



HAL
open science

Potentiel de l'ammoniac comme additif à l'éthanol pour les moteurs à allumage commandé

Ronan Pelé

► **To cite this version:**

Ronan Pelé. Potentiel de l'ammoniac comme additif à l'éthanol pour les moteurs à allumage commandé. Génie mécanique [physics.class-ph]. Université d'Orléans, 2023. Français. NNT : 2023ORLE1035 . tel-04496169

HAL Id: tel-04496169

<https://theses.hal.science/tel-04496169v1>

Submitted on 8 Mar 2024

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

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

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE Énergie - Matériaux - Sciences de la Terre et de l'Univers
**PRISME -- Laboratoire Pluridisciplinaire de Recherche en Ingénierie des
Systèmes et Mécanique Énergétique**

THÈSE présentée par :

Ronan PELÉ

soutenue le : **21 décembre 2023**

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

Discipline/ Spécialité : **Énergétique**

Potentiel de l'ammoniac comme additif à l'éthanol pour les moteurs à allumage commandé

THÈSE dirigée par :

Mme MOUNAÏM-ROUSSELLE Christine Professeur, Université d'Orléans - PRISME

RAPPORTEURS :

M. MAUSS Fabian

Professeur, Université technologique de Cottbus

M. VERHELST Sebastian

Professeur, Université de Gand

JURY :

M. BLAISOT Jean-Bernard

Professeur, Université de Rouen-Normandie - CORIA, Président du jury

M. BATTISTONI Michele

Professeur, Université de Perugia

M. BELLETTRE Jérôme

Professeur, Université de Nantes - LTeN

Mme HESPEL Camille

Maître de conférences, Université d'Orléans - PRISME

M. BREQUIGNY Pierre

Maître de conférences, Université d'Orléans - PRISME

Table des matières

Remerciements.....	6
Introduction générale.....	8
Chapitre 1 : Étude thermodynamique des mélanges ammoniac/éthanol	14
1.1 Introduction	14
1.2 Physique de l'équilibre liquide-vapeur.....	15
1.2.1 De la loi des gaz parfaits à l'équation d'état de Peng-Robinson	16
1.2.2 Propriétés de l'équation d'état de Peng-Robinson	17
1.3 Dispositif expérimental de la préparation du mélange liquide ammoniac/éthanol.....	23
1.4 Conclusion.....	25
Chapitre 2 : Étude de l'injection des mélanges ammoniac/éthanol et de leurs processus d'évaporation	27
2.1 Introduction	27
2.2 Physique de l'atomisation.....	28
2.2.1 Atomisation aérodynamique.....	28
2.2.2 Atomisation effervescente	30
2.2.3 Caractéristiques des sprays mono-jet et multi-jets pilotés par les deux différentes physiques d'atomisation	36
2.2.4 Caractérisation empirique du phénomène de Flash boiling.....	42
2.2.5 Vaporisation d'une goutte de mélange	44
2.3 Comparaison entre les sprays d'ammoniac liquide et d'éthanol à un carburant de référence, l'essence	49
2.3.1 Dispositif expérimental	49
2.3.2 Étude morphologique des sprays d'ammoniac, d'éthanol et d'essence purs.....	52
2.3.3 Focalisation sur le Flash boiling de l'ammoniac	59
2.3.4 Amélioration d'une corrélation semi-empirique pour la longueur de pénétration en fonction de paramètres physiques	64
2.3.5 Mesure de la granulométrie	67
2.3.6 Simulation CFD des sprays d'ammoniac et comparaison aux mesures expérimentales	71
2.4 Comparaison entre les sprays des mélanges liquides ammoniac/éthanol.....	72
2.4.1 Étude morphologique des sprays ammoniac/éthanol	72
2.4.2 Étude de la vaporisation des sprays ammoniac/éthanol	77
2.5 Conclusion.....	83

Chapitre 3 : Étude expérimentale et numérique des vitesses de flammes laminaires des mélanges ammoniac/éthanol 85

3.1	Physique d'une flamme de prémélange.....	85
3.1.1	Structure de la flamme laminaire de prémélange	85
3.1.2	Vitesse de flamme laminaire	87
3.1.3	Étirement du front de flamme.....	87
3.2	Méthodes expérimentales de mesure des vitesses de flammes sphériques en expansion.....	88
3.2.1	Vitesse de flamme sphérique à pression constante.....	89
3.2.2	Vitesse de flamme sphérique à volume constant.....	91
3.2.3	Complémentarité des deux méthodes.....	92
3.3	Mesures des vitesses de flammes et mécanismes cinétiques disponibles dans la littérature .	93
3.3.1	Vitesses de flammes de l'ammoniac et de l'éthanol et leurs mélanges disponibles dans la littérature.....	93
3.3.2	Mécanismes cinétiques de l'ammoniac et de l'éthanol et leurs mélanges disponibles dans la littérature	96
3.4	Dispositifs expérimentaux	100
3.4.1	Dispositif expérimental pour la mesure des vitesses de flammes laminaires à pression constante	100
3.4.2	Dispositif expérimental pour la mesure des vitesses de flammes laminaires à volume constant	102
3.5	Résultats des vitesses de flammes pour les mélanges d'ammoniac et d'éthanol.....	104
3.5.1	Vitesses de flammes laminaires à pression constante pour les mélanges ammoniac/éthanol : comparaison avec la littérature	104
3.5.2	Développement d'un nouveau mécanisme chimique	105
3.5.3	Validation d'une corrélation de la vitesse de flamme en fonction de la richesse et du ratio d'ammoniac.....	113
3.5.4	Evaluation des longueurs de Markstein L_b	115
3.5.5	Mesures des vitesses de flammes à volume constant	116
3.5.6	Amélioration du mécanisme cinétique	123
3.6	Conclusion.....	125

Chapitre 4 : Étude des performances et des émissions polluantes des mélanges ammoniac/éthanol dans un moteur à allumage commandé..... 126

4.1	Dispositif expérimental	127
4.1.1	Conditions expérimentales	130
4.1.2	Modélisation cinétique	130
4.2	Résultats	131
4.2.1	Stratégie d'injection homogène	131

4.2.2	Stratégie d'injection stratifiée.....	140
4.3	Conclusion.....	145
	Conclusion Générale	147
	Nomenclatures	150
	Bibliographie.....	153
	Annexes	166

Remerciements

Ce manuscrit est le résultat de trois années de thèse au sein du laboratoire PRISME et en partenariat avec les laboratoires ICARE et à LTeN où j'ai été très content d'y faire mes recherches. Je remercie ces laboratoires de m'avoir accueilli ainsi qu'à toute leur équipe. Merci Sylvie pour ton aide dans chacun de mes déplacements.

Je remercie les rapporteurs, Pr Mauss et Pr Verhelst, d'avoir pris le temps de relire et évaluer ce manuscrit et à l'ensemble du Jury, Pr Blaisot et Pr Battistoni pour examiner ce travail.

Je remercie Fabien Halter et Guillaume Dayma de m'avoir mis à disposition OPTIPRIME à ICARE ainsi que pour leurs disponibilités et leurs conseils.

Je remercie Bruno Moreau pour ses conseils lors des réunions sur la conception du banc de mélange et pour sa manufacture. J'y ai beaucoup appris sur l'utilisation du matériel technique. Je remercie aussi Yahia pour avoir répondu à mes nombreux appels depuis la C2, souvent signe de problème ... et de m'avoir aidé à les résoudre toujours avec bonne humeur.

Je remercie Pierre Bréquigny pour sa disponibilité et son encadrement tout au long de ses trois ans et pour ses conseils pour améliorer et mettre en valeurs les résultats et ses relectures. Je remercie Camille Hespel pour les nombreuses discussions sur les sprays et pistes de réflexion avec beaucoup de formules et dessins sur les tableaux et cahiers toujours dans la bonne humeur. J'ai pu développer des connaissances dans ce domaine qui m'était inconnu.

Un grand Merci à Jérôme Bellettre pour m'avoir accueilli à Nantes au laboratoire LTeN et de m'avoir encadré tout au long de ses trois années et ce même à distance et toujours avec bienveillance. Merci pour tes venues à Orléans afin de voir l'avancement du projet et pour tes conseils avisés et tes relectures.

Un immense Merci à Christine Rousselle pour ton expertise durant tout le projet et de m'avoir fait progresser tout au long de ces trois années et sur l'ensemble des thématiques abordées. Je te remercie pour toutes tes relectures, les répétitions de présentation, les temps de réflexion et les discussions. Tu as toujours été disponible pour répondre à mes questions et éclaircir mes pensées.

J'ai aimé travailler avec vous durant ces trois ans et je vous remercie tous de m'avoir soutenu dans les moments de stress et mais aussi pour les bons moments partagés ensemble lors des barbecues (et même au duit !) ou des conférences. Un regret quand même, de ne pas avoir pu se baigner à Naples ... hein Christine ... bon quand même il y a eu Vancouver, Cardiff et Valence, déjà un beau palmarès ! Merci de m'avoir donné l'opportunité d'aller à toutes ces conférences.

Un grand merci aux soutiens de tous les jours qui font garder le moral et qui amène la pêche Giorgia, Alfredo, les Richards, Caio, Samuel et Lydia et bien sûr une spéciale dédicace à Seif, Nico, Adrien et Alka sans qui les vendredis soir et les week-ends auraient été bien tristes ! Je n'oublierais jamais ces soirées endiablées à discuter des heures alors que ça devait être une seule bière ... (je me suis toujours fait avoir ... bizarre) et à partir danser dans tous les sens. Merci Seif, Nico, Adrien et Alka pour ces merveilleux souvenirs ! Merci à Romain et Mathilde pour les bons moments passés ensemble, le vélo roule toujours ! Merci à Anthony le stagiaire, inoubliable ! Fait attention au projecteur ou au coude de Seif !! Bien sûr merci à Ricardo, le premier que j'ai rencontré au laboratoire et avec qui les barbecues sans Picanha et sans Cachaça auraient été si décevants ! Je te souhaite tout le meilleur !

Un merci à mes amis de Bretagne qui sont toujours là quand on a besoin d'eux et qui dégage une énergie folle ! Merci à mes amis de l'INSA qui m'ont soutenu.

Un grand Merci à ma famille, frère et sœur et à ma mère qui m'ont toujours soutenu dans mes études et aidé à chaque nouvelle étape. Merci à Pascal de m'avoir aidé dans chacun de mes déplacements. Merci à mon père de m'avoir soutenu et encouragé à aller jusqu'au bout de mes études. Un immense merci à Lilian de m'avoir soutenu tout au long de ces trois années de thèse, de m'avoir écouté et de m'avoir encouragé inlassablement à réussir.

Merci à vous tous et aussi à tous ceux que j'ai oublié de citer.

Merci

Introduction générale

L'énergie est un des principaux facteurs de développement économique et sociale [1]. Son accessibilité joue un rôle essentiel pour garantir les besoins vitaux des populations (cuisiner, se chauffer et se déplacer) mais aussi pour produire l'ensemble des biens de consommation. La découverte de nouvelles sources d'énergies a souvent été source d'essor économique. À la fin du XVIII siècle, l'extraction et l'utilisation du charbon en Grande-Bretagne ont créé, avec le développement de la machine à vapeur, de nombreux progrès techniques dans l'industrie du textile, minière, métallurgique et ferroviaire donnant lieu à la première révolution industrielle. Vers les années 1920, de nouvelles technologies comme le moteur à combustion interne ou l'éclairage urbain ont pu être créées via l'utilisation du pétrole et du gaz, c'est la deuxième révolution industrielle. L'impact de ces deux moments est visible sur la consommation des ressources primaires d'énergie, Figure 1, avec l'augmentation d'abord du charbon puis du gaz et du pétrole.

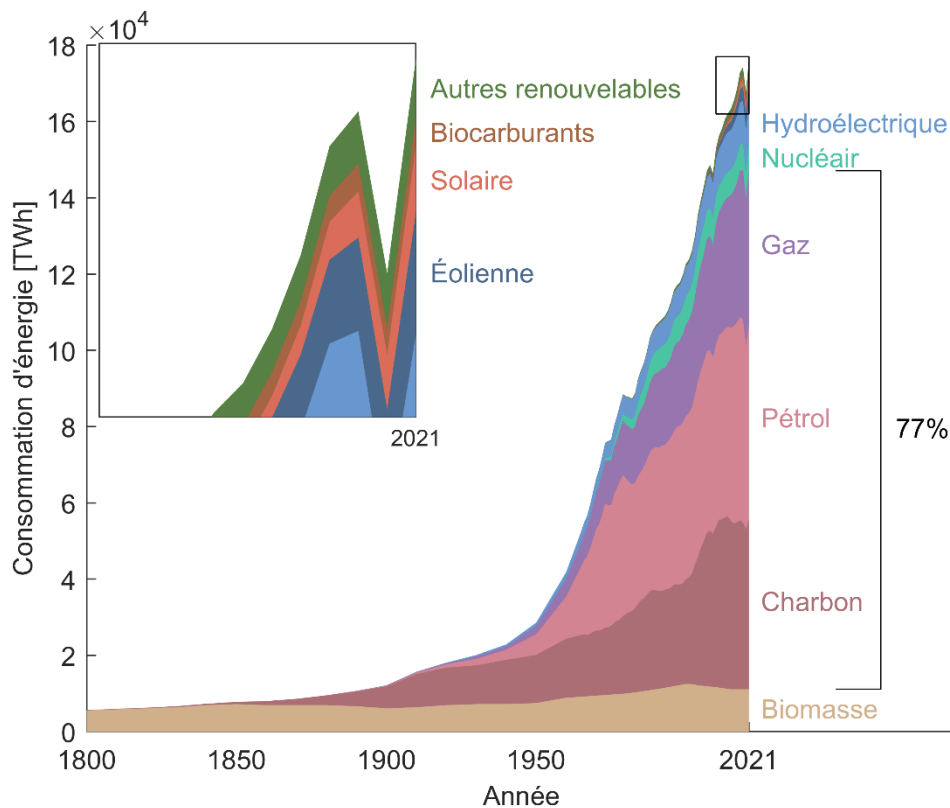


Figure 1 - Évolution et répartition de la consommation d'énergie primaire [2] de la première révolution industrielle à nos jours

En 2021, la proportion des énergies fossiles (pétrole, charbon et gaz) dans la consommation mondiale des énergies est très importante (77%). Cela n'est pas sans impact. En effet, l'utilisation de ces sources d'énergies est très émettrice en gaz à effet de serre (GES), notamment le CO_2 qui résulte de la combustion. Cependant d'autres gaz à effet de serre sont émis comme le méthane CH_4 et le protoxyde d'azote N_2O qui sont majoritairement dus à l'agriculture [3] et l'industrie chimique [4]. Ces espèces sont émises en plus petite quantité mais ont un pouvoir réchauffant beaucoup plus important que le CO_2 jusqu'à 25 fois plus important pour le CH_4 et 300 fois pour le N_2O . De plus, les GES se dégradent difficilement dans l'atmosphère, leurs temps de vie sont d'environ 100 ans, 25 ans et 120 ans pour le CO_2 , le CH_4 et le N_2O respectivement. C'est-à-dire qu'une réduction drastique de ces gaz aurait un effet visible uniquement après un siècle. La Figure 2.a montre les évolutions de ces de polluants entre 1800

et aujourd'hui, en équivalent CO₂. Actuellement 74% des gaz à effet de serre sont dus au CO₂ et donc, à l'usage des énergies fossiles.

Cette augmentation de GES a un fort impact sur le climat global de la Terre. La Figure 2.b montre la concordance entre l'augmentation de la concentration de ces gaz avec la variation de la température globale de la Terre par rapport à la période de 1961-1990. Aujourd'hui, il fait en moyenne 1°C plus chaud sur l'ensemble de la Terre par rapport à la période comparée. La projection à 2100 de ces évolutions [5] est dépendante de la mise en application ou non de mesures environnementales pour limiter et réduire l'usage des énergies fossiles. Ainsi dans le meilleur des scénarios, l'augmentation de la température serait limitée autour de 1,5°C et commencerait même à s'inverser à condition de stopper les rejets des GES vers 2060 et de stocker une partie du CO₂. Cependant, sans aucun changement en termes d'émission de GES et de mesures environnementales, la température pourrait augmenter entre 4 et 5°C sur l'ensemble de la Terre.

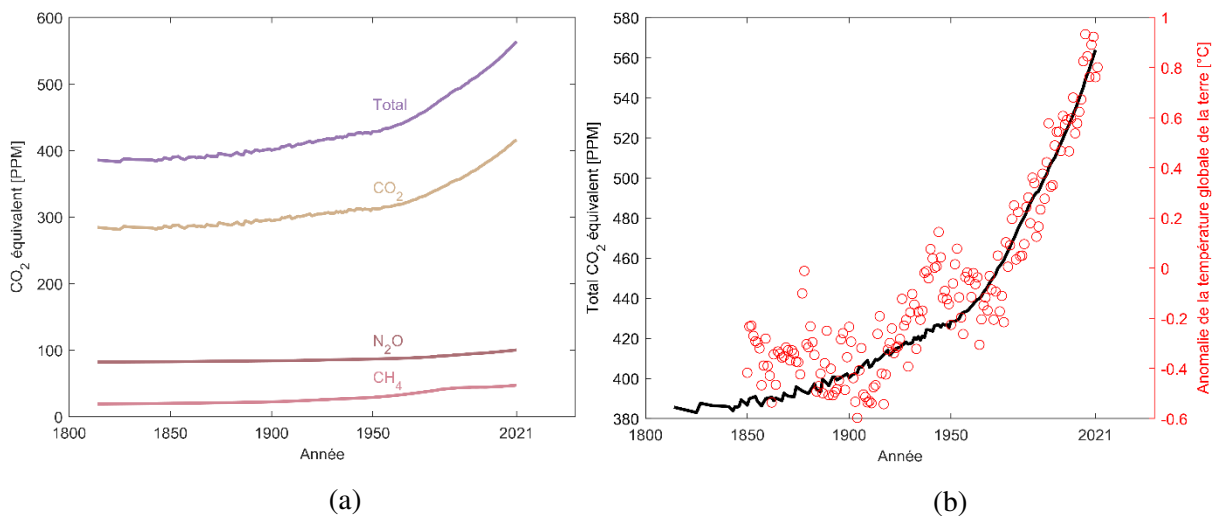


Figure 2 - Évolution (a) des principaux gaz à effet de serre et (b) comparaison entre l'évolution de l'ensemble des gaz à effet et la variation de la température globale de la terre par rapport à la période 1961-1990 [6]

Cette augmentation de la température n'est pas sans conséquences sur nos modes de vie. La production agricole sera fortement impactée par des épisodes météorologiques plus extrêmes, des périodes plus chaudes et plus sèches mais aussi par des périodes avec de fortes précipitations impactant les rendements agricoles. La montée des eaux forcera les villes côtières où 60% de la population mondiale vivent (<150 km de la mer) [7] à s'adapter ou à s'effacer des cartes forçant les habitants à se déplacer vers l'intérieur des terres.

De plus, la demande en énergie mondiale augmentera dans les prochaines décennies car les pays en développement auront besoin d'énergie pour leur essor économique et sociale, Figure 3. Mais ce besoin en énergie et la limitation des conséquences négatives sont viables seulement si nos émissions de GES sont fortement réduites, c'est-à-dire en suivant le meilleur des scénarios et en se substituant des énergies fossiles par de nouvelles formes ou vecteurs d'énergie.

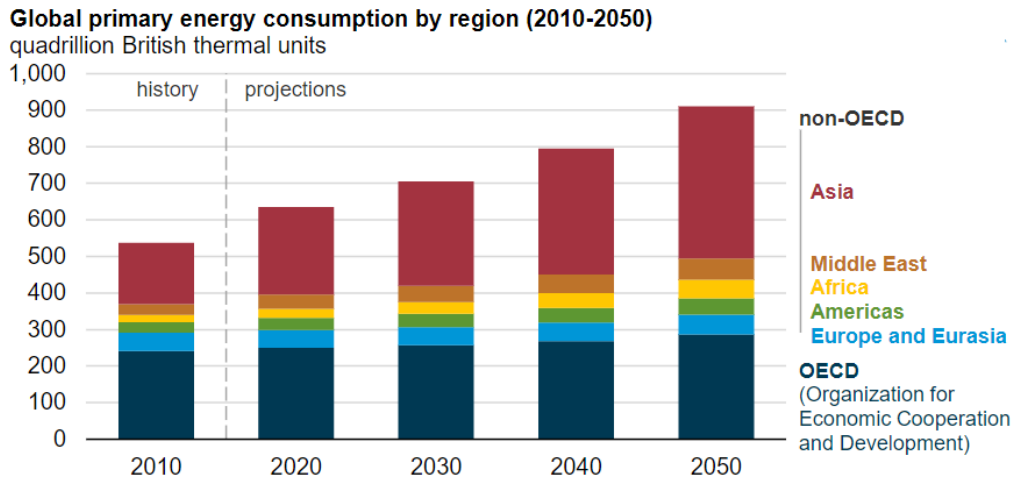


Figure 3 – Évolution projetée de la consommation d'énergie mondiale par régions jusqu'à 2050 [8]

Le déploiement des énergies non émettrices de GES comme les énergies renouvelables (solaire, hydraulique et éolien) est nécessaire pour réduire la part des énergies fossiles. Cependant, ces sources énergies sont dépendantes des aléas climatiques et leur production n'est pas continue et ne peut pas s'adapter à la demande du réseau. Ce risque de sous-production d'énergie peut arriver en cas de faible vent, ensoleillement ou manque d'eau. Mais le risque de surproduction est aussi à prendre en compte car il peut endommager les infrastructures. Néanmoins, cette surproduction pourrait être stockée et redélivrée en cas de sous-production des énergies renouvelables afin de lisser le caractère intermittent de ces énergies. La question du stockage est donc primordiale pour éviter les pertes, augmenter son efficacité mais aussi sa compacité, c'est-à-dire stocker le maximum d'énergie dans un minimum d'espace. Pour cela, plusieurs possibilités sont envisageables comme le stockage par batterie. Cependant en terme de compacité énergétique, celui-ci est très faible [9] et sa durée de stockage est aussi faible, de l'ordre de l'heure voire de la journée [10]. Une autre piste est le stockage chimique qui offre une meilleure compacité de l'énergie, de 2 à 7 fois meilleure [9], et qui possède une durée de stockage de l'ordre du mois voire de l'année [11]. Pour cela, la production via le surplus d'électricité de molécules comme du dihydrogène via l'électrolyse de l'eau peut être utilisée. Ce procédé qui casse la molécule d'eau H_2O en H_2 par un apport d'énergie électrique ($H_2O + \text{énergie} \rightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2$) est une piste qui permettrait de convertir l'énergie électrique brute difficilement stockable en énergie chimique plus facile à stocker. Cette production d'hydrogène est ensuite stockée et réutilisée par le procédé inverse ($H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O + \text{énergie}$) pour récupérer l'énergie afin de la compléter au réseau en cas de sous-production. Néanmoins, pour optimiser le stockage chimique, le stockage de l'hydrogène n'est pas forcément la solution idéale. Stocké sous forme gazeuse, il nécessite d'être comprimé pour augmenter sa densité volumique ou alors d'être liquéfié et donc refroidit jusqu'à $-253^\circ C$, induisant un coût de stockage et de transport important.

Afin d'augmenter la densité énergétique, le dihydrogène produit par l'électrolyse peut être directement transformé en carburant synthétique sous forme liquide dit 'e-fuel', plus facile à stocker et plus dense énergétiquement. La transformation du dihydrogène avec soit du CO_2 récupéré des émissions industrielles ou celui présent dans l'air ou avec de l'azote permet de créer du e-méthanol, e-DMM, e-DME, e-essence, e-diesel ou du e-ammoniac [11]. Le procédé de production d'ammoniac par combinaison de dihydrogène et de diazote est le procédé d'Haber-Bosch. Il est très largement connu et existe depuis plus de 100 ans et permet de produire 180 million de tonnes d'ammoniac chaque année, utilisé principalement pour l'agriculture [12]. L'industrie a donc développé un savoir-faire et des infrastructures pour sa production, sa transportation, son stockage et ses aspects sécuritaires. L'opportunité de la production de dihydrogène via l'électrolyse de l'eau permettrait à la production d'ammoniac de s'affranchir des énergies fossiles qui, actuellement, servent à la production du dihydrogène.

La conversion de l'hydrogène en ammoniac, NH_3 , est intéressante en terme de stockage car l'ammoniac contient 3 atomes d'hydrogène et son stockage sous forme liquide ne se fait qu'à -33°C . L'ammoniac est de 1,8 à 2 fois plus dense que celle de l'hydrogène. La décomposition de l'ammoniac permet de récupérer sur site l'hydrogène qu'il contient ($\text{NH}_3 \rightarrow \frac{3}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{N}_2$). Toutefois, certaines études dont celle de Palys et al. [13] montrent qu'il serait judicieux d'utiliser directement l'ammoniac pour la production d'engrais 'verts', pour des procédés agricoles comme le séchage ou encore comme carburant pour les engins agricoles. Sachant que 23% des émissions de CO_2 sont dues aux transports [14], l'utilisation de l'ammoniac comme carburant éviterait ces rejets car c'est une molécule zéro-carbone. L'ammoniac est de plus en plus considéré comme l'un des carburants décarbonés permettant de répondre aux défis énergétiques et climatiques.

Néanmoins, l'utilisation de l'ammoniac liquide comme carburant n'est pas une première. Durant la seconde guerre mondiale, la Belgique a alimenté sa flotte d'autobus avec de l'ammoniac liquide en raison de la pénurie de gasoil. Ces autobus ont parcouru des dizaines de milliers kilomètres sans accident. Dans les années 60, la NASA a développé une rocket X-15 propulsée à l'ammoniac liquide établissant même des records de vitesse en altitude [15]. L'utilisation de l'ammoniac dans les turbines à gaz [16] et dans les moteurs à allumage commandé a déjà été testée [17]. En 2007, un Dodge Truck a parcouru l'Amérique, de Détroit à San Francisco, en roulant avec un mélange d'essence et d'ammoniac [18]. De plus, les statistiques économiques du département américain de l'énergie [19] montre que l'ammoniac est la molécule avec le coût énergétique depuis sa production jusqu'à son utilisation le plus avantageux comparé à l'hydrogène et à l'essence de synthèse. Ce carburant sans carbone trouve aussi un écho tout particulier dans le secteur maritime. MAN Energy Solutions en Allemagne et le constructeur naval coréen Samsung Heavy Industries ont pris l'initiative de développer le premier pétrolier alimenté à l'ammoniac d'ici 2024 [20] et les projections indiquent que 35% des carburants maritimes seront de l'ammoniac ou de l'hydrogène en 2050. Le potentiel de l'ammoniac comme carburant est donc grand et pourrait être un véritable vecteur d'énergie mais la combustion de l'ammoniac et son implémentation dans les moteurs thermiques traditionnels restent un véritable challenge et de nombreux verrous scientifiques et techniques restent encore à être levés.

Pour cela, la communauté scientifique a commencé à se pencher sur le sujet et à explorer les propriétés fondamentales de l'ammoniac en tant que carburant. Ces études ont montré que l'ammoniac a une combustion plus lente que les carburants conventionnels, 5 à 6 fois plus lente Tableau 1 [21] et son délai d'auto-inflammation est jusqu'à 10 fois plus grand que celui des carburants conventionnels [22,23]. Ces deux propriétés ne relèvent pas d'un avantage pour sa combustion. Il semble donc important de rehausser la réactivité de l'ammoniac. Pour cela plusieurs stratégies sont possibles : augmenter la température, augmenter le ratio d'oxygène dans le mélange [24] ou encore mélanger l'ammoniac avec un autre carburant plus réactif comme le méthane [25,26], le syngas [27], le DMM [28] ou l'hydrogène [21].

Le stockage de l'ammoniac sous forme liquide est préconisé pour densifier l'énergie. Pour l'acheminer dans la chambre à combustion, plusieurs stratégies d'injection ont été développées et existent encore de nos jours : soit une injection dans la ligne d'admission soit directement dans la chambre de combustion. Néanmoins à ce jour, peu d'études se concentre sur l'injection d'ammoniac directement dans la chambre. En 2014, Ryu et al. [29] ont étudié les performances et les émissions d'un moteur type CFR utilisant l'injection directe d'ammoniac gazeux dans un prémélange d'air/essence. Cependant, seul Zacharakis-Jutz [30] a étudié l'injection d'ammoniac liquide directe mélangé au DME dans un moteur à allumage par compression. Ses résultats montrent qu'il faut injecter très en avance le mélange quand la teneur en ammoniac est élevée et souligne que l'injection directe d'ammoniac liquide pur présentera des défis importants pour parvenir à fonctionner. Le principal défi à surmonter est le refroidissement de la chambre à cause de la forte chaleur latente de l'ammoniac. Starkman et al. [31] montre théoriquement que même si la puissance du moteur pourrait être plus élevée avec l'injection directe d'ammoniac liquide, la diminution de la température à l'intérieur de la chambre à combustion pourrait avoir une conséquence

dramatique sur le processus de combustion. Cette diminution de la température est aussi en partie liée au phénomène de Flash boiling, une rapide vaporisation, qui apparaît avec l'injection de l'ammoniac liquide et qui commence à faire le sujet de plusieurs études [32], [33]. Par contre, aucune étude ne s'est penchée sur la caractérisation des sprays d'ammoniac avec des injecteurs classiques du secteur automobile. Une telle étude pourrait permettre de mieux connaître géométriquement le spray et la répartition du carburant dans la chambre à combustion. L'injection directe d'ammoniac liquide est un sujet qui doit être investigué pour bien comprendre son impact sur la combustion. De plus, d'un point de vue technique l'injection directe demande de très forte pression et les pompes d'injection classiquement utilisées ne sont pas adaptées pour l'ammoniac. Il est donc primordial de développer de nouveaux dispositifs compatibles avec l'ammoniac.

Les premières études sur des moteurs ont montré que globalement les performances [34] étaient plus faibles mais proches de celles obtenues avec un carburant classique, tel que le méthane, et que la consommation en carburant est plus importante. Quant aux émissions polluantes, un compromis entre les émissions d'ammoniac imbrulé et des oxydes d'azote NO_x doit être trouvé. À partir des travaux de Westlye et al., [35] sur un moteur à allumage commandé, il a été conclu qu'il peut y avoir des émissions d'ammoniac imbrûlé ainsi que des oxydes d'azote, nocif pour l'environnement. Pour réduire l'impact de ces émissions, une réduction catalytique sélective (SCR) a été développée pour garantir que les émissions d'échappement ne polluent pas l'environnement. De plus, dans certaines conditions, des émissions de N_2O peuvent être observées, ce qu'il faut absolument éviter car ils ont un pouvoir réchauffant 300 fois plus important que le CO_2 .

De nombreux verrous scientifiques doivent être levés concernant l'utilisation de l'ammoniac comme carburant :

- L'augmentation de sa réactivité
- La caractérisation des sprays d'ammoniac avec un injecteur classique (angle, longueur, granulométrie, température)
- La caractérisation du Flash boiling
- L'impact du refroidissement avec l'injection directe
- L'amélioration de ses performances et la diminution de ces émissions lors de son utilisation dans un moteur à allumage commandé

Le travail de Rehbein et al. [36] indique que les mélanges ammoniac/alcools sont de potentiels carburants alternatifs pour le moteur à combustion interne. L'ajout de l'éthanol, plus réactif, permet de palier certains désavantages de l'ammoniac. Le bio-éthanol est le bio-carburant le plus attractif [37]. Il est majoritairement produit à partir de canne à sucre et d'amidon faisant une compétition avec les surfaces agricoles. Cependant de nombreuses recherches essaient de développer des productions de bio-éthanol à partir de déchets agricoles ou d'algues réduisant son empreinte carbone et la compétition avec le secteur alimentaire [38]. Les États-Unis et le Brésil sont les plus importants pays producteurs de bio-éthanol et représentent 80% de la production mondiale qui s'élève à environ 100 000 millions de litres [39]. Il est généralement utilisé comme additif à l'essence pour les applications automobiles. Il présente l'avantage d'avoir des propriétés de combustion similaire à l'essence, vitesse de flammes, indice d'octane, Tableau 1, voir même d'apporter des effets positifs comme la diminution du cliquetis et des émissions polluantes comme le CO et HC [40] et une augmentation du rendement [41]. Cependant, il a aussi des inconvénients comme une plus basse densité énergétique, des démarrages à froid plus difficiles et une usure prématurée de certains composants [39].

La littérature fournie peu d'information sur les mélanges ammoniac/éthanol en termes d'injection et de performances et d'émissions polluantes des mélanges malgré le potentiel de ce mélange. Cependant, une seule étude à ce jour porte sur les vitesses de flammes des mélanges [42]. Cette

étude a permis aussi de fournir un modèle chimique. Néanmoins, les conditions de pressions ne sont pas assez élevées pour représenter les conditions d'allumage dans un moteur.

Certains verrous scientifiques nécessitent d'être levés pour les mélanges ammoniac/éthanol :

- La mesure des vitesses de flammes des mélanges ammoniac/éthanol à des conditions représentatives des moteurs (haute pression et haute température)
- La caractérisation des sprays des mélanges avec un injecteur classique
- Le développement d'un schéma cinétique
- L'évaluation des performances et émissions polluantes dans un moteur à allumage commandé

Tableau 1– Principales propriétés des carburants : ammoniac, éthanol et essence

Propriétés	Ammoniac	Éthanol	Essence
Conditions de stockage	Liquide 20 °C / 9 bar	Liquide 20 °C / 1 bar	Liquide 20 °C / 1 bar
Pouvoir calorifique inférieur (MJ/kg)	18,8	26,9	44,5
Vitesse de flamme laminaire (cm/s) à $\Phi=1,0$; 20 °C ; 1 bar	7	40	58
Température d'auto-inflammation (K) à 1 bar	930	763	503
Indice d'octane	130	109	90-98

Cette thèse sur l'utilisation de l'ammoniac pur et des mélanges ammoniac/éthanol dans un moteur à allumage commandé a pour objectif de lever certains des verrous scientifiques. Pour cela, elle est décomposée en quatre chapitres :

- **Chapitre 1** : Étude thermodynamique des mélanges ammoniac/éthanol
- **Chapitre 2** : Étude de l'injection des mélanges ammoniac/éthanol et de leur processus d'évaporation
- **Chapitre 3** : Étude expérimentale et numérique des vitesses de flammes laminaires des mélanges ammoniac/éthanol
- **Chapitre 4** : Étude des performances et des émissions polluantes des mélanges ammoniac/éthanol dans un moteur à allumage commandé

Chaque chapitre comporte une synthèse bibliographique en première partie. Le **Chapitre 1** approfondit la connaissance sur la miscibilité des mélanges ammoniac/éthanol et propose un modèle robuste pour la représenter. Le **Chapitre 2** caractérise les sprays des carburants purs (éthanol et ammoniac) par rapport au carburant de référence l'essence. Il apporte aussi une première analyse sur le phénomène de Flash boiling pour l'ammoniac. La caractérisation des sprays de mélanges ammoniac/éthanol et ainsi que leur vaporisation est fournie. De plus, il y est proposé un modèle d'évaporation de goutte pour quantifier la température du spray. Le **Chapitre 3** a pour objectif de mesurer la vitesse de combustion à différents niveaux de pressions et de températures représentatives des moteurs à allumage commandé. Un schéma cinétique et une corrélation ont été développés et validés. Le **Chapitre 4** évalue les performances et les émissions polluantes des mélanges et de l'ammoniac pur dans un moteur à allumage commandé pour différentes stratégies d'injection et de charges.

Chapitre 1

Étude thermodynamique des mélanges ammoniac/éthanol

1.1 Introduction

Les mélanges ammoniac/alcools sont de potentiels carburants alternatifs pour le moteur à combustion interne comme montré dans le travail de Rehbein et al. [36]. Cette étude montre aussi la solubilité de l'ammoniac à $T=25^{\circ}\text{C}$ à la pression atmosphérique avec des composés comme les alcools, les acides carboxyliques, les alcanes, les aldéhydes ainsi que d'autres composés. Étant donné que la molécule d'ammoniac est polarisée, un solvant polaire est alors nécessaire pour avoir une forte solubilité. Il est ainsi montré que les groupes comme les alcools et les acides carboxyliques sont fortement solubles avec l'ammoniac car ils sont eux-mêmes polarisés, contrairement aux groupes non polarisés comme les alcanes qui sont très peu miscibles avec l'ammoniac. Une étude plus ancienne [43] montre aussi la solubilité de l'ammoniac à 0°C et 1 atm avec les alcools (méthanol et éthanol) et l'eau car ils sont polarisés contrairement au toluène et à l'éther où l'ammoniac y est très peu miscible. Cependant, il est aussi nécessaire de connaître cette solubilité pour n'importe quelle pression et température, l'étude complète des équilibres entre les phases et les composés est donc requise. Du point de vue du stockage de ces mélanges ammoniac/alcool, l'étude de ces équilibres permet de connaître la pression d'équilibre du mélange. Celle-ci peut beaucoup varier en fonction du mélange car la courbe de pression de vapeur saturante de l'ammoniac est largement supérieure à celle des alcools. Par exemple à 20°C , $P_{\text{NH}_3}^{\text{Sat}} = 855,8\text{kPa}$ soit quasiment 160 fois supérieure à celle de l'éthanol, $P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{\text{Sat}} = 5,4\text{kPa}$. Ainsi la détermination de la pression d'équilibre est primordiale pour concevoir un réservoir capable de résister à ces pressions et aussi pour stocker le mélange en phase liquide.

De plus, la compréhension de ces équilibres est aussi nécessaire pour appréhender les phénomènes de « Flash Boiling » [44] et d'atomisation effervescente [45] lors de l'injection de mélanges binaires. Le « Flash Boiling » est une dépressurisation amenant le liquide dans des conditions de pression sous sa courbe de vapeur saturante. Celui-ci passe alors de l'état liquide à l'état vapeur subitement. La pression d'équilibre du mélange déterminera alors si celui-ci subira la dépressurisation nécessaire pour passer à l'état vapeur. Quant à l'atomisation effervescente, elle a lieu quand un gaz est dissout dans un liquide et que la différence entre leurs pressions de vapeur saturante est suffisamment grande. Le gaz dissout va alors s'échapper rapidement du liquide lors de l'injection créant des bulles de gaz dans le liquide qui exploseront en créant de fines gouttelettes. Cette diminution de la taille des gouttes permet d'accélérer leur vaporisation. L'équilibre du mélange entre le gaz dissout et le liquide est donc un paramètre important pour savoir si la quantité de gaz dissout est suffisante pour créer l'atomisation effervescente.

L'équilibre liquide-vapeur est aussi l'une des hypothèses utilisée dans les modèles d'évaporation des gouttes [46]. L'utilisation de ces modèles est indispensable pour représenter numériquement des sprays composés des milliers de gouttelettes qui s'évaporent. Dans le cas de sprays de mélanges binaires, l'emploi des modèles d'équilibre liquide-vapeur simple mais robuste est nécessaire pour représenter fidèlement les résultats expérimentaux tout en limitant le temps de calcul.

L'objectif de cette partie est d'étudier les équilibres liquide-vapeur d'un mélange ammoniac/éthanol en proposant un modèle robuste. Le modèle utilisé a été développé dans les travaux suivant [47], [48], [49], [50] et repose sur équation d'état de Peng-Robinson avec une méthode de contribution de groupe.

1.2 Physique de l'équilibre liquide-vapeur

La Figure 1.1 représente un équilibre à une température T donnée entre deux phases, liquide et vapeur, d'un mélange constitué de « n » espèces. Les fractions molaires du liquide et de la vapeur de l'espèce « i » sont notées respectivement x_i^L et x_i^V et la pression d'équilibre est notée P_{eq} .

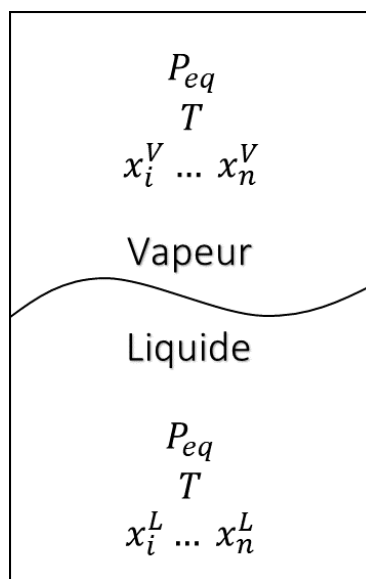


Figure 1.1 - Représentation d'un équilibre entre deux phases, liquide et vapeur, d'un mélange constitué de « n » espèces

L'équilibre est établie quand les potentiels chimiques notés μ entre chaque phases de chaque espèce sont égaux [49]:

$$\mu_i^L(T, P, x_i^L) = \mu_i^V(T, P, x_i^V) \quad (1.1)$$

Le potentiel chimique dans un mélange s'exprime tel que ci-dessous [50]:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^*} \right) \quad (1.2)$$

Où μ_i^* représente le potentiel chimique du composé « i » à l'état des gaz parfaits et le terme $RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^*} \right)$ est un facteur correctif entre l'état des gaz parfaits et l'état réel. f_i et f_i^* sont respectivement les fugacités du constituant « i » dans le mélange réel et idéal suivant la loi des gaz parfaits. Le rapport de ces deux fugacités est appelé de coefficient de fugacité noté ϕ_i .

$$\phi_i = \frac{f_i}{f_i^*} \quad (1.3)$$

Dans le cas des gaz parfaits, f_i^* peut-être simplement définie comme le produit de la fraction molaire du composé « i » et de la pression ce qui correspond à la pression partielle suivant la loi de Dalton.

$$f_i^* = x_i P \quad (1.4)$$

Le coefficient de fugacité est alors exprimé comme ci-dessous :

$$\phi_i = \frac{f_i}{x_i P} \quad (1.5)$$

Pour atteindre l'équilibre des potentiels chimiques, l'équilibre entre les fugacités doit être atteintes :

$$f_i^L = f_i^V \quad (1.6)$$

Ainsi on obtient la relation suivante entre les coefficients de fugacité et les fractions molaires dans les différentes phases pour le composé « i » [51]:

$$x_i^V \phi_i^V P = x_i^L \phi_i^L P \Leftrightarrow \frac{x_i^V}{x_i^L} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} = K_i \quad (1.7)$$

Avec K_i le coefficient de partage. La fraction molaire de la vapeur de l'espèce « i » est alors directement reliée à celle dans le liquide par le coefficient de partage, $x_i^V = K_i x_i^L$.

La détermination des coefficients de fugacité est primordiale pour résoudre l'équilibre du système. Ces coefficients sont reliés à la pression, température et volume molaire par la relation suivante :

$$RT \ln(\phi_i) = \int_0^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (1.8)$$

L'utilisation d'une équation d'état permet la résolution de cette équation.

1.2.1 De la loi des gaz parfaits à l'équation d'état de Peng-Robinson

Les équations d'états sont fondamentales à la thermodynamique. La plus connue est la loi des gaz parfaits qui relie simplement la pression d'un gaz P à son volume occupé V , sa température T et sa quantité de matière n : $PV = nRT$ avec $R=8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ nommée la constante des gaz parfaits. Cependant, ce modèle est limité à des pressions et températures modérées. En 1873, Van der Waals décrit une nouvelle équation prenant en compte les attractions que les molécules exercent les unes sur les autres [52]. L'autre force de cette équation est de permettre la représentation de l'état liquide.

Il décompose la pression en deux termes : une pression répulsive noté P_R et une pression attractive P_A et exprimée comme :

$$P = P_R + P_A \quad (1.9)$$

$$P_R = \frac{RT}{v - b} ; P_A = -\frac{a}{g(v)} \quad (1.10)$$

Où v est le volume molaire, « b » est une constante positive appelée volume d'exclusion ou covolume, « a » est une constante positive qui représente l'attraction entre les molécules et $g(v)$ une fonction du volume molaire. En 1976, Peng et Robinson [53] réutilisent les travaux de Clausius [54] et de Soave [55] et propose leur équations d'état. En 1978, ils adaptent certaines constantes pour prendre en compte les espèces légères. Cette loi peut être aussi considérée pour des mélanges en utilisant des lois de mélanges pour les constantes [56]. L'équation d'état est décrite comme :

$$P = \frac{RT}{v - b_m} - \frac{a_m(T)}{v(v + b_m) + b_m(v - b_m)} \quad (1.11)$$

Avec a_m et b_m , les constantes de l'équation d'état définies pour les mélanges. Elles sont exprimées comme ci-dessous :

$$a_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}(T)) \quad (1.12)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^N x_i b_i \quad (1.13)$$

Où a_i et b_i sont les constantes pour les espèces pur « i » et x_i est la fraction molaire de l'espèce « i » dans le mélange.

$$b_i = 0.0777960739 \frac{RT_{C,i}}{P_{C,i}} \quad (1.14)$$

$$a_i = 0.457235529 \frac{R^2 T_{C,i}^2}{P_{C,i}} \left[1 + m_i \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{C,i}}} \right) \right]^2 \quad (1.15)$$

$$\begin{aligned} \text{Si } \omega_i \leq 0.491 \quad m_i &= 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2 \\ \text{Si } \omega_i > 0.491 \quad m_i &= 0.379642 + 1.48503\omega_i - 0.164423\omega_i^2 + 0.016666\omega_i^3 \end{aligned}$$

Avec ω le factor acentrique des espèces, un paramètre adimensionnel qui caractérise la non-sphéricité des molécules, $T_{C,i}$ et $P_{C,i}$ les températures et pressions critiques et $k_{ij}(T)$ un paramètre d'interaction empirique ajustable entre le composé « i » et « j » variant généralement entre -0,1 et 0,15 [57]. Toutefois, de bonnes prédictions peuvent être obtenues avec $k_{ij} = 0$ pour certaines molécules, [58]. Ce paramètre est développé dans la section suivante.

1.2.2 Propriétés de l'équation d'état de Peng-Robinson

La Figure 1.2 représente de façon détaillée les différentes phases d'une espèce (ici de l'ammoniac) que peut décrire l'équation de Peng-Robinson. Deux isothermes sont représentées avec un trait continu épais, en noir l'isotherme de la température critique de l'ammoniac et en couleurs celle d'une température inférieure à la température critique. Un seul point d'inflexion est observable au niveau du point critique pour l'isotherme en noir. Une isotherme au-dessus de ce point critique ne possède pas de point d'inflexion et donc pas de changement de phase. Le mélange reste homogène en fonction de la pression sans être de la vapeur ni du liquide. L'isotherme en couleurs comporte un changement phase et est représentée par les différentes couleurs. La phase bleue représente la partie liquide de l'espèce pour cette température, si celui-ci est dépressurisé, il croisera la courbe de saturation du liquide en trait fin noir. À ce moment, deux phénomènes peuvent apparaître, soit le liquide commence à se vaporiser à pression constante en suivant la droite horizontale en trait discontinu soit le liquide reste en phase liquide et donc devient métastable : courbe orange (aucune bulle de vapeur n'est formée malgré la dépressurisation). Le point d'inflexion représente la fin de l'état liquide métastable et le liquide passe à

l'état vapeur très rapidement : courbe en jaune. En réalité, ce point n'est pas atteignable à cause d'impureté propice à la nucléation dans le liquide ou sur les parois mais le liquide peut quand même atteindre un état métastable modéré avant de se vaporiser. Quand le liquide est complètement vaporisé, il croise la courbe de saturation de vapeur pour être en phase stable de vapeur. En faisant le chemin inverse, c'est-à-dire en partant de la phase vapeur stable, courbe verte, qui se comprime deux phénomènes peuvent apparaître quand la courbe de saturation est dépassée. La première goutte de liquide peut se former à pression constante, c'est-à-dire en suivant la ligne horizontale discontinue ou alors la vapeur devient métastable en suivant la courbe violette (aucune goutte de liquide ne se forme malgré l'augmentation de pression). Le deuxième point d'inflexion est atteint et la vapeur se change subitement en liquide. Similaire au premier point d'inflexion, il ne peut pas être atteint réellement pour les mêmes raisons. Le passage à l'état métastable traduit un retard de changement phase.

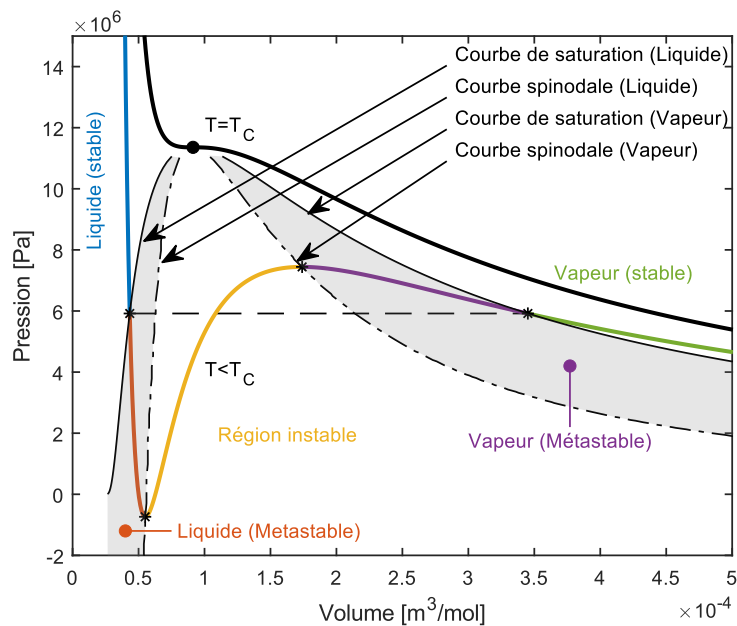


Figure 1.2 – Représentation de deux isothermes via l'équation d'état de Peng-Robinson pour l'ammoniac pur

La Figure 1.3 montre un exemple de la détermination de la pression d'équilibre de l'ammoniac $T=380$ K avec une équation d'état. Pour trouver cette pression d'équilibre, il faut égaliser les aires A1 et A2 [59] ce qui revient à trouver un changement de phase à pression constante.

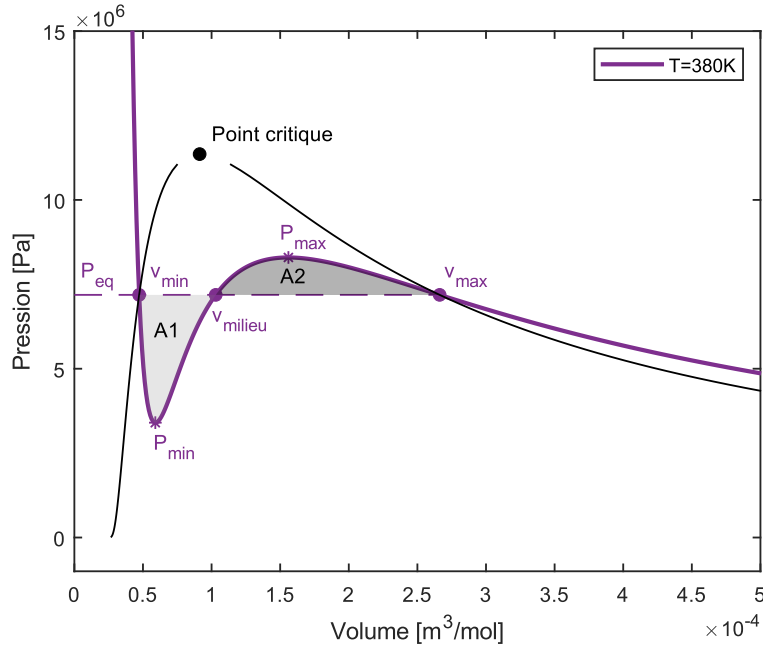


Figure 1.3 - Exemple du calcul de la pression d'équilibre de l'ammoniac à 380K avec l'équation d'état de Peng-Robinson

Pour cela un programme a été développé sous Matlab. La première étape est de chercher les points d'inflexion de l'équation d'état en calculant les dérivées nulles : $\frac{\partial P}{\partial v} = 0$. Ce calcul permet d'encadrer la pression d'équilibre entre la pression minimale obtenue au point d'inflexion du liquide métastable et la pression maximale au point d'inflexion de la vapeur métastable. Ensuite, il convient de poser l'équation $P(v) - P_{eq} = 0$, et de trouver les 3 racines (v_{min} , v_{milieu} et v_{max}) de cette équation. Par une minimisation de la différence au carré entre A1 et A2, P_{eq} est trouvée.

La Figure 1.4 montre 6 isothermes de l'ammoniac avec l'équation de Peng-Robinson. Une isotherme au-dessus de la température critique est tracée en noir et aucun point d'inflexion n'est trouvé donc aucun calcul (comme sur la Figure 1.3) n'est faisable. L'isotherme à la température critique est tracé en bleu et également, aucun calcul de pression d'équilibre n'y est faisable. Cependant, pour les autres isothermes en couleur, la pression d'équilibre est déterminable. Ainsi, la courbe de pression de vapeur saturante est déterminable pour chaque température inférieure à T_c .

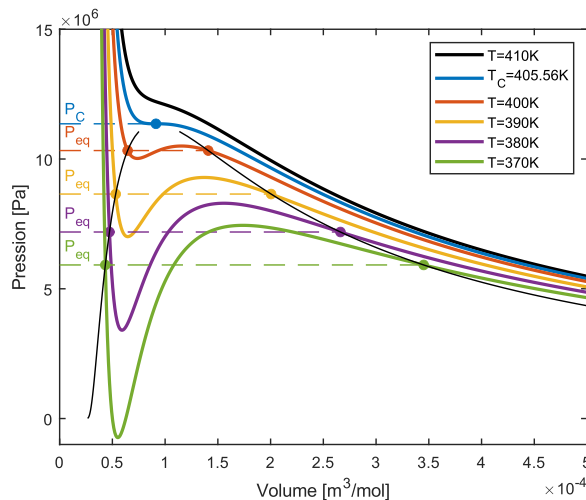


Figure 1.4 - Exemple de déterminations de la courbe de pression saturante de l'ammoniac avec l'équation d'état de Peng-Robinson

La Figure 1.5 compare les courbes de pression de vapeur saturante de l'ammoniac et de l'éthanol déterminées expérimentalement, aux valeurs numériques. Une excellente reproductibilité des données expérimentales est observée avec l'équation de Peng-Robinson.

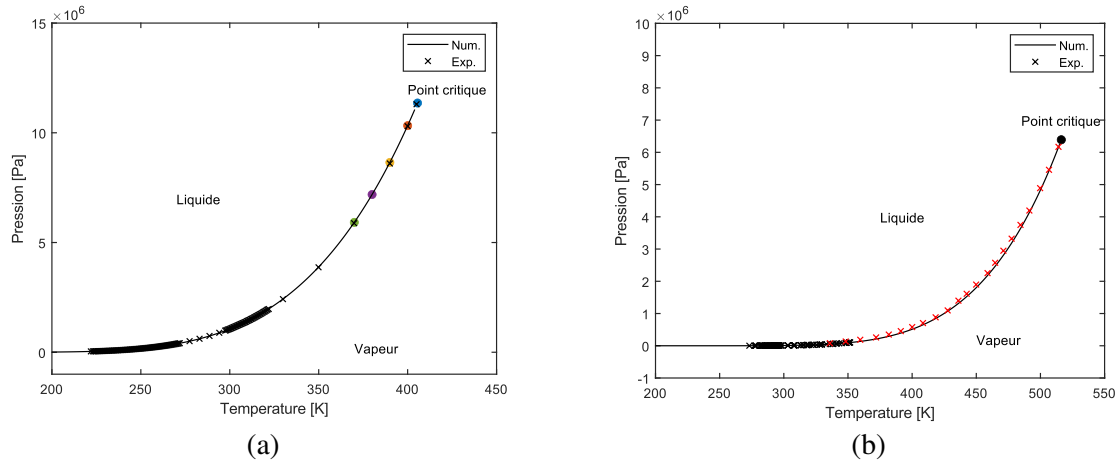


Figure 1.5 - Comparaison entre les courbes de pression de vapeur saturante numériques (Peng-Robinson) et expérimentales (a) de l'ammoniac [60] et (b) de l'éthanol en rouge [61] et en noir [62]

L'équation de Peng-Robinson est donc robuste pour estimer les pressions de vapeur saturante de l'ammoniac et de l'éthanol, comme le montre la Figure 1.5. De plus, les travaux de Li et al. [63] ont montré la performance de cette équation comparée à d'autres équations d'état à reproduire les équilibres liquide-vapeur de CO_2/CH_4 . Cette équation sera donc utilisée pour modéliser nos équilibres ammoniac/éthanol. Ainsi la solution de l'équation (1.8) avec l'équation d'état de Peng-Robinson permet donc d'exprimer le coefficient de fugacité ϕ_i en fonction des autres paramètres de l'équation d'état [49] :

$$\ln(\phi_i) = \frac{b_i}{b_m} \left(\frac{Pv}{RT} - 1 \right) - \ln \left[\frac{P(v - b_m)}{RT} \right] - \frac{a_m}{2\sqrt{2}RTb_m} \left(\delta_i - \frac{b_i}{b_m} \right) \ln \left[\frac{v + b_m(1 + \sqrt{2})}{v + b_m(1 - \sqrt{2})} \right] \quad (1.16)$$

$$\delta_i = 2 \frac{\sqrt{a_i}}{a_m} \sum_{j=1}^N z_j \sqrt{a_j} (1 - k_{ij}(T)) \quad (1.17)$$

L'équilibre liquide vapeur du système binaire peut être résolu. En Annexe A, le détail de la méthodologie est expliqué.

1.2.2.1 Le paramètre d'interaction binaire

Le paramètre d'interaction binaire est un paramètre qui tient en compte des interactions entre les espèces dans un mélange. Ce paramètre peut être calculé par une méthode de contribution de groupes comme expliqué par Jaubert et al. [6]. Cette méthode décompose une molécule en sous-groupe qui vont chacun apporter leur contribution au paramètre d'interaction binaire. Par exemple, le propane est décomposable en deux sous-groupes : deux CH_3 et une CH_2 . L'objectif de cette méthode est de pouvoir quantifier l'interaction d'une molécule qui n'aurait pas été étudiée à une autre uniquement en connaissant les sous-groupes. Pour cela Vitu et al. [48], ont optimisé les paramètres de 10 sous-groupes (CH_3 , CH_2 , CH , C , CH_4 , C_2H_6 , CH -aromatic, C -aromatic, CH_2 -cyclic, CH -cyclique/ C -cyclique) avec 48 espèces et 105 systèmes binaires étudiés à différentes températures et pressions. Ce paramètre est formulé comme ci-dessous (la démonstration est montrée par Privat [8]) :

$$k_{ij}(T) = - \frac{1/2 \left[\sum_{k=1}^{N_g} \sum_{l=1}^{N_g} (\alpha_{ik} - \alpha_{jk})(\alpha_{il} - \alpha_{jl}) A_{kl} \left(\frac{298.15}{T} \right)^{(B_{kl}/A_{kl}-1)} \right] - \left(\frac{\sqrt{a_i} \sqrt{a_j}}{b_i b_j} \right)^2}{2 \frac{\sqrt{a_i a_j}}{b_i b_j}} \quad (1.18)$$

Avec N_g le nombre de sous-groupes, α_{ik} la fraction de la molécule « i » occupée par le sous-groupe « k » (nombre d'occurrence du sous-groupe « k » sur le nombre total de sous-groupes présents de la molécule « i »), A_{kl} et B_{kl} sont les deux paramètres optimisés par sous-groupe ($A_{kl} = A_{lk}$; $B_{kl} = B_{lk}$; $A_{kk} = A_{ll} = B_{kk} = B_{ll} = 0$).

Cependant, pour les systèmes binaires d'ammoniac, NH_3 et d'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ seulement les sous-groupes CH_3 et CH_2 ont été déterminés. Les sous-groupes NH_3 et OH n'ont pas encore été déterminés.

À partir des données expérimentales des mélanges binaires d'ammoniac et de méthanol [64] et d'ammoniac et d'éthanol [65][66], la détermination des paramètres des sous-groupes manquant a été réalisée. Une « routine » Matlab se basant sur la minimisation de l'erreur au carré entre les mesures expérimentales et les résultats numériques a permis de déterminer les paramètres de chaque sous-groupe qui sont résumés dans le Tableau 1.1. Les valeurs des paramètres sont à prendre avec précautions car seulement deux systèmes binaires ont été utilisés pour trouver ces paramètres du fait de peu de données pour les mélanges ammoniac/alcool. D'autres comparaisons avec d'autres systèmes binaires et d'autres molécules ($\text{C}_x\text{H}_y\text{OH}/\text{C}_x\text{H}_y\text{OH}$, $\text{C}_x\text{H}_y\text{OH}/\text{C}_x\text{H}_y$ et $\text{NH}_3/\text{C}_x\text{H}_y$) seraient nécessaires pour affiner les résultats.

Tableau 1.1 - Paramètres des groupes d'interaction ($A_{kl} = A_{lk}$, MPa) et ($B_{kl} = B_{lk}$, MPa)

	CH_3	CH_2	OH	NH_3
CH_3	0	-	-	-
CH_2	$A_{12} = 74,81$; [48] $B_{12} = 165,7$; [48]	0	-	-
OH	$A_{13} = 19,7$ $B_{13} = -27,3$	$A_{23} = 53,3$ $B_{23} = -43,2$	0	-
NH_3	$A_{14} = -15,1$ $B_{14} = -3,3$	$A_{24} = 404,7$ $B_{24} = -124,5$	$A_{34} = -343,4$ $B_{34} = -7,3$	0

La Figure 1.6 compare les résultats après l'optimisation des paramètres entre les données expérimentales et les résultats numériques pour les deux mélanges, ammoniac/méthanol [64] et ammoniac/éthanol [65][66]. Elle montre aussi l'impact du coefficient k_{ij} sur les différents mélanges. Pour cela, les diagrammes d'équilibre ont été tracés avec ou sans k_{ij} . On peut voir qu'après l'optimisation de k_{ij} , son impact sur les mélanges ammoniac/éthanol est très faible car aucune différence n'est visible sur les diagrammes d'équilibre avec ou sans k_{ij} pour toutes différentes températures, Figure 1.6.a et qu'ils sont correctement reproduits dans les deux conditions.

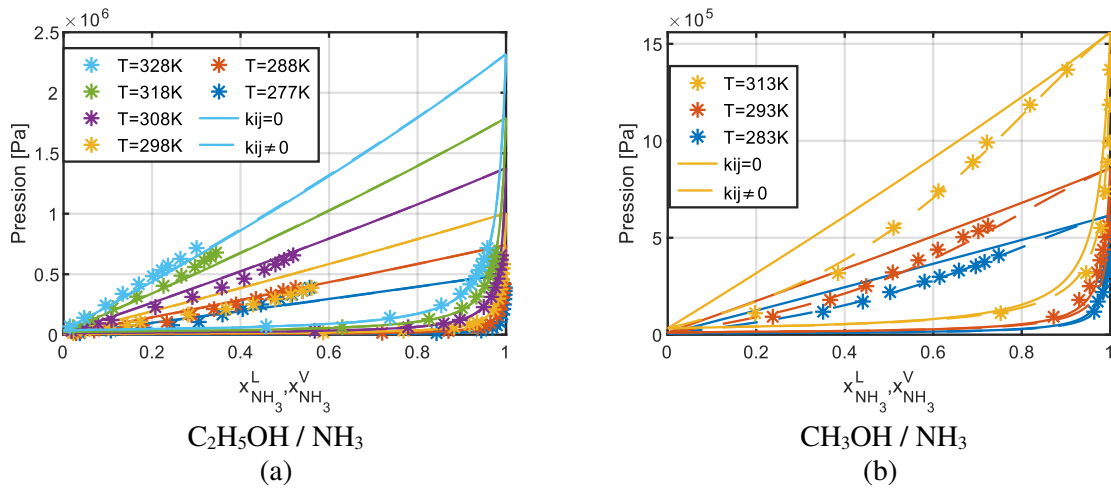


Figure 1.6 - Comparaison entre les mesures expérimentales et les résultats numériques pour différents températures pour des mélanges (a) ammoniac/éthanol et (b) ammoniac/méthanol avec et sans k_{ij}

De plus, sur la Figure 1.7, l'évolution de k_{ij} en fonction de la température pour les mélanges ammoniac/éthanol est très proche de 0 (de -0,0022 à 0,0022) pour les conditions étudiées. Par conséquent, il sera par la suite négligé ($k_{ij} = 0$) pour ces mélanges afin de simplifier les calculs. Cependant, pour les mélanges ammoniac/méthanol, l'hypothèse $k_{ij} = 0$ n'est pas valable car les diagrammes d'équilibre sont mieux reproduits quand $k_{ij} \neq 0$, Figure 1.6.b. De plus, k_{ij} est relativement négatif (de -0.081 à -0.095), Figure 1.7.

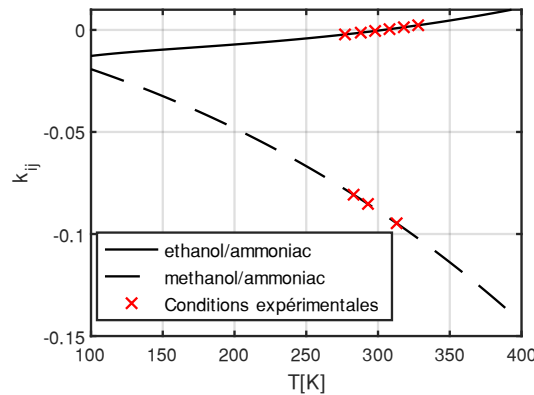


Figure 1.7 - Variation de k_{ij} en fonction de la température pour les mélanges d'ammoniac et éthanol/méthanol

Le calcul des équilibres liquide-vapeur pour des mélanges ammoniac/éthanol est réalisable pour toutes températures et pressions. Le banc de préparation des mélanges est présenté dans la partie suivante.

1.3 Dispositif expérimental de la préparation du mélange liquide ammoniac/éthanol

La Figure 1.8 montre le schéma du dispositif expérimental conçu et dimensionné en début de projet pour préparer les mélanges ammoniac/éthanol qui sont ensuite utilisés pour la partie injection et moteur. La Figure 1.9 est une photographie du dispositif expérimental conçu. Deux réservoirs contenant l'ammoniac et l'éthanol liquides sont pressurisés avec de l'hélium à 15 bar. L'injection des deux liquides dans le mélangeur est contrôlée par une interface Labview permettant d'ajuster l'ouverture des deux débitmètres Coriolis afin d'avoir le bon ratio d'ammoniac. Le mélangeur a été développé à l'origine pour réaliser des émulsions en continu [67]. Il est constitué de deux canaux de section carré de $300\ \mu\text{m}$ et $600\ \mu\text{m}$ de largeur, montés face à face mais légèrement désaxés pour créer un tourbillon dans la zone de mélange. L'ammoniac est injecté via le petit canal et l'éthanol par le grand canal. Avant l'injection des liquides, le vide est préalablement fait dans le réservoir jusqu'aux débitmètres à l'aide d'une pompe à vide. Un capteur de pression est implémenté sur le haut du réservoir ainsi que trois thermocouples à différentes hauteurs. Le mélange est ensuite stocké dans un réservoir transparent pour vérifier l'homogénéité du mélange et la pression d'équilibre puis il est transvasé dans un réservoir opaque et transportable, résistant aux fortes pressions pour être utilisé avec les autres bancs expérimentaux.

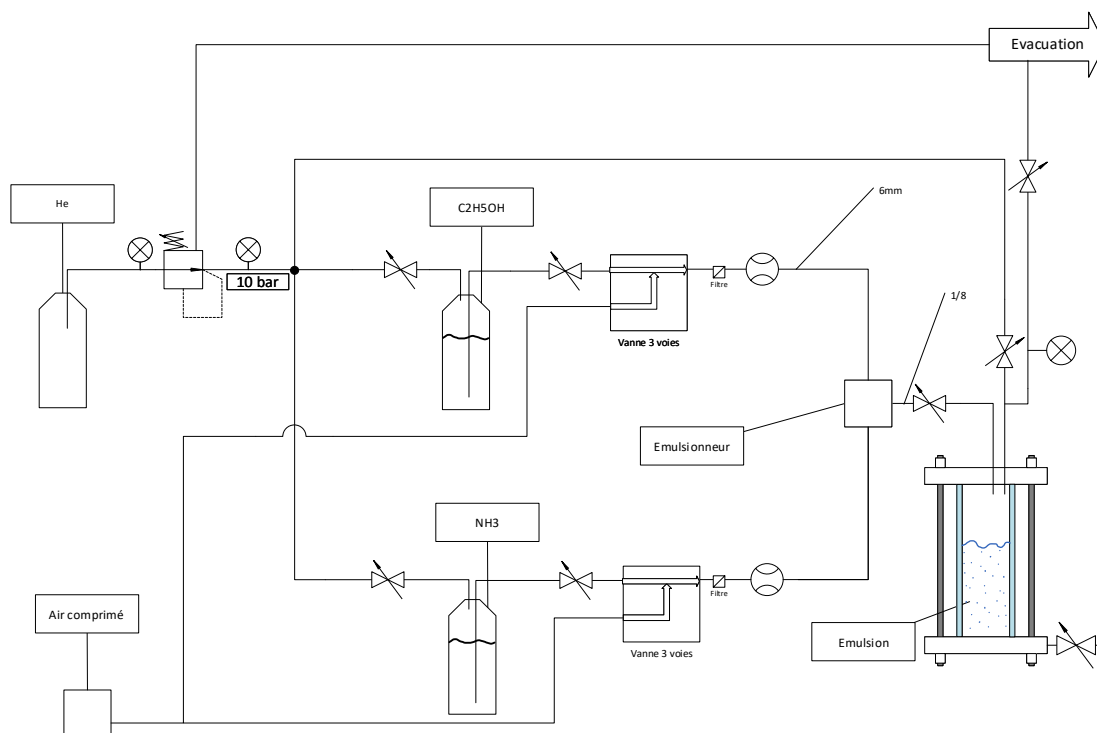


Figure 1.8 – Dispositif expérimental pour la préparation des mélanges ammoniac/éthanol

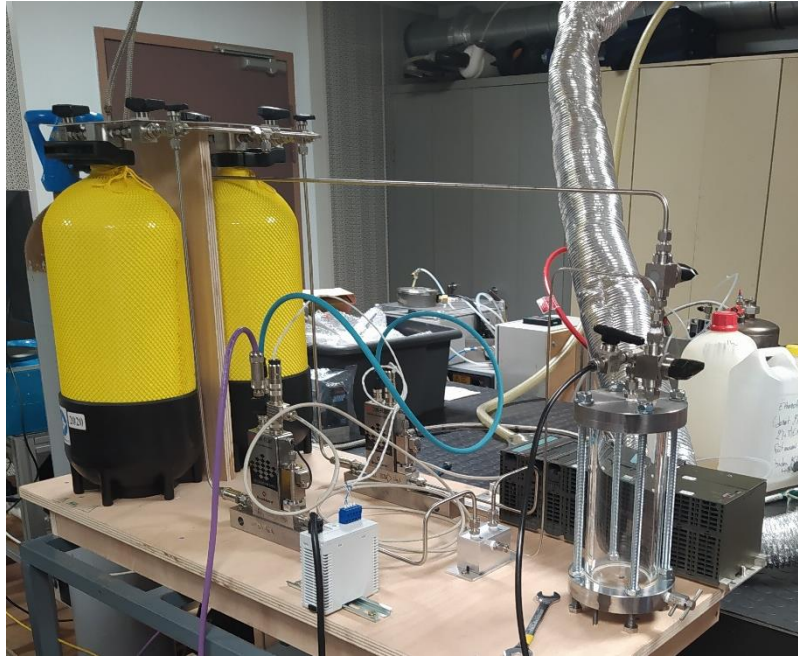


Figure 1.9 – Photographie du banc de mélange

La Figure 1.10 montre les résultats obtenus avec différents mélanges effectués. Le premier mélange est composé d'essence et d'ammoniac avec un ratio de 13% d'ammoniac (massique) et la pression d'équilibre mesurée est de 8,9 bar. Une interface est visible comme montré avec la flèche rouge, Figure 1.10.a. L'essence et l'ammoniac ne sont donc pas miscibles. L'ammoniac se trouve au-dessus et l'essence en dessous par rapport à leurs densités. Au contraire, l'éthanol et l'ammoniac sont miscibles comme le montre la Figure 1.10.b, aucune interface n'est visible, seulement une solution homogène. Pour un ratio de mélange identique, la pression d'équilibre mesurée est 2,5 bar, ce qui est très proche de la valeur théorique de 2,7 bar. Cette pression est bien inférieure que pour le mélange ammoniac/essence car l'ammoniac se solubilise dans l'éthanol faisant baisser la pression. La Figure 1.10.c montre un mélange ternaire composé d'essence, d'éthanol et d'ammoniac. Un mélange de 75% d'essence et de 25% d'éthanol a été préparé puis il est injecté avec 20% d'ammoniac. Un début d'émulsion est observable Figure 1.10.c, zone blanchâtre. L'éthanol joue le rôle de surfactant, espèce qui lie les deux espèces non-miscibles. La pression d'équilibre mesurée est de 8,4 bar. Le mélange n'est pas miscible mais les gouttelettes d'ammoniac sont en suspension dans le mélange essence/éthanol. Cette configuration n'est pas stable dans le temps car une décantation va apparaître séparant l'ammoniac et le mélange.

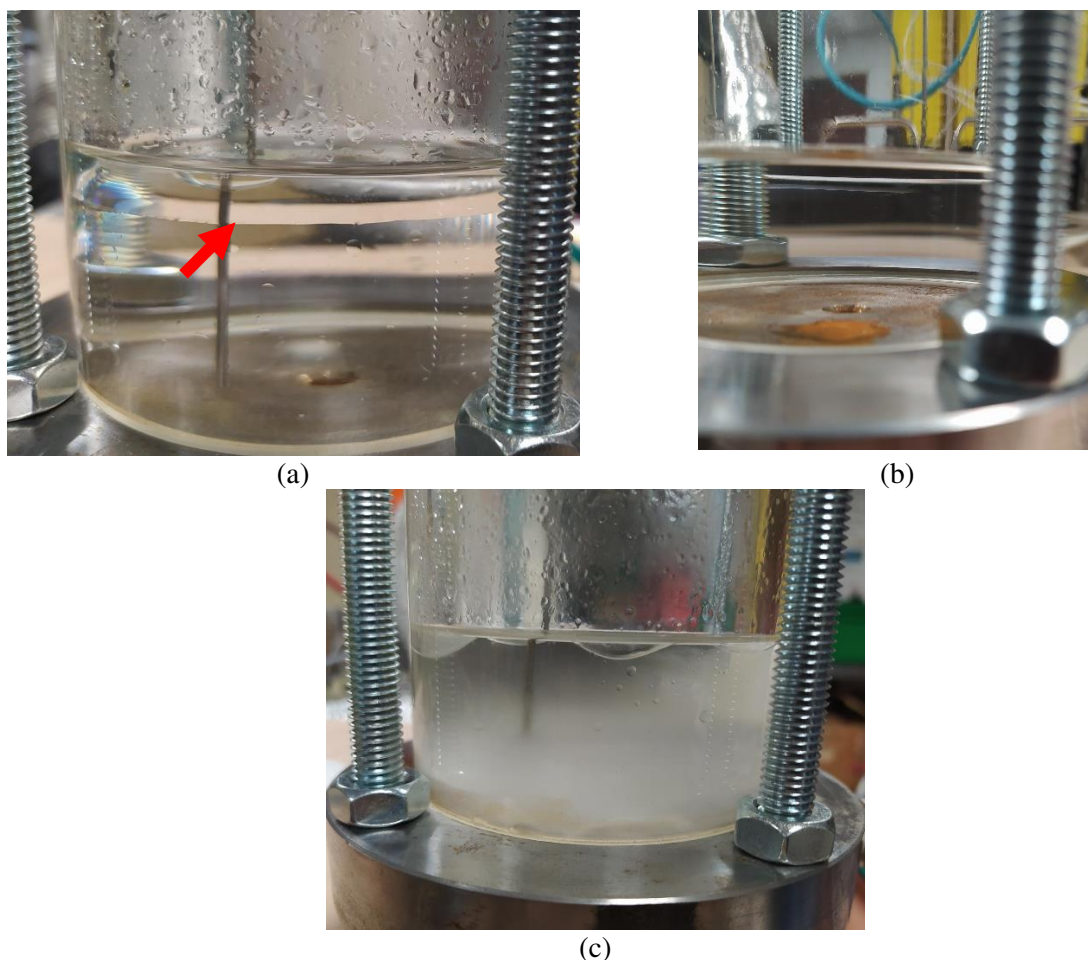


Figure 1.10 – Résultats des mélanges (a) essence/ammoniac (b) éthanol/ammoniac et (c) essence/éthanol/ammoniac

1.4 Conclusion

Trois solutions ont été testés et ont montrées trois types de mélanges liquide/liquide différents. En fonction de la polarité de l'espèce ajoutée avec l'ammoniac, le mélange sera miscible ou non-miscible. L'éthanol est complètement miscible avec l'ammoniac car les deux espèces sont polarisées et qu'aucune interface n'a été observée. L'essence étant très peu polarisé, le mélange est non-miscible et une interface entre les deux liquides est observable. Néanmoins, avec l'ajout d'une troisième espèce jouant un rôle de surfactant, la formation d'une émulsion blanchâtre est obtenue.

La pression d'équilibre est un autre indicateur de la miscibilité du mélange. En fait, en cas de non-miscibilité la pression d'équilibre est très proche de la pression de vapeur saturante de l'ammoniac. A contrario, l'ajout dans l'ammoniac d'une espèce miscible avec une faible pression de vapeur saturante fait chuter la pression du mélange car l'ammoniac se solubilise dans cette espèce.

Cette partie a aussi montré qu'il était possible de calculer la solubilité et les équilibres liquide-vapeur pour chaque condition de pression et de température avec une seule équation d'état pour les mélanges ammoniac/éthanol. La comparaison des calculs numériques avec les données expérimentales disponibles montre la robustesse du modèle. L'hypothèse d'un paramètre d'interaction nul pour les mélanges ammoniac/éthanol a aussi été validée. Les résultats des calculs des diagrammes d'état des mélanges ammoniac/éthanol seront par la suite utilisés pour étudier l'injection liquide des mélanges et leur vaporisation. En effet, durant l'injection, des phénomènes de vaporisation extrêmement rapides apparaissent si les conditions ambiantes de température et de pression sont « sous la courbe pression de vapeur saturante » du fluide. En cas de mélange binaire, seuls les diagrammes d'état permettent de

connaître cette limite. De plus, la vaporisation des gouttes provenant de l'atomisation du liquide est pilotée par l'équilibre thermodynamique entre le liquide et le gaz autour. Pour les mélanges, ces diagrammes sont plus qu'utiles pour modéliser ces équilibres et comprendre leurs vaporisations.

Chapitre 2

Étude de l'injection des mélanges ammoniac/éthanol et de leurs processus d'évaporation

2.1 Introduction

La combustion est une succession de réactions chimiques entre un carburant et un oxydant généralement de l'air qui se passe uniquement en phase gazeuse libérant de l'énergie sous forme de chaleur. La majorité des carburants utilisés pour les moteurs sont soit en phase liquide dans les conditions atmosphériques (diesel, essence) ou pressurisés pour être stockés sous forme liquide (comme le Gaz de Pétrole Liquéfié). Le stockage liquide a l'avantage d'augmenter la densité énergétique par unité de volume permettant une plus grande autonomie du véhicule. La vaporisation du carburant est un enjeu essentiel pour obtenir un maximum de rendement. Pour amener le carburant liquide dans la chambre à combustion, plusieurs stratégies d'injection ont été développées et existent encore de nos jours : soit une injection dans la ligne d'admission soit directement dans la chambre de combustion. L'injection indirecte permet au carburant de se vaporiser dans la ligne d'admission et de remplir la chambre de combustion d'un mélange air/carburant homogène au moment de l'allumage. Les pressions d'injection sont alors de l'ordre de 4-5 bar, suffisant pour permettre l'atomisation avec l'admission. Cependant, l'un des moyens pour diminuer la consommation est l'injection directe : l'inhomogénéité du mélange air/carburant permet de fonctionner à une richesse globalement plus pauvre. Dans ce cas, la stratégie d'injection et le phasage de l'allumage sont fortement liés puisque le processus d'atomisation du carburant devient un paramètre important permettant d'optimiser les performances des moteurs et de réduire les émissions polluantes [68]. La stratégie d'injection 'précoce', c'est-à-dire durant la phase d'admission, se rapproche des conditions de l'injection indirecte, alors que la stratégie d'injection 'tardive' permet par une forte répartition du mélange air/carburant de fonctionner avec un mélange global air/carburant plus pauvre. Les pressions d'injection dans ce type de stratégie sont plutôt élevées [69] car il faut garantir le développement du spray durant la phase de compression et favoriser l'atomisation. Les gouttelettes atomisées augmentent l'interface liquide-air améliorant la vaporisation proprement dite [70,71]. Toutefois, l'effet de la pression d'injection sur l'atomisation est limité à partir d'un certain seuil [69]. Une autre possibilité de réduire la taille des gouttelettes liquides est d'être en condition de Flash Boiling, état thermodynamique qui se produit lorsqu'un liquide 'surchauffé' est rapidement dépressurisé, comme lors de l'injection du carburant à une pression inférieure à la pression de saturation de sa phase liquide [72]. À partir de ce processus, les gouttes sont plus fines, se vaporisant plus rapidement et permettant un mélange air/carburant plus homogène et plus rapidement.

Ce chapitre se focalise sur l'injection de l'ammoniac et de l'éthanol pur et de leurs mélanges, en caractérisant le spray géométriquement. Le processus de vaporisation est de plus quantifié selon les conditions de pression et de température et de la teneur en ammoniac.

2.2 Physique de l'atomisation

Le processus d'atomisation est un paramètre clé pour la vaporisation du carburant. Dans le cas d'un mélange ammoniac/éthanol, il peut être de deux types :

- Une atomisation pilotée par les effets aérodynamiques
- Une atomisation effervescente

Ces deux processus sont décrits d'un point de vue théorique ci-dessous. Le premier est le processus prédominant lors de l'injection de l'éthanol et de l'essence, alors que le deuxième apparaît lors de l'injection de mélanges contenant de l'ammoniac.

2.2.1 Atomisation aérodynamique

L'atomisation d'un spray consiste à fracturer le liquide injecté en gouttelettes. Cette fracturation correspond à un déséquilibre entre des forces de cohésion qui ont pour but de « résister » aux déformations et aux forces de rupture qui vont casser le jet en ligament ou/et gouttelettes. Elle dépend entre autres de la vitesse d'éjection du liquide, la surface d'éjection et des propriétés du fluide injecté (telle la viscosité, la tension de surface et la densité).

La vitesse d'éjection u est définie comme la vitesse du fluide juste à la sortie de trou de l'injecteur. Elle peut être exprimée en utilisant le théorème de Bernoulli et pondérée avec le coefficient de décharge C_d pour considérer un écoulement réel.

$$u = C_d \sqrt{\frac{2\Delta P}{\rho_l}} \quad (2.1)$$

Avec ρ_l et ΔP , la densité du liquide et la différence de pression entre le liquide pressurisé et le milieu ambiant respectivement.

Plusieurs nombres adimensionnels permettent de caractériser et de classer les différents régimes d'atomisation.

- Le nombre de Reynolds nommé Re qui est défini comme :

$$Re = \frac{ud_0}{\nu} \quad (2.2)$$

Avec u la vitesse d'éjection du fluide, d_0 le diamètre du trou de l'injecteur et ν la viscosité cinématique du liquide. Il exprime le ratio entre les forces d'inertie qui sont liées au mouvement du fluide et les forces visqueuses. Ces dernières ont un rôle de « résistance » à l'atomisation tandis que les forces d'inertie favorisent les ruptures du liquide.

- Le nombre de Weber, We qui s'exprime comme :

$$We = \frac{\rho_l d_0 u^2}{\sigma} \quad (2.3)$$

Avec σ sa tension de surface. Il permet d'exprimer le ratio entre les forces d'inertie et les forces de cohésion dues à la tension de surface. Les forces dues à la tension de surface sont aussi un facteur limitant l'atomisation du liquide.

- Le ratio entre les forces visqueuses et les forces d'inertie et de tension de surface est défini par le nombre de Ohnesorge comme :

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} \quad (2.4)$$

Ces nombres adimensionnels sont utiles pour classer les différents régimes d'atomisation comme montré Figure 2.1. Quand les forces de cohésion sont très importantes comparées aux forces de ruptures, le jet n'est pas rompu et l'écoulement est continu. Cependant, quand ce ratio commence à s'inverser les premières ruptures arrivent et en fonction du rapport entre les forces de cohésion et de ruptures différents

régimes sont atteints. Quatre régimes de fractionnement de jet liquide ont été identifiés en fonction de l'augmentation de la vitesse du liquide dans le milieu ambiant [45].

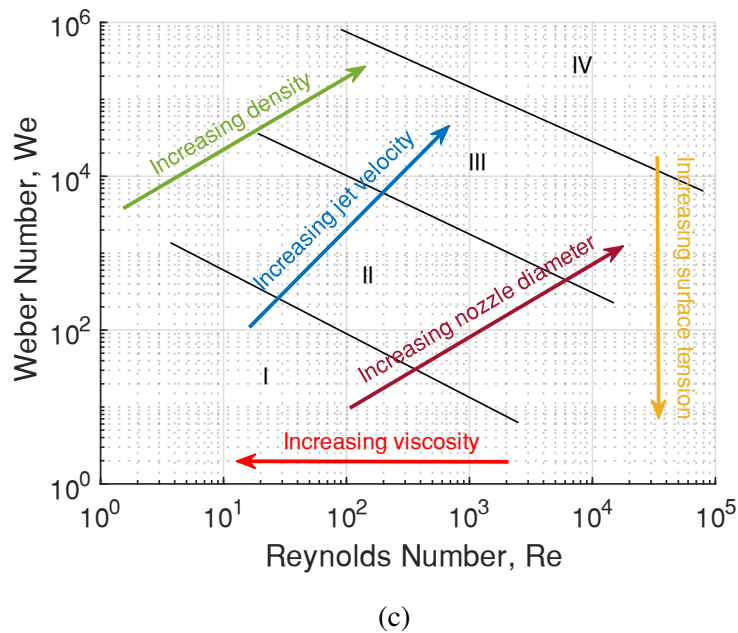
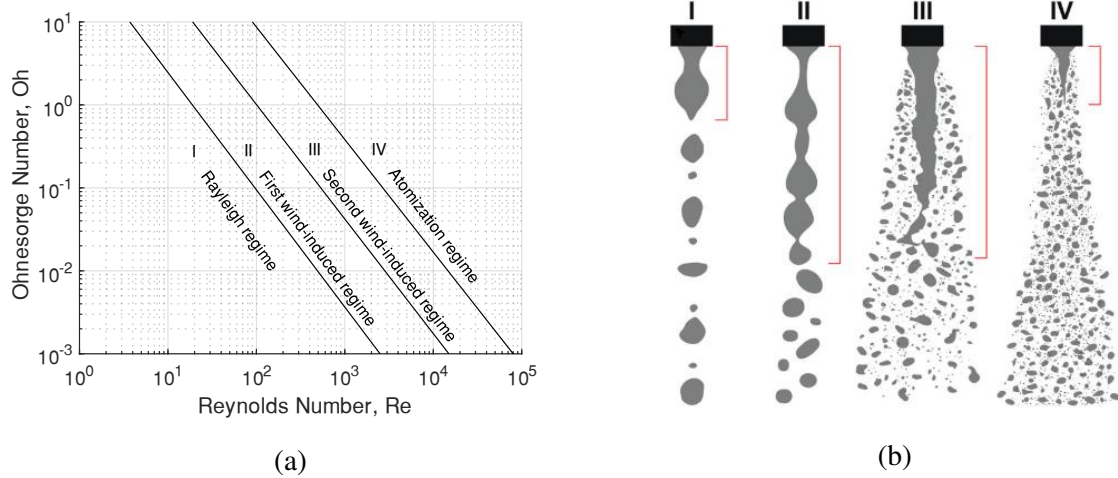


Figure 2.1 – Classification des régimes d'atomisation [73]

I Le régime de Rayleigh : À faible vitesse, l'écoulement est perturbé par des instabilités provenant des tensions superficielles et de l'inertie du liquide créant des oscillations à la surface du liquide. Quand la longueur d'onde critique est atteinte, l'écoulement se rompt et une goutte se forme avec un diamètre qui est approximativement doublé par rapport à celui de l'écoulement. Les effets aérodynamiques sont négligeables dans ce processus. La rupture est retardée avec l'augmentation de la vitesse de l'écoulement.

