

N° d'ordre : 42030

Université Lille 1
Laboratoire de Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère

Thèse de Doctorat

Présentée par

MOHAMED AMINE BOUMEHDI

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Lille 1

ED Sciences de la Matière du Rayonnement et de l'Environnement
Optique, Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

Interaction entre plasmas froids et combustion aux températures basses et intermédiaires : approche expérimentale

DATE DE SOUTENANCE : LE 2 MAI 2016

COMPOSITION DU JURY :

ARMELLE CESSOU
RENE FOURNET
PIERRE TARDIVEAU
JULIAN KHASDAN
SVETLANA STARIKOVSKAIA
GUILLAUME VANHOVE
PASCALE DESGROUX
PAUWELS JEAN-FRANCOIS

DIRECTRICE DE RECHERCHE CNRS, CORIA
PROFESSEUR, ENSIC-INPL, LRGP
MAITRE DE CONFERENCES, UNIVERSITE PARIS SUD, LPGP
INGENIEUR DE RECHERCHE, IFPEN
DIRECTRICE DE RECHERCHE CNRS, ÉCOLE POLYTECHNIQUE, LPP
MAITRE DE CONFERENCE, UNIVERSITE DE LILLE1, PC2A
DIRECTRICE DE RECHERCHE CNRS, PC2A
PROFESSEUR, UNIVERSITE DE LILLE1, PC2A

RAPPORTEUR
RAPPORTEUR
EXAMINATEUR
EXAMINATEUR
DIRECTRICE DE THESE
DIRECTEUR DE THESE
DIRECTRICE DE THESE
PRESIDENT DE JURY

Remerciements

Je remercie les membres du jury d'avoir accepté de juger mon travail de thèse et pour leur présence lors de ma soutenance.

J'exprime ma reconnaissance à Jean-Francois Pauwels pour tout ses conseils, recommandations, coaching et motivation, ainsi qu'à Laurent Gasnot, directeur actuel du PC2A.

Je remercie tout particulièrement ma directrice de thèse, Pascale Desgroux pour m'avoir prodigué de précieux conseils, pour sa grande culture scientifique ainsi que son regard critique vis-à-vis des résultats. Je n'oublierai pas nos discussions autour de la manip vous m'avez appris beaucoup de choses merci pour tout.

Mes plus vifs remerciements vont aussi à Guillaume Vanhove et Svetlana Starikovskaia pour leurs grandes compétences techniques et scientifiques, conseils et pour leur encadrement de ce travail de thèse.

Ma reconnaissance va à l'ensemble des techniciens et ingénieurs du laboratoire pour leur grande aide, joie de vivre, bonne humeur, conseils et leur engagement. Ainsi merci à Pascal (dit inspecteur na3na3) pour tout ses conseils et dépannages d'urgence tant en électronique qu'en informatique. Merci à Olivier pour son soutien, la conception et l'usinage de toutes les pièces ainsi que pour tous les conseils. Je n'oublierai pas notre ballade sur le campus avec une chèvre à la main. Merci à Béatrice (Belle maman) pour sa disponibilité, sa bonne humeur et pour tout les jours ou tu m'as sortis de la galère tu as une solution à tout. Merci à Sylvie pour tout surtout pour le soufflage de verre (je n'oublierai pas nos fous rire devant le bâti). Merci à Valerie pour tout les conseils et assistance je peux l'avouer c'est moi qui était à l'origine de toute les bêtises. Merci à Sadio pour son aide lors des devis, ordre de mission et frais de mission ainsi que nos discussions sur l'histoire de l'Afrique. Merci à Sébastien Batut pour tout ses conseils, assistance et ses connaissances en solide work. Merci à Sebastien pour sa disponibilité et pour son aide précieuses.

Je remercie les étudiants, thésards et post-doc rencontrés au laboratoire : Marion, Thomas, Khanh, Hilal, Marame, Ahmad, Amir, Synpho, Maxence, Guillaume, Damien, Emanuelle, Yann et à tout les autres avec qui j'ai partagé de très très bons moments.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	9
I. : LES MOTEURS AUTOMOBILES : ENTRE DEFIS TECHNOLOGIQUES ET LEGISLATION	13
INTRODUCTION.....	17
1. NORMES ET EMISSIONS.....	18
1.a Contexte environnemental.....	18
1.b Normes européennes et tendances.....	21
2. TECHNOLOGIE DES MOTEURS ACTUELS.....	24
2.a Le moteur à allumage commandé.....	24
2.b Le moteur diesel.....	28
3. NOUVEAUX CONCEPTS.....	32
3.a Le moteur HCCL.....	32
3.b le moteur PPCI.....	34
CONCLUSION.....	34
II. PHYSICO-CHIMIE DE LA COMBUSTION ET DES PLASMAS	35
INTRODUCTION.....	39
1. MECANISMES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA COMBUSTION AUX TEMPERATURES BASSES ET INTERMEDIAIRES	39
1.a Voies réactionnelles de l'oxydation des carburants aux températures basses et intermédiaires.....	40
1.b Par combustible.....	44
1.b.1 Le méthane.....	44
1.b.2 Le n-butane.....	49
1.b.3 Le n-heptane.....	53
1.b.4 L'isooctane.....	59
1.c Chimiluminescence associée à la combustion basse température et température intermédiaire.....	64
2. PHYSICO-CHIMIE DES PLASMAS FROIDS.....	68
2.a Généralités sur les plasmas froids.....	68
2.b Cas de la décharge à barrière diélectrique.....	70
2.c Emission lumineuse liée à une décharge plasma.....	75
3. INFLAMMATION ET COMBUSTION ASSISTEES PAR PLASMA.....	77
CONCLUSION.....	88
III. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	89
INTRODUCTION.....	93

1. LA MACHINE A COMPRESSION RAPIDE	93
1.a Conception mécanique.....	95
1.b Acquisition de données.....	98
1.c Température de cœur	100
1.d Conduite d'expériences	102
2. LA DECHARGE PLASMA	103
2.a Système d'électrode.....	103
2.b Couplage MCR-électrode SDBD.....	110
2.c Synchronisation du dispositif.....	111
2.d Calcul de l'énergie déposée	112
3. DETERMINATION DE DELAIS D'AUTO-INFLAMMATION	113
4. DISPOSITIF D'ANALYSES CHIMIQUES.....	115
4.a Système de prélèvement.....	115
4.b Analyse chromatographique.....	117
5. DISPOSITIF D'IMAGERIE SPECTRALE ET BIDIMENSIONNELLE.....	119
5.a Description des caméras	119
5.b Synchronisation	120
5.c Imagerie Spectrale	121
5.d Imagerie bidimensionnelle à travers le hublot central.....	124
5.d Imagerie rapide.....	125
6. OUTILS DE MODELISATION	127
6.a Le code de calcul : Chemkin	127
6.b Mécanismes chimiques.....	129
CONCLUSION	130

IV. ETUDE EXPERIMENTALE DE L'AUTO-INFLAMMATION EN DEUX STADES EN MACHINE

A COMPRESSION RAPIDE	131
INTRODUCTION.....	135
1. CARACTERISATION DE L'OXYDATION DU N-HEPTANE EN CONDITIONS DE BASSES TEMPERATURES ET PRESSIONS MODEREES.....	135
1.a Evolution des délais en fonction de la pression.....	135
1.b Profils des espèces stables lors d'une oxydation basse pression basse température.	137
2. ANALYSE SPECTRALE DE LA CHIMILUMINESCENCE.....	142
2.a Cas d'une réactivité pendant la phase de compression	142
2.b Cas d'un délai d'auto-inflammation long.....	147
3. ANALYSE SPATIALE DE L'EMISSION DU CH ₂ O*.....	151

CONCLUSION	156
VI. INFLAMMATION ASSISTEE PAR PLASMA	157
INTRODUCTION.....	161
1. CARACTERISATION DE LA DECHARGE EN MILIEU REACTIF	161
1.a <i>Effet de la pression sur la morphologie de la décharge</i>	161
1.b <i>Effet de la présence d'un hydrocarbure sur la morphologie de la décharge</i>	163
1.c <i>Analyse des images 1-D spectrales</i>	164
2. COMPARAISON ENTRE AUTO-INFLAMMATION ET L'INFLAMMATION ASSISTEE PAR PLASMA.....	171
2.a <i>Mise en évidence de l'inflammation par plasma</i>	171
2.b <i>Tension minimale nécessaire à l'inflammation</i>	175
2.c <i>Analyse de la phase de combustion</i>	180
2.c <i>Approche numérique</i>	184
3. FLAMMES FROIDES INDUITES PAR PLASMA.....	187
3.a <i>Effet de la décharge sur la phénoménologie d'inflammation</i>	187
3.b <i>Emission de la flamme froide induite par plasma et comparaison avec la flamme froide spontanée</i>	191
3.c <i>Effet de la décharge sur la formation d'espèces stables</i>	193
CONCLUSION	201
CONCLUSION	203
REFERENCES	207

Introduction

Face à des impératifs accrus en matière d'émissions de polluants et de gaz à effet de serre, les technologies des moteurs à combustion interne évoluent. La nécessité de réduire la formation d'oxydes d'azote ou de particules de suies a justifié l'extension du domaine paramétrique des moteurs à allumage par compression vers des richesses en carburant et des températures de flamme réduites. Cela implique que la cinétique de combustion dans des conditions de basses températures, qui dépend grandement de la structure chimique du carburant, prend une importance grandissante dans le déclenchement de l'inflammation. Assurer le fonctionnement stable et robuste des moteurs dans ces conditions, tout en assurant des rendements égaux ou supérieurs à l'existant, impose dès lors d'adopter une stratégie de contrôle de l'inflammation du mélange.

Parmi ces stratégies, on peut citer le contrôle des conditions thermodynamiques du cylindre, l'injection de faibles quantités d'une espèce active pouvant faciliter l'inflammation, mais aussi l'allumage à l'aide de plasma. La bougie traditionnelle des moteurs à allumage commandé constitue un plasma à l'équilibre (ou « chaud ») et ses qualités ainsi que ses principales limites sont bien connues. En revanche, la possibilité d'utiliser les plasmas nanoseconde (ou « froids ») est relativement méconnue et suscite un récent intérêt. Elle offre pourtant la possibilité de dépôts importants d'énergie et d'élargissement des limites d'inflammation. Afin d'éclairer l'effet de décharges nanoseconde sur les mécanismes cinétiques liés à l'inflammation des carburants, une étude expérimentale a été entreprise à l'aide de la Machine à Compression Rapide (MCR) de l'Université de Lille. Cette étude s'inscrit dans le cadre d'une ANR « Plasmaflame », qui a réuni entre Janvier 2012 et Décembre 2015 des chercheurs du PC2A, de EM2C, du LPP, de l'Institut PPrime et de l'IFPEN autour de la problématique de combustion assistée par plasma. Elle s'est concrétisée par une collaboration active entre le LPP et le PC2A et notamment par la réalisation de plusieurs campagnes de mesure communes au sein de la MCR de Lille. La thèse présentée dans ce mémoire, financée par le projet ANR, est d'ailleurs codirigée par les deux laboratoires.

Le dispositif MCR permet la compression de mélanges gazeux jusque des températures de 600 à 1000 K et des pressions de 1 à 30 bar, dans des conditions où le volume est constant et

les mouvements de fluides limités au point mort haut. Cette MCR a été couplée avec un dispositif d'électrode à décharge de barrière diélectrique développé au Laboratoire de Physique des Plasmas (LPP).

Dans un premier temps, ces travaux seront replacés dans le contexte actuel des motorisations et des réglementations en vigueur. Les choix technologiques dédiés à la réduction des émissions de polluants seront détaillés. Puis on reviendra sur l'état de l'art sur la cinétique d'oxydation d'hydrocarbures dans les domaines dits des températures basses et intermédiaires. Le dispositif expérimental sera alors décrit, en présentant en particulier les modifications apportées à la MCR et les diagnostics spécifiquement développés pour cette étude.

Certains des travaux ayant été menés à des conditions de pressions réduites avec du *n*-heptane, une étude cinétique de l'auto-inflammation et de la flamme froide présentées par ce composé à des pressions modérées sera ensuite présentée, dans l'optique de juger de la validité des résultats obtenus dans ces conditions qui sont éloignées du domaine usuel des études en MCR.

Puis, les travaux menés sur l'inflammation par plasma seront détaillés. On présentera tout d'abord les travaux à haute pression, où on a pu observer la possibilité d'enflammer des mélanges, y compris à des richesses très faibles et à haute pression, à l'aide de l'électrode développée au LPP. La phase de combustion ultérieure y sera analysée.

Enfin, la possibilité d'initier une flamme froide dans des conditions où elle n'aurait pas lieu spontanément a été prouvée. Une étude cinétique expérimentale de cette flamme froide assistée par plasma sera donc détaillée.

I. : Les Moteurs Automobiles : Entre défis technologiques et législation

Sommaire

LES MOTEURS AUTOMOBILES : ENTRE DEFIS TECHNOLOGIQUES ET LEGISLATION	13
INTRODUCTION.....	17
1. NORMES ET EMISSIONS.....	18
1.a Contexte environnemental.....	18
1.b Normes européennes et tendances.....	21
2. TECHNOLOGIE DES MOTEURS ACTUELS.....	24
2.a Le moteur à allumage commandé.....	24
2.b Le moteur diesel.....	28
3. NOUVEAUX CONCEPTS.....	32
3.a Le moteur HCCI.....	32
3.b le moteur PPCI.....	34
CONCLUSION.....	34

Introduction

Depuis la création, par le français Delamare-Deboutteville (1856-1901) en 1883, de la première voiture ayant circulé sur route dans la région de Rouen, le parc automobile mondial n'a cessé de croître. Utilisée essentiellement pour le transport des personnes et des marchandises, l'engouement de l'homme pour l'automobile a engendré une augmentation des émissions de polluants dans l'atmosphère. La Figure I.1 représente la part du transport dans les émissions de certains polluants dans le monde en 2009.

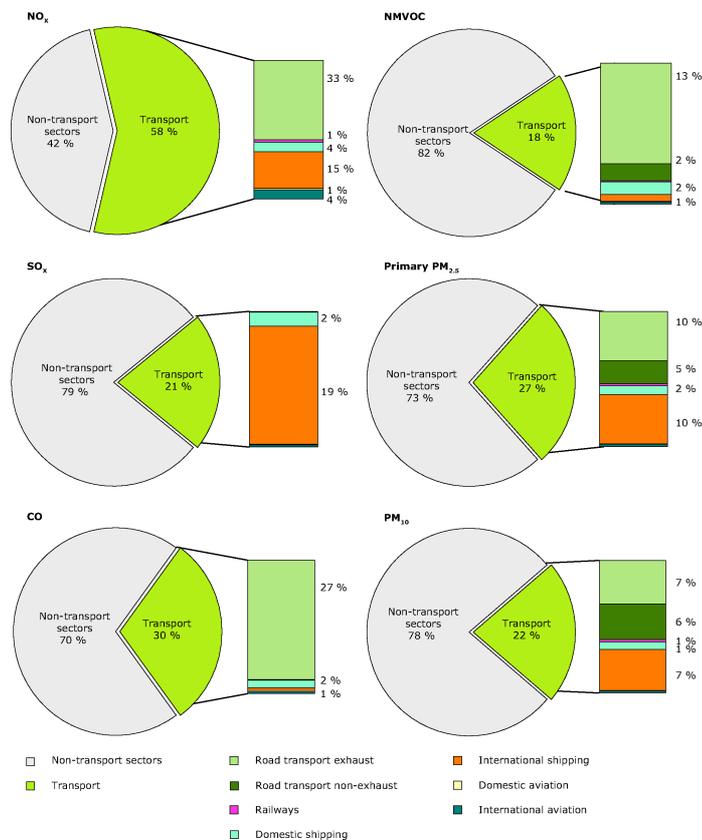


Figure I.1: Contributions du domaine des transports dans l'émission de certains polluants dans le monde en 2009 [1].

On peut clairement voir à partir de la Figure I.1 que le domaine des transports est responsable d'une grande partie des émissions de polluants nocifs pour la santé et l'environnement. De ce fait la réduction de leurs émissions ainsi que l'amélioration du rendement des moteurs deviennent une nécessité.

Depuis plus d'un siècle que l'automobile existe, de nombreux types de moteurs ont vu le jour pour équiper les véhicules et aussi pour répondre aux exigences législatives concernant les

émissions. Le but de ce premier chapitre est tout d'abord de faire un état de lieux des différents types de moteurs ainsi que de présenter quelques avancées technologiques.

1. Normes et émissions

Les effets du changement climatique se font de plus en plus ressentir à la surface de la terre et une grande prise de conscience des citoyens et de la classe politique est en marche afin de laisser aux générations futures une planète saine. Depuis le début des années 90 plusieurs normes incitant à fixer les niveaux de polluants (g/km) pour les différents types de moteurs de véhicules ont été mises en place à l'échelle de plusieurs pays (Union Européenne, Etats Unis, Japon...).

1.a Contexte environnemental

Globalement, la croissance économique et démographique contribue à l'augmentation des émissions de polluants dues à l'utilisation des combustibles fossiles.

L'une des premières conséquences de ce phénomène est l'augmentation de la température à la surface de la terre. Selon le scénario envisagé, on prévoit une augmentation de la température moyenne à la surface du globe en 2100 entre 1,5 et 4,8°C par rapport aux niveaux atteints pendant l'ère préindustrielle [2,3]. La Figure I.2 présente les prévisions d'augmentation de la température à la surface du globe selon deux scénarios : le premier (RCP 2,6) dans le cas où des efforts seront effectués et le second (RCP 8,5) dans le cas où aucun effort n'est effectué.

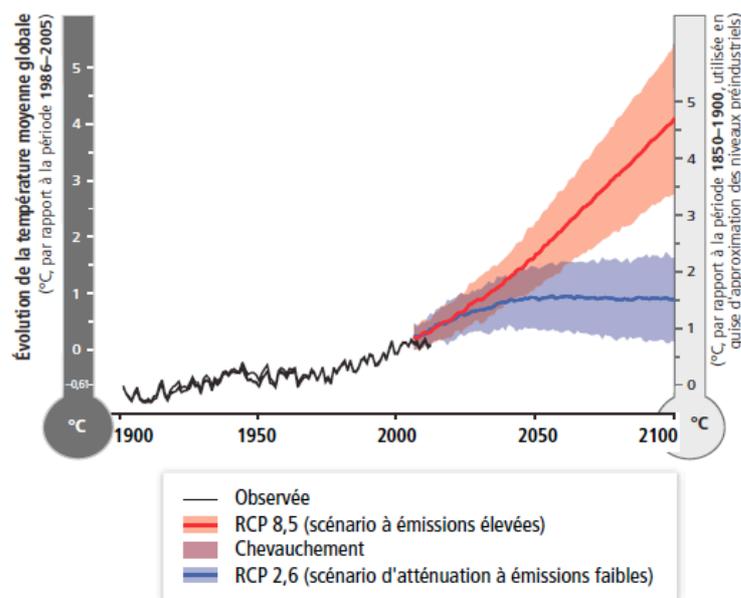


Figure I.2 : Scénarios d'augmentations de la température moyenne à la surface de la terre en 2100 comparées à l'ère préindustrielle [2].

A titre d'exemple, une augmentation de la température moyenne à la surface de la terre de 4,8 °C en 2100 peut provoquer une baisse des rendements agricoles, affectant ainsi la sécurité alimentaire, et une augmentation des niveaux des mers. On peut voir à partir de la Figure I.3 que le changement climatique a un impact sur l'ensemble de la terre et n'épargne aucune région en affectant le climat, les feux de forêt, et en perturbant l'écosystème.

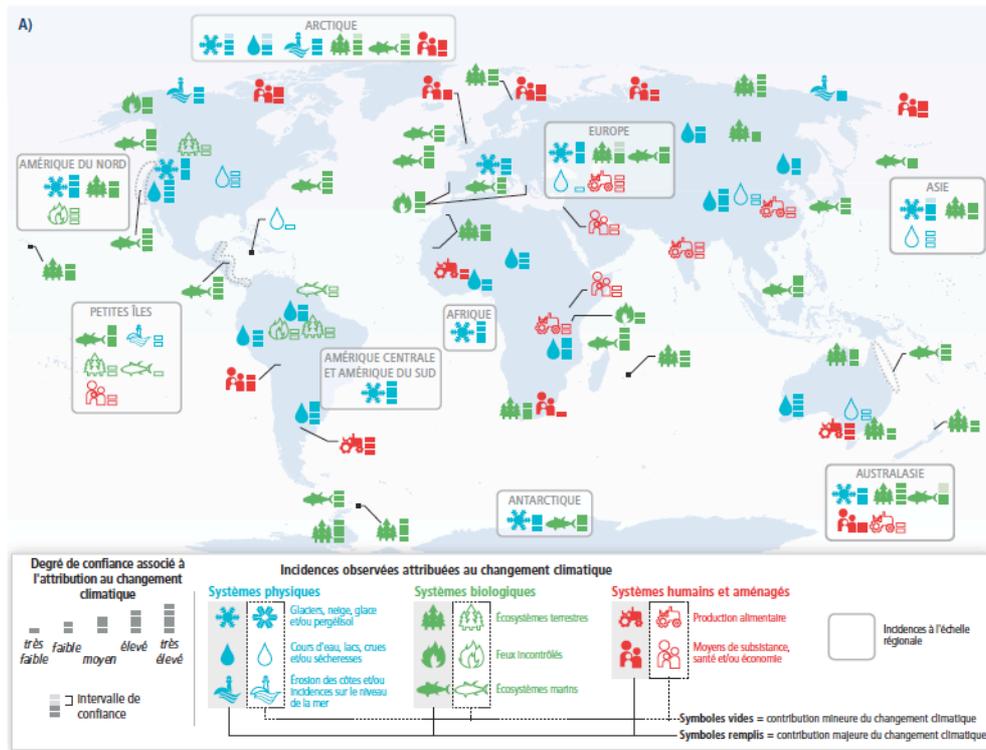


Figure I.3 : Effet du changement climatique sur les systèmes physiques, biologiques et humains dans le monde [3].

L'atténuation, qui vise à réduire les sources et/ou à renforcer les puits des polluants, a été mise en place depuis le premier sommet de développement durable à Stockholm en 1972. Le sommet de Rio en 1992 constitue la conférence fondatrice d'une diplomatie verte. Depuis, plusieurs COP (Conférences des parties) se sont succédées, regroupant 195 pays et les nations unies. La dernière COP 21 s'est tenue à Paris en décembre 2015. L'accord principal est de limiter l'augmentation de la température à +2°C par rapport aux 19^{ème} siècle.

Les émissions des Gaz à Effet de Serre (GES), responsables du réchauffement, proviennent des activités anthropiques liées à différents secteurs économiques. A titre d'exemple la Figure I.4 montre la répartition de l'ensemble des émissions anthropiques de GES en Gt_{eq}CO₂/an (t_{eq} CO₂ représente la quantité de CO₂ qu'occupe un volume de 535 m³ à une température de 25°C et à pression atmosphérique) entre les secteurs économiques.

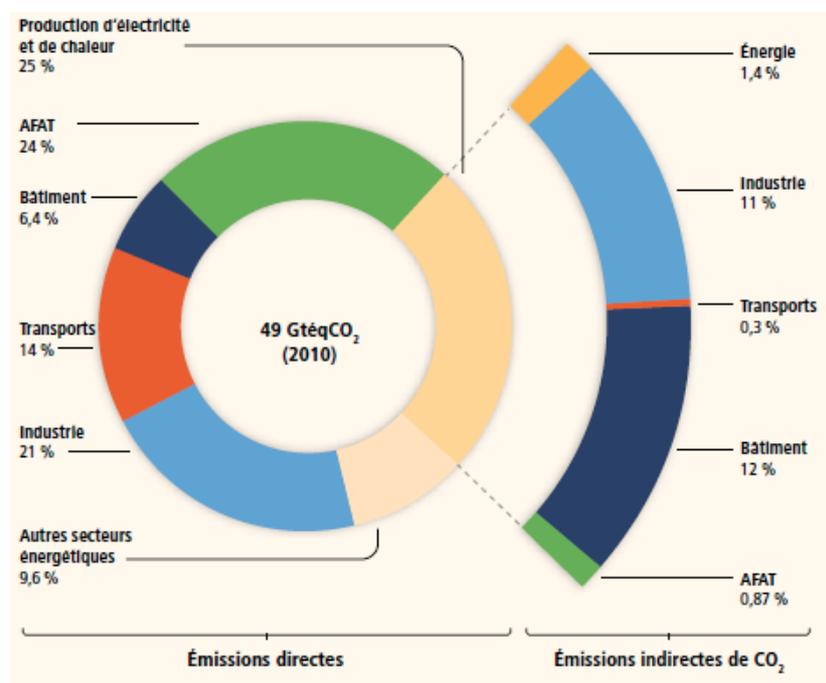


Figure I.4 : Répartition de l'ensemble des émissions anthropiques de GES (GtécCO₂/an) entre les secteurs économiques. La couronne montre les parts (en pourcentage des émissions anthropiques totales de GES) des émissions directes de GES attribuées en 2010 à cinq secteurs économiques [4].

D'après la Figure I.4 le secteur des transports représente à lui seul 14% des émissions de gaz à effet de serre en 2010.

Un autre aspect néfaste des transports concerne les émissions de polluants nocifs pour la santé. L'agence européenne de l'environnement a publié les concentrations des polluants dans les villes d'Europe, dans son rapport annuel (2015) sur la qualité de l'air en Europe [5].

La Figure I.5 recense ainsi les émissions de particules de diamètre inférieur à 10 µm (PM₁₀) en Europe. Ce rapport montre que la qualité de l'air ne cesse de se dégrader en Europe avec des concentrations en polluants qui dépassent régulièrement les seuils réglementaires dans les zones urbaines.

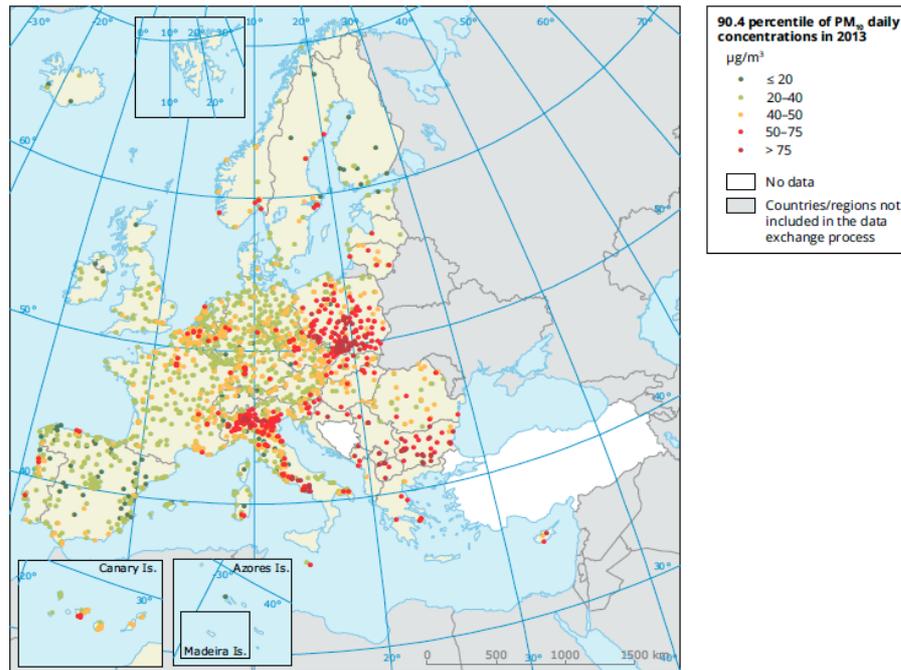


Figure I.5 : Carte de l’Europe montrant le 90,4 centiles des enregistrements de données en un an des émissions de particules en 2013. Le seuil pour PM_{10} est $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [5].

A partir de la Figure I.5 on constate que les émissions sont concentrées dans les zones urbaines très denses. Une partie importante de ces émissions est attribuée aux transports.

1.b Normes européennes et tendances

Les normes européennes d’émissions de polluants ont été mises en place en 1992 (norme Euro 1). Des normes de plus en plus contraignantes se sont ensuite succédées jusqu’à la norme actuelle (Euro 6). La norme Euro 7 est en cours de rédaction et verra le jour en 2017. Le Tableau 1 montre l’évolution des seuils acceptés d’émission de polluants entre la norme Euro 1 et la norme Euro 6 pour les moteurs à allumage commandé et Diesel.

Tableau 1: Valeurs des normes d'émissions pour les véhicules essences et diesel [6].

Limites d'émissions UE pour les Véhicules Particuliers - en g/km

Classe	Normes	Année		CO	HC	HCNM	HC+NOx	NOx	Particules
		NT	TT						
Diesel									
	Euro 1	1992		2,720	-		0,970	-	0,140
	Euro 2 - IDI	1996		1,000	-		0,700	-	0,080
	Euro 2 - DI	1999		1,000	-		0,900	-	0,100
	Euro 3	01/2000	01/2001	0,640	-		0,560	0,500	0,050
	Euro 4	01/2005	01/2006	0,500	-		0,300	0,250	0,025
	Euro 5	09/2009	01/2011	0,500	-		0,230	0,180	0,005
	Euro 6	09/2014	09/2015	0,500	-		0,170	0,080	0,005
Essence									
	Euro 1	1992		2,720	-		0,970	-	-
	Euro 2	1996		2,200	-		0,500	-	-
	Euro 3	01/2000	01/2001	2,300	0,200		-	0,150	-
	Euro 4	01/2005	01/2006	1,000	0,100		-	0,080	-
	Euro 5	09/2009	01/2011	1,000	0,100	0,068	-	0,060	0,005a
	Euro 6	09/2014	09/2015	1,000	0,100	0,068	-	0,060	0,005a

NT (nouveau type) les nouveaux modèle doivent respecter la norme à la date d'entrée en vigueur indiquée

TT (tout type) : tous les véhicules neufs doivent respecter la norme à la date d'entrée en vigueur indiquée

CO monoxyde de carbone ; HC hydrocarbures imbrûlés ; HCNM hydrocarbure non méthanique ; NOx oxydes d'azote

a : pour moteur à Injection Directe d'Essence mélange pauvre seulement

Note : dès 2000, suppression dans le cycle d'essai des 40 premières secondes de mise en température moteur

Il est important de remarquer qu'avant la norme Euro 5, aucune législation sur les émissions de particules n'était imposée pour les moteurs essence. Ceci est dû au passage de l'injection indirecte du carburant à l'injection directe. La différence entre ces deux types d'injection sera décrite dans les paragraphes suivants. La Figure I.6 montre l'évolution des normes pour un moteur diesel en matière d'émission de CO, NO_x et particules fines.

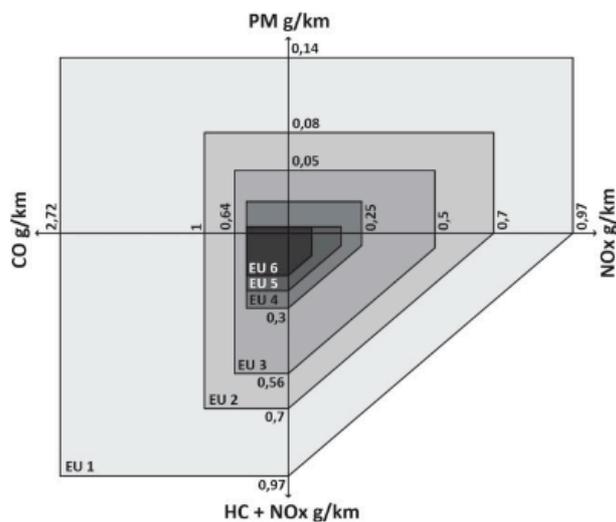


Figure I.6: Evolution des normes européennes entre la norme Euro 1 et Euro 6 sur les émissions pour un moteur de type diesel [7].

Dans le Tableau 1 On constate que le CO₂ n'est pas mentionné dans les normes Euro, malgré son impact majeur sur le réchauffement climatique. Néanmoins depuis 2000 ces émissions sont soumises à une législation. La Figure I.7 résume l'évolution et les objectifs à atteindre à l'horizon de 2025 pour différent pays en terme d'émission de CO₂ afin de répondre aux différentes législations.

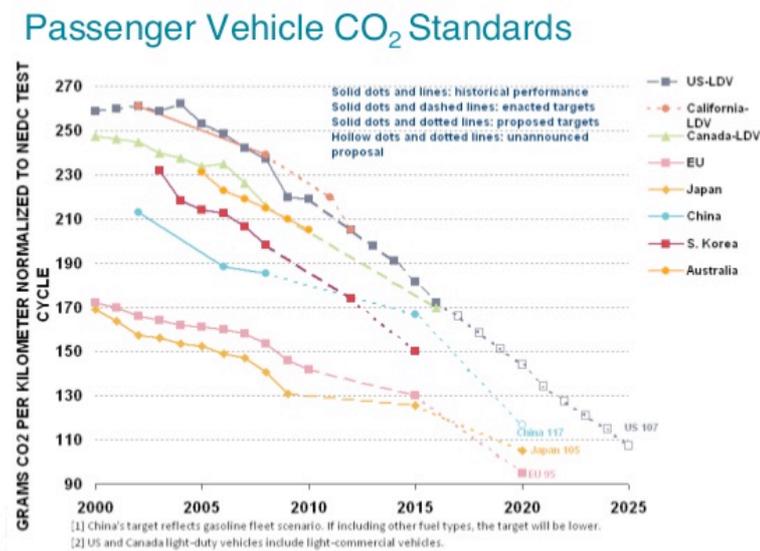


Figure I.7: Evolution de la législation concernant les rejets de CO₂ dans différents pays pour les véhicules légers [4].

On peut voir sur la Figure I.7 que l'Union Européenne envisage à l'horizon 2020 une émission moyenne de 95 g.CO₂/km sur l'ensemble des véhicules de la gamme vendue par constructeur.

Afin de faire un état des lieux en terme d'émissions de CO₂ ainsi que les efforts que doivent fournir les constructeurs automobiles, la Figure I.8 représente les émissions actuelles de CO₂ ainsi que les objectifs à atteindre en fonction du poids du véhicule pour un certain nombre de constructeurs automobiles.

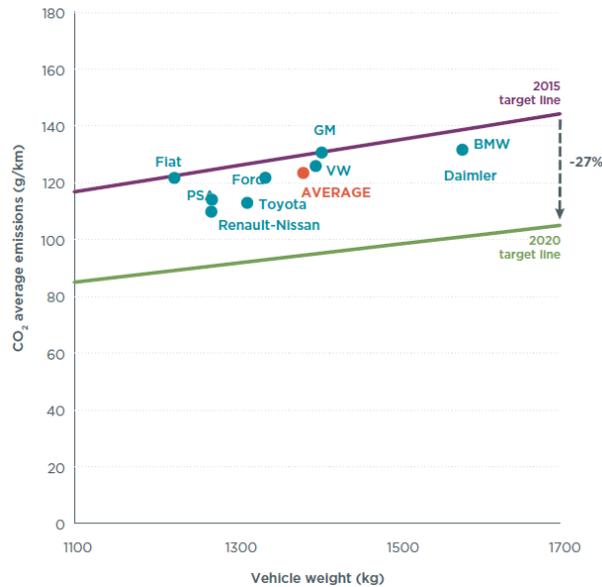


Figure I.8: Etat actuel et objectifs à atteindre au niveau des émissions de CO₂ en fonction du poids des véhicules pour une grande partie des constructeurs automobiles [4].

On peut remarquer sur la Figure I.8 que les constructeurs doivent diminuer les émissions en CO₂ d'environ 27% afin de satisfaire les objectifs de l'Union Européenne. A l'heure actuelle le meilleur résultat est obtenu par Renault-Nissan avec une émission moyenne de dioxyde de carbone sur l'ensemble de la gamme de 114 g/km. Réduire les émissions de polluants à la source pour les moteurs à allumage commandé et allumage par compression est devenu une priorité pour les constructeurs afin d'éviter des pénalités.

2. Technologie des moteurs actuels

Les moteurs thermiques ont pour but de convertir de l'énergie chimique issue de la réaction de combustion en un travail mécanique permettant de mouvoir un véhicule et alimenter les différents accessoires. Depuis plus d'un siècle que l'automobile existe, de nombreux types de moteurs ont vu le jour. Néanmoins seuls deux types de moteurs, le moteur à allumage commandé dit moteur essence et le moteur à allumage par compression, sont commercialisés à grande échelle. Nous présentons dans ce premier paragraphe le fonctionnement de ces deux types de moteurs.

2.a Le moteur à allumage commandé

Le moteur à allumage commandé est un moteur alternatif à combustion interne. Le travail est produit par la combustion d'un mélange carburé à l'intérieur d'un cylindre dans lequel se déplace un piston en mouvement alternatif. Un mélange comprimé d'air et de carburant est

enflammé au moyen d'une étincelle délivrée par une bougie. Le mouvement du piston s'effectue entre deux positions extrêmes : Point Mort Haut (PMH) et Point Mort Bas (PMB) correspondant au volume minimal et maximal du milieu réactionnel. L'extrémité du piston débouche sur la chambre de combustion bordée par la culasse sur laquelle sont fixées la bougie d'allumage et les soupapes [8]. La Figure I.9 montre un schéma de moteur à allumage commandé.



Figure I.9 : Schéma d'un moteur à allumage commandé [9].

La quasi totalité des moteurs actuels fonctionnent selon le principe du cycle à quatre temps décrit pour la première fois par Alphonse Beau de Rochas (1862) et dont les phases pour un moteur à allumage commandé sont les suivantes :

- Admission : la soupape d'admission s'ouvre et le piston, qui se déplace entre le PMH et PMB aspire le mélange air-carburant qui occupe progressivement le volume disponible. Au PMB, la soupape d'admission se ferme.
- Allumage : Le piston évolue du PMB vers le PMH et comprime la charge jusqu'à une pression d'environ 10 bar. L'étincelle électrique, fournie par la bougie d'allumage, déclenche la combustion.
- Combustion-détente : L'énergie dégagée provoque une élévation de pression jusqu'à 50-60 bar ; le piston est repoussé vers le PMB, tandis que les soupapes restent fermées.

- Echappement : La soupape d'échappement s'ouvre quand le piston atteint le PMB ; les produits de combustion sont évacués à l'extérieur par le piston qui revient au PMH. A ce moment la soupape d'échappement se ferme et le cycle recommence. La Figure I.10 résume le cycle à quatre temps pour un moteur à allumage commandé.

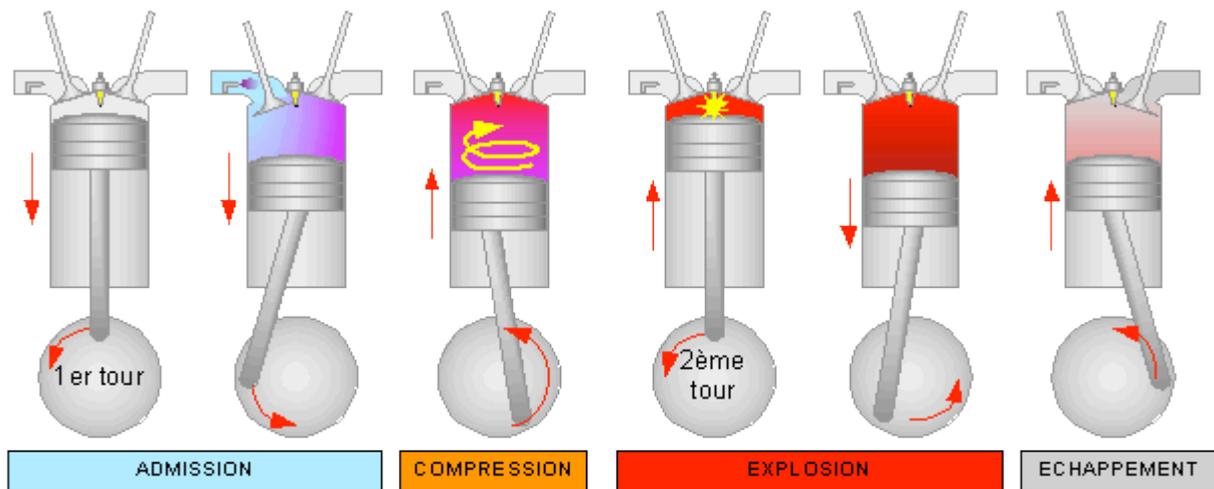


Figure I.10 : Le cycle à quatre temps d'un moteur à allumage commandé [9].

Depuis la mise en service de véhicules équipés de moteur à allumage commandé, plusieurs améliorations ont été effectuées afin de diminuer les émissions et améliorer le rendement de ce type de moteur. On peut notamment citer le passage de l'injection indirecte à l'injection directe.

Comme le montre la Figure I.11, lors de l'injection indirecte le carburant est injecté en amont de la soupape d'admission et mélangé à l'air. Ce type d'injection a montré ses limites notamment lors de l'utilisation de mélanges pauvres, où les pertes de carburant sont importantes entre la soupape et la chambre de combustion, mais conserve l'avantage de l'absence d'émissions de particules de suies. L'injection directe est un mode d'injection où le carburant est directement injecté dans la chambre de combustion. Outre la diminution des pertes dues au pompage, l'application d'une telle technologie entraîne une augmentation de la précision du dosage de carburant introduit et une amélioration de la combustion aux faibles charges tout en assurant un net accroissement du rendement du moteur [10–12]. Néanmoins l'utilisation d'un tel système et plus précisément à faible régime où on a une injection tardive du carburant crée des zones de stratification de charge avec des variations locales de richesse favorisant la formation de particules de suies.

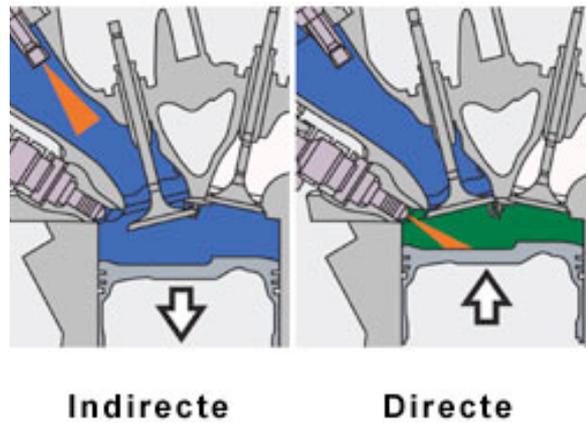


Figure I.11: Les deux types d'injections en moteur à allumage commandé : directe et indirecte [13].

Le moteur à allumage commandé souffre aussi d'un problème majeur à savoir le phénomène de cliquetis qui a été observé pour la première fois lorsque, pour des questions de rendement, les taux de compression de ce type de moteur ont été augmentés. Il est dû au fait que lorsque la bougie provoque l'étincelle, le mélange carburant/air préchauffé par la compression s'auto-enflamme, et un front de flamme se développe. Cette auto-inflammation conduit à des oscillations de pression importantes susceptibles d'endommager le moteur à long terme et entraîner des pertes de puissance. La Figure I.12 illustre le phénomène du cliquetis au sein d'un moteur à allumage commandé ainsi que la comparaison des profils de pression pour un cas de combustion normale et un cas de cliquetis.

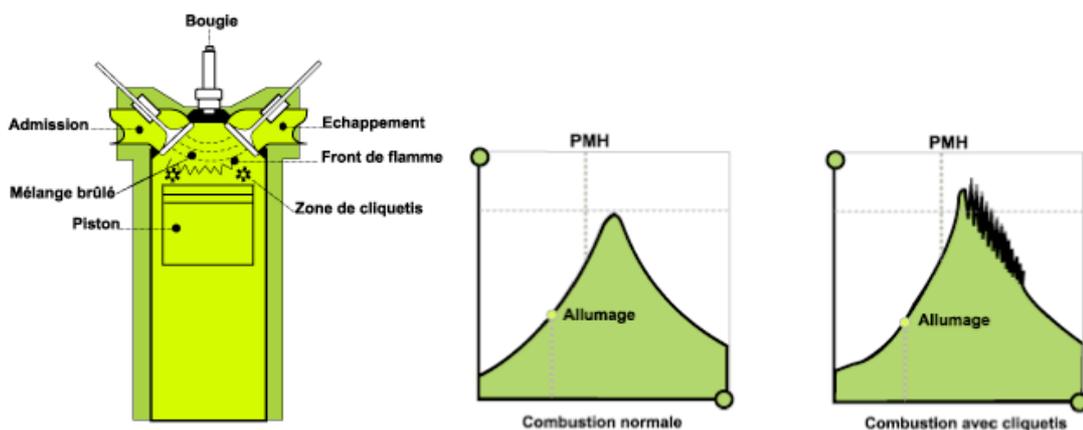


Figure I.12 : Phénomène du cliquetis au sein d'un moteur à allumage commandé ainsi que évolution de la pression au sein de la chambre avec et sans cliquetis [14].

Le phénomène du cliquetis dépend essentiellement du taux de compression, de la température et de la pression au point mort haut, le temps d'allumage et la nature du carburant.

2.b Le moteur diesel

Inventé par Rudolf Diesel en 1892, son invention se répandit sur les bateaux après la première guerre mondiale puis sur les camions entre 1930 et 1939. La première voiture de tourisme à moteur diesel fut présentée par Mercedes en 1936 (260D) ; elle fut très peu diffusée. La première voiture Peugeot (diesel 402) sortie sur le marché en 1938, a été vendue à 1000 exemplaires [8]. La Figure I.13 montre un schéma de moteur Diesel.

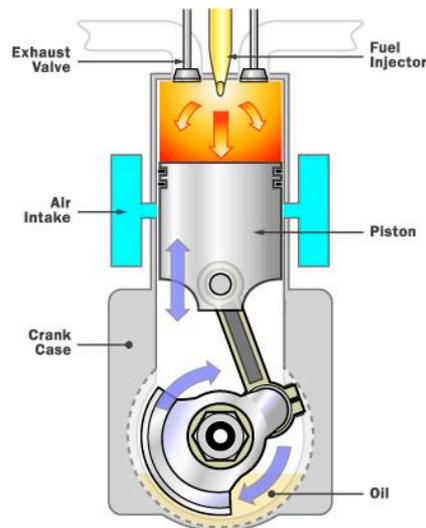


Figure I.13: Schéma illustratif d'un moteur diesel [9].

Le moteur diesel est un moteur à allumage par compression, le cycle à quatre temps du moteur à allumage commandé décrit dans le paragraphe précédent reste toujours valable avec une modification dans la phase d'allumage qui se produit par compression et non par une bougie. Le moteur diesel aspire de l'air et le comprime fortement, provoquant ainsi son échauffement. Peu avant le PMH, le carburant, dosé par la pompe d'injection, est pulvérisé sous haute pression dans la chambre de combustion. La combustion naît par auto-inflammation dans une ou plusieurs zones de la chambre de combustion où sont réunies les conditions de pression, température et concentrations nécessaires au déclenchement du processus. La Figure I.14 présente le cycle à quatre temps pour un moteur allumage par compression.

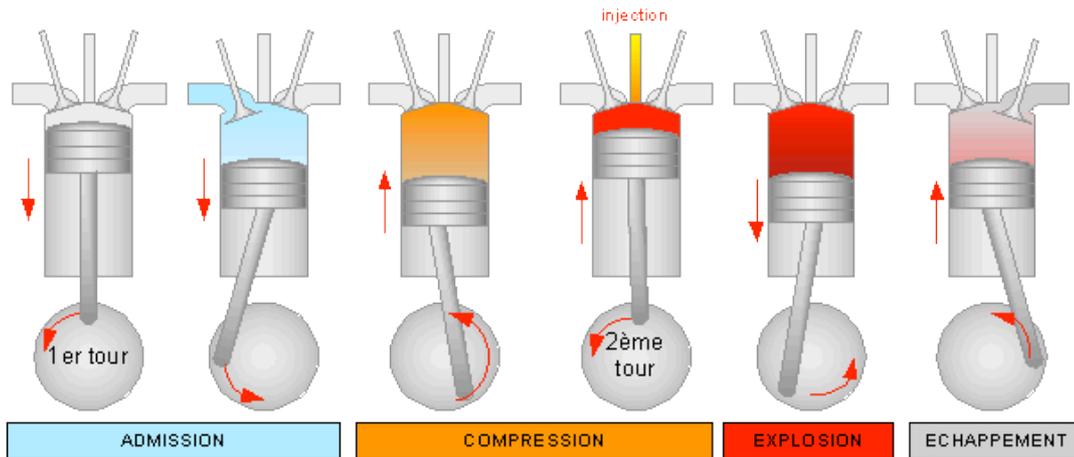


Figure I.14 : Cycle à quatre temps du moteur diesel [9].

Il est aussi nécessaire d'adopter un taux de compression plus élevé que celui du moteur à allumage commandé. En général les taux de compression sont de l'ordre de 15 à 21 pour les moteurs à injection directe et de 20 à 23 pour les moteurs à injection indirecte. De par sa conception le moteur diesel fonctionne à richesse globale variable. Comme le carburant injecté a peu de temps pour se mélanger à l'air, le mélange est hétérogène et comporte des zones riches et pauvres en carburant. Les zones trop riches conduisent d'ailleurs à une combustion incomplète favorisant ainsi la formation de particules de suie et d'hydrocarbures imbrûlés.

Afin de limiter les émissions et de répondre aux exigences des directives européennes concernant les moteurs thermiques, notamment la norme Euro 6, une partie des constructeurs ont adopté comme technologie la Réduction Catalytique Sélective (SCR) [15]. Ce système consiste à injecter un mélange d'eau et d'urée dans le but de convertir les oxydes d'azote en azote et en vapeur d'eau. Cette technique a pour avantage de ne pas dégrader le rendement du moteur néanmoins elle reste relativement coûteuse, par ailleurs le réservoir d'urée doit être réapprovisionné tous les 30000 Km. La Figure I.15 montre un schéma d'un SCR.

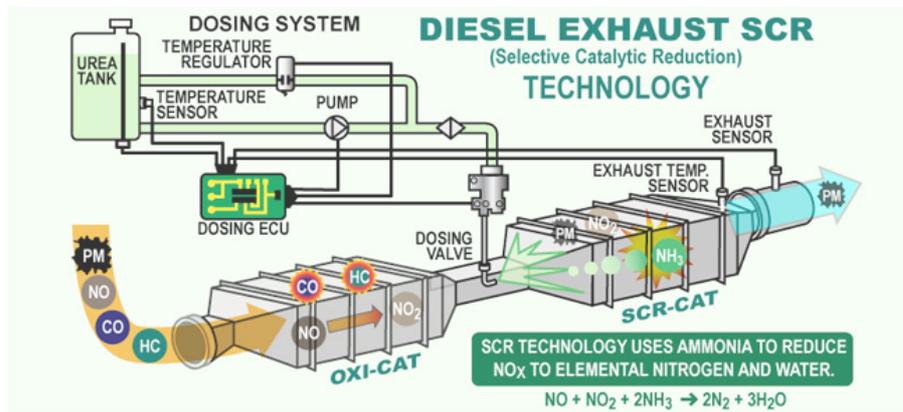


Figure I.15 : Schéma d'un SCR au sein d'un moteur diesel [16].

D'autres constructeurs comme Renault ont fait le choix d'utiliser des pièges à oxydes d'azote, moins coûteux que le SCR mais de moins bonne longévité. En ce qui concerne les particules de suie le Filtre À Particule (FAP) reste très majoritairement utilisé par les constructeurs pour les moteurs de type diesel et depuis peu pour les moteurs de type essence. Il est monté en série avec le SCR ou le piège d'oxydes d'azote. Le principal inconvénient du FAP est son encrassement progressif ce qui entraîne une baisse du rendement du moteur et dans ces conditions il laisse passer les particules fines nocives pour la santé.

Pour réduire les émissions des polluants issues du moteur diesel, l'une des solutions est de diluer le mélange des gaz frais injectés dans la chambre de combustion par les produits de combustion. Ce procédé appelé l'EGR (Exhaust Gas Recirculation) est d'autant plus efficace que le C_V (la capacité calorifique à volume constant) du gaz est important. Cette technologie permet ainsi de baisser la température du mélange et de se placer dans des conditions où les émissions sont réduites de NO_x .

Les gaz brûlés contiennent essentiellement du N_2 , CO_2 et de l' H_2O mais aussi CO , CH_2O , NO et des hydrocarbures imbrulés. D'après l'étude réalisée par Dubreuil *et al.* [17], l'ajout du NO peut avoir un double effet sur la combustion en fonction de la concentration de NO injectée comme le montre la Figure I.16 qui montre l'évolution des délais d'auto-inflammation et de flamme froide en fonction de la concentration de NO ajoutée.

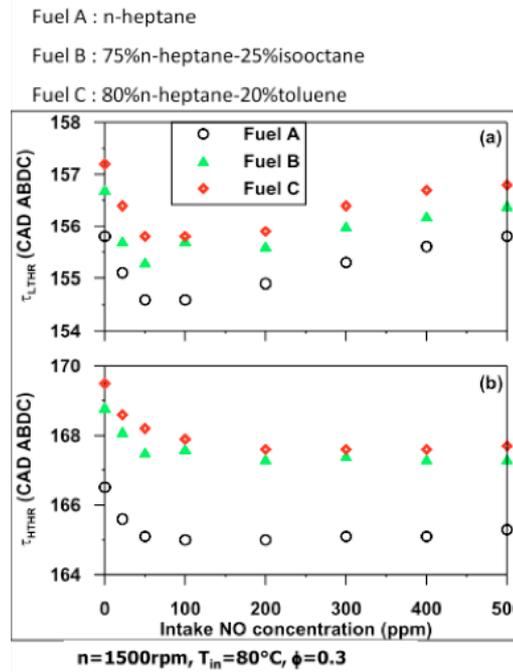


Figure I.16: Effet de l'ajout du NO sur le délai de la flamme froide et de la flamme normale mesuré dans un moteur essence [17].

Pour une concentration injectée de NO < 100 ppm, il a été observé une diminution des délais de flamme froide et d'inflammation, qui est expliquée par l'augmentation de production de radicaux OH selon la réaction :



Alors que pour une concentration injectée en NO > 100 ppm, un processus d'inhibition est favorisé selon la réaction :



Ce processus se traduit par une forte augmentation du délai de flamme froide et une légère augmentation du délai d'inflammation.

L'évolution des émissions des oxydes d'azote ainsi que des particules de suie en fonction de la richesse et de la température est présentée dans la Figure I.17.

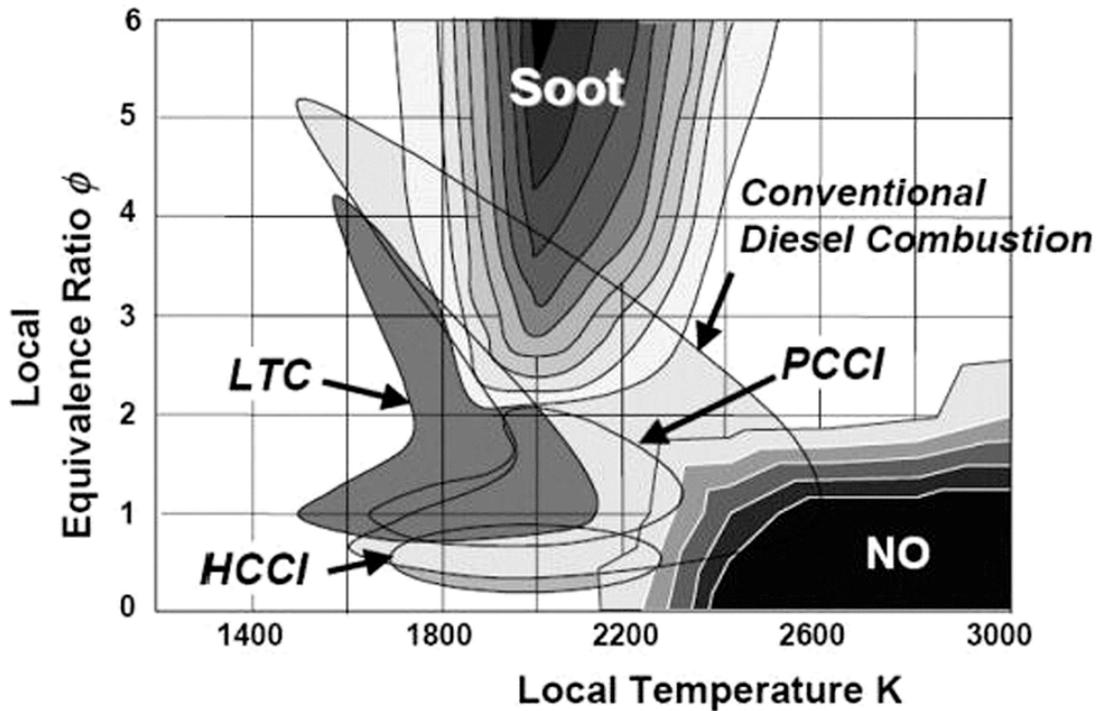


Figure I.17: Evolution des émissions des particules de suie ainsi que des oxydes d'azote dans les moteurs [18].

A partir de la Figure I.17 on peut remarquer que le moteur à allumage commandé et le moteur à allumage par compression fonctionnent dans des régimes où la production d'oxydes d'azote et des particules de suie est favorisée. D'autres types de motorisation peuvent être utilisés afin de diminuer les émissions. Le paragraphe suivant a pour but de présenter quelques-uns de ces nouveaux concepts.

3. Nouveaux concepts

Plusieurs travaux de recherche ont été mis en place afin d'améliorer les rendements des moteurs et les rendre moins polluants. Ceux-ci s'orientent vers une réduction des émissions à la source plutôt qu'en post traitement, à partir de technologies innovantes. On peut notamment citer les moteurs HCCI et PCCI.

3.a Le moteur HCCI

Dans un moteur HCCI (Homogeneous Charge Compression Ignition) la charge homogène carburant/air s'enflamme du fait des conditions de température et pression rencontrées. La combustion au sein de ce type de moteur relève de la cinétique chimique d'auto-inflammation de basse température.

Comme le montre la Figure I.18 dans le moteur HCCI la combustion est homogène ce qui limite très fortement la formation de particules de suies, par ailleurs les émissions des NO_x sont limitées en raison des faibles températures au sein du moteur. Les émissions les plus notables dans ce type de moteur sont les hydrocarbures imbrûlés, qui peuvent être limitées par l'utilisation d'un pot catalytique.

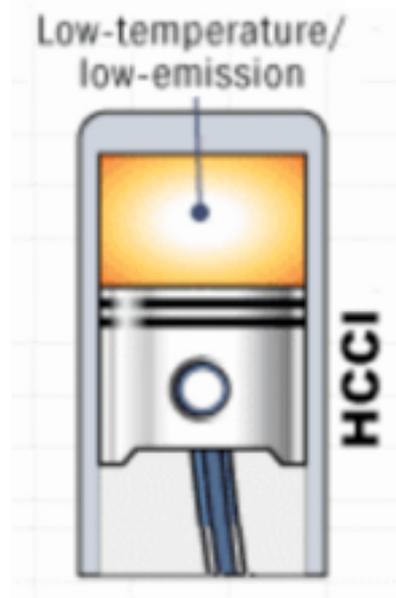


Figure I.18: moteur HCCI [19].

La combustion au sein de ce type de moteur est fortement dépendante de la température, la pression, la richesse et de la réactivité du carburant dans le domaine des basses températures. Ce type de moteurs a fait l'objet de plusieurs études. On peut citer [20–22] afin de mieux comprendre les phénomènes physicochimiques qui s'y produisent. Néanmoins beaucoup de défis restent à relever en ce qui concerne la combustion HCCI comme accroître la zone d'utilisation (charge et régime), diminuer le bruit de combustion et mieux contrôler le taux de dégagement de chaleur.

Dans le but de résoudre ces problèmes plusieurs travaux ont été entrepris [21,23]. Une amélioration du moteur HCCI a ainsi vu le jour, le Spark-Assisted HCCI (SA-HCCI) ou le Spark-Assisted Compression Ignition (SACI) qui sont une sorte de combustion hybride dans laquelle on utilise l'inflammation par un arc électrique pour initier ou stimuler l'auto-inflammation dans les mêmes conditions que l'HCCI. Le SACI a montré la possibilité d'enflammer des mélanges dans des conditions où la combustion est impossible dans le moteur HCCI ou encore le moteur à allumage commandé et peut aussi réduire le pic de la

vitesse de dégagement de chaleur. Une étude faite par Easley *et al.* [24] a montré que si la technologie SACI est mise en œuvre efficacement on peut atteindre des économies de carburant entre 23% et 58%. Bien que ce type de technologie offre d'intéressantes perspectives beaucoup d'améliorations restent à faire notamment dans le système d'allumage.

3.b le moteur PPCI

La technologie du moteur PPCI (Partially Premixed Compression Ignition) repose sur une augmentation du temps de mélange en comparaison avec le moteur diesel, d'où son injection précoce dans le cycle. Ce mode de combustion est obtenu en injectant de façon précoce une partie du carburant dans le cycle de manière à permettre la formation d'une charge prémélangée avant la combustion contrôlée. Il est important de noter que comme pour tous les moteurs le taux de compression ainsi que la température d'admission ont un grand effet sur les performances et les émissions du moteur PPCI. Ainsi une augmentation du taux de compression et une diminution de la température conduit à une combustion précoce induisant une réduction des émissions de polluants.

Plusieurs études ont été effectuées afin d'améliorer ce type de motorisation [25–28], néanmoins ce type de moteurs souffre encore de problèmes de phasage en combustion ainsi que l'extension à l'ensemble des conditions moteurs [29].

Conclusion

Le but de ce premier chapitre était de faire un rapide état des lieux de la technologie des moteurs automobiles et des différents défis auxquels elle est ou sera confrontée dans les années à venir. La solution idéale pour avoir des moteurs « verts » n'existe pas, mais une multitude de petites améliorations et progressions technologiques peuvent relever ces défis.

Augmenter le rendement d'un moteur tout en diminuant ses émissions nécessite d'agir sur le mode de combustion. L'une des solutions est de travailler en milieu pauvre et à basses températures. Néanmoins ce mode de combustion est confronté à des problèmes de stabilisation et à de nombreux ratés à l'allumage qui peuvent se produire avec les systèmes d'allumage classiques.

Afin de palier ce problème on peut envisager l'allumage par une décharge plasma nanoseconde. Le but des travaux présentés dans ce mémoire est d'étudier les processus chimiques de l'inflammation assistée par une décharge plasma dans des conditions proches de celle d'un moteur.

II. Physico-chimie de la combustion et des plasmas

Sommaire

II.: PHYSICO-CHIMIE DE LA COMBUSTION ET DES PLASMAS	35
INTRODUCTION.....	39
1. MECANISMES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA COMBUSTION AUX TEMPERATURES BASSES ET INTERMEDIAIRES	39
<i>1.a Voies réactionnelles de l'oxydation des carburants aux températures basses et intermédiaires.....</i>	<i>40</i>
<i>1.b Par combustible</i>	<i>44</i>
1.b.1 Le méthane	44
1.b.2 Le n-butane	49
1.b.3 Le n-heptane.....	53
1.b.4 L'isooctane.....	59
<i>1.c Chimiluminescence associées à la combustion basse température et température intermédiaire.....</i>	<i>64</i>
2. PHYSICO-CHIMIE DES PLASMAS FROIDS	68
<i>2.a Généralités sur les plasmas froids.....</i>	<i>68</i>
<i>2.b Cas de la décharge à barrière diélectrique</i>	<i>70</i>
<i>2.c Emission lumineuse liée à une décharge plasma.....</i>	<i>75</i>
3. INFLAMMATION ET COMBUSTION ASSISTEES PAR PLASMA.....	77
CONCLUSIONS	88

Introduction

Comme énoncé dans le chapitre précédent, l'une des solutions envisageables pour réduire les émissions d'oxydes d'azote et de particules de suie dans les moteurs à allumage par compression est d'opérer le processus de combustion dans un milieu pauvre et à température réduite. Plusieurs études ont été effectuées dans le but de mieux comprendre le processus d'auto-inflammation aux basses températures et températures intermédiaires, de mieux maîtriser, et éviter le phénomène de cliquetis dans les moteurs à allumage commandé, ou encore assurer le fonctionnement robuste de moteurs dits LTC (Low Temperature Combustion).

