthalpie $C_k(h_k, t)$ et la capacité calorifique $C_k(c_{pk}, t)$ du mélange. Le classement des espèces pour une température initiale de 500K, disponible à la Table 5.4, montre que des espèces supplémentaires, telles que Iso₁₂ doivent *a priori* être prises en compte pour décrire les propriétés thermodynamiques du mélange.

Au final, un ensemble d'espèce enrichi peut être dégagé :



La première ligne consiste en l'ensemble des espèces d'équilibre déjà évoquées. La deuxième correspond à des intermédiaires carbonés précurseurs de suies, souvent présents lors des réactions de reformages. Enfin la dernière ligne comprend des espèces regroupés traduisant des isomères du n-dodécane, et traduisent plutôt les longues chaînes carbonées non consommées.

L'ensemble d'espèces ainsi proposé contribue majoritairement aux propriétés thermodynamiques du mélange global, tel qu'attesté par la Fig. 5.1 dans le cas de l'enthalpie et de la capacité calorifique pour des températures initiales de 500K, 700K et 1000K. L'erreur relative est alors définie pour chaque grandeur comme la somme des contributions des espèces sélectionnées normalisée par la grandeur totale du système. Ainsi on a pour l'enthalpie :

$$Err(h) = \frac{\sum_{k \text{ esp. sel.}} h_k}{h_{tot}} \quad (5.6)$$

D'autre part, il permet effectivement une reconstruction à plus de 95% des propriétés énoncées, une fois l'oxydation partielle terminée pour $t > 10^{-2}\text{ s}$. La phase d'oxydation ne peut être reconstruite pour de basses températures,

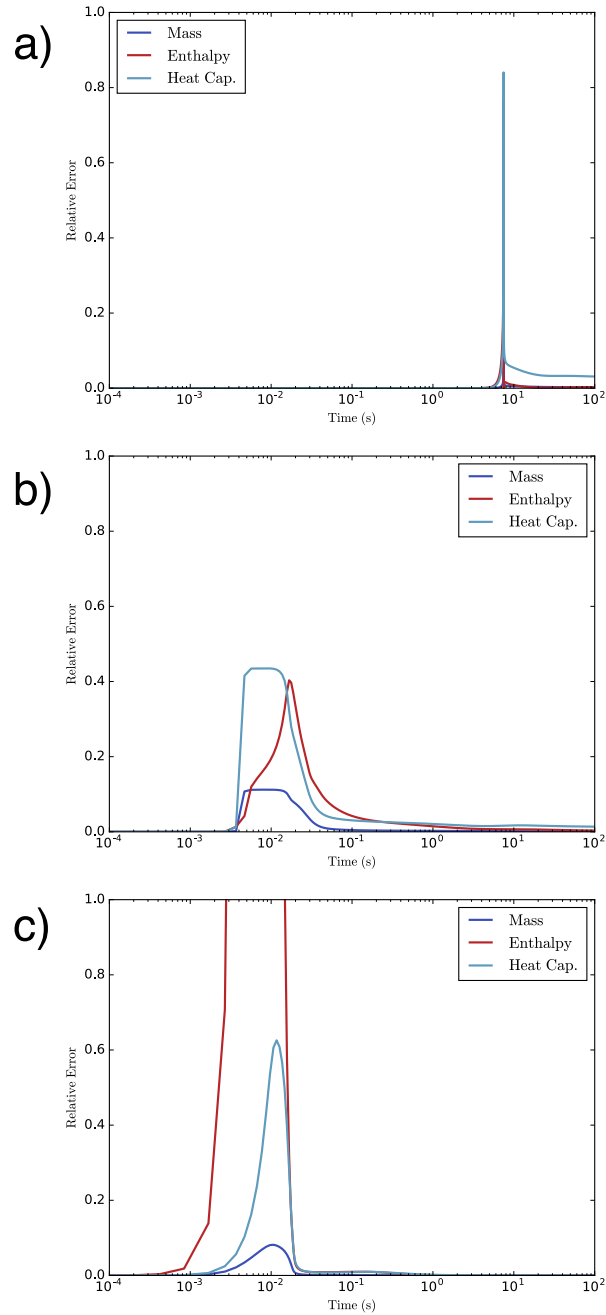


FIGURE 5.1 – Erreur relative de l'ensemble d'espèce proposé sur la reconstruction de la masse, l'enthalpie et la capacité calorifique du système pour des différentes températures initiales. *a* : $T_0 = 500$ K, *b* : $T_0 = 700$ K, *c* : $T_0 = 1000$ K.

$T_0 = 500$ K à cause du grand nombre d'espèces impliquées dans l'explosion radicalaire. Pour des températures plus élevées que ce soit dans la zone de flamme froide $T_0 = 700$ K, ou lors des réactions de décomposition préallumage $T_0 = 1000$ K, une grande partie du système consiste en des décomposition partielles du fuel. Ces produits n'étant pas inclus dans le sous-ensemble sélectionné, cette zone est mal décrite.

Il ressort que même si le jeu d'espèces proposé ne permet pas de décrire la dynamique d'oxydation partielle, il est en revanche capable de décrire l'état du système avant et après cette zone. Il est alors possible d'apporter une modélisation chimique simple permettant de passer de l'un à l'autre de ces états avec un temps caractéristique associé.

5.2.5 Cas du dégagement de chaleur

Si l'état thermodynamique est bien reconstruit et permet *a priori* d'estimer correctement la température à partir de la composition, la description du dégagement de chaleur permettrait de reconstruire les profils de températures :

$$\rho_{\text{majo}} c_{p,\text{majo}} d_t T = q_{\text{majo}} + q_{\text{mino}} \approx q_{\text{reconstruit}} \quad (5.7)$$

L'ensemble d'espèces introduit décrit assez bien l'état thermodynamique du système, cependant les résultats sont nettement moins bons en ce qui concerne le dégagement de chaleur. L'étude des contributions au dégagement de chaleur $C_k(q_k, t)$, révèle alors la prépondérance de l'espèce $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_{1-2}$. Ceci est confirmé par les Fig. 5.2, 5.3 et 5.4, qui présentent en fonction du temps, les dégagements de chaleur reconstruits à partir des différents sous ensembles d'espèces issus du schéma détaillés.

Il apparait clairement que l'espèce $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_{1-2}$ contrôle la majorité du dégagement de chaleur, mais pas son intégralité. Cependant l'espèce n'étant pas majoritaire en terme de masse, d'énergie et de capacité calorifique, il n'est pas problématique de fixer sa valeur pour garantir une bon dégagement de chaleur. L'espèce est donc ajoutée au schéma afin de servir de variable d'ajustement pour le dégagement de chaleur.

Ainsi avec l'ensemble d'espèces mis en évidence nous devrions être en mesure de décrire l'évolution de la température du système dans la zone de reformage, post-oxydation partielle.

5.3 Construction de l'ensemble de réactions

Un jeu d'espèces capable de décrire le système ayant été dégagé, il reste à présent à proposer un ensemble de réactions permettant de décrire l'évolution de ces espèces.

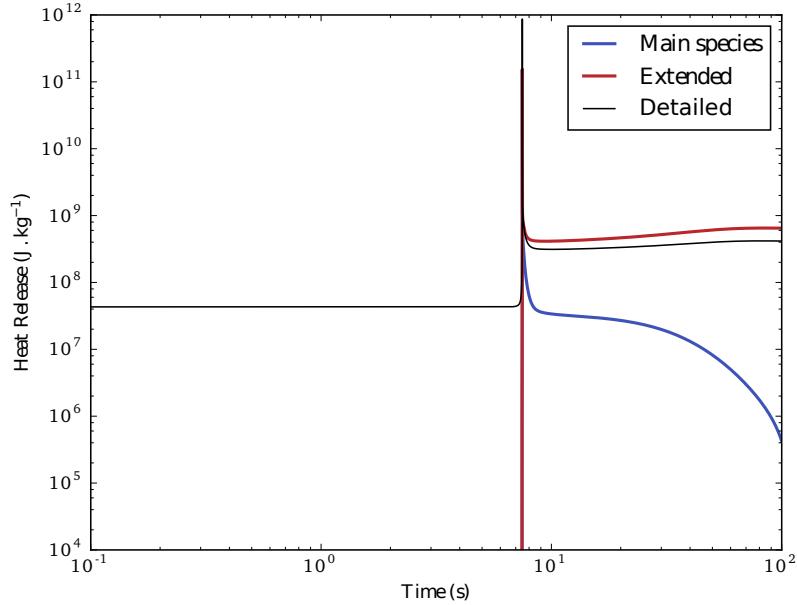


FIGURE 5.2 – *Dégagement de chaleur reconstruit à partir des espèces majoritaires seules ou étendues avec l'espèce $C_2H_3O_{1-2}$ comparés aux valeurs du schéma détaillé dans la zone post-oxydation pour une température initiale de 500 K.*

5.3.1 Hypothèse réalisée

Comme mis en évidence précédemment, par l'analyse des temps caractéristiques dans la zone post-oxydation, l'évolution couplée des espèces majoritaires ne peut se réduire à une réaction globale. Les voies suivies sont en effet complexes et font intervenir des radicaux intermédiaires.

L'approche proposée ici, illustrée à la Fig. 5.5, consiste donc à remplacer les réactions et les radicaux intermédiaires par un ensemble de réactions globales entre les espèces majoritaires.

L'idée sous-jacente est de permettre au système de compenser la forte simplification induite par la suppression des espèces minoritaires, par la complexité d'un réseau dense de réactions entre espèces majoritaires.

Ainsi le schéma obtenu réduit drastiquement le nombre d'espèces nécessaires pour décrire les phénomènes d'intérêt, quitte à induire une réduction moins importante du nombre de réactions.

5.3.2 La réaction comme relation d'espèces

Une réaction chimique consiste en un lien entre les taux d'apparition des certaines espèces et les taux de consommation d'autres, respectant la conservation

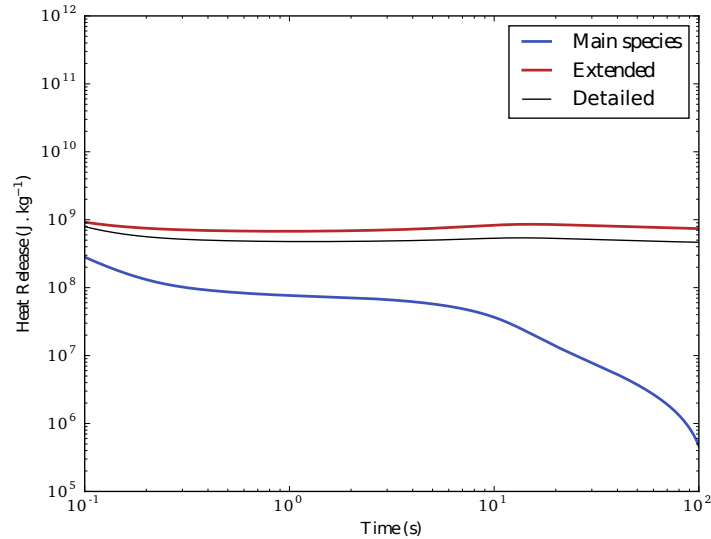


FIGURE 5.3 – Dégagement de chaleur reconstruit à partir des espèces majoritaires seules ou étendues avec l'espèce $C_2H_3O_{1-2}$ comparés aux valeurs du schéma détaillé dans la zone post-oxydation pour une température initiale de 700 K.

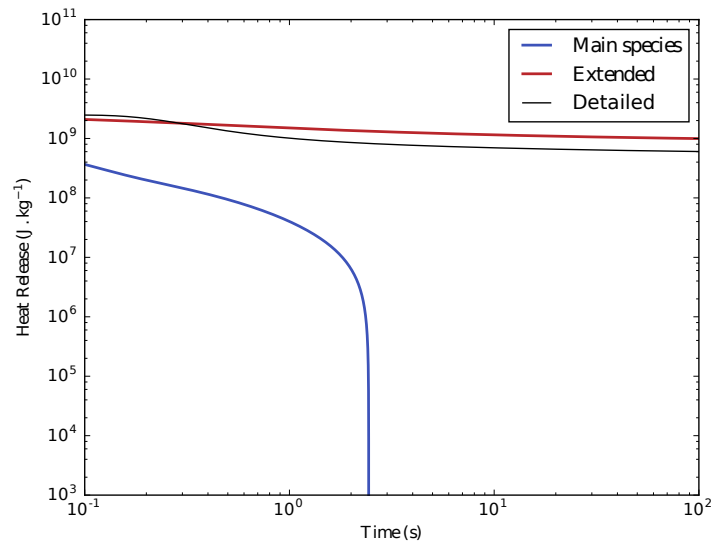


FIGURE 5.4 – Dégagement de chaleur reconstruit à partir des espèces majoritaires seules ou étendues avec l'espèce $C_2H_3O_{1-2}$ comparés aux valeurs du schéma détaillé dans la zone post-oxydation pour une température initiale de 1000 K.

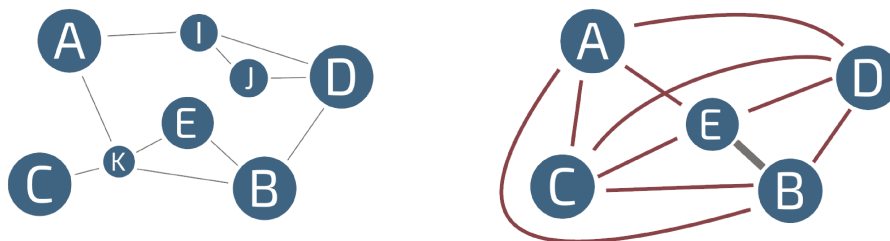


FIGURE 5.5 – Représentation du graph du système chimique détaillé à gauche et de celui proposé pour le système réduit à droite. Si certaines réactions sont issues du schéma détaillé, en gris sur la figure, la plupart sont reconstruites, en rouge, pour offrir une grande flexibilité au système.

des éléments chimiques. Cette relation peut se représentée sur la forme :

$$\nu'_1\chi_1 + \nu'_2\chi_2 + \dots = \nu''_1\chi_1 + \nu''_2\chi_2 + \dots \quad (5.8)$$

Cette réaction liant les taux de productions des espèces, implique alors qu'aucune espèce n'apparaît à la fois comme produit et comme réactif³.

Chaque espèce chimique est la combinaison d'un ensemble d'éléments chimiques et peut être décrite comme un vecteur dans l'espace des éléments chimiques. Par exemple considérons un espace consistuté d'oxygène, d'hydrogène et de carbone. La molécule d'eau peut alors être vue comme :

$$\text{H}_2\text{O} = \begin{pmatrix} \text{H} & \text{O} & \text{C} \\ 2 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.9)$$

En regroupant les réactifs et les produits dans le même terme dans l'équation (D.3), on fait apparaître un système homogène d'autant d'équations que de nombre d'éléments chimiques. Ainsi une réaction chimique est une combinaison linéaire d'espèces de sorte que la somme des espèces sur chaque élément chimique soit nulle.

Ainsi identifier des réactions possibles entre espèces est strictement équivalent à rechercher des nombres adimensionnés à partir de grandeurs physiques⁴. L'intérêt est que l'analyse dimensionnelle dispose d'outils théoriques assez puissants pour décrire les nombres adimensionnés [140; 141]. Le plus connu est certainement le théorème PI de Buckingham [142; 143] qui stipule qu'une relation entre n grandeurs physiques, faisant intervenir m dimensions indépendantes, associés

3. Dans le cas contraire l'espèce serait un catalyseur de la réaction et son taux de production global serait inchangé par cette dernière.

4. La seule différence est visuelle, car traditionnellement les équations chimiques sont écrites en notation additive, alors que les nombres adimensionnés emploient une notation multiplicative.

à une matrice dimensionnelle de rang r , peut s'écrire en faisant intervenir seulement $n - r$ nombres adimensionnés.

Ces différents outils sont utilisés par l'algorithme pour générer la liste des réactions admissibles⁵ à partir de la liste d'espèces à décrire. Les détails de l'algorithme ne sont pas reproduit ici par soucis de place mais sont disponibles dans l'Annexe D.

5.3.3 Modélisation de la cinétique d'une réaction

Dans ce paragraphe, nous traiterons le cas d'une réaction réversible pour plus de simplicité, en effet le cas d'une réaction irréversible s'en déduit sans difficultés. La réversibilité se traduit par le fait qu'à chaque réaction est associée une réaction inverse opposée. La vitesse de réaction résultante est donc la somme des vitesses des deux sous réactions.

$$v_r = k_r^f(T, P) \prod_k [\chi_k]^{n_{rk}^f} - k_r^r(T, P) \prod_k [\chi_k]^{n_{rk}^r} \quad (5.10)$$

Les ordres partiels aller n_{rk}^f et retour n_{rk}^r des espèces sont habituellement égaux aux coefficients stoechiométriques dans le cas des réactions élémentaires. Dans le cas de réactions globales, il est parfois nécessaire d'introduire des valeurs différentes pour reproduire les phénomènes d'intérêt.

Cependant nous souhaitons être capables de reproduire l'équilibre thermodynamique via le schéma cinétique. Ceci s'accompagne alors de contraintes sur les ordres partiels [144]. En effet, à l'équilibre, la vitesse de la réaction s'annule et les constantes cinétiques vérifient alors la relation :

$$\frac{k_r^r}{k_r^f} = \prod_k [\chi_k]^{\nu_{rk}} \quad (5.11)$$

Ce qui impose

$$n_{rk}^f = n_{rk}^r - \nu_{rk} \quad (5.12)$$

La constante cinétique aller k_r^f s'écrit sous la forme d'un unique facteur d'Arrhénius⁶ :

$$k_r^f(T, P) = A_r T^{B_r} \exp\left(-\frac{E_r}{RT}\right) \quad (5.13)$$

5. En théorie une infinité de réactions sont possibles, il convient alors de se limiter à un ensemble de réactions "simples" qui sera défini plus loin.

6. Le choix d'une forme d'Arrhénius vient du fait que nous considérons un système thermique [144].

faisant intervenir le facteur préexponentiel A_r , le coefficient de température B_r et l'énergie d'activation E_r de la réaction.

Le facteur de retour k_r^r est calculé à partir du facteur aller et de la constante d'équilibre K_c :

$$k_r^r = \frac{k_r^f}{K_c} \quad (5.14)$$

Cette dernière est reliée aux grandeurs thermodynamiques de la réaction et aux coefficients stochiométriques de la réaction [144].

5.3.4 Contraintes imposées sur les réactions

Toutes les réactions possibles ne sont pas à prendre en compte. Ainsi afin de garantir un nombre fini de réactions et de paramètres, deux propriétés sont imposées aux réactions globales :

- *Sobriété* : Les réactions doivent faire intervenir le moins d'espèces possibles, avec au plus deux réactifs.
- *Non duplicité* : Une réaction ne peut être associée qu'à une seule vitesse de réaction exprimable sous la forme (5.11).

La première contrainte permet d'obtenir en sortie des réactions agissant sur un faible nombre d'espèces. Ainsi il sera plus aisé pour l'optimiseur d'isoler la réaction à modifier pour obtenir une meilleure reproduction des propriétés cibles. D'autre part, la limitation à deux ou un réactifs permet la représentation des réactions de types collisionnelles, où deux espèces réagissent pour donner de nouveaux produits, et des réactions de types décomposition au cours desquelles une espèce se scinde en plusieurs produits.

Dans certains schémas cinétiques, une réaction est associée à plusieurs constantes d'Arrhénius. Nous ne retenons pas cette solution dans un premier temps, car il serait délicat de savoir a priori quelle réaction nécessite une telle modélisation. De plus, le surcoût associé, en terme de nombre de paramètres, tend à exclure l'application à l'ensemble des réactions. Nous comptons sur le nombre suffisamment large de réactions, pour apporter suffisamment de flexibilité au système.

5.3.5 Application au cas d'étude

L'étude des profils des espèces au cours du chapitre précédant, nous a permis d'identifier une première phase d'oxydation partielle témoin de la décomposition complète du fuel. Vient ensuite un ensemble de réactions complexes constituant le reformage.

Le modèle proposé ici pour décrire la chimie de l'ATR 7 repose sur cette observation. Le schéma total se décompose en deux sous-mécanismes, chacun associé

à une étape du processus. La structure retenue est alors illustrée à la Fig. 5.6.

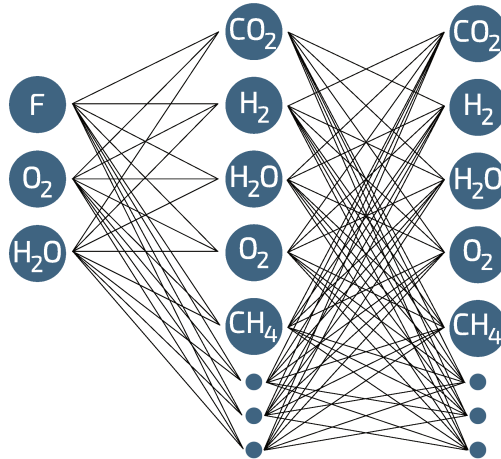


FIGURE 5.6 – Structure du mécanisme proposé.

Ainsi un premier sous-mécanisme d'oxydation partiel est proposé. Au cours de cette étape, le n-dodécane réagit au contact de l'eau ou de l'oxygène pour venir former l'intégralité des espèces majoritaires mises en évidence plus haut.

Au cours de la deuxième étape, les espèces réagissent ensemble, intervenant tantôt comme réactif ou tantôt comme produit, afin d'espérer capturer la complexité des réactions de reformage.

Le détail des réactions des deux mécanismes est obtenu avec l'aide de la démarche exposée précédemment. Ainsi chacun des sous-mécanismes est dense dans le sens où tout produit est relié à chaque réactif par le biais d'une réaction vérifiant les propriétés évoquées plus haut.

Afin de rendre compte de la nature des réactions, des hypothèses supplémentaires sont introduites. Premièrement, les réactions du sous-mécanisme d'oxydation partielle sont considérées comme irréversibles. En effet, ce mécanisme n'inclut que des réactions brisant la longue chaîne carbonée du fuel, dont la régénération à l'échelle de temps du système est négligeable. Deuxièmement, les espèces pouvant être tour à tour produites ou consommées lors de la phase de reformage, les réactions du deuxième sous-mécanisme sont considérées comme réversibles.

Au final, le schéma total obtenu par cette approche consiste donc en deux mécanismes chimiques combinés de respectivement 14 espèces et 30 réactions, et de 13 espèces et 325 réactions.

Par défaut, chaque réaction est associée à des ordres partiels différents des co-

efficients stoechiométriques et trois paramètres pour la loi d'Arrhénius. De ce fait, le nombre de paramètres à optimiser s'élève alors à 1775.

En première approximation, les coefficients de température sont fixés à 0, et les ordres de réactivités des espèces sont fixés égaux aux coefficients stoechiométriques pour les réactions réversibles. Cette deuxième simplification touche alors exclusivement le sous-mécanisme de reformage, supposé assez flexible de part la densité de son réseau de réactions pour décrire quand même le reformage.

Le nombre de paramètres du schéma est alors réduit à 770.

5.4 Validation du schéma

Dans la suite, la démarche générale d'optention des valeurs du schéma réduit sera discutée. Le détail de l'algorithme d'optimisation sera présenté au chapitre suivant.

Le sous-mécanisme d'oxydation partielle est le plus critique à entraîner vis-à-vis de la simulation CFD réactive. En effet, c'est lors de ce court laps de temps que la majorité de la chaleur est dégagée. D'autre part, les réactions de reformage sont beaucoup plus lentes, et donc moins susceptibles de se dérouler dans la phase gazeuse pour des temps fluides assez courts.

Dans la suite, pour des raisons de temps, seul le mécanisme d'oxydation partielle sera présenté. Ce dernier étant associé à 120 inconnues, il est le plus aisé des deux à entraîner. En effet, en augmentant le nombre d'inconnues, on complique par ailleurs les phases d'initialisation et de recherche de par la multiplication des dimensions de l'espace de recherche.

5.4.1 Entraînement

L'objectif d'un schéma réduit étant de reproduire certains caractéristiques d'un schéma plus large sur une certaine zone de l'espace physique, il convient alors de préciser cette zone, ainsi que les points de comparaison des deux schémas, nécessaires à l'optimisation.

Dans notre cas, les conditions physiques d'applications du schéma réduit correspondent au cas de l'ATR 7 dont les conditions de richesse et de dilution en eau sont connues, cf (3.13). La problématique de mélange, pouvant faire varier localement ces grandeurs, ainsi que la quasi-méconnaissance de la température régnant au sein du système, nous pousse à rechercher un schéma assez robuste. Il est, en effet, souhaitable que la capacité de prédiction du schéma ne chute pas de façon catastrophique pour de faibles écarts au point de fonctionnement.

Cas	Température (K)	Richesse	Dilution
1	600	3.7	0.958
2	700	3.9	0.951
3	900	3.4	0.954
4	1000	3.2	0.96

TABLE 5.5 – *Cas de comparaisons retenus pour l’optimisation du schéma réduit d’oxydation partielle*

Pour ce faire, des plages de variations de 10% autour du point de fonctionnement ont été choisies. Un certain nombre de points de comparaison ont été tirés aléatoirement dans cet espace⁷ [145]. L’augmentation du nombre de points d’entraînement permet également de diminuer le risque de sur-ajustement, qui consiste à trop améliorer les résultats sur un cas précis, au détriment de la robustesse. Cependant dans le cas de l’optimisation de schémas cinétiques, le calcul d’un point de fonctionnement peut se révéler assez long. Il s’agit donc de trouver un compromis entre robustesse et temps machine.

Pour notre application, un nombre de quatre cas de comparaison a été choisi⁸. Aux variations sur la richesse et la dilution en eau, sont ajoutées des valeurs de température se trouvant de part et d’autre de la zone de coefficient négatif. Les valeurs sont disponibles au Tableau 5.5.

Un schéma, noté Pox1, a pu être trouvé avec les réglages précédents. Le détail des paramètres cinétiques est disponible en Annexe C.

5.4.2 Validation

L’ensemble des conditions retenues pour l’entraînement ne comprend pas le cas précis de l’ATR 7. C’est donc sur ce cas que le schéma réduit proposé va être testé. Une dizaine de températures initiales différentes, réparties entre 600K et 1000K, sont également incluses dans le test.

Comme évoqué plus haut, l’objectif du schéma n’est pas de décrire précisément la chimie de l’oxydation mais de faire passer le système de l’état initial à l’état post-oxydation en un temps cohérent avec le délai d’auto-allumage du schéma détaillé.

7. Cela permet d’assurer des variations de plusieurs grandeurs physiques entre chaque point de calcul. Ainsi même si une grandeur n’influe pas sur le système, il n’apparaît pas de point correspondant au même état physique.

8. Ce nombre assez restreint permet cependant une assez bonne optimisation du schéma d’oxydation partielle, comme visible plus loin. Une augmentation du nombre est toutefois nécessaire pour l’optimisation du schéma de reformage.

Description de l'état post-oxydation

La reconstruction de l'état de sortie par le schéma réduit est interrogée à la Fig 5.7. La valeur moyenne, sur l'ensemble des températures initiales, des fractions massiques d'espèces et du saut de température lors de l'allumage ΔT sont reproduites pour le schéma réduit et le schéma détaillé. Les résultats du schéma réduit sont plutôt en bon accord avec le schéma détaillés. L'accord sur la température est très bon, même si le schéma réduit semble plus sensible que le schéma détaillé à la température initiale. L'accord sur les espèces est lui aussi satisfaisant, même si le schéma tend à sous-estimer le niveau de dioxyde de carbone au profil du monoxyde de carbone. D'autre part, le schéma réduit éprouve des difficultés à décrire les niveaux d'intermédiaires carbonés à l'origine des suies.

Délai d'auto-allumage

Le délai d'auto-allumage est calculé, pour ce cas, comme le temps à mi-hauteur de l'élévation de température de l'oxydation partielle⁹. Les valeurs obtenues à partir des profils issus du schéma détaillé et du schéma réduit Pox1, sont disponibles à la Fig. 5.8.

9. Il était calculé précédemment comme le temps associé au maximum de dégagement de chaleur. Cependant cette définition s'est révélée inapte à décrire les profils de certains schémas réduits.

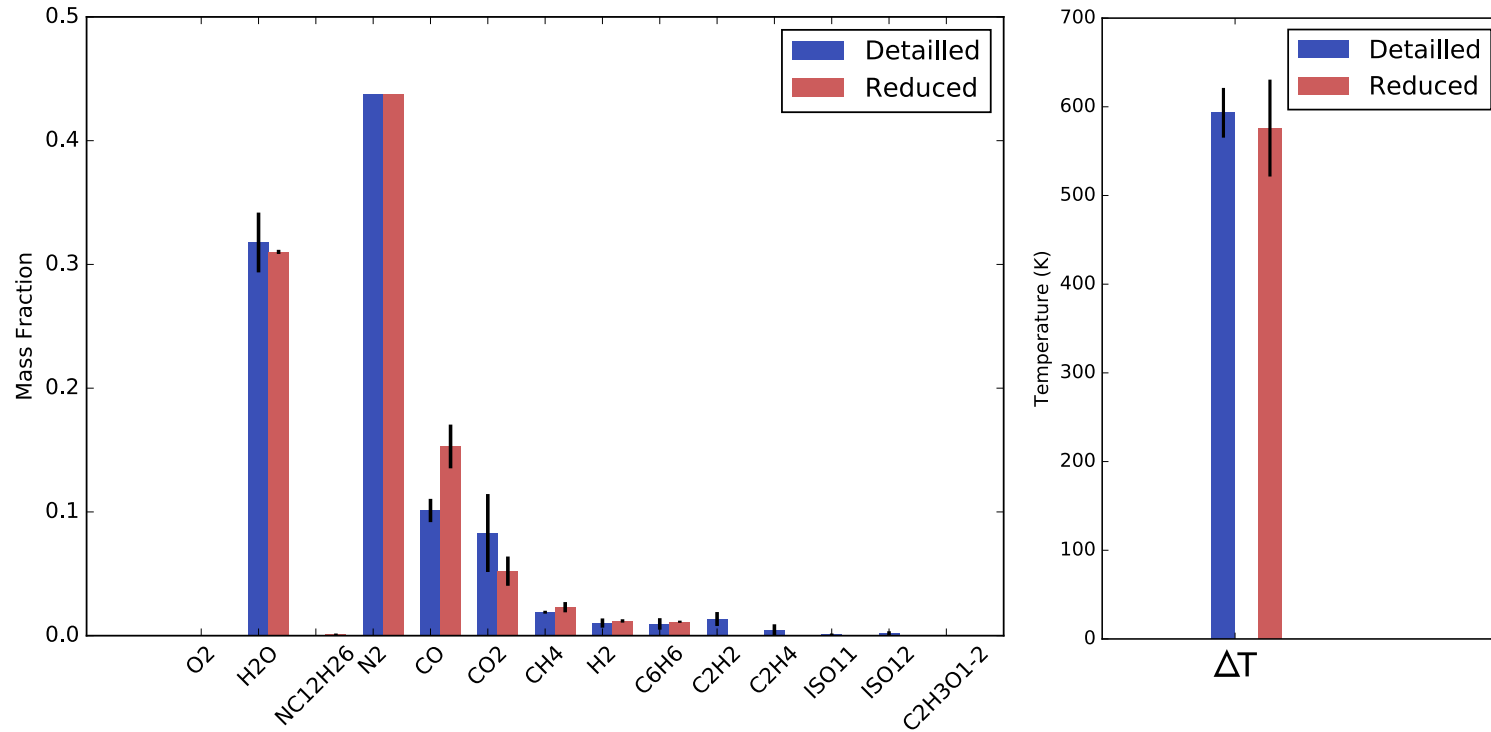


FIGURE 5.7 – Valeurs en fin d’allumage moyennées sur l’ensemble des températures initiales obtenues avec le schéma détaillé (en bleu) et le schéma réduit optimisé (en rouge). Les espèces en sortie sont disponibles à gauche. Les valeurs du saut de température dû à l’oxydation sont disponibles à droite. Les barres d’erreurs correspondent à l’écart type de la distribution.

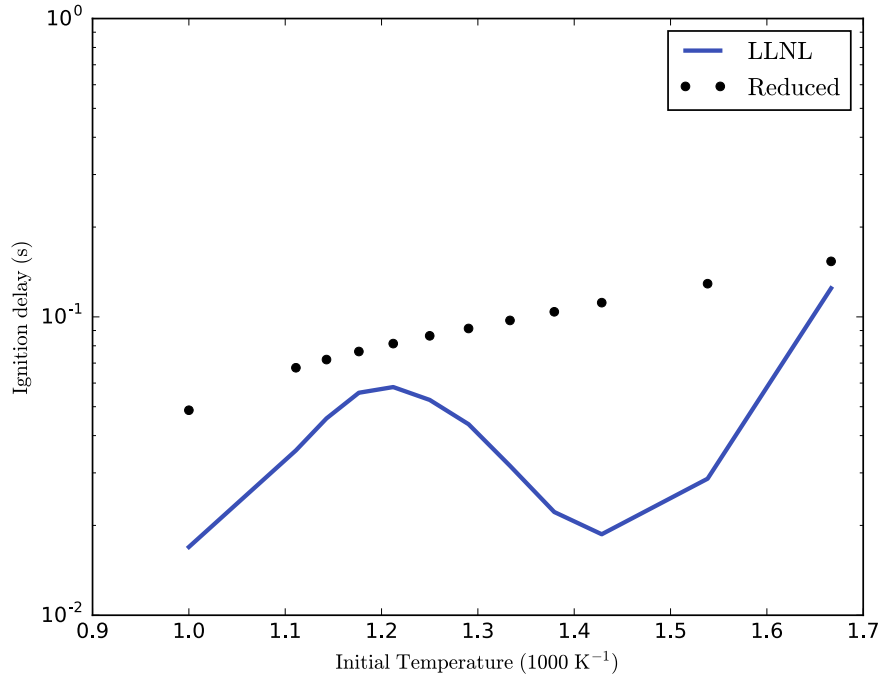


FIGURE 5.8 – Délais d’autoallumage obtenus avec le schéma réduit (points noirs), comparés à ceux du schéma détaillé de Pei (traits pleins)[99].

Le schéma réduit se révèle incapable de reproduire l’allure de la zone de coefficient négatif. Le schéma tend également à surestimer le délai d’allumage. Cependant les valeurs demeurent du même ordre de grandeur que celles attendues, ce qui est acceptable. La difficulté de l’algorithme à décrire l’allumage et particulièrement la NTC peut provenir de la forme imposée des réactions. Aucun intermédiaire n’a été inclue pour décrire la première décomposition du fuel, ni même l’explosion radicalaire. Le schéma ne peut que décrire l’état post allumage.

Cependant, l’allure des profils de température du schéma réduit, n’est pas sans rappeler celle du schéma détaillé, cf Fig. 5.9 et 5.10. Les pré-réactions endothermiques ou les multiples fronts d’allumage ne sont pas reproduits, de même que la raideur de l’allumage. Toutefois ils représentent une bonne approximation de la dynamique plus complexe du schéma détaillé.

Performance vis-à-vis des objectifs

Compte tenu de ses limitations à l’origine, le schéma remplit pleinement l’objectif fixé. En effet il est capable de donner à partir d’un état physique possible de l’ATR 7, un état post-oxydation, cohérent en température et en composition avec l’état décrit par le schéma détaillé. D’autre part, cette évolution a lieu au cours d’un temps proche de celui du système chimique, pour des allures de

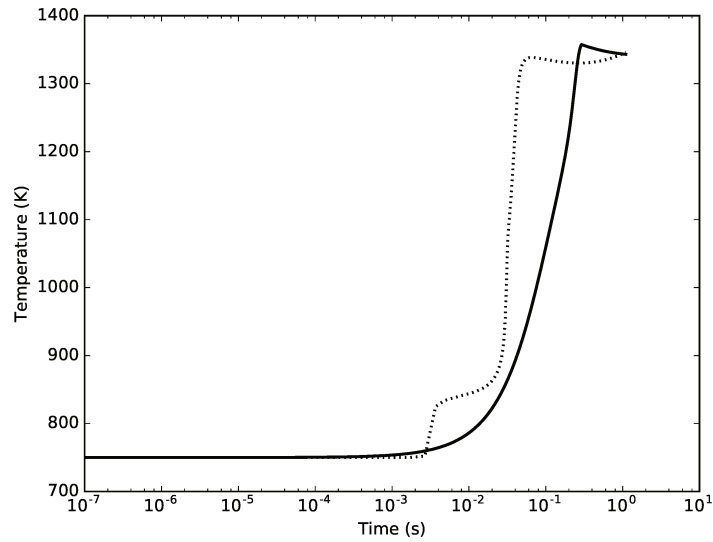


FIGURE 5.9 – Profils de températures issus du schéma réduit (en traits pleins), comparés à ceux du schéma détaillé (pointillés), pour une température de mélange initiale $T_0 = 750$ K.

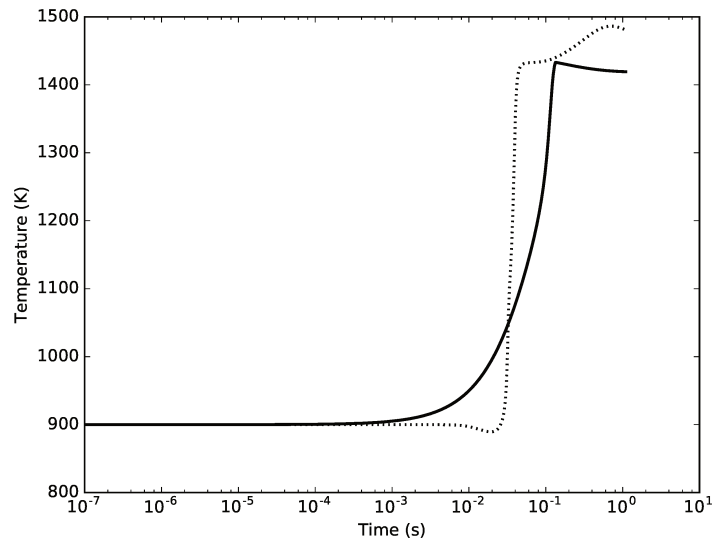


FIGURE 5.10 – Profils de températures issus du schéma réduit (en traits pleins), comparés à ceux du schéma détaillé (pointillés), pour une température de mélange initiale $T_0 = 900$ K.

profils globalement similaires.

Ainsi le schéma semble capable de fournir une évolution de température suffisamment bonne pour calculer l'interaction entre la chimie et la turbulence.

5.5 Conclusion

Une méthode de génération de schémas cinétiques a alors été proposée. À partir d'une liste d'espèces capables de décrire l'état physique et chimique du système, un ensemble de réactions est dérivé. Le schéma obtenu ne repose pas sur l'existence des réactions lors de l'évolution du système réel, mais sur la densité du réseau de réactions pour interpoler la trajectoire suivie.

La méthode a été appliquée pour générer un schéma composé de deux sous-mécanismes, un premier d'oxydation partielle du n-dodécane et un second décrivant les interactions dans la zone post-oxydation. Pour des raisons d'optimisation, seul le mécanisme d'oxydation, primordial pour la description de l'interaction chimie-turbulence, est retenu. Ce dernier s'est révélé capable d'approximer de façon satisfaisante, l'évolution de température du système chimique sur les points de fonctionnement de l'ATR 7.

