

N° d'ordre : 42020

THÈSE

présentée

À L'UNIVERSITÉ LILLE 1 – SCIENCES ET TECHNOLOGIES

en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR EN CHIMIE DE L'UNIVERSITÉ LILLE 1

École doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Spécialité : Optique et Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

par

Marame Diamb SYLLA

**ÉTUDE DE LA FORMATION DES NO_x LORS DE L'OXYDATION DU MÉTHYLE BUTANOATE EN
FLAMME LAMINAIRE DE PRÉMÉLANGE**

Soutenue publiquement le 26 avril 2016 devant la commission d'examen composée de :

Rapporteurs : **P.A. GLAUDE** Directeur de Recherche CNRS Nancy, LRGP
 D. HONORE Maître de Conférences, INSA de ROUEN, CORIA

Examineurs : **Z. SERINYEL** Maître de Conférences, Université d'Orléans, ICARE
 C. DUJARDIN Professeur, ENSCL, UCCS

Directeurs de thèse : **N. LAMOUREUX** Ingénieure de Recherche, Université Lille 1, PC2A
 L. GASNOT Professeur, Université Lille 1, PC2A

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au laboratoire PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A) à Lille – Villeneuve d'Ascq. Elle a été financée par l'Université Lille 1 à qui j'adresse mes sincères remerciements.

Tout d'abord, mes plus vifs remerciements vont à mes directeurs de thèse Mme Nathalie Lamoureux, Ingénieure de Recherche, PC2A et M. Laurent Gasnot, Professeur à l'université Lille 1 et Directeur du laboratoire PC2A. Je les remercie pour leur disponibilité, leur soutien tout au long de ce travail et pour avoir su me faire partager leur savoir et leur rigueur scientifique.

Je remercie chaleureusement M. Pierre Alexandre Glaude, Directeur de Recherche CNRS Nancy, LRGP et M. David Honore, Maître de Conférences INSA de Rouen, CORIA, pour avoir accepté de juger ce travail en qualité de rapporteur. Mes remerciements vont également à l'ensemble des membres examinateurs du jury M. Christophe Dujardin, Professeur ENSCL, UCCS et Mme Zeynep Serinyel, Maître de Conférences à l'Université d'Orléans, ICARE.

J'exprime mes sincères remerciements à Mme Pascale Desgroux, Directrice de Recherche CNRS, PC2A. Je la remercie pour ses précieux conseils et sa contribution très pertinente lors de la rédaction des chapitres dédiés aux mesures de Fluorescence Induite par Laser.

Je remercie vivement M. Guillaume Vanhove, Maître de Conférences, qui m'a suivi lors des mesures par Chromatographie en Phase Gazeuse et par Spectrométrie de Masse. Merci de m'avoir aidé sur les problèmes techniques rencontrés. Je remercie également M. Xavier Mercier, Chargé de Recherche CNRS, pour sa disponibilité lors de la mise en place du spectro-imager et M. Abderrahman El Bakali, Maître de Conférences, pour ses précieux conseils.

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel du laboratoire PC2A et plus particulièrement Béatrice Lecrenier, Sylvie Gosselin, Pascal Demaux, Sebastien Germain, Olivier Hombert, Valerie Vilain, Valerie Lemahieu, sans oublier les retraités Jean-Jacques Lédée et Patrick Bartier. Merci pour votre disponibilité, sympathie et bonne humeur. Mention spéciale à Sadio Diakhaté, ma compatriote sénégalaise, je la remercie pour sa sympathie et sa gentillesse.

Mes remerciements vont évidemment à l'ensemble des doctorants, post doctorants, stagiaires que j'ai côtoyés lors de ces années passées au laboratoire. Merci à tous mes collègues de bureau les anciens comme les nouveaux : Thomas mouton, Damien Boufflers, Hilal El Merhubi, Amir Mze Ahmed, Patrice Hubert. Une grande pensée à mes promotionnaires de la licence Physique-Chimie jusqu'à la thèse : Marion Blocquet, Mohamed Amine Boumehdi et Symphorien Grimonprez. Merci pour votre amitié et les bons moments passés avec vous. Je remercie de tout

cœur Christopher Betrancourt pour son aide pour la conception des schémas des dispositifs expérimentaux pour la Fluorescence Induite par Laser. Mais également pour son amitié et sa disponibilité.

Je souhaite exprimer toute mon affection et remerciements à ma famille. Un grand merci à ma mère qui m'a toujours soutenu dans mes projets professionnels et cru en moi. A ma grande sœur Aminata Awa Sylla et à son mari Abdoulaye Ly, merci pour votre aide et soutien surtout durant les derniers mois de cette fin de thèse. Je n'oublie pas mes amis proches, Mariane, Nabou, Bouso, Amadou, mes petites sœurs Maimouna Sylla et Mousfy Sylla et mon oncle Bassirou Sylla. Merci pour vos amitiés, conseils et encouragements. Une tendre pensée à mon époux Abdoulaye Diallo et à mon petit prince Mouhamadou Moustapha. Merci infiniment pour le soutien moral, bonheur et amour que vous me procurez au quotidien.

Enfin, je ne pourrai pas terminer sans avoir une pensée à mon papa et à ma grande mère. Je n'oublierai jamais vos conseils et dires. Que la terre de Touba et de Louga vous soient légères.

A ma famille

Table des matières

Chapitre I : Contexte de l'étude

Introduction générale.....	1
1. GÉNÉRALITÉS SUR LA COMBUSTION	5
1.1. Place de la combustion dans le domaine de l'énergie.....	5
1.1.1. Importance de la combustion dans la société moderne.....	5
1.1.2. Impact de la combustion sur l'atmosphère	6
1.1.3. Lutte contre les émissions de GES et de polluants	11
1.2. Les biocarburants	14
1.2.1. Les biocarburants de 1 ^{ère} génération	14
1.2.2. Les biocarburants de 2 ^{ème} génération	16
1.2.3. Les biocarburants de 3 ^{ème} génération	17
1.3. Choix de la filière EMHV : le biodiesel.....	18
2. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA COMBUSTION DES ESTERS	21
2.1. Introduction générale sur la combustion des esters	21
2.2. Etudes sur les esters à longue chaîne carbonée.....	26
2.3. Etudes sur les esters légers et le butanoate de méthyle	29
2.3.1. Etudes en réacteur à écoulement	30
2.3.2. Etudes en réacteur auto-agité (JSR).....	31
2.3.3. Etudes en tube à choc et machine à compression rapide	33
2.3.3.1. Etudes sur l'oxydation du MB	33
2.3.3.2. Etudes sur la pyrolyse du MB	35
2.3.4. Etudes en flammes de prémélange à basse pression	36
2.3.5. Mesures de vitesse fondamentale de flammes	37

2.3.6. Etudes portant sur la formation des NO _x	38
2.3.7. Synthèse.....	39
3. LES OXYDES D'AZOTES (NO_x)	42
3.1. Liens entre NO_x et biocarburants.....	42
3.2. Mécanismes de formation des oxydes d'azote dans les processus de combustion.....	44
3.2.1. Mécanisme du NO thermique.....	44
3.2.2. Mécanisme du NO combustible.....	45
3.2.3. Mécanisme du NO précoce.....	46
3.2.4. Mécanisme de NO à partir du N ₂ O.....	51
3.2.5. Mécanisme de NO à partir de NNH.....	51
4. CONCLUSION.....	52
Bibliographie.....	53

Chapitre II : Etude expérimentale de l'oxydation du Méthyle Butanoate

1. ANALYSE DE STRUCTURE DE FLAMMES	63
1.1. Dispositif expérimental.....	65
1.2. Le brûleur à flamme plate	66
1.3. Paramètres des flammes étudiées.....	67
1.4. Approches analytiques mises en œuvre.....	69
1.4.1. Techniques de mesures ex-situ.....	69
1.4.2. Techniques de mesures in-situ	70
2. LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CPG).....	71
2.1. Le système d'analyse chromatographique	71
2.2. Prélèvement et échantillonnage.....	74
2.3. Identification des espèces présentes dans les flammes	75

2.4. Méthodes d'étalonnage	75
2.5. Bilan des espèces mesurées par CPG	76
3. LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION INFRAROUGE À TRANSFORMÉE DE FOURIER (IRTF)	78
3.1. Le principe de la technique.....	78
3.2. Le dispositif d'analyse	80
3.3. Les paramètres d'analyse	81
3.4. Etalonnage des espèces analysées.....	86
3.5. Bilan des espèces mesurées par IRTF et comparaison avec les mesures réalisées par CPG	87
4. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE DES RÉSULTATS	91
5. LA FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER (LIF)	92
5.1. Principe de la LIF.....	92
5.2. Le signal de fluorescence.....	96
5.3. Loi de Boltzmann	98
5.4. Dispositif expérimental	99
5.4.1. La source laser : le laser Nd-YAG/Colorant	100
5.4.2. Le système de collection du signal.....	101
5.4.3. Analyse et traitement du signal	102
5.5. Mesure de la concentration de NO dans les flammes	102
5.5.1. La mesure de NO par LIF : étude bibliographique.....	102
5.5.2. Choix des zones spectrales d'excitation et de collection	106
5.5.3. Mesure des profils de concentration relative de NO	109
5.5.4. Calibrage des profils de NO.....	112
6. CONCLUSION.....	116
Bibliographie.....	118

Chapitre III : Mesure de la température par LIF

1. PRINCIPE DE LA MESURE DE TEMPERATURE PAR LIF	122
2. BILAN BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA MESURE DE TEMPERATURE PAR LIF	124
2.1. Thermométrie LIF/OH	124
2.2. Thermométrie LIF/NO	126
3. DETERMINATION DE LA TEMPERATURE DE FLAMMES PAR LIF/NO	131
3.1. Régime de fluorescence	131
3.2. Rendement quantique de fluorescence	132
3.3. Choix du spectre d'excitation de NO et sélection des transitions	134
4. METHODES DE DETERMINATION DE LA TEMPERATURE.....	137
4.1. Méthode de la droite de Boltzmann	137
4.2. Méthode de simulation spectrale	138
4.3. Confrontation des deux méthodes	142
5. RESULTATS : PROFILS DE TEMPERATURE DES FLAMMES CH₄/MB/O₂/N₂.....	142
6. CONCLUSION.....	145
Bibliographie.....	146

Chapitre IV: Etude de modélisation cinétique de l'oxydation du Méthyle Butanoate

1. LES DIFFÉRENTS MODÈLES CINÉTIQUES TESTÉS	149
1.1. Le mécanisme de GDFkin [®] 3.0 + NOMecha2.0	149
1.2. Les mécanismes d'oxydation du MB	151
1.2.1. Le mécanisme de Gail et al. (2007)	151

1.2.2. Le mécanisme de Dooley et al. (2008)	153
1.2.3. Le mécanisme de Hakka et al. (2009)	155
2. LES OUTILS DE CALCUL.....	158
2.1. Structure de CHEMKIN II	158
2.2. Descriptif des données d'entrée	160
2.2.1. Le mécanisme cinétique détaillé (chem.inp)	160
2.2.2. Base de données thermodynamiques (therm.dat)	161
2.2.3. Base de données des transports (tran.dat).....	161
2.2.4. Le code de calcul PREMIX.....	162
3. COMPARAISON DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET MODELISÉS.....	164
3.1. Cas de la flamme de référence CH ₄ /O ₂ /N ₂	165
3.2. Cas des flammes stœchiométriques : étude de l'influence du rapport C/O.....	166
3.3. Cas des flammes à rapport C/O constant : étude de l'influence du facteur de richesse.....	176
3.4. Evolution des fractions molaires maximales des espèces.....	185
3.5. Bilan.....	190
4. ANALYSE DES VOIES RÉACTIONNELLES.....	191
4.1. Principales voies d'oxydation du butanoate de méthyle.....	191
4.2. Principales voies de formation et de consommation des espèces intermédiaires	195
4.3. Bilan.....	200
5. FORMATION DU NO PRÉCOCE : DISCUSSION.....	202
6. CONCLUSION.....	206
Bibliographie.....	208
Conclusions générales et perspectives	213

Annexes

Annexe 1	217
Annexe 2.....	219
Annexe 3.....	223

Introduction générale

La production et l'utilisation des carburants sont de plus en plus préoccupantes notamment à cause de l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre (GES) et des polluants. L'utilisation des combustibles fossiles comme source d'énergie constitue l'une des principales causes de pollution environnementale. Les processus de combustion industriels, ainsi que le développement du secteur des transports constituent des sources importantes d'émissions de polluants. Les principaux polluants primaires rejetés dans l'atmosphère sont le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azote (NO_x), le dioxyde de soufre (SO₂), les particules, les hydrocarbures imbrûlés (HC) et les composés organiques volatils (COV). Les processus de combustion sont également incriminés dans les émissions de GES avec une production significative de CO₂.

Pour limiter les rejets nocifs issus de la combustion, plusieurs directives communautaires fixent les émissions maximales autorisées selon la nature des polluants et les secteurs d'activité (transport, industrie ...). Une des solutions pour respecter ces normes de plus en plus drastiques est le développement des énergies alternatives et renouvelables. Les biocarburants utilisés purs ou en mélange avec le Diesel constituent une telle source d'énergie et présentent un intérêt certain du point de vue environnemental. Parmi ces nouveaux types de carburants, on peut citer le biodiesel qui est le produit majoritaire des réactions de trans-estérification des acides gras. Le biodiesel est constitué de nombreux esters méthyliques ou éthyliques à longue chaîne carbonée saturée ou non (C₁₇-C₂₅), et se caractérise par une température d'ébullition élevée (> 200°C).

Les NO_x (NO, N₂O et NO₂) sont principalement émis par le transport routier et les processus de combustion industriels (brûleurs, centrales thermiques, ...). En 2013, les émissions de NO_x atteignent 968 000 tonnes au niveau national. Le transport routier reste le premier émetteur d'oxydes d'azote en contribuant à près de 52 % des émissions totales de ce polluant¹.

¹ <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/ar/227/1101/pollution-lair-oxydes-dazote.html>

L'utilisation de ces nouveaux carburants dans les moteurs diesel permet d'abattre les émissions en hydrocarbures imbrûlés, en particules et en monoxyde de carbone. Cependant, il semblerait que leur utilisation conduise à une augmentation non négligeable des émissions de NO_x (Tsolakis et al. (2007)², Wu et al. (2009)³).

Du fait de la grande diversité des constituants du biodiesel, de leur faible volatilité, et de la taille de leur chaîne alkyle, il est difficile d'étudier directement le biodiesel en condition de fonctionnement moteur ou en condition de flamme pour tester et/ou développer un mécanisme cinétique détaillé. Les études fondamentales se limitent donc généralement à l'étude de l'oxydation de petits esters (comportant moins de 11 atomes de carbone). Pour cela, il est préférable d'utiliser un combustible modèle de composition simple et bien définie pour la modélisation cinétique à l'échelle des réacteurs de laboratoire. C'est le cas du Butanoate de Méthyle (MB : C₅H₁₀O₂) qui est un ester simple composé de cinq carbones.

On s'intéresse dans ce travail à l'étude sur la formation des oxydes d'azote (NO_x) et plus particulièrement à la formation du NO précoce en flammes pré-mélangées de butanoate de méthyle et de méthane. A notre connaissance, une seule étude s'est portée sur la formation des NO_x liée à l'oxydation d'un ester méthylique dans des flammes de pré-mélange à basse pression (Feng et al. (2010)⁴).

Les objectifs de ce travail de thèse visent (i) à étudier la cinétique d'oxydation d'un ester méthylique saturé, le Butanoate de Méthyle (MB), afin de disposer une base de données expérimentales en condition de flamme, (ii) et tester des mécanismes cinétiques détaillés de

² Tsolakis A., Megaritis A., Wyszynski M.L., Theinnoi K. (2007) : *Engine performance and emissions of a diesel engine operating on diesel-RME (rapeseed methyl ester) blends with EGR (exhaust gas recirculation)*, Energy, 32, pp. 2072-2080.

³ Wu F., Wang J., Chen W., Shuai S. (2009) : *A study on emission performance of a diesel engine fueled with five typical methyl ester biodiesels*, Atmospheric Environment, 43, pp. 1481-1485.

⁴ Feng Q., Wang Y.L., Egolfopoulos F.N, Tsotsis T.T. (2010) : *Fundamental study of the oxidation characteristics and pollutant emissions of model biodiesel fuels*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 49, pp. 10392-10398.

l'oxydation du MB disponibles dans la littérature sur la formation du NO précoce. L'étude de l'oxydation du MB est effectuée en condition de flamme plate laminaire pré-mélangée. Pour cela, une flamme méthane/air estensemencée avec des quantités connues d'ester. Au total, cinq flammes $\text{CH}_4/\text{MB}/\text{O}_2/\text{N}_2$ ont ainsi été stabilisées à basse pression sur un brûleur McKenna. Les mélanges étudiés sont caractérisés de manière à évaluer l'effet de deux paramètres opératoires importants sur la cinétique du milieu réactionnel et sur la formation de NO, à savoir le facteur de richesse et le rapport C/O. Le choix des méthodes d'analyse de structure de flamme s'est porté sur la Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) et la spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) pour la mesure des espèces chimiques stables. L'approche nécessite le prélèvement d'un volume gazeux au sein du milieu réactionnel à l'aide d'une microsonde en quartz. En complément à ces mesures, on a également mis en œuvre une technique de diagnostic laser, la Fluorescence Induite par Laser (LIF), pour la mesure des profils d'évolution de la concentration de NO ainsi que de la température.

Pour la partie cinétique de ce travail, une étude bibliographique nous a permis de sélectionner trois mécanismes d'oxydation du MB validés dans d'autres conditions expérimentales que celles définies dans ce travail. Pour prendre en compte la chimie de l'azote, nous avons ajouté à ces mécanismes un sous mécanisme des oxydes d'azote NOMecha2.0 développé au laboratoire PC2A. Les résultats expérimentaux sont ensuite discutés et comparés avec ceux obtenus par les modèles.

Le corps de ce manuscrit de thèse est divisé en 4 chapitres :

- Le chapitre I présente le contexte de l'étude et recense les différents travaux de la littérature sur l'oxydation des esters plus particulièrement sur le butanoate de méthyle. Les différents mécanismes de formation de NO sont également discutés.
- Le second chapitre décrit le dispositif expérimental et les méthodes mises en œuvre pour l'étude des flammes $\text{CH}_4/\text{MB}/\text{O}_2/\text{N}_2$ stabilisées à basse pression.
- La mesure des profils de température par Fluorescence Induite par Laser (LIF) sur NO est présentée dans le chapitre III. Nous discutons de l'avantage de cette technique par rapport à

la LIF/OH et les différentes méthodes employées pour la détermination du paramètre température.

- Le quatrième chapitre concerne la modélisation cinétique des flammes MB/CH₄/O₂/N₂. Les profils de fractions molaires des espèces détectées expérimentalement sont présentés et comparés à ceux simulés avec trois modèles de la littérature. Les voies réactionnelles de la dégradation du butanoate de méthyle sont également mises en évidence. Une discussion sur la formation du NO précoce dans nos conditions expérimentales conclue ce chapitre. Enfin, les conclusions et perspectives de cette étude sont exposées.

Chapitre I

Contexte de l'étude

1. GÉNÉRALITÉS SUR LA COMBUSTION

1.1. Place de la combustion dans le domaine de l'énergie

Depuis l'avènement de l'ère industrielle au milieu du XIX^{ème} siècle, l'humanité ne cesse d'accroître sa consommation d'énergie sous des formes multiples pour répondre aux demandes de la société moderne (industrie, transports, chauffage, électricité, etc ...). Ce développement n'a pu se produire que grâce à l'utilisation massive de combustibles fossiles tels que le pétrole, le charbon et le gaz naturel. Cependant, l'usage des combustibles fossiles est responsable de nombreux phénomènes de pollutions de l'eau et de l'air préoccupants pour la santé et les écosystèmes. C'est notamment le cas des émissions de Gaz à Effet de Serre (GES) d'origine humaine qui entraînent des modifications climatiques significatives.

1.1.1. Importance de la combustion dans la société moderne

L'histoire de l'homme a été fortement marquée par l'évolution des sources d'énergie qu'il a su ou pu utiliser. Aujourd'hui, l'énergie est un facteur systématique et incontournable des activités humaines. L'exploitation des ressources énergétiques fossiles est associée au développement de la société moderne. De nos jours, l'accroissement de la population de la planète et l'augmentation du niveau de vie (par exemple des pays émergents) entraînent une forte augmentation de la demande énergétique. La **Figure I.1** montre clairement l'évolution de la consommation mondiale énergétique en millions de tonne équivalent pétrole (Mtep) depuis 1965 jusqu'à 2010. La demande énergétique mondiale a connu une croissance soutenue, passant de près de 5000 Mtep en 1970 à 12000 Mtep en 2010. Cette tendance, si elle devait se prolonger sur les 40 prochaines années, conduirait à plus que doubler la demande énergétique mondiale à l'horizon 2050 par rapport au niveau de 2010¹.

¹ Source : 5^{ème} rapport d'évaluation du Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC)

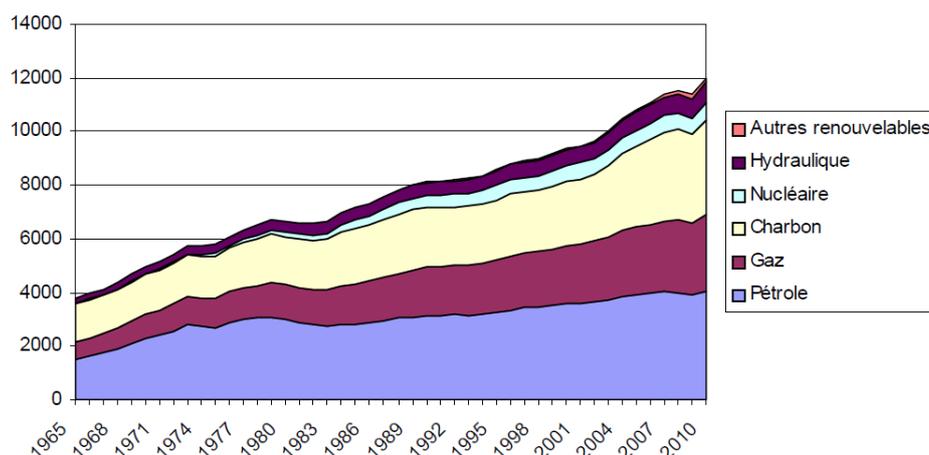


Figure I.1 : Evolution de la consommation mondiale énergétique en Mtep entre 1965 et 2010
(www.developpement-durable.gouv.fr).

La production d'énergie mondiale à partir des combustibles fossiles représente plus de 80% de la production totale d'énergie primaire dans le monde. Le pétrole est la première source d'énergie, assurant 31,4% des besoins mondiaux, suivi par le charbon (29%) et le gaz (21,3%). Les énergies renouvelables satisfont quant à elles 13,5% de la demande et le nucléaire représente 4,8% de la consommation mondiale d'énergie². Cependant, l'utilisation excessive des énergies fossiles dans le système économique moderne provoque des dégâts importants et avérés sur notre planète.

1.1.2. Impact de la combustion sur l'atmosphère

L'utilisation massive des combustibles fossiles pour la production d'énergie entraîne un rejet important de GES et/ou de gaz polluants dans l'atmosphère. Il convient de distinguer les gaz polluants qui altèrent la qualité de l'air et les gaz à effet de serre qui contribuent au réchauffement climatique. En effet, les GES ne sont pas à proprement parlé des gaz polluants (le CO₂ est un GES qui n'est pas assimilé à un polluant).

L'effet de serre est un phénomène naturel où l'atmosphère capte une partie du rayonnement solaire renvoyé par le sol. Il joue un rôle important dans la régulation de la

²Source : <http://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/chiffres-cles-production-d-energie>

température moyenne de notre planète. Il permet d'avoir une température moyenne sur Terre de 15° C contre -18°C si cet effet n'existait pas. En Europe, le secteur le plus émetteur de GES est celui de la production d'électricité et de chaleur (26% des émissions), devant celui des transports (20%). En revanche, en France, le secteur le plus émetteur est celui des transports (25%), tandis que celui de la production d'électricité et de chaleur est relativement peu émetteur (9%), en raison de l'importance de la production d'énergie d'origine nucléaire (**Figure I.2**). La concentration excessive des GES dans l'atmosphère a pour principales conséquences des perturbations climatiques majeures pour notre planète. Les principaux GES sont le dioxyde de carbone (CO₂), le méthane (CH₄) et le protoxyde d'azote (N₂O). Le CO₂ représente près de 56% des émissions de GES à l'échelle mondiale d'origine anthropique. Il est principalement issu de la combustion des énergies fossiles. Le CH₄ représente 16% des émissions de GES et est essentiellement émis par l'agriculture et l'élevage. Une partie des émissions provient également de la production et de la distribution de gaz et de pétrole, de l'extraction du charbon. Le N₂O représente 6% des émissions de GES provenant de l'utilisation des engrais azotés en agriculture et de certains procédés chimiques. La **Figure I.3** présente l'évolution de la concentration des principaux GES d'origine anthropique de 1970 à 2010. On observe une augmentation très importante de leur concentration à partir de la 1^{ère} révolution industrielle (début du XIX^{ème} siècle), phénomène qui n'a ensuite cessé de s'amplifier. Les émissions de GES d'origine anthropique en 2010 ont atteint 49 (± 4,5) en gigatonne de CO₂ équivalent par an (Gt CO₂ eq/an).

Sous l'effet de l'augmentation des GES, le rayonnement naturel de la Terre est absorbé et contribue au réchauffement de l'atmosphère terrestre. Le forçage radiatif mesure l'impact de certains facteurs affectant le climat sur l'équilibre énergétique du système terre/atmosphère. Un forçage radiatif positif entraîne un réchauffement de la surface de la Terre, et quand il est négatif on a un refroidissement de la surface (ex : les aérosols). La **Figure I.4** présente les principaux facteurs de forçage radiatif anthropiques et naturels, et compare les estimations du forçage radiatif en 2011 par rapport à 1750, ainsi que les incertitudes associées concernant les principaux facteurs du changement climatique.

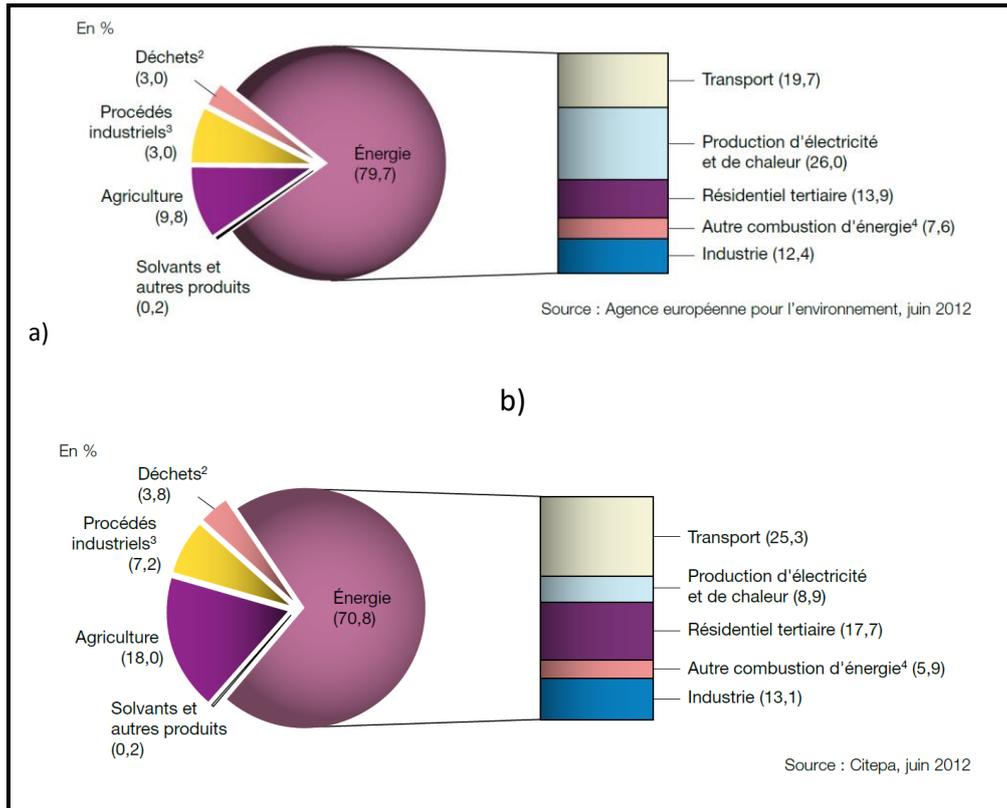


Figure 1.2 : Répartition par source des émissions de GES dans l'UE a) et en France b) en 2010 (www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr).