Afin de mieux répondre aux exigences de préservation de l'environnement il a fallu innover et trouver de nouveaux modes d'initiation de la combustion, autres que l'utilisation d'une bougie classique. De ce fait, depuis plusieurs décennies un grand nombre d'études ont été effectuées dans les domaines de l'inflammation et la stabilisation de la combustion.

Le but de ce chapitre est de décrire les mécanismes chimiques d'oxydation menant à l'auto-inflammation aux températures basses et intermédiaires, puis les caractéristiques des décharges à barrière diélectrique (Dielectric Barrier Discharge DBD), pour finir par décrire l'état de l'art des connaissances sur l'Inflammation Assistée par Plasma (Plasma-Assisted Ignition PAI) à haute pression.

1. Mécanismes physico-chimiques de la combustion aux températures basses et intermédiaires

Depuis plusieurs décennies, le mécanisme physico-chimique de la combustion aux températures basses et intermédiaires, entre 600-1000K, a fait l'objet de nombreuses études visant à déterminer les produits formés, les voies réactionnelles, ainsi que les constantes de vitesse qui leur sont associées. Contrairement au domaine des hautes températures dans lequel les ruptures unimoléculaires des radicaux hydrocarbonés prédominent, dans le domaine des basses températures les voies réactionnelles principales correspondent à l'addition de radicaux sur l'oxygène et la formation des peroxydes [30]. Le développement de ce mécanisme réactionnel est ainsi bien plus dépendant de la structure initiale du combustible.

Le but de cette première partie est de présenter les principales voies réactionnelles du mécanisme d'oxydation d'hydrocarbures aux basses températures, pour ensuite s'intéresser à chacun des combustibles utilisés lors de ces travaux. Le schéma présenté à la Figure II.1 [31] synthétise les voies réactionnelles décrites plus bas.

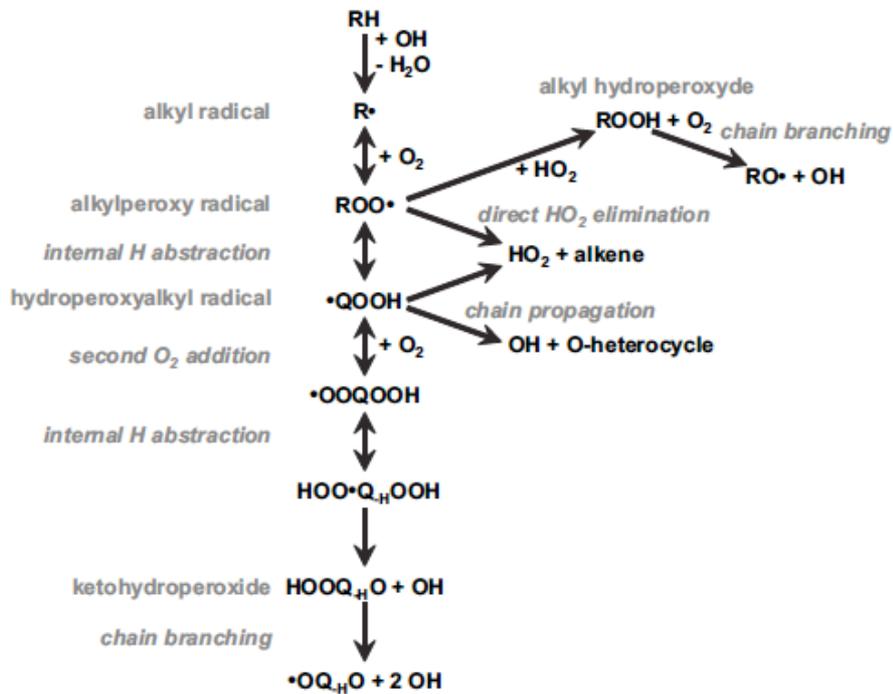


Figure II.1 : Schéma simplifié des voies réactionnelles d'oxydation dans les domaines des températures basses et intermédiaires [31].

1.a Voies réactionnelles de l'oxydation des carburants aux températures basses et intermédiaires.

Durant le délai d'auto-inflammation dans un réacteur quasi-adiabatique, la pression et la température sont susceptibles de varier considérablement. On peut parcourir trois régimes de température, celle-ci pouvant varier de 600 K initialement, à 2000 K pendant la phase de combustion. Il est ainsi très difficile de détailler l'intégralité des voies réactionnelles impliquées dans ces conditions. Uniquement les voies réactionnelles spécifiques aux domaines dits de températures basses et intermédiaires seront ainsi présentées ci-dessous.

Lors d'un processus d'oxydation aux basses températures, l'initiation a lieu par réaction d'arrachement d'un hydrogène. En l'absence de concentrations significatives de radicaux, celle-ci peut être effectuée par le dioxygène :

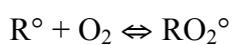


Réaction 3

Cette réaction est lente, endothermique et sélective. L'arrachement de l'hydrogène peut se faire tout le long de la chaîne carbonée, l'importance relative des radicaux formés dépend de l'énergie d'activation qui varie entre 41 et 50 kcal.mol⁻¹ en fonction du type (primaire, secondaire ou tertiaire) d'hydrogène arraché. Son importance réside dans la création des premiers radicaux. Si les radicaux HO₂[°] provoquent l'arrachement il en résulte une réaction lente en raison de la sélectivité des radicaux HO₂[°], avec des énergies d'activation qui dépendent là aussi de l'hydrogène arraché. En revanche, lors de l'attaque de l'hydrocarbure par les radicaux OH la réaction qui en résulte est une réaction rapide et très exothermique. Le radical OH est peu sélectif ce qui explique la grande consommation de l'hydrocarbure lors de cette réaction.

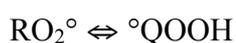
Pour les composés insaturés l'arrachement de l'hydrogène peut être en compétition avec des réactions d'addition de radicaux sur les doubles liaisons.

Le radical alkyle résultant peut s'additionner à l'oxygène moléculaire, formant ainsi un alkylperoxy selon une réaction rapide et exothermique :



Réaction 4

Aux basses températures les radicaux alkylperoxy peuvent subir une isomérisation interne, formant ainsi les hydroperoxyalkyles QO₂H:



Réaction 5

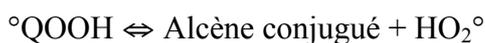
La structure et la longueur de la chaîne hydrocarbonée de l'hydrocarbure influent sur le nombre et le type de réactions d'isomérisation de par l'existence d'un état de transition cyclique. La vitesse globale d'isomérisation sera donc plus importante pour les alcanes linéaires en raison du nombre élevé d'isomérisations possibles impliquant un hydrogène secondaire facile à arracher, et plus faible pour un alcane ramifié, comportant plus d'hydrogènes primaires et un encombrement stérique peu propice à cette réaction.

Les radicaux hydroperoxyalkyles n'ont jamais été observés directement au sein d'un processus d'oxydation car ils sont très réactifs.

Ces radicaux peuvent se décomposer en donnant ainsi des hétérocycles oxygénés, des alcènes ou encore des aldéhydes :



Réaction 6



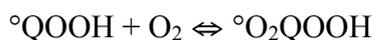
Réaction 7



Réaction 8

Lors de l'application de ce mécanisme pour des alcanes, les hétérocycles oxygénés formés sont généralement des dérivés alkylés de l'oxirane, l'oxétane, le tétrahydrofurane, ou le tétrahydropyrane qui reflètent ainsi cette étape d'isomérisation interne. Ces étapes constituent des voies de propagation, un radical étant formé. Les produits intermédiaires stables de ces réactions sont des témoins de la réactivité de basses températures et permettent d'évaluer l'importance relative des différentes voies d'arrachement d'hydrogène et d'addition sur O_2 . Dans le cas où la fonction OOH est portée par le carbone radicalaire, le produit est soit une cétone soit un aldéhyde ou un alcène.

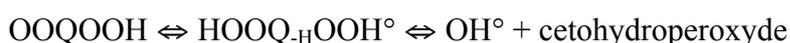
Les radicaux $^{\circ}\text{QOOH}$ peuvent également s'additionner sur une autre molécule de O_2 . Ils forment ainsi les radicaux hydroperoxyalkylperoxydes selon la réaction :



Réaction 9

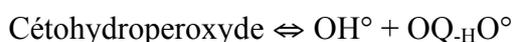
Cette réaction est exothermique et sensible à la température : lorsque la température augmente dans le milieu réactionnel, l'équilibre est déplacé dans le sens de la dissociation des radicaux hydroperoxyalkylperoxydes.

Les radicaux hydroperoxyalkylperoxydes peuvent subir une deuxième isomérisation interne et former un cétohydroperoxyde selon la réaction :



Réaction 10

Cette réaction forme un premier radical OH° . Les cétohydroperoxydes peuvent alors se dissocier en formant un autre radical OH selon la réaction :



Réaction 11

Cette formation de deux radicaux $^{\circ}\text{OH}$ constitue une ramification dégénérée, dite de basse température, qui est responsable du développement de la flamme froide. La démultiplication induite des radicaux OH° accélère les réactions d'initiation par arrachement d'un atome d'hydrogène. A des températures plus élevées, l'équilibre de la réaction 2 est déplacé vers la décomposition en $\text{R}^{\circ} + \text{O}_2$. D'autres voies de propagation prennent de l'importance :



Réaction 12

Les radicaux HO_2° s'accumulent et réagissent par les réactions 13 et 14 pour former H_2O_2 :



La formation du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 est cruciale pour l'auto-inflammation finale du mélange. Lorsque la pression est suffisante et que la température augmente aux alentours de 950 K [32], la décomposition d' H_2O_2 intervient selon la réaction :



Cette réaction de ramification libère deux radicaux OH° . La concentration en radicaux OH° augmente alors rapidement dans le milieu, accélérant alors la consommation du combustible. Dans un réacteur fermé et quasi-adiabatique, la température augmente simultanément dans le milieu par le biais des réactions élémentaires exothermiques. La conjonction de la ramification chimique et de l'emballement thermique mène à l'auto-inflammation. Durant la phase finale de combustion la réaction de ramification principale est :



Un manque de données cinétiques a été relevé pour les réactions élémentaires suivantes [31] :



Une connaissance accrue de ces réactions permettra une meilleure compréhension des processus d'auto-inflammation en deux stades.

Le mécanisme d'oxydation aux basses températures est lié aux phénomènes de flamme froide et de la zone du coefficient négatif de température. La flamme froide est un phénomène de chimiluminescence lié à la formation de formaldéhyde excité et associé à un dégagement de chaleur limité. En MCR, la flamme froide se distingue par une augmentation de pression avant l'inflammation finale lors d'auto-inflammations en deux stades. La zone du coefficient négatif de température correspond à une diminution de la réactivité globale alors que la

température augmente. Elle correspond à la transition entre la ramification de basses température et la ramification des températures intermédiaires [33], et se déplace vers les hautes températures quand la pression augmente, en partie à cause de l'influence de la pression sur l'équilibre de l'addition de O₂ sur les radicaux alkyles R° et hydroperoxyalkyles °QOOH [30].

1.b Par combustible

Après avoir présenté de manière générale les principales voies réactionnelles d'oxydation dans le domaine des températures basses et intermédiaires, les mécanismes réactionnels des combustibles étudiés lors de cette thèse seront présentés dans cette partie, en compagnie des différentes études menées sur ces combustibles dans ces conditions.

1.b.1 Le méthane

Le méthane est le composé majoritaire au sein du gaz naturel. Sa fraction molaire est variable en fonction de l'origine du gaz naturel, mais généralement supérieure à 80%. Cette raison, ainsi que sa relative simplicité en font l'un des combustibles dont le mécanisme d'oxydation a été le plus étudié. L'une des premières études de l'auto-inflammation du méthane a été menée à haute température par Higgin *et al.*[34] en tube à choc. Le but de cette étude était de déterminer les délais d'auto-inflammation d'un mélange du méthane/*n*-butane, dans une gamme de température allant de 1800 à 2500 K, avec des pressions comprises entre 0,26 et 0,4 bar. Higgin *et al.* ont permis de montrer que dans ce domaine de température, le délai d'auto-inflammation est inversement proportionnel à la concentration d'oxygène et ont proposé un mécanisme chimique de 12 espèces avec 16 réactions. Dans ce mécanisme les réactions d'initiation prépondérantes sont :



Dans le cas du méthane et des alcanes courts, la ramification dégénérée des basses températures décrite au paragraphe précédent est une voie de réaction minoritaire, sauf dans des conditions de richesses élevées et de mélanges non dilués par un inerte [35]. Pour les alcanes courts c'est la vitesse de formation de H₂O₂ et le dégagement de chaleur qui auront la principale influence sur le délai d'auto-inflammation.

Dans le domaine des basses températures Brett *et al.* [36] ont effectué des mesures de délai d'auto-inflammation au sein de la machine à compression rapide à pistons opposés de Galway en utilisant deux pistons rainurés selon les recommandations de Lee *et al.* [37]. Cette étude, effectuée entre 980 K et 1060 K, a permis de comparer les résultats des expériences, issues d'une machine à compression rapide équipée d'un piston rainuré, et de modélisation, obtenus à l'aide de deux mécanismes (Leeds [38] et GRI 2.11 [39]). Comme le montre la Figure II.2, un désaccord important entre l'expérience et simulation existe.

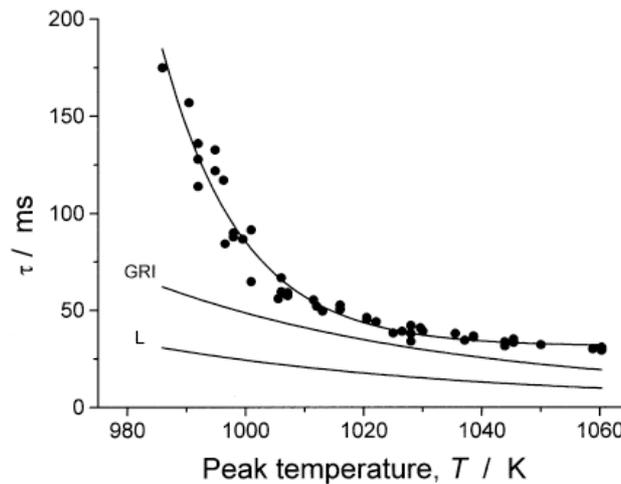


Figure II.2: Evolution du délai d'auto-inflammation d'un mélange $\text{CH}_4 / \text{O}_2 / \text{Ar} 1 : 2 : 7$ en fonction de la température [36]. Les points représentent les résultats expérimentaux obtenus à l'aide de la machine à compression rapide et les lignes les résultats obtenus à l'aide de la modélisation.

Gersen *et al.* [40] ont étudié au sein d'une machine à compression rapide le processus d'auto-inflammation d'un mélange méthane/hydrogène où la fraction de l'hydrogène dans le combustible varie entre 0 et 1, pour des températures allant de 950 à 1060 K et des mélanges stœchiométriques. Cette étude a montré que la substitution du méthane par l'hydrogène permet de réduire le délai d'auto-inflammation. Ces résultats ont été modélisés à l'aide de différents mécanismes chimiques : RAMEC [41], GRI Mech 3.0 [39], Leeds [42] et le mécanisme chimique de Petersen *et al.*[43]. Les deux derniers montrent un bon accord avec les expériences pour toutes les conditions. La Figure II.3 résume les résultats de cette étude.

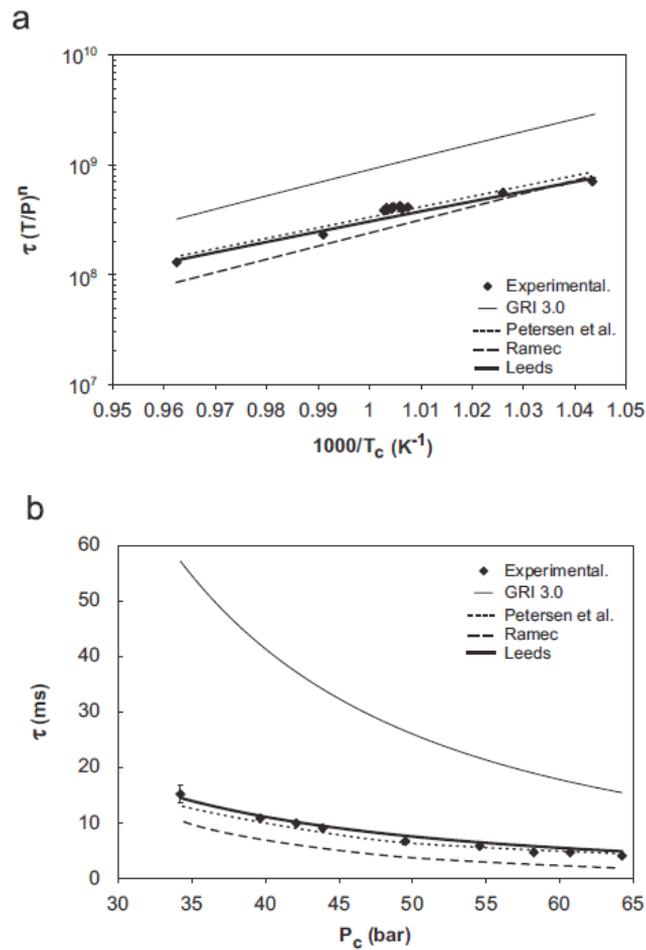
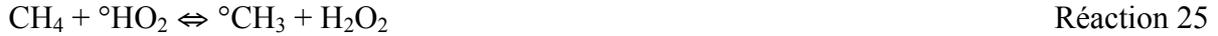


Figure II.3: Evolution du délai en fonction de la température et la pression pour un mélange stœchiométrique CH_4 / O_2 / inerte en machine à compression rapide. a) délais en fonction de la température b) délais en fonction de la pression. Points : résultats expérimentaux, lignes : modélisation.

Heyne *et al.*[44] ont étudié, au sein de la machine à compression rapide de Lille, un mélange $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ à des pressions entre 13 et 21 bar et des températures entre 850 et 925 K. Le but de cette étude est de comprendre le phénomène de combustion du gaz naturel dans des conditions similaires au moteur HCCI. Les résultats de modélisation obtenus à l'aide de plusieurs mécanismes ont été comparés aux résultats expérimentaux [39,41]. Une stratégie d'optimisation utilisant un algorithme génétique a été utilisée pour optimiser l'accord simulation-expériences par une modification des facteurs pré-exponentiels des réactions identifiées comme les plus sensibles par une analyse de sensibilité, dans la limite de leur intervalle d'erreur reporté.

Healy *et al.* [45] ont étudié en machine à compression rapide l'oxydation des mélanges $\text{CH}_4/n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{inerte}$ à des températures comprises entre 660 et 1330 K, et aux hautes

pressions entre 10 et 30 bar. Cette étude a permis d'étudier l'influence de l'ajout de *n*-butane sur la réactivité du méthane. Une analyse de sensibilité montre que la réaction :



est la réaction la plus influente sur le délai d'auto-inflammation. On peut lier ceci au fait qu'elle produit le peroxyde d'hydrogène.

Yu *et al.*[46] ont étudié l'effet de l'ajout d'hydrogène, CO, CO₂, d'eau et d'un mélange représentatif des gaz d'échappement, sur les délais d'auto-inflammation du gaz naturel et du méthane. Des mesures des délais d'auto-inflammation ont été effectuées à l'aide de la machine à compression rapide de Lille, dans un domaine de températures allant de 870 à 1000 K avec des pressions au point mort haut comprises entre 18 et 24 bar, pour des richesses de 1 et 0,7. La Figure II.4 montre l'évolution du délai d'auto-inflammation en fonction de la température pour des mélanges stœchiométriques méthane / O₂ / inerte et à richesse 0,7. Cette étude a permis de montrer qu'entre 920 et 1000 K, la richesse a un faible effet sur les délais d'auto-inflammation du méthane.

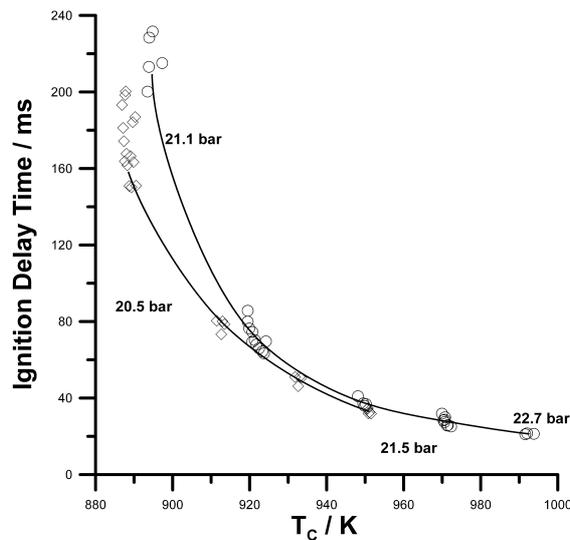


Figure II.4: Evolution du délai d'auto-inflammation en fonction de la température pour un mélange CH₄/O₂/Inerte à richesse 1 (carrés) et à richesse 0,7 (cercles) [46].

Récemment Burke *et al.*[47] ont effectué une étude de l'auto-inflammation du méthane. Pour cela ils ont utilisé trois différents tubes à onde de choc et une machine à compression rapide. Cette étude a couvert une large gamme de températures allant de 870 à 1700 K, avec des pressions entre 7,1 et 41,5 Bar, et des richesses de 0,3, 0,5, 1 et 2. Les délais d'auto-inflammation sont présentés dans la Figure II.5.

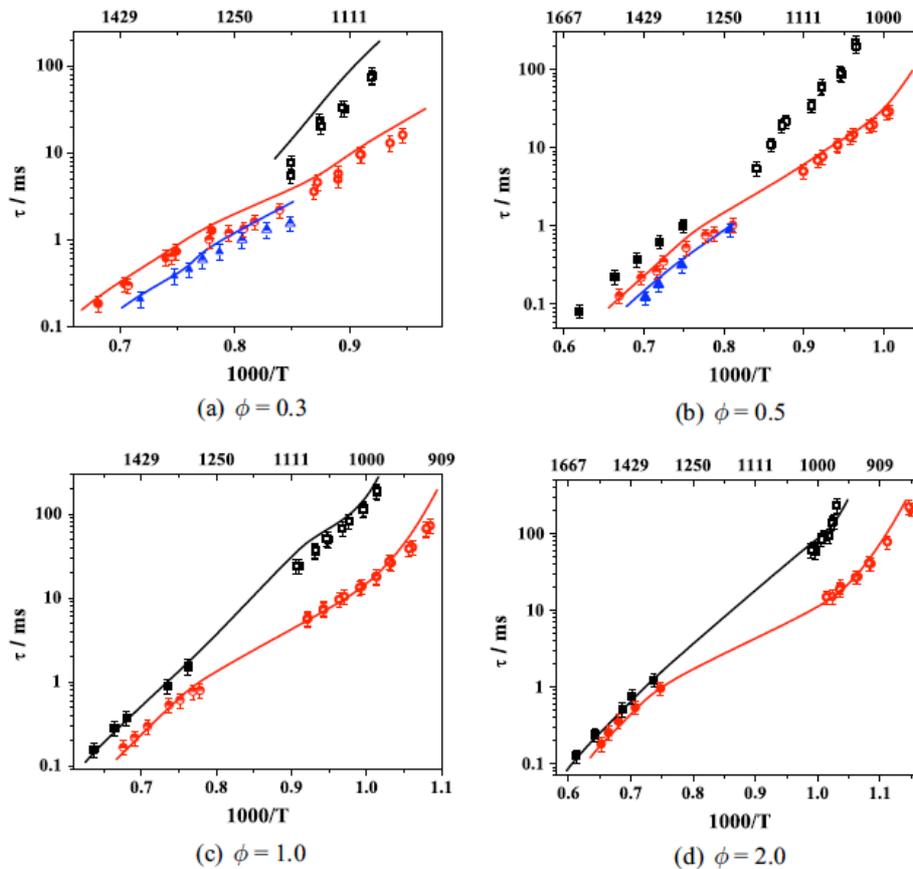
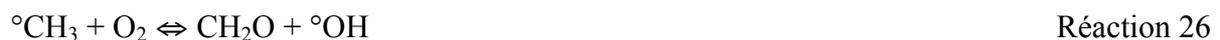


Figure II.5 : Evolution du délai d'auto-inflammation d'un mélange $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Inerte}$ en fonction de la température à 4 différentes richesses. Les symboles vides représentent les expériences issues de la machine à compression rapide, les symboles pleins celles issues du tube à choc. $P = 10,1$ bar (noir), $25,3$ bar (rouge), $44,6$ bar (Bleu).

On remarque que le délai diminue quand la température et la pression augmentent, et que le mécanisme Aramco Mech_56.54, développé lors de cette étude, prédit bien les délais obtenus lors des expériences. Les auteurs indiquent cependant qu'il sous estime la réactivité à $10,1$ bar et aux basses températures en machine à compression rapide.

Une analyse de sensibilité effectuée lors de cette étude à 1177 K et 993 K a montré que la réaction de recombinaison de deux radicaux méthyle en éthane est la principale réaction d'inhibition de l'auto-inflammation. La réaction qui accélère le plus l'auto-inflammation à 1177 K est la suivante :



Ceci est vrai à toutes les pressions étudiées.

A 993 K la réaction qui a le principal effet de promotion de la réactivité est :



1.b.2 Le *n*-butane

Le *n*-butane est un alcane qui présente une réactivité de chimie de type basse température, telle qu'énoncée au début de ce chapitre, en combustion avec l'air et aux hautes pressions. Il est également présent en faibles quantités dans le gaz naturel, ce qui explique le grand nombre d'études cinétiques visant à mieux comprendre les voies réactionnelles responsables de son oxydation dans ces conditions.

L'une des premières études a été effectuée par Pitz *et al.* [48] dans le domaine des températures intermédiaires et hautes. Un mécanisme comprenant 238 réactions et 47 espèces a été établi et validé sur des données expérimentales issues d'un tube à choc, d'un réacteur à écoulement et d'une étude de profils de concentration au dessus d'une flamme prémélangée monodimensionnelle. Ce modèle a montré une sensibilité importante aux réactions 14 et 28 :



Un an plus tard Pitz *et al.* étendent cette étude à l'auto-inflammation à haute pression, et à son lien avec le cliquetis [49]. Cette étude a montré que les réactions produisant HO₂ et H₂O₂ jouent un rôle important dans le déclenchement de celle-ci. Les auteurs ont également observé que l'ajout d'un additif comme le tétraéthyle de plomb permet de retarder l'auto-inflammation. Les auteurs expliquent cet effet par la formation des particules d'oxyde de plomb qui consomment les radicaux OH, HO₂ et le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ par voie catalytique.

Carlier *et al.* [50] ont étudié la combustion du *n*-butane dans une flamme pré mélangée à deux stades à une pression de 1,8 bar, et au sein de la machine à compression rapide de Lille. Cette étude a permis d'établir une base de données de délais d'auto-inflammation et de profils d'espèces formées. Le mécanisme de Pitz *et al.*[49] a été utilisé pour simuler ces données, montrant un bon accord entre les résultats de modélisation et l'expérience après un ajustement de certaines constantes de vitesse.

Wilk *et al.* [51] ont étudié l'influence de la structure de la chaîne carbonée en étudiant la combustion du *n*-butane et de l'isobutane à l'aide d'un moteur entraîné. Cette étude a montré que les voies d'isomérisation des radicaux RO₂[°] sont plus rapides lors de l'oxydation du *n*-butane que pour celle de l'isobutane.

Minetti *et al.*[52] ont aussi étudié l'auto-inflammation du *n*-butane au sein de la machine à compression rapide de Lille, dans un domaine de température compris entre 700 et 900 K et

pour des pressions en fin de compression allant de 9 à 11 bar. Cette étude présente les résultats d'analyses de prélèvements effectués dans ces conditions par chromatographie en phase gaz couplée à la spectrométrie de masse. Celles-ci ont permis d'identifier 22 intermédiaires réactionnels parmi lesquels des hétérocycles oxygénés tels que le diméthylloxirane, l'éthylloxirane, le méthylloxétane et le tétrahydrofurane. Comme le présente la Figure II.6, leur voie principale de formation implique l'isomérisation de radicaux peroxyalkyles RO₂^o.

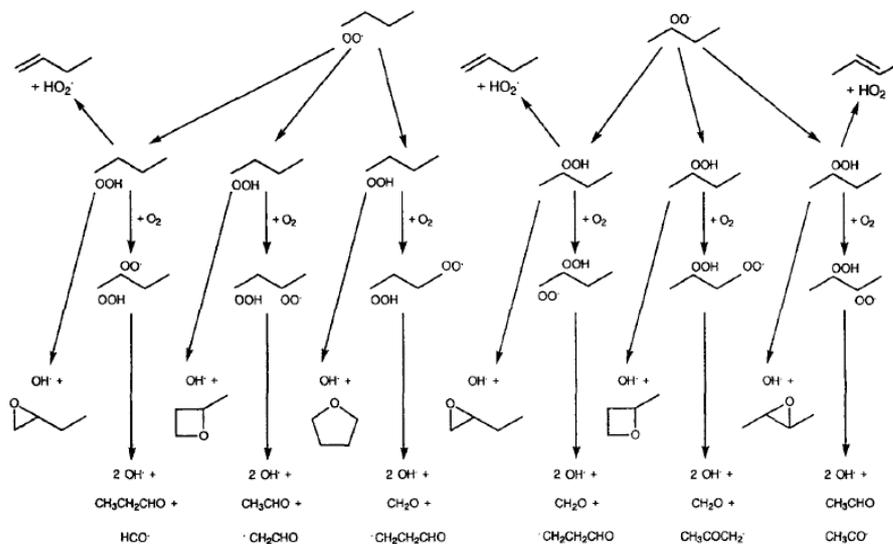


Figure II.6 : Principales voies de formation d'hétérocycles oxygénés lors de l'oxydation du *n*-butane à basse température et haute pression [52].

Une comparaison des résultats expérimentaux et de simulation a permis de montrer qu'à 731 K et 6 bar, la majorité du *n*-butane est consommé par l'arrachement d'un hydrogène par le radical OH.

Kim *et al.* [53] ont étudié l'auto-inflammation d'un mélange propane/*n*-butane à l'aide d'une machine à compression rapide. Cette étude a couvert un domaine de température allant de 720 à 900 K, et des pressions comprises entre 16 et 18 bar. Ils ont conclu que pour des concentrations molaires en propane comprises entre 20% et 40 %, le délai d'auto-inflammation augmente de 41% à 55%.

Strelkova *et al.* [54] ont établi un mécanisme cinétique décrivant l'oxydation du *n*-butane. Il est composé de 94 réactions mettant en jeu 54 espèces et permet la simulation de résultats expérimentaux, obtenus dans le cadre du projet SafeKinex [55] à l'aide d'une machine à

compression rapide, avec un bon accord. Ces résultats couvrent un domaine de température allant de 660 à 1010 K, des pressions comprises entre 14 et 36 bar et des richesses de 0,5 et 1. Le mécanisme reproduit bien la zone du coefficient négatif de température. Les auteurs observent qu'à une température inférieure à 720 K, la richesse a une faible influence sur le délai d'inflammation, et que l'augmentation de la pression de 15 à 30 bar réduit l'amplitude du coefficient négatif de température d'un facteur 3.

Healy *et al.*[56] ont mesuré les délais d'auto-inflammation du *n*-butane au sein d'une machine à compression rapide et d'un tube à choc, pour des richesses de 0,3, 0,5, 1 et 2. Cette étude traite donc un large domaine de température allant de 690 à 1430 K, ainsi que de pressions comprises entre 1 et 45,6 bar. La Figure II.7 montre l'évolution du délai d'auto-inflammation en fonction de la température et pour différentes richesses.

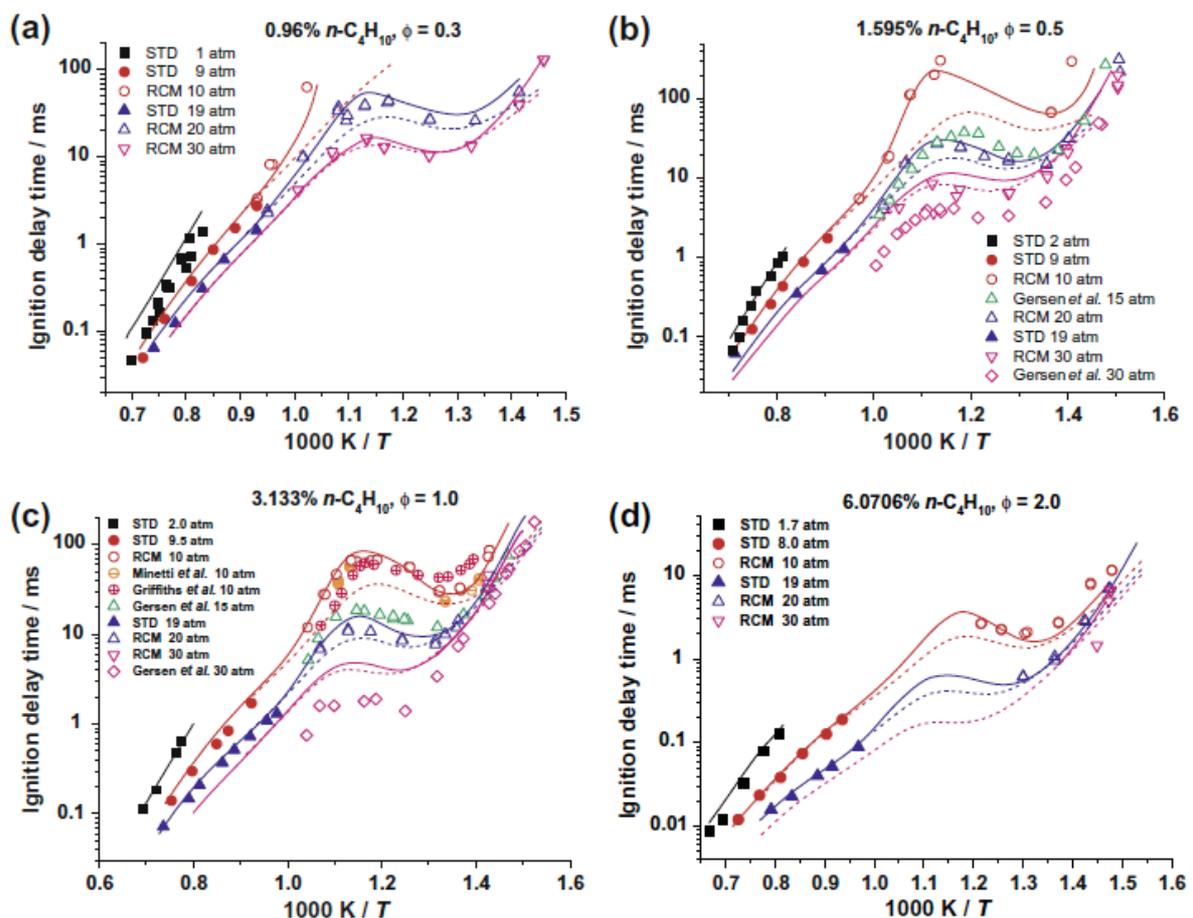


Figure II.7 : Evolution du délai d'auto-inflammation d'un mélange *n*-butane/ O_2 /Inerte avec la température. Les traits plein et les pointillés représentent respectivement la modélisation en tenant compte des pertes thermiques et sans tenir compte des pertes thermiques [56].

On peut remarquer à travers cette étude que plus la pression augmente, plus la réactivité augmente et le délai diminue. Les résultats obtenus sont en accord avec d'autres données issues de la littérature. La région du coefficient négatif de température se situe entre 670 et 1000 K. Un mécanisme constitué de 1328 réactions et 230 espèces a permis de modéliser l'ensemble des résultats de l'étude, et on remarque un bon accord entre l'expérience et la modélisation à haute pression. Les auteurs ont cependant relevé qu'à la pression atmosphérique le modèle prédit des délais 20% à 30% plus faibles. Les principales voies réactionnelles sont reproduites dans la Figure II.8.

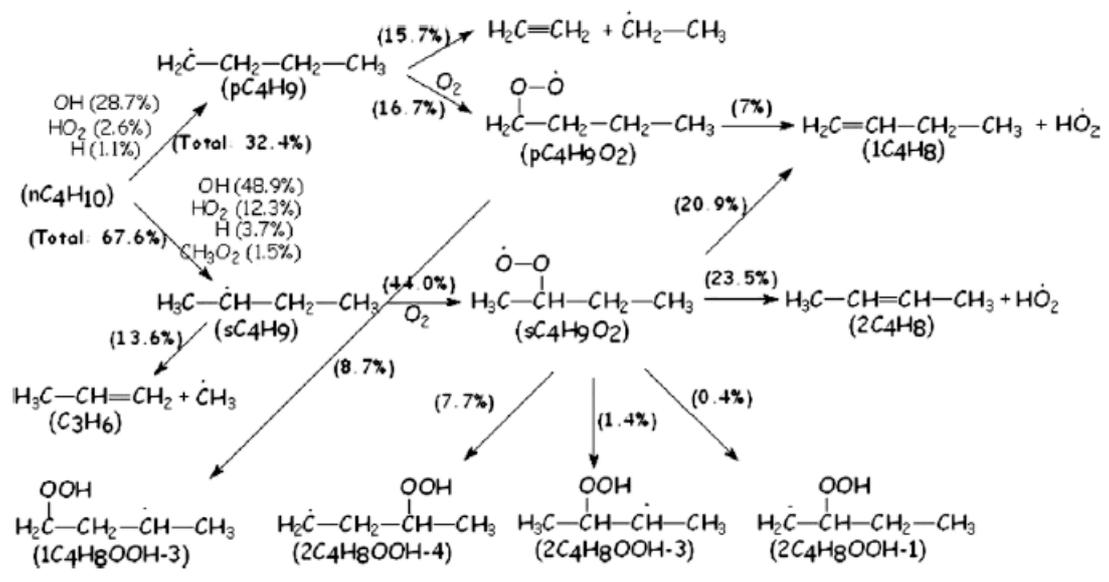


Figure II.8: Les principales voies réactionnelles de l'oxydation d'un mélange stœchiométrique de *n*-butane / O₂ / Inerte. T=830 K, P = 26,3 Bar [56].

Les auteurs de cette étude ont conclu que la principale réaction d'inhibition du processus d'oxydation est :



Récemment Eskola *et al.* [57] ont mené une étude visant à détecter les cétohydroperoxydes formés lors de l'oxydation du *n*-butane à basse température. Ces espèces ont été détectées à l'aide d'un spectromètre de masse à temps de vol (TOF-MS) couplé à une chambre de photo-ionisation par rayonnement synchrotron. Cette étude, menée dans un réacteur parfaitement agité par jets gazeux à des températures entre 550 et 700 K, pour des pressions entre 1 à 2 bar et au cas particulier d'une pression 0,007 bar, a permis de montrer que le maximum de la concentration des cétohydroperoxydes est atteint à une température de 600 K et que leur formation est indépendante de la pression. Leur principale voie de formation est la réaction

entre le 4-hydroperoxy-2-butyl et O_2 . De la famille des céto-et aldohydroperoxydes, seul le hydroperoxybutanal a été détecté et présenté à la Figure II.9.

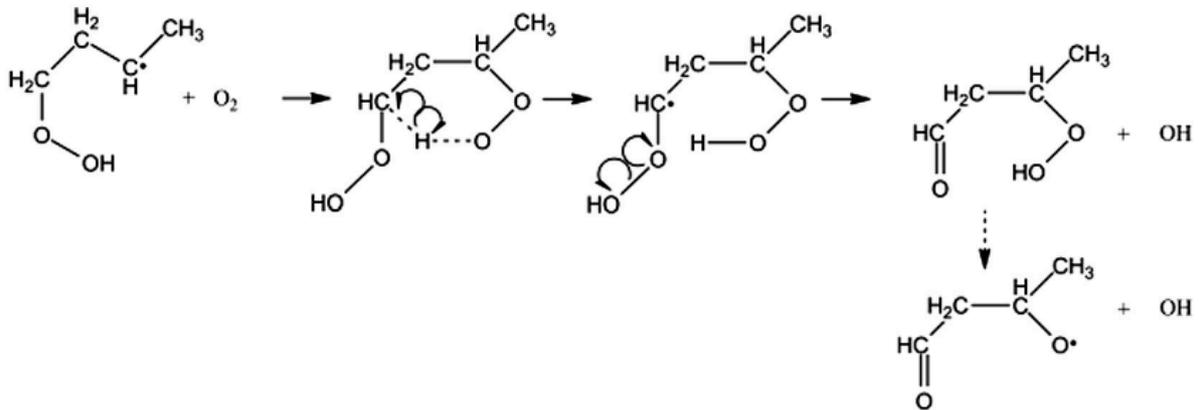


Figure II.9 : Voie de formation et de décomposition du 3-hydroperoxybutanal à partir du 4-hydroperoxy-2-butyle [57].

Terashima *et al.* [58] ont récemment publié une étude théorique de modélisation cinétique visant à comparer la combustion du *n*-heptane et du *n*-butane et à comprendre les causes du cliquetis. Cette étude a permis de montrer que la présence d'un coefficient négatif de température influence le temps du cliquetis et les oscillations de pression qui lui sont associées.

1.b.3 Le *n*-heptane

Bien que très peu présent dans les carburants destinés aux moteurs à allumage commandé, le *n*-heptane est l'un des PRF (Primary Reference Fuels) utilisés pour la mesure des indices d'octane. Il est également souvent utilisé comme carburant modèle du diesel, ce qui a motivé une importante quantité de travaux sur sa réactivité. Le but de ces études était d'établir un mécanisme réactionnel capable de décrire son oxydation dans une large gamme de pressions et de températures. On peut citer les travaux menés par Dagaut *et al.* [59] à l'aide d'un réacteur parfaitement agité par jets gazeux (Jet Stirred Reactor - JSR), qui se sont intéressés à des températures comprises entre 500 et 1150 K et des pressions allant de 1 à 40,5 bar. L'une de leurs premières observations est qu'à 40,5 bar la zone de coefficient négatif de température disparaît. Pour des températures inférieures à 750 K, les produits de combustion de basse température ont été observés, alors qu'aux plus hautes températures les hydrocarbures insaturés sont majoritaires.

Lenhert *et al.* [60] ont étudié l'oxydation du *n*-heptane au sein d'un réacteur à écoulement à une pression de 8,1 bar et pour des températures allant de 600 à 800 K. Ils ont observé une forte zone de coefficient négatif de température. Les auteurs ont observé que 80% du *n*-heptane introduit initialement est décomposé au début de la région du coefficient négatif de température, pour former majoritairement le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, 2-méthyl,5-éthyltétrahydrofurane, l'éthylène, le propanal et le butanal.

Herbinet *et al.*[61] ont effectué une étude en JSR de dosage des intermédiaires réactionnels par deux méthodes : la chromatographie en phase gaz (GC) couplée à un spectromètre de masse (MS), et la Synchrotron Vacuum Ultraviolet Photoionization Mass Spectroscopy (SVUV-PIMS). Cette étude, menée en collaboration entre les laboratoires de Nancy et d'Hefei, visait à mettre en évidence expérimentalement la formation des cétohydropéroxydes. Outre ces produits très instables caractéristiques de la chimie des basses températures, d'autres produits ont pu être détectés comme l'acide acétique, l'acide propénoïque, ou l'heptadione. Ces résultats ont été modélisés à l'aide d'un mécanisme réactionnel généré par EXGAS [62], auquel plusieurs voies réactionnelles concernant les cétohydropéroxydes ont été rajoutées. Leurs fractions molaires restent néanmoins sous estimées d'un facteur 40 par le modèle. Cette étude présente les principales voies réactionnelles, présentées à la Figure II.10, du *n*-heptane vers 650 K. Ces voies ont également été comparées aux voies réactionnelles à 850 K.

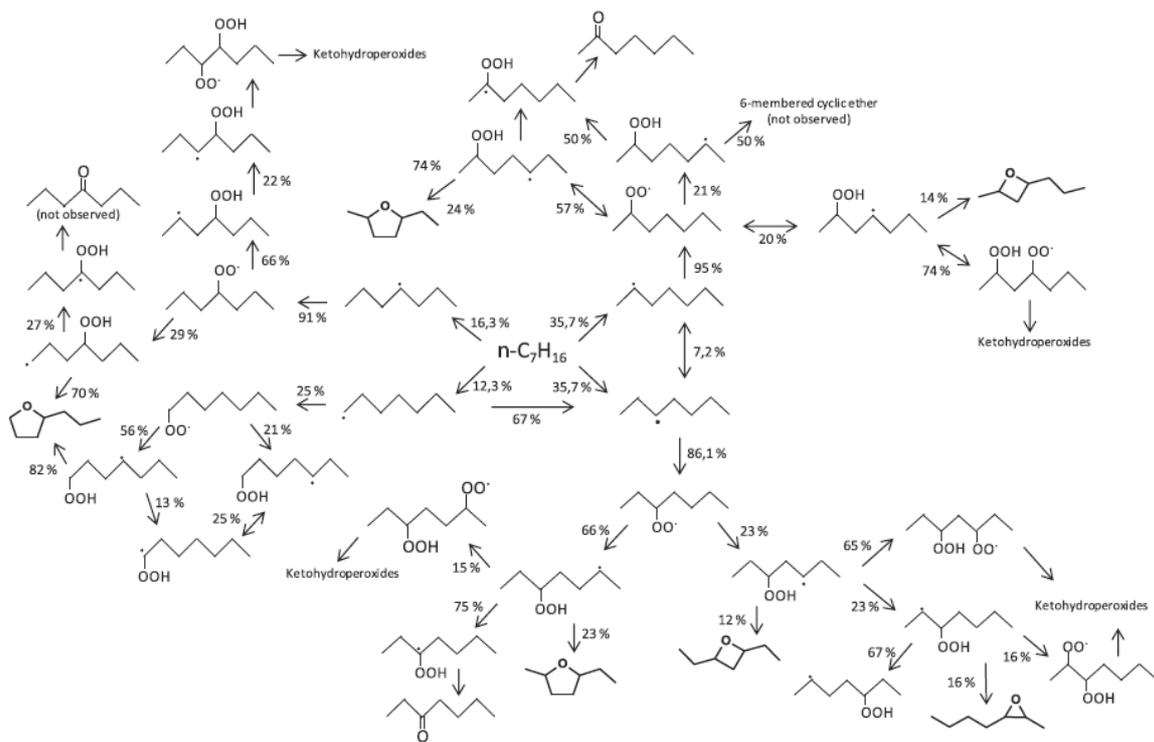


Figure II.10: Principales voies réactionnelles de consommation du *n*-heptane aux basses températures, et importance relative vers 650 K [61].

Hakka *et al.* [63] ont quant à eux étudié l'oxydation du *n*-heptane, dans un réacteur parfaitement agité, dans un domaine de température allant de 550 à 1100 K, une pression de 1,06 bar, une richesse de 3 et un temps de résidence de 1s et 2s. Le but de ces travaux était de comprendre la réactivité qui a lieu dans les moteurs diesel ou à injection directe, dans lesquels des gradients importants de richesse sont observés. Cette étude a montré que dans ces conditions la zone de coefficient négatif de température est décalée vers les plus basses températures, et que la concentration des aldéhydes et des dérivés substitués du tetrahydrofurane est supérieure, comparé à une oxydation d'un mélange stœchiométrique *n*-heptane/O₂/inerte.

Minetti *et al.* [64] ont étudié l'oxydation et l'auto-inflammation du *n*-heptane à l'aide de la machine à compression rapide du PC2A. Le but de cette étude est de déterminer les délais d'auto-inflammation ainsi que le profil de concentration des intermédiaires réactionnels lors de ce délai à l'aide d'un système de prélèvement. Ceux-ci sont présentés à la Figure II.12, et montrent que ces intermédiaires sont produits lors de la flamme froide et consommés lors de l'auto-inflammation. Cette étude a également montré une importante zone de coefficient négatif de température située entre 700 et 800 K, comme le montre la Figure II.11.

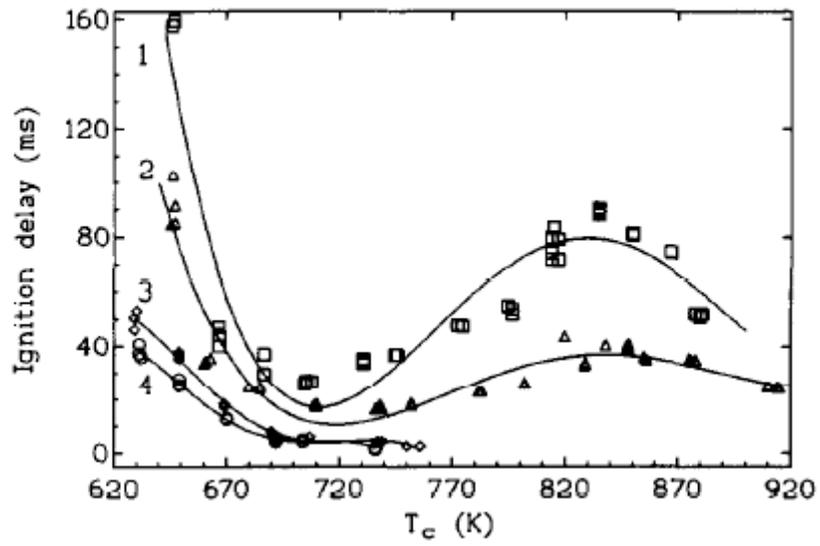


Figure II.11 : Evolution du délai d'auto-inflammation d'un mélange stœchiométrique de *n*-heptane/O₂/N₂ en fonction de la température pour différentes pressions initiales : 1. P₀=130 Torr, 2. P₀=162 Torr, 3. P₀=313 Torr, 4. P₀=406 Torr [64].

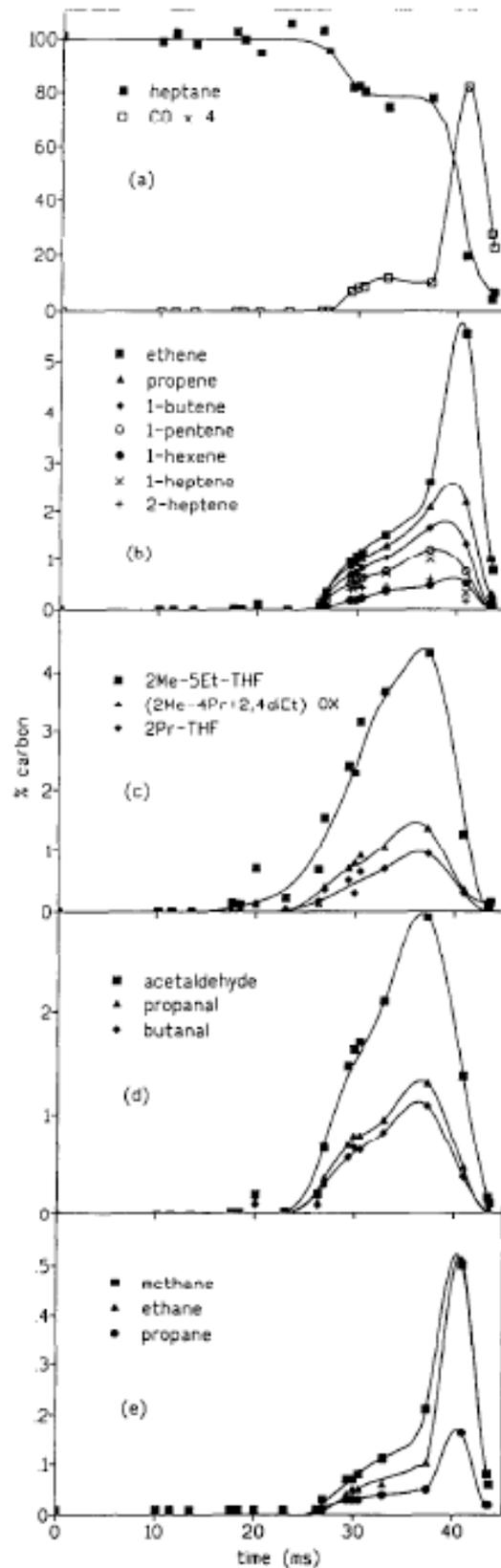


Figure II.12: Profils de concentration du *n*-heptane et des intermédiaires stables formés durant le délai d'auto-inflammation d'un mélange stœchiométrique de *n*-heptane/O₂/N₂, T_C = 667 K, P_{TDC} = 667 K au sein de la MCR de Lille [34].

Karwat *et al.*[65] ont également effectué des travaux sur l'oxydation du *n*-heptane aux températures basses et intermédiaires, à l'aide de la machine à compression rapide de l'université du Michigan. Ils ont ainsi identifié et quantifié les principaux intermédiaires réactionnels pendant le délai d'auto-inflammation, à l'aide d'une technique de prélèvement différente de celle utilisée au PC2A. Ces résultats ont été comparés à ceux de Minetti *et al.* [64] et un bon accord entre les profils a été observé. Cette étude a aussi permis de montrer qu'une partie des modèles cinétiques n'arrivent pas à reproduire correctement la consommation du *n*-heptane lors du premier stade, tout en pouvant cependant prédire les concentrations des autres espèces. Dans cet article on trouve aussi un résumé de l'évolution des délais d'auto-inflammation, obtenus en machine à compression rapide et en tube à onde choc, en fonction de la température entre 600 et 1400 K pour un mélange stœchiométrique de *n*-heptane /O₂/ Inerte. Ce résumé est reproduit à la Figure II.13 et montre un bon accord entre les délais d'auto-inflammation mesurés dans les deux MCR.

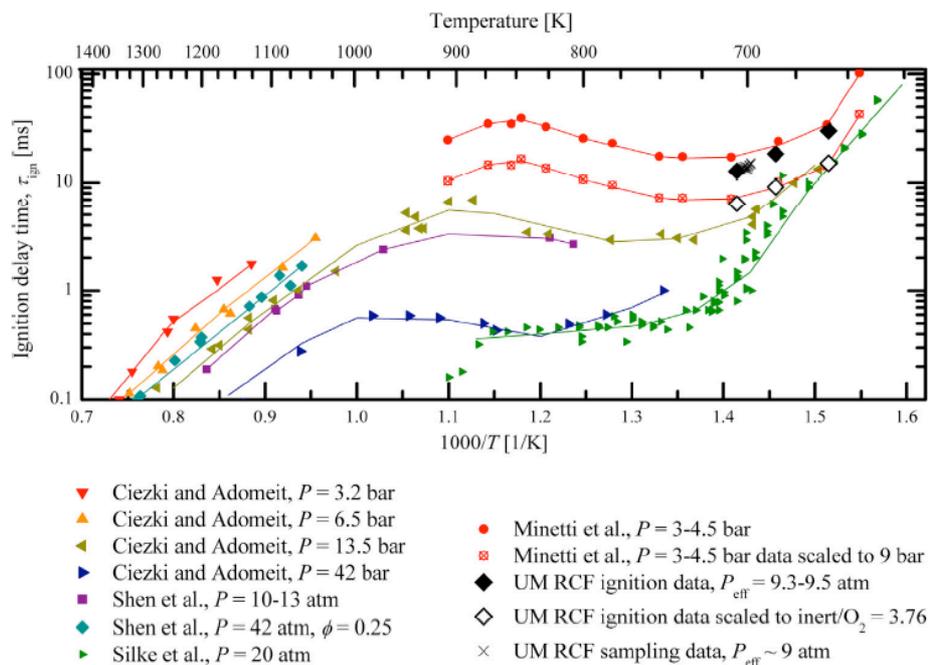


Figure II.13: Evolution du délai d'auto-inflammation du *n*-heptane pour une température entre 650 et 1400 K obtenu en tube a choc et en machine à compression rapide [65].

Cox *et al.* [66] ont eux aussi mesuré la consommation du *n*-heptane lors d'une compression rapide, avec un temps de compression de 22 ms, conduisant à une inflammation en deux stades. Il a été montré qu'entre 720 et 750 K et entre 845 et 875 K, 40% du *n*-heptane est

consommé durant le premier le stade. Les auteurs attribuent cette forte consommation à la réactivité du *n*-heptane, en comparaison avec d'autres alcanes.

Le premier mécanisme chimique de l'oxydation du *n*-heptane aux températures basses et intermédiaires provient de Westbrook *et al.* [67]. Plusieurs autres ont suivi, parmi lesquels on peut citer [61,68–71]. Certains de ces mécanismes sont générés automatiquement à l'aide des logiciels comme EXGAS [62,72] ou RMG [73], alors que d'autres sont construits manuellement.

1.b.4 L'isooctane

L'isooctane (ou 2,2,4-triméthylpentane) a également fait l'objet de nombreux travaux, en tant qu'autre PRF de la mesure des indices d'octane, mais également en tant que bon représentant des alcanes ramifiés présents dans les carburants pour moteurs essence. Ces études sont précieuses dans la compréhension de la réactivité d'alcanes ramifiés, en comparaison avec un alcane linéaire comme le *n*-heptane.

L'une des premières études de l'oxydation de l'isooctane en phase gazeuse a été effectuée par Barnard *et al.* [74], à l'aide d'un réacteur statique entre 563 K et 620 K. Ils se sont ainsi intéressés en particulier à la flamme froide de ce composé. Une analyse des produits intermédiaires formés dans ces conditions a été faite par chromatographie en phase gaz et a montré la présence de 2,2,4,4-tétraméthyl-tetrahydrofurane, 2-tertiobutyl-3-methyloxétane, 2-isopropyl,3,3-dimethyl-oxétane, isobutène et d'isobutanal. Les principales voies de formation de ces produits sont les décompositions des radicaux hydroperoxyalkyles issus de l'addition des radicaux isooctyles à l'oxygène suivie d'une isomérisation interne.

Minetti *et al.* [75] ont comparé la réactivité des deux PRF dans le domaine des températures basses et intermédiaires. Cette étude menée au sein de la machine à compression rapide du PC2A a permis de mettre en évidence qu'il existe des similitudes entre les voies réactionnelles suivies par les deux carburants. La Figure II.14 présente l'évolution de la distribution des espèces intermédiaires le long du délai d'auto-inflammation de l'isooctane.

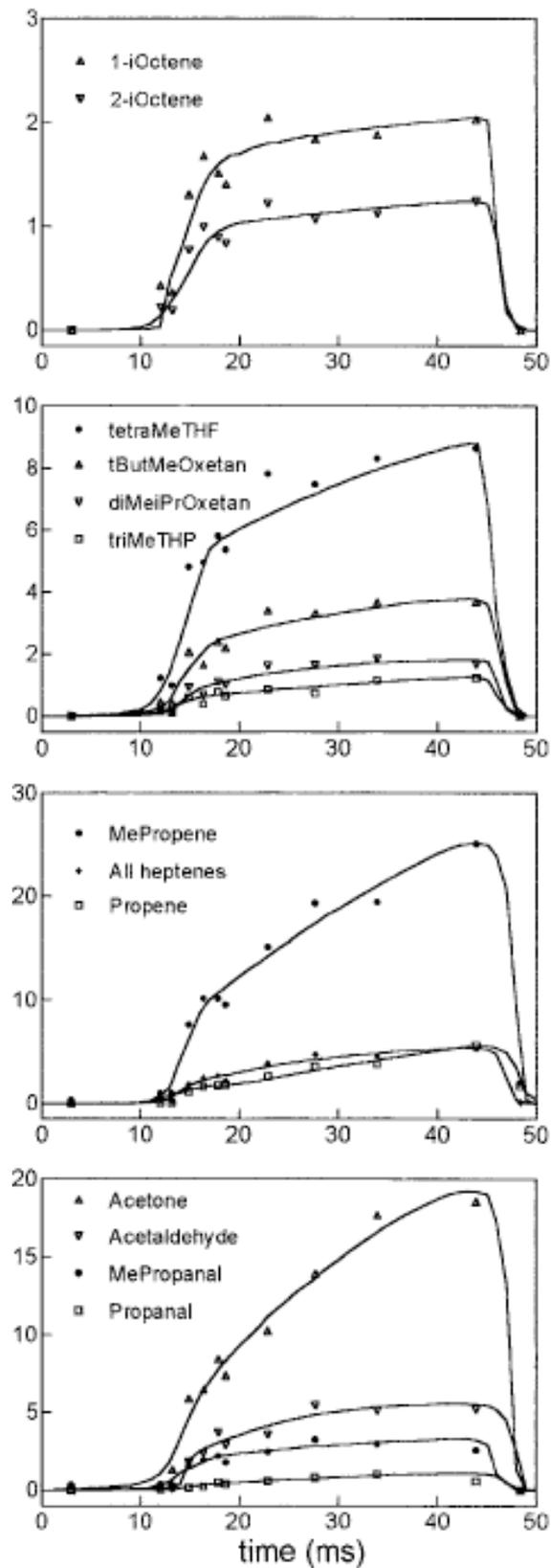
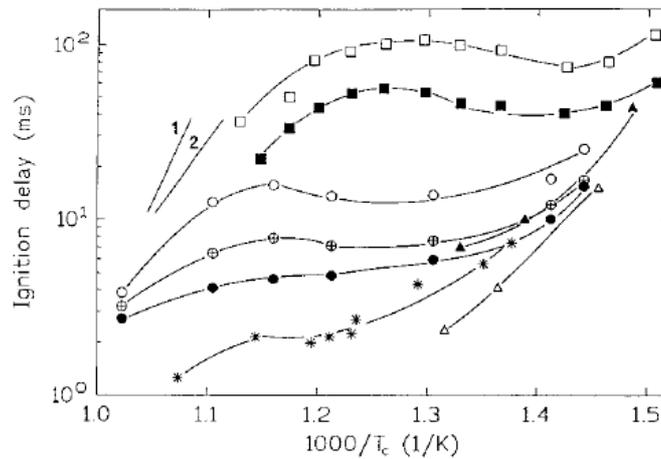


Figure II.14 : Fractions de carbone en pourcentages de carbone initial des intermédiaires réactionnels stables durant le délai d'auto-inflammation d'un mélange iso-octane /O₂ / inerte à richesse 1. T_C= 708 K, P_{TDC}= 13,4 bar

[75].

On peut retenir de ces profils que comme dans le cas du *n*-heptane, ces espèces intermédiaires stables sont formées pendant la flamme froide puis consommées lors de l'auto-inflammation. L'éther cyclique majoritaire est le 2,2,4,4-tetraméthyltétrahydrofurane. Les auteurs ont aussi comparé les délais d'auto-inflammation de mélanges isooctane/O₂/inerte obtenus dans différentes machines à compression rapide. Cette comparaison est présentée dans la Figure II.15. Cette figure montre clairement que plus la pression augmente plus la zone du coefficient négative de température est déplacée vers les hautes températures.



Autoignition of *iso*-octane-“air” mixtures in different RCMs

	P_0 torr	T_0 K	mean compressed charge density mol m ⁻³	P_1 10 ⁵ Pa	T_c K	core compressed charge density mol m ⁻³	Ref.
Thornton RCM $\varphi = 0.9$ $\rho = 9.6$ Inert/O ₂ = 3.76	775 ○ 1034 ⊕ 1551 ●	373 373 373	320 ^a 427 ^a 640 ^a	17–22.5 ^c 22.7–30 ^c 34–45 ^c	693–978 ^d 693–957 ^d 693–978 ^d	295–276 394–367 592–557	[9,22]
MIT RCM $\varphi = 1$ $\rho = 15.8$ Inert/O ₂ = 3.77	500 ▲ 1000 △	299 296 298 299 300 296	423 427 425 847 844 855	18.5 19.5 20.2 39 41.2 42.8	673 720 752 687 733 760	331 326 324 682 676 677	[10]
Leeds RCM $\varphi = 1$ $\rho = 11.1$ Inert/O ₂ = 3.76	200 (i) 250 (ii)	350 350	102 131	≈8 ≈10	900–950 900–950	≈102 ≈131	[11]
Lille RCM $\varphi = 1$ $\rho = 9.8$ Inert/O ₂ = 3.76	500 □ 600 ■	355 355	221 ^b 265 ^b	10.7–14.3 12.6–16	664–886 663–870	194 229–221	This work

Figure II.15: Evolution des délais d'auto-inflammation de l'isooctane en fonction de l'inverse de la température dans différentes machines à compression rapide, et résumé des conditions expérimentales [75].