Le détail de l'algorithme d'optimisation va a présent être abordé avant de s'attacher à la modélisation couplée entre l'écoulement et la chimie.

6

Optimisation de schéma cinétique à l'aide d'algorithmes évolutionnaires

Life breaks free. Life expands to new territories. Painfully, perhaps even dangerously. But life finds a way.

Michael Crichton, *Jurassic Park*

Dans ce chapitre, un algorithme évolutionnaire est développé afin de proposer un ensemble de valeurs numériques à un schéma cinétique. Le choix des différentes implémentations est discuté afin de proposer une méthode la plus adaptée possible au cas du reformage du diesel. L'optimiseur résultant est alors testé sur un cas de chimie simple du méthane et sur le cas de reformage du diesel.

6.1 Problématique

Un schéma cinétique consiste en un ensemble de n_r réactions. Chacune de ces réactions, notée r et décrite à l'aide de loi d'Arrhénius, est alors associée à trois paramètres cinétiques, ainsi qu'à $n_o(r)$ ordres globaux.

On obtient donc $3n_r + \sum_r n_o(r)$ paramètres inconnus, notés :

$$\theta = (A_1 \dots A_{n_r}, B_1 \dots B_{n_r}, E_1 \dots E_{n_r}, n_{1,1} \dots n_{n_o(1),1}, \dots, n_{1,n_r} \dots n_{n_o(n_r),n_r}) \quad (6.1)$$

Il convient alors de proposer une valeur optimale à chacun de ces paramètres, de façon à permettre au schéma réduit de décrire l'allumage et le reformage dans les conditions de l'ATR 7.

Après avoir discuté des grandeurs cibles à reproduire, cf section 6.2, l'optimiseur choisi sera présenté à la section 6.3. Les spécificités de son application au problème de reformage seront également abordées. Différentes fonctions de coût et leur impact sur la convergence seront discutés à la section 6.4. Enfin l'implémentation sera validée sur un cas d'auto-allumage de méthane et de diesel, cf section 6.5.

6.2 Formulation du problème d'optimisation

Comme tout problème d'optimisation, il convient en premier lieu de définir les valeurs cibles à reproduire.

6.2.1 Identification des cibles

Le choix des cibles correspond bien évidemment aux objectifs de représentation du schéma réduit. Ainsi dans le but de proposer un schéma capable d'être utilisé dans des études d'auto-allumage, de calcul de vitesse de flamme, ou des problèmes de réacteur parfaitement agité, Elliott [146] compare les délais d'auto-allumage, les profils d'espèces et de vitesse au sein d'une flamme laminaire, ainsi que les compositions de sortie de PSR.

D'autres choix sont également possibles. Ainsi par exemple Polifke [147] compare les taux de production d'espèces du schéma réduit à ceux du schéma détaillé.

Dans notre cas, nous souhaitons principalement reproduire le profil de température, ainsi que les espèces majoritaires en sortie.

La zone d'optimisation sur laquelle nous souhaitons entraîner le schéma réduit est assez restreinte autour des conditions de fonctionnement de l'ATR 7. Cependant le schéma doit être robuste aux variations de température et de

Température (K)	Richesse	Facteur de dilution a
500	3.55	0.956
600	3.7	0.958
700	3.9	0.951
900	3.4	0.954
1000	3.2	0.96

TABLE 6.1 – Conditions de fonctionnement identifiées pour l'optimisation

composition causées par le mélange turbulent. Cinq points de fonctionnement caractéristiques ont alors été identifiés et sont reportés au Tableau 6.1. Les profils de température obtenus pour ces conditions sont visibles à la Fig. 6.1.

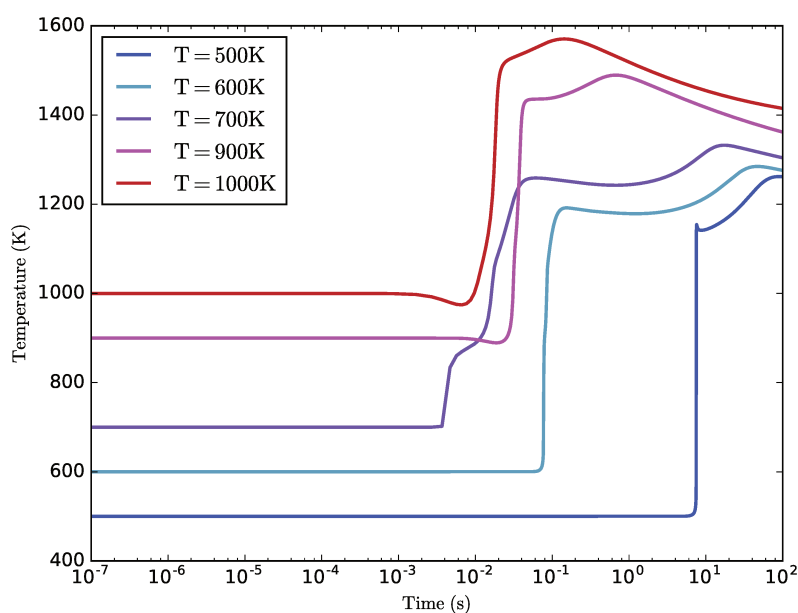


FIGURE 6.1 – Profils de température, dans un cas d'auto-allumage en réacteur homogène, pour les différentes conditions de fonctionnement.

La forme de ces profils est assez changeante, avec l'apparition et la disparition de réactions endothermiques avant l'oxydation, où encore la formation de trois fronts raides pour une température initiale de 700K. Ainsi les notions de temps d'allumage ou de gradient maximal de température ne semblent plus adaptées pour constituer un critère automatique robuste de description du profil.

La solution retenue ici est alors de chercher à reproduire le profil en entier.

6.2.2 Quantification de l'erreur

Une fois la cible identifiée, il est nécessaire de définir une fonction de coût qui traduit l'écart entre la propriété reconstruite à partir du schéma réduit et la valeur cible.

Une première proposition naïve¹ dans notre application, correspond à sommer les erreurs réalisées sur les profils des espèces majoritaires et de la température :

$$J = \sum_t (\mathcal{L}(T(t), T^{exp}(t))) + \sum_k \mathcal{L}(Y_k(t), Y_k^{exp}(t)) \quad (6.2)$$

Les profils sont alors représentés par un certain nombre de points temporels suivant la résolution souhaitée. L'erreur en chaque point (6.3) est définie de manière relative en échelle logarithmique compte tenu de l'espace des valeurs possibles :

$$\mathcal{L}(T(t), T^{exp}(t)) = \left| \log \left| \frac{T(t)}{T^{exp}(t)} \right| \right| \quad (6.3)$$

La règle de Leibniz permet d'obtenir, cf annexe E, que la fonction de coût est dérivable, ce qui facilite grandement l'optimisation. En effet deux schémas dont les paramètres sont infiniment proches auront des performances infiniment proches.

La fonction de coût comme fonction des paramètres θ est non linéaire et fortement variable, avec la présence de minimums locaux. Il s'agit donc d'explorer l'espace de recherche pour identifier des zones prometteuses, mais aussi d'exploiter ces zones afin d'y rechercher le minimum. Ces contraintes vont alors conditionner le choix de la méthode d'optimisation.

6.2.3 Choix de la méthode d'optimisation

La fonction de coût est certes dérivable mais elle n'en reste pas moins hautement non linéaire. De plus, l'espace de recherche des paramètres est colossal. Il n'est pas rare d'utiliser des énergies d'activation telles que $E_a \in [10^3, 10^5]$ et des facteurs pré-exponentiels tels que $A \in [10^2, 10^{50}]$. Rappelons également que le nombre de paramètres à optimiser évolue *a minima* en $3nr$ avec le nombre de réactions. Un cas simple comme le méthane introduit alors une quinzaine de paramètres, là où le diesel sera plus proche d'une cinquantaine.

Le grand nombre de paramètres et la forte non linéarité de la fonction de coût excluent d'ores et déjà une optimisation de type surface de réponse qui revient à interpoler un ensemble de points connus.

Les techniques de descente de gradient constituent une alternative tangible.

1. L'exemple est ici choisi pour des raisons pédagogiques. Une discussion plus poussée de l'optimisation multiobjectifs est proposée plus loin, cf 6.4.

Certes celles-ci sont susceptibles de rester bloquées dans un minimum local mais la probabilité de présence de ces minimums diminue fortement avec le nombre de paramètres [145].

Enfin les méthodes évolutionnaires ont été appliquées avec beaucoup de succès à la cinétique chimique de la combustion [147; 148; 116; 64]. L'avantage de ces méthodes est leur synthèse entre la capacité d'exploration, grande force des méthodes statistiques, mais aussi leur possibilité d'exploitation d'une zone qui semble optimale, apanage des méthodes de gradients. Ces méthodes peuvent rencontrer des difficultés dans le cas d'un nombre trop élevé de paramètres, cependant elles restent tout à fait efficaces jusqu'à une centaine de paramètres, voir au-delà [149].

Enfin un dernier élément vient trancher en faveur des méthodes évolutionnaires. Si la fonction de coût théorique est effectivement dérivable sur l'espace de recherche, ce n'est pas le cas de la fonction utilisée lors du calcul. En effet, il est impossible d'exclure que pour certaines valeurs de paramètres, le solveur chimique n'arrive pas à converger. Dans le cadre d'un algorithme évolutionnaire, il est tout à fait possible d'associer une pénalité au schéma correspondant [148]. Ceci serait beaucoup plus complexe dans le cas d'un gradient.

6.3 Application des algorithmes évolutionnaires à l'optimisation de schémas cinétiques

Le domaine d'application des algorithmes évolutionnaires est plutôt vaste. Dans cette section nous allons présenter les principales caractéristiques de ces méthodes, en discutant cependant des spécificités de leur application au cas de schémas cinétiques. Avant de présenter plus en avant ces méthodes, un bref rappel historique est proposé.

6.3.1 Histoire des algorithmes génétiques

La théorie de l'évolution de Charles Darwin [150] et la découverte de la génétique par Gregor Mendel [151] ont d'abord permis d'identifier les mécanismes à l'œuvre dans l'évolution naturelle.

Dans les années 50, l'arrivée des premiers ordinateurs a permis de tester ces processus sur des échelles de temps beaucoup plus courtes que pour des espèces naturelles. Ces premiers algorithmes visaient à mieux comprendre l'évolution biologique plutôt que d'effectuer une quelconque optimisation.[152]. D'ailleurs, c'est en étudiant les systèmes adaptables que John Holland [153], considéré comme le père des algorithmes génétiques, propose une présentation des mathématiques de l'évolution.

En parallèle, Rechenberg et Schwefel ont développé les stratégies d'évolution [154; 155] dont le but est d'appliquer les principes de l'évolution à l'optimisation de paramètres. Au fil des années 70 et 80 de nombreuses autres applications

sont apparues en même temps que l'essor des algorithmes bio-inspirés (réseau de neurones, logique floue, ...) [152].

L'ensemble de ces techniques inspirées de l'évolution naturelle peut être regroupé sous le terme de *programmes* ou d'*algorithmes évolutionnaires* [156; 148]. *Stricto sensu*, un algorithme génétique implique que les paramètres à optimiser soient des nombres binaires. Il convient alors d'adapter le problème à l'algorithme. Dans le cas contraire, lorsque le programme est adapté au problème, il est plus correct de parler d'algorithme évolutionnaire. Cependant les deux termes sont souvent confondus dans la littérature de réduction des schémas cinétiques [148].

6.3.2 Structure d'un algorithme évolutionnaire

Un algorithme évolutionnaire tend à répondre à un problème pour lequel il s'agit de trouver les valeurs optimales d'un certain nombre de paramètres, *les gènes*.

La stratégie est alors de modifier un ensemble de réponses possibles au problème, la *population*, jusqu'à ce que la solution optimale soit trouvée. Chaque réponse, i.e. chaque *individu* propose ainsi une valeur parmi les possibles, un *allèle* à chaque paramètre du problème. La qualité de cette réponse est ensuite évaluée à l'aide d'une fonction de *performance* f . Pour traduire le problème de minimisation de la fonction de coût en un problème de maximisation d'une fonction de performance, l'opposé de la fonction de coût est pris comme fonction de performance (6.4), bien qu'il soit possible de d'utiliser une inversion [146].

$$f = -J \tag{6.4}$$

C'est dans la façon de modifier la population qu'interviennent les mécanismes évolutifs. L'algorithme s'organise alors autour d'une boucle d'évolution comme représentée Fig. 6.2.

Une population initiale composée de N_{pop} individus est d'abord générée. Commence alors la boucle d'optimisation :

- La phase *d'évaluation* consiste à calculer la fonction de performance f_i de chaque individu i en fonction des valeurs de ses gènes.
- Vient alors la phase de *sélection*. $N_{parents}$ individus intéressants sont choisis pour engendrer la nouvelle génération. Dans le cas d'algorithme *élitiste*, les N_{elite} individus les plus performants sont choisis pour faire directement partie de la nouvelle génération.
- L'étape de *reproduction* ou de *croisement* permet de mélanger les gènes des $N_{parents}$ parents pour obtenir les $N_{enfants}$ enfants.

- Enfin des *mutations* aléatoires sont appliquées sur ces enfants pour explorer de nouvelles plages de paramètres.

Cette procédure est reproduite n_{gen} fois afin de permettre à l'algorithme de converger vers une solution la plus efficace possible.

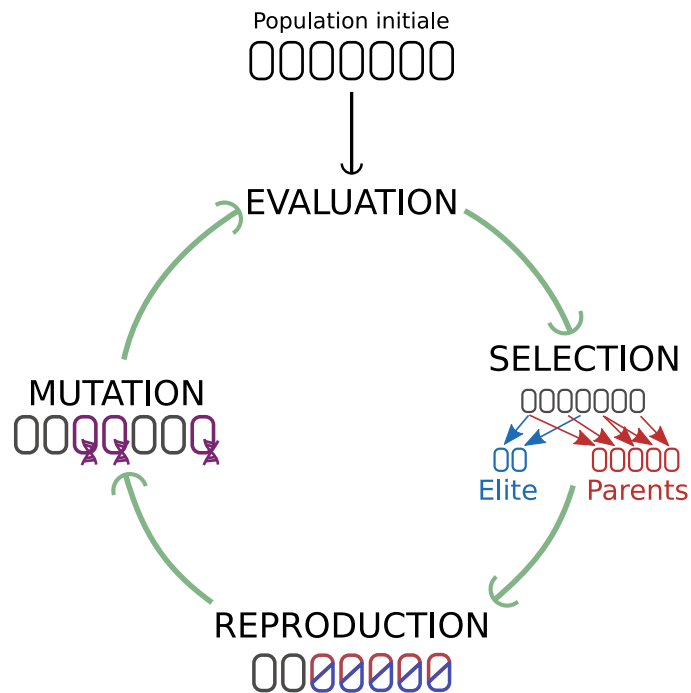


FIGURE 6.2 – Structure d'un algorithme évolutionnaire. L'algorithme représenté est ici élitiste.

6.3.3 Représentation des gènes

Dans le but de trouver les valeurs des paramètres correspondant à une solution performante, l'algorithme applique un certain nombre de transformations aux allèles. Cependant il peut être bénéfique de ne pas appliquer directement les opérations sur les paramètres, mais sur une variable intermédiaire plus simple à modifier. L'exemple immédiat correspond au cas où l'on cherche une valeur optimale typiquement 10^6 dans un espace vaste $[1, 10^{10}]$. Il est alors plus intéressant d'effectuer un changement de variable et de faire évoluer la valeur de la puissance de 10.

Ce changement de variable, l'*encodage*, permet ainsi de passer de l'espace correspondant aux paramètres physiques du problème d'optimisation : l'*espace*

phénotypique à l'espace des gènes utilisés et modifiés par l'algorithme : l'*espace génotypique*.

6.3.3.1 Choix de l'encodage

Ainsi la taille de l'espace de recherche et les interactions entre ces différents paramètres sont à prendre en compte pour choisir comment coder l'information dans un chromosome. Par exemple, un arbre peut se révéler efficace pour représenter un programme informatique, là où un vecteur représentera aisément un ensemble de valeurs continues.

Le choix de l'encodage n'est cependant pas anodin et doit être effectué vis-à-vis de la fonction à optimiser [157]. De nombreux problèmes de convergence peuvent être liés à un encodage particulier. Ainsi Kruse [158] recommande alors de respecter trois propriétés :

Propriété 1 *Des phénotypes similaires doivent avoir des génotypes similaires*

Propriété 2 *Des solutions proches en terme d'encodage doivent avoir des performances proches*

Propriété 3 *Les opérateurs génétiques ne doivent pas donner des solutions en dehors de l'espace de recherche.*

La propriété 3 peut être assurée lors de la définition des opérateurs génétiques. Pour ce qui est des deux premières propriétés, dont des exemples de violation seront mis en évidence plus loin, le contournement d'un mauvais encodage est moins évident. En effet celles-ci s'apparentent plus, intuitivement, à des contraintes de continuité sur le changement de variable.²

6.3.3.2 Cas de l'optimisation de schéma cinétique

Vis-à-vis du problème de réduction de schémas cinétiques, il ressort deux grandes tendances d'encodage :

- *le codage binaire* : chaque paramètre est traduit en binaire. Les différents paramètres sont alors mis bouts à bouts pour former un chromosome complet. Un gène correspond alors à une position dans la chaîne qui ne peut prendre que deux valeurs : 0 ou 1.
- *le codage flottant* : ici chaque paramètre est représenté par un nombre réel. Le chromosome correspond alors à un vecteur et les gènes identifiés par leur position ont donc, en théorie, une infinité d'allèles possibles.

Si l'encodage binaire est l'encodage historique des algorithmes génétiques [153] et bénéficie de plus nombreux travaux théoriques, les algorithmes en représen-

2. Elles s'en distinguent toutefois. La propriété 2 peut être mise à mal même dans le cas de changement de variables et de fonction de coût continues, cf section 6.3.3.3.

tation flottante présentent de bons résultats empiriques [159]. D'autre part le codage réel semble plus indiqué dans le cas de paramètres continus. En effet, dans le cas binaire augmenter la précision sur les paramètres revient à allonger le gène, ce qui rend plus difficile la convergence, ou bien à diminuer la taille de l'espace de recherche, si la taille est inchangée. [156] Au contraire, le codage flottant permet d'écrire des opérateurs génétiques dynamiques qui facilitent la convergence. [160].

Falaise de Hanning

Additionnellement, le codage binaire classique ne respecte pas la **Propriété 1**. Prenons une fonction polynomiale (6.5) dont le maxima est $_{10}16$ en base 10 soit $_{2}10000$ en base 2.

$$\begin{aligned} f &: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R} \\ x &\mapsto -(x - 16)^2 \end{aligned} \tag{6.5}$$

Si l'algorithme découvre que la valeur $_{10}15$ est performante $f(_{10}15) = 1$, il est cependant peu probable qu'il en déduise la valeur $_{10}16$. En effet, le passage de $_{10}15 = _{2}01111$ à $_{10}16 = _{2}10000$ nécessite 4 transformations d'un coup. L'application des transformations à la suite ferait alors apparaître des individus jugés peu efficaces et donc non conservés, ce qui bloquerait l'algorithme à la valeur $_{10}15$. Il est cependant à noter que les codages binaires Messy ou Gray corrigent ce problème [148].

Dans notre application, considérant la taille de l'espace de recherche et le nombre de paramètres, nous choisissons une représentation flottante.

Passage de l'espace génotypique à l'espace phénotypique

Les paramètres θ choisis précédemment (6.1) varient pour certains sur de larges plages au sein de l'espace de recherche.

Afin de pouvoir appliquer les opérateurs de manière identique sur tous les paramètres, il convient d'effectuer un changement de variables résumé au Tableau 6.2. Les coefficients de température et les ordres globaux ne sont pas touchés par la transformation, car ils sont déjà proches de l'unité.

6.3.3.3 Phénomène d'épistasie

En biologie, ce phénomène décrit le fait que l'expression d'un allèle d'un gène puisse supprimer l'action de tous les allèles d'un autre gène [158]. Dans le cas de la génétique artificielle, cela se traduit par le fait que la valeur d'un paramètre puisse complètement déterminer la valeur de la fonction de coût indépendamment de la valeur des autres paramètres. Ceci traduit un non respect de la **Propriété 2**. Il s'agit donc d'un problème d'encodage.

Espace phénotypique	Espace génotypique
vecteur θ	vecteur Θ
A	$\log_{10}(A)$
B	B
E	$E \cdot 10^{-4}$
n_i	n_i

TABLE 6.2 – *Changement de variables entre l'espace des paramètres du schéma cinétique (espace phénotypique) et l'espace de travail des opérateurs génétiques (espace génotypique)*

Il apparait que la chimie de la combustion peut générer de tels problèmes. En effet imaginons que le schéma fasse intervenir des intermédiaires, réagissant plus tard pour donner des produits. Alors une valeur trop faible du taux de production des réactions d'initiation peut empêcher tout allumage, et ce quelles que soient les valeurs des réactions de terminaisons.³ Cela engendre plusieurs solutions dégénérées de paramètres différents correspondant à la même performance.

L'encodage mis en cause ici est le système de réactions chimiques. L'objectif étant de fournir un schéma au format Chemkin[®], nous devons alors contourner ce problème en conservant cet encodage. L'optimisation du schéma sur des conditions assez différentes devrait permettre à l'algorithme de trouver les valeurs probables des réactions d'initiation et ainsi aider à lever la dégénérescence.

6.3.4 Sélection

Une fois la population évaluée, il reste à choisir N individus intéressants à intégrer dans la nouvelle génération.

6.3.4.1 Choix des meilleurs

Cette sélection est simple, les N individus présentant les valeurs de performance les plus élevées sont sélectionnés. Cette sélection est surtout utilisée pour obtenir l'élite.

6.3.4.2 Sélection aléatoire uniforme

Un dé est tiré N fois pour choisir les individus. Chaque individu a donc la même probabilité d'être sélectionné à chaque tirage :

$$p_i = \frac{1}{N_{pop}}$$

3. C'est donc un cas où la réaction d'initiation est cinétique déterminante comme évoqué plus haut.

L'inconvénient de ce genre de tirage est l'absence totale de la performance dans la sélection de l'individu. Ainsi les individus performants trouvés par l'algorithme risquent d'être facilement perdus d'une génération à l'autre.

6.3.4.3 La Roulette (*Fitness Proportional Selection : FPS*)

L'idée est ici d'associer à chaque individu une probabilité d'être sélectionné proportionnelle à sa performance vis-à-vis des autres :

$$p_i = \frac{f_i}{\sum_i f_i}$$

Le problème est que les super-individus, dont la performance est largement supérieure à celle des autres individus vont être majoritairement sélectionnés. Ainsi la diversité génétique de la population va s'effondrer et avec elle la probabilité de trouver d'autres optimums.

6.3.4.4 Sélection Stochastique Universelle (SUS)

Cet opérateur tend à corriger la tendance de la sélection par roulette à sur-représenter les super-individus. Le détail de l'implémentation n'est pas reproduit ici pour des raisons de place, mais est disponible dans les travaux de Baker [161]. Ceci étant, une description intuitive est proposée en lien avec la Fig. 6.3.

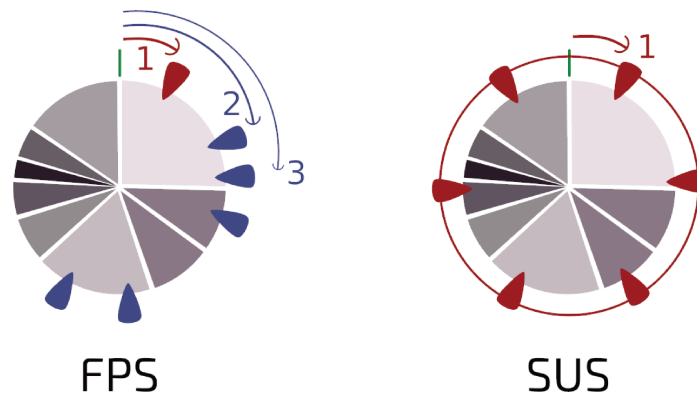


FIGURE 6.3 – Illustration de la sélection par roulette à gauche et de la sélection stochastique universelle à droite. Les marqueurs rouges correspondent aux individus déterminés lors du tirage du premier nombre aléatoire. Les marqueurs bleus correspondent aux autres tirages. La surface de chaque portion de roulette est proportionnelle à la performance de l'individu associé.

Dans le cas de la sélection par roulette, à gauche sur la figure, un nombre aléatoire est tiré pour chaque individu, et correspond ainsi à la position du marqueur de ce dernier sur la roulette. Dans le cas de la sélection SUS, l'écart entre les marqueurs est d'abord fixé. Ensuite un seul nombre aléatoire est tiré,

déterminant ainsi la position de tous les marqueurs. Comme l'écart entre les marqueurs est fixé, on s'assure qu'une partie des individus sélectionnés provient des individus de moins bonne performance.

L'opérateur SUS propose un bon compromis entre exploration et exploitation de l'espace des paramètres, c'est pourquoi nous l'utilisons dans notre application.

6.3.5 Croisement

L'objectif de cet opérateur est de brasser et combiner les gènes des différents individus. Il s'agit majoritairement d'une étape d'exploitation qui peut tendre à réduire la diversité génétique.

Dans notre cas, deux individus sont sélectionnés et deux autres individus sont générés à partir de leurs allèles et les remplacent.

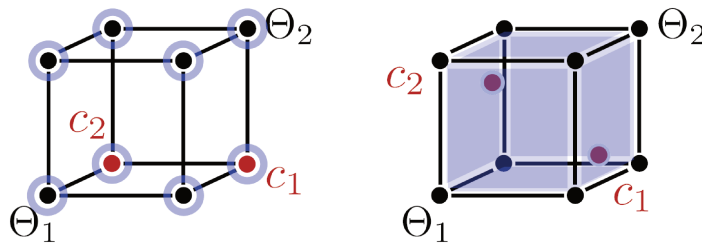


FIGURE 6.4 – Illustration de l'opération de croisement entre deux individus Θ_1 et Θ_2 composé de 3 gènes en codage flottant. Le cas de gauche correspond à un croisement Tour ou Rien, tandis que celui de droite correspond à un croisement arithmétique.

6.3.5.1 Tout ou Rien

Pour chaque gène, l'allèle de l'enfant va être choisi aléatoirement parmi ceux des parents. Si l'on se réfère à l'hypercube dont les parents sont chacun à une extrémité de la diagonale, les choix d'enfants possibles correspondent aux sommets de ce cube. Une illustration dans le cas de la dimension 3 est disponible à la Fig. 6.4 à gauche.

Si ce croisement permet de combiner différentes solutions sans perdre les valeurs associées, il peut se montrer peu efficace pour raffiner une solution prometteuse.

6.3.5.2 Croisement Arithmétique

Pour chaque gène, l'opérateur tire un nombre aléatoire r et calcule l'allèle des deux nouveaux individus c_1, c_2 à partir des valeurs des deux anciens Θ_1, Θ_2

$$\begin{aligned} c_1 &= r\Theta_1 + (1-r)\Theta_2 \\ c_2 &= r\Theta_2 + (1-r)\Theta_1 \end{aligned} \tag{6.6}$$

Contrairement au croisement Tout ou Rien, les deux individus générés sont placés aléatoirement à l'intérieur de l'hypercube séparant les deux parents, et

non sur les sommets, comme visible à droite de la Fig. 6.4. Cela se traduit par une capacité d'exploitation plus efficace de l'algorithme, avec des variations plus douces dans les valeurs des paramètres.

Cependant la distance entre les deux enfants s'étant réduite, cet opérateur induit une plus grande réduction de la diversité génétique.

Ainsi dans notre cas, son application a dû être accompagnée de l'utilisation d'un opérateur de mutation augmentant fortement la diversité génétique afin d'éviter un effondrement de celle-ci.

6.3.6 Mutation

Au cours de l'étape de mutation, chaque individu a une probabilité P_m d'être sélectionné par l'opérateur. Plusieurs actions de l'opérateur sont possibles. Chaque gène aura ensuite une probabilité $P_{m,ind}$ de muter⁴.

La valeur de cette probabilité peut être choisie de la façon suivante. Si un individu est sélectionné pour subir l'opérateur de mutation, alors en moyenne, un nombre $n_{param}P_{m,ind}$ de ses gènes vont muter, avec n_{param} le nombre de gènes de l'individu. Évidemment la valeur optimale de ce nombre dépend des applications. Cependant dans le cas où il est difficile d'évaluer la contribution de chaque gène, ce qui est le cas dans notre application, il est préférable de limiter ce nombre autant que possible. Ainsi dans notre cas, la probabilité $P_{m,ind}$ est fixée de façon à permettre la mutation d'un voire deux gènes par application de l'opérateur sur un individu⁵.

La valeur de la probabilité P_m est, elle, à choisir pour garantir un bon compromis entre exploration et exploitation. Elle dépend alors du choix d'opérateurs effectué. Ainsi il convient de passer en revue les différents opérateurs disponibles dans le code.

6.3.6.1 Mutation uniforme

Chaque gène muté est remplacé par une valeur aléatoire appartenant à l'espace de recherche.

Ce type de mutation est tout à fait efficace pour renforcer la diversité génétique, ce qui peut être judicieux lors de l'initialisation [148]. Cependant cela peut rendre l'exploitation plus difficile dans le cas d'un espace de recherche très étendu.

6.3.6.2 Mutation relative

À l'opposé, la mutation peut consister en une faible variation appliquée à chaque allèle, typiquement 10 ou 20 %. Ce type de mutation permet d'évoluer dans

4. Cela correspond aux opérateurs "complets" de [148].

5. Le choix s'est montré judicieux, l'algorithme passant d'une attitude de marche aléatoire à une véritable phase d'exploitation.

une zone plus restreinte de l'espace de recherche, elle s'accompagne par une génération de diversité génétique plus modérée que la mutation uniforme et doit donc être appliquée plus tardivement dans l'algorithme.

6.3.6.3 Mutation non-uniforme adaptative

Cette technique, synthétisant les deux extrêmes précédents, repose sur le concept de mutation non-uniforme de Michalewicz [156]. L'allèle Θ' du gène muté est calculé à partir de la valeur de l'allèle parent $\Theta \in [\Theta_{min}, \Theta_{max}]$:

$$\Theta' = \begin{cases} \Theta + \Delta(t, \Theta_{max} - \Theta) & \text{avec une probabilité } q \\ \Theta - \Delta(t, \Theta - \Theta_{min}) & \text{avec une probabilité } 1 - q \end{cases} \quad (6.7)$$

avec la fonction de vieillissement Δ qui varie avec le nombre de générations t suivant la formulation de Martin [148]⁶ :

$$\Delta(t, x) = x r \left(1 - \frac{t}{T}\right)^b \quad (6.8)$$

avec $b = 0.5$, T le nombre maximal de générations et un nombre aléatoire $r \in [0, 1]$. La probabilité est calculée suivant les recommandations de Neubaur [162] :

$$q = \frac{\Theta' - \Theta_{min}}{\Theta_{max} - \Theta_{min}} \quad (6.9)$$

contrairement au cas équiprobable de Michalewicz [156]. En effet $q = \frac{1}{2}$ tend à favoriser des valeurs au centre de l'espace de recherche.

L'intérêt de cette fonction de vieillissement est qu'elle permet de maintenir une grande diversité génétique initialement puis de raffiner localement sur la région la plus prometteuse, [148].

6.4 Amélioration de la fonction de coût

6.4.1 Problème de convergence

Dans le cas d'algorithmes génétiques avec un codage binaire, de nombreux travaux théoriques sont disponibles, dont par exemple le théorème des schémas [158; 157]. Ces derniers tendent à éclairer le comportement et expliquer la convergence des optimiseurs. La modélisation par chaîne de Markov est également particulièrement efficace pour des systèmes de petite taille en terme de

6. La fonction de vieillissement de Michalewicz [156] $\Delta(t, y) = y(1 - r^\gamma)$ avec $\gamma = (1 - \frac{t}{T})^b$ est un peu différente de celle de Martin [148]. Cependant la deuxième correspond au premier terme du développement en série entière en $r' = 1 - r$ de la première, ce qui les rend assez proches en considérant $0 < r < 1$. L'écart entre les valeurs de perturbation d'allèle, assosiié à chaque formulation, est relativement faible. D'autre part, la formulation choisie est beaucoup plus facile à calculer numériquement.

population et d'espace de recherche [152].

Bien que les algorithmes en codage réel se révèlent capables d'être de bons optimiseurs [159], assez peu de résultats théoriques décrivent leurs comportements [157].

Cependant il est possible de mettre en évidence quelques situations où la fonction de coût joue un fort rôle sur la convergence, dans le cas réel.

Le premier correspond à une fonction de coût *déceptive*⁷ [159], illustré à la

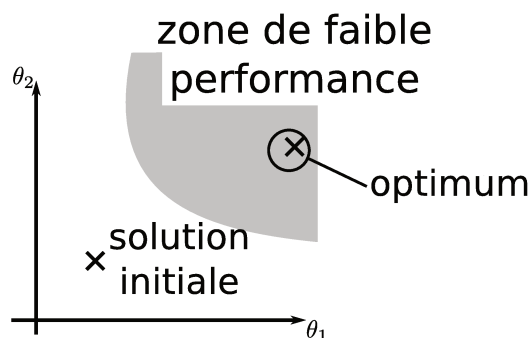


FIGURE 6.5 – Illustration d'une fonction de coût déceptive.

Fig. 6.5. Dans ce cas, le maximum global se trouve dans une zone très peu performante. Les algorithmes reposant sur une exploitation locale de l'espace de recherche, auront alors de grandes difficultés à trouver ce maximum.

Le second correspond à l'*atténuation de la pression sélective* [158], cf Fig.6.6.

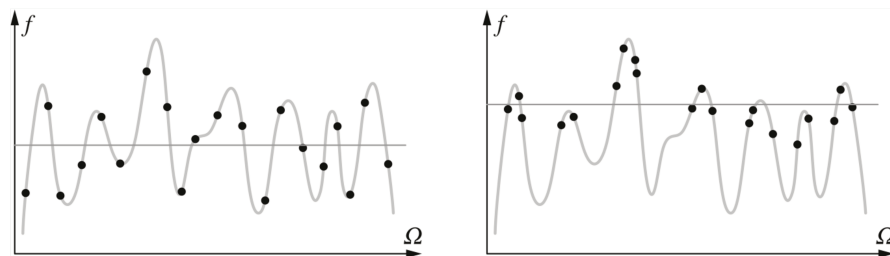


FIGURE 6.6 – Illustration du phénomène d'atténuation de pression sélective, tiré de [158]. Les points correspondent à des individus en début d'évolution (à gauche) et à un stade avancé (à droite).

Ici, la population s'améliorant, l'écart entre les performances des différents individus et la performance moyenne se réduit. Il devient alors plus difficile à

7. Dans le cas des algorithmes binaires, De Jong [157] tend à nuancer ce terme, car l'algorithme ne se comporte pas comme un optimiseur de fonction mais cherche plutôt à adapter du mieux possible sa population à chaque génération. La recherche du maximum globale n'est donc pas réalisée car trop coûteuse, l'algorithme privilégiant les zones suffisamment bonnes.

l'algorithme de choisir entre deux individus, notamment dans le cas de sélection de type roulette. Une solution simple peut alors consister à modifier la valeur de la fonction de performance en fonction du nombre de générations.

Ces deux exemples illustrent que, malgré la robustesse des algorithmes évolutionnaires, le choix de la fonction de coût peut avoir des implications sur l'obtention d'une solution optimale. Différentes formes de fonction de coût seront ainsi discutées pour notre cas d'application. Avant cela, il convient cependant de savoir comment adapter cette fonction de coût dans le cas de multiples objectifs.

6.4.2 Optimisation multiobjectifs

Dans le cas d'une optimisation vis-à-vis de plusieurs objectifs, il est possible de définir une fonction de coût par objectif. C'est le cas de la fonction (6.2) définie plus haut, dont les objectifs sont les différents profils à reproduire. Dans les exemples d'optimisation de schémas réduits cités plus haut, ces objectifs peuvent aussi correspondre à différents types de simulations chimiques comme l'autoallumage, la flamme laminaire prémélangée ou le réacteur parfaitement agité [146; 64].

Ainsi chaque objectif permet de classer les solutions suivant leur capacité à l'atteindre. Cependant rien n'assure qu'il existe une solution satisfaisant tous les objectifs. La question est alors de savoir comment sélectionner la solution à retenir.

6.4.2.1 Frontière de Pareto

Une notion pertinente pour répondre à ce genre de question est l'optimalité de Pareto (nommée d'après l'économiste italien V. Pareto).

Prenons deux solutions possibles θ_1, θ_2 du problème d'optimisation. Il est possible que la deuxième solution soit plus ou autant performante que la première vis-à-vis de tous les objectifs. Dans ce cas, on dit que la solution θ_2 *domine* la solution θ_1 .

Il est également possible qu'en plus de cela, la deuxième solution soit strictement plus performante que la première sur certains objectifs. Alors la solution θ_2 *domine strictement* θ_1 .

Une solution est alors dite *Pareto optimale*, s'il n'existe pas de solution admissible la dominant strictement. Plus formellement, si on note $(f_i)_{1 \leq i \leq n_{obj}}$ les fonctions de performances :

$$\theta \text{ pareto optimale p. rap. aux } (f_i)_i \iff \nexists \theta' \text{ tq } \begin{cases} f_i(\theta') \geq f_i(\theta) \forall i \\ \exists i \text{ tq } f_i(\theta') > f_i(\theta) \end{cases}$$

(6.10)

Plus intuitivement, cela signifie que si l'on trouve une solution plus performante qu'une solution Pareto-optimale sur un critère, alors celle-ci sera irrémédiablement moins performante sur d'autres critères.

L'ensemble des solutions Pareto-optimales forment alors une frontière dans l'espace des performances $(f_1, \dots, f_{n_{objectifs}})$ séparant les solutions dominées et les solutions non admissibles, comme illustré à la Fig. 6.7.

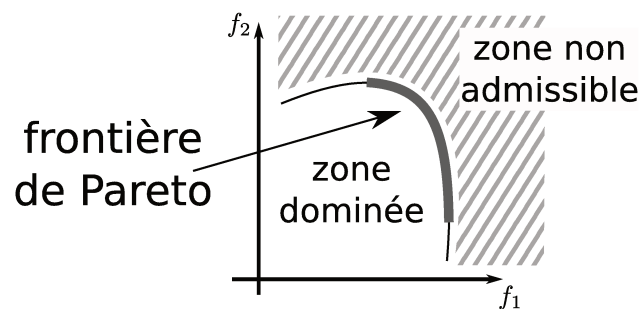


FIGURE 6.7 – Illustration du front de Pareto dans l'espace des performances (f_1, f_2) .

Se déplacer le long de la frontière revient à privilégier un objectif par rapport à un autre et donc changer les valeurs du compromis réalisé.