II Le premier régime induit par l'aérodynamique : L'augmentation de la vitesse d'éjection du liquide développe des turbulences internes qui sont transmises à la surface liquide-gaz accélérant le processus de rupture. Les effets aérodynamiques ne sont plus négligeables et favorisent des oscillations turbulentes à la surface du fluide qui contribuent à la rupture, c'est l'instabilité de Kelvin-Helmholtz. La taille des gouttes est toujours de l'ordre de l'écoulement.

III Le second régime induit par l'aérodynamique : Les effets aérodynamiques sont prédominants dans la rupture de l'écoulement. L'oscillation à la surface cause la désintégration du jet liquide relativement proche de la sortie de l'injection, c'est la première atomisation pilotée par les instabilités de Kelvin–Helmholtz. Ces premières gouttes de liquides vont à nouveau s'atomiser et se rompent à cause des instabilités de Rayleigh-Taylor, c'est la seconde atomisation. Les gouttes formées sont très petites comparées aux échelles macroscopiques de l'écoulement.

IV Atomisation : La vitesse d'éjection est très importante et l'écoulement très turbulent. Les forces aérodynamiques causent la désintégration du liquide juste à la sortie de l'injection. Les gouttes sont très petites. Toutefois, la vitesse d'éjection du liquide n'est pas le seul paramètre qui permet d'atteindre le régime d'atomisation :

- La *différence de pression* entre la pression du liquide et le milieu ambiant est un paramètre clé pour l'atomisation du liquide [74]. En effet, l'augmentation de la pression d'injection permet d'augmenter la vitesse d'éjection et donc d'atteindre une rupture du jet rapide. Cependant, les effets de la pression d'injection sur la réduction de la taille des gouttelettes deviennent limités ou même disparaissent lorsque la pression d'injection atteint un seuil [69].
- La *viscosité* améliore la capacité du fluide à résister aux forces dynamiques et augmente les forces stabilisatrices qui s'opposent à la rupture de l'écoulement. Lefebvre [75] montre que la viscosité est un des paramètres les plus importants dans l'atomisation des fluides : non seulement elle affecte la distribution de la taille des gouttes dans le spray mais elle est pilote aussi le débit de l'écoulement ce qui peut influencer la vitesse d'éjection et donc changer les caractéristiques d'atomisation.
- La *tension de surface* est une force qui résiste à l'expansion de la surface du liquide maintenant le fluide dans une géométrie limitant l'énergie de surface, c'est à dire une sphère. Son augmentation diminue le nombre de Weber limitant l'atomisation.

Figure 2.1.c montre l'influence d'une augmentation de ces paramètres clés dans le diagramme d'atomisation et présente aussi l'influence de la densité du liquide et du diamètre de sortie au niveau de la sortie de l'injection du fluide. L'augmentation de la densité du liquide augmente les forces d'inertie et donc de rupture favorisant ainsi l'atomisation. Un diamètre de plus en plus grand augmente le débit d'injection et par conséquent augmente les forces d'inertie et donc de ruptures.

Les propriétés intrinsèques des fluides comme la tension de surface, la densité ne peuvent être modifiées directement sauf par l'ajout d'une autre espèce avec des propriétés différentes ou par chauffage du carburant. L'amélioration de l'atomisation d'un fluide se fait principalement en modifiant la pression d'injection, la géométrie de l'injecteur ou par l'emploi d'un phénomène physique supplémentaire.

2.2.2 Atomisation effervescente

L'atomisation effervescente consiste à atomiser un liquide par croissance de bulles de gaz directement présentes dans le liquide. Pour cela, plusieurs techniques sont disponibles pour obtenir ces bulles de gaz : l'adjonction de gaz directement dans le liquide dite 'atomisation dynamique' ou en utilisant les propriétés thermodynamiques intrinsèques du fluide injecté [45]. La dissolution de gaz dans un liquide et l'instabilité thermodynamique (pression ambiante très inférieure à la pression de vapeur saturante) permettent aussi d'atteindre l'atomisation effervescente, elle est dite 'thermodynamique'.

2.2.2.1 Adjonction de gaz

L'adjonction de gaz dans le liquide est une méthode permettant de diminuer la taille des gouttes lors de l'injection du liquide ou de diminuer la pression d'injection pour des résultats comparables [76]. L'expansion des bulles de gaz présente dans le liquide injecté à la sortie de l'injecteur améliore nettement le 'break-up' du liquide, comme montré sur Figure 2.2.a. Cette technique a l'avantage de

pouvoir utiliser des orifices plus larges évitant les blocages de liquide très visqueux. La sensibilité à la viscosité des liquides est faible, et l'utilisation de l'air comme gaz effervescent permet d'améliorer la combustion avec une réduction des suies en cas d'application pour les machines thermiques [74]. Pour fonctionner correctement, la différence de pression entre le liquide et le gaz injecté doit être relativement faible. Les deux fluides se mélangent dans une préchambre et convergent ensemble vers l'orifice de sortie. La chute de pression entraîne l'expansion des bulles et rompt le liquide en ligament puis en gouttelettes. L'action destructive de l'expansion des bulles puis de leur explosion est l'aspect caractéristique de l'atomisation effervescente. Cependant, ce phénomène n'est pas le seul amenant à la rupture du liquide. Le gaz lui-même peut déjà avoir affecté la continuité du liquide avant l'orifice de sortie si le ratio Gaz/Liquide (GLR) se trouve au-dessus d'un seuil minimal. Le ratio GLR est un facteur important pour caractériser l'atomisation effervescente. La Figure 2.2.b montre les différents écoulements gaz-liquide qui sont observables. Le premier écoulement 'Bubble flow' est caractérisé par un GLR inférieur à 5%. Les écoulements 'Slug or plug flow' et 'Churn flow' ont un ratio compris entre 5% et 10% et au-dessus de 10%, l'écoulement liquide est majoritairement le long des parois (écoulements de type 'Annular flow' ou 'Wispy-annular flow'). La limite de l'atomisation effervescente est autour de 20% de GLR, au-dessus de ce seuil l'atomisation est davantage similaire à l'atomisation de type 'air-blast'.

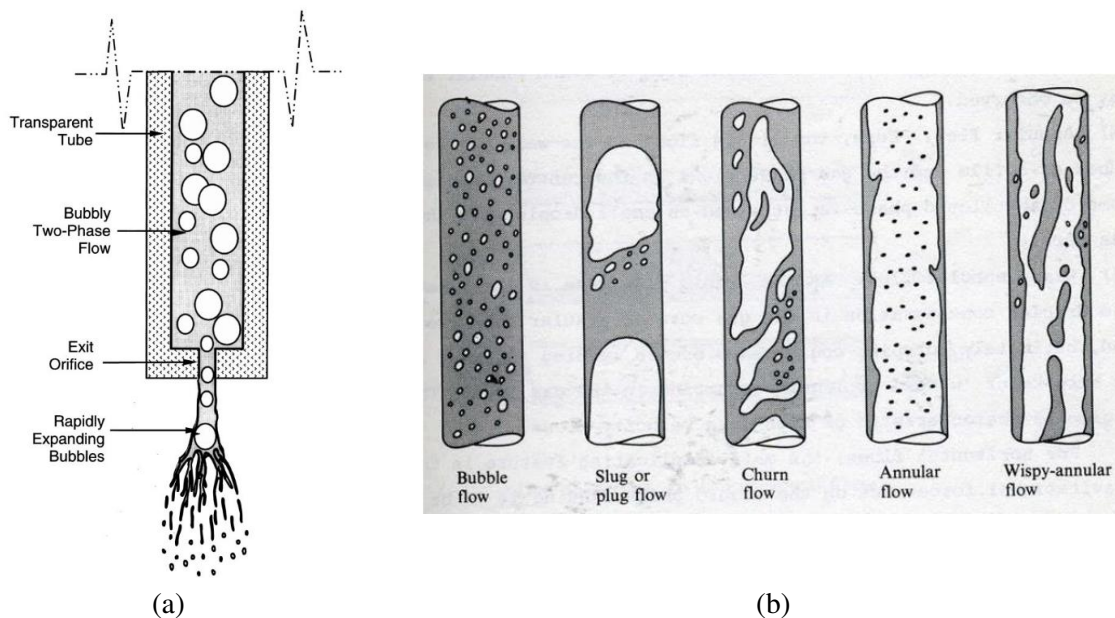


Figure 2.2 – (a) Exemple d'atomisation effervescente [76] et (b) d'écoulements liquide-gaz dans un orifice [74]

L'adjonction de gaz dans le liquide nécessite un aérateur (tige trouée plongeante dans le liquide pour amener le gaz) dans la préchambre.

2.2.2.2 Dissolution de gaz

Une alternative à ce système est la dissolution d'un gaz dans un liquide. Karaeen et al. [77] ont montré l'amélioration de l'atomisation du diesel par la dissolution de CO_2 . La dissolution du dioxyde de carbone est faite préalablement et un unique fluide est utilisé pour l'injection. Quand le fluide composé de diesel et de CO_2 arrive dans l'orifice de sortie de l'injecteur, la nucléation du CO_2 commence due à la dépressurisation du fluide. Les petites bulles de gaz carbonique vont ensuite grossir jusqu'à rompre le liquide. L'addition de 8,2% de CO_2 au diesel a permis d'homogénéiser et de réduire la taille des gouttes de 20% comparée au carburant pur. Cette atomisation est efficace due aux propriétés du gaz carbonique qui a une pression de vapeur saturante de 57,2 bar à 20°C. La très grande différence entre cette pression de vapeur saturante et celle du milieu ambiant va très rapidement amener le CO_2 à se vaporiser par nucléation.

2.2.2.3 Flash boiling

Les propriétés thermodynamiques du carburant lui-même peuvent aussi être favorables à la nucléation des bulles de vapeur dans le liquide créant une atomisation effervescente. Si la pression de vapeur saturante du liquide injecté est au-dessus de la pression du milieu, le liquide passe rapidement en phase vapeur, phénomène appelé 'Flash boiling'. Avant de se vaporiser, le liquide passe par la phase instable du liquide comme montré Chapitre 1 puis quand l'énergie nécessaire au développement des premières bulles de vapeur est atteinte, celles-ci vont se développer à l'intérieur du liquide. Le phénomène de Flash boiling comprend trois étapes : la nucléation des bulles, la croissance des bulles et l'écoulement en deux phases. La nucléation peut prendre place à l'intérieur de l'orifice, elle est dite « interne » : les bulles se développent alors à l'intérieur de l'orifice de l'injecteur et un écoulement diphasique (vapeur et liquide) est éjecté à la sortie de l'orifice. La nucléation peut aussi se faire exclusivement à l'extérieur, elle est dite « externe » : le jet de liquide est intact jusqu'à la fin de l'orifice mais est ensuite rapidement atomisé par la croissance de bulles de vapeur à l'extérieur de l'injecteur [78]. Le Flash boiling est influencé par plusieurs facteurs qui sont propres au carburant comme ses propriétés thermodynamiques, physiques, sa température d'injection [79] mais aussi de l'injecteur lui-même avec la longueur et le diamètre de l'orifice [80], le nombre de trous et leur formes [81], ce qui le rend difficile à caractériser.

Wang et al. [82] ont investigué la transition entre la nucléation dans l'orifice et la formation des gouttelettes. Ils ont observé l'écoulement de n-pentane à travers une chambre transparente jusqu'à son atomisation à la sortie de l'orifice de largeur 2 mm. La Figure 2.3 montre le nouveau modèle de Flash boiling mis en évidence par Wang et al., comparé au modèle classique. Le mécanisme classique suppose une première atomisation à partir du corps liquide puis le processus de nucléation se développe dans les premières gouttes. Les bulles de vapeur grossissent jusqu'à faire exploser les premières gouttes en secondes gouttes beaucoup plus petites. Cependant Wang et al. ont observé qu'en cas de Flash boiling, le corps liquide n'existe plus en sortie de l'injecteur dû à la forte nucléation dans l'orifice. Les bulles de vapeurs grossissent dans l'écoulement, et quand une bulle atteint la sortie de l'injecteur, un fin film de liquide est formé entre la poche de vapeur et la pression ambiante. Ce film croît jusqu'à se rompre en toutes petites gouttes dans la région proche de l'injecteur. Néanmoins ce modèle doit être validé pour d'autres carburant qui ont des propriétés différentes, des injecteurs avec des orifices plus fins et des dimensions différentes et des pressions d'injection supérieures à celle de l'étude (20 bar).

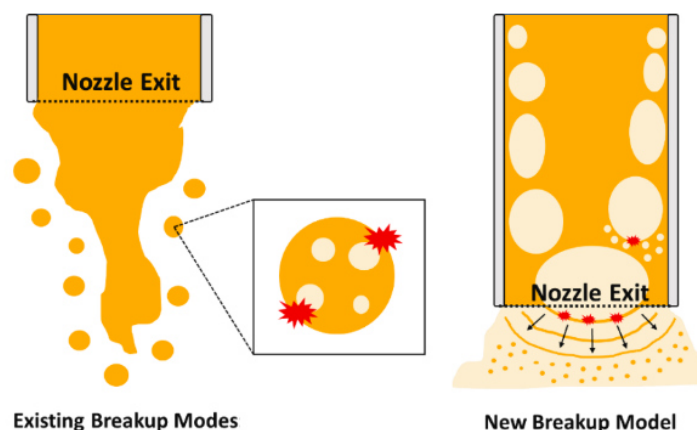


Figure 2.3 – Schéma des mécanismes de ruptures en condition de Flash boiling [82]

Modèle de nucléation théorique :

La nucléation est le processus de formation des bulles des vapeurs dans un liquide lors d'un changement de phase. Deux processus de nucléation sont répertoriés : la nucléation homogène et hétérogène [81]. La nucléation homogène intervient dans un liquide métastable et produit des bulles homogènement distribuées dans le liquide, comme le schématise la Figure 2.4.a. La nucléation

hétérogène apparaît à une interface ou sur les parois plutôt que dans le liquide. Les aspérités présentes sur les parois ou même dans le liquide sont favorables à la nucléation comme sur la Figure 2.4.b.



Figure 2.4 – Les différents régimes de nucléation (a) homogène et (b) hétérogène [83]

La transition de l'état métastable à stable se produit par des perturbations locales qui provoquent la nucléation, si les bulles spontanément créées sont supérieures à la taille critique, elles grossiront sinon elles disparaîtront [84]. La théorie classique de nucléation exprime le taux de formation de nucléation homogène globale J comme :

$$J = C \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right) \quad (2.5)$$

Avec C une constante, ΔG l'énergie d'enthalpie libre nécessaire à franchir pour produire une bulle de rayon critique permettant son développement et k la constante de Boltzmann. Le terme d'énergie est exprimé comme :

$$\Delta G = \Delta G_{Bulk} + \Delta G_{Surf} \quad (2.6)$$

Le terme d'énergie libre est décomposé par deux contributions, l'énergie libre due à la formation d'une nouvelle phase, ce qui a pour effet de diminuer l'énergie libre totale car le système se stabilise et à l'énergie libre due à la formation d'une interface gaz/liquide qui fait augmenter l'énergie libre totale. L'énergie libre « bulk » peut s'exprimer comme :

$$\Delta G_{Bulk} = -V_B \Delta \mu = -\frac{4}{3} \pi R_B^3 \Delta \mu \quad (2.7)$$

$\Delta \mu$ représente la variation de potentiel chimique entre l'état instable et stable et qui est exprimé comme [85] :

$$\Delta \mu = kT \ln(R_p) \quad (2.8)$$

Avec le ratio de pression R_p définie comme :

$$R_p = \frac{P_{sat}(T)}{P_{amb}} \quad (2.9)$$

Avec P_{sat} la pression de vapeur saturée et P_{amb} la pression du milieu dans lequel est injecté le liquide. L'énergie libre « Surf » est exprimable comme :

$$\Delta G_{Surf} = A_B \sigma = 4\pi R_B^2 \sigma \quad (2.10)$$

L'énergie libre totale peut s'exprimer en fonction du rayon de la bulle. La Figure 2.5 montre l'évolution de l'énergie libre et de ses contributions en fonction du rayon de la bulle.

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \pi R_B^3 \Delta \mu + 4\pi R_B^2 \sigma \quad (2.11)$$

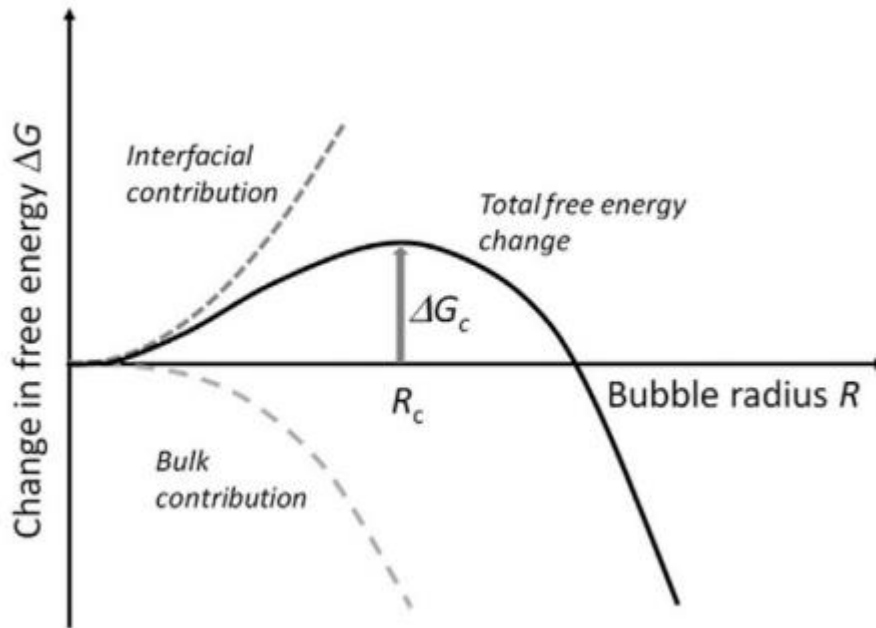


Figure 2.5 – Évolution de l'énergie libre en fonction du rayon de la bulle [86]

Le maximum de l'énergie libre ΔG_c est la barrière énergétique à franchir pour le développement d'une bulle. Une bulle inférieure au rayon critique R_c ne peut survivre car elle n'a pas dépassé la barrière énergétique alors qu'une bulle avec un rayon supérieur au rayon critique se développera. L'énergie libre de barrière ΔG_c est obtenue en posant :

$$\left. \frac{d\Delta G}{dR} \right|_{R=R_c} = 0 \quad (2.12)$$

L'énergie libre critique devient alors :

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta\mu)^2} \quad (2.13)$$

Lamana et al. [85] proposent un changement de variable en utilisant θ , la tension de surface normalisée définie par Girshick et al. [87]:

$$\theta = \frac{S\sigma}{kT} \quad (2.14)$$

S représente la surface de la molécule qui peut être exprimée comme [85]:

$$S = (36\pi)^{1/3} (M/\rho_l N_A)^{2/3} \quad (2.15)$$

La nouvelle forme de l'énergie libre adimensionnelle proposée s'écrit comme :

$$\chi = \frac{\Delta G_c}{kT} = \frac{4\theta^3}{27(\ln R_p)^2} \quad (2.16)$$

Le terme χ correspond à la barrière d'énergie adimensionnelle à dépasser pour former une bulle de vapeur. Si χ est plus petit que 1 alors l'excès de potentiel chimique suffit à dépasser le travail à fournir pour former la première bulle de vapeur et l'ébullition du liquide commence. L'énergie nécessaire à la nucléation ne dépend pas seulement du ratio de pression R_p mais aussi de la taille de la molécule et de la tension de surface. Un θ de plus en plus petit signifie une apparition de l'ébullition et de la nucléation plus rapide. Le Tableau 2.1 montre un exemple de valeur des tensions de surface normalisées pour l'eau, l'éthanol et l'ammoniac. L'eau est l'espèce qui a la plus grande tension de surface normalisée par rapport aux autres molécules, l'ammoniac au contraire possède la plus petite. L'eau sera donc plus « résistante » au développement des bulles de vapeur que l'ammoniac et l'éthanol pour un même R_p .

Tableau 2.1 – Comparaison de valeur de θ , la tension de surface normalisée, entre celles trouvées dans la littérature et ce travail

	Eau	Éthanol	Ammoniac
Tension de surface à 300K [N/m]	0,0728	0,022	0,019
θ à 20°C : [87]	8	-	-
θ à 20°C : ce travail	8,1	5,4	2,87

La première bulle de vapeur nécessite d'avoir une taille minimale pour être capable de se développer. Le rayon critique de la bulle de vapeur peut s'exprimer simplement avec la loi de Laplace :

$$r_c = \frac{2\sigma}{P_{sat} - P_{amb}} \quad (2.17)$$

Cependant, la nucléation intervient dans les conditions de non-équilibre thermodynamique et le rayon critique s'exprime dans cette condition comme [88] :

$$r_c = \frac{2\sigma T_{sat}}{\rho_v \Delta H^{vap} (T_l - T_{sat})} \quad (2.18)$$

La nucléation hétérogène comme montrée Figure 2.4.b se produit sur des irrégularités des parois ou des impuretés en suspension dans le liquide. Par conséquent, la surface de la première bulle formée n'est que partiellement sphérique et donc l'énergie libre ΔG_{surf} liée à l'énergie de création de la surface est plus faible car la surface créée est plus petite qu'une sphère entière. L'énergie libre critique, ΔG_c en nucléation hétérogène est plus faible que celle de la nucléation homogène. Son apparition est donc plus importante et fréquente. L'énergie libre en nucléation hétérogène s'exprime comme :

$$\Delta G_{het} = \Delta G_{hom} f(\vartheta) \quad (2.19)$$

La fonction qui permet de prendre en compte la géométrie de l'irrégularité avec un angle d'ouverture caractéristique ϑ est [89] :

$$f(\vartheta) = \frac{(2 + \cos\vartheta)(1 - \cos\vartheta)^2}{4} \quad (2.20)$$

La théorie de la nucléation est largement utilisée pour modéliser la formation des bulles de vapeur dans une goutte unique et est de plus en plus implémentée dans les modèles de sprays complets pour modéliser l'atomisation dans les conditions de Flash boiling [90].

Ces deux physiques d'atomisations aérodynamiques et/ou l'atomisation effervescente sont donc importantes pour les trois paramètres clés qui caractérisent les sprays : la longueur de pénétration, l'angle du spray et la taille des gouttes. Leur évolutions changent en fonction de la densité et de la température du milieu et de la physique d'atomisation mise en jeu. De plus, la présence d'un seul ou plusieurs jets changent complètement les tendances. L'objectif de la section suivante est de résumer le comportement des sprays avec un injecteur mono-trou et multi-trous selon les deux régimes d'atomisation.

2.2.3 Caractéristiques des sprays mono-jet et multi-jets pilotés par les deux différentes physiques d'atomisation

2.2.3.1 Atomisation d'un spray mono-jet

Atomisation « aérodynamique » :

Desantes et al. [91] proposent un modèle théorique pour le développement d'un spray unique de gasoil. Un jet unique est composé de deux régions différentes : une région de forme conique allant de la buse jusqu'à environ 70 % de la pénétration totale, dite région stable, et une région de forme elliptique, appelée région transitoire ou région instable. La zone transitoire, située au bout du spray, est constituée d'une structure tourbillonnaire très complexe ce qui rend son étude difficile. Le modèle se concentre sur la partie stable du spray (Figure 2.6.a). La structure interne du spray est divisée en 2 autres régions (Figure 2.6.b): la région initiale, située à proximité de l'orifice de la buse, où le carburant sur l'axe 'x' n'est perturbé par l'air entraîné et la région principale ou pleinement développée, où le carburant dans toute la section du spray a été perturbé par l'air entraîné.

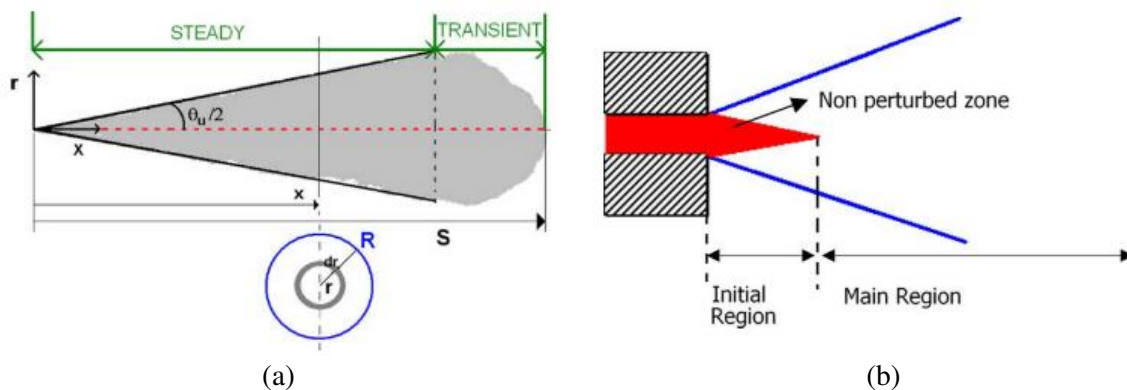


Figure 2.6 – Structure d'un spray unique (a) dans son ensemble et (b) à la sortie de l'injecteur, le rouge correspond à la partie liquide [91].

Le modèle théorique repose sur le fait que l'environnement est au repos, que la vitesse d'éjection et le débit massique restent constants pendant tout le processus d'injection. Ce modèle permet d'explicitier la longueur de pénétration du spray théoriquement simplement par les effets d'entraînement. Ils montrent une dépendance temporelle, $t^{0,5}$, une dépendance à la densité du milieu, $\rho_g^{-0,25}$, et à l'angle du spray. Ils observent aussi d'un point de vue expérimental, une diminution de la longueur de pénétration avec la densité et une augmentation de l'angle à la moitié du spray, comme l'illustre l'exemple Figure 2.7.

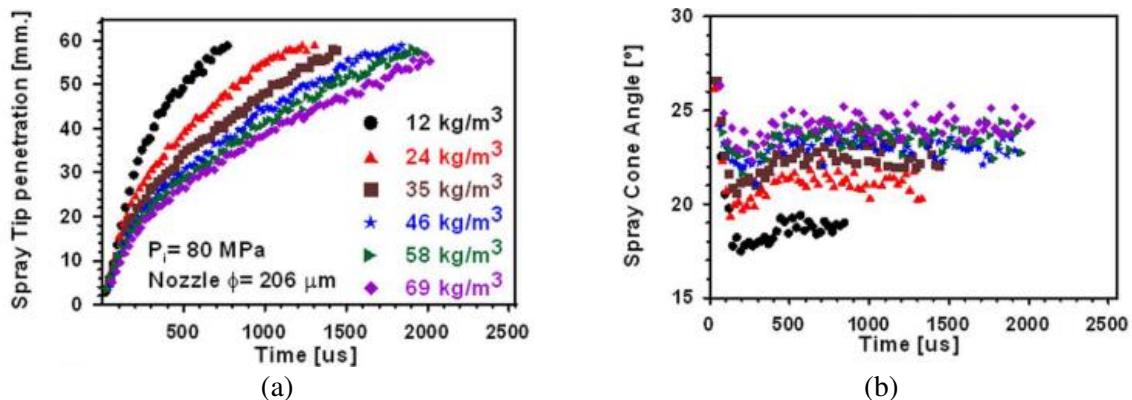


Figure 2.7 – Évolutions (a) des longueurs de pénétration et (b) de l'angle d'un spray unique de diesel en fonction de la densité [91]

Des modèles simples ont aussi été développés dans la littérature pour décrire les sprays mono-jets en termes de longueur de pénétration, angle et diamètre de goutte. Dos Santos et al. [92] présentent un résumé de ces modèles existants. Le modèle de Hiroyasu et al [93] est le plus performant pour la longueur de pénétration. Il décrit le développement du spray en deux parties.

$$S = 0,39 \left(\frac{2\Delta P}{\rho_l} \right)^{0,5} t \quad 0 < t < t_b \quad (2.21)$$

$$S = 2,95 \left(\frac{\Delta P}{\rho_g} \right)^{0,25} (d_0 t)^{0,5} \quad t > t_b \quad (2.22)$$

$$t_b = 28,65 \frac{\rho_l d_0}{(\rho_g \Delta P)^{0,5}} \quad (2.23)$$

La première phase de développement est dominée seulement par la densité du liquide et la différence de pression entre l'injection et le milieu. La seconde partie est inversement proportionnelle à la densité du milieu ambiant. Dent et al. [94] montrent que la longueur de pénétration diminue avec la température ambiante.

Concernant l'angle du spray, l'ensemble des corrélations de la littérature montre que $\tan(\theta) \propto \rho_g^{de\ 0,25\ à\ 0,5}$. L'angle pour un jet seul augmente alors avec la densité du milieu. La dépendance à la température n'est jamais montrée dans les corrélations vu son faible impact. De nombreuses corrélations existent pour le diamètre de goutte de SMD (Sauter Mean Diameter, SMD) et sont à prendre avec précaution.

$$SMD = 3,085 \nu_l^{0,385} \sigma_l^{0,737} \rho_l^{0,737} \rho_g^{0,06} \Delta P^{-0,54} \quad [95] \quad (2.24)$$

$$SMD = 8,7 d_0 (Re_l We_l)^{-0,28} = 8,7 d_0 \left(\frac{u^3 d_0^2 \rho_l}{\sigma_l} \right)^{-0,28} \quad [96] \quad (2.25)$$

Elkoth [95] propose que le SMD soit exprimé en fonction des paramètres physiques du fluide et des conditions du milieu ambiant, ρ_g et ΔP . Varde et al. [96] proposent une relation avec des nombres adimensionnels et la taille du trou de l'injecteur. Globalement, le diamètre des gouttes dépend des propriétés du fluide injecté, de la différence de pression/vitesse d'éjection et du diamètre de l'injecteur. La taille des gouttes diminue si la viscosité ν_l et la tension de surface σ_l diminuent et que la vitesse d'éjection (ou $\Delta P : \Delta P \propto u$) augmente. L'influence de la densité liquide est différente dans les deux équations. Néanmoins, le second régime de rupture est en partie piloté par les instabilités de Rayleigh-Taylor qui se reposent sur la différence de densité entre deux milieux. Donc une plus grande densité du liquide diminue la taille des gouttes.

Atomisation par effet de Flash boiling :

Liu et al. [33] ont étudié un spray mono-jet d'ammoniac pur avec et sans Flash boiling. En condition de Flash boiling, la longueur de pénétration diminue (Figure 2.8.a) due à une réduction de l'inertie dans la direction de pénétration entraînant aussi un élargissement du spray dans la direction radiale. L'angle de spray à la sortie de l'injecteur devient de plus en plus important et la pénétration relativement lente. Ils ont regardé l'effet de la température du milieu sur la longueur de pénétration et peu de changement est observé dans les conditions de Flash boiling (Figure 2.8.b). Cependant Li et al. [32] ont observé un effet inverse sur la longueur de pénétration en fonction de la pression ce qui peut s'expliquer par la forte pression d'injection ($P_{inj}=300$ bar), bien supérieure à celle de l'étude de Liu et al. ($P_{inj}=10$ bar). L'angle à la moitié de la longueur de pénétration est plus grand en présence de Flash

boiling, 50° à 1 bar ($R_p = 0,12$) à 3° à 9 bar ($R_p=1,06$) [33]. La même observation est faite dans l'étude de Li et al.

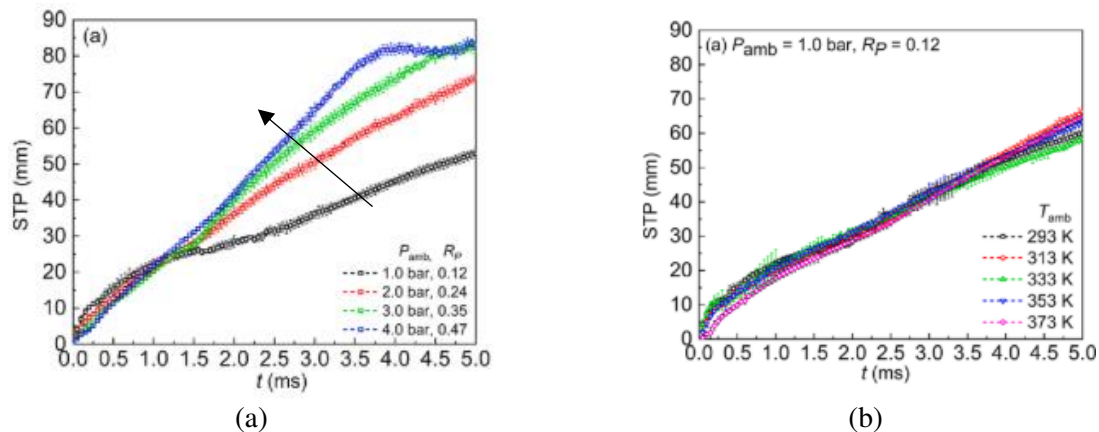


Figure 2.8 – Évolutions des longueurs de pénétration pour un mono-jet d'ammoniac en conditions de Flash boiling (a) en fonction de la pression et (b) en fonction de la température [33].

Leurs mesures de granulométrie montrent un plus grand nombre de gouttes en conditions de Flash boiling avec un SMD réduit comparé à la condition sans Flash boiling, 20 μm (1 bar) comparé à 62 μm (9 bar), avec peu d'influence de la température ambiante.

2.2.3.2 Atomisation d'un spray multi-jet

Atomisation dite « aérodynamique » :

Dans le cas d'un injecteur à plusieurs trous, la disposition des jets entre eux joue un rôle crucial dans la détermination des conditions d'écoulement [97]. Lors de l'injection, l'air autour des panaches de pulvérisation est accéléré par l'effet d'entraînement (flèches blanches sur la Figure 2.9.a). En conséquence, le gaz environnant notamment au centre du spray, est aspiré dans les jets et la pression statique locale diminue. Cependant, l'air provenant de l'extérieur est transféré vers la partie centrale du spray pour rééquilibrer la pression (flèches rouges sur la Figure 2.9.a). Quand les jets individuels se touchent, la zone dépressionnaire entourée de jets ne peut pas être équilibrée rapidement, (Figure 2.9.b). Par conséquent, une différence de pression entre les côtés intérieurs et extérieurs du jet est établie et, par conséquent, les jets sont déviés vers l'intérieur (Figure 2.10). Les panaches s'entraînent les uns dans les autres, et une structure de spray unique en forme de jet est formée. C'est le phénomène de « collapse ».

À mesure que la pression ambiante augmente, les jets individuels s'élargissent comme vu précédemment, par conséquent, l'espace entre les jets devient plus étroit, empêchant le gaz externe de pénétrer dans la zone basse pression. Ceci explique pourquoi la déformation du spray multi-jets peut être renforcée avec l'augmentation de la pression ambiante. Guo et al. [98] ont mis en évidence le « collapse » d'un spray d'essence de 5 jets dans un milieu ambiant de densité allant jusqu'à 11,2 kg/m^3 .

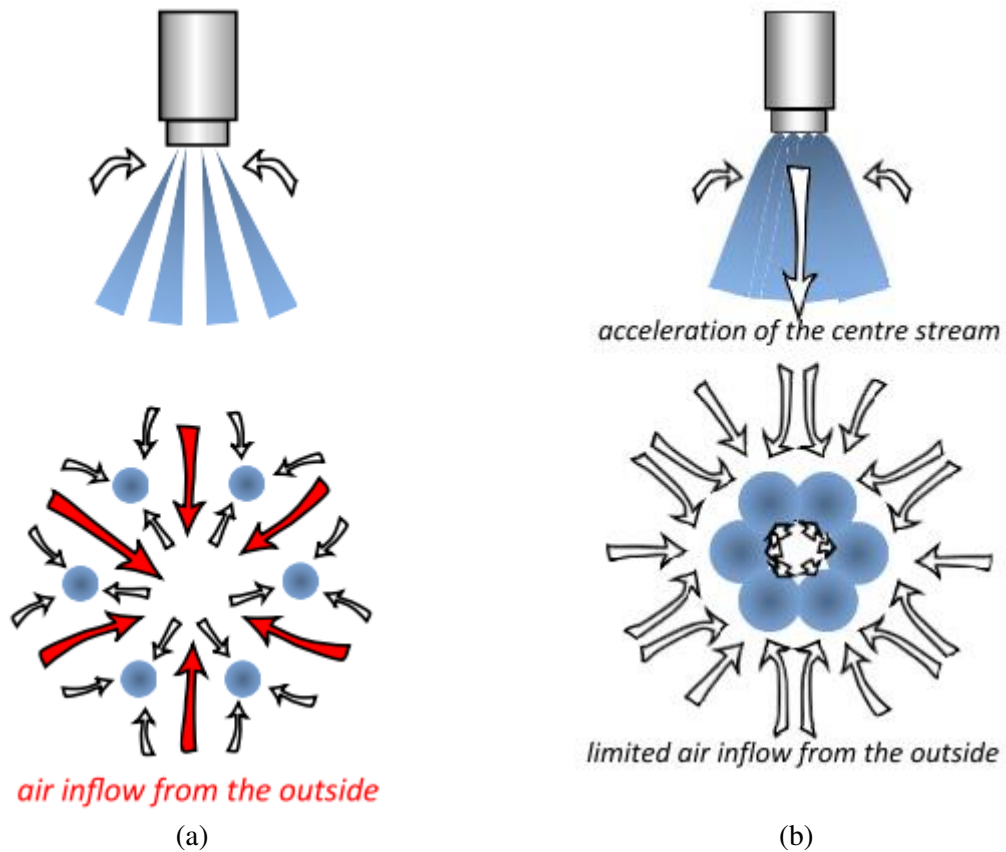


Figure 2.9 – Représentation de l’entrainement de l’air dans un spray multi-jets vue de coupe horizontale à l’axe du spray (a) dans les conditions de non regroupement des jets et (b) en condition de regroupement [97]

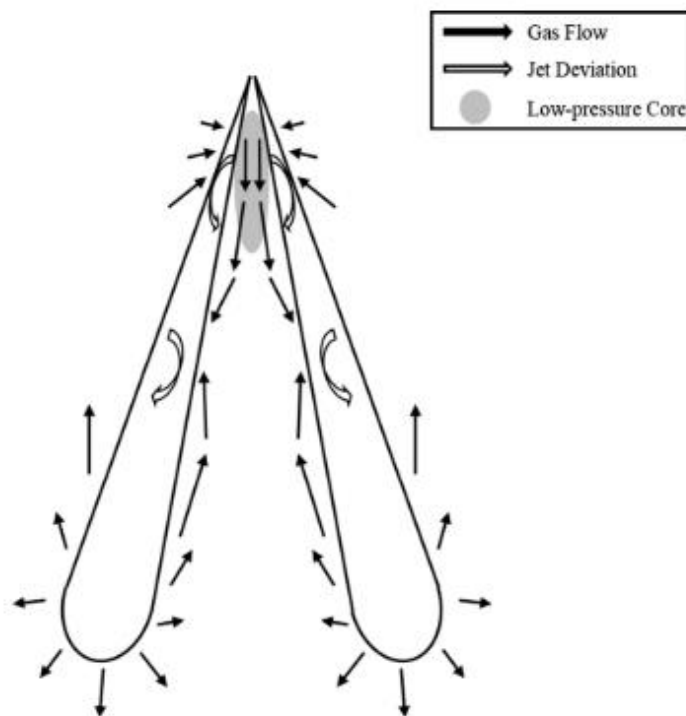


Figure 2.10 – Représentation de l’entrainement de l’air dans un spray multi-jets vue de coupe verticale à l’axe du spray dans les conditions de regroupement des jets [98]

Payri et al. [99] ont aussi observé ce phénomène de regroupement des jets via l'effet de l'augmentation de la densité. La Figure 2.11 montre un spray d'isooctane dans deux conditions de densité différentes : à gauche les différents jets sont visibles alors qu'à droite le spray est complètement « collapsé » à cause de la forte densité. L'angle est diminué et la longueur de pénétration est augmenté sous l'effet du regroupement des jets.

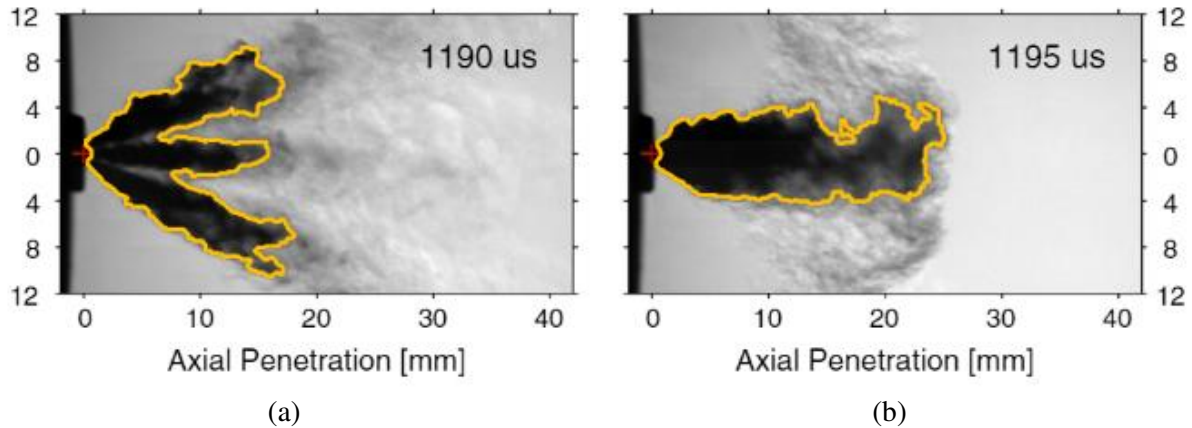


Figure 2.11 – Spray multi-jets d'isooctane à 200 bar d'injection, 700 K de température ambiante et à densité ambiante de (a) 3 kg/m^3 et (b) 9 kg/m^3 [99].

La Figure 2.12 montre différents sprays d'isooctane à différentes conditions [100]. La première image à gauche, montre un spray avec des jets qui ne sont pas regroupés. Les deux autres images montrent des sprays où les jets ne sont plus visibles et regroupés. Cependant, le phénomène n'est pas le même. La Figure 2.12.b montre un spray « collapsé » par l'effet de densité. Celui-ci est plus court dans la condition « collapse » contrairement à ce que Payri al ont observé, Figure 2.11. Ceci peut être dû à la température ambiante qui est plus faible, 293 K. La dernière image montre un spray 'collapsed' dû à l'effet de Flash boiling. Cet effet sera détaillé dans la section suivante.

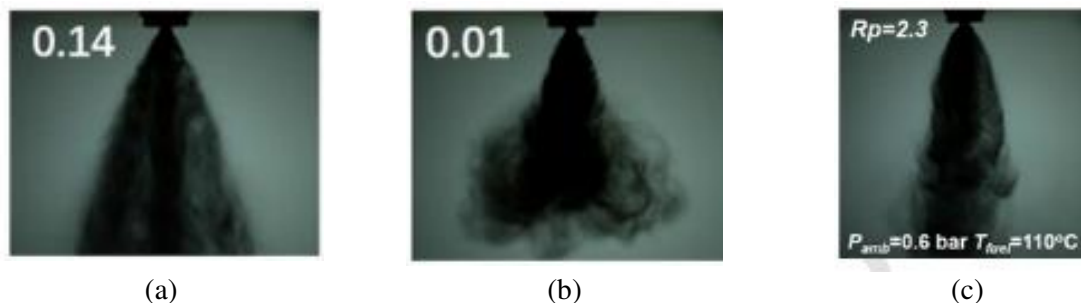


Figure 2.12 – Spray d'isooctane à 1,6 ms après le début de l'injection pour les conditions : (a) $P_{\text{amb}} = 0,6 \text{ bar}$ et $T_{\text{fuel}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, (b) $P_{\text{amb}} = 11 \text{ bar}$ et $T_{\text{fuel}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ et (c) $P_{\text{amb}} = 0,6 \text{ bar}$ et $T_{\text{fuel}} = 110 \text{ }^\circ\text{C}$ [100].

La sensibilité au regroupement des jets est aussi la conséquence de la configuration de l'injecteur (nombre de jets, angles d'inclinaison et angles entre chaque jet) [101]. Plus le nombre de jets est important et plus les angles sont petits, plus le phénomène de regroupement des jets sera présent [72]. Globalement dans les conditions sans Flash boiling, la longueur de pénétration des sprays multi-jets diminue avec l'augmentation de la densité alors que la température influence peu voire diminue la longueur de pénétration pour des sprays d'éthanol et d'essence [102]. L'angle du spray change peu quand la densité et la température augmentent. Néanmoins si l'effet « collapse » est présent, ces tendances peuvent être modifiées. Pour le SMD, l'impact est similaire pour des sprays multi-jets et mono-jet : l'augmentation de la contre-pression pour de l'essence, isooctane et ethanol augmente le SMD [103]. L'effet « collapse » dû à l'effet de densité peut aussi entraîner des coalescences entre des gouttes entraînant la formation de très grosses gouttes dans le spray [72].

Atomisation par effet de Flash boiling :

Le phénomène de « collapse » est très présent et intense dans les conditions de Flash boiling. Son apparition est différente à celui de haute densité. En effet, la génération de la zone à basse pression ne peut pas être complètement expliquée par le rapprochement des jets. Premièrement, l'interaction jet-air deviendrait plus faible à mesure que la pression ambiante diminuerait (en considérant un carburant avec une faible pression de vapeur saturante ce qui n'est pas le cas pour l'ammoniac). Deuxièmement, le changement de phase rapide à la sortie de la buse pourrait produire une vapeur massive et équilibrerait rapidement la zone de basse pression induite par le jet. Par conséquent, il doit y avoir d'autres facteurs conduisant au « collapse » du spray dans des conditions de vaporisation ultra rapide.

L'apparition d'une recondensation réduirait considérablement la pression atmosphérique de vapeur à l'intérieur du spray et produirait une zone locale de basse pression, conduisant au « collapse » (Figure 2.13). La recondensation de la vapeur peut être le résultat des deux facteurs suivants : une chute de la température de la vapeur due au travail d'expansion de la vapeur lors de l'éclatement des bulles et par l'effet Joule-Thomson ou à une chute de la température des gouttelettes en raison de la croissance des bulles et de l'évaporation de surface consommant la chaleur latente des propres gouttelettes [98].

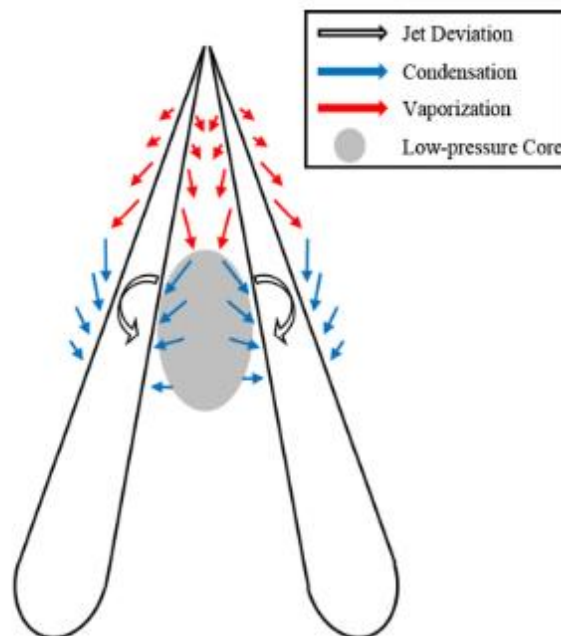


Figure 2.13 – Représentation du regroupement des jets d'un spray de coupe verticale à l'axe du spray dans les conditions de Flash boiling [98]

En condition de Flash boiling avec un injecteur multi-jets, la longueur de pénétration augmente et l'angle du spray tend à diminuer car l'effet « collapse » apparaît [72]. Il est de plus en plus important quand la pression est très inférieure à la pression de vapeur saturante du liquide. L'effet du collapse sur la taille des goutte et leur vitesse a été étudié par Lee et al. [104]. L'analyse de la distribution spatiale des SMD moyens et des vitesses des gouttelettes a permis de caractériser les effets des interactions des jets sur l'atomisation du spray. Les interactions des jets sont associées à un entraînement d'air plus actif et, par conséquent, à une meilleure atomisation. De plus, la rapide vaporisation du liquide entraîne aussi une rapide diminution de la taille des gouttes.

Le phénomène de Flash boiling a pour effet de :

- Réduire la taille des gouttelettes
- Augmenter l'angle proche sortie d'injecteur (dû à la présence de vapeur)
- Favoriser le phénomène de « collapse » du jet

Plusieurs études essaient de classer les différents régimes de spray, flashé ou non, et de comprendre l'apparition du Flash boiling en fonction de paramètres adimensionnels et de la géométrie des sprays ou de la taille de gouttes.

2.2.4 Caractérisation empirique du phénomène de Flash boiling

Kitamura et al. [105] utilise le nombre de Jakob J_a pour caractériser la présence ou non du Flash boiling durant l'injection.

$$J_a = \frac{\rho_l C_{p,l}(T_l - T_{sat})}{\rho_v \Delta H^{vap}} \quad (2.26)$$

Le nombre de Jakob J_a est un nombre sans dimension qui représente le rapport entre l'énergie du liquide surchauffé et l'énergie liée à sa vaporisation. Il est corrigé par le facteur φ :

$$\varphi = 1 - \exp\left(-2300 \frac{\rho_v}{\rho_l}\right) \quad (2.27)$$

Kitamura et al. [105] ont étudié des sprays d'eau et d'éthanol pour lesquels l'apparition du Flash boiling survient avec et sans surchauffage. Il a été remarqué de l'éthanol est plus sensible à l'apparition du Flash boiling que l'eau. En se basant sur l'observation des images des sprays, un premier critère a été développé permettant de classer les deux régimes avec ou sans Flash boiling. Un jet est en condition de Flash boiling s'il y a la présence d'une rupture soudaine et violente dans le jet. La longueur du jet avant la rupture correspond à une période de retard pendant laquelle les noyaux de bulles survivent dans un premier temps avant de croître rapidement provoquant la désintégration complète du jet.

Cleary et al. [106] ont étudié des sprays d'eau et mesuré la taille des gouttelettes le long du jet. Ils ont raffiné le critère de Kitamura en introduisant un régime transitoire dans l'apparition du Flash boiling. Leurs critères encadrent le critère de Kitamura. Sous le critère « A » le spray n'est pas flashé, entre les critères « A » et « C » le spray entre dans le régime transitoire, le critère de Kitamura est noté « B » et au-dessus du critère « C », le spray est complètement flashé. La condition A est caractérisée par une nucléation de bulles externes. Ces bulles se brisent près du bord du jet rendant l'angle du spray de plus en plus large. La condition C représente essentiellement le point au-delà duquel la structure du jet ne change plus de manière significative avec une désintégration violente du jet au niveau de la buse sans délai pour la nucléation des bulles.

Critère « A » : $J_a \varphi = 55 W_{ev}^{-1/7} \quad (2.28)$

Critère « B » : $J_a \varphi = 100 W_{ev}^{-1/7} \quad (2.29)$

Critère « C » : $J_a \varphi = 150 W_{ev}^{-1/7} \quad (2.30)$

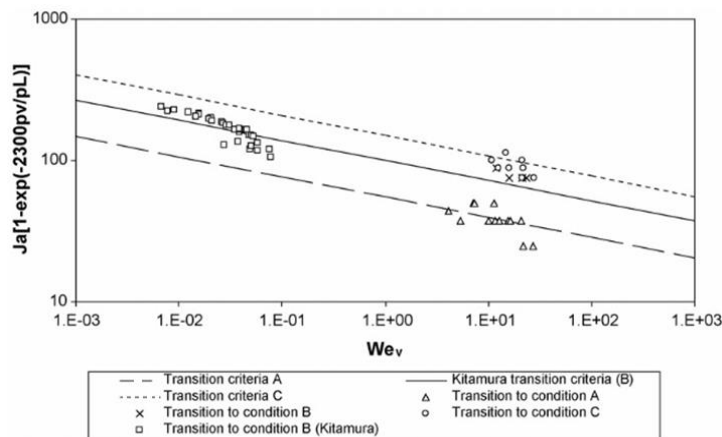


Figure 2.14 – Régimes de spray : flashé, transitoire ou non flashé avec les données de Kitamura et al. [105] et de Cleary et al. [106]

Lamana et al. [85] proposent un autre critère pour classifier les régimes de spray. Celui-ci se base sur l'énergie critique de nucléation adimensionnelle, χ (équation (2.16)). Si $\chi > 4$, le spray n'est pas flashé, entre $1 < \chi < 4$, le régime transitoire est atteint et pour $\chi < 1$, le spray est totalement flashé.

Yan et al. [44] ont étudié les sprays d'isooctane, d'hexane et d'éthanol ainsi que leurs mélanges avec un injecteur 8 trous et ont constaté un changement de la géométrie des sprays pour un $Rp=3,3$ indépendamment du carburant. Xu et al. [69] ont aussi utilisé un injecteur 8 trous avec de l'essence, de l'éthanol, du méthanol et du n-hexane. Trois régions sont identifiées (non flashé, transitoire et flashé), avec comme critères limites $Rp = 1$ et $Rp = 3,3$ en se basant sur l'évolution de la longueur de pénétration du spray et de sa largeur. Ces critères sont aussi mis en avant dans le travail de Zeng et al. [51]. Dans le régime flashé, les jets individuels se touchent, voire se regroupent et la taille des gouttes est drastiquement réduite. Wang et al. [78] ont regardé l'évolution de la morphologie d'un spray conique avec de l'isooctane avec et sans Flash boiling. Ils ont évalué les ratios de pression critiques à $Rp=2$ et $Rp=10$ en se basant aussi sur l'évolution de la longueur de pénétration. Ces critères sont différents de ceux trouvés précédemment, ceci est principalement dû à l'utilisation d'un injecteur différent. Chang et al. [80] ont montré que pour un même carburant, les limites de régime sont grandement influencées par la géométrie de l'orifice. De plus, la disposition même des orifices sur l'injecteur affecte directement le régime transitoire. Chang et al. [72] ont comparé deux injecteurs de 6 trous et ont montré que l'injecteur qui a les orifices les plus rapprochés est plus sensible au Flash boiling. Le nombre d'orifice impacte aussi la géométrie du spray et donc l'apparition du Flash boiling. Kapusta et al. [97] montrent que les injecteurs multi-trous (>3) sont bien plus propices au regroupement des jets individuels qu'un injecteur avec seulement deux trous qui résistera mieux au Flash boiling. Les limites des différents régimes sont donc modifiées. La classification des régimes de Flash boiling simplement sur la géométrie du spray n'est donc pas universelle vu l'impact de la géométrie de l'injecteur.

Dans la littérature peu d'études expérimentales s'intéressent à l'injection de l'ammoniac liquide. Récemment, Li et al [32] ont porté leur l'étude sur l'injection d'ammoniac liquide avec un injecteur monotrou (280 μm de diamètre, $L/D=6$). Le liquide, pressurisé à 300 bar et à une température variant entre 308 à 338 K est injecté dans milieu pressurisé variant de 1 à 29,5 bar. Le ratio Rp varie donc de 1 à 29. Quatre régimes ont pu être identifiés : la région sans Flash boiling $Rp < 1$, la région de Flash boiling initiale compris pour $1 < Rp < 2$; le régime transitoire $2 < Rp < 5$ et le régime de Flash boiling complet pour $Rp > 5$. Colson et al. [107] ont aussi étudié l'injection de l'ammoniac liquide en modifiant les caractéristiques de l'orifice et les conditions d'injection. Différents ratios de L/D de l'orifice et de ratio de Rp de 3,5 à 8,5 ont été investigués mais la pression d'injection est relativement faible (9-12 bar). La Figure 2.15 montre l'influence du ratio L/D de l'orifice sur le spray pour des conditions d'injection et ambiantes identiques. Pour les conditions étudiées, le spray d'ammoniac avec l'orifice $L/D=2,5$ ne présente aucun phénomène de Flash boiling et l'écoulement semble intact malgré un Rp bien supérieur 1 alors que pour l'orifice $L/D=10$, le spray est complètement atomisé.

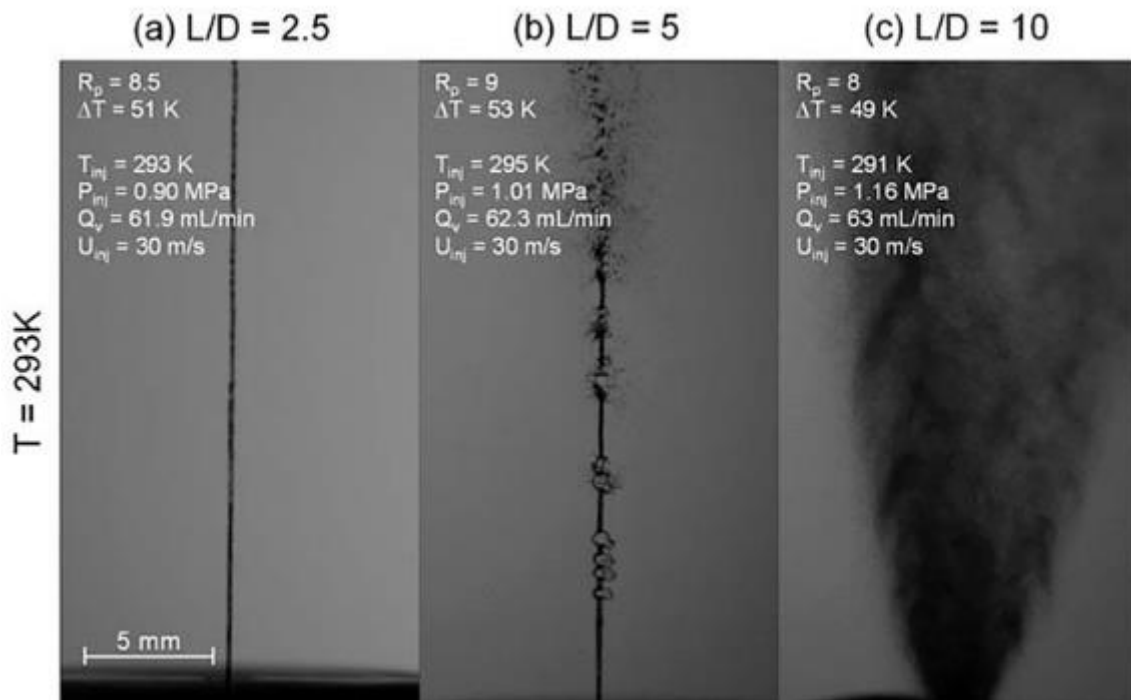


Figure 2.15 – Sprays d’ammoniac avec trois orifices différents (a) $L/D=2,5$, (b) $L/D=5$ et (c) $L/D=10$ pour des conditions d’injection et ambiantes similaires [107]

Pourtant les critères de transition « A », « B » et « C » (Équations de (2.28) à (2.30)) ainsi que ceux liés à l’énergie de nucléation χ , prédisent le Flash boiling dans les conditions faites avec l’orifice $L/D = 10$ mais n’ont pas réussi à prédire la transition pour les autres rapports L/D . Ce désaccord pourrait être attribué à des effets de nucléation hétérogène non pris en compte.

Plusieurs études ont permis de trouver des critères empiriques sur l’apparition du Flash boiling en fonction de paramètres adimensionnels : le ratio de pression R_p , l’énergie adimensionnelle de nucléation χ , le nombre de Jakob Ja et le nombre de Weber We par rapport à la géométrie du spray (longueur de pénétration et angle) ou sur l’apparition soudaine d’un changement de phase dans la continuité du jet liquide. Cependant, ces critères ne sont pas toujours efficaces quand les conditions diffèrent de ceux pour lesquels ils ont été validé notamment avec des configurations d’injecteur différentes.

L’atomisation, aérodynamique ou effervescente, provoque la rupture du liquide par des physique différents mais crée dans les deux cas des gouttelettes de liquide. Celles-ci vont alors s’évaporer dans le milieu pour obtenir le mélange air/carburant désiré et permettre l’inflammabilité du milieu. La cinétique de vaporisation est alors un point clé pour avoir le carburant totalement en phase vapeur avant l’allumage. De plus, la vaporisation du liquide dans la chambre à combustion va refroidir le milieu pouvant rendre la combustion plus difficile à initier. La section suivante présente la physique de la vaporisation d’une goutte simple et les aspects liés aux gouttes de deux constituants et à la prise en compte du Flash boiling.

2.2.5 Vaporisation d’une goutte de mélange

La physique d’évaporation des gouttes peut être schématisée comme sur la Figure 2.16 : la goutte de liquide se refroidit en s’évaporant. La différence de température entre le liquide et le milieu ambiant crée un transfert de chaleur entre la goutte et le milieu extérieur. Le gaz va se diffuser vers le milieu ambiant afin d’éviter la saturation autour de la goutte et entretenir la vaporisation.

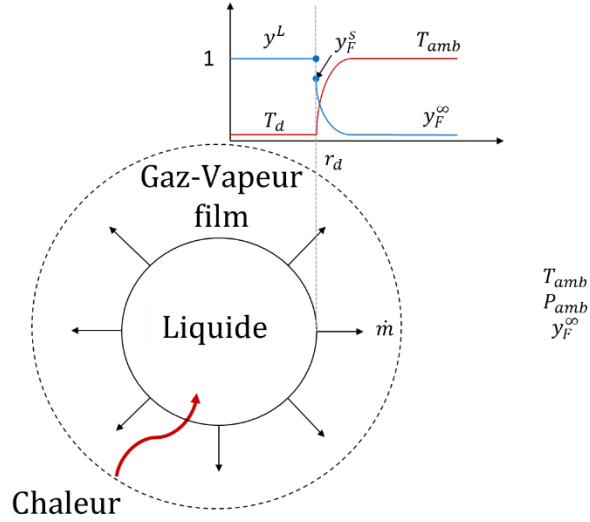


Figure 2.16 – Schéma d'évaporation d'une goutte [108]

Le modèle classique d'évaporation de goutte composée d'une seule espèce se base sur la résolution des équations de Navier-Stokes avec les coordonnées sphériques. L'équation de conservation de la masse s'écrit comme :

$$\frac{\partial}{\partial r} (\rho_{amb} r^2 u) = 0 \quad (2.31)$$

Avec ρ_{amb} la densité des gaz ambiants autour de la goutte, r la coordonnée sphérique, et u la vitesse des gaz. L'équation de conservation des espèces s'écrit comme :

$$\frac{\partial}{\partial r} (\rho_{amb} r^2 u y_F) - \frac{\partial}{\partial r} \left(\rho_{amb} D r \frac{\partial y_F}{\partial r} \right) = 0 \quad (2.32)$$

Avec y_F la fraction massique de carburant et D le coefficient de diffusion. En prenant de l'équation (2.31) et en se plaçant à l'interface liquide/gaz, on peut écrire :

$$\rho_{amb} r^2 u |_{r=r_d} = \frac{\dot{m}_F}{4\pi} \quad (2.33)$$

Avec r_d le rayon de la goutte. En combinant les équations (2.32) et (2.33), on obtient :

$$\dot{m}_F y_F - 4\pi r^2 \rho_{amb} D \frac{dy_F}{dr} = \dot{m}_F \quad (2.34)$$

Par intégration, cette équation devient :

$$\int_{r_d}^{r_\infty} \frac{dy_F(r)}{[y_F(r) - 1]} = \int_{r_d}^{r_\infty} \frac{\dot{m}_F}{4\pi r^2 \rho_{amb} D} dr \quad (2.35)$$

Les intégrales de part et d'autre de l'équation sont exprimées comme :

$$[\ln(y_F(r) - 1)]_{r_d}^{r_\infty} = \left[\frac{-\dot{m}_F}{4\pi r \rho_{amb} D} \right]_{r_d}^{r_\infty} \quad (2.36)$$

Et le débit massique d'évaporation est alors exprimable comme :

$$\dot{m}_F = 4\pi r_d \rho_{amb} D \ln \left(\frac{y_F^\infty - 1}{y_F^s - 1} \right) \quad (2.37)$$

Avec y_F^s et y_F^∞ les fractions massiques de carburant à la surface de la goutte et dans le milieu ambiant.

L'introduction du nombre de Spalding qui correspond au coefficient de transfert massique, BM et du nombre de Sherwood, Sh , un nombre adimensionnel corrigeant les échanges de transfert massique au niveau de la surface de la goutte modifie l'équation :

$$\dot{m}_F = 2\pi r_d \rho_{amb} D \ln(1 + BM) Sh \quad (2.38)$$

$$BM = \frac{y_F^s - y_F^\infty}{1 - y_F^s} \quad (2.39)$$

Ce modèle est largement utilisé dans la littérature. L'objectif ici est de l'utiliser dans le cadre d'un carburant composé de plusieurs espèces. Les études de Yang et al. [109] et de Sazhin et al [110] reprennent ce même modèle et l'adapte pour l'évaporation de goutte composé de plusieurs espèces i .

$$\dot{m}_F = -2\pi D_i r_d \rho_{amb} \ln(1 + BM_i) Sh_i \quad (2.40)$$

$$BM_i = \frac{y_i^s - y_i^\infty}{\xi_i - y_i^s} \quad (2.41)$$

Yang et al. [109] et Sazhin et al [110] définissent le ξ_i comme :

$$\xi_i = \frac{y_i^s}{\sum_i y_i^s} \quad (2.42)$$

Cependant, en remplaçant cette expression de ξ_i dans l'équation de BM_i et en considérant $y_i^\infty = 0$, celui-ci devient :

$$BM_i = \frac{\sum_i y_i^s}{1 - \sum_i y_i^s} \quad (2.43)$$

Les valeurs de BM_i deviennent identiques pour l'ensemble des espèces ' i ' or leurs fractions massiques à la surface de la goutte sont différentes si on suppose l'équilibre liquide vapeur à la surface de la goutte. L'espèce la plus volatile sera prédominante à la surface avec une plus grande fraction massique. De plus, le coefficient de diffusion D_i est calculé comme un coefficient de diffusion moyen du mélange [110]. Le taux d'évaporation, \dot{m}_i se retrouve alors indépendant des espèces ' i ' ce qui est paradoxal et non adapté pour notre étude, vu que l'ammoniac est plus volatile que l'éthanol au vu des pressions de vapeur saturante, Chapitre 1. Pavan et al. [111] et Xu et al. [46] considèrent que la masse totale évaporée est donc la somme des masses évaporées de chaque espèce i .

$$\dot{m}_F = \sum_1^N \dot{m}_i = \sum_1^N -2\pi D_i r_d \rho_{amb} \ln(1 + BM_i) Sh_i \quad (2.44)$$

Par conséquent, $\xi_i = 1$ et les coefficients de diffusion D_i sont calculés pour chacune des espèces ' i ' qui composent la goutte et qui diffusent dans l'air. Ces coefficients sont donc différents pour chacune des espèces. Cependant, la présence de l'ammoniac qui a une courbe de vapeur saturante très différente des carburants classiques et même des alcools vient complexifier le calcul de y_i^s et donc du BM_i . Le calcul de y_i^s est classiquement formulé comme :

$$y_i^s = \frac{M_i P_i^{sat}(T)}{M_{surface} P_{amb}} \quad (2.45)$$

Or en cas de Flash boiling ($P_i^{sat}(T) > P_{amb}$), y_i^s peut se retrouver supérieur à 1 ce qui est physiquement impossible. Par exemple, si une goutte d'ammoniac est injectée avec une température de 20°C dans un milieu à 1 bar constitué d'air, y_i^s serait alors égale à 5 à l'instant initial contre 0,09 pour l'éthanol dans les conditions similaires. De plus, l'hypothèse que la goutte est entourée d'un film de vapeur composé de carburant pur soit $y_i^s = 1$, amène à $BM_i = +\infty$. Une alternative doit être trouvée. Price et al. [112] ont modélisé des sprays de pentane et d'isooctane en condition de Flash boiling avec STAR-CD. Ils ont

utilisé un modèle 0D de Flash boiling qui décompose le taux d'évaporation en deux termes : le premier qui est dû à l'évaporation classique ('subcooled') et le deuxième qui est dû au liquide surchauffé ('superheated').

$$\dot{m}_F = \dot{m}_{sc} + \dot{m}_{sh} \quad (2.46)$$

L'utilisation de maillage pour la résolution permet de calculer le terme 'subcoolé' qui posait problème car dans chaque cellule est défini l'ensemble des propriétés physiques (pressions, fractions massiques, températures) et la pression partielle est déterminée via les cellules situées autour de la goutte. Cependant, le problème mentionné précédemment pour la résolution analytique reste le même. Dans la condition de Flash boiling, une autre approche doit être abordée et l'équation de vaporisation introduite par Eldredge et al. [113] est utilisée. Leur étude porte sur l'évaporation d'une goutte composée d'ammoniac et d'eau, ce qui se rapproche de notre étude par la présence de l'ammoniac et d'un système binaire.

$$\dot{m}_i = -2\pi D_i r_d Sh_i M_i \left(\frac{x_i^V P_{eq}}{RT_d} - \frac{x_i^\infty P_{amb}}{RT_{amb}} \right) \quad (2.47)$$

Avec P_{eq} la pression d'équilibre du film de vapeur et x_i^V les fractions molaires dans le film de vapeur qui sont estimées avec l'équation de Peng-Robinson, Chapitre 1 et x_i^∞ les fractions molaires très loin de la goutte (ici $x_i^\infty = 0$). Cai et al. [114] et Wu et al. [115] introduisent un facteur correcteur φ pour prendre en compte les effets de diffusion de masse au sein de la goutte.

$$\varphi = \frac{2\lambda + 2r_d}{2r_d + 5,35 \left(\frac{\lambda^2}{2r_d} + 3,42\lambda \right)} \quad (2.48)$$

$$\lambda = \frac{k_b T}{\sqrt{2\pi\sigma^2 P}} \quad (2.49)$$

L'équation finale est donc comme ci-dessous :

$$\dot{m}_i = -2\pi D_i r_d Sh_i M_i \left(\frac{x_i^V P_{eq}}{RT_d} - \frac{x_i^\infty P_{amb}}{RT_{amb}} \right) \varphi \quad (2.50)$$

Dans la condition de Flash boiling, l'équation (2.50) est utilisée et quand cette condition n'est plus validée, l'équation (2.44) est utilisée.

Ce modèle qui utilise deux équations différentes en fonction de la présence ou non d'atomisation effervescente est adapté au sujet de ces travaux et permet d'avoir une approche simplifiée du problème. Il permet aussi de résoudre la vaporisation de gouttelette composée d'ammoniac et d'éthanol. La Figure 2.17 montre un exemple du processus de vaporisation d'une goutte d'ammoniac pur représentée dans son diagramme d'état.

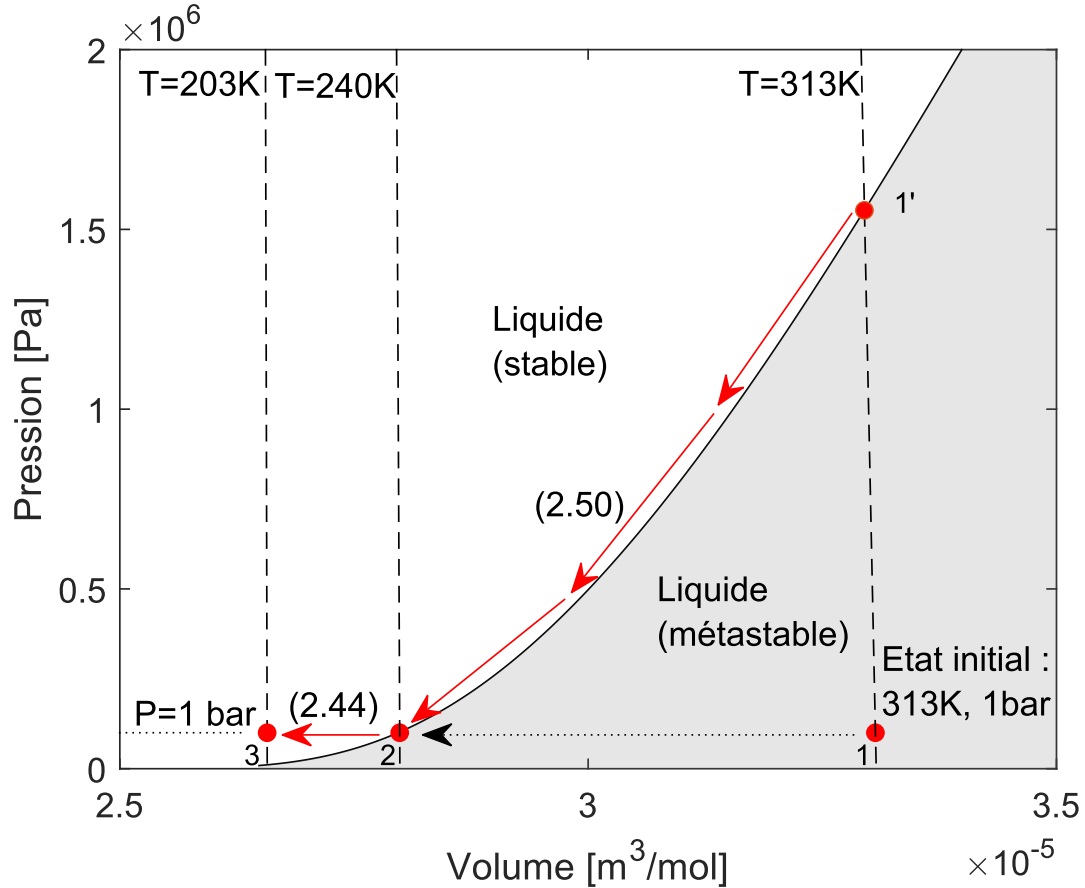


Figure 2.17 – Exemple du processus d'évaporation d'une goutte d'ammoniac en Flash boiling

La goutte se trouve dans la condition initiale de 313 K et 1 bar notée '1'. Cet état correspond à la phase liquide métastable et donc à la condition de Flash boiling. Le modèle considère un équilibre liquide-vapeur autour de la goutte et la condition initiale pour le modèle, point '1' correspond au croisement entre l'isotherme 313 K en pointillé et la courbe de changement d'état en ligne continue. Le processus de vaporisation est décrit avec l'équation (2.50) qui suit la courbe de changement de phase. Durant tout ce processus, il est supposé que le film de vapeur soit uniquement composé de carburant. Quand le point '2' est atteint, la goutte retrouve la stabilité thermodynamique et le modèle classique peut être utilisé. L'équilibre liquide-vapeur est toujours supposé mais le film de vapeur autour de la goutte n'est plus uniquement composé de carburant mais aussi du milieu ambiant. L'état d'équilibre est par la suite atteint au point '3' et la goutte finie de s'évaporer à 203 K.

L'équation de l'énergie [109] est aussi implémentée pour suivre la température moyenne de la goutte.

$$mC_p \frac{dT}{dt} = h4\pi r_d^2 (T_{amb} - T_d) + \sum_{i=1}^N \Delta H_i^{vap} \dot{m}_i \quad (2.51)$$

Le terme à gauche de l'équation correspond au changement de la température de goutte, le premier terme à droite de l'équation correspond à l'énergie reçue par la goutte provenant du milieu extérieur par effet de convection et le dernier terme correspond à l'énergie puisée dans la goutte pour permettre l'évaporation du liquide. Le coefficient de convection thermique, h est exprimé en fonction du diamètre de la goutte, du nombre de Nusselt et de la conductivité thermique.

$$Nu = \frac{hD_d}{\kappa} \quad (2.52)$$

D'un point de vue analytique, la température d'équilibre de vaporisation d'un composé pur peut être exprimée en faisant l'hypothèse que $mC_p \frac{dT}{dt} = 0$ car il n'y a plus de variation de température. Puis en remplaçant \dot{m}_i par l'équation (2.44) et h par l'équation (2.52), la température d'équilibre de vaporisation s'exprime comme :

$$T_d = T_{amb} - \frac{\Delta H^{vap}}{Nu \kappa} \rho_{amb} D \ln(1 + BM) Sh \quad (2.53)$$

On peut remarquer qu'elle ne dépend pas de la température initiale de la goutte ni de sa taille mais de la température ambiante et de la pression ambiante qui se retrouvent dans l'expression du nombre BM comme les propriétés du liquide (sa chaleur latente et sa courbe de pression de vapeur saturante).

Cette première partie a permis de rappeler les processus d'atomisation, et la caractérisation possible des sprays. Les théories de la nucléation et d'évaporation des gouttes ont été abordées, elles sont essentielles pour comprendre l'apparition du phénomène Flash boiling en particulier lors de l'injection de l'ammoniac liquide. La partie suivante se focalise sur les mesures expérimentales effectuées durant cette thèse.

2.3 Comparaison entre les sprays d'ammoniac liquide et d'éthanol à un carburant de référence, l'essence

2.3.1 Dispositif expérimental

Une enceinte de 2,5 L de volume a été utilisée pour caractériser le développement des sprays. Comme décrit dans [116], la chambre peut être pressurisée jusqu'à 30 bar et maintenue à 20°C grâce à des résistances électriques fixées sur les parois. Un flux d'air est présent en continu le long des accès optiques afin d'éviter l'encrassement des hublots et de purger la chambre entre chaque spray. Cet air est ensuite évacué à l'extérieur. Tous les carburants et mélanges étudiés sont pressurisés à 120 bar par de l'hélium (comprimé à 200 bar). Un injecteur couramment utilisé en Injection Directe Essence (et sur le moteur utilisé par la suite, EP6 – PSA) de marque BOSCH (numéro de référence : 0261500494) a été utilisé. Il est composé de 7 trous de 150 μm de diamètre. La température et la durée d'injection sont contrôlées par un automate via Labview. La pression et la température sont mesurées avec un capteur de pression KELLER (PAA-33X model) et un thermocouple T, d'une précision respective de ± 4 mbar et de $\pm 0,1$ K.

La technique du Schlieren est une mesure qui se base sur la déviation de la lumière provenant de changement d'indice optique dans la section à étudier. Elle a été mise en œuvre pour suivre le développement du liquide et de la vapeur. Sa forte sensibilité au gradient d'indice d'optique rend possible l'identification de l'interface liquide-vapeur entre le carburant et le milieu ambiant [117]. Cette sensibilité est une fonction de l'intensité lumineuse et est ajustable avec un diaphragme en face de la caméra. Plus le diaphragme est fermé, plus la sensibilité est importante. Le schéma du dispositif expérimental est montré sur la Figure 2.18. Un rayon lumineux de longueur d'onde de 538 nm issu d'une source lumineuse LED (HardSolf DLR IL104G) est utilisé comme source ponctuelle. Un faisceau parallèle passe à travers la chambre grâce à 2 miroirs concaves ($f = 863,6$ mm ; $d = 108$ mm) qui sont montés en face des accès optiques de la chambre à 57 cm ('2') et à 84 cm ('5'). En fonction du diamètre d'ouverture du diaphragme, 6 mm ou 1,5 mm, soit la phase liquide seule soit les phases liquide/vapeur sont observées sur la caméra.

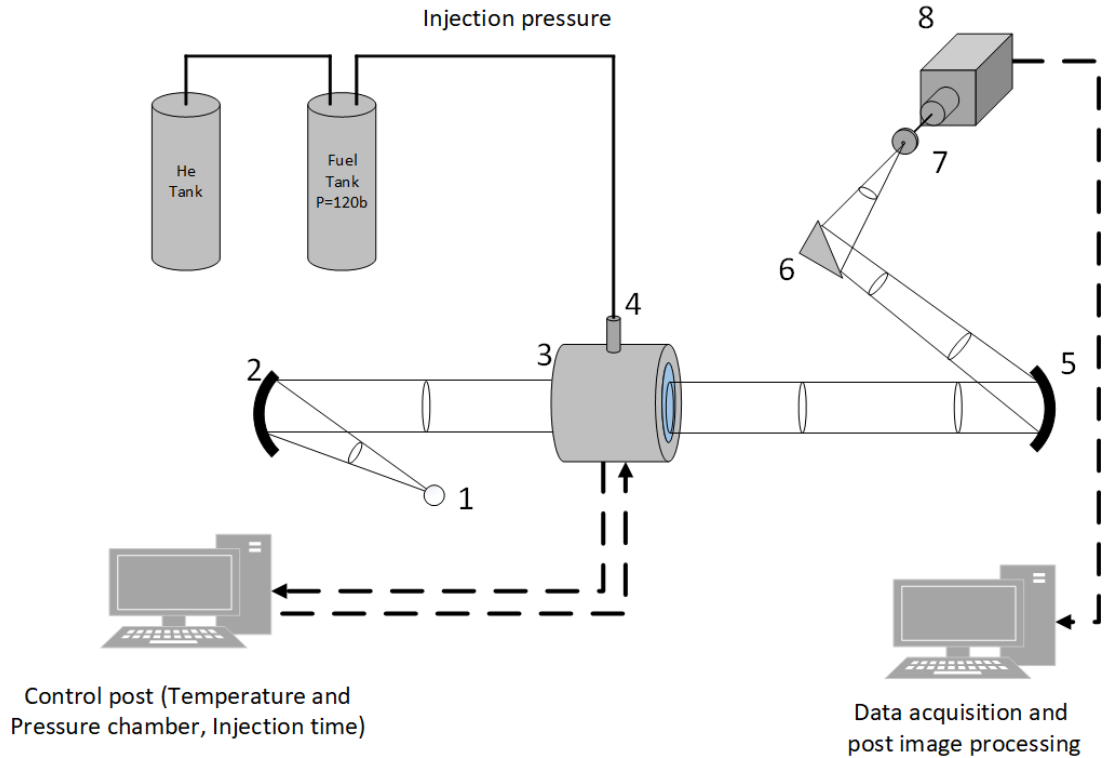


Figure 2.18 - Schéma du dispositif expérimental et optique ; '1' source lumineuse ; '2' & '5' miroirs concaves ; '3' enceinte ; '4' injecteur ; '6' miroir plan ; '7' diaphragme ajustable ; '8' Caméra rapide CMOS FastCam (Photron)

Les images sont enregistrées à une fréquence d'acquisition de 15 000 images par seconde avec une caméra rapide CMOS (FastCam SA5, Photron), associée avec un objectif Nikon de 105 mm de focale. Une résolution spatiale de 0,160 mm/pixel est obtenue pour des images 768×648 pixels². Pour chaque condition, 10 injections ont été répétées avec 100 images enregistrées à chaque injection. Le temps d'obturation a été fixé à 1/147000 seconde.

Le post-traitement des 100 images de chaque spray est fait en plusieurs étapes via une procédure développée sous Matlab. Les six premières images sont utilisées pour générer un fond moyen. Après la soustraction de ce fond moyen à l'ensemble des autres images et de leur inversion, les images sont binarisées en utilisant le seuil d'Otsu [118] pour la phase liquide uniquement et d'un seuil adapté pour les phases liquide+vapeur. La frontière entre la vapeur du spray et le milieu ambiant est moins nette qu'entre le liquide et la vapeur rendant la méthode du seuil d'Otsu insatisfaisante. Pour simplifier les calculs de la pénétration du spray et des différents angles, l'image binarisée est tournée comme indiqué sur la Figure 2.19.c. Sur cette image retournée, la longueur de pénétration du spray (SP) et les deux angles sont calculés (Figure 2.19.d) de la façon suivante :

-SP la longueur de pénétration est déterminée en fonction du profil longitudinal des images binarisées, Figure 2.19.c. Elle est définie comme la distance maximale de l'ensemble des distances qui ont respectivement une largeur supérieure à 20% du maximum du profil longitudinal du spray.

-L'angle du spray est l'angle moyenné sur les 100 premiers pixels (qui correspond à 16 mm).

$$\text{Spray angle} = 1/100 \times \sum_{i=y_{inj}}^{y_{inj}+100} \text{Spray angle}(i) \quad (2.54)$$

Avec y_{inj} la position verticale de l'injecteur et Spray angle(i) l'angle pour la position verticale (i). Chaque Spray angle(i) est calculé avec la largeur du spray et la distance correspondantes à l'itération 'i'.

-L'angle du spray à la moitié de la pénétration est la valeur de l'angle depuis la sortie de l'injecteur jusqu'à la moitié de la pénétration du spray :

$$\text{Spray angle } \frac{1}{2} \text{ SP} = \text{Spray angle}(y_{inj} + \frac{1}{2} \text{ SP}) \quad (2.55)$$

L'angle au quart du spray est aussi calculé de la même méthode que l'équation (2.55).