Curran *et al.*[76] ont développé un mécanisme cinétique de l'oxydation de l'isooctane en phase gaz. Ce mécanisme, qui reprend la structure hiérarchique et les règles de calcul de constantes de vitesse déjà utilisées dans leur mécanisme du *n*-heptane [68], a été validé à l'aide de données issues d'un réacteur parfaitement agité, d'un réacteur à écoulement, d'un tube à choc et d'un monocylindre de recherche pour un domaine de températures allant de 550 K à 1700 K, des pressions comprises entre 1 et 45,6 bar et une richesse entre 0,3 et 1,5. Ce mécanisme a permis de montrer que les réactions d'isomérisation de l'isooctane ont une vitesse plus faible que pour le *n*-heptane, ce qui peut expliquer la faible réactivité de l'isooctane comparée au *n*-heptane. Une analyse de sensibilité effectuée dans les conditions de tube à onde de choc pour une pression de 40 bar, a permis de montrer que la réaction 30 a tendance à réduire la réactivité pour trois différentes températures (725 K, 825 K, 1000K) :



He *et al.* [20] ont étudié l'effet de la richesse et de l'ajout de certains composés caractéristiques de l'EGR comme le CO₂ et l'eau sur l'évolution du délai d'auto-inflammation de mélanges isooctane/O₂/inerte dans une machine à compression rapide. Cette étude a permis de montrer que l'ajout de CO₂ (0,5-2-3%) n'a aucun effet sur le délai, alors que l'ajout de 3% d'eau provoque une diminution du délai d'auto-inflammation.

Dans une deuxième étude, He *et al.* [77] ont mesuré l'évolution de la concentration des radicaux OH[°] lors du délai d'auto-inflammation pour des mélanges isooctane/O₂/Ar de richesses allant de 0,25 à 0,6. Cette mesure a été effectuée par absorption laser à une longueur d'onde de 306,7 nm, correspondant à la transition R₁(5) A²Σ⁺ → X² Π₁ (0,0). La concentration de OH[°] est maximale au moment de l'auto-inflammation. Une analyse de sensibilité, utilisant le mécanisme de Curran *et al.*[76], montre que les réactions influençant le plus l'évolution de la concentration de OH[°] à T_{eff} = 971 K et P_{eff} = 14,2 bar sont les réactions 13, 20 et :



La comparaison des délais d'auto-inflammation mesurés en utilisant comme critère d'inflammation l'émission maximale de OH[°] ou la dérivée maximale du signal de pression montre que les deux techniques donnent des résultats comparables. Lors de cette étude des images de la chambre de combustion ont été capturées pendant l'auto-inflammation à l'aide d'une camera rapide. Ces images, séparées de 38 μs, sont présentées à la Figure II.17. Elles

montrent que l'auto-inflammation a lieu dans le cœur puis se propage dans l'ensemble de la chambre de combustion.

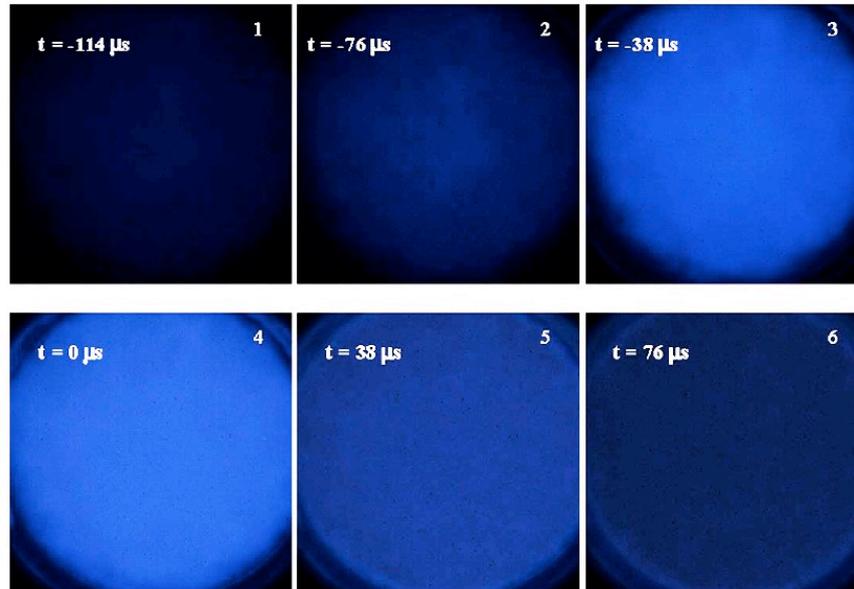


Figure II.16 : Images de l'auto-inflammation dans la chambre de combustion d'une MCR pour un mélange isooctane / O₂ / Ar à richesse 0,3. P_{eff} = 9,1 bar, T_{eff} = 1016 K, [51]. t = 0 correspond à l'auto-inflammation.

Jia *et al.* [78] ont développé un mécanisme réduit permettant de modéliser la combustion de l'isooctane. Ce mécanisme comporte 69 réactions pour 38 espèces et a été validé sur des résultats issus d'une machine à compression rapide, d'un tube à onde choc, d'un réacteur parfaitement agité et en moteur. Un bon accord a été trouvé entre les résultats expérimentaux et la modélisation, tout en offrant un temps de calcul réduit par rapport aux mécanismes détaillés. Ce mécanisme a été revu en 2013 par Liu *et al.* [79] afin d'obtenir un meilleur accord avec les résultats expérimentaux.

Mansfield *et al.* [80] ont utilisé deux machines à compression rapide pour l'étude de l'auto-inflammation de mélanges isooctane / O₂ / inerte. La MCR de l'Université du Michigan a été employée pour des expériences à richesses 0,25 et 1, pour un domaine de pression entre 3 et 20,3 bar et des températures entre 900 et 1125 K. La MCR de l'Université de Tsinghua a quant à elle été utilisée pour des expériences à richesse 0,25, pour un domaine de pression entre 5 et 30,4 bar et des températures entre 740 et 1050 K. Le but de cette étude était de discriminer deux modes d'inflammation, en masse (strong ignition) ou localisée (mild ignition). La Figure II.17 montre des images obtenues dans un cas d'inflammation localisée.

La nature de l'inflammation dépend des conditions de pression et de température, mais aussi de la richesse. A une richesse de 0,25 le délai d'auto-inflammation est le même quel que soit le régime d'inflammation, alors qu'à richesse 1 une diminution a été observée. Il a aussi été montré que la séparation entre ces deux régimes se déplace aux hautes températures quand la richesse augmente. Dans la zone de coefficient négatif de température la présence d'une auto-inflammation localisée est fort probable.

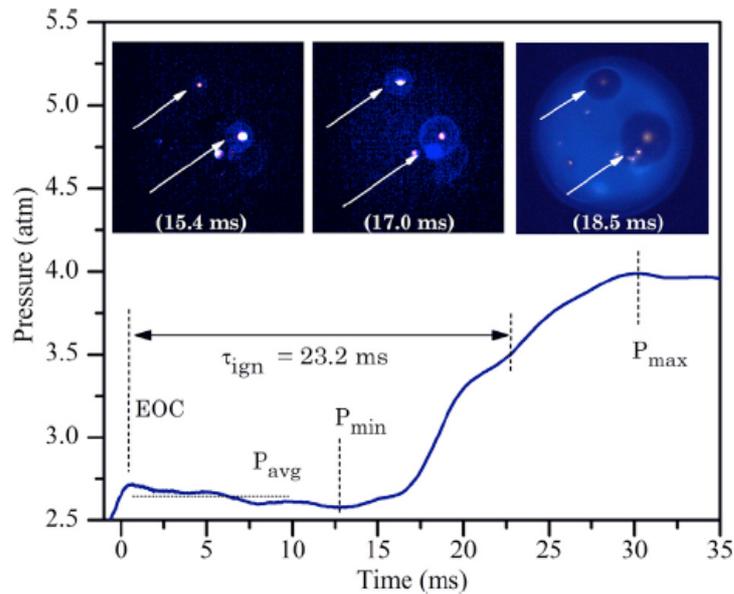


Figure II.17 : Profil de pression en fonction du temps et émission du radical OH° pour un mélange iso-octane/O₂/Inerte à richesse 0,25, avec P = 2 bar, T = 1016 K.

1.c Chimiluminescence associée à la combustion basse température et température intermédiaire.

La chimiluminescence est le rayonnement émis lors d'une réaction chimique qui conduit à la formation d'une espèce chimique dans un état électronique excité. Le rayonnement émis est associé au retour de l'espèce excitée vers son état électronique fondamental en général selon des transitions autorisées par les règles de sélection spectroscopiques.

Selon une réaction type :



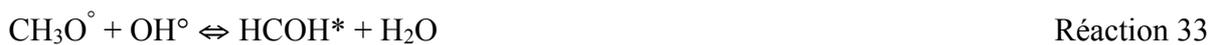
Un grand nombre d'articles traite de la chimiluminescence en combustion par exemple [81]. En particulier la chimiluminescence est à la base du contrôle actif de certains processus de combustion [82] notamment dans les mélanges pauvres, en contrôlant l'émission d'une

espèce excitée particulière. Le principe repose sur la mesure continue d'un traceur de combustion par exemple CH* ou OH*. Si la mesure met en évidence une diminution de l'intensité en provenance de ce traceur, un signal d'alerte est transmis et permet d'agir sur le foyer de combustion pour améliorer son efficacité.

L'analyse spectrale du rayonnement de chimiluminescence permet d'identifier l'espèce excitée C*. Lorsque la réaction de chimiluminescence est bien connue sur le plan cinétique, la détection de C* peut permettre de quantifier l'un des réactifs mis en jeu citons à titre d'exemple les travaux de Najm *et al.*[83]. Dans la plupart des cas la réaction de chimiluminescence à l'origine de la formation du C* n'est pas connue avec précision. Dans ce cas des chemins réactionnels sont proposés. C'est le cas du formaldéhyde excité CH₂O* qui est un traceur bien identifié des flammes froides mais dont l'étape d'initiation est encore incertaine.

Dans ce paragraphe nous allons faire un état de l'art des travaux effectués sur la détection de CH₂O*.

Dans un réacteur Postnikov *et al.* [84] ont montré que la formation du formaldéhyde dans son état excité n'est pas un phénomène propre à la flamme froide (avec une température entre 278-513 K) mais plutôt un phénomène qui peut être observé à basse température (353- 453 K). Une des hypothèses de ce papier est que le formaldéhyde excité est formé à partir de la réaction suivante :



Lors de ces expériences d'oxydation basse température de propionaldéhyde, hexane et diethyl ether, deux états électroniques différents (triplet et singulet) de CH₂O* ont été identifiés.

Ils ont aussi démontré que la désexcitation du formaldéhyde s'effectue essentiellement par l'oxygène moléculaire. L'intensité de la chimiluminescence dépend donc de la concentration en oxygène. Les auteurs ont estimé le temps de vie des molécules excitées du formaldéhyde à $t > (0.7-1.3) 10^{-6}$ s.

Shienson *et al.* [85] ont effectué des expériences afin d'obtenir un spectre résolu du formaldéhyde excité (¹A₂ → ¹A₁) pendant une inflammation en deux stades.

Au sein de leur VTL (Vertical Tube Reactor), les gaz de prémélange sont chauffés et l'auto-inflammation se produit. Les expériences ont été effectuées à pression atmosphérique avec un

mélange d'acétaldéhyde et du *n*-butane comme combustible. Lors de cette étude 13 transitions différentes du formaldéhyde ont été identifiées entre 370 et 435 nm. Ils en concluent que les réactions formant du formaldéhyde excité sont les Réactions 33 et 34



avec $\Delta H = -96$ kcal/mol

Ils attribuent la faible intensité du phénomène de chimiluminescence au fait que le formaldéhyde excité est formé à partir de réactions de recombinaison entre radicaux. Ces réactions de recombinaison ne sont pas des réactions principales de la chimie basse température ainsi la concentration de CH_2O^* reste faible dans le milieu. La durée de vie du formaldéhyde excité est estimée à 10^{-5} s. Les auteurs ont montré que le formaldéhyde est la source de l'émission de la flamme froide. L'émission du formaldéhyde persiste lors de l'inflammation. Dans cette étude aucun autre phénomène de chimiluminescence de CH° , C_2 , OH° ou HCO° n'a pu être observé dans le domaine de la combustion basse température et température intermédiaire.

Kim *et al.* [86] ont comparé le processus de combustion au sein d'un moteur HCCI, SCCI et un moteur à allumage commandé (SI) et ceci en utilisant la spectroscopie d'émission. La chimiluminescence est recueillie grâce à une optique Cassegrain. La mesure de la chimiluminescence a été faite à 20 mm de la bougie. Le SI est alimenté par l'essence normale tandis que le HCCI et le SCCI sont alimentés par un mélange 50 :50 *n*-heptane / iso-octane. Les richesses appliquées aux différents moteurs sont ajustées afin d'avoir le même dégagement de chaleur. Cette étude montre l'existence d'une flamme froide pour le moteur HCCI, de deux flammes froides pour le moteur SCCI et l'absence de flamme froide pour le SI. Les auteurs expliquent que l'existence ou non de la flamme froide au sein d'un moteur dépend des conditions expérimentales (temps d'injection par exemple). Les spectres obtenus lors de la flamme froide sont dominés par les bandes du formaldéhyde. Lors de l'inflammation pour le moteur HCCI les spectres d'émission sont dominés par le CO et le formaldéhyde, tandis que pour le SCCI le spectre est décalé vers le rouge du fait de la présence de particules de suie.

Hwang *et al.* [87] ont effectué une analyse spectroscopique et cinétique du phénomène d'auto-inflammation dans un moteur de type HCCI. Lors de cette étude plusieurs combustibles ont été utilisés dont l'essence, PRF 80 (un combustible de référence) et

l'isooctane. Trois phases du processus de combustion dans un moteur HCCI ont été observées :

- Dégagement de chaleur à basse température (760 à 880 K) : pour le PFR 80 qui a une inflammation en deux stades, la chimiluminescence a montré un spectre de formaldéhyde excité représenté dans la Figure II.18.

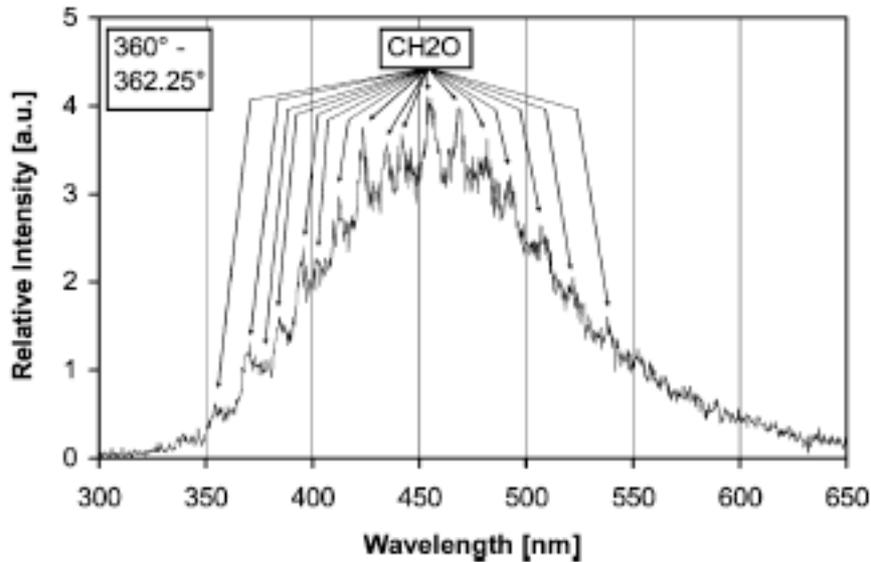


Figure II.18: Spectre d'émission spontané du formaldéhyde issu de [87].

Selon les auteurs la réaction responsable de la formation du formaldéhyde excité est la Réaction 33

- Dégagement de chaleur à température intermédiaire (950 à 1170 K) : pour l'inflammation en un stade ou en deux stades, un spectre de formaldéhyde est observé qui peut être superposé à un continuum de CO. Cependant la modélisation indique que la réaction suivante n'est pas active dans cette gamme de température.



- Dégagement de chaleur à haute température ($T > 1200\text{K}$) : une domination du continuum de CO est observé avec une contribution de HCO^* , CH_2O^* , CH^* et OH^* . Dans ce domaine et pendant la phase d'inflammation des bandes de H_2O et de O_2 ont été observées qui sont sûrement dues à une excitation thermique.

Ces études de chimiluminescence dans le domaine basse température et température intermédiaire montrent que CH_2O^* est un traceur identifié systématiquement. Deux réactions

à l'origine de CH_2O^* sont considérées (Réaction 33 et 34). Dans ce cas, L'analyse de l'émission permet donc de mettre en évidence l'apparition de la flamme froide.

Desantes et *al.* [88] ont étudié l'effet des conditions initiales (température, taux de compression, richesse) sur les délais d'auto-inflammation dans une machine à compression rapide en utilisant plusieurs PRF (Primary Reference Fuel). La chimiluminescence n'a pas permis d'identifier la présence de OH^* dans la flamme froide quel que soit le combustible.

2. Physico-chimie des plasmas froids

Les décharges plasma de type décharge à barrière diélectrique (DBD) sont des décharges qui appartiennent à la famille dite des plasmas froids, ou plasmas hors équilibre. Ce paragraphe a pour but de présenter ce type de plasma, pour ensuite se focaliser sur la décharge à barrière diélectrique.

2.a Généralités sur les plasmas froids

Le plasma est un gaz ionisé, où l'on trouve une importante densité d'électrons. La plupart du temps, celle-ci est contrebalancée par une densité presque égale de cations, ce qui engendre un plasma globalement neutre électriquement. Dans le cas de gaz électronégatifs, tels que O_2 ou Cl_2 par exemple, des anions peuvent aussi être formés.

L'une des principales caractéristiques des plasmas froids est que la température électronique, qui est de l'ordre de quelques eV, ce qui correspond à une dizaine de milliers de Kelvin, est largement supérieure aux températures rotationnelle et vibrationnelle, lesquelles sont proches de la température ambiante. Dans le cas des plasmas à l'équilibre ou plasmas "chauds", ces trois températures sont égales. On peut, à titre d'exemple de plasmas froids, citer les décharges nanosecondes et les streamers. La Figure II.19 montre les caractéristiques des différents types de décharges en fonction de la température électronique et de la densité électronique.

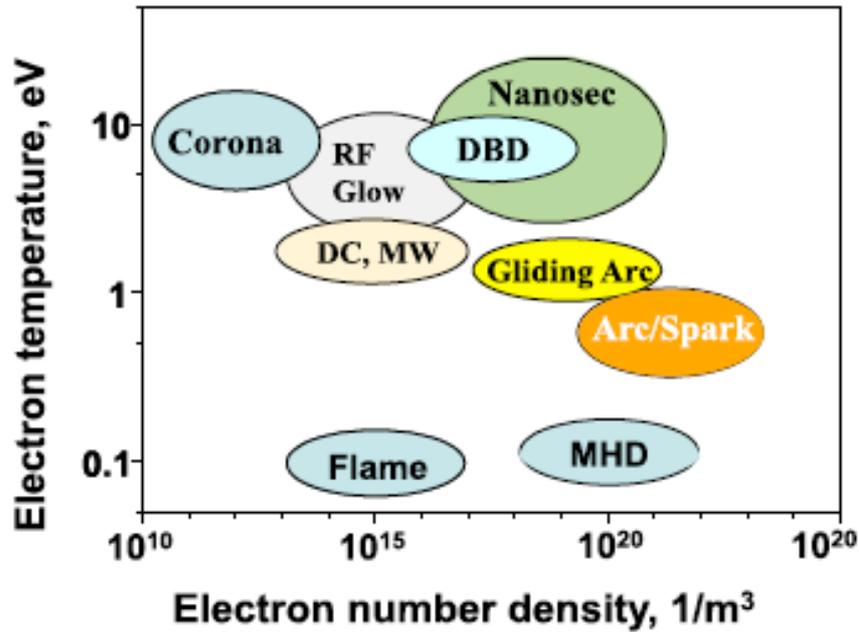


Figure II.19 : Classification des différents types de décharges en fonction de la température électronique et de la densité électronique [89].

Dans leur revue [89], Ju et Sun ont résumé les caractéristiques des différents types de décharges, à l'équilibre comme hors équilibre. Ces caractéristiques sont résumées dans le Tableau 2. Sans aborder chacune de ces décharges, nous nous focaliserons ici sur la cinétique hors équilibre des plasmas froids, ainsi qu'aux différentes études portant sur la physico-chimie des DBD.

Tableau 2: Principales caractéristiques des différents types de décharges plasma [89].

	Arc	NSD	RF	DBD	Corona	Streamer	Spark, arc	MW
Pressure (atm)	Up to 10–20	Up to 2	10^{-3} –1	10^{-3} –1	0.1–10	0.1–1	Up to 10–20	0.1–1
Current (A)	$1-10^5$	50–200	10^{-4} –2	10^{-4} – 10^{-3}	0.01–50	10^{-4} – 10^{-3}	$1-10^5$	0.1–1
Voltage (kV)	0.01–0.2	1–100	0.5–2	1–10	0.1–50	10–100	10–100	0.1–100
E/N (Td)	0.5–2	100–1000	10–100	10–100	50–200	10–100	10–100	10–50
T_g (K)	3000–10,000	300–600	300–1000	300–500	500–1000	300–500	500–20,000	300–6000
T_e (eV)	0.5–2	5–30	1–5	1–5	1–5	1–3	1–5	1–5
n_e (m^{-3})	10^{21} – 10^{22}	10^{17} – 10^{19}	10^{17} – 10^{19}	10^{17} – 10^{19}	10^{12} – 10^{15}	10^{17} – 10^{18}	10^{17} – 10^{23}	10^{15} – 10^{23}

L'action du plasma froid peut se résumer en deux aspects : le chauffage rapide des gaz (ou fast gas heating) et la formation des espèces excitées et des ions. Le chauffage rapide des gaz est dû à la relaxation des espèces excitées formées par la décharge vers leur état fondamental.

Quant à l'ionisation, au cœur de la décharge, un important champ électrique provoque une circulation d'électrons. Ceux-ci prennent part à des réactions d'ionisation. On peut notamment citer :

Ionisation directe par impact avec un électron :



Ionisation en étapes par impact avec un électron :



Ionisation par collision :



Photo-ionisation :



La vitesse de chacune des réactions énoncées précédemment dépend fortement du nombre d'électrons ayant suffisamment d'énergie pour provoquer ces réactions. Celle-ci est décrite par la fonction de distribution des énergies des électrons (Electron Energy Distribution Function - EEDF). Cette fonction de distribution dépend fortement du champ électrique et de la composition du gaz dans le plasma, qui peut être largement hétérogène. Dans le cas d'un plasma hors-équilibre, elle peut être décrite par la résolution de l'équation de Boltzmann [90].

2.b Cas de la décharge à barrière diélectrique

La décharge à barrière diélectrique peut être mise en œuvre dans plusieurs configurations, parmi lesquelles on peut citer la décharge volumétrique et la décharge surfacique (SDBD). L'électrode haute tension destinée à provoquer une SDBD est séparée de la seconde électrode par un film diélectrique d'une faible épaisseur. la Figure II.20 illustre une électrode SDBD destinée à créer une décharge ayant la géométrie d'une couronne circulaire [91]. Lors d'une décharge SDBD le plasma est initié à proximité de l'électrode haute tension puis se propage le long du film diélectrique. La fonction du matériau diélectrique est simple : elle permet de limiter le courant électrique et ainsi d'éviter la formation d'arcs électriques.

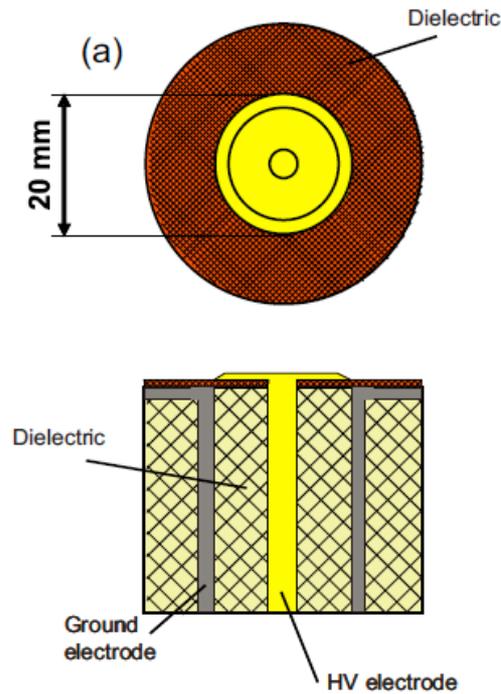


Figure II.20 : Schéma illustratif d'un système délivrant une SDBD [91].

Dans le cadre d'une DBD, les deux électrodes sont espacées. Une des deux électrodes est couverte par un film diélectrique, et le gaz occupe l'écart entre les deux électrodes [92]. Dans la configuration DBD présentée à la Figure II.21, la décharge se propage sous forme de micro décharges, dont le nombre dépend fortement de la tension et de l'énergie déposée, contrairement à une SDBD où la propagation de la décharge se fait selon une marche.

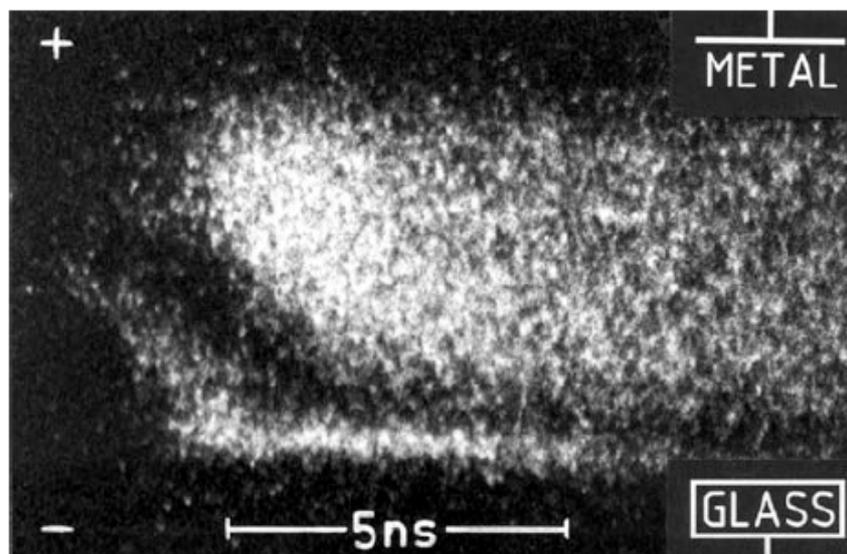


Figure II.21 : Image 1D-temporelle d'une DBD dans l'air à pression atmosphérique [92].

Dans le cas d'une SDBD une augmentation de la tension induit une augmentation de la surface recouverte par la décharge sur la surface du film diélectrique [92].

Comme décrit dans le paragraphe précédent, l'action de la décharge à barrière diélectrique se fait par la production des espèces chargées et par le chauffage rapide des gaz. Gilbalov *et al.* [92] ont montré que le processus ayant le meilleur rendement de conversion de l'énergie issue d'une SDBD, en ions et espèces excitées, est l'impact électronique (Réaction 36 et 37). Les mécanismes qui se produisent après, les collisions à titre d'exemple, donnent lieu à des pertes d'énergie.

Quand au chauffage rapide, Popov *et al.* [65-66] ont montré que le chauffage rapide dans une décharge dans l'air dépend du champ électrique réduit E/n , qui est le rapport du champ électrique par la densité des gaz. Pour une DBD dans laquelle $E/N \approx 100 \text{ Td}$ ($10^{-19} \text{ V.m}^{-2}$), les causes du chauffage rapide sont la dissociation de O_2 par impact électronique et les collisions des molécules de N_2 du second état positif avec d'une part O_2 , et d'autre part $\text{O} (^1\text{D})$ par N_2 . Il assure aussi que la part d'énergie qui sert au chauffage rapide ne dépasse pas 40% de l'énergie totale.

Starikovskii *et al.* [94] ont montré que cet effet de chauffage rapide a lieu à la surface de la décharge SDBD, et que la valeur de l'augmentation de la température due au chauffage peut atteindre 70 K, 200 K ou même 400 K pour respectivement des durées de pulse de 7 ns, 12 ns ou encore 50 ns. Ce résultat est illustré sur la Figure II.22 où les auteurs comparent la température pendant la phase de décharge et la température du milieu 1 μs après la décharge en fonction de l'énergie déposée dans la décharge. Lors de cette étude la température a été déterminée à partir du spectre du second système positif de N_2 dans la transition $v''=0 \rightarrow v'=0$. On peut y noter que l'augmentation de la température due au chauffage rapide dépend de l'énergie déposée par la SDBD. Un autre effet des décharges de type DBD décrit dans ces travaux est la création d'une onde de choc qui provoque un mouvement de fluides.

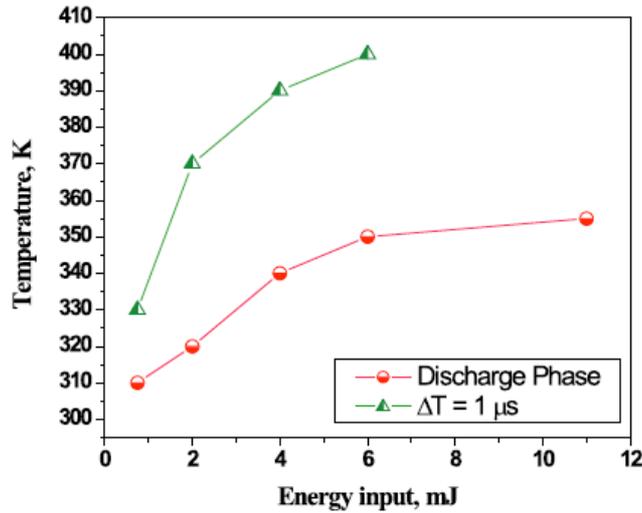


Figure II.22: Evolution de la température lors de la décharge, et 1 μs après la décharge en fonction de l'énergie déposée [94].

Le système d'électrode ainsi que le type de décharge utilisée lors de la présente thèse a été caractérisé au préalable dans le cadre des travaux de Stepanyan [95]. Stepanyan *et al.* [96] ont montré que l'énergie déposée par une SDBD est de l'ordre de quelques mJ dans un mélange non réactif pour des pressions d'une dizaine de bar. Une comparaison effectuée entre deux décharges, à polarité positive et négative, a permis de montrer qu'à polarité positive la décharge a une vitesse de propagation plus rapide et une longueur de propagation plus grande. Ils ont aussi montré que le champ électrique réduit varie peu le long de la surface de l'électrode.

Stepanyan *et al.* [97] ont aussi montré que dans un milieu non réactif la décharge SDBD développe des streamers qui partent de l'électrode haute tension et se propagent le long du film diélectrique, formant ainsi une surface quasi uniforme. A hautes pressions et hautes températures, des filaments apparaissent pendant la décharge. Ces deux modes de propagation de la décharge sont présentés sur la Figure II.23 :

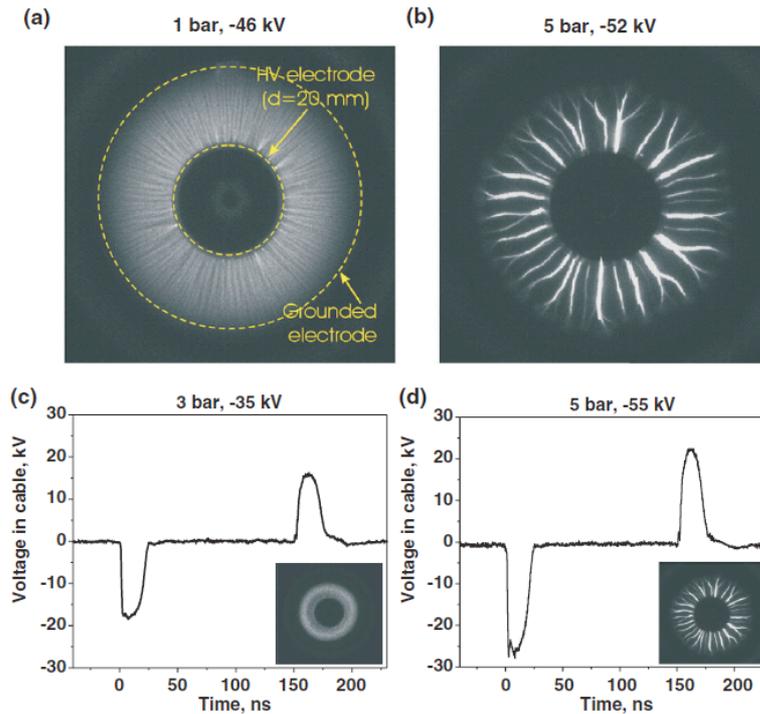


Figure II.23: Les deux modes de propagation d'une décharge SDBD [97].

L'intensité du courant n'est pas modifiée lors de la transition. La cause du passage de la décharge en mode filamentaire est attribuée par les auteurs à la variation de la densité dans le milieu. Dans le cadre de cette étude les auteurs ont établi une limite séparant les deux modes de propagation. Cette limite dépend de la pression et de la tension comme le montre la Figure II.24.

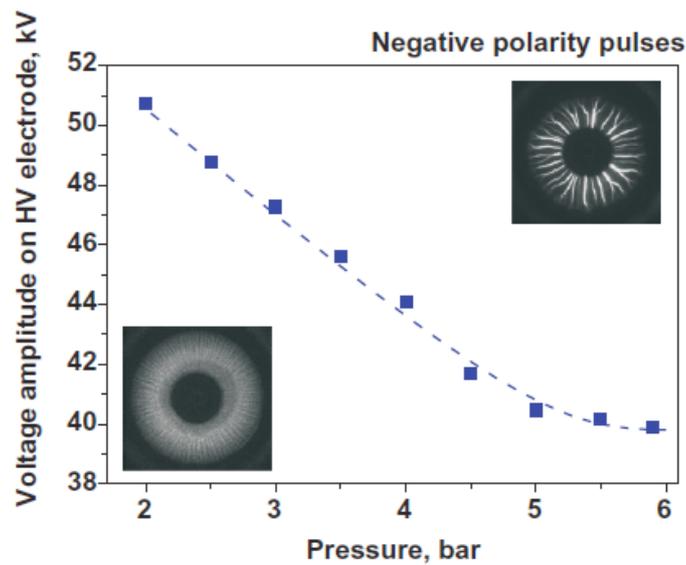


Figure II.24: Evolution de la tension de transition entre les deux régimes de décharge en fonction de la pression pour la décharge SDBD décrite par Stepanyan et al. [97].

2.c Emission lumineuse liée à une décharge plasma.

Les décharges plasmas, et plus particulièrement les plasmas froids, conduisent à la création d'espèces chargées et excitées. Ces espèces excitées en se relaxant libèrent des photons qui peuvent fournir des informations importantes sur la nature de l'espèce ou la température à titre d'exemple. De ce fait plusieurs études de spectroscopie d'émission ont été effectuées en milieu réactif et non réactif.

Il est connu que dans une décharge SDBD dans l'air, l'émission lumineuse est surtout due à la relaxation du N_2 [98] du second système positif à 337 nm et du premier système négatif à 391 nm. L'origine de ces transitions est résumée ci-dessous :



$$\lambda = 391.5 \text{ nm}$$



$$\lambda = 337.1 \text{ nm}$$

Figure II.25 : Transitions responsables de l'émission dans une décharge SDBD dans l'air [98].

Toujours en absence de dioxygène, Clay *et al.* [99] ont effectué des mesures de spectroscopie d'émission sur des plasmas radio fréquences composés de CH_4 , N_2 et un mélange CH_4/N_2 . Plusieurs raies ont été identifiées comme appartenant aux espèces CH , H , H_2 , N_2 , N_2^+ et CN . Les auteurs ont mis en évidence une différence entre le spectre du mélange CH_4/N_2 et N_2 seul. Les auteurs attribuent cette différence au phénomène d'ionisation de Penning dû à la présence de CH_4 .

En milieu réactif, Pancheshnyi *et al.* [100] ont fait des mesures de spectroscopie d'émission en flamme de propane/air à $\phi=1$ et $\phi=0,7$ et des pressions entre 0,35-2 bar à l'aide d'une décharge NRP (Nanosecond Repetive Pulse) (10 kV, 10 ns, 30 kHz). Ces mesures ont permis d'identifier les espèces suivantes : N , N^+ , O et O^+ .

En ce qui concerne les décharges DBD Vincent-Randonnier *et al.* [101] ont effectué des mesures de spectroscopie d'émission dans une flamme de diffusion de méthane. Une cartographie du phénomène d'émission en fonction de la hauteur dans la flamme a été établie, les espèces détectés sont OH^* , CH^* et N_2^* .

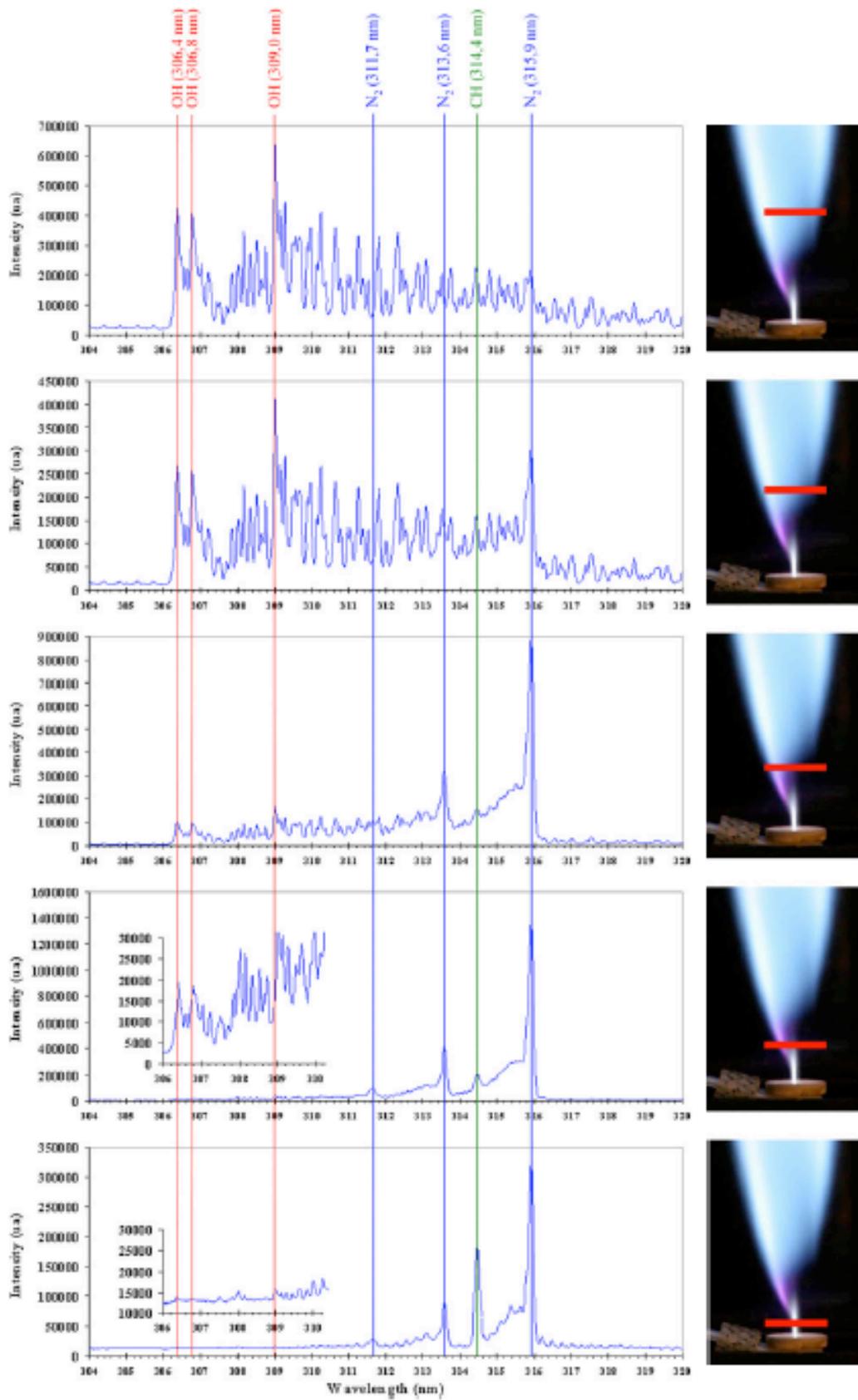


Figure II.26 : Cartographie des espèces excitées produites dans une flamme de diffusion de méthane assistée par plasma [101].

3. Inflammation et combustion assistées par plasma

Il est possible, à l'aide de décharges plasma, d'étendre les limites d'inflammabilité des hydrocarbures, et ainsi de modifier la "courbe en S" qui présente les limites d'inflammabilité en fonction de la pression et de la température. Ceci a été démontré par Pargorchakov et Lavrow dès 1934, et est illustré à la Figure II.27.

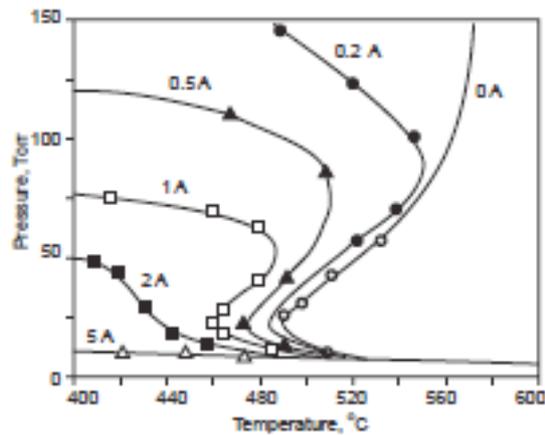


Figure II.27 : Extension des limites d'inflammabilité grâce aux plasmas dans un mélange H₂-O₂ dans un réacteur isotherme. Les différentes courbes correspondent à des intensités différentes dans le circuit électrique primaire [90].

Le plasma offre la possibilité de pouvoir stabiliser la combustion, d'enflammer des mélanges pauvres en combustible et ainsi de réduire la consommation et les émissions de gaz à effet de serre. Depuis plusieurs décennies l'Inflammation et la Combustion Assistées par Plasma (PAI-PAC) ont fait l'objet de nombreuses études. Une partie de ces études, portant sur l'inflammation et la combustion assistées par des plasmas froids sera abordée dans les paragraphes ci-dessous.

Afin d'éclaircir les apports de ce nouveau mode de combustion par rapport à la bougie "classique", Cathey *et al.* [102] ont comparé le temps de décharge ainsi que l'énergie déposée d'une décharge nanoseconde et d'un arc fourni par une bougie classique sur le phénomène d'inflammation au sein d'un moteur essence. Cette étude a permis de comparer les énergies déposées dans le cas d'une bougie classique et dans ce cas de décharges nanoseconde, comme le montre le Tableau 3.

Tableau 3: Comparaison de la durée de la décharge et de l'énergie déposée dans le milieu pour un arc et deux décharges nanoseconde [102].

Types de décharge	Temps de décharge	Energie en mJ/cm ³
Spark	2,5-3 ms	80
Décharge 1	85 ns	60
Décharge 2	20 ns	57

On constate que les décharges nanoseconde ont une énergie déposée inférieure à celle d'une bougie classique. Cette étude a aussi permis de mettre en évidence que grâce aux décharges nanoseconde une augmentation du pic de pression ainsi qu'une augmentation du dégagement de chaleur a été observé. Domingues *et al.* [103] ont complété ces travaux par une étude en conditions moteur, en utilisant un moteur Renault 1,6L à 4 cylindres alimenté par du super sans plomb 98, pour différentes richesses entre 0,65 et 1. Cette étude avait pour but de comparer l'inflammation induite par un arc électrique et l'inflammation induite par une décharge nanoseconde fournie par une électrode construite au laboratoire. Elle a également permis de montrer que la décharge nanoseconde permet d'augmenter les limites d'inflammabilité. L'analyse des gaz d'échappement montre que les émissions de CO sont les mêmes pour les deux types de décharge et que les émissions de NO_x et d'hydrocarbures imbrûlés sont légèrement supérieures dans le cas d'une inflammation assistée par la décharge nanoseconde.

Afin de mieux décrire les phénomènes liés à l'inflammation assistée par plasma, plusieurs études ont été effectuées au sein de réacteurs de laboratoire. On peut citer la contribution importante du Moscow Institute of Physics and Technology dans ce domaine. L'une de leurs premières études porte sur l'effet du plasma sur le délai d'inflammation d'un mélange méthane/O₂/Ar [104]. Elle a été suivie par plusieurs études [105,106] sur des alcanes linéaires allant de C₂ à C₅. Ces expériences pour lesquelles le dépôt d'énergie est compris entre 10 et 30 mJ/cm³, ont montré une diminution du délai d'inflammation d'une centaine de microsecondes à une dizaine de microsecondes comme le montre la Figure II.28.

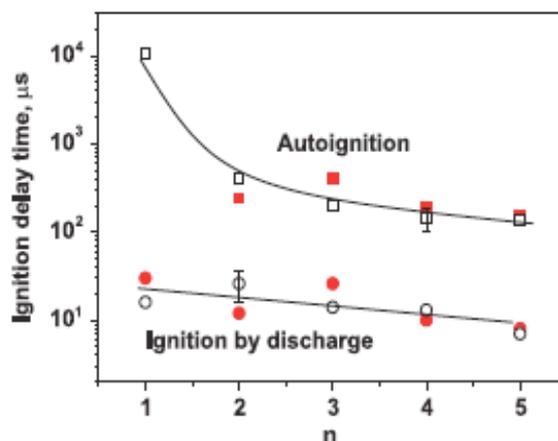


Figure II.28 : Comparaison de l'évolution du délai d'auto-inflammation et du délai d'inflammation assistée par plasma pour des alcanes, en fonction de leur nombre de carbones n. Les symboles pleins correspondent aux expériences et les symboles vides à la modélisation [106].

Lors de ces études les auteurs expliquent que la production d'oxygène et d'hydrogène atomiques, essentiellement par impact électronique, est en grande partie responsable de la réduction du délai d'inflammation. L'essentiel de l'énergie déposée est utilisé dans les réactions de dissociation et d'excitation.

Parallèlement aux études expérimentales, des simulations ont été effectuées en découplant la phase de la décharge de la phase d'inflammation. La phase de la décharge a été modélisée en utilisant le code STIFF [107] et le code BOLSIG+ [108], et la phase d'inflammation a été modélisée en utilisant le code ChemKin [109] en utilisant le mécanisme proposé par Zhukov *et al.* [110]. Ces simulations ont montré un très bon accord avec l'expérience. La Figure II.29 présente la comparaison des profils de fraction molaire de plusieurs espèces de l'auto-inflammation et l'inflammation assistée par plasma pour un mélange $n\text{-C}_5\text{H}_{12}/\text{O}_2/\text{Ar}$ avec $\phi=1$.

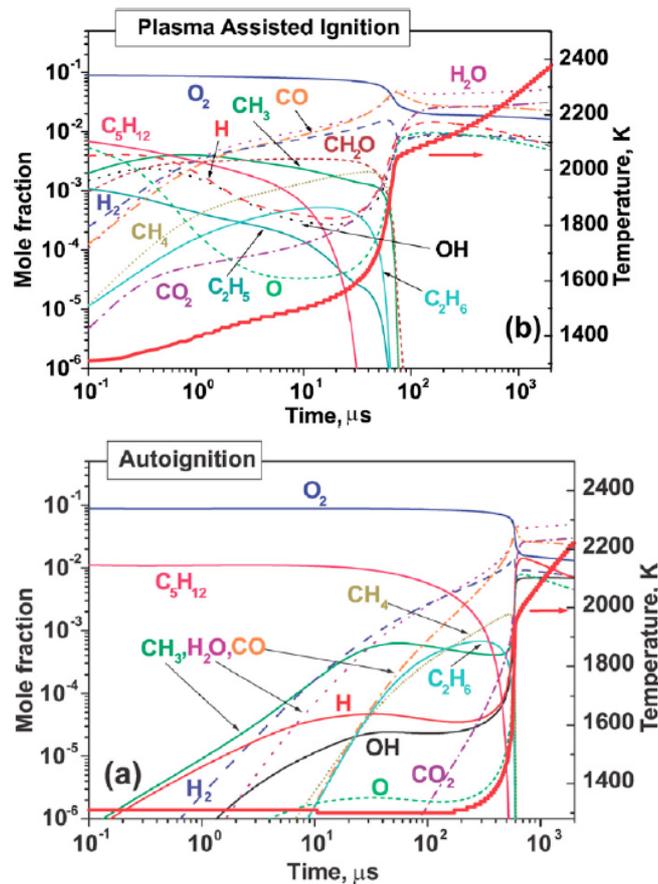
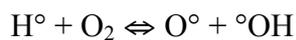


Figure II.29 : Comparaison des profils d'espèces dans le cas d'une auto-inflammation et dans le cas d'une inflammation assistée par plasma pour un mélange $C_5H_{12}/O_2/Ar$ 1,11/8,89/90 $T=1309$ K $P=0,6$ bar [74].

On remarque que dans le cas d'une inflammation assistée par plasma, les atomes H et O et des radicaux alkyles sont produits très rapidement dans le milieu notamment grâce aux réactions d'impact électronique. Ces espèces vont promouvoir le processus d'inflammation. Une analyse de sensibilité, présentée dans la Figure II.30, a permis de montrer que l'importance des réactions est la même pour le cas d'une auto-inflammation et le cas d'une inflammation assistée par plasma. Néanmoins des espèces réactives sont créées très rapidement dans le milieu réactionnel, ce qui accélère le processus d'inflammation. La réaction la plus importante est :



Réaction 14

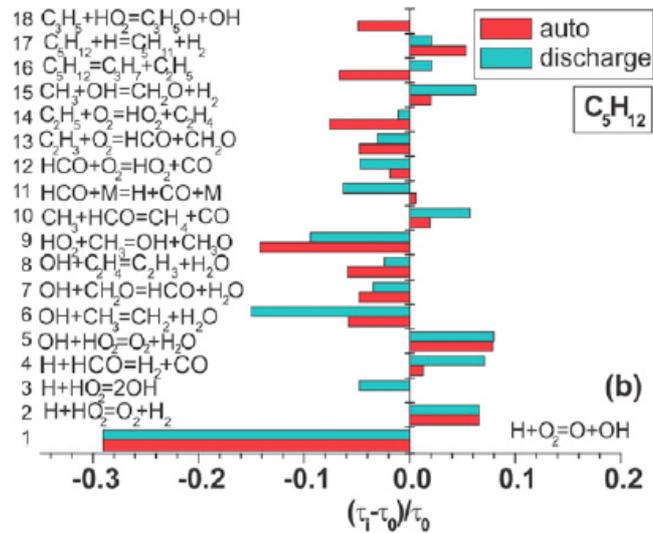


Figure II.30 : Analyse de sensibilité sur les réactions importantes un mélange C₅H₁₂/O₂/Ar 1,11/8 ,89/90 T=1309 K P= 0,6 bar[105].

L'ensemble des résultats obtenus au Moscow Institute of Physics and Technology a été recensé par Starikovskaia *et al.* [111]. Le but de ces travaux, effectués sur plusieurs hydrocarbures, était de comparer les évolutions des délais d'inflammation tout en variant l'énergie déposée, le champ électrique réduit (E/n) et la durée de la décharge.

Afin d'analyser le rôle important de l'oxygène atomique dans l'inflammation assistée par plasma, Uddi *et al.* [112] ont mesuré à l'aide de la technique Two Photon Laser Induced Fluorescence, la concentration d'oxygène atomique dans trois mélanges : air, méthane/air, et éthylène/air au sein d'un réacteur à écoulement. Une décharge nanoseconde a été appliquée à l'aide d'un pulse de tension de 25 ns. Dans le cas de la décharge initiée dans l'air le maximum de fraction molaire observé est $0,5 \cdot 10^{-4}$ avec un temps de décroissance de 2 ms. Dans le cadre d'un mélange méthane/air à $\phi = 1$ la fraction molaire est la même que celle dans l'air, néanmoins la vitesse de décroissance est multipliée par un facteur deux à trois. Ceci est dû aux réactions de O avec H et CH₃ formés par impact électronique ou encore par collisions avec N₂ et aussi à l'arrachement d'un hydrogène du combustible. Pour le mélange éthylène/air à $\phi=0,5$ la fraction molaire est de $12,5 \cdot 10^{-6}$ et la vitesse de décroissance multipliée par deux en comparaison avec celle de l'air. Ceci est essentiellement dû à sa réaction avec l'éthylène. Ceci montre que la réactivité de l'oxygène atomique dépend fortement de l'hydrocarbure utilisé et de la richesse.

Le radical OH° étant important dans le processus d'oxydation des hydrocarbures plusieurs études ont été effectuées dans le but d'analyser le rôle du plasma sur la production de ce radical. Yin *et al.* [113] ont mesuré la concentration de OH° , dans un réacteur à écoulement, à l'aide de la méthode LIF (Laser Induced Fluorescence) et CARS (Coherent Anti Stokes Raman Spectroscopy) pour la température. Cette étude a été effectuée dans des mélanges H_2 /air, CH_4 /air, C_2H_4 /air et C_3H_8 /air pour des températures allant de 550 à 600 K. La conclusion de cette étude est que la concentration de OH° est très grande dans les mélanges pauvres en hydrocarbures mais reste indépendante de la richesse lorsque H_2 est le combustible. Sun *et al.* [114,115] ont aussi effectué des mesures de fraction molaire de OH° et de CH_2O par PLIF dans des flammes de $\text{DME}/\text{O}_2/\text{He}$. L'une des observations est que le plasma accroît sensiblement la réactivité de basses températures, à basse pression (72 torr). L'étude a aussi montré que l'effet de la décharge plasma était plus visible sur la combustion de basses températures que de hautes températures. Ceci se traduit par le fait que le signal de OH° est beaucoup plus faible que le signal de CH_2O .

Nagaraja *et al.* [116] ont quant à eux mené une étude de l'influence d'une décharge nanoseconde DBD sur des flammes pauvres ($\phi = 0,5$) de $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ stabilisées à basse pression (25 Torr). La mesure de la concentration de OH° par LIF a permis de montrer que le plasma favorise la production du radical OH° et augmente la réactivité. Cela se traduit par un décalage du gradient de température vers la surface du brûleur. Ces résultats sont illustrés dans la Figure II.31.

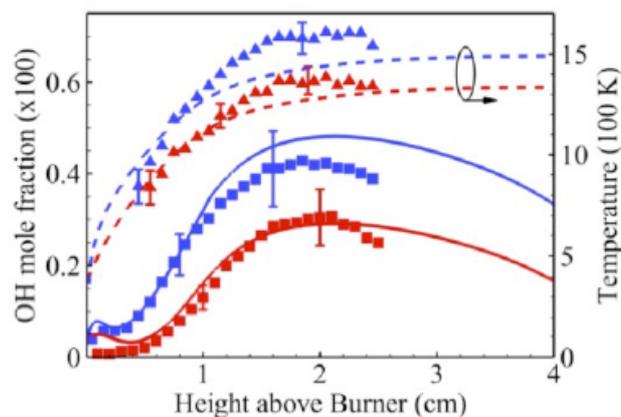


Figure II.31: Evolution de la température et de fraction molaire de OH dans une flamme $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ à 25 Torr avec $\phi = 0,5$, avec (bleu) ou sans (rouge) décharge plasma [116].

Récemment Wang *et al.* [117] ont effectué une étude d'inflammation assistée par plasma d'un mélange méthane/air dans une chambre cylindrique ayant les mêmes dimensions qu'une chambre de combustion de moteur automobile. Lors de cette étude une comparaison entre une bougie classique et une décharge MRPI (Microwave Resonance Plasma Ignition) a permis de montrer que ce type de décharge permet d'étendre les limites d'inflammabilité. Les images obtenues montrent que lors d'une inflammation par une bougie classique, la zone impliquée dans l'inflammation est très petite comparée à la zone d'inflammation par une MRPI, qui donne une inflammation surfacique comme le montre la Figure II.32.

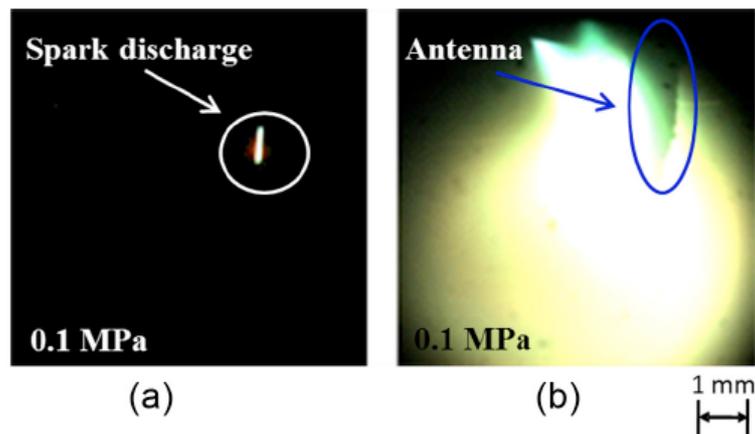


Figure II.32 : Comparaison entre une décharge MRPI et un arc délivré par une bougie classique [117].

Cette étude indique que les délais d'inflammation sont légèrement plus longs dans le cas d'une décharge MRPI que dans le cas d'une bougie classique, et ce avec une durée d'inflammation totale comparable. Ceci s'accompagne d'une augmentation du rendement dans le cas d'une décharge MRPI et la combustion est plus complète. La Figure II.33 résume ces résultats pour différentes richesses.

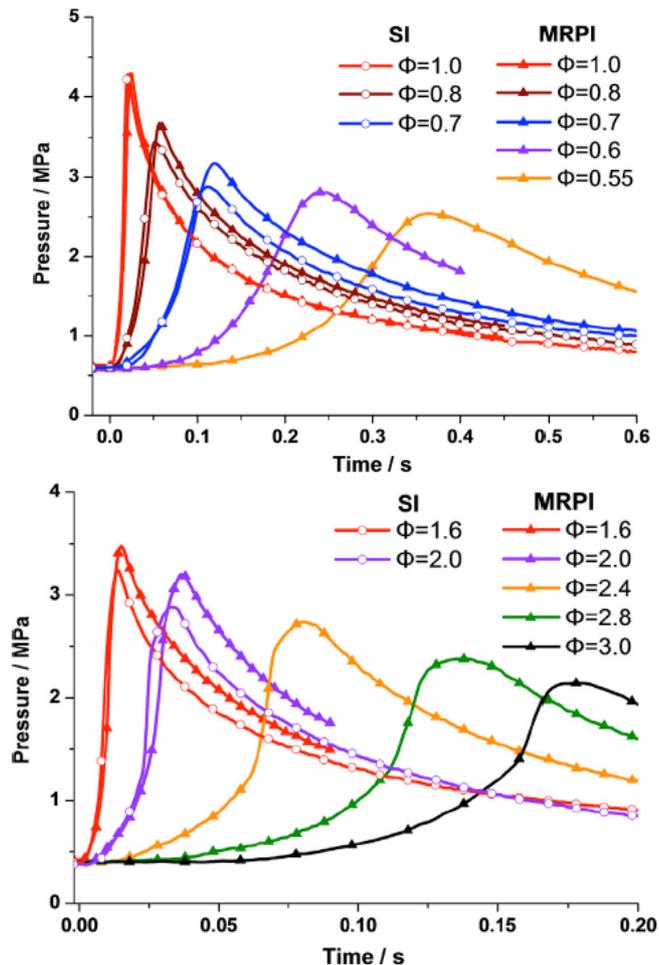


Figure II.33 : Comparaison des profils de pression en fonctions du temps pour un mélange CH_4/air enflammé par une bougie classique et par une décharge MRPI [117].

En ce qui concerne les travaux effectués en machine à compression rapide, à notre connaissance deux études d'inflammation assistée par plasma ont été effectuées jusqu'à aujourd'hui. La première étude effectuée par Starikovskiy *et al.* [118] avait pour but de comprendre le phénomène d'inflammation de mélanges propane/EGR/air, l'un à $\phi = 0,4$ avec 30% d'EGR, et l'autre avec $\phi = 1$ et 5% d'EGR. Lors de cette étude la décharge a été initiée avant la compression et après la compression. Avant la compression la décharge se développe sur une longue distance du fait de la faible densité de gaz. Ceci induit une production d'intermédiaires stables tels que des aldéhydes. L'oxygène atomique produit dans la décharge est lui transformé en ozone, qui ensuite se décompose pendant la phase de compression, formant ainsi une large gamme de radicaux qui accéléreront le début de l'inflammation. Quand la décharge est initiée après la compression, la progression de la décharge est gênée

par la grande densité du gaz. Cependant, même dans ce cas, des radicaux sont produits et l'inflammation a lieu même en milieu pauvre.

La deuxième étude est effectuée avec la machine à compression rapide de l'université du Michigan [119]. Le but était de comparer le délai d'auto-inflammation et le délai d'inflammation assistée par une décharge de type arc (soit un plasma chaud) d'un mélange isooctane /O₂ /N₂ pour des richesses allant de 0,2 jusqu'à 1. L'une des premières conclusions est la réduction du délai d'inflammation lors de l'application de la décharge, comme le montre la Figure II.34.

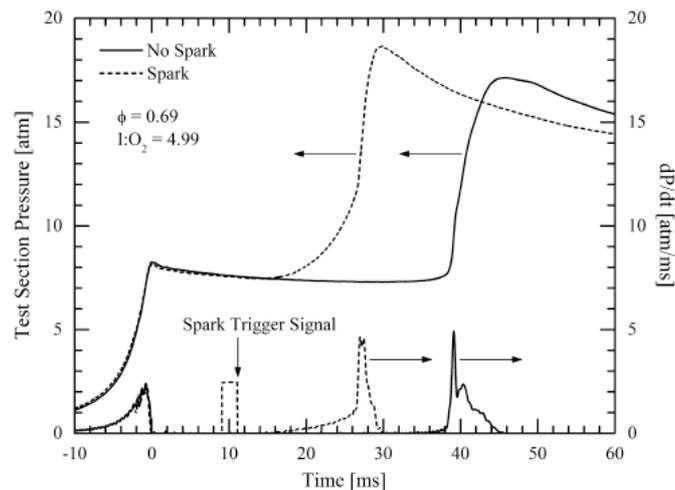


Figure II.34: Comparaison des profils de pression pour un mélange isooctane/O₂/N₂ dans un cas de combustion assistée par plasma et dans un cas d'auto-inflammation [119].

L'arc a une grande influence sur le délai quand il est initié très tôt. Lorsqu'il est initié plus tard cet effet se réduit. Parallèlement des expériences d'imagerie rapide de chimiluminescence ont été effectuées et ont montré que les vitesses de propagation de flamme sont, selon la richesse, situées entre 1 et 12 m/s. Ces expériences sont illustrées à la Figure II.35.

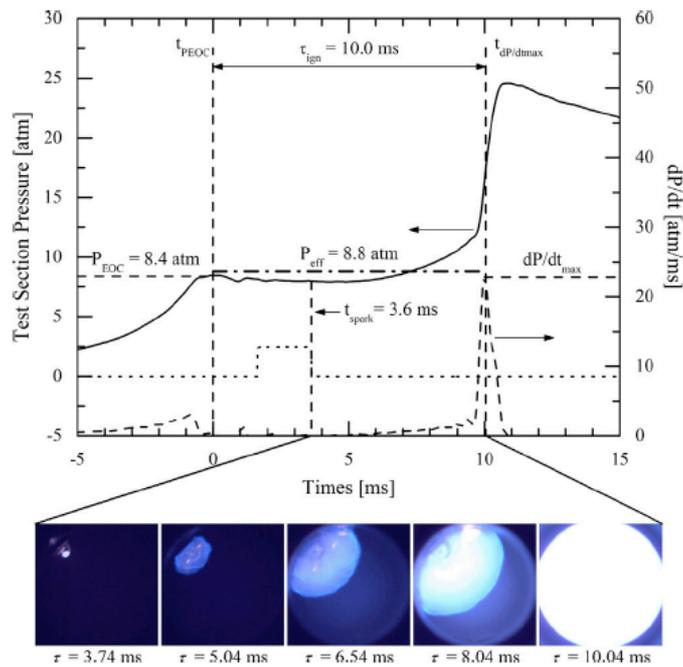


Figure II.35 : Séquence d'images obtenues par imagerie rapide le long du profil de pression pour un mélange iso-octane/ O_2/N_2 [119].