6.4.2.2 Algorithmes évolutionnaires multiobjectifs

En reprenant la classification proposée par Fonseca [163] et exposée dans [148], on distingue pour l'optimisation multiobjectifs à l'aide d'algorithmes évolutionnaires :

- *les approches Pareto* : l'objectif est ici de bien décrire la frontière de Pareto afin de garantir la possibilité de choisir un individu par rapport aux différentes performances des autres. Plusieurs méthodes sont utilisables comme par exemple de classer les individus par ordre de dominance, ou bien par le biais de sélection s'apparentant à un tournoi. Plus de détails sur les techniques récentes sont disponibles dans le livre de Kruse [158]
- *les approches non-Pareto* : celles-ci désignent majoritairement l'approche dite VEGA (Vector Evaluated Genetic Algorithm) proposée par Schaffer [164]. Intuitivement cette méthode consiste à faire évoluer de manière couplée des sous populations chacune suivant un objectif précis. Bien que cette méthode soit économe en temps de calcul et simple à implémenter, elle semble ne pas fournir de solution présentant un bon compromis

entre les différents objectifs.

- *les approches agrégatives* : ces méthodes consistent à décrire, le plus souvent, la fonction de coût total comme une combinaison linéaire (6.11) des différentes fonctions de coût

$$J = \sum_i W_i J_i \quad (6.11)$$

La valeur des poids W_i traduit de fait le compromis entre les différents objectifs. Cette approche tend alors à converger vers un unique point de la frontière de Pareto, cependant elle ne nécessite pas le développement d'un optimiseur multi-objectif [148].

Dans le cas de l'optimisation de schémas cinétiques, la grande majorité des études utilise une méthode d'agrégation. La plupart sont linéaires [148; 116; 147; 165], cependant certaines consistent en un produit des différentes fonctions de performance [146].

C'est une approche d'agrégation que nous utiliserons pour notre application, de façon à contrôler en avance le compromis entre les différents objectifs.

6.4.3 Choix de la fonction de coût

L'ensemble des fonctions de coût utilisées, pour nos applications, s'écrivent sous la forme

$$J = W_T J_T + \sum_{k \text{ espèces}} W_k J_k \quad (6.12)$$

qui fait intervenir la fonction de coût J_k de l'espèce k , celle associée à la température J_T ainsi que leurs poids respectifs W_k , W_T . Les différentes expressions utilisées et leur impact sur les solutions obtenues vont alors être décrits. Les différents comportements d'évolution sont comparés sur l'optimisation du schéma réduit d'oxydation partielle, Pox1.

6.4.3.1 Approche classique

L'approche la plus simple revient à utiliser des poids constants fixés en avance, comme dans une méthode d'agglomération classique. Ainsi le poids de chaque espèce W_k vaut 0 ou 1 suivant que le profil de l'espèce doit être optimisé ou non⁸. La même règle est utilisée pour le choix du poids de la température W_T . La fonction de coût de chaque espèce est alors calculée comme le cumul des erreurs effectuées en chaque point de suivi du profil. Il en est de même pour la

8. les espèces non optimisées servent alors de variables d'ajustement pour le système.

température :

$$\begin{aligned} J_k &= \sum_{t \text{ temps}} \mathcal{L}_k \left(Y_k(t), Y_k^{obj.}(t) \right) \\ J_T &= \sum_{t \text{ temps}} \mathcal{L}_T \left(T(t), T^{obj.}(t) \right) \end{aligned} \quad (6.13)$$

Ici l'erreur est reliée à l'écart logarithmique des profils à cause de l'échelle de valeurs accessibles par ces derniers, notamment pour les fractions massiques d'espèces variant entre 10^{-30} et 1. Afin de borner les valeurs de l'erreur, les fractions massiques trop basses sont fixées à 10^{-8} :

$$\mathcal{L}_k \left(Y_k(t), Y_k^{obj.}(t) \right) = \begin{cases} \left| \log \left| \frac{\max(Y_k(t), 10^{-8})}{\max(Y_k^{obj.}(t), 10^{-8})} \right| \right| & \text{si } Y_k(t) \text{ défini} \\ 10^6 & \text{sinon} \end{cases} \quad (6.14)$$

La fonction d'erreur \mathcal{L}_k est prolongée par une valeur très élevée 10^6 dans le cas où le solveur chimique aurait rencontré un problème et que la valeur du profil Y_k en l'instant t ne soit donc pas définie. Cette valeur est volontairement élevée pour être suffisamment éloignée des valeurs attendues afin de mesurer le nombre de points temporels posant problème. De plus cela permet de discriminer de deux individus problématiques lequel est le plus proche de l'espace physique admissible.

La même fonction d'erreur est adoptée pour la température à la différence que les profils ne sont pas spécifiquement bornés par l'algorithme, car ce ne fut pas nécessaire dans les cas étudiés :

$$\mathcal{L}_T \left(T(t), T^{obj.}(t) \right) = \begin{cases} \left| \log \left| \frac{T(t)}{T^{obj.}(t)} \right| \right| & \text{si } T(t) \text{ défini} \\ 10^6 & \text{sinon} \end{cases} \quad (6.15)$$

Application

La fonction de coût est appliquée sur le cas du schéma d'oxydation partielle du n-dodécane proposé plus haut. L'initialisation est réalisée à partir d'une solution initiale associée aux profils d'espèces et de température présentés aux Fig. 6.9 et 6.8. Comme observable sur la Fig. 6.8, le schéma de départ réussi à retrouver le délai d'autoallumage pour une température initiale de 1000 K. Les évolutions des espèces sont globalement cohérentes avec les profils attendus, même si les valeurs ne sont pas reproduites.

L'optimisation est alors réalisée pendant 300 générations, permettant une réduction de la fonction de coût, de $J = 7666$ à $J = 6612$. Les profils obtenus avec l'individu le plus performant sont reproduits aux Fig. 6.10 et 6.11. L'accord

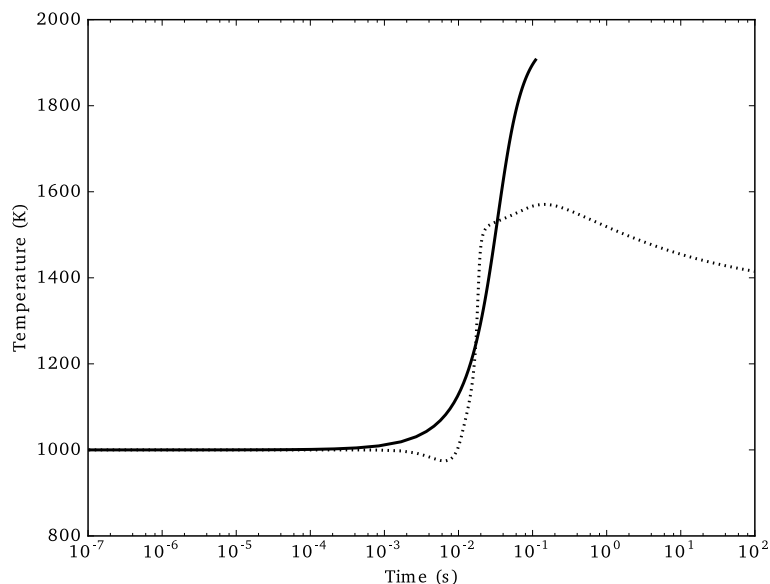


FIGURE 6.8 – Profil de température obtenu, dans un cas d'auto-allumage en réacteur homogène, avec le mécanisme initial. Le trait plein correspond au mécanisme réduit, les pointillés représentent les profils cibles à reproduire.

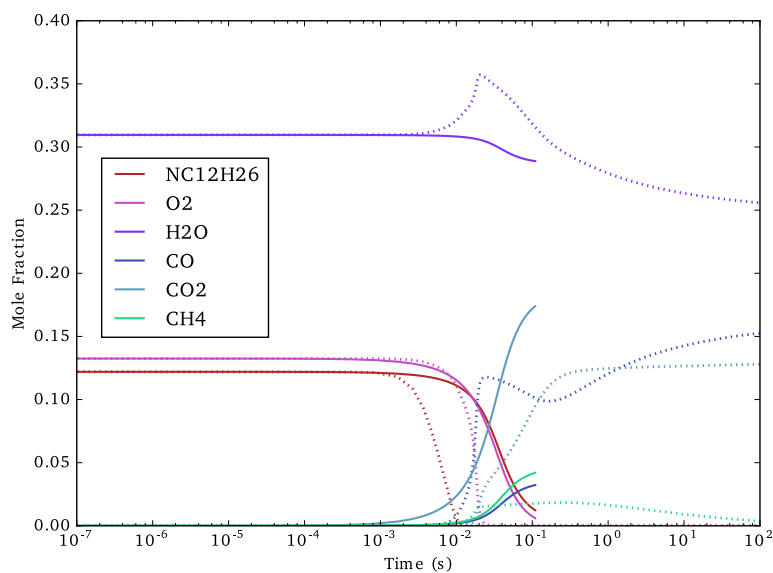


FIGURE 6.9 – Profils d'espèces obtenus, dans un cas d'auto-allumage en réacteur homogène, avec le mécanisme initial. Les traits pleins correspondent au mécanisme réduit, les pointillés représentent les profils cibles à reproduire.

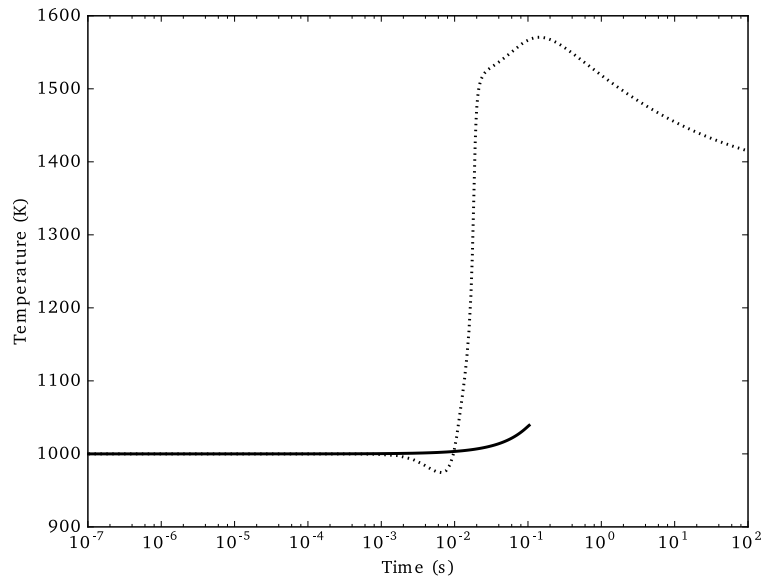


FIGURE 6.10 – Profil de température obtenu, dans un cas d'auto-allumage en réacteur homogène, avec le mécanisme optimisé par la fonction de coût classique. Le trait plein correspond au mécanisme réduit, les pointillés représentent les profils cibles à reproduire.

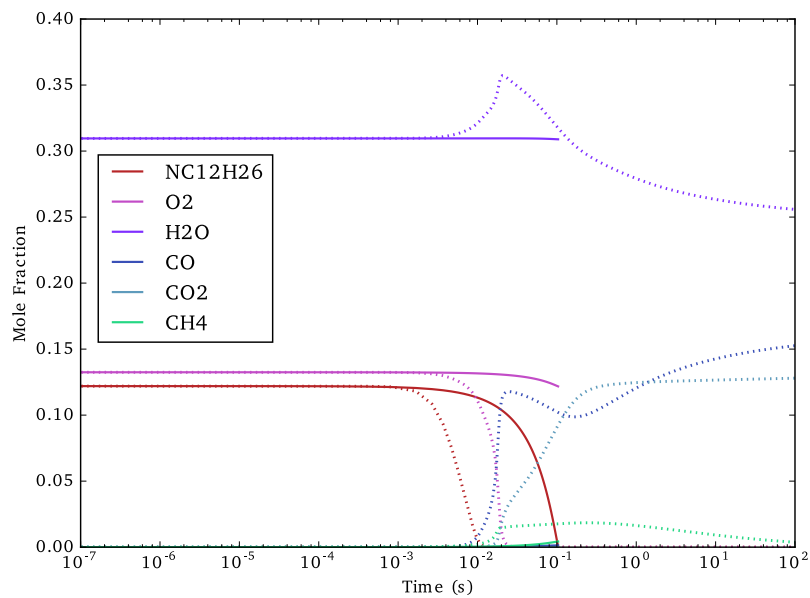


FIGURE 6.11 – Profils d'espèces obtenus, dans un cas d'auto-allumage en réacteur homogène, avec le mécanisme optimisé, par la fonction de coût classique. Les traits pleins correspondent au mécanisme réduit, les pointillés représentent les profils cibles à reproduire.

avec les profils attendus est moins bon que pour la solution initiale. L'algorithme tend même à effacer la réaction chimique. Cette tendance est apparue plusieurs fois au cours des différentes tentatives d'optimisation avec différentes initialisations, ce qui tend à souligner un problème de convergence.

L'analyse des causes de ce comportement est très délicate et ce pour deux raisons :

- La première est liée à la nature stochastique de l'optimiseur et la complexité de la fonction de coût. En effet, rien ne prouve que l'individu obtenu en sortie soit le meilleur possible. Pire encore, rien ne prouve qu'il n'existe pas un ensemble de paramètres éloignés de ceux trouvés, garantissant un meilleur accord qualitatif et un coût associé plus faible.
- La deuxième vient du fait qu'il s'agisse également d'un cas de réduction. En effet, il est possible que les profils cibles ne soient pas exactement reproductibles avec le schéma que l'on cherche à optimiser.

Ceci dit, tachons de comprendre comment cette fonction de coût "classique" agit sur le comportement de l'optimiseur.

Tout d'abord cette fonction de coût présente bel et bien un minimum global $J = 0$ si les profils d'espèces et de température sont identiques à ceux recherchés. De plus, dans un cas où il est assuré que les profils recherchés sont reproductibles, cette fonction permet de retrouver des valeurs générant ces profils, comme mis en évidence plus loin dans le cas du méthane.

La question est alors de savoir comment réagit la fonction de coût à une légère augmentation locale de l'erreur pour permettre par la suite un meilleur accord global, ce qui est l'objectif si les profils ne sont pas parfaitement reproductible⁹. Considérons le cas représenté aux Fig. 6.8 et 6.9, si l'augmentation de température a lieu simultanément pour les schémas cible et réduit, cela n'est pas vrai pour les espèces. La simplicité du schéma implique une évolution simultanée entre la température et les espèces, là où les réactions de décomposition du fuel, incluses dans le schéma détaillé, sont à l'origine du décalage des profils. La valeur de l'erreur sur la température est alors assez faible pour l'écart maximal $\mathcal{L}_T \approx 0.31$. En comparaison l'erreur maximale associée à l'oxygène ou au dioxyde de carbone est beaucoup plus élevée $\mathcal{L}_{O_2} > 1$, $\mathcal{L}_{CO_2} > 1$.

Ainsi le bon accord sur la température peut être complètement effacé par un accord médiocre sur les espèces. D'autre part, avec l'augmentation du nombre d'espèces et leur traitement égal dans la fonction de coût, l'amélioration du profil d'une espèce au détriment des autres peut alors être immédiatement sanctionnée. Ainsi l'optimiseur peut essayer de diminuer l'erreur cumulée, par le biais de quelques améliorations très localisées, résultant en un mauvais accord global comme dans le cas des Fig. 6.10 et 6.11.

9. La sensibilité de la fonction de coût à cette perturbation va traduire la tendance de l'algorithme à rester piégé dans des zones remière vue intéressantes, au détriment de zones plus efficaces.

Le problème de magnitude entre la température et les espèces peut évidemment être traité en choisissant des poids adaptés. Cependant cela impose de trouver une valeur de compromis, quelles que soit les conditions initiales. Il est également possible de donner différentes pondérations aux espèces. Les résultats ne s'en trouvent pas améliorés, car l'importance de la contribution d'une espèce évolue avec le temps.

Cette sensibilité de la fonction de coût à une perturbation n'est pas sans rappeler la dépendance au chemin suivi des algorithmes génétiques évoquée par De Jong [157]. L'erreur induite sur les espèces par l'avance de la température entraîne l'algorithme vers des zones potentiellement moins riches alors que la région de départ semblait prometteuse en terme d'accord global des profils. Ainsi il convient de tenir compte des caractéristiques de convergence des algorithmes évolutionnaires et de la physique pour proposer de meilleures fonctions de coût

6.4.3.2 Pondération par les produits cibles

L'idée retenue ici consiste à relâcher la contrainte sur les profils d'espèces. Les espèces sont alors libres de s'équilibrer afin de garantir le profil de température et les niveaux d'espèces majoritaires pour un temps cible t_{cible} . Seule la fonction de coût sur la température est retenue de l'expression (6.12) avec :

$$\begin{aligned}
 J_T &= \sum_{t \text{ temps}} \left| \ln \left| \frac{T(t)}{T^{obj}(t)} \right| \right| \\
 W_T &= \prod_{k \text{ espèces}} \left(1 + \left| \frac{\max(Y_k(t_{cible}), 10^{-8}) - Y_k^{obj}(t_{cible})}{10^{-3} + Y_k^{obj}(t_{cible})} \right| \right) \\
 J_k &= 0 \\
 W_k &= 0
 \end{aligned} \tag{6.16}$$

Le poids de la température W_T traduit donc l'écart entre les niveaux d'espèces pour le temps cible avec la consigne. Sa mise sous la forme d'un produit de faible magnitude permet de venir moduler, sans effacer, l'erreur sur la température suivant l'accord des espèces.

Résultats

Un exemple de solution intermédiaire obtenue avec cette formulation est disponible aux Fig. 6.12 et 6.13.

Si le délai d'allumage est plutôt bien retrouvé et que la température de sortie est proche de l'objectif, les espèces sont paradoxalement assez mal reproduites. L'accord sur les espèces de sortie serait probablement meilleur en poussant plus loin l'optimisation et en augmentant le poids des espèces. Cependant ce cas illustre un point de faiblesse de l'expression (6.16). Comme l'optimisation n'est

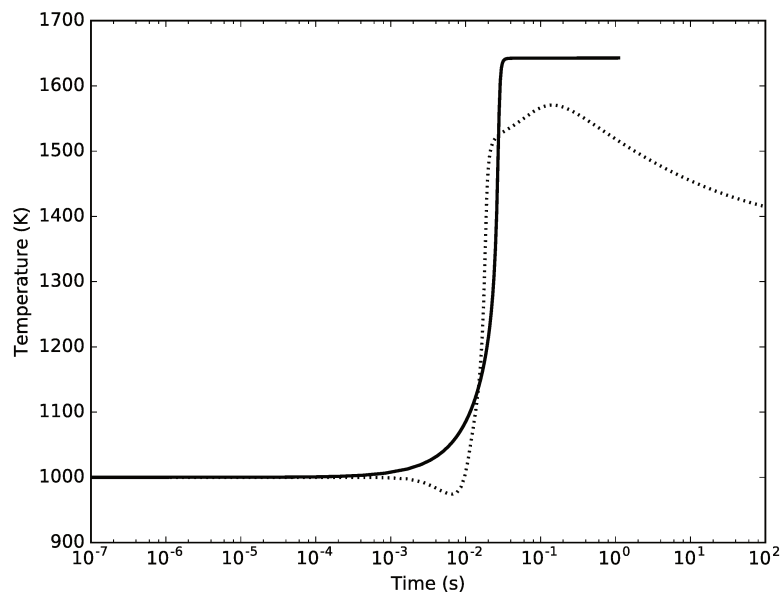


FIGURE 6.12 – Profil de température obtenu, dans un cas d'auto-allumage en réacteur homogène, avec le mécanisme optimisé, avec la fonction de coût par produit (6.16). Le trait plein correspond au mécanisme réduit, les pointillés représentent le profils du schéma détaillé.

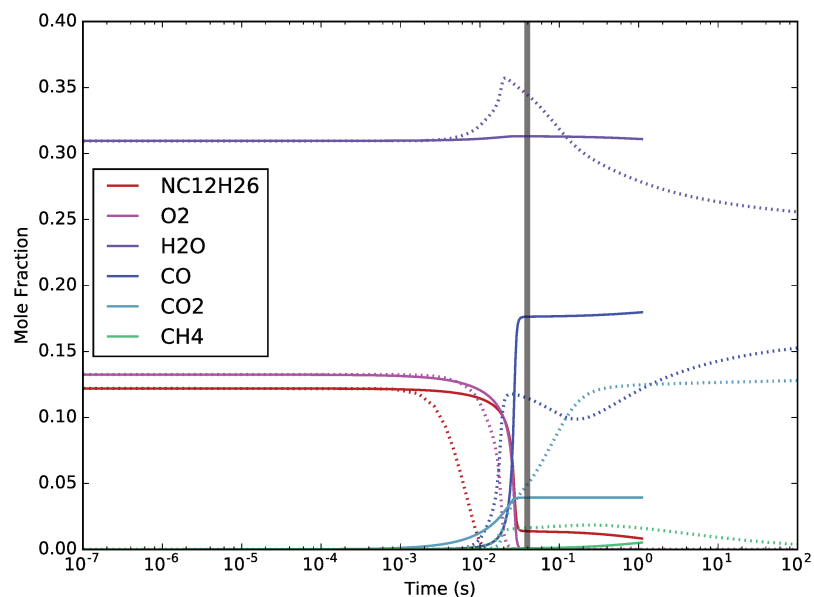


FIGURE 6.13 – Profils d'espèces obtenus, dans un cas d'auto-allumage en réacteur homogène, avec le mécanisme optimisé, avec la fonction de coût par produit (6.16). Les traits pleins correspondent au mécanisme réduit, les pointillés représentent les profils du schéma détaillé. La bande grise correspond au temps cible pour les espèces.

pas réalisée à proprement parler sur les profils d'espèces, il devient plus difficile à l'algorithme de capter la physique du modèle réduit.

D'autre part, l'inconvénient de cette formulation est la nécessité de convenir d'un temps cible, en amont de l'optimisation pour chaque point de comparaison. Se pose alors la question des critères de sélection de ce paramètre.

6.4.3.3 Fonction de coût dynamique

Afin de dépasser ces limitations, une autre formulation est proposée, faisant à nouveau intervenir les profils d'espèces. Elle repose sur l'hypothèse physique que la bonne description de la composition des espèces se traduit par la bonne valeur de température¹⁰.

L'objectif est ici de tirer partie du comportement de l'algorithme à chercher la meilleure solution à chaque génération [157]. L'idée est d'adapter la fonction de coût à chaque génération pour faciliter la convergence, comme cela peut être réalisé dans des problèmes de pression sélective insuffisante[158].

Ainsi à chaque point temporel est associé un poids c_t . L'expression de la fonction de coût de l'espèce k devient alors :

$$J_k = \sum_{t \text{ temps}} c_t \mathcal{L}_k \left(Y_k(t), Y_k^{obj}(t) \right) \quad (6.17)$$

La stratégie consiste à forcer l'algorithme à améliorer l'accord des profils d'espèces, sur une zone temporelle jugée critique, associée aux poids les plus importants. C'est alors l'écart de température qui est utilisé pour calculer ces poids :

$$c_t = 1 + \left| \frac{T(t) - T^{obj}(t)}{T^{obj}(t)} \right| \quad (6.18)$$

L'ajout de la fonction de température J_T n'a alors plus de sens dans l'expression (6.12) et un poids nul y est associé $W_T = 0$.

Fonctionnement

Le gros avantage de cette expression est sa capacité à zoomer de façon automatique sur la zone temporelle contribuant le plus à l'écart de température. L'algorithme va alors pouvoir identifier, sur cette zone, l'espèce avec la plus grande contribution sur la température et dont l'erreur est significative. Une fois son erreur associée réduite, l'effet de lentille va se reporter sur une autre partie du profil alors problématique. Le résultat permet alors une excellente description du profil de température et des profils de fractions massiques cohérents. Il est à noter par ailleurs que si le profil de température est parfaitement

10. les espèces à inclure doivent donc être les espèces majoritaires du système vis-à-vis de la température comme discuté plus haut.

reconstruit $c_t = 1$, l'expression (6.17) résulte en une optimisation des espèces seules.

Pour sa précision et l'absence de paramètres à choisir par l'utilisateur, c'est cette méthode que nous appliquons pour l'optimisation du schéma réduit d'oxydation partielle du carburant. Les détails de la résolution seront abordés plus loin.

Réactions	Facteur pré-exp.	Coeff. température	Energie d'act.
$\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	$4.4 \cdot 10^{+11}$	0	$3 \cdot 10^{+4}$
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	$3 \cdot 10^{+8}$	0	$3 \cdot 10^{+4}$
$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$	$6.8 \cdot 10^{+15}$	-1	$4 \cdot 10^{+4}$
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$2.75 \cdot 10^{+9}$	0	$2 \cdot 10^{+4}$

TABLE 6.3 – Mécanisme cinétique retenu pour le cas test.

P (atm)	T _{entree} (K)	X _{CH₄}	X _{O₂}	X _{H₂O}	τ_{psr} (s)	T _{psr} (K)
30	700	0.3	0.2	0.5	1.0	700

TABLE 6.4 – Conditions de fonctionnement du réacteur utilisé pour tester l'algorithme

6.5 Validation de la méthode

6.5.1 Cas test : combustion du méthane

Afin de confirmer les capacités d'optimisation de l'algorithme développé, ce dernier a été testé dans un cas simple. L'objectif est alors pour un schéma cinétique donné, de retrouver des valeurs permettant de reproduire les mêmes profils de température et d'espèces.

Le cas de l'oxydation partielle du méthane a ainsi été choisi. En effet, il existe de nombreux mécanismes bien connus et de petite taille. Cela permet des calculs chimiques rapides afin de pouvoir s'intéresser plus en détails à l'algorithme.

Le schéma choisi est donc le schéma global de Jones & Lindstedt [136] visible tableau 6.3. Le schéma est constitué de quatre réactions et est capable de décrire l'oxydation complète et partielle du méthane. L'objectif d'optimisation correspond aux profils d'espèces et de température dans le cas d'un réacteur parfaitement agité dont les conditions sont spécifiées au Tableau 6.4. Les paramètres à optimiser sont réduits aux facteurs pré-exponentiels et énergies d'activation. Les coefficients de températures et ordres partiels sont fixés afin de simplifier la comparaison.

Les paramètres choisis pour l'algorithme sont alors une sélection SUS avec élitisme. Une mutation non uniforme est réalisée avec une probabilité $P_m = 0.5$, et une probabilité de mutation du gène $P_{m,ind} = 0.5$. La mutation est stoppée pour le nombre maximal de génération $G_{ANUM} = n_{gen} = 1000$. Un opérateur de croisement arithmétique est choisi avec une probabilité $P_{cx} = 0.5$. L'initialisation est réalisée en tirant aléatoirement les paramètres à optimiser dans tout l'espace de recherche.

Les points de comparaison temporels sont au nombre de 100 répartis de façon logarithmique entre 10^{-7} et 10^{+1} s.

Les profils obtenus avec les paramètres sont alors comparés avec ceux du schéma original aux Fig. 6.14 et 6.15.

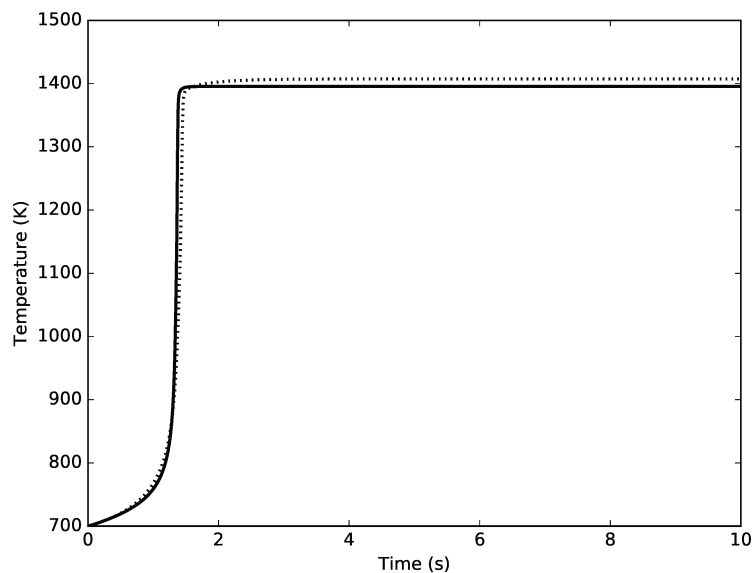


FIGURE 6.14 – Profil de température pour les conditions de réacteur parfaitement agité décrites plus haut. Le trait plein correspond au schéma trouvé par l'algorithme, les pointillés correspondent au schéma original.

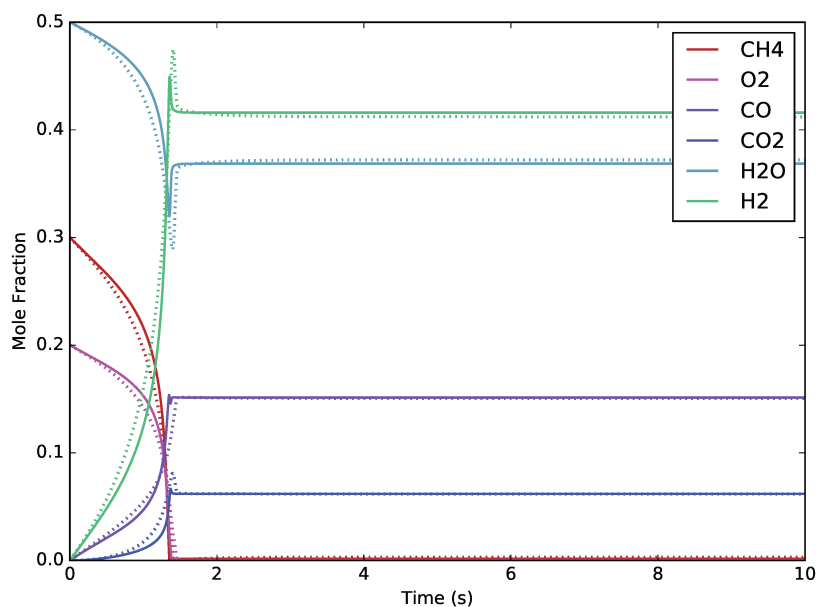


FIGURE 6.15 – Profils d'espèces pour les conditions de réacteur parfaitement agité décrites plus haut. Les traits pleins correspondent au schéma trouvé par l'algorithme, les pointillés correspondent au schéma original.

Réactions	Facteur pré-exp.	Coeff. température	Energie d'act.
$\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	$7.6 \cdot 10^{+12}$	0	$3.4 \cdot 10^{+4}$
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	$6.8 \cdot 10^{+1}$	0	$4.8 \cdot 10^{+3}$
$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2$	$5.5 \cdot 10^{+15}$	-1	$3.8 \cdot 10^{+4}$
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	$1.7 \cdot 10^{+8}$	0	$1.6 \cdot 10^{+4}$

TABLE 6.5 – Mécanisme cinétique obtenu par l'algorithme pour le cas test.

Mécanisme original	11.64	8.48	15.83	9.44	3.0	3.0	4.0	2.0
Mécanisme optimisé	12.88	1.83	15.74	8.23	3.4	0.48	3.8	1.6

TABLE 6.6 – Comparaison du mécanisme obtenu par l'algorithme et du mécanisme original dans l'espace génotypique

L'accord global entre les profils est bon. Les valeurs de sortie ne sont que légèrement différentes. Le désaccord est le plus grand sur les phénomènes de courte durée aux alentours de 1.5 s. Ce qui s'explique par la faible résolution temporelle à ce niveau.

Le schéma obtenu par optimisation est présenté au Tableau 6.5. Les valeurs des paramètres de réactions, dans l'espace génotypique, obtenues à la fin de l'optimisation sont également comparées aux valeurs du schéma initial au Tableau 6.6.

Il apparaît que les valeurs des paramètres sont assez proches, à l'exception toutefois de la réaction de reformage à la vapeur. Cette réaction correspond à la consommation d'eau particulièrement active autour de 1.5 s, mal reproduite par le schéma, par manque de résolution.

Ainsi l'algorithme s'avère tout à fait capable de retrouver les valeurs optimales d'un schéma cinétique à condition toutefois que les phénomènes à décrire soient suffisamment résolus dans l'expression de la fonction de coût.

6.5.2 Cas de l'oxydation partielle du n-dodécane

L'algorithme est ici testé sur l'optimisation des valeurs du schéma réduit d'oxydation de n-dodécane proposé au chapitre précédant. Pour rappel, ce schéma comporte 14 espèces et 30 réactions irréversibles associées à des ordres partiels. Les coefficients de température B sont imposés nuls. Le mécanisme représente alors un ensemble de 120 paramètres à optimiser.

La taille de l'espace de recherche étant importante, il est difficile d'estimer le nombre de générations nécessaires à la convergence, ainsi la fonction de vieillissement a été retirée de l'opérateur de mutation. Afin de faciliter à l'algorithme l'identification des paramètres critiques pour la qualité du profil, la probabilité de mutation de chaque gène $P_{m,ind}$ est fixée de façon à garantir la modification d'un voire deux gènes par application de l'opérateur de mutation. De plus, la

Croisement	Arithmétique
P_{cx}	0.5
Mutation	Non Uniforme
P_m	0.5
$P_{m,ind}$	0.02
Fonction de coût	Dynamique
Interval temporel de comparaison	$[10^{-4}, 1]$
Nombre de points	100
Répartition	Logarithmique

TABLE 6.7 – Configuration détaillée de l'optimiseur pour le cas de l'oxydation partielle du *n*-dodécane

fonction de coût dynamique est utilisée. La configuration détaillée de l'optimiseur est disponible à la Table 6.7.

Initialisation

Avec l'augmentation du nombre de paramètres, l'initialisation devient plus délicate. Pour s'en convaincre, considérons le tirage aléatoire d'un paramètre dans la plage de recherche. Il est tout à fait possible qu'une sous-partie de cette plage, *a priori* admissible, conduise vers des valeurs finalement inacceptables d'un point de vue physique. Lors du tirage aléatoire, le paramètre a donc une probabilité $p < 1$ de se trouver dans l'espace admissible. Si une telle relation est vraie pour un ensemble de n paramètres, alors la probabilité d'un tirage aléatoire de ces paramètres d'appartenir à l'espace physiquement admissible est de plus en plus faible avec l'augmentation du nombre de paramètres :

$$p^n \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} 0 \quad (6.19)$$

La solution retenue ici consiste alors à initialiser la population à partir de violentes mutations d'un individu appartenant déjà à l'espace physiquement admissible. Cet individu peut être issu de schémas cinétiques proches dans la littérature, de valeurs expérimentales ou de tirages aléatoires.

Convergence et Réduction

Le calcul est exécuté sur 120 processeurs chacun représentant un individu. À chaque génération, le processeur réalise autant de simulations que de cas physiques d'entraînement, et attend les autres processeurs avant de passer à la génération suivante. Dans le cas où le solveur chimique rencontre des difficultés de convergence, la durée de calcul d'une génération peut se retrouver allongée. Ici, pour des individus évalués sur quatre cas physiques, la vitesse de l'algorithme

est d'une cinquantaine de générations par heure.

Pour contourner les soucis de convergence, l'optimisation a été réalisée de façon incrémentale. A partir d'un individu, une population est générée et optimisée. Le meilleur individu sert alors de point de départ pour la population suivante. Une première solution a été obtenue avec ce système au bout d'environ 2000 générations en cumulée, (800 générations par rapport à la naissance de la population). Les profils associés sont représentés aux Fig. 6.16, 6.17, 6.18 et 6.19. Cette solution, désignée dyn1, reproduit bien les délais d'auto-allumage et les températures de fin d'oxydation dans la zone de haute température, comme illustré à la Fig. 6.18. Les espèces affichent, elles aussi, des profils cohérents avec les évolutions cibles. L'accord est cependant bien moindre dans la zone de basse température, notamment pour 600K, cf Fig 6.16 en haut.

Cette solution a ensuite été injectée comme point de départ pour une nouvelle optimisation sur 500 générations. L'évolution de la fonction de coût minimale, associée à l'individu le plus performant est reportée à la Fig. 6.20. L'évolution de la performance illustre alors pleinement la spécificité des algorithmes évolutionnaires. Une amélioration quasi continue est observable grâce aux raffinements des solutions proposés par la mutation et le croisement. Cependant deux sauts de performance sont également observables aux alentours de 900 et 1100 générations. La découverte de ces nouvelles vallées de la fonction de coût est imputable à des mutations plus radicales, produisant une modification plus importante des profils de sortie.

Ces changements sont alors pleinement visibles sur les profils de la solution dyn2, obtenue lors de l'arrêt de l'algorithme, disponibles à la Fig. 6.24.

La modification des profils entre les deux solutions est assez intéressante. En effet, la description du cas haute température a été dégradée afin de permettre une meilleure description des cas basses températures. Le délai d'auto-allumage est assez bien retrouvé pour les différents cas, même si la température de fin d'oxydation est moins bien décrite.

Le phénomène le plus remarquable est l'apparition de réactions endothermiques, juste après l'allumage, illustrée par la faible diminution de température mais également la consommation d'eau dans la zone basse température $T_0 = 600$ K. Dans le schéma détaillé, ces réactions endothermiques sont liées au reformage. Le schéma réduit ne comportant que des décompositions du fuel avec l'air et l'eau, n'est pas en mesure de décrire ces réactions. On est alors ici en présence d'un léger cas de sur-ajustement de l'algorithme sur un détail du profil. Cette problématique, bien que limitée ici, peut être adressée en augmentant le nombre de cas physiques de comparaison, ici limités au nombre de quatre.