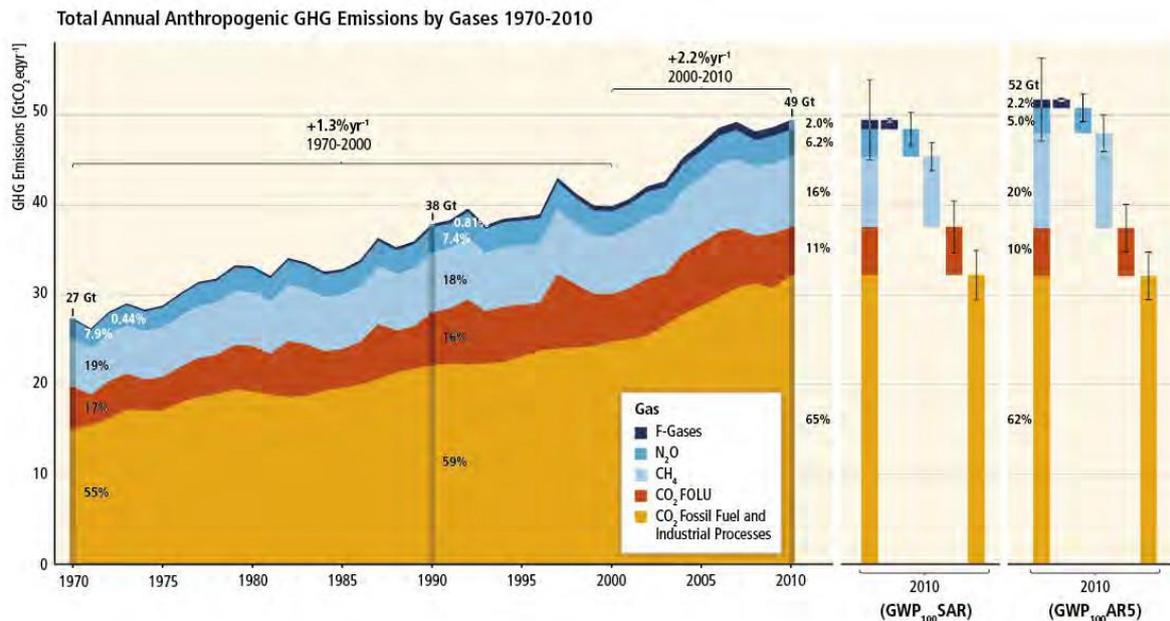


Figure 1.3 : Evolution des émissions des principaux GES de 1970 à 2010 (www.developpement-durable.gouv.fr.fr).

Le forçage radiatif est évalué sur la base d'observations in situ et par télédétection, des propriétés des GES et des aérosols, et à partir de calculs faisant appel à des modèles numériques représentant les processus observés³. Les valeurs sont des moyennes du forçage radiatif global, réparties selon les composés émis ou les processus qui aboutissent à une combinaison de facteurs⁴.

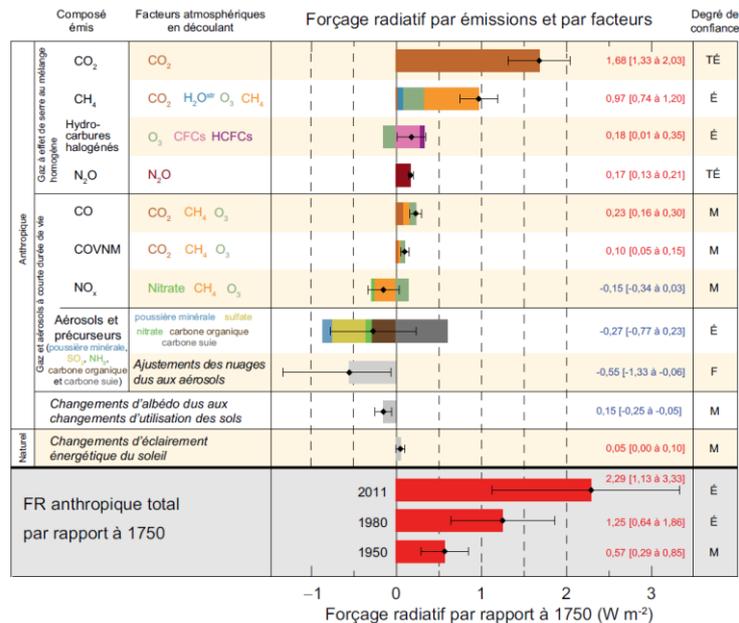


Figure I.4 : Forçage radiatif moyen à l'échelle planétaire par rapport à la période préindustrielle. Les valeurs numériques sont fournies sur la droite de la figure de même que le degré de confiance (TÉ – très élevé, É - élevé, M -moyen, F - faible, TF – très faible) (source : 5^{ème} rapport d'évaluation du GEIC).

Le forçage radiatif est dominé par l'effet induit par les émissions de GES d'origine anthropique. Les aérosols, les nuages et les poussières ont un forçage radiatif négatif mais l'incertitude sur leur contribution est encore très importante. Les émissions de GES engendrées par les activités humaines ont pour conséquence un réchauffement climatique global de notre planète avec de nombreuses conséquences. Elles sont susceptibles de provoquer des catastrophes naturelles, impacter nos écosystèmes et pourraient entraîner de nombreux bouleversements à l'échelle planétaire : élévation du niveau de la mer en

³ 5^{ème} rapport d'évaluation du Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC)

⁴ https://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/wg1/WG1AR5_SPM_brochure_fr.pdf

conséquence de la fonte des glaces, sécheresse, tempêtes, désertification, hausse des températures moyennes supérieure à 2 °C d'ici 2100⁵, etc ...

Les polluants issus de la combustion altèrent également la qualité de l'air et présentent des impacts sur l'environnement et l'Homme. Les principaux polluants primaires rejetés dans l'atmosphère sont le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azote (NO_x), le dioxyde de soufre (SO₂), les particules, les hydrocarbures imbrûlés (HC) et les composés organiques volatils (COV).

Le monoxyde de carbone (CO) est émis lors des processus de combustion incomplète (gaz, charbon, ou bois). Il peut provoquer chez l'Homme des intoxications, troubles cardiovasculaires, et vertiges pouvant entraîner la mort.

Les oxydes d'azote (NO_x) sont constitués du monoxyde d'azote (NO), du dioxyde d'azote (NO₂) et du protoxyde d'azote (N₂O). Le NO est le composé azoté obtenu majoritairement dans les processus de combustion. Le NO₂ par l'ozone provient de l'oxydation du NO rejeté dans l'atmosphère. Les sources d'émissions de NO_x sont diverses, et sont liées aussi bien à l'activité humaine qu'à des processus naturels. Cependant, la source majeure des émissions de NO_x est anthropique et liée aux processus de combustion, aux procédés industriels et au transport. Le secteur du trafic routier est responsable de plus de la moitié des émissions de NO_x et le chauffage de près de 20%⁶. Le NO₂ est l'un des précurseurs participant aux phénomènes des pluies acides. Il se transforme dans l'atmosphère en acide nitrique (HNO₃) qui contribue, en association avec d'autres polluants, à l'acidification des milieux naturels. Chez l'Homme, les oxydes d'azote peuvent entraîner une gêne de la respiration en pénétrant dans les plus fines ramifications pulmonaires. Le NO₂ est un gaz toxique (40 fois plus que le monoxyde de carbone). Il pénètre profondément dans les poumons et réduit le pouvoir oxygénateur du sang.

⁵ Source : www.citepa.org ; 5^{ème} rapport d'évaluation du GEIC

⁶ Source : www.airparif.asso.fr

Le dioxyde de soufre (SO₂) dépend de la teneur en soufre des combustibles (pétrole, charbon, ...). Le SO₂ se transforme au contact de l'humidité de l'air en acide sulfurique (H₂SO₄) et participe ainsi au phénomène des pluies acides. C'est un gaz qui irrite les muqueuses de la peau et entraîne des troubles respiratoires. A plus de 50% il est rejeté dans l'atmosphère par les activités industrielles, dont celles liées à la production d'énergie comme les centrales thermiques. Mais il est également émis par le chauffage résidentiel ou commercial.

Les particules en suspension dans l'air regroupent les poussières et les fumées noires. On distingue les particules PM₁₀ de diamètre inférieur à 10 µm, et les PM_{2,5} de diamètre inférieur à 2,5 µm. Ces particules représentent des noyaux de condensation et peuvent être le support d'autres polluants (SO₂, HAP). Elles sont émises par les processus de combustion (suies), certains procédés industriels (cimenteries, fabrication d'engrais...), et le transport (essentiellement véhicules diesels). Sur le plan environnemental, le dépôt de particules sur les feuilles réduit l'apport en lumière et diminue l'efficacité de la photosynthèse. Sur l'Homme, les particules peuvent irriter les voies respiratoires et certaines sont cancérogènes.

Les composés organiques volatils (COV) sont émis par le trafic automobile, les processus industriels, le secteur résidentiel, et l'usage de solvants. Les (COV) sont en particulier le benzène, le toluène, les xylènes, le chlorure de vinyle, les dioxines, les furannes, le formaldéhyde. Ces composés sont impliqués dans la formation de l'ozone troposphérique et provoquent des irritations et une diminution de la capacité respiratoire. Certains d'entre eux sont considérés comme CMR (Cancérogènes, Mutagènes et Reprotoxiques).

1.1.3. Lutte contre les émissions de GES et de polluants

Face à cette problématique, des négociations internationales sur le climat sont mises en place depuis plusieurs années afin de limiter les émissions de GES et de polluants. Pour la lutte contre le changement climatique, des mesures ont été prises dans le cadre de la Convention Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques (CCNUCC) lors du Sommet de la Terre à Rio de Janeiro (Brésil, 1992). Cette convention a eu pour objectif de stabiliser les concentrations atmosphériques de GES à un niveau qui limite toute contribution anthropique aux perturbations climatiques. Des conférences annuelles des

Parties (Conference of Parties, COP) sont organisées afin de réviser la mise en œuvre de la Convention. En 1997, le protocole de Kyoto (COP3) fixe pour la première fois des engagements chiffrés de réduction des émissions de GES aux pays développés. Ce protocole visait à réduire, entre 2008 et 2012, d'au moins 5% les émissions de GES par rapport au niveau de 1990. D'après les travaux du Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat (GIEC), un réchauffement supérieur à 2°C (par rapport à l'ère préindustrielle) entraînerait des conséquences graves, comme la multiplication des événements climatiques extrêmes. A Copenhague en 2009 (COP15), les pays ont affirmé leur volonté de limiter le réchauffement climatique à 2°C par rapport à l'ère préindustrielle. Récemment, la Conférence sur le Climat à Paris (COP21, 2015) envisage d'obtenir pour la première fois un accord juridique contraignant sur le climat, ayant pour but principal de maintenir le réchauffement climatique à une valeur inférieure à 2°C.

Le secteur des transports, en particulier les transports routiers, pèse fortement dans le bilan global d'émissions de composés impliqués dans la pollution atmosphérique. Afin de limiter la pollution atmosphérique due au transport, les voitures particulières neuves vendues en Europe sont soumises à une réglementation stricte des émissions à l'échappement. Ce sont les normes «Euro» qui réglementent et imposent des normes de plus en plus sévères sur les émissions des principaux polluants selon le type de motorisation, essence ou diesel (**Tableau I.1**). La norme Euro 6 va encore évoluer à l'horizon 2018 avec un second volet (Euro 6.C pour les particules) avec pour objectif de se rapprocher des conditions réelles de fonctionnement des moteurs classiques.

Normes Euro applicables aux voitures									
g/km		Essence				Diesel			
		CO	HC	NO _x	PM	CO	HC + NO _x	NO _x	PM
Euro 1	1/7/1992	2,72	0,5335	0,4365		2,72	0,97	0,873	0,14
Euro 2	1/7/1996	2,2	0,275	0,225		1	0,7	0,630	0,08
Euro 3	1/1/2000 1/1/2001	2,3	0,2	0,15		0,64	0,56	0,500	0,05
Euro 4	1/1/2005 1/1/2006	1,0	0,1	0,08		0,5	0,3	0,250	0,025
Euro 5	1/9/2009 1/1/2011	1,0	0,1	0,06	0,005	0,5	0,23	0,180	0,005
Euro 6	1/9/2014 1/9/2015	1,0	0,1	0,06	0,005	0,5	0,17	0,080	0,005

Tableau I.1 : Récapitulatif des normes européennes Euro limitant les émissions des polluants à l'échappement des véhicules (en g.km⁻¹ ; www.FEBIAC.be. 2008).

L'objectif de ces accords internationaux est la lutte contre le réchauffement climatique de la planète et ses répercussions sur la santé et l'environnement. Le développement de nouveaux types de carburants (carburants de synthèse et carburants issus de la biomasse) est primordial pour lutter contre les émissions de GES et de certains polluants provenant des transports. A l'inverse de la combustion des énergies fossiles, le carbone émis lors de la combustion de biocarburants a préalablement été fixé par les plantes (colza, blé, maïs...) lors de la photosynthèse (**Figure I.5**).

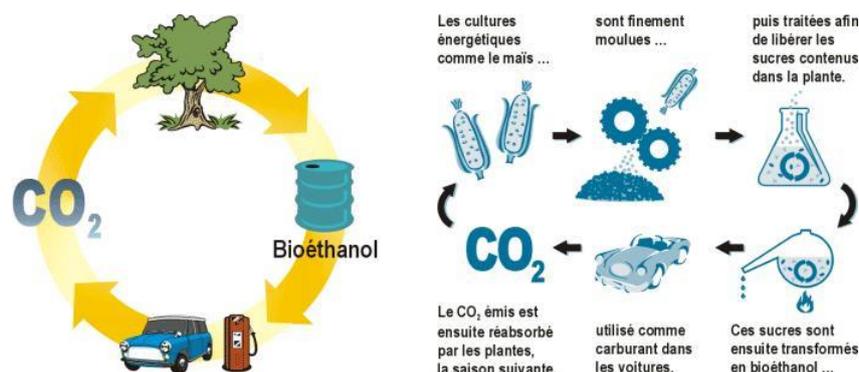


Figure I.5 : Cycle du carbone lors de la combustion d'un carburant issu de la biomasse⁷.

⁷ <http://biocarburante85.free.fr/cycle.html>

1.2. Les biocarburants

Un biocarburant est un combustible liquide ou gazeux utilisé pour le transport et produit à partir de la biomasse. Il y a trois catégories de production de biocarburants :

(1) les biocarburants de première génération, principalement formés à partir d'huiles végétales, de sucres et amidons comestibles ;

(2) les biocarburants de deuxième génération, fabriqués à partir de matières végétales non comestibles (résidus agricoles ou forestiers) ;

(3) les biocarburants de troisième génération, fabriqués à partir d'algues et de micro-organismes.

Le développement des biocarburants vise à la fois à réduire les émissions de GES et à apporter une réponse à l'épuisement des réserves mondiales d'énergies fossiles. Les biocarburants doivent permettre une baisse d'au moins 35% de ces émissions par rapport aux carburants fossiles de référence. Elle devra être d'au moins 50% en 2017 et de 60% en 2018⁸. Dans le secteur du transport, leur utilisation en mélange avec les carburants conventionnels permet d'envisager une diminution significative des émissions de certains polluants (particules, hydrocarbures imbrûlés, COV).

1.2.1. Les biocarburants de 1^{ère} génération

Dans les années 1990 avec la hausse du prix du baril de pétrole et la prise de conscience des questions environnementales, s'initie le développement des biocarburants de 1^{ère} génération. Ils sont produits à partir de plantes sucrières ou de plantes oléagineuses (**Figure I.6**). L'éthanol est obtenu par fermentation du sucre à partir de végétaux riches en sucre (betterave, canne à sucre) ou en amidon (céréales : blé, maïs). L'éthanol et l'ETBE (Ethyl Tertio Butyl Ether, un dérivé de l'éthanol) sont utilisés en mélange avec des carburants de type essence. Les esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV) ou le biodiesel sont obtenus par la transformation chimique (trans-estérification) d'huiles végétales (colza, soja, palme, tournesol) ou animales (EMHA). Ils sont destinés à une utilisation dans les moteurs à allumage par compression du type «Diesel». Les deux principaux producteurs mondiaux

⁸ <http://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/biocarburant>

d'éthanol sont les Etats-Unis (57% de l'offre mondiale, surtout à base de maïs) et le Brésil (32%, surtout à base de canne à sucre)⁹. Quant aux pays de l'Union Européenne, ils se sont focalisés davantage sur la production de biodiesel avec 53 % de l'offre mondiale (surtout à base d'huiles de colza et de tournesol). Les rendements de production sont de l'ordre de 1 à 4 tep/ha/an¹⁰ mais varient selon le mode de production des biocarburants et la nature des terres exploitées. Sur le bilan environnemental, l'utilisation des biocarburants de première génération permet de réduire les émissions de GES d'au moins 53% par rapport aux carburants fossiles. La concurrence avec la culture de produits alimentaires constitue l'une des principales critiques des biocarburants de 1^{ère} génération. Selon la Banque Mondiale, les biocarburants seraient responsables de 75% de la hausse des prix des denrées alimentaires qui est l'une des causes de la récente crise alimentaire de 2007-2008. De plus, le bilan énergétique et les émissions de CO₂ liés à la production de cette génération de biocarburant ne sont pas toujours très favorables à cause notamment de l'énergie nécessaire à leur extraction (par exemple : chauffage pour la distillation du bioéthanol). Au Brésil, la déforestation des forêts tropicales provoque d'importantes émissions de GES. De plus, l'utilisation de pesticides appauvrissent la biodiversité des plantes et facilitent l'érosion des sols. Notons également que certaines plantes cultivées pour produire les biocarburants sont très consommatrices d'eau. Selon une étude américaine (Chiu et al. (2009)), il faudrait entre 5 et 2 138 litres d'eau pour produire 1 litre de bioéthanol selon les besoins d'irrigation et le choix de la plante. Cependant, seule cette génération de biocarburant est produite à l'échelle industrielle.

Les biocarburants de 1^{ère} génération constituent donc une première réponse à la réduction des émissions de GES. Mais cela est insuffisant en raison des problèmes qu'ils posent en matière de compétition avec la production de denrées alimentaires, d'impacts sur l'environnement et sur la biodiversité.

⁹ <http://ageconsearch.umn.edu/bitstream/140189/2/iss12-01.pdf>

¹⁰Source : <http://www.techniques-ingenieur.fr/actualite/articles/les-biocarburants-de-troisieme-generation-6831/>

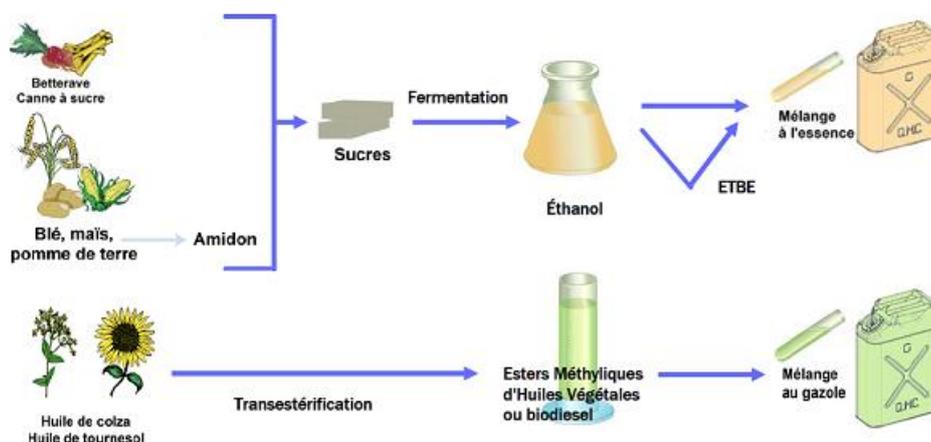


Figure I.6 : Procédé de fabrication des biocarburants de 1^{ère} génération (www.ifpenergiesnouvelles.fr).

1.2.2. Les biocarburants de 2^{ème} génération

Face aux limites de la première génération, les chercheurs et ingénieurs tentent de développer des biocarburants à partir de sources végétales non alimentaires, comme la lignine et la cellulose. Ce sont les biocarburants dits de deuxième génération. Ils sont obtenus à partir de la biomasse lignocellulosique. Il s'agit notamment des déchets de lignine, de cellulose ou d'hémicellulose, les tiges de blé et du bois. Cette 2^{ème} génération concerne les filières éthanol et biodiesel avec des technologies différentes de celles de la première. Ces nouveaux biocarburants, qui devraient être produits à l'échelle industrielle à l'horizon 2020-2030 peuvent être produits selon deux voies : la voie thermochimique (gazéification) ou biochimique (enzymatique) (**Figure I.7**). Pour le premier procédé, les résidus agricoles et forestiers sont gazéifiés et transformés en un mélange gazeux constitué principalement de dihydrogène ou de monoxyde de carbone. Après purification, le gaz de synthèse est transformé en carburant liquide comme le méthanol, le diméthyléther ou bien un mélange d'hydrocarbures (alcane) issus de la synthèse de Fischer-Tropsch. La voie biochimique permet quant à elle de transformer la biomasse en sucre par l'action d'enzymes. Le sucre produit est ensuite transformé en éthanol par un procédé de fermentation. Le produit obtenu est appelé éthanol de «seconde génération». Les biocarburants de 2^{ème} génération présentent des bilans énergétiques plus favorables que ceux de 1^{ère} génération et peuvent atteindre 3,5 à 5 tep/ha/an¹⁰. Jusqu'à présent, Les biocarburants de 2^{ème} génération ne sont pas produits à grande échelle mais leur industrialisation commence à être envisageable du

fait de leurs coûts compétitifs. Cette génération de biocarburants ne permet pas encore de couvrir l'ensemble des besoins en carburant mais ils devraient néanmoins constituer une alternative non négligeable grâce aux récents progrès scientifiques en biochimie.

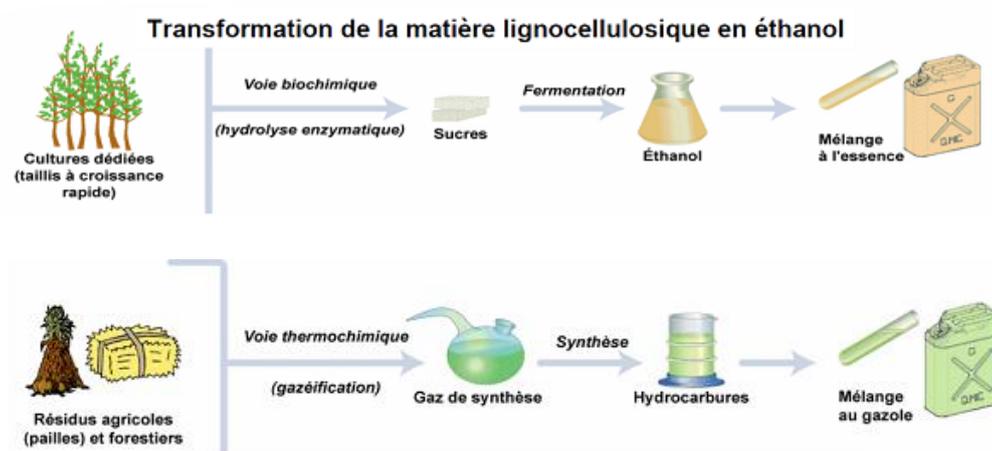


Figure I.7 : Procédé de fabrication des biocarburants de 2^{ème} génération (www.ifpenergiesnouvelles.fr).

1.2.3. Les biocarburants de 3^{ème} génération

Les biocarburants de 3^{ème} génération sont principalement produits à partir des microalgues. On distingue deux façons de les cultiver, d'une part les procédés dit «intensifs» au cours duquel les microalgues croissent dans des photobioréacteurs fermés où l'on contrôle les paramètres physico-chimiques, et d'autre part les procédés dit «extensifs» dans des bassins en extérieur. Les microalgues peuvent subir différentes transformations pour ensuite être valorisées en biocarburants (**Figure I.8**). Ainsi, elles peuvent être utilisées en mélange avec le diesel, le kérosène et l'essence. Parmi les avantages des microalgues, on peut citer leur grande efficacité de captation du CO₂ pour leur croissance (une tonne d'algues capte 1,8 tonne de CO₂ pour sa croissance. Les microalgues grandissent dans tous les milieux aqueux, doux ou salés. Ainsi beaucoup d'industries pourraient utiliser les algues pour absorber le CO₂ qu'elles émettent, puis les valoriser en produisant du biocarburant. Le rendement de production peut atteindre 20 à 40 tep/ha/an¹⁰. Cependant, leur coût de production est beaucoup plus élevé que celui des biocarburants de 1^{ère} et 2^{ème} génération. Cette filière de production de biocarburant est toujours en phase de recherche et développement mais s'avère très prometteuse. Plusieurs projets pilotes ont été mis en place pour la valorisation énergétique des microalgues. Parmi eux, mentionnons le projet

Salinalgue, mené par la Compagnie du Vent (GDF Suez) à Gruissan (Aude), qui constitue le plus important site français de valorisation énergétique des microalgues.

D'après les statistiques de l'Organisation de Coopération et de Développement Économique (OCDE), la production de biocarburants a augmenté dans l'Union Européenne et dans le monde de 2007 à 2011. Sur cette même période, elle est passée de 72 milliards à 106 milliards de litres pour le bioéthanol et de 11 milliards à 23 milliards de litres pour le biodiesel. Le marché européen des biocarburants est dominé par la filière biodiesel. En 2009 on note 12 milliards de litres produits contre 3,7 milliards de litres environ pour l'éthanol. Cette différence est due au parc automobile européen alimenté majoritairement au diesel, et qui atteint un part de marché de l'ordre de 52% par rapport aux véhicules essences.

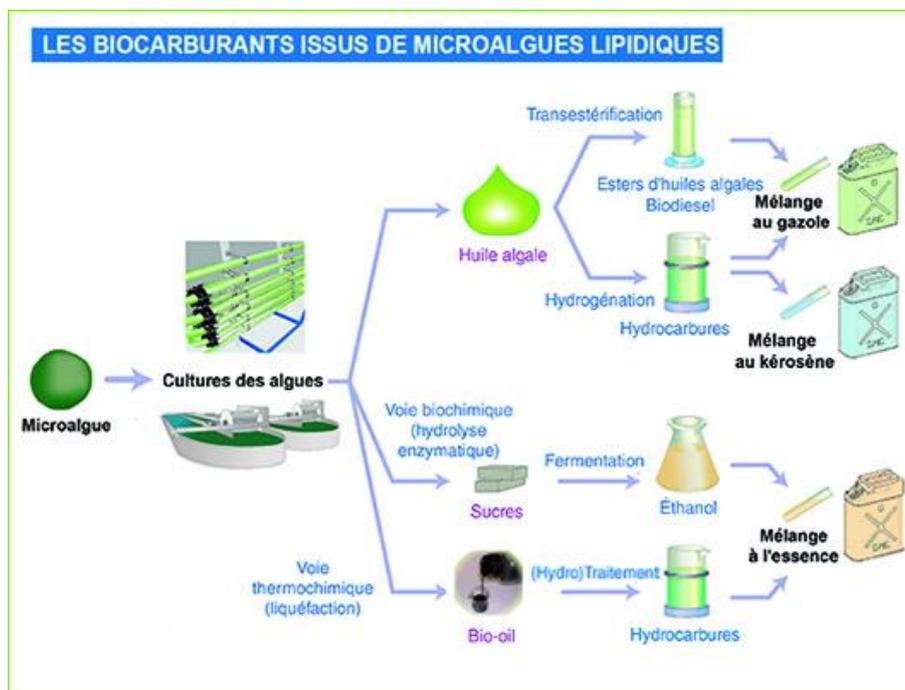


Figure I.8 : Procédé de fabrication des biocarburants de 3^{ème} génération (www.ifpenergiesnouvelles.fr).