Récemment Kosarev *et al.* [120] ont fait une étude comparative aux limites d'auto-inflammation, dans des mélanges de $C_2H_2/O_2/Ar$, $C_2H_4/O_2/Ar$, $C_2H_6/O_2/Ar$, $C_2H_5OH/O_2/Ar$ avec $\Phi = 0,5$ et $\Phi = 1$ en auto-inflammation et inflammation assistée par une décharge nanoseconde dans un tube à onde de choc. Un bon accord entre les délais expérimentaux et la modélisation a été trouvé et l'analyse de sensibilité a permis de montrer que l'interaction entre l'hydrocarbure et les électrons peut affecter directement le délai d'inflammation par le biais d'une dissociation (pour C_2H_2 et C_2H_4) ou indirectement par l'ionisation électronique (C_2H_5OH). L'efficacité de la décharge dépend ainsi du carburant car ce dernier peut affecter l'énergie, la production des radicaux et la dynamique de l'oxygène moléculaire, source principale de collisions.

Afin d'étendre la compréhension du phénomène de l'inflammation assistée par plasma plusieurs études numériques ont été effectuées. Pour ces simulations, le processus est simplifié en considérant une séparation temporelle entre la décharge plasma et la combustion. La Figure II.36 illustre cette hypothèse de travail.

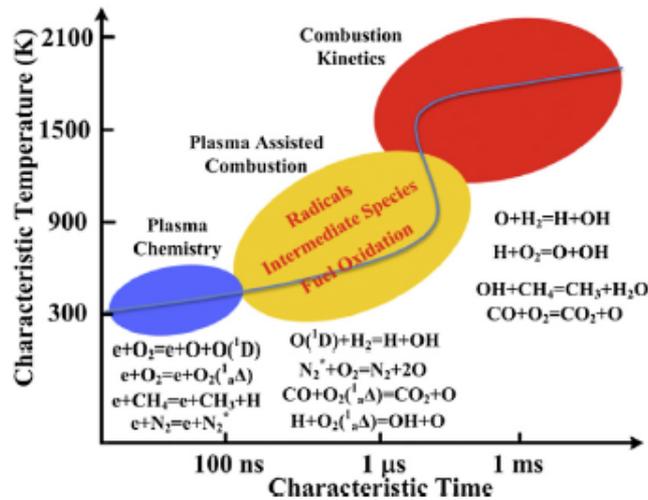


Figure II.36: Echelles de temps et de température pour le plasma et la combustion [89].

Lorsque les deux procédures de modélisation sont découplées, les données de sortie de la modélisation du plasma servent de conditions initiales de la modélisation de combustion (composition, température en particulier). Ainsi Han *et al.* [121] ont effectué une étude dans le cas d'un mélange méthane/air. Ils montrent que le champ électrique réduit joue un rôle essentiel dans l'initiation des réactions du plasma. A champ électrique réduit constant, plus la décharge dure longtemps, plus on formera de N_2 excité, ce qui augmente la quantité d'espèces très réactives dans le milieu. Cette étude a permis de montrer qu'à haute température la différence de délais entre l'auto-inflammation et l'inflammation assistée par plasma est faible, mais devient plus importante quand la température diminue.

Aleksandrov *et al.* [122] ont aussi effectué une étude numérique pour mieux comprendre la cinétique chimique de certains hydrocarbures dont la combustion est initiée par une décharge plasma froid. Malgré le grand manque de données sur les sections efficaces d'impact électronique des hydrocarbures, cette étude a montré que les ions négatifs n'ont pas une grande influence sur l'inflammation assistée par plasma, mais que leur déplacement génère néanmoins un mouvement de fluides. Par ailleurs le chauffage rapide peut avoir une grande influence sur la réduction du délai dans certains cas comme pour le mélange pour $C_2H_2/O_2/Ar$.

Nagaraja *et al.* [123] ont étudié numériquement l'influence d'une décharge DBD sur l'inflammation à basse pression (0,2 bar). Le mécanisme cinétique utilisé est une combinaison d'un mécanisme de basse température et un mécanisme de plasma incluant la cinétique des NO_x soit un mécanisme composé de 166 espèces et 611 réactions. A travers leurs calculs,

l'effet chimique du plasma a été identifié comme étant dû à la production des atomes O° , H° et du radical OH° . Cette production accélère l'arrachement d'hydrogène du fuel conduisant à l'augmentation de la vitesse d'oxydation. Les auteurs ont aussi conclu que la production du NO par impact électronique et collisions joue un rôle important dans les réactions de branchement conduisant ainsi à la réduction de délai.

Conclusion

Ce chapitre fait le point sur des connaissances actuelles dans les domaines de la combustion aux températures basses et intermédiaires pour quelques hydrocarbures, et de l'inflammation assistée par plasma.

A l'heure actuelle les voies réactionnelles et une grande partie des intermédiaires formés lors de l'auto-inflammation des alcanes sont connues, et pour la plupart quantifiées. De récents développements dans la détection d'espèces très instables [30], dans la description des réactions élémentaires, ou dans la compréhension du mécanisme cinétique impliqué dans l'auto-inflammation de combustibles plus complexes sont cependant à mentionner [31].

En ce qui concerne l'inflammation assistée par plasma, l'interaction entre les deux phénomènes (plasma et combustion) a été décrite et la possibilité de repousser les limites d'inflammabilité a été prouvée. Néanmoins il reste de nombreuses incertitudes sur le mécanisme mis en jeu dans ce couplage, et ce notamment aux basses températures [89].

Les travaux présentés dans ce manuscrit sur l'influence d'une décharge plasma DBD sur l'inflammation aux températures basses et intermédiaires sont ainsi complémentaires de l'état de l'art des connaissances actuelles.

III. Dispositifs expérimentaux

Sommaire

III. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	89
INTRODUCTION.....	93
1. LA MACHINE A COMPRESSION RAPIDE	93
1.a Conception mécanique.....	95
1.b Acquisition de données.....	98
1.c Température de cœur	100
1.d Conduite d'expériences	102
2. LA DECHARGE PLASMA	103
2.a Système d'électrode.....	103
2.b Couplage MCR-électrode SDBD.....	110
2.c Synchronisation du dispositif.....	111
2.d Calcul de l'énergie déposée	112
3. DETERMINATION DE DELAIS D'AUTO-INFLAMMATION	113
4. DISPOSITIF D'ANALYSES CHIMIQUES.....	115
4.a Système de prélèvement.....	115
4.b Analyse chromatographique.....	117
5. DISPOSITIF D'IMAGERIE SPECTRALE ET BIDIMENSIONNELLE.....	119
5.a Description des caméras	119
5.b Synchronisation	120
5.c Imagerie Spectrale.....	121
5.d Imagerie bidimensionnelle à travers le hublot central.....	124
5.d Imagerie rapide.....	125
6. OUTILS DE MODELISATION	127
6.a Le code de calcul : Chemkin.....	127
6.b Mécanismes chimiques.....	129
CONCLUSION	130

Introduction

Le chapitre 1 a montré l'importance de l'étude des mécanismes chimiques d'oxydation relatifs à la combustion dans les moteurs. Dans ce but un certain nombre de réacteurs peuvent être utilisés. La MCR est un réacteur de laboratoire dédié à l'étude du phénomène d'auto-inflammation dans des conditions homogènes de pression, température et composition.

Cet outil permet d'acquérir une large variété de données expérimentales à des pressions allant de 1 à 25 bar, et des températures de 600 à 1000 K. On peut ainsi mesurer les délais de flamme froide et d'auto-inflammation, ou encore les fractions molaires des intermédiaires réactionnels formés pendant ce délai. Ces données expérimentales sont nécessaires à la validation de mécanismes cinétiques.

Lors de ces travaux, la MCR a été couplée à une électrode délivrant une décharge plasma afin d'étudier les mécanismes physico-chimiques de l'inflammation assistée par plasma. Un certain nombre d'adaptations ont ainsi été faites au fonctionnement, au pilotage et à la synchronisation de la MCR.

Ce chapitre débutera par une description de la MCR de Lille. L'électrode destinée à produire la décharge plasma, développée au LPP, sera ensuite détaillée. On présentera alors les dispositifs d'analyse chimique des prélèvements effectués dans la MCR, de spectroscopie d'émission ainsi que d'imagerie. On conclura par une description des méthodes de modélisation cinétique.

1. La machine à compression rapide

La MCR a été développée dans le but de provoquer l'auto-inflammation par une compression rapide et unique. Dans ce but, et afin de pouvoir permettre la mesure de délais d'auto-inflammation, une MCR doit satisfaire les conditions suivantes [124]:

- Une compression rapide afin de réduire les pertes de chaleur et limiter la possibilité de réactivité pendant la phase de compression,
- Eviter le rebond du piston en fin de compression, afin d'éviter toute détente pouvant provoquer un refroidissement du mélange après la fin de compression,
- Bannir toute lubrification du cylindre pour éviter toute contamination ou effet de catalyse du milieu réactionnel,

- Permettre la mesure de la pression et de la position du piston en fonction du temps,
- Pouvoir étudier une large gamme de conditions expérimentales par une variation du taux de compression, des pressions ou températures initiales,

Le domaine de température typiquement accessible à une MCR est compris entre 600 et 1000 K. A ce titre, cet outil est complémentaire d'autres réacteurs de laboratoire :

- Les tubes à onde de choc dans lesquels des températures comprises entre 1000 et 2000 K [125] peuvent être atteintes en sélectionnant des mélanges de gaz inertes adéquats [126].
- Les réacteurs ouverts, comme le JSR (Jet Stirred Reactor) [127] ou le PFR (Plug Flow Reactor) [128] où un mélange dilué de combustible, de comburant et d'un gaz inerte est introduit de façon à faciliter le mélange. Il traverse le réacteur avec un temps de séjour fixe, dans un domaine de températures comprises entre 600 et 1200 K, et des pressions comprises entre 1 et 10 bar. Les gammes de températures ainsi que de temps caractéristiques couverts par ces réacteurs sont résumées sur la Figure III.1.

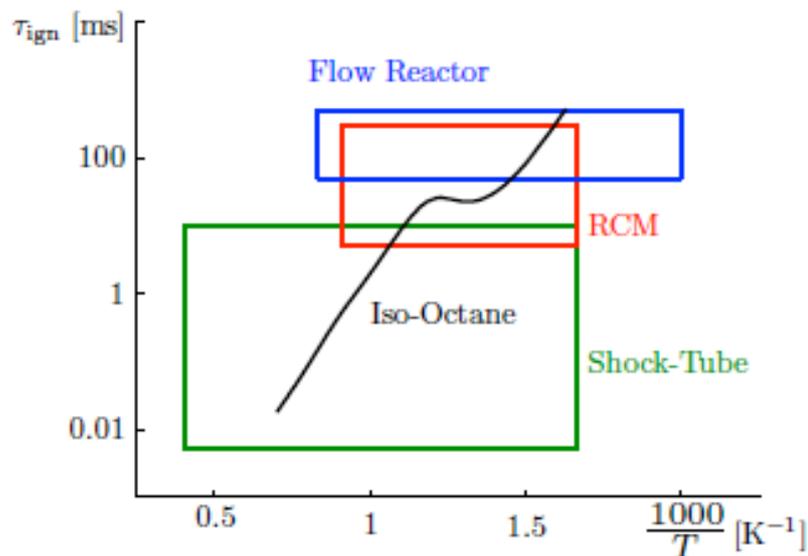


Figure III.1 : Gamme de températures et de temps caractéristiques relatifs aux différents réacteurs homogènes utilisés pour l'étude de l'oxydation de carburants [129].

La première machine à compression rapide fut inventée par Falk en 1906 [130], sur une suggestion de Nernst, dans le but premier de mesurer les températures d'auto-inflammation des gaz par compression, et cela en lien avec la thématique de la sécurité dans les mines.

C'est la chute d'un poids qui enfonçait le piston dans le cylindre de compression. La Figure III.2 montre un schéma de cette machine.

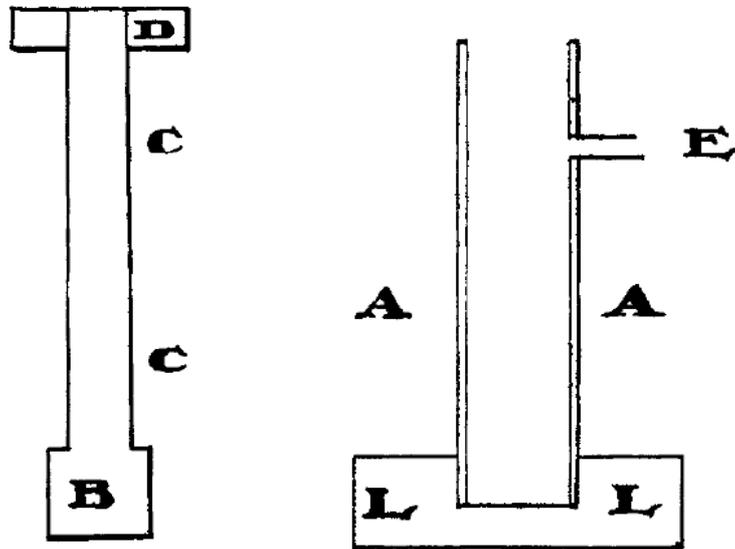


Figure III.2: Schéma de la machine à compression rapide de Falk [130].

La MCR de l'Université de Lille, au même titre que d'autres dans le monde [131–135], vise à l'étude homogène de la réactivité. A ce titre, on cherche à minimiser l'effet de la turbulence ou de la stratification de la charge, à l'opposé d'autres appareillages qui ont pour but l'étude des interactions entre turbulence et réactivité [136], ou encore les techniques d'injection par spray [137].

1.a Conception mécanique

La MCR de Lille a été développée à partir de 1988 et a depuis servi pour de nombreux travaux de recherche dont on peut citer [32,44,138–140]. Elle dispose d'un certain nombre d'originalités qui seront brièvement décrites dans les paragraphes suivants. Elle est composée de deux pistons : un piston moteur et un piston compresseur. Le mouvement de ces deux pistons est rendu solidaire par un chariot-came fixé au piston moteur, et dans lequel glissent des galets fixés au piston compresseur. Une expérience de compression débute par l'abaissement d'un doigt pneumatique entraîné par un vérin, lequel est piloté par le système de commande et d'acquisition de la MCR. Le piston moteur, entraîné par de l'air comprimé, entraîne le chariot-came qui coulisse sur ses galets, ce qui provoque le déplacement du piston compresseur. Une photo de la MCR est présentée sur la Figure III.3.

Cette conception à angle droit présente l'avantage du découplage du mouvement du piston compresseur et du piston moteur, ce qui garantit un volume constant en fin de compression en évitant ainsi les problèmes de rebond. La Figure III.3 montre aussi une photo du chariot came illustrant cette conception en angle droit des deux pistons moteur et compresseur.



Figure III.3: a) Photo d'ensemble de la MCR de Lille. b) Vue de haut du couplage mécanique des deux pistons.

La chambre de combustion est construite en acier inoxydable du type Z2CN1810 et équipée de trois accès optiques : deux latéraux et un frontal. Ses caractéristiques géométriques sont :

- Diamètre : 50 mm
- Profondeur au point mort haut : 17 mm
- Course du piston : 200 mm
- Volume au point mort haut : 33 cm³

La Machine à Compression Rapide de Lille est équipée d'un piston rainuré qui reprend la géométrie suggérée par Lee *et al.* [37] afin de limiter les mouvements de fluide en fin de compression et éviter la création d'un vortex induisant une inhomogénéité de température au sein de la chambre, comme illustré sur la Figure III.4. La rainure permet en effet la capture de la couche limite pendant la phase de compression.

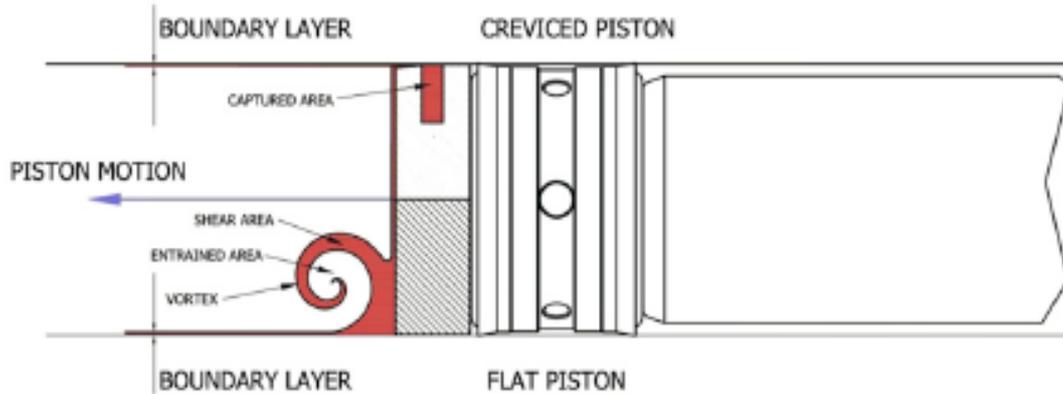


Figure III.4: Comparaison entre l'effet de l'utilisation d'un piston plat et d'un piston rainuré sur la création d'inhomogénéité au sein de la chambre de combustion d'une machine à compression rapide [141].

Le système de chauffage de la MCR a été amélioré lors de ces travaux (Figure III.5). En effet des colliers chauffants recouvrent l'intégralité de la course du piston compresseur ainsi que la chambre de combustion. Ils permettent le contrôle de la température initiale dans la chambre de combustion entre 30°C et 90°C. Ces colliers sont alimentés par des alimentations 0-24V dont la tension est équilibrée afin d'homogénéiser la température. La

Figure III.5 montre le profil longitudinal de température dans la chambre de combustion au point mort bas.

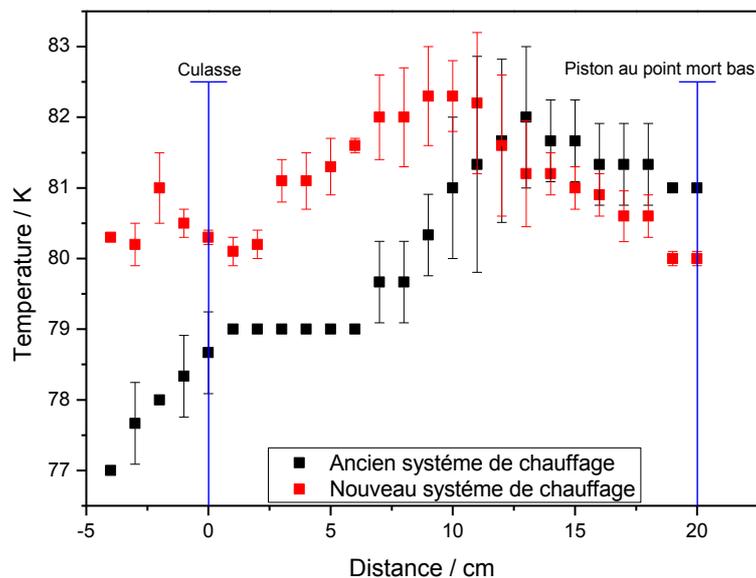


Figure III.5: Comparaison des profils longitudinaux de température initiale entre l'ancien et le nouveau système de chauffage, pour une consigne de 80°C, au sein de la chambre de combustion de la MCR.

Le changement du système de chauffage a permis de réduire l'écart de température par rapport à la consigne de $\pm 2^\circ\text{C}$ à $\pm 1^\circ\text{C}$.

1.b Acquisition de données

La MCR est pilotée par un ordinateur à l'aide d'une carte d'acquisition et de commande National Instruments contrôlée par le logiciel Labview 8.5. Les signaux de pression, du photomultiplicateur, du déplacement du piston, du début d'acquisition des caméras et du déclenchement de la décharge sont recueillis avec un pas de $40\ \mu\text{s}$ sur un temps total d'acquisition de 2 s.

La pression au sein de la chambre de combustion est mesurée à l'aide de deux capteurs piézoélectriques Kistler 601A et 6052. Ce dernier est protégé contre les chocs thermiques de par sa conception et son montage en retrait de la chambre, ce qui permet une mesure de la pression plus précise, surtout au moment de l'inflammation. Ces deux capteurs sont reliés à des amplificateurs de charge (amplificateurs Kistler 5018 et 5007) permettant de transformer la charge en signal de tension. La

Figure III.6 montre les profils de pression recueillis par les deux capteurs lors de la compression d'une charge atmosphérique d'air et lors d'une expérience de combustion assistée par plasma d'un mélange stœchiométrique $n\text{-C}_7\text{H}_{16}/\text{O}_2/\text{N}_2$ avec $P_{\text{TDC}} = 1.55\ \text{bar}$ et $T_c = 650\ \text{K}$. On note que la différence de pression entre les deux capteurs en fin de compression est de $\pm 0,5\ \text{bar}$ pour une pression au point mort haut de 24 bar, une plus grande différence est observée en fin du phénomène d'inflammation. L'incidence sur la température de cœur est de 3 K.

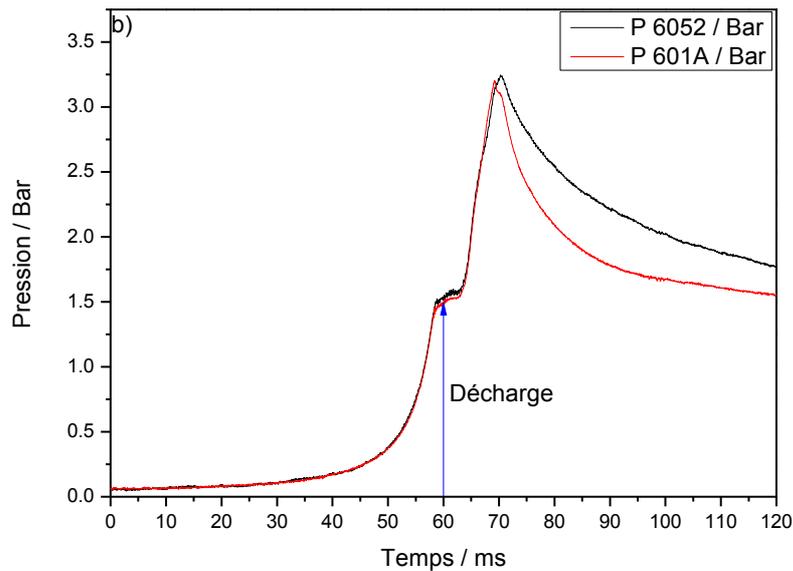
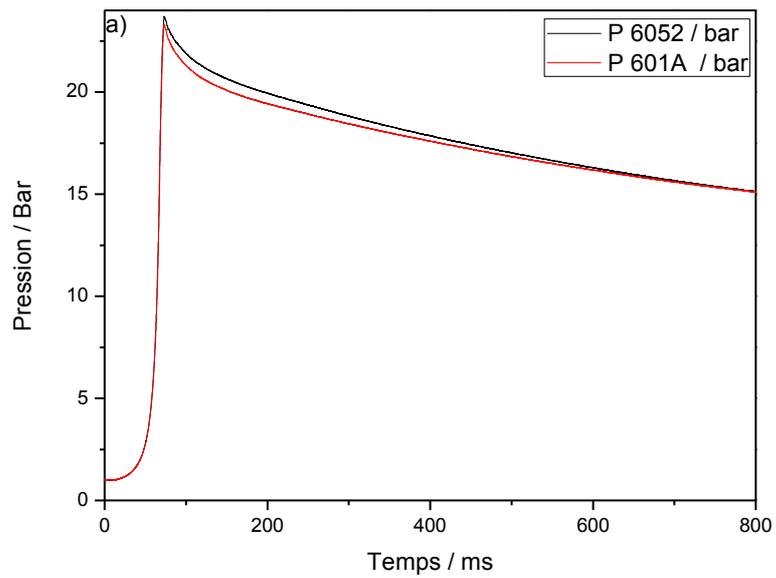


Figure III.6: Comparaison des profils de pression issus de deux capteurs de pression installés au sein de la chambre de combustion : a) en milieu non réactif pour un mélange d'air b) en milieu réactif pour un mélange stœchiométrique $n\text{-C}_7\text{H}_{16}/\text{O}_2/\text{N}_2$ avec $P_{\text{TDC}} = 1.55$ Bar et $T_c = 650$ K.

La position du piston compresseur notamment PMH est mesurée par un opto-coupleur de type Honeywell HOA 20001-001. Il est constitué d'une diode infrarouge et d'un récepteur placés sur le piston compresseur, qui se déplace devant un peigne optique fixe dont les ouvertures

ont une largeur de 1mm. Ce capteur permet donc une mesure de la position du piston pendant la compression avec une précision au millimètre près.

L'émission lumineuse est recueillie à travers un hublot latéral en suprasil par un photomultiplicateur du type RCA IP21. Celui-ci est placé derrière un filtre passe-bande centré à 405 nm, afin de détecter l'émission du formaldéhyde excité formé pendant la flamme froide. Un schéma synoptique des signaux recueillis lors des essais en MCR est présenté sur la Figure III.7.

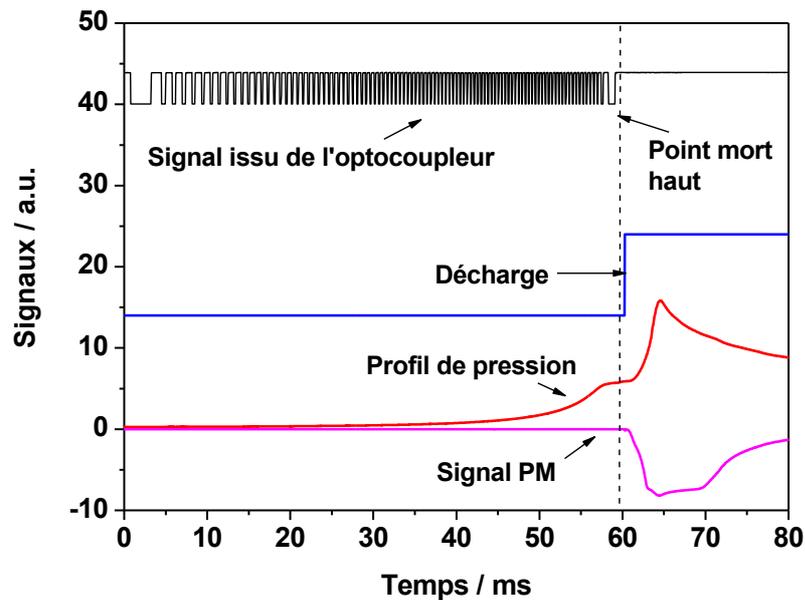


Figure III.7: Ensemble des signaux recueillis lors d'une expérience avec la MCR couplée avec la décharge plasma. $t = 0$ correspond au début de la compression.

1.c Température de cœur

La mesure de température des gaz dans la chambre de combustion est une opération difficile. L'utilisation de thermocouples [142] est en effet de nature à modifier l'écoulement lors de la compression, et les méthodes optiques [143] nécessitent l'ajout d'un traceur qui serait susceptible de modifier la réactivité du combustible étudié. Pour ces raisons, on calcule la température des gaz au point mort haut à l'aide de la loi isentropique, selon le modèle largement accepté et validé [66,144] du « cœur adiabatique ». Celui-ci considère un cœur adiabatique qui n'est pas affecté directement par les pertes thermiques. L'absence de mouvements convectifs limite en effet l'effet thermique des parois à la couche limite thermique. Les pertes de chaleur ont pour conséquence de réduire progressivement le volume

du cœur adiabatique, tandis que la couche limite s'élargit. Le temps de compression de la MCR a ainsi été délibérément fixé à 60 ms afin de limiter les mouvements de fluides en fin de compression. La température de cœur est calculée par un calcul itératif à partir de l'expression suivante :

$$\int_{T_0}^{T_C} \frac{\gamma}{\gamma-1} + \frac{dT}{T} = \ln \frac{P_1}{P_0} \quad (\text{Equation 1})$$

Avec :

- T_C : température du cœur en fin de compression (PMH).

- T_0 : température au point mort bas (PMB).

- γ : rapport des capacités calorifiques molaires.

- P_1 : pression en fin de compression (PMH).

- P_0 : pression au point mort bas (PMB).

Le rapport des capacités calorifiques molaires s'écrit sous la forme d'un polynôme dans le formalisme de la NASA :

$$\frac{\gamma}{\gamma-1} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 \quad (\text{Equation 2})$$

Où a_1, a_2, a_3, a_4, a_5 sont les coefficients du polynôme calculés avec le logiciel THERM [145] quand ils sont indisponibles dans la littérature.

La pression initiale est mesurée avec une jauge MKS Baratron 0-1000 Torr de modèle 627D13TDC1B. La température initiale est déterminée par un thermocouple du type K dont l'extrémité pénètre de 1 mm dans la chambre de combustion. La pression au point mort haut est déterminée à partir des profils de pression obtenus à l'aide des capteurs piézoélectriques.

Des mesures de température par diffusion Rayleigh réalisées par Desgroux *et al.* [146] ont montré que la valeur de température de cœur mesurée au point mort haut est proche de celle de l'hypothèse du cœur adiabatique. D'autres mesures effectuées par des micro-thermocouples par Desgroux *et al.* [142] dans des milieux réactifs et non réactifs ont permis d'obtenir l'évolution temporelle de la température pour quelques positions de la chambre de

combustion après la compression. Elles montrent que sous l'effet des pertes thermiques aux parois le volume de cœur se réduit mais le cœur se maintient pendant 200 ms après la fin de la compression. Les résultats obtenus sont également comparables avec l'hypothèse du cœur adiabatique. Cette hypothèse de cœur adiabatique a également été confirmée à l'aide de modélisation d'écoulements [147].

1.d Conduite d'expériences

Les mélanges combustible/comburant/diluant sont introduits sous forme de gaz dans la chambre de combustion. Ces mélanges sont préparés par la méthode des pressions partielles dans un bâti de dilution, dont une photo est montrée Figure III.8. Ce dernier est équipé de deux jauges de pression du type MKS Baratron, la première de modèle 627D12TDC1B ayant une gamme de mesure de 0-100 Torr, et la deuxième de modèle 627D13TDC1B une gamme de mesure de 0-1000 Torr. Les mélanges sont préparés en introduisant tout d'abord l'hydrocarbure, pour ensuite ajouter le dioxygène et finir par le diluant. Les hydrocarbures liquides sont introduits par évaporation à l'aide d'une ampoule, cette dernière subit plusieurs dégazages à l'azote liquide afin d'éliminer toute trace d'éventuels gaz dissouts. Les mélanges sont préparés la veille pour le lendemain, afin de s'assurer de leur homogénéité. Le Tableau 4 résume les compositions de l'ensemble des mélanges utilisés.



Figure III.8: Photo du bâti de dilution utilisé pour la préparation des mélanges étudiés.

Dans leur revue [141], Sung et Curran estiment que la plus grande source d'incertitude lors des expériences en MCR réside dans un mauvais contrôle des conditions initiales et plus

particulièrement la pression initiale au point mort bas. Un grand soin a de ce fait été pris lors de la réalisation des expériences présentées dans ce manuscrit au contrôle de ces conditions initiales.

Tableau 4: Composition des mélanges réactifs étudiés lors de ces travaux de thèse.

Mixture	Φ	$X_{\text{combustible}}$	X_{O_2}	X_{inerte}
CH ₄ /O ₂ /Ar	1	0.0941	0.1909	0.7149
CH ₄ /O ₂ /Ar	0.5	0.0499	0.1995	0.7506
CH ₄ /O ₂ /Ar	0.3	0.0305	0.2035	0.7658
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀ /O ₂ /N ₂	1	0.0313	0.2034	0.7652
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀ /O ₂ /Ar	1	0.0313	0.2034	0.7652
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆ /O ₂ /N ₂	1	0.0190	0.2060	0.7749
C ₈ H ₁₈ /O ₂ /N ₂	1	0.0165	0.2065	0.7770
C ₈ H ₁₈ /O ₂ /Ar	1	0.0165	0.2065	0.7770

2. La décharge plasma

Ce paragraphe a pour but de présenter le système d'électrode, son couplage avec la MCR, et la synchronisation des deux dispositifs.

2.a Système d'électrode

Une décharge surfacique nanoseconde à barrière diélectrique a été utilisée dans le but d'initier l'inflammation à hautes pressions [148]. L'électrode délivrant cette décharge, développée au Laboratoire de Physique des Plasma (LPP), a été substituée à la culasse de la chambre de combustion de la MCR. Ce système a été décrit en détail dans [95], et est représenté à la Figure III.9. Il est constitué d'une électrode centrale haute tension, connectée à une surface en cuivre bombée de 2 mm d'épaisseur et de 20 mm de diamètre. L'électrode basse tension est composée d'aluminium, avec un diamètre intérieur de 20 mm et un diamètre extérieur de 50 mm. Un film diélectrique en PVC de 0.3 mm d'épaisseur est placé entre les deux électrodes.

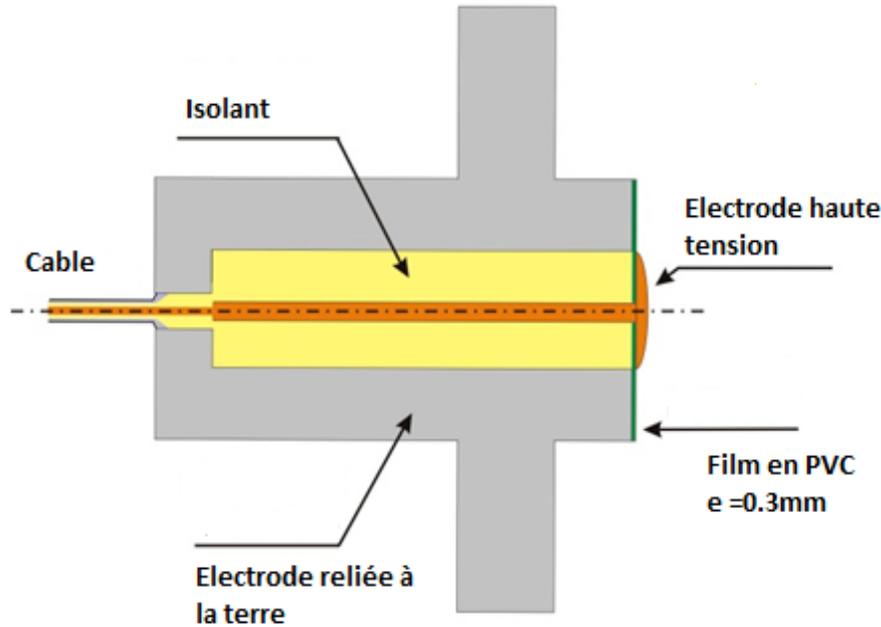


Figure III.9: Schéma décrivant le système d'électrode produisant la décharge SDBD.

Ce système d'électrode est relié à un générateur haute tension FID Technology FPG2003NM par un câble BNC haute tension de type RG213U de 30 m de longueur et d'impédance 50Ω . Pour ces expériences deux générateurs ont été utilisés : l'un est optimisé pour délivrer des impulsions de polarité positive et l'autre pour des impulsions de polarité négative. La durée de l'impulsion δ est de 20 ns et le temps de montée de 0.5 ns, pour une tension à la sortie du générateur comprise entre 12 et 30 kV.

L'impulsion se propage le long du câble. La propagation du signal ainsi que sa réflexion peut obéir à la théorie des lignes de transmission [149] si et seulement si :

$$l \gg \delta \cdot V_S \quad (\text{Equation 3})$$

où V_S est la vitesse de propagation d'un signal dans un long câble. Dans un câble isolé par le polyéthylène, comme dans notre cas, cette vitesse de propagation est égale à $V_S = 20 \text{ cm / ns}$ [149]. En tenant compte des conditions expérimentales et de la condition décrite dans l'équation 3 la propagation du signal dans notre dispositif expérimental obéit à la théorie des lignes de transmission. De ce fait la tension effective appliquée à l'électrode est le double de l'amplitude du signal qui se propage dans le câble.

Pour la mesure du courant électrique, il est aussi important de noter que l'impédance au sein du système de l'électrode est supérieure à 50Ω du fait de la présence du film diélectrique qui

interdit le court circuit. Donc l'impulsion du courant électrique réfléchi est considérée comme la réflexion d'un signal d'impédance de 50Ω dans une ligne à une impédance infinie. Une inversion de polarité est donc observée sur l'impulsion réfléchi.

Au sein du câble reliant le générateur haute tension à l'électrode, deux détecteurs électriques, appelés Back Current Shunts (BCS), sont installés. Ces systèmes sont composés de 14 résistances de $2,2 \Omega$ montées en parallèle, comme illustré sur la Figure III.10. Le premier BCS est situé à 15 m de l'électrode : il est destiné à la mesure de la tension appliquée, cette tension est déduite de la mesure du courant électrique multiplié par la résistance du câble à savoir 50Ω . A partir des oscillogrammes obtenus on peut extraire l'énergie déposée lors de la décharge par la procédure explicitée à la section III.2d). Le deuxième BCS est placé à 1 m de l'électrode, et sert à déterminer le temps auquel la décharge est provoquée dans le milieu.

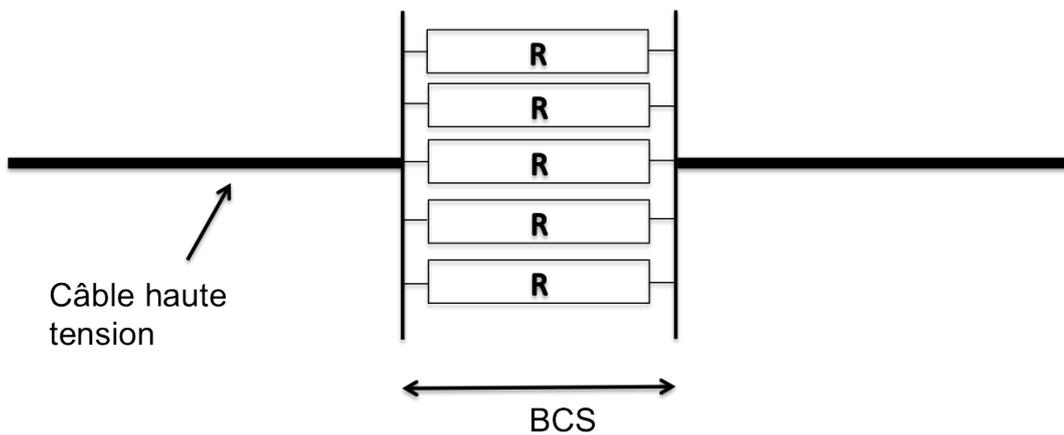


Figure III.10: Schéma d'une sonde d'échantillonnage électrique ou Back-Current Shunt (BCS) permettant la mesure de la tension ainsi que de l'énergie déposée lors de l'application d'une décharge plasma. Sur les 14 résistances réellement présentes, seules 5 sont représentées ici.

La présence des 14 résistances induit une atténuation de la tension. Le coefficient d'atténuation comme décrit dans [149] s'écrit :

$$\alpha = \frac{U_{\text{câble}}}{U_{\text{BCS}}} = \frac{R_{\text{câble}}}{R_{\text{BCS}}} \quad (\text{Equation 4})$$

Où $U_{\text{câble}}$ et U_{BCS} sont respectivement la tension dans le câble et au sein du BCS, $R_{\text{câble}}$ et R_{BCS} sont respectivement la résistance au sein du câble et au sein du back current shunt. Par conséquent $R_{\text{BCS}} = 2,2 / 14 = 0,157 \Omega$ et $R_{\text{câble}} = 50 \Omega$ donc $\alpha \approx 318,5$. Le signal BCS est

enregistré par un oscilloscope LeCroy WaveRunner 600 MHz équipé d'atténuateurs d'une dizaine de dB afin de protéger l'oscilloscope. Ainsi le rapport entre la tension mesurée et celle au sein du BCS est :

$$\frac{U_{mesuré}}{U_{BCS}} = e^{-0.05.D} \quad (\text{Equation 5})$$

Où D est le coefficient d'atténuation en dB. Pour finir la tension au sein du câble peut s'écrire :

$$U_{câble} = U_{mesuré} \cdot \alpha \cdot e^{0.05.D} \quad (\text{Equation 6})$$

La Figure III.11 montre un exemple d'oscillogramme obtenu grâce au BCS 1.

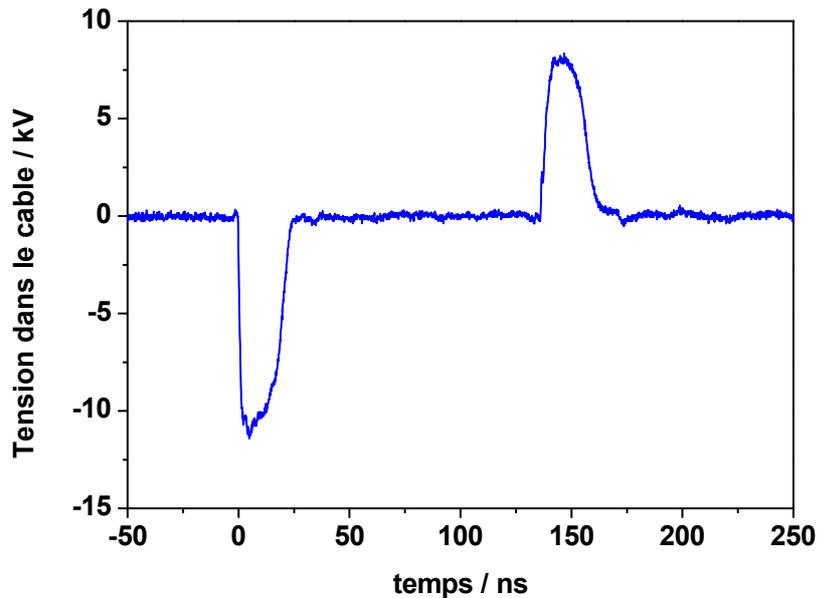


Figure III.11: Exemple d'oscillogramme obtenu lors d'une expérience d'inflammation assistée par plasma en polarité négative dans un mélange stœchiométrique $n\text{-C}_7\text{H}_{16}/\text{O}_2/\text{N}_2$ avec $P_{\text{TDC}} = 1.55$ Bar et $T_c = 650$ K.

Des études menées au LPP ont permis de caractériser la morphologie de la décharge en milieu non réactif au sein d'une cellule haute pression en acier inoxydable munie de trois hublots d'un diamètre de 50 mm. Cette cellule permet d'atteindre des conditions de densité proche de celle atteinte au sein de la chambre de combustion de la MCR. Cette cellule est équipée de deux jauges de pression, l'une de type Pfeiffer PCR-280 pour la mesure des pressions inférieures à 1 Torr et l'autre de type SMC ISE 30 pour les pressions supérieures à 1 Torr.

Ces études sont détaillées dans [95–97,150]. Le dispositif expérimental est montré sur la Figure III.12. La cellule haute pression est placée face à une caméra intensifiée Andor istar DH-734 reliée à un objectif Pentax YK 5028. Un générateur de délai est utilisé afin de déclencher la caméra à un instant choisi pendant ou après la décharge. La résolution de la caméra est de 1024×1024 Pixels. La taille d'un pixel sur le capteur est de $13 \mu\text{m}$.

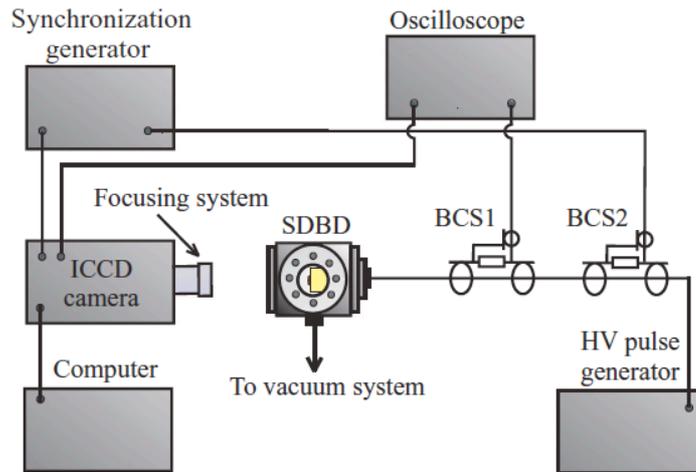


Figure III.12 : Schéma du dispositif expérimental disponible au LPP destiné à l'étude de la morphologie de la décharge SDBD en milieu non réactif [29,32].

Les images obtenues grâce à ce dispositif ont permis d'étudier la morphologie de la décharge et son développement dans le cadre de la thèse de Stepanyan [97]. Ces images sont illustrées sur les Figure III.13 et 14.

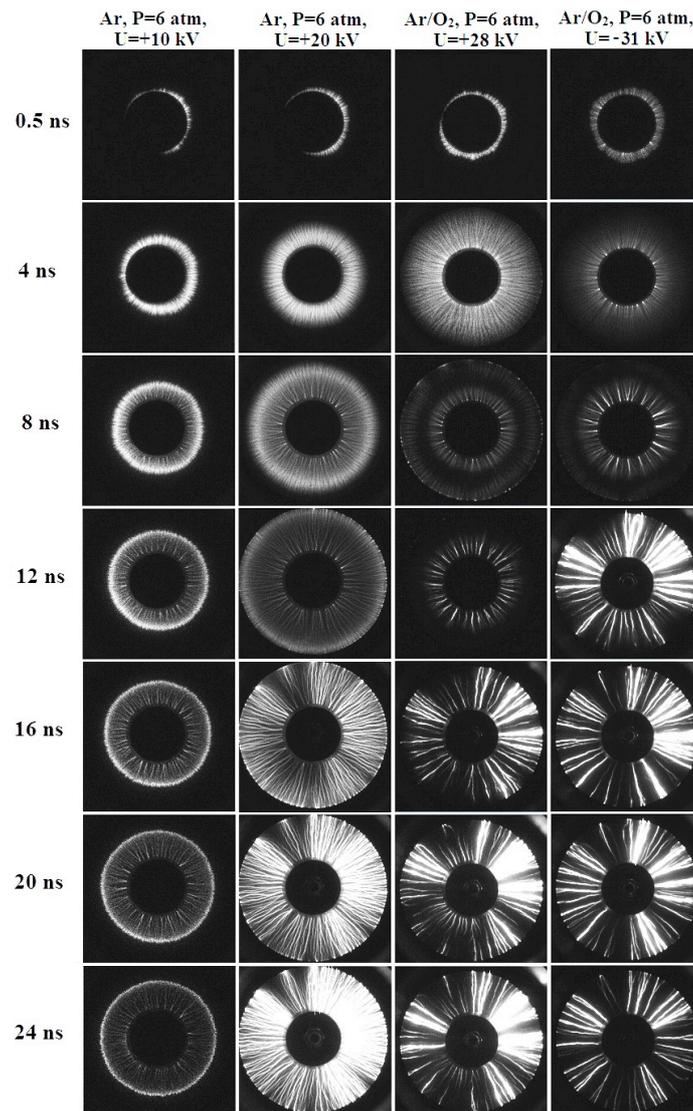


Figure III.13: Images de la décharge SDBD dans un milieu non réactif (Ar ; Ar/O₂) à une pression de 6 bar pour une polarité positive et négative pour différents temps. La porte de la caméra est de 2 ns [95].

La Figure III.13 montre qu'en variant la tension, la polarité ainsi que la composition des gaz, la décharge passe d'une structure uniforme à une structure plus filamentaire. De plus la décharge change de structure au cours de son développement en passant d'une structure uniforme à une structure filamentaire. Afin de mieux caractériser ce changement, une seconde étude a été menée en utilisant l'air synthétique (20% O₂ et 80% N₂) à une pression de P= 3 bar, et U= - 47 kV.

La Figure III.14 montre les résultats obtenus. La porte de la caméra a été fixée à 2 ns.

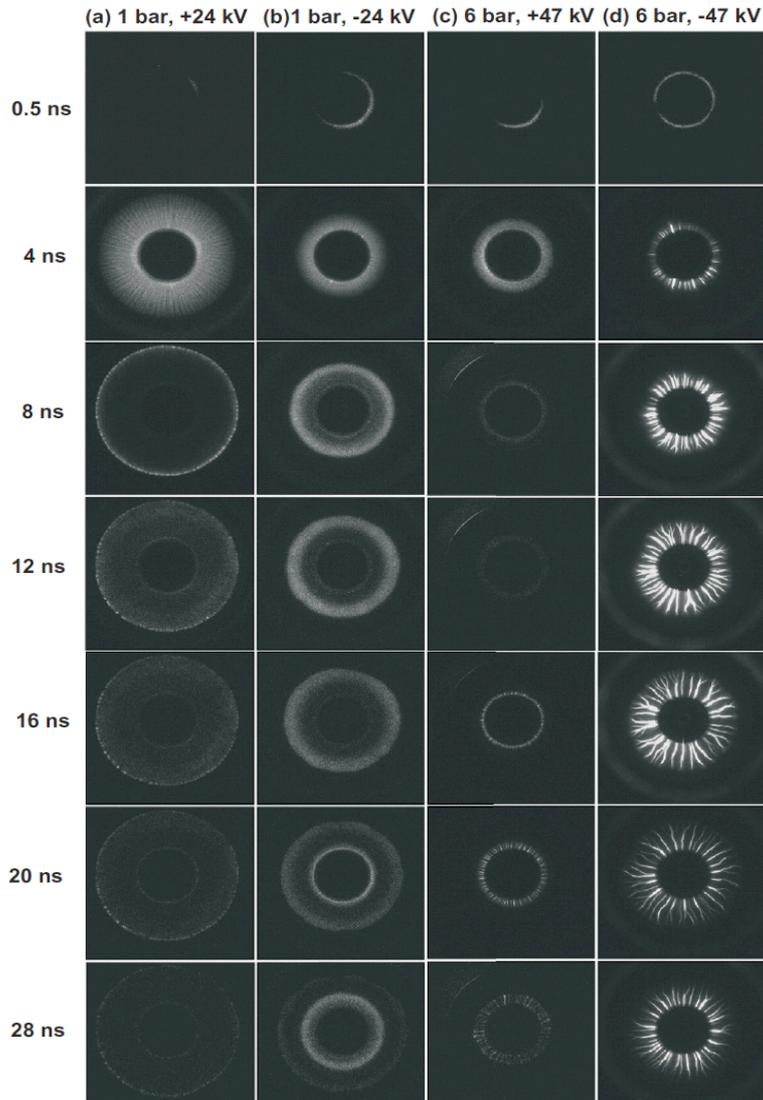


Figure III.14: Images de la décharge SDBD obtenues au LPP dans de l'air synthétique (20% O₂ et 80% N₂) pour des pressions de 1 et 6 bar, deux tensions à l'électrode (24 et 47 kV), deux (positive et négative) et à différents temps. La porte de la caméra est de 2 ns.

On remarque à partir de la Figure III.14 qu'en variant la densité dans le milieu la décharge passe d'une structure homogène à une structure filamentaire. Par ailleurs ce changement de structure peut se faire au cours du développement de la décharge, comme on peut l'observer à la Figure III.15.

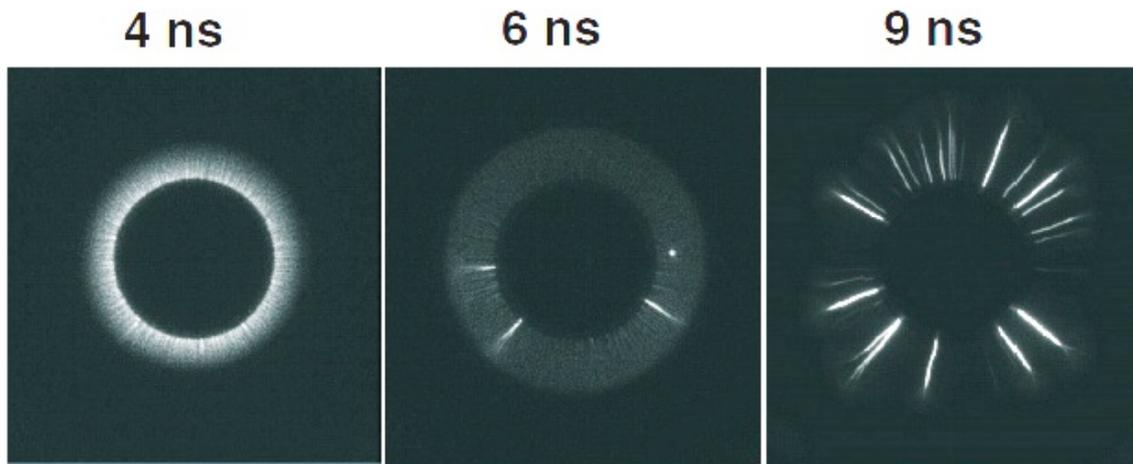


Figure III.15 : Images montrant le processus de transition de la décharge SDBD du quasi uniforme au mode filamentaire dans de l'air synthétique (20% O₂ et 80% N₂) pour une pression P =3 bar, U= -47 kV. La porte de la caméra est de 2 ns [32].

2.b Couplage MCR-électrode SDBD

Le système d'électrode SDBD est installé en lieu et place de la culasse de la chambre de combustion. Cette configuration permet que la décharge plasma se développe du côté opposé au piston compresseur, comme le montre la Figure III.16. Cette configuration permet de visualiser le front de flamme induit par la décharge à travers un des hublots latéraux. Afin d'assurer l'homogénéité de la température au sein de la chambre de combustion, lors de l'installation du système d'électrode un temps de 2h minimum de chauffe est respecté.

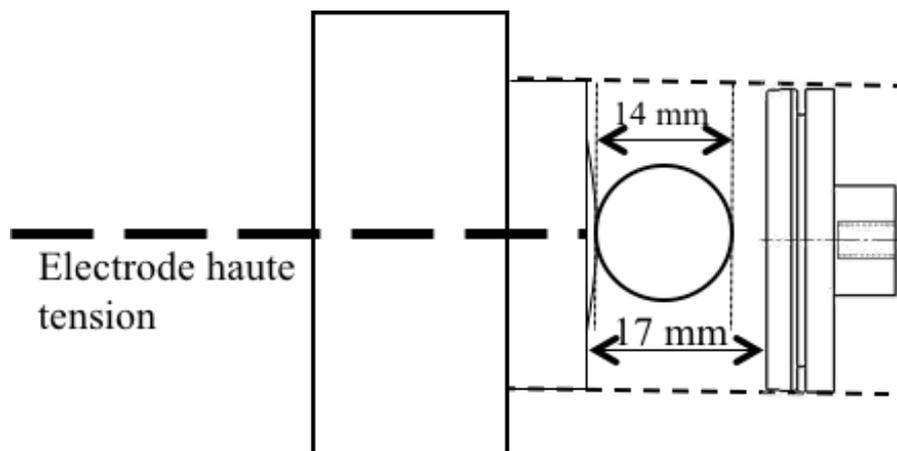


Figure III.16: Schéma illustratif du positionnement du système d'électrode permettant d'obtenir la décharge SDBD au sein de la chambre de combustion de la MCR.

2.c Synchronisation du dispositif

Un schéma de synchronisation a été mis en place dans le but de déclencher la décharge au point mort haut de la MCR, avec une tolérance limite de 3 ms après celui-ci. Un signal TTL issu du capteur de déplacement solidaire du piston compresseur de la MCR déclenche un générateur de délai Stanford Research Instruments DG 645, lequel déclenche le générateur haute tension après un délai de 60 ms correspondant au temps de compression.

Une fois le générateur haute tension déclenché, l'impulsion se propage le long du câble en passant les deux BCS, avant d'arriver au système d'électrode. A l'aide du BCS 2 le temps de déclenchement de la décharge est transmis au système d'acquisition de la MCR. La Figure III.17 synthétise les différentes étapes de synchronisation lors d'une expérience d'inflammation assistée par plasma en machine à compression rapide.

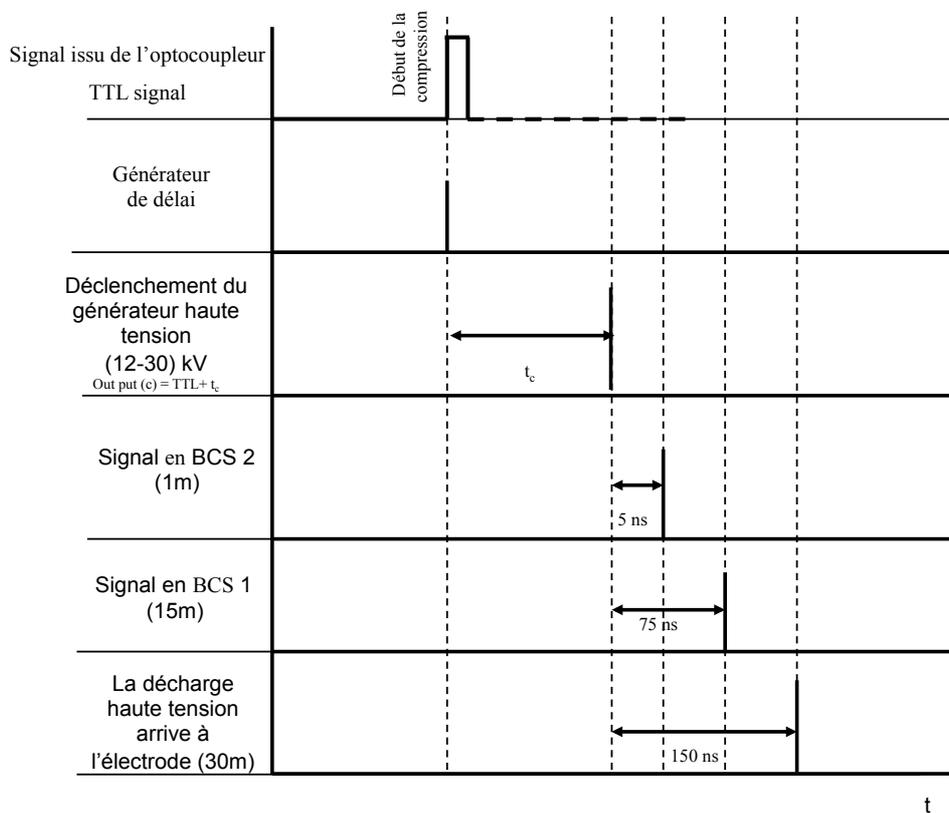
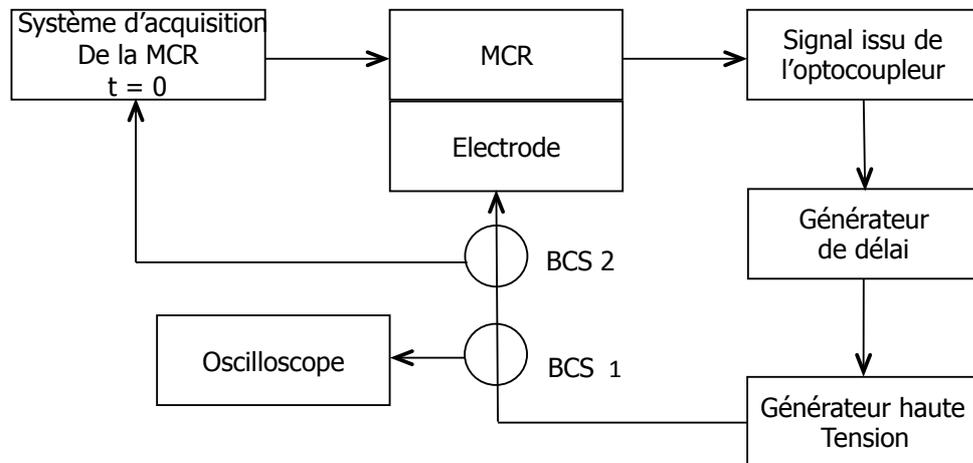


Figure III.17 : Schéma résumant la synchronisation du dispositif expérimental ainsi que son chronogramme lors d'une inflammation assistée par plasma en machine à compression rapide.

2.d Calcul de l'énergie déposée

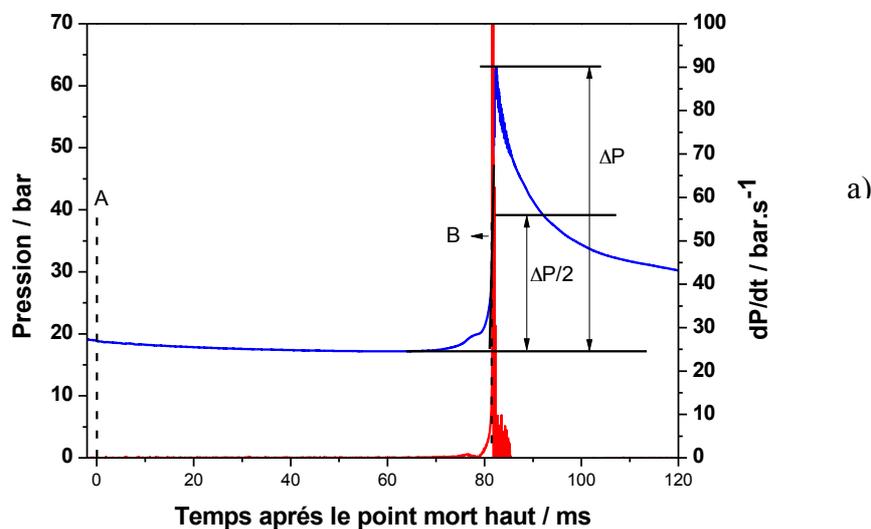
La tension ainsi que l'énergie déposée sont calculées à partir des oscillogrammes obtenus grâce au premier BCS. Un exemple d'oscillogramme est présenté sur la Figure III.11.

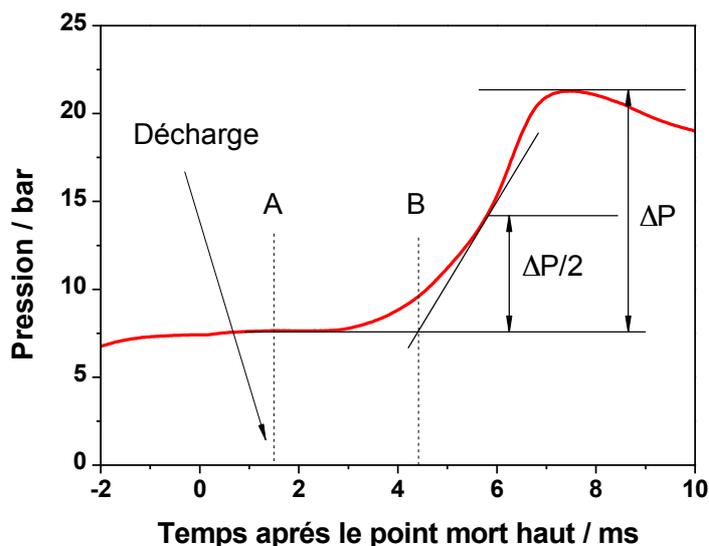
L'énergie déposée est égale à la soustraction de l'aire de l'impulsion réfléchiée à celle de l'impulsion incidente, à laquelle on soustrait l'énergie correspondant à la charge du condensateur de l'électrode. Cette dernière est déterminée expérimentalement en mettant un film diélectrique devant le système d'électrode et en calculant l'énergie absorbée par l'électrode sans développement de la décharge dans les mêmes conditions de densité de gaz.

3. Détermination de délais d'auto-inflammation

Lors d'une expérience en MCR, le mélange combustible/comburant/inerte est introduit dans la chambre de combustion avec une pression initiale P_0 . La pression dans le canon à air est ajustée afin d'obtenir un temps de compression de 60 ms.

Le délai d'auto-inflammation est défini comme le temps entre la fin de compression correspondant au Point Mort Haut (PMH) et le temps d'auto-inflammation. Le délai d'inflammation lors d'expériences d'inflammation assistée par plasma (PAI) est défini comme le laps de temps entre la décharge et le temps d'inflammation. Pour l'ensemble de ces travaux le temps d'inflammation est obtenu à partir des profils de pression par la méthode des tangentes illustrée sur la Figure III.18.





b)

Figure III.18: Schéma montrant la détermination du temps d'auto-inflammation a) d'inflammation b) et lors d'expériences en MCR par la méthode des tangentes et la dérivée de la pression.

Une première tangente horizontale est tracée au point correspondant à la valeur avant le saut de la pression entre le point mort haut et l'inflammation. Une deuxième tangente est tracée au point correspondant à la moitié de l'élévation de la pression accompagnant l'auto-inflammation ou l'inflammation. Le temps d'inflammation peut aussi être déterminé par la méthode du maximum de la dérivée de la courbe de pression. La différence entre les deux méthodes est d'une milliseconde pour les longs délais et de 0.1 milliseconde pour les courts délais.