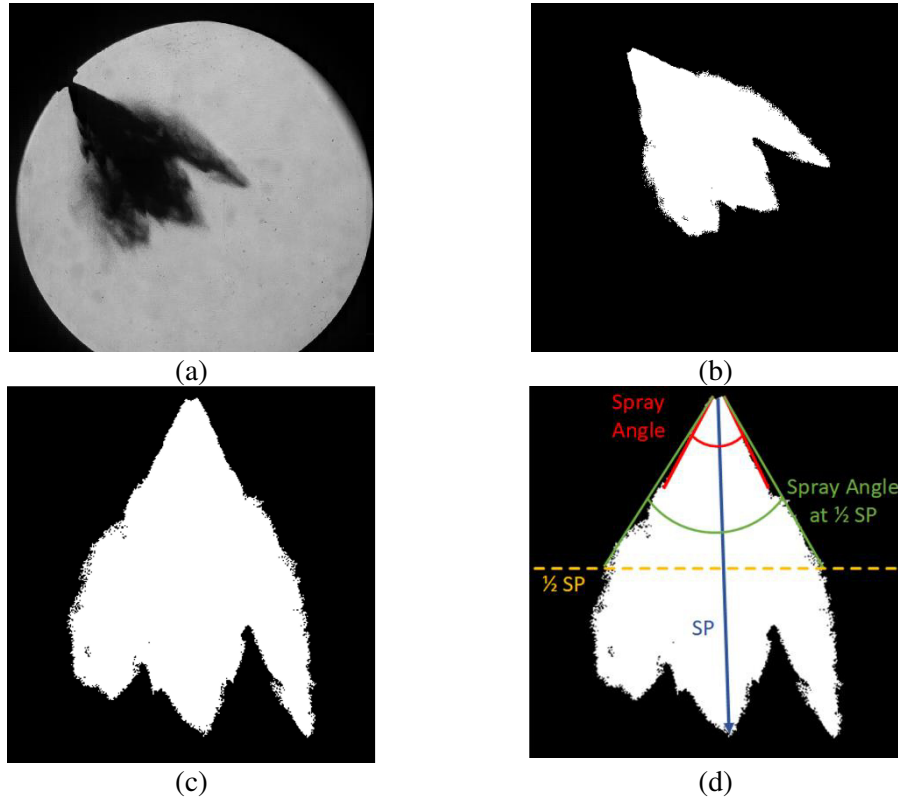


Figure 2.19 - Définition des caractéristiques du spray sur une image d'un spray d'essence, (a) image brute, (b) image binarisée, (c) image tournée et (d) définition des grandeurs géométriques

Pour toutes les conditions de pression et de température ambiantes, la pression et la température d'injection P_{fuel} et T_{fuel} ont été fixées à 120 bar et 20 °C respectivement. La durée d'injection a été maintenue à 4 ms. Le Tableau 2.2 résume les conditions étudiées pour l'ensemble des carburants. De plus en Annexe C, sont ajoutées les nombres adimensionnels de la physique d'atomisation aérodynamique (Re , We_v , We_L et Oh) et de Flash boiling (Ja , Rp et χ) pour chaque condition du Tableau 2.2.

Tableau 2.2 - Conditions expérimentales

Température ambiante [K]	Pression ambiante [bar]	Densité ambiante [kg/m ³]
293	2	2,38
	4	4,76
	7	8,32
353	2,41	2,38
	4,82	4,76
	8,43	8,32
393	2,69	2,38
	5,37	4,76
	9,39	8,32

Pour se focaliser davantage sur le phénomène de Flash boiling dans le cas de l'ammoniac, d'autres conditions ont été étudiées, Tableau 2.3.

Tableau 2.3 - Conditions expérimentales pour l'ammoniac pur

Température ambiante [K]	Pression ambiante [bar]	Densité ambiante [kg/m ³]
293	10	11,88
	15	17,82
	22,68	26,99
303	23,45	26,99
313	24,23	
323	25	
293	25	29,75
303		28,77
313		27,85
323		26,99

La Figure 2.20 montrent les courbes de pression saturante relatives à l'essence, l'éthanol [102] et à l'ammoniac [60]. La courbe de pression saturante de l'ammoniac est clairement au-dessus des deux autres carburants, tandis que pour ces derniers, leurs courbes de vapeur saturante sont très proches. Pour les mêmes conditions, l'ammoniac et les deux autres carburants auront des phénomènes d'atomisation et d'évaporation différents à cause de cette différence. Pour l'essence et l'éthanol, les conditions expérimentales se situant au-dessus de leurs courbes de changement d'état respectives alors qu'elles sont sous la courbe de changement d'état de l'ammoniac. L'addition de conditions expérimentales dans la région liquide de l'ammoniac permet d'étudier l'impact du changement d'état sur la géométrie du spray.

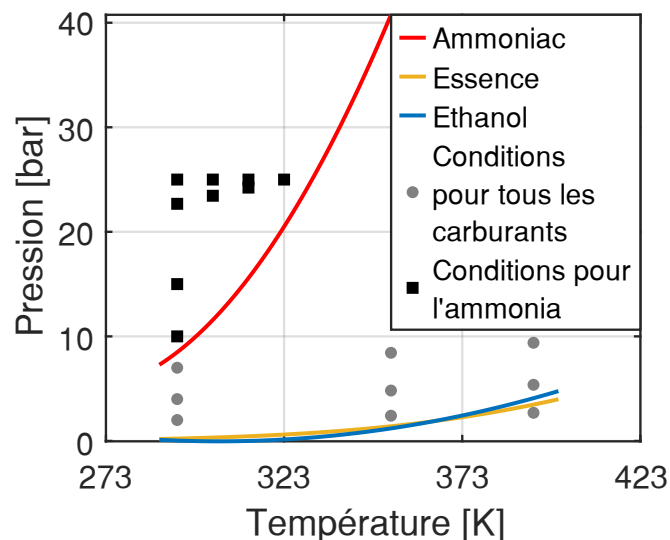


Figure 2.20 – Les courbes de pression de vapeur saturante de l'essence, de l'éthanol [102] et de l'ammoniac [60]

La masse injectée est déduite avec le temps d'injection contrôlé et les débits massiques pour chaque mélange ont été préalablement estimés dans une chambre à volume constant (Chapitre 4).

2.3.2 Étude morphologique des sprays d'ammoniac, d'éthanol et d'essence purs

La Figure 2.21 montrent les images brutes des sprays, 1 ms après le début de l'injection, pour les différentes conditions du Tableau 2.2 pour les 3 carburants purs et les phases : liquide et liquide + vapeur.

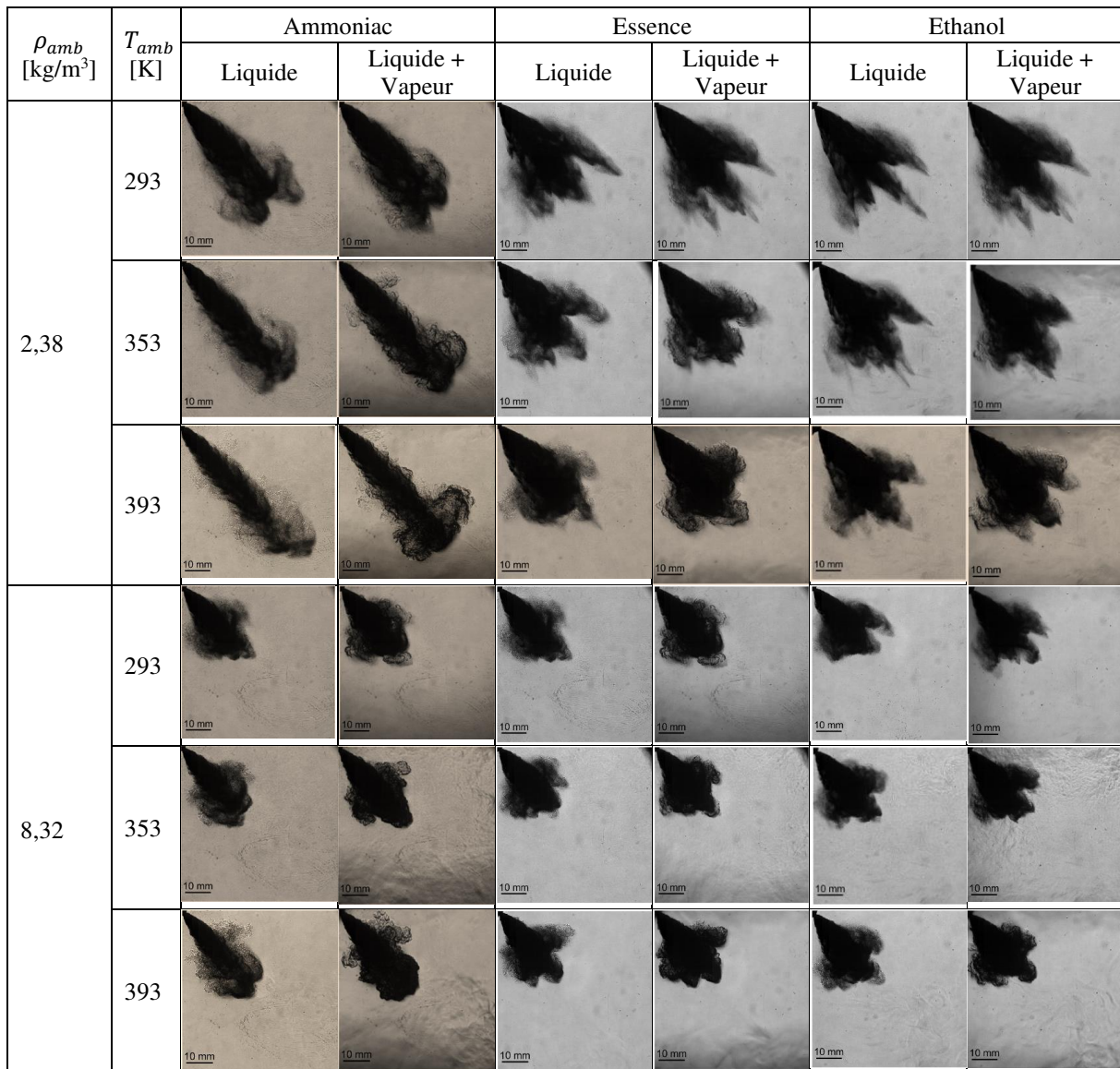


Figure 2.21 – Images des sprays, 1ms après le début de l'injection, phases liquide et liquide & vapeur- pour ammoniac, essence et éthanol. 2 densités ambiantes et 3 températures ambiantes. Les images jaunies correspondent au phénomène de Flash boiling.

Les images jaunies indiquent les conditions expérimentales pour lesquels les carburants sont dans la condition de Flash boiling. L'influence du carburant est clairement visible sur la géométrie du spray : la longueur de pénétration est plus longue pour le cas de l'ammoniac notamment à basse densité à cause de l'effet Flash boiling et au « collapse » des jets. Cependant en augmentant la densité du milieu ambiant, les sprays sont très similaires entre eux en termes de longueur et d'angle. Malgré les conditions de Flash boiling, la phase liquide est toujours présente, la vaporisation n'étant pas instantanée. Les travaux de Montanaro et al. [68] ont aussi montré que le spray liquide (iso-octane) était toujours visible en cas de Flash boiling et que la distribution est uniforme. La présence de la vapeur est visible principalement en fin du spray. Peu de différences en contrepartie étaient attendues pour l'éthanol et l'essence, ce qui est confirmé par les observations.

Par la suite, seules les caractéristiques géométriques des sprays (longueurs de pénétration et angles) pour la phase liquide sont présentées.

Longueur de pénétration (SP)

La Figure 2.22 montre les évolutions des longueurs de pénétration selon les conditions et les carburants. La courbe en trait plein correspond à la moyenne des 10 répétitions et l'enveloppe autour de la courbe correspond à l'écart-type. Dans l'ensemble des conditions, les évolutions des pénétrations pour l'essence et de l'éthanol sont très similaires.

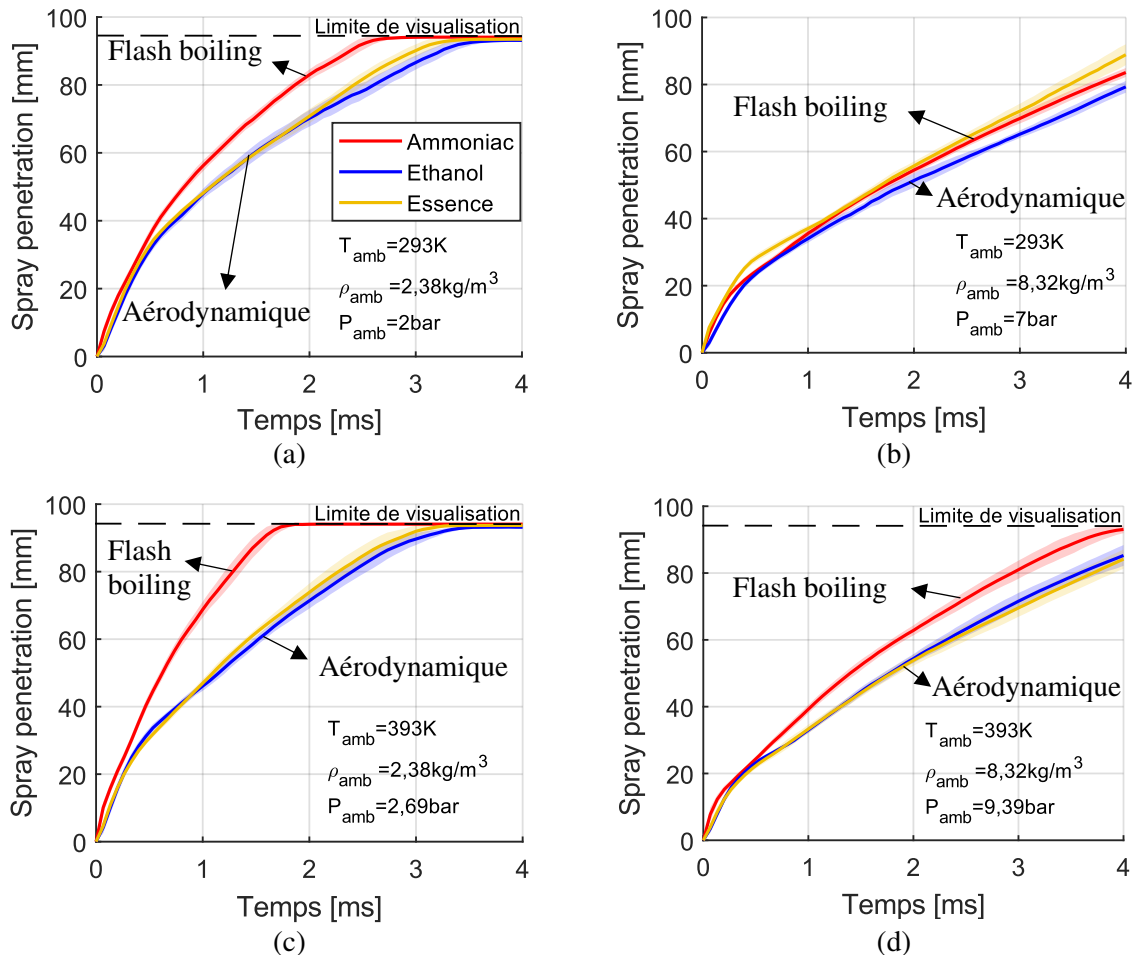


Figure 2.22 - Comparaison des longueurs de pénétration entre l'ammoniac, l'essence et l'éthanol (a) $T_{amb} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $P_{amb} = 2\text{ bar}$, (b) $T_{amb} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $P_{amb} = 7\text{ bar}$, (c) $T_{amb} = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $P_{amb} = 2.69\text{ bar}$, and (d) $T_{amb} = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $P_{amb} = 9.39\text{ bar}$.

A la plus faible densité et pour les deux températures, Figure 2.22.a et Figure 2.22.c montrent que la pénétration du spray d'ammoniac est plus rapide que les deux autres carburants. Ceci est principalement dû à l'effet Flash boiling et de collapsus qui sont présents à ces conditions de pression et température. Le Flash boiling entraîne une rapide vaporisation à la sortie de l'injecteur entraînant une chute drastique de température et une potentielle recondensation de la vapeur dans la zone à plus basse pression [98]. Cette zone à plus faible pression aspire les sprays individuels vers le centre du spray diminuant ainsi la surface totale du spray diminuant les frottements avec le milieu ambiant. L'impact d'une augmentation de la température entre ces deux conditions accélère la pénétration du spray de l'ammoniac car les jets se collapsent plus et le spray global devient plus fin.

À plus haute densité et $T=293K$ (Figure 2.22.b), l'évolution des longueurs de pénétration sont très proches entre les trois carburants mais avec une augmentation de 100°C , (Figure 2.22.d), la pénétration de l'ammoniac s'accélère reflétant une sensibilité de l'ammoniac à la température contrairement aux carburants classiques dans ces conditions. Cette sensibilité est principalement dépendant du 'collapsing' du spray d'ammoniac qui lui est très dépendant de la température. De plus, à haute densité les longueurs

de pénétration sont réduites montrant la sensibilité des carburants à la densité du milieu ambiant, d'autant plus marquée pour l'ammoniac. C'est un comportement classique comme l'ont montré Payri et al. [99] en étudiant les sprays diesel [71], d'essence [119] et de l'iso-octane [78]. En effet, cette différence entre l'ammoniac et les deux autres carburants peut s'expliquer, d'un point de vue aérodynamique, par la différence de densité entre les trois carburants : comme l'ammoniac liquide possède la plus faible densité ($\rho_{ammoniac} = 607 \text{ kg/m}^3$, $\rho_{\text{éthanol}} = 789 \text{ kg/m}^3$ et $\rho_{essence} = 740 \text{ kg/m}^3$), l'énergie cinétique du spray d'ammoniac est plus faible. De plus, comme la pression est augmentée, le Flash boiling a tendance à diminuer.

Évolutions des angles

L'angle proche injecteur reste constant après une durée d'injection autour d'1 ms, comme on peut l'observer sur la Figure 2.23.

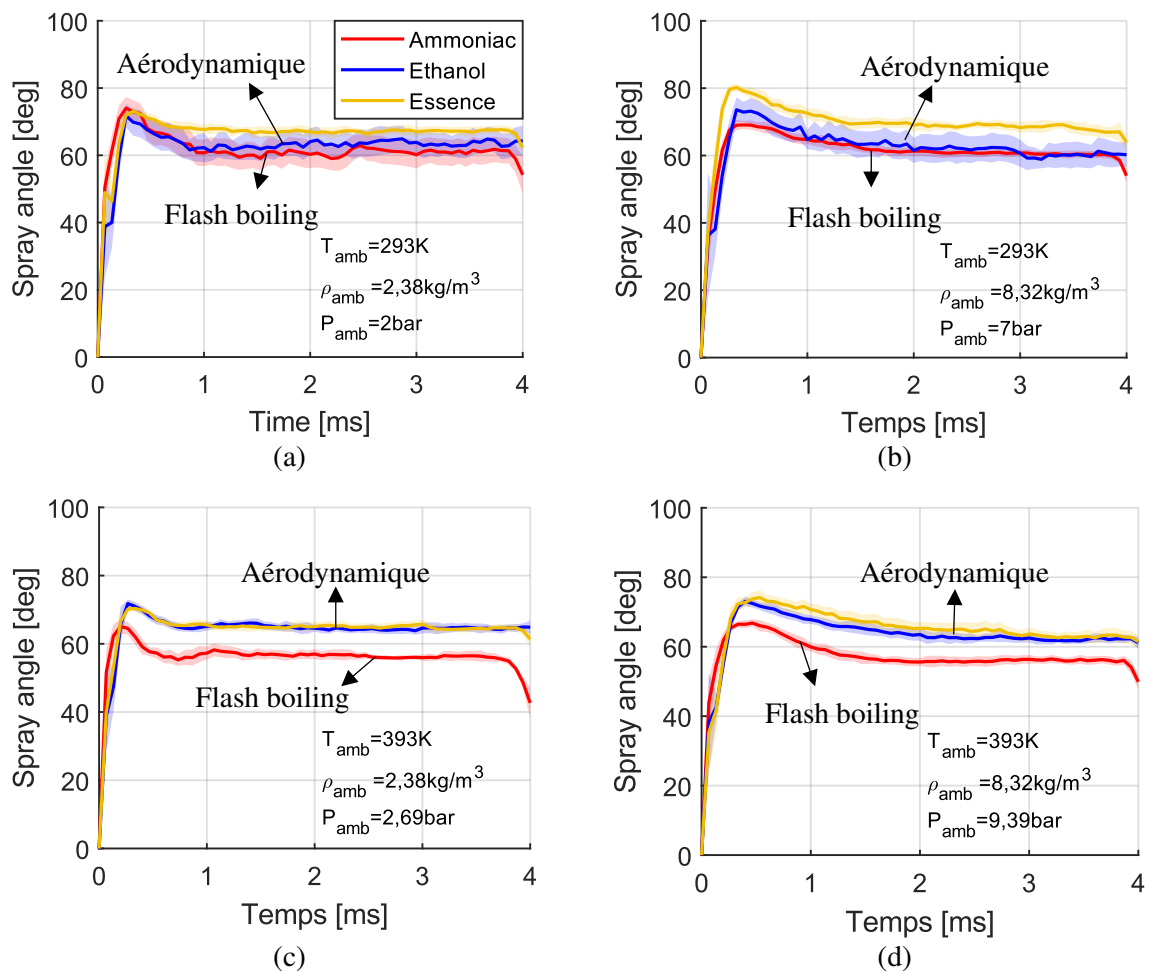


Figure 2.23 – Évolutions temporelles des angles proches injecteur pour l'ammoniac, l'essence et l'éthanol (a) $T_{amb} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ and $P_{amb} = 2 \text{ bar}$, (b) $T_{amb} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ and $P_{amb} = 7 \text{ bar}$, (c) $T_{amb} = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ and $P_{amb} = 2,69 \text{ bar}$, and (d) $T_{amb} = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ and $P_{amb} = 9,39 \text{ bar}$.

A $T=293\text{K}$ (Figure 2.23.a et b), le spray d'essence est le plus ouvert alors que le spray d'éthanol et d'ammoniac sont plutôt du même ordre de grandeur et ce pour les deux densités. En contrepartie, l'augmentation de la température à 393 K entraîne une diminution plus importante pour l'ammoniac dû au phénomène de Flash boiling, alors qu'au contraire le spray d'éthanol rejoint les caractéristiques de l'essence. La sensibilité à la température des carburants pourrait se classer comme suit : ammoniac > éthanol > essence.

La Figure 2.24 présente l'angle au quart de la longueur de la pénétration donnant une information sur la géométrie sur la première phase du spray. Si cet angle est identique à l'angle proche

injecteur, cela signifie que la forme du spray est conique en sortie de l'injecteur. Cependant si l'angle au quart du spray est plus petit que l'angle proche injecteur signifie que le spray se resserre sur lui-même.

Globalement, les angles de l'essence et de l'éthanol sont très proches et restent autour de 50° sur l'ensemble des conditions de densité et de température, soit entre 10-15° de moins que l'angle sortie injecteur, indiquant un léger resserrement des jets. Concernant l'ammoniac, les conditions de densité et de température influencent davantage. Dans le cas du plus faible Flash boiling (haute densité, 293 K), l'angle est similaire à celui des autres carburants (Figure 2.24.b), mais à plus faible densité et à une augmentation de 100°C (Figure 2.24.c) l'angle chute à 27° soit une différence de près de 30° avec l'angle proche injecteur. Le spray est alors complètement ressermé vers son centre. Même pour les 2 autres conditions (Figure 2.24.a et Figure 2.24.d), une différence de 20-25° par rapport à l'angle proche injecteur est obtenue prouvant encore l'effet de 'collapse' dû au Flash boiling.

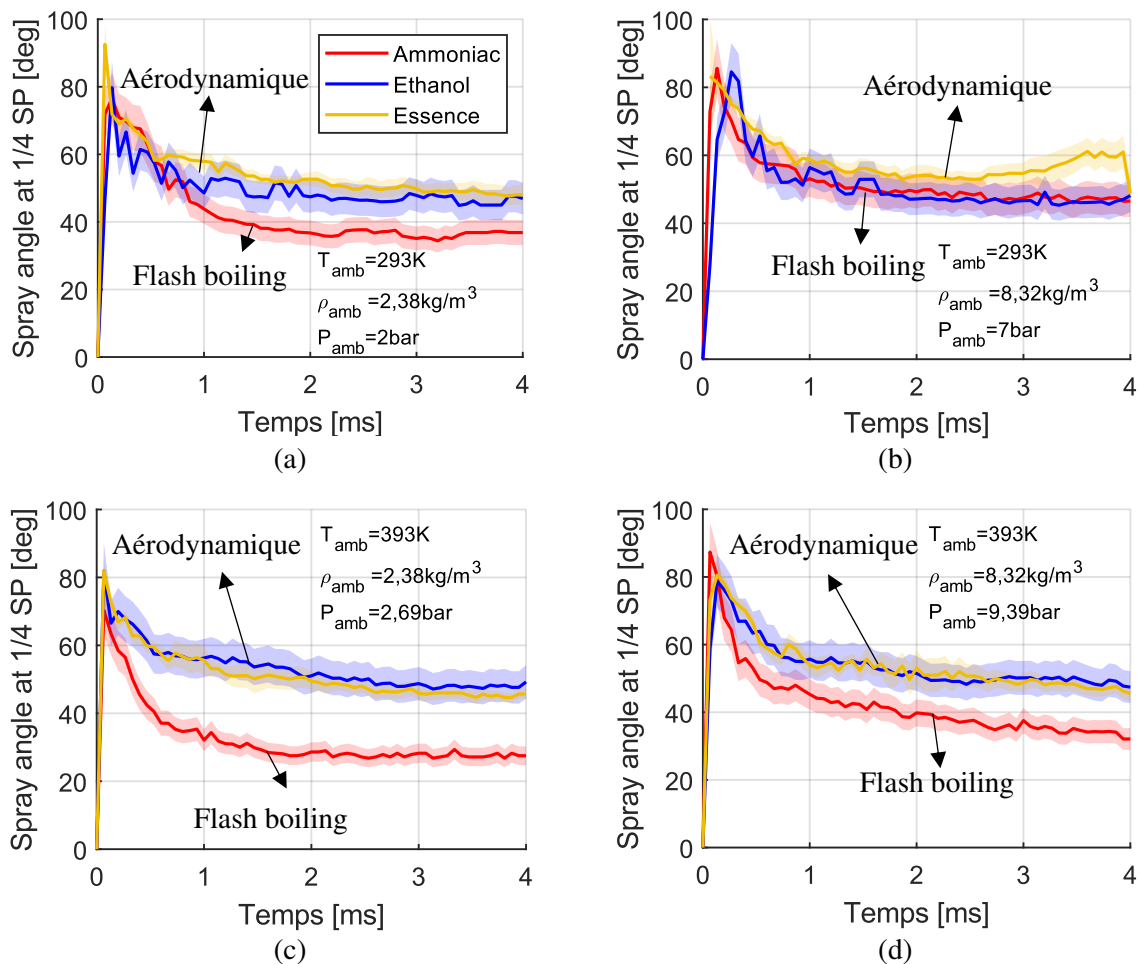


Figure 2.24 – Évolutions temporelles des angles au quart de la longueur de pénétration entre l'ammoniac, l'essence et l'éthanol (a) $T_{amb} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $P_{amb} = 2\text{ bar}$, (b) $T_{amb} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $P_{amb} = 7\text{ bar}$, (c) $T_{amb} = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $P_{amb} = 2,69\text{ bar}$, and (d) $T_{amb} = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $P_{amb} = 9,39\text{ bar}$.

Pour mieux caractériser la morphologie du spray dans son ensemble, il est intéressant de tracer l'angle à la moitié du spray en fonction de la longueur de la pénétration comme montré sur la Figure 2.25. Selon la forme de la courbe, une morphologie géométrique peut être associée, comme schématisé sur la Figure 2.26. Le spray doit être un minimum développé pour identifier sa morphologie soit pour une pénétration (SP) au moins de 15 mm.

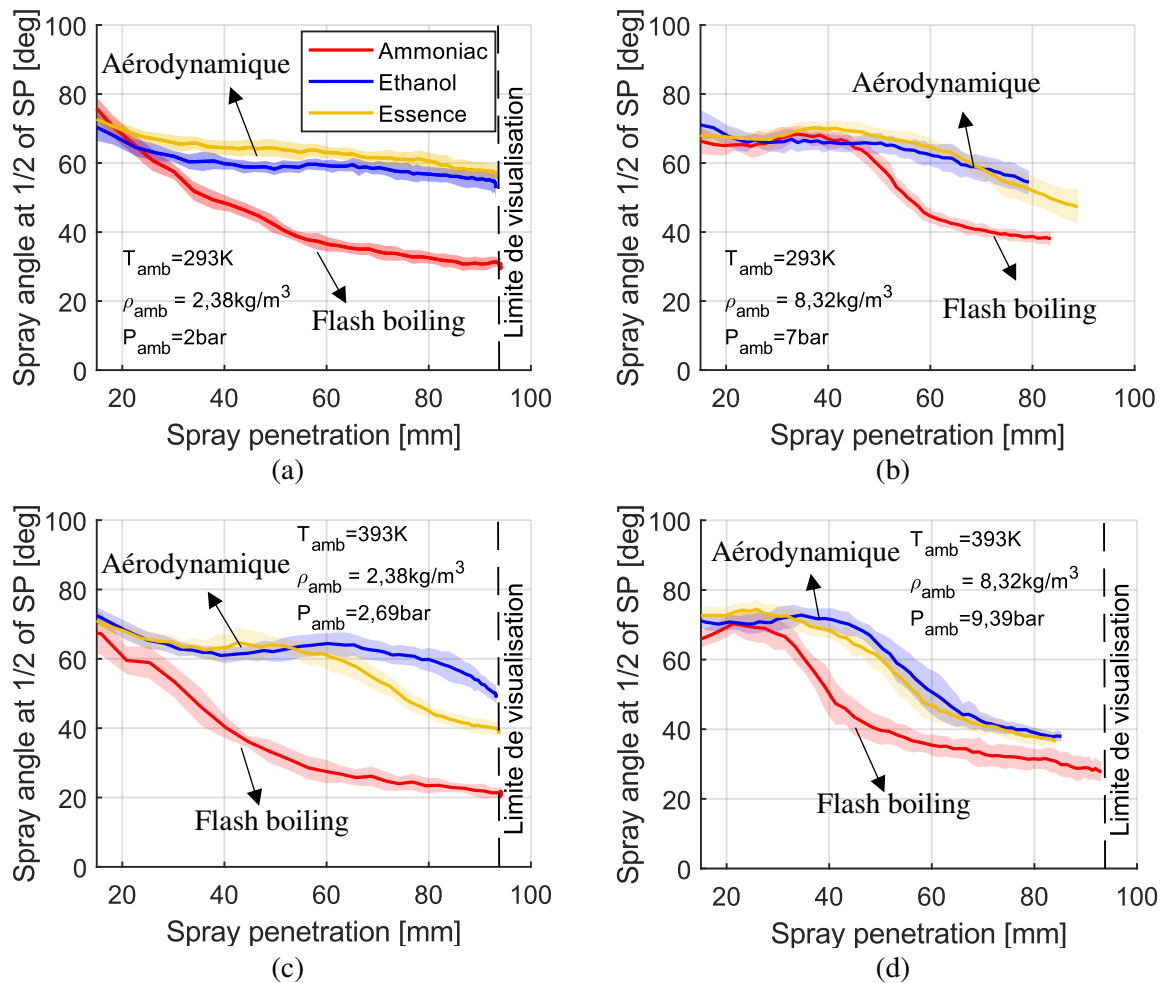


Figure 2.25 - Comparaison des angles à la moitié de la longueur de pénétration en fonction de la longueur de pénétration entre l'ammoniac, l'essence et l'éthanol (a) $T_{amb} = 20\text{ °C}$ and $P_{amb} = 2\text{ bar}$, (b) $T_{amb} = 20\text{ °C}$ and $P_{amb} = 7\text{ bar}$, (c) $T_{amb} = 120\text{ °C}$ and $P_{amb} = 2,69\text{ bar}$, and (d) $T_{amb} = 120\text{ °C}$ and $P_{amb} = 9,39\text{ bar}$.

A $T=20\text{ °C}$, et pour les deux densités (Figure 2.25.a et Figure 2.25.b), les sprays d'éthanol et d'essence sont plutôt de forme conique (angle constant après $SP > 15\text{ mm}$). Pour l'ammoniac, l'angle diminue de manière continue à basse densité, indiquant le 'collapse' des jets, alors qu'à haute densité, jusqu'à $SP=40\text{ mm}$, le spray est d'abord conique avant que les jets 'se collapsent' (ce qui donne la morphologie de la Figure 2.26.c). Non seulement le phénomène de Flash boiling est moins important mais en plus la forte densité du milieu ambiant retarde le « collapse » des jets individuels.

A $T=393\text{K}$ et haute densité, les sprays pour les trois carburants évoluent de la même façon mais pour des longueurs de pénétration différentes (plus longues) pour l'essence et l'éthanol.

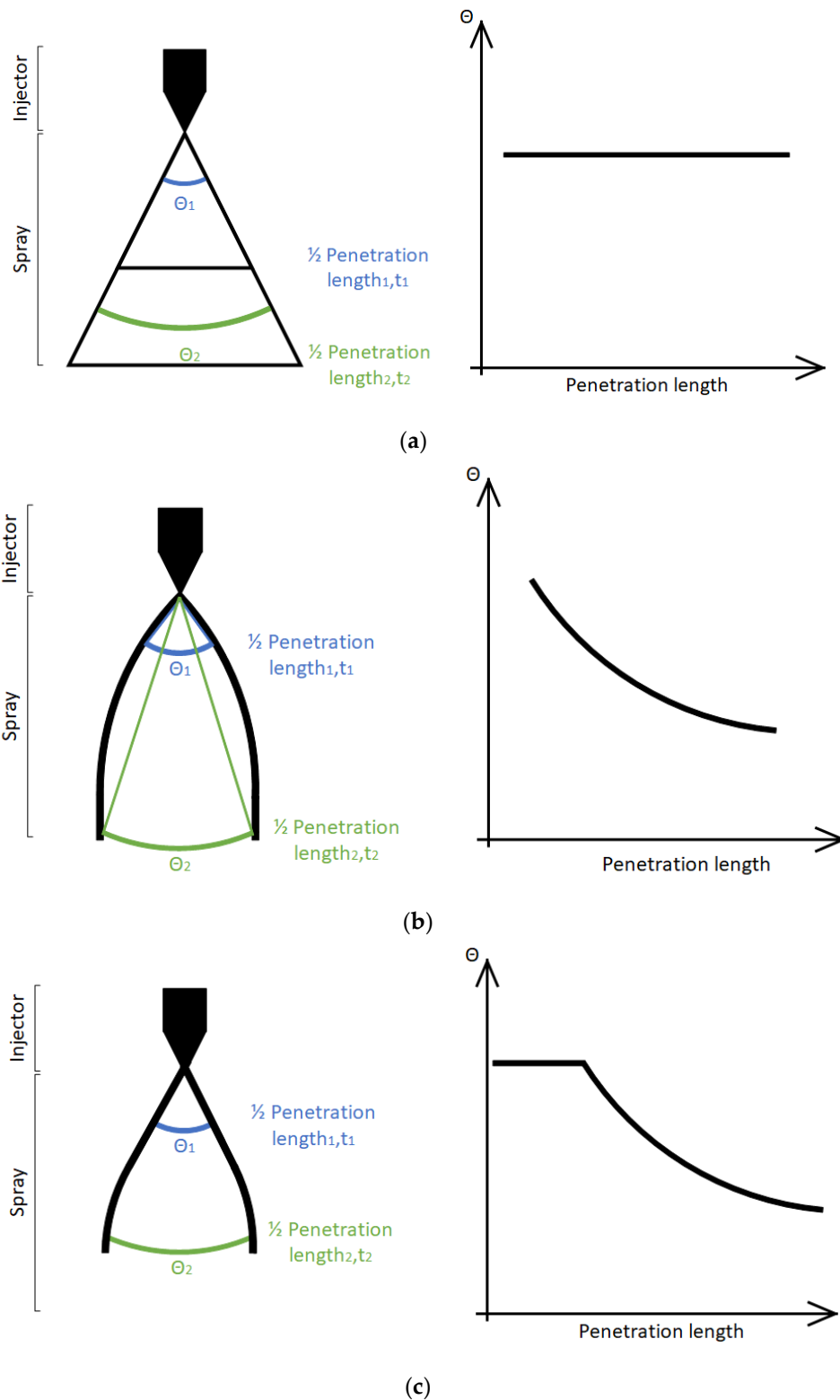


Figure 2.26 – Présentation schématique de la morphologie des sprays selon l'évolution de la géométrie du spray et l'angle à la moitié de la longueur de pénétration, (a) angle constant, (b) angle décroissant et (c) angle constant puis décroissant

Afin de mieux comprendre l'impact du Flash boiling sur l'évolution du spray d'ammoniac, d'autres conditions ont été étudiées pour ce carburant et font l'objet de la section suivante.

2.3.3 Focalisation sur le Flash boiling de l'ammoniac

Le Flash boiling est de plus en plus étudié même pour les carburants 'classiques' car ce processus de vaporisation permet d'améliorer le mélange air-carburant et donc de diminuer la formation des particules de suies [70]. Dans le cas de l'ammoniac, sa courbe de vapeur saturante si différente (Figure 2.20) implique une apparition importante du Flash boiling comparé aux carburants traditionnels. Plusieurs études [16,23,27] se sont focalisées sur l'étude du Flash boiling pour différentes températures d'injection selon les deux paramètres Rp ou $(T_{carburant} - T_{ébullition})$ pour décrire adimensionnellement la morphologie du spray ; $T_{carburant}$ et $T_{ébullition}$ les températures du carburant et d'ébullition du carburant respectivement. Pour les alcools, il a été montré que trois régimes de spray sont distinguables : si $Rp < 1$ aucun phénomène de Flash boiling n'est présent ; si $1 < Rp < 3,3$ le Flash boiling apparait, mais en phase de transition et si $Rp > 3,3$ le Flash boiling est très intense et est appelé « Flare flash boiling ».

La Figure 2.27 compile les données provenant de [32,33,69,120] pour différentes températures de carburant, de pressions ambiantes et d'injecteur ainsi que les données obtenues durant ce travail pour l'ammoniac. Seules les données à 293K ont été choisies car la température exacte du carburant injecté n'était pas mesurée dans l'injecteur et donc n'est pas connue d'une manière précise. En effet, le chauffage des parois de l'enceinte par les résistances électriques situées sur les parois peut entraîner un échauffement au niveau de l'injecteur et donc du carburant. En prenant les conditions à température ambiante, la température du carburant est à cette même température, 293 K. Les données sont prises à $t=0,8$ ms pour avoir un spray suffisamment développé mais sans atteindre la limite de visualisation. Zeng et al. [120] ont travaillé à basse pression dans leur enceinte (de 20 kPa jusqu'à 200 kPa) pour passer sous la courbe de vapeur saturante de l'éthanol et ont classifié leurs sprays en fonction des trois régimes. Les études de Li et al. [32] et Liu et al. [33] ont travaillé avec de l'ammoniac mais avec un injecteur monotrou.

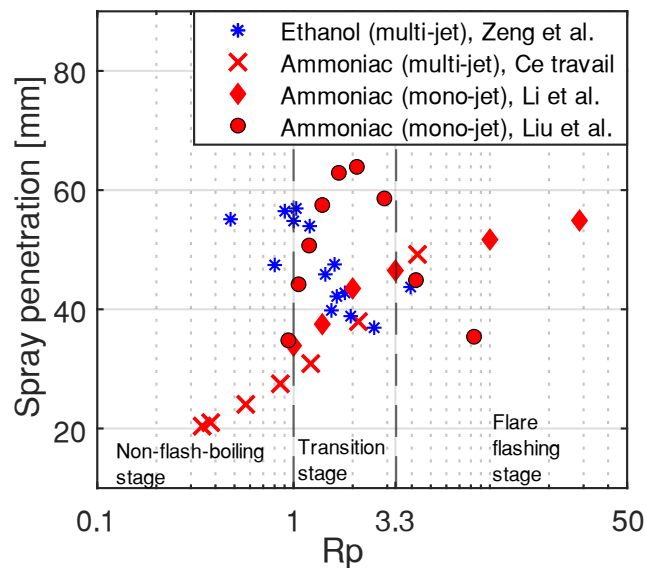


Figure 2.27 - Influence du Rp ($\frac{P_{amb}}{P_{sat}}$) sur la longueur de pénétration avec un multi-jet pour l'éthanol et l'ammoniac pour plusieurs conditions de température, de carburant et de pression ambiante issu de [120] et de ce travail à $T=293$ K et à $t=0,8$ ms, et pour un mono-jet d'ammoniac (Li et al., $P_{inj}=300$ bar) [32] et (Liu et al., $P_{inj}=10$ bar) [33]

En comparant ces différents résultats, il n'est pas évident de déduire une évolution de la longueur de pénétration dépendante du régime. À part peut-être dans le cas de Liu et al [33] où une augmentation puis une diminution est observée. Le paramètre Rp semble ne pas être universel ou suffisant. L'utilisation des diagrammes présentés sur les Figure 2.28 et Figure 2.29 avec les critères associés est

supposée classer l'ensemble des sprays en fonction du régime de Flash boiling. La Figure 2.28 classe les sprays d'ammoniac pour différentes température et densités en fonction du nombre de Jakob et de Weber. Les conditions à $\rho_{amb}=2,38 \text{ kg/m}^3$, se situe dans la première région de Flash boiling ce qui correspond aux morphologies de sprays observés (très fins et longs). Cependant les sprays à $T=120^\circ\text{C}$ ont une morphologie similaire aux sprays en condition de Flash boiling mais se trouvent dans la région « non flashé ». La difficulté est de savoir si c'est l'effet de température ou si c'est le Flash boiling qui accroît le collapse des jets. Ces critères ne permettent pas de correctement prédire la présence de Flash boiling dans le spray ou non.

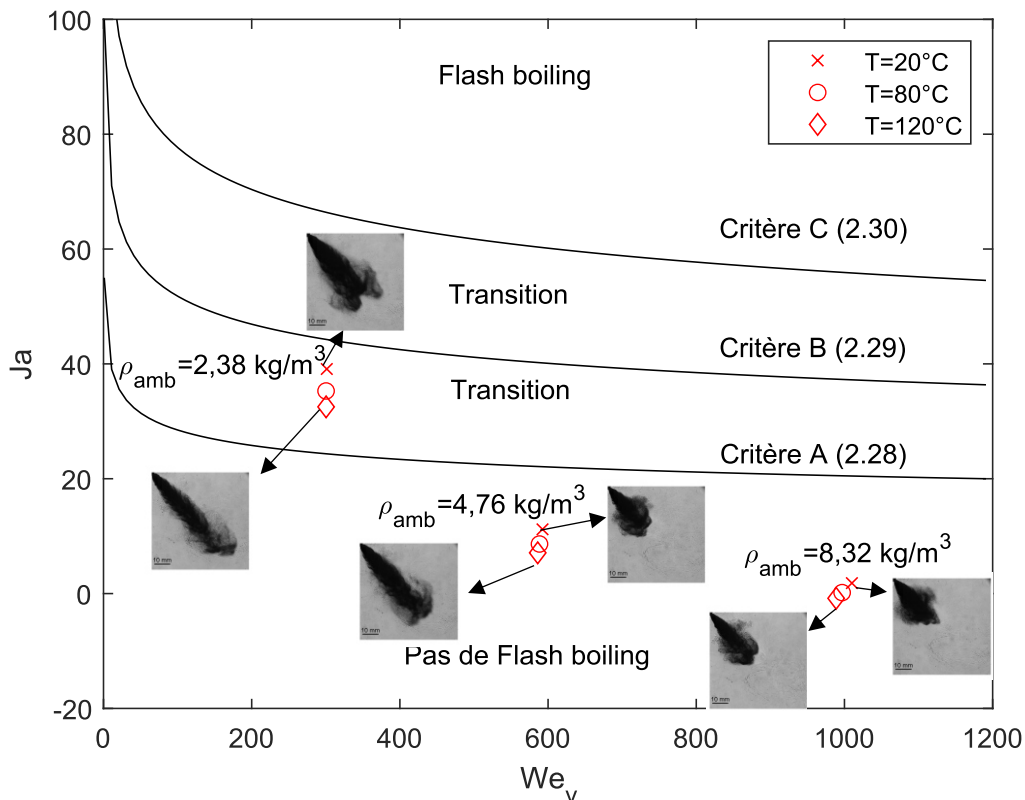


Figure 2.28 – Nombre de Jakob en fonction du nombre de Weber pour les sprays d'ammoniac et pour les différentes conditions de température et de densité

La Figure 2.29 montre le deuxième diagramme qui classe les sprays avec l'énergie adimensionnelle de nucléation et le nombre de Weber. Les sprays pour $\rho_{amb}=2,38 \text{ kg/m}^3$ se situent dans le régime transitoire de flash boiling tandis que les autres se situent dans les régimes non flashés. Cependant, les sprays à $T=120^\circ\text{C}$ sont des sprays qui correspondent aux morphologies des sprays flashés et sont classés pourtant dans le régime non flashé.

Ces deux diagrammes ne permettent donc pas de classer correctement le régime de flash boiling car la température ambiante n'est pas prise en compte et affecte pourtant la morphologie du spray comme montré dans la section précédente. La classification des sprays en fonction des régimes de Flash boiling est fonction de plusieurs facteurs tels la température du milieu ambiante, la pression et la température du fluide, le type d'injecteur. De plus, les critères développés pour les classer ont été trouvés non seulement pour certaines conditions opératoires mais aussi pour certains fluides. Les adapter pour des conditions différentes affecte le résultat. Ces critères sont quand même une première base de travail et il est nécessaire d'approfondir les connaissances en matière de Flash boiling et pour améliorer et affiner ces critères.

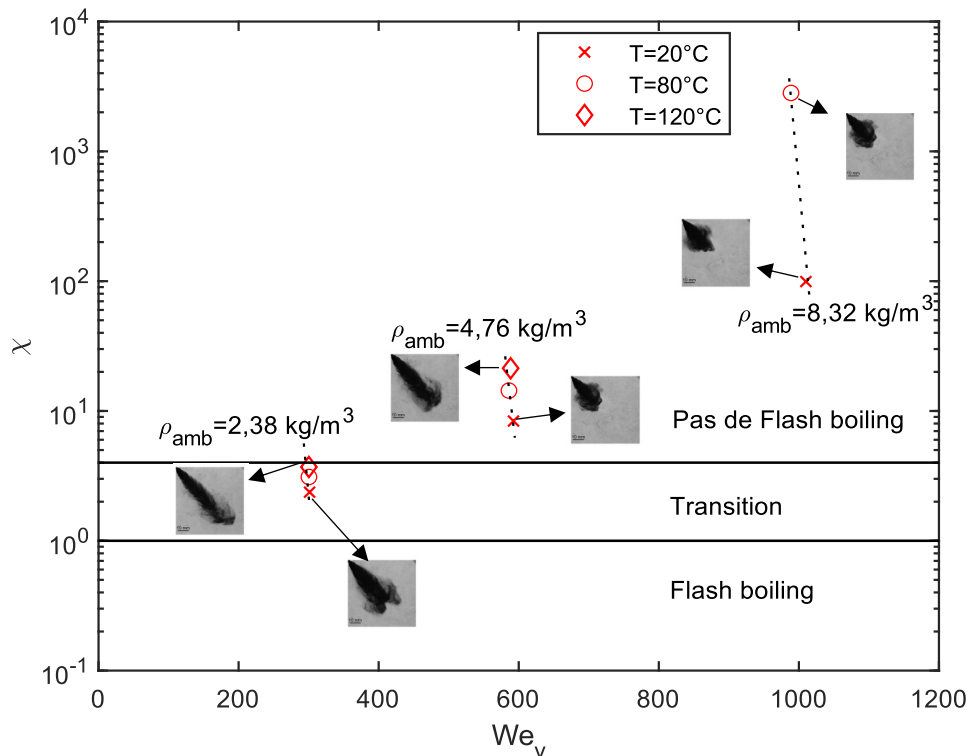


Figure 2.29 – Energie adimensionnelle de nucléation en fonction du nombre de Weber pour les sprays d’ammoniac et pour les différentes conditions de température et de densité

Le Flash boiling est associé à une rapide vaporisation faisant chuter la température. Cette température peut être un indicateur utile pour comprendre la morphologie des sprays en condition de Flash boiling. Pour explorer cette piste, le modèle d’évaporation rappelé section 2.2.5 a été utilisé. Il permet une estimation de la température d’équilibre d’une goutte d’ammoniac lors de son évaporation. Cette température estimée a été comparée aux mesures expérimentales montrées Figure 2.30. Ces mesures de température de spray d’ammoniac pur [121] ont été faites avec un injecteur monotrou, nommé Spray M (par Engine Combustion Network). L’effet de refroidissement dans la chambre provoqué par le processus de Flash boiling et de vaporisation a été mesuré à l’aide de thermocouples de type K de 25 μm à proximité du spray. Lorsque l’ammoniac est injecté, la température mesurée chute et atteint une valeur minimale. Cette température minimale est considérée comme la température de vaporisation du spray. L’ammoniac liquide est pressurisé à 70 bar dans un réservoir au moyen d’hélium sous pression. La température du carburant est maintenue à l’aide d’un système de contrôle de la température connecté à une enveloppe liquide entourant l’injecteur. Pour étudier les sprays d’ammoniac liquide dans une large gamme de conditions de Flash boiling, différentes combinaisons de pressions ambiantes (de 1 bar à 7 bar) et de températures du carburant (de -10 °C à 40 °C) ont été prises en compte, faisant varier de façon non monotone le R_p de 0,59 à 15,4, à une température ambiante fixée à 303 K.

La Figure 2.30 montre les résultats des températures expérimentales et estimées en fonction du rapport de pression R_p et de la pression ambiante. Le modèle reproduit correctement l’évolution de la température en fonction des différentes conditions de température et de pression. Néanmoins, on peut remarquer que l’écart entre les données expérimentales et numériques augmente au fur et à mesure que le spray est froid. Cette différence s’explique par le fait que la mesure expérimentale de la température est effectuée dans la partie gazeuse du spray alors que le modèle suit la température du liquide. De plus, dans le spray, il y a localement la présence d’ammoniac gazeux autour des gouttelettes réduisant le taux d’évaporation et donc augmentant légèrement la température de la goutte. Or dans le modèle on suppose aucune vapeur d’ammoniac n’est présente dans le milieu ($y_i^\infty = 0$).

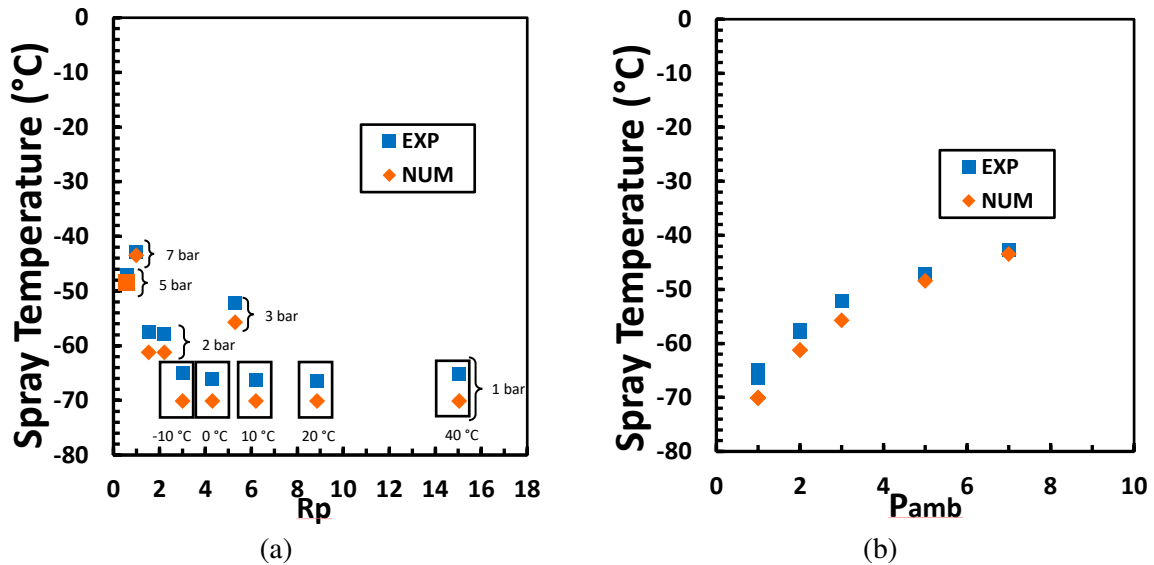


Figure 2.30 – Comparaison des températures mesurées et estimées par le modèle de vaporisation pour des sprays d’ammoniac [121] en fonction de (a) le ratio R_p et (b) la pression ambiante pour différentes conditions de température du carburant et de pression dans l’enceinte

Il est à noter que la température d’équilibre d’évaporation du spray est très peu sensible à la température initiale du carburant (Figure 2.30a). Analytiquement, l’équation (2.53) montre aussi l’indépendance de la température de vaporisation à la température initiale du liquide. Elle reproduit bien la dépendance à la pression avec le nombre de Spalding, comme ce qui est remarqué Figure 2.30.b.

La Figure 2.31 montre un exemple des principales évolutions (masse et température) d’une goutte d’ammoniac selon la condition de Flash boiling. Au début de sa vaporisation, le liquide est métastable, son processus d’évaporation est très rapide et entraîne une très grande chute de température de la goutte. La condition métastable du liquide représente seulement 0,6% du temps de vie de la goutte mais entraîne une chute de température de 53K soit 60% de la chute totale de la température jusqu’à l’équilibre avec 20% de la masse du liquide vaporisée. La période de Flash Boiling est donc rapide et très intense durant le temps de vie d’une goutte. Après la chute de température, le liquide est redevenu stable et continue de s’évaporer plus lentement. Le Flash boiling est un phénomène extrêmement rapide entraînant un refroidissement brutal de la goutte pouvant ainsi affecter la géométrie globale du spray.

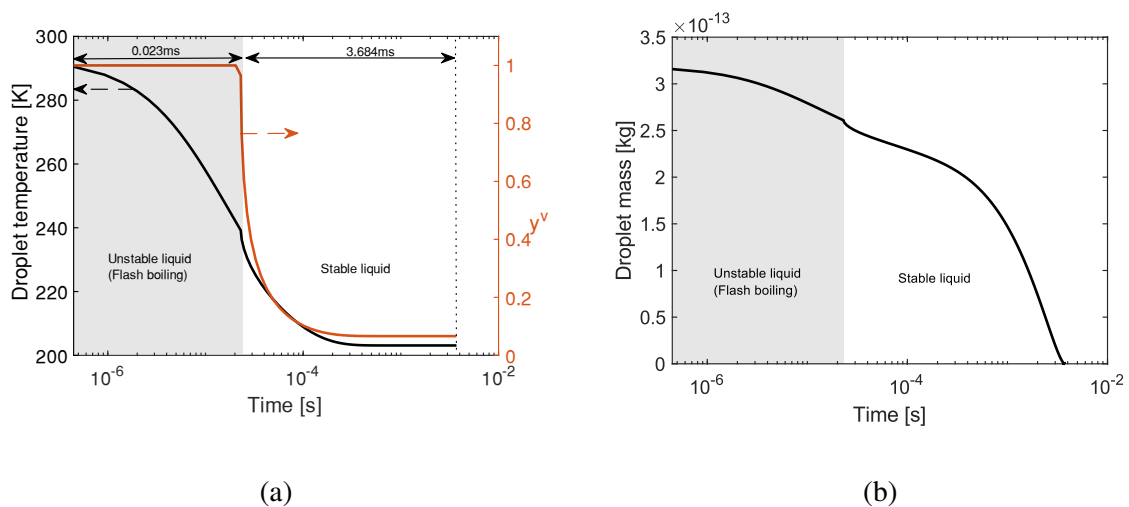


Figure 2.31 – Exemple des évolutions (a) de la température et de la fraction massique d’ammoniac autour de la goutte et (b) de la masse d’une goutte d’ammoniac dans les conditions de $P_{amb}=1$ bar et $T_{amb}=303K$ avec $T_{initial}=293K$ [121]

Le modèle de goutte proposé semble assez robuste pour estimer la température d'évaporation d'un spray. Les températures des sprays d'ammoniac pur pour les conditions étendues ont été calculées et sont montrées sur la Figure 2.32.

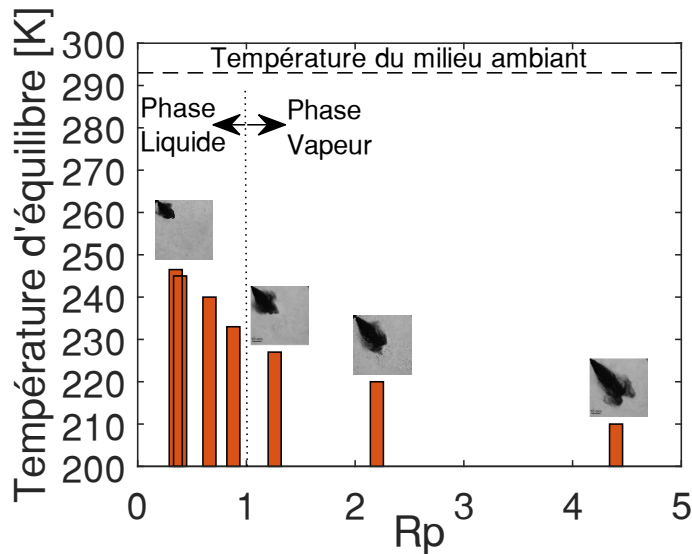


Figure 2.32 – Évolution de la température d'équilibre d'évaporation en fonction de la pression du milieu avec les images des sprays 1ms après le début de l'injection pour les conditions associées

Les températures sont dans l'ensemble des conditions très froides, inférieures à 250 K, et même pour les très hautes pressions. Elles sont d'autant plus basses pour les conditions de Flash boiling, moins de 230 K. L'évolution de la température en fonction de la pression suit globalement une loi en logarithme et aucune rupture n'est visible dans l'évolution au niveau du changement de phase. Les images des sprays montrent que pour les conditions de Flash boiling, les sprays sont très fins et longs. La forte vaporisation fait que les températures atteintes sont très froides créant une forte zone de dépression dans le spray rassemblant les jets ensemble. De plus, la Figure 2.33 montre les évolutions de l'angle à la moitié de la longueur de pénétration pour $SP=40$ mm, l'angle proche injecteur et la différence entre la température du spray modélisée et celle du milieu ambiant. Les angles évoluent de façon non monotone avec le R_p et les images sont présentées Figure 2.34.

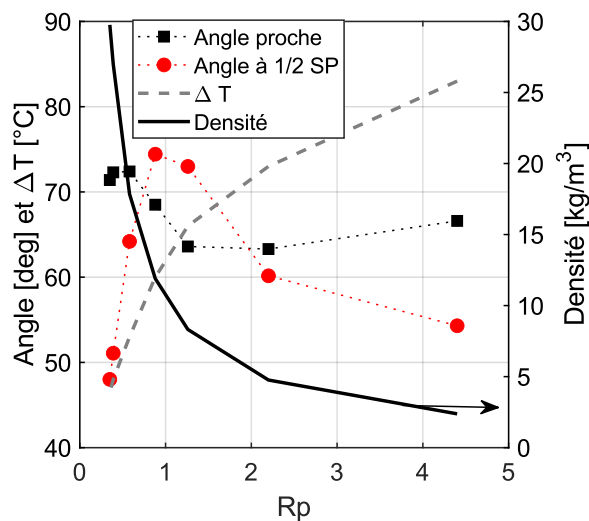


Figure 2.33 – Influence du refroidissement du spray et de la densité du milieu sur les angles pour $SP=40$ mm.

Le changement de phase de l'ammoniac est autour de 8,8 bar à T=293 K (Figure 2.20) et correspond au maximum de l'angle $\frac{1}{2}$ SP. Pour un spray en condition de Flash boiling ($R_p > 1$), l'angle diminue quand la pression ambiante diminue car l'écart de température entre le spray et le milieu croit. Après la pression de vapeur saturante $R_p < 1$, plus la pression augmente et plus l'angle tend à diminuer car c'est l'effet de la densité sur le spray qui domine. Au niveau de la pression de vapeur saturante, l'angle du spray est le plus ouvert car les effets de densité et de refroidissement sont les deux modérés. Concernant l'angle proche injecteur, une zone de transition est observée à $R_p=1$. L'angle est proche de 65° pour $R_p > 1$ et de 72° pour $R_p < 1$. Cependant, ce résultat n'a été constaté qu'à 20°C car les pressions de vapeur saturante pour des températures plus élevées atteignent les limites de pression dans la sphère.

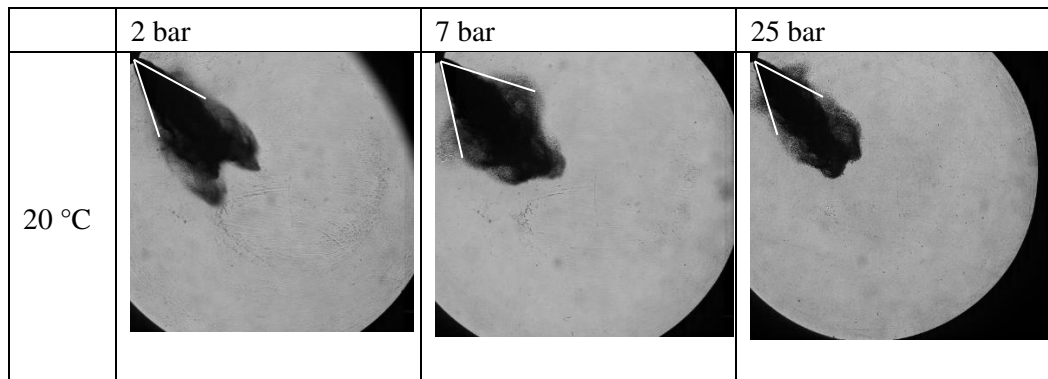


Figure 2.34 - Comparaison des angles à la moitié de la longueur de pénétration de l'ammoniac pour SP=40 mm en fonction de la pression.

Cette partie a montré que la classification des sprays avec des régimes de Flash boiling n'est pas universelle vue le nombre de paramètres qui influencent son apparition. Néanmoins, il a été estimé les températures des sprays d'ammoniac qui se révèlent extrêmement froides ce qui influe sur la morphologie des sprays. Le modèle d'évaporation de goutte a mis en évidence aussi la rapidité du phénomène de Flash boiling et son impact fort sur la chute de température de la goutte.

2.3.4 Amélioration d'une corrélation semi-empirique pour la longueur de pénétration en fonction de paramètres physiques

Plusieurs études ont proposé une expression temporelle de la longueur de pénétration et de l'angle du spray pour un unique spray individuel. Comme vu section 2.2.3.1, Hiroyasu and Arai [93] ont développé une des premières expressions pour un spray diesel et Payri et al. [99] ont développé un modèle théorique basé sur la conservation de la quantité de mouvement le long du spray de diesel. Du et al. [122] expriment les longueurs de pénétration du diesel comme $k \cdot (\Delta P)^a \cdot t^b$ avec une unique dépendance au temps. Ces études ont fait une contribution significative pour le spray de diesel, mais le Flash boiling y a été très peu considéré. Un travail récent identifie que la dépendance au temps est proportionnelle à $\left(\frac{\rho_{air}}{\rho_{fuel}}\right)^{-0,268}$ mais aussi à R_p [120].

Néanmoins, d'après les Figure 2.28 et Figure 2.29, l'intensité du Flash boiling est faible pour les conditions étudiées et une simple corrélation de la longueur de pénétration avec les grandeurs de l'atomisation aérodynamique est une première approche. Une parfaite linéarité pour l'ensemble des sprays (7 sprays individuels) et pour toutes les conditions de densités ambiantes, températures et pressions pour les trois carburants a été trouvée. Un exemple à $t = 1$ ms est donné Figure 2.35. Cette linéarité est conservée pour la condition $t \in [0,8 \text{ ms} ; 1,8 \text{ ms}]$ avec $R^2 > 0,98$.

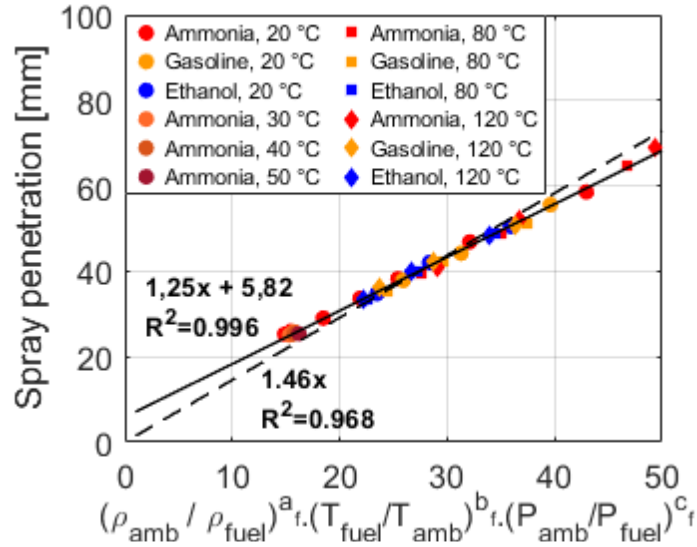


Figure 2.35 - Exemple à $t=1$ ms de la corrélation entre la longueur de pénétration et la densité, température et pression ambiante

La longueur de pénétration, SP, est exprimée comme :

$$SP = a(t) \times \left(\frac{\rho_{amb}}{\rho_{fuel}}\right)^{a_f} \times \left(\frac{T_{fuel}}{T_{amb}}\right)^{b_f} \times \left(\frac{P_{amb}}{P_{fuel}}\right)^{c_f} + b(t) \quad (2.56)$$

Avec $R^2 > 0,98$ and $t \in [0,8 \text{ ms}; 1,8 \text{ ms}]$.

Les exposants a_f , b_f et c_f sont seulement dépendants du carburant et sont obtenus par une minimisation de l'erreur (sous Matlab) et $a(t)$ et $b(t)$ sont des variables fonction du temps. Cependant, les corrélations trouvées par Du et al. [122] ont une unique dépendance au temps (seulement $a(t) = t^b$), l'influence du paramètre $b(t)$ est alors investigué. Dans un premier temps, la corrélation est exprimée avec les deux dépendances temporelles (ligne continue Figure 2.35) et dans un second temps, un seul paramètre est gardé (ligne discontinue Figure 2.35). Les deux corrélations permettent de largement reproduire les tendances mais celle avec les deux dépendances temporelles est légèrement plus performante.

En remplaçant la pression ambiante par la loi des gaz parfaits, l'expression devient :

$$SP = a(t) \times \rho_{amb}^{a_f+c_f} \times T_{amb}^{c_f-b_f} \times \left(\frac{R}{M_{air} \cdot P_{fuel}}\right)^{c_f} \times \frac{T_{fuel}^{b_f}}{\rho_{fuel}^{a_f}} + b(t) \quad (2.57)$$

Le Tableau 2.4 montrent les valeurs des exposants trouvées pour les trois carburants. Un coefficient négatif ou positif indique que la longueur de pénétration décroît ou croît respectivement avec une augmentation du paramètre. La valeur absolue du coefficient indique la sensibilité au paramètre, plus elle est grande plus la sensibilité est grande. Tous les carburants ont une sensibilité négative à la densité ($a_f + c_f$) comme trouvé pour le diesel (-0,25) par Hiroyasu and Arai [93] et Dent [94]. L'essence et l'éthanol ont les mêmes valeurs tandis que l'ammoniac y est plus sensible ce qui pourrait s'expliquer par sa plus petite densité. Concernant la sensibilité à la température ($c_f - b_f$) l'ammoniac est plus sensible que l'essence et l'éthanol : 0,46 vs. 0,30 et 0,21 en valeur absolue respectivement. De plus, l'ammoniac est positivement impacté par la température alors que les exposants sont négatifs pour l'essence et l'éthanol. Dent [94] a trouvé un sensibilité de -0,25 pour le diesel ce qui est proche des valeurs trouvées pour l'essence et l'éthanol.

Tableau 2.4 - Valeurs des exposants de l'ammoniac, l'essence et l'éthanol

Carburant	a_f	b_f	c_f	$a_f + c_f$	$c_f - b_f$
Ammoniac	-1,41	0,53	0,99	-0,42	0,46
Essence	-1,39	1,35	1,05	-0,34	-0,30
Ethanol	-1,28	1,15	0,94	-0,34	-0,21

Les corrélations des paramètres temporels, $a(t)$ et $b(t)$, dans le premier cas et $a(t)$ dans le second sont montrées Figure 2.36 avec pour les 2 corrélations, un très bon R^2 pour $t \in [0,8 \text{ ms} ; 1,8 \text{ ms}]$. Pour $t > 1,8 \text{ ms}$, la corrélation n'est pas exploitable car certains sprays ont dépassé la limite de visualisation. Généralement, l'exposant de la dépendance temporelle équivaut à 1,0 ou 0,5 avant ou après le t_{break} pour un mono-jet [71], contre 0,6 (Figure 2.36.b) ici pour un multi-jet.

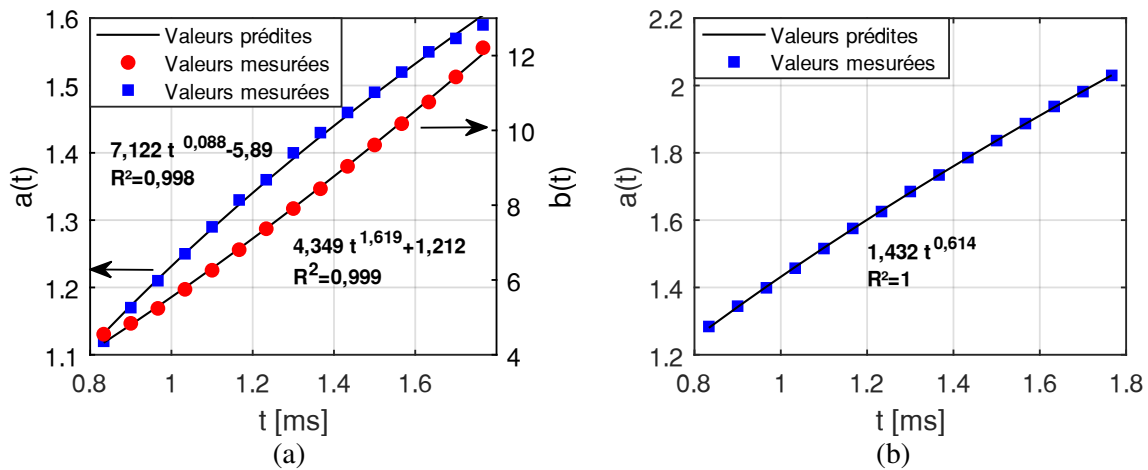


Figure 2.36 - Corrélations des coefficients temporels, (a) corrélation avec les deux dépendances et (b) corrélation avec seulement une dépendance

La longueur de pénétration prédite pour toutes les conditions et tous les carburants est tracée en fonction de la longueur mesurée (Figure 2.37) pour les deux cas. La précision de la corrélation est meilleure en prenant l'équation (2.56) mais les deux corrélations restent très bonnes même en cas de Flash boiling. Toutefois, elles sont validées pour des températures allant de 20 à 120°C, des contre-pressions allant de 2 à 9,39 bar pour l'éthanol et l'essence et jusqu'à 25 bar pour l'ammoniac. Cependant, il est important de rappeler qu'une seule pression d'injection a été considérée (120 bar) et une seule température d'injection (estimé à 20°C). La relation trouvée par Zeng et al. [120] a été aussi déterminée pour une seule pression d'injection, plus faible 50 bar, et avec un injecteur avec un nombre de trous assez proches (8 contre 7) et prend en compte la pression de saturation du carburant. La relation développée par Hiroyasu and Arai [93] couvre une large plage de pression d'injection, de 750 bar à 1600 bar et de température ambiante, de 600 K à 1400 K mais validée seulement pour le diesel.

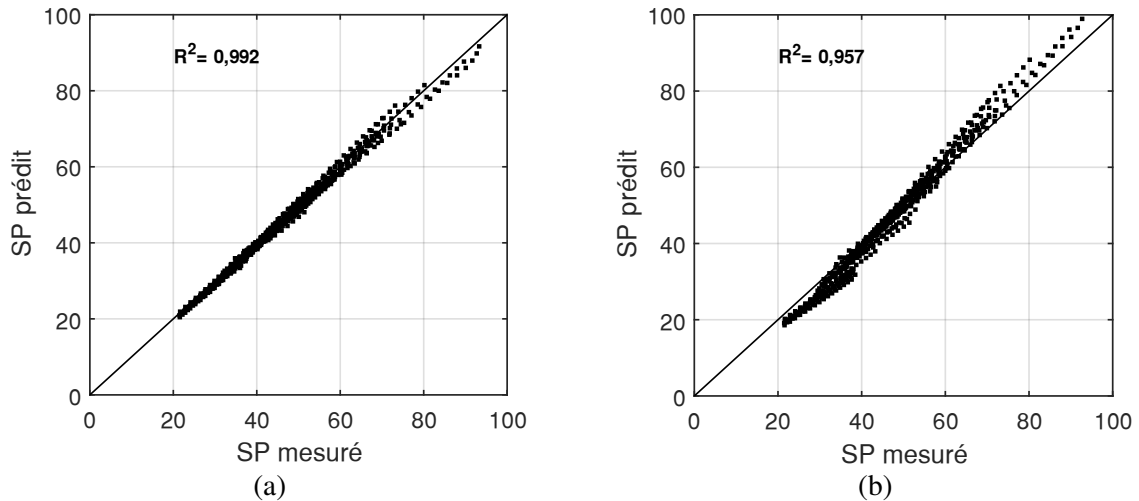


Figure 2.37 – Pénétrations du spray estimées en fonction de celles mesurées pour tous les carburants sur la durée validée, (a) corrélation avec les deux dépendances temporelles et (b) avec une seule dépendance temporelle

2.3.5 Mesure de la granulométrie

Lors de l’injection du carburant liquide, le spray est atomisé en fines gouttelettes qui vont s’évaporer dans le milieu ambiant. Le diamètre des gouttes dépend du type d’atomisation : aérodynamique ou effervescente (due au Flash boiling ici) et du phénomène de vaporisation des gouttes ainsi formées. Afin de comprendre les différents procédés en jeu, des mesures de granulométrie ont été faites lors de la phase établie du spray.

2.3.5.1 Dispositif expérimental

La technique de diffraction laser a été utilisée pour réaliser ces mesures (SprayMatec de Malvern). Un faisceau laser de 12 mm de diamètre et de 670 nm de longueur d’onde rencontre les gouttelettes en suspension, déviant de sa trajectoire initiale. Plus les gouttelettes sont petites, plus le faisceau sera dévié. À la fin de la zone de mesure, l’ensemble des rayons déviés sont collectés et focalisés via une lentille de longueur de focale de 100 mm sur un détecteur multizone en cercles concentriques. La longueur totale du trajet optique est de 11,99 mm. Le logiciel associé à l’instrument calcule ensuite la granulométrie et fournit une distribution des diamètres des gouttes comme sur la Figure 2.38. Les diamètres de D_{10} , D_{50} , D_{90} et D_{32} (ou SMD) correspondent aux diamètres à 10%, 50% et 90% alors que le SMD est calculé comme :

$$D_{32} = \frac{\sum_{i=1}^N p_i d_i^3}{\sum_{i=1}^N p_i d_i^2} \quad (2.58)$$

Avec d_i et p_i le diamètre et sa probabilité associée respectivement. Les indices de réfraction des gouttelettes sont aussi nécessaires pour le calcul. Les valeurs utilisées sont 1,33 pour l’ammoniac, 1,36 pour l’éthanol et 1,34 pour l’essence.

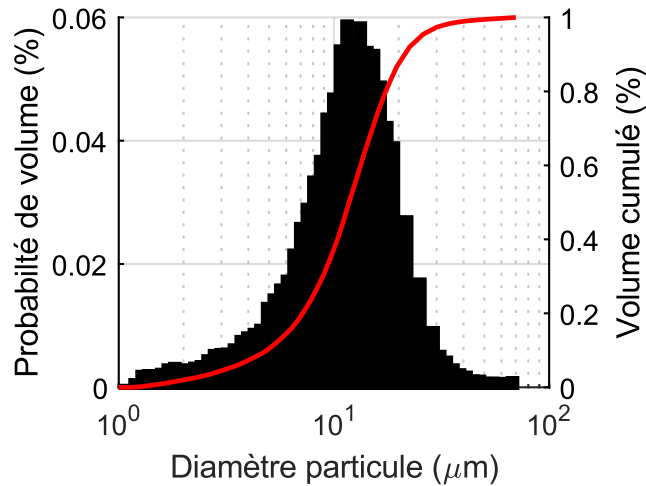


Figure 2.38 – Exemple de la répartition des diamètres obtenus pour un spray d’ammoniac à $T=20\text{ °C}$ et $P=2\text{ bar}$

Les mesures de gouttes ont été réalisées avec une acquisition de 2,5 kHz à différentes localisations dans le spray, Annexe D, comme le montre la Figure 2.39 : quatre mesures en bordure du spray, deux proches de l’injecteur et deux autres plus éloignées et une au centre du spray. Le diamètre de la zone mesurée est de 1 cm. Les mesures ont été répétées huit fois pour chaque condition et position. Les mesures présentées sont les diamètres de Sauter moyennés durant la totalité de l’injection et pour l’ensemble des positions pour limiter le nombre de graphiques. Les conditions ambiantes effectuées sont identiques au Tableau 2.2. Des conditions supplémentaires ont été ajoutées pour l’ammoniac et l’essence seulement, correspondant à la ligne $T=293\text{ K}$ du Tableau 2.3. Le taux de transmission est compris entre 3 et 6% pour l’éthanol et l’essence pour toutes les conditions, reflétant une grande densité de gouttes dans le spray. Cependant, il varie de 15% à 6% pour l’ammoniac à 293 K selon la condition de Flash boiling (de 2 à 7 bar) puis reste constant autour de 5% pour les plus fortes pressions. A haute température (393 K), il varie de 30% à 12%. Ces taux de transmissions plus élevés montrent une plus faible densité de gouttelette.

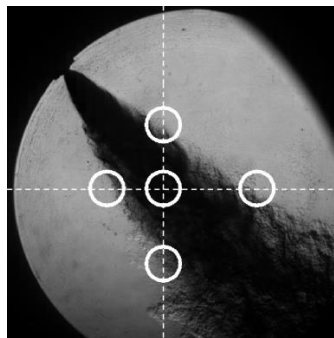


Figure 2.39 – Différents points de mesure de diamètre de goutte pour un spray d’ammoniac à $T=20\text{ °C}$ et $P=2\text{ bar}$

2.3.5.2 Résultats de la granulométrie pour les trois carburants

La Figure 2.40 montre les diamètres moyens de Sauter mesurés, tracés en fonction de la pression pour les trois carburants. Quel que soit le carburant et la température ambiante, le diamètre de Sauter augmente avec l’augmentation de la contre-pression. Cette tendance s’explique par la diminution de la vitesse de pénétration du spray avec la pression [123]. La vitesse d’éjection du carburant est proportionnelle à la différence de pression et décroît donc quand la pression dans l’enceinte augmente. De plus, en reprenant la corrélation de la longueur de pénétration (équation 2.56), la vitesse du spray est

proportionnelle à P_{amb}^{af+cf} et comme indiqué dans le Tableau 2.4 cet exposant est négatif pour les trois carburants.

En considérant seulement les résultats de l'ammoniac, aucune rupture évidente n'est visible sur la taille des gouttes selon les conditions de Flash boiling ($P < 8,8$ bar). La comparaison entre les carburants, Figure 2.40.a, montre que pour une pression inférieure à 4 bar, l'ammoniac s'atomise mieux que l'éthanol et l'essence en faisant des plus petites gouttes, tandis que l'éthanol s'atomise le moins bien. Cependant, au-dessus de 4 bar, les comportements s'inversent. L'essence reste toujours entre les deux autres carburants.

Afin de mieux comprendre ses différences, le Tableau 2.5 réfère les tensions de surface, les viscosités et les densités de ces trois carburants à 293 K, paramètres de l'atomisation aérodynamique alors que le Tableau 2.6 donne les propriétés régissant l'atomisation effervescente. L'essence possède la tension de surface la plus faible facilitant l'atomisation, comparé aux autres carburants. Au contraire, l'éthanol possède la tension de surface la plus forte limitant son atomisation. Néanmoins leurs valeurs sont très proches, seulement un facteur de 1,03 sépare les tensions de surface de l'essence et de l'éthanol, ce qui ne peut expliquer l'écart de diamètres.

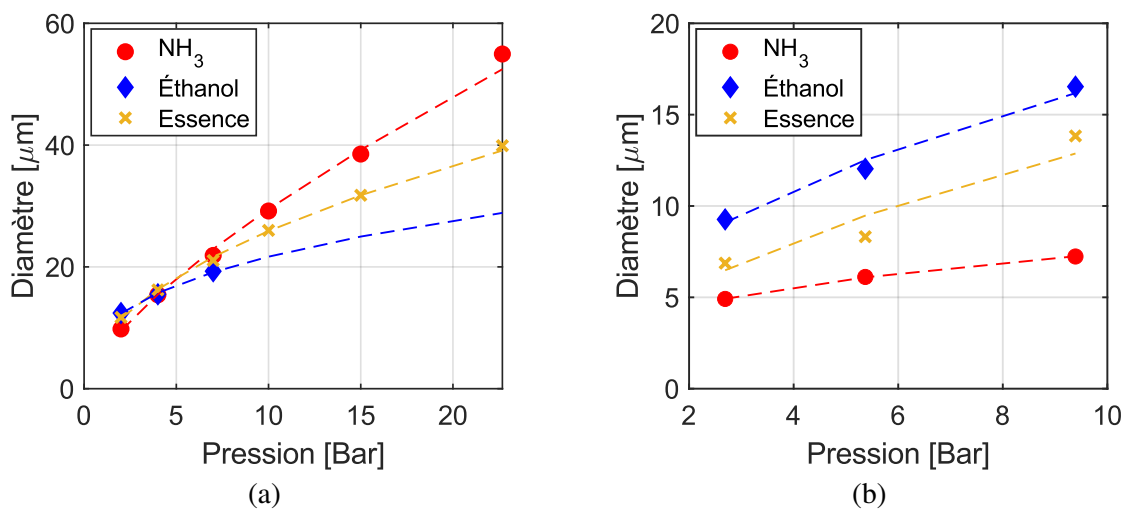


Figure 2.40 – Diamètre de Sauter en fonction de la pression ambiante (a) à $T_{amb}=293$ K et (b) à $T_{amb}=393$ K pour les trois carburants

La viscosité est une propriété qui affecte l'atomisation. L'ammoniac a une viscosité 7 fois plus faible que celle de l'éthanol. Les vitesses de pénétration suivent à l'opposé cette différence pour des pressions inférieures à 4 bar : le spray d'ammoniac pénètre à 32 m/s contre 30 et 28 m/s pour l'essence et l'éthanol respectivement. La viscosité et la vitesse de pénétration semblent être les facteurs qui expliquent l'atomisation des carburants pour les pressions inférieures à 4 bar. De plus, l'effet de Flash boiling qui est reflété par un taux de transmission largement supérieur à 5% (faible densité de gouttelette) pour l'ammoniac accentue la diminution des gouttes. Le Flash boiling crée des gouttelettes plus petites à la sortie de l'injecteur qui vont se vaporiser avant d'atteindre la zone de mesuré expliquant ce taux de transmission plus élevé.

Tableau 2.5 – Propriétés des trois carburants qui pilotent l'atomisation dite aérodynamique

Propriétés à 293 K	Ammoniac	Éthanol	Essence
Tension de surface [N.m^{-1}]	$2,17 \times 10^{-2}$ [124]	$2,24 \times 10^{-2}$ [124]	$2,16 \times 10^{-2}$ [102]
Viscosité dynamique [$\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$]	$1,6 \times 10^{-4}$ [125]	$1,1 \times 10^{-3}$ [126]	$5,0 \times 10^{-4}$ [102]
Viscosité cinématique [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$]	$2,6 \times 10^{-7}$ [125]	$1,4 \times 10^{-6}$ [126]	$6,7 \times 10^{-7}$ [102]
Densité [kg.m^{-3}]	607 [127]	789 [128]	740 [129]

Pour des pressions supérieures à 4 bar, l'ordre des carburants s'inversent (Figure 2.40.a), la vitesse de pénétration a alors largement diminué et devient identique pour les trois carburants, 22 m/s à 7 bar. Son impact sur l'atomisation des carburants devient moins discriminant. La densité semble être l'élément clé à la classification pour les hautes pressions : l'éthanol possède la plus forte densité ce qui améliore le processus d'atomisation tandis que l'ammoniac a la plus petite densité. De plus, l'effet du Flash boiling n'est plus présent selon les deux critères à haute pression (Tableau 2.6).

À haute température (Figure 2.40.b), les diamètres de Sauter ont diminué globalement de 20%, 40% et 60% pour l'éthanol, l'essence et l'ammoniac comparé à 293 K. L'ammoniac est le carburant le plus sensible à cette élévation de température. Cela est dû à la diminution de la tension de surface et la viscosité améliorant l'atomisation. Les vitesses de pénétration sont aussi plus grandes pour l'ammoniac uniquement favorisant l'atomisation mais aussi à la très forte volatilité de l'ammoniac, Figure 2.20. De plus, à haute température la vaporisation des carburants est plus rapide réduisant promptement la taille des gouttes et ce d'autant plus pour l'ammoniac.

Tableau 2.6 – Propriétés des trois carburants qui pilotent l'atomisation Flash boiling

Température ambiante [K]	Pression ambiante [bar]	Densité ambiante [kg/m ³]	Rp Ammoniac	χ Ammoniac	Rp Ethanol	Rp Essence
293	2	2,38	4,40	2,4	0,029	0,119
	4	4,76	2,20	8,4	0,015	0,059
	7	8,32	1,26	99,3	0,008	0,034
	10	2,38	0,88	X	0,006	0,024
	15	4,76	0,59	X	0,004	0,016
	22,68	8,32	0,39	X	0,003	0,010
393	2,69	2,38	3,27	3,7	0,022	0,088
	5,37	4,76	1,64	21,3	0,011	0,044
	9,39	8,32	0,94	X	0,006	0,025

La Figure 2.41 montre la position des trois carburants dans le diagramme Oh-Re qui classe les régimes d'atomisation (pour chaque carburant l'ensemble des conditions sont quasiment superposées) : ils sont tous dans le régime « atomisation » et indépendamment des conditions ambiantes.