1.3. Choix de la filière EMHV : le biodiesel

Le biodiesel est un carburant qui peut être utilisé pur et/ou mélangé dans le diesel conventionnel pour les moteurs à allumage par compression (moteur diesel). Ce biocarburant est obtenu à partir d'huile végétale ou d'origine animale (EMHA) transformée par un procédé appelé trans-estérification (Figure I.9). Il consiste à estérifier les triglycérides

des huiles végétales en utilisant un alcool, généralement le méthanol ou l'éthanol en présence d'un catalyseur (hydroxyde de sodium ou de potassium). Ainsi, on obtient des Esters Méthyliques d'Huiles Végétale (EMHV) ou Esters Ethyliques d'Huiles Végétale (EEHV) suivant l'alcool utilisé, et de la glycérine. Ce dernier est un coproduit et est réutilisable dans l'industrie chimique ou alimentaire. En France, la production de biodiesel est aujourd'hui issue à plus de 80% d'huile de colza et commercialisé sous le nom de DIESTER® (Diesel et ESTER), marque déposée en 1990 par Sofiprotéol. Le méthanol est l'alcool le plus souvent utilisé pour sa production.

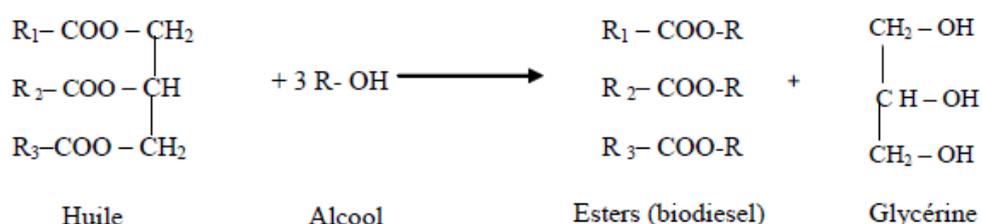
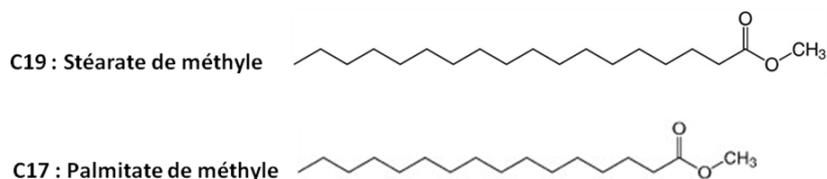


Figure I.9 : Réaction de trans-estérification d'un triglycéride formant le biodiesel.

L'ester méthylique d'huile de colza ou le biodiesel est composé principalement de cinq esters méthyliques saturés et insaturés de longue chaîne carbonée (supérieure à 17 carbones) (**Figure I.10**). Il est incorporé dans le gazole jusqu'à 5% en volume en 2008, 7% en 2010 et 10% en 2015. Les caractéristiques physico-chimiques des EMHV sont voisines de celles du diesel (**Tableau I.2**), ce qui permet de l'utiliser pur ou en mélange avec le diesel. Le biodiesel présente également l'avantage d'être facile à transporter, à stocker et est renouvelable.

Esters méthyliques saturés



Esters méthyliques insaturés

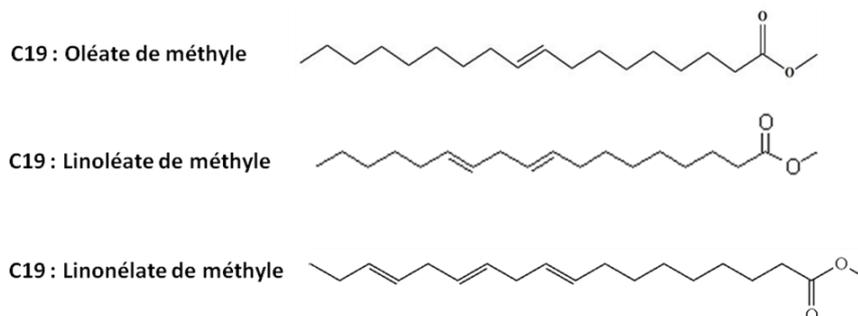


Figure I.10 : Principaux esters méthyliques composant l'EMHV de l'huile de colza.

Caractéristiques	Diesel	EMHV de colza
Masse volumique (kg/m ³ à 15°C)	820 à 845	880 à 885
Viscosité (mm ² /s à 40°C)	2 à 4,5	4,5
Pouvoir calorifique inférieur (MJ/kg)	42,3	37,4
Indice de cétane ¹¹	51	51

Tableau I.2 : Caractéristiques comparées du diesel et des esters méthyliques issus de l'huile de colza (www.ifpenergiesnouvelles.fr).

¹¹ L'indice de cétane évalue la capacité d'un carburant à s'enflammer. Cette caractéristique est particulièrement importante pour le gazole où le carburant doit «s'auto-enflammer» sous l'effet de la compression de l'air enfermé dans le cylindre. Le zéro de l'échelle de cet indice est donné par la valeur du méthylnaphtalène qui a une forte résistance à l'inflammation et la valeur 100 est donnée par le cétane qui s'enflamme facilement.

La production du biodiesel répond à deux enjeux :

- (1) produire de l'énergie tout en limitant les émissions de gaz à effet de serre ;
- (2) substituer les carburants d'origines fossiles.

Avec la croissance de l'utilisation du biodiesel dans le secteur du transport, les composés oxygénés tels que les esters attirent l'intérêt des scientifiques et des constructeurs automobiles. Une meilleure compréhension de leur comportement lors de leur oxydation permet d'envisager de les utiliser plus efficacement. Dans la suite de ce chapitre, nous présentons une revue bibliographique sur l'étude de la combustion de ces esters méthyliques.

2. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA COMBUSTION DES ESTERS

2.1. Introduction générale sur la combustion des esters

Le développement des biocarburants alternatifs dans le secteur du transport a relancé l'intérêt des études cinétiques sur l'oxydation des carburants oxygénés depuis une vingtaine d'années. La cinétique d'oxydation des esters n'est pas encore aussi bien étudiée que celle d'autres composés plus classiques tels que les alcanes, les aromatiques, etc ... Ces dernières années, des études ont donc été menées dans différents laboratoires à l'aide de diverses techniques expérimentales afin de maîtriser davantage leur combustion et mieux évaluer leur possible impact environnemental.

Dagaut et al. (2007) ont étudié pour la première fois la cinétique d'oxydation d'ester méthylique d'huile de colza (Rapeseed oil Methyl Ester, RME) en réacteur auto-agité avec des richesses variant de 0,25 à 1,5 dans le domaine de température 800-1400 K. Les travaux ont été réalisés à pression atmosphérique pour des temps de séjour de 0,07 s et 0,1 s et à haute pression ($P = 10$ atm) pour un temps de séjour de 1 s. Le RME est un mélange complexe d'esters avec des chaînes carbonées (en C_{14} - C_{22} , dont 92,0% de C_{18}) fortement saturées. Le but de l'étude était d'obtenir une base de données expérimentale sur l'oxydation du RME et de proposer un schéma cinétique capable de prédire sa réactivité. Les résultats expérimentaux ont montré que l'oxydation du RME était similaire à celles des alcanes à longue chaîne tels que le n-hexadécane. Les résultats de modélisation cinétique

obtenus en considérant un mécanisme du n-hexadécane sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Cependant, le modèle sous-estime la formation précoce du CO₂ due à la pyrolyse de la fonction ester dès les plus basses températures.

En 2009, Hakka et al. ont étudié l'oxydation d'un mélange de n-décane (74%) et de palmitate de méthyle (26%, C₁₇H₃₄O₂) en réacteur auto-agité dans des conditions stœchiométriques, à P = 1,05 atm, dans la gamme de température 550-1100 K et pour un temps de passage de 1,5 s. Dans ces mêmes conditions, ils ont également étudié l'oxydation d'un mélange n-décane/n-hexadécane (dans les mêmes proportions molaires que celles du n-décane/palmitate de méthyle). La comparaison entre les résultats expérimentaux entre ces deux types de mélanges montre que la réactivité du palmitate de méthyle est très similaire de celle du n-hexadécane même à basse température. En particulier, les deux molécules présentent une zone de coefficient négatif de température (NTC) semblable entre 650 et 750 K, zone dans laquelle la réactivité de la molécule décroît avec l'augmentation de la température. Ce phénomène est caractéristique de la chimie dite de basse température où se forment de façon privilégiée les radicaux péroxyles. Il est facilité en présence d'une longue chaîne alkylée. De plus, l'oxydation du n-hexadécane et du palmitate de méthyle conduit à des espèces oxygénées et hydrocarbonées dans des proportions relativement similaires. Dans la même équipe, Bax et al. (2010) ont étudié expérimentalement l'oxydation d'un mélange constitué d'oléate de méthyle (C₁₉H₃₆O₂) et de n-décane dans les mêmes conditions que l'étude précédente (Hakka et al. (2009)). Ces travaux ont permis de montrer que la présence de la double liaison (située entre les carbones C₉ et C₁₀) n'affecte pas la réactivité de l'ester. Les deux esters présentent une réactivité similaire y compris dans la zone de NTC. Cependant, dans le domaine de température compris entre 750 et 900K, l'ester insaturé est plus réactif que le palmitate de méthyle (**Figure I.11**). La formation d'espèces spécifiques dues à la présence de la double liaison (diènes, esters avec 2 doubles liaisons ...) a été observée.

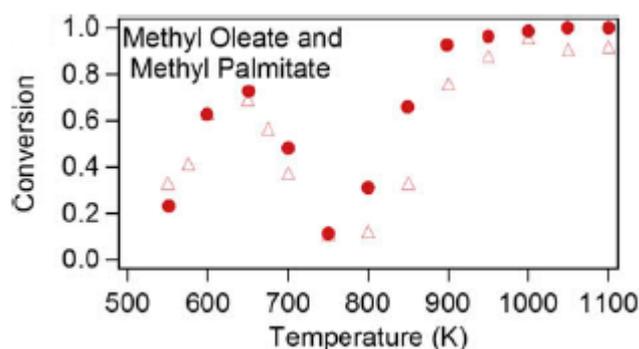


Figure I.11 : Comparaison de la réactivité de l'oléate de méthyle et le palmitate de méthyle entre 550-1100 K en réacteur auto-agité (Bax et al. (2010), ● : Oléate de méthyle, △ : Palmitate de méthyle).

Herbinet et al. (2011) ont utilisé le logiciel EXGAS pour générer un mécanisme cinétique (1247 espèces et 7775 réactions) représentatif des esters méthyliques de C_{11} à C_{19} . Les prédictions de ce modèle sont en accord avec les résultats obtenus par Hakka et al. (2009) en réacteur auto-agité sur l'oxydation du palmitate de méthyle. Westbrook et al. (2011) ont développé un mécanisme cinétique d'oxydation des esters méthyliques d'huile de colza : le palmitate de méthyle ($C_{17}H_{34}O_2$), le stéarate de méthyle ($C_{19}H_{38}O_2$), l'oléate de méthyle ($C_{19}H_{36}O_2$), le linoléate de méthyle ($C_{19}H_{34}O_2$) et le linoléonate de méthyle ($C_{19}H_{32}O_2$). Il existe peu de données expérimentales sur l'oxydation de ces esters. Ils ont validé leur modèle sur les résultats expérimentaux obtenus en réacteur auto-agité par Dagaut et al. (2007), Hakka et al. (2009) et Bax et al. (2010). La taille particulièrement importante de ce mécanisme (4800 espèces et 20000 réactions élémentaires) ne permet pas de l'utiliser dans des systèmes complexes (moteur) ou en condition de flamme.

Campbell et al. (2013) ont mesuré les délais d'auto-inflammation de l'oléate de méthyle et du linoléate de méthyle en tube à choc ($T = 1100-1400$ K ; $p = 3,5$ et 7 atm ; $\phi = 0,6-2,4$). Les données expérimentales sont comparées à celles obtenues par simulation cinétique avec le mécanisme de Westbrook et al. (2011). Les résultats montrent que le modèle sous-estime considérablement (facteur 50) les délais d'auto-inflammation (**Figure I.12**). Les auteurs supposent que cette différence est due aux erreurs et aux incertitudes liées à la détermination des données thermocinétiques des esters méthyliques dans le modèle de Westbrook et al. (2011). Ils rapportent également que plusieurs réactions de décomposition unimoléculaire importantes en tube à choc ne sont pas prises en compte dans ce modèle. A

partir de l'analyse des voies réactionnelles et de sensibilité ils ont identifié 18 réactions élémentaires d'importance dans la détermination des délais d'auto-inflammation. Ces réactions concernent la rupture des liaisons C-C et C-O pour lesquelles les paramètres thermochimiques sont peu ou mal connus. Après ajustement des données thermodynamiques (nécessaires au calcul des constantes inverses), ils ont validé une nouvelle version du mécanisme qui permet d'améliorer la prédiction des données expérimentales (**Figure I.12**).

Liu et al. (2016) ont réduit le mécanisme proposé par Westbrook et al. (2011) en utilisant la méthode «DRGEP SA : Directed Relation Graph Error Propagation and Sensitivity Analysis». Cette méthode consiste d'une part à calculer les coefficients d'interaction pour chaque espèce et ainsi cibler les espèces et les réactions les moins importantes. Ensuite, une étude d'analyse de sensibilité est effectuée afin de classer les espèces une à une selon la valeur de coefficient calculée et le seuil (valeur du seuil définie par la méthode DRGEP SA). Le mécanisme réduit comprend 92 espèces impliquées dans 249 réactions élémentaires et a été couplé aux mécanismes du décanoate de méthyle, du 5-decenoate de méthyle et du n-décane (60 espèces et 172 réactions) développés par Chang et al. (2015). Le mécanisme final contient 106 réactions impliquées dans 263 réactions élémentaires. Il a été comparé aux résultats expérimentaux obtenus en tube à choc par Campbell et al. (2013). Le modèle reproduit correctement les délais d'auto-inflammation particulièrement à haute température et en conditions riches.

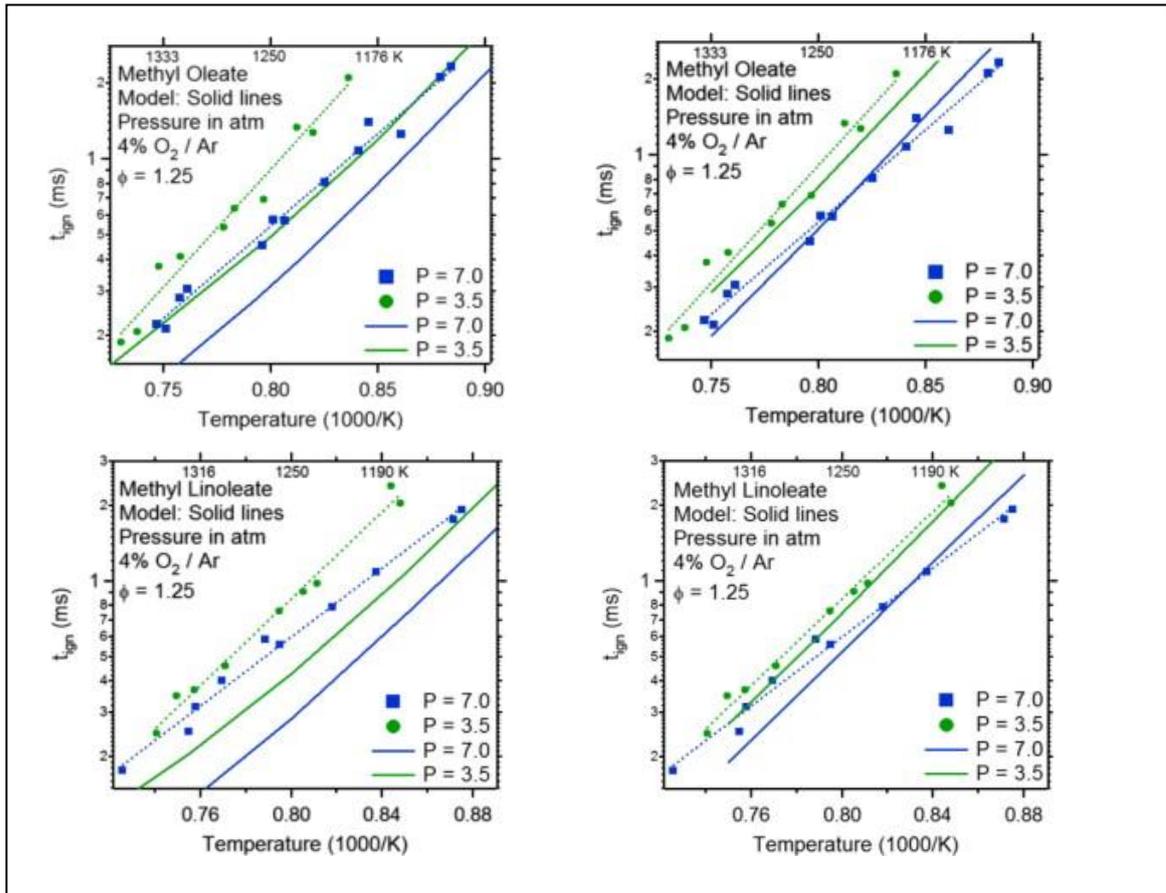


Figure I.12 : Comparaison des délais d'auto-inflammation obtenus en tube à choc ($T = 1100\text{-}1400\text{ K}$; $P = 3,5$ et 7 atm ; $\phi = 1,25$) ; à gauche, le modèle de Westbrook et al. (2011) ; à droite, le modèle modifié (Campbell et al. (2013)).

La structure complexe des esters méthyliques réels fait qu'il est difficile d'étudier expérimentalement leur oxydation et de proposer un mécanisme cinétique détaillé capable de prédire son comportement lors de sa combustion. Les mécanismes sont de plus en plus importants en nombre de réactions et d'espèces non seulement en raison de la longueur de la chaîne alkylée, mais aussi du fait de la nécessaire prise en compte des réactions avec les espèces oxygénées. Des molécules modèles (esters à longue chaîne carbonée ou de petite taille) ont donc été utilisées afin de comprendre l'oxydation des esters méthyliques réels dans plusieurs conditions expérimentales.

2.2. Etudes sur les esters à longue chaîne carbonée

Herbinet et al. (2008) ont développé un mécanisme détaillé de l'oxydation du décanoate de méthyle en se basant sur les mécanismes cinétiques d'oxydation du n-heptane et de l'isooctane proposés par Curran et al. (1998, 2002) et du butanoate de méthyle proposé par Fisher et al. (2000). Ce modèle comprend 3036 espèces impliquées dans 8555 réactions. En l'absence de données expérimentales sur l'oxydation de cet ester, les auteurs ont comparé les résultats simulés aux données obtenues lors des études sur l'oxydation des esters méthyliques d'huile de colza (RME) en réacteur auto-agité (Dagaut et al. (2007)), du n-décane en tube à choc (Davidson et al. (2001)) et du décanoate de méthyle en condition moteur CFR (Szybist et al. (2007)). En réacteur auto-agité, le modèle prédit de manière satisfaisante la majorité des espèces détectées et la formation précoce du CO et du CO₂ observée expérimentalement par Dagaut et al. (2007). L'analyse des voies réactionnelles a montré que la formation précoce de ces deux espèces est due à la présence de la fonction ester. Un bon accord a été obtenu en comparant les résultats issus du modèle et les délais d'auto-inflammation obtenus en tube à choc lors de l'oxydation du n-décane. Herbinet et al. (2008) en concluent que l'oxydation des esters et des alcanes peut être considérée comme similaire à condition qu'ils aient le même nombre de carbone sur la chaîne alkyle, en accord avec les observations de Dagaut et al. (2007). En condition moteur, la taille du mécanisme ne permet pas de faire des calculs quantitatifs mais un accord qualitatif satisfaisant a pu être observé. Seshradi et al. (2009) ont réduit le mécanisme proposé par Herbinet et al. (2008) à 125 espèces et 713 réactions élémentaires pour simuler les limites d'extinction dans une flamme de diffusion de décanoate de méthyle sur un brûleur à contre-courant. Sarathy et al. (2011) ont également étudié l'oxydation du décanoate de méthyle en flamme de diffusion atmosphérique dans un brûleur à contre-courant. Ce modèle s'appuie sur les mécanismes de Herbinet et al. (2008) et Seshadri et al. (2009) et comprend 648 espèces impliquées dans 2998 réactions. Gerasimov et al. (2015) ont étudié l'oxydation du décanoate de méthyle dans une flamme de pré-mélange atmosphérique. Ils ont comparé leurs résultats expérimentaux à ceux issus de la simulation en considérant deux mécanismes (Sarathy et al. (2011) et Diévert et al. (2012)).

Herbinet et al. (2010) ont développé deux mécanismes permettant de rendre compte de l'oxydation de deux esters insaturés, le 5-décénoate de méthyle et le 9-décénoate de méthyle par analogie avec leur mécanisme du décénoate de méthyle et en y ajoutant la chimie d'oxydation des espèces insaturées. Les auteurs ont examiné l'influence et la position de la double liaison sur la chaîne alkyle pour les trois esters en comparant les délais d'auto-inflammation calculés dans les mêmes conditions ($P = 1 \text{ atm}$, $\phi = 1$). Les résultats montrent que le 9-décénoate de méthyle est plus réactif que le décénoate de méthyle et le 5-décénoate de méthyle. La différence de réactivité entre les deux esters insaturés s'explique par la position de la double liaison sur la chaîne alkylée. Avec le 9-décénoate de méthyle, la position de la double liaison se trouvant en bout de chaîne, les réactions de ramifications à basse température sont plus aisées que dans le cas du 5-décénoate de méthyle.

Zhang et al. (2009) ont étudié en condition moteur quatre esters (comportant une chaîne alkyle à 8 atomes de carbone) avec différents degrés d'insaturation : le nonanoate de méthyle, le nonanoate d'éthyle, le non-2-énoate de méthyle et le non-3-énoate de méthyle. Ils montrent que les esters insaturés sont moins réactifs que les esters saturés à basse température. Ils expliquent que cette faible réactivité est due à la présence de la double liaison. Ils remarquent également que cet effet inhibiteur est plus ou moins important selon la position de la double liaison sur la chaîne alkyle.

Dayma et al. (2009) ont développé un modèle cinétique détaillé de l'heptanoate de méthyle s'appuyant sur leur mécanisme validé avec l'oxydation de l'hexanoate de méthyle en réacteur auto-agité et à haute pression ($P = 10 \text{ atm}$). Ce modèle cinétique détaillé comporte 1087 espèces dans 4592 réactions réversibles. Dayma et al. (2008) ont fait une étude expérimentale et de modélisation sur l'oxydation de l'hexanoate de méthyle. Les résultats expérimentaux sont obtenus en réacteur auto-agité à haute pression ($P = 10 \text{ atm}$) à un temps de séjour de 1 s, dans un domaine de température compris entre 500 et 1000 K et la richesse variant de 0,5 à 1. Le modèle cinétique détaillé de l'hexanoate de méthyle développé comprend 435 espèces et 1875 réactions réversibles. Les auteurs ont trouvé un bon accord entre les résultats expérimentaux et ceux simulés. L'analyse des voies réactionnelles a montré que l'oxydation du hexanoate de méthyle est principalement contrôlée par la faible liaison C-H du carbone en position alpha (α) par rapport à la fonction

ester. Ce résultat confirme les travaux d'Osmont et al. (2007) qui ont évalué les énergies de liaison C-H et C-C de plusieurs esters méthyliques à l'aide de méthodes quantiques. Osmont et al. (2007) montrent que l'abstraction d'un atome H sur le carbone en position α par rapport à la fonction ester est plus favorable que celui situé en position bêta (β). Dayma et al. (2008) ont également observé le phénomène de flamme froide lors de l'oxydation des deux esters. Ainsi, ils concluent que les esters possédant une longue chaîne carbonée avec 6 atomes de carbones ou plus peuvent représenter le comportement cinétique des EMHV réels à basse température. Zhang et al. (2010) ont étudié expérimentalement l'oxydation basse température ($T = 428$ K) de l'heptanoate de méthyle et de l'hexanoate d'éthyle en condition moteur à une richesse de 0,25. Les résultats montrent que l'oxydation de ces deux esters présente le phénomène de flamme froide et que l'heptanoate de méthyle possède une réactivité plus élevée que l'hexanoate d'éthyle à basse température. Ils supposent que cela est dû à la longueur de la chaîne alkyle des esters. Ils observent également l'existence de réactions à six centres lors de l'oxydation à basse température de l'hexanoate d'éthyle conduisant à la formation de l'acide hexanoïque et l'éthylène. Glaude et al. (2010) ont amélioré le logiciel EXGAS afin qu'il puisse générer des schémas cinétiques d'oxydation des esters méthyliques. Ils ont alors pu mettre au point des mécanismes thermocinétiques d'oxydation de l'hexanoate de méthyle (401 espèces impliquées dans 2440 réactions), de l'heptanoate de méthyle (531 espèces impliquées dans 3236 réactions) et du décanoate de méthyle (1251 espèces impliquées dans 7171 réactions). Ils ont également étudié expérimentalement l'oxydation du décanoate de méthyle en réacteur auto-agité à basse température ($T = 500 - 1100$ K), à pression constante ($P = 0,98$ atm) et pour un temps de séjour de 1,5 s. Les auteurs ont comparé leurs résultats de modélisation avec les profils d'espèces obtenus par Dayma et al. (2008, 2009) sur l'oxydation du l'hexanoate de méthyle et de l'heptanoate de méthyle en réacteur auto-agité. Un accord assez satisfaisant a été observé entre les résultats expérimentaux et calculés.

HadjAli et al. (2009) ont mesuré des délais d'auto-inflammation d'une série d'esters méthyliques allant du butanoate de méthyle à l'heptanoate de méthyle en machine à compression rapide pour des pressions comprises entre 4 et 20 atm et des températures variant de 650 à 850 K. Ils observent que le délai d'auto-inflammation diminue lorsque la longueur de chaîne du groupement alkyle de l'ester augmente. Les auteurs ont également

examiné la réactivité de l'hexanoate de méthyle et l'ont comparé à plusieurs alcanes (n-butane, n-pentane et n-heptane) pour montrer l'impact de la fonction ester sur la réactivité de la chaîne alkyle. Ils en déduisent que l'hexanoate de méthyle et le n-heptane ont une réactivité similaire dans des conditions expérimentales identiques. Ils indiquent que le butanoate de méthyle est le plus résistant à l'auto-inflammation (parmi les esters qu'ils ont étudiés). Il ne s'auto-enflamme pas à une température inférieure à 800 K et se caractérise par une inflammation en un stade à une température supérieure à 800 K (absence de NTC).

Ces travaux mettent en évidence que la taille des modèles pour l'étude d'esters méthyliques à longue chaîne carbonée est toujours assez conséquente. Les mécanismes d'oxydation des esters méthyliques sont ainsi plus volumineux que ceux des n-alcanes pour un nombre de carbones équivalent. Par exemple, le modèle généré par EXGAS pour le décanoate de méthyle ($C_{11}H_{22}O_2$) comporte 1247 espèces et 7775 réactions contre 655 espèces et 4435 réactions pour le n-undécane ($C_{11}H_{24}$) (Herbinet et al. (2011)). De plus, le domaine de validation des modèles des esters méthyliques à longue chaîne carbonée reste restreint du fait du manque de données expérimentales disponibles dans la littérature. Ainsi, il semble nécessaire de s'orienter sur les molécules modèles à plus courte chaîne carbonée.