Nous avons constaté que l'utilisation des deux méthodes lors des expériences d'inflammation assistée par plasma est nécessaire, le phénomène de propagation de la flamme (décrit ultérieurement) observé induisant une augmentation progressive de la pression au sein de la chambre de combustion et introduisant une erreur supplémentaire sur la détermination du temps d'inflammation à l'aide de la dérivée de la pression. (Cf chapitre 5).

La Figure III.19 présente des courbes caractéristiques de délais d'auto-inflammation en fonction de la température de cœur pour un mélange stœchiométrique iso-octane/ O_2 /inerte, à différentes pressions. Ce type de représentation permet de distinguer notamment la zone de coefficient négatif de température décrite dans le chapitre 2. Les résultats originaux présentés sur la Figure III.19 ont été obtenus dans le cadre de l'initiative internationale de caractérisation des MCR dans laquelle notre équipe de recherche est engagée [151]. Dans le cadre de cette initiative, des expérimentateurs et des théoriciens travaillent en synergie afin de

mieux comprendre les différences qui peuvent être observées entre les résultats issus de MCR différentes. Cette coopération a aussi pour but de caractériser le comportement, les capacités et les incertitudes des MCR existantes.

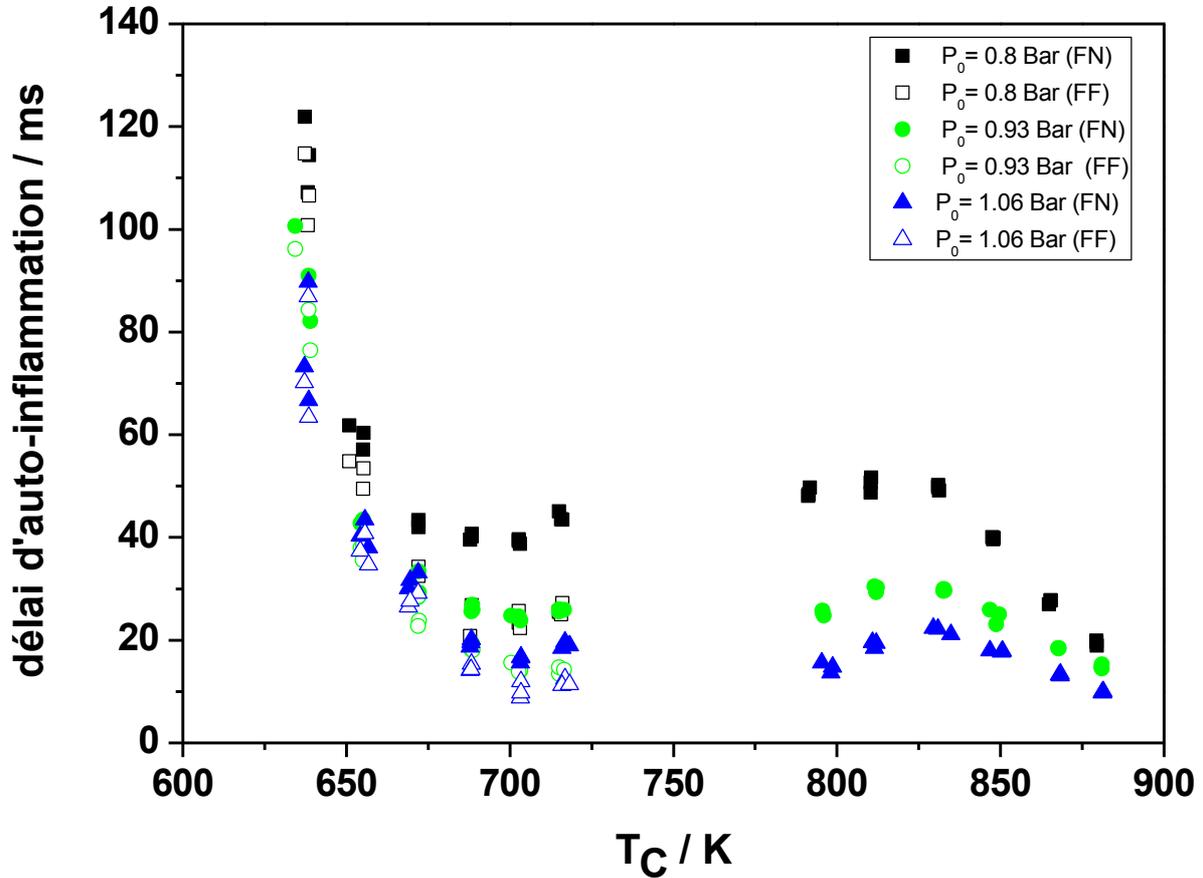


Figure III.19 : Evolution de délais d'auto-inflammation en fonction de la température pour un mélange stœchiométrique d'isooctane / O₂ / inerte à différents pressions initiales.

La Figure III.19 montre l'évolution du délai d'auto-inflammation d'un mélange stœchiométrique d'isooctane / O₂ / inerte, celui-ci montre l'existence d'une zone de coefficient négative de température de température entre 700 K et 825 K.

4. Dispositif d'analyses chimiques

4.a Système de prélèvement

Une des particularités de la MCR de Lille est la possibilité d'effectuer des prélèvements du milieu réactionnel au cours du délai d'inflammation. Pour ce faire un pointeau métallique, entraîné par ressort et retenu par un électro-aimant, est fixé sur le bouchon supérieur de la chambre de combustion. La coupure de l'alimentation de l'électro-aimant par le système de

commande permet de libérer le pointeau à un moment prédéfini au cours du délai d'inflammation. Celui-ci perce alors une membrane en aluminium. La Figure III.20 présente un schéma de ce système de prélèvement.

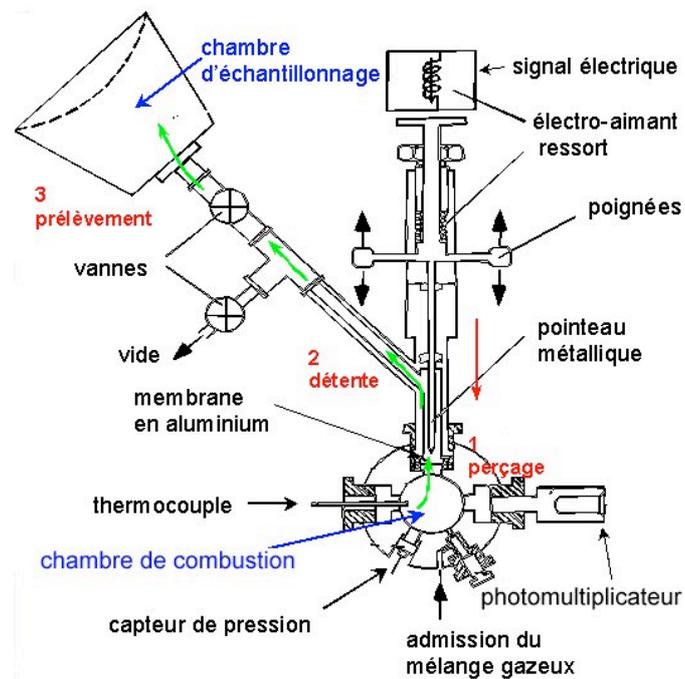


Figure III.20 : Schéma du dispositif de prélèvement d'échantillons lors d'une expérience avec la MCR [32].

Le mélange réactionnel subit alors une détente dans la chambre d'échantillonnage, initialement placée sous vide. La chute brutale de la pression, de 50% en moins de 0.5 ms, permet de geler la réactivité. La Figure III.21 montre un profil de pression avec et sans prélèvement.

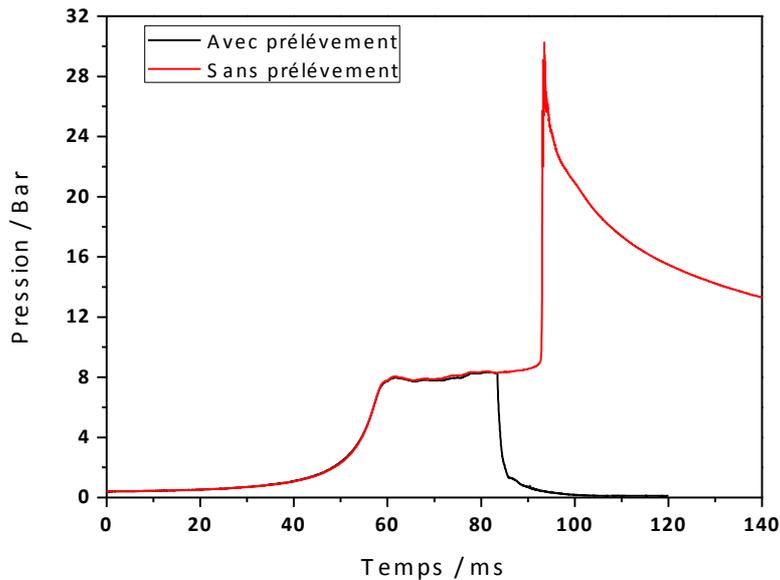


Figure III.21 : Comparaison des profils de pression avec et sans prélèvement pour un mélange stœchiométrique de THF / O₂ / N₂ P_{TDC} = 7.7 Bar T_C = 711 K.

4.b Analyse chromatographique

Les échantillons ainsi prélevés sont analysés à l'aide d'un chromatographe en phase gaz (CPG), couplé à un spectromètre de masse ou à une ligne TCD (Thermal Conductivity Detector) / FID (Flame Ionization Detector). Ceci permet d'identifier et quantifier les intermédiaires réactionnels stables produits durant le délai d'inflammation ou d'auto-inflammation. Avant injection, l'échantillon est concentré par recompression lente dans un cylindre avec un rapport de compression moyen de 28,3.

Le CPG utilisé est un Bruker Scion SQ 456-GC équipé de deux colonnes de séparation :

- Une RT bond Q d'une longueur de 30 m, un diamètre interne de 0.25 mm et une épaisseur de phase de 8 µm recommandées pour l'analyse des composés de C₁ à C₃ et des alcanes jusqu'à C₁₂.
- Une BR 5-ms d'une longueur de 30 m, un diamètre interne de 0.25 mm et une épaisseur de phase de 0.25 µm recommandée pour l'analyse des produits entre C₅ et C₃₀.

Pour chaque injection l'échantillon est envoyé dans une des deux colonnes. Le débit de sortie de la colonne est divisé en deux, une partie étant envoyée dans un spectromètre de masse (MS) et l'autre dans une ligne TCD/ FID, comme le détaille le schéma représenté sur la Figure III.22.

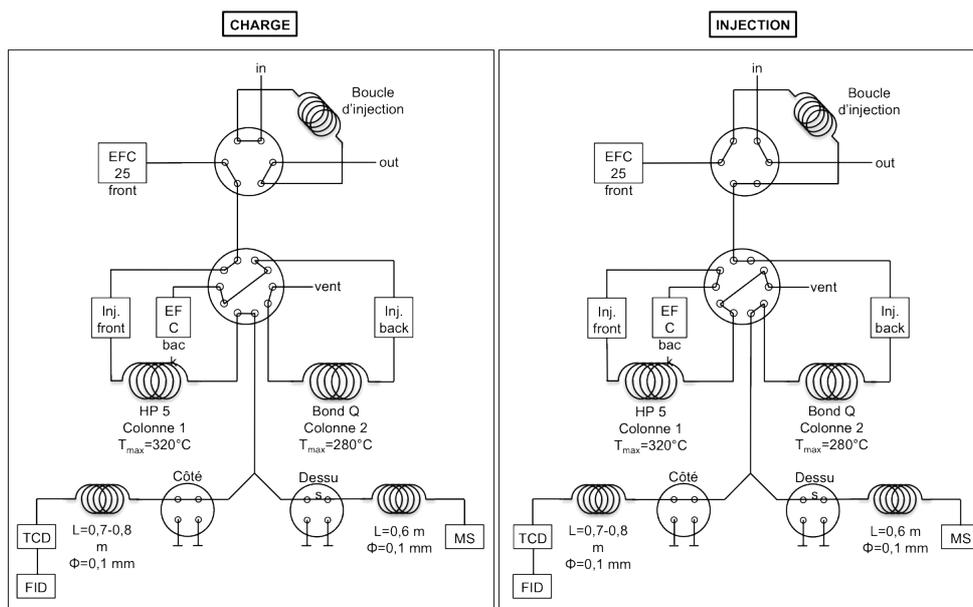


Figure III.22: Schéma illustratif de la configuration du chromatographe Bruker Sicon 456-GC.

Lors des travaux présentés dans ce manuscrit seule la colonne RT bond Q a été utilisée. La programmation de température pour cette colonne était de 40°C pendant 10 min, puis une rampe de 3°C/min jusqu'à 250°C suivie d'une isotherme pendant 30 min.

La détermination des facteurs de réponse pour les produits disponibles dans le commerce a été effectuée suite à la préparation de mélanges gazeux de fraction molaire connue. Les droites d'étalonnage sont représentées dans les Annexes. Pour les produits non disponibles dans le commerce le facteur de réponse est déterminé par la méthode des carbones équivalents [152]. Le tableau 2 résume les facteurs de réponses pour l'ensemble des espèces calibrées. L'échantillon ainsi prélevé est injecté dans le chromatographe à travers une boucle d'injection.

Tableau 2 : Facteur de réponse pour les produits étalonnés pour la colonne RT bond Q avec la programmation décrite précédemment.

Produit	Facteur de calibration
<i>n</i> -heptane	1152600
Butanal	461137
Acétone	311309
Oxétane	310882

A partir des facteurs de réponses ainsi que des aires des pics identifiés sur le chromatogramme on peut facilement calculer la fraction molaire du composé i à partir de l'équation:

$$X_i \cdot K_i = \frac{A_i}{P_i} \quad (\text{Equation 7})$$

Avec X_i la fraction molaire, K_i le facteur de réponse, P_i la pression d'injection, A_i l'aire du pic.

5. Dispositif d'imagerie spectrale et bidimensionnelle

Au cours de cette thèse, nous avons mis en place pour la première fois un dispositif d'analyse spectrale afin d'identifier l'émission lumineuse résultant de l'inflammation et de l'auto-inflammation au sein de la MCR. Du fait du fonctionnement de la MCR, le dispositif d'imagerie doit être doté de résolution temporelle afin de suivre l'évolution de cette émission lumineuse au cours d'une expérience.

Nous avons mis en place une détection au moyen d'une caméra intensifiée pulsée, ce qui permet de caler l'observation à l'instant souhaité pendant et après la phase de compression. Au contraire d'un photomultiplicateur, l'utilisation d'une caméra permet d'obtenir à chaque instant une matrice d'intensité dont les dimensions peuvent être (x, λ) ou (x, y) , x et y désignant les coordonnées spatiales dans la chambre de combustion, et λ la longueur d'onde du rayonnement. L'intensification de la caméra permet d'amplifier le signal lumineux (qui peut être faible au moment de la flamme froide par exemple) et de garantir sa détection.

En parallèle à cette expérience, nous avons également observé la phase de combustion après inflammation assistée par plasma à l'aide d'une caméra rapide.

5.a Description des caméras

La caméra rapide utilisée est une Lavision phantom V9 avec une durée d'acquisition de deux secondes, et un capteur CCD de 1632x1200 pixels. Le nombre d'images acquises par seconde est fixé par la taille de l'image acquise.

Lors de cette étude deux caméras intensifiées Princeton PI-MAX ont été utilisées. La première est de type RB Fast Gate Gen II. Son détecteur est composé de 512 X 512 pixels et donne un plan de vision de 12,4 X 12,4 mm². La deuxième est de type RB Fast Gate Gen III son détecteur est composé de 1024 X 1024 pixels et donne un plan de vision de 12,8 X 12,8

mm². Elles sont toutes les deux refroidies à la température de -20°C à l'aide des éléments Peltier et d'un ventilateur.

5.b Synchronisation

Les cameras utilisées ne permettent qu'une seule ouverture pour chaque tir de la MCR. Un seul spectre est donc acquis avec une intégration temporelle d'une durée définie. Afin d'observer l'évolution du phénomène lumineux en fonction du temps un système de synchronisation a été mis en place. Le signal issu de l'opto-coupleur déclenche un générateur de délai Stanford Research Instruments DG565, lequel pilote l'ouverture de la caméra au moment choisi. Le signal d'ouverture de la caméra est également enregistré à l'aide du système d'acquisition de la MCR Figure III.23.

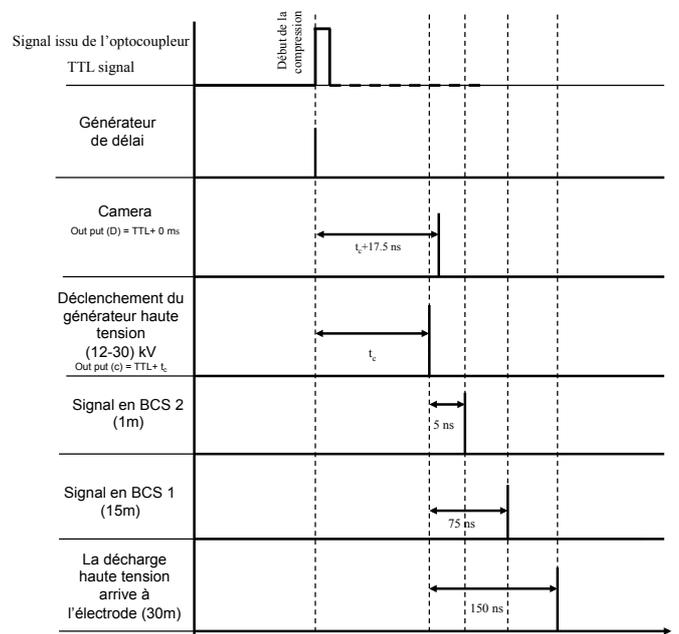
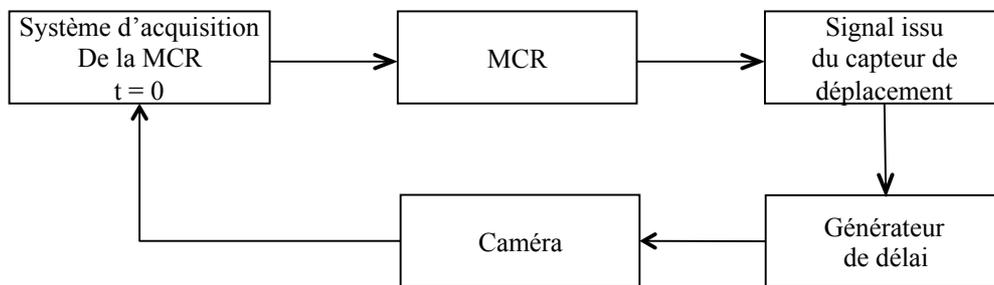


Figure III.23: Schéma du dispositif expérimental de synchronisation ainsi son chronogramme pour les expériences d'imagerie spectrale et bidimensionnelle.

5.c Imagerie Spectrale

L'imagerie spectrale a été effectuée à travers le hublot latéral de la chambre de combustion comme le montre la Figure III.24.

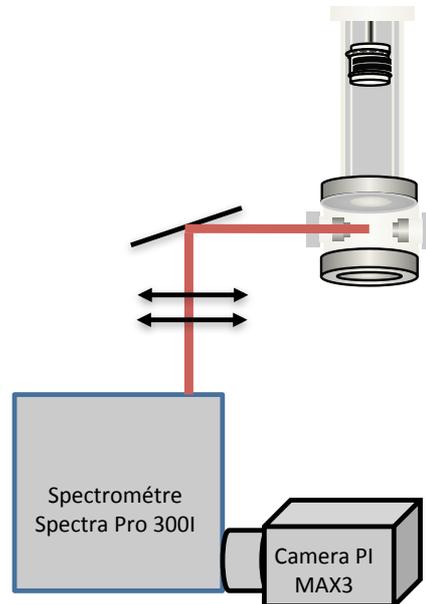


Figure III.24: Dispositif expérimental pour l'imagerie spectrale du phénomène de la flamme froide et d'inflammation assistée par plasma.

Le dispositif expérimental est constitué d'un miroir à large bande spectrale, de deux lentilles sphériques convergentes de distance focale 200 mm, conduisant ainsi à un grandissement de 1, d'un spectromètre imageur de focale 300 mm Spectra Pro 300i et d'une caméra intensifiée pulsée Princeton PI-MAX.

Le spectromètre est disposé de telle manière que la fente d'entrée (de largeur ajustable et de longueur de 14 mm) est horizontale. Son image géométrique à travers le système de deux lentilles est donc un rectangle de longueur de 14 mm et de largeur ajustable entre 12,5 et 2000 μm situé au centre de la chambre de combustion de la MCR, comme indiqué sur la Figure 24.

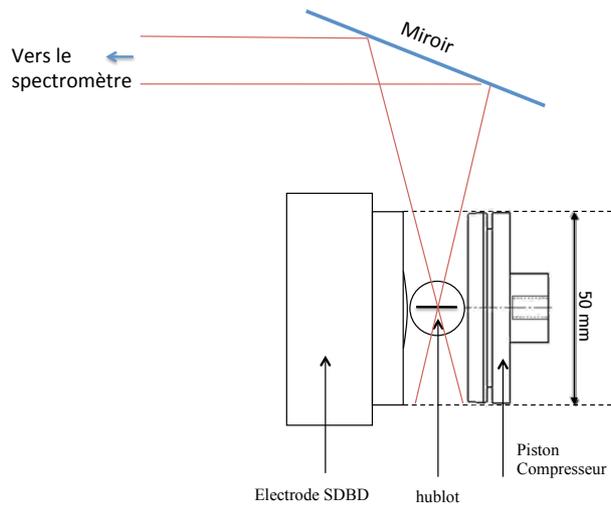
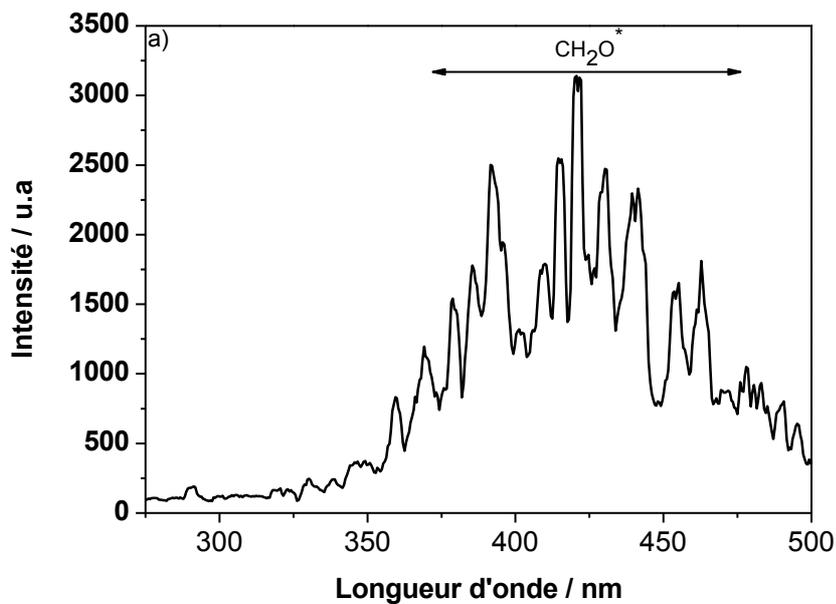


Figure III.25 : Schéma illustratif d'une vue de dessus de l'image de la fente d'entrée dans la chambre de combustion.

Deux réseaux de diffraction ont été utilisés : un réseau de 150 Traits/ mm permettant de couvrir une largeur de spectre de 280 nm, qui a été essentiellement utilisé pour observer l'émission de la flamme froide et le réseau de 1200 Traits/mm couvrant une largeur de spectre de 60 nm utilisé pour enregistrer l'émission du diazote excité lors de la décharge. Ces deux aspects seront respectivement traités dans les chapitres 4 et 5. La Figure III.26 illustre deux exemples de spectres obtenus à l'aide des deux réseaux.



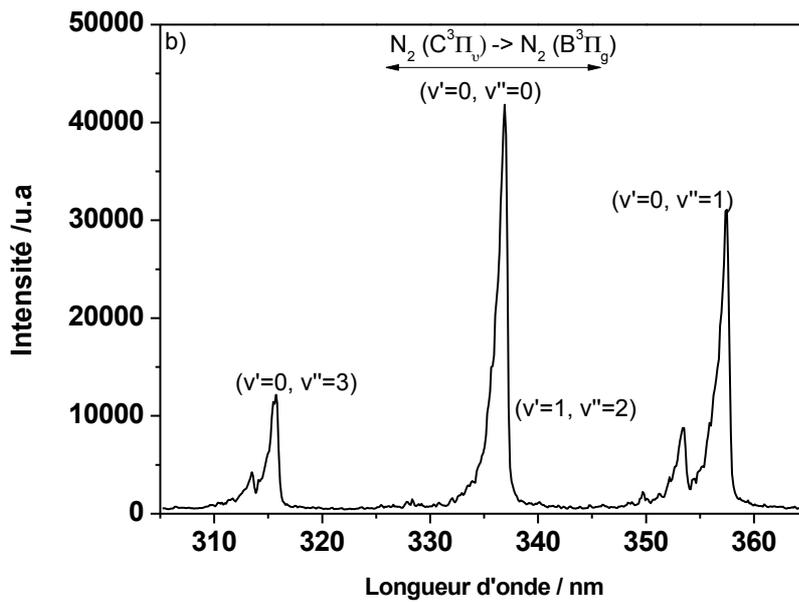


Figure III.26: a) Exemple de spectre de formaldéhyde excité obtenu lors de la flamme froide. b) Exemple de spectre de diazote excité obtenu lors de la décharge plasma.

A l'aide du logiciel Winspec deux modes d'acquisition ont été effectués. La sommation le long de tous les pixels le long de la dimension spatiale permet d'obtenir le type de spectre représenté sur la Figure III.26. Ce mode d'acquisition permet d'augmenter le rapport signal/bruit pour pouvoir détecter les éventuelles espèces présentes dans le milieu réactionnel.

On réalise également des expériences 1D spectrales afin d'évaluer l'homogénéité de la distribution des espèces excitées produites dans le plasma au sein de la chambre de combustion. La Figure III.27 montre un exemple d'image 1D spectrale obtenue.

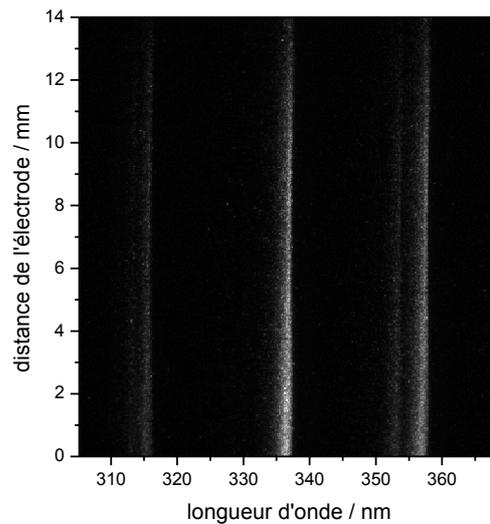


Figure III.27: Exemple d'image 1D spectrale du second système positif de N_2 obtenue lors des expériences en MCR.

5.d Imagerie bidimensionnelle à travers le hublot central

Ces expériences ont été mises en place pour observer l'étendue spatiale et la morphologie de la flamme froide par le hublot central. La caméra était dotée d'un objectif EADS soderm cerco 2085 avec une ouverture de $f/4.1$ et une distance focale 94 mm. L'objectif a été réglé pour une mise au point sur l'axe passant par le centre des hublots. Néanmoins une intégration spatiale le long de l'axe du piston est inévitable. La Figure III.28 présente un schéma du dispositif expérimental.

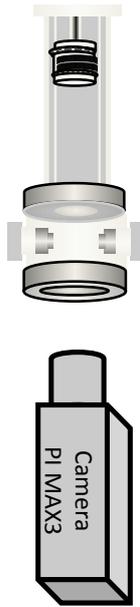


Figure III.28: Dispositif expérimental permettant d'effectuer l'imagerie bidimensionnelle en conditions MCR.

L'analyse spectrale (réalisée au préalable) ayant montré que l'émission lumineuse de la flamme froide peut être attribuée au CH_2O^* , aucun filtre spectral n'a été disposé devant la caméra.

5.d Imagerie rapide

Lors des expériences d'inflammation assistée par plasma nous avons mis en place un dispositif d'observation rapide de l'inflammation. L'objectif était de préciser la phénoménologie de l'inflammation assistée par plasma, et de répondre à la question : sommes-nous en présence d'une inflammation en masse du volume contenu dans la chambre de combustion ou sommes-nous en présence d'une propagation de flamme ?

Une caméra « rapide » Lavision Phantom v9 permettant d'acquérir jusqu'à 5000 images par seconde a été utilisée. L'intérêt de cette caméra réside dans sa fréquence d'acquisition qui permet de suivre l'évolution rapide d'un phénomène pendant 2s. Cette caméra a été mise à profit pour suivre l'évolution de l'inflammation, par contre sa sensibilité était insuffisante pour visualiser la flamme froide. La caméra, mise à disposition par le Laboratoire de Mécanique de Lille, était équipée d'un objectif Nikon de 35 cm de focale. Elle a été placée juste devant le hublot latéral (en suprasil) de la chambre de combustion, comme le montre la Figure III.29.

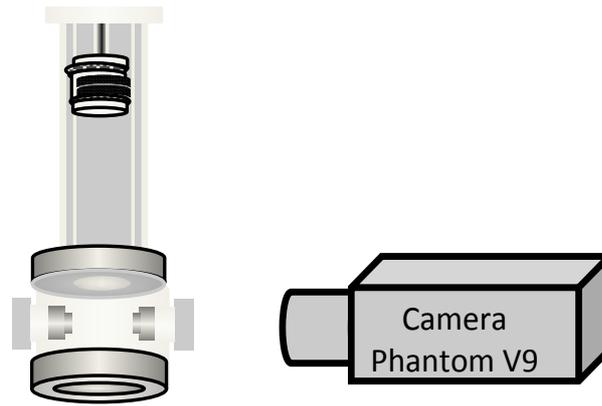
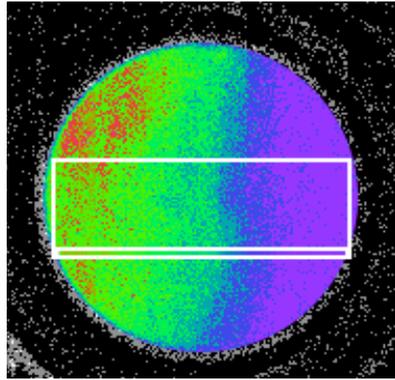


Figure III.30: Schéma du dispositif expérimental permettant d'effectuer l'imagerie rapide à travers le hublot latéral en conditions MCR.

La caméra est pilotée par un logiciel d'acquisition Lavigation Phantom 640. La caméra rapide est suffisamment sensible pour observer la flamme normale mais pas assez pour la flamme froide. La vitesse d'acquisition optimale a été fixée à 5000 images par seconde, avec un temps d'exposition de 196 μ s. Le traitement des images obtenues est effectué pour chaque image individuellement.

Afin d'obtenir de manière systématique la position du front de flamme à partir des images obtenues, la méthode suivante de traitement des images a été retenue :

- A partir de l'image brute on définit une région d'intérêt qui correspond à un rectangle dont la largeur est de 134 pixels et une longueur de 58 pixels. Cette région est représentée par un rectangle blanc sur la Figure III.31 a).
- Une somme des intensités le long de l'axe vertical de la région d'intérêt est effectuée et on obtient une ligne de pixels d'intensités différentes.
- On trace l'évolution de l'intensité le long de l'axe horizontal Figure III. 30 b).
- Un seuil est défini arbitrairement à 30% de la valeur moyenne de l'intensité de l'image. Le pixel où la luminosité dépasse ce seuil pour la première fois est défini comme la position du front de flamme. La Figure III.31 résume l'ensemble des étapes du traitement des images obtenus.



a)



b)

Figure III.31: Illustration des étapes de traitement des images permettant d'obtenir la région d'intérêt

6. Outils de modélisation

Le paragraphe suivant présente le code de calcul ainsi que les différents mécanismes chimiques ayant servi à la modélisation cinétique d'une partie de ces travaux de thèse. Nous commencerons par décrire le code de calcul Chemkin puis les mécanismes réactionnels utilisés.

6.a Le code de calcul : Chemkin

Développé par Kee et *al.* [109] au sein du SANDIA National Laboratoires, Chemkin est majoritairement utilisé dans le domaine de la combustion afin de simuler l'évolution cinétique de systèmes simples. Ce solveur est constitué d'un ensemble de programmes écrits en Fortran 77, permettant de traiter les différents types de réacteur de recherche en combustion. On peut citer le code PREMIX pour les flammes plates laminaires, le code PSR pour les réacteurs parfaitement agités, et le code SENKIN pour les réacteurs fermés comme la machine à compression rapide ou le tube à onde de choc.

Le logiciel utilise un mécanisme cinétique représentatif d'un combustible ou mélange de combustibles. Celui-ci se trouve sous la forme de trois fichiers :

- Un fichier où sont écrites les réactions chimiques et leurs constantes de vitesse directes, constituant le mécanisme, Chem.imp
- Un fichier contenant les données thermodynamiques de chaque espèce déclarée dans chem.inp, term.dat
- Un fichier contenant les données de transport de chaque espèce déclarée dans chem.inp,

En se basant sur ces trois fichiers, l'interpréteur de Chemkin lit les données thermodynamiques et de transport pour chaque espèce, ainsi que les réactions chimiques et les paramètres cinétiques. Les lois de conservation des atomes sont vérifiées. Un fichier de liaison binaire (chem.bin) est généré pour être ensuite utilisé par le sous-programme. C'est ce fichier qui est utilisé pour effectuer les simulations de cas concrets, dont les caractéristiques telles que la pression, la température, ou la composition sont spécifiées dans un fichier d'entrée supplémentaire. Le solveur écrit alors les résultats dans des fichiers de sortie contenant les informations demandées par l'utilisateur, telles que les fractions molaires des espèces, les vitesses de formation ou consommation des espèces, les résultats d'analyses de sensibilité. La Figure III.32 montre les liens entre les fichiers. Afin de mieux reproduire les pertes thermiques à la fin de la compression un profil de volume est introduit. Ce dernier est calculé à partir d'un profil de pression d'une expérience non réactive dans les mêmes conditions.

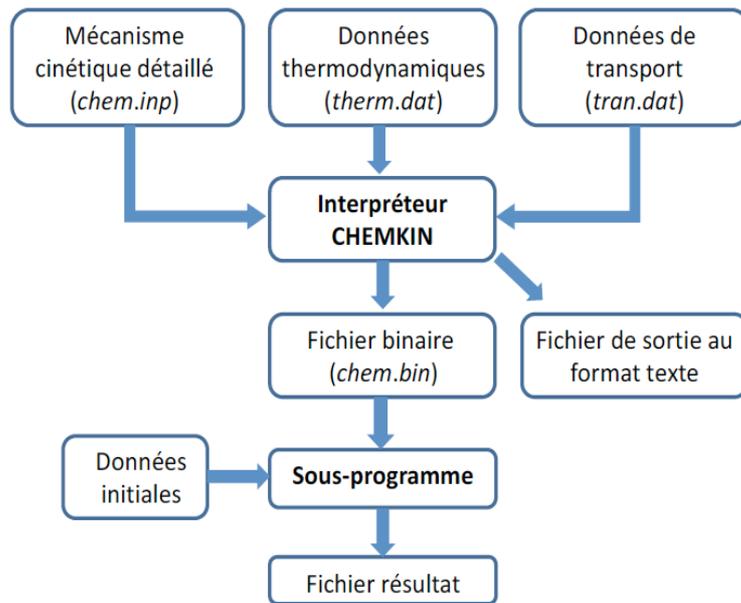


Figure III.32 : Architecture générale de la bibliothèque Chemkin [109].

6.b Mécanismes chimiques

Lors de cette étude deux mécanismes chimiques ont été utilisés :

- Pour la modélisation des résultats où le combustible est le *n*-heptane, le mécanisme de Mehl *et al.* [153] a été utilisé. Ce mécanisme, composé de 1550 espèces et de 8000 réactions, a été validé sur des délais d'auto-inflammation obtenus en MCR et en tube à onde de choc, et sur des profils d'espèces issus d'expériences en réacteur parfaitement agité pour des pressions comprises entre 3,04 et 50,66 bar, des températures entre 650 et 1200 K et des richesses entre 0,3 et 1.
- Pour la modélisation des résultats où le combustible est le méthane ou le *n*-butane le mécanisme de Healy *et al.* [45] a été utilisé. Ce mécanisme a été validé sur des délais d'auto-inflammation obtenus en MCR et en tube à onde de choc pour des pressions comprises entre 10, 13 et 30,4 bar, des températures entre 660 et 1330 K et pour des mélanges à des richesses de 0,3 ; 0,5 ; 1 et 2. Ce mécanisme contient 1328 réactions pour 230 espèces mises en jeu.

Conclusion

Au sein de ce chapitre nous avons détaillé l'ensemble du dispositif expérimental utilisé : la MCR, l'électrode SDBD, le dispositif d'imagerie spectrale et d'imagerie rapide. Nous avons également présenté les procédures de modélisation.

Le chapitre 4 aura pour but de montrer les résultats des expériences d'analyse spectroscopique, spectrale et chimique du phénomène d'auto-inflammation en deux stades. Le chapitre 5 sera consacré à l'étude de l'effet du plasma sur la combustion basse température et température intermédiaire.

IV. Etude expérimentale de l'auto-inflammation en deux stades en Machine à Compression Rapide

Sommaire

ETUDE EXPERIMENTALE DE L'AUTO-INFLAMMATION EN DEUX STADES EN MACHINE A COMPRESSION RAPIDE	131
INTRODUCTION.....	133
1.CARACTERISATION DE L'OXYDATION DU N-HEPTANE EN CONDITIONS DE BASSES TEMPERATURES ET PRESSIONS MODEREES.....	135
<i>1.a Evolution des délais en fonction de la pression.....</i>	<i>135</i>
<i>1.b Profils des espèces stables lors d'une oxydation basse pression basse température.</i>	<i>137</i>
2.ANALYSE SPECTRALE DE LA CHIMILUMINESCENCE.....	142
<i>2. a Cas d'une réactivité pendant la phase de compression</i>	<i>142</i>
<i>2. b Cas d'un délai d'auto-inflammation long.....</i>	<i>147</i>
3.ANALYSE SPATIALE DE L'EMISSION DU CH ₂ O*.....	151
CONCLUSION	156

Introduction

Dans le cadre de cette thèse, des conditions opératoires ont été sélectionnées pour étudier l'influence d'une décharge plasma sur le mécanisme d'oxydation du *n*-heptane aux basses températures (chapitre 5). Les résultats les plus significatifs ont été obtenus pour une pression inférieure à 3 bar.

L'objectif de ce chapitre est de décrire l'oxydation d'un mélange stœchiométrique de *n*-heptane / O₂ / N₂ dans les conditions de basses températures et de pression utilisées pour l'étude de la décharge, en déterminant l'évolution des fractions molaires des intermédiaires réactionnels stables formés.

Par ailleurs nous présenterons les résultats obtenus sur l'identification des espèces excitées formées par chimiluminescence. Ces espèces excitées pourraient avoir un rôle dans la chimie d'oxydation basse température et température intermédiaire pour différents combustibles.

Dans un troisième temps nous nous intéresserons à la distribution spatiale du phénomène de chimiluminescence se produisant pendant la flamme froide, en rapport avec la notion de cœur adiabatique et l'éventualité de formation de tourbillons.

1. Caractérisation de l'oxydation du *n*-heptane en conditions de basses températures et pressions modérées

1.a Evolution des délais en fonction de la pression

A notre connaissance la grande majorité des études dédiées à la mesure des délais d'auto-inflammation du *n*-heptane, dont une partie a été citée dans le chapitre 2 section 2, ont été effectuées à une pression minimale de 3 bar.

La Figure IV.1 présente les délais d'auto-inflammation expérimentaux en fonction de la pression pour un mélange stœchiométrique de *n*-heptane / O₂ / N₂. Ils ont été comparés aux délais de flamme froide et d'auto-inflammation issus de la modélisation grâce à 4 mécanismes chimiques développés par les groupes du LLNL [153], Polimi [70], LRGP [61] et San Diego [154]. Pour la modélisation, les conditions initiales sont la température et la pression initiale ainsi que le profil de volume déterminé à l'aide d'un cas non réactif afin de mieux caractériser les pertes thermiques à la fin de la compression.

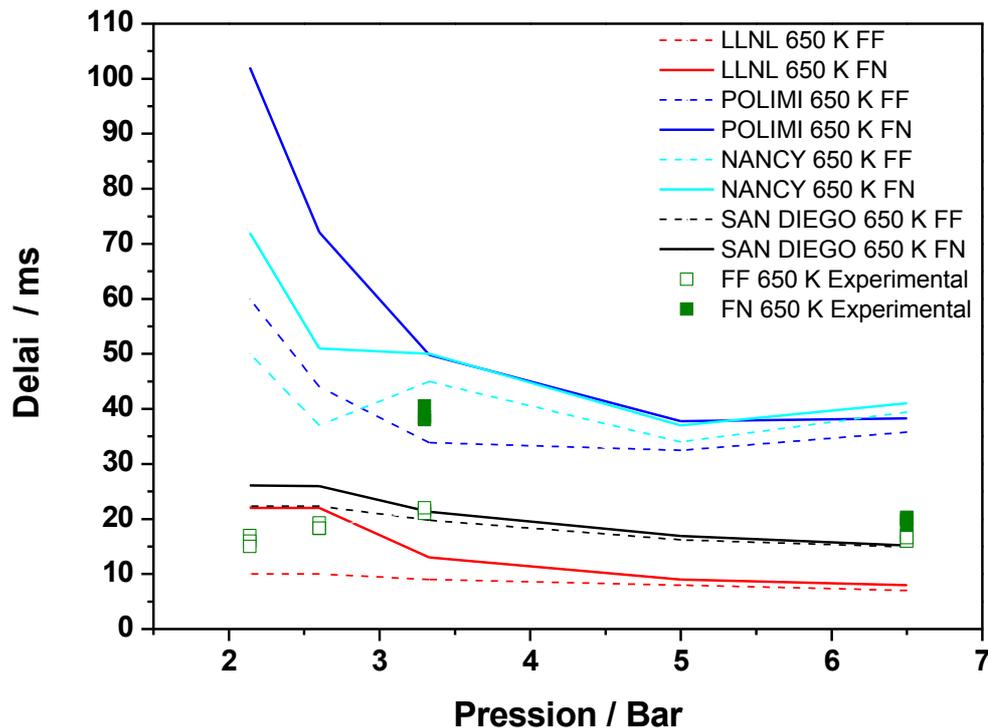


Figure IV.1: Evolution du délai d'auto-inflammation et du délai de flamme froide en fonction de la pression pour un mélange stœchiométrique de *n*-heptane à $T_C = 650$ K.

On remarque à partir de la Figure IV.1 que pour une pression inférieure à 3,3 bar, tous les mécanismes chimiques prévoient une auto-inflammation en deux stades (avec une flamme froide et une auto-inflammation) alors qu'au niveau expérimental seule une flamme froide a été observée.

A partir de la Figure IV.1, les mécanismes du LLNL et de San Diego se distinguent. Pour les autres mécanismes l'écart entre l'expérience et la modélisation peut s'expliquer par le fait qu'on est hors du domaine de validation des mécanismes. On peut noter que dans ce domaine la pression a un faible impact sur le délai de flamme froide. Le mécanisme de San Diego n'étant pas détaillé on a choisi de modéliser les résultats suivants avec le mécanisme du LLNL.

Afin de mieux reproduire les délais (d'auto-inflammation et de flamme froide), d'autres paramètres doivent être considérés tels que le mouvement des fluides, la présence de tourbillon et les pertes aux parois. Tanaka *et al.* [155] considèrent que les pertes thermiques sont le résultat de l'expansion du volume du cœur. Mais la prise en compte de cette expansion

est difficile du fait de la présence d'un mouvement de fluide en fin de compression induisant un vortex. Mittal *et al.* [156] a déjà mis en lumière ce problème pour les longs délais.

1.b Profils des espèces stables lors d'une oxydation basse pression basse température.

Dans le but de mieux comprendre l'auto-inflammation dans les conditions de basses pressions et basses températures, un profil des espèces intermédiaires stables créées lors de ce processus a été obtenu à l'aide du dispositif de prélèvement et d'analyse chromatographique décrit dans le chapitre précédent. Le profil des espèces a été déterminé pour un mélange stœchiométrique de *n*-heptane/O₂/N₂ à P_{PMH} = 2,5 bar et T_c = 650 K. Les profils de pression expérimental et modélisé sont représentés Figure IV.2. Lors de l'expérience seule la flamme froide est observée alors que la modélisation prévoit une auto-inflammation en deux stades comme montré dans le paragraphe précédent.

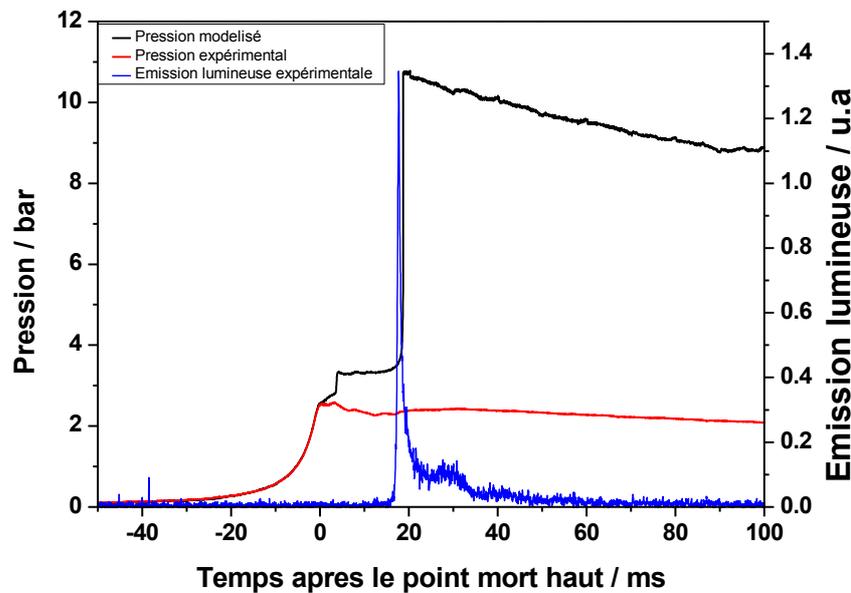


Figure IV.2 : Comparaison entre les profils de pression expérimental et modélisé pour un mélange stœchiométrique de *n*-heptane/O₂/N₂ à P_{pmh} = 2,5 bar et T_c = 650 K.

Les résultats de l'analyse chromatographique ont permis de doser 17 produits et de détecter d'autres espèces à l'état de traces telle que le méthanol à titre d'exemple. La Figure IV.3 montre l'évolution de la fraction molaire du *n*-heptane en fonction du temps dans les mêmes conditions expérimentales.

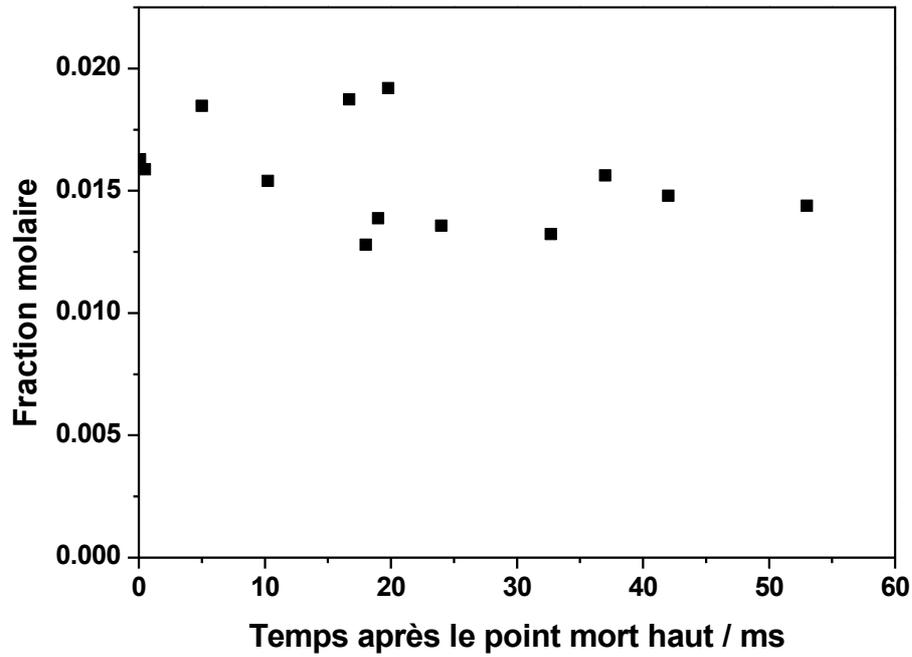
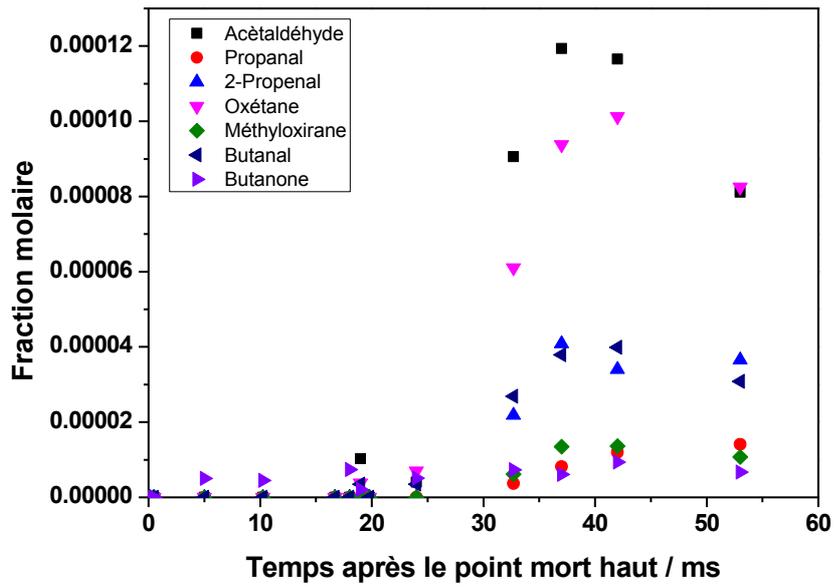
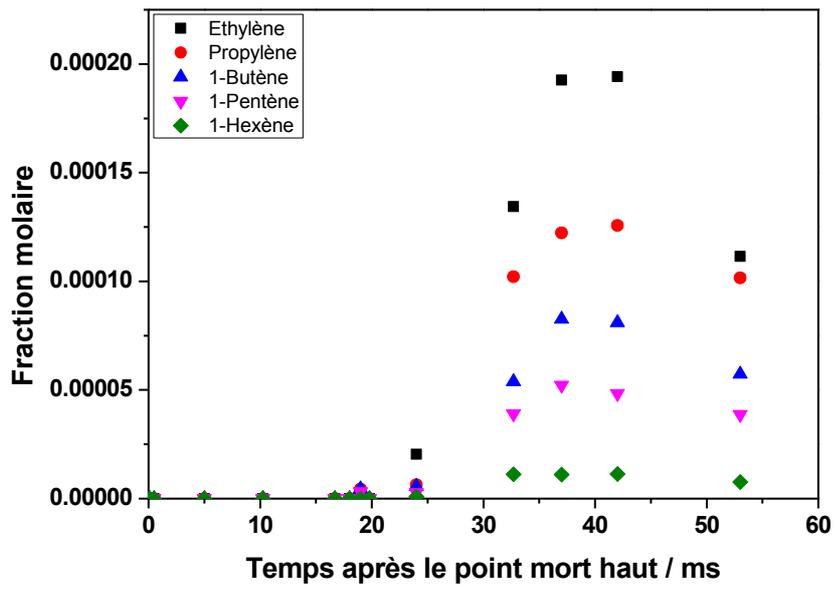


Figure IV.3 : Profil de fraction molaire du n-heptane en fonction du temps pour un mélange stoechiométrique de n -heptane/O₂/N₂ à $P_{pmh} = 2,5$ bar et $T_c = 650$ K.

L'évolution du profil de la fraction molaire du n-heptane montre que ce dernier commence à être consommé un peu avant la flamme froide, puis sa fraction molaire continue à diminuer pour se stabiliser après 20 ms. Les intermédiaires réactionnels stables déterminés sont les mêmes que ceux déterminés par Minetti *et al.* [64] dans un mélange stœchiométrique de n -heptane/O₂/N₂. Les profils des fractions molaires de ces espèces sont présentés, Figure IV.4, en fonction du temps après le point mort haut.



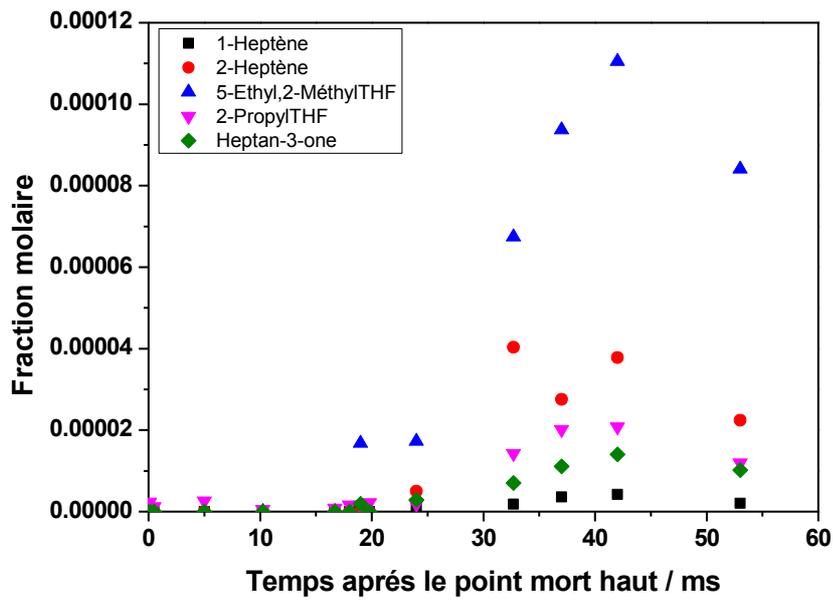


Figure IV.4 : Evolution des espèces intermédiaires stables en fonction du temps pour un mélange stœchiométrique de *n*-heptane/O₂/N₂ à P_{PHH} = 2,5 bar et T_c = 650 K.

On remarque sur la Figure IV.4 que pour l'ensemble des espèces stables dosées, la fraction molaire augmente au début de la flamme froide (20 ms) atteint un maximum pour ensuite commencer à diminuer. La différence entre les résultats expérimentaux et la modélisation est illustrée Figure IV.5 qui montre les évolutions des fractions molaires expérimentales et modélisées. On peut voir que le modèle ne reproduit pas le temps de production ainsi que les fractions molaires.

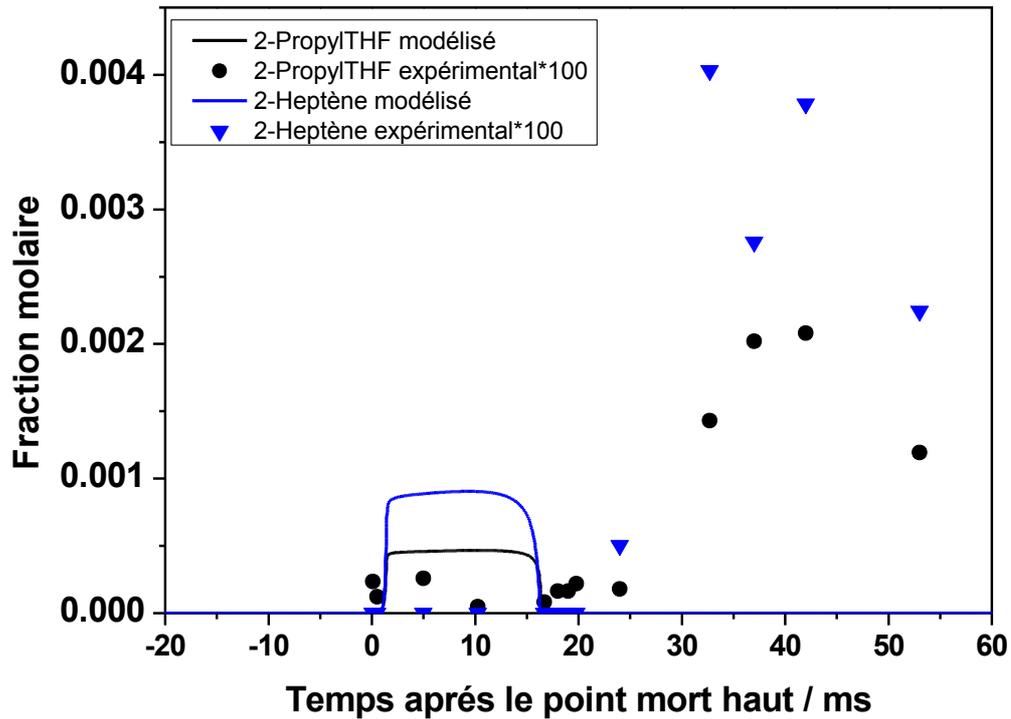


Figure IV.5 : Comparaison des évolutions des fraction molaires modélisées et expérimentales*100 pour un mélange stoechiométrique de *n*-heptane/O₂/N₂ à P_{PMH} = 2,5 bar et T_c = 650 K.

Le fait d'obtenir expérimentalement une flamme froide sans une auto-inflammation peut être dû à la faible vitesse de la réaction à ces pressions :



Cette réaction est la réaction de ramification principale conduisant à l'auto-inflammation des températures intermédiaires. Néanmoins à partir des produits détectés et quantifiés on peut conclure qu'un processus d'oxydation basse température est initié. A titre d'exemple le processus d'arrachement d'hydrogène puis addition de O₂ suivi par une isomérisation interne se traduit par la production des espèces telles que le 2,-propylthétrahydrofurane et le 5,-ethyl 2,-methyl thétrahydrofurane dans le cas de l'oxydation basse température du *n*-heptane. Ces deux espèces ont été détectées lors de nos expériences à l'aide de la chromatographie en phase gaz.

2. Analyse spectrale de la chimiluminescence

Dans le cadre de ma thèse, une étude de la chimiluminescence associée à la flamme froide a été effectuée. Le but de cette étude est de caractériser les différentes espèces excitées créées lors de l'auto-inflammation. Deux cas ont été étudiés : un cas où le délai d'auto-inflammation est court et qui comporte de la réactivité pendant la phase de compression, et un cas avec un délai plus long dans lequel aucune réactivité pendant la phase de compression n'a été observée. Ces deux cas représentent ainsi deux cas extrêmes qui peuvent être rencontrés lors du phénomène d'oxydation basse température. Cette étude a permis d'obtenir des spectres d'émission spontanée dont un exemple est représenté dans la Figure IV.6.

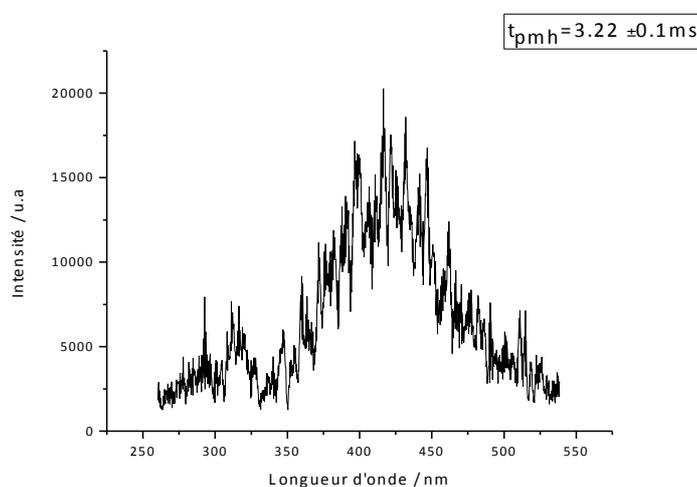


Figure IV.6: Exemple de spectre d'émission obtenu pendant la réactivité précédant le phénomène d'auto-inflammation pour un mélange *n*-heptane/O₂/N₂ à richesse 1 avec P_{TDC} = 7,15 bar et T_C=677 K.

Après analyse des spectres obtenus, les raies d'émission de deux espèces ont été identifiées : le OH* vers 310 nm et le CH₂O* centré à 420 nm. Les raies d'émission du CH₂O* ont été identifiées grâce à Gaydon *et al.* [157].

2.a Cas d'une réactivité pendant la phase de compression

Afin d'optimiser le rapport Signal/ Bruit la caractérisation de la chimiluminescence est réalisée à une pression de 7,15 bar. Le premier cas étudié est le cas d'un mélange stoechiométrique *n*-heptane/O₂/N₂ avec P_{PMH} = 7,15 bar et T_C = 677 K. Les délais de flamme froide et d'auto-inflammation sont respectivement de 2,5 ms et de 5 ms. La Figure IV.7

représente le profil de pression en fonction du temps ainsi que les délais de flamme froide et d'auto-inflammation.

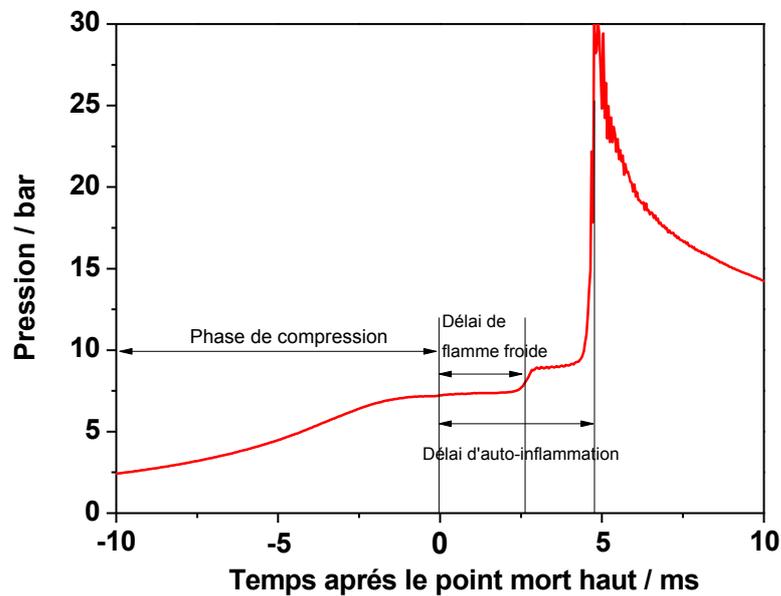


Figure IV.7 : Profil de pression pour un mélange *n*-heptane/O₂/N₂ à richesse 1 avec $P_{TDC} = 7,15$ bar et $T_C = 677$ K.

L'obtention d'un délai d'auto-inflammation court (5 ms), permet d'envisager une probable réactivité pendant la phase de compression. Afin de vérifier cette hypothèse des spectres ont été obtenus pendant la phase de compression. La Figure IV.8 représente le profil de pression en fonction du temps, ainsi que la position temporelle (traits bleus) des acquisitions du spectre d'émission. Il est important de rappeler qu'un seul spectre peut être acquis par compression.