Le cas choisi ici est particulièrement difficile pour l'algorithme. En effet les profils liés à l'oxydation partielle que doit reproduire le schéma sont perturbés par l'apparition des réactions de reformage, non adressables par le schéma. Ce-

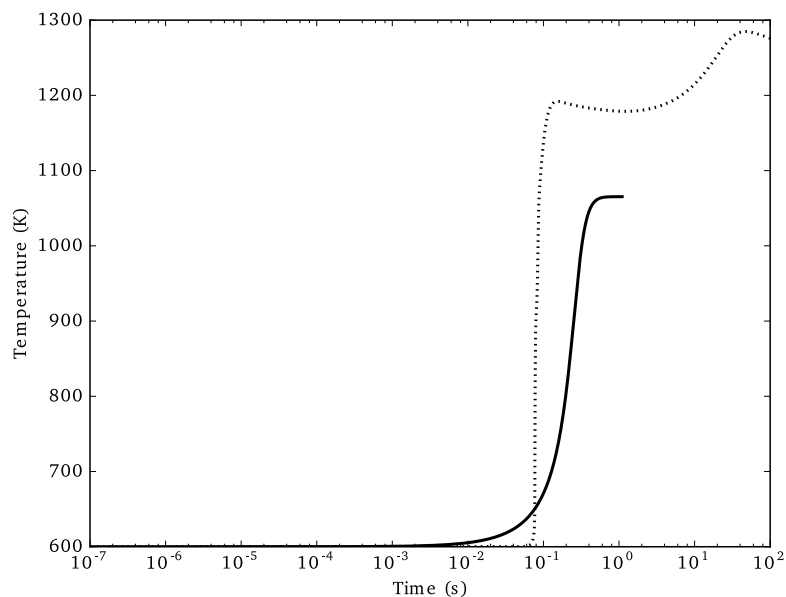


FIGURE 6.16 – Profil de température obtenu, dans un cas d'auto-allumage en réacteur homogène, avec le mécanisme optimisé, pour une température initiale de 600K et la fonction de coût dynamique. Le trait plein correspond au mécanisme réduit dyn1, les pointillés représentent les profils cibles à reproduire

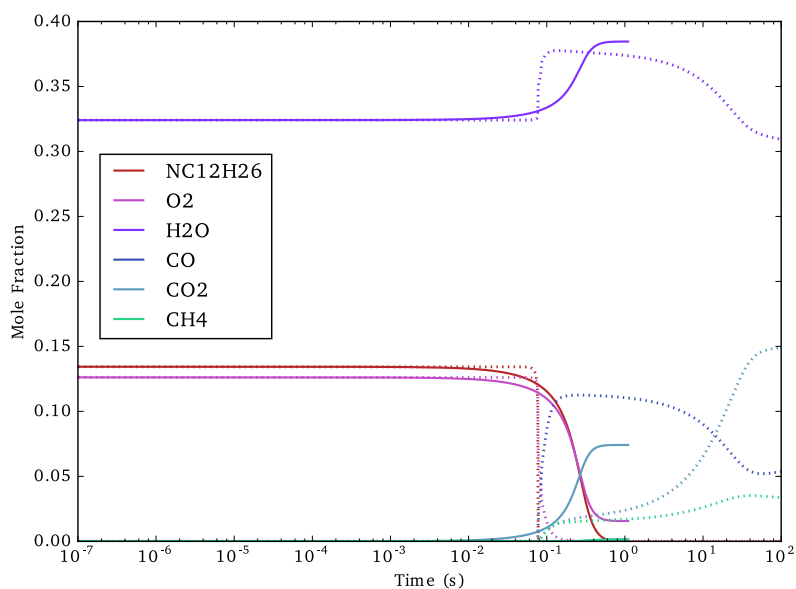


FIGURE 6.17 – Profils d'espèces (à droite) obtenus, dans un cas d'auto-allumage en réacteur homogène, avec le mécanisme optimisé, pour une température initiale de 600K et pour la fonction de coût dynamique. Les traits pleins correspondent au mécanisme réduit dyn1, les pointillés représentent les profils cibles à reproduire

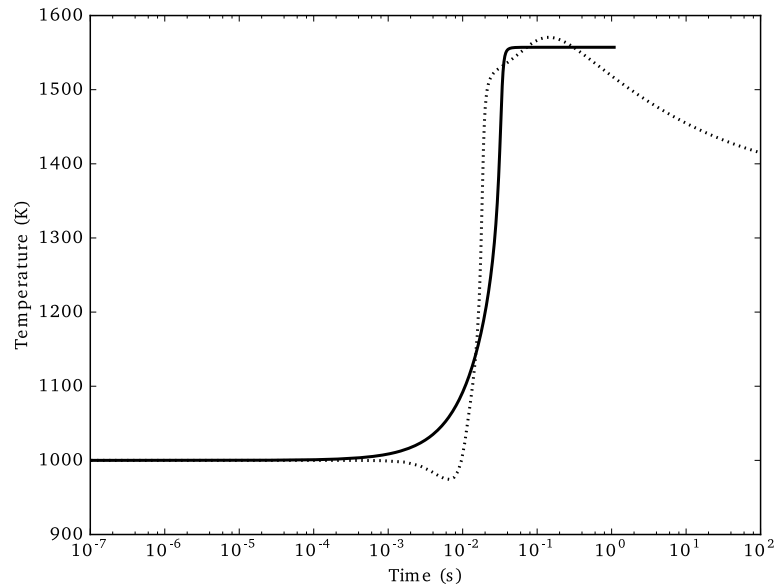


FIGURE 6.18 – Profil de température obtenu, dans un cas d'auto-allumage en réacteur homogène, avec le mécanisme optimisé, pour une température initiale de 1000K et pour la fonction de coût dynamique. Le trait plein correspond au mécanisme réduit dyn1, les pointillés représentent les profils cibles à reproduire

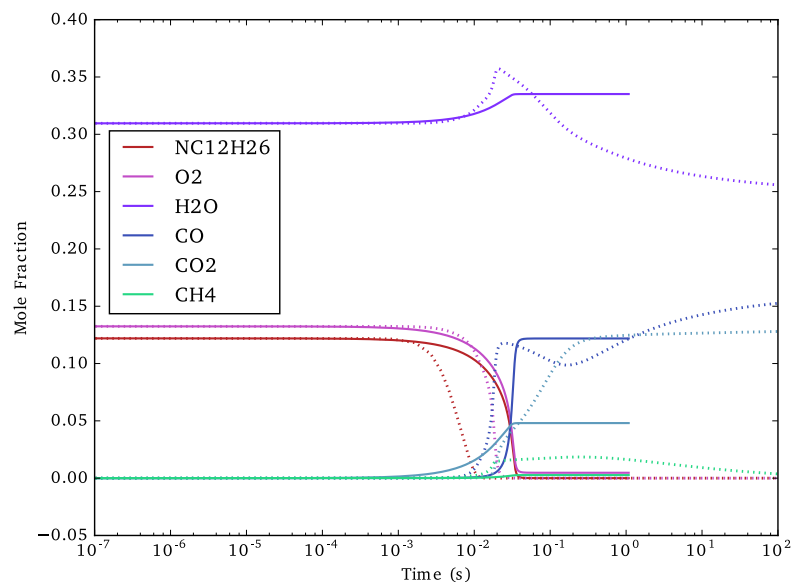


FIGURE 6.19 – Profils d'espèces obtenus, dans un cas d'auto-allumage en réacteur homogène, avec le mécanisme optimisé, pour une température initiale de 1000K et pour la fonction de coût dynamique. Les traits pleins correspondent au mécanisme réduit dyn1, les pointillés représentent les profils cibles à reproduire

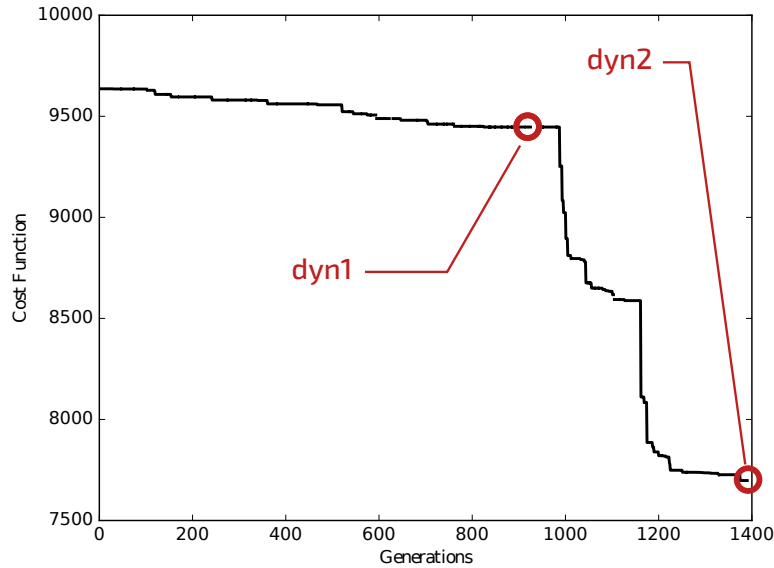


FIGURE 6.20 – Valeur de la fonction de coût associée à l'individu le plus performant au fil des générations

pendant il ressort que l'optimiseur réussit à retrouver des solutions pertinentes, décrivant plutôt bien le délai d'auto-allumage, sans que celui-ci ne soit explicitement ciblé. D'autre part, l'algorithme présente une convergence constante, qui traduit un bon équilibre entre exploitation et exploration. La présence de sur-ajustement pour un grand nombre d'itérations $n_{gen} > 4000$ reste cohérente avec comportements connus des optimiseurs [145], d'autant plus que le nombre de cas de comparaison est grandement restreint.

Ceci tend à prouver la capacité de la méthode développée à l'optimisation de schémas cinétiques.

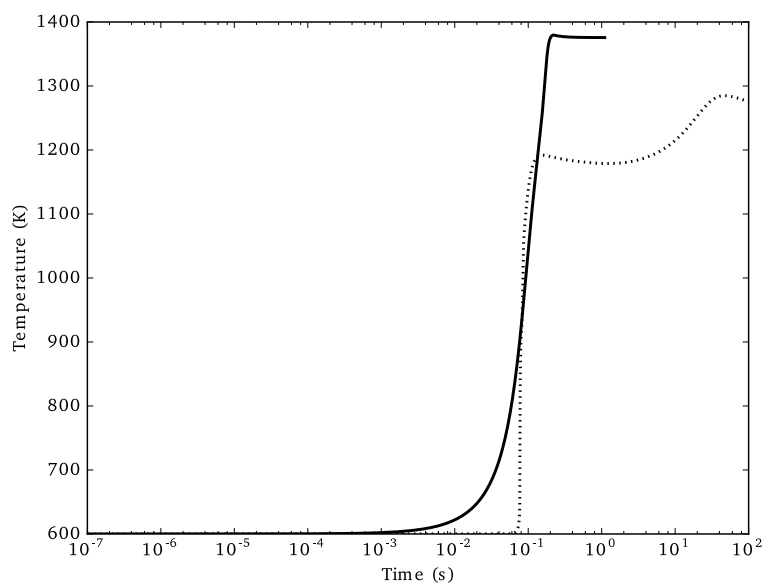


FIGURE 6.21 – Profil de température obtenu avec le mécanisme optimisé, pour une température initiale de 600K. Le trait plein correspond au mécanisme réduit dyn2, les pointillés représentent le profil cible à reproduire.

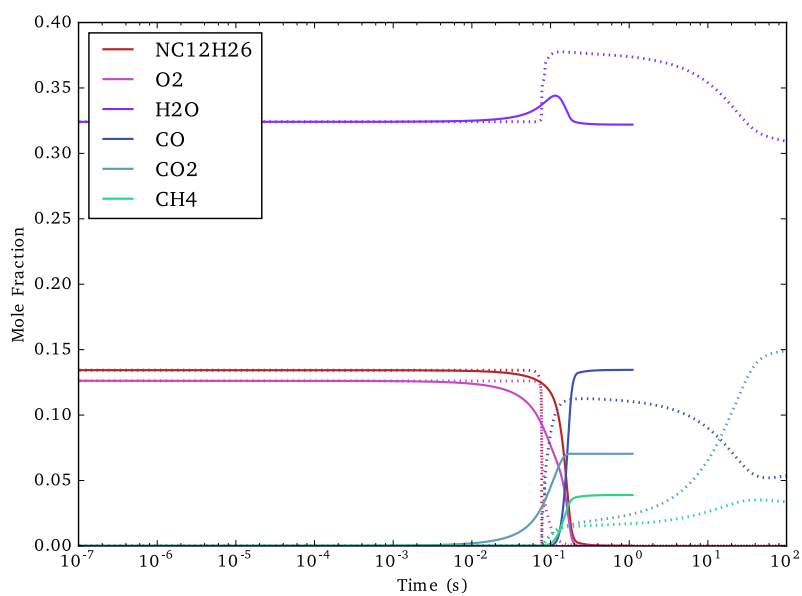


FIGURE 6.22 – Profils d'espèces obtenus avec le mécanisme optimisé, pour une température initiale de 600K. Les traits pleins correspondent au mécanisme réduit dyn2, les pointillés représentent les profils cibles à reproduire.

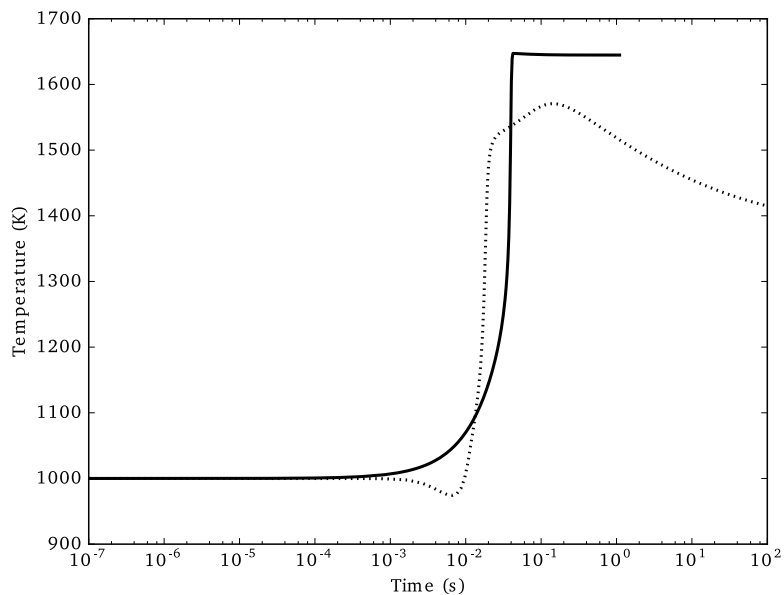


FIGURE 6.23 – Profil de température obtenu avec le mécanisme optimisé, pour une température initiale de 1000K. Le trait plein correspond au mécanisme réduit dyn2, les pointillés représentent le profil cible à reproduire.

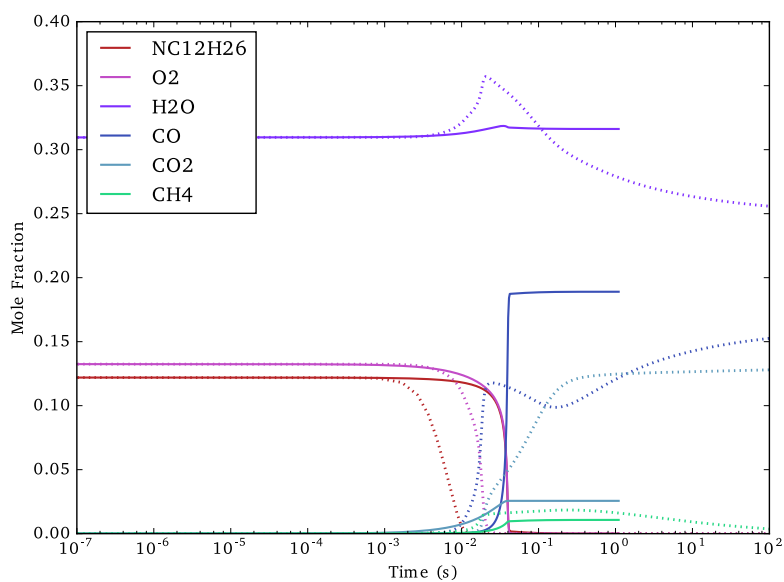


FIGURE 6.24 – Profil d'espèces obtenu avec le mécanisme optimisé, pour une température initiale de 1000K. Les traits pleins correspondent au mécanisme réduit dyn2, les pointillés représentent les profils cibles à reproduire.

6.6 Conclusion

L'utilisation d'un algorithme évolutionnaire s'est avérée adaptée au problème d'optimisation du schéma réduit précédemment obtenu.

La prise en compte des spécificités des schémas réduits (phénomène d'épistasie, capacité de modélisation limitée) lors du paramétrage de l'algorithme et du choix de sa fonction de coût se révèle essentielle pour faciliter la convergence dans des cas difficiles. L'algorithme implémenté s'est alors montré capable de retrouver des valeurs cinétiques proches des valeurs attendues dans le cas d'un réacteur parfaitement agité comprenant un mélange méthane, oxygène et eau. L'application au cas de reformage du diesel, bien que plus complexe, s'est également avérée fructueuse. Le schéma alors proposé est en effet capable de reproduire un délai d'auto-allumage ainsi que la température de sortie, sans que ces objectifs ne soient explicitement fixés dans la fonction de coût.

D'autre part, l'implémentation actuelle de l'algorithme permet une parallélisation linéaire avec le nombre d'individus, ce qui conduit à des temps de calcul relativement courts, de l'ordre de quelques heures pour un millier de générations.

*Well... Here we are at last.
And our problem... the final problem.*

Jim Moriarty, *Sherlock : The Reichenbach Fall*, Toby Haynes, 2012

Ce chapitre représente l'aboutissement de l'ensemble des travaux présentés jusqu'ici. Les différentes approches choisies et modèles développés sont utilisés afin de permettre une simulation du reformeur. L'écoulement au sein du système est calculé une première fois dans un cadre non-réactif et comparé aux données de la littérature. La simulation de l'écoulement réactif reposant sur le schéma réduit est ensuite réalisée.

7.1 Problématique

Si l'ensemble des éléments nécessaires au calcul des niveaux de polluants au sein de l'ATR 7, a été obtenu, leur intégration dans la simulation réactive nécessite encore, cependant, quelques ajustements de modélisation.

Tout d'abord, contrairement aux autres cas académiques de reformeur présentés au chapitre 1, la bonne description du mélange diesel-vapeur, en amont de l'injection d'air, nécessite la prise en compte de l'injection liquide du fuel ainsi que son évaporation. Le modèle diphasique utilisé est décrit, à la section 7.2. Les résultats obtenus sont ensuite comparés à ceux de Porš [52].

Deuxièmement, la complexité de l'écoulement dans la zone de reformage et les temps chimiques à considérer rendent difficile l'estimation du régime d'oxydation se manifestant dans le système. Le choix du modèle d'interaction chimie-turbulence est ainsi discuté à la section 7.3.

Enfin le calcul du cas réactif est présenté et sa validation est discuté à la section 7.4.

7.2 Écoulement non réactif

7.2.1 Modélisation

Dans cette section, la configuration géométrique du calcul est rappelée. Les modèles utilisés pour décrire l'injection liquide et les catalyseurs sont également décrits. Le modèle de turbulence et le maillage sont également discutés.

7.2.1.1 Géométrie

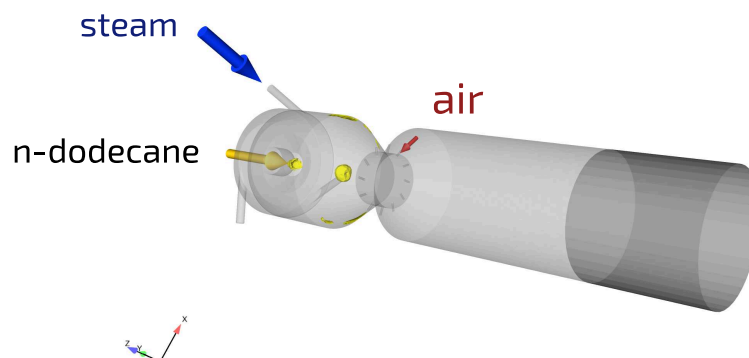


FIGURE 7.1 – Représentation 3D de la géométrie de l'ATR 7 avec les différentes injections.

	n-dodécane	eau	air
Débit (kg.s^{-1})	$3.61 \cdot 10^{-4}$	$8.61 \cdot 10^{-4}$	$1.61 \cdot 10^{-3}$
Température (K)	293	693	293
État	liquide	gazeux	gazeux

TABLE 7.1 – Conditions d’injection du cas d’étude

La géométrie tridimensionnelle du système est rappelée à la Fig. 7.1. La vapeur est injectée de manière tangentielle par le biais de trois tuyaux de 4mm de diamètre. Ces entrées sont réparties de façon équitable sur le pourtour de la chambre de 55mm de diamètre. Le sens de rotation est ici indirect par rapport au système d’axes. Le n-dodécane est injecté au niveau du dôme de la buse à l’aide d’un modèle d’atomiseur disponible dans Fluent[®] décrit plus loin. Enfin l’air est injecté via douze jets transverses au niveau d’une section de 25mm de diamètre. Les injecteurs, d’un diamètre de 1mm, sont déviés de 15° dans le plan d’injection par rapport à la direction radiale, de façon à assurer une rotation de l’écoulement dans le sens direct par rapport au système d’axes. Les conditions thermodynamiques d’injection sont résumés au Tableau 7.1.

7.2.1.2 Cas de l’injection de carburant

L’injection de n-dodécane liquide implique la modélisation de l’écoulement diphasique. Physiquement, le cas de la buse modèle 121 se traduit par la création d’un brouillard de gouttelettes en sortie de l’injecteur, puis en l’évolution de ces gouttelettes. Les modèles à utiliser pour décrire une étape ou l’autre sont assez différents, ce qui se traduit par des temps de calcul supplémentaires. L’approche proposée dans Fluent[®] [166] et donc choisie ici, revient à employer des modèles empiriques pour décrire la distribution de gouttes obtenues en sortie de l’atomiseur, puis à décrire plus précisément l’évolution des gouttes et leur évaporation, plus significatifs pour l’oxydation[52; 49].

Il convient alors, à partir des grandeurs géométriques de l’injecteur, d’obtenir une distribution de la taille des gouttes créées ainsi que leurs vitesses. Pour ce faire, le code applique le modèle “*Linearized Instability Sheet Atomization*” (LISA) proposé par Schmidt *et al.* [167]. Le modèle illustré à la Fig. 7.2 considère que le processus se fait en deux étapes.

La première décrit la formation d’un film liquide juste à la sortie de l’injecteur. Ensuite, lors de son déplacement dans la phase gazeuse, le film est soumis au développement d’instabilités au niveau de ses interfaces avec le gaz. Le grossissement de ces instabilités finit par entraîner la rupture du film en filaments, qui se brisent en la suite en gouttes. La distribution de gouttes est approximée par une distribution de Rosin & Rammler [168] dont le diamètre moyen de Sauter est estimé à partir des caractéristiques des filaments [169] formés par l’instabilité ayant le taux de croissance le plus élevé.

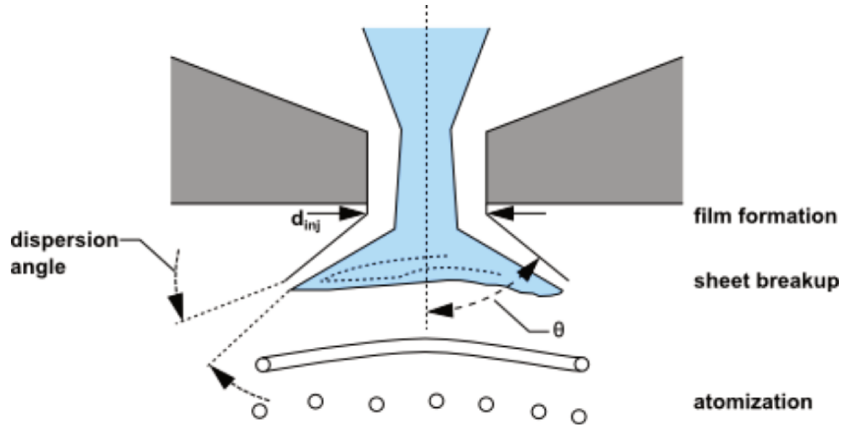


FIGURE 7.2 – Illustration du modèle de formation de la phase dispersée utilisé dans le code *Fluent*[®], issu de [166].

Pression dans l'injecteur	p_{inj}	$2.8 \cdot 10^{+6}$ Pa
Demi angle	θ_d	30°
Angle de dispersion de l'atomiseur	α_d	6°
Diamètre interne de l'injecteur	d_i	10^{-4} m
Constante de film	c_s	12
Constante de ligaments	c_l	0.5

TABLE 7.2 – Valeurs numériques des paramètres utilisés ici pour décrire l'atomiseur dans *Fluent*[®]

Suivant la Fig. 7.2, le mouvement tourbillonnant de l'atomiseur, vient créer une poche de gaz au cœur du film liquide au niveau de la bouche de l'injecteur, ce qui modifie la vitesse de sortie de la phase liquide. Cette dernière est alors estimée suivant Han *et al.* [170] par :

$$|u_d| = \cos(\theta_d) k_v \sqrt{\frac{2\Delta p}{\rho_d}} \quad (7.1)$$

où θ_d est le demi angle du spray et Δp la différence de pression entre l'intérieur de l'injecteur et la chambre. La valeur du coefficient de vitesse k_v est alors estimée par *Fluent*[®] de façon à représenter les valeurs d'essais.

L'ensemble des paramètres nécessaires à l'application du modèle, ainsi que les valeurs associées sont disponibles au Tableau 7.2.

7.2.1.3 Traitement de l'évaporation

La description de l'évolution des gouttelettes peut se faire de deux manières. La première, dite *Euler-Lagrange* consiste à suivre l'évolution d'un ensemble

de gouttes au cours de son interaction avec l'écoulement. La seconde, appelée *Euler-Euler*, décrit l'évolution de la fonction de distribution de tailles de gouttes au travers d'équations de transport supplémentaires¹.

Avec l'approche lagrangienne, il est assez simple de décrire un écoulement avec de multiples tailles de gouttes. Cependant cette dernière est moins facilement parallélisable qu'une approche eulérienne, car la charge de calcul affectée à chaque processeur dépend du nombre de gouttes présentes dans sa zone de calcul [172]. L'approche eulérienne, même si elle rencontre plus de difficultés avec différentes tailles de gouttes, et nécessite la résolution d'équations de transport supplémentaires, reste attractive notamment pour des cas massivement parallèles [49].

Les deux approches sont disponibles dans le logiciel Fluent[®] [166]. L'approche lagrangienne est disponible dans le "*Discrete Phase Model*" et l'approche lagrangienne dans le "*Multiphase Flows Euler Model*".

Dans notre cas de calcul, nous réappliquons l'approche lagrangienne, utilisée par Porš [52] lors de son calcul à froid de l'ATR 7². Le détail de la modélisation et les paramètres choisis sont alors discutés au paragraphe suivant.

Modèle diphasique

Si la phase liquide est suffisamment dispersée, i.e. que les gouttes sont suffisamment éloignées les unes des autres, on peut alors suivre l'évolution d'une goutte, indexée d , considérée comme une sphère de rayon r_d . Le principe fondamental de la dynamique appliqué à cette goutte détermine alors l'évolution de la position x_d et de la vitesse u_d de la goutte de masse m_d :

$$\begin{aligned} d_t x_{d,i} &= u_{d,i} \\ m_d d_t u_{d,i} &= \sum_{\text{forces } f} f_i \end{aligned} \quad (7.2)$$

Parmi ces forces, se trouve la force de frottement qui s'exprime, dans le cas de faible différence de vitesse entre la vitesse de la goutte u_d et celle de l'écoulement u , sous la forme :

$$F_{\text{frot},i} = \frac{1}{2} \rho C_D \pi r_d^2 |u_d - u| (u_{d,i} - u_i) \quad (7.3)$$

D'autres forces peuvent également être prises en considération pour tenir compte de l'influence du gradient de pression, de la viscosité du gaz sur la trajectoire de la goutte, ... [173]. Cependant, les gouttes étant beaucoup plus denses que

1. Différentes descriptions sont alors applicables sur la population de goutte, allant de la prise en compte d'une seule taille de gouttes, à des approches multifluide [171] ou de moments d'ordres élevés.

2. Ici le calcul est réalisé au maximum sur 120 cœurs, ce qui tend à réduire l'importance du problème de répartition de charge.

le gaz ($\frac{\rho_g}{\rho} > 500$), leurs trajectoires peuvent se décrire à l'aide du système suivant [173] :

$$\begin{aligned} d_t x_{d,i} &= u_{d,i} \\ d_t u_{d,i} &= \frac{u_i - u_{d,i}}{\tau_d} + g_i \end{aligned} \quad (7.4)$$

Il est possible de faire apparaître, en première approximation, un temps de relaxation τ_d qui correspond au temps nécessaire à la goutte pour atteindre la vitesse u de l'écoulement³ [166] :

$$\tau_d = \frac{\rho_d r_d^2}{18\mu C_D} \frac{24}{Re_r} \quad (7.5)$$

avec le nombre de Reynolds relatif :

$$Re_r = \frac{\rho_d 2r_d |u_d - u|}{\mu} \quad (7.6)$$

Afin de pouvoir décrire l'évaporation et les transferts de chaleurs non radiatifs, les équations de conservation de la masse [174; 175] et de l'énergie des gouttes sont prises en compte :

$$\begin{aligned} d_t m_d &= k_c A_d \rho \ln \left(1 + \frac{Y_{k,d} - Y_k}{1 - Y_{k,d}} \right) \\ m_d c_{p,d} d_t T_d &= \underbrace{\lambda A_d (T_\infty - T_p)}_{\text{diffusion/convection}} - \underbrace{d_t m_p L_{fg}}_{\text{évaporation}} \end{aligned} \quad (7.7)$$

où A_d représente la surface de la goutte, $Y_{k,d}$ la fraction massique de l'espèce k à la surface de la goutte et L_{fg} la chaleur latente de vaporisation du liquide. Les coefficients de transfert de masse k_c et de chaleur par conduction λ sont ensuite déterminés par Fluent[®] à l'aide des expressions de Ranz & Marshall [176; 177] et Sazhin [175], corrélant plusieurs nombres adimensionnés décrivant l'écoulement.

Par ailleurs, de façon à traduire l'impact des gouttes sur l'écoulement gazeux des termes sources d'échanges sont ajoutés aux équations du solveur fluide. Dans le code utilisé, les termes d'échanges sont égaux à la quantité de mouvement, l'énergie ou la masse gagnée ou perdue par une particule lors de sa traversée de chaque volume de contrôle [166].

3. en réalité le terme de relaxation fait intervenir la vitesse qu'aurait l'écoulement à la position de la goutte, s'il n'était pas perturbé par cette dernière [173].

7.2.1.4 Traitement des catalyseurs

Dans le dispositif expérimental les catalyseurs consistent en un ensemble de canaux de section carrée, parallèles, agencés en nid d'abeilles dans une matrice en céramique. La matrice est recouverte d'une couche de matériau catalytique pour les réactions de reformage.

Le diamètre du bloc monolithique est alors de 50.8mm pour une hauteur de 85mm. La densité de canaux est alors de $9.3 \cdot 10^5 \text{m}^{-2}$.

La description chimique des catalyseurs requière de disposer d'un schéma cinétique capable de traiter les espèces produites en phase gazeuse. De cette façon, il serait possible de prédire les intermédiaires carbonés susceptibles d'apparaître en sortie. Cependant, il n'existe pas à notre connaissance de mécanisme réduit suffisamment détaillé pour le reformage catalytique du n-dodécane, en incluant le benzène et l'éthylène. Le choix est alors fait de n'inclure qu'une description hydrodynamique des catalyseurs. Ainsi l'effet de distribution de l'écoulement sur les catalyseurs et l'impact éventuel sur la chimie et le mélange pourrait être pris en compte.

L'impact des catalyseurs sur l'écoulement est représenté par l'ajout d'une perte de charge à l'écoulement. Suivant la démarche de Porš [52], seule une perte dite inertielle est ajoutée :

$$\partial_{x_i} p = - \sum_{j=1}^3 C_{ij}^{\text{por.}} \frac{1}{2} \rho |u| u_j \quad (7.8)$$

Les valeurs de la matrice de résistance interne, diagonale, $(C_{ij}^{\text{por.}})_{i,j}$ dans le sens de l'écoulement ont été mesurées expérimentalement $C_x = 3830 \text{m}^{-1}$ [52]. Dans les directions transversales, les valeurs sont multipliées par un facteur 100 pour en atténuer les contributions.

7.2.2 Maillage

Le maillage utilisé pour la modélisation du reformeur est conçu par la juxtaposition de différents blocs :

- Un bloc d'éléments quadrahédriques est utilisé pour décrire l'anneau d'injection. Les tailles de mailles sont ajustées pour respecter les règles suivies précédemment pour la description des jets transverses. 20 éléments sont alors présents dans un diamètre d'injecteur.
- La chambre d'évaporation est représentée par un bloc tétraédrique avec un raffinement progressif à travers le convergent, jusqu'à la zone d'injection. La vitesse de déraffinement a été fixée de façon à ne pas contraindre une éventuelle remontée de la structure d'impact vers la chambre d'évaporation.

- Le divergent et la chambre de distribution sont modélisés eux aussi par un bloc de tétraèdres avec un déraffinement progressif.
- Les catalyseurs sont représentés par extrusion du maillage du divergent. L'intégralité de la géométrie est maillée, ce qui résulte en un ensemble de 10 millions d'éléments.

7.2.3 Validation

Le cas résultat s'est avéré assez difficile à converger, les modèles ont alors été activés de manière successive. Les résultats présentés dans la suite ont ainsi été obtenus à la suite de 500 heures cumulées de calcul sur 120 cœurs.

7.2.3.1 Champ aérothermique

Les champs de température et de vitesse obtenus, présentés à la Fig. 7.3 sont comparés aux champs obtenus par Porš[52], cf Fig. 7.4.

L'accord des résultats est très satisfaisant. Dans les deux cas une zone de recirculation due à l'injection de vapeur, se situe dans le convergent. La zone de mélange voit, dans les deux cas, les jets issus des injecteurs fusionner en une structure torique s'enroulant avec l'écoulement, se prolongeant le long de la paroi du divergent.

Ainsi le modèle est capable de retrouver le champ aérothermique décrit dans la littérature pour le cas non réactif.

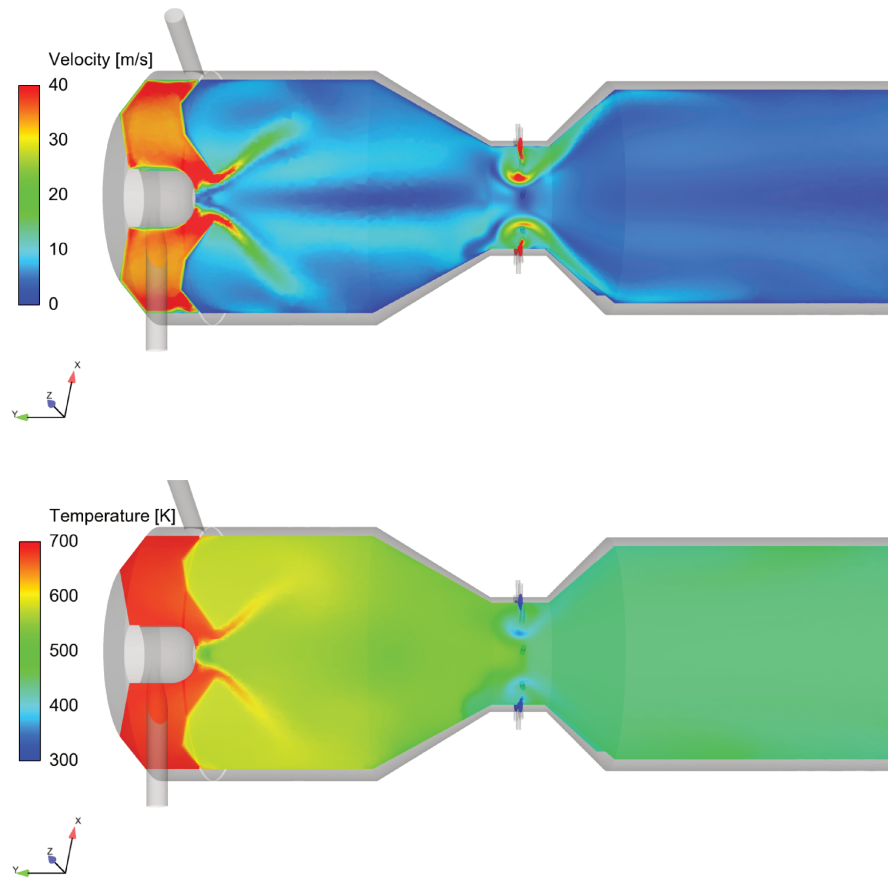


FIGURE 7.3 – Champs de vitesse et de température obtenus pour l'ATR 7 par le modèle non-réactif présenté ci-dessus.

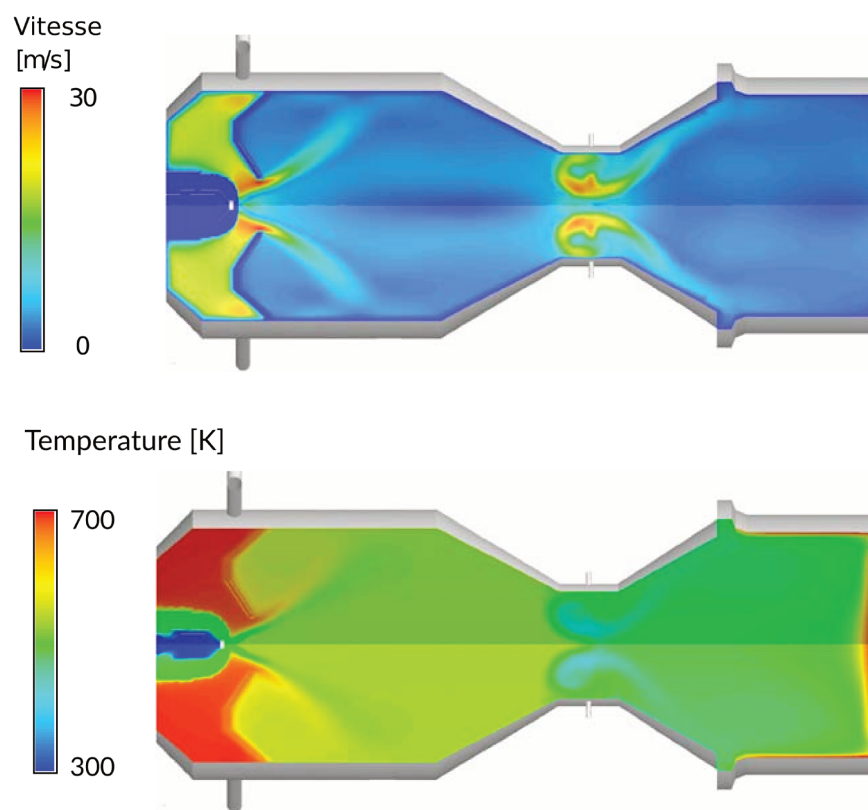


FIGURE 7.4 – Champs de vitesse et de température obtenus par Porš, issus de [52].

7.2.3.2 Injection du fuel

Comme exposé précédemment, la modélisation de l'injection liquide repose sur des modèles empiriques contenant de nombreuses constantes à adapter au cas d'application. L'ensemble des valeurs utilisées par Porš [52] n'étant malheureusement pas connues, nous avons choisi de suivre les recommandations internes des équipes ANSYS⁴ pour des injecteurs de la même gamme que la buse modèle 121. Ainsi à partir des données du fabricant et des estimations, l'ensemble de paramètres visibles au tableau 7.2 a été proposé pour décrire la buse. Les résultats obtenus sont alors présentés et comparés à ceux de Porš.

La comparaison de la concentration des gouttelettes entre le cas actuel et le cas de référence est présentée à la Fig. 7.5.

Le désaccord est flagrant. Au lieu de se localiser proche de l'injecteur, la majorité des gouttes se situe près de la paroi. Cette répartition des gouttes est confirmée par les champs de débit d'évaporation de la Fig. 7.6. De plus, l'absence d'évaporation proche de la buse, semble indiquer une forte vitesse d'éjection des gouttelettes.

La différence dans l'allure de l'injection peut venir d'une trop grande vitesse d'injection des gouttes, ou d'un mauvais choix de modèle de rupture de la phase liquide. Le premier cas se traduit une surpression trop élevée dans la buse. La valeur utilisée ici est de $5 \cdot 10^5$ Pa. Originellement, cette surpression était de $2.8 \cdot 10^6$ Pa, d'après les données reconstruites à partir des règles du fabricant. Cependant au vu des résultats alors obtenus, la pression a été réduite afin de diviser la vitesse en bouche de buse par deux. Cette réduction n'est manifestement pas suffisante.

Si au contraire le problème vient du modèle d'éclatement des gouttes, il convient alors de comparer les différents modèles afin de caractériser celui le plus adapté.