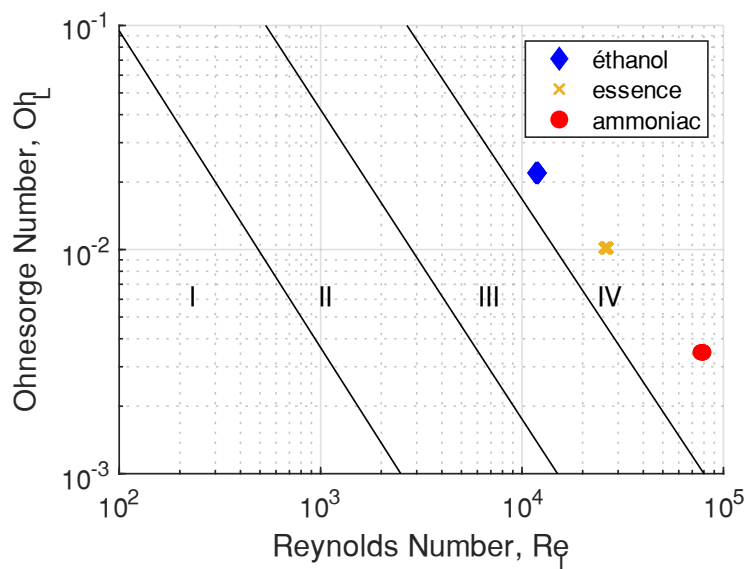


Figure 2.41 – Diagramme des régimes d'atomisation pour les trois carburants dans les conditions étudiées

Les mesures de diamètre de goutte sont des données importantes pour comprendre les processus et les régimes d'atomisations des carburants. Il est montré que leur compréhension n'est pas toujours

évidente mais les principaux paramètres d'atomisation comme la vitesse, la viscosité, la densité, le Rp et le χ peuvent expliquer certaines tendances. Ces données aussi sont importantes pour la validation des modèles d'atomisation et des calculs de spray avec des outils de CFD (Computational fluid dynamics).

2.3.6 Simulation CFD des sprays d'ammoniac et comparaison aux mesures expérimentales

La modélisation numérique est un outil important pour comprendre les phénomènes physiques à l'échelle microscopique. Elle vient compléter les mesures expérimentales une fois que les échelles macroscopiques sont correctement reproduites. Zemi et al. [130,131] ont modélisé les sprays d'ammoniac caractérisés dans cette étude avec CONVERGE v3.0 CFD en utilisant la méthode Lagrangienne avec l'approche RANS. Dans un premier temps, ils ont exploré l'influence des paramètres des modèles de CFD tels que le maillage, les modèles de turbulence et l'angle des sprays individuels. Trois maillages différents avec trois niveaux de raffinement ont été réalisés (fin, intermédiaire, grossier) et le niveau intermédiaire est le plus performant pour reproduire les longueurs de pénétration. Trois modèles de turbulence ont été investigués, le Standard k- ϵ modèle, le RNG k- ϵ modèle et le Standard k- ϵ modèle avec une constante optimisée ($C_{1\epsilon} = 1,55$ au lieu de 1,44). Le modèle optimisé est celui qui reproduit le mieux les longueurs de pénétrations des sprays. L'angle de chaque spray individuel a aussi été optimisé pour reproduire les données expérimentales et un angle de 25° est le plus performant. De plus, pour se rapprocher au mieux des mesures de tailles de gouttes pour l'ensemble des conditions, les constantes des modèles de ruptures de Kelvin-Helmholtz et Rayleigh-Taylor ont été ajustés en conditions de Flash boiling et de non Flash boiling. La Figure 2.42 compare les morphologies des sprays entre les résultats expérimentaux et numériques. Les formes des sprays expérimentaux sont correctement reproduites dans les deux conditions : Flash boiling et non Flash boiling. La Figure 2.42 apporte une information importante qui complète les mesures expérimentales, la température du spray. Les résultats numériques indiquent que les gouttes d'ammoniac liquide s'évaporent autour de 220 K dans la condition de Flash boiling et autour de 250 K dans la condition non-flashée. Ces températures sont extrêmement froides et le phénomène de Flash boiling accentue le refroidissement du liquide. Elles sont aussi similaires à celle trouvées avec le modèle de goutte développé dans ce présent travail, section 2.3.3.

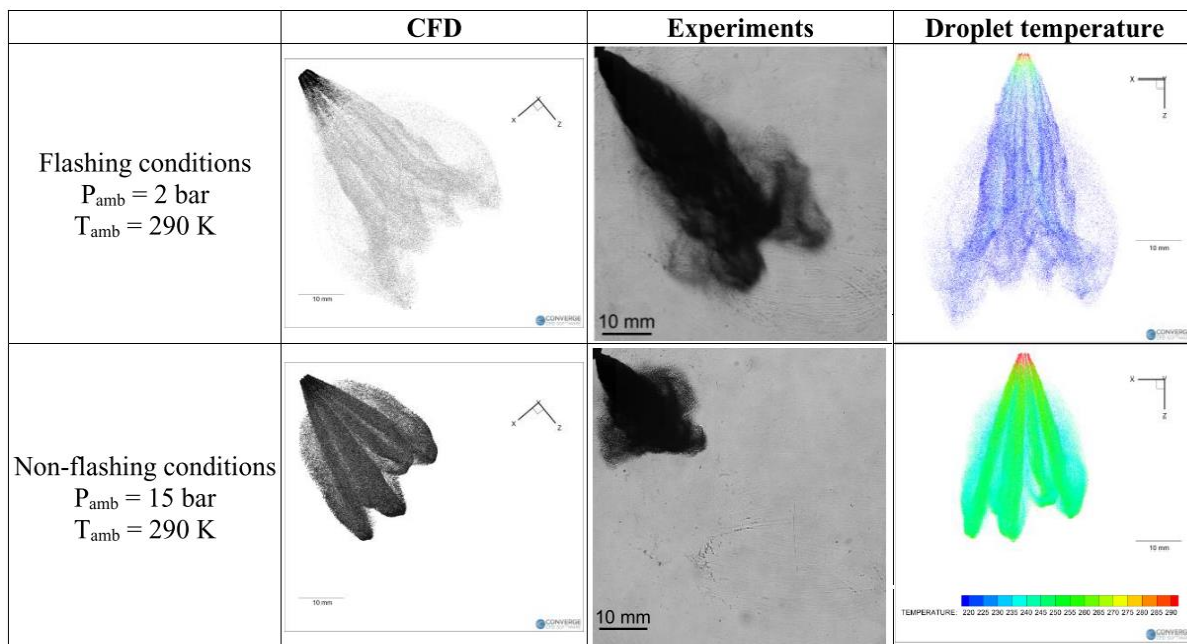


Figure 2.42 – Comparaison entre les expériences et les simulations en termes de morphologie des sprays avec ou sans Flash-boiling et de la température des sprays simulés [131].

Zhang et al. [132] ont aussi calculé numériquement les sprays d'ammoniac en s'intéressant à l'influence des différents modèles d'évaporation des gouttes. Trois modèles ont été testés : le modèle classique, le modèle d'ébullition modérée et le Flash boiling. Les caractéristiques des sprays d'ammoniac liquide sont bien répliquées par les trois modèles de vaporisation pour les conditions de non-Flash boiling. Cependant, les longueurs de pénétrations sont significativement sous-estimées dans les conditions de Flash boiling. Aucune différence évidente n'a pu être observée entre les résultats du modèle d'évaporation normale et le modèle d'ébullition flash en termes de propriétés macroscopiques et microscopiques de spray.

2.4 Comparaison entre les sprays des mélanges liquides ammoniac/éthanol

2.4.1 Étude morphologique des sprays ammoniac/éthanol

Les mêmes conditions expérimentales (Pression d'injection, températures, densités, pressions ambiantes, Tableau 2.2) avec les mêmes post-traitements, ont été utilisées pour étudier les mélanges ammoniac/éthanol, avec une durée d'injection de 4 ms. En plus des 2 carburants purs (X0, éthanol et X100 ammoniac), quatre mélanges ont été considérés avec 25%, 50%, 75%, et 90% en fraction molaire d'ammoniac dans l'éthanol (nommés X25, X50, X75 et X90). Les mélanges sont préparés à l'avance grâce au banc de mélange décrit Chapitre 1.

Comme vu au Chapitre 1, les mélanges ammoniac/éthanol sont miscibles et leur diagramme d'équilibre Liquide-Vapeur peut être calculé via l'équation de Peng-Robinson. La Figure 2.43 montre les calculs des diagrammes d'équilibre pour les trois températures.

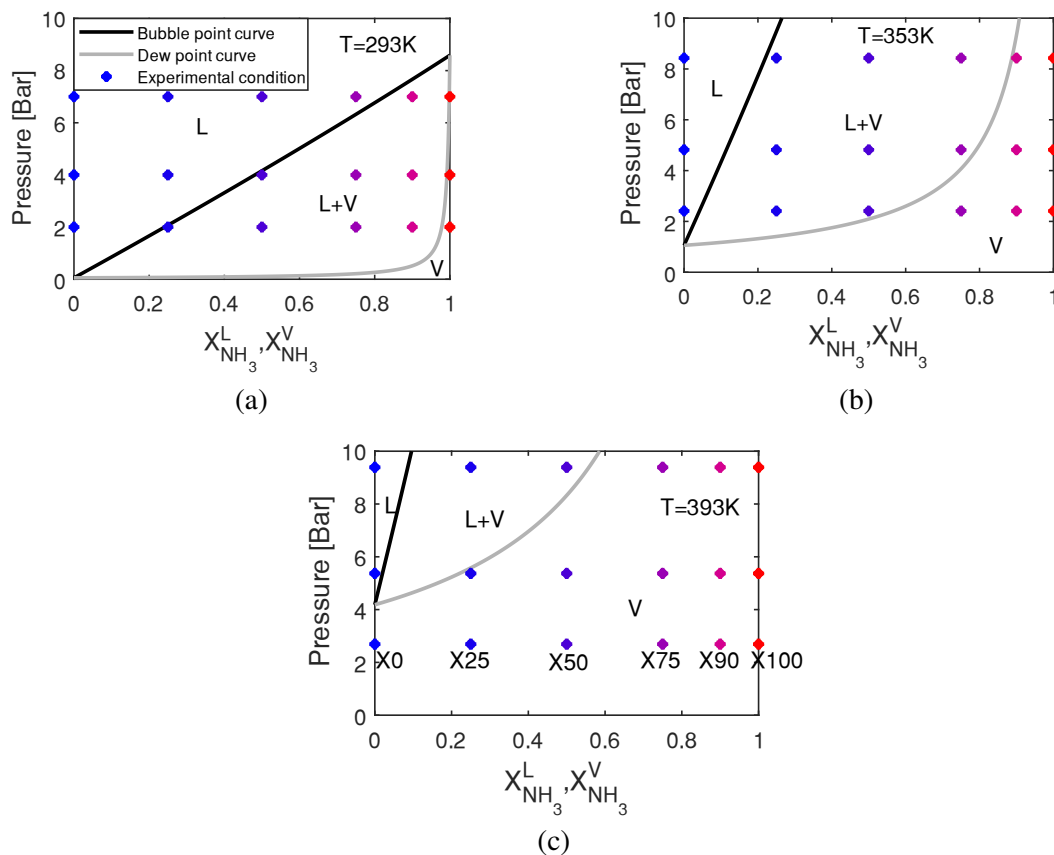


Figure 2.43 - Diagramme d'équilibre Liquide -Vapeur des mélanges ammoniac/éthanol selon les conditions expérimentales pour les trois températures (a) 20°C, (b) 80°C et (c) 120°C. Le dégradé de couleur est fonction du ratio d'ammoniac

Le dégradé de couleur correspond au ratio de mélange de l'ammoniac dans l'éthanol : plus les points sont rouges et plus il y a d'ammoniac. Quand la température augmente, les courbes de rosée et d'ébullition changent, par conséquent la distribution des conditions expérimentales dans chaque région du diagramme change avec la température. La région de liquide décroît avec l'augmentation de la température, 7 conditions sont dans la phase liquide à 293K et seulement 2 à 393 K. Inversement, seulement 3 conditions expérimentales sont dans la phase vapeur à 293K contre 14 à 393 K. Contrairement aux cas des carburants purs où le Rp est un critère classique pour identifier les conditions de Flash boiling, pour les mélanges, l'utilisation des diagrammes d'équilibre est essentielle pour identifier les régions avec ou sans atomisation effervescente. L'atomisation effervescente des mélanges ammoniac/éthanol est régit entre deux phénomènes le Flash boiling et la dissolution de gaz, section 2.2.2. L'ammoniac solubilisé dans l'éthanol, qui s'apparente de ce point de vue à la dissolution de gaz, va s'évaporer promptement en suivant le phénomène de Flash boiling. Par la suite l'atomisation effervescente des mélanges sera nommée « Effervescent-like » et non Flash boiling comme pour l'ammoniac pur. La région liquide du diagramme indique une vaporisation « classique » sans changement brutal de phase. L'addition d'ammoniac dans l'éthanol va accélérer la vaporisation par rapport à leur position dans le diagramme, la région liquide + vapeur. La région vapeur indique le phénomène d'Effervescent-like durant l'injection.

ρ_{amb} [kg/m ³]	T_{amb} [°C]	X0 (éthanol)	X25	X50	X75	X90	X100 (ammoniac)
2.38	20						
	80						
	120						
8.32	20						
	80						
	120						

Figure 2.44 – Exemple d'images brutes de sprays, 1ms après le début de l'injection, obtenues pour la phase liquide des différents ratios de mélanges d'ammoniac pour 2 conditions de densités et 3 températures ambiantes. Le code couleur correspond à la phase, obtenue à partir des calculs d'équilibre Liquide-Vapeur (bleu = liquide, rouge = vapeur, gris = liquide + vapeur)

La Figure 2.44 montre des exemples d'images brutes, 1 ms après le début de l'injection pour toutes les conditions. Les images bleutées représentent la région liquide dans le diagramme, les images sans coloration représentent la région liquide + vapeur et les images rosées représentent la région vapeur. Pour la plus faible densité, les images bleutées (liquide) à gauche, l'éthanol pur et X25 sont très proches et la présence des différents jets est visible, laissant supposer peu d'interactions jet à jet. Cette faible interaction est principalement due à l'état liquide des mélanges comme vu sur la Figure 2.43. À l'opposé, les images rouges qui correspondent à l'état vapeur (Figure 2.44), montrent des sprays très fins où les jets individuels ne sont plus identifiables, tous resserrés au centre du spray. Cette forte interaction est principalement due à la rapide vaporisation et à l'Effervescent-like. Cependant, pour l'éthanol pur, le spray est moins resserré potentiellement dû à une plus lente vaporisation comparée à l'ammoniac. Entre les deux morphologies, une morphologie de spray transitoire est observable. Pour X50 à 20°C et X25 à 80°C, les jets individuels ne sont plus visibles mais le spray n'est pas pour autant resserré. Cela s'explique par le fait que l'ammoniac se vaporise en premier diminuant ainsi la température mais pas suffisamment pour avoir un rapprochement entre les jets. Cependant, pour des teneurs plus fortes en ammoniac, à 20°C, le spray est très proche de celui de l'ammoniac avec un resserrement des jets individuels probablement dû à une forte chute de température causée par la grande quantité d'ammoniac vaporisée. Ces morphologies des sprays sont corrélées aux diagrammes d'équilibre Liquide-Vapeur. Pour la forte densité, aucune tendance claire en fonction du ratio d'ammoniac ne se détache à cause de la forte densité qui affecte la morphologie des sprays.

La Figure 2.45 montre les longueurs de pénétration moyenne de l'ensemble des spray et l'écart-type est représenté par l'enveloppe pour les différentes conditions de densité et de température.

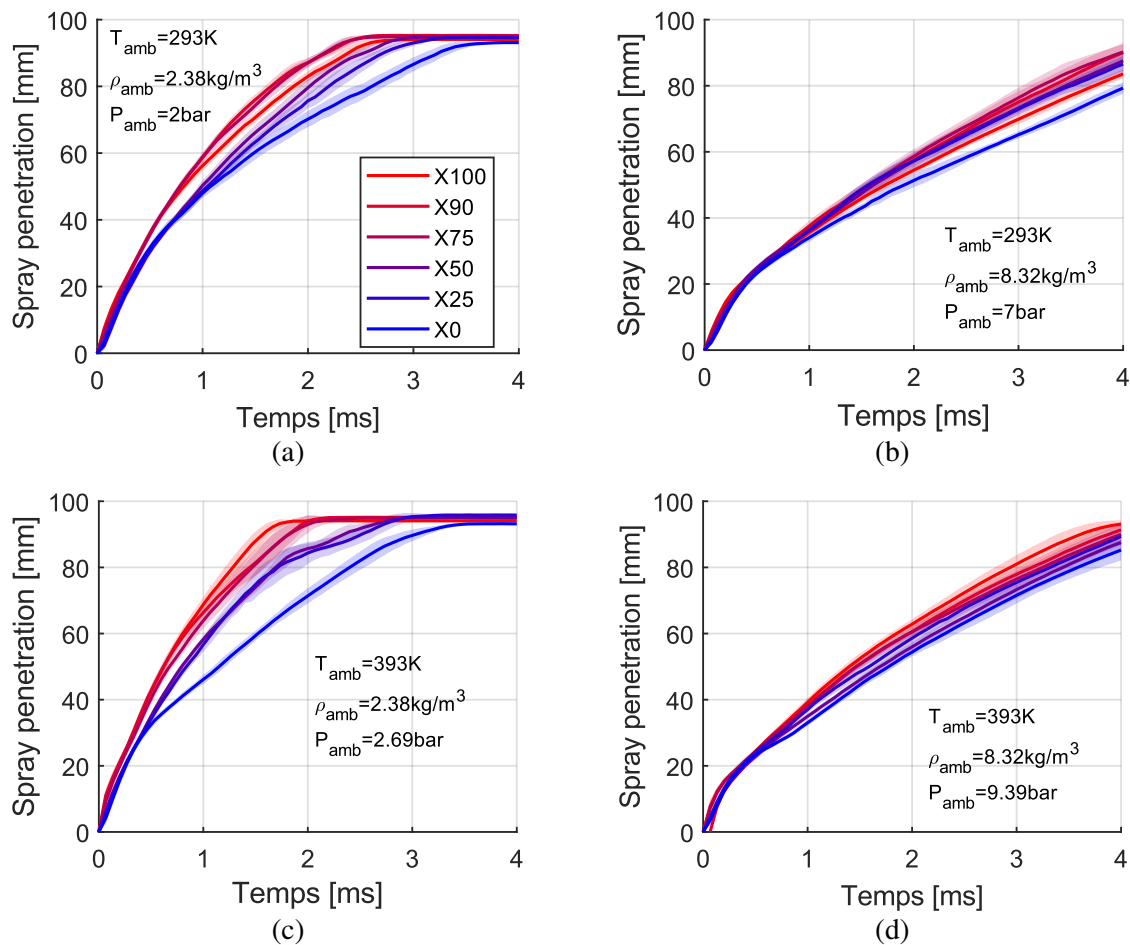


Figure 2.45 - Comparaison des évolutions temporelles des longueurs de pénétration entre les différents ratios de mélanges pour les conditions (a) $T_{amb} = 293$ K et $P_{amb} = 2$ bar, (b) $T_{amb} = 293$ K et $P_{amb} = 7$ bar, (c) $T_{amb} = 393$ K et $P_{amb} = 2,69$ bar, and (d) $T_{amb} = 393$ K et $P_{amb} = 9,39$ bar.

Sur les Figure 2.45.a et Figure 2.45.c, à faible densité, deux groupes de développement de spray sont observés pour $t < 0,75$ ms et $t < 0,5$ ms respectivement avec deux vitesses de développement. Le premier groupe correspond aux mélanges contenant peu d'ammoniac ($X \leq 50$), caractérisés par une plus faible vaporisation et peu d'interactions jet à jet (Figure 2.44). Le second groupe correspond aux autres mélanges qui contiennent beaucoup d'ammoniac, caractérisés par un rapide changement d'état et un très fort resserrement des jets individuels. Cependant, après ces deux temps, $t = 0,75$ ms et $t = 0,5$ ms, chaque spray évolue différemment. Il est remarqué que plus d'ammoniac est présent dans le mélange et plus son développement est rapide. Ceci peut être dû à l'effet « collapse » qui se prononce davantage quand l'ammoniac est rajouté au mélange, Figure 2.44, réduisant la friction entre le spray et le milieu ambiant. Sur les Figure 2.45.b et Figure 2.45.d, à plus haute densité, les longueurs de pénétration sont très proches et peu de différences sont observables. Par comparaison à la basse densité, le développement des sprays est ralenti car les frottements avec l'air sont très importants pour l'ensemble des mélanges.

La Figure 2.46 présente les angles des sprays proches du nez de l'injecteur pour différentes conditions de densité et de température. À $T = 293$ K, Figure 2.46.a et Figure 2.46.b, aucune tendance en fonction du ratio de mélange n'est clairement observée. À plus faible densité, Figure 2.46.a, les angles se situent entre 60° et 66° alors qu'à plus haute densité, (Figure 2.46.b) ils sont entre 59° et 63° . L'augmentation de la densité diminue l'écart entre les mélanges et les angles sont légèrement diminués.

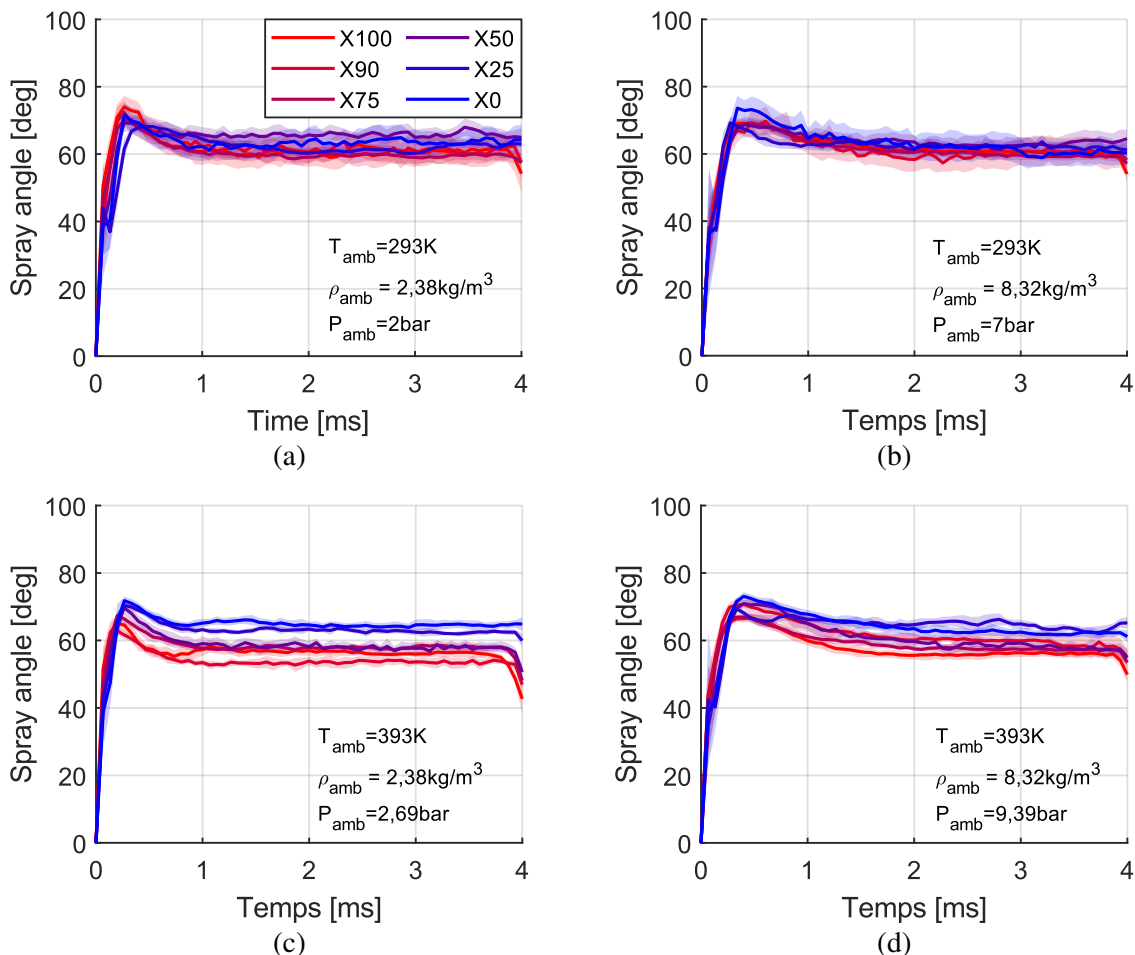


Figure 2.46 - Comparaison des angles proche injecteur entre les différents ratios de mélanges pour les conditions (a) $T_{amb} = 293$ K et $P_{amb} = 2$ bar, (b) $T_{amb} = 293$ K et $P_{amb} = 7$ bar, (c) $T_{amb} = 393$ K et $P_{amb} = 2,69$ bar, and (d) $T_{amb} = 393$ K et $P_{amb} = 9,39$ bar.

À $T = 393$ K, Figure 2.46.c et Figure 2.46.d, les angles des sprays sont davantage répartis en fonction du ratio de mélanges, plus d'ammoniac est présent dans le mélange et plus l'angle à la sortie de l'injecteur est fermé. À basse densité, Figure 2.46.c, l'angle le plus ouvert correspond à l'éthanol, 66° et le plus

fermé correspond au mélange X90, 54°. À haute densité, Figure 2.46.d, le mélange X25 a l'angle le plus grand, 64° et l'ammoniac pur, le plus petit 56°. L'Effervescent-like est davantage présent à haute température permettant de trier les mélanges en fonction du taux d'ammoniac.

Comme remarqué pour les carburants purs, l'impact du changement de densité est faible alors que la température influence davantage l'angle en sortie de l'injecteur. La Figure 2.47 montre les angles des sprays au quart de la longueur de pénétration. À basse densité et à $T=293\text{ K}$, la Figure 2.47 montre des angles similaires pour $t < 0,75\text{ ms}$; cependant, après ce temps, deux groupes sont distincts; ceux avec peu d'ammoniac (X0 à X50) qui ont un angle autour de 45° et ceux qui contiennent beaucoup d'ammoniac (X75 à X100) qui ont un angle de 35°. Les sprays sont plus fins pour les mélanges avec beaucoup d'ammoniac car les jets individuels se resserrent sous l'effet de l'Effervescent-like. Cependant, l'augmentation de la densité, Figure 2.47.b, rapproche les angles entre eux (autour de 50°). À $T=393\text{ K}$, Figure 2.47.c et Figure 2.47.d, les évolutions des angles sont relativement bien réparties en fonction du ratio d'ammoniac ; la réduction de l'angle par l'ajout de l'ammoniac est bien visible.

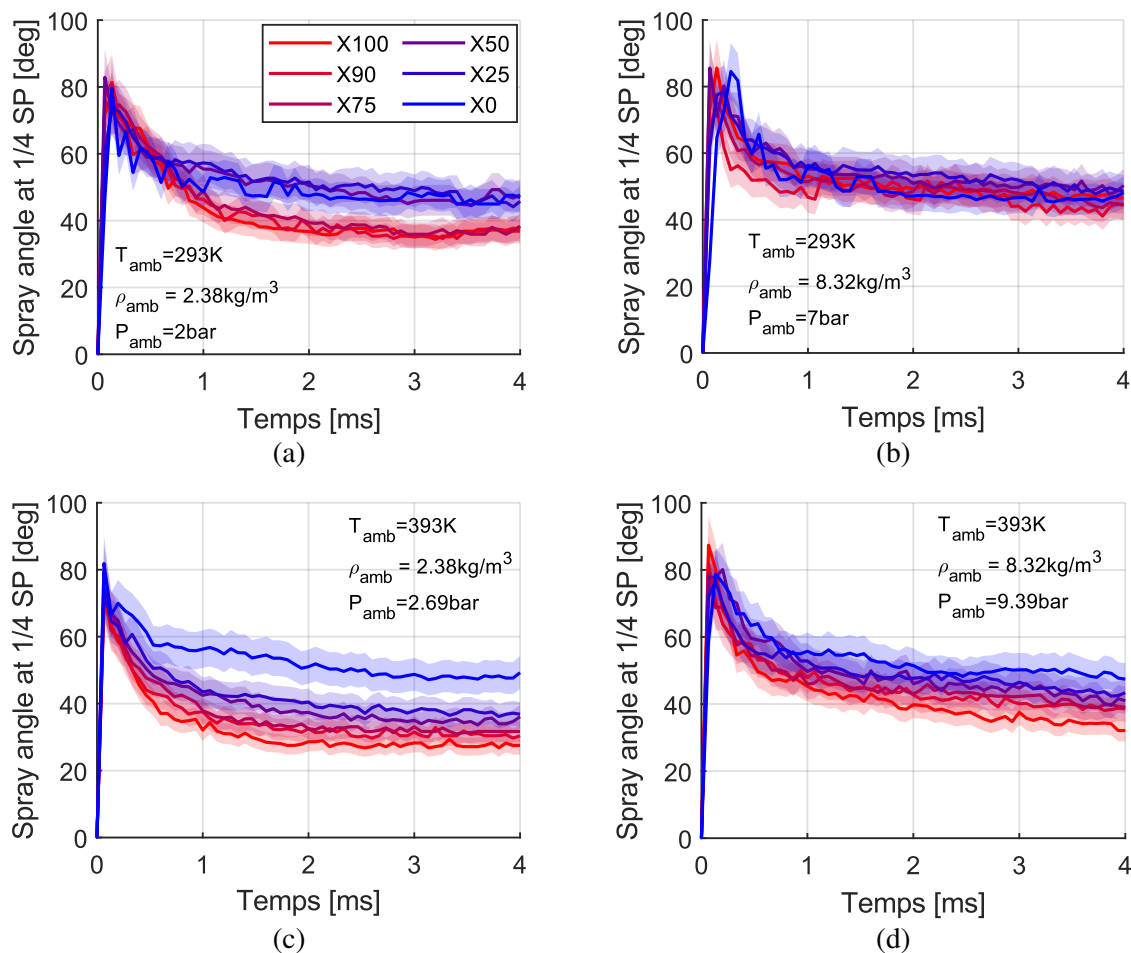


Figure 2.47 - Comparaison des angles au quart de la longueur de pénétration entre les différents ratios de mélanges pour les conditions (a) $T_{amb} = 293\text{ K}$ et $P_{amb} = 2\text{ bar}$, (b) $T_{amb} = 293\text{ K}$ et $P_{amb} = 7\text{ bar}$, (c) $T_{amb} = 393\text{ K}$ et $P_{amb} = 2,69\text{ bar}$, and (d) $T_{amb} = 393\text{ K}$ et $P_{amb} = 9,39\text{ bar}$.

La Figure 2.48 illustre l'angle à la moitié de la longueur de pénétration en fonction de la longueur de pénétration permettant de classifier la morphologie du spray, Figure 2.26. À basse densité et à $T=293\text{ K}$, Figure 2.48.a, deux tendances sont visibles. Pour les mélanges avec peu d'ammoniac (X0 à X50), les sprays sont relativement coniques car les angles sont constants même si un décrochage à partir de $SP=60\text{ mm}$ semble s'opérer. Et pour les autres mélanges, les angles sont strictement décroissants, le spray est en condition d'Effervescent-like.

À $T=393$ K, Figure 2.48.c, l'ensemble des mélanges sont en condition Effervescent-like excepté l'éthanol pur qui reste conique.

L'augmentation de la densité, Figure 2.48.b et Figure 2.48.d, amène les sprays dans la configuration 3, Figure 2.26.c. A $T=293$ K, Figure 2.48.b, les évolutions sont très proches alors qu'à $T=393$ K, Figure 2.48.d, un décalage dans la décroissance de l'angle est observé en fonction de l'ajout de l'ammoniac : plus d'ammoniac est ajouté et plus le spray se resserre rapidement durant son développement.

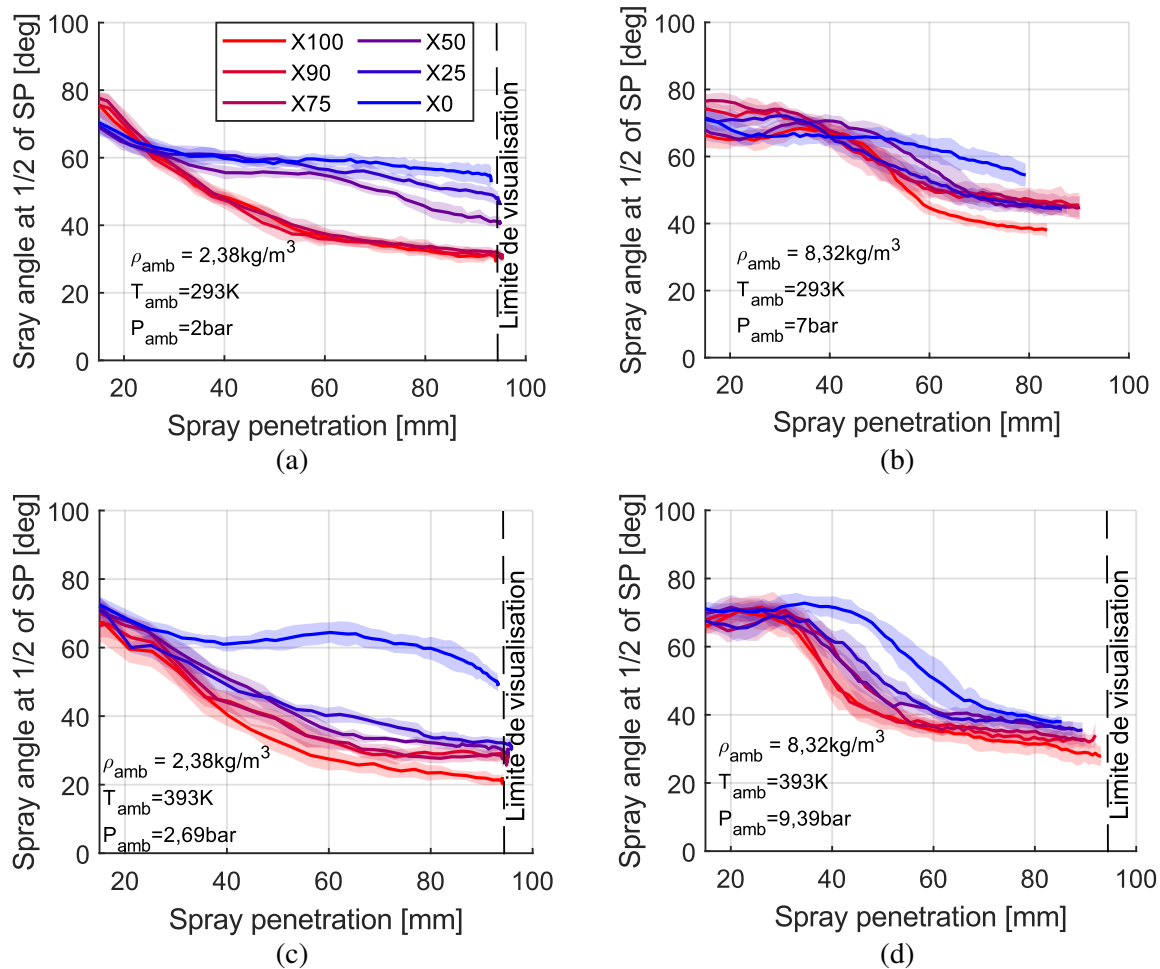


Figure 2.48 - Comparaison des angles à la moitié de la longueur de pénétration en fonction de la longueur de pénétration pour les différents ratios de mélanges pour les conditions (a) $T_{amb} = 293$ K et $P_{amb} = 2$ bar, (b) $T_{amb} = 293$ K et $P_{amb} = 7$ bar, (c) $T_{amb} = 393$ K et $P_{amb} = 2,69$ bar, and (d) $T_{amb} = 393$ K et $P_{amb} = 9,39$ bar.

La section suivante s'intéresse aux processus de vaporisation des sprays binaires.

2.4.2 Étude de la vaporisation des sprays ammoniac/éthanol

Le spray injecté est atomisé à la sortie de l'injecteur générant des petites gouttelettes qui vont par la suite s'évaporer. La durée d'évaporation de ces gouttelettes est une information importante pour contrôler le mélange local entre le carburant et l'air car en fonction du ratio carburant/air, le développement de la combustion et des émissions polluantes sont modifiées.

Pour caractériser le processus de vaporisation global du spray, la durée d'injection a été réduite à 1 ms pour minimiser la quantité à vaporiser et la durée enregistrée a été augmentée jusqu'à 20 ms pour suivre le spray liquide même après la fin de l'injection. Le liquide est suivi par la technique du Schlieren précédemment expliquée puis les images sont binarisées avec un seuil adapté à chaque condition de pression et de température, qui varie entre 0,011 (2 bar et 293 K) à 0,015 (9,39 bar et 393 K).

L'augmentation de la température tend à vaporiser le liquide rapidement et à faire apparaître les zones de vapeur les plus concentrées. L'aire du liquide est ensuite calculée simplement en faisant la somme des pixels blancs de l'image binarisée. La Figure 2.49 montre un exemple de résultat de l'évolution des aires des sprays d'ammoniac/éthanol. La partie grisée est la période d'injection du liquide et l'enveloppe colorée autour de la courbe correspond à l'écart-type. Les aires des sprays croissent très rapidement durant et même après la fin de l'injection car le liquide finit de s'atomiser et de se répandre dans l'ensemble de la chambre. Un fois que toutes les petites gouttelettes sont formées, elles vont s'évaporer et l'aire du liquide diminue. Les données brutes obtenues sont ensuite normalisées par l'aire maximale (obtenue à l'instant noté $t_{\text{aire max}}$) et le temps est ajusté entre l'instant où l'aire est maximale $t_{\text{aire max}}$ (réinitialisé à 0 sur la Figure 2.50) et la fin de l'enregistrement (fixée à $20 \text{ ms} - t_{\text{aire max}}$).

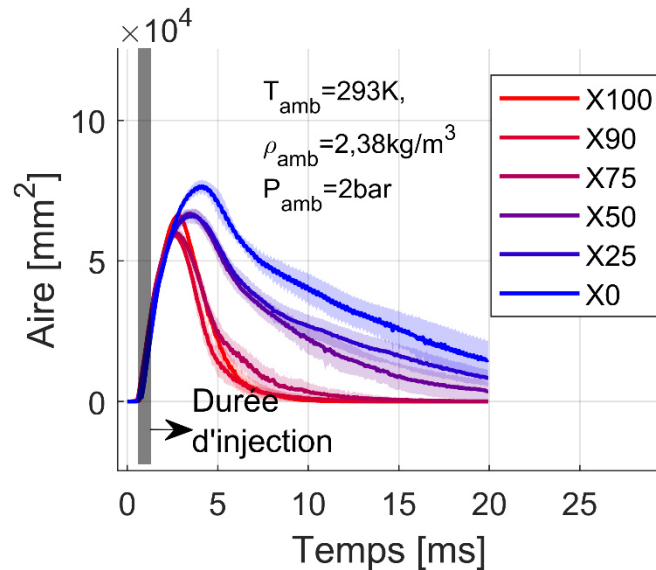


Figure 2.49 – Exemple des évolutions des aires des sprays durant et après la période d'injection pour l'ensemble des mélanges

Les résultats de la vaporisation sont présentés sur la Figure 2.50. L'éthanol pur est le plus lent à se vaporiser dans chaque condition. À faible densité et température ambiante (Figure 2.50.a), les vaporisations de X0, X25 et X50 sont très longues et ne sont pas terminées après 18 ms alors que pour les mélanges à forte teneur en ammoniac, la vaporisation totale est obtenue en moins de 10 ms. L'augmentation de la densité de l'air (Figure 2.50.b) augmente la durée totale de vaporisation de l'ensemble des mélanges.

À haute température et faible densité (Figure 2.50.c), la durée de vaporisation est considérablement réduite. Pour toutes les conditions, les durées de vaporisation sont inférieures à 5 ms et même inférieures à 2 ms pour l'ammoniac pur et la différence entre l'ammoniac et l'éthanol est faible. À haute densité et température, la durée de vaporisation est augmentée. L'augmentation de la température et l'ajout d'ammoniac réduisent la durée de vaporisation contrairement à l'augmentation de la densité de l'air. Au moins 50% d'ajout d'ammoniac à l'éthanol est nécessaire pour diminuer fortement le processus de vaporisation.

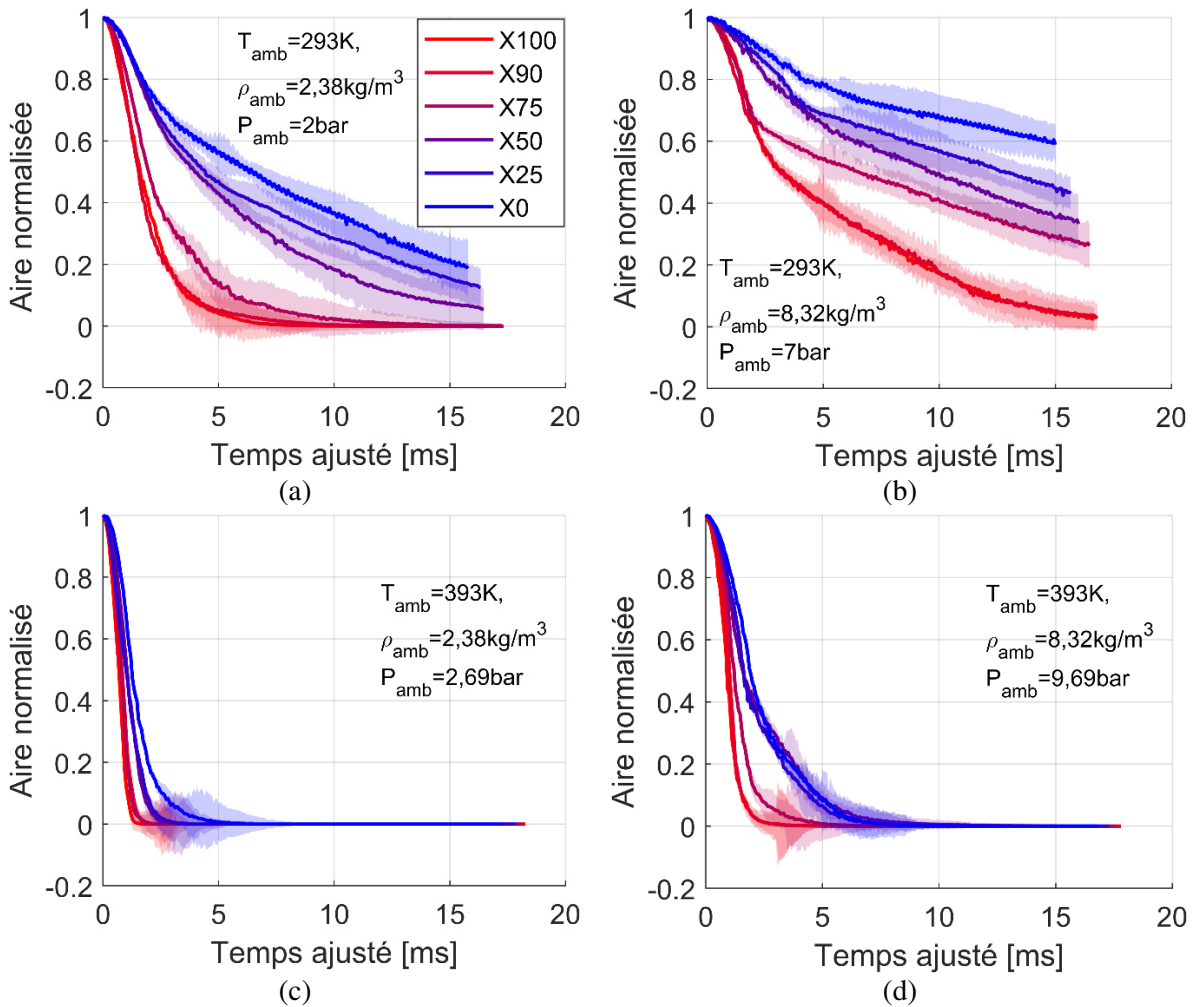


Figure 2.50 – Évolutions des aires normalisées et ajustées pour l'ensemble des mélanges et des espèces purs mélanges pour les conditions (a) $T_{amb} = 20\text{ }^\circ\text{C}$ and $P_{amb} = 2\text{ bar}$, (b) $T_{amb} = 20\text{ }^\circ\text{C}$ and $P_{amb} = 7\text{ bar}$, (c) $T_{amb} = 120\text{ }^\circ\text{C}$ and $P_{amb} = 2,69\text{ bar}$, and (d) $T_{amb} = 120\text{ }^\circ\text{C}$ and $P_{amb} = 9,39\text{ bar}$.

Pour comprendre plus en détail la vaporisation des mélanges binaires, le modèle d'évaporation section 2.2.5, est utilisé pour suivre les taux d'évaporation et la composition de la goutte et de la vapeur. Les conditions initiales de la goutte sont : $T_d = 293\text{ K}$ et $r_d = 5\text{ }\mu\text{m}$. Ce rayon correspond au rayon moyen des mesures de taille de gouttelettes, section 2.3.5, pour l'ensemble des conditions ambiantes. La Figure 2.51 compare quantitativement la durée de vaporisation expérimentale et modélisée pour la condition à haute température car les sprays sont totalement vaporisés, Figure 2.50.c et Figure 2.50.d. Le même ordre de grandeur de durée a été trouvé entre les données expérimentales et numériques. Suite à cet accord global, une analyse détaillée de la vaporisation des gouttelettes peut donc fournir des informations sur la vaporisation globale du spray.

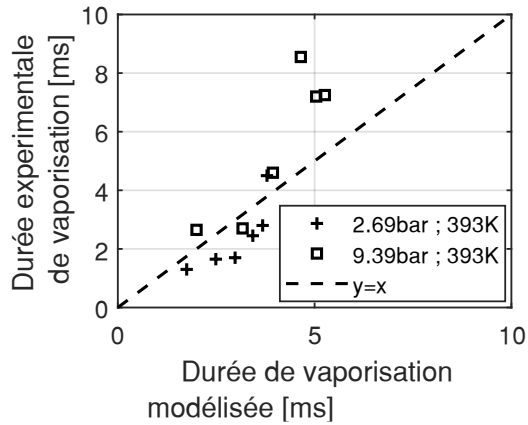


Figure 2.51 – Comparaison de la durée de vaporisation entre les données expérimentales et modélisées

La Figure 2.52 montre les résultats du calcul de la vaporisation des gouttelettes dans des conditions de faible densité d'air et de basse température. La masse, la température et la fraction d'ammoniac dans la masse totale vaporisée de la goutte sont affichées et le zoom en début de calcul permet de voir le changement de régime entre le Flash boiling et la vaporisation.

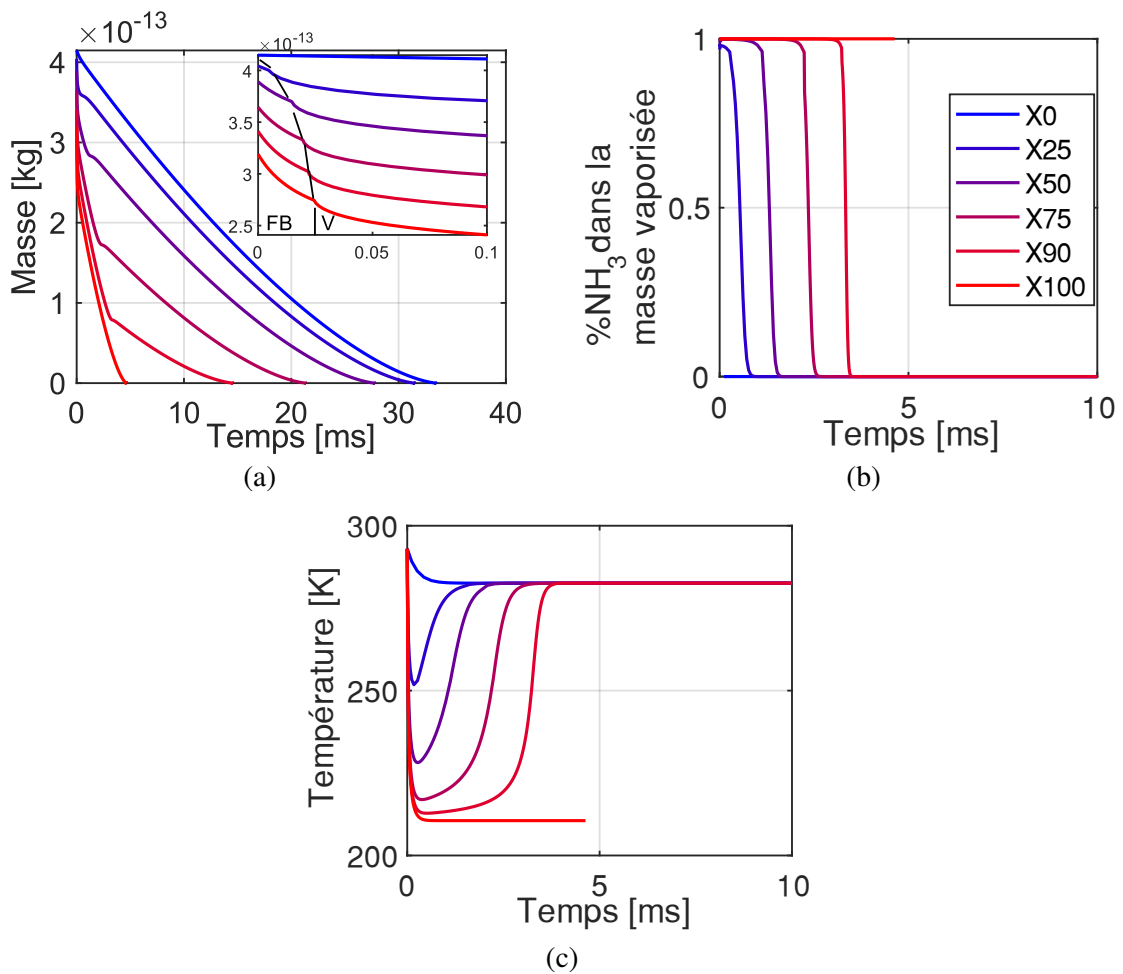


Figure 2.52 – Résultats du modèle d'évaporation de goutte pour l'ensemble des mélanges (a) évolutions de la masse avec un zoom sur le début de la vaporisation (FB : Flash Boiling modèle et V: modèle de vaporisation classique), (b) pourcentage d'ammoniac dans la masse volatilisée et (c) la température de la goutte pour les conditions $T_{amb} = 293K$ and $P_{amb} = 2$ bar

Sur la Figure 2.52.a, le mode d'ébullition flash est très court, moins de 0,03 ms et 14 % de la masse est vaporisée au cours de ce processus pour l'ammoniac pur. En ce qui concerne l'évolution de la température de l'ammoniac pur, Figure 2.52.b, le processus de Flash boiling correspond à la majeure partie de la chute de température, 48% de la chute totale. Le Flash boiling est un phénomène très court mais intense. Lors de la phase de vaporisation, sur la Figure 2.52.a, deux tendances de vaporisation peuvent être observées entre les carburants purs. La vitesse de vaporisation est plus lente pour l'éthanol par rapport à l'ammoniac pur. La durée totale d'évaporation est 7 fois plus élevée pour l'éthanol (33,5 ms) que pour l'ammoniac pur (4,6 ms). La différence de vitesse de vaporisation s'explique principalement par la différence des coefficients de diffusion : $D_{NH_3} = 0,1053 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ et $D_{C_2H_5OH} = 0,0574 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, deux fois plus élevé pour l'ammoniac.

Concernant les mélanges, un point de rupture est présent dans leurs évolutions de masse, indiquant un changement de taux de vaporisation. La cause de ce changement est mise en évidence sur la Figure 2.52.b, où l'ammoniac domine d'abord la vaporisation, et un taux de vaporisation similaire est observé au début par rapport à l'ammoniac pur. Cependant, lorsque toute la quantité d'ammoniac est vaporisée, seul l'éthanol se vaporise et le taux d'évaporation passe à un taux similaire à celui de l'éthanol pur.

La Figure 2.52.c montre l'évolution de la température et la température d'équilibre de l'éthanol est de 282K (9°C) tandis que celle de l'ammoniac pur est de 210K (-63°C). Cette température très basse s'explique par les deux vitesses de vaporisation différentes mais aussi par la différence de chaleur latente : 877 kJ.kg⁻¹ et 1163 kJ.kg⁻¹ pour l'éthanol et l'ammoniac respectivement.

Pour les mélanges, la température baisse du fait de la vaporisation de l'ammoniac puis augmente pour atteindre la température d'équilibre de l'éthanol. Il correspond au point de rupture vu précédemment sur la Figure 2.52.a et la Figure 2.52.b. Plus la gouttelette est composée d'ammoniac et plus la température devient plus froide et tend à atteindre la température d'équilibre de l'ammoniac.

L'augmentation de la densité de l'air à $\rho_{amb} = 8,32 \text{ kg/m}^3$ augmente la durée de vaporisation, Figure 2.53.a, comme observé expérimentalement car le taux de vaporisation diminue en raison d'une diminution du nombre de Spalding. Par conséquent, la chute de température est un peu atténuée, comme visible sur la Figure 2.54, mais toujours très froide pour l'ammoniac : 227 K.

Pour la basse densité d'air et la plus haute température, Figure 2.53.b, les durées de vaporisation sont drastiquement réduites par rapport à la basse température et densité d'air, comme le montre la Figure 2.52.a, d'un facteur 9 pour l'éthanol pur et 3 pour l'ammoniac pur en raison d'un taux de vaporisation plus élevé. En termes de température, sur la Figure 2.54, l'éthanol se réchauffe et la température des gouttelettes augmente jusqu'à 320 K tandis que pour l'ammoniac sa température est encore froide, 225K. Cette différence s'explique en partie par la différence de capacité calorifique entre l'ammoniac et l'éthanol. La capacité calorifique de l'ammoniac est deux fois supérieure à celle de l'éthanol, ce qui signifie une « résistance » plus élevée à l'augmentation de la température.

À haute densité d'air et haute température (Figure 2.53.c), les mêmes tendances sont également observées, avec une augmentation de la durée de vaporisation et de la température par rapport à la Figure 2.53.b pour les mêmes raisons que celles expliquées précédemment.

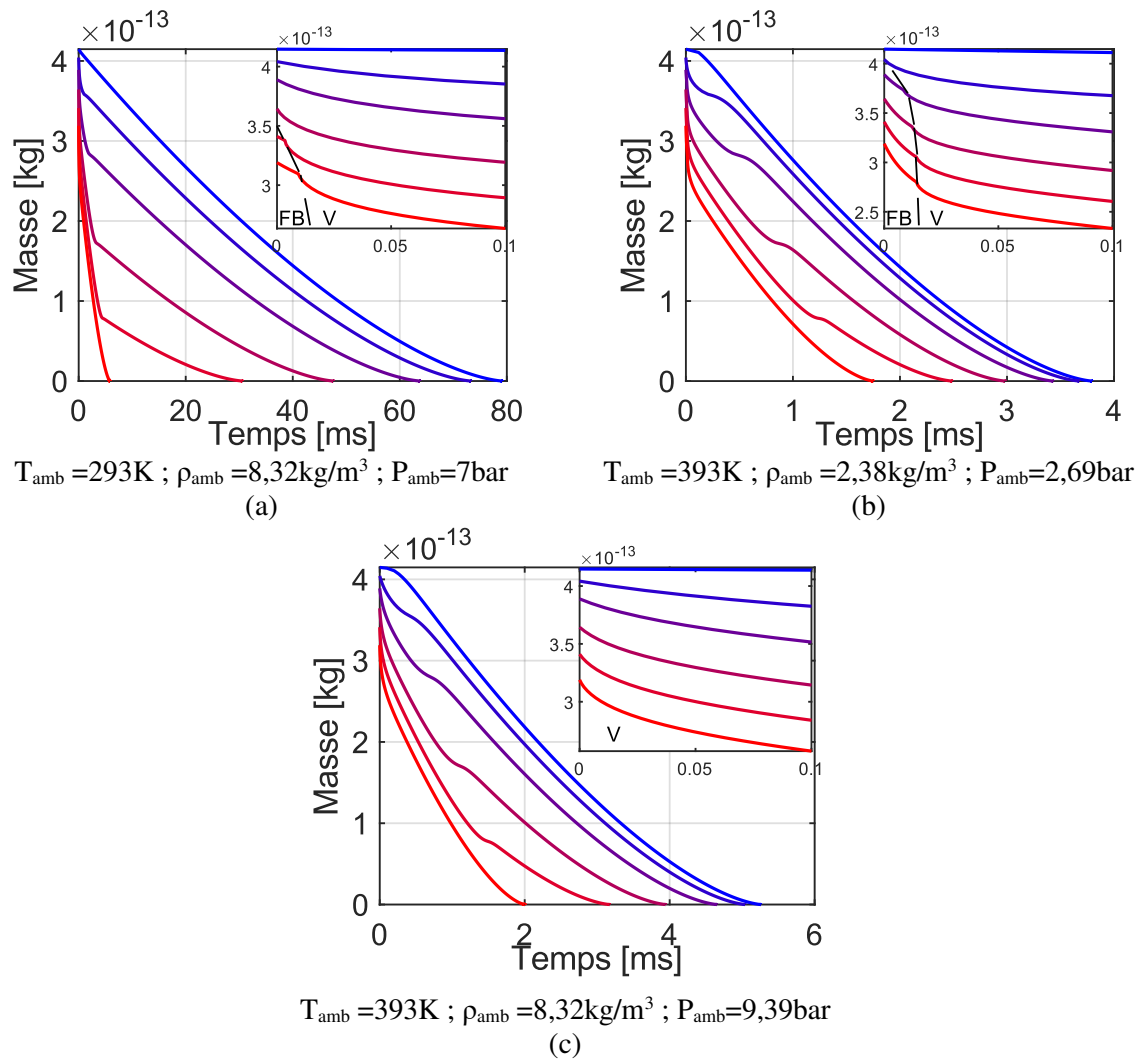


Figure 2.53 – Évolutions massiques de la goutte à partir du modèle d'évaporation de goutte pour (a) $T_{amb} = 20\text{ }^\circ\text{C}$ and $P_{amb} = 7\text{ bar}$, (b) $T_{amb} = 120\text{ }^\circ\text{C}$ and $P_{amb} = 2,69\text{ bar}$, and (c) $T_{amb} = 120\text{ }^\circ\text{C}$ and $P_{amb} = 9,39\text{ bar}$.

De plus, pour avoir une réduction significative de la durée d'évaporation, plus de 50% d'ammoniac doit être ajouté au mélange comme observé expérimentalement sur la Figure 2.50.

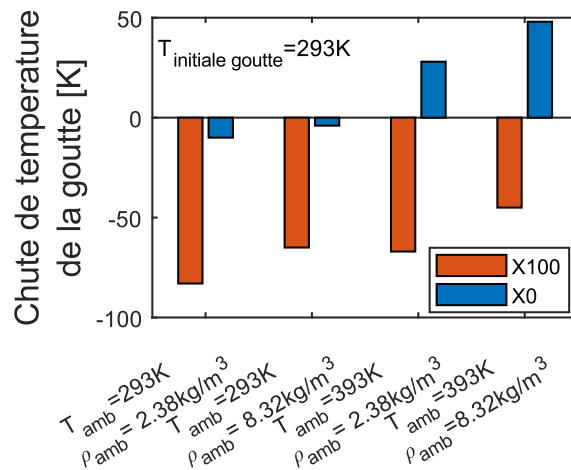


Figure 2.54 – Comparaison de la chute de température de la goutte entre l'ammoniac et l'éthanol

2.5 Conclusion

Cette partie s'est focalisée sur l'étude de l'injection des carburants d'ammoniac et d'éthanol et de leurs mélanges. Une première partie a été de comparer les caractéristiques de l'injection des carburants purs, ammoniac et éthanol au carburant de référence : l'essence. L'étude morphologique des sprays a montré que pour les conditions étudiées, les sprays d'éthanol et d'essence sont très similaires. En revanche, l'ammoniac se différencie des deux autres carburants avec des sprays beaucoup plus fins et plus longs. Sa sensibilité à la température et à la densité du milieu ambiant est beaucoup plus forte que pour les deux autres carburants ce qui est principalement dû à sa courbe de pression de vapeur saturante qui est bien supérieure à celles de l'éthanol et de l'essence. Le phénomène Flash boiling apparaît fréquemment durant l'injection de l'ammoniac car sa courbe de pression de vapeur saturante est élevée. Ainsi dans les conditions d'injection dans le moteur, l'ammoniac liquide sera plus à même de se retrouver en phase vapeur modifiant la géométrie du spray. Sa faible température de vaporisation crée une zone de faible pression à l'intérieur du spray ce qui rapproche les jets individuels, le spray est plus fin et plus long car les frottements avec l'air sont réduits accélérant la pénétration du spray. Plusieurs études montrent une classification des régimes de Flash boiling en fonction de nombres adimensionnels. Trois régimes ont été identifiés : le non Flash boiling, le transitoire, et le Flash boiling. Néanmoins, la classification des sprays d'ammoniac effectués durant cette étude via les diagrammes de classification n'est pas satisfaisante. En fait, la température ambiante n'est pas prise en compte dans ces critères or elle impacte fortement la géométrie du spray et l'intensité du Flash boiling. Une amélioration des critères doit être investiguée pour prendre en compte l'ensemble des paramètres influant sur l'apparition et l'intensité du Flash boiling.

Une mesure et une comparaison de la taille des gouttes dans les sprays des trois carburants a été faite. À basse température et à faible pression, les trois carburants ont des tailles de gouttes similaires mais l'augmentation de la pression hiérarchise les carburants en fonction de leur densité. L'ammoniac ayant la plus petite densité produit les plus grosses gouttes. Cependant à haute température, c'est l'ammoniac qui produit la plus fine atomisation car les paramètres clés comme la viscosité et la tension de surface sont drastiquement diminués et surtout la vitesse de vaporisation est bien plus importante.

Les simulations CFD des sprays d'ammoniac effectués en collaboration avec l'université de Perugia sont conformes aux formes des sprays expérimentaux dans les deux conditions : flashée et non-flashée. Ils mettent aussi en évidence une température très froide des gouttelettes, 220 K, lié à leur évaporation.

La seconde partie porte sur les sprays des mélanges d'ammoniac et d'éthanol. Les diagrammes d'équilibre Liquide-Vapeur ont montré leur importance pour expliquer la morphologie des sprays. Les sprays situés dans la région liquide du diagramme ont des interactions faibles jet à jet dues à une vaporisation lente et à un état en phase liquide. Pour la région liquide-vapeur, une phase transitoire est observée. Lorsque la région de la vapeur est atteinte, l'interaction jet à jet est plus forte avec un resserrement des jets individuels. Cependant, à haute densité de l'air, peu des différences ont été observées entre les mélanges. La vitesse de pénétration des sprays augmente lorsque de l'ammoniac est ajouté aux mélanges et les angles deviennent plus petits (jusqu'à une différence de 15°) pour une faible densité du milieu ambiant. Aucun effet n'est observé pour la forte densité du milieu ambiant.

La caractérisation de la vaporisation a été faite expérimentalement et à l'aide d'un modèle d'évaporation de goutte. Il a été remarqué expérimentalement et numériquement que 50% d'ammoniac doit être ajouté pour réduire significativement la durée du processus de vaporisation. L'estimation de la vaporisation des gouttelettes montre une grande différence entre les températures de vaporisation de l'éthanol et de l'ammoniac, de 9°C à -63°C respectivement à 2 bar et 293 K. Cette basse température est due à un coefficient de diffusion et d'une chaleur de vaporisation plus élevée pour l'ammoniac. La vaporisation d'une goutte composée d'ammoniac et d'éthanol est en premier lieu dominée par la vaporisation de l'ammoniac entraînant une chute de température, puis lorsque la grande majorité de l'ammoniac est vaporisé, l'éthanol commence à se vaporiser significativement et la goutte se réchauffe pour atteindre la température d'équilibre de vaporisation de l'éthanol.

Cette étude permet d'avoir une estimation de ce qui peut se passer en termes de répartition du carburant et de vaporisation dans une chambre à combustion d'un moteur à allumage commandé.

Ce travail a permis la publication de plusieurs articles et de plusieurs conférences :

Publications :

[133] : **Pelé R.**, Mounaïm-Rousselle C., Bréquigny P., Hespel C., Bellettre J., First Study on Ammonia Spray Characteristics with a Current GDI Engine Injector, Fuels, Volume 2, Issue 3, 253-271, 10.3390/fuels2030015

[130] : Pandal A., Zembi J., Battistoni M., Hespel C., **Pelé R.**, Bréquigny P., Mounaïm-Rousselle Christine, GDI Ammonia Spray Numerical Simulation by means of OpenFOAM, SAE Technical Paper 2023-01-0311, 2023, <https://doi.org/10.4271/2023-01-0311>

[131] : Zembi J., Battistoni M., Pandal A., Hespel C., **Pelé R.**, Bréquigny P., Mounaïm-Rousselle C., Numerical Study of Ammonia Spray with a GDI Engine Injector, Journal of Ammonia Energy, 2023,1–20, 10.18573/jae.13

Conférences :

Pelé R., Desclaux A., Bréquigny P., Hespel C., Mounaïm-Rousselle C., Vaporization process of liquid ammonia injection: Droplet modelling and experimental data, 2nd Symposium on Ammonia Energy 2023

Pelé R., Bréquigny P., Hespel C., Bellettre J., Mounaïm-Rousselle C., Spray characteristics and vaporization process of ammonia-ethanol blends with a current bosch GDI engine injector, ILASS 2023

Chapitre 3

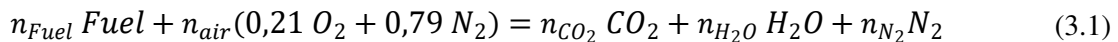
Étude expérimentale et numérique des vitesses de flammes laminaires des mélanges ammoniac/éthanol

Dans ce chapitre, les notions de propagation d'une flamme de prémélange seront abordées d'un point de vue théorique puis de façon plus appliquée au cas d'étude, en se focalisant sur les flammes sphériques en expansion et ensuite sur les mélanges ammoniac/éthanol.

3.1 Physique d'une flamme de prémélange

3.1.1 Structure de la flamme laminaire de prémélange

La combustion est un processus chimique qui suit des réactions en chaîne complexes. Cependant, en première approche, elle peut être réduite à une seule étape que l'on appelle équation globale de combustion avec à gauche les réactifs (Fuel/carburant + oxydant, généralement de l'air) et à droite les produits pondérés par la quantité de mole de chaque constituant :



Dans le cadre de ces travaux de thèse, le carburant ('Fuel') est composé d'ammoniac et d'éthanol, il est donc défini comme : $X NH_3 + (1 - X) C_2H_5OH$, avec X la proportion molaire d'ammoniac dans le mélange. Par la suite, les mélanges seront nommés par X suivi du pourcentage molaire d'ammoniac contenu dans celui-ci (exemple X25 : mélange de 25% d'ammoniac et 75% d'éthanol comme au Chapitre 2).

Lors de la préparation du mélange la proportion carburant/oxydant peut varier et pour cela un paramètre est introduit : la richesse du mélange notée Φ .

$$\Phi = \frac{\left(\frac{n_{Fuel}}{n_{air}}\right)_{Mélange}}{\left(\frac{n_{Fuel}}{n_{air}}\right)_{Stœchiométrie}} \quad (3.2)$$

La richesse est le ratio entre le mélange réel et le mélange à la stœchiométrie, c'est-à-dire dans la condition où l'ensemble des réactifs et des oxydants sont totalement consommés.

La Figure 3.1 décrit la structure d'une flamme laminaire de prémélange plane. Sans perturbation lié à l'écoulement des gaz, elle peut être représentée suivant une seule dimension. Lors de l'initiation de la combustion due à une élévation locale de température, la chaleur produite localement par la réaction se diffuse vers les gaz frais.

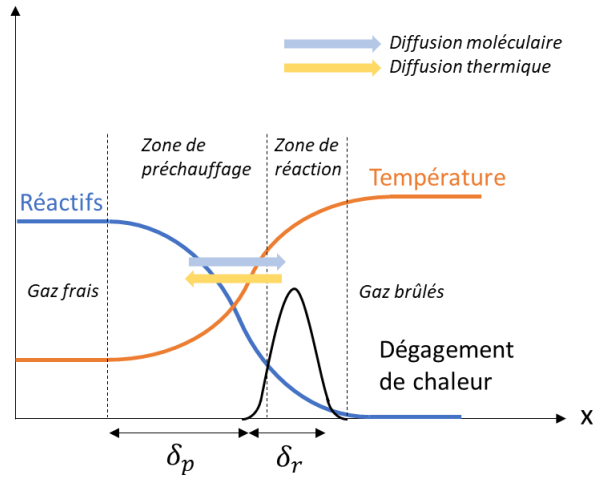


Figure 3.1 - Structure d'une flamme laminaire de prémélange

La quantité de réactif, la température et le dégagement de chaleur sont fonction de la propagation de la flamme. Dans la zone des gaz frais, les réactifs sont à la température initiale puis se diffusent vers la flamme en se réchauffant au contact de la chaleur de la flamme, c'est la zone de préchauffage, d'épaisseur δ_p . Dans celle-ci, les réactifs commencent à réagir sans dégager de chaleur mais en produisant des espèces radicalaires qui vont permettre l'amorçage de la combustion. Quand la température est suffisamment élevée, de nouvelles réactions s'amorcent et le dégagement de chaleur se produit, c'est la zone de réaction, d'épaisseur δ_r . Quand les réactions sont finies, ne subsistent que les gaz brûlés. Le taux de dégagement de chaleur est directement relié au taux de consommation du carburant $\dot{\omega}_F$ [134].

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \dot{\omega}_F dx = \bar{\omega}_F \delta_r = \rho_u S_{L,u} (Y_{F,b} - Y_{F,u}) \quad (3.3)$$

L'intégrale du taux de consommation peut être simplifiée comme le produit du taux de consommation moyen, $\bar{\omega}_F$ avec l'épaisseur de la zone de réaction δ_r . La conservation de la masse permet d'égaliser cette équation avec le produit de la densité des réactifs, ρ_u , leur vitesse $S_{L,u}$ et la fraction massique de carburant dans les réactifs $Y_{F,u}$ et les gaz brûlés $Y_{F,b}$. En introduisant le taux de réaction $\Omega = \bar{\omega}_F / \rho_u$, la vitesse de consommation des gaz frais ou autrement dit la vitesse de flamme laminaire est proportionnelle au produit de l'épaisseur de flamme et du taux de réaction.

$$S_{L,u} \propto \delta_r \Omega \quad (3.4)$$

L'intégration entre $-\infty$ et $\delta_r/2$ permet de montrer aussi que le produit de la vitesse de flamme laminaire et de l'épaisseur de flamme est proportionnel au coefficient de diffusion massique du carburant D .

$$S_{L,u} \delta_r \propto D \quad (3.5)$$

Avec la combinaison de ces deux équations (3.5) et (3.6), la vitesse de flamme laminaire est proportionnelle à la racine carrée des produits de la diffusion massique et du taux de réaction.

$$S_{L,u} \propto \sqrt{\Omega D} \quad (3.6)$$

Cela montre que la vitesse de flamme laminaire qui est un aspect fondamental de la combustion dépend de la réactivité du carburant à travers les cinétiques des réactions en chaîne et de ses propriétés physiques à diffuser dans le milieu.

3.1.2 Vitesse de flamme laminaire

La vitesse de flamme laminaire est un paramètre important de la combustion. Sa valeur et son évolution par rapport à des paramètres physiques (T, P, Mélange) permettent de valider des modèles de cinétiques chimiques et de comprendre les chemins réactionnels mis en œuvre. La vitesse de flamme peut être définie de deux façons, comme proposé par Poinot et Veynante [134] :

-La vitesse de combustion laminaire $S_{L,u}$, grandeur globale qui est associée à la vitesse de consommation des gaz frais dans le cas d'une flamme plane.

-La vitesse absolue $V_{L,u}$ qui correspond à la vitesse normale au front de flamme à laquelle celui-ci se déplace dans le référentiel du laboratoire.

L'élément de surface correspondant au front de flamme se déplace dans l'espace à la vitesse \vec{w} vers les gaz frais par rapport au référentiel du laboratoire. Les gaz frais se déplacent à la vitesse \vec{u}_g . La vitesse de combustion laminaire $S_{L,u}$, par définition se déplace à la normale \vec{n} de l'élément de surface. On arrive donc à la relation suivante :

$$\vec{w} = S_{L,u} \cdot \vec{n} + \vec{u}_g \quad (3.7)$$

Dans le cas d'une géométrie simplifiée comme une surface plane ou sphérique, l'ensemble des vitesses sont colinéaires à la normale \vec{n} , ainsi $\vec{w} = V_{L,u} \cdot \vec{n}$ et $\vec{u}_g = u_g \cdot \vec{n}$.

$$V_{L,u} = S_{L,u} + u_g \quad (3.8)$$

Cependant, les vitesses $V_{L,u}$ et $S_{L,u}$ dépendent des déformations du front de flamme telles que l'étirement par exemple. Ainsi, les vitesses absolues et de combustion laminaire d'une flamme plane, non étirée et adiabatique sont notées $V_{L,u}^0$ et $S_{L,u}^0$.

3.1.3 Étirement du front de flamme

La vitesse de combustion laminaire $S_{L,u}^0$ est définie dans une situation idéale de flamme plane se propageant librement vers les gaz frais supposés au repos. La combustion est considérée adiabatique et le front de flamme (zone de réaction) est considéré mince et sans déformations ni instabilités. En pratique, ces conditions sont difficilement reproductibles expérimentalement et les zones réactives sont influencées par des contraintes extérieures. Ces zones réactives sont donc déformées modifiant localement la vitesse de combustion. Dans le cas le plus général, ces variations peuvent être caractérisées par l'étirement, noté K et défini comme le changement temporel de la surface de flamme, A_f :

$$K = \frac{1}{A_f} \frac{dA_f}{dt} \quad (3.9)$$

Ce concept d'étirement du front de flamme, K a été largement étudié par Candel et Poinot [135] et Matalon [136]. Il permet d'explicitier un paramètre qui regroupe les différents mécanismes physiques qui participent à la déformation du front de flamme : les gradients de vitesse des gaz frais devant le front de flamme et les effets de courbure du front de flamme. Ainsi, Matalon [136] exprime l'étirement comme la somme de deux contributions :

$$K = K_c + K_s \quad (3.10)$$

Le premier terme K_c , qui exprime l'étirement lié à la courbure :

$$K_c = S_{L,u} \kappa \quad (3.11)$$

Avec κ qui est le paramètre qui définit la courbure :

$$\kappa = -\nabla \cdot n = \frac{1}{\mathcal{R}_1} + \frac{1}{\mathcal{R}_2} \quad (3.12)$$

\mathcal{R}_1 et \mathcal{R}_2 sont les deux principaux rayons de courbure de la surface. Le second terme K_s exprime quant à lui, l'étirement dû à l'écoulement des gaz frais devant le front de flamme (gradient de vitesse). Il est composé de deux termes, l'un lié à l'étirement normal et l'autre à l'étirement tangentiel.

$$K_s = \underbrace{-(u_g \cdot n)\kappa}_{\text{Etirement normal}} + \underbrace{\nabla_T \cdot u_{g,T}}_{\text{Etirement tangentiel}} \quad (3.13)$$

Cette expression est une définition générale de l'étirement mais, lors de la mesure de la vitesse de flamme laminaire, certaines configurations expérimentales, présentées ci-après, permettent de la simplifier.

3.2 Méthodes expérimentales de mesure des vitesses de flammes sphériques en expansion

Plusieurs configurations existent dans la littérature pour étudier les vitesses de flammes laminares dans des conditions simplifiées. Ces méthodes impliquent que la flamme est soit stabilisée (flamme conique, plate ou à jets opposées), soit en propagation dans un milieu homogène au repos (flamme sphérique en expansion). En configuration sphérique, la flamme se propage dans un mélange réactif homogène initialement au repos. Une décharge électrique via deux électrodes au centre sert d'allumage à la combustion. La flamme se propage alors uniformément dans l'ensemble des directions. Dans le cadre de ce travail de thèse, deux configurations de flammes sphériques en expansion ont été utilisées : la première dite 'à pression constante' qui correspond à la zone (1) de la Figure 3.2 et la seconde 'à volume constant', zone (2).

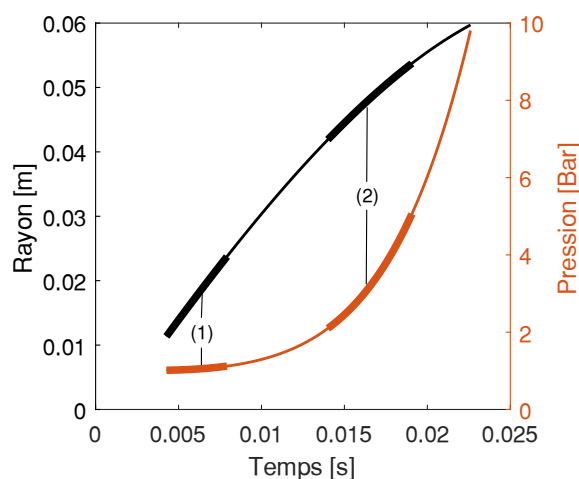


Figure 3.2 - Évolution du rayon et de la pression d'une flamme sphérique dans une chambre à volume constant

3.2.1 Vitesse de flamme sphérique à pression constante

Avec cette méthodologie, seul le développement de la flamme lors de la phase isobare est considéré, soit le début du développement de la flamme jusqu'à un certain rayon de flamme dit critique. Ce rayon critique dépend des caractéristiques géométriques de la chambre utilisée : plus elle est grande plus ce rayon critique augmente. La vitesse de flamme est mesurée à la pression et température initiales des gaz frais. Cependant, à ce moment de développement, la flamme est très étirée. L'étirement est exprimé de façon générale avec l'équation (3.9) en utilisant la surface de la flamme ou avec l'équation (3.13) définie par Matalon [136]. Néanmoins, dans le cas d'une flamme sphérique en expansion sans déformations ni instabilités ni turbulence, les gaz frais étant au repos, il n'y a pas d'étirement tangentiel et la surface de flamme est une sphère. L'expression de l'étirement K s'exprime alors simplement en fonction du rayon.

$$K = \frac{2}{R_f} \frac{dR_f}{dt} \quad (3.14)$$

Selon la définition de Matalon [136], l'étirement dans ces conditions est dû à la courbure et à l'écoulement normal des gaz frais devant le front flamme. La vitesse de déplacement du front de flamme est la somme de la vitesse des gaz frais $U_{g,u}$ et de la vitesse de flamme $S_{L,u}$ [137], [138]

$$\frac{dR_f}{dt} = S_{L,u} + U_{g,u} \quad (3.15)$$

Par analogie, le même bilan peut être fait côté 'Gaz brûlés' :

$$\frac{dR_f}{dt} = S_{L,b} + U_{g,b} \quad (3.16)$$

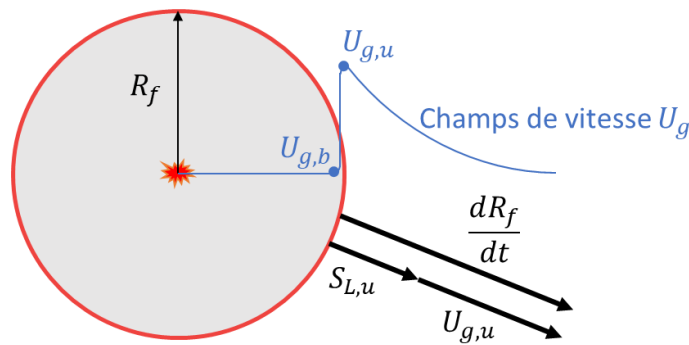


Figure 3.3 - Configuration d'une flamme sphérique dans les conditions isobares

Or les gaz brûlés sont supposés être statiques : $U_{g,b} = 0$, d'où

$$\frac{dR_f}{dt} = S_{L,b} \quad (3.17)$$

Donc le déplacement du front de flamme est directement la vitesse de flamme des gaz brûlés. Par la conservation de la masse au front de flamme :

$$S_{L,u}\rho_u = S_{L,b}\rho_b \quad (3.18)$$

$$S_{L,u} = \frac{\rho_b}{\rho_u} S_{L,b} = \frac{\rho_b}{\rho_u} \frac{dR_f}{dt} \quad (3.19)$$

La vitesse de flamme mesurée est la vitesse d'une flamme étirée. Plusieurs lois d'extrapolations à partir de la théorie existent pour obtenir la vitesse de flamme non étirée. La première loi est le modèle linéaire défini par Clavin [139].

$$S_{L,b} = S_{L,b}^0 - L_b K \quad (3.20)$$

Avec, L_b , la longueur de Markstein, une grandeur dans l'équation qui symbolise la sensibilité des vitesses de flammes à l'étirement. Cette grandeur peut être positive ou négative et dépend de la richesse du mélange, des conditions de température et de pression et du carburant [140]. Cette relation suppose que la flamme soit faiblement étirée ($S_{L,b}/S_{L,b}^0 \sim 1$) [141]. Un second modèle a été proposé : le modèle non linéaire présenté en (3.21). Dans le cas d'une flamme très étirée, la méthode non linéaire est recommandée car plus robuste [142].

$$\left(\frac{S_{L,b}}{S_{L,b}^0}\right)^2 \ln\left(\frac{S_{L,b}}{S_{L,b}^0}\right) = \frac{-2L_b K}{S_{L,b}^0} \quad (3.21)$$

Pour obtenir la vitesse de flamme laminaire non étirée des gaz brûlés $S_{L,b}^0$, l'extrapolation des équations (3.20) et (3.21) jusqu'à une valeur d'étirement nul, $K=0$, est utilisée. Ensuite l'équation (3.19) permet d'aboutir à la vitesse de flamme laminaire non étirée des gaz frais $S_{L,u}^0$ grâce au rapport des densités calculé à l'équilibre.

La Figure 3.4 montre un exemple des deux modèles d'extrapolation sur une flamme d'éthanol à la stœchiométrie à $T=423$ K et $P=1$ bar. Avant le rayon inférieur à 6 mm, dans la zone (1), la propagation est impactée par le dépôt d'énergie lors de l'allumage. Dans la zone (3), pour un rayon supérieur à 25 mm, les effets de confinement apparaissent et l'hypothèse isobare n'est plus respectée [24, 25]. Entre ces deux rayons, la zone (2) est la partie où les modèles d'extrapolation peuvent être utilisés. Le rayon limite supérieur dépendant de la géométrie de la sphère utilisée est de 25 mm correspondant à 1,6% du volume total de la sphère utilisée respectant ainsi le critère donné par Burke et al. [143]. Le rayon limite inférieur dépendant de l'énergie déposée au moment de l'allumage est de 6,5 mm [144]. Pour limiter l'impact de l'allumage sur la vitesse de combustion, il est nécessaire de limiter au minimum son énergie, Galmiche [145], tout en garantissant l'initiation de la combustion

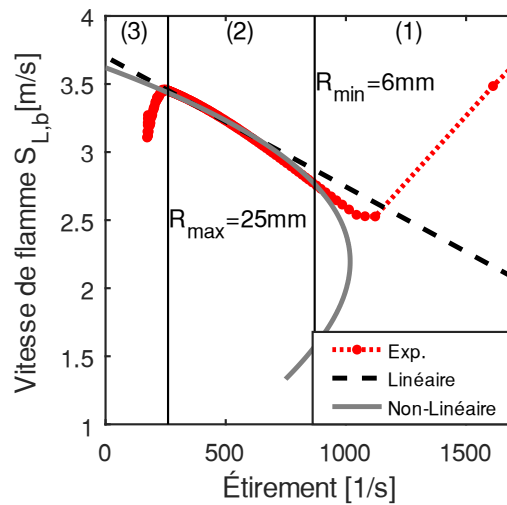


Figure 3.4 - Exemple des deux extrapolations sur une flamme d'éthanol à la stœchiométrie à $T=423$ K et $P=1$ bar

3.2.2 Vitesse de flamme sphérique à volume constant

La conversion des réactifs en gaz brûlés chauds dans un milieu fermé tend rapidement à augmenter la pression dans la chambre. La méthode à volume constant s'intéresse à cette phase de développement de la flamme. Développée en premier par Lewis et Von Elbe [146], cette méthode de détermination de la vitesse par l'élévation de pression se base sur plusieurs hypothèses : une épaisseur du front de flamme infiniment petite, une pression uniformément répartie durant tout le processus de combustion, une compression isentropique des gaz frais, des gaz frais et brûlés considérées comme parfaits et les effets de radiation et de poussée (différence de densité) négligeables [147]. La Figure 3.5 illustre le fait que les gaz frais se retrouvent confinés entre le front de flamme (rouge) et les parois de la chambre. Plus le front de flamme s'avance et plus les gaz frais se retrouvent comprimés et donc plus leur pression et leur température augmentent.

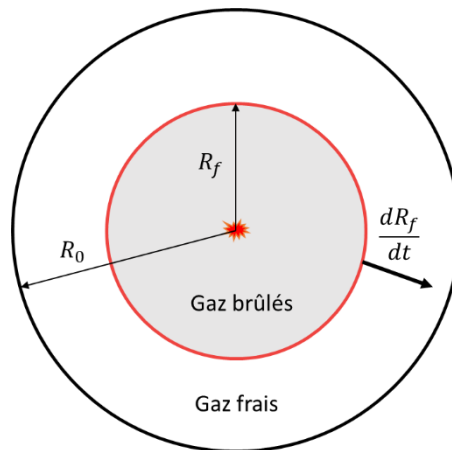


Figure 3.5 - Configuration d'une flamme sphérique dans les conditions isochores

Dans ces conditions, la vitesse de flamme, $S_{L,u}$ s'exprime en fonction de la pression et du rayon de la flamme, équation (3.22), la démonstration est en Annexe F.

$$S_{L,u} = \frac{dR_f}{dt} - \frac{(R_0^3 - R_f^3)}{3\gamma_u R_f^2 P_u} \frac{dP_u}{dt} \quad (3.22)$$

Dans le cas d'une flamme sphérique, bien que l'étirement, $K = \frac{2}{R_f} \frac{dR_f}{dt}$ ne soit pas nul, Xiouris et al. [148] confirme qu'il décroît rapidement avec l'élévation de pression lors de la compression dans le cas d'une flamme de $H_2/CO/air$ à richesse 0,8. Le flux entrant induit par la compression des gaz frais est la raison principale de cette réduction de $\frac{dR_f}{dt}$. Halter et al. [149] ont développé une enceinte sphérique basée sur la méthodologie à volume constante et montrent aussi que l'étirement décroît fortement avec l'augmentation de la pression. Pour la condition, $\frac{P}{P_{initiale}} > 2$, l'étirement devient inférieur à 60 s^{-1} , l'erreur entre la vitesse de flamme étirée et non étirée est alors en dessous de 2%. Cette condition est aussi validée par Chen et al. [150]. L'hypothèse $S_{L,u}^0 \approx S_{L,u}$ est alors correcte dans ces conditions.