2.3. Etudes sur les esters légers et le butanoate de méthyle

Fisher et al. (2000) ont développé un modèle cinétique et thermodynamique décrivant l'oxydation du butanoate de méthyle ($C_5H_{10}O_2$, MB) et du formate de méthyle ($C_2H_4O_2$). Le butanoate de méthyle a été choisi comme molécule modèle pour la compréhension de l'oxydation des esters méthyliques réels. Sa structure simple avec 5 carbones permet de développer des mécanismes cinétiques détaillés de taille acceptable. Le mécanisme du butanoate de méthyle développé dans cette étude comporte 279 espèces et 1259 réactions élémentaires. Il permet une première approche afin de bien comprendre l'impact de la fonction ester sur la réactivité. Ce modèle s'appuie en grande partie sur les voies d'oxydation des alcanes développées par Curran et al. (1998). La présence du groupement ester induit néanmoins quelques spécificités. La différence la plus notable est la faible énergie de la liaison C-H du carbone situé en α de la fonction carbonyle. Les auteurs ont estimé que cette énergie de liaison était équivalente à celle d'une liaison C-H tertiaire. Les prédictions du

modèle surestimaient les vitesses de réactions du butanoate de méthyle d'un facteur 10 par rapport à celles obtenues expérimentalement en réacteur statique. A l'époque, le manque de données expérimentales sur ce type de molécule n'avait pas permis de valider le mécanisme sur une gamme étendue de mesures.

2.3.1. Etudes en réacteur à écoulement

Marchese et al. (2004) ont étudié en réacteur à écoulement (Variable Pressure Flow Reactor, VPFR) l'oxydation du MB à haute pression ($P = 12,5$ atm), à différentes richesses ($\phi = 0,35$; 1 et 1,5) et dans la gamme de température $T = 600$ et 900 K. Les auteurs ont testé le modèle de Fisher et al. (2000) avec les nouvelles données expérimentales obtenues. Le **Figure I.13** montre la comparaison entre l'expérience et la modélisation des fractions molaires des espèces majoritaires lors de l'oxydation du MB. Le modèle reproduit correctement les profils de fractions molaires du CO et du CO₂ alors qu'il surestime la fraction molaire du formaldéhyde (CH₂O). Les auteurs ont pu observer expérimentalement que le mélange gazeux commence à s'oxyder pour des températures comprises entre 800 et 850 K, et ce quelle que soit la richesse. Ce résultat a également été prédit par le modèle pour une richesse $\phi = 1$ et 1,5 alors qu'un écart de 30 K est observé pour un mélange pauvre ($\phi = 0,35$).

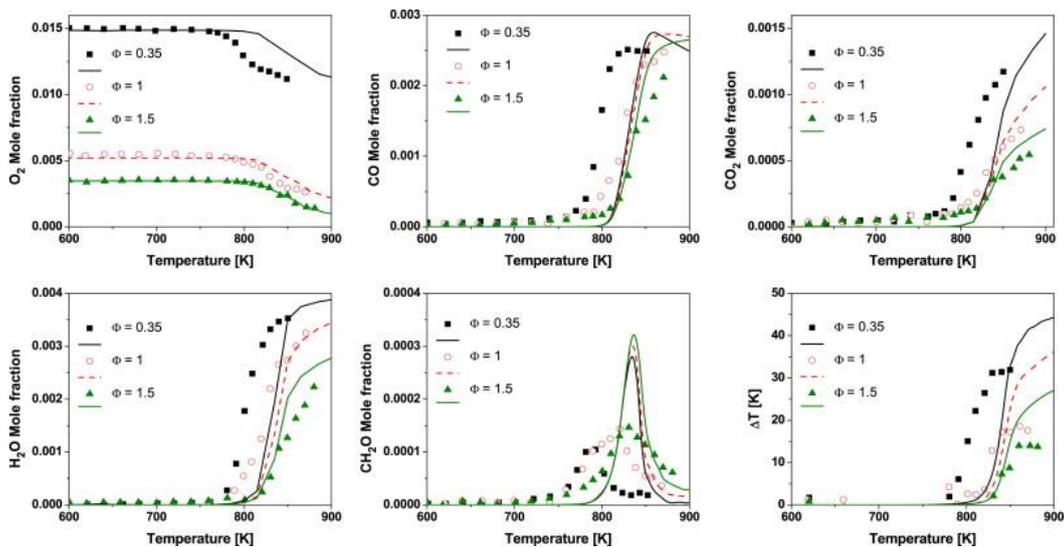


Figure I.13 : Profils des fractions molaires des espèces majoritaires lors de l'oxydation de 800 ppm de MB à $P = 12,5$ atm, $\tau = 1,8$ s pour différentes richesses (Marchese et al. (2004)).

2.3.2. Etudes en réacteur auto-agité (JSR)

Gail et al. (2007) ont étudié l'oxydation du MB en réacteur auto-agité, en flamme de diffusion à contre-courant et en réacteur à écoulement à pression atmosphérique, dans une gamme de température de 800 à 1350 K pour une richesse $\phi = 1,13$. Les auteurs ont développé un mécanisme d'oxydation du MB basé sur le modèle de Fisher et al. (2000) afin de prédire les résultats expérimentaux. Ils ont également ajouté au mécanisme de départ un sous mécanisme spécifique aux espèces C_4 pour obtenir une meilleure prédiction du 1-butène et du 1,3-butadiène. Le mécanisme modifié comprend 295 espèces chimiques impliquées dans 1498 réactions élémentaires. Les résultats issus de ce modèle reproduisent correctement ceux obtenus expérimentalement. Sarathy et al. (2007) et Gaïl et al. (2008) ont effectué l'étude expérimentale de l'oxydation du butanoate de méthyle et du crotonate de méthyle (but-2-énoate de méthyle, MC) dans un réacteur auto-agité et dans une flamme de diffusion à contre-courant. L'objectif des auteurs était de comparer les voies réactionnelles de consommation des deux esters et de mieux comprendre l'effet des esters saturés ou insaturés sur la combustion d'un biodiesel. En réacteur auto-agité, ils ont comparé la décomposition des deux esters à pression atmosphérique dans la gamme de température 850-1400K à richesse 0,375 et 0,75, pour un temps de séjour de 0,07 s. Les expériences en flamme de diffusion à contre-courant ont également été réalisées à pression atmosphérique, avec un flux de comburant, constitué de 42% d'oxygène et 58% d'azote, et un flux de carburant constitué de 4,7% d'ester fortement dilué dans 95% d'azote. Ils observent une réactivité très proche entre les deux esters. La **Figure I.14** montre que lors de l'oxydation du butanoate de méthyle et du crotonate de méthyle, les pics de fractions molaires des espèces telles que CO_2 , CO , CH_4 , CH_2O , CH_3CHO et C_2H_6 sont du même ordre de grandeur. Des quantités d'acétylène, d'allène, de propyne et de buta-1,3-diène (espèces précurseurs de suies) plus importantes ont été observées dans le cas de l'oxydation du crotonate de méthyle. Le benzène qui est une espèce importante dans les mécanismes de formation des suies, a été détecté dans la flamme de MC alors qu'il n'est pas mesuré dans la flamme de MB. Les auteurs ont alors révisé leur mécanisme proposé antérieurement (Gail et al. (2007)) en y ajoutant quelques réactions pour mieux prédire l'oxydation du crotonate de méthyle et rendre compte de ces phénomènes. Le mécanisme proposé comprend 301 espèces chimiques et 1516 réactions élémentaires. L'analyse des voies réactionnelles montre que le

butanoate de méthyle est consommé principalement par abstraction d'un atome d'hydrogène et conduit à la formation de quatre radicaux $C_5H_9O_2$. Contrairement au butanoate de méthyle, le crotonate de méthyle se décompose par abstraction d'un atome d'hydrogène en formant deux autres radicaux différents. Les auteurs concluent que le crotonate de méthyle forme un nombre d'espèces précurseurs de suies plus important que dans le cas des esters saturés dans les conditions expérimentales étudiées. Grana et al. (2012) ont comparé leurs résultats de modélisation avec ceux obtenus par Hakka et al (2009) sur l'oxydation du MB en réacteur auto-agité à la température $T = 800$ et 850 K pour des richesses $\phi = 0,5$ et 1 . Un bon accord entre les résultats expérimentaux et simulés est obtenu pour l'ensemble des espèces analysées à 800 K même si le modèle surestime la fraction molaire du crotonate de méthyle. A 850 K. L'acrylate de méthyle et le crotonate de méthyle sont bien prédits alors que le modèle sous-estime les fractions molaires du MB, de CO_2 et de C_2H_2 . La **Figure I.15** illustre l'évolution des fractions molaires des principales espèces en fonction du temps de séjour.

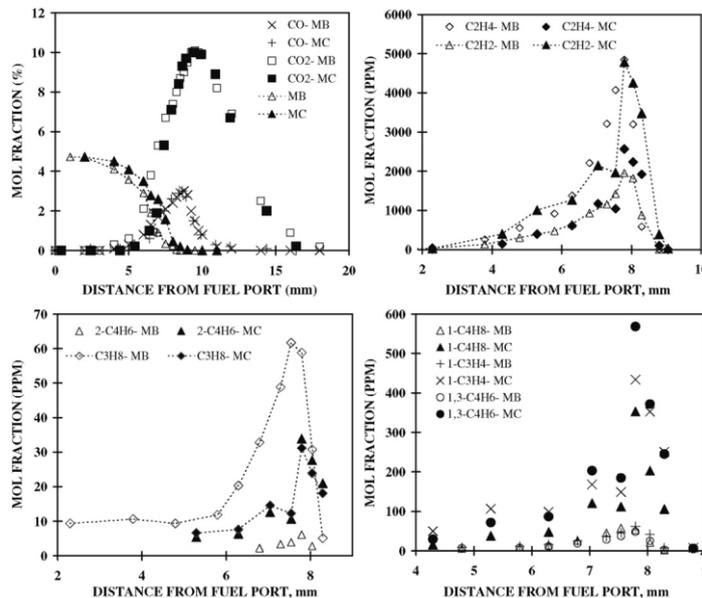


Figure I.14: Comparaison des profils expérimentaux obtenus lors de l'oxydation du MB et du MC dans une flamme à diffusion à $P = 1$ atm (MB ou MC 4.7% ; O_2 42%) (Sarathy et al. (2007)).

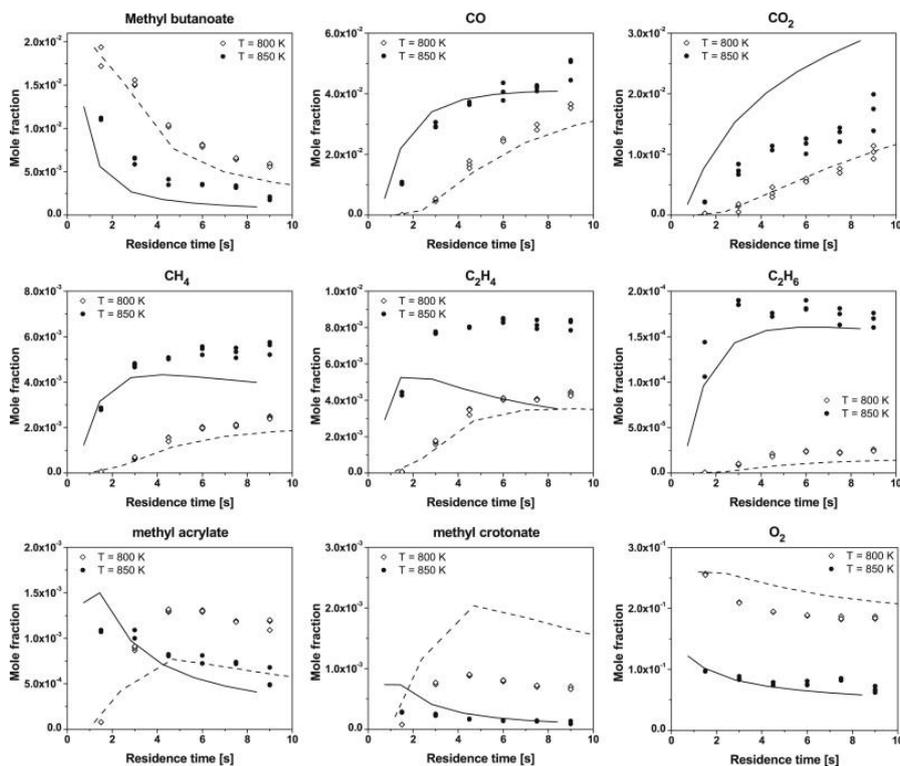


Figure I.15 : Evolution des profils des espèces chimiques (expérience (symbole) et modélisation (traits)) au cours de l'oxydation du butanoate de méthyle à $P = 1$ atm dans un JSR à 800 K ($\phi = 0.5$) et à 850 K ($\phi = 1$) (Grana et al. (2012)).

2.3.3. Etudes en tube à choc et machine à compression rapide

2.3.3.1. Etudes sur l'oxydation du MB

Metcalfé et al. (2007) ont étudié l'oxydation en tube à choc de deux esters (le butanoate de méthyle et le propanoate d'éthyle) entre 1100 et 1670 K, et à deux valeurs de la pression, 1 et 4 atm. Les auteurs ont comparé la réactivité de ces deux esters et ont observé que le propanoate d'éthyle est plus réactif que le butanoate de méthyle. Ce résultat s'explique par la réaction de décomposition à six centres du propanoate d'éthyle avec une énergie d'activation faible (50 kcal/mol) donnant la formation de l'acide propanoïque ($C_3H_6O_2$) et l'éthylène (C_2H_4). Le butanoate de méthyle va réagir via un cycle à 6 membres pour former l'éthylène et l'éthanoate de méthyle. La réactivité plus élevée de l'acide propanoïque par rapport à l'éthanoate de méthyle pourrait expliquer la plus grande vitesse d'oxydation du propanoate d'éthyle. L'oxydation du MB en tube à choc et en machine à compression rapide a été étudiée par Dooley et al. (2008) dans la gamme de température 1250-1706 K, pour des pressions de 1 et 4 atm et des richesses de 1,5 ; 1 ; 0,5 et 0,25. Les résultats montrent une

absence de chimie de basse température du MB en accord avec les travaux de Gail et al. (2007) et de HadjAli et al. (2009). Dooley et al. (2008) ont développé un modèle cinétique d'oxydation du MB (275 espèces chimiques, 1545 réactions élémentaires) en améliorant le schéma cinétique initialement développé par Metcalfe et al. (2007) via une mise à jour des constantes de vitesse des réactions de décompositions unimoléculaire. Notamment, la modification des données cinétiques de décomposition du radical méthoxy formyle (CH_3OCO) a permis de mieux reproduire la formation précoce de CO et CO_2 lors de la combustion du MB. Les prédictions de ce nouveau modèle sont en accord avec les délais d'auto-inflammation obtenus en tube à choc. Les auteurs ont complété leurs études faites en tube à choc par des données expérimentales obtenues en machine à compression rapide en mesurant les délais d'auto-inflammation à basse température entre 640 à 949 K, à $P = 10, 20$ ou 40 atm des mélange de richesses 1 ; 0,5 et 0,33. Un accord satisfaisant a été obtenu entre les résultats expérimentaux et ceux calculés. Walton et al. (2009) ont étudié l'oxydation du butanoate de méthyle et du propanoate d'éthyle en machine à compression rapide à une température comprise entre 935 et 1117 K, une pression variant entre 4,7 et 19,6 atm, et une richesse comprise entre 0,3 à 0,4. L'ensemble des résultats expérimentaux montre que le propanoate d'éthyle s'auto-enflamme plus rapidement que le butanoate de méthyle, confirmant les travaux de Metcalfe et al. (2007). Ils proposent également un nouveau modèle d'oxydation du butanoate de méthyle et du propanoate d'éthyle, basé sur le modèle développé par Metcalfe et al. (2007). Hakka et al. (2009) ont étudié l'oxydation de mélanges MB/ O_2 /Ar en tube à choc à une pression proche de 8 atm, des richesses de 0,25, 1 et 2 dans la gamme de température 1280-1990 K. Les auteurs ont comparé la réactivité du butanoate de méthyle (MB) et le butanoate d'éthyle (EB) respectivement 0,5%MB/ O_2 /Ar et 0,417%EB/ O_2 /Ar à la stœchiométrie et avec un même rapport C/O. La **Figure I.16** montre que le butanoate d'éthyle est légèrement plus réactif que le butanoate de méthyle, et que les délais d'auto-inflammation obtenus pour ces deux esters sont relativement proches. Le modèle utilisé dans cette étude a été généré à partir du logiciel EXGAS et les résultats simulés sont en bon accord avec les données expérimentales (**Figure I.16**). L'analyse de sensibilité montre que la différence de réactivité entre le MB et l'EB s'explique par des chemins réactionnels différents. En effet, le butanoate de méthyle est consommé

principalement par abstraction d'un atome d'hydrogène alors que le butanoate d'éthyle se décompose pour former l'acide butanoïque et l'éthylène.

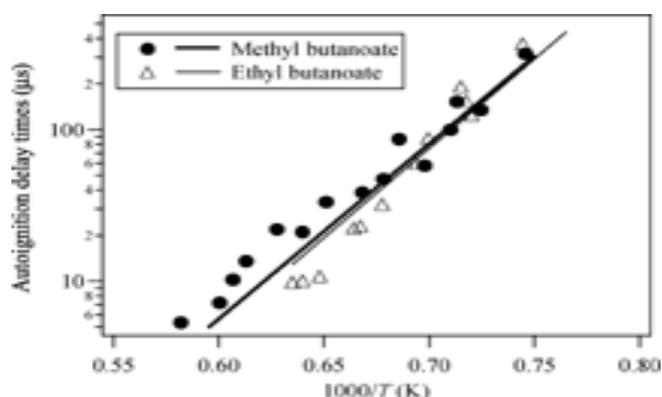


Figure I.16 : Comparaison de la réactivité du MB et de l'EB expérimentale (symbole) et modélisée (trait) à $\phi = 1$ et même rapport C/O (Hakka et al. (2009)).

Lin et al. (2012) ont analysé l'oxydation du MB et du butane derrière l'onde de choc réfléchi dans des conditions stœchiométriques ($\phi = 1$) à $P = 12,5$ atm et 40 atm. En utilisant les mécanismes de Huynh et al. (2008) et de Curran et al. (1998), ils ont analysé les voies de formation de CO, CO₂, C₂H₄ et C₂H₂. L'étude comparée entre le butane et le MB a permis de montrer l'effet de la présence de la fonction ester ($-C(=O)-O-$) sur la formation du CO, CO₂ et l'absence de la zone de coefficient négativité de température (NTC) lors de l'oxydation du MB. Il semble que la double liaison de la fonction ester (C=O) ne soit pas coupée lors de la pyrolyse du MB. L'analyse des voies réactionnelles montre que la consommation du MB induit une réduction de la formation des précurseurs de suies telles que le C₂H₂ ou le C₂H₄, contrairement au butane.

2.3.3.2. Etudes sur la pyrolyse du MB

La formation précoce du CO et du CO₂, ainsi que la réduction des particules de suie ont fait l'objet de plusieurs études afin de mieux comprendre l'effet de la fonction ester lors de la combustion du MB. Farooq et al. (2009) ont réalisé des mesures de profils de CO₂ lors de la pyrolyse de trois esters méthyliques simples (l'acétate de méthyle, le propionate de méthyle et le butanoate de méthyle) derrière une onde de choc. Ils indiquent qu'il ne semble pas y avoir de forte corrélation entre la quantité de CO₂ formée et la longueur de la chaîne

alkyl de l'ester. Ils ont comparé les profils expérimentaux à la modélisation en considérant une version révisée du modèle de Dooley et al. (2008). Cette version intègre les données de constante de vitesse calculées par chimie théorique par Huynh et al. (2008). Ces derniers ont développé un modèle pour la décomposition thermique du MB. Pour cela, ils ont calculé les constantes de vitesse des réactions impliquant le radical méthyle formyle (CH_3OCO). Ces réactions sont importantes car elles conduisent à la formation du CO_2 lors de l'oxydation de l'ester. Ces améliorations au mécanisme ont été importantes pour prédire les données expérimentales en tube à choc obtenus par Farooq et al. (2012) pour la pyrolyse du MB. Ces derniers ont examiné la pyrolyse du MB mélangé avec de l'argon en mesurant le CO , CO_2 , CH_3 et le C_2H_4 par absorption laser. Les fractions molaires des espèces chimiques ont été mesurées par absorption laser à une longueur d'onde proche de l'Infrarouge à $2,7 \mu\text{m}$ pour une gamme de température comprise entre 1260-1653 K. Les résultats montrent que le rapport CO/CO_2 vaut 2. Les prédictions du modèle de Huynh sont en meilleur accord avec les résultats expérimentaux (CO , CH_3 et le C_2H_4) que celles de Dooley qui surestiment le CO et sous-estiment le CH_3 et C_2H_4 .

2.3.4. Etudes en flammes de prémélange à basse pression

Yang et al. (2011) ont étudié l'oxydation de trois isomères en flamme laminaire de prémélange à basse pression : le butanoate de méthyle (MB), l'isobutanoate de méthyle (MIB) et le propanoate d'éthyle (EP). L'objectif de cette étude était d'étudier les chemins réactionnels des trois esters et de quantifier le maximum de fraction molaire des espèces intermédiaires en condition de flamme à basse pression ($P = 30 \text{ Torr}$) et pour une richesse de 1,56. Le mécanisme cinétique détaillé utilisé dans cette étude a été obtenu en optimisant le mécanisme proposé par Dooley et al. (2008). Le modèle prédit correctement la majorité des espèces intermédiaires issues de l'oxydation des trois esters. L'analyse des voies réactionnelles montre qu'ils se décomposent quasiment de la même façon notamment par abstraction d'un atome d'hydrogène. En 2012, Yu et al. ont examiné l'effet de la richesse sur des flammes $\text{MB}/\text{O}_2/\text{Ar}$ à ($\phi = 1,54$ et $1,67$) à basse pression ($P = 30 \text{ Torr}$). Les flammes sont stabilisées sur un brûleur McKenna et sont échantillonnées par génération d'un faisceau moléculaire via un cône de prélèvement en quartz et analysées par spectrométrie de masse. Pour la plupart des espèces majoritaires et intermédiaires, les pics de fraction molaire

augmentent avec la richesse. Les auteurs ont montré que le MB et l'oxygène moléculaire O_2 sont totalement consommés avant 5 mm et 9 mm dans la flamme de richesse 1,54, alors qu'ils sont consommés à 6 mm et 10 mm dans la flamme de richesse 1,67 (Figure I.17). L'analyse des voies réactionnelles montre que le butanoate de méthyle se consomme principalement par le biais de réactions d'abstraction d'un atome H du C(α), C(β), C(γ) ou du radical méthoxy. Les radicaux alkyles issus de ces réactions subissent ensuite une β -scission. Les espèces formées par ces réactions sont présentées sur la Figure I.18. Les auteurs ont montré que le CO_2 est principalement formé à partir de la décomposition du radical méthoxy.

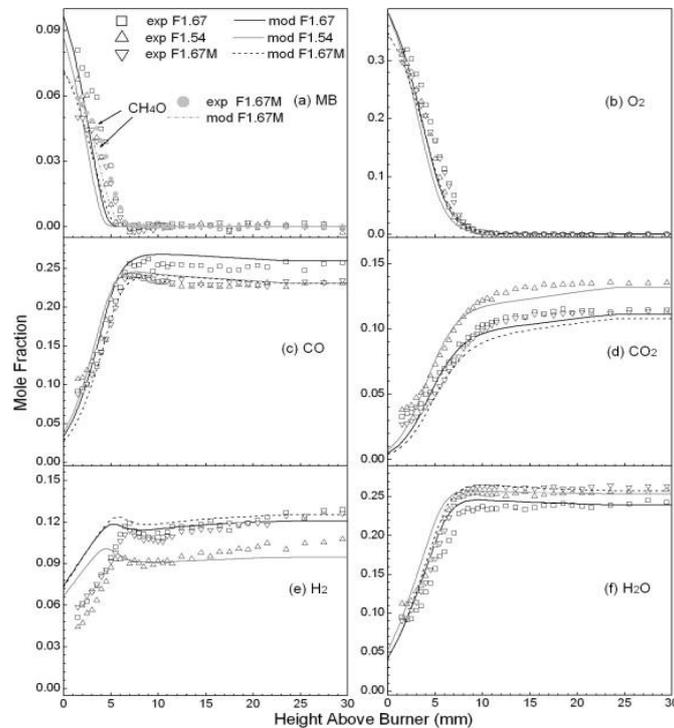


Figure I.17 : Evolution des fractions molaires expérimentales et modélisées des espèces chimiques CH_4O , O_2 , CO , CO_2 , H_2 et H_2O en fonction de la distance au brûleur pour les trois flammes (Yu et al. (2012)).

2.3.5. Mesures de vitesse fondamentale de flammes

Wang et al. (2014) ont mesuré les vitesses fondamentales de flamme d'esters méthyliques et éthyliques simples. Les mesures ont été réalisées par PIV (particule image velocity) dans un brûleur à contre-courant à pression atmosphérique. Sept esters ont été considérés : le formate de méthyle (MF), l'acétate de méthyle (MA), le propionate de

utilisant une microsonde de prélèvement en quartz associée à une analyse par chimiluminescence. Ils ont également développé un mécanisme cinétique en combinant le modèle issu des travaux de Wang et al. en 2007 (USC Mech II : modèle pour les hydrocarbures de C₁ à C₄) et celui proposé par Huynh et al. en 2008 (pour l'oxydation du MB). Ils ont ajouté à ce nouveau modèle deux sous-mécanismes d'oxydation : le modèle de GRI 3.0 développé par Smith et al. (2007) (modèle 1) et celui proposé par Mendiara et al. (2009) (modèle 2) pour prendre en compte la chimie des NO_x. En flamme de pré-mélange ou de diffusion de MB, les auteurs montrent une diminution de l'ordre de 30% de la formation des NO_x par rapport à la quantité mesurée lors de l'oxydation des autres carburants. Ils notent également que le modèle 1 prédit de façon satisfaisante les résultats obtenus en flammes pré-mélangées. Le modèle 2 prédit correctement les résultats expérimentaux obtenus en flammes non-prémélangées. En comparant, les profils de concentration des NO_x obtenus dans les flammes butanoate de méthyle/O₂/N₂, crotonate de méthyle/O₂/N₂, butane/O₂/N₂ et pentane/O₂/N₂, les auteurs observent une diminution des NO_x lors de l'oxydation du butanoate de méthyle par rapport au crotonate de méthyle, au butane et au pentane. Cette diminution de NO_x lors de l'oxydation du MB a également été observée en flamme de diffusion. Ce résultat est en parfait accord avec les calculs. Cependant, le modèle 1 prédit correctement les résultats expérimentaux alors que le modèle 2 tend à sous-estimer les mesures.

2.3.7. Synthèse

Le **Tableau I.3** résume de manière non-exhaustive une partie des travaux expérimentaux et de modélisation portant sur l'oxydation des esters méthyliques et éthyliques disponibles dans la littérature. Cette étude bibliographique sur l'oxydation des esters montre qu'un large panel d'esters méthyliques de petite ou grande taille a été étudié dans des conditions expérimentales variées. Cependant, les mécanismes des esters méthyliques d'une taille plus représentative de celle des composés présents dans l'EMHV sont malheureusement trop lourds pour pouvoir être utilisés. L'étude des esters méthyliques de petite taille offre par contre la possibilité de développer des modèles cinétiques détaillés et de les valider dans une large gamme de conditions expérimentales.

Le butanoate de méthyle semble à priori ne pas être une molécule modèle des esters méthyliques réels à basse température du fait de l'absence de la zone de coefficient de température (NTC). Cependant, à haute température, il représente bien le comportement du biodiesel lors de son oxydation. L'étude bibliographique sur la cinétique d'oxydation des esters méthyliques et éthyliques montre que le butanoate de méthyle a été largement étudié dans un grand domaine de conditions expérimentales (tube à choc, machine à compression rapide, réacteur à écoulement, réacteur auto-agité, flamme de pré-mélange, flamme de diffusion, ...). Notons également qu'il existe à notre connaissance qu'une seule étude qui a été effectuée sur la formation des oxydes d'azote (NO_x) en condition de flamme.