Les champs de répartitions du fuel obtenus dans le cas présent et dans le cas de référence sont comparés à la Fig. 7.7.

Bien que les champs traduisent nettement la mauvaise reproduction de la phase liquide dans notre cas d'étude, une répartition homogène de fuel est obtenue dans le convergent en amont de la zone d'injection de l'air. Ceci est en accord avec les résultats de Porš. Les champs scalaires au niveau des injecteurs transverses sont bien reproduits et analogues à ceux de température. Au final, le modèle offre une bonne description de cette zone critique pour la chimie.

En résumé, la description choisie de la phase liquide de l'ATR 7 se révèle incapable de reproduire les résultats de Porš que ce soit en terme de répartition des gouttelettes ou de débits d'évaporation. Cependant, elle n'est pas pénalisante

4. le détail de cette note de calcul n'est cependant pas reproductible ici pour des raisons de confidentialité.

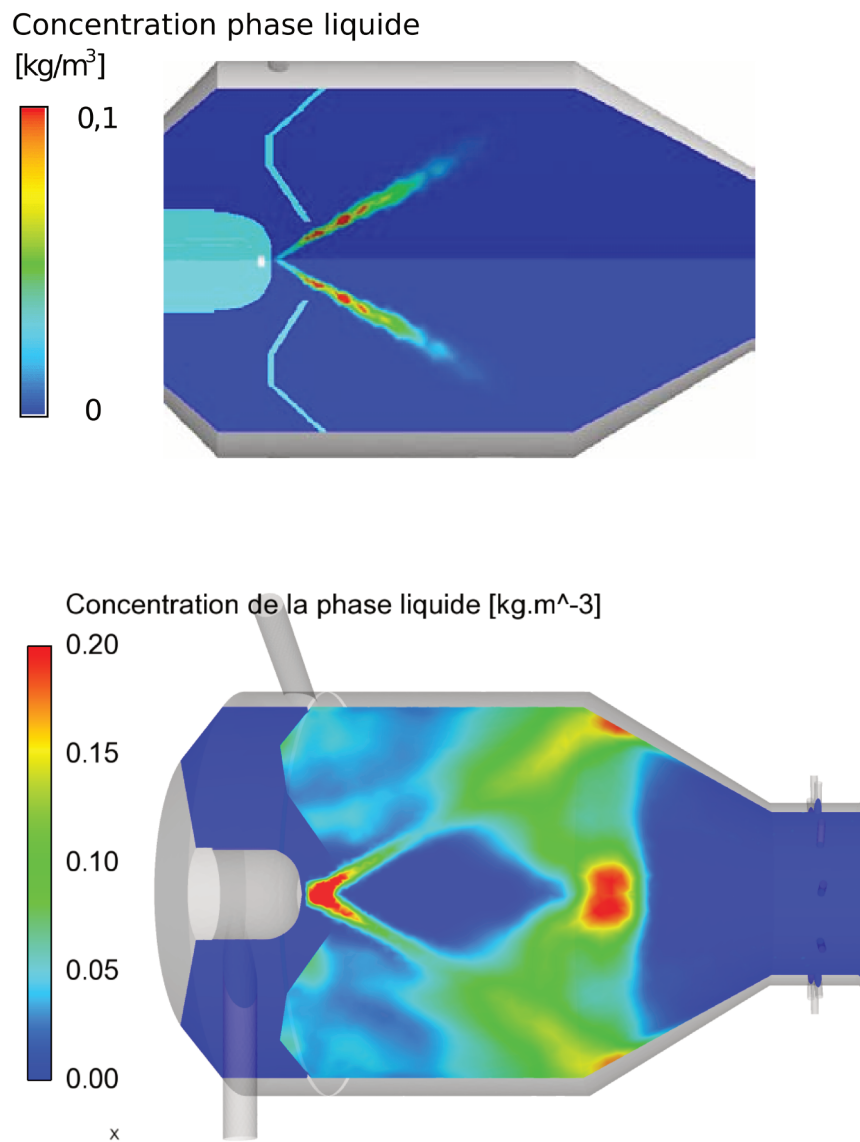


FIGURE 7.5 – Concentration de gouttelettes de la phase liquide, obtenu avec les valeurs présentées dans ce manuscrit (en bas) comparée au cas de référence [52] (en haut).

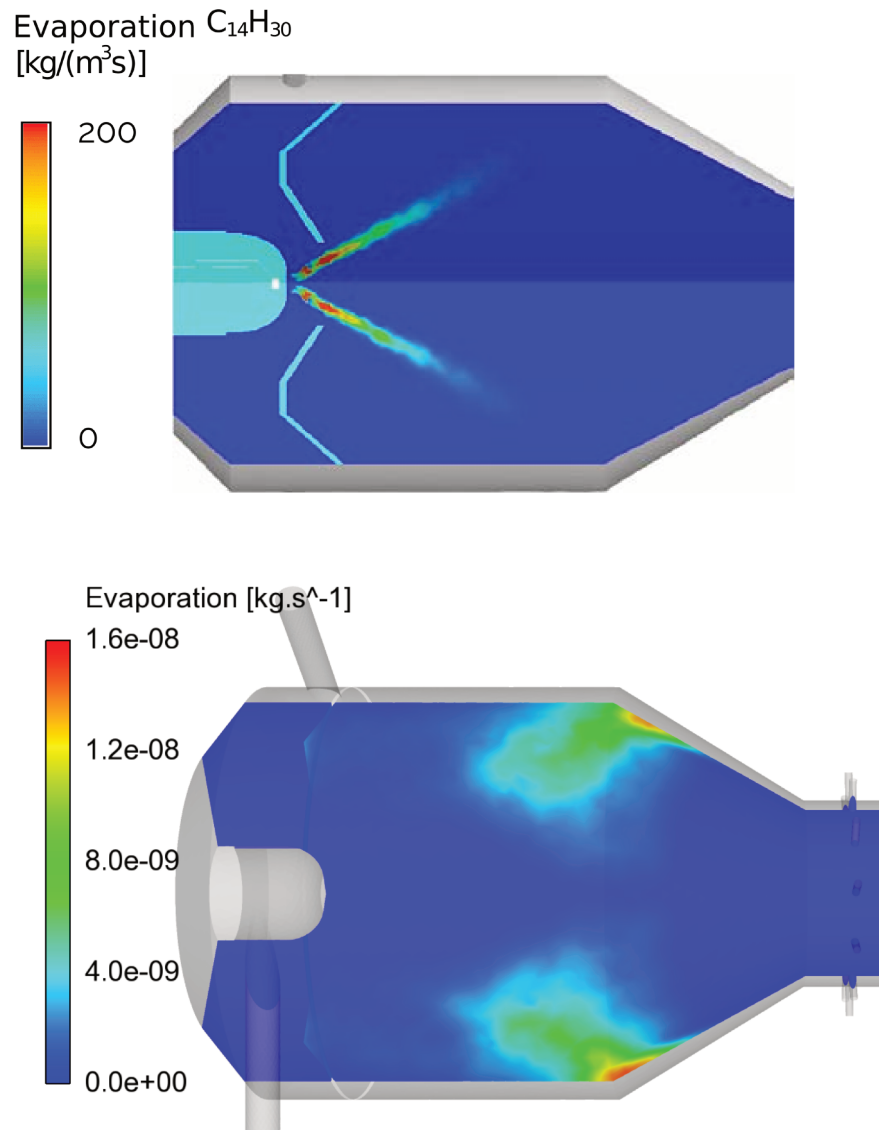


FIGURE 7.6 – Taux d'évaporation de la phase liquide, obtenu avec les valeurs présentées dans ce manuscrit (en bas) comparé au cas de référence [52] (en haut).

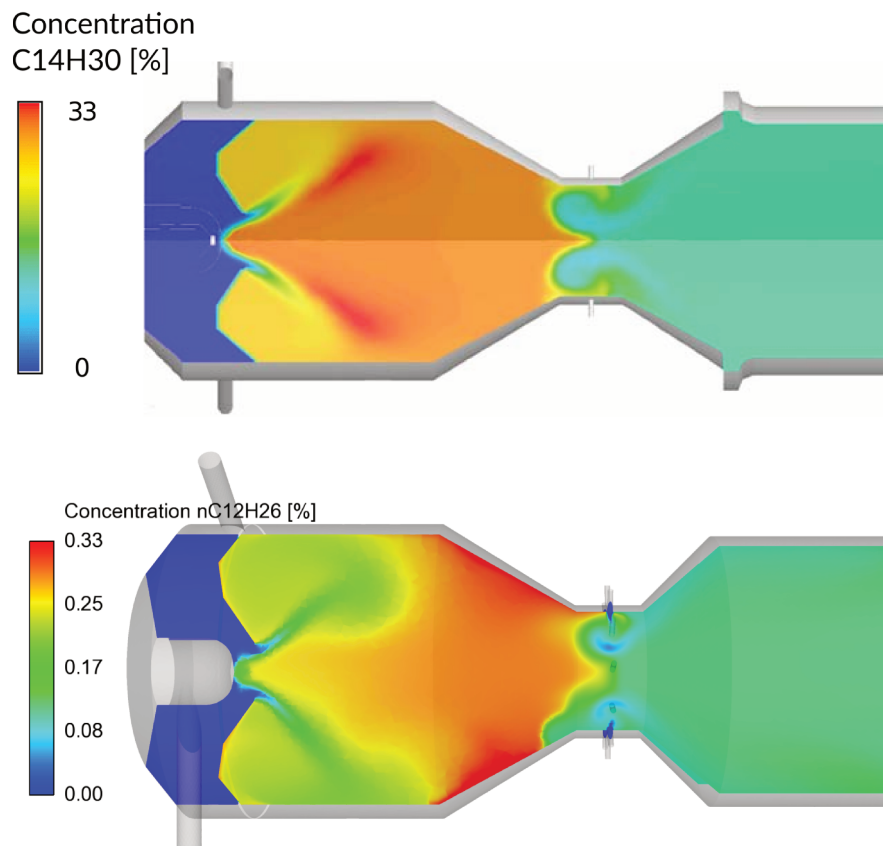


FIGURE 7.7 – Fraction molaire de dodécane obtenue avec les valeurs présentés dans ce manuscrit (en bas) comparée à la concentration de tétradécane obtenue par Porš [52] (en haut).

pour la description du mélange dodécane air au niveau des injecteurs transverses. Compte tenu du grand nombre de modèles à tester et de leur sensibilité aux nombreux paramètres les constituant, il est décidé pour des raisons de temps, de conserver le modèle d'injection utilisé. La méthode permet en effet la description du mélange gazeux réactif dans la zone pertinente pour la réaction chimique.

7.2.3.3 Discussion

Outre la qualification du code de calcul, la simulation de l'écoulement à froid permet de mieux cerner ce dernier afin d'orienter *a priori* le choix d'un modèle de combustion.

La structure du champ de vitesse est alors illustrée à la Fig. 7.8. Ce dernier se divise en deux parties. La première, située au niveau du plan d'injection, s'organise en une structure torique assez complexe de par l'impact des jets. La seconde, en aval du divergent, consiste en une importante zone de recirculation.

Cette zone avale est par ailleurs détaillée à la Fig. 7.9 représentant le champ de vitesse axiale dans différentes sections au niveau du plan d'injection et en aval. Elle se traduit donc par une remontée de fluide vers l'amont au centre de la conduite, tandis que l'écoulement vers l'aval se fait en périphérie. D'autre part, l'ensemble de cette zone est soumise à la rotation induite par les injecteurs désaxés. L'origine de cette zone semble se trouver dans le non-décollement de l'écoulement dans le divergent, tel que visible sur le champ de vitesse axiale de la Fig. 7.10.

La Fig. 7.10 illustre également la complexité de la zone d'injection. L'enroulement de l'écoulement autour d'un tore est visible sur le pourtour de la conduite, tandis qu'une zone de divergence, séparant fluides issus de l'amont et de l'aval, est observable au centre. La Fig. 7.11 représente des lignes de courant issues des fluides amonts, des injecteurs et de la zone de recirculation. Les fluides issus des injecteurs fusionnent en une structure d'impact torique avant d'être évacués le long des parois du divergent. Les fluides issus de l'aval remontent via la zone de recirculation au niveau du divergent, jusqu'au plan de stagnation, avant d'être éjectés vers les parois du reformeur. Enfin les fluides issus de l'amont s'écoulent autour du tore d'impact avant de s'orienter eux aussi vers les parois de la conduite.

L'ensemble de ces éléments traduit un important brassage des composés chimiques en aval du divergent, et une ségrégation assez importante au niveau de l'injection. La réactivité modérée du mélange semble y exclure la possibilité d'une flamme de diffusion. La présence de la zone de recirculation et le mélange induit, semblent de plus indiquer une zone de réaction plus diffuse qu'une surface de flamme clairement définie. Il reste alors à choisir le modèle

de combustion turbulente à adopter.

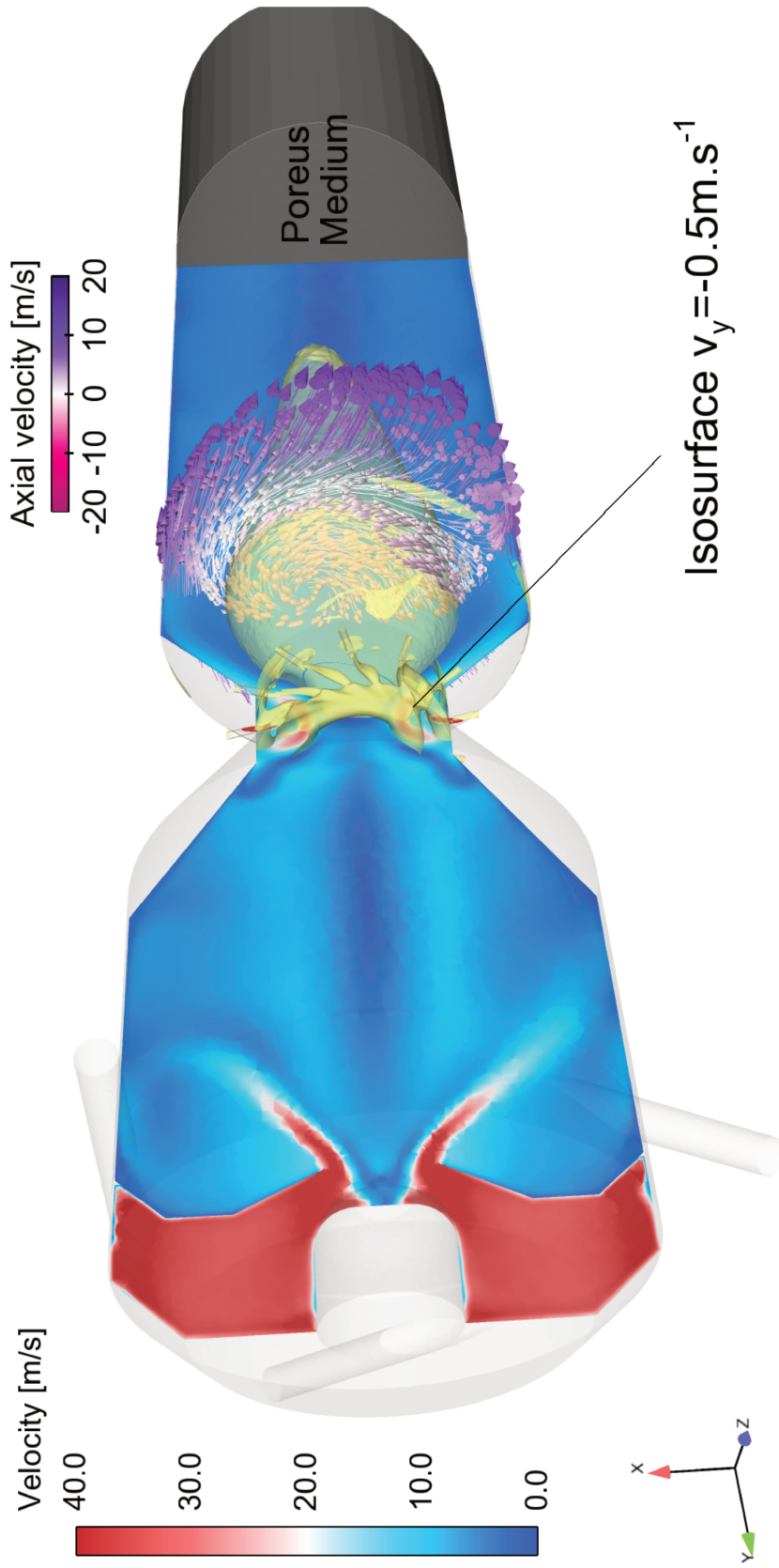


FIGURE 7.8 – Structure du champ de vitesse à froid, dans l'ATR 7. Le module de vitesse est tracé dans le plan central suivant l'axe du reformeur. L'isosurface délimite les zones de vitesse axiale positive ou négative.

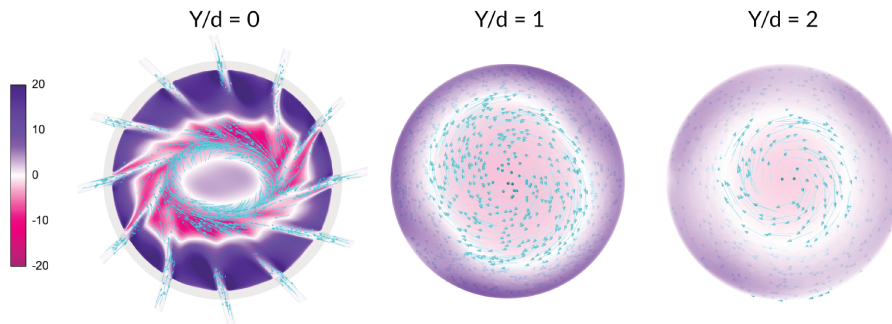


FIGURE 7.9 – Champs de vitesse axiale dans la section du reformeur au niveau du plan d'injection (à gauche), à un diamètre de col de conduite (au centre) et à deux diamètres en aval (à droite). Les vecteurs vitesse sont représentés en bleu.

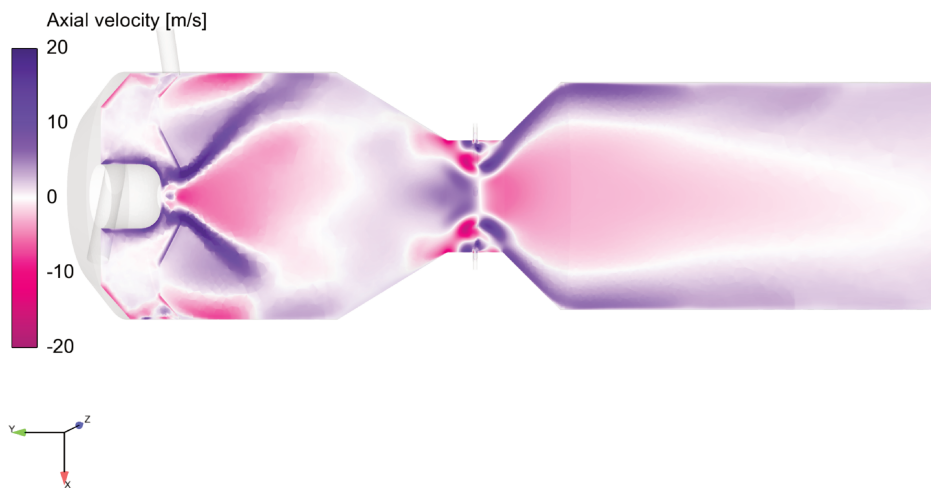


FIGURE 7.10 – Champ de vitesse axiale dans la longueur du reformeur.

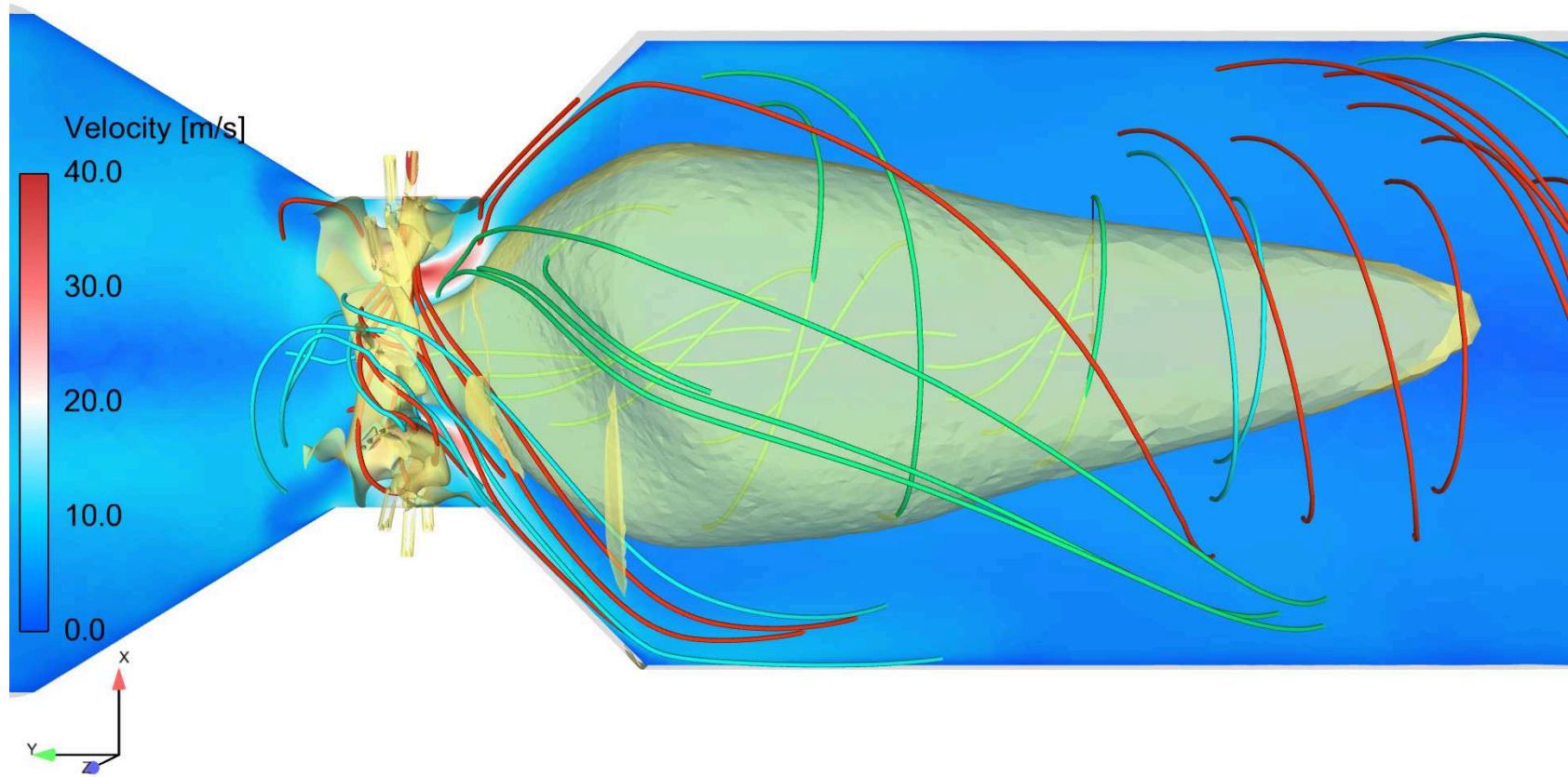


FIGURE 7.11 – Structure de l'écoulement au niveau du plan d'injection. Les lignes de courant sont issues du fluide en amont de l'injection (bleu), d'un injecteur (rouge) et de la zone de recirculation en aval du divergent(vert).

7.3 Fermeture de terme source chimique

7.3.1 Interaction chimie turbulence

Dans les équations de conservation du fluide B.1, B.2 et B.3, les termes de production d'espèces $\overline{\dot{\omega}_{Y_i}}(Y_1, \dots, T)$ et de dégagement de chaleur $\overline{\dot{\omega}_T}(Y_1, \dots, T)$ s'expriment en fonction de grandeurs non moyennées. Afin de pouvoir résoudre le système, une fermeture doit être proposée. Deux approches sont alors utilisables :

- *les modèles statistiques* : Le dégagement de chaleur moyen sur le volume de contrôle est alors estimé par le biais des densités de probabilité des grandeurs fluides :

$$\overline{\dot{\omega}}(Y_1, \dots, T) = \int \dot{\omega}(Y'_1, \dots, T') p(Y'_1, \dots, T') dY'_1 \dots dT' \quad (7.9)$$

La description de l'écoulement est ainsi entièrement comprise dans les fonctions de probabilité p alors inconnues. La forme de ces dernières peut alors être modélisée, on parle alors de *fonction de probabilité estimée* [23], ou bien obtenue en résolvant une équation de transport associée [178].

- *les modèles physiques* : Dans ce cas, une hypothèse sur la configuration physique et géométrique de l'écoulement est introduite. Dans des cas de combustion avec flamme, le dégagement de chaleur peut alors être lié à la surface de la flamme, plissée par la turbulence [178]. La combustion peut également être décrite par une équation de propagation d'un front de flamme dans le cas de réactifs prémélangés. L'hypothèse peut aussi se porter sur le mélange, et ainsi faire l'économie de la présence d'une flamme, comme dans le cas des approches *no-model*, ou bien EDC (*Eddy Dissipation Model*) [179], que nous décrirons plus en détails dans la suite.

Le coût en terme de temps de calcul du modèle dépend évidemment de la complexité du modèle utilisé, cependant les modèles statistiques tels qu'exprimés par l'Eq. 7.9 se révèlent d'autant plus gourmands que le nombre d'espèces augmente. En effet, plusieurs termes sources non linéaires et généralement raides sont à évaluer.

Il est alors possible d'introduire une hypothèse physique sur l'écoulement pour réduire le nombre de variables, par exemple en considérant que la flamme turbulente peut être décrite comme un ensemble de flamelettes plus ou moins étirées. Le dégagement de chaleur moyen consiste alors à la moyenne des dégagements des différentes flamelettes vis-à-vis du taux détirement⁵.

5. Cela revient de fait à effectuer un changement de variable dans l'expression 7.9 et supposer que la fonction de probabilité ne dépend que de ces nouvelles variables.

Quelle que soit l'approche choisie, le modèle doit être adapté au cas physique et au régime de combustion probable du système. Cet élément sera à prendre en compte lors du choix du modèle, mais avant cela il convient de voir comment calculer le terme source chimique obtenu.

7.3.2 Calcul du terme source chimique

Les modèles statistiques et de nombreux modèles physiques tels que l'approche *no-model* et EDC requièrent l'évaluation des termes source chimiques de production d'espèces $\dot{\omega}_{Y_k}$ ou de chaleur $\dot{\omega}_T$. Deux approches sont alors utilisables :

- la *chimie complète* revient à calculer en chaque instant le dégagement de chaleur en prenant en compte toutes les espèces et réactions du modèle cinétique, avec les inconvénients et le coût évoqués précédemment.
- la *tabulation* consiste à paver l'espace des phases accessible par le système en amont du calcul CFD. La valeur requise lors du calcul fluide sera alors extraite par interpolation des valeurs déjà existantes.

Si les méthodes de tabulation évitent le calcul à la volée de la chimie, il est critique d'identifier précisément la zone de l'espace des phases atteintes par le système. Les méthodes de réduction telles qu'ILDM [131] évoquées à la section 4.3.3.2, peuvent être utilisées, de même que des méthodes reposant sur des configurations physiques bien connues telles que FPI (*Flame Prolongation of ILDM*) [133; 180; 134]. Il est ainsi possible de décrire la grandeur recherchée avec un nombre réduit de variables.

7.3.3 Application au cas d'étude

Dans le cas d'un reformeur autothermique au diesel, le régime de combustion établi n'est pas parfaitement connu. En effet, il n'existe, à notre connaissance, pour l'heure, aucune expérience de visualisation capable de répondre à cette question. Les valeurs de température obtenues par des thermocouples sont modérées aux alentours de 900 K, ce qui semble assez éloigné d'un état postflamme, qui serait beaucoup plus chaud.

Au lieu d'une flamme, le régime d'oxydation correspondrait alors à une zone beaucoup plus diffuse dans laquelle les processus de mélange sont importants. Ceci tendrait à être confirmé par la difficulté des modèles de tabulation de flammelettes à reproduire les valeurs d'essais de reformeurs diesel⁶. Deux modèles semblent alors se distinguer pour traduire cet influence de l'écoulement.

6. ANSYS communications privées.

7.3.3.1 Le modèle EDC

Ce modèle, proposé pour la première fois par Magnussen & Hjertager en 1977 [46], cherche à décrire les configurations avec des réactifs initialement prémélangés ou non dans les cas où le temps chimique est court devant celui du mélange turbulent $\tau_c \ll \tau_t$.

Ce modèle repose sur la description de la turbulence proposée par Tennekes [181] dans laquelle la dissipation turbulente se concentre de manière très localisée dans des structures de faible épaisseur, *les structures fines*. Ces dernières se présentent sous la forme de longs rubans, plissés par les structures turbulentes de plus grandes tailles, et ont une largeur de quelques longueurs de Kolmogorov, telle que représentée à la Fig. 7.12.

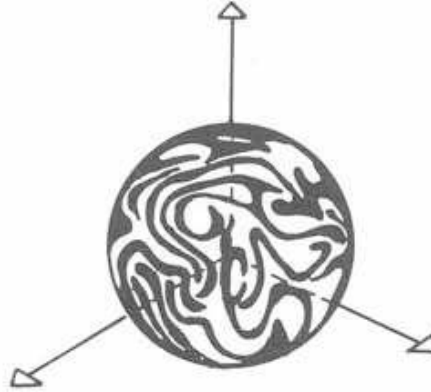


FIGURE 7.12 – Illustration des structures fines de la turbulence issue de [179].

Ces structures sont majoritairement responsables de la dissipation de l'énergie turbulente en chaleur, ainsi que du mélange moléculaire. Ainsi Magnussen [179; 182] suppose que c'est ici, dans ces vortex de fraction massique γ , que les réactions chimiques vont pouvoir se mettre en place. Toutefois seule une fraction massique χ de ces structures est supposée réagir pour obtenir une composition Y_k^* , la composition ailleurs restant celle de l'état froid Y_k^0 . Cette division en trois zones permet donc d'écrire la fraction massique moyenne de l'espèce k comme la somme des contributions de chaque zone :

$$\bar{Y}_k = \chi\gamma Y_k^* + (1 - \chi)\gamma Y_k^0 + (1 - \gamma) Y_k^0 \quad (7.10)$$

Les structures fines sont alors supposées se comporter comme un réacteur parfaitement agité à l'équilibre, le terme de production chimique compensant les

flux d'espèces :

$$\phi_k + \dot{\omega}_k M_k V = 0 \quad (7.11)$$

L'expression du flux d'espèce peut alors être reliée aux différentes compositions, à la fraction massique des structures [179; 182; 23], ainsi qu'au temps de séjour du réacteur modélisé τ :

$$\phi_k = \frac{\bar{\rho} V \gamma}{\tau} \chi (Y_k^0 - Y_k^*) \quad (7.12)$$

Gran & Magnussen [183], sur les recommandations de [184], modifient cette expression, en introduisant alors la taille caractéristique adimensionnée de la structure fine ζ :

$$\phi_k = \frac{\bar{\rho} V \zeta^2}{\tau} \chi (Y_k^0 - Y_k^*) \quad (7.13)$$

C'est alors cette expression qui est utilisée dans le logiciel Fluent. En supposant par ailleurs que la fraction massique des structures fines est proche de sa fraction volumique $\gamma \approx \zeta^3$, et à l'aide de la relation 7.10, il est possible d'exprimer le dégagement de chaleur en fonction des composition moyennes et en sortie du PSR :

$$\dot{\omega}_k = \frac{\bar{\rho} \zeta^2}{\tau (1 - \zeta^3)} (Y_k^* - \bar{Y}_k) \quad (7.14)$$

Dans Fluent[®], les structures fines sont également supposées réagir en intégralité $\chi = 1$, la taille caractéristique des structures fines et le temps de séjour du réacteur sont reliés aux caractéristiques de la turbulence :

$$\begin{aligned} \zeta &= C_\zeta \left(\frac{\mu \epsilon}{\bar{\rho} K^2} \right)^{\frac{1}{4}}, \quad C_\zeta = 2.1377 \\ \tau &= C_\tau \left(\frac{\mu}{\bar{\rho} \epsilon} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad C_\tau = 0.4082 \end{aligned} \quad (7.15)$$

7.3.3.2 L'approche *no-model*

Cette approche doit son nom au fait que le terme source moyen est approximé par le terme source des valeurs moyennes. Concrètement, on peut écrire :

$$\bar{\omega} (Y_1, \dots, T) = \dot{\omega} (\bar{Y}_1, \dots, \bar{T}) \quad (7.16)$$

ce qui correspond au premier terme du développement en série entière du terme chimique au voisinage des valeurs moyennes. Ainsi pour que ce développement soit valide, il faut que les variables fluides $\varphi = \bar{\varphi} + \varphi'$ soient proches de la valeur moyenne $\bar{\varphi}$, ce qui demande de faibles fluctuations et donc une faible action de la turbulence. Ce genre d'hypothèse est acceptable pour des processus chimiques très longs devant le temps de mélange turbulent $\tau_c \gg \tau_t$.

Dans les dernières versions de Fluent[®], le calcul du terme source chimique se fait à l'aide du solveur Chemkin[®]. Afin de minimiser les problèmes de convergence, le logiciel procède à une linéarisation du terme de production de chaque espèce :

$$\dot{\omega}_k^{CFD}(t) = \frac{Y_k^{Chem.}(t + \tau_{cell}) - Y_k^{CFD}(t)}{\tau_{cell}} \quad (7.17)$$

La formulation est analogue à celle du modèle EDC, à la différence de l'absence de fraction de structures fines et de la définition du temps fluide. Pour l'approche *no-model*, ce temps est estimé indépendamment pour chaque cellule comme un dixième du temps fluide limitant de la cellule, soit le temps convectif ou le temps de séjour, en appliquant les contraintes de CFL.

7.3.3.3 Approche choisie

Comme mis en évidence ci-dessus, le rapport entre le temps de mélange turbulent τ_t et le temps chimique τ_c conditionne complètement le régime de combustion observé.

Le temps chimique, peut aisément être estimé à partir du temps d'autoallumage du système soit aux alentours de 10^{-1} s dans les conditions considérées.

Pour le temps fluide, l'expression proposée par le modèle EDC, est utilisée. L'estimation réalisée sur le cas froid est disponible à la figure 7.13.

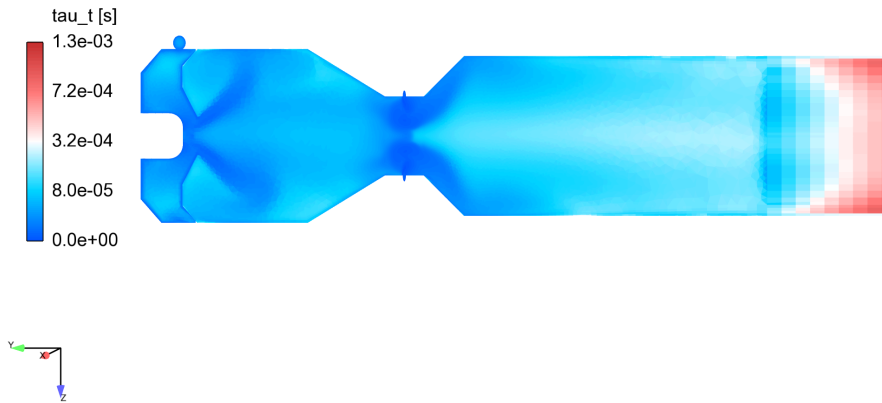


FIGURE 7.13 – Temps de mélange turbulent, suivant la définition 7.15, appliquée sur le cas froid.

Le temps de mélange fluide est très faible devant le temps chimique. Ceci tend à privilégier une approche *no-model*, contrairement aux cas dans la littérature. Le choix est d'ailleurs validé *a posteriori*, par l'incapacité du modèle EDC à décrire l'état allumé du système, au contraire de l'approche *no model*.

7.4 Simulation réactive

Le calcul est réalisé avec une approche “no-model” ayant recours au mécanisme cinétique réduit dérivé précédemment au chapitre 5⁴, disponible en Annexe C, à part du cas froid.

Le calcul a été Le cas de calcul s’est avéré particulièrement délicat pour le code utilisé. La vitesse et la qualité de la convergence du calcul se sont montrées particulièrement sensibles à la procédure d’initialisation du champ de température. Ainsi les résultats présentés dans la suite ne sont pour l’instant que partiels et présentent quelques artefacts. Cependant ils sont particulièrement représentatifs de l’écoulement limite vers lequel tendent les différents cas d’initialisation, et présentent l’intérêt de respecter la symétrie de l’écoulement.

Malheureusement, les différents cas testés se sont montrés encore trop bruités pour permettre à Chemkin[®] la convergence des réseaux de réacteurs ou la comparaison objective des corrections apportées. Ils constituent cependant les premières représentations de l’écoulement réactif dans le reformeur et apportent un éclairage précieux sur les phénomènes pouvant œuvrer dans le réacteur.

7.4.1 Structuration de la réaction chimique dans le reformeur

La structure du champ de vitesse axiale obtenue est présentée aux Figs. 7.14 et 7.15. La similarité avec le cas froid, Fig 7.8, est flagrante. L’écoulement se structure toujours par le biais d’un anneau d’impact au niveau de l’injection et par la présence d’une imposante zone de recirculation en sortie de divergent.

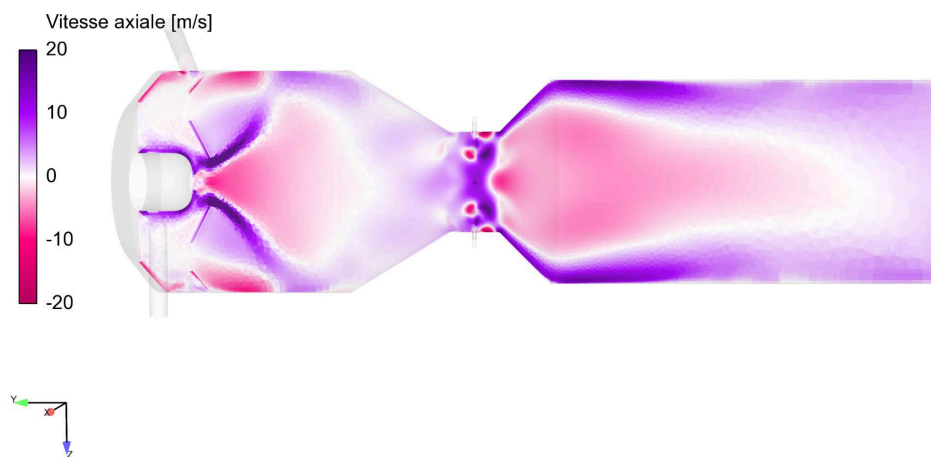


FIGURE 7.14 – Champ de vitesse axiale dans la longueur du reformeur.