La vitesse de flamme laminaire non étirée est donc directement calculée à partir de l'équation (3.22) via les évolutions mesurées du rayon de la flamme et de pression à l'intérieur de l'enceinte. L'accès optique dans cette configuration n'est pas toujours possible et l'évolution directe du rayon qui est essentielle dans le calcul de la vitesse de flamme n'est pas toujours accessible. Pour cela, R_f peut-être exprimé théoriquement comme fonction de la pression.

$$\frac{R_f}{R_w} = \left[1 - (1 - x) \left(\frac{P_0}{P_u} \right)^{1/\gamma_u} \right]^{1/3} \quad (3.23)$$

La fraction de masse brûlée x s'exprime comme une fonction pouvant dépendre de la pression initiale P_0 , de la pression P_u , de la pression finale P_f , du ratio de capacité des gaz frais et brûlés γ_u et γ_b , $x = f(P_0, P_u, P_f, \gamma_u, \gamma_b)$. Un résumé des différentes relations existantes est disponible dans le travail de Faghih et al. [151]. Cependant, le dispositif expérimental utilisé durant ce travail de thèse [149] dispose d'un accès optique permettant de voir l'ensemble du développement de la flamme jusqu'au bord des parois et donc de mesurer la vitesse de flamme pour de fortes pressions et températures, comme il le sera montré dans la section 3.4.2. Il est important de noter que la compression isentropique des gaz frais après l'allumage entraîne une augmentation simultanée de la pression et de la température des gaz frais. Par conséquent, à chaque instant de progression du front de flamme, la vitesse de flamme est obtenue pour un couple de pression et de température dépendantes.

3.2.3 Complémentarité des deux méthodes

La Figure 3.6 indique les conditions limites de mesure des vitesses de combustion laminaire pour les deux techniques présentées. La méthode à pression constante (vert) permet de monter jusqu'à 60 bar et 473 K mais pas en simultanément. La méthode à volume constant (rose) permet d'atteindre de 55 bar et simultanément 773 K. Cependant, comme le couple pression/température pour lequel est fait la mesure dépend uniquement de la compression des gaz frais, les valeurs atteintes sont fonction des conditions initiales du mélange. À l'inverse, la méthode à pression constante permet de faire une mesure de la vitesse de flamme à la pression et température souhaitées.

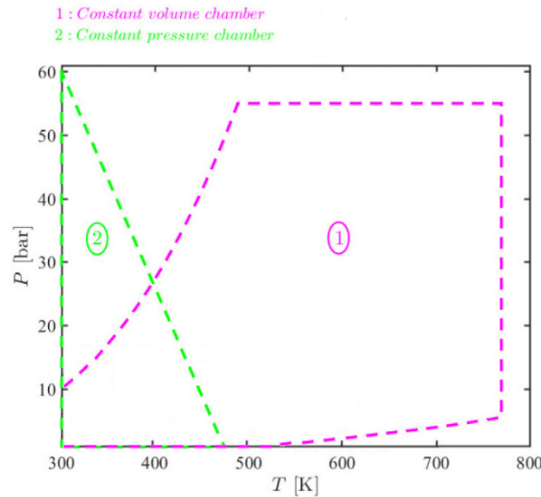


Figure 3.6 - Comparaison des limites de mesure des vitesses de flammes laminaires des deux techniques en fonction de P et T [149].

La méthode à pression constante permet également d'obtenir la sensibilité d'une flamme à l'étirement qui est une propriété fondamentale pour étudier l'accélération d'une flamme en présence de turbulence. Cet aspect apparaît dans de nombreuses applications comme les moteurs et les turbines à gaz. En contrepartie, la méthode à volume constant permet d'étudier les sensibilités à la température et à la pression sur une plus large plage de mesure.

L'utilisation de ces deux techniques complémentaires permet d'obtenir l'ensemble des sensibilités importantes pour des applications et des mesures de vitesses de flamme dans de nombreuses conditions de température et de pression représentatives des applications moteur.

Cette première section a permis de définir la vitesse de flamme d'un point de vue théorique et de développer les deux méthodologies de mesure utilisées durant les travaux de cette thèse. La section suivante se focalise sur les vitesses de flammes et les mécanismes chimiques disponibles dans la littérature qui ont été développés pour l'éthanol et l'ammoniac ainsi que pour leur mélange.

3.3 Mesures des vitesses de flammes et mécanismes cinétiques disponibles dans la littérature

Les simulation numériques effectuées dans cette section et dans la partie résultat 3.5 ont été faites avec le module PREMIX de ANSYS CHEMKIN-PRO 2020 R1 [152] avec un 'grid' de 10 cm, des critères de 'curvature' et de 'gradient' fixé à 0,1 et 0,05 respectivement, le modèle 'multicomponent transport' et l'effet Soret.

3.3.1 Vitesses de flammes de l'ammoniac et de l'éthanol et leurs mélanges disponibles dans la littérature

Plusieurs mesures de vitesses de flammes laminaires pour les deux carburants purs sont disponibles dans la littérature. Néanmoins, seules les mesures proches des conditions de ces travaux (423 K et 1 bar, section 3.5) ont été sélectionnées. Le Tableau 3.1 présente les conditions pour lesquelles elles ont été obtenues ainsi que la technique utilisée.

Tableau 3.1 - Mesures des vitesses de flammes de l'éthanol, de l'ammoniac et de leurs mélanges disponibles dans la littérature

Carburant	T [K]	P [bar]	Φ	Technique	Référence
Éthanol	350-620	1.013	0,7-1,3	Flamme plate adiabatique dans un canal divergeant	[37]
	423	1-10	0,7-1,4	Flamme sphérique à pression constante	[153]
	373-423	1	0,7-1,6	Flamme plate adiabatique	[154]
	373	1-7	0,7-1,5	Flamme sphérique à pression constante	[155]
	373	1-15	0,7-1,3	-Flamme plate adiabatique -Flamme sphérique à pression constante	[156]
Ammoniac	298	1-5	0,7-1,3	Flamme sphérique à pression constante	[157]
	298-473	1	0,8-1,4	Flamme sphérique à pression constante	[21]
	400-500	1-5	0,8-1,2	Flamme sphérique à pression constante	[158]
	298	1	0,8-1,2	Flamme sphérique à pression constante	[159]
Oxy-ammoniac (0,6-1,0 %O ₂)	303	1.013	0,6-1,4	Flamme sphérique à pression constante	[24]
Ammoniac/Éthanol (X0-X20-X40-X60-X80)	298-448	1	0,7-1,6	Flamme plate adiabatique	[42]

- Vitesses de flammes : éthanol pur

Pour l'éthanol, plusieurs études ont mesuré la vitesse de flamme dans de multiples conditions de pression et température. Katoch et al. [37] ont mesuré la vitesse de flamme à 1 atm pour une plage de température de 350 K - 620 K avec une plage de richesse de 0,7 - 1,3 en utilisant la méthode du canal divergeant. Broustail et al. [153] ont mesuré la vitesse de flamme de l'éthanol/air à 423 K pour la plage de richesse de 0,7 à 1,4 pour différentes pressions : 0,1 - 0,3 - 0,5 et 1,0 MPa, en utilisant la méthodologie d'expansion des flammes sphériques sous la condition de pression constante. Ces deux études ont suggéré une corrélation des vitesses de flammes comme fonction de la richesse, de la température et de la pression. Knorsch et al. [154] ont comparé la vitesse de flamme de carburants alternatifs comme l'éthanol à haute température et en fonction de la recirculation des gaz brûlés en utilisant de la méthode de la flamme plate adiabatique sur brûleur. Ils ont trouvé une bonne concordance avec les résultats de Broustail et al. [153].

La Figure 3.7.a compare la vitesse de flamme de l'éthanol pur de Broustail et al. [153], Knorsch et al. [154], et Wang et al. [42]. Les données de Wang et al. à 398 K sont très proches des valeurs de Broustail et al. à 423 K malgré la différence de 25K. Les valeurs de Knorsch et al. [154] montrent des résultats semblables à Broustail et al. De plus, ils observent aussi une concordance entre leurs résultats à 373 K et les résultats à 348 K de Wang et al.. Le décalage de 25 K est observé entre l'ensemble des résultats de Knorsch et al. et ceux de Wang et al..

La Figure 3.7.b présente les différences des vitesses de flammes de l'éthanol pour la même condition 373 K et 1 bar mais avec deux différentes méthodes expérimentales : la méthode d'expansion de flamme sphérique et la Heat Flux méthode. Rau et al. [156] ont étudié l'influence de la méthode sur les vitesses de flamme de l'éthanol et une différence jusqu'à 5 cm.s⁻¹ est observée entre leurs deux méthodes de mesure. Ils ont comparé leurs résultats avec ceux de Varea et al. [155], obtenus avec l'expansion de flamme sphérique et ceux de Knorsch et al. [154] obtenu avec la Heat Flux méthode. Une différence de 2,5 cm.s⁻¹ et 5 cm.s⁻¹ respectivement pour chaque méthode est obtenue entre leur travaux et ceux de la littérature. La plus grande différence entre toutes les données est de 8 cm.s⁻¹ à la stœchiométrie, les données de Knorsch et al. sont les plus basses. De grandes différences entre les différentes méthodes et études sont observées sur les mesures de vitesses de flammes de l'éthanol pour cette condition.

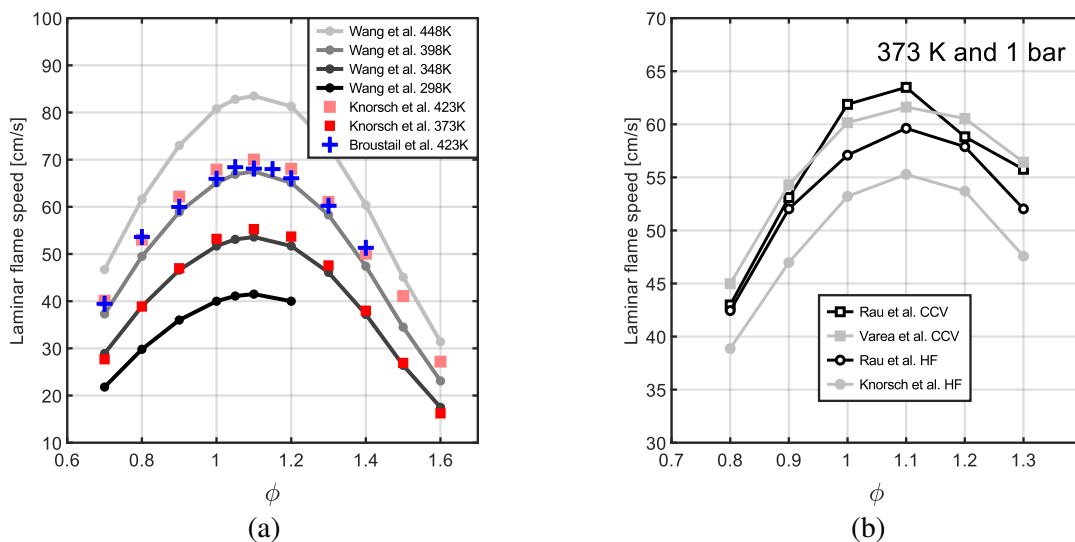


Figure 3.7 - Comparaison des différentes mesures des vitesses de flammes de l'éthanol de la littérature (a) à différentes températures et (b) à 373K avec différentes méthodes (CCV : closed combustion vessel – flamme sphérique et HF : heat flux – flamme plate adiabatique)

Ces différences peuvent résulter du dispositif expérimental, de la technique de mesure, et du calcul de ratio de densité. Une simulation avec le mécanisme cinétique de Leplat et al. [160] à 398 K et 423 K montre une différence de $7.0 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, similaire à celle obtenue entre les différentes méthodes (Figure 3.7.b). Il apparaît que Wang et al. [42] utilisent un évaporateur contrôlé et chauffé à 473 K [161] pour vaporiser l'éthanol, cette température étant plus chaude que la température initiale des gaz frais, une surchauffe du mélange est possible. De plus, l'air est recomposé à partir de 2 réservoirs de N_2 et O_2 et aucune information sur le rapport n'est donnée [161]. Les simulations nous montrent que pour une variation de ratio de O_2 de $21\% \pm 0.5\%$ à 398 K et 1 bar induit une variation de la vitesse de flamme de $6,70 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ (Tableau 3.2). Ces différences de température des gaz frais, de composition de l'air ajoutées aux méthodes expérimentales contribuent à expliquer les différences de valeurs de vitesses de flammes.

Tableau 3.2 - Comparaison des vitesses de flammes modélisées avec le mécanisme Leplat et al. [160] à richesse 1,1, 423K et 398K avec différents ratio oxygène/azote

Température initiale	$\text{O}_2\%$	Vitesse de flamme [cm s^{-1}]
423K	21%	72,4
398K	21%	65,4
	21.5%	68,6
	20.5%	62,1

▪ Vitesses de flammes : ammoniac pur

Pour le cas de l'ammoniac, des mesures des vitesses de flammes ont été faite par Hayakawa et al. [157] à 298K, à différentes pressions (0,1, 0,3, et 0,5 MPa) et richesses ($0,7 \leq \Phi \leq 1,3$). Lhuillier et al. [21] ont mesuré la vitesse de flamme NH_3/air pour la pression atmosphérique et une plage de température de 298 à 473 K. À cause de la très basse vitesse de flamme de l'ammoniac, $8 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ à 298 K et 1 bar [21,157], l'addition d'un carburant plus réactif comme l'hydrogène permet d'augmenter la vitesse de flamme [21]. D'autres études investissent l'oxy-combustion comme Du et al. [24] permettant d'atteindre une vitesse maximale autour de $125 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ à la pression atmosphérique et à 303 K. Une température plus élevée permet aussi d'augmenter la vitesse de flamme.

La Figure 3.8 compare les résultats des vitesses de flammes de la littérature autour de 400 K et 1 bar. Lhuillier et al ont mesuré la vitesse de flamme à 423 K et Kanoshima et al. à 400 K. Les vitesses de flammes sont un peu plus élevées que pour les conditions atmosphériques due à la température plus élevée. Les deux études montrent un maximum variant de 13-15 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ autour de 1,05 de richesse.

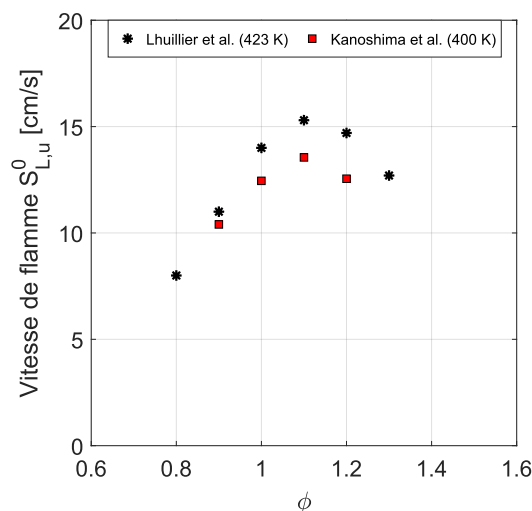


Figure 3.8 – Évolutions des vitesses de flammes obtenues par Lhuillier et al. [21] et Kanoshima et al. [158] pour différentes richesses à $\sim 400 \text{ K}$ et 1 bar

- Vitesses de flammes mélange : ammoniac/éthanol

Les mélanges d'ammoniac avec d'autres carburants réactifs comme le méthane [25,26], le syngas [27], ou le DMM [28] ont aussi été aussi investigués. Les mélanges ammoniac/éthanol ont reçu moins d'intérêt, seule l'étude de Wang et al. [42] ont fourni des données des vitesses de flammes de l'ammoniac et l'éthanol avec la méthode du Heat flux pour $X = 0\%$, 20% , 40% , 60% , 80% et à différentes températures 298, 348, 398 et 448 K.

La Figure 3.9 montre les évolutions des vitesses de flammes en fonction de la teneur en ammoniac et de la richesse du mélange. L'ajout d'éthanol à l'ammoniac permet d'augmenter la vitesse de flamme de l'ammoniac. Le maximum de la vitesse se décale légèrement vers un mélange plus riche 1,1 pour l'éthanol pur passant de 35 cm.s^{-1} pour le mélange avec 80% d'ammoniac à 85 cm.s^{-1} pour 0% d'ammoniac.

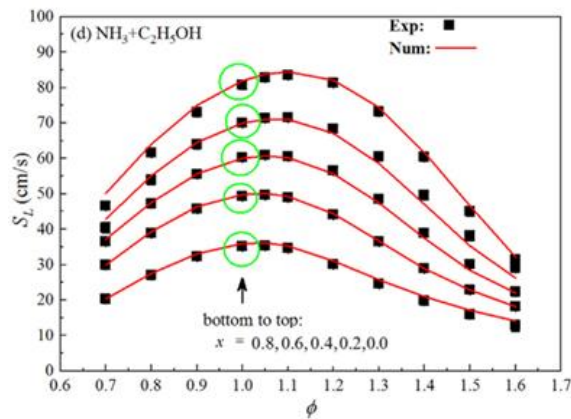


Figure 3.9 – Évolutions des vitesses de flammes en fonction de la richesse obtenues par Wang et al. [42] pour différents ratios d'ammoniac/éthanol à 448 K et 1 atm

Par la suite des travaux, les vitesses de flammes de l'éthanol et de l'ammoniac faites par Broustail et al. et par Lhuillier et al. respectivement seront considérées comme celles de référence dûes à la bonne cohérence avec les données de la littérature (Knorsch et al. et Kanoshima et al.). De plus, les résultats de ces travaux de thèse ont montré une très bonne reproductibilité de ces résultats avec exactement le même dispositif expérimental que les travaux de Broustail et al. et Lhuillier et al. confirmant leurs mesures, section 3.5.

3.3.2 Mécanismes cinétiques de l'ammoniac et de l'éthanol et leurs mélanges disponibles dans la littérature

L'utilisation de modèles cinétiques permet calculer numériquement la vitesse de flamme aux conditions de pression, température et de mélange souhaitées. Comme vu à la section 3.1.1, la vitesse de flamme est dépendante du taux de réaction. La robustesse du calcul numérique à reproduire la vitesse de flamme expérimentale va dépendre du mécanisme chimique sélectionné. Les différences entre les mécanismes s'expliquent principalement par les espèces et les réactions chimiques considérés dans le modèle cinétique mais aussi par les constantes de réaction et des données de transports des espèces implémentées dans le modèle. Les résultats de ces simulations numériques donnent accès aux taux de formation des espèces chimiques ainsi qu'à leurs évolutions. Cela permet de comprendre les voies réactionnelles importantes à la décomposition du carburant mais aussi à la formation des polluants en fonction de T , P et de la richesse. Les modèles les plus récents et les plus robustes ont été sélectionnés pour cette étude et sont répertoriés dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3 Mécanismes chimiques de l'éthanol et de l'ammoniac et de leurs mélanges disponibles dans la littérature

Carburant	Dénomination	Validation	Nombre d'espèces	Nombre de réactions	Référence
Éthanol	NUI Galway	Profils d'espèces Délais d'auto-inflammation	113	710	[162]
	Polimi	Vitesses de flammes	254	7568	[163]
	PCRL	Profils d'espèces Vitesses de flammes Délais d'auto-inflammation	67	1016	[164]
	Leplat et al.	Profils d'espèces Vitesses de flammes Délais d'auto-inflammations	60	395	[160]
Ammoniac	Tian et al	Profils d'espèces	84	703	[165]
	Shrestha et al	Profils d'espèces Vitesses de flammes Délais d'auto-inflammation	125	1099	[31]
	Stagni et al.	Profils d'espèces Vitesses de flammes Délais d'auto-inflammation	31	203	[168]
	Otomo et al.	Vitesses de flammes Délais d'auto-inflammation	32	201	[169]
Ammoniac/ Éthanol	CEU	Vitesse de flammes	91	444	[42]

- Modèles cinétiques de l'éthanol

La cinétique chimique de l'éthanol est relativement bien connue vu son utilisation en tant que carburant [160][170]. Millán-Merino et al. [171] ont proposé un schéma cinétique réduit permettant d'avoir les chemins réactionnels de l'éthanol de façon simplifiée car plus la molécule est grande et complexe et plus les schémas cinétiques se densifient et se complexifient.

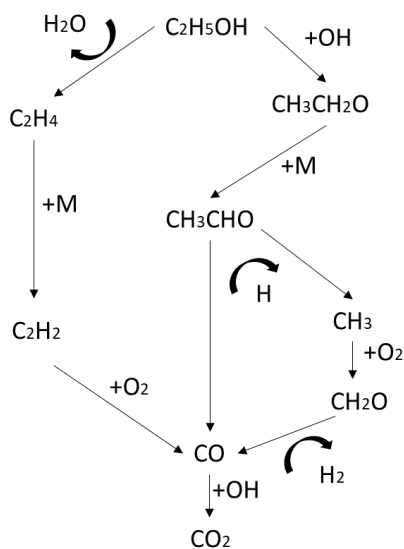


Figure 3.10 - Chemins réactionnels simplifiés de l'oxydation de l'éthanol [171]

La Figure 3.10 montre les chemins réactionnels de la décomposition de l'éthanol et deux voies sont identifiables. Par la première voie, l'éthanol se décompose en C_2H_4 en formant de l'eau puis en C_2H_2 . Son oxydation avec de l'oxygène forme le CO puis le produit final, le CO_2 . Cette voie est fortement favorisée en milieu riche due à une plus faible présence de radicaux. Si l'oxygène n'est pas présent en quantité suffisante dans le milieu, la conversion du C_2H_2 est donc limitée. De plus, le ratio CO/CO_2 va dépendre de la richesse car la présence de radicaux OH est nécessaire à la conversion du CO en CO_2 . Ainsi en milieu riche, la plus faible présence de radicaux OH limite la conversion et une forte teneur en CO est présente dans les produits finaux. En milieu pauvre, l'autre voie est plutôt favorisée. L'éthanol est décomposé successivement en CH_3CHO par les radicaux présents en large quantité. Puis CH_3CHO se brise en CH_3 et CO puis le CO_2 est produit en fin de processus.

- Modèles cinétiques de l'ammoniac

L'oxydation de l'ammoniac a surtout été étudiée dans le passé pour la Dé-NOxification des gaz d'échappement des véhicules thermiques. Mais l'intérêt suscité par l'ammoniac comme carburant ayant fortement augmenté récemment, de nombreux schémas cinétiques sont proposés à l'heure actuelle. Miller et al. [172] propose un chemin simplifié des chemins cinétiques de l'oxydation de l'ammoniac Figure 3.11.

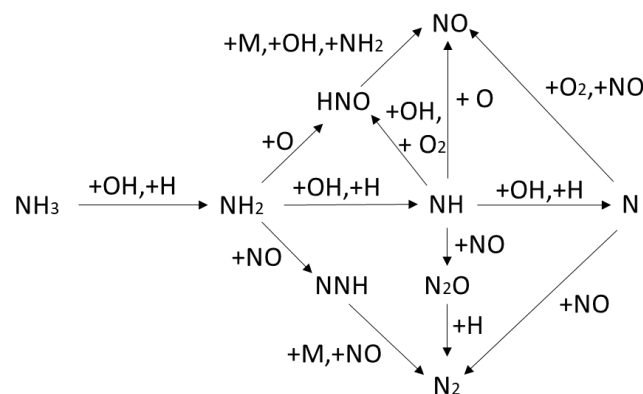
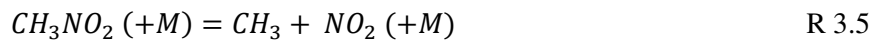
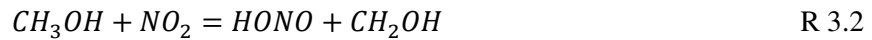


Figure 3.11 - Chemins réactionnels de l'oxydation de l'ammoniac [12],[172]

L'ammoniac est consommé par les réactions de H-abstraction en réagissant avec OH. Des étapes supplémentaires de consommation incluant O et H sont aussi présentes avec NH_2 comme produit commun. L'oxydation de NH_2 et NH peut se produire par plusieurs chemins cinétiques : par la voie intermédiaire de HNO qui forme du NO et par la réduction du NO qui produit du N_2 . Ces voies dépendent fortement de la concentration des espèces radicalaires comme O et H. L'abondance de ces radicaux en milieu pauvre favorise fortement la première voie d'oxydation formant beaucoup de NO tant dis que la deuxième voie est plutôt inhibée. Le pic de concentration de NO observé se situe à la richesse 0,9 correspondant aussi au pic des radicaux O et H. En milieu riche, la concentration des radicaux O et H diminue mais la proportion de H dans ces radicaux est bien supérieure qu'en milieu pauvre. L'oxydation de NH_2 et NH s'effectuera alors majoritairement avec H augmentant la production de H_2 et de N et non avec la voie HNO. La production de NO est donc relativement faible en milieu riche. De plus, les fortes concentrations de NH_2 et NH en milieu riche auront tendance à réagir plus facilement avec le peu de NO produit pour former N_2 . Néanmoins, en milieu riche la combustion est incomplète et une partie de l'ammoniac n'est pas consommée. La présence d'ammoniac en forte concentration est alors trouvée dans les gaz brûlés.

- Interaction carbone/azote

Peu d'études considèrent les mélanges d'ammoniac avec une autre espèce carbonée, or les interactions C/N sont primordiales et nécessitent d'être encore à investiguer. Plusieurs études dans la littérature ont regardé les interactions entre ces espèces carbonées et azotées. Zhang et al. [173] ont développé un mécanisme pour les mélanges d'ammoniac et de syngas/méthane/méthanol. Ils sont partis de deux modèles distincts pour l'ammoniac et pour le syngas qu'ils ont précédemment développé et fusionné et auquel ils ont ajouté le sous-mécanisme du méthanol. Afin d'améliorer leur mécanisme, ils ont implémenté des réactions qui font interagir des espèces azotées et carbonées. Ils ont ajouté les interactions CO avec NO₂/NH₂, HCO avec NO_x, CH₂O avec NO₂/NH₂, CH₃OH avec NH₂, CH₂OH avec NH₂/NO_x, CH₄ avec NO₂/NH₂, CH₃ avec NH₂/NH/NO_x, avec CH₃O₂ avec NO. Ils ont comparé leur modèle aux données expérimentales de vitesses de flammes, de délais d'auto-inflammation et de profils d'espèces. Leur étude de sensibilité sur les vitesses de flammes ne montre pas de réaction faisant intervenir des espèces carbonées et azotées. Sur l'étude de sensibilité des délais d'auto-inflammation, seules 5 réactions sont présentes mais leurs impacts sont très faibles comparés aux autres réactions.



Ce faible impact des réactions carbone/azote est expliqué par les constantes cinétiques de ces réactions qui sont beaucoup moins rapides (10 fois moins rapides au mieux) que les réactions carbone/hydrogène. De plus, les radicaux NH₂ et NO₂ sont beaucoup moins présents que OH, O et H. Les réactions C/N sont donc beaucoup moins compétitives que les réactions C/H. Liu et al. [174] ont rapporté les interactions entre l'oxydation de l'éthylène et de l'ammoniac. HCCO est un important intermédiaire de la combustion de l'éthylène et réagit avec NO donnant HCNO et HCN. Certaines espèces qui n'ont pas été repérées pour les carburants purs, apparaissent pour les mélanges seulement, comme HCN, HNC, HCNO et HNCO. Cependant, aucune réaction C/N n'a été détectées dans leur étude de sensibilité sur les vitesses de flammes. Yin et al. [175] ont étudié la cinétique de l'ammoniac mélangé avec du propane avec un focus sur l'interaction ammoniac/propane. Le radical NH₂ peut réagir avec les espèces comme C₃H₈, C₂H₆, C₂H₄ et CH₃ et produire NH₃ et CH₃NH₂. Ces réactions sont notamment présentes en mélange riche mais restent beaucoup moins compétitives que les réactions C/H. L'interaction entre le carbone et l'azote n'est donc pas directe comme le montrent les différentes analyses cinétiques car les réactions C/N sont beaucoup moins compétitives. De plus, Okafor et al. [176] montre que ces deux chimies sont reliées par les radicaux H, OH, and O.

Wang et al. [42] ont mesuré les vitesses de flammes des mélanges ammoniac/éthanol et ont développé un mécanisme chimique pour reproduire les vitesses mesurées. Leur étude de sensibilité ne montre pas de réaction C/N significative sur la vitesse de flamme.

Cette section a permis de présenter les principaux mécanismes chimiques disponibles dans les littératures et ceux utilisés dans ces travaux de thèse. Il a été présenté succinctement les mécanismes d'oxydation de l'éthanol et l'ammoniac et montré qu'il y a peu d'interactions directes entre les deux. La section suivante présente les dispositifs expérimentaux.

3.4 Dispositifs expérimentaux

3.4.1 Dispositif expérimental pour la mesure des vitesses de flammes laminaires à pression constante

La chambre de combustion utilisée est une chambre sphérique en acier inoxydable avec un volume interne de 4,2 L et un diamètre de 200 mm [21-23]. Quatre fenêtres en quartz de diamètre de 70 mm permettent l'accès optique. Les gaz frais sont chauffés à 423 K grâce à une résistance située sur la surface externe de la sphère. La chambre est vidée de tout gaz avant chaque test par une pompe à vide jusqu'à une pression inférieure à 10 mbar. Un mélange liquide au ratio de mélange ammoniac/éthanol désiré est préalablement préparé à l'aide du dispositif présenté Chapitre 1. Le mélange stocké dans un réservoir est connecté au système. Le mélange liquide est injecté par un débitmètre Coriolis. L'air est injecté directement à la sortie du débitmètre Coriolis pour pousser le liquide et l'aider à s'évaporer. De plus, la vanne d'admission et tout le tuyau d'admission sont préchauffés à 423 K ce qui est bien au-dessus de la température d'ébullition de l'éthanol, 352 K, pour éviter toute condensation. Durant le remplissage de la chambre, un ventilateur tourne pour avoir un mélange air/carburant parfaitement homogène, il est stoppé 10 secondes avant l'allumage pour éviter des perturbations par turbulence. Deux électrodes en tungstène de 0,5 mm de diamètre, séparées de 1,5 mm et alimentées par une bobine conventionnelle servent d'allumage. Le temps de charge est fixé à 3 ms mais est augmenté à 5 ms pour les conditions avec une grande quantité d'ammoniac qui sont plus difficiles à enflammer. Ces temps de charge correspondent à 80 mJ et 110 mJ en énergie électrique respectivement. Les résultats montrés sont une moyenne de trois tests consécutifs avec les mêmes conditions expérimentales.

Dispositif optique

La technique du Schlieren qui se base sur la mesure de la déviation de rayon lumineux par changement d'indice de réfraction à travers la section de test a été utilisée pour suivre la progression du front de flamme.

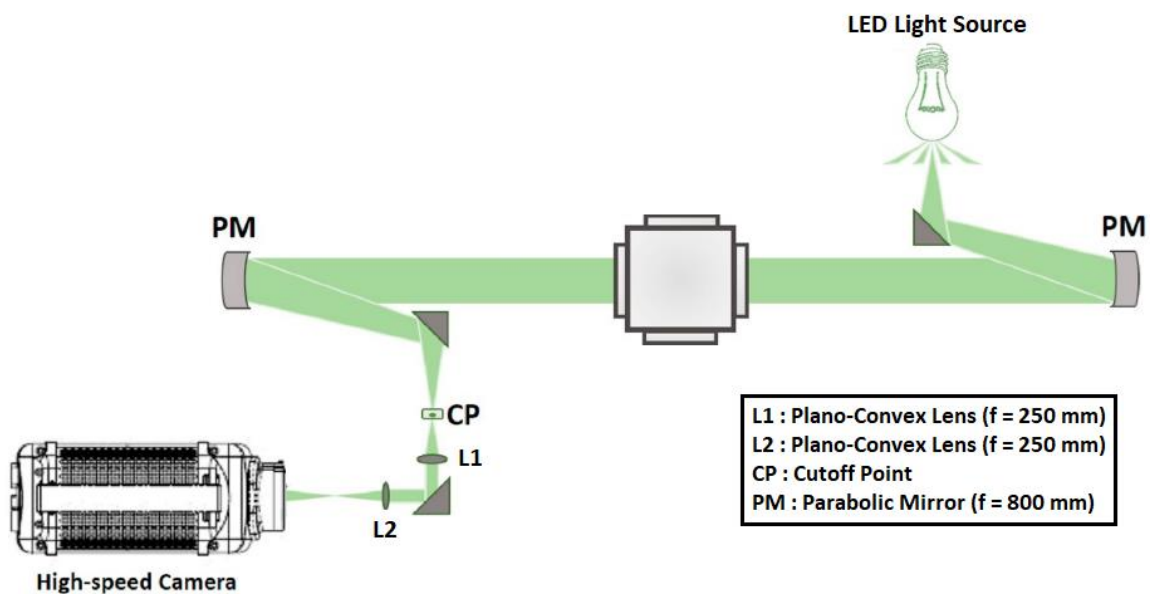


Figure 3.12- Dispositif optique [177]

La Figure 3.12 présente le dispositif optique. Les rayons lumineux provenant d'une LED (CBT 120) sont dirigés vers un miroir concave avec une focale de 800 mm où ils sont réfléchis pour former des rayons parallèles. Ils traversent la zone d'intérêt où la flamme se propage puis arrivent sur le deuxième miroir concave utilisé pour refocaliser les rayons au point filtrant. Deux lentilles convexes de focales 250 mm sont utilisées pour régler la taille et la netteté de l'image sur le capteur de la caméra. La caméra utilisée est une caméra rapide Phantom V1610, programmée pour enregistrer de 5 000 à 8 000 images par seconde. La fréquence d'acquisition a été baissée à 5 000 Hz pour les cas avec de grandes quantités d'ammoniac car les vitesses de flammes sont plus lentes. La résolution de l'image est de 640×800 pixels² et la résolution spatiale est de 0,11 mm/pixel.

Post-traitement des images

Un code MATLAB est utilisé pour traiter les images brutes comme montré sur Figure 3.13 et est complètement décrit dans le travail de Di Lorenzo et al. [178]. Le code commence par retirer le fond des images et les binarise avec un seuil spécialement choisi. Cette valeur de seuil dépend de la chimiluminescence de la combustion du mélange. De plus, les images sont filtrées avec un filtre passe-bas pour lisser le contour et diminuer le bruit de l'image.

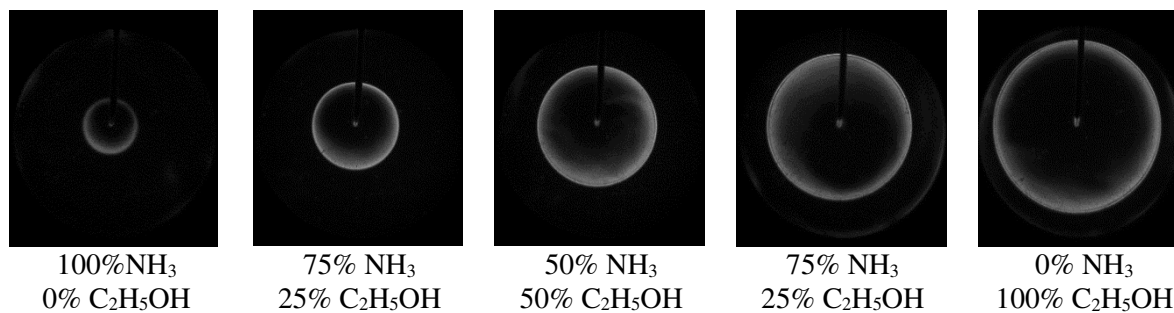


Figure 3.13 - Comparaison des images brutes à 8 ms après l'allumage pour les différents mélanges testés

L'aire des gaz brûlés A_f (l'intérieur du cercle) est obtenue par une détermination du contour et le rayon équivalent est calculé en assumant une flamme parfaitement sphérique :

$$R_f = \sqrt{\frac{A_f}{\pi}} \quad (3.24)$$

La vitesse de flamme laminaire non étirée des gaz brûlés $S_{L,b}^0$ est par la suite déterminée par l'extrapolation non linéaire de la vitesse de flamme étirée des gaz brûlés jusqu'à étirement nul via l'équation (3.21). Le ratio entre gaz frais et gaz brûlés permet de remonter à la vitesse de flamme laminaire non étirée des gaz frais $S_{L,u}^0$, équation (3.19).

Conditions expérimentales

La vitesse de flamme $S_{L,u}^0$, a été mesurée à la température 423 K et à 1 bar de pression. Plusieurs ratios molaires d'ammoniac/éthanol ont été investigués X0, X25, X50, X75 et X100. La plage de richesse étudiée dans ce travail varie de 0,75 à 1,3. Les vitesses de flammes d'éthanol et d'ammoniac purs ont été comparées à celles Broustail et al. [153] et Lhuillier et al. [21] respectivement obtenues pour les mêmes conditions et avec exactement la même enceinte (méthodologie pression constante). Pour un mélange stœchiométrique, la différence entre les valeurs obtenues et les travaux précédents est de moins de 2% et 5% en comparaison à Broustail et al. et Lhuillier et al. respectivement.

Incertitude des mesures

Brequigny et al. [179] ont défini l'incertitude global (ou biais) du dispositif expérimental comme suit :

$$B_{S_{L,u}^0} = \sqrt{\left(\frac{\Delta S_{L,u}^0}{S_{L,u}^0}\right)_{P,T}^2 + \left(\frac{\Delta S_{L,u}^0}{S_{L,u}^0}\right)_{imaging}^2 + \left(\frac{\Delta S_{L,u}^0}{S_{L,u}^0}\right)_{statistical}^2} \quad (3.25)$$

Les trois termes représentent les erreurs expérimentales dues aux éléments de mesure (capteur de pression et température), à l'imagerie et aux erreurs statistiques test à test. Une incertitude liée au rayonnement peut être non négligeable en cas de vitesses de flammes extrêmement faibles [21]. Comme la vitesse de flamme des mélanges est supérieure à 10 cm.s⁻¹ (la vitesse minimum mesurée est de 19 cm.s⁻¹ section 3.5.1) les effets de radiations peuvent être négligées [180].

La vitesse de flamme peut s'exprimer comme $S_{L,u}^0 = S_{L,u,ref}^0 \left(\frac{T}{T_{ref}}\right)^\alpha \left(\frac{P}{P_{ref}}\right)^\beta$, l'incertitude induite par la déviation en pression et température est évaluée comme ci-dessous :

$$\left(\frac{\Delta S_u^0}{S_u^0}\right)_{P,T} = |\alpha| \frac{\Delta T}{T} + |\beta| \frac{\Delta P}{P} \quad (3.26)$$

Avec α et β , les coefficients de dépendance à la température et à la pression, fonction du carburant. La température du mélange réactif dans la chambre est mesurée par un thermocouple de type K avec une précision de 1%. Un capteur de pression piézoélectrique mesure la pression dans la chambre avant l'allumage avec une précision de 2%. Les coefficients pour l'éthanol sont $\alpha = 1,97$ [37] et $\beta = -0,284$ [153] et l'ammoniac $\alpha = 2,04$ et [21] $\beta = -0,16$ [181]. Les coefficients les plus grands en valeur absolue seront utilisés pour les mélanges car aucune information à ce moment existe pour les mélanges ammoniac/éthanol. L'erreur est donc estimée à 2,5%, équation (3.25). L'erreur liée au traitement d'images a été estimée précédemment à 2,5% [179]. Quant à l'erreur statistique, correspondant à l'écart-type de l'ensemble des tests répétés, elle varie entre 1% et 5% selon le mélange et de la richesse. L'incertitude globale $B_{S_{L,u}^0}$ est donc comprise entre 4% et 5% pour toutes les conditions.

Les erreurs sur la richesse sont détaillées en Annexe E, majoritairement dues à l'incertitude des débitmètres sur les quantités d'air et de carburants injectés dans la chambre et du ratio de mélange ammoniac/éthanol préalablement préparé.

3.4.2 Dispositif expérimental pour la mesure des vitesses de flammes laminaires à volume constant

Les expériences à volume constant sont effectuées avec le dispositif expérimental OPTIPRIME [149]. La chambre sphérique comme montrée sur la Figure 3.14.a, a un volume interne de 0,943 L ($R_0 = 60,85$ mm). Cette chambre est placée dans un four (Figure 3.14.b) pour assurer une température homogène des gaz frais. Dans un premier temps l'enceinte est vidée de tout gaz présent avec une pompe à vide. Dans un second temps, le carburant liquide (ici l'éthanol) est injecté à l'aide d'une seringue pesée avant et après l'injection du carburant dans la sphère. Un réservoir de 3,78 L sert à préparer le mélange réactif gazeux en respectant les proportions via la loi de Dalton des pressions partielles des gaz. Cela permet une bonne répétabilité car les mêmes proportions sont conservées test à test. Le mélange réactif gazeux (ici ammoniac/air) est ensuite injecté dans la chambre jusqu'à la pression initiale. L'allumage

est généré par un arc électrique via deux électrodes ultras fines de 0,35 mm de diamètre, montées face à face. Le temps de charge a été fixé à 2 ms.

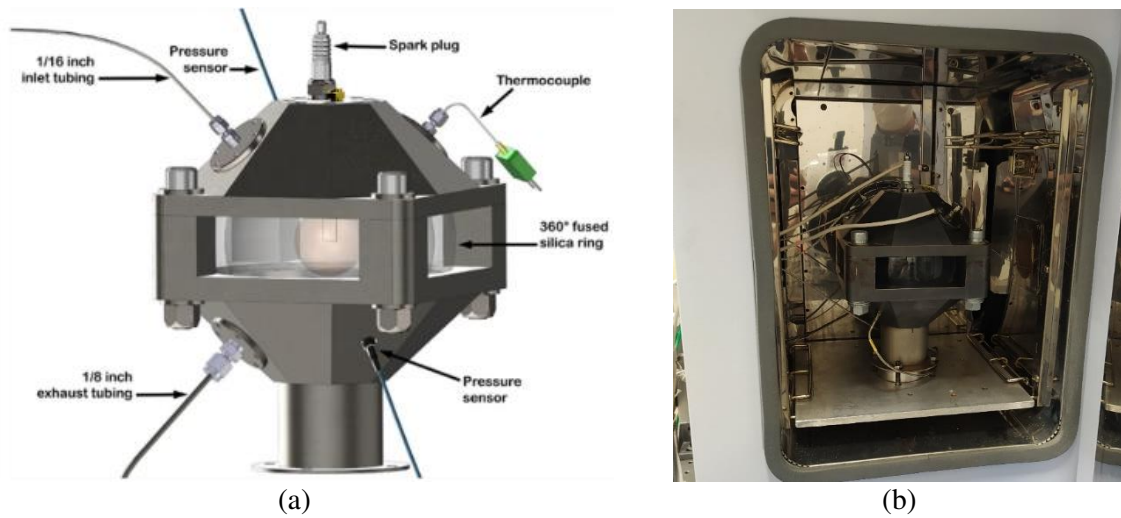


Figure 3.14 - Dispositif expérimental OPTIPRIME

Mesures des vitesses de flammes

La visualisation directe par chimiluminescence est utilisée pour suivre l'évolution du rayon avec une caméra CMOS (PHANTOM V1611). Les images sont enregistrées avec une fréquence d'acquisition de 5 000 images par secondes pour l'ammoniac et jusqu'à 15 000 pour l'éthanol pur dû à la grande différence de vitesse de flamme. Cette différence est observable sur la Figure 3.15. Simultanément, la pression est enregistrée par deux capteurs de pression (AVL GU21D). Un code Matlab est utilisé pour déterminer le rayon de la flamme à partir de la détection du contour et y associer la pression correspondante pour calculer la vitesse de flamme avec l'équation (3.22).

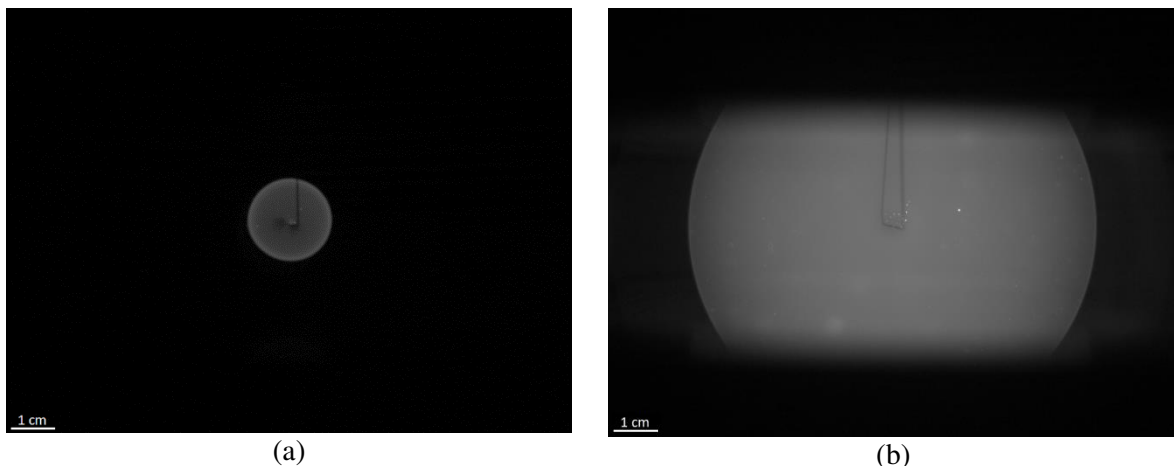


Figure 3.15 - Images brutes à 20 ms après l'allumage avec une résolution spatiale de 0,12 mm/pixel à $P_0=1$ bar et $T_0=423,15$ K pour (a) l'ammoniac pur et (b) un mélange X50

Conditions expérimentales

Les mesures ont été faites à la stœchiométrie, pour différents ratios molaires de mélange ammoniac/éthanol, du pur ammoniac $X=100\%$ (X100) au pur éthanol $X=0\%$ (X0) avec une

incrémentation de 25%. La pression partielle de chaque composant est déduite en fonction du ratio X . La pression initiale P_0 est fixée à 1 et 2 bar et la température initiale T_0 est fixée à 423,15 K pour chaque ratio de mélange, permettant d'atteindre des pressions et des températures maximales de 10 bar et 650 K.

3.5 Résultats des vitesses de flammes pour les mélanges ammoniac/éthanol

3.5.1 Vitesses de flammes laminaires à pression constante pour les mélanges ammoniac/éthanol : comparaison avec la littérature

La Figure 3.16 compare les résultats obtenus durant ce travail et ceux de Wang et al. [42] avec des températures et des compositions différentes. Comme montré section 3.3.1, les vitesses de flammes de l'éthanol par Broustail et al. [153] et Knorsch et al. [154] sont semblables et ont un décalage de 25 K avec les données de Wang et al. [42]. Cependant, les mesures effectuées durant cette thèse sont très proches des mesures de Broustail et al., pour exactement les mêmes conditions. Concernant les vitesses de l'ammoniac pur, elles sont très proches de celles mesurées par Lhuillier et al..

Les mélanges X75 et X50 sont très proches des mélanges X80 et X40 respectivement des mesures de Wang et al. Le mélange X25 est au-dessus du mélange X20 mais inférieur au pur éthanol X0 des mesures de Wang et al. Le maximum de vitesse de flamme est obtenu pour des richesses de 1,05-1,1. L'ajout de 25% d'éthanol permet de doubler la vitesse de flamme de l'ammoniac pur alors que l'ajout de 25% d'ammoniac diminue de 10% la vitesse de flamme de l'éthanol.

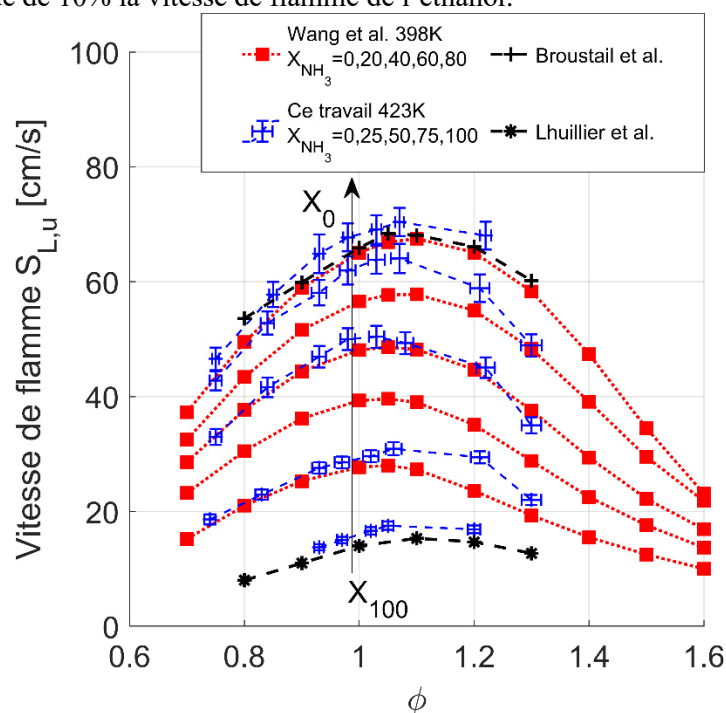


Figure 3.16 - Comparaison entre les mesures de vitesses de flammes pour différents ratios d'ammoniac/éthanol avec celles de Wang et al. à 398 K

La Figure 3.17 compare les résultats des simulations obtenues avec le mécanisme cinétique CEU, développé par Wang et al. [42] aux mesures de ce travail à 423 K et 1 bar. Les cercles entourent les données qui correspondent au mélange 'X'. L'ammoniac pur et les mélanges X25 et X50 sont correctement reproduits. Cependant le mécanisme surestime les mesures de vitesses de flammes de l'éthanol pur et du mélange X75. Afin d'améliorer les prédictions notamment pour l'éthanol pur, un nouveau modèle a été proposé.

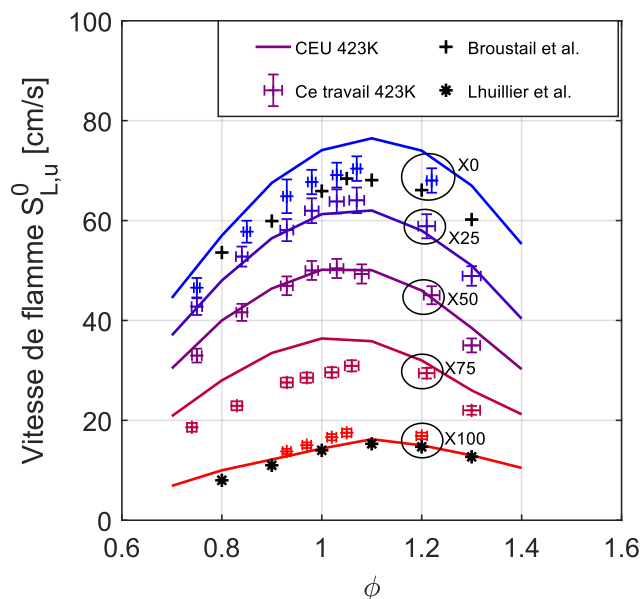


Figure 3.17 - Comparaison des mesures de vitesse de flamme et le mécanisme de Wang et al. (CEU) à 423 K et 1 bar

3.5.2 Développement d'un nouveau mécanisme chimique

La faible interaction entre le carbone et l'azote montrée section 3.3.2 permet de justifier la simple fusion de deux mécanismes pur éthanol et l'autre pur ammoniac pour la création d'un nouveau mécanisme chimique. L'outil CONVERGE CFD 'Chemistry Tools' a été utilisé pour faire la fusion. La première étape est de sélectionner les meilleurs mécanismes 100% éthanol et 100% ammoniac par comparaison à nos données expérimentales. Les modèles les plus récents et les plus robustes ont été sélectionnés pour cette étude comme montré section 3.3.2. La seconde étape est de valider ce nouveau mécanisme issu de la fusion par comparaison aux mesures expérimentales des carburants purs puis aux mélanges.

3.5.2.1 Validation des mécanismes purs ammoniac/éthanol

Les mécanismes sont comparés aux données expérimentales de Lhuillier et al. [21] et de Broustail et al. [153] pour l'éthanol et l'ammoniac purs respectivement, Figure 3.18. Les prédictions des différents mécanismes pour l'ammoniac pur, Figure 3.18.a, sont globalement en bonne adéquation avec les mesures notamment en milieu pauvre. L'ensemble des mécanismes prédit une vitesse de flamme maximale autour de $\Phi=1,1$. Le mécanisme qui surestime le plus les données expérimentales est Tian ($17,3 \text{ cm s}^{-1}$) contre Otomo qui les sous-estime le plus ($13,5 \text{ cm s}^{-1}$). Du côté pauvre, Shrestha est le plus fiable comme il est montré dans la Tableau 3.4, alors que la plus grande erreur relative est pour les mécanismes de Wang et al. (CEU) et Tian et al. Du côté riche, Stagni et al. et Wang et al. sont les plus en adéquation avec les mesures expérimentales. Les mécanismes qui ont le moins d'erreur sur l'ensemble de la richesse sont Shrestha et al. et Stagni et al. avec moins 10% de différence relative.

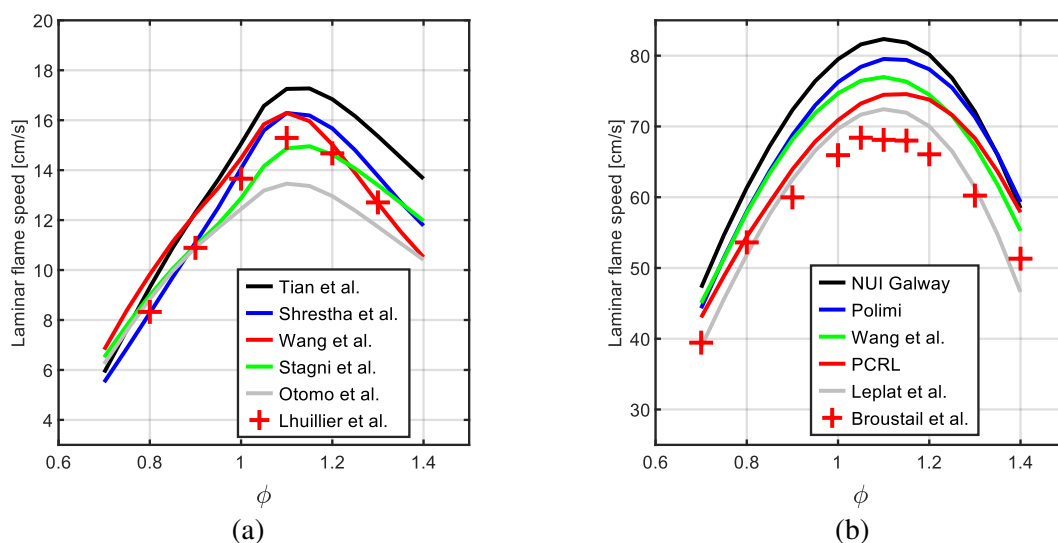


Figure 3.18 - Comparaison entre les mesures expérimentales (symboles) de vitesses de flammes et les différents mécanismes cinétiques (lignes) (a) ammoniac pur et (b) éthanol pur à 423K et 1bar

La Figure 3.18.b, montre les résultats des simulations pour l'éthanol pur. L'ensemble des résultats numériques surestime globalement les mesures. Le plus en accord avec les données expérimentales est le mécanisme de Leplat et al..

Tableau 3.4 - Comparaison des écarts relatifs entre les mesures et les simulations pour l'ammoniac pur

ϕ	Tian et al.	Shrestha et al.	Wang et al. (CEU)	Stagni et al.	Otomo et al.
0,8	12%	-1%	18%	8%	6%
1,0	10%	3%	5%	-6%	-9%
1,2	15%	7%	2%	0%	-12%

Le Tableau 3.5 montre les erreurs relatives entre les résultats obtenus avec les mécanismes chimiques de l'éthanol pur et les mesures. Les mécanismes PCRL et Leplat et al. sont les plus performants du côté pauvre. En milieu riche, seulement Leplat et al. permet de correctement reproduire les mesures expérimentales avec moins de 10% d'erreur. Le mécanisme le plus éloigné est celui de NUI Galway sur l'ensemble de la plage de richesse.

Tableau 3.5 - Comparaison des écarts relatifs entre les mesures et les simulations pour l'éthanol pur

ϕ	NUI Galway	Polimi	Wang et al.	PCRL	Leplat et al.
0,8	14%	8%	7%	2%	-3%
1,0	21%	16%	12%	7%	6%
1,2	21%	18%	12%	12%	6%

Dans la suite de l'étude, les mécanismes Tian et al. et NUI Galway sont écartés car leurs différences avec les données expérimentales sont trop importantes.

3.5.2.2 Validation du mécanisme fusionné pour l'ammoniac et l'éthanol purs

La fusion des mécanismes a été réalisée via l'outil 'Chemistry Tools' proposé par CONVERGE CFD. Le premier mécanisme est considéré comme le 'maître' et le second comme le 'donneur.' Le mécanisme fusionné reçoit toutes les espèces et réactions du mécanisme 'maître' avec leur données thermodynamiques et cinétiques. Ensuite le mécanisme fusionné est complété par les espèces et réactions du 'donneur' qui ne sont pas présentes dans le maître. En cas d'espèces ou de réactions similaires, celles du maître prévalent. En fonction du rôle, maître ou donneur, le mécanisme fusionné

peut différer à cause des différences entre les paramètres thermodynamiques et cinétiques des réactions et des espèces entre les deux mécanismes. Cette méthode permet de produire facilement un nouveau mécanisme pour des mélanges de carburants. Cependant, une validation expérimentale est nécessaire entraînant des éventuelles modifications.

Plusieurs fusions ont été faites et les mécanismes obtenus sont nommés suivant l'ordre « Maître et Donneur ». Ces différents mécanismes sont comparés aux mesures expérimentales pour l'ammoniac et l'éthanol pur, Figure 3.19.a et b respectivement.

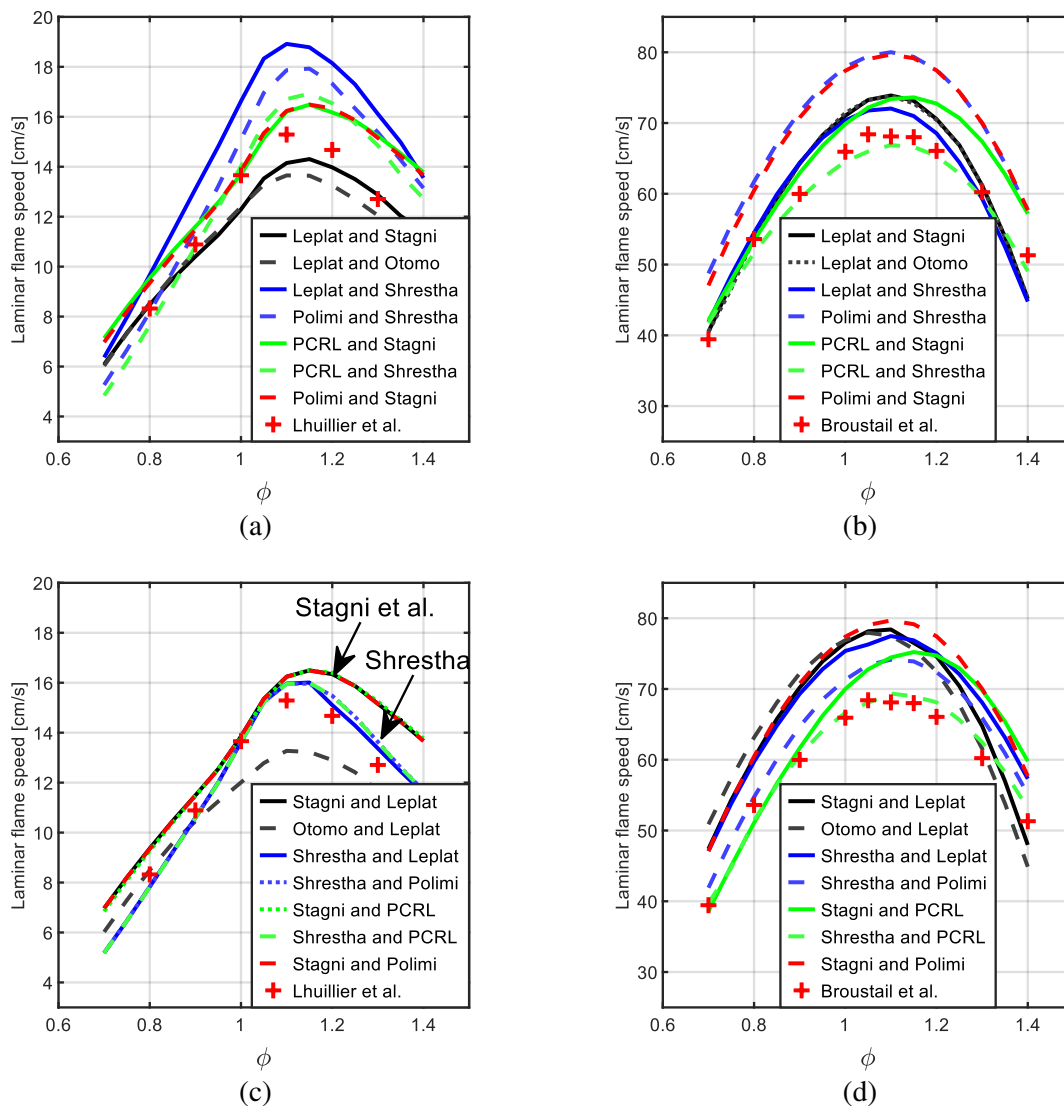


Figure 3.19 - Comparaison des vitesses de flammes à 423 K et 1 bar obtenues avec les mécanismes fusionnés avec l'éthanol comme « Maître » et l'ammoniac comme « Donneur » et les mesures (a) l'ammoniac et (b) l'éthanol et celles obtenues avec les mécanismes fusionnés avec l'ammoniac comme « Maître » et l'éthanol comme « Donneur » et les mesures (c) l'ammoniac et (d) l'éthanol

En fonction des rôles du mécanisme de l'éthanol et de l'ammoniac pour générer le mécanisme fusionné, les résultats changent complètement. Par exemple, le mécanisme « Leplat and Shrestha » (en bleu et ligne continue, Figure 3.19.a et Figure 3.19.b) prédit des valeurs éloignées des mesures pour l'ammoniac, Figure 3.19.a, alors que le mécanisme « Shrestha and Leplat » (en bleu et ligne continue, Figure 3.19.c et Figure 3.19.d) reproduit très bien ces mesures, Figure 3.19.c. Les mécanismes fusionnés ayant comme mécanisme « Maître » celui de l'ammoniac semblent être indifférents aux mécanismes 'donneurs' sur les mesures de l'ammoniac pur, comme illustré sur la Figure 3.19.c. En effet, les

mécanismes fusionnés avec l'ammoniac comme « Maître » partent tous du même mécanisme d'oxydation de l'ammoniac et seulement des réactions faisant intervenir des espèces carbonées sont rajoutées via le mécanisme « donneur » de l'éthanol. Ces réactions rajoutées n'interviennent pas dans la combustion de l'ammoniac, donc les résultats de ces mécanismes fusionnés sont identiques. Le même résultat est observé pour la comparaison entre les mécanismes fusionnés ayant l'éthanol comme mécanisme « Maître » et les mesures de l'éthanol, Figure 3.19.b. Cependant, les différences entre les fusions faites avec le mécanisme « Donneur » Shrestha sont accentuées comparés aux autres fusions car celui-ci contient des sous-mécanismes contenant des réactions faisant intervenir des espèces carbonées contrairement aux mécanismes de Stagni et Otomo. Ces nouvelles réactions vont modifier un peu l'oxydation de l'éthanol changeant les résultats sur les vitesses de flammes. Cette différence est très visible quand la fusion est faite avec le mécanisme PCRL comme « Maître », Figure 3.19.b, et aussi avec Leplat. « Leplat et Otomo/Stagni » sont similaires tandis que « Leplat et Shrestha » varient. Aux vues des comparaisons de tous les mécanismes fusionnés et des mesures expérimentales, seul « Shrestha-PCRL » permet de reproduire correctement les mesures de vitesse de flamme de l'ammoniac et l'éthanol (Figure 3.19.c et Figure 3.19.d).

3.5.2.3 Validation du mécanisme fusionné « Shrestha-PCRL » aux mesures de vitesses de flammes des mélanges ammoniac/éthanol

Le mécanisme sélectionné « Shrestha-PCRL » est utilisé pour calculer les vitesses de flammes des mélanges ammoniac/éthanol, comparées aux mesures expérimentales, Figure 3.20. Le mécanisme reproduit très bien les conditions X0, X50 et X100, il sous-estime légèrement le mélange X25 et surestime le mélange X75. Son allure globale par rapport la richesse et aux mélanges est globalement en bon accord avec les données expérimentales.

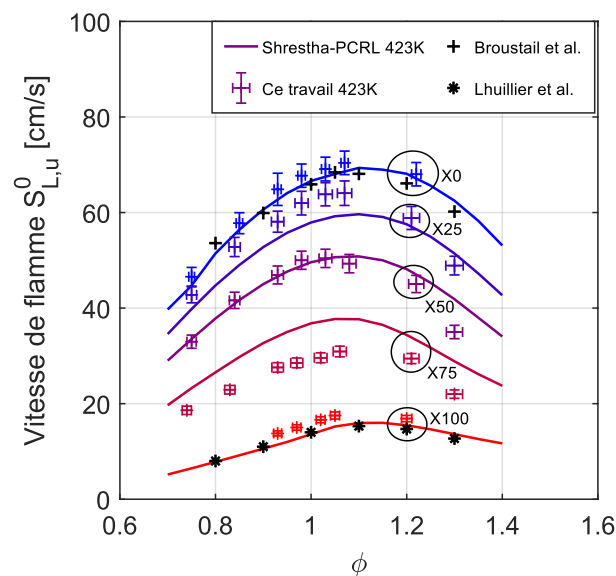


Figure 3.20 - Comparaison des mesures de vitesses de flammes et le mécanisme Shrestha-PCRL à 423 K et 1 bar

Une analyse de sensibilité sur le facteur pré-exponentiel « A » de la loi d'Arrhenius vient compléter l'étude de ce mécanisme. Cette étude permet de déterminer les réactions pour lesquelles un petit changement de constante cinétique va le plus modifier la vitesse de flamme. La procédure est de calculer la vitesse de flamme avec une augmentation de 10% du facteur 'A' de la constante cinétique de la première réaction et de la comparer avec la vitesse de flamme sans modification. La sensibilité de la première réaction est alors déterminée avec l'équation (3.27).

$$S_{A-facteur} = \frac{\frac{\Delta S_{L,u}^0}{S_{L,u}^0}}{\frac{\Delta A}{A}} \quad (3.27)$$

Où $S_{L,u}^0$ représente la vitesse de flamme sans modification et $\Delta S_{L,u}^0$ la différence entre la valeur de vitesse de flamme avec et sans modification. Le ratio $\frac{\Delta A}{A}$ est fixé à 10%. La procédure est ensuite répétée à la seconde réaction et ainsi de suite jusqu'à la dernière. Une sensibilité positive ou négative signifie qu'une augmentation du facteur pré-exponentiel 'A' augmente ou décroît respectivement la vitesse de flamme. La sensibilité d'une réaction sur la vitesse de flamme change en fonction des ratios de mélange et de la richesse.

Les réactions qui influencent le plus la vitesse de flamme dans chacune des conditions ont été regroupées et sont montrées sur la Figure 3.21. Celle-ci montre les sensibilités des réactions pour la condition stœchiométrique. La réaction la plus importante est $O_2+H \rightleftharpoons OH+O$ pour l'ensemble des conditions et elle est plus prédominante pour l'ammoniac pur. Les interactions entre les éléments carbonées et azotées ne sont pas évidentes car aucune réaction faisant intervenir ces deux catégories d'espèces n'a été détectée malgré leur présence dans le mécanisme de Shrestha ce qui vient confirmer que ces deux chimies interagissent à travers les radicaux H, OH, et O [176]. Concernant l'ammoniac pur, les réactions sensibles sont complètement différentes de l'éthanol pur et des mélanges. Les réactions $N_2H_2+M \rightleftharpoons NNH+H+M$ et $N_2H_2+H \rightleftharpoons NNH+H_2$ sont importantes uniquement dans le cas de l'ammoniac pur dû à la forte concentration de N_2H_2 , l'ajout de 25% d'éthanol diminue par deux la concentration maximale de N_2H_2 . De plus, 25% d'éthanol change directement le signe des sensibilités des réactions $O+OH+M \rightleftharpoons HO_2+M$ et $H+HO_2 \rightleftharpoons 2OH$ et décroît fortement pour la réaction $H+O_2(+H_2O) \rightleftharpoons HO_2(+H_2O)$. Cependant, il est remarquable de voir la présence de HO_2 dans chacune de ces réactions.

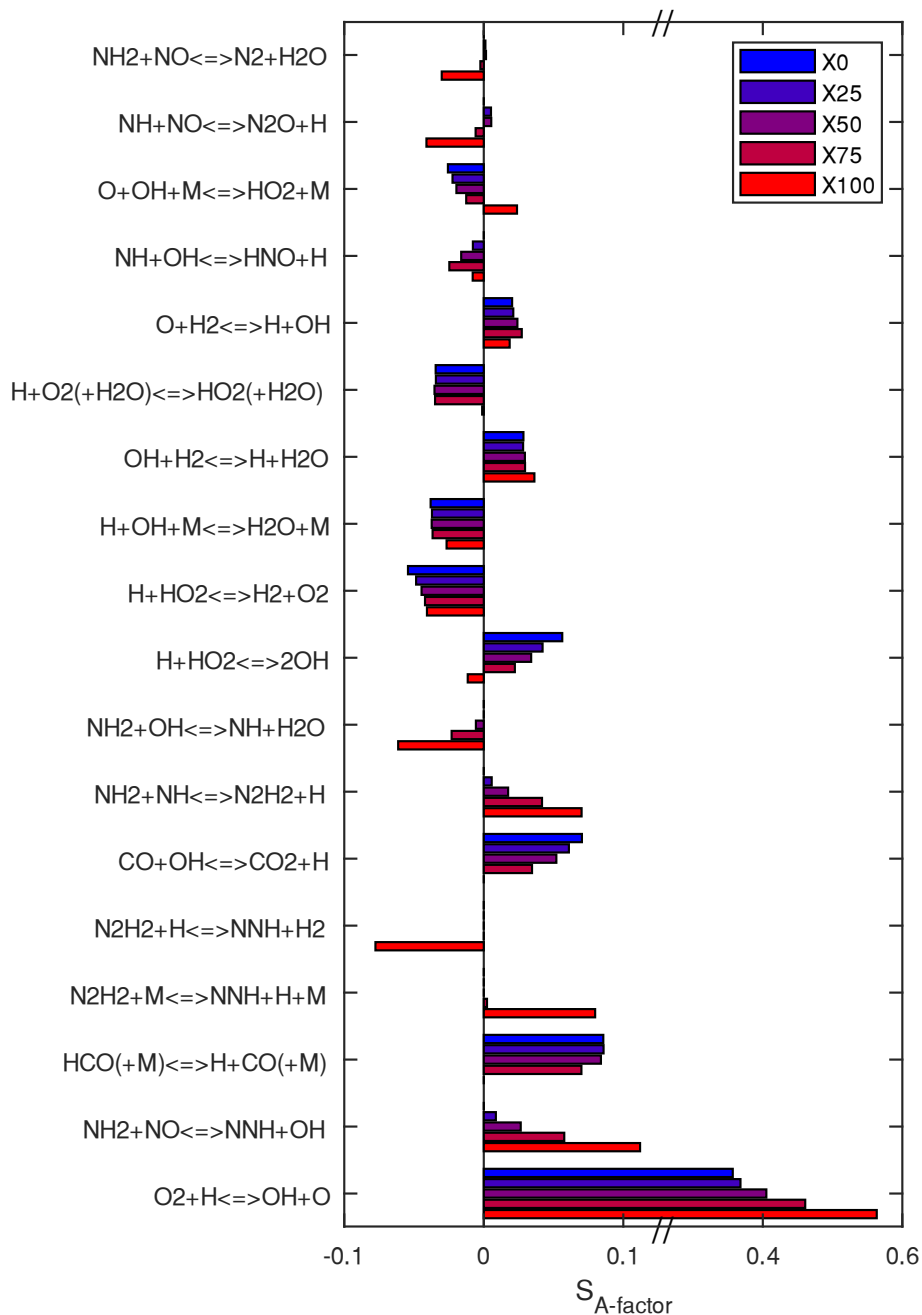


Figure 3.21 - Comparaison de la sensibilité des réactions les plus importantes pour les mélanges ammoniac/éthanol (condition stœchiométrique) avec le mécanisme cinétique « Shrestha-PCRL »

La Figure 3.22 montrent les taux de production de HO₂ pour ces trois réactions. Les réactions O+OH+M<=>HO₂+M, Figure 3.22.a et H+O₂(+H₂O) <=>HO₂(+H₂O), Figure 3.22.c se font dans le sens direct pour les mélanges et l'éthanol pur, impactant négativement la vitesse de flamme, Figure 3.21, car elles consomment des radicaux H, OH et O alors que la réaction dans le sens direct H+HO₂<=>2OH, Figure 3.22.b, impacte positivement la vitesse de flamme par la formation de OH, Figure 3.21. Dans le cas de l'ammoniac pur, la réaction inverse O+OH+M<=>HO₂+M, Figure 3.22.a impacte positivement la vitesse de flamme par la formation de O et OH. La réaction H+O₂(+H₂O) <=>HO₂(+H₂O) change de sens (direct/inverse/direct) Figure 3.22.c, faisant que la production/consommation totale du radical H est quasi nul rendant insignifiante cette réaction et donc sans impact pour la vitesse de flamme. La

réaction $\text{H}+\text{HO}_2\rightleftharpoons 2\text{OH}$ qui est dans le sens direct, Figure 3.22.b, a un impact négatif même si elle produit des radicaux OH. Cela peut être dû à la consommation de radicaux H ou HO_2 qui impacte davantage la vitesse de flamme de l'ammoniac que le radical OH.

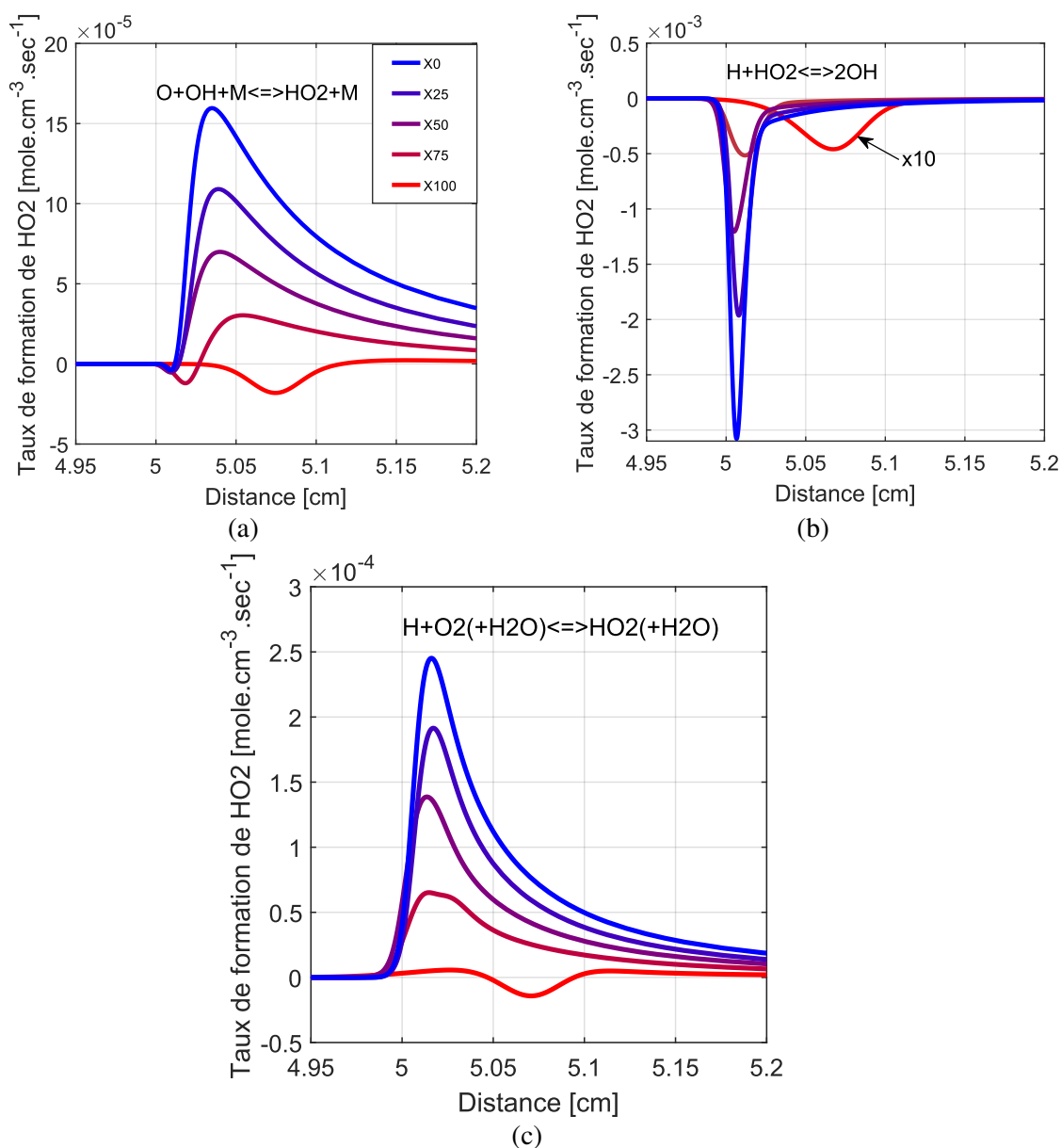


Figure 3.22 - Taux de formation de HO_2 en fonction des ratios d'ammoniac et des trois réactions (a) $\text{O}+\text{OH}+\text{M}\rightleftharpoons\text{HO}_2+\text{M}$, (b) $\text{H}+\text{HO}_2\rightleftharpoons 2\text{OH}$ et (c) $\text{H}+\text{O}_2(+\text{H}_2\text{O})\rightleftharpoons\text{HO}_2(+\text{H}_2\text{O})$ pour la condition stœchiométrique

Pour comprendre l'impact qu'ont les radicaux sur la vitesse de flamme, des simulations avec des mélanges éthanol/air et ammoniac/air à 99% et dopés par 1% de radicaux considérés comme des diluants dans les gaz frais ont été faites. Le Tableau 3.6 montre les résultats des vitesses de flammes et la combustion de l'ammoniac est fortement impactée par le radical HO_2 . L'ajout de 1% de HO_2 augmente de 25,3% la vitesse de flamme et seulement 4,2% avec le radical OH. La présence de radicaux H impacte davantage la vitesse de flamme que le radical OH confirmant que la réaction dans le sens direct $\text{H}+\text{HO}_2\rightleftharpoons 2\text{OH}$ impacte négativement la vitesse de flamme car le radical H est consommé et produit un radical OH moins réactif. Par comparaison à l'éthanol, HO_2 est aussi l'espèce qui augmente le plus la vitesse de flamme mais seulement de 9,5% contre 25,8% pour l'ammoniac pur. L'ammoniac pur semble aussi être beaucoup plus sensible aux radicaux H que l'éthanol pur car ceux-ci augmentent

la vitesse de flamme de 13,3% contre 3,3% respectivement. La différence de comportement avec l'ammoniac pur est fortement impactée par HO₂ et peut être une des clés pour mieux comprendre le lien entre les espèces carbonées et azotées.

Tableau 3.6 - Comparaison entre les vitesses de flammes de l'ammoniac et l'éthanol pur et des vitesses de flammes dopées par 1% de radicaux, calculées avec le mécanisme Shrestha-PCRL

	sans 'dopage'	1% H	1% HO ₂	1% O	1% OH
Vitesse de flamme $S_{L,u}^0$, 100% NH ₃ [cm.s ⁻¹]	12,0	13,6 (+13,3%)	15,1 (+25,8%)	13,3 (+10,8%)	12,5 (+4,2%)
Vitesse de flamme $S_{L,u}^0$, 100% C ₂ H ₅ OH [cm.s ⁻¹]	66,6	68,8 (+3,3%)	72,9 (+9,5%)	69,4 (+4,2%)	68,1 (+2,3%)

NH₂+NO \rightleftharpoons NNH+OH, HCO(+M) \rightleftharpoons H+CO(+M), CO+OH \rightleftharpoons CO₂+H, NH₂+NH \rightleftharpoons N₂H₂+H et NH₂+OH \rightleftharpoons NH+H₂O sont les réactions les plus importantes pour les mélanges impliquant des espèces carbonées ou azotées, qui évoluent non linéairement avec le ratio d'ammoniac. La sensibilité des réactions carbonées est plus forte comparée aux réactions azotées et reste quasiment constante entre X0 et X50. Cependant les sensibilités des réactions azotées sont directement en compétition avec celles carbonées voir plus élevées pour la condition X25. L'étude de Chen et al. [182] se basant sur le modèle cinétique de Wang et al. [42] identifie aussi O₂+H \rightleftharpoons OH+O comme la réaction la plus sensible et son impact aussi décroît avec l'éthanol. CO+OH \rightleftharpoons CO₂+H et NH₂+NH \rightleftharpoons N₂H₂+H sont aussi identifiées comme des réactions très sensibles et le même comportement avec l'ajout de l'éthanol est remarqué. Néanmoins, N₂H₂+M \rightleftharpoons NNH+H+M et N₂H₂+H \rightleftharpoons NNH+H₂ ne sont pas notifiés dans leur étude de sensibilité car ces deux réactions ne sont pas présentes dans leur mécanisme.

La Figure 3.23 compare les sensibilités normalisées des réactions carbonées et azotées en fonction du ratio d'ammoniac. Leur évolution n'est clairement pas linéaire et l'ajout d'un peu d'éthanol à l'ammoniac augmente et décroît fortement les sensibilités des réactions carbonées et azotées respectivement. À l'inverse, l'ajout d'un peu d'ammoniac à l'éthanol influe peu les sensibilités. Les réactions carbonées jouent un rôle majeur sur la vitesse de flamme pour les mélanges compris entre X0 et X60 comparé aux réactions azotées.

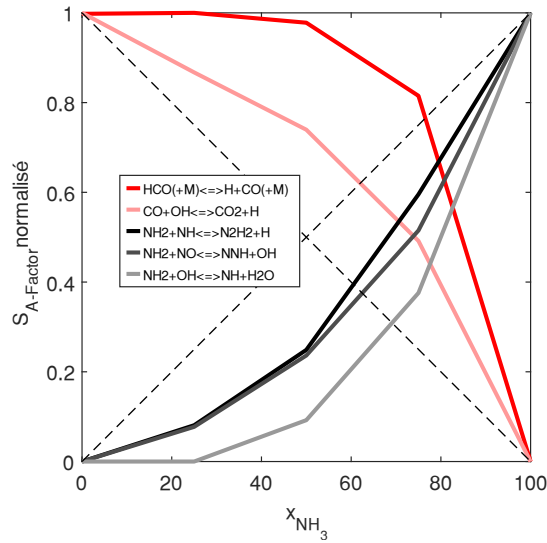


Figure 3.23 - Sensibilité normalisée en fonction de la teneur en ammoniac pour les réactions carbonées et azotées les plus sensibles à la condition stœchiométrique

3.5.3 Validation d'une corrélation de la vitesse de flamme en fonction de la richesse et du ratio d'ammoniac

Les corrélations de vitesse de flamme laminaire sont utilisées dans les simulations CFD afin de réduire le temps de calcul. Une corrélation a été développée sur la base des mesures expérimentales, équation (3.28) pour les mélanges d'ammoniac et d'éthanol.

$$S_{L,u}^0(\Phi, X) = a(X) - (b(X) - \Phi)^2 c(X) \quad (3.28)$$

La vitesse de flamme est exprimée comme une fonction parabolique dépendante de la richesse, a , b et c dépendant uniquement du ratio d'ammoniac dans le mélange. Elles correspondent à la vitesse de flamme maximale « a » pour la richesse « b » et « c » correspond au gradient de la fonction. La dérivée de la corrélation en fonction de la richesse est exprimée équation (3.29).

$$\frac{\partial S_{L,u}^0(\Phi, X)}{\partial \Phi} = 2c(X)(b(X) - \Phi) \quad (3.29)$$

La Figure 3.24 montre la dérivée de la corrélation pour le mélange X50 en fonction de la richesse. Une tendance linéaire est observable confirmant le choix d'une fonction parabolique pour la vitesse de flamme. Les constantes a , b et c sont optimisées en utilisant une minimisation de l'erreur sous Matlab. Elles sont définies comme :

$$a(X) = -22,3674 X^2 - 33,5843X + 71,2983 \quad (3.30)$$

$$b(X) = -0,0063X + 1,0655 \quad (3.31)$$

$$c(X) = -40,3068 X^2 - 98,1514 X + 240,6207 \quad (3.32)$$

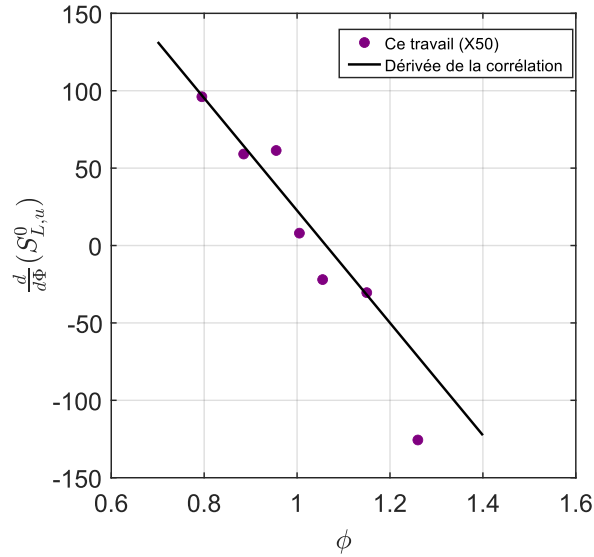


Figure 3.24 - $\frac{\partial S_{L,u}^0(\phi, X)}{\partial \phi}$ en fonction de la richesse pour X50 à 423 K et 1 bar

La Figure 3.25 compare la corrélation et les données expérimentales. Une bonne adéquation entre les deux est trouvée. La corrélation montre la non-linéarité de la vitesse de flamme avec le ratio d'ammoniac. La dépendance de la vitesse de flamme en fonction de la richesse et du ratio d'ammoniac est correctement reproduite avec la corrélation. Cependant, la corrélation est optimisée pour un seul couple de pression et de température. D'autres conditions de P&T permettraient d'obtenir la dépendance de la vitesse de flamme à la pression et la température. L'utilisation d'OPTIPRIME permettra de déterminer ces dépendances.