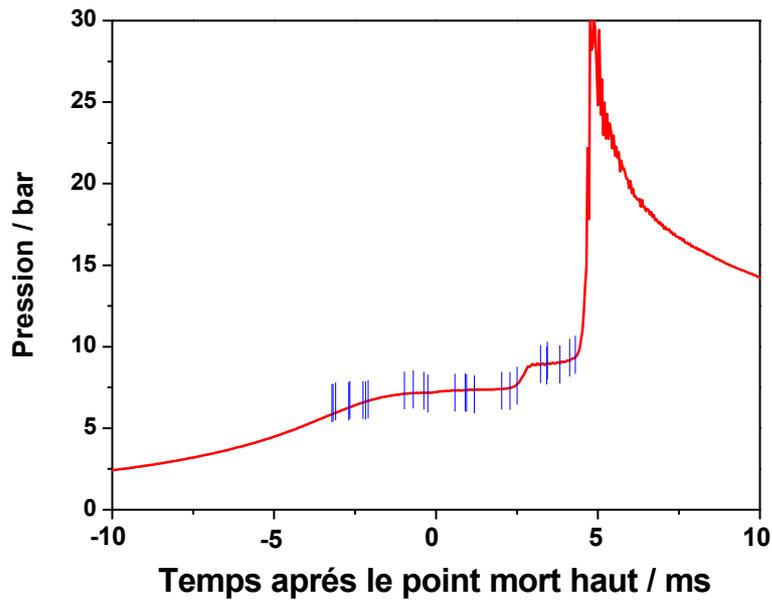
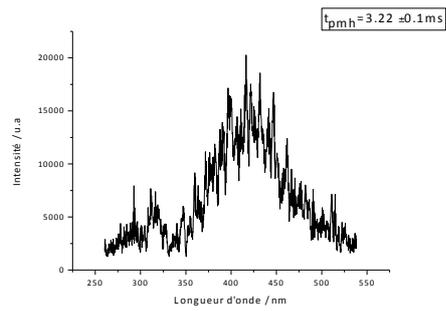
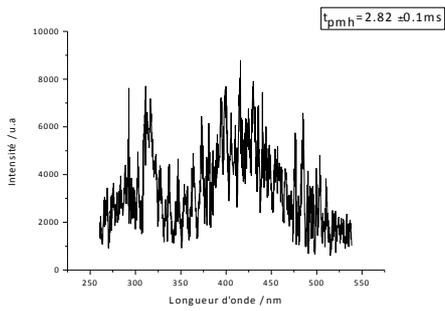
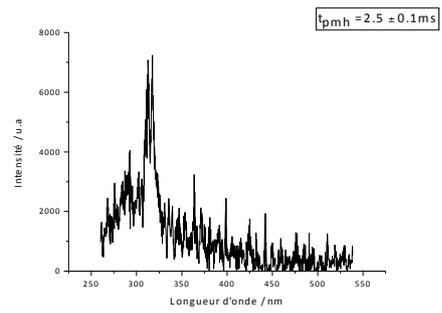
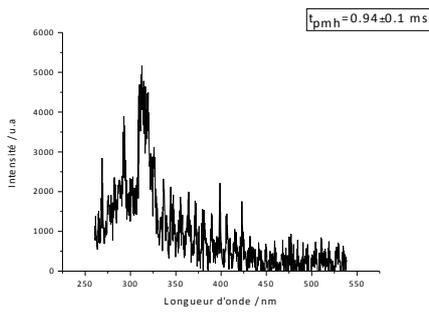
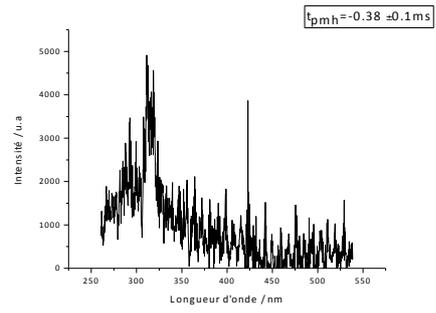
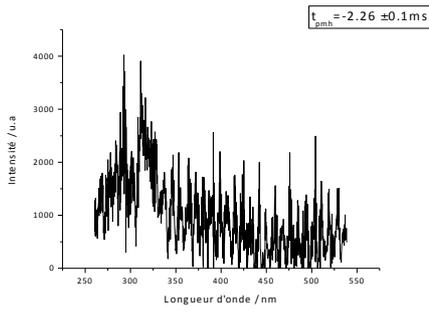
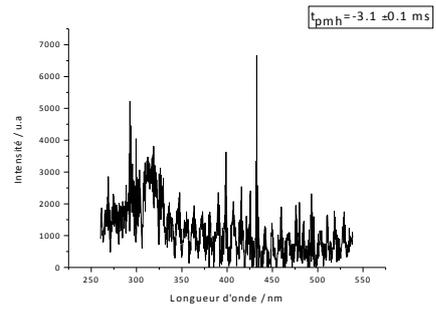
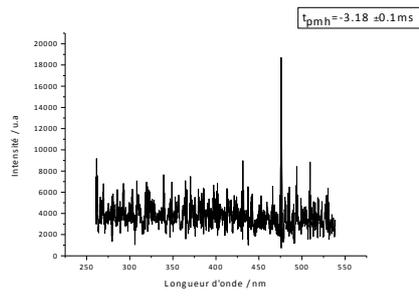


Figure IV.8 : Profil de pression et résolution temporelle des acquisitions des spectres (*n*-heptane/O₂/N₂ à richesse 1 avec $P_{TDC} = 7.15$ bar et $T_c = 677$ K).

Une partie de ces spectres est représentée sur la Figure IV.9 afin d'illustrer leur évolution tout au long du profil de pression. En légende de chaque spectre est indiquée la date d'ouverture de la caméra par rapport au temps mort haut. Ces spectres ont été obtenus en effectuant une moyenne des intensités des pixels sommées le long de Y. Tous les spectres présentés dans la Figure IV.9 ont été obtenus avec les mêmes conditions expérimentales.



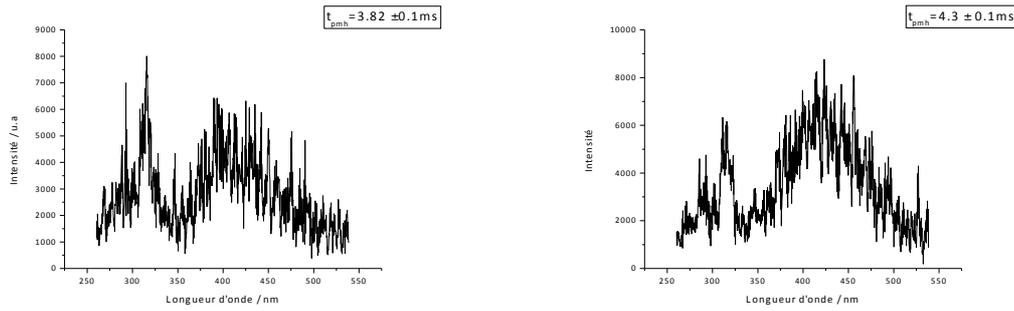


Figure IV.9: Evolution du spectre d'émission le long du processus précédant d'auto-inflammation pour un mélange *n*-heptane/O₂/N₂ à richesse 1 avec P_{TDC} = 7,15 bar et T_C=677 K.

Afin de mieux illustrer l'évolution des intensités, ainsi que le temps d'apparition de ces différentes espèces, l'évolution du signal du pic des raies de OH* et CH₂O* a été tracée. Le pic a été déterminé pour chaque raie à 310 et 420 nm après un lissage du spectre au moyen d'une moyenne sur 7 points. Cette évolution de l'intensité des pics de OH* et CH₂O* en fonction du temps à partir du point mort haut est représentée sur la Figure IV.10.

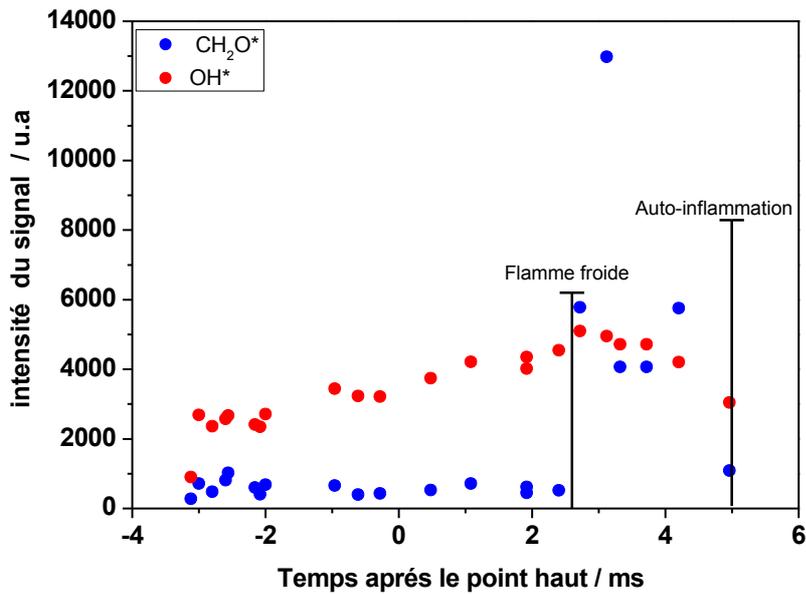


Figure IV.10: Evolution des intensités des raies de OH* et CH₂O* à partir du point mort haut pour un mélange de *n*-heptane/O₂/N₂ à richesse 1 avec P_{TDC} = 7,15 bar et T_C= 677 K.

On peut remarquer à partir de la Figure IV.9, que pendant la phase de compression, une raie est observée aux alentours de 310 nm. Cette raie, caractéristique des radicaux OH excités, indique l'existence d'une réactivité pendant la phase de compression, qui persiste jusqu'au début du saut de pression dû à la flamme froide. A partir de cet instant le spectre d'émission

du formaldéhyde, centré sur 400 nm, apparaît et son intensité augmente jusqu'à devenir la principale source d'émission lors de flamme froide. Des expériences ont été menées sur toute l'étendue spectrale accessible mais n'ont pas révélé la présence d'autres raies. Seules les émissions de OH* et de CH₂O* ont été détectées pendant la phase précédant l'auto-inflammation.

2.b Cas d'un délai d'auto-inflammation long

Un second cas d'auto-inflammation a été étudié pour un mélange *n*-heptane/O₂/N₂ à $\Phi = 1$ avec $P_{PMH} = 3,1$ bar et $T_C = 650$ K. L'auto-inflammation en deux stades se produit alors avec un délai de 40 ms et un délai de flamme froide de 23 ms. La Figure IV.11 représente le profil de pression en fonction du temps, ainsi que les différents délais pour ce deuxième cas d'étude.

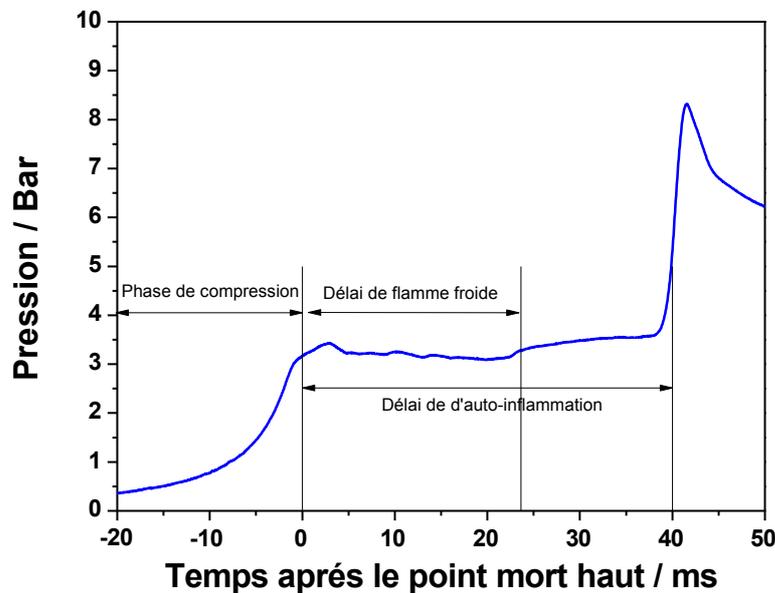


Figure IV.11: Profil de pression pour un mélange *n*-heptane/O₂/N₂ à richesse 1 avec $P_{TDC} = 3,3$ bar et $T_C = 650$ K

Comme précédemment, les spectres d'émission ont été obtenus tout au long du phénomène d'oxydation, aucune émission n'a pu être détectée pendant la phase de compression. La Figure IV.12 montre l'évolution du profil de pression en fonction du temps ainsi que les temps d'ouverture de la camera (bâtonnets rouges).

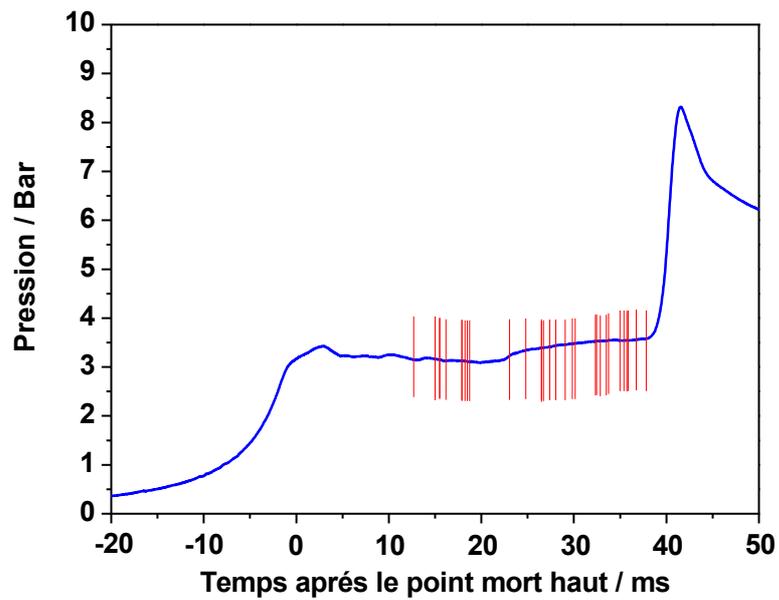
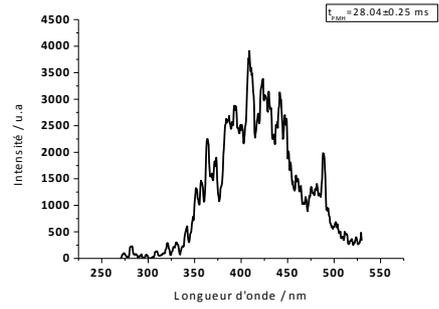
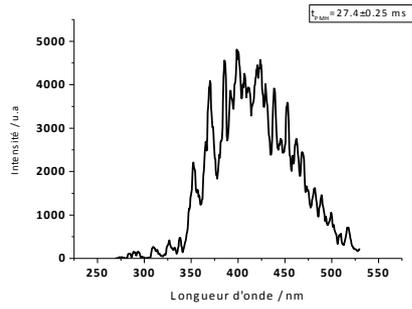
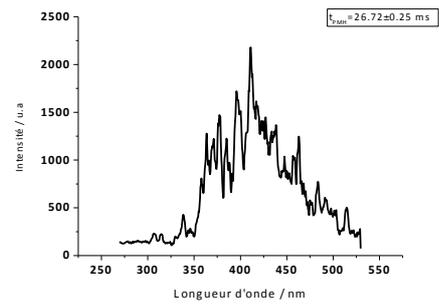
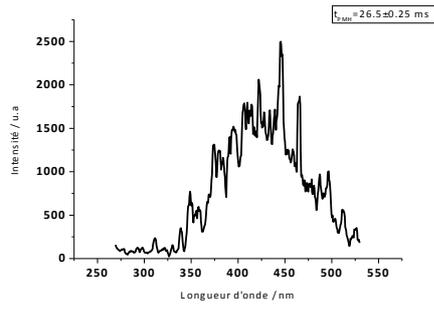
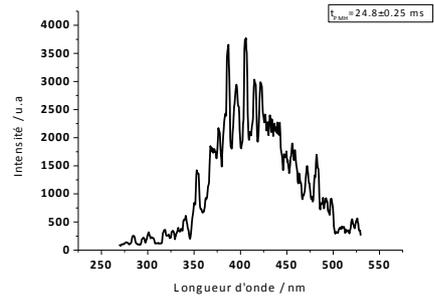
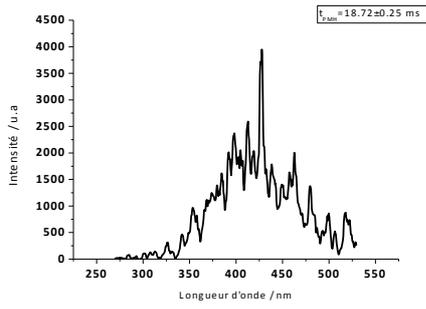
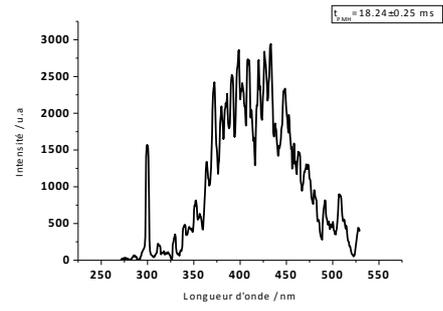
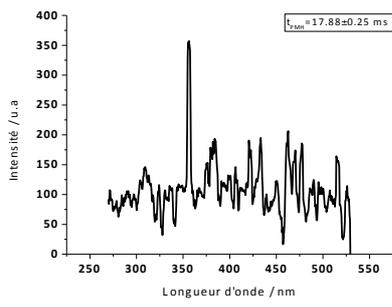


Figure IV.12 : Profil de pression et position temporelle des acquisitions des spectres pour un mélange *n*-heptane/O₂/N₂ à richesse 1 avec $P_{TDC} = 3,3$ bar et $T_C = 650$ K.

Une partie des spectres obtenus, avec en légende le temps d'ouverture de la caméra à partir du point mort haut, est représentée sur Figure IV.13 afin d'illustrer l'évolution du signal avec le temps après le Point Mort Haut.



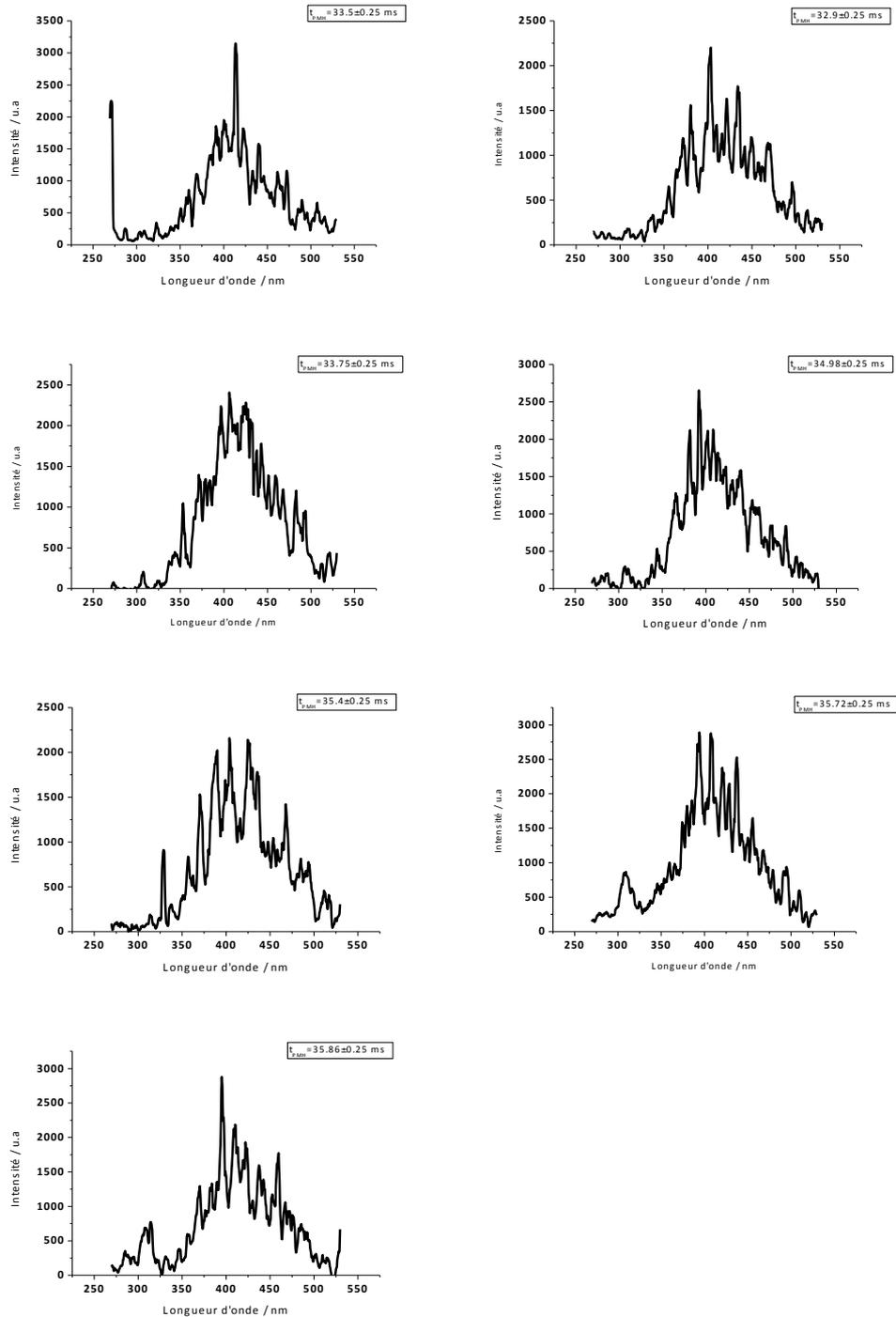


Figure IV.13: Evolution du spectre d'émission le long du phénomène d'auto-inflammation *n*-heptane/O₂/N₂ à richesse 1 avec P_{TDC} = 3,3 bar et T_C=650 K.

A partir de la Figure IV.13, on constate qu'avant 18 ms aucune raie n'a été observée. La Figure IV.14 présente l'évolution des intensités des raies de CH₂O* en fonction du temps à partir du point mort haut. On peut remarquer que le signal issu de l'émission de CH₂O*

augmente au moment de la flamme froide, puis diminue lors du second stade de l'auto-inflammation, avant d'augmenter à nouveau lors de l'auto-inflammation finale.

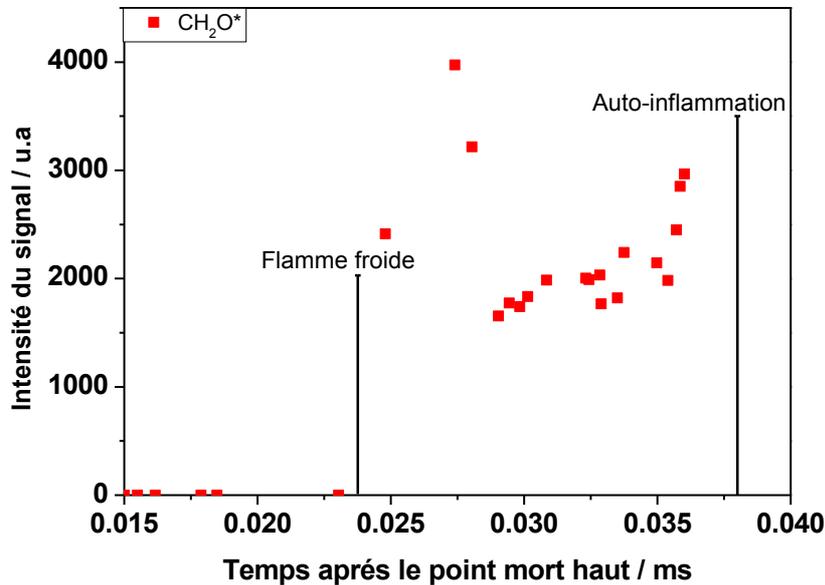


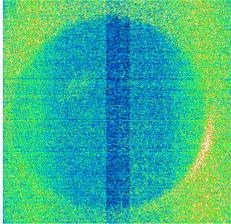
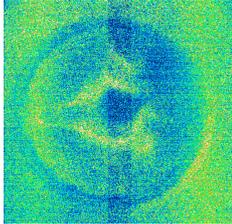
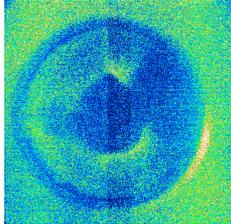
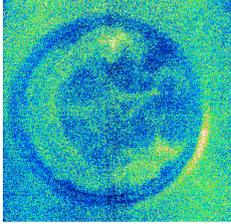
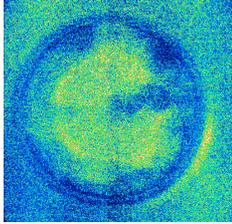
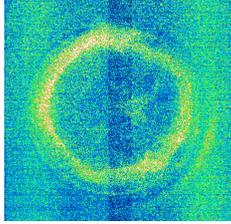
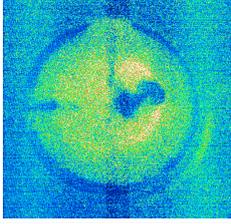
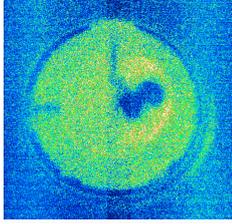
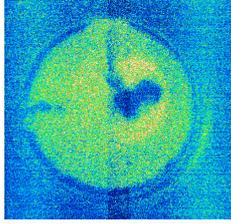
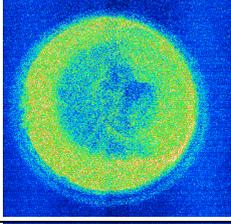
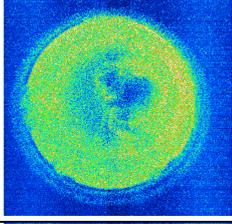
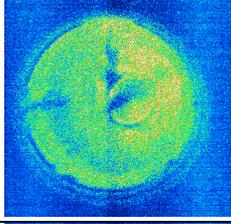
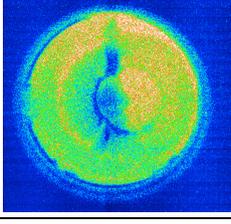
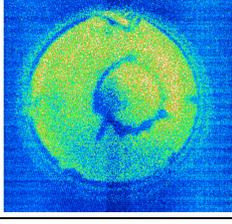
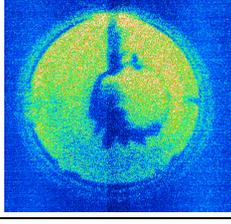
Figure IV.14 : Evolution de l'intensité des raies de CH₂O* à partir du point mort haut pour un mélange *n*-heptane/O₂/N₂ à richesse 1 avec P_{TDC} = 3,3 bar et T_C=650 K.

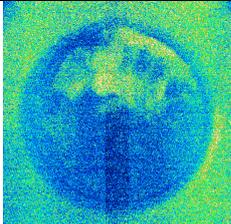
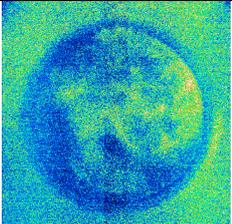
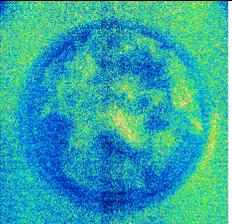
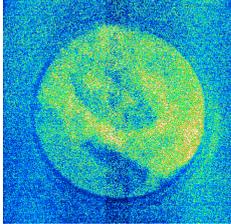
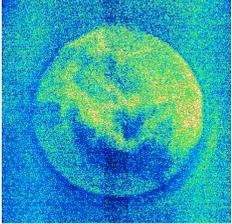
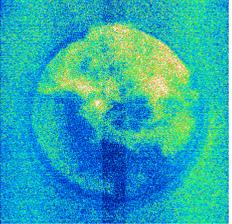
Cette étude a permis de montrer que des espèces excitées telles que (CH₂O*, OH*) sont produites lors de phénomène d'auto-inflammation en deux stades. Le profil de ces espèces diffère selon la réactivité du système, et peut être relié à celui des espèces intermédiaires stables.

3. Analyse spatiale de l'émission du CH₂O*

La configuration de la machine à compression rapide de Lille, avec son hublot central offre la possibilité de visualiser l'émission de CH₂O* au sein de la chambre de combustion, comme indiqué au chapitre 3. Dans ce cadre, une étude du développement spatial de la flamme froide a été effectuée. Cette étude a été menée pour différentes pressions en utilisant trois mélanges stœchiométriques de butane, *n*-heptane et isoocane.

Les conditions expérimentales sont données dans la légende pour chaque image obtenue. Il est important de noter qu'aucun filtre n'a été mis devant l'objectif de la caméra afin de maximiser le signal obtenu. L'étude de la spectroscopie d'émission a en effet révélé que l'émission prépondérante au moment de la flamme froide est celle issue de CH₂O*.

<p><i>n</i>-heptane/O₂/N₂ $\Phi=1$ $P_{PMH}=1,5$ bar $T_C=686$ K</p>			
<p><i>n</i>-heptane/O₂/N₂ $\Phi=1$ $P_{PMH}=2,00$ bar $T_C=690$ K</p>			
<p><i>n</i>-heptane/O₂/N₂ $\Phi=1$ $P_{PMH}=2,5$ bar $T_C=690$ K</p>			
<p><i>n</i>-heptane/O₂/N₂ $\Phi=1$ $P_{PMH}=4,8$ bar $T_C=700$ K</p>			
<p><i>n</i>-heptane/O₂/N₂ $\Phi=1$ $P_{PMH}=6,8$ bar $T_C=705$ K</p>			

<p><i>n</i>-butane/O₂/N₂ $\Phi=1$ $P_{PMH}=6.7$ bar $T_C=709$ K</p>			
<p><i>n</i>-butane/O₂/N₂ $\Phi=1$ $P_{PMH}=9$ bar $T_C=710$ K</p>			

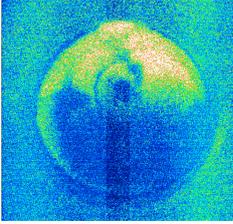
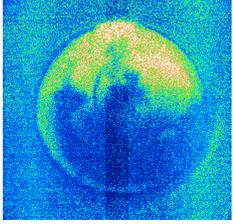
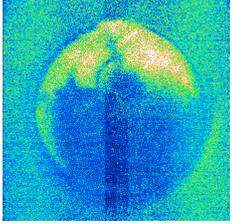
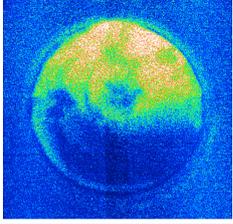
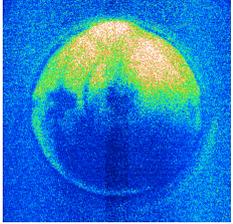
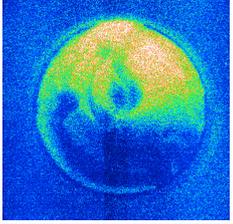
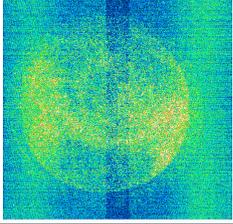
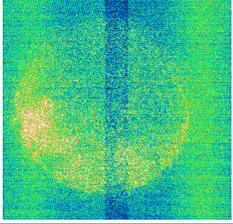
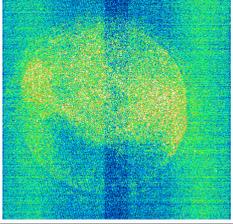
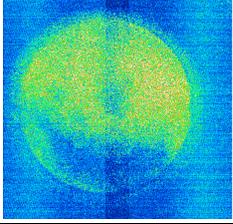
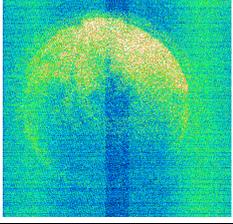
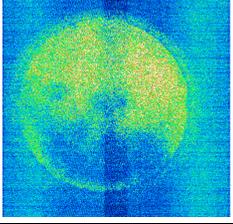
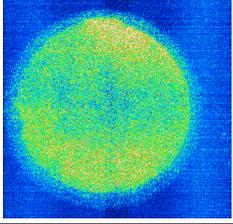
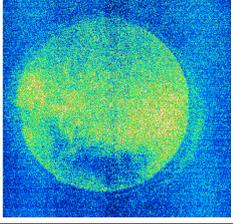
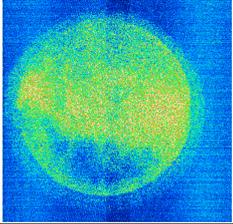
n -butane/ O_2/N_2 $\Phi=1$ $P_{PMH}=11.3$ bar $T_C=709$ K			
n -butane/ O_2/N_2 $\Phi=1$ $P_{PMH}=13.5$ bar $T_C=710$ K			
isooctane/ O_2/N_2 $\Phi=1$ $P_{PMH}=13.3$ bar $T_C=694$ K			
isooctane/ O_2/N_2 $\Phi=1$ $P_{PMH}=15.3$ bar $T_C=692$ K			
isooctane/ O_2/N_2 $\Phi=1$ $P_{PMH}=17.1$ bar $T_C=689$ K			

Figure IV.15: Imagerie du développement de la flamme froide ainsi que la distribution spatiale de CH_2O^* au sein de la chambre de combustion de la MCR pour différentes pressions.

Il est difficile d'interpréter ces images du fait de la faible intensité de signal recueillie. Ces images indiquent cependant que la flamme froide peut parfois être localisée dans une zone toroïdale centrée sur l'axe du piston. Ceci confirme implicitement l'existence d'un tourbillon malgré la présence d'un piston rainuré. Ceci est en partie dû au fait que la rainure est trop petite pour pouvoir absorber toute la couche limite, et prévenir ainsi la formation d'un tourbillon, aux plus basses pressions. On remarque que plus la pression diminue plus la flamme froide est localisée, ce qui est en accord avec les travaux de Mittal [156].

Afin de mieux comprendre le phénomène des écoulements notamment en fin de compression, le laboratoire s'est récemment doté du logiciel commercial de calcul d'écoulement

CONVERGE. Des calculs 3D des écoulements ont été menés à haute pression initiale, 760 Torr, et à basse pression initiale 45 Torr pour un mélange d'air et un écoulement laminaire imposé. La Figure IV.16) montre le résultat de ces calculs.

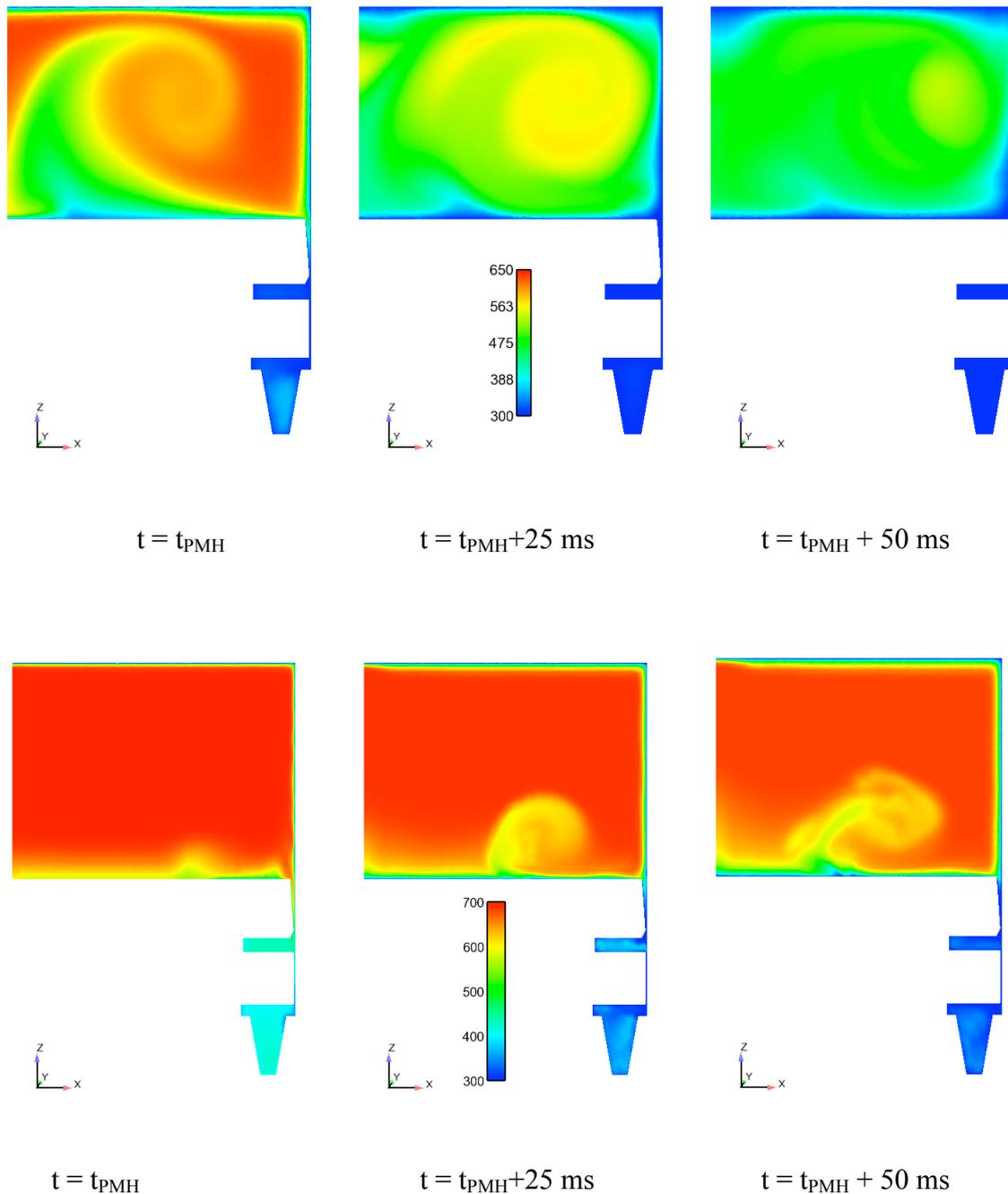


Figure IV.16 : Champ de température au sein de la MCR de Lille à différents temps après le point mort haut, calculé à l'aide du solveur converge. Conditions initiales air ,a) $T_0 = 303 \text{ K}$, $P_0 = 45 \text{ Torr}$, $T_c = 635 \text{ K}$, $P_{PMH} = 1,2 \text{ bar}$.. b) $T_0 = 292 \text{ K}$, $P_0 = 760 \text{ Torr}$, $T_c = 701 \text{ K}$, $P_{PMH} = 23,5 \text{ bar}$. Le problème étant axisymétrique, seule la moitié de la chambre est représentée.

Les calculs corroborent l'existence d'un tourbillon. La taille de ce tourbillon en fin de compression est cependant surestimée du fait de l'hypothèse d'un écoulement laminaire. Ces calculs sont cependant en accord avec la création d'un cœur adiabatique, et la température mesurée dans cette zone est en bon accord avec les températures de cœur calculées sur la base d'une compression isentropique.

Lors d'une étude paramétrique de l'influence du tourbillon sur le cœur adiabatique, Mittal *et al.*[147] ont estimé que l'hypothèse du cœur adiabatique reste valable 100 ms après la fin de la compression lors de l'utilisation d'un piston rainuré comparé à un piston plat. Mittal *et al.* [156] ont aussi montré que cette durée de vie du cœur adiabatique est variable et dépend de plusieurs paramètres dont la pression. Ceci peut expliquer la différence entre les structures observées pour la flamme froide aux mêmes pressions pour des combustibles au délai de flamme froide différents.

La réduction du problème de la présence de tourbillons passe par une augmentation du volume de la rainure. Cette solution pose cependant le problème de transferts de matière vers la rainure lors d'inflammations en deux stades. On peut palier à ce problème en isolant la chambre de combustion en fin de compression selon la méthode décrite par Mittal *et al.* [158].

L'imagerie d'émission s'avère être un outil utile pour évaluer l'inhomogénéité du mélange réactif et pourrait être utilisée pour tester la performance de modification introduites sur la chambre de combustion de la Machine à Compression Rapide pour atténuer le tourbillon, en complément des calculs effectués à l'aide du solveur Converge.

Conclusion

Les délais d'auto-inflammation ainsi que les profils de fraction molaire des espèces intermédiaires stables produites à pression modérée ont été mesurés et comparés à des résultats de simulation obtenus à l'aide de quatre mécanismes chimiques pour un mélange stœchiométrique de n-heptane/O₂/N₂. Cette étude révèle des désaccords entre l'expérience et la modélisation, ce qui est explicable par le fait qu'aucun de ces mécanismes n'a été validé dans ces conditions, mais suggère également que d'autres facteurs doivent être pris en compte comme le mouvement des fluides et les pertes thermiques aux parois.

Ce chapitre avait aussi pour but d'identifier les différentes espèces excitées produites lors du processus de l'auto-inflammation en deux stades. Deux espèces ont pu être identifiées : OH* et CH₂O*. La spectroscopie d'émission a permis de mettre en évidence la formation d'OH* dès la phase de compression dans un cas très réactif.

Une analyse spatiale de l'émission de CH₂O* en fonction de la pression, a permis de montrer qu'un tourbillon existe malgré la présence d'un piston rainuré. L'imagerie d'émission s'avère donc être un outil intéressant pour évaluer l'inflammation en masse lors de la flamme froide.

V. Inflammation assistée par plasma

Sommaire

V. INFLAMMATION ASSISTEE PAR PLASMA	157
INTRODUCTION.....	159
1. CARACTERISATION DE LA DECHARGE EN MILIEU REACTIF	161
1.a Effet de la Pression sur la morphologie de la décharge	161
1.b Effet de la présence d'un hydrocarbure sur la morphologie de la décharge.....	163
1.c Analyse des images 1-D spectrale.....	164
2. COMPARAISON ENTRE AUTO-INFLAMMATION ET L'INFLAMMATION ASSISTEE PAR PLASMA.....	171
2.a Mise en évidence de l'inflammation par plasma.....	171
2.b Tension minimale nécessaire à l'inflammation	175
2.c Analyse de la phase de combustion.....	180
2.c Approche numérique.....	184
3. FLAMMES FROIDES INDUITES PAR PLASMA.....	187
3.a Effet de la décharge sur la phénoménologie d'inflammation.....	187
3.b Emission de la flamme froide induite par plasma et comparaison avec la flamme froide spontanée.....	191
3.c Effet de la décharge sur la formation d'espèces stables	193
CONCLUSION	201

Introduction

Dans ce chapitre, l'étude de l'influence de la décharge DBD sur la combustion aux températures basses et intermédiaires sera détaillée. On cherchera en particulier à déterminer une potentielle variation des chemins réactionnels en présence de cette décharge. La première partie concerne la caractérisation de la décharge. Elle est suivie d'une comparaison entre l'auto-inflammation et l'inflammation assistée par plasma pour finir par une étude des voies réactionnelles actives dans les cas d'une flamme froide assistée par plasma.

Les travaux présentés ici ont été menés à bien dans le cadre de campagnes de mesures communes avec l'équipe du LPP, incluant deux doctorants : Sergey Stepanyan (2011-2014) et Sergey Shcherbanev (thèse débutée en 2013). Par conséquent, certains de ces résultats communs, notamment ceux relatifs au méthane, ont déjà été présentés dans la thèse de Sergey Stepanyan [95].

1. Caractérisation de la décharge en milieu réactif

Le but de cette première partie est d'étudier le comportement de la décharge dans les conditions où l'ensemble des résultats de cette thèse ont été obtenus. L'effet de la pression, puis de la présence d'un hydrocarbure sur la morphologie ont fait l'objet d'une étude expérimentale.

1.a Effet de la pression sur la morphologie de la décharge

Des images bidimensionnelles de la décharge, obtenues à travers le hublot latéral de la MCR à l'aide du dispositif présenté au chapitre 3 section 5, sont reproduites Figure V.1.

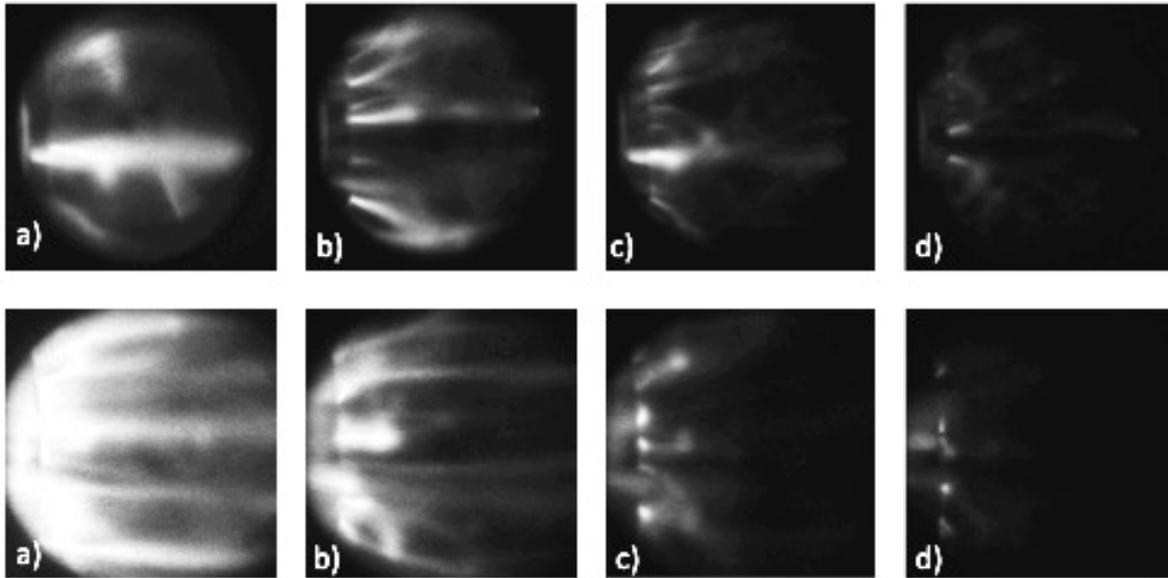


Figure V.1 : Imagerie de la décharge effectuée par le hublot latéral pour un mélange $n\text{-C}_7\text{H}_{16}/\text{O}_2/\text{N}_2$, $T_C = 650\text{ K}$. La rangée du haut $U = 50\text{ kV}$; la rangée du bas $U = -55\text{ kV}$. a) $P_{\text{TDC}} = 1,5\text{ bar}$ b) $P_{\text{TDC}} = 2,1\text{ bar}$ c) $P_{\text{TDC}} = 2,7\text{ bar}$ d) $P_{\text{TDC}} = 3,3\text{ bar}$. Les images sont intégrées sur la durée temporelle de la décharge. Même conditions d'acquisitions $\Delta t = 35\text{ ns}$.

Il découle de ces images une importante influence de la pression sur la morphologie de la décharge : plus la pression augmente, plus le volume occupé par le plasma diminue. Ceci se traduit par une diminution de la longueur des streamers, ce qui tend à rendre la décharge surfacique aux pressions supérieures à environ 3 bar. On peut expliquer cette observation par le fait que lorsque la pression augmente le libre parcours moyen des électrons diminue. Ainsi la fréquence des collisions augmente, ce qui induit un rapide transfert de l'énergie des électrons vers les molécules les plus lourdes. Il y aura donc une perte d'énergie du plasma plus importante aux pressions élevées. On constate également que la polarité de la décharge a une influence sur le développement des streamers.

Dans la suite, différentes conditions d'étude ont été choisies pour l'étude de l'interaction plasma-inflammation:

- Dans le domaine des hautes pressions, pour des mélanges $n\text{-butane}/\text{O}_2$ et méthane/ O_2 dilués dans de l'argon ou dans de l'azote, l'inflammation est initiée le long de la décharge surfacique pour stimuler la combustion à hautes températures.

- Dans le domaine des basses pressions, les conditions ont été choisies pour garantir que les streamers traversent la chambre de combustion et initient la flamme froide. L'étude est réalisée pour un mélange $n\text{-heptane}/\text{O}_2/\text{N}_2$.

1.b Effet de la présence d'un hydrocarbure sur la morphologie de la décharge

Afin de déterminer l'influence de la présence d'un hydrocarbure dans le milieu sur la morphologie de la décharge, des images ont été obtenues dans les mêmes conditions que les images a) de la Figure V.1 avec un mélange d'air synthétique (80% N₂, 20% O₂). Les images ont été obtenues avec une polarité négative et sont représentées dans la Figure V.2.

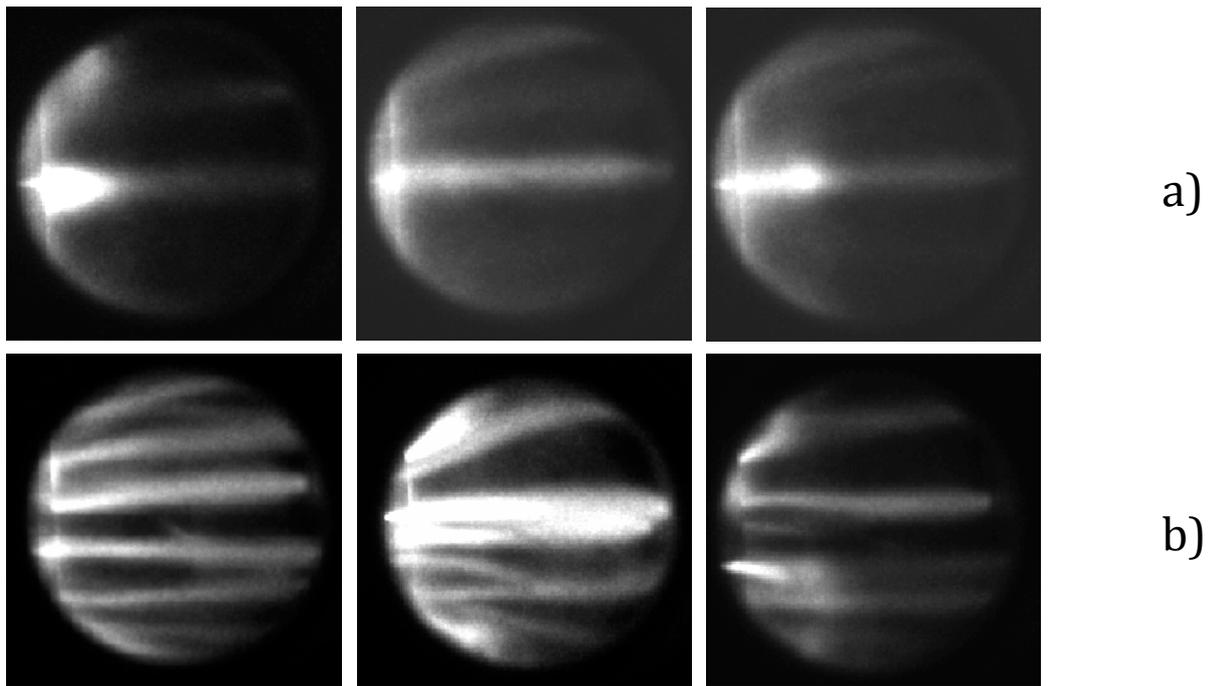


Figure V.2 : Imagerie de la décharge effectuée par le hublot latéral, a) pour un mélange d'air synthétique $T_C = 730$ K $U = -55$ kV, $P_{TDC} = 1,5$ bar b) pour un mélange stoechiométrique n -heptane/O₂/N₂ $T_C = 650$ K $U = -55$ kV, $P_{TDC} = 1,5$ bar. Les images sont intégrées sur la durée temporelle de la décharge. $\Delta t = 35$ ns. Trois images sont représentés dans chaque cas pour illustrer la répétabilité des acquisitions.

En comparant les images obtenues en présence ou non de n -heptane, on s'aperçoit que la présence de l'hydrocarbure modifie la morphologie de la décharge. On note en effet que le nombre de streamers est beaucoup plus faible dans le cas du mélange non réactif. Ce résultat est en plein accord avec les conclusions de Uddi *et al.*[112].

Cette différence de comportement de la décharge en milieu réactif et en milieu non réactif est confirmée à partir des expériences d'imagerie 1D-spectrale effectuées en utilisant le dispositif expérimental décrit dans le chapitre 3 section 5. On observe Figure V.3 l'évolution du spectre d'émission avec la distance de l'électrode. On constate qu'en milieu réactif l'intensité de

l'émission des espèces excitées est relativement constante sur 14 mm alors qu'en milieu non réactif une sur intensité apparaît sur les 4 premiers mm.

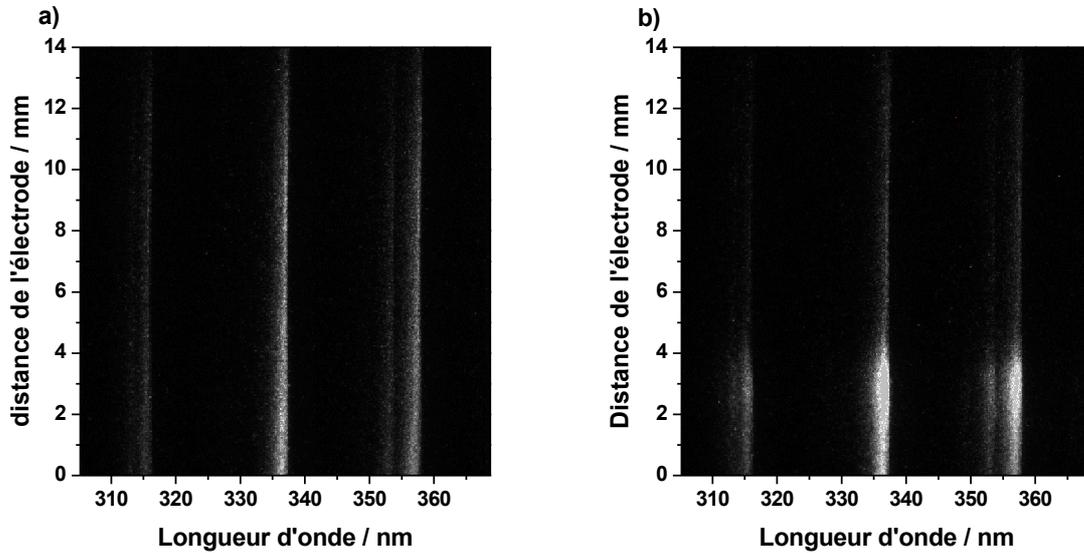


Figure V.3 : Images 1D-spectrales de la décharge. a) $n\text{-C}_7\text{H}_{16}/\text{O}_2/\text{N}_2$, $T_C = 650 \text{ K}$, $P_{\text{TDC}} = 1,5 \text{ bar}$. b) Air synthétique, $T_C = 730 \text{ K}$, $P_{\text{TDC}} = 1,5 \text{ bar}$. $\Delta t = 64 \text{ ns}$

1.c Analyse des images 1-D spectrales.

L'analyse spectrale de la décharge a été effectuée en milieu réactif pour un mélange $n\text{-C}_7\text{H}_{16}/\text{O}_2/\text{N}_2$, $T_C = 650 \text{ K}$, $P_{\text{TDC}} = 1,5 \text{ bar}$ et en milieu non réactif air synthétique, $T_C = 730 \text{ K}$, $P_{\text{TDC}} = 1,5 \text{ bar}$.

Dans un premier temps l'identification des raies observées Figure V.3 a été effectuée en sommant les pixels le long de la dimension spatiale de ces images. On obtient un spectre non corrigé de la transmission d'appareil, tel que celui représenté dans la Figure V.4

L'intégralité des raies observées peut être attribuée à l'émission de N_2^+ au second état positif N_2 ($\text{C}^3\Pi_v \rightarrow \text{B}^3\Pi_g$). On peut ainsi identifier quatre raies d'émission : $(v'=0, v''=3)$, $(v'=0, v''=0)$, $(v'=1, v''=2)$, $(v'=0, v''=1)$. Les spectres ainsi obtenus ont pu être modélisés à l'aide du logiciel SpecAir [159] et la comparaison entre le spectre expérimental et les spectres modélisés normalisés est présentée Figure V.4.

Dans notre type de décharge comme montrée par Stepanyan [95] la température électronique est égale à la température des électrons qui est de 12000 K, la température rotationnelle est égale à la température du milieu à savoir dans notre cas 650 K. La résolution du spectromètre a été obtenue à partir de l'acquisition du spectre des raies de mercure autour 250 nm. La

procédure est explicitée en annexe et on obtient $\Delta\lambda = 1,34$ nm. Ces données ont été utilisées comme données d'entrées pour générer les spectres Figure V.4 et Figure V.6.

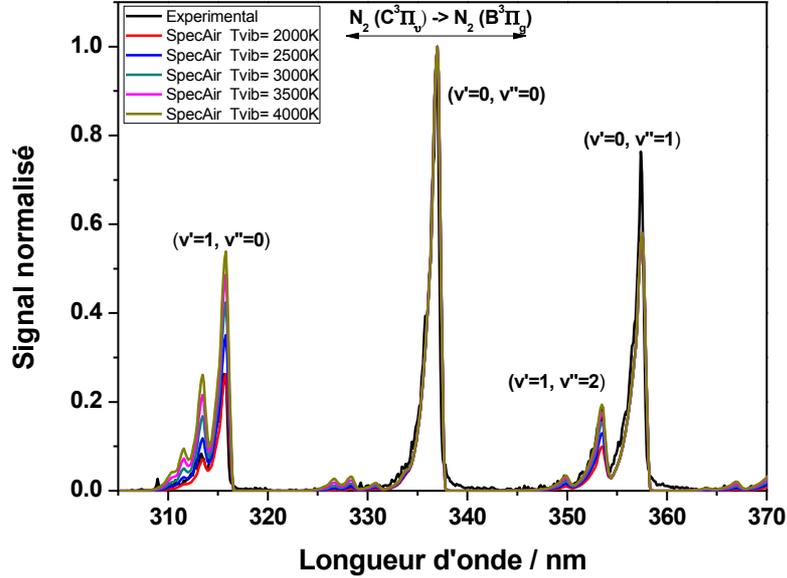


Figure V.4: Spectre expérimental de la décharge plasma dans un mélange n-C₇H₁₆/O₂/N₂, et comparaison avec des spectres modélisés à l'aide de SPECAIR. T_C = 650 K, U = -55 kV, P_{TDC} = 1,5 bar. Δt = 64 ns

Nous n'avons pas pu étalonner la réponse spectrale du dispositif dans le domaine Ultra-Violet. De ce fait la température vibrationnelle utilisée pour l'ajustement Figure V.4 n'est qu'indicatrice. Néanmoins nous avons examiné la possibilité d'extraire la mesure de la température vibrationnelle à partir de la comparaison des intensités des raies ($v'=1, v''=2$), ($v'=0, v''=1$) situées dans un domaine de 353-357 nm.

Afin d'évaluer la variation de la réponse spectrale du dispositif, nous avons comparé les rapports des intensités des raies ($v'=0, v''=0$) et ($v'=0, v''=1$). Ces deux raies provenant du même niveau vibrationnel excité, le rapport de leurs intensités est égale à celui des rapports des probabilités de transition d'Einstein ($A_{0\rightarrow 0} = 1,32.10^7$, $A_{0\rightarrow 1} = 8,84.10^6$) [157]. Ceci suppose que les processus de dépeuplement par quenching électronique entre ($v'=0, v''=0$) et ($v'=0, v''=1$) sont voisins. La Figure V.5 reproduit la Figure V.3 sur laquelle 3 régions ont été sélectionnées le long de la distance de l'électrode. Dans ces 3 régions nous avons moyenné le rapport des intensités des raies ($v'=0, v''=0$) et ($v'=0, v''=1$) et comparé au rapport théorique. Les résultats de cette comparaison sont résumés dans le Tableau 5.

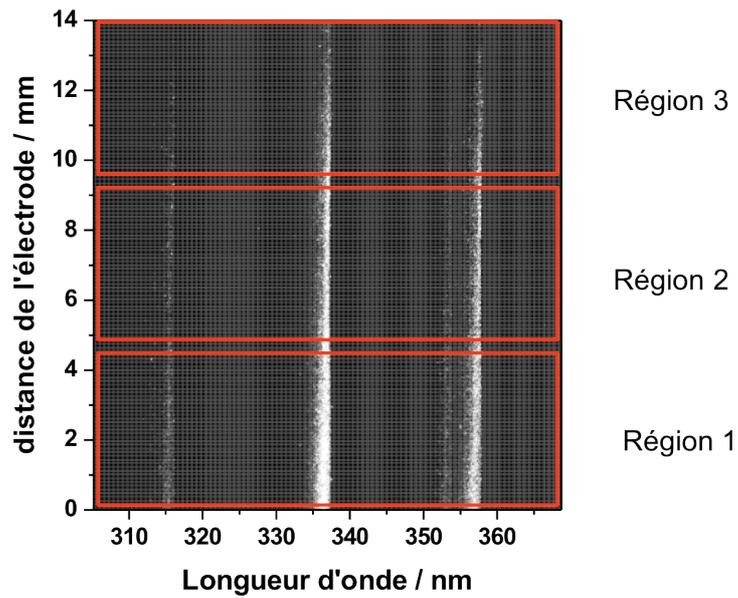


Figure V.5 : Image 1D-spectrale de la décharge pour un mélange $n\text{-C}_7\text{H}_{16}/\text{O}_2/\text{N}_2$, $T_C = 650 \text{ K}$ $P_{\text{TDC}} = 1,5 \text{ bar}$ avec les trois régions d'intérêt. $\Delta t = 64 \text{ ns}$

Tableau 5 : Comparaison des rapports d'intensités théoriques et expérimentales pour les raies $(v'=0, v''=0) / (v'=0, v''=1)$

	Rapport des intensités expérimentales $(v'=0, v''=0) / (v'=0, v''=1)$	Rapport des intensités Théoriques $(v'=0, v''=0) / (v'=0, v''=1)$
Région 3	1,26	1,49
Région 2	1,28	1,49
Région 1	1,47	1,49
Global	1,33	1,49

Il ressort des résultats du Tableau 5 que le rapport des intensités expérimentales présente un écart maximal de 15% par rapport à la valeur théorique. On en déduit que la transmission de l'appareil varie peu dans l'intervalle de 22 nm séparant les deux bandes. Nous pouvons donc raisonnablement considérer cette transmission constante sur l'intervalle de 4 nm séparant les

pics des raies ($v'=1, v''=2$) et ($v'=0, v''=1$). Une mesure de la température vibrationnelle à partir des raies ($v'=1, v''=2$) et ($v'=0, v''=1$) est possible.

Une série de spectres entre 348 nm et 360 nm a ainsi été générée à l'aide du logiciel SpecAir [159] pour différentes températures vibrationnelles, en prenant les mêmes conditions initiales que pour la Figure V.4. Une comparaison entre un spectre expérimental et modélisé pour ces deux raies est représentée Figure V.6.

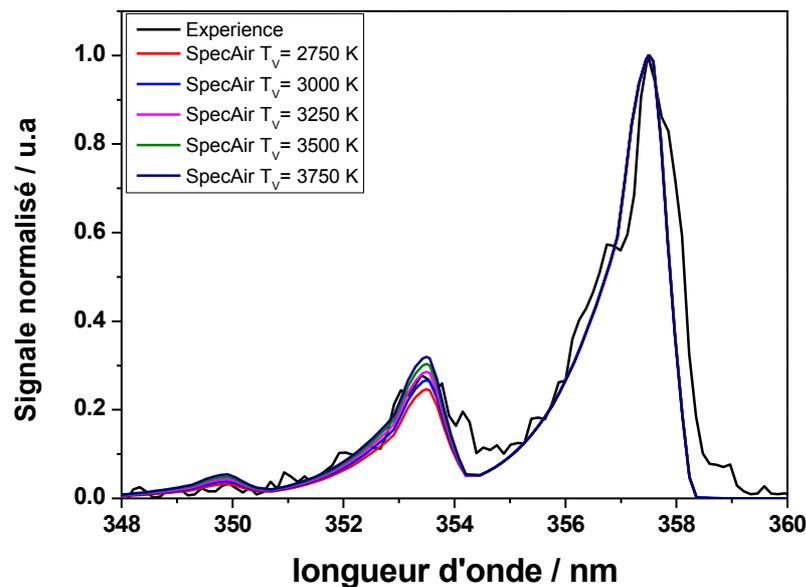


Figure V.6: Comparaison entre spectres expérimental et modélisés pour différentes températures vibrationnelles. Température électronique = 12000 K, Température rotationnelle = 650 K. $\Delta t = 64$ ns

Les spectres modélisés ont été normalisés sur le pic de la transition ($v'=0, v''=1$). On constate que l'intensité du pic de la transition ($v'=1, v''=2$) est reproduit pour une température vibrationnelle comprise entre 2750 K et 3750 K. Rappelons que le spectre expérimental est obtenu lors d'une seule décharge, intégrée spatialement le long de l'axe perpendiculaire à la DBD et intégré temporellement pendant 64 ns. Afin de tenter d'améliorer la précision de la détermination de la température nous nous sommes par la suite attachés à comparer le rapport du pic des intensités des deux raies plutôt que le spectre global. Dans un premier temps nous avons généré une courbe d'étalonnage représentant l'évolution du rapport $I_{\max}(v'=1, v''=2) / I_{\max}(v'=0, v''=1)$ en fonction de la température vibrationnelle Figure V.7.

Cette courbe est valable dans nos conditions expérimentales, les paramètres d'entrés utilisés pour la modélisation correspondant aux conditions d'acquisition des spectres.