La structure des champs scalaires est elle complètement modifiée. Les champs

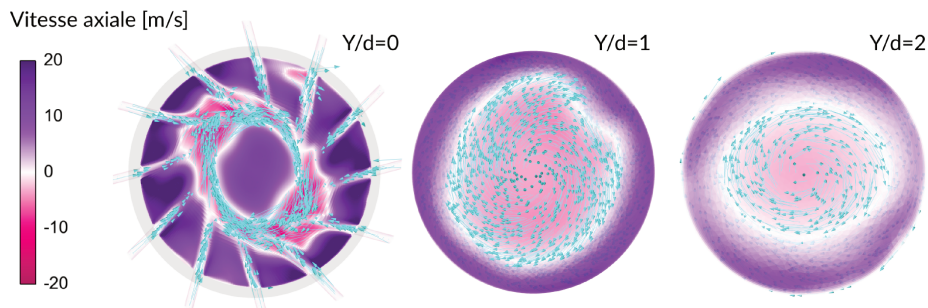


FIGURE 7.15 – *Champ de vitesse axiale dans la section du reformeur au niveau du plan d'injection (à gauche), à un diamètre de col de conduite (au centre) et à deux diamètres en aval (à droite).*

de température et de dégagement de chaleur sont disponibles respectivement aux Figs. 7.16 et 7.17. Les artefacts présents en sortie de convergent et en entrée de divergent sont liés à des problèmes d'export et de post-traitement au niveau des interfaces du maillage, cf Fig. 7.17.

La réaction chimique semble se structurer en trois zones distinctes :

- La première correspond à la zone d'injection. Outre l'injection de jets d'air froid, le fluide traversant cette région voit sa température augmenter rapidement d'environ 300 K, pour atteindre 900 K à l'entrée du divergent. Le dégagement de chaleur semble par ailleurs particulièrement important dans cette zone, malgré les difficultés de visualisation liées à l'export dans Fluent®. Cette évolution s'accompagne également par l'apparition d'hydrogène, de monoxyde de carbone et de benzène dans le mélange attesté par les Figs. 7.21, 7.18 et 7.20.
- La seconde correspond à une zone de mélange majoritairement dominée par la zone de recirculation. Ici les concentrations des produits de combustions sont diluées par une partie des flux de fluides issus des injecteurs, tel que visible aux Figs. 7.21, 7.18 et 7.20.
- Enfin, en fond de chambre, avant la répartition de l'écoulement sur les catalyseurs, une légère augmentation de température se met progressivement en place, cf Fig.7.16. Ceci s'accompagnant de la disparition du monoxyde de carbone au profil du dioxyde de carbone, comme illustré aux Figs. 7.18 et 7.19.

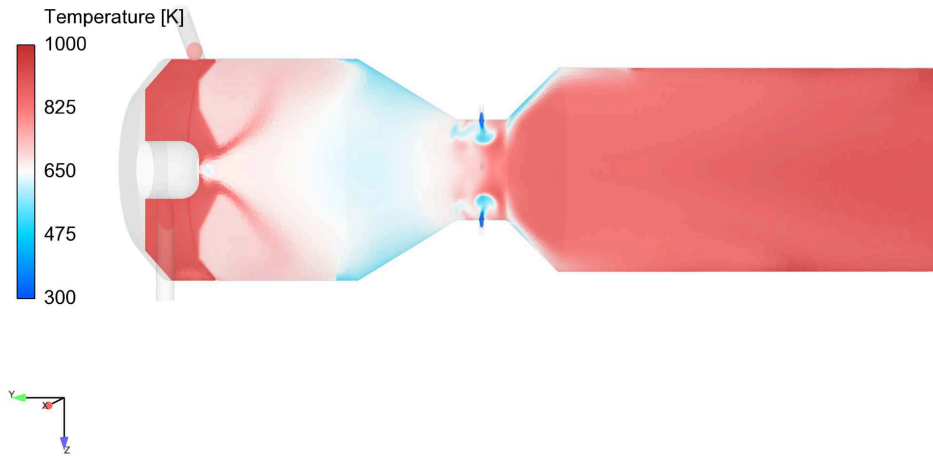


FIGURE 7.16 – *Champ de température dans la longueur du reformeur.*

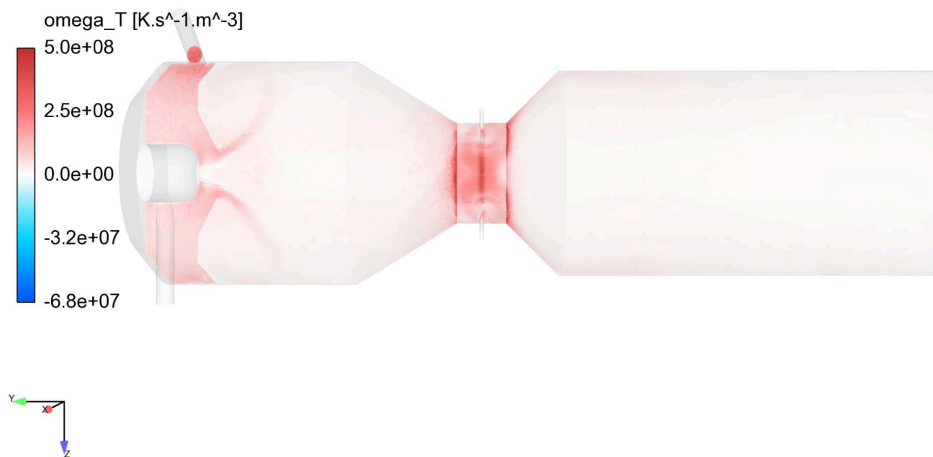


FIGURE 7.17 – *Champ de dégagement de chaleur dans la longueur du reformeur.*

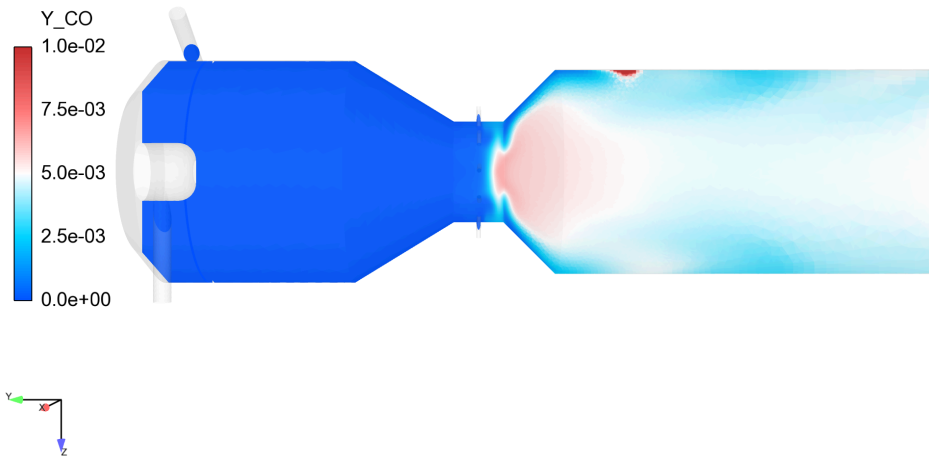


FIGURE 7.18 – Fraction massique de monoxyde de carbone dans la longueur du reformeur.

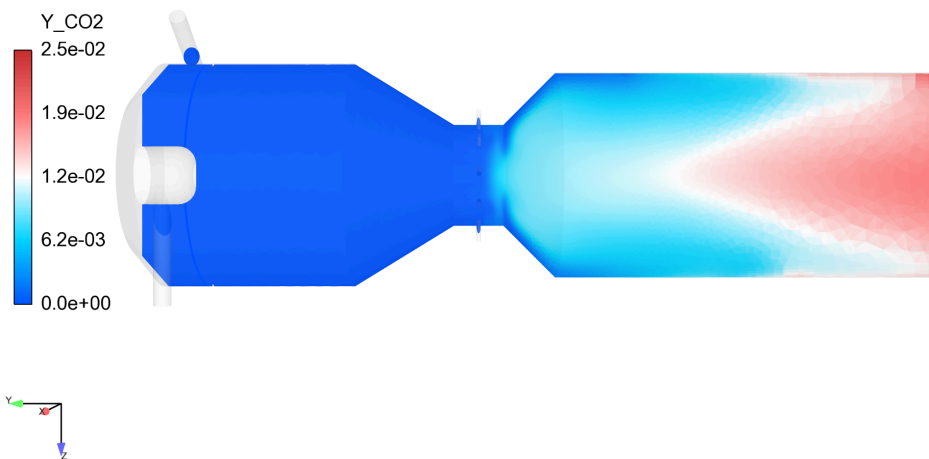


FIGURE 7.19 – Fraction massique de dioxyde de carbone dans la longueur du reformeur.

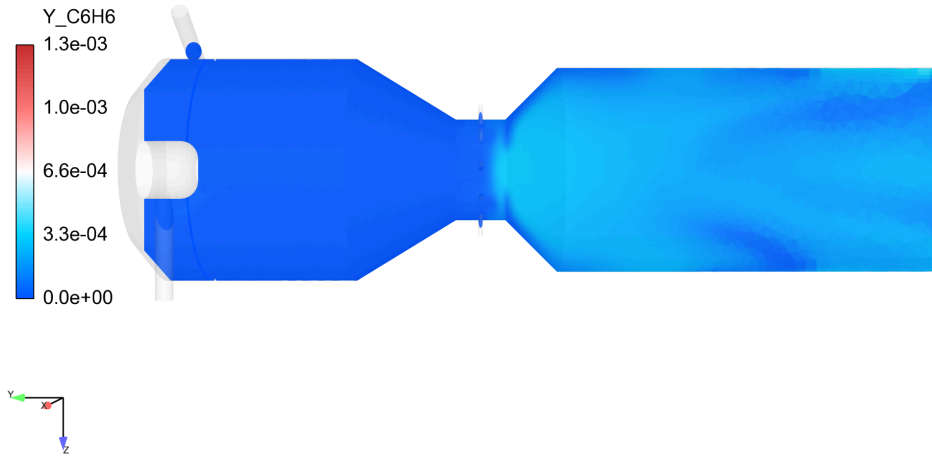


FIGURE 7.20 – Fraction massique de benzène dans la longueur du reformeur.

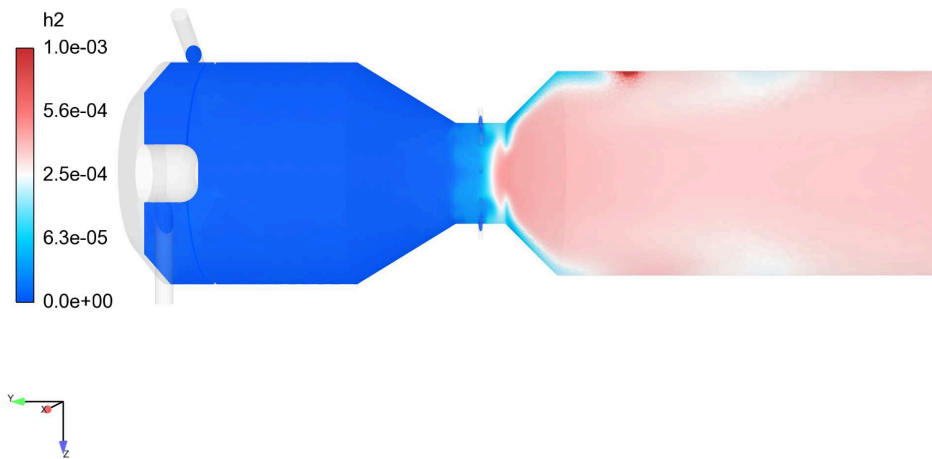


FIGURE 7.21 – Fraction massique d'hydrogène dans la longueur du reformeur.

Temp. (K)	$Y_{n\text{C}_{12}\text{H}_{26}}$	Y_{O_2}	$Y_{\text{H}_2\text{O}}$	Y_{N_2}	Y_{CO}	Y_{CO_2}	Y_{CH_4}	...
830	0.068	0.071	0.323	0.441	0.047	0.026	0.010	$< 10^{-2}$

TABLE 7.3 – Etat représentant le brassage à l’intérieur du reformeur.

7.4.2 Cas de l’injection vapeur

Comme visible sur les Figs. 7.16 et 7.17, la zone d’injection de la vapeur est sujette à un important dégagement de chaleur, chauffant le fluide de 700 K à 900 K. Ce phénomène est pour le moins surprenant en considérant que le fluide se constitue exclusivement de vapeur, comme attesté à la Fig. 7.22. Si l’origine de cette anomalie n’a pu être déterminée avec précision, elle peut être liée à un artefact transitoire dû à l’initialisation. Un récent calcul, supprimant explicitement le terme source chimique dans chambre d’injection de la vapeur et du diesel, a été réalisé et résulte dans la même structure d’écoulement et niveaux d’espèces que les résultats présentés ici. Il a cependant été choisi de ne pas l’intégrer ici à cause de la présence de trop forts transitoires en fond de reformeur en amont des catalyseurs.

7.4.3 Validation du schéma réduit

Si les champs d’espèces produites sont cohérents avec le champ de température obtenu, les teneurs de ces espèces semblent relativement faibles. D’autre part, l’intégralité des réactifs n’est pas consommée comme en témoigne la distribution d’oxygène de la Fig. 7.23. La fraction massique d’oxygène, fortement marquée par des effets de dilution reste, en effet, assez élevée, aux alentours de 0.15 dans le divergent. L’effet de la réaction tardive générant le dioxyde de carbone en amont des catalyseurs est visible, même s’il reste de faible magnitude en abaissant la fraction massique à 0.12.

Il convient alors de qualifier le schéma réduit sur le cas réel de fonctionnement. En effet, jusqu’à présent ce dernier n’a été entraîné que sur des profils d’auto-allumage dans des plages de paramètres qui ne reflètent peut-être pas assez l’intérieur du système. Pour ce faire, nous procédons à l’auto-allumage d’un mélange composé à moitié de gaz frais tels qu’injectés dans le reformeur, et à moitié de gaz brûlés. Ce mélange dont l’état physique est disponible à la Table 7.3, est utilisé dans le but de représenter le brassage des gaz ayant lieu dans le reformeur.

Le profil d’allumage est disponible à la Fig. 7.24. Si l’accord des profils n’est pas parfait, notamment en terme de raideur, la température en fin d’allumage est plutôt bien reproduite, l’écart étant inférieur à 100 K. Le délai d’allumage, ici défini comme le temps pour lequel la moitié de la hausse de température est réalisée, reste du même ordre de grandeur que le modèle détaillé. Ainsi le modèle semble *a priori* capable de capturer une partie de

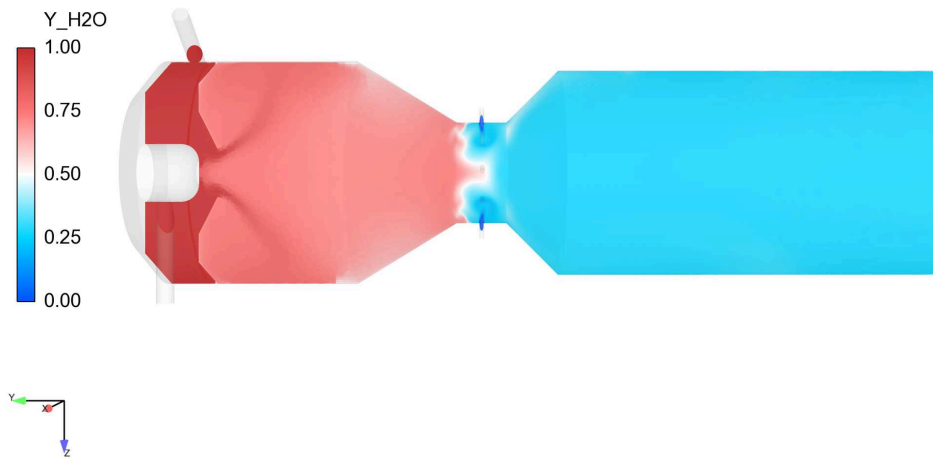


FIGURE 7.22 – *Fraction massique d'eau dans la longueur du reformeur.*

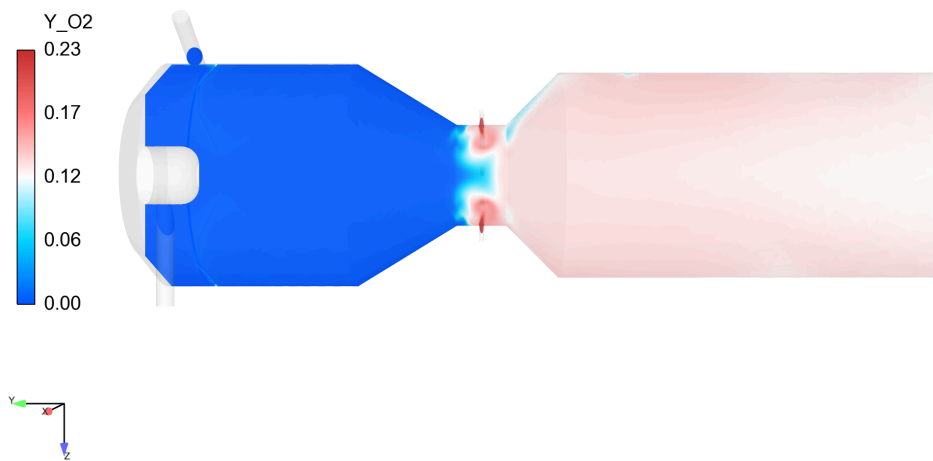


FIGURE 7.23 – *Fraction massique d'oxygène dans la longueur du reformeur.*

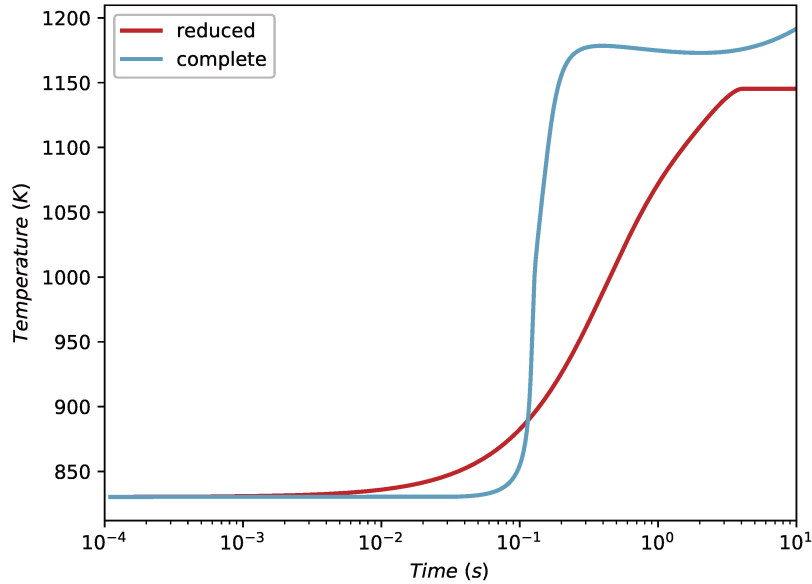


FIGURE 7.24 – Évolution de la température du mélange au cours de l'auto-allumage pour le schéma réduit (en rouge) et le schéma détaillé (en bleu).

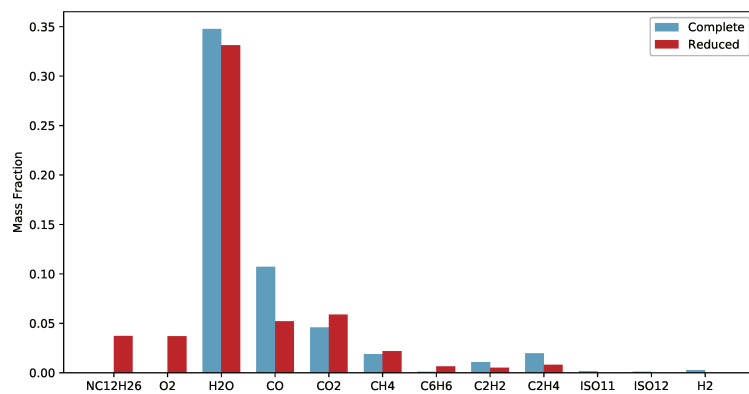


FIGURE 7.25 – Fraction massique pour les espèces majoritaires dans le mélange au bout de 1 s, pour le schéma réduit (en rouge) et le schéma détaillé (en bleu).

la physique du couplage avec l'écoulement même s'il est possible que les températures atteintes ne soient pas assez élevées.

Les fractions massiques des espèces sont par ailleurs comparées à celle du schéma détaillé à la Fig. 7.25 pour un temps de réaction de 1s. Cette valeur présente l'avantage de correspondre à un état post-oxydation, non reformé pour le modèle détaillé, tel qu'observable à la Fig. 7.24, et à un état quasiment oxydé pour le schéma réduit.

Si le désaccord est notable, en particulier par la non consommation totale des réactifs, les valeurs des espèces produites sont assez proches des valeurs attendues et sont, de plus, cohérentes avec les niveaux observés dans le calcul CFD.

L'ensemble de ces éléments semble valider *a priori* le schéma réduit utilisé pour décrire le système.

Une fois des résultats moins bruités disponibles, l'application des réseaux de réacteurs se basant sur le schéma détaillé permettra, sur les zones de fort brassage, un second cas de validation du schéma réduit.

7.4.4 Discussion du régime d'oxydation

Comme évoqué précédemment, en sortie du divergent l'écoulement présente une température moyenne dans la chambre comprise entre 900 et 1000 K, ce qui est proche des valeurs expérimentales évoquées par Pasel [58] pour des systèmes similaires. Dans la simulation, cette valeur résulte d'un fort dégagement de chaleur au niveau de l'impact des jets d'injection, ce qui se traduit aussi par la formation de polluants tels que le benzène.

Le dégagement de chaleur au niveau de l'injection est présenté plus en détail à la Fig. 7.26. Si la reconstruction du terme source à partir des données de sortie de Fluent[®] souligne nettement les différents raffinements de maillage, il apparaît clairement que le dégagement de chaleur se produit le long du tore d'impact. Cet endroit est par ailleurs fortement marqué par les flux diffusifs turbulents comme attesté à la Fig. 7.27.

Ainsi la présence d'une réaction rapide, qui semble bien structurée au niveau des zones de diffusion questionne les hypothèses réalisées lors de l'application de l'approche no-model. En effet, cette dernière consiste à voir chaque cellule du maillage comme un réacteur homogène. La présence de forts flux diffusifs pourrait indiquer la présence d'une flamme de diffusion à l'interface entre l'oxygène et le fuel.

L'incapacité du modèle EDC, évoquée précédemment, à décrire la présence d'une réaction au niveau de la zone d'injection peut s'expliquer par l'hypothèse de structures fines. Un volume plus faible de la maille réagit par rapport à l'approche "no-model", ce qui résulte en une énergie dégagée in-

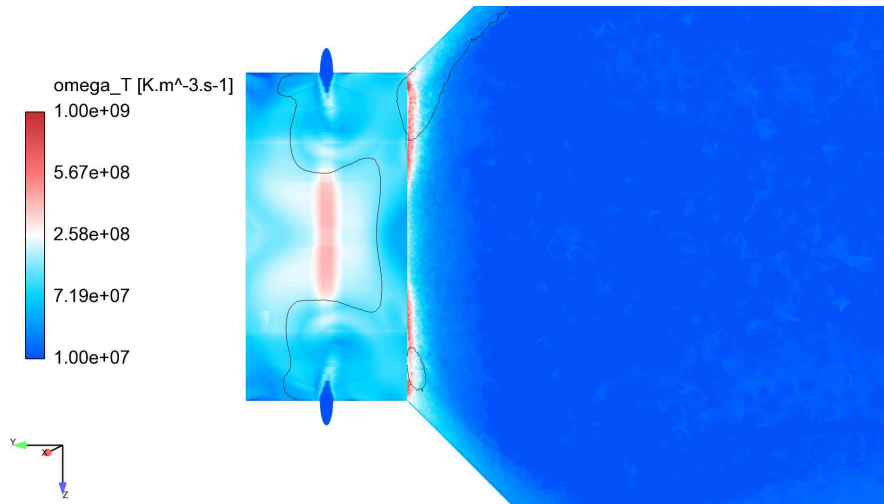


FIGURE 7.26 – Dégagement de chaleur au niveau de la zone d'injection. Le trait noir correspond à l'isosurface $Y_{O_2} = 0.12$.

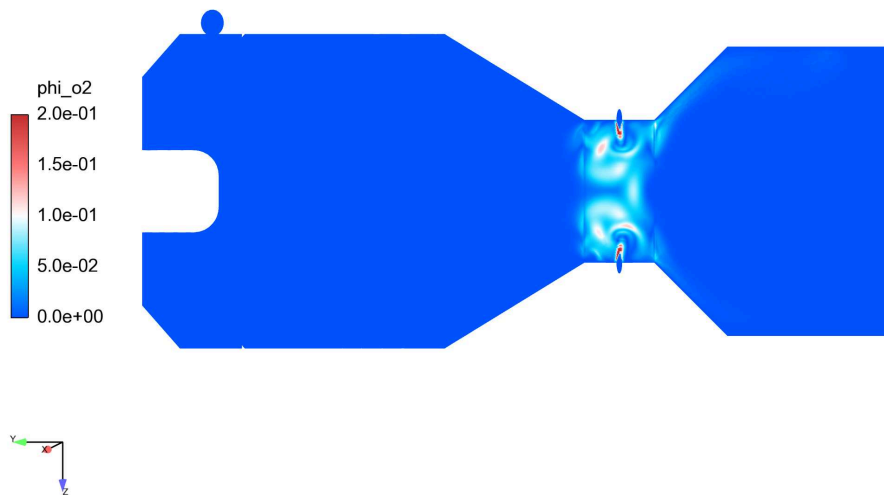


FIGURE 7.27 – Flux de diffusion turbulente d'oxygène au niveau de la zone de mélange.

suffisante pour maintenir la réaction. La question de la nature physique du régime d'oxydation reste cependant ouverte. L'application d'un modèle de flamme de diffusion pourrait alors être fructueuse, afin de peut être mieux rendre compte de l'interaction entre diffusion et dégagement de chaleur, et devra être considérée dans les prochains travaux.

7.5 Conclusion

Dans ce chapitre, l'écoulement au sein du système ATR 7 a été investigué tant dans un cas "à froid" reconstruit à partir des données de Porš [52], que dans un cas réactif reposant sur l'ensemble des outils construits précédemment.

Malgré les fortes hypothèses nécessaires utilisées pour la reconstruction de l'injection de diesel, dûe au manque d'informations sur les modèles utilisés par Porš, l'écoulement non réactif est assez bien reproduit. L'ATR 7 se révèle alors être une configuration hydrodynamique complexe avec la présence d'une forte structure d'impact des jets d'injections se prolongeant en une importante zone de recirculation dans le reste du reformeur.

À partir de cette complexité, la description de l'écoulement réactif s'est avérée particulièrement difficile pour les logiciels utilisés. Ainsi les résultats présentés nécessitent des raffinements supplémentaires, cependant une certaine description de l'écoulement est possible. Ce dernier semble s'organiser en trois zones en aval de l'injection d'air. Une première, au niveau de l'injection, consiste en une réaction rapide, s'accompagnant de la formation de polluants. La seconde correspond à la large zone de recirculation observée dans le cas "à froid". Enfin la dernière correspond à la conversion lente du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone en amont des catalyseurs.

D'autre part, le schéma réduit semble offrir une description assez représentative des réactions dans les conditions du reformeur.

Enfin, la principale faiblesse de la description proposée tient dans le fait qu'une grande partie de la modélisation repose sur des hypothèses *a priori* dont la validation ne pourra se faire que par la comparaison nécessaire à des données expérimentales. Malheureusement, ces données, telles que le champ de température post-injection, ou les niveaux des espèces chimiques avant les catalyseurs, nous font à l'heure actuelle cruellement défaut.

Conclusion

L'estimation locale des niveaux des polluants au sein d'un autoreformeur de diesel par le biais unique de la simulation numérique représente un problème délicat d'un point de vue scientifique, qui n'a été traité que rarement dans la littérature. En effet, si l'écoulement peut être décrit par l'utilisation de méthodes RANS, le traitement de la chimie complexe de ces systèmes est moins évident. De surcroît, la contrainte de temps de calcul raisonnable, imposée par l'objectif de proposer une méthode utilisable par les milieux industriels lors des phases de conception, exclut les démarches utilisées dans la littérature pour traiter ce genre de problématiques. De plus, par soucis de transfert vers un partenaire industriel, l'utilisation des logiciels Fluent[®] et Chemkin[®] de la suite ANSYS[®] a été imposé, générant ainsi des contraintes supplémentaires.

C'est pour répondre à ce défi que les principales contributions liées à la thèse ont été réalisées.

Devant l'absence de schémas globaux d'oxydation partielle et de reformage du n-dodécane, une méthode de génération de schémas cinétiques est proposée. Cette dernière est par ailleurs validée par la proposition d'un schéma d'oxydation partielle du n-dodécane qui fournit une approximation réaliste de la chimie détaillée pour le phénomène d'autoallumage.

Pour pouvoir générer ce schéma, une nouvelle fonction de coût pour l'optimisation des paramètres cinétiques par le biais d'algorithmes évolutionnaires, a été proposée. Cette fonction résulte en une meilleure convergence de l'algorithme, notamment en contraignant l'algorithme à emprunter, lors de sa recherche de l'optimum, des zones de paramètres plus en accord avec la physique recherchée.

D'autre part, lors de la validation du code de calcul fluide, une compréhension plus complète du phénomène de contrejet d'impact a pu être proposée. Un modèle semi-analytique a par ailleurs été proposé pour estimer la longueur du contrejet à partir des seules données de géométrie. L'impact du contrejet sur le mélange a également été analysé.

Enfin une première simulation réactive d'un reformeur autothermique de diesel,

en incluant l'injection liquide et l'évaporation du carburant a été réalisée. Si les résultats n'ont pas atteint les niveaux de précision escomptés, notamment à cause des difficultés de convergence et de validation rencontrées par les logiciels utilisés, cette simulation reste, à notre connaissance, une première pour ce système. L'utilisation des logiciels nécessite quelques raffinements, cependant, les données obtenues semblent prometteuses, et les corrections proposées permettront, aux équipes du partenaire, d'obtenir un éclairage précieux sur la structure des réactions de reformage sur ce genre de systèmes.

Perspectives

Les principaux efforts à fournir consistent alors à raffiner les résultats obtenus avec l'approche no-model sur le cas de l'ATR 7, puis à procéder à leur validation. L'application d'un réseau de réacteurs constituera un test supplémentaire pour le schéma réduit. Une étude plus détaillée et l'application d'un modèle de flamme de diffusion permettrait également de juger de la qualité de l'approche no model au niveau de la zone d'injection d'air.

Bien que n'étant pas limitants dans la réalisation de l'objectif fixé au cours de cette thèse, les points suivants restent également à améliorer.

Le premier consiste à régler les problèmes d'initialisation rencontrés lors de l'optimisation de schémas cinétiques à grand nombre de paramètres. Un schéma de reformage du n-dodécane pourrait alors être proposé. De plus, une analyse de sensibilité, sur le schéma alors obtenu pourrait permettre de réduire le nombre de réactions, afin de proposer un véritable schéma global pour le reformage du n-dodécane.

Le second point consiste à augmenter le nombre de points de comparaison dans l'algorithme d'optimisation. Cela aurait pour effet à la fois de faciliter la convergence vers des valeurs physiques des paramètres mais également de renforcer la robustesse des schémas proposés en sortie. Cela demande en outre de retravailler la parallélisation de l'algorithme évolutionnaire.

Un troisième sujet d'intérêt serait de poursuivre l'étude du contrejet d'impact. En effet, des calculs LES semblent indiquer un comportement instationnaire de la structure d'impact, ce qui est vraisemblable en tenant compte de l'instationnarité des jets transverses la générant. Il serait intéressant de voir si un couplage peut se réaliser entre ces jets et la structure d'impact.

Enfin les principales pistes de recherche concernent la poursuite de la modélisation du reformeur. De nombreux phénomènes tels que le rayonnement, la chimie des catalyseurs n'ont pas été pris en compte dans cette thèse. La difficulté ré-

side dans le fait que peu de données expérimentales étant disponibles, il est compliqué d'estimer les phénomènes à prendre en compte. Ainsi pour pousser plus loin la précision de l'approche, il est essentiel d'interroger, à la fois expérimentalement et numériquement, dans des configurations mieux maîtrisées, les différents phénomènes susceptibles de jouer un rôle.

A

Géométrie utilisée pour l'ATR 7

La géométrie utilisée pour décrire l'ATR 7 a été reconstruite à partir des données disponibles dans la thèse de Porš [52]. Les détails sont reportés ici.

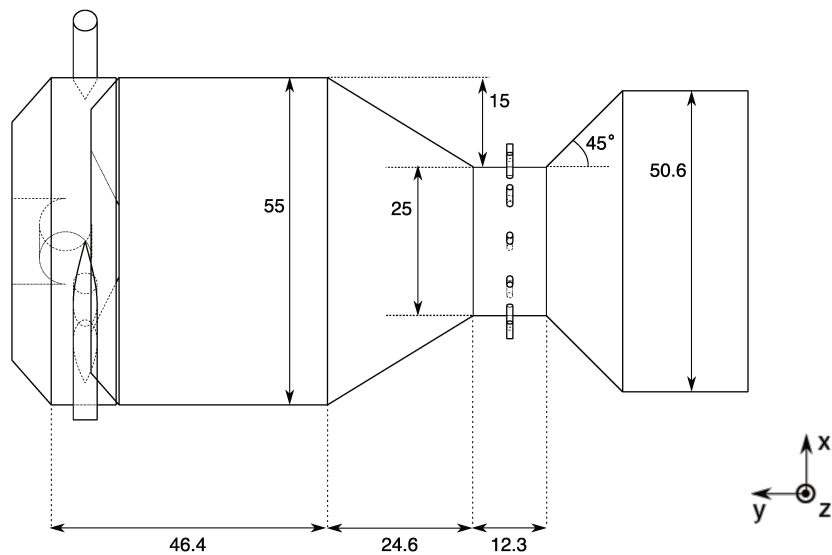


FIGURE A.1 – *Géométrie globale du système.*

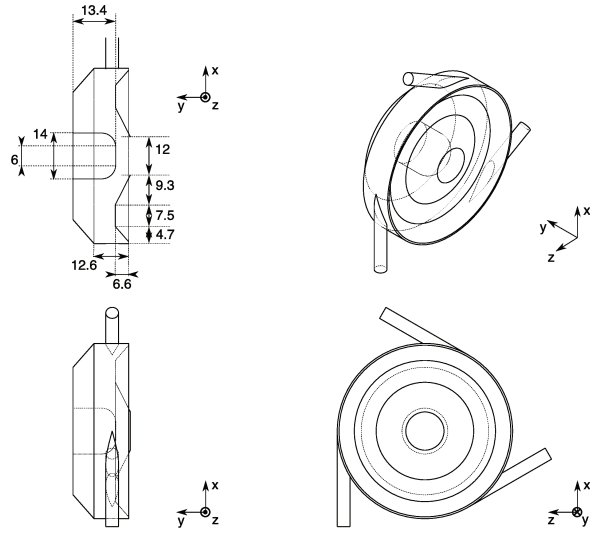


FIGURE A.2 – Détails de la zone de d'injection du diesel et de la vapeur.

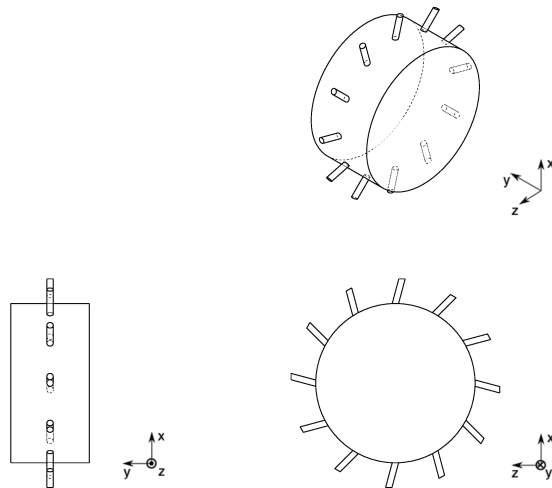


FIGURE A.3 – Détails de la zone d'injection de l'air.

Dans cette section, les principes de modélisation des écoulements turbulents sont rappelés. Puis les modèles physiques choisis sont présentés tels qu'ils sont implémentés dans le code de calcul Fluent® [166].

B.1 Équations fluides

Considérons un fluide¹ décrit par sa masse volumique ρ , sa vitesse u et sa pression p . Sa dynamique est alors décrite par la conservation de la masse et de la quantité de mouvement :

$$\begin{aligned}\partial_t \rho + \partial_{x_j} (\rho u_j) &= 0 \\ \partial_t \rho u_i + \partial_{x_j} (\rho u_i u_j) &= -\partial_{x_j} p + \partial_{x_j} \tau_{ij}^{visq}\end{aligned}\tag{B.1}$$

Le terme de pression à droite traduit le lien entre la vitesse locale d'un fluide u , c'est-à-dire la vitesse "moyenne" des particules le composant, et sa pression p liée aux écarts entre les vitesses des particules et cette vitesse moyenne. D'autre part, le terme de viscosité traduit la dissipation de quantité de mouvement en chaleur.

Considérons que le fluide transporte maintenant n_s espèces chimiques réactives. Ainsi chaque espèce k doit vérifier une équation de conservation de la masse faisant intervenir sa fraction massique Y_k :

$$\partial_t \rho Y_k + \partial_{x_i} (\rho u_i Y_k) = -\partial_{x_i} J_i^k + \dot{\omega}_k\tag{B.2}$$

Ici J_i^k représente les flux de diffusion de l'espèce k , et $\dot{\omega}_k$ décrit la création ou la consommation de l'espèce dûe aux réactions chimiques. L'équation de conservation de l'énergie totale E du fluide prend alors la forme :

$$\partial_t \rho E + \partial_{x_i} u_i (\rho E + p) = -\partial_{x_i} J_i^T + \dot{\omega}_T\tag{B.3}$$

Ici aussi, le terme J_i^T désigne les flux de chaleur, et le terme $\dot{\omega}_T$ le dégagement ou l'absorption de chaleur dû aux réactions chimiques².

1. C'est-à-dire un milieu continu, dont l'approximation n'est valable que si la taille de la particule "fluide" observée l est grande devant la taille caractéristique moléculaire Λ , typiquement le libre parcours moyen [185].

2. Le dégagement de chaleur dû à la viscosité est, ici, inclus dans le terme J^T .

B.2 Turbulence, changement de variable et problème de fermeture

Afin de proposer une intuition de l'origine de la turbulence, prenons le cas d'un fluide newtonien incompressible, dont l'équation de conservation de quantité de mouvement peut se mettre sous la forme :

$$\rho \partial_t u + \underbrace{\rho u_j \partial_{x_j} u_i}_{\text{terme convectif}} = -\partial_{x_j} p + \underbrace{\mu \partial_{x_i, x_j} u_i}_{\text{terme diffusif}} \quad (\text{B.4})$$

Deux termes se distinguent par leurs influences sur la dynamique de l'équation : le terme convectif non linéaire qui tend à amplifier la moindre perturbation locale de vitesse, et le terme diffusif qui tend au contraire à atténuer cette perturbation [186].