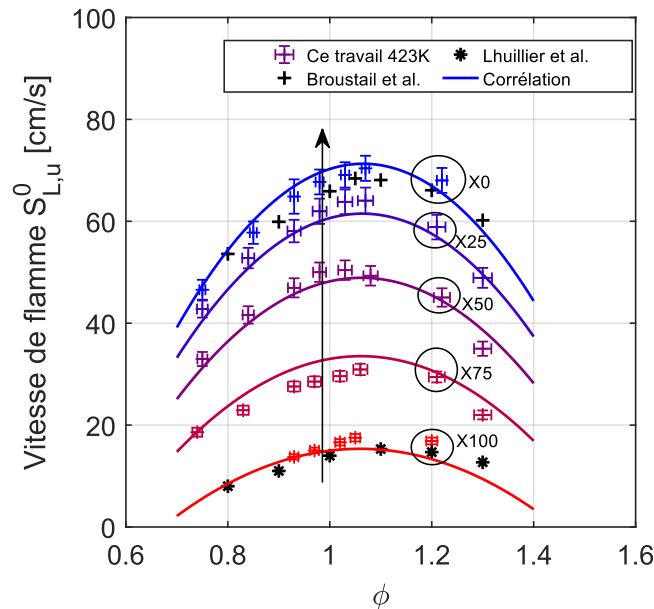


Figure 3.25 – Comparaison des vitesses de flammes entre la corrélation et les mesures expérimentales à 423 K et 1 bar.

3.5.4 Évaluation des longueurs de Markstein L_b

Les longueurs de Markstein, L_b , correspondent à la sensibilité de la vitesse de flamme face à l'étirement. Cette longueur L_b est déterminée lors de l'extrapolation non linéaire des vitesses de flammes avec l'équation (3.21). Une longueur très petite en valeur absolue indique une faible différence entre la vitesse de flamme étirée et non étirée, et inversement. Elle peut en effet être positive comme négative [159] montrant respectivement une accélération ou une décélération avec une diminution de l'étirement. Bien que déterminé en condition laminaire, c'est un paramètre primordial pour la compréhension de l'interaction flamme/turbulence dans des applications telles que les moteurs ou les turbines à gaz. La Figure 3.26 montre les résultats des L_b pour l'ensemble des mélanges et des richesses. Pour l'ensemble des conditions, il est remarqué que les L_b sont positives. De plus, les L_b pour les espèces purs sont similaires aux données de la littérature. La longueur de Markstein pour l'éthanol, X0, à $\Phi=0,75$ est proche de 1 mm. Puis, elle décroît avec l'augmentation de la richesse jusqu'à 0,5 mm à $\Phi=1,3$. Pour l'ammoniac pur, le comportement est inversé : à $\Phi=0,95$, $L_b=1$ mm puis elle croît jusqu'à 2 mm à $\Phi=1,2$. L'ajout de 25% d'éthanol à l'ammoniac (X75) change drastiquement l'évolution des longueurs de Markstein. Leur évolution en fonction de la richesse se rapproche de celle de l'éthanol en diminuant avec l'augmentation de la richesse. L'ajout d'une petite quantité de d'éthanol à l'ammoniac permet de diminuer la sensibilité à l'étirement de l'ammoniac. Les autres mélanges X50 et X25, sont très similaires à la tendance de l'éthanol.

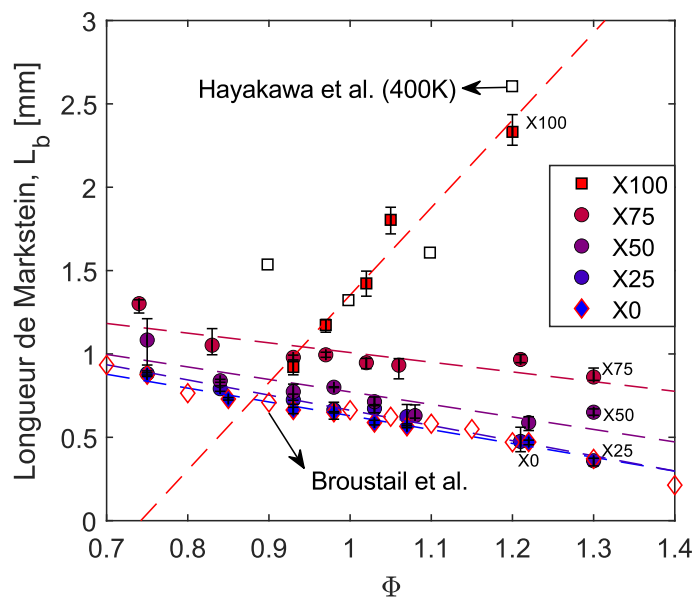


Figure 3.26 – Évolutions des longueurs de Markstein à 423 K et 1 bar en fonction de la richesse et des mélanges et comparaison avec celle de la littérature pour l'ammoniac (Hayakawa et al. [157]) et l'éthanol pur (Broustail et al. [153]).

Dans cette première partie, les premières mesures de vitesse de flamme des mélanges ammoniac/éthanol ont été réalisées à 423 K et 1 bar pour une plage de richesse de 0,75 à 1,3 avec la méthode d'expansion sphérique à pression constante. La comparaison aux peu de données de la littérature (Wang et al.) montre des vitesses de flammes similaires mais avec une différence de 25 K entre leurs mesures et ce travail de thèse. Cependant, Knorsch et al. montrent des résultats similaires aux mesures de vitesses de flammes d'éthanol obtenus malgré une technique différente donnant ainsi confiance dans les résultats obtenus. Un mécanisme cinétique a été développé en se basant sur la fusion de deux mécanismes. Ce mécanisme reproduit les vitesses de flammes de l'ammoniac et de l'éthanol et des différents mélanges à l'exception de X75 qu'il surestime. Ce mécanisme est plus performant sur l'ensemble de ces mesures que le mécanisme CEU développé par Wang et al. L'étude de sensibilité

montre une importante différence entre les réactions sensibles de l'ammoniac pur et les mélanges : l'ajout d'un peu d'éthanol change brusquement les réactions sensibles. L'étude de sensibilité montre aussi que les réactions carbonées jouent un rôle majeur dans les mélanges pour une teneur en ammoniac inférieure à 60%. Il a été aussi mis en évidence le rôle particulier du radical HO₂ qui influence légèrement la sensibilité de la vitesse de la flamme laminaire de certaines réactions et qui peut être l'un des paramètres clés pour comprendre le lien entre la chimie du carbone et de l'azote.

Une corrélation a été développée permettant de calculer les vitesses de flammes pour tous les mélanges et toutes les richesses à 1 bar, 423 K. Des mesures supplémentaires ont été effectuées à des températures et pression plus élevées se rapprochant des conditions de température et de pression observables en moteur, permettant également l'obtention des dépendances en pression et température. Pour cela, un autre dispositif 'OPTIPRIME', basé sur la méthode d'expansion sphérique à volume constant, présenté en section 3.2.2 a été utilisé. Enfin, la sensibilité à l'étirement a aussi été obtenue montrant qu'avec un faible ajout d'éthanol dans l'ammoniac, la réponse à l'étirement change complètement pour tendre vers le comportement des flammes éthanol.

3.5.5 Mesures des vitesses de flammes à volume constant

Comme décrit dans la section 3.2.2, le dispositif OPTIPRIME, basée sur la mesure de la vitesse de flamme en utilisant l'évolution de la pression et du rayon et supposant sur une compression isentropique des gaz frais, donne une vitesse fonction de l'évolution (P,T). La Figure 3.27 présente l'évolution des vitesses de flammes lors de la compression isentropique pour l'ensemble des mélanges à la stœchiométrie. La vitesse de flamme est tracée sur l'axe des ordonnées en fonction des couples de pression et de température évoluant simultanément sur les deux axes des abscisses ; à droite : la pression, et à gauche : la température. Les bandes épaisses de couleur noires/grises représentent les mesures expérimentales avec leurs incertitudes. Les lignes de différents styles représentent les simulations numériques faites avec les différents mécanismes. Les ronds sur l'axe correspondent aux données mesurées avec la première méthode, section 3.5.2.3. Pour les conditions initiales, P₀=1 bar et T₀=423,15 K Figure 3.27.a, les vitesses de flammes des différents mélanges augmentent avec les couples de pression et de température car l'augmentation de la température contrebalance l'effet de la pression qui, seul, diminue la vitesse de flamme. L'éthanol en gris clair possède une vitesse de flamme plus élevée que l'ammoniac en noir car il est plus réactif et elle augmente davantage avec la compression isentropique.

L'ajout de 25% d'éthanol à l'ammoniac permet de doubler la vitesse de flamme dans les deux conditions initiales augmentant ainsi la réactivité du mélange, Figure 3.27.a et Figure 3.27.b. De plus, l'évolution en fonction de l'ajout d'éthanol n'est pas linéaire en fonction du ratio d'ammoniac comme observé avec la première méthode. Pour la deuxième condition Figure 3.27.b, toutes les vitesses sont diminuées car la pression initiale a augmenté. Cependant, les vitesses de flammes de l'éthanol ont davantage diminué, -30 cm.s⁻¹ globalement contre seulement de -7 cm.s⁻¹ pour l'ammoniac mais en relatif les deux ont diminués de 30%.

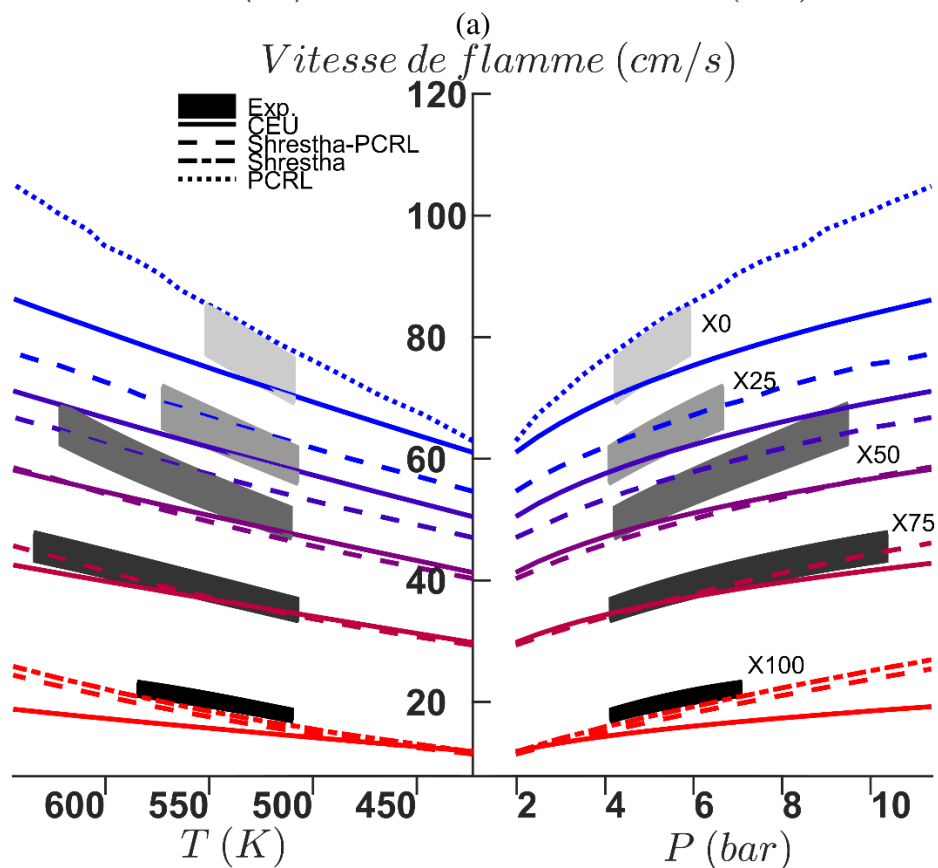
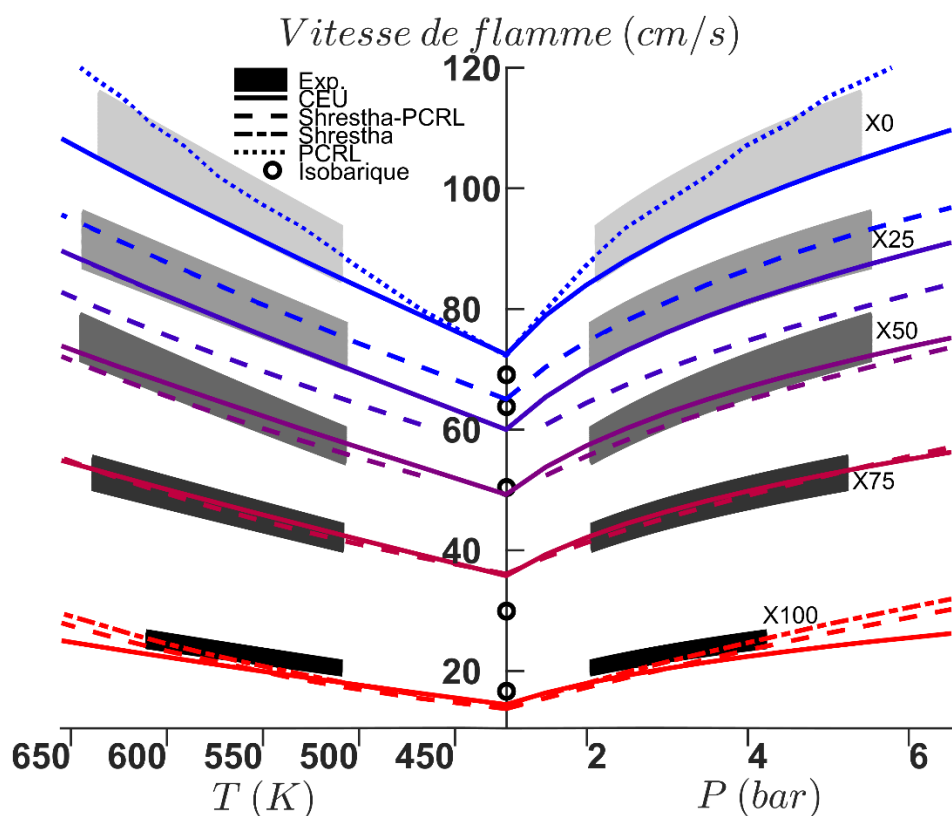


Figure 3.27 - Comparaison entre les vitesses de flammes prédites par les deux mécanismes cinétiques et expérimentales pour l'ensemble des ratios de mélanges : les différents styles de lignes correspondent aux différents mécanismes (bleu pour l'éthanol et rouge pour l'ammoniac) pour $P_0=1$ bar (a) et $P_0=2$ bar (b) à pour $T_0=423$ K

Les résultats obtenus à partir des deux mécanismes disponibles, CEU et le mécanisme fusionné « Shrestha-PCRL » développé précédemment ont été ajoutés à la Figure 3.27 ainsi que les deux mécanismes Shrestha et PCRL pour les carburants purs. La Figure 3.27.a montre que la réactivité de l'ammoniac pur (X100) est correctement reproduite par le mécanisme original de Shrestha ainsi que par le mécanisme fusionné Shrestha-PCRL. Les valeurs prédites avec le mécanisme CEU sont les plus faibles par rapport aux autres mécanismes mais reproduisent bien les données expérimentales. Le mécanisme original (PCRL) pour l'éthanol pur (X0) croise les vitesses de flammes expérimentales sans reproduire correctement l'évolution pression/température. Cependant, le comportement pression/température est notablement amélioré avec le mécanisme fusionné même si les valeurs de vitesse de flamme laminaire sont très faibles par rapport aux données expérimentales. Cette différence peut s'expliquer par la présence de sous-mécanismes de C1 et C2 dans le mécanisme de Shrestha, ce qui améliore les performances de dépendance à la pression du mécanisme PCRL dans nos conditions. De plus, les réactions d'oxydation contenant O/H/OH ne sont pas les mêmes entre les mécanismes originaux PCRL et Shrestha, ils ont été optimisés pour leur carburant respectif. Le mécanisme fusionné Shrestha-PCRL est basé sur le mécanisme d'oxydation de Shrestha, non optimisé pour l'éthanol. Par conséquent, la vitesse de flamme laminaire n'est pas bien reproduite pour la forte teneur en éthanol (X0 et X25). La faible différence observée dans le cas de l'ammoniac pur entre Shrestha et le mécanisme fusionné vient du fait que peu de réactions du mécanisme PCRL sont impliquées dans la combustion de l'ammoniac. Au contraire, le mécanisme CEU est en accord avec les données de haute pression mais une prédiction légèrement basse pour X0 et X25. Pour les mélanges X75 et X50, le mécanisme CEU est en très bon accord avec les résultats isochores réalisés à 1 bar de pression initiale.

L'analyse de sensibilité résume les cinq réactions les plus sensibles de chaque mélange à 1 et 8 bar avec le mécanisme CEU. Ces réactions sensibles peuvent changer avec le mélange et la pression ce qui fait que plus de cinq réactions sont considérées dans la Figure 3.28. Les réactions les plus sensibles à la vitesse de la flamme sont sélectionnées pour chaque condition. Les coefficients de sensibilité sont calculés pour chaque condition de mélange et chaque couple (P,T). L'évolution est illustrée par le code couleur et l'épaisseur. La partie la plus épaisse de la trace (celle de gauche) est la condition initiale (1 bar ; 423,15 K) et la diminution de l'épaisseur représente l'évolution (P,T) jusqu'à 8 bar. Pour toutes les réactions les plus importantes, aucune des réactions d'interaction C-N n'apparaît comme précédemment souligné par Wang et al. [42] qui conclut à la même observation avec CH₄ et CH₃OH. Cependant, les chimies du carbone et de l'azote interagissent par leurs dépendances vis-à-vis des mêmes radicaux H, OH et O [176]. La réaction dominante est $H+O_2 \rightleftharpoons O+OH$ quels que soient les mélanges et devient de plus en plus importante lors de l'ajout d'ammoniac. Tant qu'il y a de l'éthanol dans le mélange, la sensibilité de $H+O_2 \rightleftharpoons O+OH$ augmente avec la pression tandis que pour l'ammoniac pur, cette réaction présente la sensibilité la plus élevée à 4 bar, rendant $H+O_2 \rightleftharpoons O+OH$ plus sensible à haute pression dans le mélange composé à 90% d'ammoniac que dans l'ammoniac pur. Cette condition X90 a été rajoutée pour les calculs de sensibilité uniquement pour mieux discrétiser le comportement des sensibilités avec l'ajout de petites quantités d'éthanol. La vitesse de la flamme laminaire est significativement sensible à trois réactions impliquant du carbone : $HCO(+M) \rightleftharpoons H+CO(+M)$, $CO+OH \rightleftharpoons CO_2+H$ et $H+CH_3(+M) \rightleftharpoons CH_4(+M)$ et leur sensibilité augmente avec la teneur en éthanol. Cinq réactions à l'azote sont également mises en évidence ; les sensibilités positives de $NH_2+NO \rightleftharpoons NH+OH$ et $NO+H+M \rightleftharpoons HNO+M$ diminuent rapidement avec l'ajout d'éthanol, et les sensibilités de $NH_2+NO \rightleftharpoons N_2+H_2O$ sont négatives pour l'ammoniac mais deviennent légèrement positives pour X50. Les sensibilités de $NH_2+NH \rightleftharpoons N_2H_2+H$ et $NH_2+OH \rightleftharpoons NH+H_2O$ diminuent avec la teneur en ammoniac à basse pression, mais de façon intéressante, à haute pression, ces réactions sont plus sensibles pour X90 que pour X100. Comme pour un mélange de méthane et d'ammoniac, la conversion de HCO en CO et le mécanisme thermique De-NO_x par les réactions $NH_2+NO \rightleftharpoons N_2+H_2O$ et $NH_2+NO \rightleftharpoons NNH+OH$ sont également mises en évidence comme étant les voies dominantes pour les chimies du carbone et de l'azote respectivement [176]. L'interaction carbone/azote semble être complexe, et des expériences et la modélisation de l'ammoniac et avec d'autres espèces carbonées à

haute pression et température aideraient à approfondir la compréhension. Le mécanisme de la décomposition de HCO avec la réaction $\text{HCO}(+M) \rightleftharpoons \text{H} + \text{CO}(+M)$ et l'oxydation de CO avec $\text{CO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}$ peut être une autre clé pour comprendre le comportement de la vitesse de flamme laminaire en fonction de la teneur en éthanol. L'ajout d'une petite fraction d'éthanol augmente nettement les sensibilités de ces réactions indiquant que même 10% d'éthanol favorise significativement la réactivité globale. L'évolution des sensibilités de ces réactions en fonction de la fraction molaire apparaît comme non linéaire fournissant un élément pour comprendre l'effet accélérateur de l'éthanol.

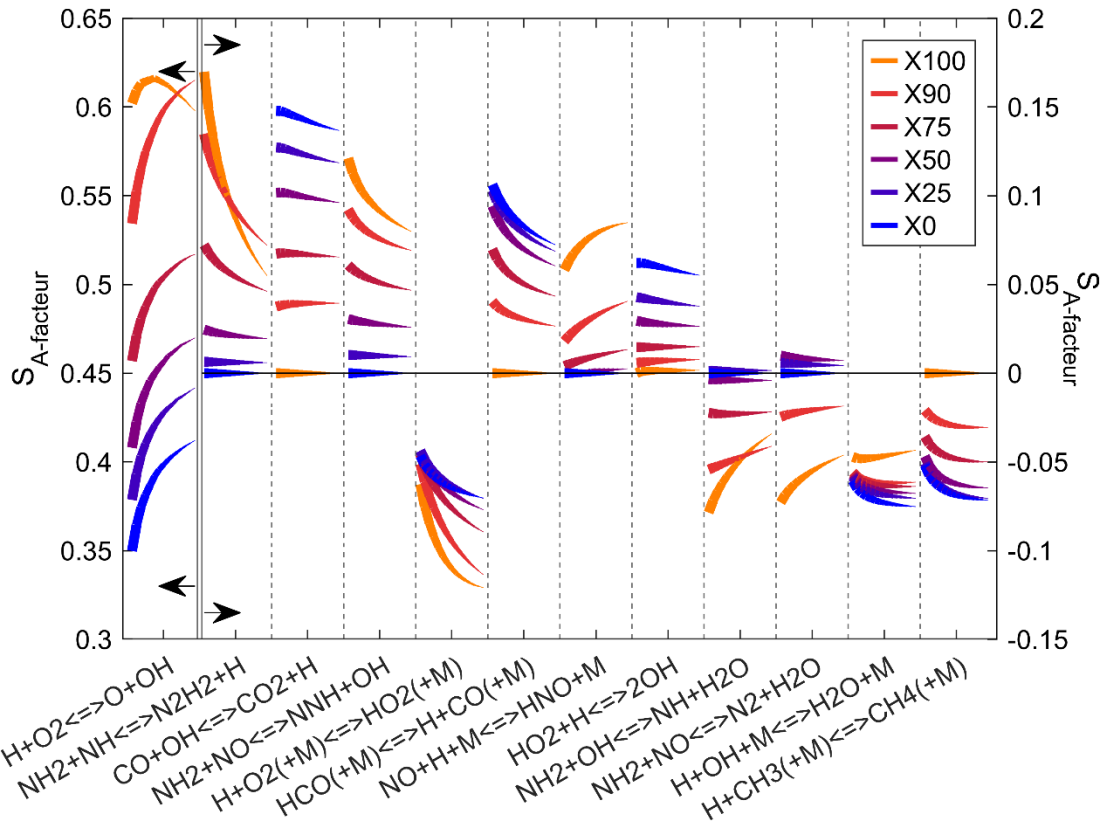


Figure 3.28 - Analyse de sensibilité sur la vitesse de flamme avec le mécanisme CEU. L'épaisseur du trait correspond à l'évolution de la pression entre 1 bar (épais) à 8 bar (étroit) et la couleur correspond à la fraction molaire d'ammoniac (X).

3.5.5.1 Validation d'une corrélation de la vitesse de flamme en fonction de la pression et de la température

Ces deux conditions initiales permettent d'atteindre différents couples de pression et de température fournissant les dépendances à la température et la pression des vitesses de flammes. Les dépendances de la pression et de la température sont généralement exprimées à l'aide de l'équation (3.33). P_{ref} et T_{ref} sont considérés comme 1 bar et 423,15 K respectivement.

$$S_{L,u}^0(T, P) = S_{L,u}^{0,Ref}(T_{Ref}, P_{Ref}) \left(\frac{T}{T_{Ref}} \right)^\alpha \left(\frac{P}{P_{Ref}} \right)^\beta \quad (3.33)$$

En considérant α et β constants, les valeurs sont déterminées en utilisant une routine de minimisation des erreurs. L'incertitude est définie comme la dérivée partielle de l'équation (3.33) en fonction de α et β respectivement et exprimée comme suit :

$$\Delta\alpha = \frac{\Delta S_{L,u}^0}{S_{L,u}^{0,Ref} \left(\frac{P}{P_{Ref}}\right)^\beta \ln\left(\frac{T}{T_{Ref}}\right) \left(\frac{T}{T_{Ref}}\right)^\alpha} \quad (3.34)$$

$$\Delta\beta = \frac{\Delta S_{L,u}^0}{S_{L,u}^{0,Ref} \left(\frac{T}{T_{Ref}}\right)^\alpha \ln\left(\frac{P}{P_{Ref}}\right) \left(\frac{P}{P_{Ref}}\right)^\beta} \quad (3.35)$$

La Figure 3.29 montre l'évolution des coefficients de dépendance à la température et à la pression en fonction du rapport NH_3 pour les mélanges. Le coefficient de dépendance à la température pour l'éthanol, Figure 3.29.a semble être légèrement plus élevé par rapport à [183] alors que pour l'ammoniac pur, ces coefficients sont comparables à [21]. Les différences observées sont liées à la gamme de température considérée. Dans l'étude actuelle, la température maximale atteinte à la fin de la propagation de la flamme est d'environ 650 K, ce qui est nettement supérieur aux conditions de température testées dans d'autres études. Les valeurs des coefficients de dépendance à la pression pour les carburants purs, Figure 3.29.b sont similaires à la littérature pour l'éthanol [155] et l'ammoniac [181], ce qui est cohérent car les plages de pression testées sont presque similaires. La sensibilité à la température et à la pression est plus élevée pour l'éthanol pur que pour l'ammoniac pur. Les données expérimentales, Figure 3.29.a, mettent en évidence un comportement linéaire décroissant en fonction de la teneur en ammoniac pour la dépendance à la température. La Figure 3.29.b montre une augmentation non-monotone du coefficient de dépendance à la pression avec l'augmentation de la teneur en ammoniac. Concernant les mécanismes cinétiques, les deux sont relativement en accord avec les valeurs expérimentales du côté de l'éthanol mais ils dévient des données expérimentales à partir de 25-50% d'ammoniac pour α , Figure 3.29.a. Pour la dépendance à la pression β , seul le mécanisme Shrestha-PCRL reproduit convenablement l'évolution en fonction du ratio d'ammoniac alors que le CEU sous-estime les mélanges à forte teneur en ammoniac.

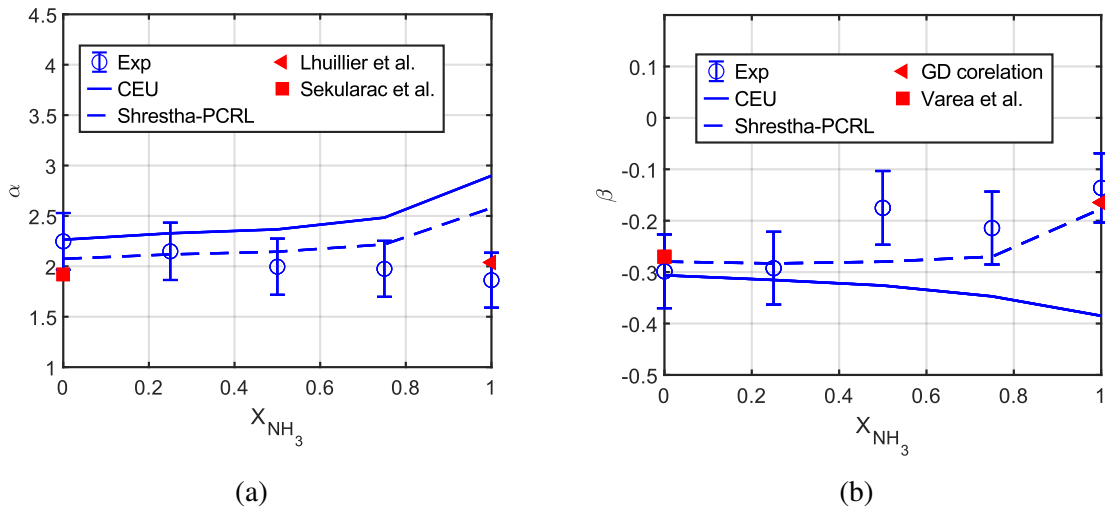


Figure 3.29 - Comparaison entre les coefficients de dépendance (a) à la température et (b) à la pression des mécanismes et des données expérimentales

Cependant, l'hypothèse d'une évolution linéaire pour les deux coefficients a été retenue et une corrélation est ajustée avec cette tendance en fonction du rapport d'ammoniac. La corrélation est :

$$Sl(T_{Ref}, P_{Ref}, X) = A3 X^3 + A2 X^2 + A1X + A0 \quad (3.36)$$

$$\alpha(X) = \alpha_1 X + \alpha_0 \quad (3.37)$$

$$\beta(X) = \beta_1 X + \beta_0 \quad (3.38)$$

Avec $T_{Ref} = 423,15 K$ et $P_{Ref} = 1 bar$.

Le Tableau 3.7 montre les valeurs des constantes de la corrélation pour l'ammoniac/éthanol.

Tableau 3.7 - Valeurs des constantes de la corrélation

A3	A2	A2	A0	α_1	α_0	β_1	β_0
-24,5	29,0	-61,2	72,7	-0,24	2,13	0,11	-0,27

La Figure 3.30 montre l'évolution des coefficients de dépendance à la température et la pression pour la corrélation et les valeurs expérimentales. L'hypothèse d'une tendance linéaire est justifiée par la bonne concordance trouvée entre les deux.

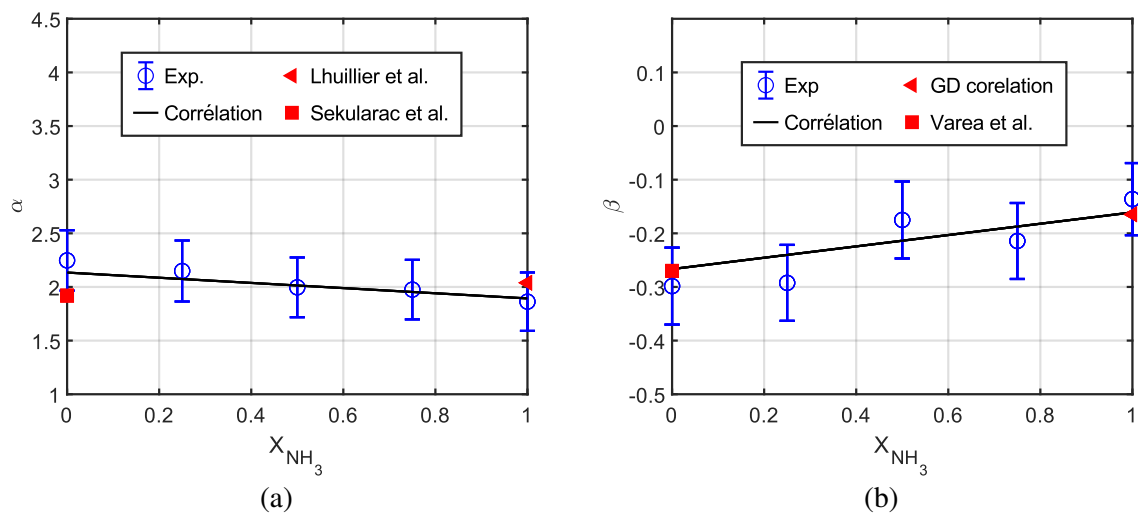


Figure 3.30 - Comparaison entre les coefficients de dépendance à la température (a) et à la pression (b) de la corrélation et des données expérimentales

La Figure 3.31 montre les performances de la corrélation, en ligne continue, à reproduire les données expérimentales. Le coefficient de corrélation est de 0,999 montrant un très bon accord entre les données expérimentales et la corrélation. Pour les deux conditions initiales, 1 bar et 2 bar, la corrélation passe dans les traces expérimentales montrant une bonne reproduction des données expérimentales. La seconde corrélation, ligne discontinue, considère la vitesse de référence déterminée avec la corrélation de la section 3.5.3. Elle est aussi performante à reproduire les évolutions de pression et de température pour l'ensemble des mélanges.

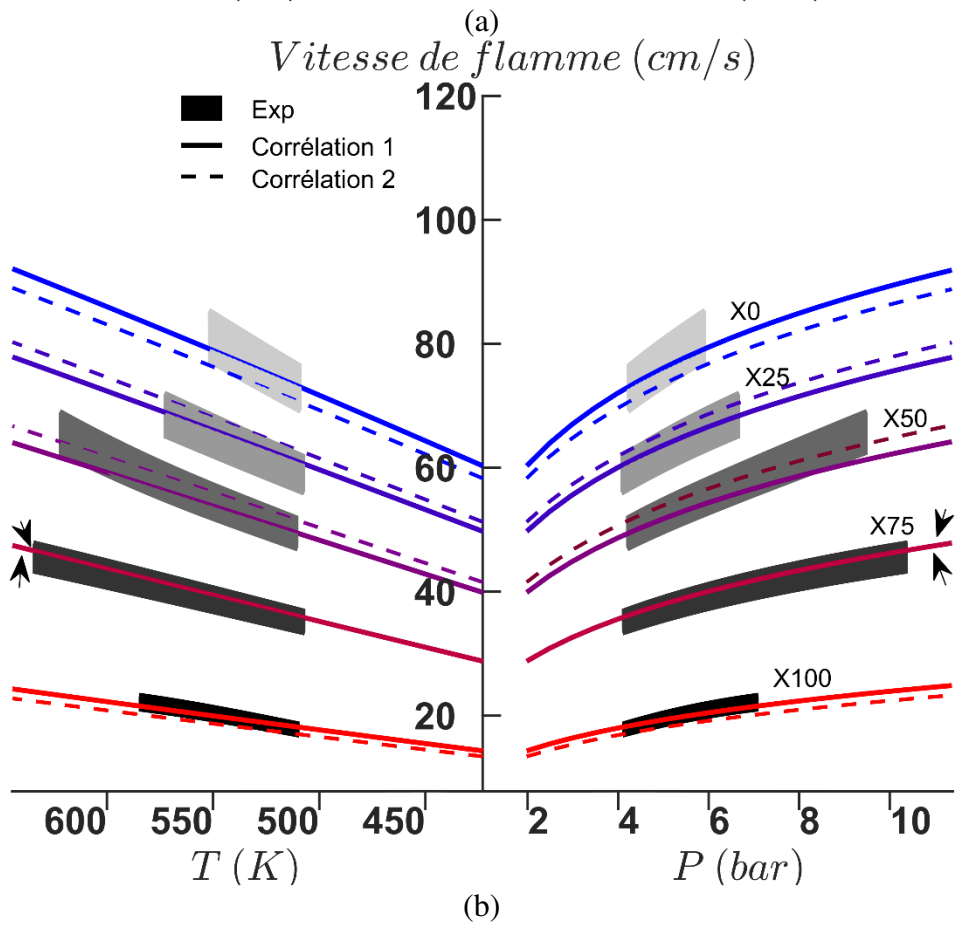
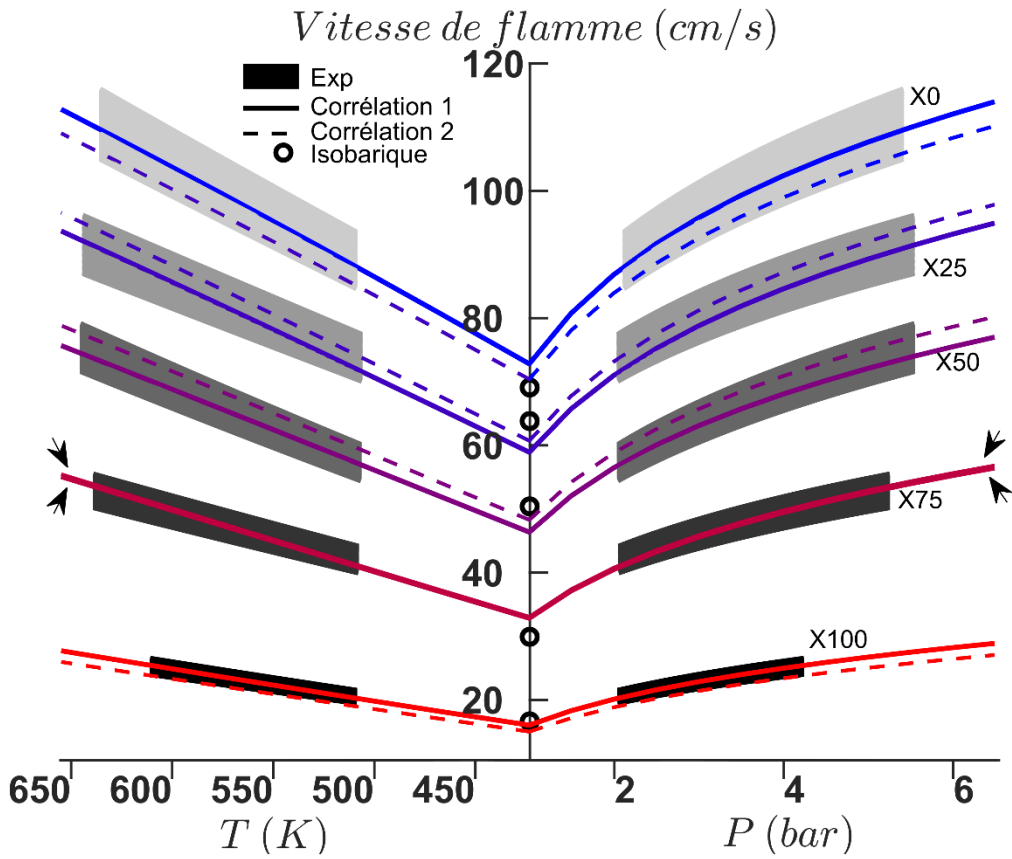


Figure 3.31 - Comparaison entre les vitesses de flammes prédites par les corrélations et expérimentales pour l'ensemble des mélanges pour $P_0=1$ bar (a) et $P_0=2$ bar (b) à $T_0=423$ K

La corrélation 2 qui regroupe l'ensemble des dépendances de la vitesse flamme (richesse, teneur en ammoniac, pression et température) est exprimée ci-dessous ainsi que toutes les constantes :

$$S_{L,u}^0(\Phi, X, T, P) = (a(X) - (b(X) - \Phi)^2 c(X)) \left(\frac{T}{T_{Ref}} \right)^\alpha \left(\frac{P}{P_{Ref}} \right)^\beta \quad (3.39)$$

$$\alpha(X) = -0,24 X + 2,13 \quad (3.40)$$

$$\beta(X) = 0,11 X - 0,27 \quad (3.41)$$

$$a(X) = -22,3674 X^2 - 33,5843 X + 71,2983 \quad (3.42)$$

$$b(X) = -0,0063 X + 1,0655 \quad (3.43)$$

$$c(X) = -40,3068 X^2 - 98,1514 X + 240,6207 \quad (3.44)$$

$$T_{Ref} = 423 K$$

$$P_{Ref} = 1 bar$$

3.5.6 Amélioration du mécanisme cinétique

La récente collaboration avec Shrestha K. (Los Alamos National Laboratory et Brandenburg University of Technology) a permis l'amélioration du modèle cinétique sur nos conditions. En partant du travail précédent [31], plusieurs paramètres cinétiques ont été améliorés à partir de ces nouvelles mesures de vitesse de flamme laminaire. Les sous-mécanismes de NH, NH₂, NH₃, N_xH_y, H₂NO, HONO, HNO₂, et HNO ont été modifiés en se basant sur la littérature récente et de nouvelles réactions du sous mécanisme N_xH_y ont été ajoutées. Au total 51 réactions ont été améliorées dans le nouveau mécanisme, dont des réactions importantes pour les interactions entre les familles des espèces azotées et carbonées.

La Figure 3.32 compare les résultats expérimentaux de cette étude et les différents mécanismes disponibles dans la littérature Stagni et al. [184], Zhang et al. [185], Zhang et al. [173], Zhou et al. [186] et He et al. [187], le mécanisme amélioré et l'ancienne version de Shrestha et al. [31].

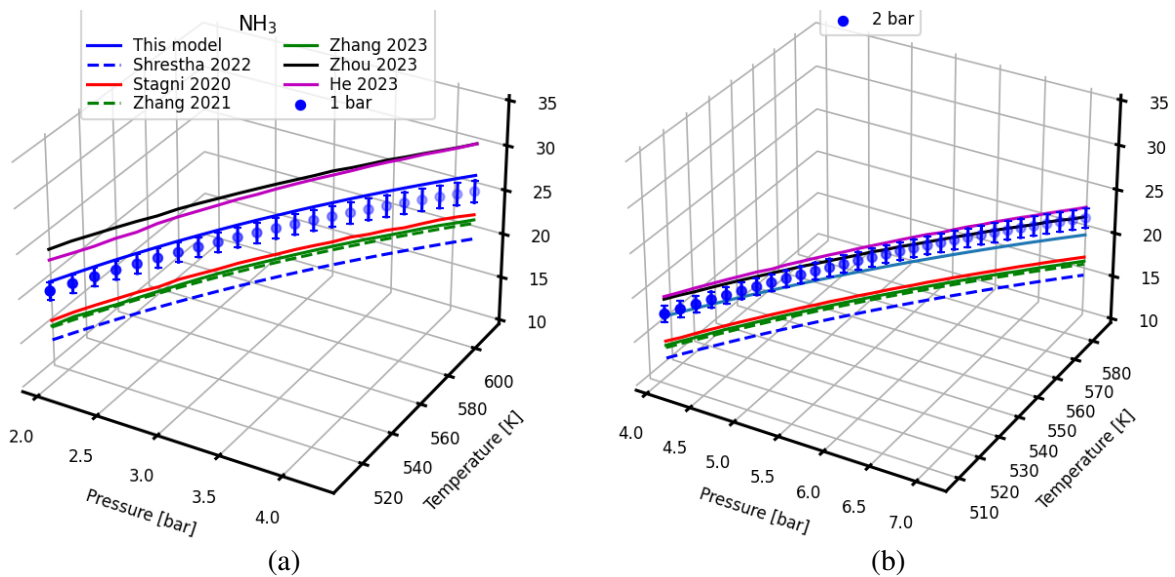


Figure 3.32 – Comparaison des mesures expérimentales des vitesses de flammes et du mécanisme amélioré pour l'ammoniac pur pour les deux conditions de pressions initiales 1 bar (a) et 2 bar (b) [188]

Pour la condition initiale à 1 bar, Figure 3.32.a, les deux mécanismes de He et Zhou surestiment les mesures expérimentales. Quatre autres mécanismes sous-estiment les vitesses de flammes (Stagni et al., Zhang et al. 2021 et 2023 et l'ancienne version du mécanisme de Shrestha et al.). Le mécanisme amélioré de Shrestha et al. est le plus performant comparé à l'ensemble des autres mécanismes. A 2 bar, Figure 3.32.b, le mécanisme amélioré et les mécanismes He et al. et Zhou et al. prédisent bien les mesures expérimentales alors que les autres mécanismes les sous-estiment.

La Figure 3.33 montre les résultats du mécanisme amélioré contre les mesures expérimentales de vitesses de flammes pour les mélanges d'ammoniac et d'éthanol et pour l'éthanol pur. Les mesures faites à 1 bar de pression initiale (courbes bleues), sont les mieux reproduites par le mécanisme. Les données simulées sont toutes dans les barres d'incertitude expérimentales. A 2 bar de pression initiale (courbes vertes), les mesures sont correctement représentées. Cependant, pour les très fortes pressions et températures, le mécanisme dévie en sous-estimant les vitesses de flammes.

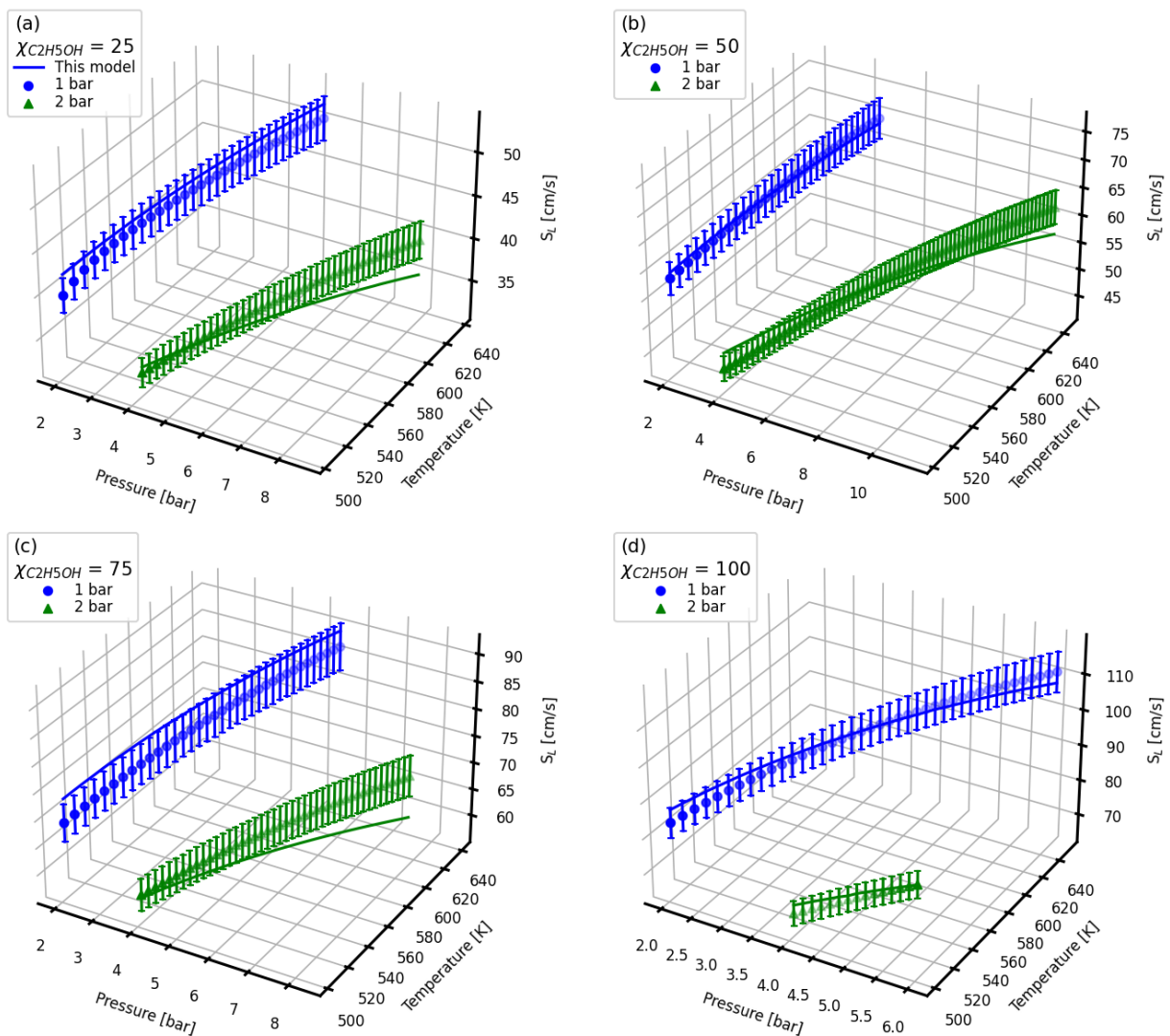


Figure 3.33 – Comparaison des mesures expérimentales des vitesses de flammes et celles prédites par le mécanisme amélioré pour les mélanges et l'éthanol pur pour les deux conditions de pressions initiales 1 et 2 bar [188]

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, les vitesses de flammes laminaires des mélanges ammoniac/éthanol ont été étudiées expérimentalement et prédites par des simulations cinétiques. Deux méthodes expérimentales et complémentaires ont été utilisées pour mesurer ces vitesses. La première se base sur l'expansion de flamme sphérique étirée à pression constante et la deuxième se base sur l'expansion de flamme sphérique supposée non-étirée à volume constant. Ces deux méthodes ont permis d'obtenir les vitesses de flammes avec différents mélanges et différentes richesses à 423 K et 1 bar et d'atteindre des couples de pression et de température représentatifs pour les conditions de propagation au moment de l'allumage dans un moteur à allumage commandé, par exemple. Il a été remarqué que l'ajout de 25% d'éthanol permet de doubler la vitesse de flamme de l'ammoniac et que l'augmentation des vitesses de flammes n'est pas linéaire avec le ratio d'éthanol. Un mécanisme cinétique a été développé à partir d'une fusion de deux mécanismes chimiques : Shrestha et PCRL, pour reproduire au mieux les données expérimentales. Ce mécanisme est fidèle aux données expérimentales pour les conditions 423 K et 1 bar excepté pour le mélange X75 et pour les évolutions isentropiques des mélanges X100, X75 et X50 à la stœchiométrie. Cependant, le mécanisme CEU est meilleur pour les conditions à hautes pressions et températures, plus représentatives des conditions moteur. Il sera par la suite utilisé pour l'étude des performances et des émissions polluantes dans un moteur à allumage commandé. Les deux analyses de sensibilité des deux mécanismes ne montrent aucune interaction directe entre le carbone et l'azote. Toutefois, ces deux analyses ont montré le rôle particulier de HO_2 à travers les réactions $\text{O}+\text{OH}+\text{M}\rightleftharpoons\text{HO}_2+\text{M}$, $\text{H}+\text{HO}_2\rightleftharpoons 2\text{OH}$ et $\text{H}+\text{O}_2(+\text{H}_2\text{O})\rightleftharpoons\text{HO}_2(+\text{H}_2\text{O})$, la décomposition de HCO avec la réaction $\text{HCO}(+\text{M})\rightleftharpoons\text{H}+\text{CO}(+\text{M})$ et l'oxydation de CO avec $\text{CO}+\text{OH}\rightleftharpoons\text{CO}_2+\text{H}$ entre l'ajout d'éthanol et la vitesse de flamme. Les longueurs de Markstein ont été déterminés, montrant une très forte dépendance à la présence d'éthanol. Les coefficients de dépendance à la température et à la pression ont été déterminés pour la condition stœchiométrique et montrent globalement une évolution linéaire avec le ratio d'ammoniac. De plus, une corrélation de la vitesse de flamme en fonction du pourcentage d'ammoniac, de la richesse, de la température et de la pression a été développée, utilisable pour les simulations CFD ou la prédiction de vitesse de flamme en condition moteur.

Ce travail a permis la publication d'un article [189] et la présentation en conférences :

Publications :

Pelé R., Bréquigny P., Mounaïm-Rousselle C., Dayma G., Halter F., Laminar flame speed of ethanol/ammonia blends—An experimental and kinetic study, FUEL communications, <https://doi.org/10.1016/j.jfueco.2022.100052>

Shrestha Krishna P., Giri Binod R., **Pelé Ronan**, Adil Mohammad, Aljohani Khalid, Elkhazraji Ali, Brequigny Pierre, Mauss Fabian, Halter Fabien, Mounaïm-Rousselle Christine, A detailed chemical kinetic modeling and experimental study of oxidation of ammonia and its blend with methanol and ethanol at elevated pressure and temperature (article en préparation)

Conférences :

Pelé R., Dayma G., Mounaïm-Rousselle C., Brequigny P., Halter F.

Experimental and numerical study of laminar flame speed of ammonia/ethanol and ammonia at high pressure and temperature, 12th Mediterranean Combustion Symposium, 2023

Shrestha K. P., Giri B. R., **Pelé R.**, Adil M., Aljohani K., Elkhazraji A., Brequigny P., Mauss F., Halter F., Mounaïm-Rousselle C., An experimental and kinetic modeling study of the combustion behavior of ammonia blended with methanol and ethanol at relevant engine conditions, 2nd Symposium on Ammonia Energy, 2023

Chapitre 4

Étude des performances et des émissions polluantes des mélanges ammoniac/éthanol dans un moteur à allumage commandé

Plusieurs études ont montré le potentiel de l'ammoniac comme carburant dans les moteurs à combustion interne, principalement mélangé à un autre carburant pour favoriser les propriétés d'allumage/combustion, comme concluent Mounaïm-Rousselle et Brequigny [190] et Dimitriou et Javaid [34]. Kurien et al. [191] ont également examiné l'utilisation de l'ammoniac dans les moteurs à allumage par compression. Les propriétés de l'auto-inflammation de l'ammoniac (température élevée), impliquent soit un fort taux de compression soit l'ajout d'une bougie comme indiqué dans [192,193] soit l'inflammation grâce à l'injection d'une quantité pilote de carburant plus réactif [3].

Le moteur à allumage commandé présente l'avantage de permettre l'optimisation du phasage de la combustion par la maîtrise du phasage de l'allumage. Récemment, Lhuillier et al. [194] ont confirmé que l'ammoniac avec 5% en volume d'hydrogène est un mélange approprié pour les moteurs à allumage commandé actuels, sans aucune modification du moteur proprement dite. Toutefois, le mélange ammoniac/air était dans cette étude fait en amont de l'admission, sans injection mais dans une géométrie de chambre à combustion similaire à une géométrie de type injection directe. Mounaïm-Rousselle et al. [195] ont exploré la possibilité de faire fonctionner un moteur diesel avec un mélange ammoniac/H₂, en ajoutant une bougie d'allumage, et ce pour différentes pressions d'admission, régimes moteur et taux de compression. Ils ont conclu que l'utilisation de la chambre de combustion diesel est bénéfique pour la combustion du NH₃ grâce au taux de compression plus élevé et malgré une aérodynamique non optimisée pour les flammes de prémélange. Une récente étude, basée sur des simulations [196] a mis en évidence une augmentation de la puissance d'un moteur alimenté avec un mélange essence/éthanol, jusqu'à 1,4 % lorsque 10 % en volume du mélange est remplacé par l'ammoniac, avec toutefois, un effet négatif sur les émissions de CO et de HC. L'étude expérimentale de Haputhanthri et al. [197] se concentre sur ce même mélange ternaire dans un moteur à allumage commandé à injection directe. Le mélange d'essence, d'éthanol 20 % et d'ammoniac 12,9 % en volume a été identifié comme le mélange optimal en termes de puissance moteur montrant l'impact positif de l'ammoniac, et pour la première fois par une injection directe. Cela est non seulement dû au mécanisme réactionnel du mélange mais aussi à la solubilité totale de l'ammoniac dans l'éthanol en phase liquide qui, dû à la forte différence de pression de vapeur saturante [133] va générer une atomisation effervescente améliorant la vaporisation du mélange [45], comme vu précédemment dans les chapitres 14 et 2.

Il est donc intéressant d'évaluer le potentiel de l'ammoniac mélangé au bio-éthanol comme carburant alternatif, à faible impact environnemental pour les moteurs à combustion interne. C'est l'objectif de ce chapitre qui, à notre connaissance, fournit les premières données sur les performances et les émissions polluantes pour les mélanges ammoniac/éthanol dans un moteur à allumage commandé à injection directe.

4.1 Dispositif expérimental

Les expériences ont été menées dans un moteur monocylindre typé recherche, avec une course de piston allongée et basé sur PSA-EP6. Le piston est plat avec une chambre de combustion en toit générant un mouvement de type « tumble ». Les spécifications du moteur sont indiquées dans le Tableau 4.1, et plus d'informations peuvent être trouvées dans [193]. Le moteur est entraîné par un moteur électrique, pour maintenir le régime, ici fixé à 1000 tr/min. Un encodeur optique Kubler est fixé sur l'arbre afin de régler la position angulaire avec une résolution de 0,1 degré d'angle vilebrequin (ou CAD : Crank Angle Degree). La fermeture de la soupape d'admission est à 180 CAD avant le Point Mort Haut (PMH) et l'ouverture de la soupape d'échappement à 150 CAD après le PMH. Un capteur de pression piézoélectrique, AVL, refroidi par eau, avec une résolution de 0,1 CAD fournit les mesures de pression cylindre. Les températures et pressions d'admission et d'échappement du moteur sont enregistrées à l'aide de thermocouples de type K et de capteurs de pression absolue piézo-résistifs. La pression absolue du cylindre est obtenue en la calant avec la pression d'admission absolue moyenne (P_{in}), 20 CAD pendant la phase d'admission.

Tableau 4.1 – Caractéristiques du moteur

	SI (EP6 LC)
Cylindrée (L)	0,535
Course (mm)	115
Alésage (mm)	77
Longueur de bielle (mm)	177
Taux de compression	11,75
Nombre de soupapes	4
Températures du liquide refroidissement et de l'huile (°C)	80

La bougie utilisée est d'origine avec un temps de charge de la bobine réglé à 2 ms, correspondant à environ à une énergie de 80 mJ. Les débits d'air, préchauffés à la température d'admission ont été mesurés et contrôlés à l'aide de débitmètres massiques thermiques Brooks avec une précision de +/- 0,7 %. L'éthanol est préalablement mélangé à l'ammoniac avec le banc mélange (Chapitre 1) mis en place puis stocké dans un réservoir. Le mélange est pressurisé avec de l'hélium à 120 bar et injecté via un injecteur Bosch direct GDI (7 trous de 150 μm de diamètre, présenté Chapitre 2) situé au centre de la culasse. Un schéma de la configuration expérimentale est donné sur la Figure 4.1.

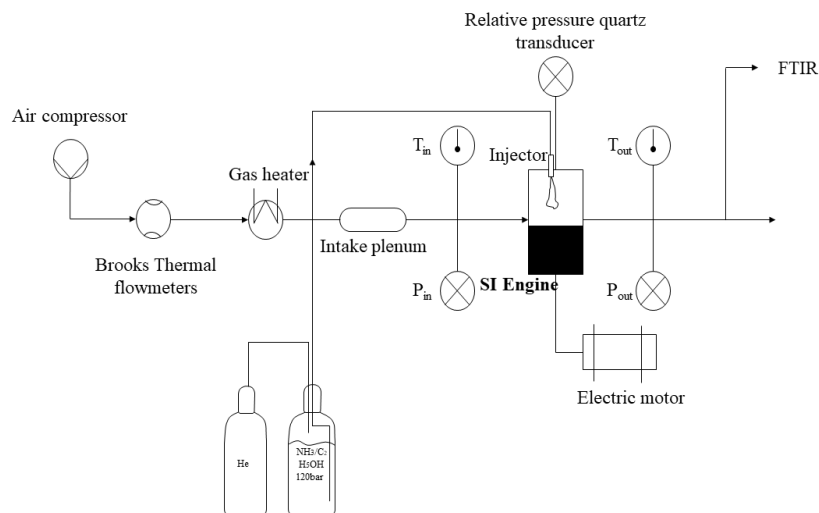


Figure 4.1 – Dispositif expérimental

La caractérisation de la masse débitée a été mesurée par pesée avec l'injecteur étudié : le carburant est injecté dans un réservoir étanche et préalablement vidé de tout gaz puis pesé avec une balance de précision de 10 mg avant et après injection pour plusieurs durées d'injection allant de 1 ms à 25 ms et ce pour 50 injections consécutives. La masse moyenne par injection est déduite avec une incertitude de 0,2 mg. Elles sont tracées en fonction des durées d'injection sur la Figure 4.2. La pente de la droite correspond ainsi au débit massique moyen. Un coefficient de corrélation supérieur à 0,99 avec une droite a été obtenu pour tous les mélanges. L'incertitude sur le débit est de l'ordre de 0,001 mg/ms en prenant en compte l'incertitude des mesures. Elle est par la suite négligée pour le calcul d'incertitude du coefficient de décharge.

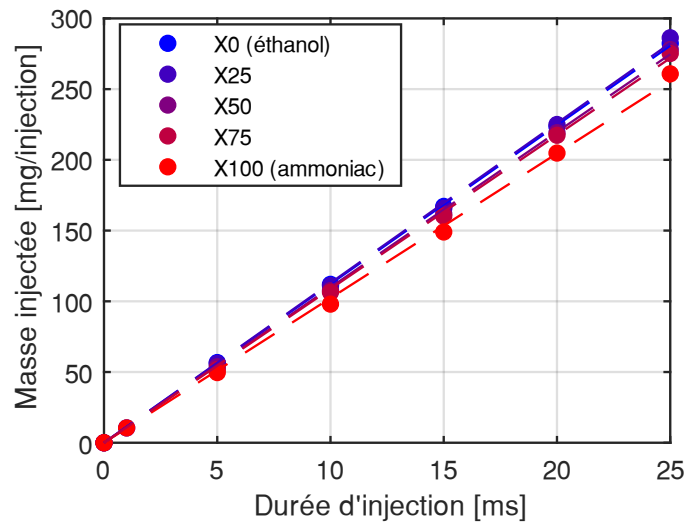


Figure 4.2 – Évolutions des masses moyennes injectées selon la durée d'injection et pour les 5 mélanges ammoniac/éthanol

Les coefficients de décharge peuvent ainsi être estimés en faisant le rapport entre le débit massique expérimental et théorique, comme indiqués dans le Tableau 4.2. Les calculs d'incertitude du coefficient de décharge sont détaillés en Annexe E. La principale source d'incertitude est l'augmentation de la pression à l'intérieur de l'enceinte. En effet, lors de l'injection, la pression atteint la pression de vapeur saturante du mélange. Cet effet est sans impact pour l'éthanol pur car sa pression de vapeur saturante est plus basse que celle de l'ammoniac, 5,8 kPa et 8,8 bar respectivement. Par conséquent, l'augmentation de la pression ne peut pas être négligée avec l'ammoniac pur.

Tableau 4.2 – Résultats des débits et des coefficients de décharges en fonction du mélange

	X0	X25	X50	X75	X100
Débit [mg/ms]	11,23	11,30	10,99	10,88	10,23
Cd	0,66±0,00	0,67±0,00	0,67±0,01	0,68±0,01	0,69±0,02

Traitement des données

Le taux de dégagement de chaleur apparent (aHRR) a été calculé à partir du post-traitement de la pression cylindre, acquise à une fréquence de 60 kHz, à partir de la première loi de la thermodynamique, comme suit :

$$aHRR = \frac{dQ}{d\theta} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} P \frac{dV_{Cyl}}{d\theta} + \frac{1}{\gamma - 1} P \frac{dP_{Cyl}}{d\theta} \quad (4.1)$$

Avec γ , P_{Cyl} , V_{Cyl} et θ , respectivement le rapport des capacités thermiques, la pression dans le cylindre, le volume et l'angle vilebrequin. La fraction de masse brûlée (BMF) est obtenue en intégrant le dégagement de chaleur en considérant un γ constant. Les durées des différentes phases de la combustion ont été déterminées en estimant les différents instants caractéristiques, nommés BMFXX, qui sont les degrés vilebrequin correspondant à XX% de la fraction massique brûlée notés en CAD. aHRR est ensuite recalculé à l'aide du rapport des capacités thermiques qui évoluent en fonction de l'angle vilebrequin en suivant la loi BMF précédente. Les pertes aux parois ont été modélisées par la relation suivante :

$$\frac{dQ_{Wall}}{d\theta} = \frac{1}{6N} h_c S_{Wall} (T_{Wall} - T_{Cyl}) \quad (4.2)$$

Avec N le régime moteur, h_c le coefficient de convection, S_{Wall} surface de paroi, T_{Wall} la température de surface et T_{Cyl} la température dans la chambre de combustion. Le modèle de Woshni a été utilisé pour estimer le coefficient d'échange h_c au niveau des parois de la chambre de combustion. Ce coefficient de convection a été optimisé en modifiant uniquement la valeur C_0 de l'équation (4.3) comme indiqué dans le Tableau 4.3 afin d'obtenir le bilan énergétique de l'équation (4.4).

$$h_c = C_0 \left(B^{-0.2} P_{Cyl}^{0.8} \left((C_1 C_m) + \frac{C_2 C_u T_{PMB}}{P_{PMB} V_{PMB}} (P_{Cyl} - P_0) \right)^{0.8} T_{Cyl}^{-0.53} \right) \quad (4.3)$$

Avec B l'alésage du cylindre, C_m la vitesse moyenne du piston, C_u la cylindrée du moteur et P_0 la pression cylindre sans combustion, PMB le point mort bas, $C_1=2,28$. C_2 est soit égal à $3,22e^{-3}$ pour les angles vilebrequin compris entre l'angle d'allumage (SIT) et l'angle correspondant à 90% de masse brûlée (BMF90) ou sinon =0.

$$\int_{SIT}^{BMF90} dQ_{Comb} = \int_{SIT}^{BMF90} dQ_{Wall} + \int_{SIT}^{BMF90} dQ = 0,9 m_{Fuel} LHV_{fuel} \eta_{Comb} \quad (4.4)$$

Mesure des polluants :

Les gaz d'échappement ont été analysés à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de chez Gasmét pour estimer les concentrations de H₂O, CO₂, NO, NO₂, CO, Total HC (THC) et NH₃. Quant à la mesure de la concentration de N₂O, la FTIR ne permettait pas une mesure fiable pour des teneurs inférieures à 50 ppm, or pour les essais de cette étude, aucune détection supérieure à ce seuil de détection n'a été constatée.

Tableau 4.3 – Valeurs de C_0 et du coefficient isentropique pour les gaz frais et brûlés

	CH_4	X_0	X_{25}	X_{50}	X_{75}	X_{100}
C_0	21,13	10,92	9,78	18,18	23,02	31,62
$\gamma_{unburned}$	1,37	1,34	1,34	1,34	1,35	1,35
γ_{burned}	1,27	1,27	1,27	1,27	1,27	1,27

4.1.1 Conditions expérimentales

Les performances et les émissions polluantes sont comparées en fonction des différentes compositions de carburant à PMI constante. Chaque condition de fonctionnement est réalisée avec un phasage d'allumage (noté SIT pour Spark Ignition Timing) optimal et une masse de carburant injectée minimale, permettant d'obtenir la PMI cible avec un coefficient de variation (COV) sur la PMI minimum (écart-type de la PMI sur la PMI moyenne). Ces valeurs cibles de la PMI ont été définies à partir d'expériences réalisées au préalable avec un mélange méthane/air stœchiométrique et ce, pour trois pressions d'admission, soit trois charges, comme indiqué sur le Tableau 4.4. Deux stratégies d'injection ont été explorées : la stratégie homogène qui correspond à un phasage d'injection à 175 CAD avant le point mort haut (PMH) combustion et la stratégie stratifiée avec une injection 90 CAD avant le PMH. Le début de l'injection est noté SOI (Start Of Injection). Les expériences ont été réalisées au régime constant de 1000 tr/min, une pression d'injection de 120 bar et une température d'admission de 80 °C.

Tableau 4.4 – Richesses équivalentes pour les différents mélanges ammoniac/éthanol permettant les PMI cibles obtenues avec le mélange stœchiométrique méthane/air

Pression admission (bar)	Φ_{CH_4}	PMI_{CH_4}	Φ_{X0}	Φ_{X25}	Φ_{X50}	Φ_{X75}	Φ_{X100}
0,5	1	2,8	0,75	0,8	0,8	0,92	X
1	1	7,9	0,75	0,74	0,75	0,8	1,03
1,5	1	12	0,79	0,74	0,77	0,79	0,97

Les rendements thermiques et de combustion sont définis comme suit :

$$\eta_{Thermal} = \frac{PMI \cdot V_{Cyl}}{PCI_{Fuel} \cdot n_{Fuel}} \quad (4.5)$$

$$\eta_{Combustion} = 1 - \frac{PCI_{CO} X_{CO, Exhaust} + PCI_{C_2H_5OH} X_{THC, Exhaust} + PCI_{NH_3} X_{NH_3, Exhaust}}{PCI_{C_2H_5OH} (1 - X_{NH_3}) + PCI_{NH_3} X_{NH_3}} \quad (4.6)$$

$$PCI_{Fuel} = (1 - X_{NH_3}) PCI_{C_2H_5OH} + PCI_{NH_3} X_{NH_3} \quad (4.7)$$

Avec les pouvoirs calorifiques inférieurs $PCI_{C_2H_5OH} = 1234,8 \text{ kJ/mol}$ et $PCI_{NH_3} = 316,8 \text{ kJ/mol}$, $PCI_{CO} = 283,4 \text{ kJ/mol}$ et V_{Cyl} la cylindrée et n_{Fuel} la quantité molaire de carburant .

4.1.2 Modélisation cinétique

Le modèle 0D Moteur à allumage par étincelle à deux zones dans Chemkin Pro - Ansys a été utilisé pour simuler les conditions expérimentales afin d'aider l'analyse. Les BMF10, BMF50, BMF90 et SIT expérimentaux sont les données d'entrée pour ajuster la fonction de Wiebe pour la simulation 0D intégrée. Comme le modèle considère des conditions de parfait prémélange, seules les conditions homogènes ont été modélisées. Les pertes de chaleur sont calculées dans la simulation par la mise en œuvre du coefficient de transfert de chaleur h_c , en fonction de l'angle vilebrequin, estimé à l'étape de post-traitement des données expérimentales avec l'équation (4.3). Le mécanisme cinétique utilisé est le CEU [42] car comme vu au Chapitre 3, il est performant à reproduire les vitesses de flammes laminares à haute pression et température. La corrélation de vitesse de flamme laminaire déterminée au Chapitre 3 sera utilisée pour estimer la vitesse de flamme au moment de l'allumage.

4.2 Résultats

Les résultats présentés correspondent à la pression d'admission fixée à 1 bar ($PMI=7,9$ bar) pour les deux stratégies homogènes et stratifiées pour limiter le nombre de graphiques, les autres conditions sont présentés en Annexe G. Il est remarqué les mêmes tendances pour les trois pressions d'admission.

4.2.1 Stratégie d'injection homogène

La stratégie homogène correspond à un SOI à 175 CAD avant le PMH pour assurer un mélange homogène avant l'allumage. Les points de référence du méthane sont ajoutés aux graphiques. Dans le cas de l'ammoniac pur, l'injection a dû être beaucoup plus tôt dans le cycle, à 340 CAD avant le PMH Combustion, en raison du COV_{PMI} trop élevé.

L'étude de Mercier et al. [193] utilise exactement le même dispositif expérimental avec les mêmes caractéristiques moteur. Ils ont étudié les performances et les émissions de l'ammoniac pur dans un moteur à allumage commandé pour les mêmes conditions opératoires à l'exception de la température d'admission qui a été fixée à 50°C et que le mélange air/carburant est prémélangé dans le plénum d'admission. Cette étude servira de comparaison pour les points fonctionnant à l'ammoniac pur en condition homogène.

4.2.1.1 Performances

Comme on peut le remarquer sur la Figure 4.3.a, le PCI du mélange, diminue lentement jusqu'à 50% de NH_3 dans le mélange puis plus fortement en raison de la forte différence entre le PCI de l'éthanol et de l'ammoniac, c'est-à-dire un rapport de 1,5. Par conséquent jusque X50, la masse injectée est sensiblement identique mais augmente fortement pour obtenir la même PMI (IMEP). Figure 4.3.b montre les évolutions de la pression en fonction de l'angle de vilebrequin pour les différentes compositions de carburant. La pression maximale est du même ordre de grandeur pour tous les mélanges et est atteinte environ à 12 CAD après le PMH de par le réglage du SIT. Le COV, inférieur à 1,5 % pour l'éthanol pur et les mélanges et inférieur à 5 %, pour l'ammoniac pur sur la Figure 4.3.c, met en évidence une bonne stabilité du moteur. L'évolution du taux de dégagement de chaleur apparent, Figure 4.3.d, montre un maximum qui diminue en fonction de l'augmentation de la teneur en ammoniac : le maximum de l'ammoniac est inférieur de 40 % à celui de l'éthanol pur. La aHRR s'étale avec l'ajout d'ammoniac, 30 CAD sont nécessaires pour dégager la quasi-totalité de la chaleur pour l'éthanol pur contre 60 CAD pour l'ammoniac. Cette durée plus longue pour dégager la chaleur est clairement visible sur l'évolution de la BMF (Figure 4.3.e).

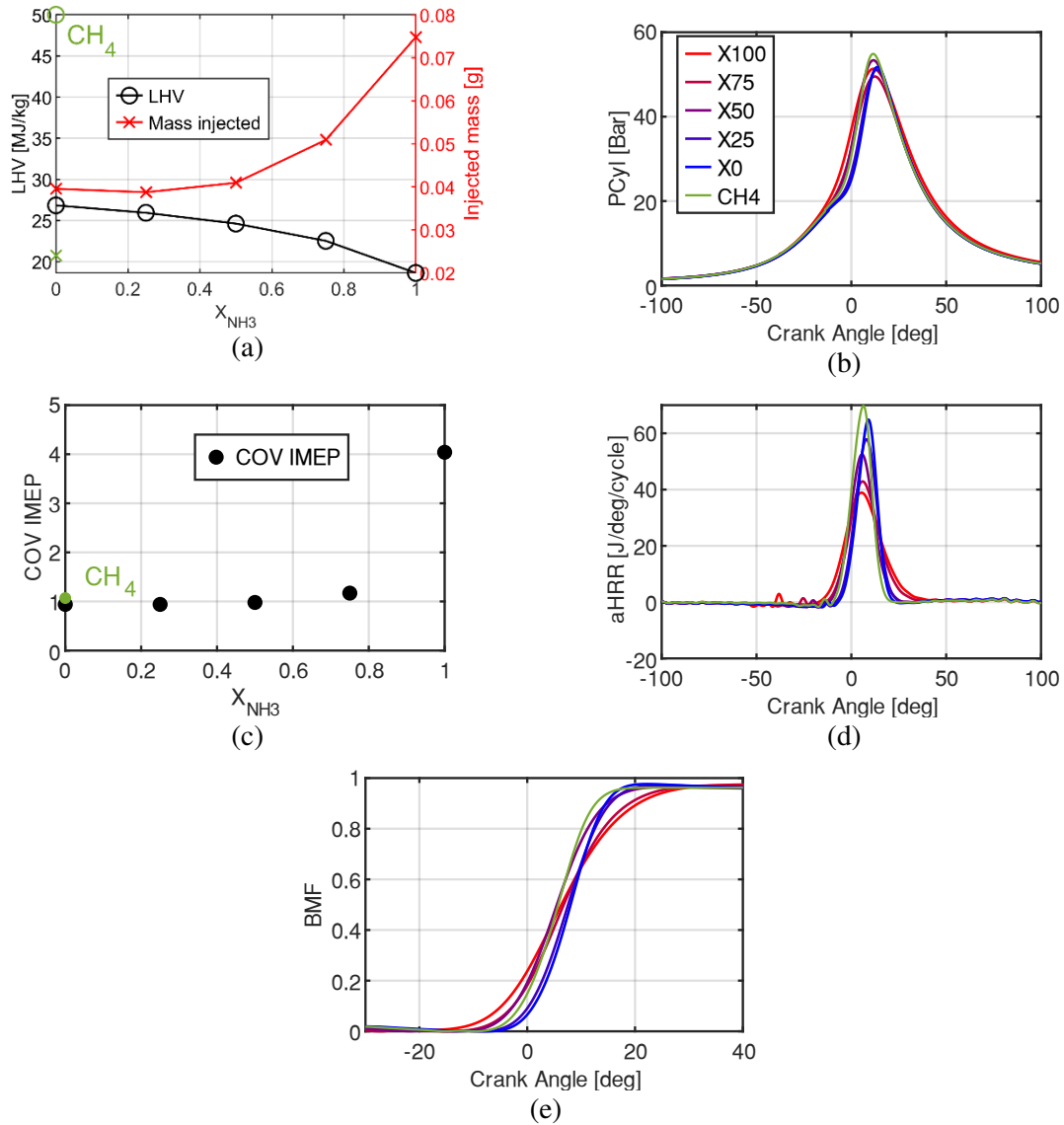


Figure 4.3 – Caractéristiques de combustion en fonction du mélange ammoniac/éthanol, (a) le PCI et la consommation de carburant, (b) la pression de la chambre, (c) la stabilité cycle à cycle donnée par le COV sur la PMI, (d) le taux de dégagement de chaleur apparent et (e) la fraction massique brûlée à 1 bar de pression d'admission, en stratégie d'injection homogène.

Figure 4.4.a montre les durées des différentes phases de la combustion comme BMF90-BMF10, la durée totale de combustion, BMF10-SIT, le développement du noyau de flamme, et BMF50-BMF10, la première phase de propagation de flamme auto-entretenue. Une augmentation non linéaire avec la teneur en ammoniac est observée en particulier pour le développement du noyau de flamme et la durée totale.

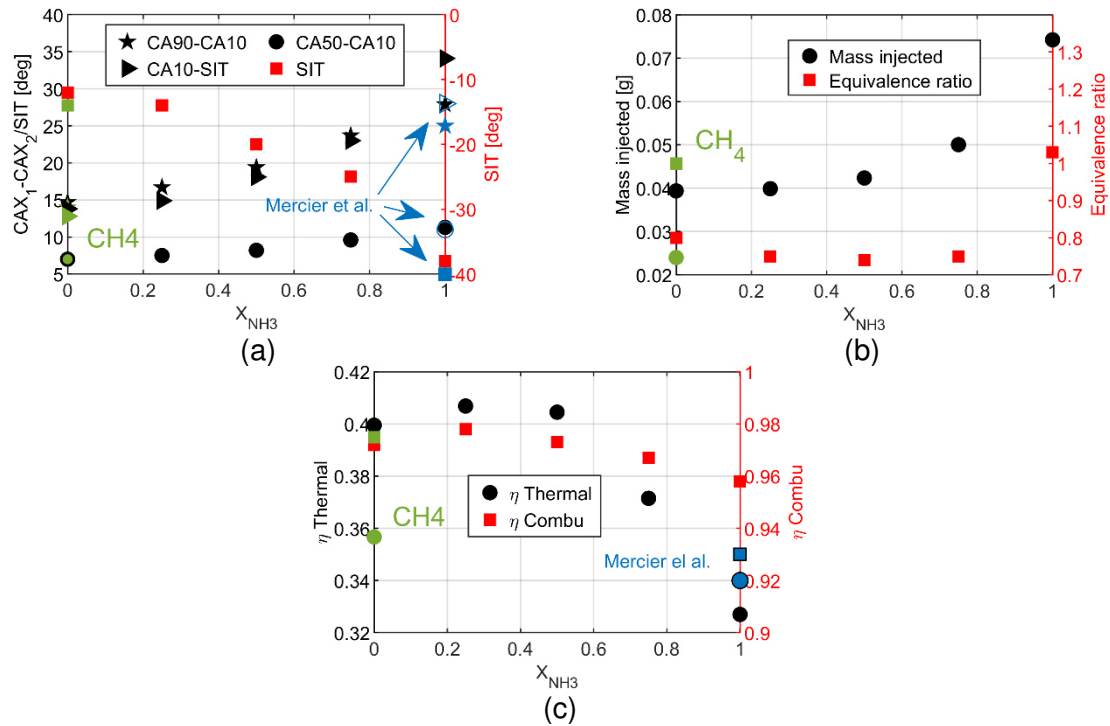


Figure 4.4 – Évolutions (a) des différentes durées de combustion, (b) de la consommation de carburant et de la richesse globale et (c) des rendements thermiques et de combustion pour toutes les compositions de carburant à 1 bar de pression d'admission et dans des conditions homogènes.

En raison de ces durées de combustion, le phasage de l'allumage doit être avancé quand la teneur en ammoniac est importante pour conserver une PMI optimale avec une consommation de carburant minimale, un écart de 25,8 CAD est constaté entre l'éthanol et l'ammoniac. La comparaison avec une injection indirecte, Mercier et al. [193] montre des durées de combustion proches et les SIT sont également similaires pour des richesses et des PMI semblables (1,0~1,03 et 7,4~7,9 bar respectivement). La consommation de carburant, indiquée sur la Figure 4.4.b, augmente avec la teneur en ammoniac pour contrebalancer la diminution du PCI (Figure 4.3.a). Le rendement de combustion, présenté Figure 4.4.c est maximum pour X25 puis diminue avec l'augmentation de l'ammoniac pour atteindre un minimum à 0,958. Le rendement thermique, Figure 4.4.c, a la même évolution que le rendement de combustion, atteignant jusqu'à 40,5% pour le X25, offrant de bonnes performances et un effet positif de l'ammoniac en considérant l'éthanol comme combustible principal. Le rendement thermique trouvé par Mercier et al. est proche de celui de ces travaux (33% Vs 34%). Le rendement de combustion trouvé par Mercier et al. est inférieur car ils ont mesuré en plus la quantité de H₂ à l'échappement rentrant en compte dans le calcul de rendement. En considérant leur teneur de H₂ à l'échappement pour la même richesse, le rendement de combustion est de 95% soit proche de l'étude de Mercier et al., 93,5%. Il faut souligner que la richesse globale, Figure 4.4.b, est pauvre pour l'éthanol pur et les mélanges mais à la stœchiométrie pour l'ammoniac pur. Cela s'explique par la stratégie d'injection en mélange homogène à 340 CAD avant le PMH pour l'ammoniac pur qui diminue le débit d'air d'admission et par conséquent augmente la richesse.

L'augmentation des durées de combustion et de l'avance à l'allumage (SIT) avec la teneur en ammoniac est fortement liée à la diminution de la vitesse de flamme laminaire, selon la teneur en ammoniac : l'ajout de 50% d'ammoniac par rapport à l'éthanol pur entraîne 41% de diminution allant jusqu'à 86% pour l'ammoniac aux conditions d'allumage respectives, comme illustrée Figure 4.5.a, en utilisant soit la simulation avec le mécanisme de CEU soit la corrélation développée au Chapitre 3 remise ici :

$$S_{L,u}^0(\Phi, X, T, P) = (a(X) - (b(X) - \Phi)^2 c(X)) \left(\frac{T}{T_{Ref}} \right)^\alpha \left(\frac{P}{P_{Ref}} \right)^\beta \quad (4.8)$$

La Figure 4.5.b montre l'évolution de BMF10-SIT et BMF90-BMF10 en fonction de la vitesse de flamme. Ces durées de combustion sont corrélées avec la vitesse de flamme, plus celle-ci est grande et plus les durées de combustion sont petites. Lhuillier et al. [194] ont trouvé une tendance similaire (corrélations sur BMF90-BMF10) avec des mélanges d'ammoniac et d'hydrogène.

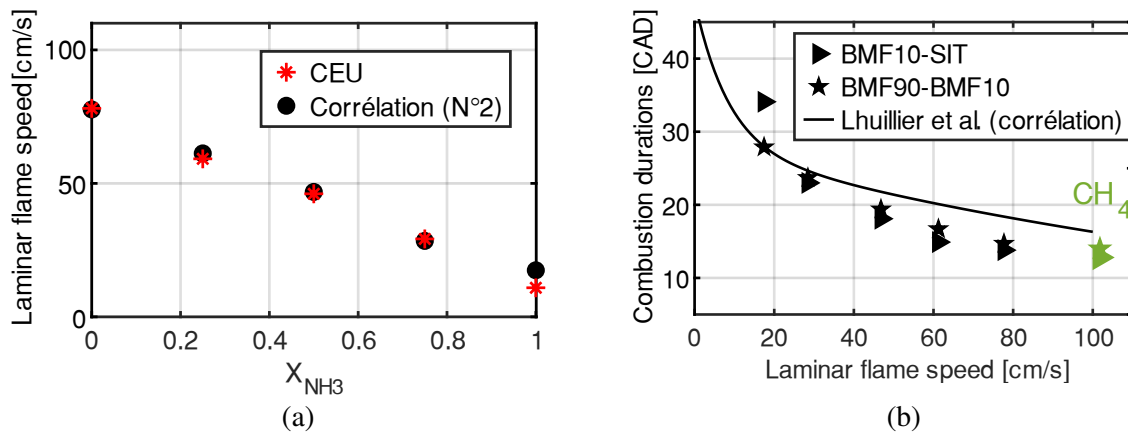


Figure 4.5 – Évolution (a) de la vitesse de flamme laminaire pour toutes les compositions de carburant dans des conditions d'allumage, prédite par le mécanisme CEU et la corrélation et (b) du BMF10-SIT et BMF90-BMF10 en fonction de la vitesse de flamme à 1 bar de pression d'admission et dans des conditions homogènes.

4.2.1.2 Émissions polluantes

L'ammoniac imbrûlé, Figure 4.6.a, augmente avec l'augmentation de la teneur en NH_3 dans le mélange pour atteindre 8000 ppm, dû à l'ammoniac pur (seul imbrûlé) et une richesse plus élevée. Une concentration similaire a été trouvée avec l'injection indirecte, Mercier et al. [193], pour une richesse semblable. En ce qui concerne les émissions de NO_x , l'évolution n'est pas monotone : le maximum étant obtenu pour X50. Le facteur régissant principalement cette évolution est la compétitivité des NO_x thermiques (dépendant de la richesse, or en pur ammoniac le mélange est stœchiométrique) et les NO_x dus à l'azote de la molécule d'ammoniac. Une tendance similaire a été observée pour des mélanges méthane/ammoniac [26][198] avec une émission maximale de NO pour un mélange 50/50. Les émissions de NO_x pour l'ammoniac pur sont inférieures de 12 % à celles de l'éthanol pur, principalement en raison de la richesse autour de la stœchiométrie. En comparaison avec l'injection direct de Mercier et al. [193], l'injection indirecte produit moins de NO_x , 1000 PPM sépare les deux mesures. Ceci peut être dû à une plus faible température dans la chambre à combustion à cause du refroidissement lors de l'injection de l'ammoniac liquide. L'évolution des émissions totales de HC imbrûlés (THC), Figure 4.6.b, sont plus faibles pour les mélanges que pour l'éthanol pur avec un minimum pour X25, et bien sûr, nul pour l'ammoniac pur. Les émissions de CO diminuent avec la diminution de la teneur en carbone dans la composition du carburant. Cependant, en Annexe G, les résultats des émissions de CO pour les autres charges (c'est-à-dire les autres pressions d'admission) mettent en évidence une dépendance non linéaire à la teneur en ammoniac avec un maximum pour autour de X25. Il est donc remarquable de voir que les émissions de CO et de NO_x sont toutes les deux non linéaires avec l'ajout d'ammoniac. Niki et al. [199] ont obtenu des résultats similaires pour les émissions de CO : elles augmentent avec le débit d'admission de NH_3 dans un moteur diesel. Il en est de même pour Ryu et al. [30] pour un mélange 60% NH_3 /40%DME. L'ajout de carburant sans carbone ne réduit donc pas spontanément toutes les émissions de carbone et, selon les conditions (ici la charge), cela pourrait même avoir l'effet inverse. La Figure 4.6.c compare les émissions de CO_2 mesurées et estimées à partir de la réaction de combustion globale. Comme attendue, pour réduire d'un facteur 2 les émissions de CO_2 , un ajout de 80% de NH_3 est nécessaire.