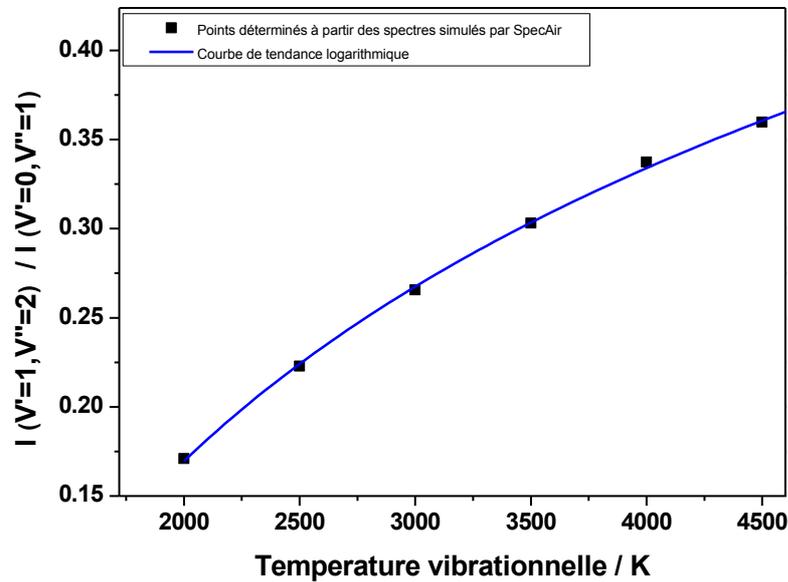


Figure V.7 : Evolution du rapport du pic des intensités modélisées de $(v'=1, v''=2) / (v'=0, v''=1)$ en fonction de la température vibrationnelle. Température électronique = 12000 K, Température rotationnelle = 650 K.

On constate à partir de la Figure V.7 que ce rapport augmente d'un facteur 1,56 entre 2500 K et 4500 K.

Les images 1D spectrales, représentées dans la Figure V.3 ont ensuite été analysées par segment afin de déterminer l'évolution de la température vibrationnelle le long de l'axe perpendiculaire à l'électrode en utilisant la courbe d'étalonnage Figure V.7.

A partir des images 1D spectrales semblables à celle montrée Figure V.3, nous avons défini 6 régions d'intérêt de 50 pixels comme le montre la Figure V.8.

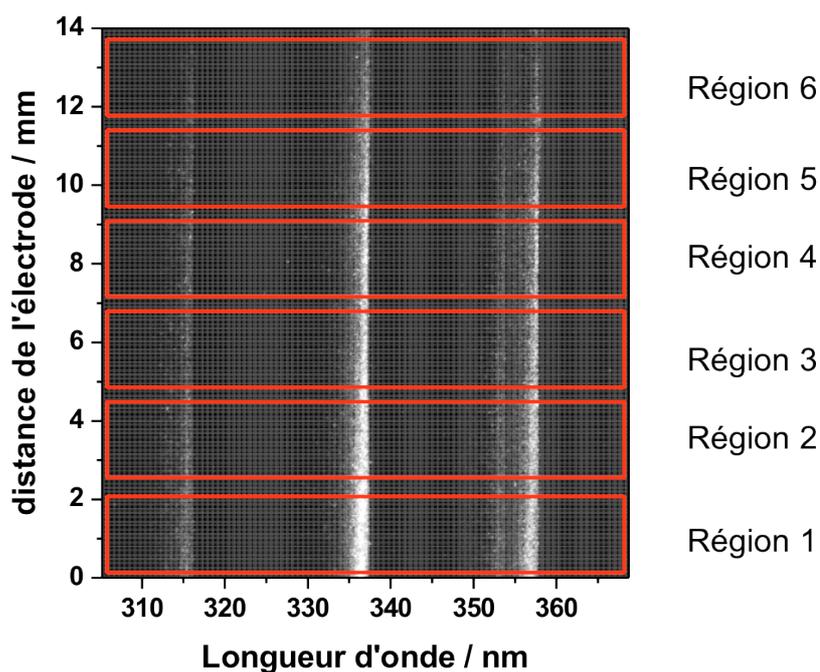


Figure V.8 : Image 1D-spectrale de la décharge pour un mélange $n\text{-C}_7\text{H}_{16}/\text{O}_2/\text{N}_2$, $T_C = 650 \text{ K}$ $P_{\text{TDC}} = 1,5 \text{ bar}$ avec les six régions d'intérêt. $\Delta t = 64 \text{ ns}$

Dans chaque région le pic expérimental des intensités des transitions ($v' = 1, v'' = 2$) et ($v' = 0, v'' = 1$) est obtenu en effectuant la moyenne sur 7 points. En introduisant le rapport des intensités sur la courbe d'étalonnage Figure V.7 on obtient la température vibrationnelle dans chaque région et ce pour 6 acquisitions différentes. Les résultats sont montrés Figure V.9. L'incertitude reportée prend en compte l'erreur statistique affectant la détermination des rapports d'intensités à partir de l'acquisition de 6 images.

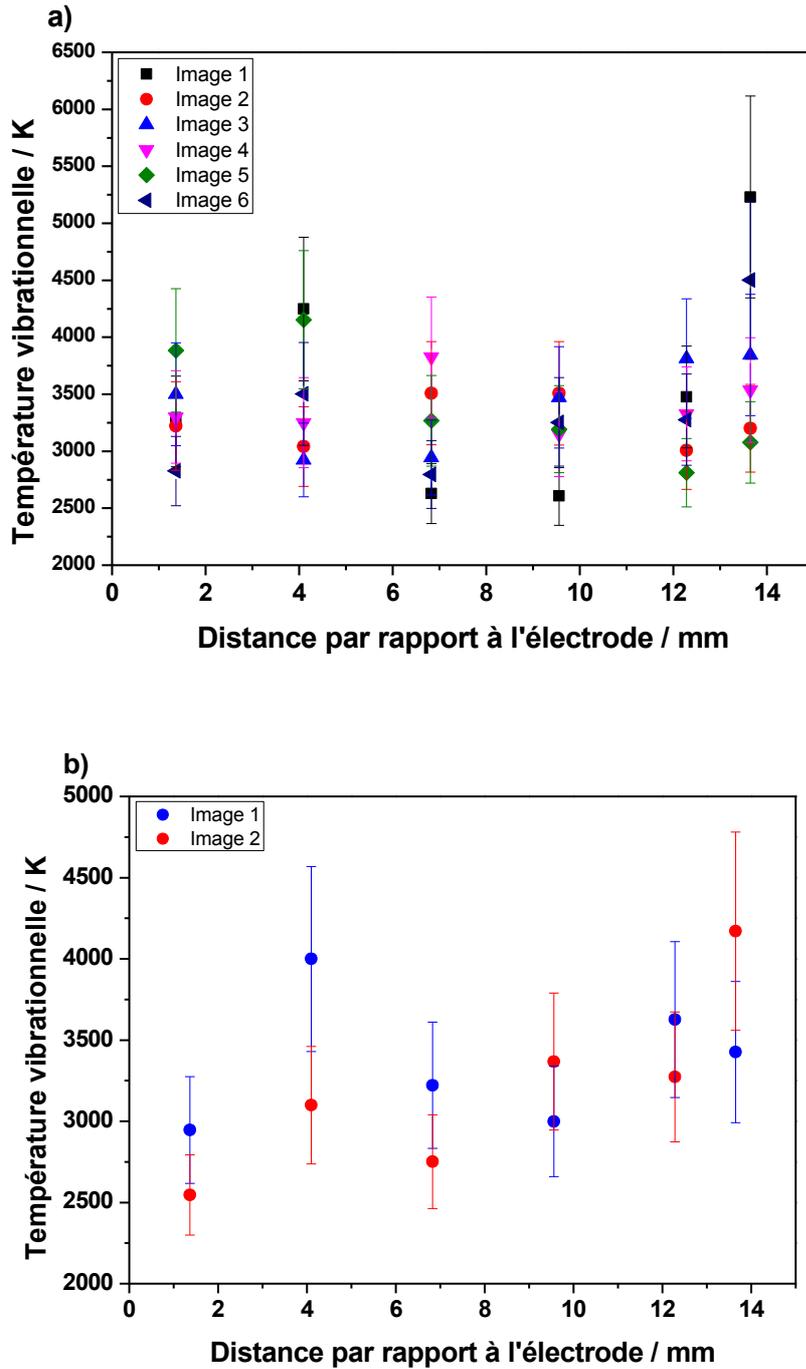


Figure V.9 : Evolution de la température vibrationnelle en fonction de la distance par rapport à l'électrode pour
 a) $n\text{-C}_7\text{H}_{16}/\text{O}_2/\text{N}_2$, $T_C = 650\text{ K}$, $P_{TDC} = 1,5\text{ bar}$. b) Air synthétique, $T_C = 730\text{ K}$, $P_{TDC} = 1,5\text{ bar}$.

Bien que l'incertitude sur la détermination de la température vibrationnelle soit importante, on peut tenter de tirer quelques conclusions de la Figure V.9. Il semble que la température vibrationnelle varie peu le long de la chambre de combustion, et que sa valeur est de $3000 \pm 500\text{ K}$ dans les cas réactif et non réactif. On peut ainsi déduire que compte tenu de la

précision de la mesure de température, la présence de l'hydrocarbure n'influence pas la température vibrationnelle de manière significative.

2. Comparaison entre auto-inflammation et l'inflammation assistée par plasma

2.a Mise en évidence de l'inflammation par plasma

Afin d'éclaircir l'effet du plasma sur les mécanismes chimiques responsables de l'auto-inflammation dans des conditions variées, l'étude s'est tout d'abord portée sur deux combustibles (méthane et *n*-butane) qui présentent une phénoménologie d'inflammation différente, dans un large domaine de conditions de pression et de température. Ces conditions sont résumées Figure V.10 pour l'ensemble des cas étudiés pour lesquels le délai d'inflammation assistée par plasma est stable. Pour le mélange contenant du *n*-butane, entre 650 K et 675 K aucune auto-inflammation n'a été observée, alors que lors de l'application de la décharge plasma l'inflammation a été observée avec un délai stable.

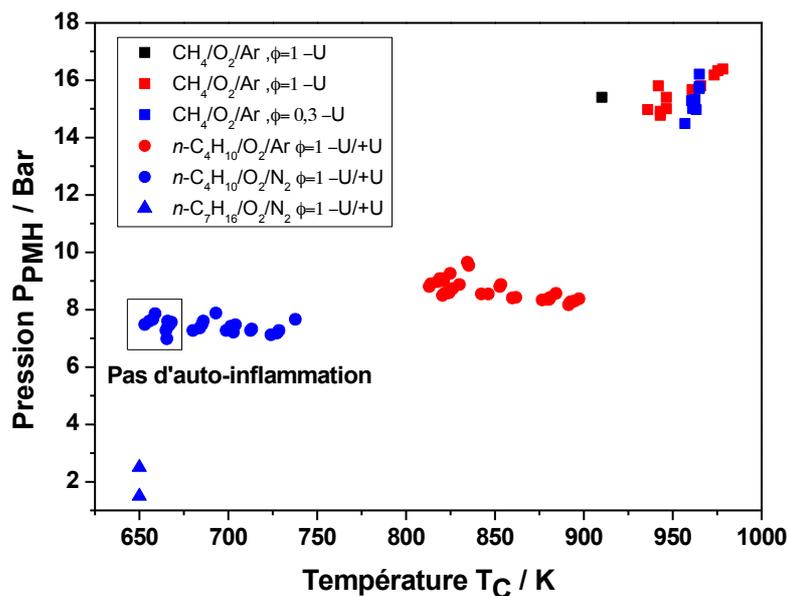


Figure V.10 : Diagramme P-T de la pression au point mort haut P_{TDC} en fonction de la température de cœur T_c résumant les cas étudiés. +U signifie les expériences avec une polarité positive et -U signifie les expériences avec une polarité négative. Figure adaptée de [95].

Dans un premier temps, on a observé une réduction importante du délai lors de l'application du plasma. Ceci est illustré par l'exemple Figure V.11 qui présente l'évolution de la pression au sein de la chambre de combustion en fonction du temps, avec et sans application de la décharge, dans le cas d'un mélange $CH_4/O_2/Ar$ à $P_{TDC} = 14,7$ bar et $T_c = 972$ K. Sans

décharge, le délai d'auto-inflammation est de 50 ms, alors que quand une décharge plasma est appliquée avec une tension à l'électrode de -24 kV, le délai d'inflammation, tel que déterminé à l'aide du profil de pression, est réduit à 3 ms. On peut associer ces observations à la formation d'espèces excitées et de radicaux, mais aussi au chauffage rapide par la décharge décrits chapitre 2 section 3.

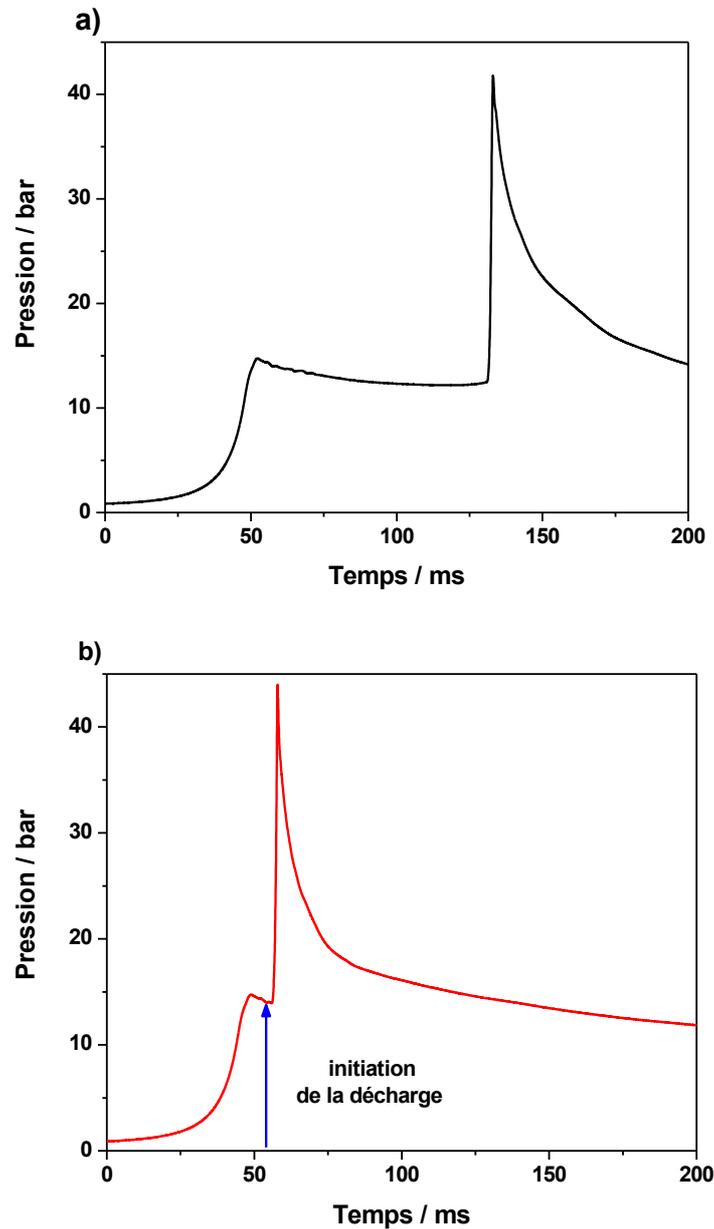


Figure V.11: Profil de pression lors de la compression d'un mélange stœchiométrique de $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ dans le cas d'une auto-inflammation a) et d'une inflammation assistée par plasma b) $T_C = 972 \text{ K}$, $P_{\text{TDC}} = 14,7 \text{ bar}$, $U = -24 \text{ kV}$. [95].

Dans un second temps l'influence de la température a été étudiée. La Figure V.12 représente l'évolution du délai d'auto-inflammation (AI) et d'inflammation assistée par plasma (IAP) en fonction de la température de cœur, pour deux mélanges : a) CH₄/O₂/Ar, avec $\phi = 0,5$ et b) *n*-C₄H₁₀/O₂/Ar avec $\phi = 1$. Ces mélanges ont été choisis car ils présentent deux phénoménologies d'auto-inflammation distinctes : le méthane présente une auto-inflammation en un stade, dont le délai diminue de manière monotone avec la température, alors que le *n*-butane présente une auto-inflammation en deux stades avec flamme froide, ainsi qu'une zone de coefficient négatif de température. Les résultats de modélisation des délais d'auto-inflammation, représentés sur la Figure IV.12 par un trait plein, ont été obtenus en utilisant Chemkin [109] et le mécanisme cinétique de Healy *et al* [160]. Afin de reproduire au mieux les pertes de chaleur intervenant en fin de compression, le profil de volume issu d'expériences non réactives où O₂ a été remplacé par N₂ a été utilisé comme donnée d'entrée, comme suggéré par Tanaka *et al* [155].

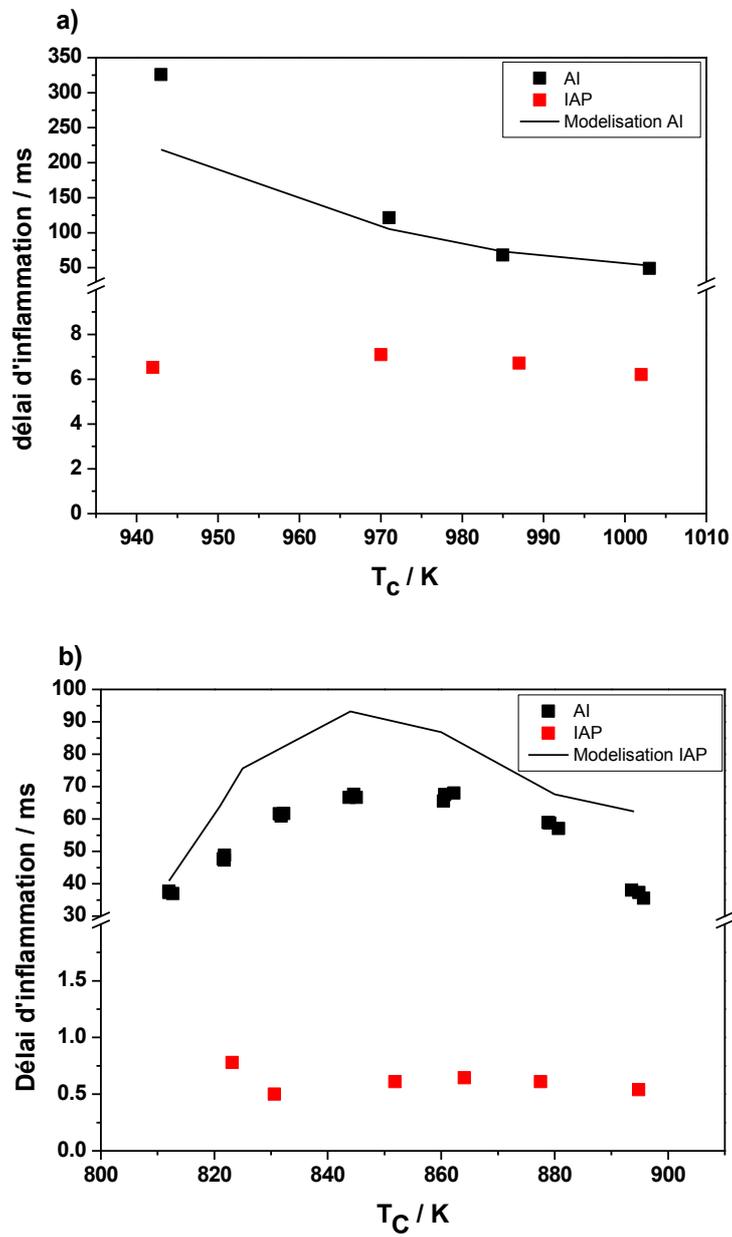


Figure V.12: Evolution des délais d'auto-inflammation (AI) et d'inflammation assistée par plasma (IAP) en fonction de la température. Le trait plein représente les résultats de la modélisation en utilisant le mécanisme de Healy et al. [160]. a) CH₄/O₂/Ar, avec $\phi = 0,5$ avec U=-24 kV, P_{TDC}= 15,4-16 bar. [95] b) n-C₄H₁₀/O₂/Ar $\phi = 1$ U= -52 kV P_{TDC}=8,3-9,6 bar.

Il ressort de ces résultats que dans le cas d'une inflammation en un stade (c'est-à dire pour le méthane, présenté Figure V.12), le délai d'inflammation par plasma mesuré à partir du profil de pression est indépendant de la température de cœur, tandis que le délai d'auto-inflammation décroît de manière monotone. Dans le cas du *n*-butane, le coefficient négatif de température est clairement visible pour des températures inférieures à 850 K, et également prédit par les simulations. En revanche le délai d'inflammation par plasma ne présente pas de variation significative liée à la température. Là où dans le cas de l'auto-inflammation, une flamme froide est clairement visible, elle n'a pas été observée dans le cas de l'inflammation assistée par plasma. On peut en déduire que l'action du plasma n'induit pas ici de réactivité de basse température.

On peut également remarquer que le mécanisme de Healy *et al.*[160] reproduit assez bien les résultats expérimentaux dans les deux cas étudiés, malgré une légère déviation aux plus hautes températures pour le *n*-butane.

2.b Tension minimale nécessaire à l'inflammation

Lors des expériences d'inflammation assistée par plasma, l'influence de la tension à l'électrode a été étudiée pour des valeurs de tensions comprises entre 24 et 60 kV et les polarités positive et négative. Pour la majorité des mélanges étudiés, l'existence d'une tension seuil, en-dessous de laquelle l'effet de la décharge n'est pas visible, a été observée. La Figure V.13 représente l'évolution des délais d'inflammation assistée par plasma en fonction de la tension appliquée à l'électrode en polarité négative pour deux mélanges de CH₄/O₂/Ar : a) avec $\phi = 0,5$, $P_{TDC} = 15,1$ bar, $T_C = 943$ K et b) avec $\phi = 0,3$, $P_{TDC} = 15,5$ bar, $T_C = 962$ K.

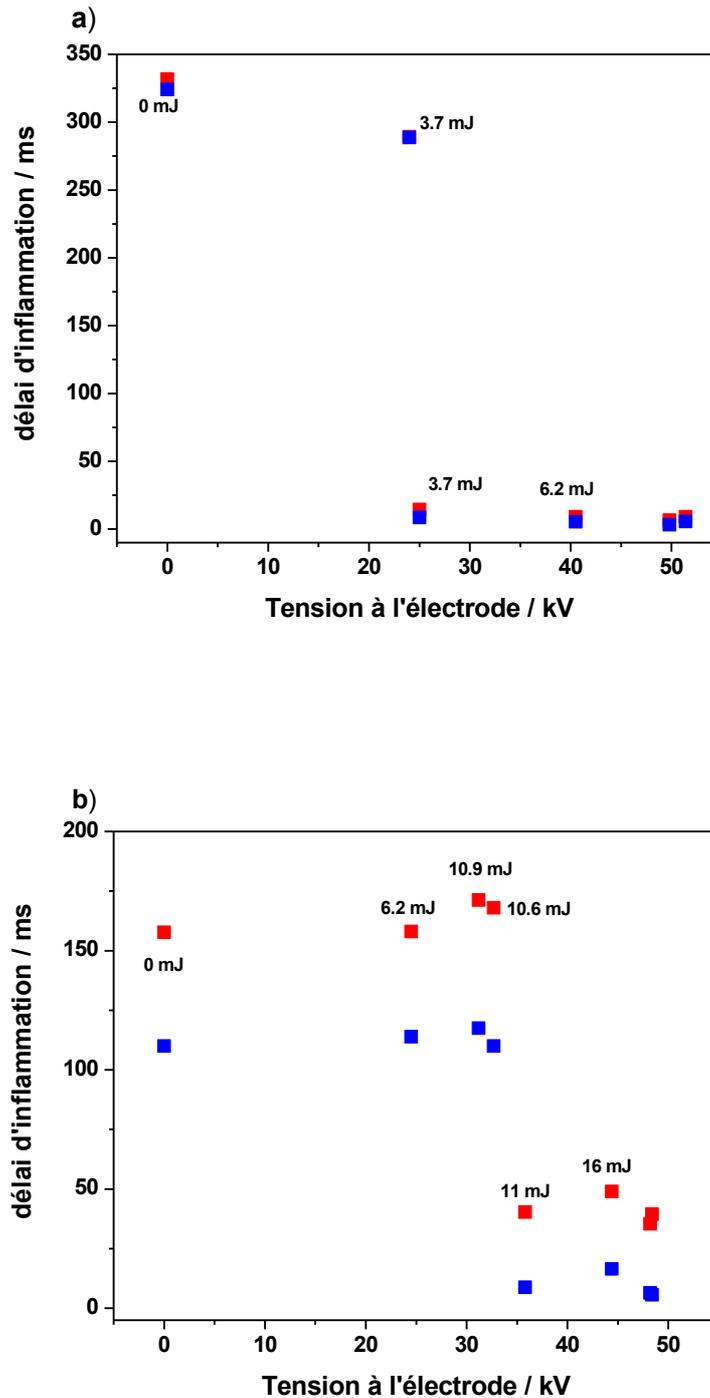


Figure V.13: Evolution des délais d'inflammation assistée par plasma en fonction de la tension à l'électrode en **polarités négative**. Pour chaque tension l'énergie déposée (cf chapitre 3 section 4) est donnée. En rouge sont les délais mesurés à l'aide du profil de pression et en bleu sont les délais mesurés à l'aide du photomultiplicateur avec $U_{PM} = 800$ V. Mélange $CH_4/O_2/Ar$: a) avec $\phi = 0,5$, $P_{TDC} = 15,1$ bar, $T_C = 943$ K et b) avec $\phi = 0,3$, $P_{TDC} = 15,5$ bar, $T_C = 962$ K [95].

On peut voir sur la Figure V.13 que cette tension seuil est de -24 kV pour le mélange à $\phi = 0,5$ et -34 kV pour le mélange à $\phi = 0,3$. On note aussi une différence entre les délais mesurés

à l'aide du photomultiplicateur et les délais mesurés à l'aide du profil de pression. On peut relier cette différence à la possibilité d'une inflammation localisée qui prendrait source à l'électrode, puis se propagerait au reste de la chambre. Cet aspect sera abordé plus en détail dans la suite du document.

Il a été observé que la tension seuil dépend des conditions expérimentales (pression, température, nature du combustible, polarité...). Le temps de vie de la décharge dépend de la densité électronique. Plus la densité électronique est grande devant la probabilité de collision plus la décharge aura un temps de vie important. La Figure V.14 présente l'évolution de la tension seuil en fonction de la densité de gaz pour les différents mélanges de n-butane et les deux polarités.

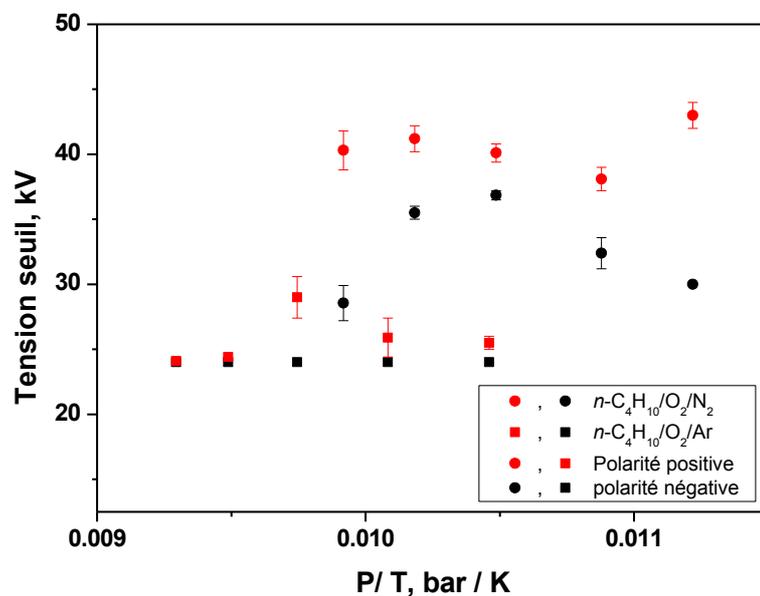


Figure V.14 : Evolution de la tension seuil de mélanges de *n*-butane en fonction de la densité de gaz pour différents diluants et différentes polarités.

On peut voir à partir de la Figure V.14 que la tension seuil pour le mélange $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{Ar}$ est inférieure à la tension seuil du mélange $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{N}_2$ et ceci pour les deux polarités. On peut relier cette observation à l'absence de vibrations pour l'atome d'argon et donc de perte d'énergie par vibration, ainsi qu'aux nombreuses réactions faisant intervenir les états excités du diazote. L'énergie des électrons sera ainsi supérieure dans les mélanges dilués par l'argon.

On peut aussi remarquer à partir de la Figure V.14 que la différence entre les tensions seuils peut être significative selon la polarité imposée à l'électrode. A titre d'exemple pour les

mélanges dilués dans le diazote la différence de tension seuil entre les deux polarités varie de 5 à 15 kV. Cette différence peut s'expliquer par le passage d'une décharge uniforme à une décharge filamentaire à des tensions plus faibles dans le cas d'une polarité négative que dans le cas d'une polarité positive observé Stepanyan *et al.*[95].

Afin de mieux illustrer la dépendance de l'énergie déposée en fonction de la richesse et de la nature du diluant, on a représenté sur la Figure V.15 l'énergie déposée en fonction de la tension à l'électrode et sur la Figure V.16 l'évolution du délai d'inflammation en fonction de tension à l'électrode pour un mélange stoechiométrique de $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2$ dilué dans du diazote et dans l'argon.

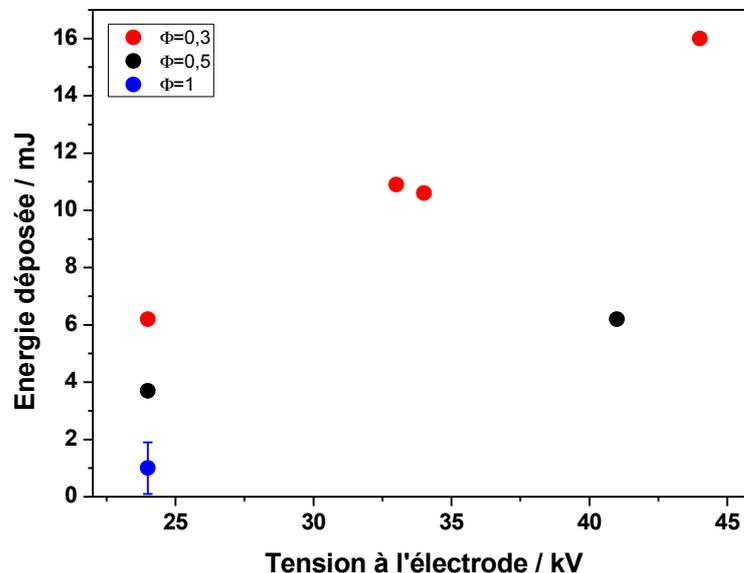


Figure V.15 : Evolution de l'énergie déposée en fonction de la tension à l'électrode pour différentes richesses pour un mélange $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$. Pour $\Phi = 0,5$, $P_{\text{TDC}} = 15,1$ bar et $T_{\text{C}} = 943$ K. Pour $\Phi = 0,3$, $P_{\text{TDC}} = 15,5$ bar et $T_{\text{C}} = 962$ K. Pour $\Phi = 1$ $P_{\text{TDC}} = 14,9$ bar et $T_{\text{C}} = 972$ K [95].

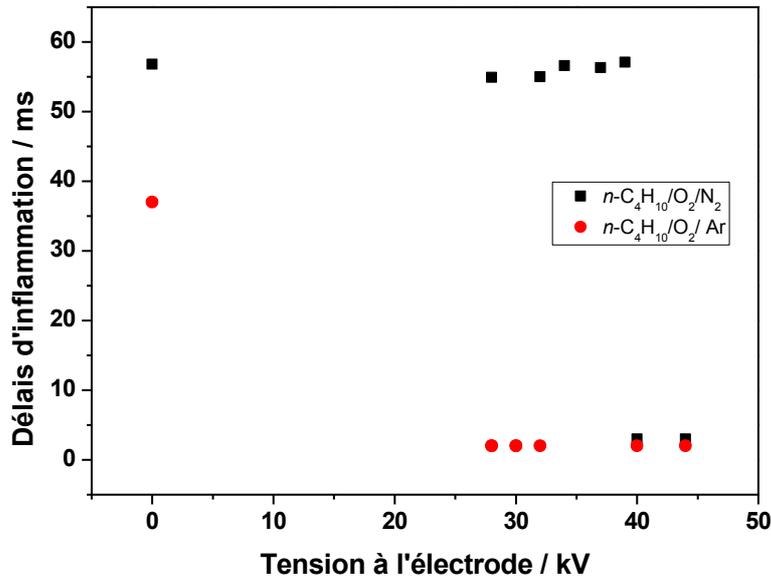


Figure V.16 : Evolution du délai d'inflammation en fonction de la tension à l'électrode pour un mélange $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($P_{\text{PMH}} = 7,7$ bar) et $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($P_{\text{PMH}} = 8,2$ bar).

A partir de la Figure V.14 et Figure V.15, on peut voir que l'énergie minimum pour obtenir une forte réduction du délai dépend fortement de la richesse : ainsi pour un mélange $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ avec $\Phi = 0,5$ l'énergie minimale est de 3,7 mJ. Pour $\Phi = 0,3$ l'énergie minimale est de 6 mJ. Pour $\Phi = 1$ l'énergie minimale est de 1 mJ. On peut en déduire que plus la richesse diminue en passant de 1 à 0,3, plus l'énergie et la tension seuils augmentent.

La Figure V.16 indique que l'obtention d'une forte réduction de délai dépend aussi de la nature du diluant. Outre la différence de capacité calorifique entre les deux diluants ces derniers modifient la pression au point mort haut, modifiant ainsi la densité du gaz et le champ électrique réduit et donc la morphologie de la décharge.

L'un des principaux avantages d'utiliser une décharge SDBD est d'avoir plusieurs points d'inflammation du mélange tout au long de la surface de l'électrode avec une faible énergie déposée. D'après les mesures effectuées au sein du LPP dans le cadre de la thèse de Stepanyan [95] pour les mélanges stœchiométriques du n -butane et du méthane l'énergie déposée ne dépasse pas 1 mJ. Afin de mieux caractériser cette inflammation "multipoint" des mesures du nombre de streamers et de filaments ont été effectuées dans un mélange O_2/Ar . Ainsi selon les conditions entre 100 et 200 streamers et de 40 à 50 filaments sont formés. On peut estimer l'énergie par streamer ou filament (cf chapitre 3.2.a) pour un noyau de

combustion entre 5 à 20 μJ [95]. Ces valeurs ont été estimées pour des mélanges $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ à 950 K et $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{Ar}$, $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{N}_2$ à 650 K.

2.c Analyse de la phase de combustion

La Figure V.17 présente l'influence de la tension à l'électrode sur les profils de pression en fonction du temps après la décharge. Ici on se place dans un mélange stochiométrique n -butane / O_2 / N_2 .

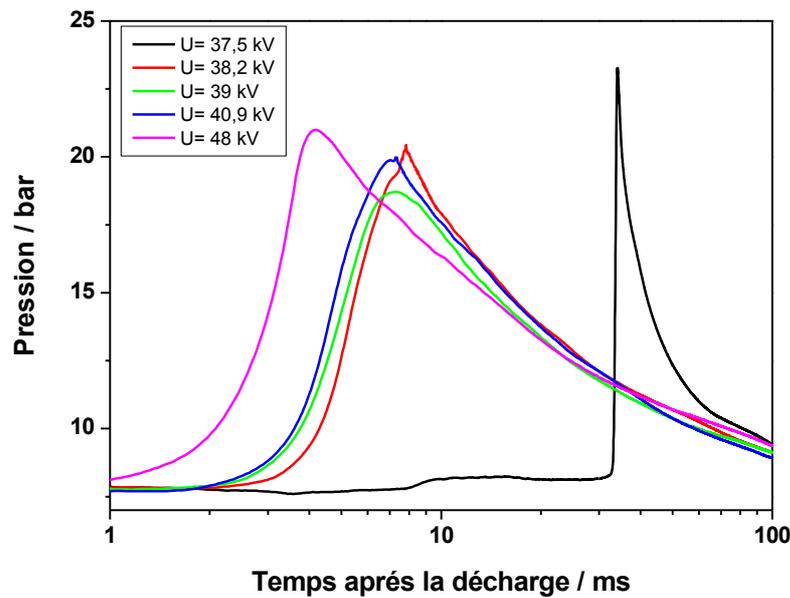


Figure V.17: Effet de la tension (polarité positive) à l'électrode sur les profils de pression pour un mélange $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{N}_2$ $\phi = 1$ $P_{\text{TDC}} = 7,75$ bar $T_C = 725$ K.

Quand la tension est inférieure à la tension seuil (38 kV), le système se comporte comme lors d'une auto-inflammation en deux stades avec un délai d'auto-inflammation de 30 ms et un délai de flamme froide de 8 ms. Pour une tension supérieure à la tension seuil, le délai d'auto-inflammation est fortement réduit. La vitesse de dégagement de chaleur lié à la phase de combustion a été calculée selon la formule :

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \cdot P \cdot \frac{dV}{dt} + \frac{1}{\gamma - 1} \cdot V \cdot \frac{dP}{dt} \quad (\text{Equation 1})$$

Avec

P : pression au sein de la chambre de combustion.

γ : rapport des capacités calorifiques.

V : volume à la fin de la compression.

L'évolution du volume est ici extraite des expériences non-réactives correspondantes où O_2 a été remplacé par N_2 . On a toutefois pu observer que le terme faisant intervenir la dérivée du volume a une influence négligeable sur les profils obtenus. La Figure V.18 présente l'évolution de la vitesse de dégagement de chaleur calculée à partir de l'Equation 1 en fonction du temps à partir de la décharge pour différentes tensions positives à l'électrode.

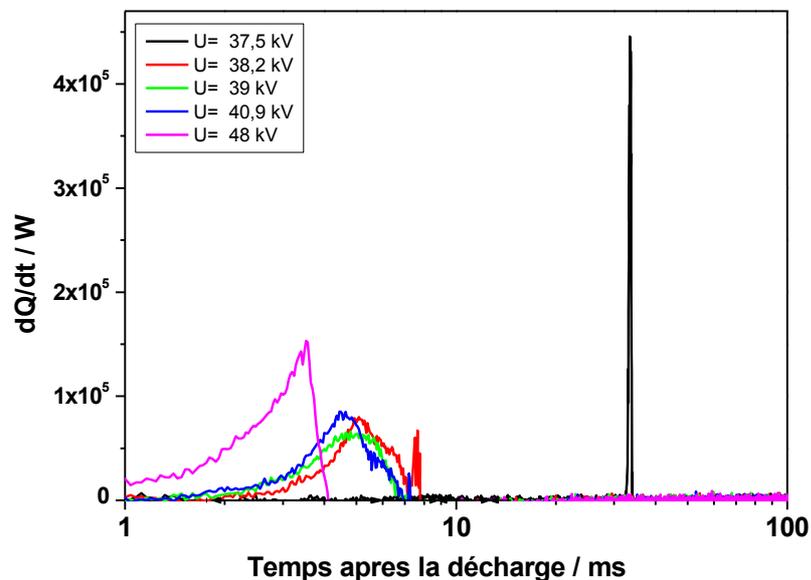


Figure V.18: Effet de la tension à l'électrode (polarité positive) sur la vitesse de dégagement de chaleur pour un mélange $n-C_4H_{10}/O_2/N_2$ $\phi = 1$ $P_{TDC} = 7,75$ bar $T_C = 725$ K.

Quand la tension appliquée à l'électrode est inférieure à la tension seuil, on observe une augmentation brutale de la vitesse de dégagement de chaleur qui est due à une inflammation en masse du mélange gazeux. Au-dessus de la tension seuil, plus la tension augmente plus la vitesse de dégagement de chaleur augmente. Celle-ci reste très modérée par rapport à l'auto-inflammation, ce qui suggère l'hypothèse de la propagation d'un front de flamme au sein de la chambre de combustion.

Afin de confirmer cette hypothèse, des images ont été obtenues après la décharge par le hublot latéral de la MCR suivant le dispositif expérimental décrit au chapitre 3.5. La Figure V.19 présente les images obtenues, ainsi que le profil de pression en fonction du temps, dans trois des cas étudiés.

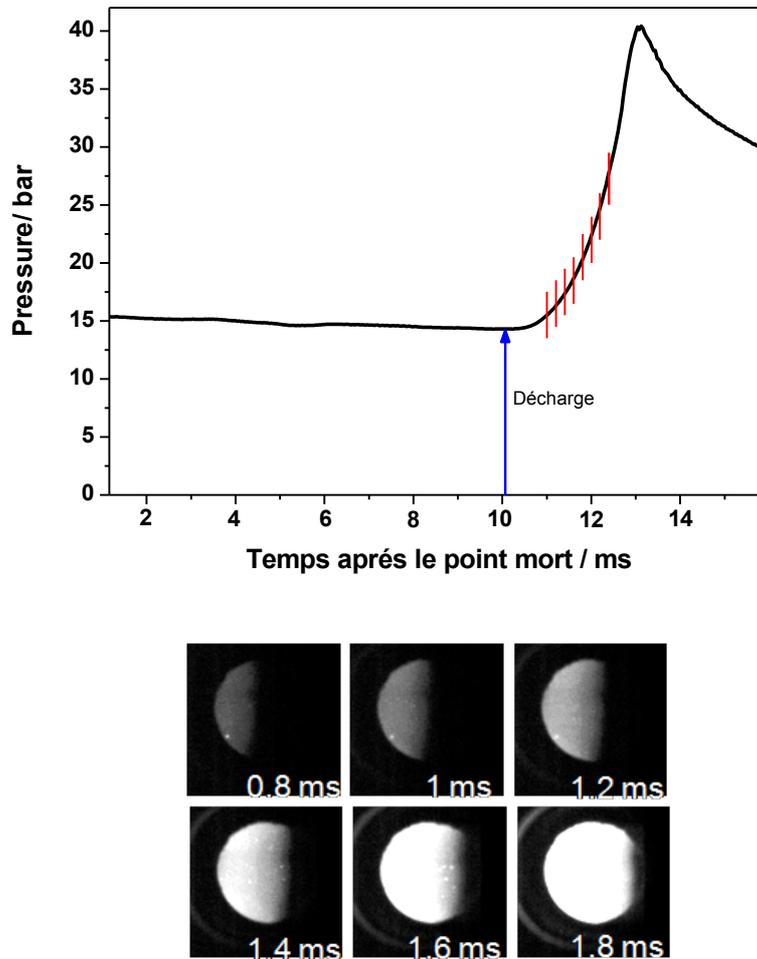


Figure V.19 : Images montrant l'évolution de la flamme au sein de la chambre de combustion ainsi que le profil de pression pour un mélange $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$, $\Phi = 1$, $T_C = 911 \text{ K}$, $P_{\text{TDC}} = 15,4 \text{ bar}$. $U = -50 \text{ kV}$. La vitesse d'acquisition est de 5000 images par seconde. [161]

D'après la Figure V.19 on remarque d'après les images obtenues à l'aide de la caméra rapide un front de flamme qui se déplace de l'électrode vers le piston. Ceci confirme que l'inflammation est initiée sur la surface de l'électrode, puis que la flamme se propage vers les gaz frais présents dans la chambre de combustion. De ces images, la position du front de flamme a été extraite afin d'étudier l'effet de la tension sur la vitesse de propagation de ce front de flamme, à l'aide de la méthode présentée au paragraphe 5.d du chapitre 3 de ce

manuscrit. La Figure V.20 présente l'évolution de la position du front de flamme en fonction du temps après la décharge pour différentes tensions à l'électrode.

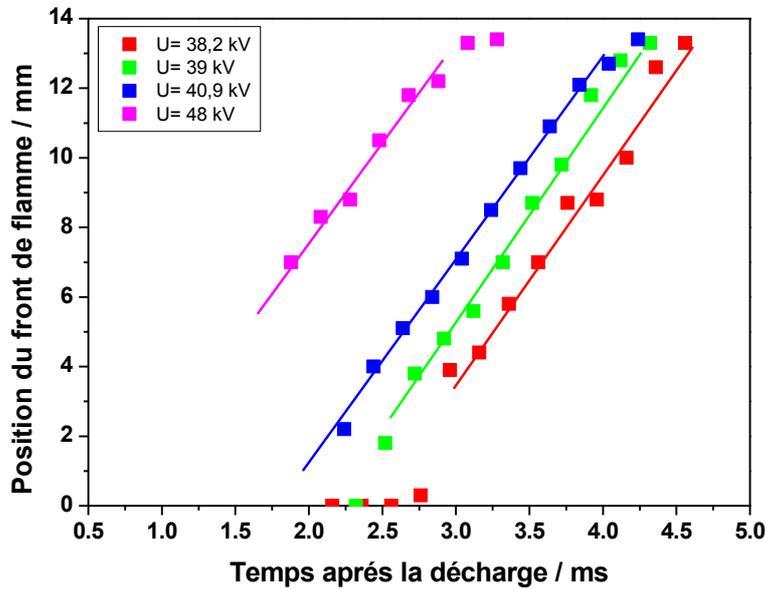


Figure V.20 : Effet de la tension sur le profil temporel de déplacement du front de flamme dans un mélange $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{N}_2$ $\Phi=1$, $T_C=725$ K, $P_{\text{TDC}}=7,75$ bar avec une polarité positive.

La Figure V.20 confirme l'aspect propagatif de la phase de combustion qui suit l'inflammation assistée par plasma. A partir des positions du front de flamme une vitesse apparente de flamme a pu être déterminée, en traçant une tangente dans la partie quasi linéaire des courbes de la Figure V.20. On observe ainsi que cette vitesse apparente ne dépend pas de la tension appliquée à l'électrode. Ceci confirme que la contribution du plasma est d'initier l'inflammation mais ne modifie pas la phase de combustion ultérieure. Les valeurs mesurées de cette vitesse apparente sont compilées dans le Tableau 6, où elles sont comparées avec des vitesses laminaires de propagation de flamme simulées à l'aide du code de calcul Chemkin [109] et à l'aide du mécanisme cinétique de Healy *et al.*[160]. Ces valeurs obtenues sont en accord acceptable avec les valeurs expérimentales, sauf dans le cas à $\Phi=0,5$. L'écart observé peut être attribué à la différence de conditions avec une flamme laminaire, une potentielle accélération de la flamme due au confinement ou encore un possible effet aérodynamique provoqué par la décharge.

Tableau 6 : Vitesses apparentes du front de flamme mesurées et vitesses laminaires de propagation de flamme simulées à l'aide du mécanisme de Healy *et al.* dans les mêmes conditions.

Mélange	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{N}_2$ $\Phi=1$	$\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ $\Phi=1$	$\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ $\Phi=0.5$
Vitesse expérimentale du front de flamme / m.s^{-1}	6.4	5.0	3.2
Vitesse laminaire de propagation simulée / m.s^{-1}	4.4	4.1	1.1

2.c Approche numérique

Une approche simplifiée de l'action du plasma consiste à considérer la production d'espèces chargées et excitées par des réactions de dissociation ainsi qu'un chauffage rapide, à l'échelle de la nanoseconde, des gaz dû à la relaxation des espèces excitées. Dans une première approche on a essayé de modéliser l'effet de la décharge plasma en limitant son effet à la dissociation de l'oxygène moléculaire. D'après Klochko *et al.*[162] l'énergie de production de l'oxygène atomique dans le cadre d'une DBD est de 5 eV/atome. Ce qui signifie que dans nos conditions de champ électrique réduit, le rapport $[\text{O}_2]_{\text{diss}}/[\text{O}_2]_{\text{ini}}$ est égale 0,1-1 %.

Des calculs cinétiques ont été effectués pour un mélange $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{N}_2$ pour $T_C = 725 \text{ K}$ et $P_{\text{TDC}} = 7,75 \text{ bar}$, ce qui correspond aux conditions de la Figure V.20. Les conditions sont celles de l'auto-inflammation, les taux de dissociation de l'oxygène moléculaire de 0,2% et 1%. Cette dernière valeur correspondant à la valeur maximale attendue expérimentalement de ce taux de dissociation calculé à partir de l'expression suivante :

$$\alpha = \frac{n_{\text{O}_2}^{\text{diss}}}{n_{\text{O}_2}^{\text{ini}}}$$

Le mécanisme de Healy *et al.*[160] a été utilisé. La Figure V.21 représente les profils de pression obtenus pour les trois cas.

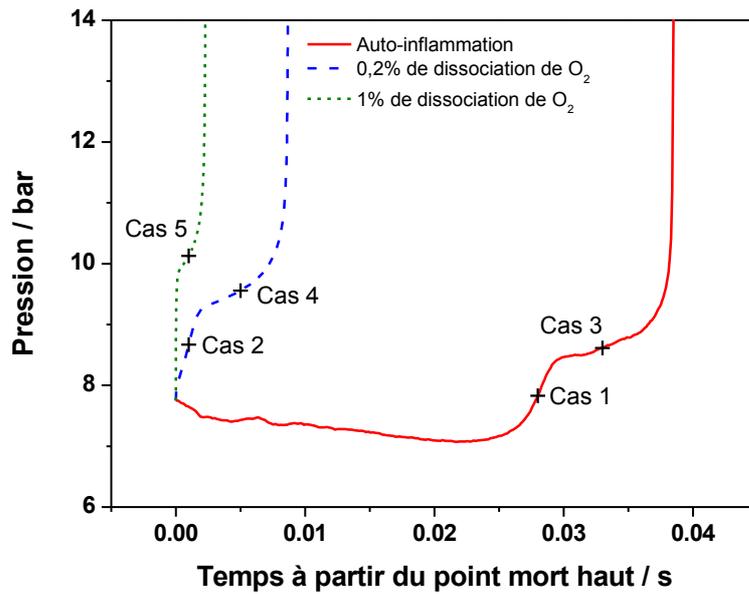


Figure V.21 : Effet de la dissociation de l'oxygène moléculaire sur le profil de pression pendant une inflammation en deux stades pour un mélange $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{N}_2$ à $T_C = 725 \text{ K}$ et $P_{\text{TDC}} = 7,75 \text{ bar}$

On peut déduire de la Figure V.21 plusieurs observations :

- La dissociation partielle de l'oxygène moléculaire mène dans tous les cas à une réduction du délai d'auto-inflammation
- Dans le cas d'un taux de dissociation de 0,2 %, une flamme froide est toujours observable dans le profil de pression, ce qui n'a pas été observé expérimentalement
- Les deux délais d'auto-inflammation simulés par dissociation partielle de l'oxygène moléculaire sont supérieurs à la valeur mesurée expérimentalement.

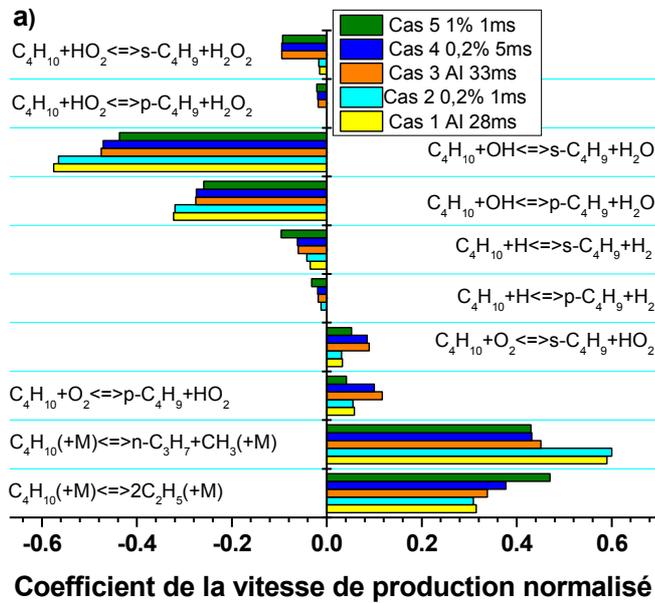
On peut en déduire que la modélisation de la décharge par simple dissociation de l'oxygène est insuffisante. Il faudrait considérer les effets de chauffage rapide, mais également la formation de petits radicaux issus du combustible. Cela est rendu difficile, du fait du manque important de données sur les sections efficaces d'ionisation d'hydrocarbures. Cette approche a cependant été entreprise pour le cas du méthane dans [150]. Cette étude a permis de montrer que coupler la cinétique plasma à la cinétique de combustion permet de mieux modéliser les résultats expérimentaux.

Une analyse de vitesse de production a été effectuée pour connaître l'influence de l'ajout de l'oxygène atomique sur les chemins réactionnels dans les cinq cas présentés dans la Figure V.21. Ceux-ci ont été choisis pour refléter des situations comparables :

- Les cas 1 et 2 correspondent à la flamme froide, où la ramification de basse température est en cours.

- Les cas 3, 4, et 5 correspondent au deuxième stade du délai, avant que la ramification des températures intermédiaires ne débute.

La Figure V.22 présente ainsi les réactions les plus importantes pour la production (coefficient positif) et la consommation (coefficient négatif) du n-butane et de l'oxygène atomique.



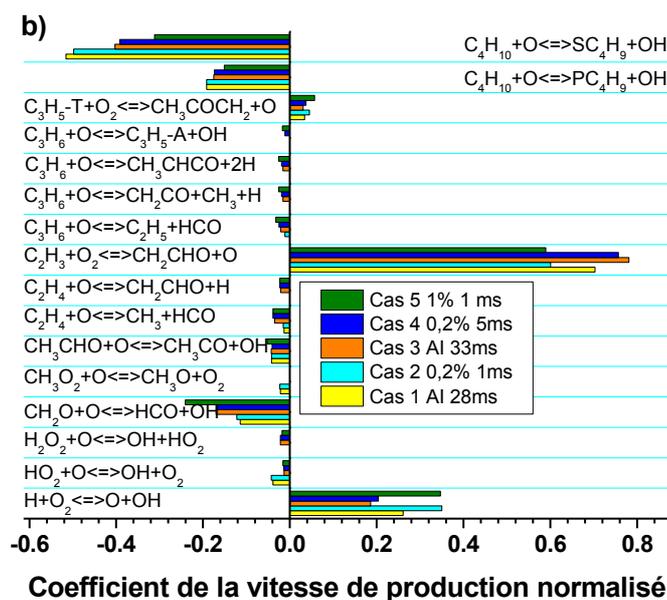


Figure V.22 : Analyse de vitesse de production du n-butane a) et de l'oxygène atomique b) dans les 5 cas présentés à la Figure V.21 pour un mélange $n-C_4H_{10}/O_2/N_2$ à $T_C = 725$ K et $P_{TDC} = 7,75$ bar

On note de grandes similitudes entre le cas 1 et 2 et le cas 3 et 4, ce qui indique qu'il n'y a pas dans ce cas-là de véritable modification des voies principales d'oxydation du combustible lorsqu'il y a dissociation partielle de l'oxygène moléculaire. On retrouve dans le cas 5 la même tendance que dans les cas 3 et 4, à l'exception d'une importance relative des réactions déplacée vers le mécanisme des hautes températures. Une analyse de chemins réactionnels à $t = 10 \mu s$ montre que l'oxygène atomique est majoritairement consommé dans l'arrachement d'un hydrogène sur le n-butane pour former un radical OH.

Il apparaît donc que dans le cas des travaux sur le méthane et le n-butane, l'effet majeur de cet apport d'oxygène atomique est la création rapide d'un pool de radicaux qui initie le mécanisme des hautes températures et mène à la propagation d'une flamme dans la chambre de combustion.

3. Flammes froides induites par plasma

3.a Effet de la décharge sur la phénoménologie d'inflammation

Afin de stimuler la réactivité de combustion des basses températures, des études ont également été menées à plus basse pression. En particulier, le cas d'un mélange n-heptane/ O_2/N_2 à $P_{PMH} = 1,5$ bar a retenu notre attention. Dans ce cas, il été observé:

- Dans le cas d'une polarité positive, une transition entre l'absence de réactivité aux basses tensions et l'inflammation au dessus d'une tension seuil de 42 kV. Des exemples de profils de pression obtenus dans ce cas sont présentés à la Figure V.23.

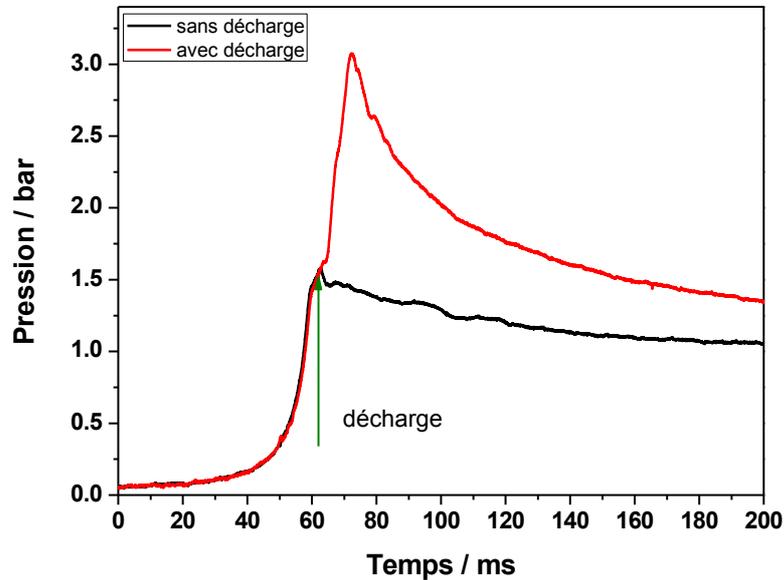


Figure V.23 : Profils de pressions pour *n*-heptane/O₂/N₂ à $T_C = 650$ K et $P_{PMH} = 1,5$ avec une polarité positive.
 $U = 42$ kV

- Dans le cas d'une polarité négative les différentes courbes de pressions sont représentées Figure V.24. La courbe noire est celle obtenue en l'absence de décharge. Lorsque une tension de -34 kV est appliquée (courbe rouge) on obtient une flamme froide induite par plasma. Aux tensions les plus hautes, le système subit une inflammation telle que décrite plus haut (courbe bleue).

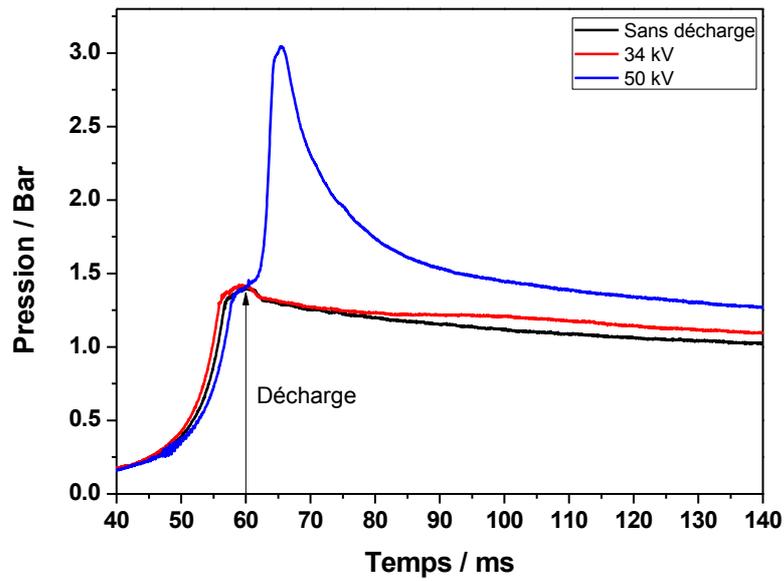


Figure V.24 : Profils de pression pour un mélange stœchiométrique *n*-heptane/O₂/N₂ à T_C = 650 K et P_{PMH} = 1,5 bar pour différentes tensions négatives à l'électrode.

L'augmentation de pression liée à la flamme froide étant faible, le signal du photomultiplicateur a été utilisé pour corroborer ou non sa présence. Chaque cas a été répété plusieurs fois afin d'assurer la répétabilité de ces observations. La Figure V.25 présente un exemple d'émission lumineuse recueillie par le photomultiplicateur dans un cas de flamme froide induite par plasma. Le bruit visible sur le signal du photomultiplicateur est dû à la faible émission en provenance de la flamme froide.

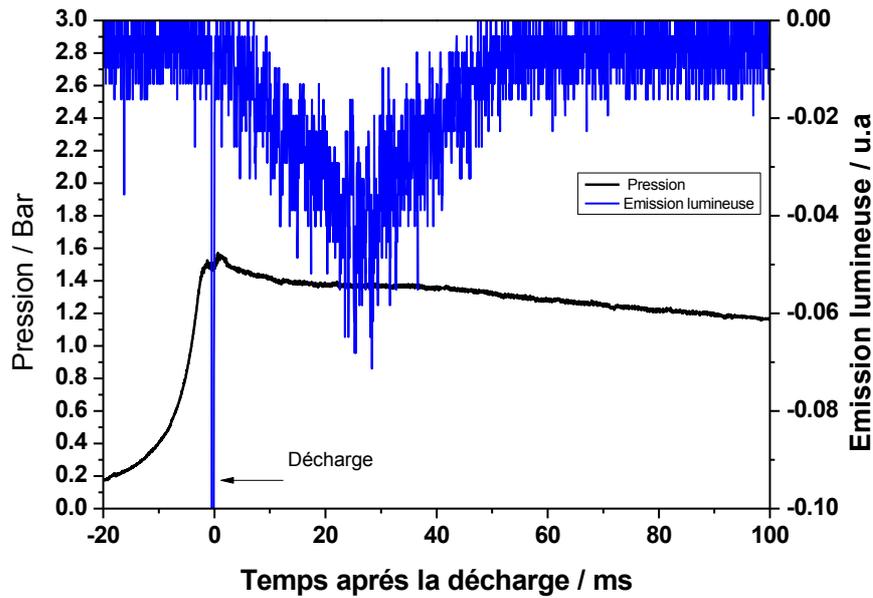
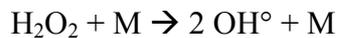


Figure V.25 : Profils de pression et d'émission lumineuse pour la flamme froide induite par plasma pour *n*-heptane/O₂/N₂ à T_C = 650 K et P_{PMH} = 1,5 U = -35 kV

Afin de caractériser l'influence du plasma sur l'importance relative des chemins réactionnels liés à la réactivité de basses températures, le cas de flamme froide assistée par plasma a été comparé au cas de flamme froide spontanée détaillé à la section 1 du chapitre 4 de ce manuscrit. Celle-ci est observée à la même température de cœur T_C = 650 K, mais à une pression au point mort haut de 2,4 bar. La comparaison des profils de pressions dans ces deux cas est présentée dans la Figure V.26.

Il est important de noter que dans les deux cas aucune inflammation ni auto-inflammation n'a été observée après la flamme froide. Ceci est dû au fait que dans ces conditions la pression est trop faible pour que la réaction de ramification des températures intermédiaires ci-dessous joue un rôle.



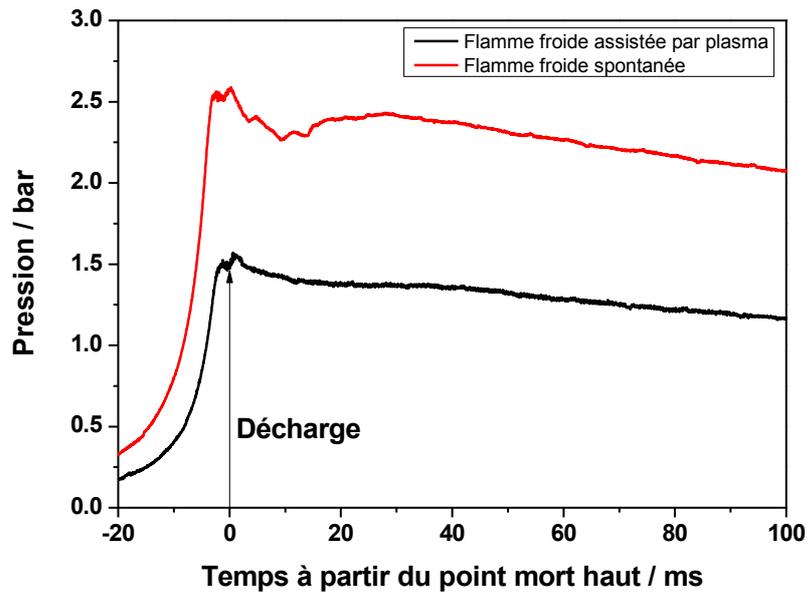


Figure V.26 : Comparaisons de profils des pressions pour un cas de flamme froide induite par plasma et une flamme froide normale $T_C = 650$ K.