Comparer des estimations de ces termes, basées sur la taille L et la vitesse U caractéristiques du système fait apparaître le nombre de Reynolds, cf (B.5), bien connu pour décrire la transition vers la turbulence.

$$\frac{\rho u_j \partial_{x_j} u_i}{\mu \partial_{x_i, x_j} u_i} \approx \frac{\rho U U / L}{\mu U / L^2} = \frac{\rho U L}{\mu} = \text{Re} \quad (\text{B.5})$$

Ainsi la turbulence se traduit par de fortes variations des grandeurs fluides à différentes échelles. Toutefois ce sont les variations à grande échelle et plus lentes qu'il convient de décrire dans une optique applicative. Une manière de contourner ce problème revient à appliquer une transformation mathématique $\phi \mapsto \bar{\phi}$ aux champs : moyenne temporelle, sur un nombre de réalisations, filtrage spatial ou filtrage temporel.

Ainsi le champ peut se décrire comme la décomposition d'un champ filtré $\bar{\phi}$ et d'une fluctuation ϕ' .

$$\phi = \bar{\phi} + \phi' \quad (\text{B.6})$$

Dans le cas d'écoulements à densité variable, on introduit le filtrage (ou moyenne suivant le cas) de Favre :

$$\overline{\rho \phi} = \bar{\rho} \tilde{\phi}, \quad \phi = \tilde{\phi} + \phi'' \quad (\text{B.7})$$

Si on applique la transformation aux équations du fluide et que l'on suppose que la transformation commute avec les dérivées on obtient le système suivant :

$$\begin{aligned} \partial_t \bar{\rho} + \partial_{x_i} (\bar{\rho} \tilde{u}_i) &= 0 \\ \partial_t \bar{\rho} \tilde{u}_i + \partial_{x_j} (\bar{\rho} \tilde{u}_i \tilde{u}_j) &= -\partial_{x_j} \bar{p} + \partial_{x_j} \tau_{ij} - \partial_{x_i} \overbrace{(\bar{\rho} \tilde{u}_i \tilde{u}_j - \bar{\rho} \tilde{u}_i u_j)}^{\varphi_{ij}^u} \\ \partial_t \bar{\rho} \tilde{Y}_k + \partial_{x_i} (\bar{\rho} \tilde{u}_i \tilde{Y}_k) &= -\partial_{x_i} \bar{J}_i^k + \bar{\omega}_k - \partial_{x_i} \varphi_i^k \\ \partial_t \bar{\rho} \tilde{E} + \partial_{x_i} \tilde{u}_i (\bar{\rho} \tilde{E} + \bar{p}) &= -\partial_{x_i} \bar{J}_i^T + \bar{\omega}_T - \partial_{x_i} \varphi_i^T \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

Sous cette forme, les termes de gauche décrivent des équations d'évolution des variables transformées alors qu'à droite les flux diffusifs et les termes sources se calculent avec les champs non transformés. Les termes φ^u , φ^k , φ^T traduisent donc bien le caractère multi-échelles de la turbulence. La description de l'ensemble de ces échelles est donc obligatoire, même pour décrire seulement les grandes échelles ou les tendances moyennes de l'écoulement.

B.3 Fermeture du tenseur de Reynolds

La première solution à ce problème revient à résoudre toutes les échelles de l'écoulement, ce qui est le cas de la Direct Numerical Simulation (DNS). Cependant une telle technique est extrêmement coûteuse en temps de calcul, d'autant plus pour des géométries complexes.

Il est également possible de modéliser les termes non fermés φ^u , φ^k , φ^T avec des expressions ne faisant intervenir que le champ transformé³. Cette approche correspond aux méthodes Large Eddy Simulation (LES) où seulement les champs filtrés sont calculés et les approches Reynolds Average Navier Stokes Simulation (RANS) pour lesquelles ce sont les moyennes temporelles ou sur un nombre de réalisations qui sont calculées.

Ce sont ces méthodes RANS moins coûteuses en temps de calculs que nous allons utiliser.

B.3.1 Concept de viscosité turbulente

Selon le concept de cascade turbulente introduit par Richardson [188], l'énergie cinétique contenue dans les grandes structures de l'écoulement est transférée aux structures de plus petite taille les composant. Ce procédé se répète jusqu'à ce que la viscosité vienne dissiper cette énergie, pour des tourbillons de taille dite de Kolmogorov l_k . Le principe est représenté à la Fig. B.1.

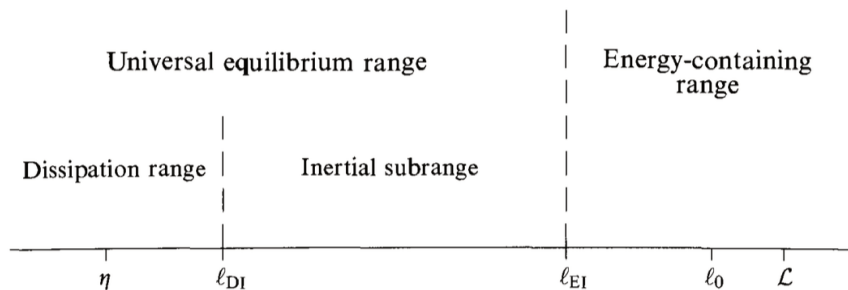


FIGURE B.1 – Représentation de la cascade de Kolmogorov, extraite de [185].

3. Il convient cependant de noter que dans ce cas là, on ne résout plus stricto sensu le champ \bar{u} mais un champ \bar{u}^* solution de l'équation modélisée [187].

Cette cascade peut être vue comme une source de dissipation de quantité de mouvement pour les champs moyennés, qui correspondent plutôt à des grandes échelles de l'écoulement.

Ainsi il est possible de modéliser le tenseur de Reynolds φ_{ij}^u au moyen d'une viscosité turbulente ν_t , selon l'hypothèse de Boussinesq :

$$\varphi_{ij}^u = -\bar{\rho}\nu_t (\partial_{x_j}\tilde{u}_i + \partial_{x_i}\tilde{u}_j) + \frac{2}{3}\bar{\rho}\nu_t (\partial_{x_l}\tilde{u}_l\delta_{ij} + \bar{\rho}K) \quad (\text{B.9})$$

faisant intervenir l'énergie cinétique turbulente :

$$K = \frac{1}{2}\widetilde{u_l''u_l''} \quad (\text{B.10})$$

Cette viscosité peut être obtenue par résolution d'une équation de transport associée [189]. Cependant elle est le plus communément reliée à des grandeurs de l'écoulement qui caractérisent complètement la turbulence, telles que l'énergie cinétique turbulente et la taille caractéristique associée, le taux de dissipation par unité de masse ε ou bien le taux spécifique de dissipation ω [190] :

$$\varepsilon = \overline{\nu\partial_{x_k}u_i'\partial_{x_k}u_i'}, \quad \omega \approx \frac{\varepsilon}{K} \quad (\text{B.11})$$

Ces caractéristiques sont alors obtenues par la résolution d'équations de transport associées.

Il faut noter aussi la possibilité de ne pas modéliser le tenseur de Reynolds. Ses composantes sont alors calculées à partir d'équations de transport. Cette approche, dite Reynolds Stress Tensor Model (RSTM), est ainsi a priori capable de traiter des cas de turbulence non isotrope mais s'avère plus coûteuse en terme de temps de calcul. De part le faible gain de précision vis-à-vis du surcoût en temps dans les cas de jets transverses [78], cette approche n'a pas été retenue.

B.3.2 Modèles à deux équations

Trois modèles se distinguent particulièrement.

- Le premier $K - \varepsilon$ a été proposé en 1972 par Launder et Spalding [191] dans le cadre de larges nombres de Reynolds. Il a été largement étudié dans la littérature de par ses résultats assez précis sur de nombreuses applications industrielles [166]. L'équation d'évolution de l'énergie cinétique turbulente y est dérivée directement de l'équation de conservation de la quantité de mouvement. L'équation de transport de la dissipation massique de turbulence est elle modélisée.

$$\begin{aligned} \mu_t &= \rho C_\mu \frac{K^2}{\varepsilon} \\ \partial_t \rho K + \partial_{x_i} \rho K u_i &= \partial_{x_j} \left(\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_K} \right) \partial_{x_j} K \right) + G_K + G_b - \rho \varepsilon Y_M \\ \partial_t \rho \varepsilon + \partial_{x_i} \rho \varepsilon u_i &= \partial_{x_j} \left(\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \partial_{x_j} \varepsilon \right) + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{K} (G_K + C_{3\varepsilon} G_b) - C_{2\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon^2}{K} \end{aligned}$$

(B.12)

Ici G_K, G_b, Y_N représentent des termes sources d'énergie cinétique turbulente issus du gradient de vitesse moyenne, de la convection naturelle, ou la dissipation due à la fluctuation de dilation dans le cas compressible. Les valeurs des constantes et des deux nombres de Schmidt $C_{1\varepsilon} = 1.44, C_{2\varepsilon} = 1.92, C_\mu = 0.09, \sigma_K = 1.0, \sigma_\varepsilon = 1.3$ sont issues de [192].

- Le deuxième correspond au modèle $K - \omega$ proposé par Wilcox en 1994 [190]. Ce modèle repose sur des équations de transport empiriques pour l'énergie cinétique turbulente et le taux de dissipation spécifique ω . Ce modèle propose une meilleure description des contraintes de cisaillement que le modèle $K - \varepsilon$, cependant les champs obtenus restent très sensibles aux valeurs de K et ω en dehors de la zone de cisaillement, dans le cas d'écoulements libres.

$$\begin{aligned} \mu_t &= \alpha^* \frac{\rho K}{\omega} \\ \partial_t \rho K + \partial_{x_i} \rho K u_i &= \partial_{x_j} \left(\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_K} \right) \partial_{x_j} K \right) + G_K - Y_K \\ \partial_t \rho \omega + \partial_{x_i} \rho \omega u_i &= \partial_{x_j} \left(\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\omega} \right) \partial_{x_j} \omega \right) + G_\omega - Y_\omega \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

Les termes $G_K, G_\omega, \Gamma_K, \Gamma_\omega, Y_K, Y_\omega$ représentent alors la génération, la diffusivité effective et la dissipation de l'énergie cinétique turbulente K et le taux spécifique de dissipation ω .

- Le troisième, le modèle $K - \omega$ Shear Stress Transport (SST), a été proposé par Menter en 1994 [193]. Ce modèle consiste en une hybridation des deux modèles précédents. Le modèle $K - \omega$ est utilisé proche de la paroi. Quand le nombre de Reynolds augmente, le modèle bascule vers le modèle $K - \varepsilon$. D'autre part, l'expression de la viscosité turbulente est modifiée. Ainsi le terme de gauche dans la fonction max dans l'expression (B.14) permet de tenir compte du transport de turbulence dans les couches de cisaillement. Ceci rend le modèle utilisable notamment dans les cas de gradients de pressions adverses.

$$\nu_t = \frac{1}{\max\left(1/\alpha^*, \frac{SF_1}{\alpha_1 \omega}\right)} \frac{K}{\omega} \quad (\text{B.14})$$

B.3.3 Fermeture des autres termes

Pour ce qui est des termes équivalents au tenseur de Reynolds pour la température et les espèces φ_T, φ_k , une modélisation de type loi gradient est utilisée.

$$\begin{aligned}\varphi_i^k &= \bar{\rho} \frac{\nu_t}{Sc_t} \partial_{x_i} Y^k \\ \varphi_i^k &= \bar{\rho} \nu_t \frac{C_p}{Pr_t} \partial_{x_i} T\end{aligned}\quad (\text{B.15})$$

Ces expressions font intervenir le nombre de Schmidt Sc_t et le nombre de Prandtl Pr_t turbulents, dont les valeurs sont fixées par défaut à 0.7 et 0.85 dans Fluent.

Enfin pour les termes sources et les flux de transports déjà présents dans les équations non transformées (B.1), (B.2) et (B.3), une fermeture simple est généralement réalisée. L'hypothèse est assez forte et consiste à dire que les flux transformés sont fonctions des champs transformés au lieu des champs fluides, soit :

$$\widetilde{\partial_{x_i} F_i(\phi)} = \partial_{x_i} F_i(\tilde{\phi}) \quad (\text{B.16})$$

Cette hypothèse de commutation transformation - terme source, est acceptable pour des filtres et termes sources linéaires⁴. Il faut alors traiter spécifiquement tout terme source pour lequel cette hypothèse est trop forte.

Typiquement les termes sources chimiques $\dot{\omega}_k$, $\dot{\omega}_T$ ne vérifient cette relation que dans de très rares cas [178]. La modélisation spécifique du terme sera discutée plus loin.

B.4 Phénomènes physiques pris en compte dans la modélisation

Les équations font intervenir un certain nombre de termes sources, non discutés jusqu'à présent. Nous allons à présent décrire les phénomènes physiques que nous avons choisis d'inclure dans la modélisation. Les expressions des termes sources telles qu'elles seront utilisées dans le code sont également présentées.

B.4.1 Viscosité

Le fluide décrit est supposé newtonien. De plus on applique l'hypothèse de Stokes. Ainsi le tenseur visqueux prend la forme :

$$\tau_{ij}^{visq} = \mu \left(\partial_{x_j} u_i + \partial_{x_i} u_j - \frac{2}{3} \partial_{x_l} u_l \delta_{ij} \right) \quad (\text{B.17})$$

où μ représente la viscosité dynamique du fluide.

4. En effet dans le cas de flux diffusifs, on considère alors que les coefficients de diffusivité varient peu.

B.4.2 Cas du transport d'espèces

La vitesse de déplacement des espèces par rapport au fluide, c-à-d la diffusion est modélisée ici à l'aide d'une loi de Fick :

$$F_i^{k,m} = -\rho D_{k,m} \partial_{x_i} Y_k \quad (\text{B.18})$$

faisant intervenir le coefficient de diffusivité massique de l'espèce $D_{k,m}$. Si l'équation de l'énergie est incluse dans la simulation, il peut être intéressant de prendre en compte l'effet Soret. En effet, un gradient de température peut induire une diffusion d'espèce, tel que décrit par :

$$F_i^{k,T} = -D_{k,T} \frac{\partial_{x_i} T}{T} \quad (\text{B.19})$$

Avec le coefficient de diffusivité thermique de l'espèce k : $D_{k,T}$. L'expression du flux est alors :

$$J_i^k = -\rho D_{k,m} \partial_{x_i} Y_k - D_{k,T} \frac{\partial_{x_i} T}{T} \quad (\text{B.20})$$

B.4.3 Flux d'énergie

Les flux de chaleur modélisés ici sont de trois types :

$$J_i^T = -\lambda \partial_{x_i} T + \sum_k h_k J_i^k + \tau_{ij}^{vis} . u_j \quad (\text{B.21})$$

La diffusion de chaleur par conduction, le premier terme source, est elle aussi modélisée par une loi de Fick, et introduit le coefficient de conductivité thermique λ . Le transport d'espèce s'accompagne également de transfert d'énergie, le deuxième terme à droite, lié à l'enthalpie des espèces. Enfin le dernier terme représente le dégagement de chaleur lié à la viscosité.

B.5 Traitement de la paroi

La présence de parois et la vitesse nulle associée perturbent fortement un écoulement turbulent, notamment dans la façon dont se structure la turbulence. Concrètement, la couche limite se développant le long d'une paroi se divise en trois zones :

- *la sous-couche visqueuse* correspond à un écoulement laminaire où les effets visqueux sont majoritaires,
- *la couche tampon* correspond à une zone de transition vers la turbulence où les effets visqueux sont encore forts,
- *la couche logarithmique* est, elle, pleinement turbulente même si l'écoulement reste affecté par la paroi.

Enfin en dehors de cette couche limite, l'écoulement et la turbulence retrouvent les comportements décrits par les modèles proposés précédemment.

En introduisant des hypothèses sur la structure de l'écoulement [194], des lois d'évolution peuvent être mises en évidence pour les première et troisième couches. Ces relations font intervenir, la vitesse de frottement u_τ , la distance à la paroi y^+ , ainsi que la vitesse normalisée u^+ qui s'exprime en fonction des caractéristiques du fluide et de la contrainte pariétale τ_p :

$$\begin{aligned} u_\tau &= \sqrt{\frac{\tau_p}{\rho}} \\ y^+ &= \frac{y u_\tau}{\nu} \\ u^+ &= \frac{u}{u_\tau} \end{aligned} \tag{B.22}$$

avec y la distance à la paroi.

Les lois de parois s'expriment alors pour la première et la troisième couche :

$$\begin{aligned} u^+(y^+) &= y^+ & y^+ < 5 \\ u^+(y^+) &= A \ln(B y^+) & 30 < y^+ < 300 \end{aligned} \tag{B.23}$$

où A et B sont des constantes.

Dans son implémentation du modèle $K - \omega$, Fluent[®] a recours à une fonction de mélange, au niveau de la couche tampon, pour pouvoir décrire de manière continue l'écoulement proche paroi. Cependant cette approche ne reflétant pas forcément une réalité physique, il est préférable de s'assurer que la valeur de y^+ des éléments en contact avec la paroi respecte les plages de validation précédentes.

C

Schéma cinétique d'oxydation partielle du diesel dans des conditions de reformage

Le mécanisme cinétique d'oxydation partielle du dodécane obtenu est disponible ci-dessous. Il s'emploie avec les bases de thermodynamique et de transport du mécanisme de Pei [99].

Pox1.mech :

ELEMENTS

C
H
N
O
AR
HE
END

SPECIES

NC12H26
O2
H2O
N2
CO
CO2
H2
CH4
C6H6
C2H2
C2H4
ISO11
ISO12
C2H3O1-2
END

REACTIONS

!1
0.0833333333333333NC12H26+1.0416666666702=>1.0833333333333333H2O+CO 7.3408E+07 0.0 7.6515E+04
FORD/NC12H26 1.0768834423361056/
FORD/O2 0.9635222209392519/
!2
0.0833333333333333NC12H26+1.5416666666702=>1.0833333333333333H2O+CO2 5.0329E+14 0.0 7.1697E+03

FORD/NC12H26 0.798776761623327/
FORD/O2 2.3168339438951935/
!3
0.91666666667H20+0.0833333333333333NC12H26=>CH4+0.45833333333302 5.9146E+14 0.0 2.6624E+04
FORD/H20 1.308233531815417/
FORD/NC12H26 1.2955040947851755/
!4
0.5NC12H26+1.7502=>3.5H20+C6H6 3.7287E+09 0.0 2.5500E+04
FORD/NC12H26 0.3727154746244241/
FORD/O2 1.4418989408294594/
!5
0.16666666667NC12H26+0.58333333333302=>1.16666666667H20+C2H2 5.4069E+11 0.0 5.1594E+04
FORD/NC12H26 2.120524594471002/
FORD/O2 2.8033930069846678/
!6
0.16666666667NC12H26+0.08333333333302=>0.16666666667H20+C2H4 2.8493E+12 0.0 7.3488E+04
FORD/NC12H26 3.014009086249924/
FORD/O2 0.7887896024779637/
!7
NC12H26+O2=>IS011+H20 4.0939E+03 0.0 8.4601E+04
FORD/NC12H26 2.1556950133001056/
FORD/O2 0.7528416204833658/
!8
NC12H26+O2=>H20+IS012 5.0436E+07 0.0 2.7412E+04
FORD/NC12H26 4.401206359255415/
FORD/O2 3.864686947433698/
!9
0.16666666667NC12H26+0.83333333333302=>C2H3O1-2+0.66666666667H20 2.8792E+10 0.0 3.4855E+04
FORD/NC12H26 3.7995097805004976/
FORD/O2 3.7912967636973662/
!10
NC12H26+6.002=>13.0H2+12.0CO 2.5306E+15 0.0 6.1121E+04
FORD/NC12H26 1.3330753324755589/
FORD/O2 0.21799750630297257/
!11
NC12H26+2.7502=>5.5CO+6.5CH4 2.4704E+14 0.0 2.6309E+04
FORD/NC12H26 0.6966885954289367/
FORD/O2 2.2478836638702067/
!12
NC12H26+12.002=>13.0H2+12.0CO2 2.3628E+09 0.0 3.6785E+04
FORD/NC12H26 2.17902788059036/
FORD/O2 2.4934917632684193/
!13
NC12H26+5.502=>5.5CO2+6.5CH4 1.3030E+06 0.0 3.3326E+04
FORD/NC12H26 1.3844861153974395/
FORD/O2 4.249186171225974/
!14
NC12H26+0.502=>H2+IS011 1.5171E+08 0.0 4.3427E+04
FORD/NC12H26 3.6981263471263075/
FORD/O2 1.0908106298360392/
!15
NC12H26+0.502=>H2+IS012 1.4792E+06 0.0 9.1545E+04
FORD/NC12H26 2.605079968477738/
FORD/O2 2.873346280391357/

ANNEXE C - SCHEMA CINÉTIQUE D'OXYDATION PARTIELLE DU DIESEL DANS DES 213
CONDITIONS DE REFORMAGE

!16
NC12H26+3.002=>4.0H2+6.0C2H301-2 4.4814E+06 0.0 1.9896E+04
FORD/NC12H26 3.3119946889426077/
FORD/O2 3.046389852024869/
!17
NC12H26+0.4583333333302=>0.916666666667IS011+CH4 1.0812E+11 0.0 6.9638E+04
FORD/NC12H26 0.28981641749368614/
FORD/O2 1.019688717383834/
!18
NC12H26+0.4583333333302=>0.916666666667IS012+CH4 2.6820E+11 0.0 5.7786E+04
FORD/NC12H26 2.4229245455416946/
FORD/O2 3.28305230442369/
!19
NC12H26+2.202=>4.4C2H301-2+3.2CH4 4.5944E+09 0.0 5.9162E+04
FORD/NC12H26 2.9923134152347415/
FORD/O2 3.8265555877245476/
!20
12.0H20+NC12H26=>25.0H2+12.0CO 7.1664E+06 0.0 7.9903E+04
FORD/H2O 1.948312393484138/
FORD/NC12H26 0.29080819340497255/
!21
3.66666666667H20+NC12H26=>3.66666666667CO+8.33333333333CH4 1.3536E+09 0.0 7.1432E+04
FORD/H2O 2.2670987859755956/
FORD/NC12H26 2.482715499046315/
!22
24.0H20+NC12H26=>37.0H2+12.0CO2 1.0753E+03 0.0 8.0415E+04
FORD/H2O 0.43137165092237106/
FORD/NC12H26 0.5955390308837238/
!23
5.5H20+NC12H26=>2.75CO2+9.25CH4 4.3016E+04 0.0 2.3110E+04
FORD/H2O 1.1196080676841/
FORD/NC12H26 1.962521125587553/
!24
1.0H20+1.0NC12H26=>2.0H2+1.0IS011 2.4691E+11 0.0 6.9154E+04
FORD/H2O 1.6023860948764315/
FORD/NC12H26 2.160438814755264/
!25
1.0H20+1.0NC12H26=>2.0H2+1.0IS012 4.9173E+13 0.0 3.9884E+04
FORD/H2O 3.157348811734443/
FORD/NC12H26 4.445517634644451/
!26
6.0H20+1.0NC12H26=>10.0H2+6.0C2H301-2 4.0595E+10 0.0 7.1878E+04
FORD/H2O 4.256021319225813/
FORD/NC12H26 3.863631064347019/
!27
0.846153846154H20+NC12H26=>0.846153846154IS011+1.846153846154CH4 1.8515E+12 0.0 6.4911E+04
FORD/H2O 1.4761694583805238/
FORD/NC12H26 3.001435864669226/
!28
0.846153846154H20+NC12H26=>0.846153846154IS012+1.846153846154CH4 1.4458E+08 0.0 2.1326E+04
FORD/H2O 4.273006747030146/
FORD/NC12H26 2.8814263692926536/
!29
3.14285714286H20+NC12H26=>3.14285714286C2H301-2+5.71428571429CH4 2.9442E+04 0.0 3.7997E+04

214

FORD/H20 2.2200127711226205/
FORD/NC12H26 1.4307816694774838/
END

D

Génération des réactions simples liant un ensemble d'espèces

Dans cette section, nous décrivons comment à partir d'un ensemble d'espèces, nous générons l'ensemble de réactions simples les liant.

Une espèce chimique peut être vue comme une somme d'atomes de différents éléments chimiques. Ainsi il est possible de décrire la matrice élémentaire A qui a pour coefficients le nombre d'atomes de l'élément j dans une molécule de l'espèce i .

$$A_{ij} = \text{nombre d'atomes de l'élément } j \text{ dans la composition de l'espèce } i \quad (\text{D.1})$$

On introduit alors le rang de la matrice élémentaire :

$$\rho = \text{rang}(A) \quad (\text{D.2})$$

Considérons une relation chimique sous la forme :

$$\nu'_1 \chi_1 + \nu'_2 \chi_2 + \dots = \nu''_1 \chi_1 + \nu''_2 \chi_2 + \dots \quad (\text{D.3})$$

Cette réaction peut s'écrire sous la forme d'un vecteur r de coefficients stœchiométriques algébriques ν_i de l'espèce i . Ces coefficients sont négatifs dans le cas de réactifs, positifs pour des produits et nuls si l'espèce associée ne réagit pas.

$$r = (\nu_1 \quad \nu_2 \quad \dots) \quad (\text{D.4})$$

La réaction chimique est une relation entre espèces de sorte que la conservation de la matière soit respectée pour chaque élément. Le nombre d'atome de chaque élément ne varie pas, ce qui s'écrit :

$$r^T A = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (\text{D.5})$$

Il apparaît d'ailleurs que la matrice élémentaire A est équivalente à la matrice de dimensionnalité, utilisée en analyse dimensionnelle. Cette dernière décompose chaque grandeur physique en un ensemble de dimensions physiques telles que la longueur, le temps, la masse, ...

Application du théorème PI

Le théorème PI de Buckingham spécifie qu'une relation entre un nombre n de grandeurs physiques, dont la matrice dimensionnelle est de rang ρ peut être reformulée sous la forme d'une relation entre $k = n - \rho$ nombres adimensionnés. En suivant la démarche de Brand [141], on peut réarranger la matrice élémentaire sous la forme d'une matrice bloc, dont le bloc en haut à gauche P consiste en une matrice carrée de dimension ρ , inversible.

$$A' = \begin{pmatrix} P & M \\ Q & QP^{-1}M \end{pmatrix}, \det(P) \neq 0 \quad (\text{D.6})$$

Le théorème peut alors s'écrire sous la forme :

$$EA' = 0 \quad (\text{D.7})$$

Celle-ci fait intervenir la matrice base de réactions E :

$$E = \left(\overbrace{-QP^{-1} \quad Id_k}^{n \text{ espèces}} \right) \} k \text{ réactions} \quad (\text{D.8})$$

où Id_k correspond à la matrice identité de dimension k . Cette matrice fournit alors k vecteurs de réactions de base permettant de générer l'espace des réactions possibles.

Si sous-forme vectorielle, deux réactions peuvent être sommées pour en former d'autres, ces dernières ne sont pas forcément équivalentes aux précédentes d'un point de vue cinétique. Ainsi pour obtenir l'ensemble des réactions souhaitées, il convient de reconstruire d'autres bases de réactions.

Base de réactions liées à une espèce

Les colonnes de la matrice base de réactions E correspondent à la décomposition des espèces sur la base de réactions.

$$E = \left(\begin{array}{c|ccc|c} & & & & \\ e_1 & \cdots & e_n & & \\ & & & & \end{array} \right) \quad (\text{D.9})$$

Ainsi il est possible de créer une base \mathcal{B}_e , de k espèces, en choisissant des espèces dont les vecteurs colonnes sur la base de réactions $(e_i)_{i \in [0, n]}$ sont linéairement indépendants. On peut alors définir la matrice E' inversible, matrice de passage entre la base d'espèces et de réactions à partir de ces vecteurs colonnes :

$$E' = \left(\begin{array}{ccc|c} \cdots & & & \\ \cdots & e_i & \cdots & \\ \cdots & & & \end{array} \right) \text{ avec } i \in \mathcal{B}_e \quad (\text{D.10})$$

De cette façon, on peut isoler les réactions Λ_b associées à la création d'une unique espèce, b , de base.

$$E'^T \Lambda_b = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} \text{ b-ième ligne} \quad (\text{D.11})$$

L'expression de ces réactions supplémentaires R^{sup} sur l'ensemble des espèces est alors retrouvée à l'aide de la matrice de base de réactions E :

$$R^{sup} = \Lambda_b^T E \quad (\text{D.12})$$

Reconstruction de l'ensemble de réactions souhaité

En choisissant des sous-ensembles d'espèces formant des bases, c'est-à-dire avec la matrice E' associée inversible, on peut obtenir les réactions générant telle ou telle espèce en fonction des autres espèces du sous-ensemble. De plus, les réactions obtenues contiennent le strict minimum d'espèces et satisfont le critère de *sobriété* évoqué dans le chapitre 4.

Pour procéder à la reconstruction, nous suivons l'algorithme suivant :

- un sous-ensemble σ de $k - 1$ espèces est sélectionné dans l'ensemble des n espèces \mathcal{S}
- pour chaque espèce p absente de cet ensemble, nous calculons la matrice E'_p associée à l'ensemble formé par l'union de $\{p\}$ et σ . Les réactions générant p à partir des espèces de σ sont alors calculées et ajoutées à l'ensemble de réactions.

La procédure est répétée pour l'ensemble des choix de σ possibles. Ainsi l'ensemble des réactions \mathcal{R} est généré à partir des réactions \mathcal{R}_p^σ construisant l'espèce p à partir d'un sous-ensemble σ de $k - 1$ espèces :

$$\mathcal{R} = \bigcup_{\substack{\sigma \in \mathcal{P}_{k-1}(\mathcal{S}) \\ p \in \mathcal{C}_\sigma^{\mathcal{S}}}} \mathcal{R}_p^\sigma \quad (\text{D.13})$$

Cette approche assure d'obtenir toutes les réactions de base, cependant elle n'empêche pas d'inclure plusieurs fois la même réaction. Pour remédier à ce problème, nous ne conservons dans la liste que les vecteurs de réactions non deux à deux colinéaires. En effet, sous la forme vectorielle, les coefficients stoechiométriques ne sont définis qu'à une constante multiplicative près.

Le choix de cette constante multiplicative est d'ailleurs important d'un point de vue cinétique. S'il est facile de vérifier que les expressions de cinétique de réaction utilisées [144] garantissent que l'état d'équilibre de sortie ne sera pas

perturbé par cette indétermination, la raideur de la cinétique y est cependant particulièrement sensible. Dans notre cas, les valeurs par défaut de sortie de l'algorithme restant acceptables, aucun critère particulier n'a été proposé.

Les fonctions de coût utilisées peuvent se mettre sous la forme

$$J = \sum_k W_k J_k + W_T J_T \quad (\text{E.1})$$

où les W_k , W_T , J_k et J_T sont des fonctions continues des grandeurs des profils de température et d'espèces du système. L'évolution de ces profils est déterminé par le système :

$$\begin{aligned} d_t Y_k &= \dot{\omega}_k \\ d_t T &= \dot{\omega}_T \end{aligned} \quad (\text{E.2})$$

Les termes sources sont des combinaisons linéaires de vitesses de réaction de la forme :

$$\begin{aligned} v_r &= k_r \prod_j [\chi_j]^{n_j} \\ k_r &= A_r T^{B_r} \exp\left(-\frac{E_r}{RT}\right) \end{aligned} \quad (\text{E.3})$$

En rappelant que les paramètres d'optimisation :

$$\theta = (A_1, \dots, B_1, \dots, E_1, \dots, n_{1,1}, \dots) \quad (\text{E.4})$$

on constate que les termes sources sont des fonctions de classe \mathcal{C}^∞ des facteurs pré-exponentiels et des énergies d'activation. Pour ce qui est des ordres partiels ou du coefficient de température, comme la température et les concentrations d'espèces sont des réels positifs non nuls, la fonction puissance peut s'écrire :

$$x^a = \exp(a \ln(x)) \quad (\text{E.5})$$

qui est continue, dérivable et à dérivée continue par rapport à a .

Par combinaison linéaire, les termes sources et leur dérivées par rapport aux paramètres d'optimisation sont aussi continues.

En intégrant le système (E.2) entre t_0 et t , on obtient les valeurs des profils d'espèces et de température

$$\begin{aligned} Y_k(t) &= Y_k(t_0) + \int_{t_0}^t \dot{\omega}_k(\theta, t') dt' \\ T(t) &= T(t_0) + \int_{t_0}^t \dot{\omega}_T(\theta, t') dt' \end{aligned} \quad (\text{E.6})$$

L'intégration se faisant sur un support borné, la règle de Leibniz donne que les profils sont dérivables par rapport aux paramètres :

$$\begin{aligned} d_{\theta}Y_k(t) &= \int_{t_0}^t \partial_{\theta}\dot{\omega}_k(\theta, t')dt' \\ d_{\theta}T(t) &= \int_{t_0}^t \partial_{\theta}\dot{\omega}_T(\theta, t')dt' \end{aligned} \tag{E.7}$$

De là, il découle que les fonctions de coût comparant les profils brutes sont dérivables par rapport aux paramètres d'optimisation.

Cette dérivabilité est perdue lors que le profils d'espèces par exemple est artificiellement borné. Cependant l'utilisation d'une valeur suffisamment faible diminue l'impact de cette zone non dérivable.

Références

- [1] Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat. Changements climatiques 2014 rapport de synthèse. Technical report, GIEC, 2014. p. 2, 3
- [2] Groupe de travail I. Changements climatiques 2013 contribution du groupe de travail i "les éléments scientifiques". Technical report, GIEC, 2013. p. 2
- [3] R.S. Vose, D. Arndt, V.F. Banzon, D.R. Easterling, B. Gleason, B. Huang, E. Kearns, J.H. Lawrimore, M.J. Menne, T.C. Peterson, R.W. Reynolds, T.M. Smith, C.N. Jr. Williams, and D.L. Wuertz. Noaa's merged land-ocean surface temperature analysis. *Bull. Am. Meteor. Soc.*, 93 :1677–1685, 2012. p. 2
- [4] C. P. Morice, J. J. Kennedy, N. A. Rayner, and P. D. Jones. Quantifying uncertainties in global and regional temperature change using an ensemble of observational estimates. the hadcrut4 data set. *J. Geophys. Res.*, 117, 2012. p. 2
- [5] J. Hansen, R. Ruedy, M. Sato, and K. Lo. Global surface temperature change. *Rev. Geophys.*, 48, 2010. p. 2
- [6] Sandya Abrar, Piero De Bonis, Dermot Buttle, Filippo Gagliardi, Jose Jimenez Mingo, Karina Firkaviciute, Nuno Quental, Jeroen Schuppers, Jens Bartholmes, Remy Denos, Andy Kontoudakis, Alexandros Kontonaros, Eric Lecomte, Pietro Menna, Dimitrios Sofianopoulos, Marc Van Sripfout, Lois Brett, Franco Di Persio, Natalia Lebedeva, Heinz Ossenbrink, and Cristian Sales Agut. The strategic energy technology (set) plan. Technical report, European Commission, 2017. p. 2
- [7] Chambre I. Pollution de l'air : notre sante n'est toujours pas suffisamment protegee. Technical report, Cour des comptes europeenne, 2018. p. 2
- [8] <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/h2-scale>. p. 4
- [9] L. van Biert, M. Godjevac, K Visser, and P. V. Aravind. A review of fuel cell systems for maritime applications. *Journal of Power Sources*, 327 :345–364, 2016. p. 4, 8, 9, 10, 11, 16
- [10] Jörg Adolf, Christoph H. Balzer, Jurgen Louis, Uwe Schabla, Manfred Fishedick, Karin Arnold, and Andreas Pastowski and. Dietmar Schüwer. Shell hydrogen study : Energy of the future ? sustainable mobility

- through fuel cells and h₂. Technical report, Shell, Wuppertal Institut, 2017. p. 5, 8
- [11] Gunter Sattler. Fuel cells going on-board. *Journal of Power Sources*, 86(1-2) :61–67, 2000. p. 6
- [12] Lars Langfeldt. Maritime fuel cell applications : Regulations, codes and standards. Technical report, DNV GL, 2017. p. 6
- [13] <https://energy.sandia.gov/transportation-energy/hydrogen/market-transformation/maritime-fuel-cells/maritime-hydrogen-fuel-cell-project/>. p. 6
- [14] Joseph W. Pratt and Shuk Han Chan. Maritime fuel cell generator project. Technical report, Sandia National Laboratories, 2017. p. 6
- [15] <http://www.e4ships.de/>. p. 6
- [16] <https://serenergy.com/applications-and-solutions/marine/>. p. 6
- [17] Bostjan Pregelj, Andrej Debenjak, Gregor Dolanc, and Janko Petrovčič. A diesel-powered fuel cell apu—reliability issues and mitigation approaches. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2017. p. 7, 10
- [18] P. Arku, B. Regmi, and A. Dutta. A review of catalytic partial oxidation of fossil fuels and biofuels : Recent advances in catalyst development and kinetic modelling. *Chemical Engineering Research and Design*, 136 :385–402, 2018. p. 9, 15
- [19] A. Naidja, C. R. Krishna, T. Butcher, and D. Mahajan. Cool flame partial oxidation and its role in combustion and reforming of fuels for fuel cell systems. *Progress in Energy and Combustion Science*, 29 :155–191, 2003. p. 9
- [20] C. Schluckner, V. Sbottic, V. Lawlor, and C. Hochenauer. Three-dimensional numerical and experimental investigation of an industrial-sized sofc fueled by diesel reformal - part ii : Detailed reformer chemistry and carbon deposition analysis. *International journal of Hydrogen Energy*, 40 :10943–10959, 2015. p. 10
- [21] Joongmyeon Bae, Sangho Lee, Sunyoung Kim, Jiwoo Oh, Seunghyeon Choi, Minseok Bae, Inyong Kang, and Sai P. Katikaneni. Liquid fuel processing for hydrogen production : A review. *International journal of Hydrogen Energy*, 2016. p. 10
- [22] Liming Shi, David J. Bayless, and Michael E. Prudich. A cfd model of autothermal reforming. *International journal of Hydrogen Energy*, 34 :7666–7675, 2009. p. 10, 16
- [23] J. Caudal. *Simulation numerique du reformage autothermique du methane*. PhD thesis, Ecole Centrale Paris, 2013. p. 11, 62, 96, 180, 183
- [24] Stefania Specchia. Fuel processing activities at european level : A panoramic overview. *International journal of Hydrogen Energy*, 2014. p. 11