On constate également que des mécanismes d'oxydation du butanoate de méthyle sont disponibles dans la littérature (Fisher et al. (2000), Gail et al. (2007), Dooley et al. (2008), Walton et al. (2009), Hakka et al. (2010), Grana et al. (2012), Yu et al. (2012)). L'avantage d'étudier l'oxydation des esters méthyliques simples est que les mécanismes impliqués lors de leur oxydation sont plus aisés à développer et à optimiser. Dans la suite de ce chapitre, nous présentons le lien entre l'oxydation des biocarburants et la formation des oxydes d'azote (NO_x).

Chapitre I : Contexte de l'étude

Références	Esters	Dispositif expérimental	Mécanismes	Conditions expérimentales		
				T(K)	P(atm)	ϕ
Fischer et al. (2000)	Butanoate de méthyle	Réacteur statique	279 espèces et 1259 réactions	520 - 740	0,13 - 0,54	0,65 et 0,1
Gail et al. (2007)	Butanoate de méthyle	Réacteur auto-agité	295 espèces et 1498 réactions	800 - 1350	1	1,13
		Flamme de diffusion à contre-courant (brûleur)		500 - 900	1	0,35 - 1,5
		Réacteur à écoulement		500 - 900	12,66	0,35 - 1,5
Metcalfe et al. (2007)	Butanoate de méthyle	Tube à choc	139 espèces et 786 réactions	1100 - 1670	1 et 4	0,25 - 1,5
Dooley et al. (2008)	Butanoate de méthyle	Tube à choc	275 espèces et 1545 réactions	1250 - 1760	1 et 4	0,25 - 1,5
		Machine à compression rapide		640 - 949	10 ; 20 et 40	0,33 ; 0,5 et 1
Dayma et al. (2008)	Hexanoate de méthyle	Réacteur auto-agité	435 espèces et 1875 réactions	500 - 1000	10	0,5 - 1,5
Dayma et al. (2009)	Heptanoate de méthyle	Réacteur auto-agité	1087 espèces et 4592 réactions	550 - 1150	10	0,6 - 2
Herbinet et al. (2008)	Décanoate de méthyle	Réacteur auto-agité	3036 espèces et 8555 réactions	790 - 1040	1	0,5 - 1
HadjAli et al. (2009)	Octanoate de méthyle	Machine à compression rapide		650 - 850	4 - 20	1
Metcalfe et al. (2009)	Propanoate d'éthyle	Réacteur auto-agité		750 - 1100	10	0,3 - 2
		Tube à choc		1000 - 1700	1 - 4	0,5 - 1
Hakka et al. (2010)	Butanoate de méthyle et Butanoate d'éthyle	Tube à choc	203 espèces et 1317 réactions	1250 - 2000	8	0,25 ; 1 et 2
		Réacteur auto-agité		800 - 850	1	0,5 - 1
Glaude et al. (2010)	Décanoate de méthyle		1251 espèces et 7171 réactions			
Westbrook et al. (2011)	Esters méthyliques de l'huile de colza		4800 espèces et 20000 réactions			
Yang et al. (2011)	Butanoate de méthyle, Isobutanoate de méthyle et Propanoate de méthyle	Brûleur Mckenna –Flammes pré-mélangées			0,039	1,56
Yu et al. (2012)	Butanoate de méthyle	Brûleur Mckenna – Flammes pré-mélangées	290 espèces et 1703 réactions		0,039	1,54 et 1,67

Tableau I.3 : Quelques études effectuées sur l'oxydation des esters méthyliques et éthyliques.

3. LES OXYDES D'AZOTES (NO_x)

3.1. Liens entre NO_x et biocarburants

Comme mentionné dans les paragraphes précédents, le biodiesel est un biocarburant alternatif dans le secteur du transport. Son utilisation dans les moteurs diesels classiques permet de réduire l'émission de certains polluants tels que les hydrocarbures imbrulés (HC), le monoxyde de carbone et les particules. Cependant, certaines études ont montré qu'on peut observer en parallèle une augmentation significative des émissions d'aldéhydes, de benzène et des NO_x (McCormick et al. (2003), Cheng et al. (2008) et Wu et al. (2009)) (**Figure I.19**). Plusieurs explications ont été avancées pour mieux expliquer ces phénomènes et notamment l'augmentation des NO_x lorsque le pourcentage du biodiesel augmente. Rakopoulos et al. (2004) ont rapporté dans leur synthèse bibliographique que la diminution du CO et des HC lors de l'utilisation du biodiesel est essentiellement liée à la présence d'oxygène dans le fuel. En effet, ils montrent que les émissions de CO et HC diminuent lorsque le taux d'oxygène dans la chambre de combustion augmente. Szybist et al. (2005) ont montré que les émissions de NO_x peuvent être directement corrélées à la température maximale du cylindre du moteur. Lapuerta et al. (2008) ont étudié l'effet du biodiesel sur les émissions d'oxydes d'azote en condition moteur. Ils ont également observé une augmentation des émissions en présence de biodiesel, et l'ont justifié par une modification de la viscosité du carburant, et une augmentation de la teneur en oxygène dans la matrice.

Quelques autres projets de recherche ont été menés pour évaluer les émissions induites par l'utilisation du biodiesel. Tsolakis et al. (2007) ont examiné les effets des esters méthyliques de l'huile de colza (RME) sur les émissions d'un moteur diesel monocylindre. L'utilisation de cet ester a permis de réduire 34-50% les émissions de CO, et celles des hydrocarbures imbrulés de 45-58%. Cependant, le taux des NO_x a augmenté de 47-70% par rapport au diesel initial. Wu et al. (2009) ont étudié cinq esters méthyliques d'origines différentes dans un moteur diesel et ont comparé l'oxydation de ces esters avec le diesel conventionnel. Leurs résultats illustrés sur la **Figure I.20** montrent que les émissions de NO_x pour les cinq biodiesels sont plus élevées de 10 à 23% par rapport au diesel.

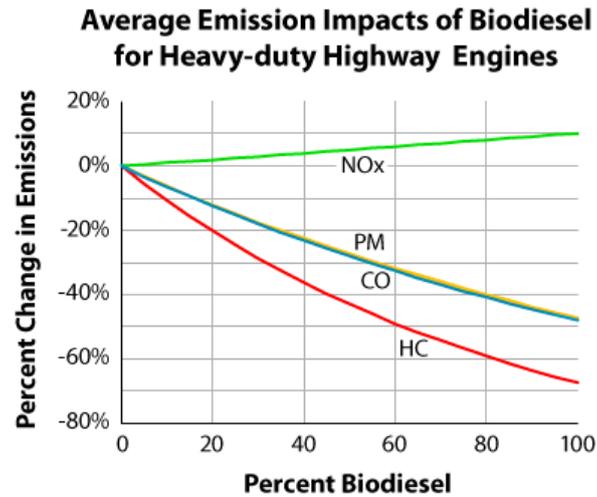


Figure I.19 : Evolution des émissions d'oxydes d'azote (NO_x), des particules (PM), du monoxyde de carbone (CO) et des hydrocarbures imbrûlés (HC) (Environmental Protection Agency – USA, 2002).

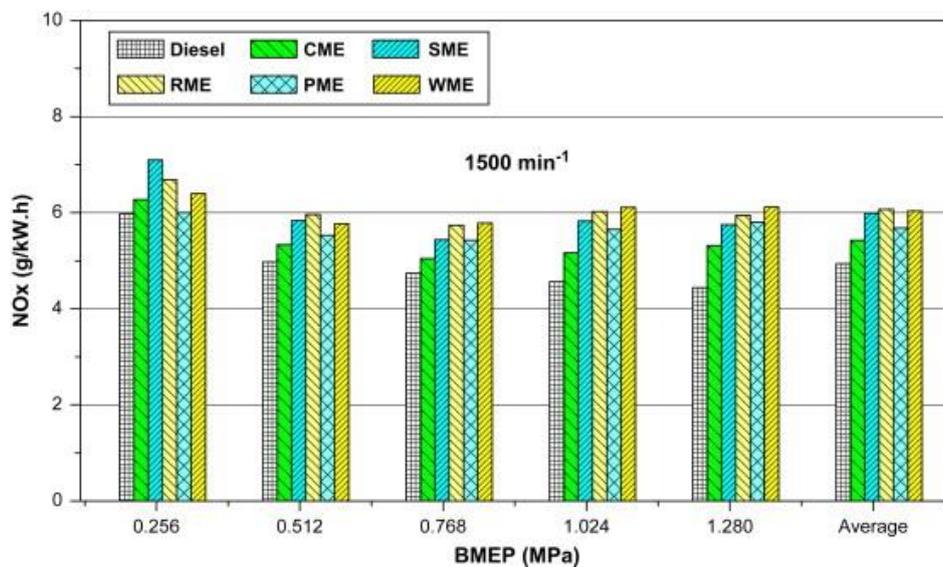


Figure I.20 : Emissions des NO_x dans un moteur pour cinq esters méthyliques (CME : Cottonseed Methyl Ester, SME : Soybean Methyl Ester, RME : Rapeseed Methyl Ester, PME : Palm oil Methyl Ester et WME : Waste cooking oil Methyl Ester) et le diesel (Wu et al. (2009)).

Dans leurs travaux, Liu et al. (2016) ont également examiné la formation des NO_x en condition moteur. Ils observent une augmentation des NO_x lorsque le pourcentage de biodiesel augmente. Les deux modèles développés dans leur étude prédisent également cette même tendance (Figure I.21). Les auteurs n'ont pas réalisé d'analyse cinétique pour expliquer ces observations. Les auteurs n'ont pas donné une explication cinétique de l'augmentation des NO_x dans leurs conditions expérimentales.

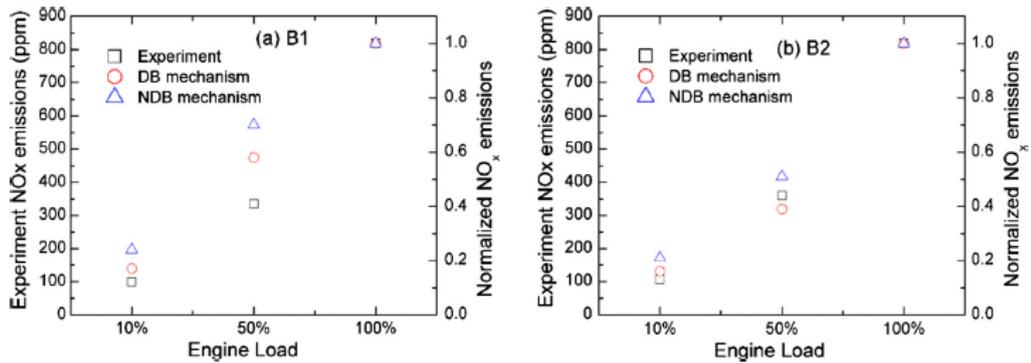


Figure I.21 : Evolution de la formation des NO_x observée expérimentalement lors de l'oxydation du biodiesel en condition moteur (Liu et al. (2016)).

En conclusion, le lien entre l'oxydation des biocarburants et la formation des NO_x reste encore mal compris. Dans la partie suivante, les différents mécanismes de formation des NO_x liés au processus de combustion sont présentés.

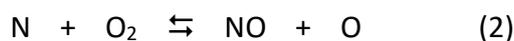
3.2. Mécanismes de formation des oxydes d'azote dans les processus de combustion

Le monoxyde d'azote NO est l'oxyde d'azote émis en quantité prépondérante dans les processus de combustion. On distingue cinq principaux mécanismes de formation de NO :

- Mécanisme du NO thermique de Zeldovich (Thermal-NO) ;
- Mécanisme de NO du combustible (Fuel-NO) ;
- Mécanisme du NO précoce de Fenimore (Prompt-NO) ;
- Mécanisme de NO à partir du N₂O ;
- Mécanisme de NO à partir du NNH.

3.2.1. Mécanisme du NO thermique

Le premier schéma réactionnel qui permet de rendre compte de la formation du NO à partir de l'azote moléculaire de l'air à haute température a été proposé par Zeldovich (1946). Le mécanisme de formation du NO-thermique ou le mécanisme de Zeldovich est le suivant :



L'importance de ce mécanisme sur la formation globale de NO est directement liée à la première étape (réaction (1)) qui initie le processus. La constante de vitesse de cette réaction d'initiation est relativement bien connue et se caractérise par une énergie d'activation élevée ($E_a \approx 76$ kcal/mol). Le mécanisme du NO thermique est donc fortement influencé par la température du milieu réactionnel ainsi que par la concentration en atomes O et radicaux OH. Ces trois réactions réversibles participent à la formation du NO à haute température (généralement au-dessus de 2000 K).

3.2.2. Mécanisme du NO combustible

Ce mécanisme a été proposé par Fenimore et Jones (1961) et décrit la formation de NO à partir de l'azote constitutif des combustibles fossiles (groupement amine ou pyridinique). Ces combustibles peuvent contenir de 0,5 à 2% d'azote en masse, principalement sous forme pyridine ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) et de pyrrole ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$). Ce mécanisme est initié par une étape de pyrolyse des composés azotés du combustible menant à la formation de l'acide cyanhydrique HCN et/ou de l'ammoniac NH_3 . La formation du NO combustible à partir des combustibles azotés dépend de la température et de la présence d'oxygène (O, OH et O_2) dans la zone de combustion. Un schéma cinétique d'oxydation de HCN a été proposé par Dagaut et al. (2008) (**Figure I.22**).

L'étude de ce mécanisme est très complexe, et sa compréhension reste incomplète malgré les nombreuses études qui ont été menées sur le sujet (Glaborg et Miller (1994) ; Dagaut et al. (2008)). Une approche simplifiée consiste donc à étudier les mécanismes d'oxydation de l'ammoniac NH_3 , considéré alors comme combustible de référence contenant l'azote lié. De ce fait, la compréhension du mécanisme du NO combustible est en grande partie liée à la compréhension de l'oxydation de NH_3 dont le chemin réactionnel est présenté dans la **Figure I.23**.

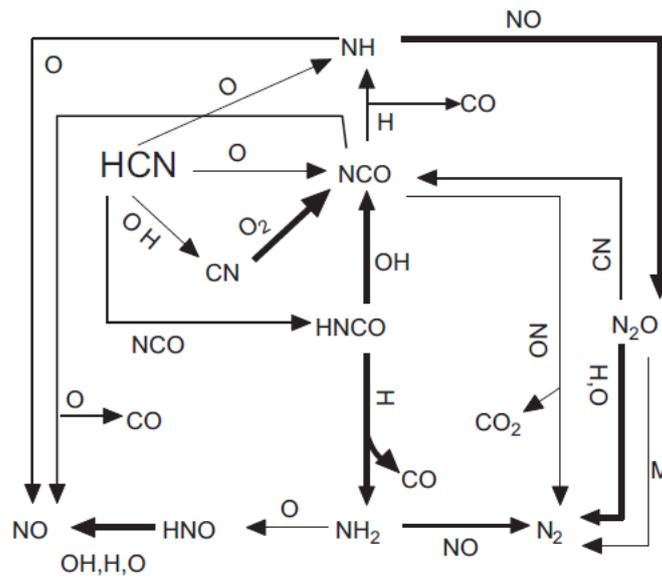


Figure I.22 : Schéma cinétique de l'oxydation de l'acide cyanhydrique HCN proposé par (Dagaut et al. (2008)).

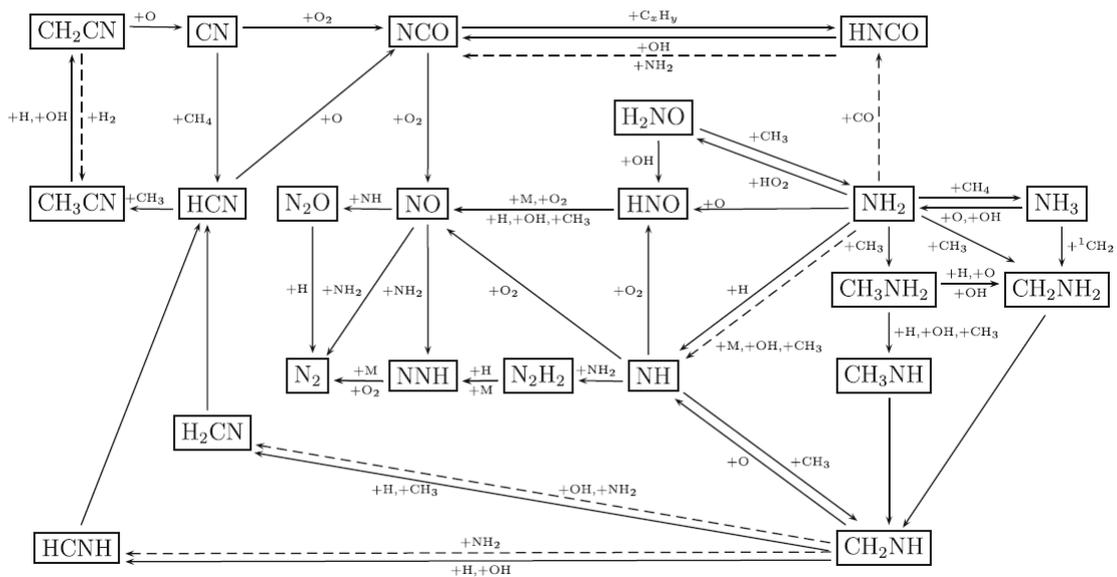


Figure I.23 : Schéma cinétique de l'oxydation de l'ammoniac NH₃ proposé par (Mendiara et al. (2009)).

3.2.3. Mécanisme du NO précoce

En 1970, Fenimore a étudié la formation de NO dans des flammes d'hydrogène, de monoxyde de carbone et de différents hydrocarbures stabilisées sur un brûleur à pression atmosphérique et à haute pression. Dans les flammes d'hydrogène ou de monoxyde de carbone, l'extrapolation de NO mesuré dans les gaz brûlés conduit à une valeur égale à 0 à la surface du brûleur. Cependant dans les flammes d'hydrocarbures, l'extrapolation conduit à

une valeur non nulle. Fenimore suppose alors que ce profil doit présenter une pente beaucoup plus raide à proximité de la zone de combustion, et qui doit correspondre à un mécanisme différent de celui du NO thermique. Il admet donc qu'il existe déjà des concentrations de NO et compte tenu des températures, de la teneur en oxygène et du faible temps de séjour, il ne peut s'agir ni de NO thermique (réactions de combustion suffisamment avancées), ni de NO combustible (combustible ne contenant pas d'azote). Un nouveau mécanisme de NO est alors proposé : Il s'agit du NO précoce ou «Prompt-NO». Ce mécanisme est initié par la réaction des radicaux hydrocarbonés CH_i ($i = 1, 2, 3$) libérés par le combustible et présents dans le front de flamme avec l'azote moléculaire N_2 de l'air :



Les radicaux CH_2 et C peuvent également contribuer de façon plus ou moins importante à ce mécanisme selon les réactions d'initiation suivantes :



Le mécanisme de Fenimore est la source principale de formation de NO dans des flammes d'hydrocarbures à basse température ($T < 2000$ K). Ces réactions sont prépondérantes dans le front de flamme, et sont sensibles à la richesse en combustible. Dans ces conditions, la formation du NO thermique est négligeable devant celle du NO précoce du fait de la concentration importante de CH et de la faible température.

Cependant, depuis sa proposition, la réaction d'initiation (4) de ce mécanisme a suscité beaucoup de questionnements. En effet, elle ne respecte pas la règle de conservation de spin : les réactifs CH et N_2 se trouvent dans un état de doublet $s = 1/2$ tandis que les produits se trouvent dans un état quartet $s = 3/2$. C'est seulement en 2000 que Moskaleva et Lin (Moskaleva et Lin. (2000)) montrent que la réaction d'initiation de ce mécanisme doit passer par le radical NCN au lieu de HCN. Ils ont étudié la réaction entre CH et N_2 en se basant sur des calculs de chimie théorique. Les résultats montrent que cette réaction conduit aux produits NCN et H et que la règle de conservation de spin est alors respectée ($s = 1/2$) :



Moskaleva et Lin proposent la constante de vitesse de la réaction (7) calculée selon la théorie de Rice-Ramsperger-Kassel-Markus (RRKM) :

$$k = 2,22 \times 10^7 T^{1,48} \exp(-11760/T) \text{ en cm}^3/\text{mol.s}, T \text{ représente la température en K.}$$

Vasudevan et al. (2007) ont pour la première fois déterminé expérimentalement la constante de vitesse de la réaction (7) en suivant la consommation de CH par absorption laser dans un tube à choc : $k = 6,03 \times 10^{12} \exp(-11150/T)$ en $\text{cm}^3/\text{mol.s}$. La valeur de cette constante de vitesse est en accord avec celle calculée théoriquement par Harding et al. (2008) ($k = 4,10 \times 10^8 \exp(-8819/T)$ en $\text{cm}^3/\text{mol.s}$).

Smith (2003) a mis en évidence pour la première fois NCN dans des flammes de méthane dopée et non dopée en NO stabilisée à basse pression ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{CH}_4/\text{NO}/\text{O}_2/\text{N}_2$) par Fluorescence Induite par Laser (LIF). D'autres mesures expérimentales de NCN ont été également effectuées en conditions de flamme. Sutton et al. (2008) ont fait une mesure semi-quantitative de la fraction molaire de NO dans des flammes de méthane à basse pression. Lamoureux et al. (2009) ont pour la première fois mesuré quantitativement NCN dans une flamme de méthane stabilisée à basse pression en combinant les techniques LIF et de Cavity Ring-Down Spectroscopy.

En ce qui concerne les travaux de modélisation sur la formation du NO précoce, El Bakali et al. (2006) ont pour la première fois intégré la réaction (7) dans le mécanisme cinétique détaillé GDFkin[®]3.0_NCN. En conditions de flamme, l'utilisation de la constante de vitesse Moskaleva et Lin. (2000) conduisait à une sous-estimation importante d'un facteur 6 du NO précoce. El Bakali et al. (2006) ont alors ajusté la constante de vitesse proposée par Moskaleva et Lin et propose une nouvelle constante de vitesse de la réaction (7) : $k = 5,10 \times 10^{11} \exp(-13600/RT)$ en $\text{cm}^3/\text{mol.s}$. Dans leurs travaux, deux versions du mécanisme GDF-Kin[®]3.0 ont été utilisées : une version notée GDF-Kin[®]3.0_HCN incluant le mécanisme du NO-précoce avec la réaction d'initiation via HCN et une version notée GDF-Kin[®]3.0_NCN incluant le mécanisme du NO précoce avec la réaction d'initiation via NCN. Ils ont ainsi montré que la formation du NO précoce via HCN (réaction (4)) ou via NCN (réaction (7)) affecte peu la concentration globale de NO à condition de considérer la même valeur de la

constante de vitesse. La valeur de la constante de vitesse proposée par El Bakali et al. (2006) est en accord avec celles proposées par Vasudevan et al. (2007) et Harding et al. (2008).

Sutton et al. (2008) ont revisité le mécanisme GRI-Mech3.0 (Smith et al. 1999) en intégrant la réaction (7) et quatre réactions pour rendre compte de la consommation de NCN qui sont identiques à celles du mécanisme GDFkin[®]3.0_NCN. Les auteurs ont pris dans leur modèle la constante de vitesse de la réaction (7) déterminée expérimentalement par Vasudevan et al. (2007). Quant à Konnov (2009), il a mis à jour son mécanisme (Konnov0.6) en intégrant la voie NCN. Son mécanisme modifié est validé dans les flammes atmosphériques et à haute pression.

Lamoureux et al. (2010) ont mesuré quantitativement CH, NO et NCN dans des flammes CH₄/O₂/N₂ et C₂H₂/O₂/N₂ à basse pression. Les auteurs ont ainsi mis à jour le mécanisme GDFkin[®]3.0_NCN en proposant un nouveau sous-mécanisme de NO. Un bon accord a été obtenu entre les profils de fraction molaire de ces espèces et ceux simulés. Ils proposent une nouvelle valeur de constante de vitesse $k = 1,95 \times 10^{12} \exp(-16915/RT)$ en cm³/mol.s de la réaction (7) en accord avec celles proposées par Vasudevan et al. (2007) et Harding et al. (2008). Les valeurs de constante de vitesse de trois réactions (NCN + OH ; NCN + O₂ et NCN + O) sur la consommation du radical NCN ont également été modifiées. Ces modifications sont en accord avec les calculs théoriques obtenus par l'équipe de Lin (Zhu et al. (2005, 2007, 2009)). La **Figure I.24** présente le nouveau schéma du mécanisme du NO précoce proposé par Lamoureux et al. (2010).

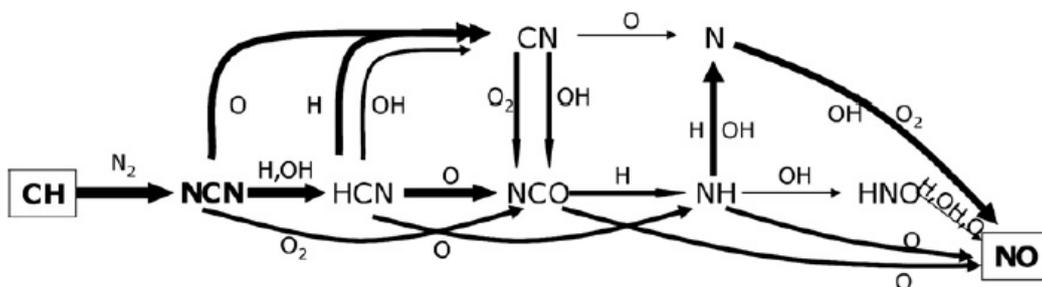


Figure I.24 : Schéma du mécanisme du NO précoce (Lamoureux et al. (2010)).

Ces mêmes auteurs (Lamoureux et al. (2016)) ont récemment mis à jour le sous-mécanisme de formation du NO. Dans leur nouveau mécanisme nommé NOMecha2.0, la chimie de NCN a été revisitée notamment via la prise en compte des données thermodynamiques du radical NCN. La valeur de la constante de vitesse de la réaction (NCN + H \rightleftharpoons produits) a été modifiée en se basant sur les résultats expérimentaux de Faßheber et al. (2014) en tube à choc. Ils ont également introduit deux espèces azotées HNC et HNCO ainsi que la voie réactionnelle HCN \rightarrow HNC \rightarrow HNCO \rightarrow NH₂ \rightarrow NH \rightarrow NO initialement. Le nouveau mécanisme NOMecha2.0 a été validé sur les profils des espèces CH, NO, NCN, NCO, CN et HCN mesurés quantitativement dans des flammes CH₄/O₂/N₂ et C₂H₂/O₂/N₂ à basse pression. Il a également été validé sur les données expérimentales obtenues par Sutton et al. (2012) dans des flammes d'alcanes de C₁ à C₄, sur les profils de HCN et NO obtenus par Miller et al. (1985) dans des flammes H₂/O₂/HCN/Ar stabilisées à basse pression, sur l'espèce HCN en réacteur auto-agité par Dagaut et al. (2008) et sur HNCO en réacteur à écoulement par Glaborg et al. (1994). La **Figure I.25** présente le nouveau schéma réactionnel obtenu dans une flamme de CH₄/O₂/N₂ stœchiométrique.