3.b Emission de la flamme froide induite par plasma et comparaison avec la flamme froide spontanée

Une étude comparative des profils d'émission lumineuse a été effectuée, dont les résultats sont reproduits dans la Figure V.27.

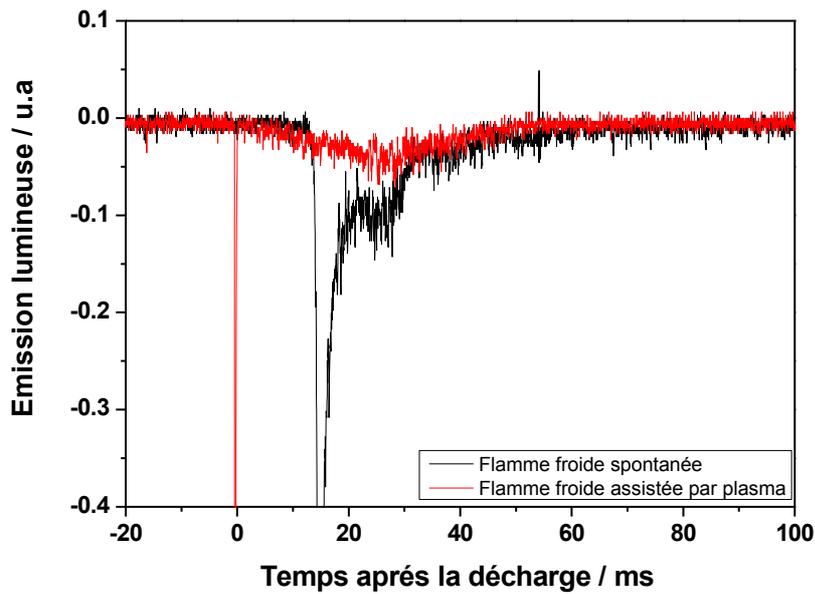


Figure V.27 : Comparaison des profils d'émission lumineuse pour un cas de flamme froide induite par plasma à $P_{PMH} = 1,5$ bar et une flamme froide spontanée à $P_{PMH} = 2,4$ bar. $T_C = 650$ K.

Cette comparaison indique que l'émission lumineuse due à la flamme froide induite par plasma dure environ 60 ms, ce qui est largement supérieur à la durée d'émission de la flamme froide spontanée. On peut relier cela au fait que la flamme froide correspond à une émission en masse, en comparaison avec la flamme froide assistée par plasma, qui prend sa naissance au niveau des streamers visibles au chapitre 3.2. Cette flamme froide induite serait donc propagative par nature.

Des expériences de spectroscopie d'émission ont été effectuées à l'aide du dispositif expérimental décrit dans le chapitre 3.5 afin de caractériser la présence ou non d'espèces excitées à l'échelle de la milliseconde au cours d'une flamme froide induite par plasma. Dans ce cas, seule l'émission du formaldéhyde excité a pu être détectée. Un exemple de spectre d'émission obtenu lors d'une flamme froide induite par plasma est représenté Figure V.28.

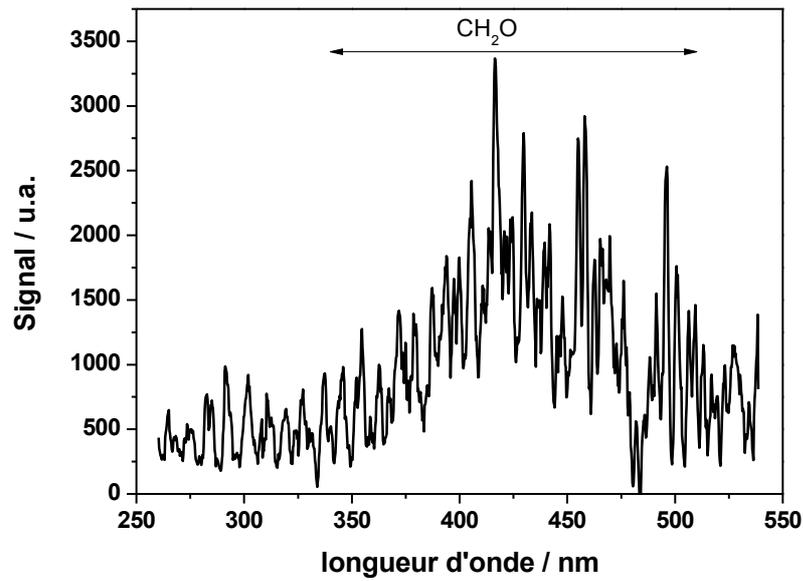


Figure V.28 : Exemple de spectre d'émission obtenu lors d'une flamme froide induite par plasma.

3.c Effet de la décharge sur la formation d'espèces stables

Des prélèvements du mélange réactionnel ont été effectués à des instants choisis après le point mort haut à l'aide du dispositif présenté dans le chapitre 3 paragraphe 1. La Figure V.29 présente un profil de pression lors d'un de ces prélèvements. La chute de pression brutale atteste du gel immédiat des réactions.

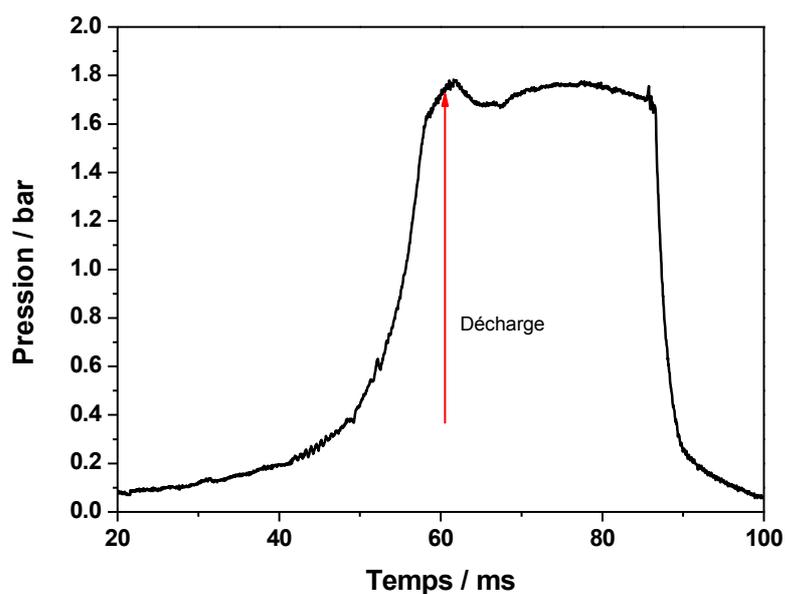


Figure V.29 : Profil de pression lors d'un prélèvement pour un mélange stœchiométrique de *n*-heptane/O₂/N₂ à T_C = 650 K et P_{PMH} = 1,5 U = - 35 kV.

A partir des analyses de chromatographie en phase gaz et spectrométrie de masse, les principaux intermédiaires réactionnels stables formés lors de l'oxydation basse température et température intermédiaire du *n*-heptane ont pu être identifiés. Ces produits sont les mêmes que ceux listés par Minetti *et al.*[64] : éthers cycliques en C7, alcènes, cétones et aldéhydes. Des traces de méthanol, d'acétone et d'eau ont été détectées sans être quantifiables dans nos conditions.

Une comparaison des chromatogrammes issus des prélèvements dans les deux cas présentés plus haut a été effectuée. La Figure V.30 présente la comparaison des deux chromatogrammes.

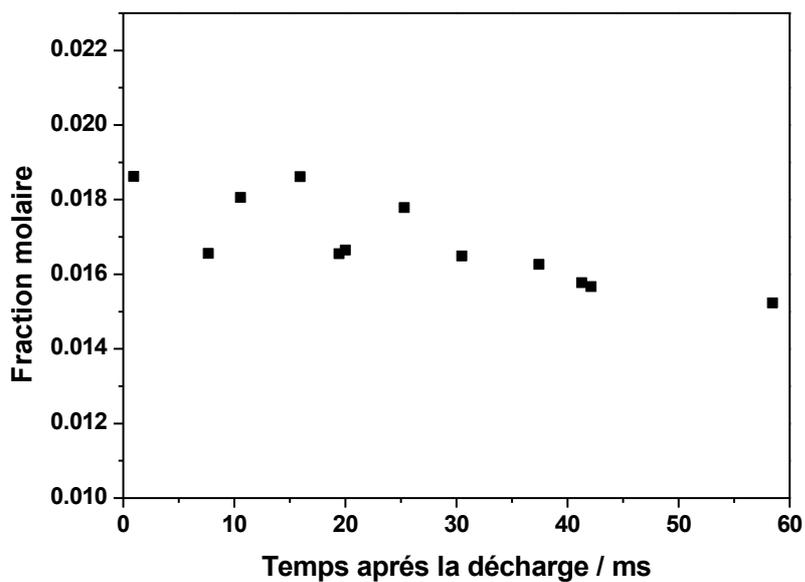
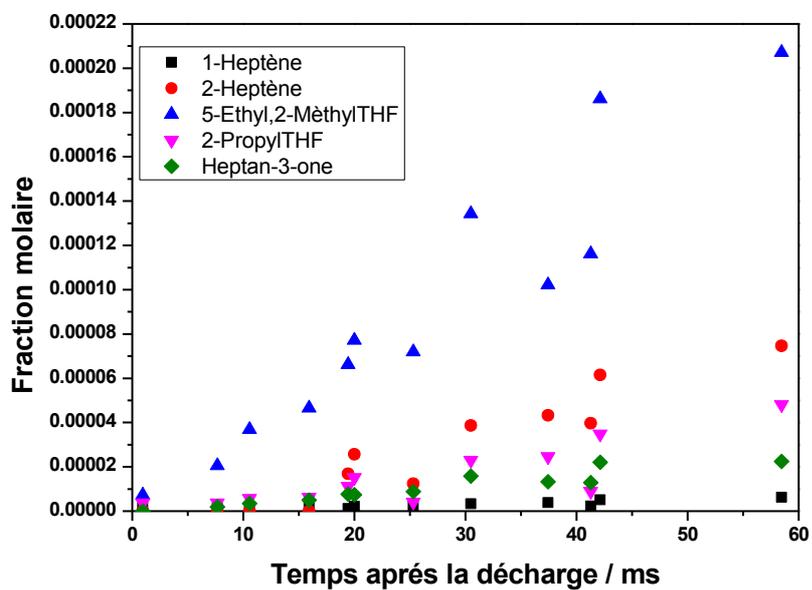


Figure V.31 : Evolution de la fraction molaire du *n*-heptane en fonction du temps après la décharge pour un mélange stœchiométrique de *n*-heptane/O₂/N₂ à T_C = 650 K et P_{PMH} = 1,5 U = - 35 kV



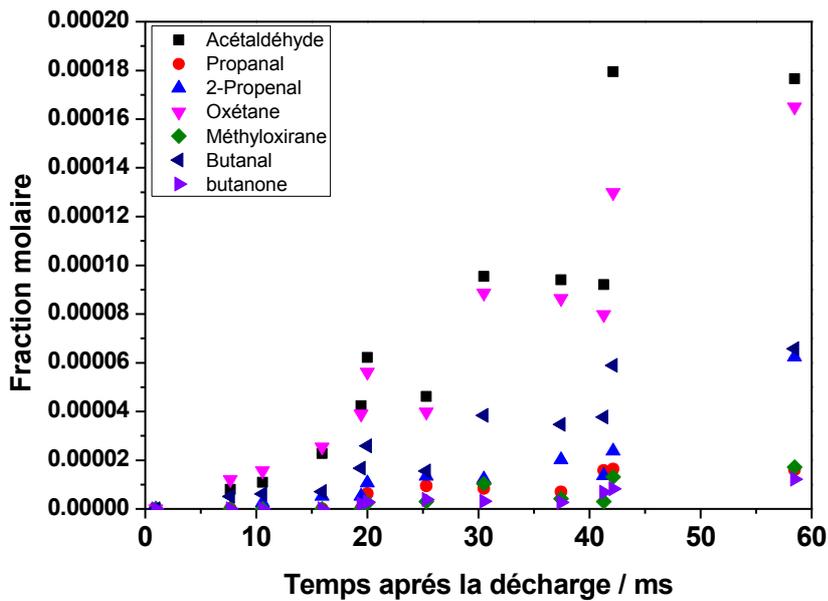
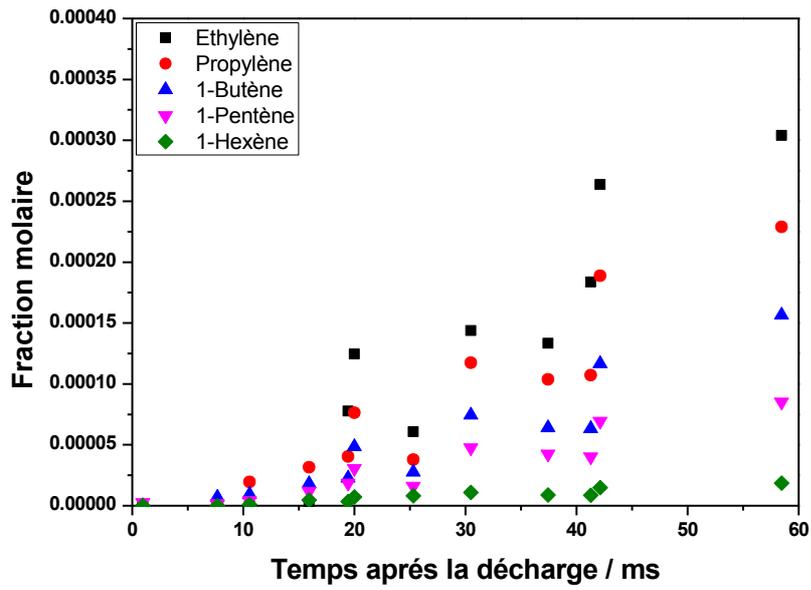


Figure V.32 : Evolution des fractions molaires des espèces intermédiaires stables pour un mélange stoechiométrique de *n*-heptane/O₂/N₂ a T_C = 650 K et P_{PMH} = 1,5 U = - 35 kV

L'évolution de la fraction molaire du *n*-heptane montre que la consommation du *n*-heptane est approximativement de 15% et graduelle au cours du temps. Comme on peut le voir sur la Figure V.32 les intermédiaires sont formés tôt après la décharge, et leur formation est

également graduelle. L'acétaldéhyde et l'oxétane sont les produits oxygénés majoritaires produits. Quant aux 1-alcènes, plus leur nombre de carbone diminue et plus leur fraction molaire augmente.

Afin de mieux évaluer la modification possible de la distribution des produits intermédiaires par la décharge, la sélectivité des produits formés a été calculée. Il n'a pas été possible de quantifier tous les produits formés. Il est en effet possible que des quantités non-négligeables de formaldéhyde et de CO soient formées qui ne sont pas visibles à l'aide de notre système analytique. De ce fait la sélectivité a été calculée selon l'équation :

$$S_i = \frac{x_i \cdot n_i}{\sum_j^{\text{produits}} (n_j \cdot x_j)} \quad \text{Equation 2}$$

Où x_i est la fraction molaire mesurée et n_i le nombre d'atomes de carbone la molécule.

La comparaison des valeurs des sélectivités au sein de la flamme froide spontanée et de la flamme froide induite par plasma sont résumées dans le Tableau 7

Tableau 7 : Sélectivité des espèces quantifiées lors de la flamme froide spontanée et la flamme froide induite par plasma.

produit	S_i Flamme froide spontanée	écart type S_i Flamme froide spontanée	S_i Flamme froide induite par plasma	écart type S_i Flamme froide induite par plasma
Ethéne	0,107	0,011	0,097	0,014
Propène	0,102	0,023	0,097	0,012
Ethanal	0,057	0,017	0,059	0,004
1-Butène	0,087	0,011	0,082	0,011
Propanal	0,007	0,005	0,009	0,006
2-Propenal	0,026	0,013	0,017	0,007
Oxétane	0,078	0,011	0,077	0,003
Méthoxyirane	0,008	0,004	0,005	0,003
1-Pentène	0,068	0,013	0,064	0,005
Butanal	0,044	0,004	0,044	0,002
1-Hexène	0,021	0,005	0,019	0,005
Butanone	0,017	0,018	0,006	0,002
1-Heptène	0,008	0,004	0,007	0,002
2-Heptène	0,087	0,024	0,080	0,012
5-Ethyl,2-méthyltétrahydrofurane	0,216	0,055	0,264	0,037
2-Propyltétrahydrofurane	0,040	0,006	0,042	0,015
3-Heptanone	0,027	0,013	0,030	0,006

Ce tableau ne montre pas de modification sensible dans les sélectivités mesurées dans les deux cas. Ceci laisse penser qu'une fois la flamme froide initiée les voies réactionnelles liées à la ramification de basse température et leur importance relative restent inchangées. On peut ainsi en déduire que l'effet de la décharge plasma sur la réactivité consiste essentiellement en l'accélération des réactions d'initiation mais ne modifie en aucun cas les chemins réactionnels à l'échelle de la milliseconde. On peut noter l'apparition des produits de flamme froide plus tôt dans le cas d'une flamme froide assistée par plasma comparés à une flamme froide spontanée. Ceci est visible Figure V.33 qui compare l'évolution en fonction du temps du 5-éthyl,2-méthyltétrahydrofurane produit dans une flamme froide spontanée et une flamme froide assistée par plasma.

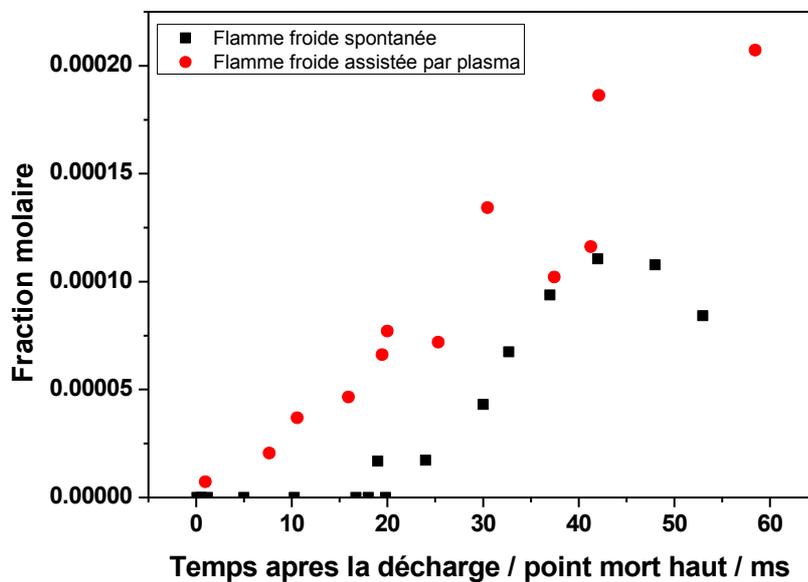


Figure V.33 : Comparaison de l'évolution en fonction du temps du 5-éthyl,2-méthyltétrahydrofurane produit dans une flamme froide spontanée et une flamme froide assistée par plasma.

Conclusion

La stabilisation de l'inflammation dans des conditions de basses températures et à faibles richesses à l'aide d'une DBD a été démontrée.

A haute pression la décharge est surfacique induisant ainsi une inflammation rapide le long de la surface de l'électrode et donnant lieu à la propagation d'un front de flamme. Une réduction significative du délai d'inflammation a été observée ainsi que l'existence d'une tension seuil à partir de laquelle cette réduction est observée. Des calculs de vitesse de dégagement de chaleur ont permis de montrer que plus la tension à l'électrode augmente, plus la vitesse de dégagement de chaleur augmente. On démontre ainsi un découplage entre l'initiation de la combustion par la décharge de la phase ultérieure de combustion.

A basse pression la génération d'une flamme froide induite par plasma a été démontrée, à partir d'une situation où la décharge crée des streamers qui traversent la chambre de combustion. La comparaison des fractions molaires des produits obtenus dans une flamme froide spontanée et une flamme froide induite par plasma montre que la flamme froide induite est propagative par nature, et que l'importance relative des chemins réactionnels liés à la ramification de basse température n'est pas modifiée. Ici encore, l'effet de la décharge consiste en la génération d'un pool de radicaux qui accélère les réactions d'initiation, et qui semble découplé de la phase de flamme froide.

Conclusion

Les travaux présentés dans ce manuscrit visent à décrire expérimentalement les interactions entre une décharge à barrière diélectrique et les mécanismes chimiques ramifiés responsables des flammes froides et de l'inflammation. Ces travaux se situent dans un contexte d'inquiétudes grandissantes envers les émissions de polluants et de gaz à effet de serre par les moteurs à combustion interne, auxquelles cette solution technologique pourrait fournir des réponses concrètes. Ils prennent également place dans un contexte scientifique de grand intérêt pour la combustion assistée par plasma.

Dans le cadre de cette étude, un couplage a été effectué entre une Machine à Compression Rapide (MCR) et une électrode à décharge à barrière diélectrique (DBD) développée au Laboratoire de Physique des Plasmas (LPP) de Palaiseau. Afin de décrire au mieux les phénomènes observés, en supplément des diagnostics habituels associés à la MCR de L'Université de Lille, un développement expérimental a permis la mise en place de techniques de spectroscopie d'émission et d'imagerie rapide de la combustion.

Dans un premier temps, l'étude cinétique détaillée de l'oxydation du *n*-heptane entre 1 et 5 bar a été menée. On a pu mettre en évidence le développement d'une flamme froide, ainsi que la transition vers une auto-inflammation en deux stades lorsque la pression augmente. L'étude spectroscopique de la lumière émise lors de la flamme froide a montré la prédominance du signal du formaldéhyde excité, ainsi que la présence de radicaux hydroxyles excités. Une étude spatiale de la localisation de la flamme froide a confirmé l'existence d'un tourbillon de coin, ainsi que la brève durée de vie du cœur adiabatique dans ces conditions.

On a ensuite présenté la possibilité d'enflammer des mélanges gazeux de méthane ou de *n*-butane par l'application de la décharge DBD dans le cas où son développement est surfacique, et cela y compris à hautes pressions et faibles richesses. On a observé l'existence d'une tension seuil au-delà de laquelle cette inflammation assistée par plasma se produit, et montré que dans les conditions où le mélange s'auto-enflamme naturellement, le délai d'auto-inflammation est réduit de plusieurs ordres de grandeur. L'analyse de la phase ultérieure de combustion a montré que cette tension n'a pas d'effet sur la vitesse apparente de flamme, et que celle-ci est comparable avec la vitesse de propagation d'une flamme laminaire dans les mêmes conditions. Enfin, il a été montré que la méthode courante de modélisation considérant une

dissociation partielle de l'oxygène moléculaire est insuffisante à la prédiction des résultats observés.

Enfin, la possibilité d'initier une flamme froide à l'aide d'une décharge nanoseconde a été démontrée à une pression supérieure à la pression atmosphérique, dans le cas où la décharge se développe suivant des streamers qui traversent la chambre de combustion longitudinalement. Une étude détaillée de cette flamme n'a pas montré de différence dans les espèces formées, qu'il s'agisse d'espèces stables ou d'espèces excitées présentant une chimiluminescence. L'analyse quantitative des intermédiaires stables formés dans la flamme froide montre que la distribution des espèces n'est pas modifiée par la décharge. Le profil de ces espèces suggère quant à lui que la flamme froide se développe le long des streamers, puis se propage vers les gaz frais de la chambre de combustion.

Références

- [1] Agence Européenne pour l'Environnement. <http://www.eea.europa.eu/fr> (accessed September 24, 2015).
- [2] J. Hansen, R. Ruedy, M. Sato, K. Lo, Global surface temperature change. *rev geophys* (2010) 48
- [3] Du climat isl. changements climatiques (2014)
- [4] U. Tietge, and P. Mock, CO2 emissions from new passenger cars in the EU: Car manufacturers performance in 2014.
- [5] European Environment Agency. Air quality in Europe (2015). <http://www.eea.europa.eu/fr> (accessed September 24, 2015).
- [6] Euro 6 Archives. <http://www.carideal.com> (accessed February 11, 2016).
- [7] F. Payri, J. Luján, C. Guardiola, B. Pla, A challenging Future for the IC Engine: New Technologies and the Control Role. *Oil Gas Sci Technol – Rev D'IFP Energ Nouv* (2015) 70:15–30.
- [8] Jean-Claude. GUIBET, Carburants et moteurs. Tome 1 Technip, 1997.
- [9] The Flash Team: les moteurs, leur fonctionnement et leurs caractéristiques <http://schumantheflashteam.fr/p/axede-recherche-sciences-fondamentales.html>(accessed February 11, 2016).
- [10] Schäpertöns H, Emmenthal K-D, Grabe H-J, Oppermann W. VW's Gasoline Direct Injection (GDI) Research Engine. Warrendale, PA: SAE Technical Paper; 1991.
- [11] Spiegel L, Spicher U. Mixture Formation and Combustion in a Spark Ignition Engine with Direct Fuel Injection. Warrendale, PA: SAE Technical Paper; 1992.
- [12] Misumi M, Thring RH, Ariga S. An Experimental Study of a Low-Pressure Direct-Injection Stratified-Charge Engine Concept. Warrendale, PA: SAE Technical Paper; 1990.
- [13] R. Nicolas Introduction aux systèmes d'injection. *Car Eng* (2013). <http://www.car-engineer.com/fr/introduction-aux-systemes-dinjection-pour-moteurs/> (accessed February 11, 2016).
- [14] Moteur à allumage commandé. Wikipédia (2015).

- [15] Selective Catalytic Reduction (SCR). Auto Convert Recycl Biloxi MS <http://autoconverterrecyclers.com/selective-catalytic-reduction-scr/> (accessed February 11, 2016).
- [16] Réduction catalytique sélective. Wikipédia (2016).
- [17] A. Dubreuil, F. Foucher, C. Mounaïm-Rousselle, G. Dayma, P. Dagaut, HCCI combustion: Effect of NO in EGR, *Proc. Combust. Inst.* 31 (2007) 2879–2886.
- [18] JE. Dec, Advanced compression-ignition engines—understanding the in-cylinder processes, *Proc. Combust. Inst* 32 (2009) 2727–2742.
- [19] A. Piperel, Impact des propriétés des gaz d'échappement recyclés sur l'initiation et le déroulement de la combustion : caractérisation paramétrique de la réactivité de l'EGR. Université d'Orléans, 2008.
- [20] X. He, MT. Donovan, BT. Zigler, TR. Palmer, SM. Walton, MS. Wooldridge, An experimental and modeling study of iso-octane ignition delay times under homogeneous charge compression ignition conditions, *Combust. Flame* 142 (2005) 266–275.
- [21] M. Fatouraie, M. Wooldridge, Optical Investigation of the Effects of Ethanol / Gasoline Blends on Spark-Assisted HCCI. *J Eng Gas Turbines Power* 136 (2014).
- [22] WJ. Glewen, RM. Wagner, KD. Edwards, CS. Daw, Analysis of cyclic variability in spark-assisted HCCI combustion using a double Wiebe function. *Proc. Combust. Inst* 32 (2009) :2885–2892.
- [23] RD. Reitz, G. Duraisamy, Review of high efficiency and clean reactivity controlled compression ignition (RCCI) combustion in internal combustion engines. *Prog. Energy. Combust. Sci* 46 (2015) 12–71.
- [24] Easley WL, Agarwal A, Lavoie GA. Modeling of HCCI Combustion and Emissions Using Detailed Chemistry. Warrendale, PA: SAE Technical Paper; 2001.
- [25] R. Manimaran, R. Rtk, KS. Kumar, Premixed Charge Compression Ignition in a Direct Injection Diesel Engine using Computational Fluid Dynamics
- [26] J. Chang, Y. Viollet, A. Amer, G. Kalghatgi, Fuel Economy Potential of Partially Premixed Compression Ignition (PPCI) Combustion with Naphtha Fuel. Warrendale, PA: SAE Technical Paper, (2013).

- [27] A. Weall, N. Collings, Gasoline Fuelled Partially Premixed Compression Ignition in a Light Duty Multi Cylinder Engine: A Study of Low Load and Low Speed Operation. SAE Int J Engines 2009;2:1574–86.
- [28] SL. Kokjohn, RD. Reitz Investigation of Design Parameters in Partially Premixed Compression Ignition Combustion Using Adaptive Injection Strategies (2009).
- [29] F. Payri, J. Luján, C. Guardiola, B. Pla, A Challenging Future for the IC Engine: New Technologies and the Control Role. Oil Gas Sci Technol – Rev D'IFP Energ Nouv 70 (2015) 15–30.
- [30] F. Battin-Leclerc, Detailed chemical kinetic models for the low-temperature combustion of hydrocarbons with application to gasoline and diesel fuel surrogates, Prog. Energy. Combust. Sci 90 (2008) 434–440.
- [31] J. Zádor, CA. Taatjes, RX. Fernandes, Kinetics of elementary reactions in low-temperature autoignition chemistry, Prog. Energy. Combust. Sci 37 (2011) 371–421.
- [32] M. Ribaucour Autoinflammation et oxydation de divers hydrocarbures entre 600 et 1000k a haute pression: Etude experimentale en machine a compression rapide et modelisation. LILLE1 Sciences et Technologies (2002).
- [33] W. Bartok, AF. Sarofim, Fossil fuel combustion, Wiley, New York., 1991.
- [34] R. Higgin, A. Williams, A shock-tube investigation of the ignition of lean methane and *n*-butane mixtures with oxygen, Symp. Int. Combust. 12 (1969) 579–590.
- [35] Sokolov OV, Parfenov YV, Arutyunov VS, Basevich VV, Vedeneev VL. Study of cool-Dame phenomena during self-ignition of methane-oxygen mixtures. Russ Chem Bull 1996;45:2316–20. doi:10.1007/BF01435374.
- [36] L. Brett, J. Macnamara, P. Musch, JM. Simmie, Simulation of methane autoignition in a rapid compression machine with creviced pistons, Combust. Flame. 124 (2001) 326–339.
- [37] D. Lee, S. Hochgreb, Rapid Compression Machines: Heat Transfer and Suppression of Corner Vortex. Combust. Flame. 114 (1998) 531–545.
- [38] Methane oxidation mechanism. Version 1.3, <http://www.chem.leeds.ac.uk/Combustion/Combustion.html>.
- [39] P. Gregory, M. David, M. Frenklach, W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C.

Bowman, K. Hanson, S. Song, C. Gardiner, Jr. Vitali, V. Lissianski, Z. Qin
http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/ n.d.

[40] S. Gersen, NB. Anikin, AV. Mokhov, HB. Levinsky, Ignition properties of methane/hydrogen mixtures in a rapid compression machine, *Int. J. Hydrog. Energy*. 33 (2008) 1957–1964.

[41] EL. Petersen, DF. Davidson, RK. Hanson Kinetics modeling of shock-induced ignition in low-dilution CH₄/O₂ mixtures at high pressures and intermediate temperatures, *Combust. Flame*. 117 (1999) 272–290.

[42] KJ. Hughes, T. Turányi, AR. Clague, MJ. Pilling, Development and testing of a comprehensive chemical mechanism for the oxidation of methane, *Int. J. Chem. Kinet.* 33 (2001) 513–538.

[43] EL. Petersen, DM. Kalitan, S. Simmons, G. Bourque, H. Curran, JM. Simmie, Methane/propane oxidation at high pressures: Experimental and detailed chemical kinetic modeling, *Proc. Combust. Inst.* 31 (2007) 447–454.

[44] S. Heyne, A. Roubaud, M. Ribaucour, G. Vanhove, R. Minetti, D. Favrat, Development of a natural gas reaction mechanism for engine simulations based on rapid compression machine experiments using a multi-objective optimisation strategy, *Fuel*. 87 (2008) 3046–3054.

[45] D. Healy, MM. Kopp, NL. Polley, EL. Petersen, G. Bourque, H. Curran, Methane/ *n* - Butane Ignition Delay Measurements at High Pressure and Detailed Chemical Kinetic Simulations. *Energy. Fuels*. 24 (2010) 1617–1627.

[46] Y. Yu, G. Vanhove, JF. Griffiths, S. De Ferrières, J-F. Pauwels, Influence of EGR and Syngas Components on the Autoignition of Natural Gas in a Rapid Compression Machine: A Detailed Experimental Study, *Energy. Fuels*. 27 (2013) 3988–3996.

[47] U. Burke, KP. Somers, P. O’Toole, CM. Zinner, N. Marquet, G. Bourque, An ignition delay and kinetic modeling study of methane, dimethyl ether, and their mixtures at high pressures. *Combust. Flame*. 162 (2015) 315–330.

[48] WJ. Pitz, CK. Westbrook, WM. Proscia, FL. Dryer, A comprehensive chemical kinetic reaction mechanism for the oxidation of *n*-butane. *Symp. Int. Combust.* 20 (1985) 831–843.

[49] WJ. Pitz, CK. Westbrook, Chemical kinetics of the high pressure oxidation of *n*-

butane and its relation to engine knock. *Combust Flame* 63 (1986) 113–133.

[50] M. Carlier, C. Corre, R. Minetti, J-F. Pauwels, M. Ribaucour, L-R. Sochet, Autoignition of butane: A burner and a rapid compression machine study. *Symp Int Combust* 23 (1991) 1753–1758.

[51] RD. Wilk, WJ. Pitz, CK. Westbrook, S. Addagarla, DL. Miller, NP. Cernansky, Combustion of *n*-butane and isobutane in an internal combustion engine: A comparison of experimental and modeling results, *Symp. Int. Combust.* 23 (1991) 1047–1053.

[52] R. Minetti, M. Ribaucour, Carlier M, C. Fittschen, LR. Sochet, Experimental and modeling study of oxidation and autoignition of butane at high pressure, *Combust. Flame.* 96 (1994) 201–211.

[53] H. Kim, Y. Lim, K. Min, D. Lee, Investigation of autoignition of propane and *n*-butane blends using a rapid compression machine, *KSME. Int. J.* 16 (2002) 1127–1134.

[54] MI. Strelkova, AA. Safonov, LP. Sukhanov, SY. Umanskiy, IA. Kirillov, BV. Potapkin, Low temperature *n*-butane oxidation skeletal mechanism, based on multilevel approach, *Combust. Flame.* 157 (2010) 641–52.

[55] Ch. Liebner, A.A. Pekalski, H.J. Pasman, Report on experimentally determined self-ignition temperature and the ignition delay time, Report No. 5 on EU Project SAFEKINEX, ; Ch. Liebner, Report on experiments needed for kinetic model development (high pressure), Report No. 33 on EU Project SAFEKINEX.

[56] D. Healy, NS. Donato, CJ. Aul, EL. Petersen, CM. Zinner, G. Bourque, *n*-Butane: Ignition delay measurements at high pressure and detailed chemical kinetic simulations. *Combust. Flame.* 157 (2010) 1526–1539.

[57] AJ. Eskola, O. Welz, J. Zádor, IO. Antonov, L. Sheps, JD. Savee, Probing the low-temperature chain-branching mechanism of *n*-butane autoignition chemistry via time-resolved measurements of ketohydroperoxide formation in photolytically initiated *n*-C₄H₁₀ oxidation. *Proc. Combust. Inst.* 35 (2015) 291–298.

[58] Terashima H, Koshi M. Mechanisms of strong pressure wave generation in end-gas autoignition during knocking combustion, *Combust. Flame.* 162 (2015) 1944–1956.

[59] P. Dagaut, M. Reuillon, M. Cathonnet, Experimental study of the oxidation of *n*-heptane in a jet stirred reactor from low to high temperature and pressures up to 40 atm.

Combust Flame 101 (1995) 132–140.

[60] DB. Lenhert, DL. Miller, NP. Cernansky, KG. Owens, The oxidation of a gasoline surrogate in the negative temperature coefficient region, Combust. Flame. 156 (2009) 549–564.

[61] O. Herbinet, B. Husson, Z. Serinyel, M. Cord, V. Warth, R. Fournet, Experimental and modeling investigation of the low-temperature oxidation of *n*-heptane. Combust. Flame. 159 (2012) 3455–3471.

[62] GM. Côme, V. Warth, PA. Glaude, R. Fournet, F. Battin-Leclerc, G. Scacchi, Computer-aided design of gas-phase oxidation mechanisms—Application to the modeling of *n*-heptane and iso-octane oxidation. Symp. Int. Combust. 26 (1996) 755–762.

[63] HM. Hakka, RF. Cracknell, A. Pekalski, P-A. Glaude, F. Battin-Leclerc, Experimental and modeling study of ultra-rich oxidation of *n*-heptane, Fuel. 144 (2015) 358–368.

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

[65] DMA. Karwat, SW. Wagon, MS. Wooldridge, CK. Westbrook, Low-temperature speciation and chemical kinetic studies of *n*-heptane. Combust. Flame. 160 (2013) 2693–2706.

[66] A. Cox, JF. Griffiths, C. Mohamed, HJ. Curran, WJ. Pitz, CK. Westbrook, Extents of alkane combustion during rapid compression leading to single-and two-stage ignition, Symp. Int. Combust. 26 (1996) 2685–2692.

[67] CK. Westbrook, J. Warnatz, WJ. Pitz A, Detailed chemical kinetic reaction mechanism for the oxidation of iso-octane and *n*-heptane over an extended temperature range and its application to analysis of engine knock, Symp. Int. Combust 22 (1989) 893–901.

[68] H. Curran, P. Gaffuri, WJ. Pitz, CK. Westbrook, A comprehensive Modeling Study of *n*-Heptane Oxidation. Combust. Flame. 114 (1998) 149–177.

[69] M. Pelucchi, M. Bissoli, C. Cavallotti, A. Cuoci, T. Faravelli, A. Frassoldati, Improved Kinetic Model of the Low-Temperature Oxidation of *n*-Heptane, Energy. Fuels. 28 (2014) 7178–7193.

[70] E. Ranzi, A wide-range modeling study of *n*-heptane oxidation. Combust. Flame. 103

(1995) 91–106.

[71] JC. Prince, FA. Williams, GE. Ovando, A short mechanism for the low-temperature ignition of *n*-heptane at high pressures. *Fuel*. 149 (2015) 138–142.

[72] F. Battin–Leclerc, PA. Glaude, V. Warth, R. Fournet, G. Scacchi, GM. Côme, Computer tools for modelling the chemical phenomena related to combustion, *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 2883–2893.

[73] J. Song, Building robust chemical reaction mechanisms : next generation of automatic model construction software. Thesis. Massachusetts Institute of Technology,(2004).

[74] JA. Barnard, BA. Harwood, Slow combustion and cool-flame behavior of iso-octane. *Combust. Flame*. 21 (1973) 345–355.

[75] R. Minetti, M. Carlier, M. Ribaucour, E. Therssen, LR. Sochet, Comparison of oxidation and autoignition of the two primary reference fuels by rapid compression, *Symp. Int. Combust.* 26 (1996) 747–753.

[76] H. Curran, A comprehensive modeling study of iso-octane oxidation. *Combust. Flame*. 129 (2002) 253–280.

[77] X. He, BT. Zigler, SM. Walton, MS. Wooldridge, A. Atreya, A rapid compression facility study of OH time histories during iso-octane ignition, *Combust. Flame*. 145 (2006) 552–570.

[78] M. Jia, M. Xie, A chemical kinetics model of iso-octane oxidation for HCCI engines, *Fuel*. 85 (2006) 2593–2604.

[79] Y. Liu, M. Jia, M. Xie, B. Pang, Improvement on a skeletal chemical kinetic model of iso-octane for internal combustion engine by using a practical methodology, *Fuel*. 103 (2013) 884–891.

[80] AB. Mansfield, MS. Wooldridge, H. Di, X. He, Low-temperature ignition behavior of iso-octane, *Fuel*. 139 (2015) 79–86.

[81] S. Candel Combustion dynamics and control: Progress and challenges. *Proc. Combust. Inst.* 29 (2002) 1–28.

[82] Z. Zhang, D. Zhao, N. Han, S. Wang, J. Li, Control of combustion instability with a tunable Helmholtz resonator, *Aerosp. Sci. Technol* 41 (2015) 55–62.

- [83] PH. Paul, HN. Najm, Planar laser-induced fluorescence imaging of flame heat release rate. *Symp. Int. Combust.* 27 (1998) 43–50.
- [84] LM. Postnikov, VY. Shlyapintokh, MN. Shumilina, Evaluation of the lifetime of excited molecules of formaldehyde formed in the reaction of gas-phase low-temperature oxidation of acetaldehyde, *Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci.* 14 (1965) 1905–1909.
- [85] RS. Sheinson, FW. Williams, Chemiluminescence spectra from cool and blue flames: Electronically excited formaldehyde. *Combust. Flame.* 21 (1973) 221–230.
- [86] B. Kim, M. Kaneko, Y. Ikeda, T. Nakajima, Detailed spectral analysis of the process of HCCI combustion, *Proc. Combust. Inst.* 29 (2002) 671–677.
- [87] W. Hwang, J. Dec, M. Sjöberg, Spectroscopic and chemical-kinetic analysis of the phases of HCCI autoignition and combustion for single- and two-stage ignition fuels, *Combust. Flame.* 154 (2008) 387–409.
- [88] JM. Desantes, JJ. López, S. Molina, D. López-Pintor, Design of synthetic EGR and simulation study of the effect of simplified formulations on the ignition delay of isooctane and *n*-heptane. *Energy. Convers. Manag.* 96 (2015) 521–531.
- [89] Y. Ju, W. Sun, Plasma assisted combustion: Dynamics and chemistry. *Prog. Energy. Combust. Sci.* 48 (2015) 21–83.
- [90] A. Fridman *Plasma Chemistry*, Cambridge, Leiden (2008).
- [91] IN. Kosarev, VI. Khorunzhenko, EI. Mintoussov, PN. Sagulenko, NA. Popov, SM. Starikovskaia, A nanosecond surface dielectric barrier discharge at elevated pressures: time-resolved electric field and efficiency of initiation of combustion, *Plasma. Sources. Sci. Technol.* 21 (2012) 12-45.
- [92] VI. Gibalov, GJ. Pietsch, The development of dielectric barrier discharges in gas gaps and on surfaces, *J. Phys. Appl. Phys.* 33 (2000) 2618.
- [93] EI. Mintoussov, SJ. Pendleton, FG. Gerbault, NA. Popov, SM. Starikovskaia, Fast gas heating in nitrogen–oxygen discharge plasma: II. Energy exchange in the afterglow of a volume nanosecond discharge at moderate pressures, *J. Phys. Appl. Phys.* 44 (2011) 285202.
- [94] AY. Starikovskii, AA. Nikipelov, MM. Nudnova, DV. Roupasov, SDBD plasma actuator with nanosecond pulse-periodic discharge, *Plasma. Sources. Sci. Technol.* 18 (2009) 034015.

- [95] Sergey Stepanyan, Nanosecond surface dielectric barrier discharge at high pressures for plasma assisted combustion, Ecole polytechnique, (2014).
- [96] SA. Stepanyan, VR. Soloviev, SM. Starikovskaia, An electric field in nanosecond surface dielectric barrier discharge at different polarities of the high voltage pulse: spectroscopy measurements and numerical modeling, *J. Phys. Appl. Phys.* 47 (2014) 485201.
- [97] SA. Stepanyan, AY. Starikovskiy, NA. Popov, SM. Starikovskaia, A nanosecond surface dielectric barrier discharge in air at high pressures and different polarities of applied pulses: transition to filamentary mode, *Plasma. Sources. Sci. Technol.* 23 (2014) 045003.
- [98] T. Hoder, R. Brandenburg, R. Basner, K-D. Weltmann, KV. Kozlov, H-E. Wagner, A comparative study of three different types of barrier discharges in air at atmospheric pressure by cross-correlation spectroscopy. *J. Phys. Appl. Phys.* 43 (2010) 124009.
- [99] KJ. Clay, SP. Speakman, G. Amaratunga, S. Silva, Characterization of a-C:H:N deposition from CH₄/N₂ RF plasmas using optical emission spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 7227–33.
- [100] SV. Pancheshnyi, DA. Lacoste, A. Bourdon, C. Laux, Ignition of Propane/Air Mixtures by a Repetitively Pulsed Nanosecond Discharge. *IEEE. Trans. Plasma. Sci.* 34 (2006) 2478–2487.
- [101] A. Vincent-Randonnier, S. Larigaldie, P. Magre, V. Sabel'nikov, Plasma assisted combustion: effect of a coaxial DBD on a methane diffusion flame, *Plasma. Sources. Sci. Technol.* 16 (2007) 149.
- [102] CD. Cathey, T. Tang, T. Shiraishi, T. Urushihara, A. Kuthi, MA. Gundersen, Nanosecond Plasma Ignition for Improved Performance of an Internal Combustion Engine. *IEEE. Trans. Plasma. Sci.* 35 (2007) 1664–1668.
- [103] E. Domingues, M. Burey, B. Lecordier, P. Vervisch, Ignition in an SI Engine using Nanosecond Discharges generated by a Spark Gap Plasma Igniter (SGPI). Warrendale, PA: SAE International; (2008).
- [104] IN. Kosarev, NL. Aleksandrov, SV. Kindysheva, SM. Starikovskaia, AY. Starikovskii Kinetics of ignition of saturated hydrocarbons by nonequilibrium plasma: CH₄-containing mixtures, *Combust. Flame.* 154 (2008) 569–586.
- [105] IN. Kosarev, NL. Aleksandrov, SV. Kindysheva, SM. Starikovskaia, AY. Starikovskii.

Kinetics of ignition of saturated hydrocarbons by non equilibrium plasma: C₂H₆- to C₅H₁₂-containing mixtures. *Combust. Flame.* 156 (2009) 221–233.

[106] IN. Kosarev, NL. Aleksandrov, SV. Kindysheva, SM. Starikovskaia, AY. Starikovskii Kinetic mechanism of plasma-assisted ignition of hydrocarbons. *J. Phys. Appl. Phys.* 41 (2008) 032002.

[107] GE. Forsythe, CB. Moler, MA. Malcolm, Computer methods for mathematical computations. CERN Doc Serv 1977. <http://cds.cern.ch/record/108693> (accessed December 3, 2015).

[108] G. Hagelaar, LC. Pitchford, Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models, *Plasma. Sources. Sci. Technol.* 14 (2005) 722–733.

[109] R. Kee, F. Rupley, J. Miller, Chemkin-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics. Sandia National Labs, Livermore, (1989).

[110] V. Zhukov, V. Sechenov, A. Starikovskii, Self-ignition of a lean mixture of n-pentane and air over a wide range of pressures, *Combust. Flame.* 140 (2005) 196–203.

[111] S. Starikovskaya, N. Aleksandrov, I. Kosarev, S. Kindysheva, A. Starikovskii, Ignition with low-temperature plasma: Kinetic mechanism and experimental verification. *High. Energy. Chem.* 43 (2009) 213–218.

[112] M. Uddi, N. Jiang, E. Mintusov, I. Adamovich, W. Lempert, Atomic oxygen measurements in air and air/fuel nanosecond pulse discharges by two photon laser induced fluorescence, *Proc. Combust. Inst.* 32 (2009) 929–936.

[113] Z. Yin, A. Montello, C. Carter, W. Lempert, I. Adamovich, Measurements of temperature and hydroxyl radical generation/decay in lean fuel–air mixtures excited by a repetitively pulsed nanosecond discharge. *Combust. Flame.* 160 (2013) 1594–1608.

[114] W. Sun, S. Won, Y. Ju, In situ plasma activated low temperature chemistry and the S-curve transition in DME/oxygen/helium mixture, *Combust. Flame.* 161 (2014) 2054–2063.

[115] Sun W. Non-equilibrium Plasma-Assisted Combustion. PRINCETON UNIVERSITY, (2013).

[116] S. Nagaraja, T. Li, J. Sutton, I. Adamovich, V. Yang, Nanosecond plasma enhanced H₂/O₂/N₂ premixed flat flames, *Proc. Combust. Inst.* 35 (2015) 3471–3478.

- [117] Z. Wang, J. Huang, Q. Wang, L. Hou, G. Zhang, Experimental study of microwave resonance plasma ignition of methane–air mixture in a constant volume cylinder. *Combust. Flame*.
- [118] Starikovskiy A, Rakitin A, Correale G, Nikipelov A, Urushihara T, Shiraishi T. Ignition of hydrocarbon-air mixtures with non-equilibrium plasma at elevated pressures. *Proc 50th AIAA Aerosp. Sci. Meet. New Horiz. Forum Aerosp. Expo. Nashv. TN 9–12 January (2012)*.
- [119] D. Assanis, S. Wagnon, M. Wooldridge, An experimental study of flame and autoignition interactions of iso-octane and air mixtures. *Combust. Flame*. 162 (2015) 1214–1224.
- [120] I. Kosarev, S. Kindysheva, R. Momot, E. Plastinin, N. Aleksandrov, A. Starikovskiy Comparative study of nonequilibrium plasma generation and plasma-assisted ignition for C₂-hydrocarbons. *Combust. Flame*.
- [121] J. Han, H. Yamashita, Numerical study of the effects of non-equilibrium plasma on the ignition delay of a methane–air mixture using detailed ion chemical kinetics. *Combust. Flame*. 161 (2014) 2064–2072.
- [122] N. Aleksandrov, S. Kindysheva, I. Kochetov. Kinetics of low-temperature plasmas for plasma-assisted combustion and aerodynamics. *Plasma. Sources. Sci. Technol*. 23 (2014) 015017.
- [123] S. Nagaraja, W. Sun, V. Yang, Effect of non-equilibrium plasma on two-stage ignition of n-heptane. *Proc. Combust. Inst*. 35 (2015) 3497–3504.
- [124] W. Leary, E. Taylor, C. Taylor, *A Rapid Compression Machine Suitable for Studying Short Ignition Delays (1945)*.
- [125] O. Mathieu, N. Djebaili-Chaumeix, E. Paillard, F. Douce, Experimental study of soot formation from a diesel fuel surrogate in a shock tube, *Combust. Flame*. 156 (2009) 1576–1586.
- [126] K. Fieweger, R. Blumenthal, G. Adomeit, Shock-tube investigations on the self-ignition of hydrocarbon-air mixtures at high pressures. *Symp Int Combust* 25 (1994) 1579–1585.
- [127] P. Dagaut, M. Reuillon, J-C. Boettner, M. Cathonnet, Kerosene combustion at

pressures up to 40 atm: Experimental study and detailed chemical kinetic modeling. *Symp. Int. Combust.* 25 (1994) 919–926.

[128] F. Dryer, I. Glassman, High-temperature oxidation of CO and CH₄. *Symp. Int. Combust.* 14 (1973) 987–1003.

[129] P. Grogan, S. Goldsborough, Ihme M. Ignition regimes in rapid compression machines. *Combust Flame* 162 (2015) 3071–3080.

[130] K. Falk, The ignition temperatures of hydrogen-oxygen mixtures, *J. chem. soc.* 28 (1906) 1517–34.

[131] H. Hashemi, J. Christensen, S. Gersen, P. Glarborg, Hydrogen oxidation at high pressure and intermediate temperatures: Experiments and kinetic modeling, *Proc. Combust. Inst.* 35 (2015) 553–560.

[132] J. Würmel, E. Silke, H. Curran, M. Conaire, J. Simmie, The effect of diluent gases on ignition delay times in the shock tube and in the rapid compression machine. *Combust. Flame.* 151 (2007) 289–302.

[133] A. Das, J. Sung, Y. Zhang, G. Mittal, Ignition delay study of moist hydrogen/oxidizer mixtures using a rapid compression machine, *Int. J. Hydrog. Energy.* 37 (2012) 6901–6911.

[134] M. Werler, L. Cancino, R. Schiessl, U. Maas, C. Schulz, M. Fikri, Ignition delay times of diethyl ether measured in a high-pressure shock tube and a rapid compression machine. *Proc. Combust. Inst.* 35 (2015) 259–266.

[135] R. Di Sante, Measurements of the auto-ignition of n-heptane/toluene mixtures using a rapid compression machine, *Combust. Flame.* 159 (2012) 55–63.

[136] C. Strozzi, A. Mura, J. Sotton, M. Bellenoue, Experimental analysis of propagation regimes during the autoignition of a fully premixed methane–air mixture in the presence of temperature inhomogeneities, *Combust. Flame.* 159 (2012) 3323–3341.

[137] M. Pöschl, T. Sattelmayer, Influence of temperature inhomogeneities on knocking combustion, *Combust. Flame.* 153 (2008) 562–573.

[138] K. HadjAli, M. Crochet, G. Vanhove, M. Ribaucour, R. Minetti, A study of the low temperature autoignition of methyl esters. *Proc Combust Inst* 32 (2009) 239–246.

[139] O. Lemaire, M. Ribaucour, M. Carlier, R. Minetti, The production of benzene in the

low-temperature oxidation of cyclohexane, cyclohexene, and cyclohexa-1,3-diene, *Combust. Flame*. 127 (2001) 1971–1980.

[140] M. Crochet, R. Minetti, M. Ribaucour, G. Vanhove, A detailed experimental study of *n*-propylcyclohexane autoignition in lean conditions. *Combust Flame* 157 (2010) 2078–2085.

[141] J. Sung, H. Curran, Using rapid compression machines for chemical kinetics studies. *Prog. Energy. Combust. Sci.* 44 (2014) 1–18.

[142] P. Desgroux, R. Minetti, LR. Sochet, Temperature Distribution Induced by Pre-ignition Reactions in a Rapid Compression Machine, *Combust. Sci. Technol*, 113 (1996) 193–203.

[143] K. Tran, P. Guibert, C. Morin, J. Bonnety, S. Pounkin, G. Legros, Temperature measurements in a rapid compression machine using anisole planar laser-induced fluorescence. *Combust Flame* 162 (2015) 3960–3970.

[144] G. Mittal, J. Sung, R. Yetter, Autoignition of H₂/CO at elevated pressures in a rapid compression machine. *Int. J. Chem. Kinet.* 38 (2006) 516–529.

[145] ER. Ritter, THERM: A computer code for estimating thermodynamic properties for species important to combustion and reaction modeling. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 31 (1991) 400–408.

[146] P. Desgroux, L. Gasnot, LR. Sochet, Instantaneous temperature measurement in a rapid-compression machine using laser Rayleigh scattering. *Appl. Phys. B. Laser. Opt* 61 (1995) 69–72.

[147] G. Mittal, J. Sung, Aerodynamics inside a rapid compression machine, *Combust. Flame*. 145 (2006) 160–180.

[148] I. Kosarev, V. Khorunzhenko, E. Mintousov, P. Sagulenko, N. Popov, S. Starikovskaia, A nanosecond surface dielectric barrier discharge at elevated pressures: time-resolved electric field and efficiency of initiation of combustion, *Plasma. Sources. Sci. Technol.* 21 (2012) 045012.

[149] P. Smith, *Transient Electronics: Pulsed Circuit Technology*, John Wiley & Sons, (2011).

[150] S. Sergey, MA. Boumehdi, G. Vanhove, P. Desgroux, N. Popov, S. Starikovskaya. Ignition of CH₄:O₂:Ar and *n*-C₄H₁₀:O₂:Ar (N₂) mixtures with initial temperatures between

650-950 K by a surface pulsed discharge. 52nd Aerosp. Sci. Meet., American Institute of Aeronautics and Astronautics. (2014).

[151] <http://www.transportation.anl.gov/rcmworkshop>.

[152] JT. Scanlon, DE. Willis, Calculation of flame ionization detector relative response factors using the effective carbon number concept. *J. Chromatogr. Sci.* 23 (1985) 333–340.

[153] M. Mehl, W. Pitz, C. Westbrook, H. Curran, Kinetic modeling of gasoline surrogate components and mixtures under engine conditions. *Proc. Combust. Inst.* 33 (2011) 193–200.

[154] V. Katta, S. Aggarwal, W. Roquemore, Evaluation of chemical-kinetics models for n-heptane combustion using a multidimensional CFD code. *Fuel.* 93 (2012) 339–350.

[155] S. Tanaka, F. Ayala, J. Keck, A reduced chemical kinetic model for HCCI combustion of primary reference fuels in a rapid compression machine, *Combust. Flame.* 133 (2003) 467–481.

[156] G. Mittal, M. Raju, J. Sung, Vortex formation in a rapid compression machine: Influence of physical and operating parameters, *Fuel.* 94 (2012) 409–417.

[157] *The Identification of Molecular Spectra* A. G. Gaydon Springer.

[158] G. Mittal, A. Bhari, A rapid compression machine with crevice containment, *Combust. Flame.* 160 (2013) 2975–2981.

[159] C. Laux, T. Spence, C. Kruger, R. Zare, Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas, *Plasma. Sources. Sci. Technol.* 12 (2003) 125.

[160] Healy D, Kalitan DM, Aul CJ, Petersen EL, Bourque G, Curran HJ. Oxidation of C1–C5 Alkane Quinternary Natural Gas Mixtures at High Pressures. *Energy Fuels* 2010;24:1521–8.

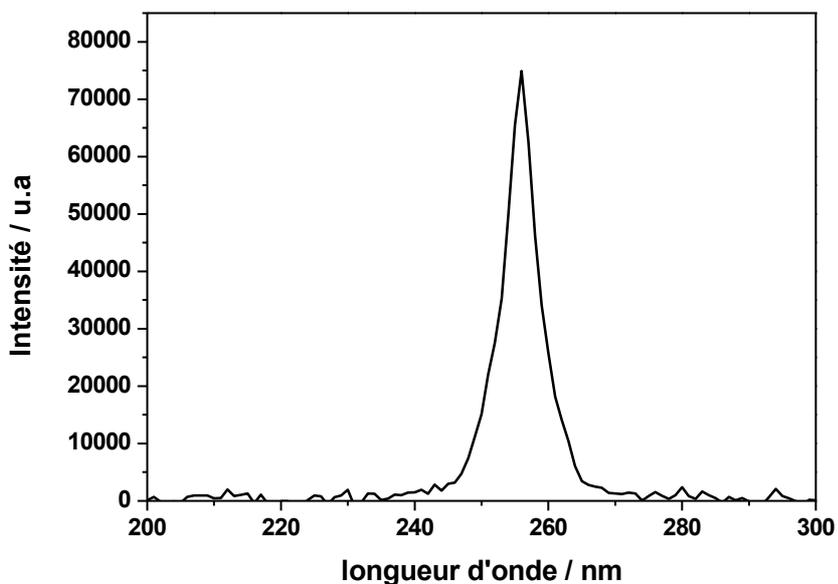
[161] MA. Boumehdi, S. Stepanyan, P. Desgroux, G. Vanhove, S. Starikovskaia, Ignition of methane- and n-butane-containing mixtures at high pressures by pulsed nanosecond discharge, *Combust. Flame.*

[162] A. Klochko, N. Popov, S. Starikovskaia, Study of a Fast Gas Heating in a Capillary Nanosecond Discharge. Discharge parameters and temperature increase in the afterglow. 50th AIAA Aerosp. Sci. Meet. New Horiz. Forum Aerosp. Expo., American Institute of Aeronautics and Astronautics.

Annexes

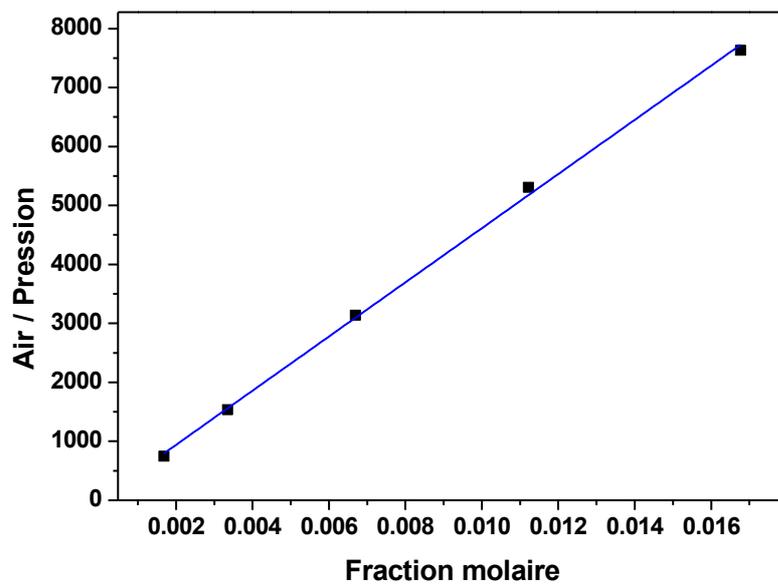
Partie 1: Détermination de la résolution du Spectromètre

Afin de déterminer la fonction d'appareil du dispositif de collection (miroir, lentilles, spectromètre, caméra) nous avons collecté le spectre d'une lampe à vapeur de mercure et comparé le spectre expérimental avec celui simulé par SPECAIR. Le spectre expérimental de la raie de mercure à 257 nm obtenu avec les conditions expérimentales suivantes: fente d'entrée=10 μm , réseau 1200 traits est représenté ci-dessous. Le meilleur accord simulation/expérience a été obtenu pour les paramètres d'entrée SPECAIR suivants: résolution = 1,34 nm, profil lorentzien. Ces paramètres ont ensuite été appliqués lors de la simulation des spectres d'azote excité présentés dans le chapitre 5.

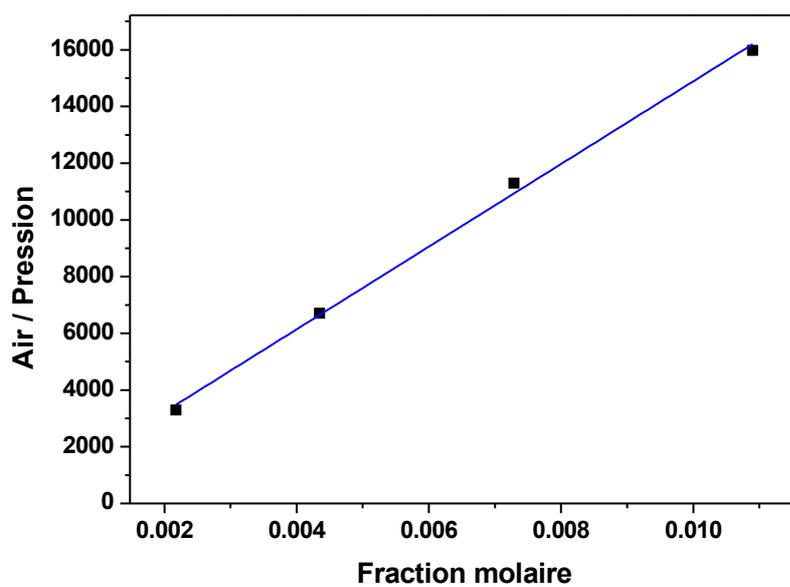


Partie 2: Droites d'étalonnage des intermédiaires réactionnels stables

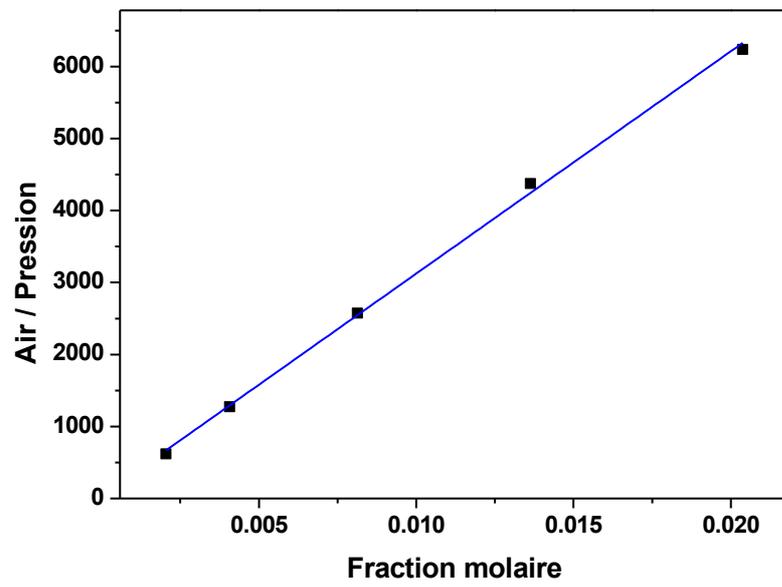
Butanal



n-heptane



Acétone



Oxétane