- [25] Xinhai Xu, Peiwen Li, and Yuesong Shen. Small-scale reforming of diesel and jet fuels to make hydrogen and syngas for fuel cells : A review. *Applied Energy*, 108 :202–217, 2013. p. 12, 13
- [26] A. G. V. Berry and R. Edgeworth-Johnstone. Petroleum coke - formation and properties. *Industrial and Engineering Chemistry*, 36(12) :1140–1144, 1944. p. 12
- [27] J. Towfighi, M. Sadrameli, and A. Niaei. Coke formation mechanisms and coke inhibiting methods in pyrolysis furnaces. *journal of chemical engineering of Japan*, 35(10) :923–937, 2002. p. 12, 14
- [28] P. Vervische. *Soot and NOx modeling dedicated to Diesel engine*. PhD thesis, Ecole Centrale Paris, 2012. p. 12, 13, 15
- [29] Elisio Maria Ranzi, Mario Dente, and Sauro Pierucci. Coking simulation aids on-stream time. *Oil & Gas Journal*, 1985. p. 13
- [30] Sangho Yoon, Inyong Kang, and Joongmyeon Bae. Effects of ethylene on carbon formation in diesel autothermal reforming. *International journal of Hydrogen Energy*, 33 :4780–4788, 2008. p. 13
- [31] Huiyan Zhang, Yun Wang, Shanshan Shao, and Rui Xiao. An experimental and kinetic modeling study including coke formation for catalytic pyrolysis of furfural. *Combustion and Flame*, 2016. p. 15
- [32] C. Li, S. Appari, R. Tanaka, K. Hanao, Y. Lee, S. Kudo, J. Hayashi, V. M. Janardhanan, H. Watanabe, and K. Norinaga. A cfd study on the reacting flow of partially combusting hot coke oven gas in a bench-scale reformer. *Fuel*, 159 :590–598, 2015. p. 15
- [33] L. Maier, M. Hartmann, S. Tischer, and O. Deutschmann. Interaction of heterogeneous and homogeneous kinetics with mass and heat transfert in catalytic reforming of logistic fuels. *Combustion and Flame*, 158 :796–808, 2011. p. 15, 16
- [34] Benjamin Amblard, Raj Singh, Eusebius Gbordzoe, and Ludovic Raynal. Cfd modeling of the coke combustion in an industrial fcc regenerator. *Chemical Engineering Science*, 2017. p. 15
- [35] Pedro Rodrigues. *Modélisation multiphysique de flammes turbulentes suitées avec la prise en compte des transferts radiatifs et des transferts de chaleur pariétaux*. PhD thesis, Université Paris-Saclay, 2018. p. 15
- [36] Sivaprakash Sengodan, Rong Lana, John Humphreysa, Dongwei Dua, Wei Xua, Huanting Wangb, and Shanwen Tao. Advances in reforming and partial oxidation of hydrocarbons for hydrogen production and fuel cell applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82 :761–780, 2018. p. 15
- [37] Benjamin D. Gould, Xiaoyin Chen, and Johannes W. Schwank. n-dodecane reforming over nickel-based monolith catalysts : Deactivation and carbon deposition. *Applied Catalysis A : General*, 334 :277–290, 2008. p. 15

- [38] Antonio Vita, Cristina Italiano, Concetto Fabiano, Lidia Pino, Massimo Laganà, and Vincenzo Recupero. Hydrogen-rich gas production by steam reforming of n-dodecane part i : Catalytic activity of pt/ceo2 catalysts in optimized bed configuration. *Applied Catalysis B : Environmental*, 199 :350–360, 2016. p. 15
- [39] A. Vita, C. Italiano, L. Pino, and V. Recupero M. Laganà. Hydrogen-rich gas production by steam reforming of n-dodecane. part ii : Stability, regenerability and sulfur poisoning of low loading rh-based catalyst. *Applied Catalysis B : Environmental*, 218 :317–326, 2017. p. 15
- [40] M. Hartmann, L. Maier, H. D. Minh, and O. Deutschmann. Catalytic partial oxidation of iso-octane over rhodium catalysts ; an experimental, modeling and simulation study. *Combustion and Flame*, 157 :1771–1782, 2010. p. 15
- [41] Di-Jia Liu, Thomas D. Kaun, Hsiu-Kai Liao, and Shabbir Ahmed. Characterization of kilowatt-scale autothermal reformer for production of hydrogen from heavy hydrocarbons. *International journal of Hydrogen Energy*, 29 :1035–1046, 2004. p. 15
- [42] Joachim Pasel, Sebastian Wohlrab, Stefanie Kreft, Mikhail Rotov, Katrin Lohken, Ralf Peters, and Detlef Stolten. Routes for deactivation of different autothermal reforming catalysts. *Journal of Power Sources*, 325 :51–63, 2016. p. 15, 17
- [43] Inyong Kang and Joongmyeon Bae. Autothermal reforming study of diesel for fuel cell application. *Journal of Power Sources*, 159 :1283–1290, 2006. p. 15
- [44] Z. Porš, J. Pasel, A. Tschauder, R. Dahl, R. Peters, and D. Stolten. Optimised mixture formation for diesel fuel processing. *Fuell Cells*, 08(2) :129–137, 2008. p. 15, 16, 17, 19, 55
- [45] Andreas Richter, Peter Seifert, Fred Compant, Paul Tischer, and Bernd Meyer. A large-scale benchmark for the cfd modeling of non-catalytic reforming of natural gas based on the freiberg test plant hp pox. *Fuel*, 152 :110–121, 2015. p. 16
- [46] B. Magnussen and B. Hjertager. On mathematical modeling of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion. In *Symposium (International) on Combustion*, volume 16, pages 719–729, 1977. p. 16, 182
- [47] G. P. Smith, D. M. Golden, M. Frenklach, N.W. Moriarty, B. Eiteeneer, and M. Goldenberg. Gri-mech 3.0. tech. rep. Technical report, The Combustion Laboratory at the University of California, Berkeley, 1999. p. 16
- [48] Maria A. Founti, Dimitrios I. Katsourinis, and Dionysios I. Kolaitis. Turbulent sprays evaporating under “stabilized cool flame” conditions : Assessment of two cfd approaches. *Numerical Heat Transfer Fundamentals*, 2007. p. 16

- [49] The Ìa Lancien, Kevin Prieur, Daniel Durox, Sebastien Candel, and Roman Vicquelin. Large eddy simulation of light-round in an annular combustor with liquid spary injection and comparison with experiments. *Proceedings of ASME Turbo Expo 2017 : Turbomachinery Technical Conference and Exposition*, 2017. p. 16, 163, 165
- [50] Hadi Amirshaghghi, Akbar Zamaniyan, Hadi Ebrahimi, and Mahshid Zarkesh. Numerical simulation of methane partial oxidation in the burner and combustion chamber of autothermal reformer. *Applied Mathematical Modelling*, 34 :2312–2322, 2010. p. 16
- [51] Sunyoung Kim, Anthony M. Dean, and Joongmyeon Bae. Coupled transport and kinetics in the mixing region for hydrocarbon autothermal reforming applications. *International journal of Hydrogen Energy*, 38 :16140–16151, 2013. p. 16, 21
- [52] Zdenek Pors. *Eduktvorbereitung und Gemischbildung in Reaktionsapparaten zur autothermen Reformierung von dieselähnlichen Kraftstoffen*. PhD thesis, Forschungszentrum Jülich GmbH, 2005. p. 17, 19, 20, 28, 70, 82, 162, 163, 165, 167, 168, 170, 171, 172, 173, 174, 195, 201
- [53] J. Pasel, R.C. Samsun, D. Schmitt, R. Peters, and D. Stolten. Test of a water-gas-shift reactor on a 3 kwe-scale-design points for high- and low-temperature shift reaction. *Journal of Power Sources*, 152 :189–195, 2005. p. 17
- [54] Joachim Pasel, Remzi Can Samsun, Ralf Peters, Bjorn Thiele, and Detlef Stolten. Long-term stability at fuel processing of diesel and kerosene. *International journal of Hydrogen Energy*, 39 :18027–18036, 2014. p. 17
- [55] J. Pasel, J. Meißner, Z. Porš, R.C. Samsun, A. Tschauder, and R. Peters. Autothermal reforming of commercial jet a-1 on a 5 kwe scale. *International journal of Hydrogen Energy*, 32 :4847–4858, 2007. p. 17
- [56] Joachim Pasel, Remzi Can Samsun, Ralf Peters, and Detlef Stolten. Fuel processing of diesel and kerosene for auxiliary power unit applications. *Energy & Fuels*, 27 :4386–4394, 2013. p. 17
- [57] Jan Meißner, Joachim Pasel, Ralf Peters, Remzi Can Samsun, Andreas Tschauder, and Detlef Stolten. Elimination of by-products of autothermal diesel reforming. *Chemical Engineering Journal*, 306 :107–116, 2016. p. 17
- [58] Joachim Pasel, Remzi Can Samsun, Andreas Tschauder, Ralf Peters, and Detlef Stolten. Advances in autothermal reformer design. *Applied Energy*, 198 :88–98, 2017. p. 17, 18, 20, 193
- [59] Joachim Pasel, Remzi Can Samsun, Andreas Tschauder, Ralf Peters, and Detlef Stolten. A novel reactor type for autothermal reforming of diesel fuel and kerosene. *Applied Energy*, 150 :176–184, 2015. p. 17
- [60] <http://duesen-schlick.de>. p. 19

- [61] V. Fichet. *Modélisation de la combustion du gaz naturel par réseaux de reacteurs avec cinétique chimique détaillée*. PhD thesis, Ecole Centrale Paris, 2008. p. 21, 81, 97
- [62] Charles K. Westbrook and Frederick L. Dryer. Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, 10 :1–57, 1984. p. 21, 57, 99
- [63] Francesco Desogus and Renzo Carta. Kinetic modelling of the gas-phase water oxidation of light hydrocarbons. *Chemical Engineering Transactions*, 52 :1189–1194, 2016. p. 21, 100, 104
- [64] Mélody Cailler, Nasser Darabiha, Denis Veynante, and Benoît Fiorina. Building-up virtual optimized mechanism for flame modeling. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2016. p. 22, 127, 138
- [65] Thomas A. Epalle, Fabien Gaugain, Vincent Melot, Nasser Darabiha, and Olivier Gicquel. Numerical study of counter jet formed by impinging jets in cross-flow and its effects on mixing. In *Proceedings of ASME Turbo Expo 2017 : Turbomachinery Technical Conference and Exposition GT2017 June 26-30, 2017, Charlotte, NC, USA*, 2017. p. 24
- [66] Celine Priere. *Simulation aux grandes échelles : application au jet transverse*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, Jan 2005. p. 28, 32, 34
- [67] E. F. Hasselbrink and M. G. Mungal. Transverse jets and jet flames. part 1. scaling laws for strong transverse jets. *Journal of Fluid Mechanics*, 443 :1–25, 2001. p. 29, 30, 31
- [68] Krishnan Mahesh. The interaction of jets with crossflow. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 45 :379–407, 2013. p. 29, 30, 31, 32, 33
- [69] S.H. Smith and M. G. Mungal. Mixing, structure and scaling of the jet in crossflow. *Journal of Fluid Mechanics*, 357 :83–122, 1998. p. 30
- [70] G. I. Barenblatt and Y. B. Zeldovich. Self-similar solutions as intermediate asymptotics. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 4 :285–312, 1972. p. 30
- [71] E. V. Kartaev, V. A. Emelkin, M. G. Ktalkherman, S. M. Aulchenko, S. P. Vashenko, and V. I. Kuzmin. Formation of counter flow jet resulting from impingement of multiple jets radially injected in a crossflow. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 68 :310–321, 2015. p. 30, 38, 41
- [72] T.F. Fric and A. Roshko. Structure in the near-field of the transverse jet. In Stanford, editor, *7th Symp. on Turbulent Shear Flows*, pages 21–23, 1989. p. 31
- [73] Ann R. Karagozian. Transverse jets and their control. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36 :531–553, 2010. p. 31
- [74] Kelso R. M., T. T. Lim, and A. E. Perry. An experimental study of round jets in cross- flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 306 :111–114, 1996. p. 31, 32

- [75] J. E. Broadwell and R. E. Breidenthal. Structure and mixing of a transverse jet in incompressible flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 148 :405–12, 1984. p. 31
- [76] Suman Muppidi and Krishnan Mahesh. A model for the formation of the counter-rotating vortex pair in jets in crossflow. *Phys. Fluids*, 2006. p. 31
- [77] R. M. Kelso and A. J. Smits. Horseshoe vortex systems resulting from the interaction between a laminar boundary layer and a transverse jet. *Physics of Fluids*, 7 :153–158, 1995. p. 32
- [78] Sumanta Acharya, Mayank Tyagi, and Asif Hoda. Flow and heat transfer predictions for film cooling. *Ann. NY Acad. Sci.*, 934 :110–125, 2001. p. 33, 206
- [79] Suman Muppidi and Krishnan Mahesh. Direct numerical simulation of round turbulent jets in crossflow. *journal of Fluid Mechanics*, 574 :59–84, 2007. p. 33
- [80] Vincent Robin. *Contribution à la modélisation des écoulements turbulents réactifs partiellement prémélangés*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d’Aérotechnique, 2007. p. 33
- [81] Suman Muppidi and Krishnan Mahesh. Direct numerical simulation of passive scalar transport in transverse jets. *journal of Fluid Mechanics*, 598 :335–360, 2008. p. 33
- [82] J. Andreopoulos and W. Rodi. Experimental investigation of jets in a crossflow. *journal of Fluid Mechanics*, 128 :93–127, 1984. p. 34, 35
- [83] J. Andreopoulos. Heat transfer measurements in a heated jet-pipe flow issuing into a cold stream. *Physics of Fluids*, 26 :3201–3210, 1983. p. 34
- [84] F.R. Menter. Best practice : Scale-resolving simulations in ansys cfd. Technical report, ANSYS Germany GmbH, 2015. p. 35
- [85] E. V. Kartaev, V. A. Emelkin, M. G. Ktalkherman, V. I. Kuzmin, S. M. Aulchenko, and S. P. Vashenko. Analysis of mixing of impinging radial jets with crossflow in the regime of counter flow jet formation. *Chemical Engineering Science*, 119 :1–9, 2014. p. 38
- [86] J. J. McGuirk and A. Spencer. Coupled and uncoupled cfd prediction of the characteristics of jets from combustor air admission ports. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 2001. p. 38
- [87] P. Luo, Y. Fang, B. Wu, and H. Wu. Turbulent characteristics and design of transverse jet mixers with multiple orifices. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2016. p. 38, 39, 47
- [88] M Sivapragasam, M. D. Eshpande, S Ramamurthy, and P White. Turbulent jet in confined counterflow. *Sadhana*, 39(3) :713–729, 2014. p. 40, 41, 43
- [89] William D. Morgan, Brian J. Brinkworth, and Gordon V. Evans. Upstream penetration of an enclosed counterflowing jet. *Ind. Eng. Chem*,

- 15(2) :125–127, 1976. p. 41
- [90] J. D. Holdeman. Mixing of multiple jets with a subsonic crossflow. *Progress in Energy and Combustion Science*, 19 :31–70, 1993. p. 47
- [91] J. D. Holdeman, D. S. Liscinsky, V. k. Oechsle, G. S. Samuelsen, and C. E. Smith. Mixing of multiple jets with a confined subsonic crossflow : Part 1 cylindrical duct. *Transactions of the ASME*, 119, 1997. p. 47
- [92] H. Urson, M. F. Lightstone, and M. J. Thomson. A numerical study of jets in a reactive crossflow. *Numerical Heat Transfer*, 40(689-714), 2001. p. 47
- [93] D. J. Forliti, D. V. Salazar, and A. J. Bishop. Physics-based scaling laws for confined and unconfined transverse jets. *Exp Fluids*, 56(36), 2015. p. 47
- [94] Alessio Frassoldati, Gianluca D’Errico, Thommaso Lucchini, Alessandro Stagni, Alberto Cuoci, Tiziano Faravelli, Angelo Onorati, and Eliseo Ranzi. Reduced kinetic mechanisms of diesel surrogate for engine CFD. *Combustion and Flame*, 162 :3991–4007, 2015. p. 54, 55, 58
- [95] J. T. Farrell, N. P. Cernansky, F. L. Dryer, C. K. Law, D. G. Friend, C. A. Hergart, R. M. McDavid, A. K. Patel, C. J. Mueller, and H. Pitsch. Development of an experimental database and kinetic models for surrogate diesel fuels. In *SAE Technical Paper Series*, 2007. p. 54, 55
- [96] William J. Pitz and Charles J. Mueller. Recent progress in the development of diesel surrogate fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37 :330–350, 2011. p. 54
- [97] G. Vanhove, A. El Bakali, M. Ribaucour, and R. Minetti. Detailed thermokinetic modelling of the low-temperature autoignition of a tertiary surrogate petrol fuel. In *Proceedings of the third European combustion meeting*, 2007. p. 55
- [98] S. Kim and A. Dean. The impact of fuel evaporation on the gas-phase kinetics in the mixing region of a diesel autothermal reformer. *International journal of Hydrogen Energy*, 40 :15477–15490, 2015. p. 55
- [99] Yuanjiang Pei, Marco Mehl, Wei Liu, Tianfeng Lu, William J. Pitz, and Sibendu Som. A multi-component blend as a diesel fuel surrogate for compression ignition engine applications. In *Proceedings of the ASME 2014 Internal Combustion Engine Division Fall Technical Conference*, 2014. p. 55, 58, 59, 86, 93, 120, 211
- [100] Alessio Frassoldati, Alberto Cuoci, Alessandro Stagni, Tiziano Faravelli, and Eliseo Ranzi. Skeletal kinetic mechanism for diesel combustion. *Combustion Theory and Modelling*, 2015. p. 55, 93
- [101] W. Hentschel, K. P. Schindler, and O. Haahtela. European diesel research idea –experimental results from diesel engine investigations. Technical report, SAE paper, 1994. p. 55
- [102] Eliseo Ranzi, Alessio Frassoldati, Alessandro Stagni, Matteo Pelucchi, Tiziano Faravelli, Alberto Cuoci, and Eliseo Ranzi. Reduced ki-

- netic schemes of complex reaction systems : Fossil and biomass-derived transportation fuels. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2014. p. 56
- [103] F. Battin-Leclerc. Detailed chemical kinetic models for the low-temperature combustion of hydrocarbons with application to gasoline and diesel fuel surrogates. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34 :440–498, 2008. p. 56, 57, 58
- [104] S. S Vasu, D.F. Davidson, Z. Hong, V. Vasudevan, and Hanson R.K. n-dodecane oxidation at high-pressures : Measurements of ignition delay times and oh concentration time-histories. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2009. p. 58, 59
- [105] Hsi-Ping S. Shen, Justin Steinberg, Jeremy Vanderover, and Matthew A. Oehlschlaeger. A shock tube study of the ignition of n-heptane, n-decane, n-dodecane, and n-tetradecane at elevated pressures. *Energy & Fuels*, 2009. p. 58, 59
- [106] Thomas J. Snowden, Piet H. van der Graaf, and Marcus J. Tindall. Methods of model reduction for large-scale biological systems : A survey of current methods and trends. *Bulletin of Mathematical Biology*, 79 :1449–1486, 2017. p. 89, 90, 91, 92, 94, 96
- [107] J. Kirch, C. Thomaseth, A. Jensch, and N.E. Radde. The effect of model rescaling and normalization on sensitivity analysis on an example of a mapk pathway model. *EPJ Nonlinear Biomed Phys*, 4(1) :1–23, 2016. p. 91
- [108] Nicolas Jaouen. *An automated approach for derive and optimize reduced chemical mechanisms for turbulent combustion*. PhD thesis, INSA de Rouen, 2017. p. 91, 99
- [109] A. S. Tomlin, T. Turanyi, and M. J. Pilling. Mathematical tools for the construction, investigation and reduction of combustion mechanisms. *Comprehensive chemical kinetics*, 35 :293–437, 1997. p. 91
- [110] J. Huang, P.G. Hill, W.K. Bushe, and S.R. Munshi. Shock-tube study of methane ignition under engine-relevant conditions : experiments and modeling. *Combustion and Flame*, 136 :25–42x, 2004. p. 91
- [111] Ultan Burke, Kieran P. Somers, Peter O’Toole, Chis M. Zinner, Nicolas Marquet, Gilles Bourque, Eric L. Petersen, Wayne K. Metcalfe, Zeynep Serinyel, and Henry J. Curran. An ignition delay and kinetic modeling study of methane, dimethyl ether, and their mixtures at high pressures. *Combustion and Flame*, 162 :315–330, 2015. p. 91
- [112] Tamás Turányi. Sensitivity analysis of complex kinetic systems. tools and applications. *Journal of Mathematical Chemistry*, 5 :203–248, 1990. p. 91
- [113] M. R. Maurya, S. Katare, P. R. Patkar, A. E. Rundell, and V. Venkatasubramanian. A systematic framework for the design of reduced-order

- models for signal transduction pathways from a control theoretic perspective. *Computers & Chemical Engineering*, 30(3) :437–452, 2006. p. 92
- [114] Keith Edwards, T. F. Edgar, and V. I. Manousiouthakis. Kinetic model reduction using genetic algorithms. *Computers & Chemical Engineering*, 22(1-2) :239–246, 1997. p. 92
- [115] Lionel Elliott, Derek B. Ingham, Adrian G. Kyne, Nicolae S. Mera, Mohamed Pourkashanian, and Sean Whittaker. Reaction mechanism reduction and optimisation for modelling aviation fuel oxidation using standard and hybrid genetic algorithms. *Computers & Chemical Engineering*, 30 :889–900, 2006. p. 92
- [116] N. Jaouen, P. Domingo, and L. Vervisch. Using genetic algorithm for automated optimization of reduced chemical schemes. In *Proceedings of the European Combustion Meeting 2015*, 2015. p. 92, 93, 104, 127, 140
- [117] P. Pepiot-Desjardins and H. Pitsch. An automatic chemical lumping method for the reduction of large chemical kinetic mechanisms. *Combustion Theory and Modelling*, 12(6) :1089–1108, 2008. p. 92
- [118] Tianfeng Lu and Chung K. Law. A directed relation graph method for mechanism reduction. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30 :1333–1341, 2005. p. 92, 93
- [119] Perrine Pepiot and Heinz Pitsch. Systematic reduction of large chemical mechanisms. In *4th Joint Meeting of the U.S. Sections of the Combustion Institute*, 2005. p. 92, 93
- [120] Juan J. Hernandez, Josep Sanz-Argent, and Esperanza Monedero-Villalba. A reduced chemical kinetic mechanism of a dieselfuel surrogate (n-heptane/toluene) for hcci combustion modelling. *Fuel*, 133 :283–291, 2014. p. 92, 93, 97
- [121] X.L. Zheng, T.F. Lu, and C.K. Law. Experimental counterflow ignition temperatures and reaction mechanisms of 1,3-butadiene. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31 :367–375, 2007. p. 93
- [122] Wenting Sun, Zheng Chen, Xiaolong Gou, and Yiguang Ju. A path flux analysis method for the reduction of detailed chemical kinetic mechanisms. *Combustion and Flame*, 157 :1298–1307, 2010. p. 93
- [123] Tianfeng Lu and Chung K. Law. Linear time reduction of large kinetic mechanisms with directed relation graph : n-heptane and iso-octane. *Combustion and Flame*, 144 :24–36, 2006. p. 93
- [124] Ansys Inc. *Chemkin Theory Manual*, 2018. p. 93
- [125] Ansys Inc. *Chemkin Advanced Analysis Manual*, 2018. p. 93
- [126] M. Bodenstein and H. Lutkemeyer. Quasi-steady state assumption. *Z. Physics and Chemistry*, 114, 1924. p. 94
- [127] N. Peters. *Numerical simulation of combustion phenomena*, chapter Numerical and asymptotic analysis of systematically reduced reaction

- schemes for hydrocarbon flames. Springer, 1985. p. 94
- [128] A. N. Tikhonov. Systems of differential equations containing small parameters in the derivatives. *Matematicheskii Sbornik*, 73(3) :575–586, 1952. p. 94
- [129] W. Klonowski. Simplifying principles for chemical and enzyme reaction kinetics. *Biophys Chem*, 1983. p. 94
- [130] S. H. Lam. Using csp to understand complex chemical kinetics. *Combustion Science and Technology*, 89(5-6) :375–404, 1993. p. 95
- [131] U. Maas and S. B. Pope. Simplifying chemical kinetics : Intrinsic low-dimensional manifolds in composition space. *Combustion and Flame*, 1992. p. 96, 181
- [132] S. H. Lam and D. A. Goussis. Conventional asymptotics and computational singular perturbation for simplified kinetics modelling. In Mitchell D. Smooke, editor, *Reduced Kinetic Mechanisms and Asymptotic Approximations for Methane-Air Flames*, pages 227–242. Springer Berlin Heidelberg, 1991. p. 96
- [133] O. Gicquel. *Developpement d'une nouvelle methode de reduction des schemas cinetique : Application au methane*. PhD thesis, Ecole Centrale Paris, 2000. p. 97, 99, 181
- [134] B. Fiorina. *Modelisation de la combustion turbulente pour l'amelioration de la prediction des polluants dans un bruleur industriel*. PhD thesis, Ecole Centrale Paris, 2004. p. 99, 181
- [135] J. A. van Oijen and L. P. H. de Goey. Modelling of premixed laminar flames using flamelet-generated manifolds. *Combustion Science and Technology*, 161(1) :113–137, Dec 2000. p. 99
- [136] W. P. Jones and R. P. Lindstedt. Global reaction schemes for hydrocarbon combustion. *Combustion and Flame*, 73 :233–249, 1988. p. 99, 100, 149
- [137] Alessio Frassoldati, Alberto Cuoci, T. Faravelli, Eliseo Ranzi, C. Canusso, and Daniele Tolazzi. Simplified kinetic schemes for oxy-fuel combustion. In *1st International Conference on Sustainable Fossil Fuels for Future Energy*, 2009. p. 99, 100, 104
- [138] A. Abou-Taouk, I. R. Sigfrid, R. Whiddon, and L. E. Eriksson. A four-step global reaction mechanism for cfd simulations of flexi-fuel burner for gas turbines. *Turbulence, Heat and Mass Transfer*, 7, 2012. p. 104
- [139] B. Farcy, A. Abou-Taouk, L. Vervisch, P. Domingo, and N. Perret. Two approaches of chemistry downsizing for simulating selective non catalytic reduction denox process. *Fuel*, pages 291–299, 2014. p. 104
- [140] José F. Cariena and Mariano Santander. Dimensional analysis. *Advances in Electronics and Electron Physics*, 72, 1988. p. 112
- [141] Louis Brand. The pi theorem of dimensional analysis. *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, 1 :35–45, 1957. p. 112, 216

- [142] J. Bertrand. Sur l'homogénéité dans les formules de physique. *Comptes rendus*, 85(15) :916–920, 1878. p. [112](#)
- [143] E. Buckingham. On physically similar systems ; illustrations of the use of dimensional equations. *Physical Review*, 4 :345–376, 1914. p. [112](#)
- [144] Robert J. Kee, Fran M. Rupley, , and Ellen Meeks. *CHEMKIN-III : a FORTRAN Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas - Phase Chemical and Plasma Kinetics*. Sandia National Laboratories, Livermore, CA 94551-0969, 1996. p. [113](#), [114](#), [217](#)
- [145] Coursera. Machine learning, 2017. p. [117](#), [127](#), [156](#)
- [146] Lionel Elliott, Derek B. Ingham, Adrian G. Kyne, Nicolae S. Mera, Mohamed Pourkashanian, and Christopher W. Wilson. An informed operator based genetic algorithm for tuning the reaction rate parameters of chemical kinetics mechanisms. In *GECCO 2004*, 2004. p. [124](#), [128](#), [138](#), [140](#)
- [147] Wolfgang Polifke, Weiqun Geng, and Klaus Dobbeling. Optimization of rate coefficients for simplified reaction mechanisms with genetic algorithms. *Combustion and Flame*, 113 :119–135, 1998. p. [124](#), [127](#), [140](#)
- [148] Charles-Etienne Martin. *Etude energetique des instabilites thermo-acoustiques et optimisation genetique des cinetiques reduites*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, Dec 2005. p. [127](#), [128](#), [131](#), [135](#), [136](#), [139](#), [140](#)
- [149] Felipe Petroski Such, Vashisht Madhavan, Edoardo Conti, Joel Lehman, Kenneth O. Stanley, and Jeff Clune. Deep neuroevolution : Genetic algorithms are a competitive alternative for training deep neural networks for reinforcement learning. *ArXiv*, 2018. p. [127](#)
- [150] Charles Darwin. *On the Origin of Species by Means of Natural Selection, or The Preservation of Favoured Races in the Struggle for Life*. John Murray, Albemarle Street, 1859. p. [127](#)
- [151] George Mendel. Versuche über pflanzenhybriden. *Verhandlungen des naturforschenden Vereines in Brünn*, 1866. p. [127](#)
- [152] Dan Simon. *Evolutionary Optimization Algorithms : Biologically-Inspired and Population-Based Approaches to Computer Intelligence*. Wiley, 2013. p. [127](#), [128](#), [137](#)
- [153] John H. Holland. *Adaptation in Natural and Artificial Systems*. The University of Michigan Press, 1975. p. [127](#), [130](#)
- [154] Ingo Rechenberg. *Evolutionstrategie : Optimierung technischer Systeme nach Prinzipien der biologischen Evolution*. PhD thesis, Fromman-Holzboog, Stuttgart, 1971. p. [127](#)
- [155] Hans Paul Schwefel. *Evolutionstrategie und numerische Optimierung*. PhD thesis, Technical University of Berlin, Department of Process Engineering, 1975. p. [127](#)

- [156] Zbigniew Michalewicz. *Genetic Algorithms + Data Structures = Evolution Programs*. Springer, 1995. p. [128](#), [131](#), [136](#)
- [157] Kenneth A. De Jong. Genetic algorithms are not function optimizers. In *Foundations on Genetic Algorithms*, 2002. p. [130](#), [136](#), [137](#), [145](#), [147](#)
- [158] Rudolf Kruse, Christian Borgelt, Christian Braune, Sanaz Mostaghim, and Matthias Steinbrecher. *Computational Intelligence A Methodological Introduction*. Springer, 2016. p. [130](#), [131](#), [136](#), [137](#), [139](#), [147](#)
- [159] David E. Goldberg. *Genetic Algorithms in Search, Optimization, and Machine Learning*. Addison-Wesley Publishing Company, 1989. p. [131](#), [137](#)
- [160] L. Eliotta, D.B. Inghama, A.G. Kyneb, N.S. Merab, M. Pourkashanian, and C.W. Wilson. Genetic algorithms for optimisation of chemical kinetics reaction mechanisms. *Progress in Energy and Combustion Science*, 39 :297–328, 2004. p. [131](#)
- [161] James E. Baker. Reducing bias and inefficiency in the selection algorithm. In *Proceedings of the Second International Conference on Genetic Algorithms and their Application*, 1987. p. [133](#)
- [162] Andre Neubauer. Adaptive non-uniform mutation for genetic algorithms. In *International Conference on Computational Intelligence*, 1997. p. [136](#)
- [163] Carlos M. Fonseca and P.J. Fleming. An overview of evolutionary algorithms in multiobjective optimization. *Evolutionary Computation*, 3(1) :1–16, 1995. p. [139](#)
- [164] J.D. Schaffer. Multiple objective optimization with vector evaluated genetic algorithms. In *Proceedings of the 1st International Conference on Genetic Algorithms*, 1985. p. [139](#)
- [165] Elaheh Neshat and Rahim Khoshbakhti Saray. An optimized chemical kinetic mechanism for hcci combustion of prfs using multi-zone model and genetic algorithm. *Energy Conversion and Management*, 2015. p. [140](#)
- [166] Ansys Inc. *ANSYS Fluent Theory Guide*, 2015. p. [163](#), [164](#), [165](#), [166](#), [203](#), [206](#)
- [167] D. P. Schmidt, I. Nouar, P. K. Senecal, C. J. Rutland, J. K. Martin, and R. D. Reitz. Pressure-swirl atomization in the near field. In *SAE Paper*, 1999. p. [163](#)
- [168] P Rosin and E. Rammler. The laws governing the fineness of powdered coal. *J. Inst. Fuel*, 7 :29–36, 1933. p. [163](#)
- [169] C. Weber. Zum zerfall eines flüssigkeitsstrahles. *ZAMM*, 11 :136–154, 1931. p. [163](#)
- [170] Z. Han, S. Perrish, P. V. Farrell, and R. D. Reitz. Modeling atomization processes of pressure-swirl hollow-cone fuel sprays. *Atomization and Sprays*, 7(6) :663–684, 1997. p. [164](#)

- [171] Marc Massot. Ecoulements diphasiques. Cours Centrale Paris. p. 165
- [172] J.M. Senoner, M. Sanjosé, T. Lederlin, F. Jaegle, M. García, E. Riber, B. Cuenot, L. Gicquel, H. Pitsch, and T. Poinsot. Eulerian and lagrangian large-eddy simulations of an evaporating two-phase flow. *Comptes Rendus Mecanique*, 337 :458–468, 2009. p. 165
- [173] Marta García. *Développement et validation du formalisme Euler-Lagrange dans un solveur parallèle et non-structuré pour la simulation aux grandes échelles*. PhD thesis, INP Toulouse, 2009. p. 165, 166
- [174] R. S. Miller, K. Harstad, and J. Bellan. Evaluation of equilibrium and non-equilibrium evaporation models for many droplet gas-liquid flow simulations. *International Journal of Multiphase Flow*, 24(6) :1025–1055, 1998. p. 166
- [175] S. S. Sazhin. Advanced models of fuel droplet heating and evaporation. *Progress in Energy and Combustion Science*, 32 :162–214, 2006. p. 166
- [176] W. E. Ranz and W. R. Jr. Marshall. Vaporation from drops, part i. *Chem. Eng. Prog.*, 48(3) :141–146, 1952. p. 166
- [177] W. E. Ranz and W. R. Jr. Marshall. Evaporation from drops, part i and part ii. *Chem. Eng. Prog.*, 48(4) :173–180, 1952. p. 166
- [178] T. Poinsot and D. Veynante. *Theoretical and Numerical Combustion*. Aquaprint, 2012. p. 180, 208
- [179] Bjorn F. Magnussen. On the structure of turbulence and a generalized eddy dissipation concept for chemical reaction in turbulent flow. In *19th American Institute of Aeronautics and Astronautics Aerospace Science Meeting*, 1981. p. 180, 182, 183
- [180] J. A. van Oijen, F. A. Lammers, and L. P. H. de Goey. Modeling of complex premixed burner systems by using flamelet-generated manifolds. *Combustion and Flame*, 2001. p. 181
- [181] H. Tennekes. Simple model for the small scale structure of turbulence. *Physics of Fluids*, 11(3) :669–671, 1968. p. 182
- [182] Bjørn F. Magnussen. The eddy dissipation concept a bridge between science and technology. In *ECCOMAS Thematic Conference on Computational Combustion*, 2005. p. 182, 183
- [183] Inge R. Gran and Bjørn F. Magnussen. A numerical study of a bluff-body stabilized diffusion flame. part 2. influence of combustion modeling and finite-rate chemistry. *Combustion Science and Technology*, 119 :191–217, 1996. p. 183
- [184] Bjørn F. Magnussen. Modeling of pollutant formation in gas turbine combustors based on the eddy dissipation concept. In *Eighteenth International Congress on Combustion Engines*. International Council on Combustion Engines, 1989. p. 183
- [185] Stephen B. Pope. *Turbulent Flows*. Cambridge University Press, 2000. p. 203, 205

- [186] Annick Lesne and Michel Lagues. *Scale Invariance - From Phase Transitions to Turbulence*. Springer, 2012. p. 204
- [187] David Mercier. *Towards Large Eddy Simulation of Two-Way Coupled Two-Phase Flows*. PhD thesis, CentraleSupélec, 2019. p. 205
- [188] L. F. Richardson. *Weather Prediction by Numerical Process*. Cambridge University Press, 1922. p. 205
- [189] P. Spalart and S. Allmaras. A one-equation turbulence model for aerodynamic flows. Technical report, American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1992. p. 206
- [190] David C. Wilcox. *Turbulence Modelling for CFD*. DCW Industries, 1994. p. 206, 207
- [191] B. E. Launder and D. B. Spalding. *Lectures in Mathematical Models of Turbulence*. Academic Press, London, 1972. p. 206
- [192] B. E. Launder and D. B. Spalding. The numerical computation of turbulent flows. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 1974. p. 207
- [193] F. R. Menter. Two-equation eddy-viscosity turbulence models for engineering applications. *AIAA journal*, 32(8), 1994. p. 207
- [194] Franck Richecoeur. *Aérodynamique - Mécanique des fluides*. Ellipse, 2013. p. 210

Titre : Simulation numérique de reformeur autothermique de diesel

Mots clés : reformage autothermique, diesel, mécanismes globaux, algorithmes évolutionnaires

Résumé : Le reformage autothermique, dans lequel une oxydation air carburant permet d'initier les réactions de formation d'hydrogène à partir de carburant et d'eau, semble une voie prometteuse pour la synthèse d'hydrogène à bord de navires. Son application au diesel, carburant majoritairement utilisé dans le secteur maritime, bien que moins bien connue académiquement que celle du méthane, permet une opérabilité du vaisseau sur l'ensemble du globe. Cependant les réacteurs associés sont particulièrement sujets au dépôt de carbone, néfaste pour leur durabilité, et requièrent alors une attention toute particulière au niveau des zones de mélange lors de leur conception. Dans les cas d'écoulements fortement tridimensionnels, une approche RANS couplée à un schéma cinétique décrivant les espèces gazeuses, est le plus souvent utilisée. Ce schéma consiste alors soit en un nombre succinct de réactions empiriques, au risque de se montrer peu précis sur les niveaux de polluants, ou au contraire en des schémas d'une cinquantaine d'espèces issus de la réduction automa-

tique de schémas complets, qui restent cependant trop lourds à utiliser lors d'une phase de conception. L'objectif de la thèse est alors de proposer une méthodologie pour décrire l'impact d'une géométrie sur les niveaux de polluants compatibles avec les outils habituellement utilisés dans le milieu industriel. Ainsi, la description du couplage chimie-écoulement est réalisée par le biais des logiciels Fluent[®] et de la suite Chemkin[®] de ANSYS[®]. Après une analyse de la chimie du reformage autothermique du diesel, une méthode de génération de schémas globaux d'une dizaine d'espèces à partir d'un schéma détaillé est proposée. Elle est, par la suite appliquée avec succès à l'oxydation partielle du n-dodécane. Le schéma est alors utilisé dans la première simulation réactive de reformeur auto-thermique avec injection de diesel liquide réalisée à ce jour. Malgré les difficultés de validation dues au manque de données expérimentales et aux limitations des logiciels imposés, les résultats obtenus sont encourageants.

Title : Numerical simulation of diesel autothermal reformer

Keywords : autothermal reforming, diesel, global schemes, evolutionary algorithms

Abstract : Autothermal reformers use fuel-air oxidation to ensure on-board production of hydrogen from fuel and water. The use of diesel instead of better-known methan, permits the ships to be refuelled all around the world. These systems show strong sensitivity to carbon deposit which reduces their lifetime. Good knowledge of the fuel air mixing is thus required. Academic description of such tridimensional systems usually relies on the application of a RANS simulation coupled with gaseous chemical kinetics mechanisms. These mechanisms can then consist of a few empirical reactions, or of quite large schemes, with more than 50 species derived automatically from big detailed schemes. The resulting description is either not precise enough, or too computationally expensive to be used during the design process. This

thesis thus aims to develop an industrially compatible methodology to describe the impact of the design geometry on pollutant formation. ANSYS[®] software such as Fluent[®] and Chemkin[®] are then used to perform the simulation. An original method of limited size mechanism derivation from larger chemical schemes is proposed. It is successfully applied to the generation of a partial oxidation mechanism of n-dodecane, from the results of diesel reforming chemical analysis. The resulting scheme is then applied to the liquid injection diesel autothermal reformer reactive simulation. Even if validation difficulties result from the lack of experimental data and limitations of the software, it remains the first simulation of this kind in the literature, to our knowledge. Promising results are obtained.