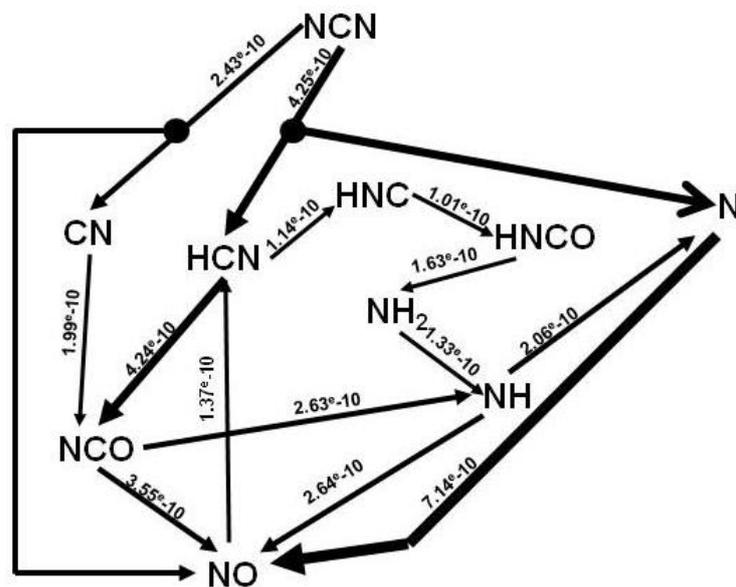
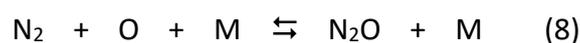


Figure I.25 : Nouveau schéma du mécanisme du NO précoce obtenu dans une flamme CH₄/O₂/N₂ stœchiométrique (Lamoureux et al. (2016)).

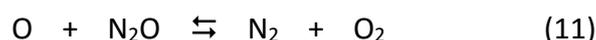
3.2.4. Mécanisme de NO à partir du N₂O

En complément ses trois principaux mécanismes de formation de NO (mécanisme du NO thermique, du NO combustible et du NO précoce), il existe le mécanisme dit du «N₂O intermédiaire». Ce mécanisme a été proposé par Malte et Pratt (1974) et est composé de deux étapes conduisant à la formation du monoxyde d'azote.

- 1^{ère} étape : formation de N₂O



- 2^{ème} étape : consommation de N₂O et formation de NO



La constante de vitesse de la réaction d'initiation (8) possède une énergie d'activation extrêmement faible, et est très sensible à la pression. Ainsi la formation du N₂O est favorisée dans des conditions de haute pression et de basse température, mais dépend également de la quantité d'oxygène atomique présent dans le milieu.

3.2.5. Mécanisme de NO à partir de NNH

Ce mécanisme de formation de NO correspond à l'addition d'un atome d'hydrogène sur l'azote moléculaire suivie par une étape d'oxydation menant à la formation de NO. Elle a été proposée par Hayhurst et Hutchinson (1998) en s'appuyant sur les travaux de modélisation de Bozzeli et Dean (1995).



Dans les années 2000, Konnov et al. ont montré que la formation du NO via NNH dans un réacteur auto-agité peut être importante dans le cas d'un temps de séjour relativement court (quelque ms) associé à des températures particulièrement élevées (de l'ordre de 2200 K). A basse température (1500-1900 K), ce mécanisme peut être négligé quel que soit le temps de séjour.

4. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons vu que la combustion occupe une place importante dans la société moderne. L'utilisation des combustibles fossiles a pour conséquence une augmentation significative des émissions de GES et polluants atmosphériques, et contribue donc à l'effet de serre et au réchauffement climatique induit. Les émissions des polluants liées aux processus de combustion entraînent également beaucoup de perturbations sur l'environnement (pollution photochimique, pluies acides, production d'ozone troposphérique ...) et sur l'Homme (troubles respiratoires, cancérigènes ...).

L'une des solutions pour limiter cette contribution dans le secteur du transport, est le développement de la filière des biocarburants. Parmi les biocarburants, on peut citer le biodiesel, composé d'esters méthyliques ou éthyliques d'huiles végétales. L'utilisation du biodiesel comme carburant présente l'avantage de limiter les émissions de CO₂, mais également de certains polluants. En revanche pour les émissions des NO_x, plusieurs études rapportent que l'augmentation du pourcentage du biodiesel (en condition moteur) entraîne une augmentation significative des émissions de NO_x.

Ainsi, la maîtrise de cette problématique rend nécessaire de bien comprendre la cinétique de combustion des esters méthyliques représentatifs du biodiesel. Parmi les esters, notre choix s'est porté sur le butanoate de méthyle (MB), composé modèle du biodiesel. Dans ce travail, nous nous sommes ainsi intéressés à la formation du NO précoce dans des flammes de méthane plates pré-mélangéesensemencées avec du MB (CH₄/MB/O₂/N₂) stabilisées à basse pression (P = 40 Torr).

Dans le chapitre suivant, nous présentons la procédure d'obtention de données expérimentales pouvant servir de base à la validation d'un mécanisme cinétique détaillé de l'oxydation du MB et de la formation du NO précoce.

Bibliographie

Bax S., Hakka M.H., Glaude P.A., Herbinet O., Battin-leclerc F. (2010) : *Experimental study of the oxidation of methyl oleate in jet stirred reactor*, Combustion and Flame, 157, pp. 1220-1229.

Bourque G., Healy D., Curran H.J., Zinner C., Kalitan D., de Vries J., Aul C., Petersen E., (2008) : *Ignition and flame speed kinetics of two natural gas blends with high levels heavier hydrocarbons*, Proceedings . ASME. Turbo. Expo. 3, pp. 1051-1066.

Bozzelli J., Dean A. (1995) : *O + NNH : A possible new route for NO_x formation in flames*, International Journal of Chemical Kinetics, 27, pp. 1097-1109.

Campbell M.F., Davidson D.F., Hanson R.K., Westbrook C.K. (2013) : *Ignition delay times of methyl oleate and methyl linoleate behind reflected shock waves*, Proceedings of the Combustion Institute, 34, pp. 419-25.

Chang Y., Jia M., Li Y., Zhang Y., Xie M., Wang H. (2015) : *Development of a skeletal oxidation mechanism for biodiesel surrogate*, Proceedings of the Combustion Institute, 35, pp. 3037-44.

Cheng C.H., Cheung C.S., Chan T.L., Lee S.C., Yao C.D., Tsang K.S. (2008) : *Comparison of emissions of a direct injection diesel engine operating on biodiesel with emulsified and fumigated methanol*, Fuel, 87, Issue 10-11, pp. 1870-1879.

Chiu Y.W., Seth B.W., Suh S. (2009) : *Water embolied in bioethanol in the United States*, Environnemental Science and Technology, 43 (8), pp. 2688-2692.

Curran H.J., Gaffuri P., Pitz W.J., Westbrook C.K. (1998) : *A comprehensive modeling study of n-heptane oxidation*, Combustion and Flame, 114, pp. 149-177.

Curran H.J., Gaffuri P., Pitz W.J., Westbrook C.K. (2002) : *A comprehensive modeling study of iso-octane oxidation*, Combustion and Flame, 129, pp. 253-280.

Dagaut P., Gail S., Sahasrabudhe M. (2007) : *Rapeseed oil methyl ester oxidation over extended ranges of pressure, temperature, and equivalence ratio : Experimental and modeling kinetic study*, Proceedings of the Combustion Institute, 31 (2), pp. 2955-2961.

Dagaut P., Glarborg P., Alzueta M.U. (2008) : *The oxidation of hydrogen cyanide and related chemistry*, Progress in Energy and Combustion Science, 34, pp. 1-46.

Diévert P., Won S.H., Gong J., Dooley S., Ju Y., (2013) : *A comparative study of the chemical kinetic characteristics of small methyl esters in diffusion flame extinction*, Proceedings of the Combustion Institute, 34, pp. 821-829.

Davidson D.F., Herbon J.T., Horning D.C., Hanson R.K. (2001) : *OH concentration time histories in n-alkane oxidation*, International Journal of Chemical Kinetics, 33, pp. 775-783.

Dayma G., Gail S., Dagaut P. (2008) : *Experimental and kinetic modeling study of the oxidation of methyl hexanoate*, Energy and Fuels, 22, pp. 1469-1479.

Dayma G., Togbé C., Dagaut P. (2009) : *Detailed kinetic mechanism for the oxidation of vegetable oil methyl esters : new evidence from methyl heptanoate*, Energy and Fuels, 23, pp. 4254-4268.

Diévert P., Won S.H., Dooley S., Dryer F.L., Ju Y. (2012) : *A kinetic model for methyl decanoate combustion*, Combustion and Flame, 159, pp. 1793-1805.

Diévert P., Won S.H., Gong J., Dooley S., Ju Y. (2013) : *A comparative study of the chemical kinetic characteristics of small methyl esters in diffusion flame extinction*, Proceedings of the Combustion Institute, 34, pp. 821-829

Dooley S., Curran H.J., Simmie J.M. (2008) : *Autoignition measurements and a validated kinetic model for the biodiesel surrogate, methyl butanoate*, Combustion and Flame, 153, pp. 2-32.

El Bakali A., Pillier L., Desgroux P., Lefort B., Gasnot L., Pauwels J.F., Da Costa I. (2006) : *NO prediction in natural gas flames using GDFKin[®]3.0 mechanism NCN and HCN contribution to prompt NO formation*, Fuel, 85, pp. 896-909.

Farooq A., Davidson D.F., Hanson R.K., Huynh L.K., Violi A. (2009) : *An experimental and computational study of methyl ester decomposition pathways using shock tubes*, Proceedings of the Combustion Institute, 32, pp. 247-253.

Farooq A., Ren W., Lam K.Y., Davidson D.F., Hanson R.K., Westbrook C.K. (2012) : Shock tube studies of methyl butanoate pyrolysis with relevance to biodiesel, Combustion and Flame, 159, pp. 3235-3241.

Faßheber N., Dammeier J., Friedrichs G. (2014) : *Direct measurements of the total rate constant of the reaction $NCN + H$ and implications for the product branching ratio and the enthalpy of formation of NCN* , Physical Chemistry Chemical Physics, 16, pp. 11647-11657.

Feng Q., Wang Y.L., Egolfopoulos F.N, Tsotsis T.T. (2010) : *Fundamental study of the oxidation characteristics and pollutant emissions of model biodiesel fuels*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 49, pp. 10392-10398.

Fenimore C.P., Jones G.W. (1961) : *Oxidation of ammonia in flames*, Journal of Physical Chemistry, 65, pp. 298-303.

Fenimore C.P. (1971) : *Formation of NO in premixed hydrocarbon flames*, Proceedings of 13rd Symposium International on combustion, pp. 373-380.

Fisher E.M., Pitz W.J., Curran H.J., Westbrook C.K. (2000) : *Detailed chemical kinetic mechanisms for combustion of oxygenated fuels*, Proceedings of the combustion Institute, 28, pp. 1579-1586.

Gail S., Thomson M.J., Sarathy S.M., Syed S.A., Dagaut P., Diévert P., Marchese A.J., Dryer F.L. (2007) : *A wide-ranging kinetic modeling study of methyl butanoate combustion*. Proceedings of the combustion Institute, 31, pp. 305-311.

Gail S., Sarathy S.M., Thomson M.J., Diévert P., Dagaut P. (2008) : *Experimental and chemical kinetic modeling study of small methyl esters oxidation: Methyl (E)-2-butenoate and methyl butanoate*, Combustion and Flame, 155, pp. 635-650.

Glaborg P. Miller J.A. (1994) : *Mechanism and modeling of hydrogen oxidation in a flow reactor*, Combustion and Flame, 99, pp. 475-483.

Glarborg P., Kristensen P.G., Jensen S.H., Dam-Johansen K. (1994) : *A flow reactor study of HNCO oxidation chemistry*, Combustion and Flame, 98, pp. 241-258.

Gerasimov I.E., Knyazkov D.A., Dmitriev A.M., Kuibida L.V., Shmakov A.G., Korobeinichev O.P. (2015) : *Experimental and numerical study of the structure of a premixed methyl decanoate/oxygen/argon flame*, Combustion, Explosion, Shock Waves, 51, pp. 285-292.

Glaude P.A., Herbinet O., Bax S., Biet J., Westbrook C.K., Battin-leclerc F. (2010) : *Modeling of the oxidation of methyl esters - validation for methyl hexanoate, methyl heptanoate and methyl decanoate in a jet-stirred reactor*, Combustion and Flame, 157, pp.2035-2050.

Grana R., Frassoldati A., Cuoci A., Faravelli T., Ranzi E. (2012) : *A wide range kinetic modeling study of pyrolysis and oxidation of methyl butanoate and methyl decanoate. Note I: Lumped kinetic model of methyl butanoate and small methyl ester*, Energy, 43, pp. 124-139.

Hakka M.H., Bennadji H., Biet J., Yahyaoui M., Sirjean B., Warth V., Coniglio L., Herbinet O., Glaude P.A., Billaud F., Battin-Leclerc F. (2009) : *Oxidation of methyl and ethyl butanoates*, International Journal of Chemical Kinetics, 42, pp. 226-252.

Hakka M.H., Glaude P.A., Herbinet O., Battin-Leclerc F. (2009) : *Experimental study of the oxidation of large surrogates for diesel and biodiesel fuels*, Combustion and Flame, 156, pp. 2129-2144.

HadjAli K., Crochet M., Vanhove G., Ribaucour M., Minetti R. (2009) : *A study of the low temperature autoignition of methyl esters*, Proceedings of the Combustion Institute, 32, pp. 239-246.

Harding L.B., Klippenstein S.J., Miller J.A. (2008) : *Kinetics of CH + N₂ revisited with multireference methods*, Journal of Physical Chemistry A, 112, pp. 522-532.

Hayhurst A., Hutchinson E. (1998) : *Evidence for a new way of producing NO via NNH in fuel rich flames at atmospheric pressure*. Combustion and Flame, 114, pp. 274-279.

Herbinet O., Pitz W.J., Westbrook C.K. (2008) : *Detailed chemical kinetic oxidation mechanism for a biodiesel surrogate*, Combustion and Flame, 154, pp. 507-528.

Herbinet O., Pitz W.J., Westbrook C.K. (2010) : *Detailed chemical kinetic mechanism for the oxidation of biodiesel fuels blend surrogate*, Combustion and Flame, 157, pp. 893-908.

Herbinet O., Biet J., Hakka M.H., Warth V., Glaude P.A., Nicolle A., Battin-Leclerc F. (2011) : *Modeling study of the low temperature oxidation of large methyl esters from C11 to C19*, Proceedings of the Combustion Institute, 33, pp. 391-398.

Huynh L.K., Violi A. (2008) : *Thermal decomposition of methyl butanoate : ab initio study of a biodiesel fuel surrogate*, Journal of Organic Chemistry, 73, pp. 94-101.

Klaus G. et Carsten K. (2010) : *Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy*, Encyclopedia of Life Sciences, John Wiley & Sons.

Konnov A., Colson G., De Ruyck J. (2000) : *The new route forming NO via NNH*, Combustion and Flame, 121, pp. 548-550.

Konnov A. (2009) : *Implementation of the NCN pathway of prompt-NO formation in the detailed reaction mechanism*, Combustion and Flame, 156, pp. 2093-2115.

Lin K.C., Lai J.Y.W., Violi A. (2012) : *The role of the methyl ester moiety in biodiesel combustion : A kinetic modeling comparison of methyl butanoate and n-butane*, Fuel, 92, pp. 16-26.

Lamoureux N., Mercier X., Western C., Pauwels J.F., Desgroux P. (2009) : *NCN quantitative measurement in a laminar low pressure flame*, Proceedings of the Combustion Institute, 32, pp. 937-944.

Lamoureux N., Desgroux P., El Bakali A., Pauwels J.F. (2010) : *Experimental and numerical study of the role of NCN in prompt NO in low pressure CH₄/O₂/N₂ and C₂H₂/O₂/N₂ flames*, Combustion and Flame, 157, pp. 1929-1941.

Lamoureux N., El Mehrubi H., Pillier L., De Persis S., Desgroux P. (2016) : *Modeling of NO formation in low pressure premixed flames*, Combustion and Flame, 163, pp. 557-575.

Lapuerta M., Armas O., Herreros J.M. (2008) : *Emissions from a diesel-bioethanol blend in an automotive diesel engine*, Fuel, 87, pp. 25-31.

Liu T., Jiaqiang E., Yang W., Hui A., Cai H. (2016) : *Development of a skeletal mechanism for biodiesel blend surrogates with varying fatty acid methyl esters proportion*, Applied Energy, 162, pp. 278-288.

Malte P., Pratt D. (1974) : *The role of energy releasing kinetics in NO_x formation : fuel lean, jet stirred CO air combustion*, Combustion Science and Technology, 9, p. 221.

Marchese A.J., Angioletti M., Drye F.L. (2004) : *Flow reactor studies of surrogate biodiesel fuels*, International Symposium on Combustion, Abstracts of Works-in-Progress Posters, p.3.

McCormick R.L. (2003) : NREL Final Report. SR-510-31465.

Mendiara T., Glaborg P. (2009) : *Ammonia chemistry in oxy-fuel combustion of methane*, Combustion and Flame, 156, p. 1937.

Metcalfe W.K., Dooley. S., Curran H.J., Simmie J.M., El-Nahas A.M., Navarro M.V. (2007) : *Experimental and modeling study of C₅H₁₀O₂ ethyl and methyl esters*, Physical Chemistry A, 111, pp. 4001-4014.

Miller J.A., Branch M.C., McLean W.J., Chandler D.W., Smooke M.D, Kee R.J. (1985) : *The conversion of HCN to NO and N₂ in H₂/O₂/HCN/Ar flames at low pressure*, Symposium International on Combustion, 20, pp. 673-684.

Moskaleva L.V., Lin M.C. (2000) : *The spin-conserved reaction CH+N₂--H+HCN: A major pathway to prompt NO studied by quantum/statistical theory calculations and kinetic modeling of rate constant*, 28th Symposium of Combustion, pp. 2393-2401.

Osmont A., Catoire L., Gökalp I., Swihart M.T. (2007) : *Thermochemistry of C-C and C-H bond breaking in fatty acid methyl esters*, Energy and Fuels, 21, pp. 2027-2032.

Rakopoulos C.D., Hountalas D.T., Zannis T.C., Levendis Y.A., (2004) : *Operational an environmental evaluation of diesel engines burning oxygen-enriched intake air or oxygen-enriched fuels : a review*. SAE paper no. 2004-01-2924.

Sarathy S.M., Gail S., Syed S.A., Thomson M.J., Dagaut P. (2007) : *A comparison of saturated and unsaturated C₄ fatty acid methyl esters in an opposed flow diffusion flame and a jet stirred reactor*. Proceedings of the combustion Institute, 31, pp. 1015-1022.

Sarathy S.M., Thomson M.J., Pitz W.J., Lu T. (2011) : *An experimental and kinetic modeling study of methyl decanoate combustion*, Proceedings of the combustion Institute, 33, pp. 399- 405.

Seshadri K., Lu T., Herbinet O., Humer S., Niemann U., Pitz W.J., Seiser R., Law C.K. (2009) : *Experimental and kinetic modeling of extinction and ignition of methyl decanoate in laminar non-premixed flows*, Proceedings of the Combustion Institute, 32, pp. 1067-1074.

Smith G., Golden D., Frenklach M., Moriarty N., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C., Hanson R., Song S., Gardiner W., Lissianski V., Qin Z. (1999) : *GRI-Mech3.0 mechanism*, (En ligne), Available : http://www.berkeley.edu/gri_mech/.

Smith G.P. (2003) : *Evidence of NO as a flame intermediate for prompt NO*, Chemical Physics Letters, 367, pp. 541-548.

Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M., Moriarty N.W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C.T., Hanson R.K., Song S. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech (Accessed October 2007).

Sutton J.A., Williams B.A., Fleming J.W. (2008) : *Laser induced fluorescence measurements of NCN in low pressure CH₄/O₂/N₂ flames and its role in prompt NO formation*, Combustion and Flame, 153, pp. 465-478.

Szybist J.P., Kirby S.R., Boehman A.L., (2005) : *NO_x emissions of alternative diesel fuels : a comparative analysis of biodiesel and FT diesel*, Energy and Fuel, 19, pp. 1484-92.

Szybist J.P., Boehman A.L., Haworth D.C., Koga H. (2007) : *Premixed ignition behavior of alternative diesel fuel-relevant compounds in a motored engine experiment*, Combustion and Flame, 149, pp. 112-128.

Tsolakis A., Megaritis A., Wyszynski M.L., Theinnoi K. (2007) : *Engine performance and emissions of a diesel engine operating on diesel–RME (rapeseed methyl ester) blends with EGR (exhaust gas recirculation)*, Energy, 32, pp. 2072-2080.

Vasudevan V., Hanson R.K., Bowman C.T., Golden D.M., Davidson D.F. (2007) : *Shock tube study of the reaction of CH with N₂ : overall rate and branching ratio*, Journal Physical Chemistry A, 111, pp. 11818-11830.

Walton S.M., Wooldridge M.S., Westbrook C.K. (2009) : *An experimental investigation of structural effects on the auto-ignition properties of two C₅ esters*. Proceedings of the Combustion Institute, 32, pp. 255-262.

Wang H., You X., Joshi A.V., Davis S.G., Laskin A., Egolfopoulos F.N., Law C.K., *High-temperature combustion reaction model of H₂/CO/C₁-C₄ compounds*, http://ignis.usc.edu/USC_Mech_II.htm (Accessed May 2007).

Wang Y.L., Lee D.J., Westbrook C.K., Egolfopoulos F.N., Tsotsis T.T. (2014) : Oxidation of small alkyl esters in flames, Combustion and Flame, 161, pp. 810-817.

Westbrook C.K., Pitz W.J., Westmoreland P.R., Dryer F.L., Chaos M., Osswald P., Kohse-Höinghaus K. (2009) : *A detailed chemical kinetic reaction mechanism for oxidation of four small alkyl esters in laminar premixed flames*, Proceedings of the combustion Institute, 32, pp. 221-228.

Westbrook C.K., Naik C.V., Herbinet O., Pitz W.J., Mehl M., Sarathy S.M., Curran H.J. (2011) : *Detailed chemical kinetic reaction mechanisms for soy and rapeseed biodiesel fuels*, Combustion and Flame, 158, pp. 742-755.

Wu F., Wang J., Chen W., Shuai S. (2009) : *A study on emission performance of a diesel engine fueled with five typical methyl ester biodiesels*, Atmospheric Environment, 43, pp. 1481-1485.

Yang B., Westbrook C.K., Cool T.A., Hansenc N., Kohse-Höinghaus K. (2011) : *Fuel-specific on the composition of reaction intermediates in premixed flames of three C₅H₁₀O₂ ester isomers*, Physical Chemistry Chemical Physics, 13, pp. 6901-6913.

Yu W., Chen G., Huang Z., Chen Z., Gong J., Yang J., Wang Z., Qi F. (2012) : *Experimental and kinetic modelling study of methyl butanoate and methyl butanoate/methanol flames at different equivalence ratios and C/O ratio*, Combustion and Flame, 159, pp. 44-54.

Zeldovich Y. (1946) : *the oxidation of nitrogen in combustion and explosion*, Acta Physicochemical USSR, 21, pp. 577-628.

Zhang Y., Yang Y., Boehman A.L. (2009) : *Premixed ignition behavior of C9 fatty acid esters: A motored engine study*, Combustion and Flame, 156, pp. 1202-1213.

Zhang Y., Boehman A.L. (2010) : *Experimental study of the autoignition of C₈H₁₆O₂ ethyl and methyl esters in a motored engine*, Combustion and Flame, 157, pp. 546-555.

Zhu R.S., Lin M.C. (2005) : *Ab initio study of the oxidation of NCN by O₂*, International Journal of Chemical Kinetics, 37, pp. 593-598.

Zhu R.S., Lin M.C. (2007) : *Ab initio study of the oxidation of NCN by O (3P) : prediction of the total rate constant and product branching ratios*, The Journal of Physical Chemistry A, 111, pp. 6766-6771.

Zhu R.S., Nguyen H.M.T., Lin M.C. (2009) : *Ab initio study of the oxidation of NCN by OH : prediction of the individual and total rate constants*, The Journal of Physical Chemistry A, 113, pp. 298-304.

Chapitre II : Etude expérimentale de l'oxydation du Butanoate de Méthyle

Le but de ce chapitre est de présenter l'approche expérimentale mise en œuvre pour établir une base de données représentative de la cinétique des flammes $\text{CH}_4/\text{MB}/\text{O}_2/\text{N}_2$ stabilisées à basse pression ($P = 40 \text{ Torr} - 5,33 \text{ kPa}$). Dans un premier temps, nous décrivons le dispositif expérimental utilisé et les conditions de stabilisation des flammes étudiées. Sont ensuite présentées les différentes techniques analytiques mises en œuvre pour l'étude de la structure de ces flammes, à savoir la Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) et la Spectroscopie d'Absorption InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) pour la mesure des espèces chimiques stables, puis la Fluorescence Induite par Laser (LIF) pour la détermination des profils d'évolution de NO. La mise en œuvre de la LIF pour la mesure de la température sera décrite dans le **Chapitre III**.

1. ANALYSE DE STRUCTURE DE FLAMMES

L'analyse de la structure de flammes laminaires consiste à étudier l'évolution de la température et des fractions molaires des espèces chimiques mises en jeu lors de la réaction de combustion en fonction de la distance par rapport au brûleur. Ces données expérimentales peuvent ensuite être comparées à celles issues de la modélisation dans le but de développer, optimiser et valider un mécanisme cinétique détaillé dans des conditions expérimentales définies.

Une flamme peut être assimilée à une réaction de combustion exothermique entre un combustible et un comburant, généralement accompagnée, selon la nature du combustible, d'une émission lumineuse dans le domaine du visible (zone colorée du front de flamme correspondant à la désexcitation de certaines espèces chimiques). On appelle flamme de pré-mélange une onde de déflagration se propageant dans un mélange gazeux stationnaire à une vitesse caractéristique appelée vitesse de flamme ou vitesse de propagation. Il est possible de générer des flammes stationnaires à partir d'un flux de gaz pré-mélangé se déplaçant à la vitesse de propagation de la flamme, mais en direction opposée. Selon les conditions opératoires, ces flammes peuvent présenter l'avantage d'être monodimensionnelles (plates) et stabilisées par accrochage sur un brûleur. Outre son rôle d'accrochage, ce dernier permet d'une part de mieux homogénéiser le mélange combustible / comburant, et d'autre part, selon sa géométrie, de générer un écoulement laminaire et homogène sur toute la surface du brûleur.

Une flamme de pré-mélange plate, ou monodimensionnelle, présente trois zones spatiales distinctes :

- Une zone de préchauffage, ou zone des gaz frais, dans laquelle la température du mélange gazeux augmente progressivement. Les réactions chimiques d'oxydation s'amorcent par suite de la diffusion à contre-courant de la chaleur et des radicaux provenant de la zone du front de flamme située en aval.
- Une zone que l'on appelle front de flamme ou zone réactionnelle dans laquelle les réactifs sont progressivement consommés : des espèces intermédiaires se forment puis disparaissent alors que la température du milieu augmente et que les premiers produits de combustion apparaissent. C'est également dans cette zone qu'on observe la partie visible de la flamme qui est principalement due à l'émission de désexcitation des radicaux CH^* ou C_2^* .
- Une zone de post-combustion, ou zone des gaz brûlés, dans laquelle on retrouve les produits de combustion issus du front de flamme.

A titre d'exemple, la **Figure II.1** montre l'allure générale caractéristique des profils d'évolution de température et de concentration des espèces chimiques dans une flamme de prémélange monodimensionnelle.

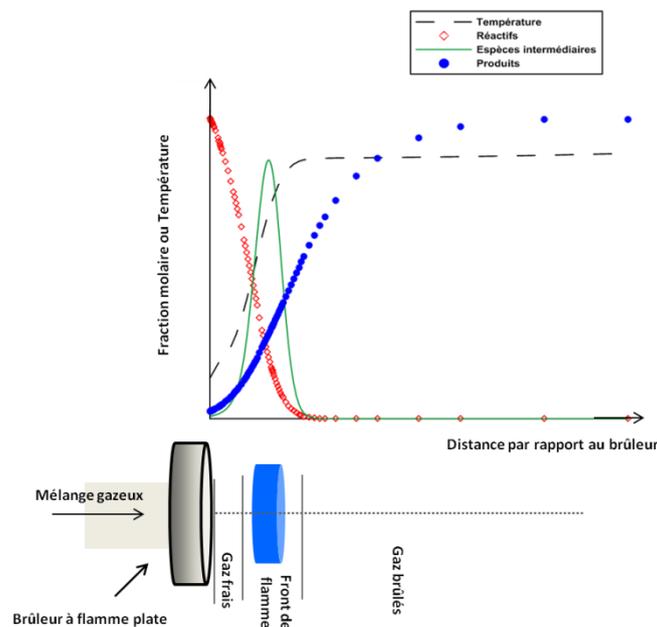


Figure II.1 : Représentation schématique de la structure d'une flamme de pré-mélange monodimensionnelle.