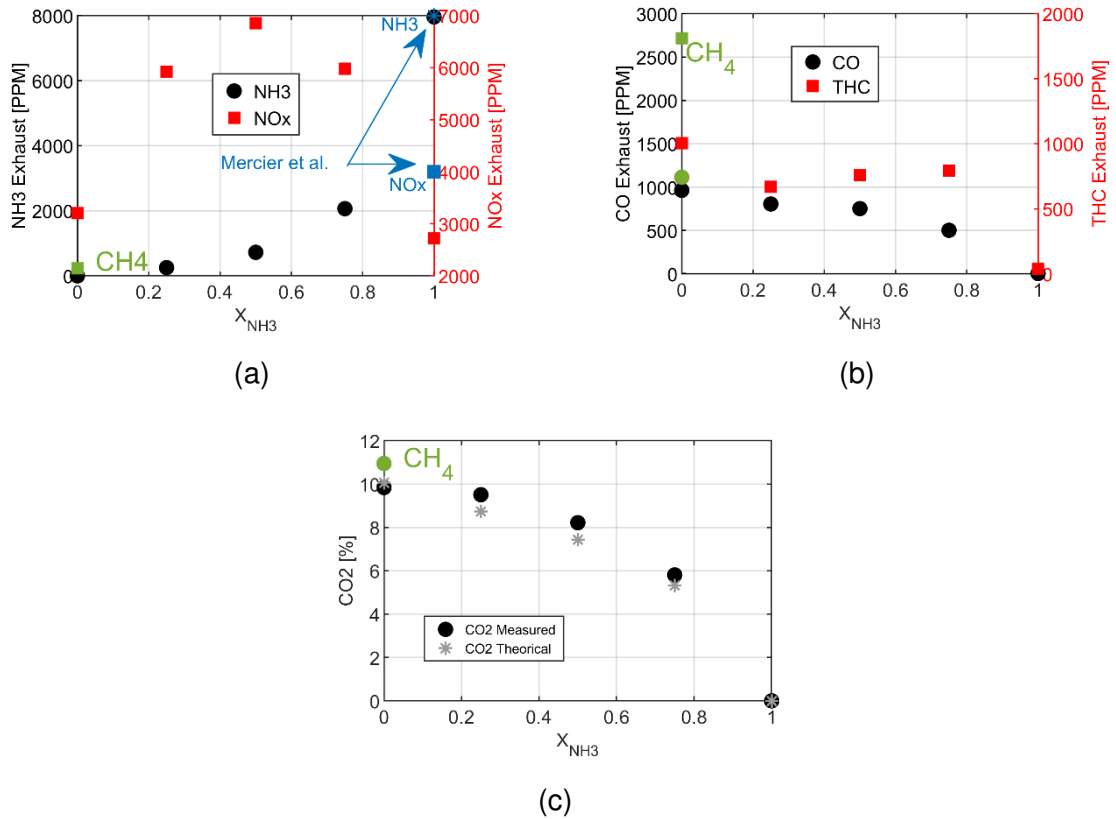


Figure 4.6 – Émissions des polluants en fonction des mélanges ammoniac/éthanol : NH₃ et NO_x (a), CO et THC (b), CO₂ (c) à 1 bar de pression d'admission dans des conditions homogènes.

Les résultats des simulations sont présentés sur la Figure 4.7 pour les mêmes conditions précédentes. La pression maximale simulée, Figure 4.7.a, est surestimée d'environ 10 bar (jusqu'à 20 bar pour l'éthanol pur) par rapport aux résultats expérimentaux. En raison de l'estimation inexacte des pertes de chaleur par les parois, la température estimée dans le cylindre atteint 2517 K pour l'éthanol pur (X_0), comme on peut le voir sur la Figure 4.7.b alors qu'elle n'est que de 2122 K pour X_{75} . Les fractions molaires CO et NO les plus élevées sont obtenues pour l'éthanol pur (X_0), comme on peut le voir sur la Figure 4.7.c. Ensuite, les pics de fractions molaires de CO et de NO à l'intérieur du cylindre diminuent avec l'ajout d'ammoniac, contrairement aux valeurs expérimentales mesurées à l'échappement. Mais le CO est estimé comme étant totalement post-oxydé en raison également de la température élevée dans le cylindre. Malgré la tendance différente des évolutions de NO et CO simulées en fonction du mélange comparé aux observations expérimentales, le mécanisme montre néanmoins une dépendance entre le maximum de productions de NO et de CO, comme le montre la Figure 4.7.d, pour les mélanges et l'éthanol pur. La relation entre la production de CO et de NO peut fournir des informations supplémentaires pour comprendre les similitudes de la tendance expérimentale non linéaire de NO et de CO en fonction de la teneur en ammoniac, Annexe G et Figure 4.6.a.

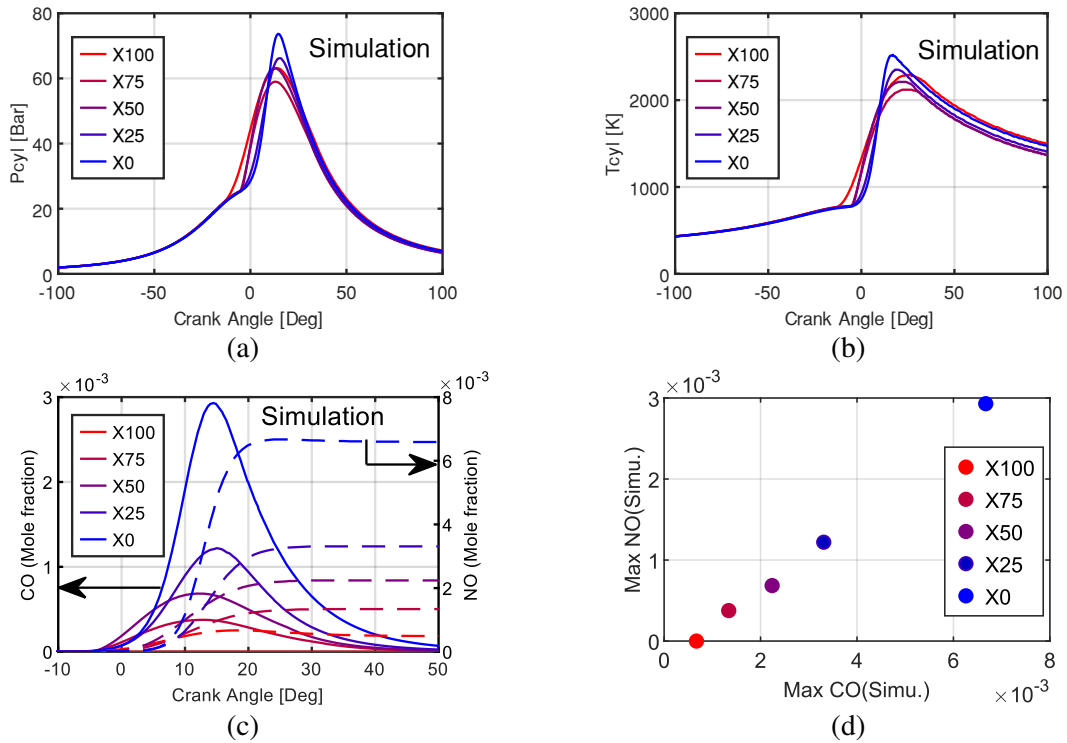


Figure 4.7 – Résultats des simulations 0D pour toutes les compositions de carburant : évolutions de la pression (a) et de la température (b) dans le cylindre, évolutions des fraction molaires de CO (c) et de NO (ligne pointillée). Relation entre les fractions molaires de CO et NO (d) à l'échappement, pour une pression d'admission de 1 bar.

Les simulations cinétiques complètent l'analyse pour mieux comprendre la formation des polluants. Les 10 réactions les plus influentes sur la production de NO ont été sélectionnées. La quantité de NO produite par chacune de ces réactions ont été comparés à la quantité de NO formée par l'ensemble du mécanisme. Le rapport des quantités produites par chaque réaction à la production globale indique l'importance ou non de la réaction dans la formation du NO. La Figure 4.8 illustre l'influence des différentes voies sur la production de NO et 3 voies majeures sont identifiées.

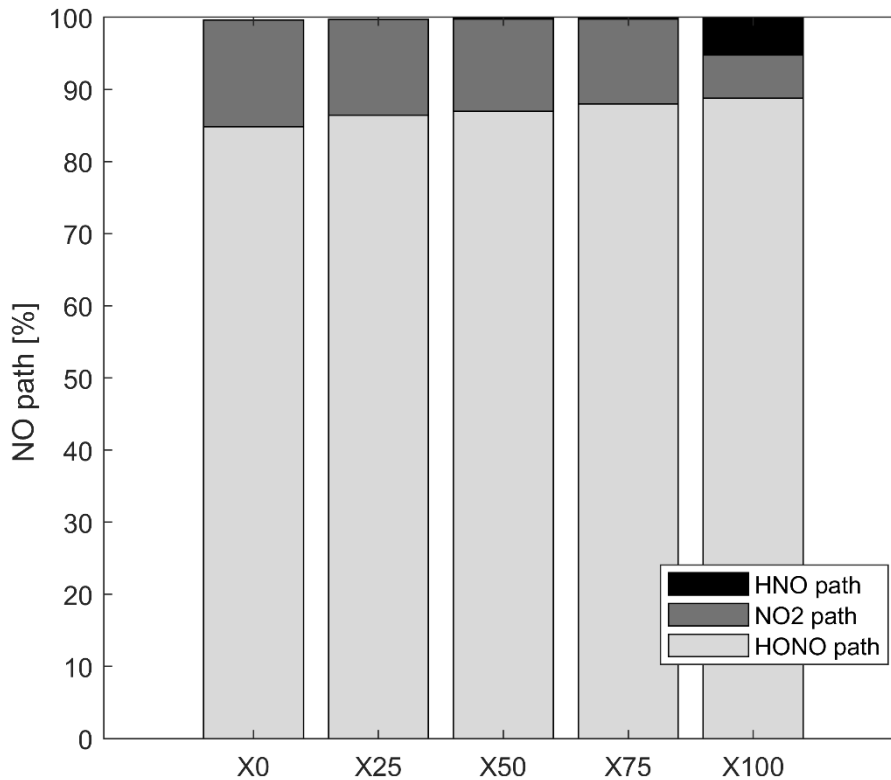


Figure 4.8 – Pourcentages des différentes voies de production de NO à 1 bar de pression d'admission pour tous les mélanges en condition homogène.

La Figure 4.8 indique qu'environ 85% du NO est formé via le chemin HONO en suivant la réaction (chemin inverse) :



Cette réaction se produit au-dessus de 1060K et son importance augmente avec la fraction d'ammoniac. Une autre voie via le NO₂ est importante pour les mélanges avec l'éthanol, 12%-15% de la production de NO, alors qu'elle n'est que de 8% pour l'ammoniac pur. La réaction de production de NO via NO₂ selon R4.2 devient importante à 1060 K :



La voie HNO est minoritaire pour l'éthanol pur et les mélanges contrairement au cas d'ammoniac pur comme le montrent également Chiong et al. [9], contribuant jusque 5% de la production. Ce mécanisme suit les réactions suivantes :



La R 4.6 contribue à 95% de la formation de NO pour ce mécanisme cinétique. Le changement soudain du chemin de réaction du NO₂ au HNO pour les mélanges à l'ammoniac pur est remarquable.

Cette différence peut s'expliquer par la richesse plus élevée pour l'ammoniac pur (ER=1,03) par rapport aux autres mélanges dont la richesse est d'environ 0,75 influençant donc fortement les voies de réaction.

HNO et HONO sont également produits avec l'éthanol pur et les mélanges en suivant ces réactions :



Ces réactions se produisent principalement dans les gaz brûlés et peuvent être l'un des moyens de comprendre la dépendance non linéaire du NO et du CO à la quantité de NH₃ dans le carburant observée expérimentalement. L'ajout d'une petite quantité de NH₃ à l'éthanol (X25) augmente la quantité de radicaux NH tandis que le CO₂ diminue faiblement et par conséquent les productions de HNO et de CO augmentent. Ensuite, HNO réagit pour donner NO via le chemin HNO ou HONO.

Les évolutions en fonction de la quantité d'ammoniac observées à 1 bar de pression d'admission sont identiques aux autres pressions d'admission, comme on peut le voir sur la Figure 4.9 où sont comparés les résultats pour 1 et 1,5 bar par rapport à 0,5 bar avec les différences relatives calculées comme :

$$\text{Différence relative} = \frac{X|_{\text{pression admission}=1,0 \text{ ou } 1,5 \text{ bar}} - X|_{\text{pression admission}=0,5 \text{ bar}}}{X|_{\text{pression admission}=0,5 \text{ bar}}} \quad (4.9)$$

La Figure 4.9.a montre la différence relative des rendements et de la richesse dans le cas de X50. L'augmentation de la pression d'admission augmente le rendement thermique de 28 % et 24 % pour 1 bar et 1,5 bar respectivement. Le rendement de la combustion augmente quant à lui, de 0,7 et 1,2 % respectivement et la richesse diminue lorsque la pression d'admission est augmentée. En termes de polluants, les émissions de NH₃ imbrûlés diminuent principalement en raison de l'augmentation du rendement de combustion et de la teneur en oxygène (c'est-à-dire un mélange plus pauvre). Au contraire, les émissions de NOx augmentent sous l'effet de la pression d'admission tandis que le CO et le THC diminuent.

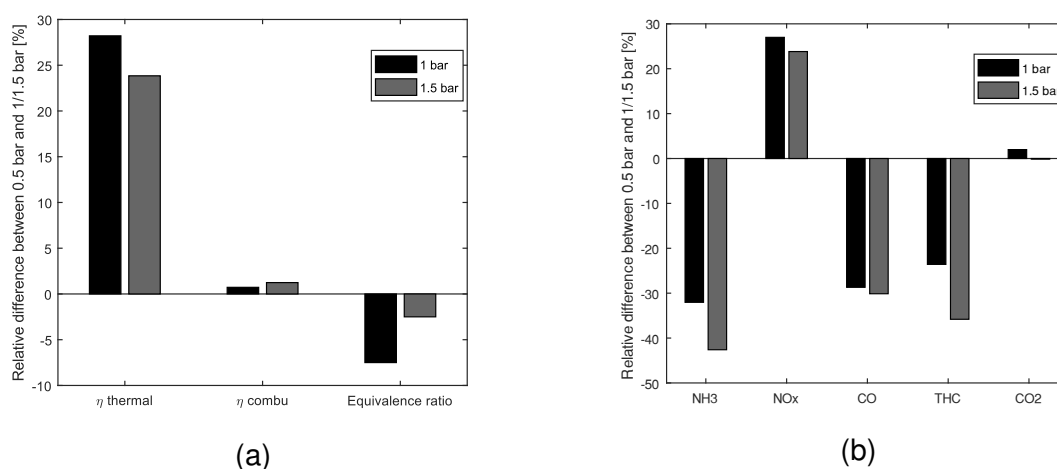


Figure 4.9 – Les écarts relatifs en fonction de la charge (pression d'admission) par rapport à la pression d'admission de 0,5 bar sur (a) les performances et (b) les polluants pour X50 pour la stratégie homogène.

4.2.1.3 Ammoniac pur

Des expériences supplémentaires pour l'ammoniac pur ont été réalisées afin d'évaluer le potentiel de l'injection pour minimiser la consommation de carburant en fonction de la pression d'admission, comme indiqué dans le Tableau 4.5. Le changement de durée d'injection induit une augmentation de la richesse de 0,89 à 1,13. La combustion n'a pas pu être stabilisée pour des richesses inférieures.

Tableau 4.5 – Conditions opératoires pour l'ammoniac pur avec la stratégie d'injection homogène.

Pression d'injection (bar)	120						
Température d'admission (°C)	80						
Pression d'admission (bar)	1,3	1,3	1,1	1,1	1,0	1,0	0,9
Durée d'injection (µs)	10600	8500	8500	7500	7500	6500	6000
SIT optimal (CAD)	-36	-38	-38	-38	-38	-42	-42
Richesse	1,13	0,89	1,08	0,94	1,03	0,90	0,96
Régime moteur (rpm)	1000						

La Figure 4.10 se concentre sur les conditions supplémentaires pour l'ammoniac pur pour une stratégie de mélange homogène avec une injection à 340 CAD bTDC. La faible COV_{PMI} (<6%), Figure 4.10.a, montre la bonne stabilité de fonctionnement pour l'ammoniac pur, encore meilleure dans des conditions riches (ER = 1,13 ; $COV < 1,5\%$). La PMI augmente avec l'augmentation de la richesse et de la pression d'admission pour ces conditions opératoires. Mercier et al [193] remarque aussi une augmentation de la PMI en fonction de la richesse pour une pression d'admission de 1 bar. Le rendement thermique pour l'ammoniac pur a été observée à environ 33% pour toutes les conditions étendues. Comme attendu, les émissions de NH_3 imbrûlés sont relativement importantes mais constantes en fonction de la richesse. Les émissions de NO_x peuvent diminuer jusqu'à 1500 ppm pour la PMI la plus élevée, obtenue pour le mélange le plus riche. Les stratégies indirecte [193] ou directe semblent peu affecter les émissions de NH_3 et de NO_x . Le dégagement de chaleur Figure 4.10.c montre une augmentation avec la richesse, le maximum est plus que doublé entre ER=0,96 et ER=1,13. La Figure 4.10.d montre l'évolution de la fraction massique brûlée. La durée totale de combustion est réduite en augmentant la richesse jusqu'au mélange riche (ER=1,08 et 1,13). De plus, une certaine sensibilité à la richesse est visible pour des évolutions de masses brûlés notamment quand la richesse passe de 0,96 à 1,03. Ces données prouvent la faisabilité de l'injection liquide directe d'ammoniac même si une étude plus approfondie doit être menée pour bien comprendre et caractériser les performances et les formations polluantes.

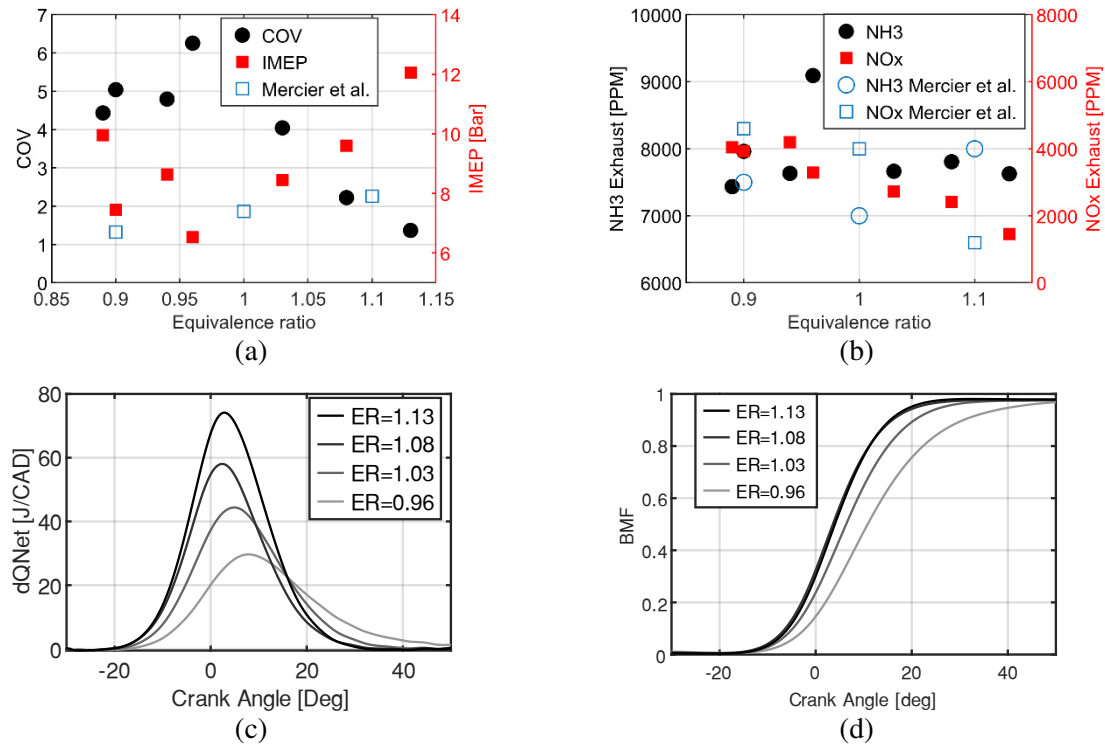


Figure 4.10 – IMEP et COV (a) et émissions de NH₃ et NO_x imbrûlés (b) et aHRR (c) et fraction massique brûlée (d) pour des conditions étendues avec de l'ammoniac pur dans des conditions homogènes.

4.2.2 Stratégie d'injection stratifiée

Une deuxième stratégie d'injection dite stratifiée a été explorée pour évaluer l'impact de la durée d'injection sur les performances mesurées et les émissions polluantes. Les mêmes PMI ont été ciblés que pour les conditions homogènes. Phasée à SOI 90 CAD avant le PMH, il est à noter qu'il n'a pas été possible d'initier la combustion dans le cas de l'ammoniac pur, à cause du refroidissement trop important de la chambre induit par l'évaporation du spray et de la chaleur latente élevée du NH₃ et certainement une distribution dans la chambre non optimale. En effet, le spray d'ammoniac étant très étroit, la distribution de l'ammoniac est moins répartie dans la chambre que celle induite par le spray plus 'ouvert' obtenu par exemple par l'éthanol, comme vu dans le Chapitre 2. Par conséquent, seulement les mélanges de X0 jusqu'à X75 ont pu être réalisés et sont présentés dans la section suivante. Une autre stratégie a été explorée avec l'ammoniac pur, section 4.2.2.3.

4.2.2.1 Performances

La Figure 4.11.a montre l'évolution de la pression cylindre pour les différents mélanges, le maximum de pression maximale est obtenu pour le mélange X75 et le minimum pour l'éthanol pur. Le classement du maximum de taux de dégagement de chaleur avec le taux d'ammoniac est moins net, Figure 4.11.b. Toutefois, les maximums sont plus élevés pour cette stratégie stratifiée que pour la stratégie homogène, dus à l'augmentation de la richesse induit par la nécessité d'augmenter la durée d'injection pour stabiliser le moteur, comme l'indique la Figure 4.12. Pour une même PMI, la consommation de carburant est donc plus élevée avec la stratégie stratifiée qu'avec la stratégie homogène. Les évolutions des fractions de masses brûlées sont similaires pour les différents mélanges sauf pour l'éthanol pur, qui est décalé de 3,7 CAD. Dans ces conditions, le moteur garde une très bonne stabilité avec un COV inférieur à 1,5 %.

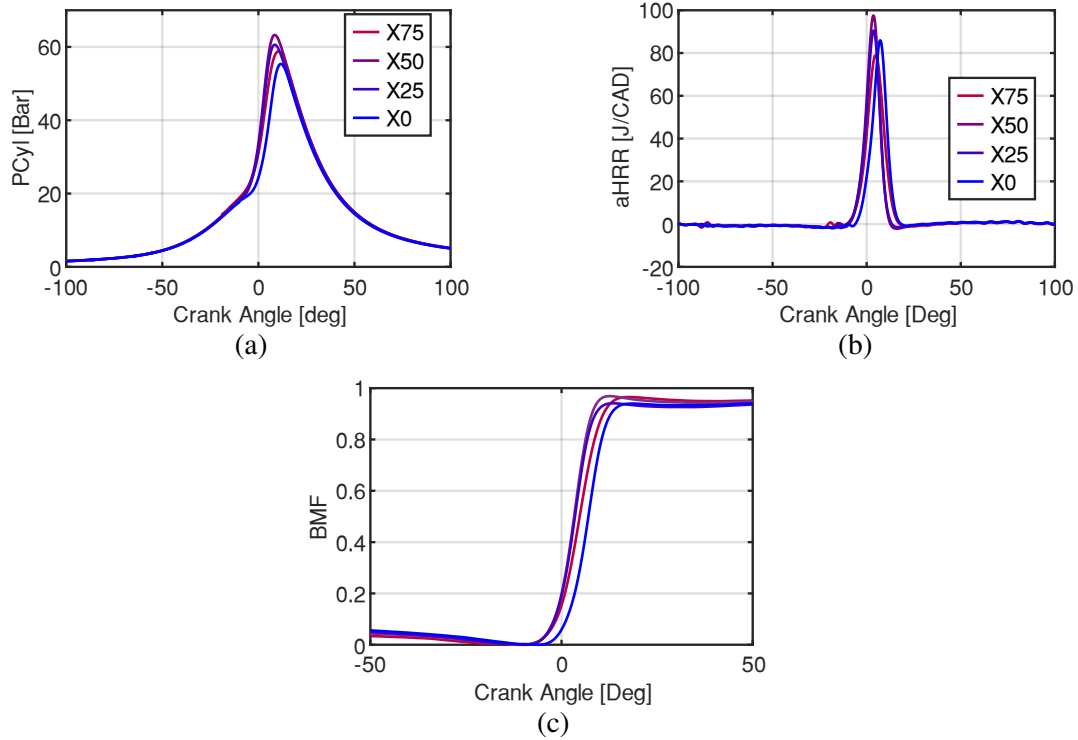


Figure 4.11 – Caractéristiques globales des performances pour l'éthanol pur et les mélanges (a), taux de dégagement de chaleur (b), fraction massique brûlée (c) à la pression d'admission de 1 bar pour la stratégie d'injection stratifiée.

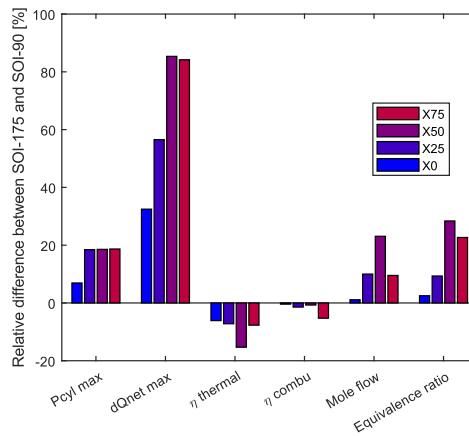


Figure 4.12 – Comparaison des performances entre les stratégies homogène et stratifiée pour tous les mélanges de carburants.

La Figure 4.13.a présente les durées caractéristiques de combustion (BMF50-BMF10 et BMF90-BMF10) qui sont quasiment similaires quel que soit le mélange mais inférieures à la stratégie homogène. Cependant, BMF10-SIT, la première phase de la combustion, augmente avec l'augmentation de la teneur en ammoniac mais est deux fois plus faible que pour la stratégie homogène. La stratégie stratifiée accélère la combustion et le SIT est moins avancé (20 CAD contre 25 avant le PMH pour le X75 avec des conditions homogènes). Cependant, la Figure 4.13.b montre la consommation de carburant qui est plus élevée dans ces conditions variant de 0,04 à 0,056 g/cycle en fonction du mélange soit une augmentation moyenne de 10% par rapport à la stratégie homogène, entraînant aussi un mélange plus riche. De plus, les rendements thermiques et de combustion diminuent (Figure 4.12 et Figure 4.13.c). L'efficacité thermique maximale est obtenue pour X25 comme dans les conditions homogènes.

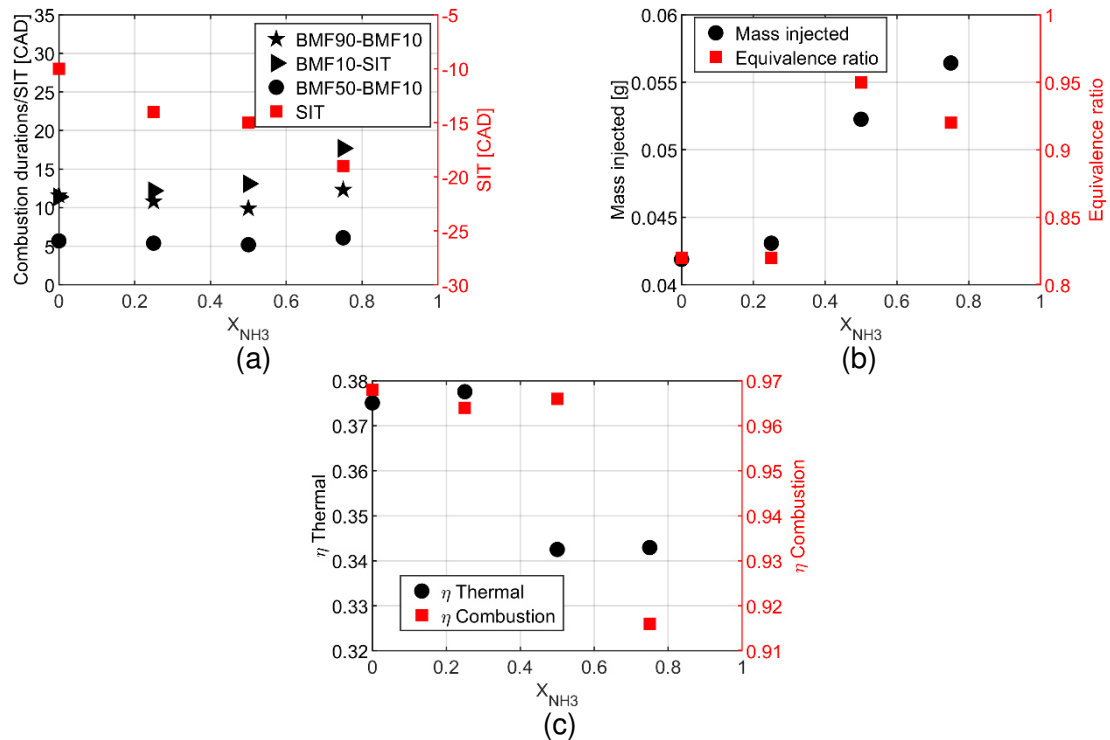


Figure 4.13 – Durées caractéristiques de la combustion (a), consommation de carburant et richesse (b) et rendements thermiques et de combustion (c) selon les mélanges pour l'éthanol pur à la pression d'admission atmosphérique pour la stratégie stratifiée.

4.2.2.2 Émissions polluantes

Les évolutions selon la teneur en ammoniac pour les émissions de polluants sont similaires à la stratégie homogène (Figure 4.14). La Figure 4.15 indique une diminution des émissions de NH_3 imbrûlés pour X25 par rapport à la stratégie homogène tandis que pour X50 et X75, les émissions de NH_3 augmentent. Les émissions de NO_x et de CO, sur la Figure 4.15, montrent une tendance intéressante par rapport à l'ajout d'ammoniac. Les NO_x augmentent pour l'éthanol pur avec cette stratégie d'injection mais diminuent avec l'ajout d'ammoniac. Au contraire, les émissions de CO diminuent pour l'éthanol pur mais augmentent fortement pour les mélanges par rapport à la stratégie homogène. La présence de NH_3 dans le mélange influence clairement le changement de formation de NO_x et de CO entre les deux stratégies. Les émissions de THC sont plus élevées pour la stratégie stratifiée, en particulier pour X75. Enfin, les émissions de CO_2 sont également légèrement plus élevées pour cette stratégie, dues à la consommation plus élevée dans le mode stratifié.

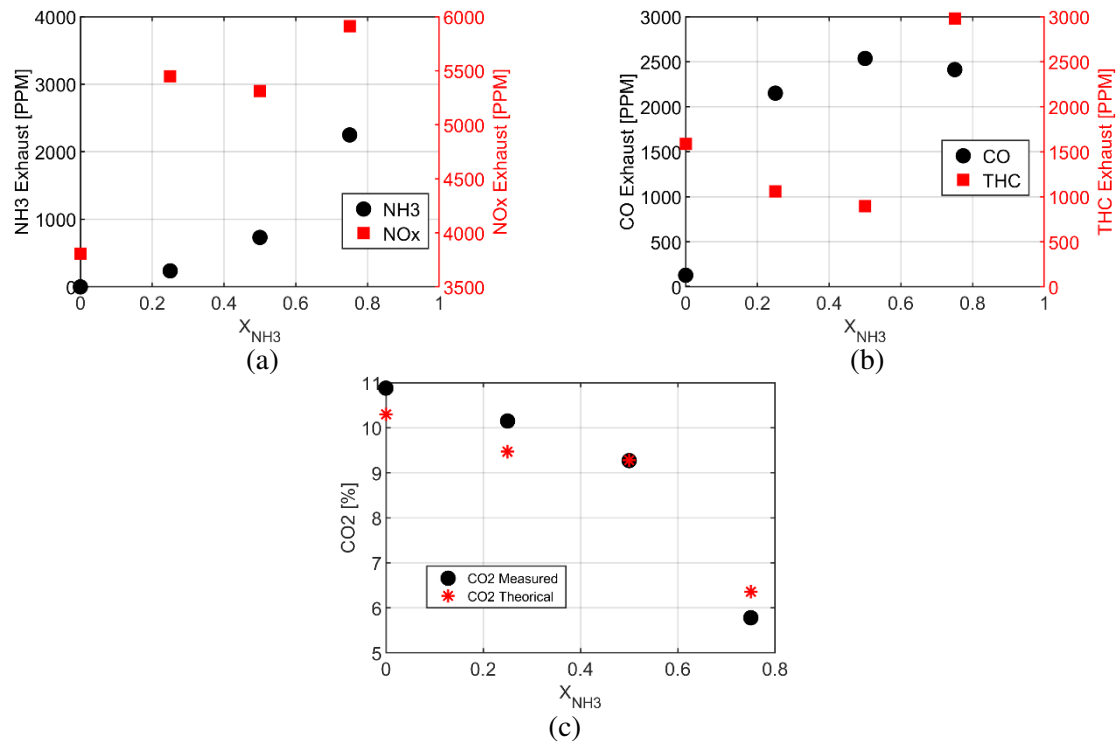


Figure 4.14 – Émissions polluantes de NH_3 et NO_x (a), CO et THC (b) et CO_2 (c) pour l'éthanol pur et les mélanges à la pression d'admission atmosphérique pour l'état stratifié.

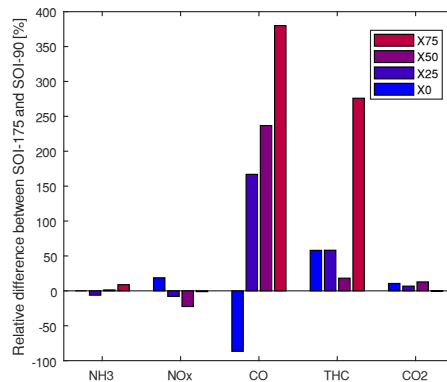


Figure 4.15 – Comparaison des émissions de polluants entre les stratégies homogène et stratifiée pour tous les mélanges.

4.2.2.3 Injection d'ammoniac pur

L'injection d'ammoniac liquide pur à 90 CAD avant le PMH n'a pas permis l'initiation de la combustion. La division de l'injection a alors été testée. Un ratio 50/50 entre la première et la deuxième injection a entraîné aussi des instabilités et des ratés, mais lorsque plus de 50% est injecté durant la première injection dans des conditions homogènes, une stabilité est trouvée. Deux conditions ont été réalisées avec une injection totale de carburant constante, 102 mg/cycle et un ratio de 80/20 et 60/40 pour les injections 340 CAD et 90 CAD avant le PMH. Afin de respecter $COV_{IMEP} < 5\%$, la température d'admission a été légèrement augmentée.

Tableau 4.6 – Conditions étendues pour la double injection

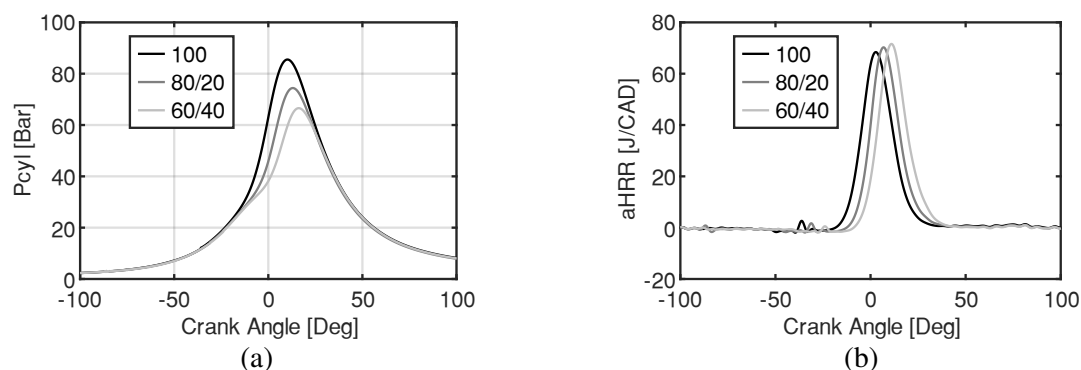
Injection pressure (bar)	120
Intake temperature (°C)	92
Blend (%NH ₃)	100
Intake pressure (bar)	1.5
Engine speed (rpm)	1000

Le Tableau 4.7 compare les conditions de mono-injection avec celle fractionnée. La COV_{PMI} est faible montrant une stabilité élevée et encore plus faible pour l'injection fractionnée avec une PMI légèrement inférieure. Cependant, les rendements thermiques et de combustion sont constants, 35% et 96% respectivement pour toutes les conditions étendues. La richesse diminue en raison de la diminution du carburant injecté pendant la phase d'admission augmentant le débit d'air pour les conditions d'injection fractionnée tandis que la masse de carburant injectée reste constante. Le SIT a été retardé pour maximiser la PMI avec la stratégie d'injection fractionnée. Concernant les durées de combustion, elles sont identiques à l'exception de la durée de développement du noyau de flamme (BMF10-SIT): pour la condition 60/40, la vitesse du noyau de la flamme est légèrement augmentée par l'enrichissement du mélange local autour de la bougie en raison de la quantité de deuxième injection plus importante. En termes d'émissions de polluants, les émissions de NH₃ diminuent tandis qu'une légère augmentation des NO_x est visible avec la stratégie d'injection fractionnée.

Tableau 4.7 – Comparaison des performances et des émissions polluantes entre une ou deux injections

	100%	80%/20%	60%/40%
COV IMEP	3,29	1,58	1,86
IMEP (bar)	12,79	11,98	12,08
Richesse	0,97	0,90	0,90
SIT	-36	-31	-24
BMF10-SIT	29,8	29,8	26,6
BMF50-BMF10	8,9	9	9,7
BMF90-BMF10	20,2	20,3	21,3
NH ₃ Exhaust (ppm)	8064	6412	6233
NO _x Exhaust (ppm)	3732	4265	4211

Les évolutions de la pression dans le cylindre et du taux de dégagement de chaleur pour les trois conditions d'injection (Figure 4.16) indiquent que la combustion est retardée avec une diminution de la pression maximale avec l'augmentation du carburant injecté lors de la deuxième injection en raison du phasage de la combustion plus tardif dans le cycle. Cependant, le maximum du taux de dégagement de chaleur augmente de 3% et 5% avec la double injection 80/20 et 60/40 respectivement par rapport à la simple injection.

**Figure 4.16** – Évolutions (a) de la pression dans le cylindre et (b) de l'aHRR pour l'ammoniac pur avec des injections simples ou doubles

4.3 Conclusion

Cette étude fournit des premiers résultats sur le potentiel de l'injection directe pour les mélanges ammoniac/éthanol et pour l'ammoniac pur dans un moteur monocylindre à allumage commandé. Deux stratégies d'injection ont été étudiées, homogène et stratifiée et ce, pour différentes pressions d'admission. Les performances et les émissions de polluants ont été comparées en fonction de la teneur en ammoniac et des stratégies d'injection. En raison du faible PCI de l'ammoniac par rapport à l'éthanol, une augmentation de la consommation de carburant est nécessaire pour atteindre la même charge. L'ajout de 25% d'ammoniac dans l'éthanol a un effet positif sur les rendements thermiques et de combustion. Cependant, les émissions de NOx et de CO sont plus élevées pour les mélanges que pour les carburants purs (ammoniac et éthanol respectivement) et sont potentiellement expliquées par ces réactions : $\text{NH} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{HNO} + \text{CO}$, $\text{HCO} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{HNO} + \text{CO}$ et $\text{HNO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{HONO} + \text{NO}$ comme le montrent les simulations Chemkin. La principale voie de production de NO est la voie HONO, puis la décomposition du NO₂ ou la voie HNO pour les mélanges et le NH₃ pur respectivement.

La stratégie stratifiée aide la stabilisation de la combustion en diminuant les durées de combustion mais induit une augmentation de la consommation de carburant et une diminution des rendements thermiques et de combustion. On observe une augmentation drastique des émissions de CO et de HC ainsi qu'une légère augmentation des émissions de CO₂. Une forte diminution des émissions de NOx est obtenue par rapport à la stratégie homogène mais aucun impact évident n'est visible sur les émissions d'ammoniac imbrûlé. Cependant, le besoin d'un post-traitement des émissions de NOx et une réduction des émissions de NH₃ à l'échappement reste nécessaire. Enfin, les émissions de N₂O doivent faire l'objet d'une mesure plus fiable en raison de son fort effet de serre (300 fois celle de CO₂) même si aucune valeur au-dessus de 50 ppm n'a été observée lors de cette étude (seuil de détection de la FTIR).

L'utilisation de l'injection directe d'ammoniac liquide est plus contraignante et seule une injection précoce semble envisageable. La stratégie d'injection fractionnée n'est stable que si plus de 50% du carburant est injecté en mode homogène. Il ressort clairement de cette étude que les mélanges ammoniac/éthanol ainsi que l'ammoniac pur peuvent être des carburants potentiels pour les moteurs à allumage commandé à injection directe standard avec à la fois des rendements thermiques et de combustion très corrects par rapport à des carburants standards et de très bonnes stabilités de moteur.

La collaboration avec l'École Supérieure Polytechnique du Littoral d'Équateur et l'université de Cardiff [200], a permis d'obtenir une étude de cycle de vie de l'utilisation des mélanges ammoniac/éthanol en tant que carburant dans un moteur à allumage commandé. En partant de ces résultats de performances et d'émissions ainsi que des données de la littérature sur la production d'ammoniac et d'éthanol, ils ont estimé différents facteurs d'émission : le CO₂ équivalent, les composés organiques volatils non méthaniques (NMVOC) qui participent à la formation d'ozone troposphérique, le CFC-11 qui détruit l'ozone stratosphérique, le phosphore qui eutrophise milieux aqueux et le SO₂ qui acidifie les sols. Ils ont montré que le mélange avec de l'éthanol provenant du Brésil et de l'ammoniac produit avec des énergies renouvelables au Royaume-Uni est le moins impactant par rapport à ces critères comparé aux autres scénarios. La Figure 4.17 montre l'impact des différents scénarios sur les émissions de CO₂ total sur l'ensemble du cycle de vie de ces mélanges à titre d'exemple. Le mélange éthanol (Brésil) et avec l'ammoniac (UK éolien) est le moins impactant en termes d'émission de CO₂, il est équivalent voir plus vertueux en fonction du mélange que le mix énergétique français qui est déjà très vertueux. Ceci montre bien le potentiel des mélanges ammoniac/éthanol pour la décarbonisation de nombreux secteurs.

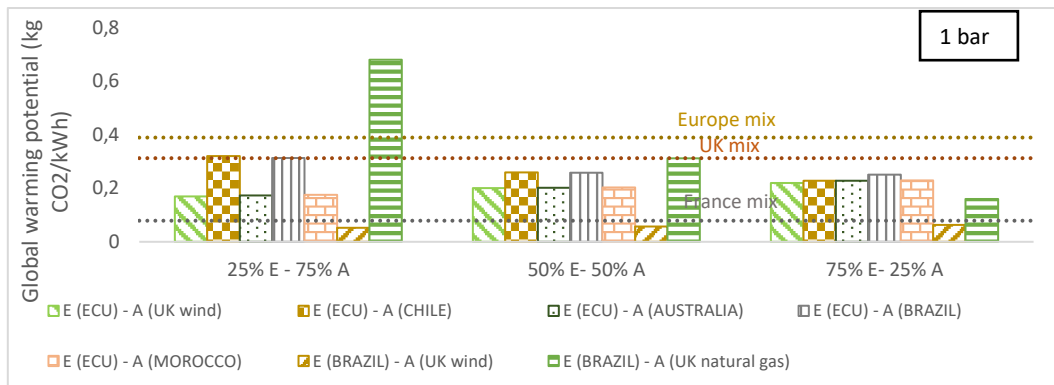


Figure 4.17 – Comparaison entre les différents scénarios de production d'éthanol et d'ammoniac sur les émissions de CO₂ de l'ensemble du cycle de vie pour la condition 1 bar d'admission [200]

Cette étude a fait l'objet de présentation en conférence et d'une publication dans un journal :

Publications :

[201] : **Pelé R.**, Bréquigny P., Bellettre J., Mounaïm-Rousselle C., Performances and pollutant emissions of spark ignition engine using direct injection for blends of ethanol/ammonia and pure ammonia, International Journal of Engine Research, 2023, 1–14, 10.1177/1468087423117066

Arcentales D., **Pelé R.**, Boero A., Bréquigny P., Mounaïm-Rousselle C., Valera-Medina A., Ramirez A.D., Environmental life cycle analysis of an ammonia-ethanol fuelled ICE for power generation (in preparation)

Conférences :

Pelé R., Bréquigny P., Bellettre J., Mounaïm-Rousselle C., Performances and pollutant emissions of spark ignition engine using direct injection for blends of ethanol/ammonia and pure ammonia, THIESEL, 2022

Arcentales D., **Pelé R.**, Boero A., Bréquigny P., Mounaïm-Rousselle C., Valera-Medina A., Ramirez A.D. Environmental life cycle analysis of an ammonia-ethanol fuelled ICE for power generation, 2nd Symposium on Ammonia Energy, 2023

Conclusion Générale

Les rejets anthropiques des gaz à effet de serre dans l'atmosphère ces dernières décennies ont amorcé un réchauffement climatique global de la planète. Ces rejets massifs principalement dus à la combustion d'énergie fossile, et à la demande croissante en énergie nous force aujourd'hui à nous tourner vers des énergies renouvelables peu voire non émettrices de gaz à effet de serre.

C'est ainsi que le développement de bio-carburants comme le bio-éthanol ou d'électro-carburants comme l'ammoniac a pris de l'intérêt dans la communauté scientifique et industrielle. Certains secteurs ou procédés ne pouvant être totalement électrifiés, la combustion restera le meilleur procédé énergétique mais doit se passer de l'énergie fossile pour avoir un faible impact carbone.

Ce travail de thèse, reposant sur l'analyse multi-physique du potentiel des mélanges ammoniac/éthanol, s'inscrit dans ce contexte de défis énergétique. L'ensemble des processus physiques ont été étudiés depuis la thermodynamique des mélanges, jusqu'à l'étude de leurs performances et des émissions polluantes, lors de leur utilisation comme carburant dans un moteur à allumage commandé et en passant par la physique de l'injection et de la combustion. Ces travaux de thèse se sont organisés autour de quatre axes principaux :

Le premier axe a porté sur la miscibilité de l'ammoniac et de l'éthanol. Cet aspect est important car cela détermine le stockage du mélange (condition de pression et de stabilité du mélange) mais aussi sur la physique qui s'appliquera lors de l'injection. Quelques études ont montré la miscibilité de l'ammoniac et l'éthanol mais aucune ne s'est penché sur la reproductibilité de leur miscibilité avec une équation d'état pour n'importe quelles conditions de température et de pression. Ces calculs thermodynamiques permettent d'obtenir les diagrammes d'équilibre Liquide-Vapeur plus qu'utiles pour la modélisation de l'évaporation des sprays de mélange.

Cette étude a permis la conception d'un nouveau banc d'essais pour préparer les mélanges ammoniac/éthanol et pour étudier leur miscibilité. Plusieurs mélanges liquide/liquide avec de l'ammoniac et de l'éthanol ou de l'essence ont été réalisés, montrant que l'éthanol est complètement miscible avec l'ammoniac. De plus, l'équation de Peng-Robinson avec un coefficient d'interaction nul permet de reproduire fidèlement les caractéristiques thermodynamiques des mélanges ammoniac/éthanol.

Le second axe a concerné l'étude des sprays liquides d'ammoniac, d'éthanol et des mélanges. Pour cela, un dispositif a été mis en place avec l'adaptation du système d'injection à l'ammoniac et ses mélanges avec l'éthanol dans une chambre à volume constant. Ce dispositif permet d'injecter un carburant avec l'injecteur étudié dans des conditions de fortes pressions et de températures se rapprochant des conditions réelles d'injection dans un moteur.

L'originalité de ce travail a été multiple :

- D'une part, par l'étude d'un fluide avec des propriétés d'injection drastiquement différentes des autres carburants classiques. Le phénomène de Flash boiling est la particularité de l'ammoniac lors de son injection et une première analyse sur cet aspect a été faite durant ces travaux. De plus, les premières mesures de granulométrie ont été présentées ainsi que des mesures de température dans le spray d'ammoniac. Cela a permis d'initier une collaboration avec l'Université de Pérougia et de mettre en défaut les modèles actuels.

-D'autre part, par l'étude pour la toute première fois de l'injection des mélanges ammoniac/éthanol dans des conditions pertinentes pour les applications thermiques. Des phénomènes similaires à l'atomisation effervescente ont été caractérisés pour ce type d'atomisation.

-Enfin, par l'étude expérimentale de la vaporisation des sprays associée avec un modèle d'évaporation de goutte préalablement développé pour des mélanges à deux espèces et optimisé pour des conditions de Flash boiling.

L'ensemble de ces données sont particulièrement utiles car elles permettent de comprendre la morphologie du spray et donc de la répartition du carburant dans la chambre à combustion mais aussi pour reproduire numériquement les phénomènes physiques évoqués comme le Flash boiling.

Le troisième axe s'est concentré sur la mesure de la vitesse de flamme laminaire à différentes conditions de pression et température avec deux méthodes différentes de flamme sphérique en expansion : une à pression constante et la seconde à volume constant. Cette grandeur est particulièrement importante en combustion car elle influe grandement sur les rendements des machines thermiques et elle permet de valider des schémas cinétiques.

La particularité de ce travail a été d'obtenir les vitesses de flammes des mélanges ammoniac/éthanol peu fournis dans la littérature pour des couples de pression et de température représentatifs des conditions d'allumage moteur. L'ajout d'éthanol permet de véritablement booster la vitesse de flamme de l'ammoniac. Ces mesures ont aussi permis d'améliorer un schéma cinétique par la collaboration avec K. Shrestha, de l'Université de Los Alamos National Laboratory.

De plus, les sensibilités à l'étirement, la température et la pression ont été déterminées permettant de montrer que les longueurs de Markstein changent drastiquement avec l'ajout de l'éthanol mais aussi de développer une corrélation de la vitesse de flamme fonction du pourcentage d'ammoniac, de la richesse, de la température et de la pression utilisable pour les simulations CFD ou la prédiction des vitesses de flamme en condition moteur.

Le dernier axe a fourni les premières informations des performances et émissions polluantes des mélanges ammoniac/éthanol et de l'ammoniac pur à l'aide d'un moteur monocylindre à allumage commandé à injection directe. Deux stratégies d'injection ont été étudiées, homogène et stratifiée à différentes pressions d'admission. La stratégie stratifiée stimule le développement de la combustion en diminuant le temps de combustion mais augmente de la consommation de carburant et diminue les rendements. Les émissions de CO et de HC sont augmentées par rapport à la stratégie homogène comme les émissions de CO₂. Néanmoins, une forte diminution des émissions de NO_x est obtenue. Ainsi, malgré ce dernier avantage, la stratégie homogène semble plus adaptée à toutes ces conditions opératoires. De plus, des simulations 0D sous Chemkin ont permis de détecter les principales voies réactionnelles de production de NO.

Le focus sur l'injection directe de liquide d'ammoniac pur a montré que son injection est plus contraignante et une injection précoce est toujours nécessaire pour assurer la combustion. Par conséquent, la stratégie stratifiée n'est possible qu'en découpant l'injection avec au moins 50% du carburant injecté en mode homogène pour assurer la stabilité du moteur.

Il ressort clairement de cette étude que les mélanges ammoniac/éthanol ainsi que l'ammoniac pur peuvent être des carburants potentiels pour les moteurs à allumage commandé à injection directe avec à la fois de bons rendements thermiques et de combustion et de très bonnes stabilités de moteur. Cependant, le besoin d'un post-traitement des émissions de NO_x avec un dispositif SCR par exemple et une réduction des émissions de NH₃ à l'échappement sont toujours requis.

Cette thèse apporte une contribution sur la compréhension des phénomènes multi-physiques lors de l'utilisation de mélanges ammoniac/éthanol dans un moteur à allumage commandé avec une injection directe. Elle fournit les premières pistes de compréhension, et un ensemble de données pertinentes et uniques qui sont et seront utilisées par des équipes de recherche pour valider des simulations numériques et pour améliorer les modèles d'atomisation, de cinétique chimique et ceux appliqués aux moteurs.

Ce travail ouvre de nombreuses perspectives de recherche :

- Le nouveau banc d'essai dimensionné durant cette thèse peut être par la suite réutilisé pour préparer d'autres mélanges miscibles ou non afin d'étudier leur potentiel dans des applications thermiques (des émulsions huile/ammoniac, par exemple).
- De nouvelles mesures de température avec la technique de fluorescence induite par laser permettrait d'obtenir le profil de température complet le long du spray et de mieux comprendre l'importance du Flash boiling (ou de l'atomisation effervescente) et de montrer la rapide chute de température.

L'utilisation d'injecteur mono-jet permettrait aussi d'écarter le phénomène de 'collapse' présent pour des spray multi-jet simplifiant la caractérisation du Flash boiling.

- Des mesures additionnelles de vitesses de flammes à différentes richesses permettraient d'avoir les sensibilités à la température et à la pression pour ces conditions et de perfectionner les mécanismes et la corrélation. De plus, les conditions avec de faibles pourcentages d'éthanol (5-10%) semble être des conditions très intéressantes pour étudier la sensibilité à l'étirement.

-L'enrichissement de la base d'essais moteurs pour différentes richesses, mélanges, puissances et régimes permettrait d'avoir une vision plus globale des meilleurs points de fonctionnement en termes de performances mais aussi en termes d'émissions polluantes. L'impact du refroidissement lors de l'injection directe de l'ammoniac liquide doit être caractérisée pour développer des stratégies d'injection optimales.

Nomenclatures

Symbole	Description	Unité
A_f	Surface de la flamme	m^2
$aHRR$	Taux de dégagement de chaleur apparent	$J.deg^{-1}$
BM	Nombre de Spalding	-
C_d	Coefficient de décharge	-
C_p	Capacité thermique	$J.K^{-1}$
d_0	Diamètre injecteur	μm
D	Coefficient de diffusion	$m^2.s^{-1}$
D_d	Diamètre de la goutte	μm
f	Fugacité	Pa
G	Enthalpie libre	J
H	Enthalpie	J
h	Coefficient de convection thermique	$J.s^{-1}.m^{-2}.K^{-1}$
J	Taux de nucléation (nombre de nucléation par volume et temps)	$m^{-3}.s^{-1}$
J_a	Nombre de Jakob	-
K	Coefficient de transfert (Chapitre 1) et Étirement (Chapitre 3)	-
k	Paramètre d'interaction	-
k_b	Constante de Boltzmann	$J.K^{-1}$
L_b	Longueur de Markstein	m
M	Masse molaire	$g. mol^{-1}$
m	Masse	kg
\dot{m}	Taux de vaporisation	$kg.s^{-1}$
N_A	Nombre d'Avogadro	mol^{-1}
Nu	Nombre de Nusselt	-
n	Nombre de moles	mol
Oh	Nombre d'Ohnesorge	-
P	Pression	Pa
P_{eq}	Pression d'équilibre	Pa
Q	Chaleur échangée	J
R	Constante de la loi des gaz parfaits (8,314)	$J.K^{-1}.mol^{-1}$
R_0	Rayon de la chambre	m
R_f	Rayon de flamme	m
R_p	Ratio de pression	-
r	Rayon de la goutte	m
Re	Nombre de Reynolds	-
S	Vitesse de flamme	$m.s^{-1}$
SP	Longueur de pénétration	mm
Sh	Nombre de Sherwood	-
T	Température	K
t	Temps	s
u	Vitesse d'éjection	$m.s^{-1}$
u_g	Vitesse des gaz frais	$m.s^{-1}$
V	Volume	m^3
v	Volume molaire	$m^3.mol^{-1}$
We	Nombre de Weber	-
X	Fraction molaire d'ammoniac dans le mélange	-
x	Fraction molaire	$mol.mol^{-1}$
y	Fraction massique	$kg.kg^{-1}$

Lettre grecque	Description	Unité
α	Coefficient de dépendance à la température	-
β	Coefficient de dépendance à la pression	-
γ	Rapport des capacités thermiques	-
δ_r	Épaisseur de la zone de réaction	m
θ	Tension de surface adimensionnée	-
κ	Conductivité thermique	J.s ⁻¹ .m ⁻¹ .K ⁻¹
μ	Potentiel chimique	J.mol ⁻¹
ν	Viscosité cinématique	m ² .s ⁻¹
ρ	Densité	kg.m ⁻³
σ	Tension de surface	N.m ⁻¹
ϕ	Coefficient de fugacité (Chapitre 1) et Richesse (Chapitre 3 et 4)	-
φ	Coefficient correctif	-
χ	Energie libre adimensionnelle	-
Ω	Taux de réaction	s ⁻¹
$\dot{\omega}_F$	Taux de consommation	kg.m ⁻³ .s ⁻¹

Indice	Description
amb	Milieu ambient
b	Propriétés des gaz brûlés (burnt)
B	Bulle
c	Paramètre au point critique
cyl	Propriété à l'intérieur de la chambre moteur
d	Paramètre de la goutte (droplet)
EoS	Équation d'état (Equation of State)
F ou fuel	Paramètre de carburant
g	Gaz
het	Hétérogène
hom	Homogène
i,j	Espèce chimique
L	Laminaire
l	Propriété du liquide
m	Mélange
max	Maximum du paramètre
min	Minimum du paramètre
surface	Paramètre à la surface de la goutte
u	Propriétés des gaz frais (unburnt)
v	Vapeur
0	Non-étirée
∞	Paramètre à l'infini

Exposant	Description
k	Itération
L	Liquide
S ou sat	Paramètre à la saturation
V	Vapeur
0	État initial
*	Mélange idéal suivant la loi des gaz parfaits
∞	Paramètre à l'infini

Abréviation	Description
BMF	Burnt Mass Fraction
CAD	Crank Angle Degree
COV	Coefficient de variation
GES	Gaz à Effet de Serre
PCI	Pouvoir Calorifique Inférieur
PMB	Point Mort Bas
PMI	Pression Moyenne Indiquée
PMH	Point Mort Haut
SIT	Spark Ignition Timing
SMD	Diamètre de Sauter
SOI	Start Of Injection
THC	Total HydroCarbon

Bibliographie

- [1] J. Reilly, Energy and development in emerging countries, *Rev. Econ. Dev.* 23 (2016) 19–41. <https://doi.org/10.3917/edd.293.0019>.
- [2] H. Ritchie, M. Roser, P. Rosado, Energy, Our World Data. (2022). <https://ourworldindata.org/energy-production-consumption>.
- [3] ONU, Les émissions de méthane sont à l'origine du changement climatique. Voici comment les réduire., (2021). <https://www.unep.org/fr/actualites-et-recits/recit/les-emissions-de-methane-sont-lorigine-du-changement-climatique-voici> (accessed September 12, 2023).
- [4] Définition, sources d'émissions et impacts du protoxyde d'azote, ADEME. (2021). <https://expertises.ademe.fr/professionnels/entreprises/reduire-impacts/reduire-emissions-polluants/dossier/protoxyde-dazote-n2o/definition-sources-demissions-impacts-protoxyde-dazote>.
- [5] V. Lepousez, M. Aboukrat, LES SCÉNARIOS SSP : DÉCRYPTAGE ET RECOMMANDATIONS D'UTILISATION POUR UNE DÉMARCHE D'ADAPTATION AU CHANGEMENT CLIMATIQUE, Carbone4. (2022).
- [6] H. Ritchie, M. Roser, P. Rosado, CO₂ and Greenhouse Gas Emissions, Our World Data. (2020). <https://ourworldindata.org/co2-and-greenhouse-gas-emissions> (accessed September 12, 2023).
- [7] INSEE, L'Observatoire du littoral, 2006.
- [8] A. Kahan, EIA projects nearly 50% increase in world energy usage by 2050, led by growth in Asia, (2019). <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=41433> (accessed September 12, 2023).
- [9] M.C. Chiong, C.T. Chong, J.H. Ng, S. Mashruk, W.W.F. Chong, N.A. Samiran, G.R. Mong, A. Valera-Medina, Advancements of combustion technologies in the ammonia-fuelled engines, *Energy Convers. Manag.* 244 (2021) 114460. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114460>.
- [10] A. Valera-Medina, R. Banares-Alcantara, Techno-Economic Challenges of Green Ammonia as an Energy Vector, 2021. <https://www.sciencedirect.com/book/9780128205600/techno-economic-challenges-of-green-ammonia-as-an-energy-vector>.
- [11] M. Yugo, A. Soler, A look into the role of e-fuels in the transport system in Europe (2030-2050), *Concawe Rev.* 28 (2019) 4–22.
- [12] H. Kobayashi, A. Hayakawa, K.D.K.A. Somarathne, E.C. Okafor, Science and technology of ammonia combustion, *Proc. Combust. Inst.* 37 (2019) 109–133. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.09.029>.
- [13] M.J. Palys, H. Wang, Q. Zhang, P. Daoutidis, Renewable ammonia for sustainable energy and agriculture: vision and systems engineering opportunities, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 31 (2021) 100667. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2020.100667>.
- [14] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, CO₂ Emissions in 2022, 2022. <https://iea.blob.core.windows.net/assets/3c8fa115-35c4-4474-b237-1b00424c8844/CO2Emissionsin2022.pdf>.
- [15] Introduction to NH₃ Fuel, (2019). <https://nh3fuelassociation.org/introduction/> (accessed September 12, 2023).
- [16] A. Valera-Medina, D.G. Pugh, P. Marsh, G. Bulat, P. Bowen, Preliminary study on lean premixed combustion of ammonia-hydrogen for swirling gas turbine combustors, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 24495–24503. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.028>.

- [17] S. Frigo, R. Gentili, Analysis of the behaviour of a 4-stroke Si engine fuelled with ammonia and hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 1607–1615. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.10.114>.
- [18] Welcome to NH3 Car, (2008). <http://nh3car.com/index.htm> (accessed September 12, 2023).
- [19] U.S.D. of Energy, Renewable Energy to Fuels Through Utilization of EnergyDense Liquids (REFUEL), (2016). https://arpa-e.energy.gov/sites/default/files/documents/files/REFUEL_ProgramOverview.pdf (accessed September 12, 2023).
- [20] M. Gallucci, WHY THE SHIPPING INDUSTRY IS BETTING BIG ON AMMONIA, (2021). <https://spectrum.ieee.org/why-the-shipping-industry-is-betting-big-on-ammonia> (accessed September 12, 2023).
- [21] C. Lhuillier, P. Brequigny, N. Lamoureux, F. Contino, C. Mounaïm-Rousselle, Experimental investigation on laminar burning velocities of ammonia/hydrogen/air mixtures at elevated temperatures, *Fuel*. 263 (2020) 116653. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116653>.
- [22] S. Wang, L. Yu, Z. Wu, Y. Mao, H. Li, Y. Qian, L. Zhu, X. Lu, Gas-phase autoignition of diesel/gasoline blends over wide temperature and pressure in heated shock tube and rapid compression machine, *Combust. Flame*. 201 (2019) 264–275. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.01.001>.
- [23] B. Shu, S.K. Vallabhuni, X. He, G. Issayev, K. Moshhammer, A. Farooq, R.X. Fernandes, A shock tube and modeling study on the autoignition properties of ammonia at intermediate temperatures, *Proc. Combust. Inst.* 37 (2019) 205–211. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.07.074>.
- [24] D. Wang, C. Ji, Z. Wang, S. Wang, T. Zhang, J. Yang, Measurement of oxy-ammonia laminar burning velocity at normal and elevated temperatures, *Fuel*. 279 (2020) 118425. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118425>.
- [25] E.C. Okafor, Y. Naito, S. Colson, A. Ichikawa, T. Kudo, A. Hayakawa, H. Kobayashi, Measurement and modelling of the laminar burning velocity of methane-ammonia-air flames at high pressures using a reduced reaction mechanism, *Combust. Flame*. 204 (2019) 162–175. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.03.008>.
- [26] H. Xiao, A. Valera-Medina, P.J. Bowen, Study on premixed combustion characteristics of co-firing ammonia/methane fuels, *Energy*. 140 (2017) 125–135. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.08.077>.
- [27] S. Wang, Z. Wang, A.M. Elbaz, X. Han, Y. He, M. Costa, A.A. Konnov, W.L. Roberts, Experimental study and kinetic analysis of the laminar burning velocity of NH₃/syngas/air, NH₃/CO/air and NH₃/H₂/air premixed flames at elevated pressures, *Combust. Flame*. 221 (2020) 270–287. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.08.004>.
- [28] A.M. Elbaz, B.R. Giri, G. Issayev, K.P. Shrestha, F. Mauss, A. Farooq, W.L. Roberts, Experimental and Kinetic Modeling Study of Laminar Flame Speed of Dimethoxymethane and Ammonia Blends, *Energy and Fuels*. 34 (2020) 14726–14740. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02269>.
- [29] K. Ryu, G.E. Zacharakis-Jutz, S.C. Kong, Effects of gaseous ammonia direct injection on performance characteristics of a spark-ignition engine, *Appl. Energy*. 116 (2014) 206–215. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.11.067>.
- [30] G.E. Zacharakis-Jutz, Performance characteristics of ammonia engines using direct injection strategies, Iowa State University, 2013. Thèse.
- [31] E.S. Starkman, G.E. James, H.K. Newhall, Ammonia as a diesel engine fuel: Theory and application, *SAE Tech. Pap.* 75 (1967) 765–784. <https://doi.org/10.4271/670946>.

- [32] S. Li, T. Li, N. Wang, X. Zhou, R. Chen, P. Yi, An investigation on near-field and far-field characteristics of superheated ammonia spray, *Fuel*. 324 (2022) 124683. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124683>.
- [33] X. Liu, X. Yao, Z. Wang, C. Tang, Single hole ammonia spray macroscopic and microscopic characteristics at flare and transition flash boiling regions, *Appl. Therm. Eng.* 235 (2023) 121443. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2023.121443>.
- [34] P. Dimitriou, R. Javaid, A review of ammonia as a compression ignition engine fuel, *Int. J. Hydrogen Energy*. 45 (2020) 7098–7118. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.209>.
- [35] F.R. Westlye, A. Ivarsson, J. Schramm, Experimental investigation of nitrogen based emissions from an ammonia fueled SI-engine, *Fuel*. 111 (2013) 239–247. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.03.055>.
- [36] M.C. Rehbein, C. Meier, P. Eilts, S. Scholl, Mixtures of Ammonia and Organic Solvents as Alternative Fuel for Internal Combustion Engines, *Energy and Fuels*. 33 (2019) 10331–10342. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01450>.
- [37] A. Katoch, A. Millán-Merino, S. Kumar, Measurement of laminar burning velocity of ethanol-air mixtures at elevated temperatures, *Fuel*. 231 (2018) 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.083>.
- [38] C.C. Geddes, I.U. Nieves, L.O. Ingram, Advances in ethanol production, *Curr. Opin. Biotechnol.* 22 (2011) 312–319. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2011.04.012>.
- [39] A.Z. Mendiburu, C.H. Lauermann, T.C. Hayashi, D.J. Mariños, R.B. Rodrigues da Costa, C.J.R. Coronado, J.J. Roberts, J.A. de Carvalho, Ethanol as a renewable biofuel: Combustion characteristics and application in engines, *Energy*. 257 (2022) 1–27. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.124688>.
- [40] W.D. Hsieh, R.H. Chen, T.L. Wu, T.H. Lin, Engine performance and pollutant emission of an SI engine using ethanol-gasoline blended fuels, *Atmos. Environ.* 36 (2002) 403–410. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00508-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00508-8).
- [41] D. Turner, H. Xu, R.F. Cracknell, V. Natarajan, X. Chen, Combustion performance of bio-ethanol at various blend ratios in a gasoline direct injection engine, *Fuel*. 90 (2011) 1999–2006. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.12.025>.
- [42] Z. Wang, X. Han, Y. He, R. Zhu, Y. Zhu, Z. Zhou, K. Cen, Experimental and kinetic study on the laminar burning velocities of NH₃ mixing with CH₃OH and C₂H₅OH in premixed flames, *Combust. Flame*. 229 (2021) 111392. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.02.038>.
- [43] E. Darmois, Solubilités réelles et théoriques. Comparaison pour les non électrolytes, *J. Phys.* 11 (1944) 252–261. <https://doi.org/10.1051/jphysrad:01944005011025200>.
- [44] J. Yan, S. Gao, W. Liu, T. Chen, T.H. Lee, C.F. Lee, Experimental study of flash boiling spray with isooctane, hexane, ethanol and their binary mixtures, *Fuel*. 292 (2021) 120415. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120415>.
- [45] E. Tinon, Etude expérimentale des mécanismes d'atomisation effervescente. Application à la sécurité incendie dans les moteurs aéronautiques, Université de Toulouse, 2018. Thèse.
- [46] X. Xu, R. Privat, J.N. Jaubert, Y. Qu, M. Bonnissel, Modelling of multi-component droplet evaporation under cryogenic conditions, *Oil Gas Sci. Technol.* 75 (2020) 1–10. <https://doi.org/10.2516/ogst/2020074>.
- [47] J.N. Jaubert, F. Mutelet, VLE predictions with the Peng-Robinson equation of state and temperature dependent kij calculated through a group contribution method, *Fluid Phase Equilib.* 224 (2004) 285–304. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.06.059>.

- [48] S. Vitu, J.N. Jaubert, F. Mutelet, Extension of the PPR78 model (Predictive 1978, Peng-Robinson EOS with temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method) to systems containing naphthenic compounds, *Fluid Phase Equilib.* 243 (2006) 9–28. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.02.004>.
- [49] R. Privat, Développement du modèle PPR78 pour décrire, comprendre et prédire les diagrammes de phases hautes et basses pressions des systèmes binaires et des fluides pétroliers, Université de Lorraine, 2008. Thèse.
- [50] R. Privat, J.N. Jaubert, Y. Privat, A simple and unified algorithm to solve fluid phase equilibria using either the gamma-phi or the phi-phi approach for binary and ternary mixtures, *Comput. Chem. Eng.* 50 (2013) 139–151. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2012.11.006>.
- [51] D.S.H. Wong, S.I. Sandler, Calculation of Vapor-Liquid-Liquid Equilibrium with Cubic Equations of State and a Corresponding States Principle, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 23 (1984) 348–354. <https://doi.org/10.1021/i100015a015>.
- [52] J.D. Van Der Waals, J.S. Rowlinson, On the continuity of the gaseous and liquid states, 1988. Thèse.
- [53] D.Y. Peng, D.B. Robinson, A New Two-Constant Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15 (1976) 59–64. <https://doi.org/10.1021/i160057a011>.
- [54] R. Clausius, Ueber das Verhalten der Kohlensäure in Bezug auf Druck, Volumen und Temperatur, *Ann. Der Phys. Und Chemie.* 3 (1880) 337–357.
- [55] G. Soave, Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, *Chem. Eng. Sci.* 27 (1972) 1197–1203. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(72\)80096-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)80096-4).
- [56] D.-Y. Robinson, D. B. ; Peng, The Characterization of the Heptanes and Heavier Fractions for the GPA Peng-Robinson Programs, 1978.
- [57] R. Privat, J.N. Jaubert, The state of the art of cubic equations of state with temperature-dependent binary interaction coefficients: From correlation to prediction, *Fluid Phase Equilib.* 567 (2023) 113697. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2022.113697>.
- [58] B. Bouillot, Choix d'un modèle thermodynamique et simulation, MINES Saint-Étienne, 2018. Thèse.
- [59] Z. Nasri, H. Binous, Applications of the Soave-Redlich-Kwong equation of state using mathematica, *J. Chem. Eng. Japan.* 40 (2007) 534–538. <https://doi.org/10.1252/jcej.40.534>.
- [60] The Engineering ToolBox, Ammonia - Vapour Pressure at gas-liquid equilibrium, (2003). https://www.engineeringtoolbox.com/ammonia-pressure-temperature-d_361.html (accessed November 15, 2020).
- [61] The Engineering ToolBox, Ethanol - Thermophysical properties, (2018). www.engineeringtoolbox.com/ethanol-ethyl-alcohol-properties-C2H6O-d_2027.html (accessed June 15, 2022).
- [62] DDBST, Vapor Pressure of Ethanol, (2008). http://www.ddbst.com/en/EED/PCP/VAP_C11.php (accessed November 15, 2022).
- [63] H. Li, J. Yan, Evaluating cubic equations of state for calculation of vapor-liquid equilibrium of CO₂ and CO₂-mixtures for CO₂ capture and storage processes, *Appl. Energy.* 86 (2009) 826–836. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2008.05.018>.
- [64] K.N. Marsh, Vapor - Liquid Equilibria for Ammonia + Methanol, *J. Chem. Eng. Data.* 44 (1999) 401–404.
- [65] Z.X. Zeng, J. Chen, W.L. Xue, L.J. Huang, Measurement and correlation of the solubility of

- ammonia in ethanol between 277.35 and 318.25 K, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 3592–3597. <https://doi.org/10.1021/ie102089x>.
- [66] L.J. Huang, W.L. Xue, Z.X. Zeng, The Solubility of ammonia in ethanol between 277.35K and 328.15K, *Fluid Phase Equilib.* 303 (2011) 80–84. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.01.006>.
- [67] Y. Ji, J. Bellettre, A. Montillet, P. Massoli, Fast oil-in-water emulsification in microchannel using head-on impinging configuration: Effect of swirl motion, *Int. J. Multiph. Flow.* 131 (2020) 103402. <https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2020.103402>.
- [68] A. Montanaro, L. Allocca, Study of Liquid and Vapor Phases of a GDI Spray, *Combust. Sci. Technol.* 191 (2019) 1600–1608. <https://doi.org/10.1080/00102202.2019.1594796>.
- [69] M. Xu, Y. Zhang, W. Zeng, G. Zhang, M. Zhang, Flash Boiling: Easy and Better Way to Generate Ideal Sprays than the High Injection Pressure, *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 6 (2013) 137–148. <https://doi.org/10.4271/2013-01-1614>.
- [70] M. Chang, Z. Lee, S. Park, S. Park, Characteristics of flash boiling and its effects on spray behavior in gasoline direct injection injectors: A review, *Fuel.* 271 (2020) 117600. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117600>.
- [71] J.D. Naber, D.L. Siebers, Effects of gas density and vaporization on penetration and dispersion of diesel sprays, *SAE Tech. Pap.* (1996) 1–30. <https://doi.org/10.4271/960034>.
- [72] M. Chang, J. Hwan Park, H. Ik Kim, S. Park, Flash boiling macroscopic spray characteristics of multi-hole direct injection injectors with different hole arrangement, *Appl. Therm. Eng.* 170 (2020) 114969. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.114969>.
- [73] P.P. Comida, P.S. Ross, B. Zimanowski, R. Büttner, I. Sonder, Liquid jet breakup regimes in lava fountains, *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 429 (2022) 107609. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2022.107609>.
- [74] D. Konstantinov, R. Marsh, P. Bowen, A. Crayford, EFFERVESCENT ATOMIZATION FOR INDUSTRIAL ENERGY-TECHNOLOGY REVIEW, *At. Sprays.* 20 (2010) 525–552.
- [75] A.H. Lefebvre, V.G. McDonell, *Atomization and Sprays*, 2nd Editio, CRC Press, 2017.
- [76] S.D. Sovani, P.E. Sojka, A.H. Lefebvre, Effervescent atomization, *Process Energy Combust. Sci.* 27 (2000) 483–521. www.elsevier.com/locate/peccs.
- [77] M. Karaeen, E. Sher, Spray characteristics of diesel fuel containing dissolved CO₂, *At. Sprays.* 21 (2011) 883–892. <https://doi.org/10.1615/AtomizSpr.2012003294>.
- [78] L. Wang, F. Wang, T. Fang, Flash boiling hollow cone spray from a GDI injector under different conditions, *Int. J. Multiph. Flow.* 118 (2019) 50–63. <https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2019.05.009>.
- [79] G. Zhang, M. Xu, Y. Zhang, D.L.S. Hung, Characteristics of flash boiling fuel sprays from three types of injector for spark ignition direct injection (SIDI) engines, *Lect. Notes Electr. Eng.* 189 LNEE (2013) 443–454. https://doi.org/10.1007/978-3-642-33841-0_33.
- [80] M. Chang, S. Park, Spray characteristics of direct injection injectors with different nozzle configurations under flash-boiling conditions, *Int. J. Heat Mass Transf.* 159 (2020) 120104. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.120104>.
- [81] T. Bar-Kohany, M. Levy, State of the art review of flash-boiling atomization, *At. Sprays.* 26 (2016) 1259–1305. <https://doi.org/10.1615/AtomizSpr.2016015626>.
- [82] S. Wang, S. Yang, S. Qiu, X. Li, D.L.S. Hung, M. Xu, Mechanism of flash boiling bubble breakup based on rim-like structure, *Fuel.* 329 (2022) 125345. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125345>.

- [83] P. Marc, Etude de réactions hétérogènes autocatalytiques : application à la dissolution du dioxyde d'uranium, Université de Lorraine, 2014. Thèse.
- [84] E. Sher, T. Bar-Kohany, A. Rashkovan, Flash-boiling atomization, *Prog. Energy Combust. Sci.* 34 (2008) 417–439. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2007.05.001>.
- [85] G. Lamanna, H. Kamoun, B. Weigand, J. Steelant, Towards a unified treatment of fully flashing sprays, *Int. J. Multiph. Flow.* 58 (2014) 168–184. <https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2013.08.010>.
- [86] W. Drenckhan, A. Saint-Jalmes, The science of foaming, *Adv. Colloid Interface Sci.* 222 (2015) 228–259. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.04.001>.
- [87] S.L. Girshick, C.P. Chiu, P.H. McMurry, Time-dependent aerosol models and homogeneous nucleation rates, *Aerosol Sci. Technol.* 13 (1990) 465–477. <https://doi.org/10.1080/02786829008959461>.
- [88] X. Xi, H. Liu, M. Jia, M. Xie, H. Yin, A new flash boiling model for single droplet, *Int. J. Heat Mass Transf.* 107 (2017) 1129–1137. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.11.027>.
- [89] D.F. Baldwin, Microcellular Polymer Processing and the Design of a Continuous Sheet Processing System, Massachusetts Institute of Technology, 1994. Thèse.
- [90] S. Gao, J. Yan, T.H. Lee, C.F. Lee, Model development for flash boiling spray and validations with isooctane, hexane, ethanol and their binary mixtures, *Fuel.* 321 (2022) 123917. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123917>.
- [91] J.M. Desantes, R. Payri, F.J. Salvador, A. Gil, Development and validation of a theoretical model for diesel spray penetration, *Fuel.* 85 (2006) 910–917. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.10.023>.
- [92] F. dos Santos, L. le Moyne, Spray atomization models in engine applications, from correlations to direct numerical simulations, *Oil Gas Sci. Technol.* 66 (2011) 801–822. <https://doi.org/10.2516/ogst/2011116>.
- [93] Hiro Hiroyasu and Masataka Arai, Structures of Fuel Sprays in Diesel Engines, *SAE Tech. Pap. Ser.* (1990) 900475.
- [94] J.C. Dent, A basis for the comparison of various experimental methods for studying spray penetration, *SAE Tech. Pap.* (1971) 1881–1884. <https://doi.org/10.4271/710571>.
- [95] M. Elkotb, Fuel Atomization for Spray Modelling, *Progr. Energ. Combust. Sci.* 8 (1982) 61–90.
- [96] K.S. Varde, D.M. Popa, L.K. Varde, Spray Angle and Atomization in Diesel Sprays, *SAE Int. SAE paper* (1984).
- [97] Ł.J. Kapusta, Understanding the collapse of flash-boiling sprays formed by multi-hole injectors operating at low injection pressures, *Energy.* 247 (2022) 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.123388>.
- [98] H. Guo, H. Ding, Y. Li, X. Ma, Z. Wang, H. Xu, J. Wang, Comparison of spray collapses at elevated ambient pressure and flash boiling conditions using multi-hole gasoline direct injector, *Fuel.* 199 (2017) 125–134. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.02.071>.
- [99] R. Payri, F.J. Salvador, P. Martí-Aldaraví, D. Vaquerizo, ECN Spray G external spray visualization and spray collapse description through penetration and morphology analysis, *Appl. Therm. Eng.* 112 (2017) 304–316. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.10.023>.
- [100] Y. Li, H. Guo, Z. Zhou, Z. Zhang, X. Ma, L. Chen, Spray morphology transformation of propane, n-hexane and iso-octane under flash-boiling conditions, *Fuel.* 236 (2019) 677–685. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.160>.

- [101] M. Chang, Z. Lee, S. Park, S. Park, Characteristics of flash boiling and its effects on spray behavior in gasoline direct injection injectors: A review, *Fuel*. 271 (2020) 117600. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117600>.
- [102] Y. Huang, S. Huang, R. Huang, G. Hong, Spray and evaporation characteristics of ethanol and gasoline direct injection in non-evaporating, transition and flash-boiling conditions, *Energy Convers. Manag.* 108 (2016) 68–77. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.10.081>.
- [103] P.G. Aleiferis, Z.R. Van Romunde, An analysis of spray development with iso-octane, n-pentane, gasoline, ethanol and n-butanol from a multi-hole injector under hot fuel conditions, *Fuel*. 105 (2013) 143–168. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.044>.
- [104] S. Lee, Y. Oh, S. Park, Characterization of the spray atomization process of a multi-hole gasoline direct injector based on measurements using a phase Doppler particle analyser, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part D J. Automob. Eng.* 227 (2013) 951–965. <https://doi.org/10.1177/0954407013483244>.
- [105] Y. Kltamura, T. Takahashl, H. Morlmltsu, Critical Superheat for Flashing of Superheated Liquid Jets, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 25 (1986) 206–211. <https://doi.org/10.1021/i100022a005>.
- [106] V. Cleary, P. Bowen, H. Witlox, Flashing liquid jets and two-phase droplet dispersion. I. Experiments for derivation of droplet atomisation correlations, *J. Hazard. Mater.* 142 (2007) 786–796. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.125>.
- [107] S. Colson, H. Yamashita, K. Oku, K.D.K.A. Somarathne, T. Kudo, A. Hayakawa, H. Kobayashi, Study on the effect of injection temperature and nozzle geometry on the flashing transition of liquid ammonia spray, *Fuel*. 348 (2023) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128612>.
- [108] A.P. Pinheiro, J.M. Vedovoto, Evaluation of Droplet Evaporation Models and the Incorporation of Natural Convection Effects, *Flow, Turbul. Combust.* 102 (2019) 537–558. <https://doi.org/10.1007/s10494-018-9973-8>.
- [109] W. Yang, J. Xia, X.Y. Wang, K.D. Wan, A. Megaritis, H. Zhao, Predicting evaporation dynamics of a multicomponent gasoline/ethanol droplet and spray using non-ideal vapour-liquid equilibrium models, *Int. J. Heat Mass Transf.* 168 (2021) 120876. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.120876>.
- [110] S.S. Sazhin, A. Elwardany, P.A. Krutitskii, G. Castanet, F. Lemoine, E.M. Sazhina, M.R. Heikal, A simplified model for bi-component droplet heating and evaporation, *Int. J. Heat Mass Transf.* 53 (2010) 4495–4505. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2010.06.044>.
- [111] P.B. Govindaraju, M. Ihme, Group contribution method for multicomponent evaporation with application to transportation fuels, *Int. J. Heat Mass Transf.* 102 (2016) 833–845. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.06.079>.
- [112] C. Price, A. Hamzehloo, P. Aleiferis, D. Richardson, An approach to modeling flash-boiling fuel sprays for direct-injection spark-ignition engines, *At. Sprays*. 26 (2016) 1197–1239. <https://doi.org/10.1615/AtomizSpr.2016015807>.
- [113] T. Eldredge, M. Thomas, Investigation of the evaporation processes for aqueous ammonia and aqueous urea and guidelines for using simplifying assumptions, *Am. Soc. Mech. Eng. Power Div. POWER*. 1 (2018) 1–7. <https://doi.org/10.1115/POWER2018-7218>.
- [114] B. Cai, Q. Wang, S. Yin, H. Gu, H. Wang, H. Zhen, L. Zhang, Energy analysis of spray flash evaporation from superheated upward jets, *Appl. Therm. Eng.* 148 (2019) 704–713. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.11.084>.
- [115] Y. Wu, X. Zhang, X. Zhang, M. Munyalo, Modeling and experimental study of vapor phase-diffusion driven sessile drop evaporation, *Appl. Therm. Eng.* 70 (2014) 560–564. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2014.05.049>.