1.1. Dispositif expérimental

Différents dispositifs expérimentaux de laboratoire sont adaptés à l'étude de la combustion des hydrocarbures. Parmi eux, nous pouvons distinguer les brûleurs (de pré-mélange, de diffusion, ...), les systèmes à compression (tubes à choc, machines à compression rapide, ...), et les différents types de réacteurs (fermés, à écoulement tubulaire, parfaitement agité, ...).

Dans ce travail, le brûleur à flamme plate de pré-mélange a été utilisé pour étudier la cinétique chimique de flammes méthane/airensemencées ou non avec du MB. Une vue d'ensemble du dispositif expérimental est présenté sur la **Figure II.2**.

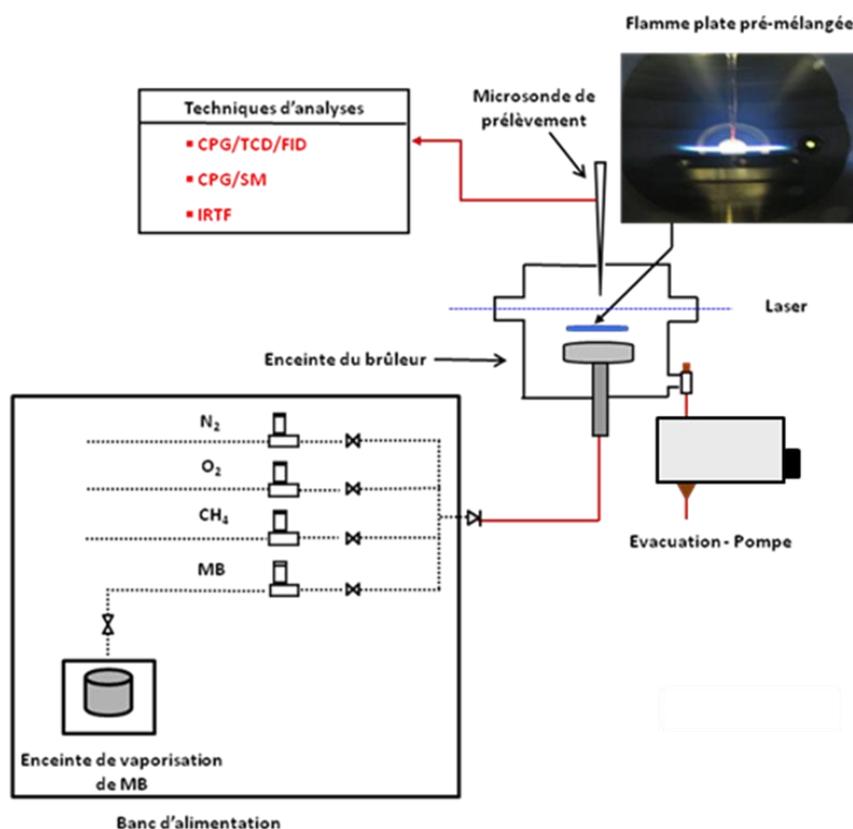


Figure II.2 : Dispositif expérimental d'analyse de la structure des flammes pré-mélangées CH₄/MB/O₂/N₂.

Le pré-mélange gazeux CH₄/MB/O₂/N₂ est acheminé jusqu'au brûleur par l'intermédiaire d'une tubulure en téflon reliée à des régulateurs de débit massique (RDM). Pour l'azote (N₂), l'oxygène (O₂) et le méthane (CH₄), nous utilisons des RDM de marque Bronkhorst (F-201CV-5K0-AAD-22V et F-201CV-2K0-AAD-22V). Les gammes de débit des RDM pour ces espèces sont respectivement 5 l/min, 2 l/min et 1 l/min rapportés aux conditions normales de température et de pression (T = 273 K ; P = 1 atm).

Le MB, liquide à température ambiante, est vaporisé dans une enceinte en acier inoxydable calorifugée et régulée à une température de 85°C. Cette température permet d'une part de correctement vaporiser l'ester, et d'autre part de maintenir une pression de la phase gazeuse suffisante pour alimenter un RDM (MILLIPORE VC-4901) lui également régulé à 90°C. A partir de la sortie de ce RDM, toute la ligne de gaz est thermostatée à 90°C à l'aide de cordons chauffants appropriés afin d'éviter les points froids et donc tout risque de condensation.

1.2. Le brûleur à flamme plate

Pour étudier la structure de nos flammes plates, laminaires, et pré-mélangées, nous avons utilisé un brûleur McKenna (Holthuis & Associates) parfaitement adapté à ce type d'investigations à basse pression (**Figure II.3**). Sa géométrie permet d'assurer une composition homogène du mélange gazeux, tout en respectant les conditions d'écoulement laminaire, ainsi que le caractère monodimensionnel des flammes. L'obtention d'un débit de gaz laminaire et uniforme sur toute la surface du brûleur est assurée par un disque poreux en bronze d'un diamètre 6 cm. Pour éviter les variations de température à la surface du brûleur, une circulation d'eau régulée à 50°C est appliquée au circuit de refroidissement. Les flammes étudiées sont stabilisées à basse pression afin d'élargir le milieu réactionnel, et donc de disposer d'une meilleure résolution spatiale. Le brûleur est placé dans une enceinte de combustion dont la pression est régulée à l'aide d'une pompe à vide appropriée (Leybold SOGEVAC SV25B). Un dispositif automatique constitué d'une électro-vanne (Bronkhorst (F-001) max 300 NI/h) et d'une jauge de pression (Tylan CDLD – 21S12 ; 0 - 100 Torr), permet de réguler la pression dans l'enceinte et de la maintenir constante et égale à 40 Torr durant toute l'analyse.

Dans l'enceinte, le brûleur est mobile en translation verticale. Son déplacement et sa position sont contrôlés à l'aide d'un mesureur micrométrique d'une précision de 10 µm. La position de la surface du brûleur par rapport à l'extrémité d'une sonde de prélèvement ou l'axe d'un rayonnement laser est ainsi facilement ajustable et mesurable. Cette approche permet l'analyse des espèces gazeuses à différentes positions dans la flamme, et donc l'établissement des profils d'évolution des espèces chimiques ou de la température en fonction de la distance par rapport au brûleur. L'enceinte est également équipée d'accès optiques (**Figure II.3**) permettant de réaliser des diagnostics laser et de contrôler visuellement la position de l'extrémité d'une microsonde ou d'un thermocouple par rapport à la surface du brûleur.

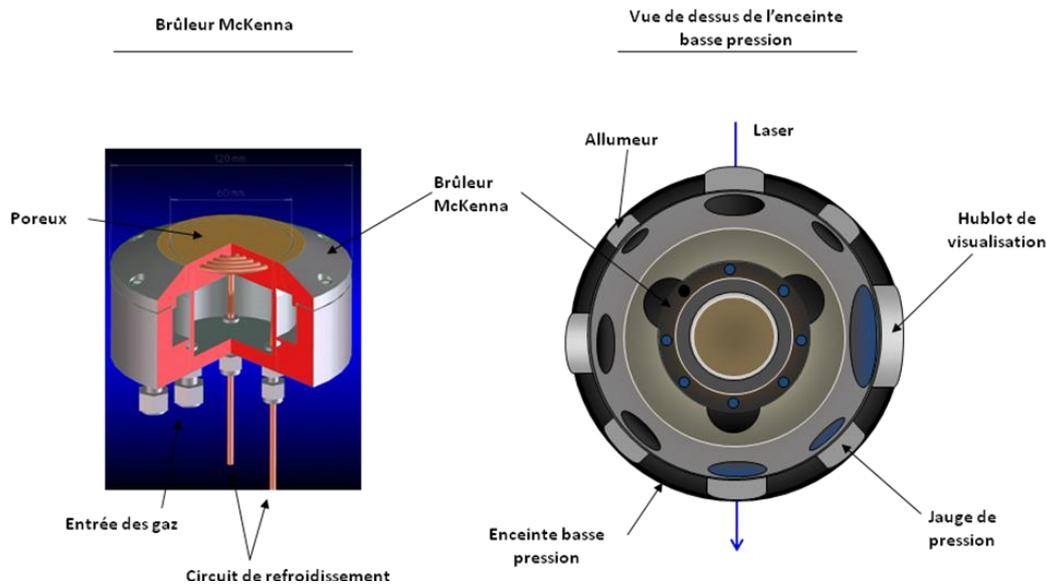


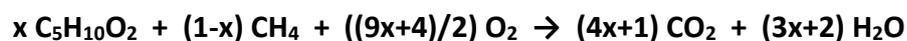
Figure II.3 : Vues schématiques d'un brûleur McKenna basse pression (source : Holthuis & Associates / www.flatflame.com et thèse Mouton T (2014)).

1.3. Paramètres des flammes étudiées

Dans ce travail, cinq flammes plates pré-mélangées ont été étudiées. La première flamme est une flamme de méthane stœchiométrique $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ qui nous sert de flamme de référence. Les quatre autres flammes sont des flammes $\text{CH}_4/\text{MB}/\text{O}_2/\text{N}_2$ dans lesquelles une partie du CH_4 a été substituée par du MB. Afin de caractériser ces différentes flammes, il est nécessaire de définir au préalable plusieurs paramètres tels que le débit total des gaz, le facteur de dilution, la richesse et le rapport C/O.

Chaque réactif (i) est caractérisé par sa fraction molaire χ_i définie comme étant le rapport du débit volumique Q_i du réactif (i) sur le débit volumique total des gaz Q_{Tot} alimentant le brûleur. Pour l'ensemble des flammes étudiées, nous avons maintenu constant le débit total à 320 l/h. Les flammes sont également diluées dans l'azote de manière à maintenir un rapport N_2/O_2 proche de celui de l'air. Le taux de dilution a été fixé à 65%.

L'équation globale de la réaction de combustion de mélanges méthane/MB s'écrit :



x représente la fraction de MB dans le mélange combustible (CH_4 , MB).

Le facteur de richesse ϕ constitue également un paramètre important pour caractériser les flammes étudiées. Il est égal au rapport de la somme des fractions molaires des combustibles sur celle des comburants, divisé par le même rapport défini dans les conditions stœchiométriques (**Equation II.1**).

$$\phi = \frac{(9x + 4)(\chi_{\text{CH}_4} + \chi_{\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2})}{2\chi_{\text{O}_2}} \quad \text{Equation II.1}$$

Le rapport C/O permet de caractériser le pré-mélange alimentant le brûleur et est défini comme étant le ratio du nombre total de moles de carbone sur celui de l'oxygène :

$$\text{C/O} = \frac{\chi_{\text{CH}_4} + 5\chi_{\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2}}{2\chi_{\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2} + 2\chi_{\text{O}_2}} \quad \text{Equation II.2}$$

Notre flamme de référence $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ (**Flamme 1**) est stœchiométrique et se caractérise par un rapport C/O égal à 0,25. A partir de cette flamme de référence, nous avons défini :

- deux flammes $\text{CH}_4/\text{MB}/\text{O}_2/\text{N}_2$ stœchiométriques permettant d'évaluer l'influence du rapport C/O : la **Flamme 2** se caractérise par un pourcentage initial en MB dans le combustible de 20% ($x = 0,2$) et un rapport C/O égal à 0,29 ; la **Flamme 3** se caractérise par un pourcentage initial en MB dans le combustible de 50% ($x = 0,5$) et un rapport C/O égal à 0,32.

- deux flammes $\text{CH}_4/\text{MB}/\text{O}_2/\text{N}_2$ présentant un rapport C/O constant et égal à 0,25, mais permettant d'évaluer l'influence du facteur de richesse : la **Flamme 4** se caractérise par un pourcentage initial en MB dans le combustible de 20% ($x = 0,2$) et un facteur de richesse égal à 0,85 ; la **Flamme 5** se caractérise par un pourcentage initial en MB dans le combustible de 50% ($x = 0,5$) et un facteur de richesse égal à 0,77.

Pour chacune des flammes étudiées, le débit volumique des réactifs (CH_4 , MB, O_2) a été déterminé en fixant les valeurs de la richesse ϕ , du rapport C/O, du débit gazeux total et du taux de dilution. Le choix de ces conditions expérimentales nous permet d'étudier l'effet de la richesse ϕ et du rapport C/O sur la formation du NO précoce dans des flammes pré-mélangées $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ ensemencées en MB et stabilisées à basse pression. Les caractéristiques des cinq flammes $\text{CH}_4/\text{MB}/\text{O}_2/\text{N}_2$ analysées dans le cadre de ce travail sont regroupées dans le **Tableau II.1**.

Flammes	x	ϕ	C/O	Q _i (l/h)			χ_i		
				MB	CH ₄	O ₂	MB	CH ₄	O ₂
Flamme 1	0	1	0,25	0	37,33	74,67	0	0,1167	0,2333
Flamme 2	0,2	1	0,29	5,74	22,97	83,28	0,0180	0,0712	0,2603
Flamme 3	0,5	1	0,32	10,67	10,67	90,67	0,0333	0,0333	0,2833
Flamme 4	0,2	0,85	0,25	5,09	20,36	86,55	0,0159	0,0636	0,2705
Flamme 5	0,5	0,77	0,25	8,62	8,62	94,77	0,0269	0,0269	0,2962
Pour les 5 flammes étudiées : $Q_{N_2} = 208 \text{ l/h} / \chi_{N_2} = 0,65 / Q_{Tot} = 320 \text{ l/h} / P = 40 \text{ Torr soit } 5,33 \text{ kPa}$									

Tableau II.1 : Tableau de synthèse des paramètres caractéristiques des flammes CH₄/MB/O₂/N₂

(Q_i : débit volumique de l'espèce (i), χ_i : fraction molaire de l'espèce (i)).

1.4. Approches analytiques mises en œuvre

L'analyse de la structure de flammes nécessite d'associer au brûleur une ou plusieurs approches analytiques permettant de disposer d'informations qualitatives et/ou quantitatives sur un maximum d'espèces chimiques ainsi que sur la température. Pour cela, plusieurs moyens d'analyses peuvent être mis en œuvre afin d'établir une telle base de données expérimentales.

1.4.1. Techniques de mesures ex-situ

La mesure de la concentration des espèces chimiques présentes dans les flammes peut se faire à l'aide de l'analyse de prélèvements d'échantillons gazeux issus du milieu réactionnel. Cette approche dite «intrusive» (analyse ex-situ) consiste à employer une sonde généralement en quartz, afin d'extraire un volume de gaz du milieu réactif vers des techniques d'analyses appropriées. Il existe 3 types de sondes généralement utilisées : les microsondes, les cônes de prélèvement, et les sondes intermédiaires (en termes de géométries). L'avantage majeur du couplage de cette méthode de prélèvement à des dispositifs d'analyse de gaz, est qu'il permet généralement d'analyser un grand nombre d'espèces simultanément. Cependant, la méthode étant intrusive, la sonde peut perturber le milieu réactif (Hartlieb et al. (2000)) et induire une non représentativité de l'échantillon gazeux ainsi prélevé. Cette perturbation peut impacter

thermiquement (modification du profil de température caractéristique de la flamme étudiée) et hydro-dynamiquement (modifications des caractéristiques d'écoulement du flux gazeux) le milieu réactionnel, et donc modifier de façon significative les profils d'évolution des espèces chimiques et de la température.

L'optimisation de la géométrie de la microsonde (forme et angle) permet de limiter très fortement ces problèmes de perturbations de l'écoulement (de Ferrières (2008)). Dans notre étude, et afin de limiter la perturbation induite par le dispositif de prélèvement, nous avons utilisé une microsonde en quartz très effilée présentant un orifice de prélèvement de diamètre 150 μm .

Les techniques d'analyses les plus appropriées pour analyser les échantillons gazeux prélevés dans les flammes sont :

- La Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) ;
- La spectroscopie d'absorption InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) ;
- La Spectrométrie de Masse (SM).

Dans ce travail, du fait de leur complémentarité, nous avons fait le choix d'associer la Chromatographie en Phase Gazeuse et la spectroscopie d'absorption InfraRouge à Transformée de Fourier pour mesurer les espèces stables présentes dans les flammes $\text{CH}_4/\text{MB}/\text{O}_2/\text{N}_2$.

1.4.2. Techniques de mesures in-situ

Il est également envisageable de caractériser le milieu réactionnel en mesurant certaines informations directement dans la flamme en s'affranchissant de l'introduction d'un dispositif de prélèvement. On parle alors de méthodes «non intrusives» (analyse in-situ), parmi lesquelles les techniques de diagnostics laser jouent un rôle prépondérant. Ces approches optiques sont très bien adaptées à l'analyse de la structure de flammes monodimensionnelles stabilisées à basse pression. En plus de ne pas perturber le milieu sondé, elles permettent de doser des espèces chimiques avec une très bonne résolution spatiale tout en présentant l'avantage d'être particulièrement sélectives et sensibles.

Dans le cadre de l'analyse de la structure de flammes, les techniques de diagnostics optiques les plus couramment utilisées sont :

- La Fluorescence Induite par Laser (LIF) ;

- L'absorption laser ;
- La spectroscopie par temps de déclin d'une cavité optique (Cavity Ring Down Spectroscopy, CRDS) ;
- La diffusion Raman Stokes/anti Stokes (DRS/DRAS) ;
- La diffusion Rayleigh.

Dans notre étude, nous avons opté pour la Fluorescence Induite par Laser pour mesurer d'une part des profils d'évolution de la concentration de NO, et d'autre part les profils de température.

2. LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CPG)

2.1. Le système d'analyse chromatographique

La chromatographie en phase gazeuse est une technique d'analyse qui permet la séparation des espèces chimiques selon leur affinité respective entre une phase mobile (le gaz vecteur) et une phase stationnaire (la colonne chromatographique). En fonction de la programmation de température et des débits de gaz, les molécules à analyser parcourent la colonne en un temps caractéristique, appelé temps de rétention. A la sortie de la colonne, l'espèce chimique peut alors être mesurée à l'aide d'un détecteur approprié parmi lesquels on peut mentionner les détecteurs à ionisation de flamme (FID), à conductivité thermique (TCD) ou par spectrométrie de masse (SM).

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé deux dispositifs d'analyses chromatographiques distincts mettant en œuvre ces trois types de détecteurs :

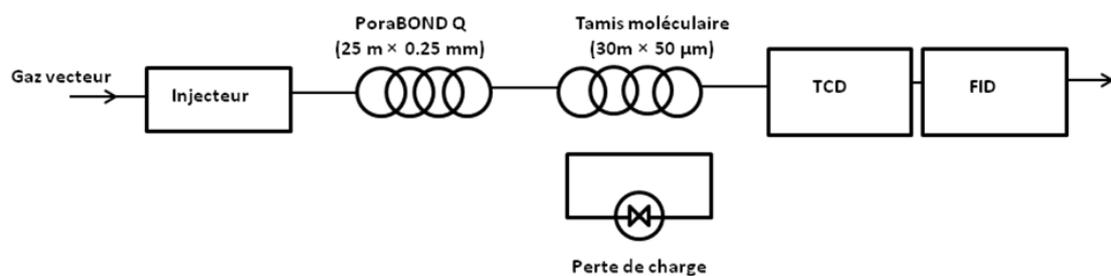
(1) Un premier système chromatographique est couplé à un spectromètre de masse (Agilent Technologies 5975C) pour l'identification des espèces chimiques hydrocarbonées présentes dans les flammes CH₄/MB/O₂/N₂. Les espèces prélevées sont d'abord séparées à l'aide d'une colonne capillaire poraBOND Q (30 m × 0,25 mm) puis elles sont ionisées par impact électronique. Les spectres de masse des espèces analysées sont ensuite comparés à ceux d'une bibliothèque de spectres de référence (NIST) afin de les identifier.

(2) Un second dispositif (HP 6890) est couplé à deux détecteurs placés en série, un TCD et un FID. Ce système d'analyse permet d'établir les profils d'évolution relative des espèces détectées dans le milieu réactionnel, et de les quantifier. Pour cela, deux phases stationnaires sont associées

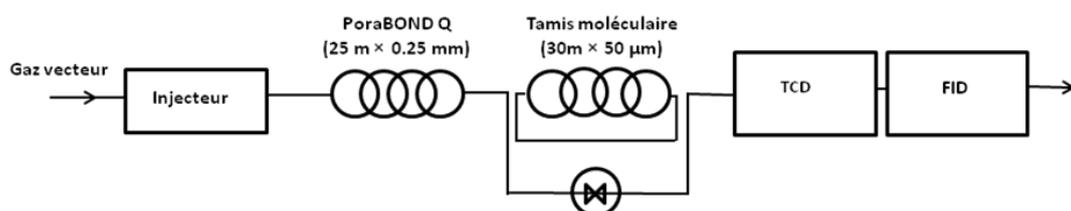
et connectées à une vanne de commutation permettant une analyse bidimensionnelle de l'échantillon gazeux. Le dispositif permet ainsi de séparer les gaz permanents (O_2 , N_2 , H_2 , CH_4 , CO) au moyen d'un tamis moléculaire HP-Molesieve ($30\text{ m} \times 0,534\text{ mm} \times 50\text{ }\mu\text{m}$) et de les mesurer avec le détecteur TCD. Les espèces hydrocarbonées et le CO_2 sont quant à eux analysés et séparés à l'aide d'une colonne poraBOND Q ($25\text{ m} \times 0,25\text{ mm}$) similaire à celle utilisée dans le premier dispositif CPG et placée en série en amont d'un détecteur FID. La **Figure II.4** présente une vue schématique du principe d'analyse adopté. Lors de l'injection de l'échantillon gazeux, le tamis moléculaire est placé en série avec la colonne poraBOND Q (**Position I**). Ces deux colonnes sont séparées par une vanne de commutation qui ne laisse passer sur le tamis que les gaz permanents, non séparés par la poraBOND Q. Le tamis est alors isolé et conserve ces gaz (**Position II**). Les espèces hydrocarbonées et le CO_2 poursuivent leur transit dans la colonne poraBOND Q pour y être séparés. Une fois séparées, elles sortent de la colonne et sont détectées à l'aide du FID. Lorsque l'analyse de ces espèces est terminée, la vanne de commutation remet en série le tamis moléculaire pour finalement séparer les gaz permanents (**Position III**) et les mesurer au moyen du TCD. Les conditions d'analyse des espèces par CPG pour chaque colonne sont regroupées dans le **Tableau II.2**.

Lors de l'étude de la structure des flammes $CH_4/MB/O_2/N_2$, chaque échantillon prélevé est analysé successivement sur les deux dispositifs CPG/TCD/FID et CPG/SM. Le gaz vecteur utilisé pour les deux dispositifs chromatographiques est l'hélium (He). Les programmations utilisées lors des analyses sur les deux systèmes chromatographiques sont suffisamment similaires pour permettre de relier les temps de rétention de chaque espèce obtenus sur les deux chromatogrammes.

Position I : Injection et piégeage des gaz permanents sur le tamis moléculaire.



Position II : Séparation et analyse des espèces hydrocarbonées et du CO₂



Position III : Séparation et analyse des gaz permanents.

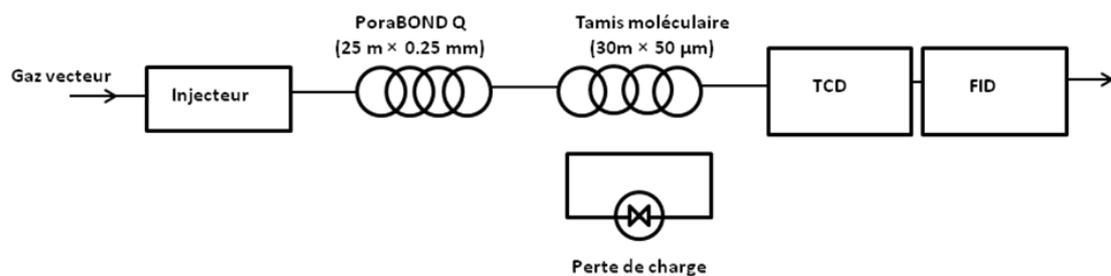


Figure II.4 : Schéma de principe des analyses par CPG/TCD/FID.

Espèces	Colonne	Programmation en température			Détecteur
		Gradient	T (°C)	Durée de plateau	
Hydrocarbures C ₁ à C ₅ et CO ₂	poraBOND Q Longueur : 25m Diamètre : 0,25 mm	<i>Vanne en position I et II</i>			FID
			35°C	15 min	
		+ 10°C/min	110°C	15 min	
	+ 5°C/min	160°C	10 min		
CH ₄ , CO	tamis moléculaire Longueur : 30 m Diamètre : 0,534 mm	<i>Passage de la position II et III</i>			TCD
		- 30°C/min	40°C	2 min	
		- 1°C/min	50°C	12 min	

Tableau II.2 : Programmmations chromatographiques pour l'analyse des espèces chimiques stables par CPG/TCD/FID.

2.2. Prélèvement et échantillonnage

Pour acheminer le prélèvement gazeux de la flamme vers les dispositifs chromatographiques, nous utilisons une enceinte de compression (V = 2 litres) en acier inoxydable et thermostatée à 80°C. Elle est munie d'un piston qui permet de comprimer les gaz prélevés afin d'avoir une pression suffisante à l'entrée de la boucle d'échantillonnage du CPG (**Figure II.5**). Avant chaque prélèvement, le vide est effectué dans l'ensemble du circuit y compris l'enceinte de compression et la boucle d'échantillonnage du CPG. Les échantillons sont prélevés de façon à disposer d'un échantillon de 20 Torr dans le système de compression. Après compression de l'échantillon gazeux, une pression finale d'environ 750 Torr est obtenue et contrôlée au moyen d'une jauge capacitive (Balzers ACR 261 0-1000 Torr). Cette valeur de la pression de prélèvement permet, d'une part d'être dans de bonnes conditions d'injection vis-à-vis du dispositif CPG, et d'autre part de bénéficier d'une bonne sensibilité lors de l'analyse. L'échantillon gazeux est ensuite détendu dans la boucle d'échantillonnage (250 µL) du CPG pour y être analysé.

Toute la ligne de prélèvement, de la microsonde jusqu'à la boucle d'échantillonnage, est chauffée à l'aide de cordons chauffants et réglée à une température de 80°C pour éviter tout problème de condensation.

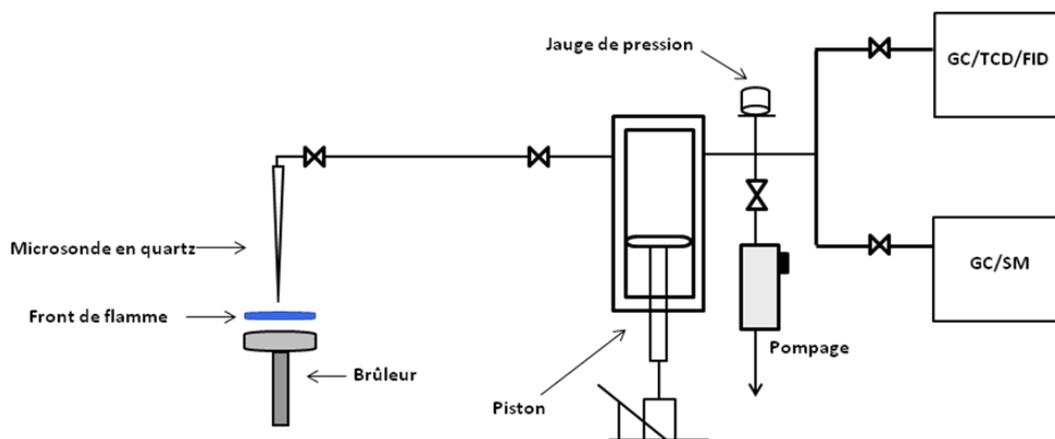


Figure II.5 : Schéma du dispositif de prélèvement et de compression des échantillons gazeux pour les analyses CPG.