- [116] J. Dernet, Influence des propriétés physico-chimiques des hydrocarbures sur l'injection et la combustion Diesel, Université d'Orléans, 2012. Thèse.
- [117] J. Pastor, R. Payri, J. Garcia-Oliver, J. Nerva, Schlieren Measurements of the ECN-Spray A Penetration under Inert and Reacting Conditions, SAE Tech. Pap. (2012) 25.
- [118] N. Otsu, A Threshold Selection Method from Gray-Level Histograms., IEEE Trans. Syst. Man, Cybern. 9 (1979) 62–66.
- [119] M.Y. Lee, G.S. Lee, C.J. Kim, J.H. Seo, K.H. Kim, Macroscopic and microscopic spray characteristics of diesel and gasoline in a constant volume chamber, Energies. 11 (2018). <https://doi.org/10.3390/en11082056>.
- [120] W. Zeng, M. Xu, G. Zhang, Y. Zhang, D.J. Cleary, Atomization and vaporization for flash-boiling multi-hole sprays with alcohol fuels, Fuel. 95 (2012) 287–297. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.08.048>.
- [121] R. Pelé, A. Desclaux, P. Bréquigny, C. Hespel, C. Mounaïm-Rousselle, Vaporization process of liquid ammonia injection: Droplet modelling and experimental data, in: 2nd Symp. Ammon. Energy, 2023.
- [122] J. Du, B. Mohan, J. Sim, T. Fang, W.L. Roberts, Experimental and analytical study on liquid and vapor penetration of high-reactivity gasoline using a high-pressure gasoline multi-hole injector, Appl. Therm. Eng. 163 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.114187>.
- [123] A.K. Jasuja, A.H. Lefebvre, INFLUENCE OF AMBIENT PRESSURE ON DROP-SIZE AND VELOCITY DISTRIBUTIONS IN DENSE SPRAYS, Twenty-Fifth Symp. Combust. (1994) 345–352.
- [124] A. Mulero, I. Cachadiña, M.I. Parra, Recommended Correlations for the Surface Tension of Common Fluids, J. Phys. Chem. Ref. Data. 41 (2012). <https://doi.org/10.1063/1.4768782>.
- [125] The Engineering ToolBox, Ammonia - Dynamic and Kinematic Viscosity vs. Temperature and Pressure, (2018). https://www.engineeringtoolbox.com/ammonia-dynamic-kinematic-viscosity-gas-liquid-pressure-temperature-d_2015.html (accessed October 20, 2022).
- [126] The Engineering ToolBox, Ethanol - Dynamic and Kinematic Viscosity vs. Temperature and Pressure, (2018). https://www.engineeringtoolbox.com/ethanol-dynamic-kinematic-viscosity-temperature-pressure-d_2071.html (accessed October 20, 2022).
- [127] The Engineering ToolBox, Liquid Ammonia - Thermal Properties at Saturation Pressure, (2018). https://www.engineeringtoolbox.com/ammonia-liquid-thermal-properties-d_1765.html (accessed October 20, 2022).
- [128] The Engineering ToolBox, Ethanol - Density and Specific Weight vs. Temperature and Pressure, (n.d.). https://www.engineeringtoolbox.com/ethanol-ethyl-alcohol-density-specific-weight-temperature-pressure-d_2028.html (accessed October 20, 2022).
- [129] A.Y.E. Naggar, A. Elkhateeb, T.A. Altalhi, M.M. El Nady, A. Alhadhrami, M.A. Ebiad, A.A. Salem, S.B. Elhardallou, Hydrocarbon compositions and physicochemical characteristics for the determination of gasoline quality: An implication from gas chromatographic fingerprints, Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff. 39 (2017) 1694–1699. <https://doi.org/10.1080/15567036.2017.1370515>.
- [130] J. Zembi, M. Battistoni, A. Pandal, C. Rouselle, R. Pelé, P. Brequigny, C. Hespel, GDI Ammonia Spray Numerical Simulation by means of OpenFOAM, SAE Tech. Pap. (2023) 1–9.
- [131] J. Zembi, M. Battistoni, A. Pandal, C. Rouselle, R. Pelé, P. Brequigny, C. Hespel, Numerical Study of Ammonia Spray with a GDI Engine Injector, J. Ammon. Energy. (2023) 1–20.
- [132] Y. Zhang, L. Xu, Y. Zhu, S. Xu, X.S. Bai, Numerical study on liquid ammonia direct injection

- spray characteristics under engine-relevant conditions, *Appl. Energy*. 334 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2023.120680>.
- [133] R. Pelé, C. Mounaïm-Rousselle, P. Bréquigny, C. Hespel, J. Bellettre, First Study on Ammonia Spray Characteristics with a Current GDI Engine Injector, *Fuels*. 2 (2021) 253–271. <https://doi.org/10.3390/fuels2030015>.
- [134] T. Poinso, D. Veynante, *Theoretical and Numerical Combustion*, 2nd editio, 2005.
- [135] S. Candel, T. Poinso, Flame Stretch and the Balance Equation for the Flame Area, *Combust. Sci. Technol.* 70 (1990) 1–15.
- [136] M. MATALON, On Flame Stretch, *Combust. Sci. Technol.* 31 (1983) 169/181. <https://doi.org/10.1080/00102202.2010.511112>.
- [137] N.I.D. Hinton, *Measuring laminar burning velocities using constant volume combustion vessel technique*, 2014.
- [138] W. Han, P. Dai, X. Gou, Z. Chen, A review of laminar flame speeds of hydrogen and syngas measured from propagating spherical flames, *Appl. Energy Combust. Sci.* 1–4 (2020) 100008. <https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2020.100008>.
- [139] P. Clavin, Dynamic behavior of premixed flame fronts in laminar and turbulent flows, *Prog. Energy Combust. Sci.* 11 (1985) 1–59. [https://doi.org/10.1016/0360-1285\(85\)90012-7](https://doi.org/10.1016/0360-1285(85)90012-7).
- [140] Y. Ai, Z. Zhou, Z. Chen, W. Kong, Laminar flame speed and Markstein length of syngas at normal and elevated pressures and temperatures, *Fuel*. 137 (2014) 339–345. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.08.004>.
- [141] F. Halter, T. Tahtouh, C. Mounaïm-Rousselle, Nonlinear effects of stretch on the flame front propagation, *Combust. Flame*. 157 (2010) 1825–1832. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.05.013>.
- [142] A.P. Kelley, C.K. Law, Nonlinear effects in the extraction of laminar flame speeds from expanding spherical flames, *Combust. Flame*. 156 (2009) 1844–1851. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.04.004>.
- [143] M.P. Burke, Z. Chen, Y. Ju, F.L. Dryer, Effect of cylindrical confinement on the determination of laminar flame speeds using outwardly propagating flames, *Combust. Flame*. 156 (2009) 771–779. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.01.013>.
- [144] D. Bradley, P.H. Gaskell, X.J. Gu, Burning velocities, Markstein lengths, and flame quenching for spherical methane-air flames: A computational study, *Combust. Flame*. 104 (1996) 176–198. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(95\)00115-8](https://doi.org/10.1016/0010-2180(95)00115-8).
- [145] B. Galmiche, *Caractérisation expérimentale des flammes laminaires et turbulentes en expansion*, 2014. Thèse.
- [146] B. Lewis, G. von Elbe, The Recording of Pressure and Time in Gas Explosions, *J. Am. Chem. Soc.* 55 (1933) 504–507. <https://doi.org/10.1021/ja01329a009>.
- [147] C. Bariki, R. Hesse, F. Halter, H. Pitsch, J. Beekmann, Combined isochoric and isobaric acquisition methodology for accurate flame speed measurements from ambient to high pressures and temperatures, *Proc. Combust. Inst.* 38 (2021) 2185–2193. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.08.003>.
- [148] C. Xiouris, T. Ye, J. Jayachandran, F.N. Egolfopoulos, Laminar flame speeds under engine-relevant conditions: Uncertainty quantification and minimization in spherically expanding flame experiments, *Combust. Flame*. 163 (2016) 270–283. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.10.003>.

- [149] F. Halter, Z. Chen, G. Dayma, C. Bariki, Y. Wang, P. Dagaut, C. Chauveau, Development of an optically accessible apparatus to characterize the evolution of spherically expanding flames under constant volume conditions, *Combust. Flame*. 212 (2020) 165–176. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.10.027>.
- [150] Z. Chen, M.P. Burke, Y. Ju, Effects of compression and stretch on the determination of laminar flame speeds using propagating spherical flames, *Combust. Theory Model*. 13 (2009) 343–364. <https://doi.org/10.1080/13647830802632192>.
- [151] M. Faghieh, Z. Chen, The constant-volume propagating spherical flame method for laminar flame speed measurement, *Sci. Bull.* 61 (2016) 1296–1310. <https://doi.org/10.1007/s11434-016-1143-6>.
- [152] R.J. Kee, F.M. Rupley, J.A. Miller, Chemkin-Ii: a Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics, *J. Chem. Inf. Model*. 53 (1989) 1689–1699.
- [153] G. Broustail, F. Halter, P. Seers, G. Moréac, C. Mounaïm-Rousselle, Experimental determination of laminar burning velocity for butanol/iso-octane and ethanol/iso-octane blends for different initial pressures, *Fuel*. 106 (2013) 310–317. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.10.066>.
- [154] T. Knorsch, A. Zackel, D. Mamaikin, L. Zigan, M. Wensing, Comparison of different gasoline alternative fuels in terms of laminar burning velocity at increased gas temperatures and exhaust gas recirculation rates, *Energy and Fuels*. 28 (2014) 1446–1452. <https://doi.org/10.1021/ef4021922>.
- [155] E. Varea, V. Modica, B. Renou, A.M. Boukhalfa, Pressure effects on laminar burning velocities and Markstein lengths for Isooctane-Ethanol-Air mixtures, *Proc. Combust. Inst.* 34 (2013) 735–744. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2012.06.072>.
- [156] F. Rau, S. Hartl, C. Hasse, Numerical and experimental investigation of the laminar burning velocity of biofuels at atmospheric and high-pressure conditions, *Fuel*. 247 (2019) 250–256. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.024>.
- [157] A. Hayakawa, T. Goto, R. Mimoto, Y. Arakawa, T. Kudo, H. Kobayashi, Laminar burning velocity and Markstein length of ammonia/air premixed flames at various pressures, *Fuel*. 159 (2015) 98–106. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.06.070>.
- [158] R. Kanoshima, A. Hayakawa, T. Kudo, E.C. Okafor, S. Colson, A. Ichikawa, T. Kudo, H. Kobayashi, Effects of initial mixture temperature and pressure on laminar burning velocity and Markstein length of ammonia/air premixed laminar flames, *Fuel*. 310 (2022) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122149>.
- [159] S. Zitouni, P. Brequigny, C. Mounaïm-Rousselle, Influence of hydrogen and methane addition in laminar ammonia premixed flame on burning velocity, Lewis number and Markstein length, *Combust. Flame*. 253 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2023.112786>.
- [160] N. Leplat, P. Dagaut, C. Togbé, J. Vandooren, Numerical and experimental study of ethanol combustion and oxidation in laminar premixed flames and in jet-stirred reactor, *Combust. Flame*. 158 (2011) 705–725. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.12.008>.
- [161] X. Han, Z. Wang, Y. He, S. Wang, Y. Liu, A.A. Konnov, Temperature dependence of the laminar burning velocity for n-heptane and iso-octane/air flames, *Fuel*. 276 (2020) 118007. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118007>.
- [162] G. Mittal, S.M. Burke, V.A. Davies, B. Parajuli, W.K. Metcalfe, H.J. Curran, Autoignition of ethanol in a rapid compression machine, *Combust. Flame*. 161 (2014) 1164–1171. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.11.005>.
- [163] E. Ranzi, A. Frassoldati, A. Stagni, M. Pelucchi, A. Cuoci, T. Faravelli, Reduced kinetic schemes of complex reaction systems: Fossil and biomass-derived transportation fuels, 2014.

<https://doi.org/10.1002/kin.20867>.

- [164] S. Roy, O. Askari, A New Detailed Ethanol Kinetic Mechanism at Engine-Relevant Conditions, *Energy & Fuels*. 34 (2020) 3691–3708. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03314>.
- [165] Z. Tian, Y. Li, L. Zhang, P. Glarborg, F. Qi, An experimental and kinetic modeling study of premixed NH₃/CH₄/O₂/Ar flames at low pressure, *Combust. Flame*. 156 (2009) 1413–1426. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.03.005>.
- [166] K.P. Shrestha, L. Seidel, T. Zeuch, F. Mauss, Detailed Kinetic Mechanism for the Oxidation of Ammonia Including the Formation and Reduction of Nitrogen Oxides, *Energy and Fuels*. 32 (2018) 10202–10217. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01056>.
- [167] K.P. Shrestha, C. Lhuillier, A.A. Barbosa, P. Brequigny, F. Contino, C. Mounaïm-Rousselle, L. Seidel, F. Mauss, An experimental and modeling study of ammonia with enriched oxygen content and ammonia/hydrogen laminar flame speed at elevated pressure and temperature, *Proc. Combust. Inst.* 38 (2020) 2163–2174. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.06.197>.
- [168] S. Arunthanayothin, A. Stagni, Y. Song, O. Herbinet, T. Faravelli, F. Battin-Leclerc, Ammonia-methane interaction in jet-stirred and flow reactors: An experimental and kinetic modeling study, *Proc. Combust. Inst.* 38 (2021) 345–353. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.07.061>.
- [169] J. Otomo, M. Koshi, T. Mitsumori, H. Iwasaki, K. Yamada, Chemical kinetic modeling of ammonia oxidation with improved reaction mechanism for ammonia/air and ammonia/hydrogen/air combustion, *Int. J. Hydrogen Energy*. 43 (2018) 3004–3014. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.066>.
- [170] S.M. Sarathy, P. Oßwald, N. Hansen, K. Kohse-Höinghaus, Alcohol combustion chemistry, *Prog. Energy Combust. Sci.* 44 (2014) 40–102. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2014.04.003>.
- [171] A. Millán-Merino, E. Fernández-Tarrazo, M. Sánchez-Sanz, F.A. Williams, A multipurpose reduced mechanism for ethanol combustion, *Combust. Flame*. 193 (2018) 112–122. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.03.005>.
- [172] J.A. Miller, C.T. Bowman, Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion, *Prog. Energy Combust. Sci.* 15 (1989) 287–338. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(91\)90047-F](https://doi.org/10.1016/0010-2180(91)90047-F).
- [173] X. Zhang, K.K. Yalamanchi, S. Mani Sarathy, Combustion chemistry of ammonia/C1 fuels: A comprehensive kinetic modeling study, *Fuel*. 341 (2023) 127676. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127676>.
- [174] B. Liu, E. Hu, G. Yin, Z. Huang, Experimental and kinetic study on laminar burning velocities of ammonia/ethylene/air premixed flames under high temperature and elevated pressure, *Combust. Flame*. 251 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2023.112707>.
- [175] G. Yin, B. Xiao, H. Zhan, E. Hu, Z. Huang, Chemical kinetic study of ammonia with propane on combustion control and NO formation, 249 (2023) 1–13.
- [176] E.C. Okafor, Y. Naito, S. Colson, A. Ichikawa, T. Kudo, A. Hayakawa, H. Kobayashi, Experimental and numerical study of the laminar burning velocity of CH₄–NH₃–air premixed flames, *Combust. Flame*. 187 (2018) 185–198. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.09.002>.
- [177] R. Rabello de Castro, P. Brequigny, J.P. Dufitumukiza, C. Mounaïm-Rousselle, Laminar flame speed of different syngas compositions for varying thermodynamic conditions, *Fuel*. 301 (2021) 121025. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121025>.
- [178] M. Di Lorenzo, P. Brequigny, F. Foucher, C. Mounaïm-Rousselle, Validation of TRF-E as gasoline surrogate through an experimental laminar burning speed investigation, *Fuel*. 253 (2019) 1578–1588. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.05.081>.

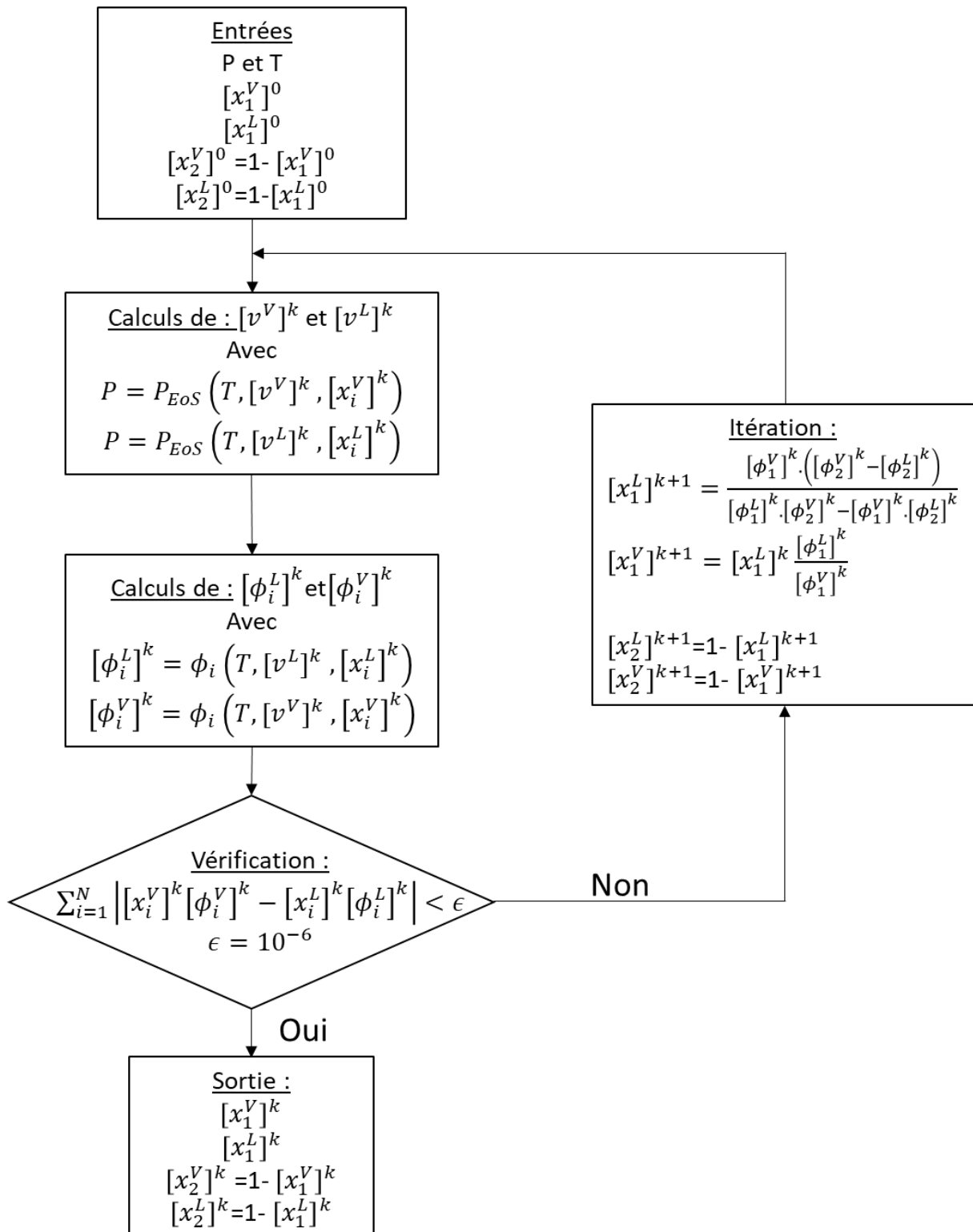
- [179] P. Brequigny, H. Uesaka, Z. Sliti, D. Segawa, F. Foucher, G. Dayma, Uncertainty in measuring laminar burning velocity from expanding methane-air flames at low pressures, 11th Mediterr. Combust. Symp. (2019) 16–20.
- [180] H. Yu, W. Han, J. Santner, X. Gou, C.H. Sohn, Y. Ju, Z. Chen, Radiation-induced uncertainty in laminar flame speed measured from propagating spherical flames, *Combust. Flame*. 161 (2014) 2815–2824. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.05.012>.
- [181] M. Metghalchi, J.C. Keck, Burning velocities of mixtures of air with methanol, isooctane, and indolene at high pressure and temperature, *Combust. Flame*. 48 (1982) 191–210. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(82\)90127-4](https://doi.org/10.1016/0010-2180(82)90127-4).
- [182] Z. Chen, Y. Jiang, Kinetic modeling investigation on the NH₃/C₂H₅OH/air laminar premixed burning characteristics at different equivalence ratios, *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* 00 (2021) 1–14. <https://doi.org/10.1080/15567036.2021.1998253>.
- [183] N. Sekularac, X.H. Fang, V. Shankar, S.J. Baker, F.C.P. Leach, M.H. Davy, Development of a laminar burning velocity empirical correlation for combustion of iso-octane/ethanol blends in air, *Fuel*. 307 (2022) 121880. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121880>.
- [184] A. Stagni, C. Cavallotti, S. Arunthanayothin, Y. Song, O. Herbinet, F. Battin-Leclerc, F. Tiziano, An experimental, theoretical and kinetic-modeling study of the gas-phase oxidation of ammonia, *React. Chem. Eng.* 5 (2020) 696–711.
- [185] X. Zhang, S.P. Moosakutty, R.P. Rajan, M. Younes, S.M. Sarathy, Combustion chemistry of ammonia/hydrogen mixtures: Jet-stirred reactor measurements and comprehensive kinetic modeling, *Combust. Flame*. 234 (2021) 111653. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111653>.
- [186] S. Zhou, B. Cui, W. Yang, H. Tan, J. Wang, H. Dai, L. Li, Z. ur Rahman, X. Wang, S. Deng, X. Wang, An experimental and kinetic modeling study on NH₃/air, NH₃/H₂/air, NH₃/CO/air, and NH₃/CH₄/air premixed laminar flames at elevated temperature, *Combust. Flame*. 248 (2023) 112536. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2022.112536>.
- [187] X. He, M. Li, B. Shu, R. Fernandes, K. Moshhammer, Exploring the Effect of Different Reactivity Promoters on the Oxidation of Ammonia in a Jet-Stirred Reactor, *J. Phys. Chem.* 127 (2023) 1923–1940.
- [188] K.P. Shrestha, G. Binod R., R. Pelé, M. Adil, K. Aljohani, A. Elkhazraji, P. Brequigny, F. Halter, C. Mounaïm-Rousselle, An experimental and kinetic modeling study of the combustion behavior of ammonia blended with methanol and ethanol at relevant engine conditions, in: 2nd Symp. Ammon. Energy, Orléans, 2023.
- [189] R. Pelé, P. Brequigny, C. Mounaïm-Rousselle, G. Dayma, F. Halter, Laminar flame speed of ethanol/ammonia blends: an experimental and kinetic study, *Fuel Commun.* 10 (2022) 100052. <https://doi.org/10.1016/j.jfueco.2022.100052>.
- [190] C. Mounaïm-Rousselle, P. Brequigny, Ammonia as Fuel for Low-Carbon Spark-Ignition Engines of Tomorrow's Passenger Cars, *Front. Mech. Eng.* (2020). <https://doi.org/10.3389/fmech.2020.00070>.
- [191] C. Kurien, M. Mittal, Review on the production and utilization of green ammonia as an alternate fuel in dual-fuel compression ignition engines, *Energy Convers. Manag.* 251 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114990>.
- [192] C. Mounaïm-Rousselle, P. Bréquigny, C. Dumand, S. Houillé, Operating limits for ammonia fuel spark-ignition engine, *Energies*. 14 (2021) 1–13. <https://doi.org/10.3390/en14144141>.
- [193] A. Mercier, C. Mounaïm-rousselle, P. Brequigny, J. Bouriot, C. Dumand, Improvement of SI engine combustion with ammonia as fuel : Effect of ammonia dissociation prior to combustion,

Fuel Commun. 11 (2022) 1–9.

- [194] C. Lhuillier, P. Brequigny, F. Contino, C. Mounaïm-Rousselle, Experimental study on ammonia/hydrogen/air combustion in spark ignition engine conditions, *Fuel*. 269 (2020) 117448. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117448>.
- [195] C. Mounaïm-Rousselle, A. Mercier, P. Brequigny, C. Dumand, J. Bouriot, S. Houillé, Performance of ammonia fuel in a spark assisted compression Ignition engine, *Int. J. Engine Res.* 23 (2021) 781–792. <https://doi.org/10.1177/14680874211038726>.
- [196] F. Salek, M. Babaie, A. Shakeri, S.V. Hosseini, T. Bodisco, A. Zare, Numerical study of engine performance and emissions for port injection of ammonia into a gasoline/ethanol dual-fuel spark ignition engine, *Appl. Sci.* 11 (2021) 1–17. <https://doi.org/10.3390/app11041441>.
- [197] S.O. Haputhanthri, T.T. Maxwell, J. Fleming, C. Austin, Ammonia and gasoline fuel blends for spark ignited internal combustion engines, *J. Energy Resour. Technol. Trans. ASME*. 137 (2015) 1–7. <https://doi.org/10.1115/1.4030443>.
- [198] G. Battista, G. Sorrentino, R. Ragucci, M. De, P. Sabia, Ammonia / Methane combustion : Stability and NOx emissions, *Combust. Flame*. 241 (2022) 112071.
- [199] Y. Niki, EMISSION AND COMBUSTION CHARACTERISTICS OF DIESEL ENGINE FUMIGATED WITH AMMONIA Yoichi, in: *Proc. ASME*, 2018.
- [200] D. Arcentales, R. Pelé, A. Boero, P. Bréquigny, C. Mounaïm-Rousselle, A. Valera-Medina, A. Ramirez, Environmental life cycle analysis of an ammonia-ethanol fuelled ICE for power generation, in: *2nd Symp. Ammon. Energy*, Orléans, 2023.
- [201] R. Pelé, P. Brequigny, J. Bellettre, C. Mounaïm-rousselle, Performances and pollutant emissions of spark ignition engine using direct injection for blends of ethanol / ammonia and pure ammonia, *Int. J. Engine Res.* (2023) 1–14. <https://doi.org/10.1177/14680874231170661>.
- [202] A.K. Coker, *Ludwig's Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants*, 2007.
- [203] B.E. Poling, J.M. Prausnitz, *THE PROPERTIES OF GASES AND LIQUIDS*, 2011.
- [204] Z. Ni, C. Hespel, K. Han, F. Foucher, The non-ideal evaporation behaviors of ethanol/heptane droplets: Impact on diameter, temperature evolution and the light scattering by droplet at the rainbow angle, *Int. J. Heat Mass Transf.* 164 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.120401>.

Annexes

Annexe A - Méthodologie de la résolution de l'équilibre liquide-vapeur d'un système à deux espèces avec l'équation d'état de Peng-Robinson à P et T fixées [9]



Annexe B – Formulations des grandeurs physiques

Toutes les formules utilisées pour les propriétés physiques sont issues de [202].

Propriétés de l'ammoniac et de l'éthanol :

ε : Paramètre d'interaction énergétique [J]

σ : Longueur caractéristique de molécule [Å]

M : Masse molaire [g/mol]

P_c : Pression critique [Bar]

T_c : Température critique [K]

ω : Facteur acentrique [-]

	ε	σ	M	P_c	T_c	ω
Éthanol	362,6	4,53	46	63,9	516,25	0,645
Ammoniac	558,3	2,90	17	113,57	405,56	0,253

Coefficient de diffusion :

Coefficient de diffusion de l'espèce « i » diffusant dans l'espèce « j » [203]:

$$D_{ij} = 0,001858 \frac{T^{3/2} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{0,5}}{P \Omega_d \sigma_{ij}^2}$$
$$\Omega_d = \frac{1,06036}{T^{*0,1561}} + \frac{0,193}{e^{0,47635T^*}} + \frac{1,03587}{e^{1,52996T^*}} + \frac{1,76474}{e^{3,98411T^*}}$$
$$T^* = \frac{T}{\varepsilon_{ij}}$$
$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{0,5}$$
$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}$$

Coefficient de diffusion de l'espèce « i » diffusant dans un mélange de composé de plusieurs espèces « j » [203]:

$$D_i = D_{i \rightarrow \text{mélange}} = \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_j}{D_{ij}} \right)^{-1}$$

Unité : m²/s

Définition de nombre de Sherwood et de Nusselt [204]:

$$Sh_i = 2 + \frac{(Sh_0 - 2)BM_i}{(1 + BM_i)^{0,7} \ln(1 + BM_i)}$$

$$Nu_i = 2 + \frac{(Nu_0 - 2)BT_i}{(1 + BT_i)^{0,7} \ln(1 + BT_i)}$$

$$Sh_0 = 2 + f(Re, Sc)$$

$$Nu_0 = 2 + f(Re, Pr)$$

$$f(Re, Sc) = \begin{cases} (1 + ReSc)^{1/3} - 1 & Re < 1 \\ (1 + ReSc)^{1/3} Re^{0,077} - 1 & Re > 1 \end{cases}$$

$$f(Re, Pr) = \begin{cases} (1 + RePr)^{1/3} - 1 & Re < 1 \\ (1 + RePr)^{1/3} Re^{0,077} - 1 & Re > 1 \end{cases}$$

$$BT_i = (1 + BM_i)^\phi - 1$$

$$\phi = \left(\frac{Cp_v}{Cp_s} \right) \left(\frac{Sh_i}{Nu_i} \right) \frac{1}{Le}$$

Viscosité μ :

Définition de la viscosité d'une espèce pure à l'état liquide :

$$\mu_l = \left(10^{A + \frac{B}{T} + CT + DT^2} \right) * 10^{-3}$$

Unité : P ou Pa.s.

	A	B	C	D	T _{min} [K]	T _{max} [K]
Éthanol	-6,4406	1117,6	0,0137	-1,5465e-05	240	516
Ammoniac	-8,591	876,4	0,0268	-3,6120e-05	195	406

Définition de la viscosité d'un mélange à l'état liquide :

$$\mu_{l,m} = \sum_{i=1}^n y_i \mu_{l,i}$$

Définition de la viscosité d'une espèce pure à l'état gazeux :

$$\mu_g = (A + BT + CT^2) * 10^{-7}$$

Unité : P ou Pa.s.

	A	B	C	T _{min} [K]	T _{max} [K]
Éthanol	1,499	0,3074	-4.4479e-05	150	1000
Ammoniac	-7,874	0,3670	-4,4700e-06	195	1000

Définition de la viscosité d'un mélange à l'état gazeux :

$$\mu_{g,m} = \sum_{i=1}^n y_i \mu_{g,i}$$

Conduction thermique κ :

Définition de la conduction thermique d'une espèce pure à l'état gazeux :

$$\kappa_g = A + BT + CT^2$$

Unité : W/m.K

	A	B	C	T _{min} [K]	T _{max} [K]
Éthanol	-0,0056	4,3620e-5	8,5033e-8	351	991
Ammoniac	0,0046	2,3239e-5	1,4810e-7	200	700

Définition de la conduction thermique d'un mélange à l'état gazeux [203]:

$$\kappa_{g,m} = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \kappa_{g,i}}{\sum_{j=1}^n y_j A_{ij}}$$

$$A_{ij} = \begin{cases} \frac{\varepsilon \left[1 + \left(\lambda_{Tr_i} / \lambda_{Tr_j} \right)^{1/2} \left(M_i / M_j \right)^{1/4} \right]^2}{[8(1 + M_i / M_j)]^{1/2}} & \text{si } i \neq j \\ 1 & \text{si } i = j \end{cases}$$

$$\frac{\lambda_{Tr_i}}{\lambda_{Tr_j}} = \frac{\Gamma_j [e^{0,0464T_{ri}} - e^{0,2412T_{ri}}]}{\Gamma_i [e^{0,0464T_{rj}} - e^{0,2412T_{rj}}]}$$

$$\Gamma_i = 210 \left(\frac{T_{c,i} M_i^3}{P_{c,i}^4} \right)^{1/6}$$

$$T_{ri} = \frac{T}{T_{c,i}}$$

Densité ρ :

Définition de la densité d'une espèce pure à l'état liquide :

$$\rho_l = \left(A \cdot B^{-\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^C} \right) * 10^3$$

Unité : kg.m⁻³

	A	B	C	T _{min} [K]	T _{max} [K]
Éthanol	0,2657	0,2640	0,2367	159,05	516,25
Ammoniac	0,2369	0,2547	0,2887	195,41	405,65

Définition de la densité d'un mélange à l'état liquide :

$$\rho_{l,m} = \sum_{i=1}^n y_i \rho_{l,i}$$

Définition de la densité d'un mélange à l'état gazeux :

$$\rho_g = \frac{PM_{mélange}}{RT}$$

$$M_{mélange} = \sum_{i=1}^n x_i M_i$$

Unité : kg.m⁻³

Capacité thermique C_p :

Définition de la capacité thermique d'une espèce pure à l'état liquide :

$$C_{p_l} = (A + BT + CT^2 + DT^3).10^3/M$$

Unité : $J.kg^{-1}.K^{-1}$

	A	B	C	D	T _{min} [K]	T _{max} [K]
Éthanol	59,342	0,3636	-0,0012	1,8030e-6	160	465
Ammoniac	-182,157	3,3618	-0,0144	2,0371e-5	195	385

Définition de la capacité thermique d'un mélange à l'état liquide :

$$C_{p_{l,m}} = \sum_{i=1}^n y_i C_{p_{l,i}}$$

Définition de la capacité thermique d'une espèce pure à l'état gazeux :

$$C_{p_g} = (A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4).10^3/M$$

Unité : $J.kg^{-1}.K^{-1}$

	A	B	C	D	E	T _{min} [K]	T _{max} [K]
Éthanol	27,0910	0,1106	1,0957e-4	-1,5040e-7	4,6601e-11	100	1500
Ammoniac	33,5730	-0,0126	8,8906e-5	-7,1783e-8	1,8569e-11	100	1500

Définition de la capacité thermique d'un mélange à l'état gazeux :

$$C_{p_{g,m}} = \sum_{i=1}^n y_i C_{p_{g,i}}$$

Enthalpie de vaporisation :

Définition de l'enthalpie de vaporisation d'une espèce pure :

$$\Delta H^{vap} = (A(1 - T/T_c)^B)10^6/M$$

Unité : J.kg⁻¹

	A	B	T _{min} [K]	T _{max} [K]
Éthanol	43,122	0,079	300	516,25
Ammoniac	31,523	0,364	195,41	405,65

Annexe C - Calculs des paramètres de l'injection u , We , Re , Oh , Ja , Rp et χ

Tableau C1 – Vitesse d'éjection des carburants [$m.s^{-1}$], équation (2.1)

Température ambiante [K]	Pression ambiante [bar]	Densité ambiante [kg/m^3]	Ammoniac	Éthanol	Essence
293	2	2.38	135.2	115.2	118.9
	4	4.76	134.1	114.2	117.9
	7	8.32	132.3	112.7	116.4
353	2.41	2.38	135.0	115.0	118.7
	4.82	4.76	133.6	113.8	117.5
	8.43	8.32	131.5	112.0	115.7
393	2.69	2.38	134.8	114.8	118.6
	5.37	4.76	133.3	113.5	117.2
	9.39	8.32	130.9	111.5	115.2

Tableau C2 – Weber liquide des carburants [-]

Température ambiante [K]	Pression ambiante [bar]	Densité ambiante [kg/m^3]	Ammoniac	Éthanol	Essence
293	2	2.38	76827.5	70155.8	72761.3
	4	4.76	75525.3	68966.8	71528.0
	7	8.32	73572.1	67183.1	69678.2
353	2.41	2.38	76560.6	69912.1	72508.5
	4.82	4.76	74991.5	68479.2	71022.4
	8.43	8.32	72641.1	66332.9	68796.4
393	2.69	2.38	76378.3	69745.6	72335.8
	5.37	4.76	74633.4	68152.2	70683.3
	9.39	8.32	72016.0	65762.2	68204.4

Tableau C3 – Weber gazeux des carburants [-]

Température ambiante [K]	Pression ambiante [bar]	Densité ambiante [kg/m^3]	Ammoniac	Éthanol	Essence
293	2	2.38	301.4	211.7	234.1
	4	4.76	592.5	416.2	460.3
	7	8.32	1010.0	709.6	784.7
353	2.41	2.38	300.4	211.0	233.3
	4.82	4.76	588.4	413.4	457.1
	8.43	8.32	996.9	700.3	774.4
393	2.69	2.38	300.4	211.1	233.4
	5.37	4.76	586.0	411.7	455.3
	9.39	8.32	988.8	694.6	768.1

Tableau C4 – Reynolds liquide des carburants [-]

Température ambiante [K]	Pression ambiante [bar]	Densité ambiante [kg/m ³]	Ammoniac	Éthanol	Essence
293	2	2.38	79432.3	12054.2	26544.9
	4	4.76	78756.3	11951.6	26318.9
	7	8.32	77731.2	11796.0	25976.4
353	2.41	2.38	79294.2	12033.2	26498.7
	4.82	4.76	78477.4	11909.3	26225.8
	8.43	8.32	77237.8	11721.1	25811.5
393	2.69	2.38	79199.7	12018.9	26467.1
	5.37	4.76	78289.8	11880.8	26163.1
	9.39	8.32	76904.8	11670.6	25700.2

Tableau C5 – Ohnesorge liquide des carburants [-]

Température ambiante [K]	Pression ambiante [bar]	Densité ambiante [kg/m ³]	Ammoniac	Éthanol	Essence
293	2	2.38	0.0035	0.0220	0.0102
	4	4.76	0.0035	0.0220	0.0102
	7	8.32	0.0035	0.0220	0.0102
353	2.41	2.38	0.0035	0.0220	0.0102
	4.82	4.76	0.0035	0.0220	0.0102
	8.43	8.32	0.0035	0.0220	0.0102
393	2.69	2.38	0.0035	0.0220	0.0102
	5.37	4.76	0.0035	0.0220	0.0102
	9.39	8.32	0.0035	0.0220	0.0102

Tableau C6 – Jakob des carburants [-]

Température ambiante [K]	Pression ambiante [bar]	Densité ambiante [kg/m ³]	Ammoniac	Éthanol	Essence
293	2	2.38	39.1	-67.8	-150.1
	4	4.76	11.2	-47.6	-111.5
	7	8.32	1.8	-32.4	X
353	2.41	2.38	35.3	-72.5	-170.9
	4.82	4.76	8.6	-46.0	X
	8.43	8.32	0.2	-31.3	X
393	2.69	2.38	32.5	-75.2	-182.9
	5.37	4.76	7.1	-43.2	X
	9.39	8.32	-0.8	-29.6	X

Tableau C7 – Rp des carburants ($T_{\text{fuel}}=293\text{K}$) [-]

Température ambiante [K]	Pression ambiante [bar]	Densité ambiante [kg/m ³]	Ammoniac	Éthanol	Essence
293	2	2.38	4.400	0.029	0.119
	4	4.76	2.200	0.015	0.059
	7	8.32	1.257	0.008	0.034
353	2.41	2.38	3.651	0.024	0.098
	4.82	4.76	1.826	0.012	0.049
	8.43	8.32	1.044	0.007	0.028
393	2.69	2.38	3.271	0.022	0.088
	5.37	4.76	1.639	0.011	0.044
	9.39	8.32	0.937	0.006	0.025

Tableau C8 – χ des carburants (si Rp <1 pas de nucléation) [-]

Température ambiante [K]	Pression ambiante [bar]	Densité ambiante [kg/m ³]	Ammoniac	Éthanol	Essence
293	2	2.38	2.4	X	X
	4	4.76	8.4	X	X
	7	8.32	99.3	X	X
353	2.41	2.38	3.1	X	X
	4.82	4.76	14.4	X	X
	8.43	8.32	2818.6	X	X
393	2.69	2.38	3.7	X	X
	5.37	4.76	21.3	X	X
	9.39	8.32	X	X	X

Annexe D - Localisation des mesures de granulométrie

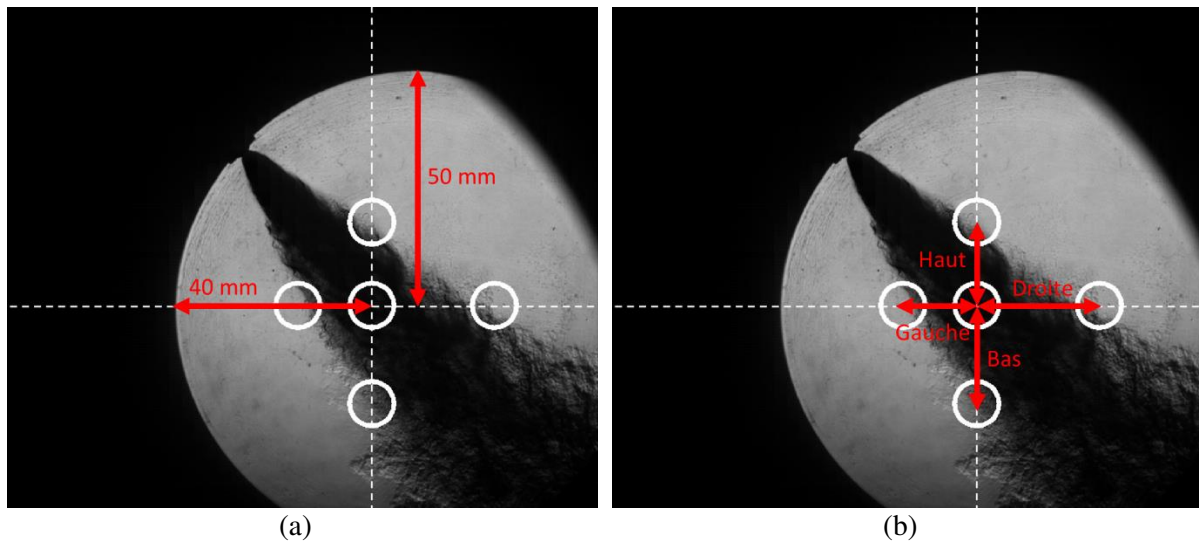


Figure D1 – Exemple de positions des mesures de granulométrie (a) la position centrale et (b) les positions périphériques

Tableau D1 – Distance par rapport à la position centrale pour l'essence

Essence	Haut	Bas	Droite	Gauche
2 bar	16mm	35mm	35mm	17mm
4 bar	20mm	30mm	32mm	20mm
7bar	20mm	25mm	25mm	20mm

Tableau D2 – Distance par rapport à la position centrale pour l'éthanol

Éthanol	Haut	Bas	Droite	Gauche
2 bar	20mm	30mm	30mm	18mm
4 bar	20mm	30mm	30mm	18mm
7 bar	20mm	20mm	25mm	18mm

Tableau D3 – Distance par rapport à la position centrale pour l'ammoniac

Ammoniac	Haut	Bas	Droite	Gauche
2 bar	17mm	20mm	25mm	15mm
4 bar	17mm	25mm	27mm	15mm
7bar	16mm	25mm	20mm	17mm
10 bar	16mm	25mm	25mm	17mm
15 bar	18mm	20mm	25mm	17mm
22,68 bar	20mm	15mm	20mm	16mm

Annexe E - Calculs des incertitudes

Richesse :

$$\Phi = \frac{\left(\frac{n_{Fuel}}{n_{Air}}\right)_{Mélange}}{\left(\frac{n_{Fuel}}{n_{Air}}\right)_{Stoéchiométrie}}$$

$$\Delta\Phi = \left|\frac{\partial\Phi}{\partial n_{Fuel}}\right| \Delta n_{Fuel} + \left|\frac{\partial\Phi}{\partial n_{Air}}\right| \Delta n_{Air}$$

$$\Delta\Phi = \frac{\left|\frac{1}{n_{Air}}\right| \Delta n_{Fuel} + \left|-\frac{n_{Fuel}}{n_{Air}^2}\right| \Delta n_{Air}}{\left(\frac{n_{Fuel}}{n_{Air}}\right)_{Stoéchiométrie}}$$

$\Delta n_{Air} = 0,88$ mmole (précision de 0,02NL sur le débit d'air)

$$n_{Fuel} = \frac{m_{Fuel}}{M_{Fuel}}$$

$$\Delta n_{Fuel} = \left|\frac{\partial n_{Fuel}}{\partial m_{Fuel}}\right| \Delta m_{Fuel} + \left|\frac{\partial n_{Fuel}}{\partial M_{Fuel}}\right| \Delta M_{Fuel}$$

$$\Delta n_{Fuel} = \left|\frac{1}{M_{Fuel}}\right| \Delta m_{Fuel} + \left|-\frac{m_{Fuel}}{M_{Fuel}^2}\right| \Delta M_{Fuel}$$

$\Delta m_{Fuel} = 0,1$ mg (précision de l'injection liquide)

En cas de mélange uniquement, il y a une incertitude sur le ratio exact entre l'ammoniac et l'éthanol.

$$M_{Fuel} = \frac{m_{Fuel}}{n_{Fuel}} = \frac{m_{C_2H_5OH} + m_{NH_3}}{\frac{m_{C_2H_5OH}}{M_{C_2H_5OH}} + \frac{m_{NH_3}}{M_{NH_3}}}$$

$$\Delta M_{Fuel} = \left|\frac{\partial M_{Fuel}}{\partial m_{NH_3}}\right| \Delta m_{NH_3} + \left|\frac{\partial M_{Fuel}}{\partial m_{C_2H_5OH}}\right| \Delta m_{C_2H_5OH}$$

$$\Delta M_{Fuel} = \left|\frac{m_{NH_3} \left(\frac{1}{M_{NH_3}} - \frac{1}{M_{C_2H_5OH}}\right)}{\left(\frac{m_{C_2H_5OH}}{M_{C_2H_5OH}} + \frac{m_{NH_3}}{M_{NH_3}}\right)^2}\right| \Delta m_{NH_3} + \left|\frac{m_{C_2H_5OH} \left(\frac{1}{M_{C_2H_5OH}} - \frac{1}{M_{NH_3}}\right)}{\left(\frac{m_{C_2H_5OH}}{M_{C_2H_5OH}} + \frac{m_{NH_3}}{M_{NH_3}}\right)^2}\right| \Delta m_{C_2H_5OH}$$

$\Delta m_{NH_3} = 0,5$ mg (précision de l'injection de l'ammoniac liquide lors de la préparation du mélange)

$\Delta m_{C_2H_5OH} = 0,5$ mg (précision de l'injection de l'éthanol liquide lors de la préparation du mélange)

Coefficient de décharge :

$$C_d = \frac{\dot{m}_{exp}}{A\sqrt{2\rho_l\Delta P}}$$

Incertitudes sur : le débit expérimental, la densité du liquide qui résulte du mélange (nul en cas de corps pur) et sur la pression dans l'enceinte.

$$\Delta C_d = \left| \frac{\partial C_d}{\partial \dot{m}_{exp}} \right| \Delta \dot{m}_{exp} + \left| \frac{\partial C_d}{\partial \rho_l} \right| \Delta \rho_l + \left| \frac{\partial C_d}{\partial \Delta P} \right| \Delta \Delta P$$

$$\Delta C_d = \left| \frac{1}{A\sqrt{2\rho_l\Delta P}} \right| \Delta \dot{m}_{exp} + \left| -\frac{1}{2}\rho_l^{-3/2} \frac{\dot{m}_{exp}}{A\sqrt{2\Delta P}} \right| \Delta \rho_l + \left| -\frac{1}{2}\Delta P^{-3/2} \frac{\dot{m}_{exp}}{A\sqrt{2\rho_l}} \right| \Delta \Delta P$$

$$\rho_l = \sum_{i=1}^2 \rho_{l,i} y_i$$

$$\Delta \rho_l = \sum_{i=1}^2 \rho_{l,i} \Delta y_i$$

$$\Delta y_i = (1 - y_i) \frac{\Delta m_i}{m_{tot}}$$

$$A = \frac{Nd^2\pi}{4}$$

N=7 (nombre de trou de l'injecteur)

d= 150µm (diamètre de l'injecteur)

m_{tot} =100g (quantité de mélange utilisé pour caractériser le débit)

Δm_i = 0,5 mg (précision de l'injection de l'ammoniac et de l'éthanol liquide lors de la préparation du mélange)

$\Delta \dot{m}_{exp}$ = 0 mg/ms (incertitude inférieure à 0.001mg/ms, négligeable)

ΔP = Psat (la pression dans la chambre initialement vidée atteint rapidement la pression de vapeur saturante du mélange)

Annexe F – Démonstration de l'expression de la vitesse de flamme dans les conditions isochores

À partir de la conservation de la masse, on peut établir que la masse totale est la somme de la masse des gaz frais et des gaz brûlés tout au long de la combustion :

$$m_{totale} = m_u + m_b$$

Les taux de consommation ou de production massiques sont exprimés comme ci-dessous :

$$\frac{dm_u}{dt} = -\frac{dm_b}{dt}$$

Et le taux de consommation des gaz frais comme :

$$\frac{dm_u}{dt} = -4\pi R_f^2 \rho_u S_{L,u}$$

Sachant que la masse des gaz frais est le produit de la densité et du volume, la masse des gaz frais est donnée par :

$$m_u = \rho_u V_u = \frac{4\pi(R_0^3 - R_f^3)\rho_u}{3}$$

Avec R_0 le rayon de la chambre. Sachant que ρ_u n'est pas constant durant la compression, on obtient :

$$S_{L,u} = \frac{dR_f}{dt} - \frac{(R_0^3 - R_f^3)}{3R_f^2\rho_u} \frac{d\rho_u}{dt}$$

En considérant la compression comme une transformation adiabatique et réversible :

$$\frac{\rho_0}{\rho_u} = \left(\frac{P_0}{P_u}\right)^{1/\gamma_u}$$

Avec ρ_0 et P_0 la densité et la pression des gaz frais à l'état initial respectivement et P_u la pression des gaz frais. La vitesse de flamme, $S_{L,u}$ s'exprime alors en fonction de la pression et du rayon de la flamme :

$$S_{L,u} = \frac{dR_f}{dt} - \frac{(R_0^3 - R_f^3)}{3\gamma_u R_f^2 P_u} \frac{dP_u}{dt}$$

Annexe G – Données supplémentaires des performances et des émissions polluantes pour les différentes pressions d'admission et de stratégies d'injection

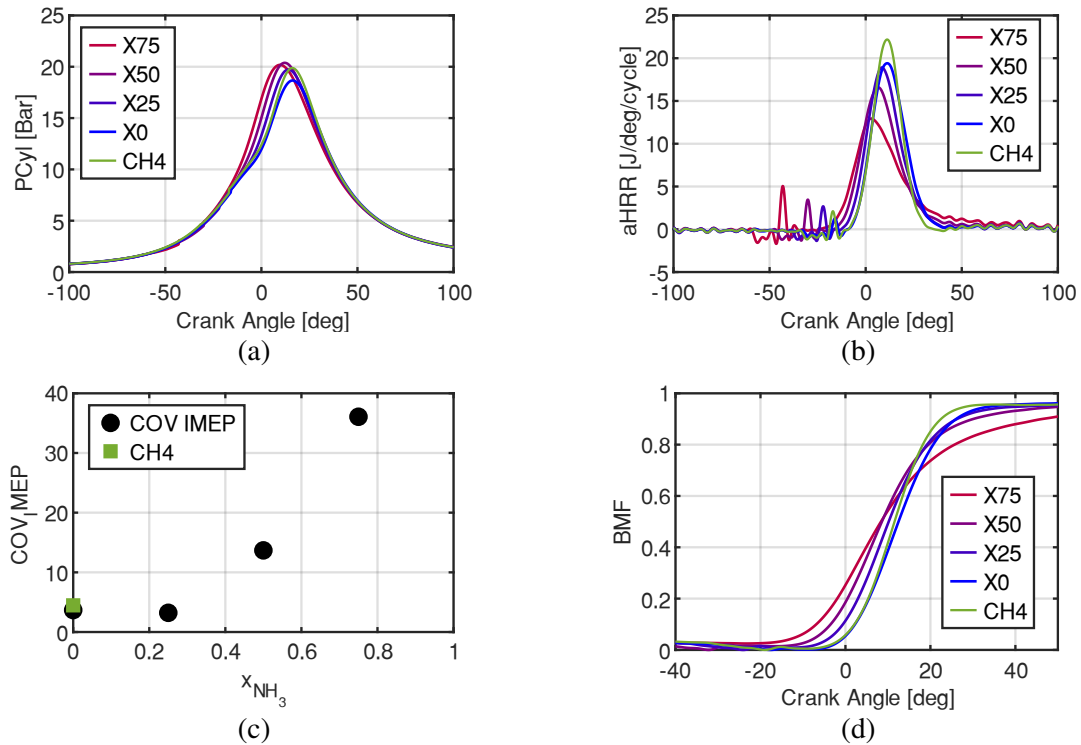


Figure G1 – Caractéristiques de combustion en fonction du mélange éthanol/ammoniac, (a) la pression de la chambre (b) le taux de dégagement de chaleur apparent, (c) la stabilité cycle à cycle donnée par le COV sur la PMI, et (d) la fraction massique brûlée à **0,5 bar** de pression d'admission avec la **stratégie d'injection homogène**.

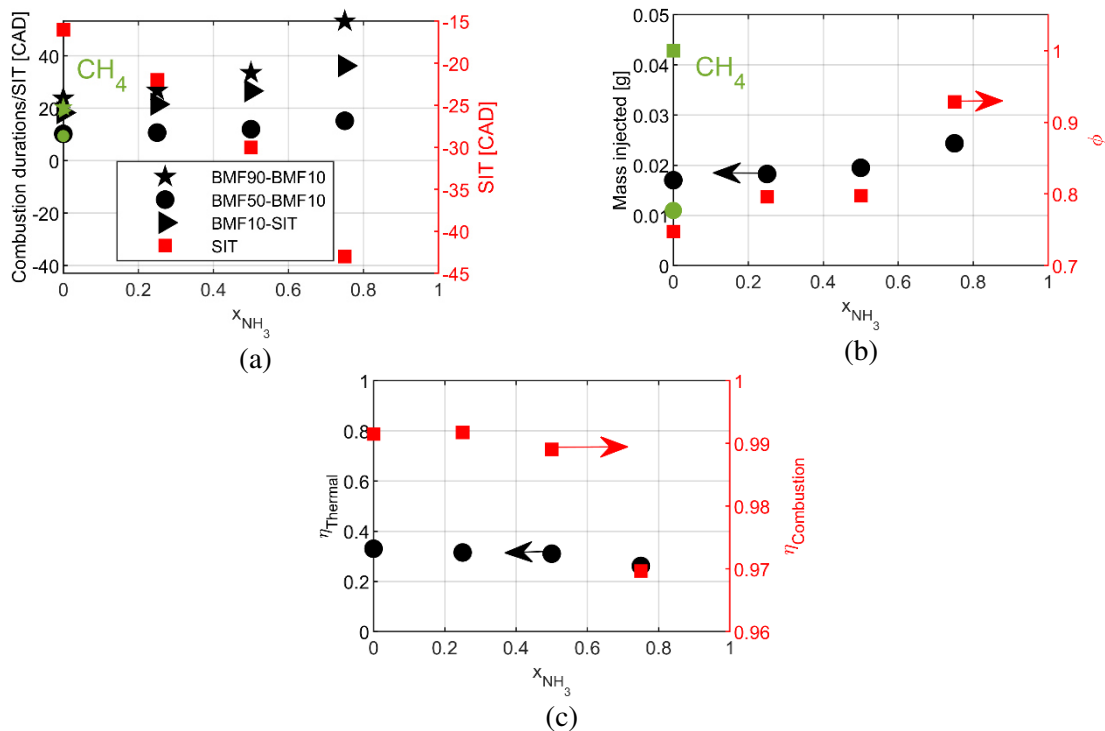


Figure G2 – Évolutions (a) des différentes durées de combustion, (b) de la consommation de carburant et de la richesse globale et (c) des rendements thermiques et de combustion pour toutes les compositions de carburant à **0,5 bar** de pression d'admission avec la **stratégie d'injection homogène**.

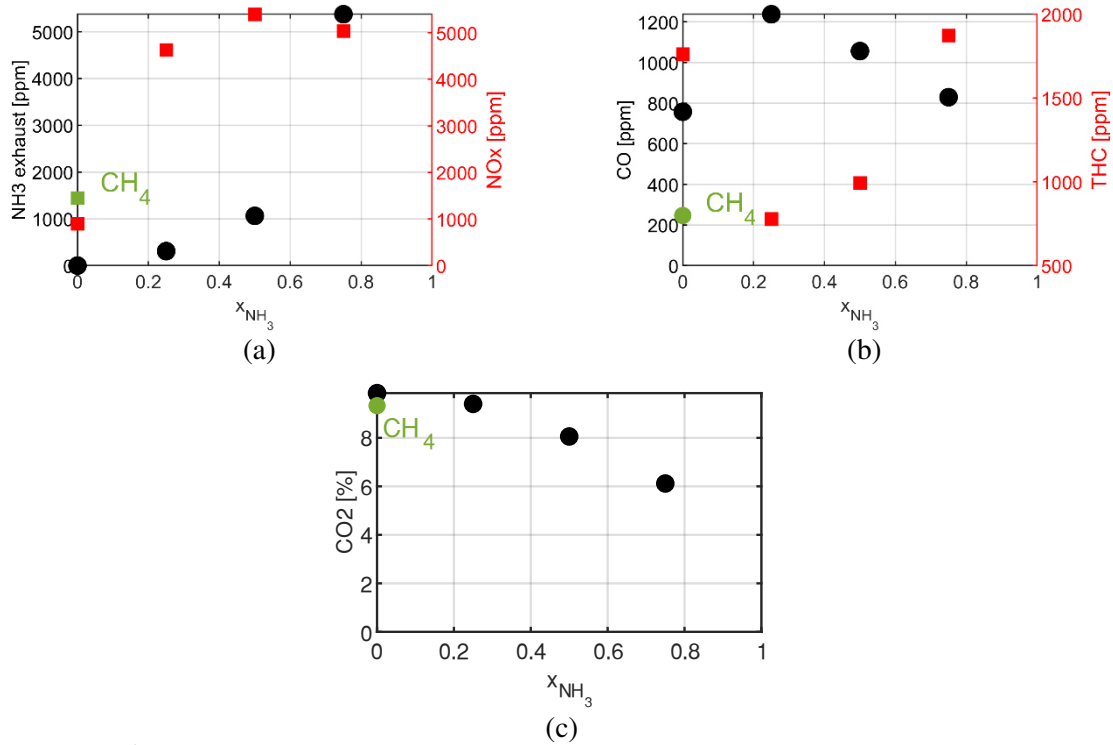


Figure G3 – Émissions polluantes de NH₃ et NO_x (a), CO et THC (b) et CO₂ (c) pour l'éthanol pur et les mélanges à la pression d'admission **0,5 bar** avec la **stratégie d'injection homogène**.

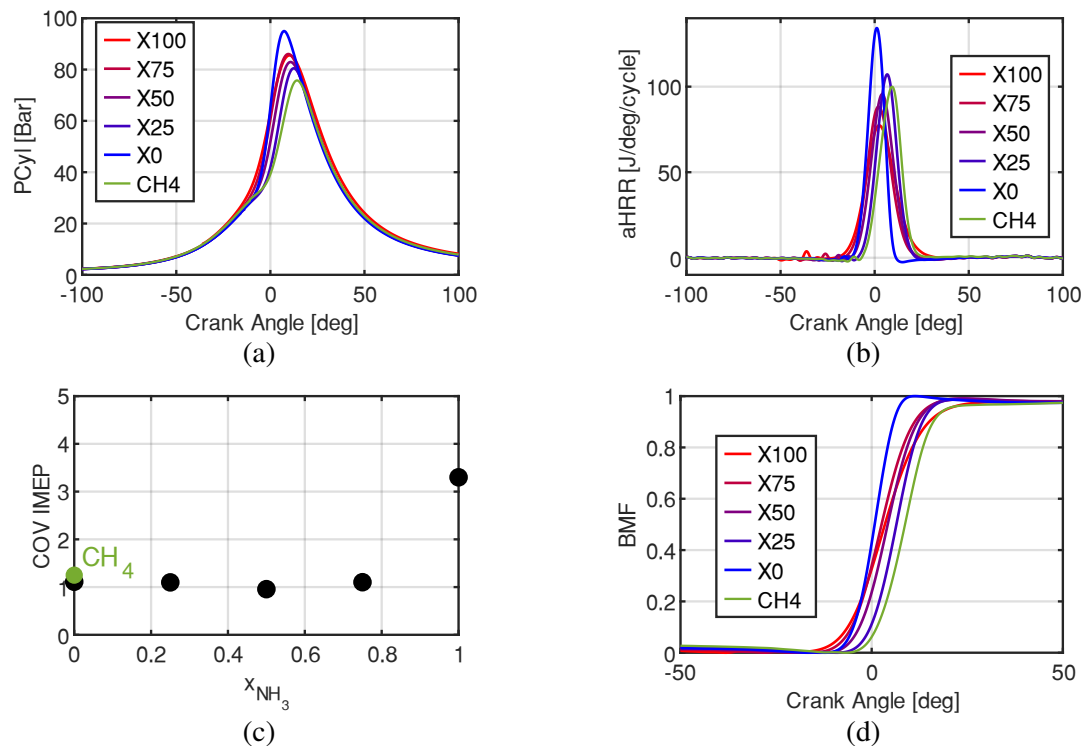


Figure G4 – Caractéristiques de combustion en fonction du mélange éthanol/ammoniac, (a) la pression de la chambre (b) le taux de dégagement de chaleur apparent, (c) la stabilité cycle à cycle donnée par le COV sur la PMI, et (d) la fraction massique brûlée à **1,5 bar** de pression d'admission, en **stratégie d'injection homogène**.

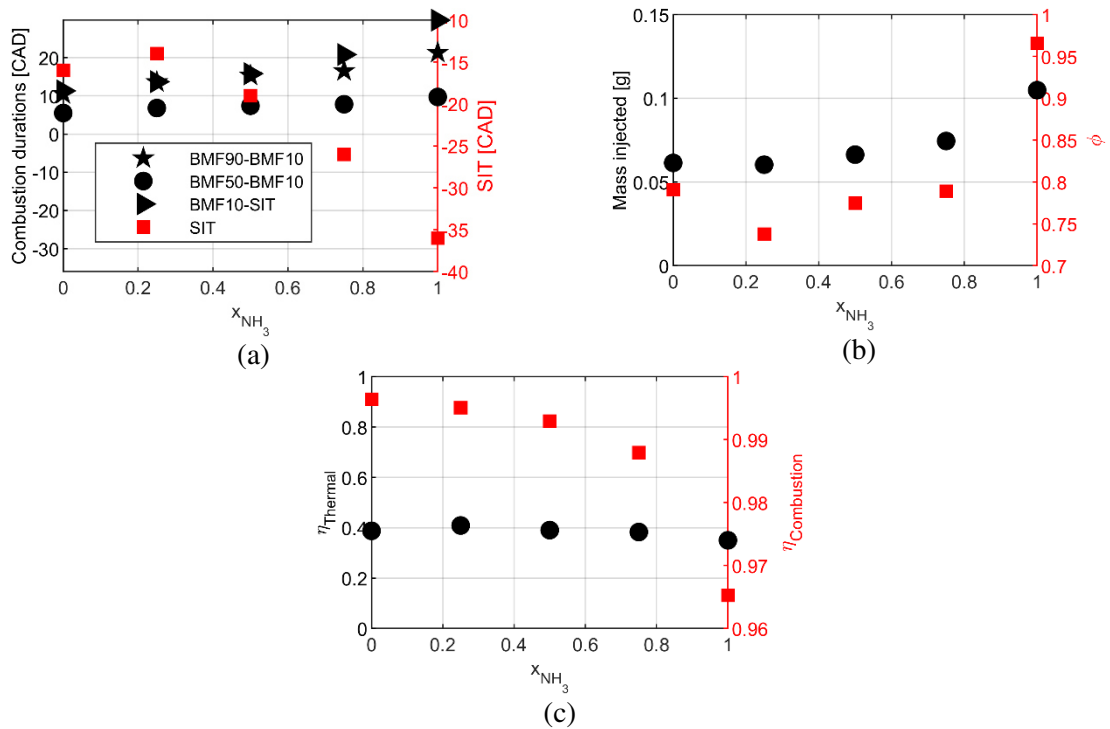


Figure G5 – Évolutions (a) des différentes durées de combustion, (b) de la consommation de carburant et de la richesse globale et (c) des rendements thermiques et de combustion pour toutes les mélanges à 1,5 bar de pression d'admission avec la stratégie d'injection homogène.

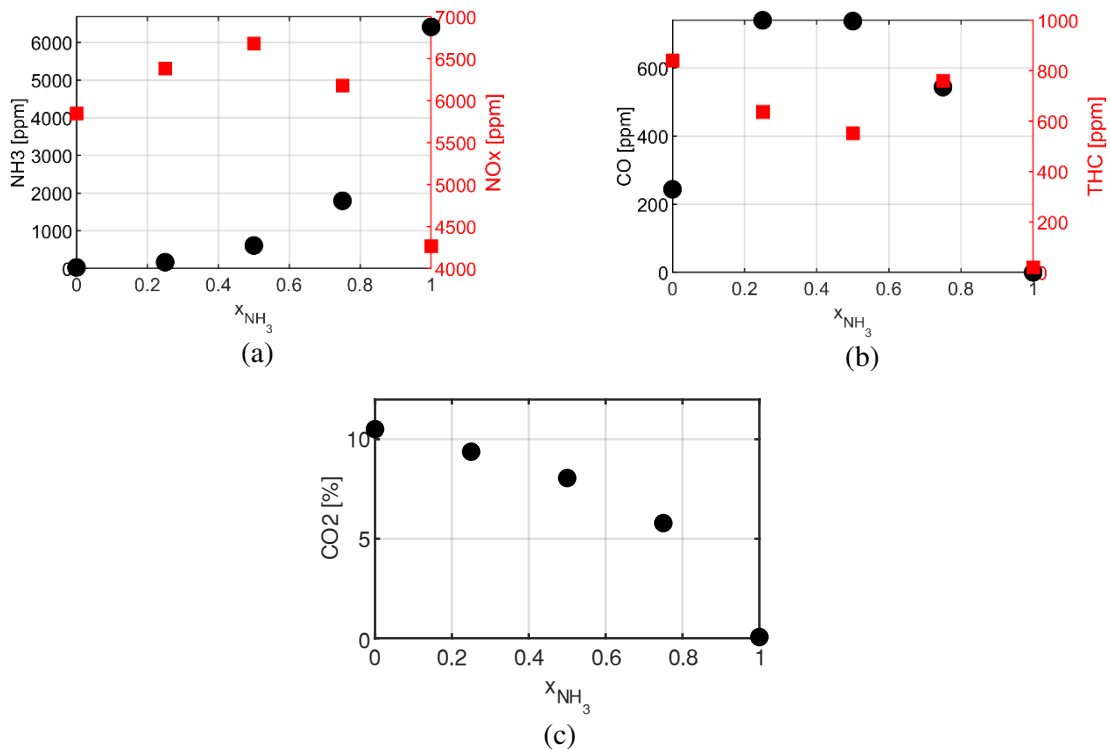


Figure G6 – Émissions polluantes de NH₃ et NO_x (a), CO et THC (b) et CO₂ (c) pour l'éthanol pur et les mélanges à la pression d'admission 1,5 bar avec la stratégie d'injection homogène.

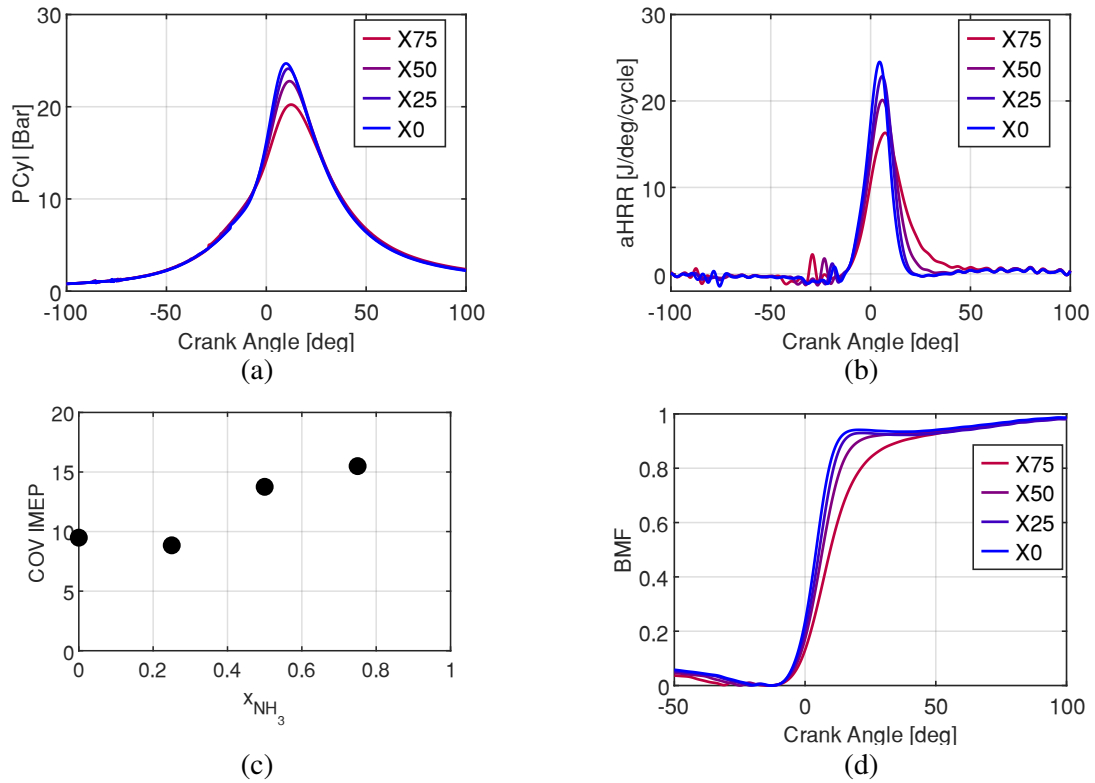


Figure G7 – Caractéristiques de combustion en fonction du mélange éthanol/ammoniac, (a) la pression de la chambre (b) le taux de dégagement de chaleur apparent, (c) la stabilité cycle à cycle donnée par le COV sur la PMI, et (d) la fraction massique brûlée à **0,5 bar** de pression d'admission, en **stratégie d'injection stratifiée**.

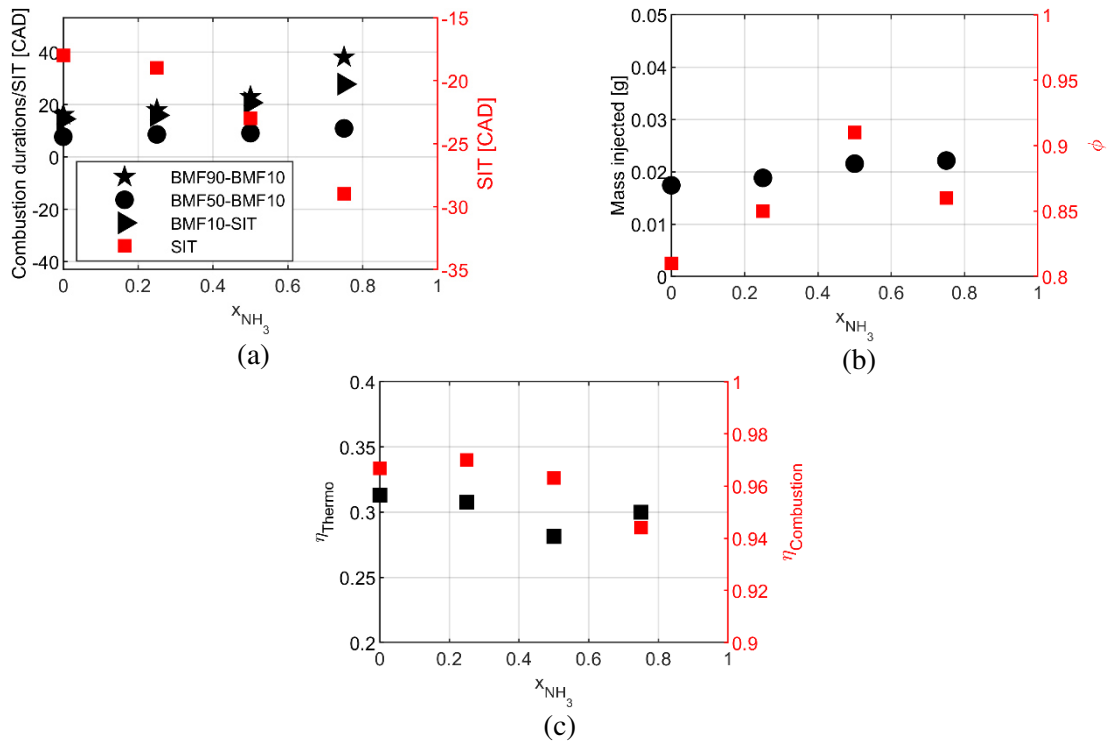


Figure G8 – Évolutions (a) des différentes durées de combustion, (b) de la consommation de carburant et de la richesse globale et (c) des rendements thermiques et de combustion pour les mélanges à la pression d'admission **0,5 bar** avec la **stratégie d'injection stratifiée**.

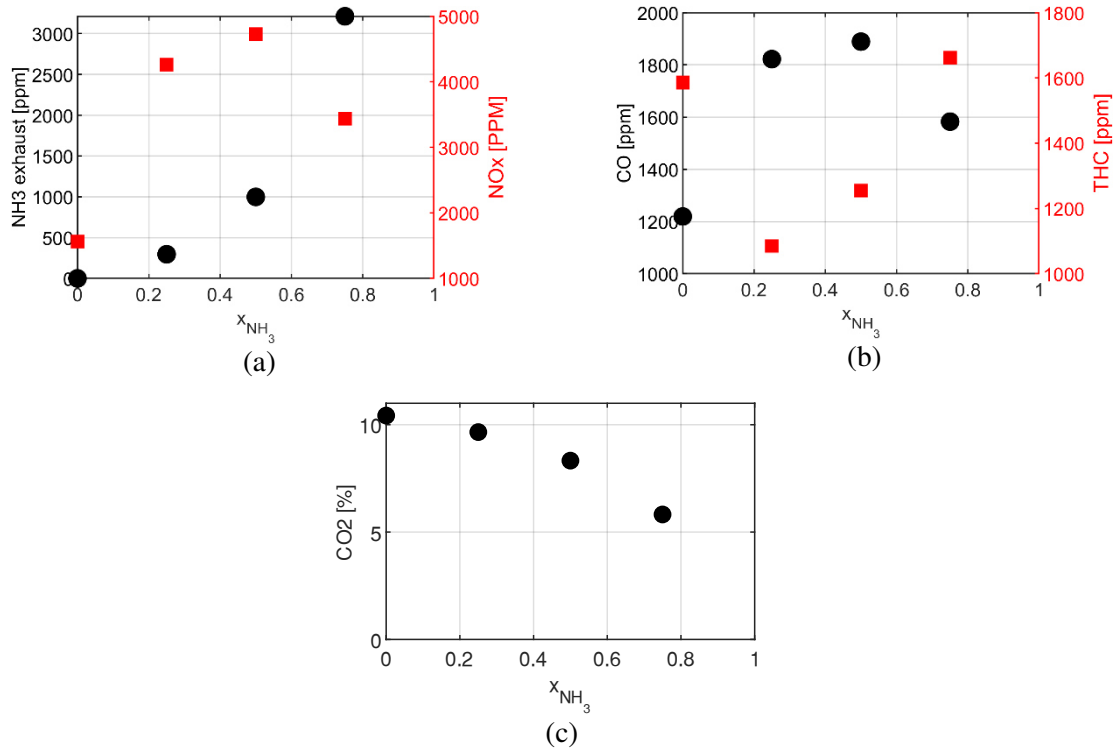


Figure G9 – Émissions polluantes de NH_3 et NO_x (a), CO et THC (b) et CO_2 (c) pour l'éthanol pur et les mélanges à la pression d'admission **0,5 bar** avec la **stratégie d'injection stratifiée**.

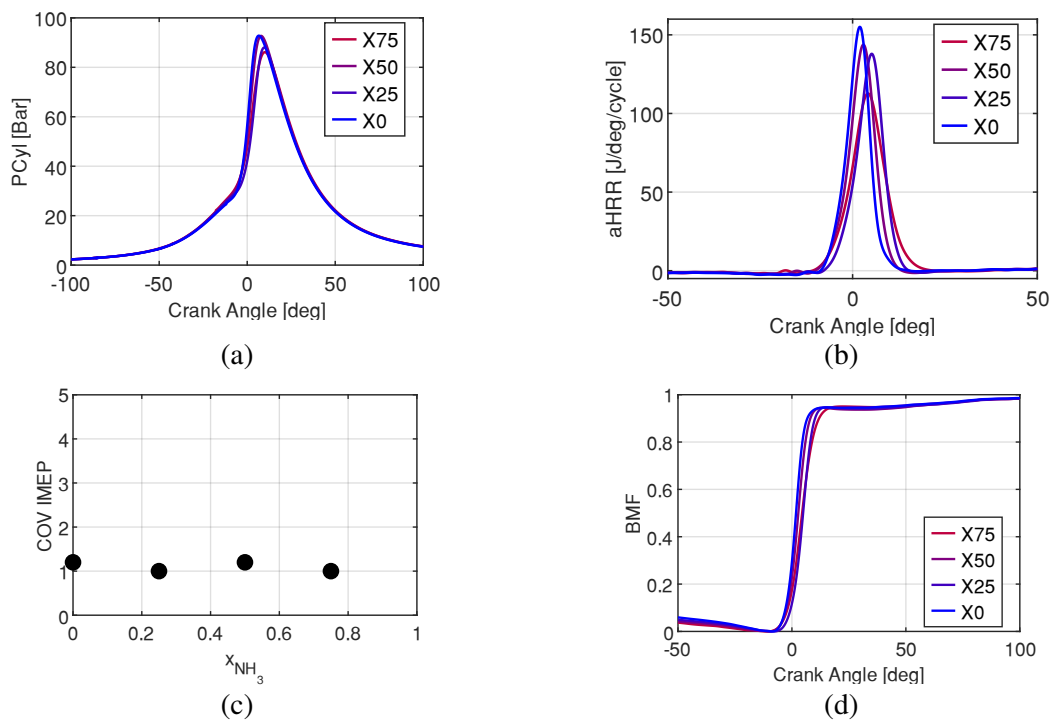


Figure G10 – Caractéristiques de combustion en fonction du mélange éthanol/ammoniac, (a) la pression de la chambre (b) le taux de dégagement de chaleur apparent, (c) la stabilité cycle à cycle donnée par le COV sur la PMI, et (d) la fraction massique brûlée à **1,5 bar** de pression d'admission, en **stratégie d'injection stratifiée**.

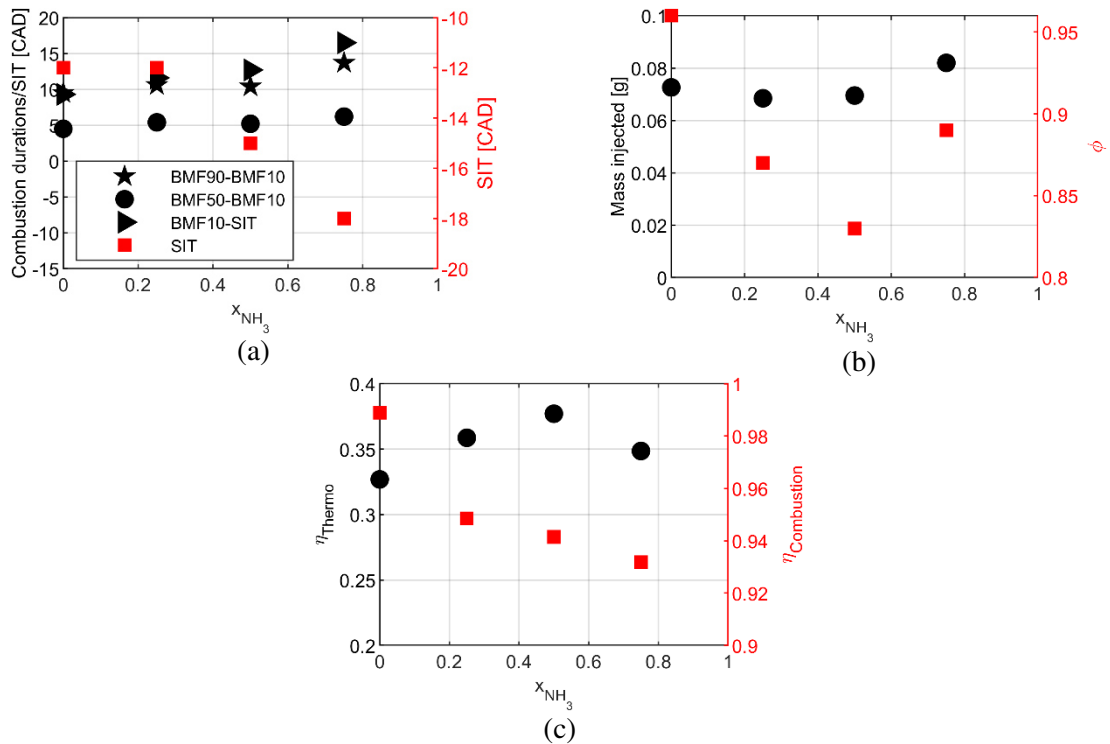


Figure G11 – Évolutions (a) des différentes durées de combustion, (b) de la consommation de carburant et de la richesse globale et (c) des rendements thermiques et de combustion pour les mélanges à la pression d'admission **1,5 bar** avec la **stratégie d'injection stratifiée**.

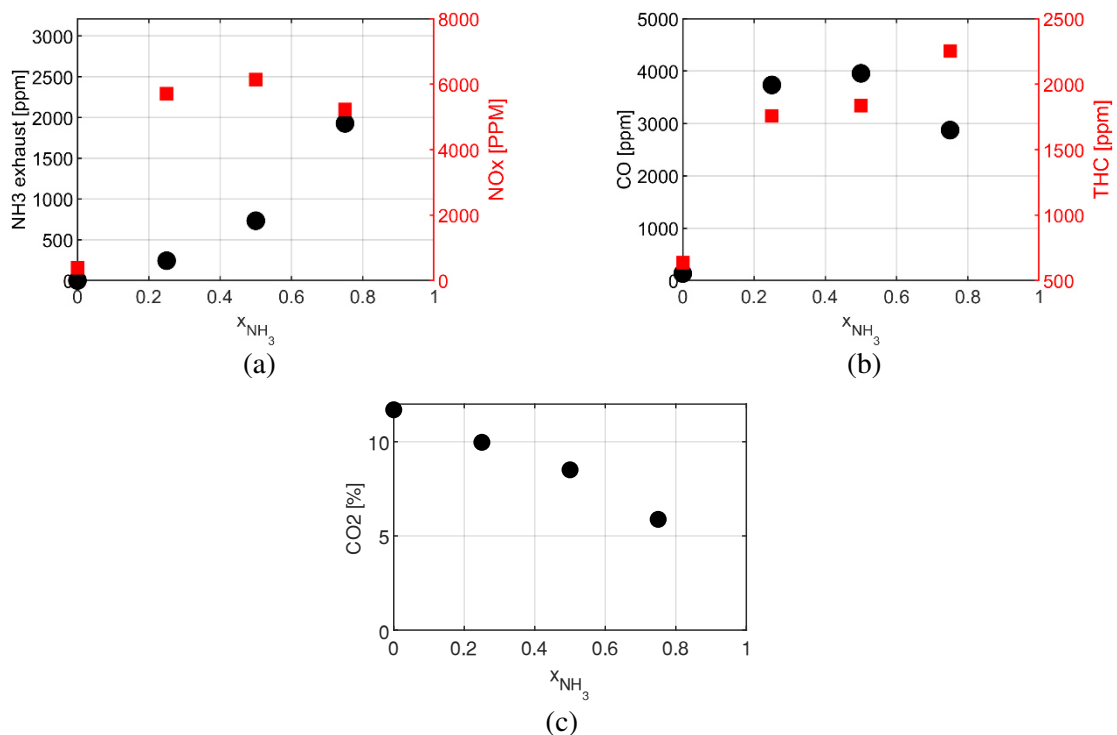


Figure G12 – Émissions polluantes de NH₃ et NO_x (a), CO et THC (b) et CO₂ (c) pour l'éthanol pur et les mélanges à la pression d'admission **1,5 bar** avec la **stratégie d'injection stratifiée**.

Ronan PELÉ

Potentiel de l'ammoniac comme additif à l'éthanol pour les moteurs à allumage commandé

Résumé :

La décarbonisation de toute forme d'énergie est urgente pour lutter contre le changement climatique. L'ammoniac produit à partir d'énergies renouvelables, est non seulement un vecteur d'énergie mais aussi un carburant potentiel sans carbone dans sa structure pour toutes applications thermiques (turbine à gaz, fours, et moteurs). Sa combustion moins réactive que les carburants traditionnels peut-être améliorée avec l'ajout d'un carburant plus réactif et neutre en carbone, tel que l'hydrogène, et les bio-carburants, comme le bio-éthanol. L'objectif de ce travail de thèse est donc d'évaluer le potentiel des mélanges ammoniac/éthanol depuis le processus d'injection et de combustion jusqu'aux rendements et aux polluants émis dans le cas d'un moteur à allumage commandé. Une première partie est consacrée à la thermodynamique des mélanges ammoniac/éthanol. Il a pu être montré que ces deux molécules, totalement miscibles entre elles, peuvent être injectées sous forme liquide et mélangées dans la chambre à combustion. La caractérisation du spray liquide, en deuxième partie, a permis de mettre en évidence des morphologies drastiquement différentes entre les sprays d'éthanol pur, d'ammoniac pur et d'essence comme référence. La forte vaporisation de l'ammoniac entraîne une très forte chute de température (jusque -40/-60 °C) ce qui rend le spray plus fin et long. Cette géométrie si différente joue sur le mélange local air/carburant dans la chambre de combustion, affectant le processus d'initiation et de développement de la combustion et de formation des polluants. La vitesse de flamme laminaire est l'un des paramètres fondamentaux clés pour les applications thermiques, et les simulations. Elle a été caractérisée dans une troisième partie pour les différents mélanges. Un faible ajout d'éthanol améliore fortement la combustion, des comparaisons avec des mécanismes cinétiques actuels ont aussi été réalisées afin de montrer les différentes voies de recherche encore nécessaires. La dernière partie a été consacrée à l'application moteur : de bonnes performances et de stabilités de ces mélanges ont été obtenues, rendant ces mélanges de bons candidats pour décarboner le transport et la production d'électricité par groupe électrogène. Les mesures des émissions de polluants à l'échappement ont montré que l'ajout d'éthanol à l'ammoniac permet de limiter le rejet d'ammoniac imbrûlé ainsi que du N₂O, gaz à fort impact sur le réchauffement climatique. Cependant, les émissions de NO_x et de CO n'évoluent pas de manière monotone avec l'ajout d'éthanol et un maximum a été obtenu autour de 50/50, montrant la limite de ces mélanges.

Mots clés : Ammoniac/Éthanol, Spray, Vitesse de flamme, Moteur à allumage commandé

Potential of ammonia as fuel additive with ethanol fueled Spark-Ignition engine

Summary:

Decarbonization of all forms of energy is urgent to mitigate climate change. Ammonia produced from renewable energies is not only an energy vector but also a potential carbon-free fuel in its structure for all thermal applications (gas turbine, ovens, and engines). Its less reactive combustion than traditional fuels can be improved with the addition of a more reactive and carbon neutral fuel, such as hydrogen, and biofuels, such as bio-ethanol. The objective of this thesis work is therefore to evaluate the potential of ammonia/ethanol mixtures from the injection and combustion process to the efficiency and pollutant emitted in the case of a spark ignition engine. A first part is devoted to the thermodynamics of mixtures of ammonia and ethanol. It has been shown that these two molecules, which are completely miscible with each other, can be injected in liquid form and mixed in the combustion chamber. The characterization of the liquid spray, in the second part, made it possible to highlight their radically different morphology from sprays of pure ethanol, and of gasoline as a reference. The strong vaporization of ammonia causes a very strong drop in temperature (down to -40/-60°C) which makes the spray thinner and longer. This very different geometry affects the local air/fuel mixture in the combustion chamber, affecting the process of initiation and development of combustion and the formation of pollutants. Laminar flame speed is one of the key fundamental parameters for thermal applications and simulations. It was characterized in a third part for the different mixtures. A small addition of ethanol greatly improves combustion, comparisons with current kinetic mechanisms have also been carried out in order to show the various research still necessary. The last part was devoted to the engine application: good performance and stability of these mixtures was obtained, making these mixtures good candidates for decarbonizing transport and electricity production by generator. Measurements of exhaust pollutant emissions have shown that adding ethanol to ammonia makes it possible to limit the release of unburned ammonia as well as N₂O, a gas with a strong impact on global warming. However, NO_x and CO emissions do not evolve monotonically with the addition of ethanol and a maximum was obtained around 50/50, showing the limit of these mixtures.

Keywords : Ammonia/Ethanol, Spray, Flame Speed, Spark-ignition engine



Université d'Orléans – Laboratoire PRISME
8 rue Léonard de Vinci, 45 072 Orléans Cedex 2
France