2.3. Identification des espèces présentes dans les flammes

Le dispositif d'analyse chromatographique CPG/SM nous a permis d'identifier les espèces chimiques présentes dans les flammes et détectées par CPG/TCD/FID. Comme mentionné précédemment, en faisant des mesures successives en CPG/TCD/FID et GC/SM avec des programmations de température et de débits gazeux très proches, il nous a été possible de relier les chromatogrammes obtenus sur les deux dispositifs, et donc d'identifier les espèces chimiques mesurées sur le CPG/TCD/FID. La majorité des espèces hydrocarbonées a ainsi pu être identifiées par cette approche. Cependant, cinq espèces mesurées à l'état de trace sur le CPG/TCD/FID, n'ont malheureusement pas pu être identifiées à l'aide du GC/SM.

2.4. Méthodes d'étalonnage

Les profils d'évolution relative des espèces chimiques présentes dans les flammes $\text{CH}_4/\text{MB}/\text{O}_2/\text{N}_2$ et mesurées par CPG, ont ensuite été calibrés en fractions molaires à partir de quatre procédures distinctes selon la nature de l'espèce considérée. Pour chaque méthode, le calibrage est réalisé par comparaison du signal obtenu lors de l'analyse d'un mélange étalon contenant les espèces chimiques souhaitées, à celui obtenu lors de l'analyse d'un prélèvement effectué dans une flamme dite flamme de calibrage et à une position définie selon la nature de l'espèce à calibrer. Les cinq flammes sont ensuite calibrées par comparaison avec les résultats obtenus dans la flamme de référence. Le principe de comparaison entre flammes est détaillé dans le **paragraphe 5.5.4**.

Le calibrage étant effectué sur le dispositif CPG/FID/TCD, certaines espèces détectées par CPG/SM n'ont pas pu être quantifiées du fait d'un manque de sensibilité du détecteur FID. La procédure de prélèvement et d'injection est la même que celle employée pour l'établissement des profils relatifs. Les quatre modes de calibrage mis en œuvre sont les suivants :

- Les espèces CH₄ et MB sont calibrées grâce à l'analyse des mélanges CH₄/MB/O₂/N₂ alimentant le brûleur pour les cinq flammes étudiées ;
- Les espèces CO et CO₂ sont quantifiées par injection de mélanges de compositions connues dilués dans l'azote ;
- Les composés hydrocarbonés en C₄ ainsi que le propène sont calibrés en utilisant des mélanges étalons commerciaux (Praxair BY00400F et BY00497F) ;
- Toutes les autres espèces intermédiaires liquides à température ambiante ont été quantifiées en préparant des mélanges gazeux dans des ballons de stockage à l'aide de la méthode des pressions partielles.

2.5. Bilan des espèces mesurées par CPG

Toutes les espèces chimiques analysées dans les cinq flammes CH₄/MB/O₂/N₂ sont regroupées dans le **Tableau II.3**. Dans ce tableau, sont également mentionnés le nom de l'espèce, sa formule brute et sa fraction molaire maximale mesurée dans chacune des flammes. Du fait d'un manque de sensibilité de notre détecteur FID, notons que dans la **Flamme 1** seuls le méthane, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, le propène et l'acétaldéhyde ont pu être mesurés. L'éthanol, le 2-propène-1-ol (alcool allylique), le 2-pentène (Z), le 2-pentène (E), le 1-pentène, le méthyle vinyle cétone, le 1-héxanol, et le MB2D (crotonate de méthyle) ont été détectés à l'état de trace par CPG/FID mais n'ont pu être quantifiés.

Chapitre II : Etude expérimentale de l'oxydation du Butanoate de méthyle

Espèce chimique	Formule brute	Fraction molaire maximale			
		Flamme 2	Flamme 3	Flamme 4	Flamme 5
Méthane	CH ₄	7,01.10 ⁻⁰²	1,82.10 ⁻⁰²	3,32.10 ⁻⁰²	2,53.10 ⁻⁰²
Monoxyde de carbone	CO	7,25.10 ⁻⁰²	8,99.10 ⁻⁰²	6,61.10 ⁻⁰²	9,85.10 ⁻⁰²
Dioxyde de carbone	CO ₂	9,54.10 ⁻⁰²	9,24.10 ⁻⁰²	6,95.10 ⁻⁰²	6,41.10 ⁻⁰²
Propène	C ₃ H ₆	1,25.10 ⁻⁰⁴	9,85.10 ⁻⁰³	1,78.10 ⁻⁰⁴	2,11.10 ⁻⁰⁴
Acétaldéhyde	CH ₃ CHO	8,27.10 ⁻⁰⁵	1,46.10 ⁻⁰⁴	1,53.10 ⁻⁰³	2,14.10 ⁻⁰⁴
Méthyle formate	CH ₃ OCHO	4,63.10 ⁻⁰⁵	9,90.10 ⁻⁰⁵	5,04.10 ⁻⁰⁵	9,64.10 ⁻⁰⁵
Isobutane	IC ₄ H ₁₀	1,63.10 ⁻⁰⁵	4,14.10 ⁻⁰⁵	7,92.10 ⁻⁰⁶	1,64.10 ⁻⁰⁵
1,3-Butadiène	1,3-C ₄ H ₆	1,22.10 ⁻⁰⁵	1,45.10 ⁻⁰⁵	1,23.10 ⁻⁰⁵	1,49.10 ⁻⁰⁵
1-butène	1-C ₄ H ₈	1,51.10 ⁻⁰⁴	2,65.10 ⁻⁰⁴	1,04.10 ⁻⁰⁴	2,21.10 ⁻⁰⁴
2-Butène	2-C ₄ H ₈	1,29.10 ⁻⁰⁵	3,00.10 ⁻⁰⁵	1,55.10 ⁻⁰⁵	2,79.10 ⁻⁰⁵
Butane	C ₄ H ₁₀	2,47.10 ⁻⁰⁵	5,41.10 ⁻⁰⁵	2,27.10 ⁻⁰⁵	3,87.10 ⁻⁰⁵
2-Propenal (Acroléine)	C ₃ H ₃ CHO	5,07.10 ⁻⁰⁶	1,40.10 ⁻⁰⁵	1,11.10 ⁻⁰⁵	9,61.10 ⁻⁰⁶
Propanal	C ₂ H ₅ CHO	9,08.10 ⁻⁰⁵	4,17.10 ⁻⁰⁴	1,81.10 ⁻⁰⁴	1,76.10 ⁻⁰⁴
Acétone	CH ₃ COCH ₃	1,34.10 ⁻⁰⁴	2,03.10 ⁻⁰⁴	1,51.10 ⁻⁰⁴	1,83.10 ⁻⁰⁴
ME (Acétate de méthyle)	C ₃ H ₆ O ₂	1,34.10 ⁻⁰³	1,25.10 ⁻⁰³	1,72.10 ⁻⁰³	2,20.10 ⁻⁰³
MP2D (Acrylate de méthyle)	C ₄ H ₆ O ₂	1,27.10 ⁻⁰³	2,76.10 ⁻⁰³	1,28.10 ⁻⁰³	2,54.10 ⁻⁰³
MP (Propanoate de méthyle)	C ₄ H ₈ O ₂	3,11.10 ⁻⁰⁴	6,16.10 ⁻⁰⁴	5,78.10 ⁻⁰⁴	8,53.10 ⁻⁰⁴
2-MéthyleMP (Isobutyrate de méthyle)	C ₅ H ₁₀ O ₂	3,65.10 ⁻⁰⁴	5,02.10 ⁻⁰⁴	4,78.10 ⁻⁰⁴	4,98.10 ⁻⁰⁴
2-MéthyleMP2D (Méthacrylate de méthyle)	C ₅ H ₈ O ₂	3,12.10 ⁻⁰⁴	3,25.10 ⁻⁰⁴	4,45.10 ⁻⁰⁴	1,03.10 ⁻⁰³
MB3D (Buténoate-3-méthyle)	C ₅ H ₈ O ₂	1,08.10 ⁻⁰⁴	3,17.10 ⁻⁰⁴	1,83.10 ⁻⁰⁴	5,38.10 ⁻⁰⁴
MB (Butanoate de méthyle)	C ₅ H ₁₀ O ₂	1,95.10 ⁻⁰²	2,22.10 ⁻⁰²	1,51.10 ⁻⁰²	2,63.10 ⁻⁰²

Tableau II.3 : Récapitulatif des espèces chimiques mesurées dans les flammes CH₄/MB/O₂/N₂ par CPG/TCD/FID.

3. LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION INFRAROUGE À TRANSFORMÉE DE FOURIER (IRTF)

Les analyses effectuées par spectroscopie d'absorption InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) ont permis de compléter la base de données expérimentale obtenue par CPG. L'objectif était d'abord d'accéder au profil d'évolution de la fraction molaire de l'eau, difficilement accessible par CPG. Les profils d'évolution des espèces telles que le CH₄, CO et CO₂ ont également pu être mesurés par IRTF et comparés à ceux obtenus par CPG.

3.1. Le principe de la technique

La spectrométrie d'absorption IRTF est une technique d'analyse basée sur les interactions lumière – matière et plus particulièrement dans notre cas sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par les espèces gazeuses à analyser. Le schéma de principe classique d'un spectromètre à transformée de Fourier est présenté sur la **Figure II.6**.

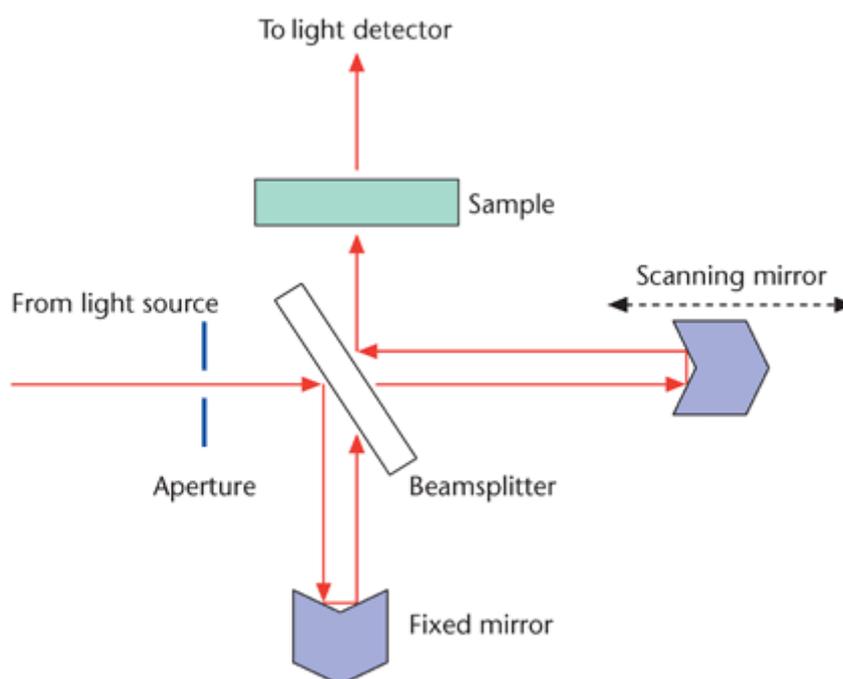


Figure II.6 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre d'absorption InfraRouge à Transformée de Fourier (Klaus et Carsten (2010)).

Le faisceau provenant de la source infrarouge est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile.

Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives sont générées en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi par les deux miroirs vers l'échantillon, où le phénomène d'absorption se produit. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique et interprété.

Le signal du détecteur correspond à un interférogramme, c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Il est ensuite converti en un spectre d'absorption infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier (**Figure II.7**).

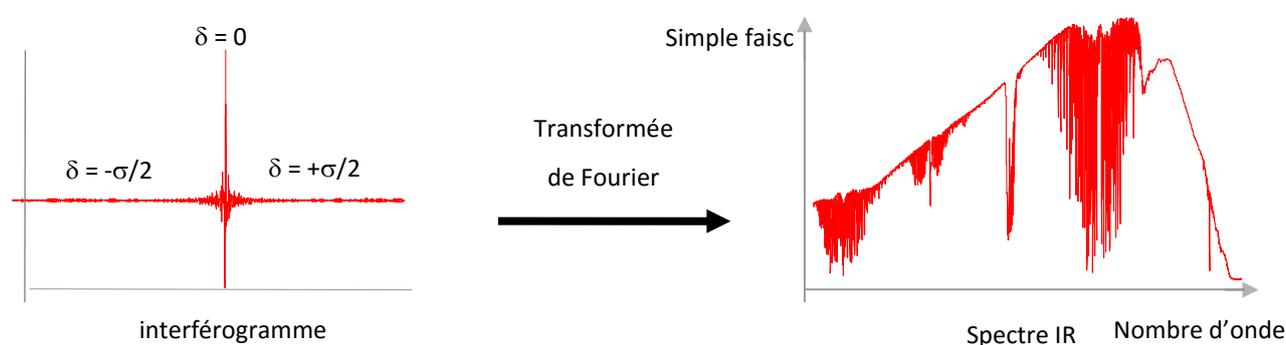


Figure II.7 : Exemple d'un interférogramme converti en spectre infrarouge.

Le principe de la mesure quantitative d'une espèce grâce à cette technique est basé sur la loi de Beer-Lambert reliant l'absorbance $A(\lambda)$ de l'échantillon à sa concentration molaire (C).

$$A(\lambda) = \varepsilon_{\lambda} \cdot l \cdot C \quad \text{Equation II.3}$$

Avec :

$A(\lambda)$: Absorbance à la longueur d'onde λ du composé i ;

l : Longueur du chemin optique (cm) ;

ε_{λ} : Coefficient d'extinction molaire de l'espèce i à la longueur d'onde λ ($\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) ;

C : Concentration du composé i ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$).

Notons que cette loi n'est vérifiée que dans le cas de milieux optiquement minces c'est-à-dire lorsque la condition $\varepsilon_{\lambda} \cdot l \cdot C \ll 1$ est respectée.

L'absorbance $A(\lambda)$ peut aussi être définie à partir de la mesure de l'intensité initiale $I_0(\lambda)$ du rayonnement à la longueur d'onde λ , et de la mesure de l'intensité $I(\lambda)$ de ce même rayonnement en sortie d'échantillon à la longueur d'onde λ :

$$A(\lambda) = \log\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) \quad \text{Equation II.4}$$

Le spectre obtenu quand la cellule gaz est vide est appelé «Background» (**Figure II.8**). Lors de l'analyse des prélèvements issus de la flamme, l'acquisition du background est effectuée au préalable afin de corriger le signal du bruit de fond.

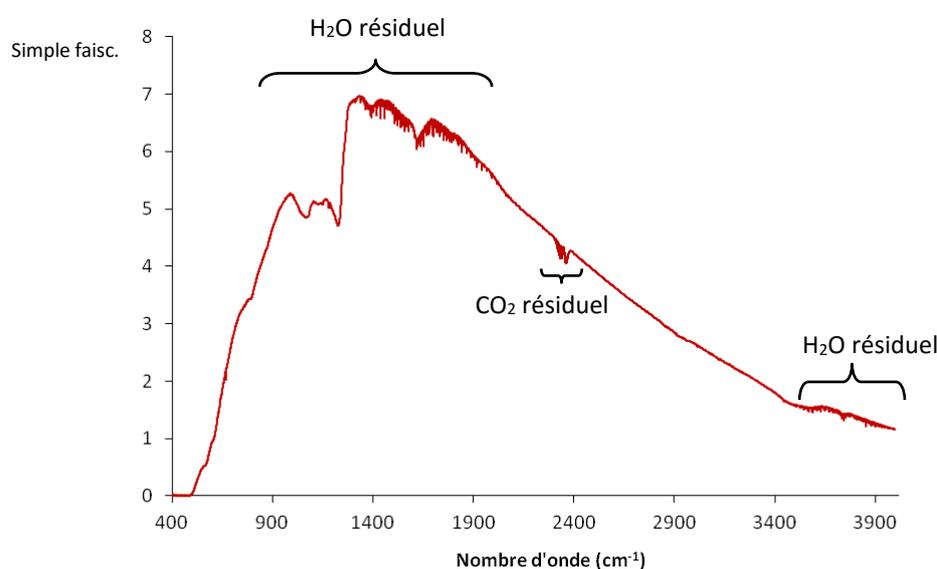


Figure II.8 : Exemple de background obtenu par spectroscopie IRTF.

3.2. Le dispositif d'analyse

Le dispositif utilisé dans cette étude est un spectromètre NEXUS THERMO-OPTEK (domaine spectral : 400 - 4000 cm^{-1}). Il comprend une source Globar IR 9600 - 50 cm^{-1} , une séparatrice Ge/KBr 7400 - 350 cm^{-1} , ainsi qu'un détecteur DTGS 12500 - 350 cm^{-1} bénéficiant d'une résolution optimale de 0,1 cm^{-1} . Ce spectromètre est piloté par le logiciel OMNIC 32. Le schéma du dispositif expérimental d'analyse des échantillons gazeux par IRTF est présenté sur la **Figure II.9**.

Le spectromètre IRTF est couplé à une cellule gaz thermostatée d'un volume de 2 litres. Cette dernière est composée d'un tube en inox fermé à ses extrémités par deux miroirs concaves

(revêtement de surface Au). Les deux miroirs permettent d'effectuer des mesures d'absorption multi-passages sur un trajet optique global de 10 m. L'extrémité basse de la cellule est équipée de fenêtres optiques en ZnSe permettant l'entrée et la sortie du faisceau infrarouge.

Le prélèvement des échantillons gazeux au sein de la flamme est effectué par l'intermédiaire de la même microsonde que celle utilisée pour les mesures par CPG. La cellule gaz est connectée à la microsonde et à une pompe à vide par l'intermédiaire de deux vannes d'entrée/sortie situées sur sa partie supérieure. La pompe à vide permet de purger la cellule gaz et de maintenir une dépression dans l'ensemble du réseau afin d'assurer le prélèvement.

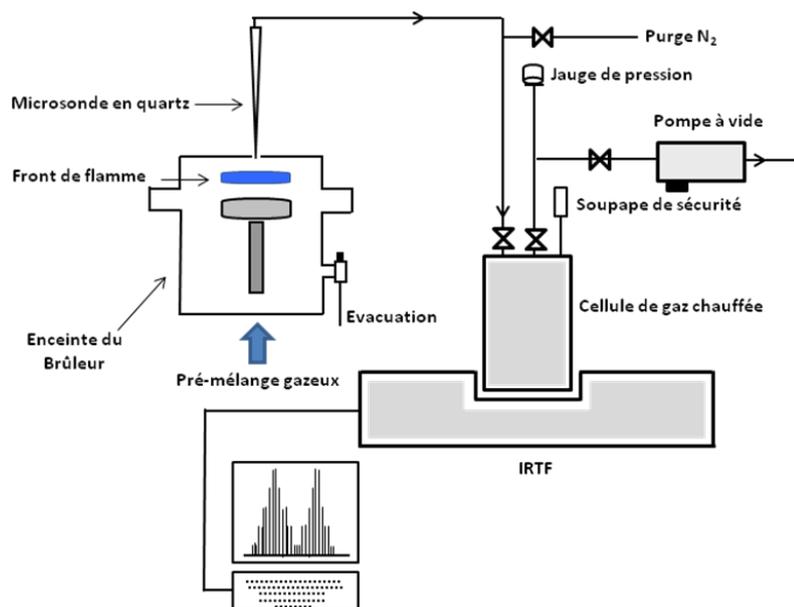


Figure II.9 : Dispositif expérimental d'analyse IRTF et couplage avec l'enceinte de combustion.

L'échantillon gazeux prélevé dans la flamme à l'aide de la microsonde est acheminé par détente vers la cellule gaz pour y être analysé. La pression dans la cellule gaz est mesurée à l'aide d'une jauge capacitive (Pfeiffer Vaccum CMR 362 ; 0 - 110 mbar). La cellule gaz et les lignes de prélèvement sont chauffées respectivement à 100°C et 80°C afin d'éviter tout point froid et risque de condensation.

3.3. Les paramètres d'analyse

Avant de réaliser les mesures par IRTF, il est nécessaire de définir correctement les paramètres opératoires. Parmi ces derniers, citons notamment la pression de la cellule gaz, les

paramètres propres au fonctionnement du dispositif IRTF, ainsi que le choix des zones spectrales pour chacune des espèces chimiques.

Le choix d'une valeur de la pression d'utilisation de la cellule gaz constitue une première étape dans la détermination de ces paramètres. Elle doit répondre à différents critères que l'on peut rappeler ici :

- être suffisamment élevée pour pouvoir bénéficier d'une bonne sensibilité lors des mesures ;
- être compatible avec la pression régnant dans l'enceinte de combustion ;
- ne pas induire de problèmes de condensation de vapeur d'eau ;
- dans l'idéal, permettre une évolution linéaire du signal en fonction de la concentration des espèces chimiques analysées.

En prenant en compte ces différents critères, le choix a été fait de travailler avec une pression de 30 Torr.

La mise en œuvre d'un dispositif IRTF nécessite également l'ajustement des paramètres de fonctionnement propres à l'appareil. Les valeurs retenues pour les principaux paramètres du dispositif sont regroupées dans le **Tableau II.4**.

Température de cellule	100 °C
Nombre de scan par acquisition	20
Gain du détecteur	8
Résolution	1 cm ⁻¹
Vitesse du miroir mobile	0,1581 cm/s
Taux d'ouverture de la source infrarouge	34%
Longueur du trajet optique	10 m

Tableau II.4 : Paramètres d'analyse des espèces gazeuses par spectroscopie IRTF.

L'analyse d'un échantillon gazeux prélevé dans la **Flamme 1** à 1 mm au-dessus du brûleur montre un spectre d'absorption représentatif de nos milieux réactionnels avec une bonne identification des bandes d'absorptions des différentes espèces (**Figure II.10**).

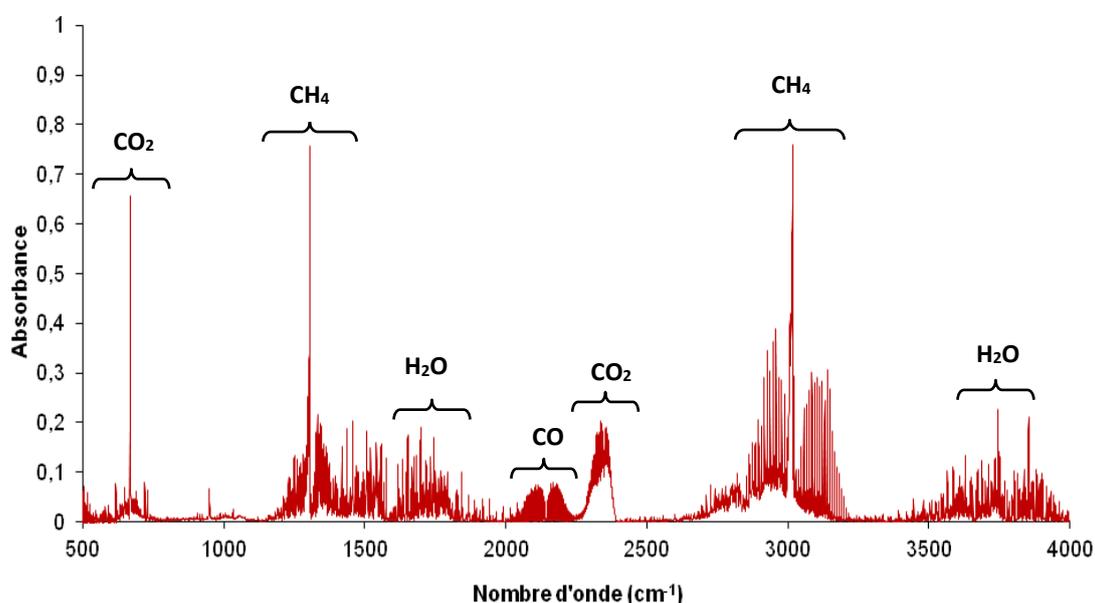


Figure II.10 : Spectre d'absorption infrarouge obtenu dans la zone réactionnelle de la Flamme 1 (CH₄/O₂/N₂).

Cependant, lors de l'analyse des flammesensemencées avec du MB, on constate la présence d'interférences spectrales (**Figure II.11**) au niveau des bandes d'absorption de CH₄, CO et H₂O. Ces interférences doivent être prises en compte afin de définir précisément les zones spectrales à retenir pour la mesure de chacune de ces quatre espèces.

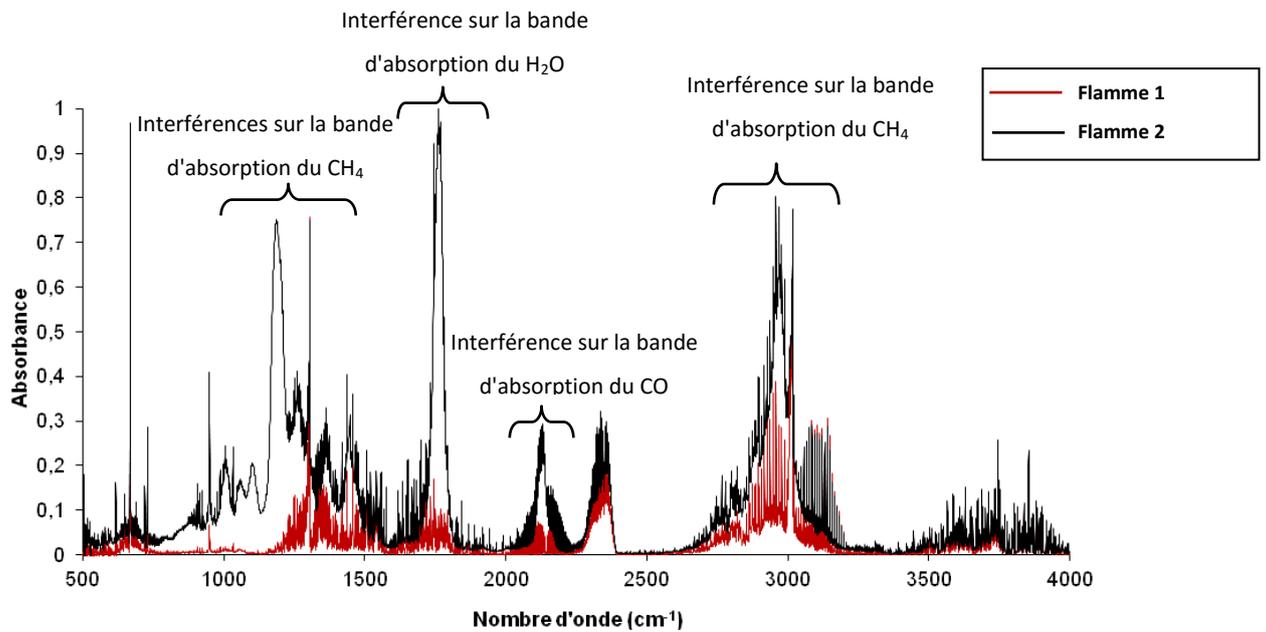


Figure II.11 : Comparaison des spectres IRTF obtenus dans la zone réactionnelle des **Flamme 1** (100% CH₄/O₂/N₂) et **2** (80% CH₄/20% MB/O₂/N₂).

Pour expliquer les interférences observées dans la **Flamme 2** enssemencée en MB, nous avons superposé un spectre d'absorption du MB et le spectre obtenu dans la zone réactionnelle de cette **Flamme 2** (**Figure II.12**). Le résultat montre effectivement que le MB interfère avec le CH₄ dans les zones spectrales 1000cm⁻¹ - 1500cm⁻¹ et 2700 cm⁻¹ - 3050 cm⁻¹, mais également avec l'eau dans la zone 1550 cm⁻¹ - 2000 cm⁻¹. Aucune interférence n'a été observée dans la bande d'absorption du CO₂ comprise entre 2100 cm⁻¹ et 2500 cm⁻¹. D'autre part, le pic d'interférence observé avec la bande d'absorption caractéristique du CO entre 2050 cm⁻¹ - 2200 cm⁻¹ n'a pas pu être identifié.

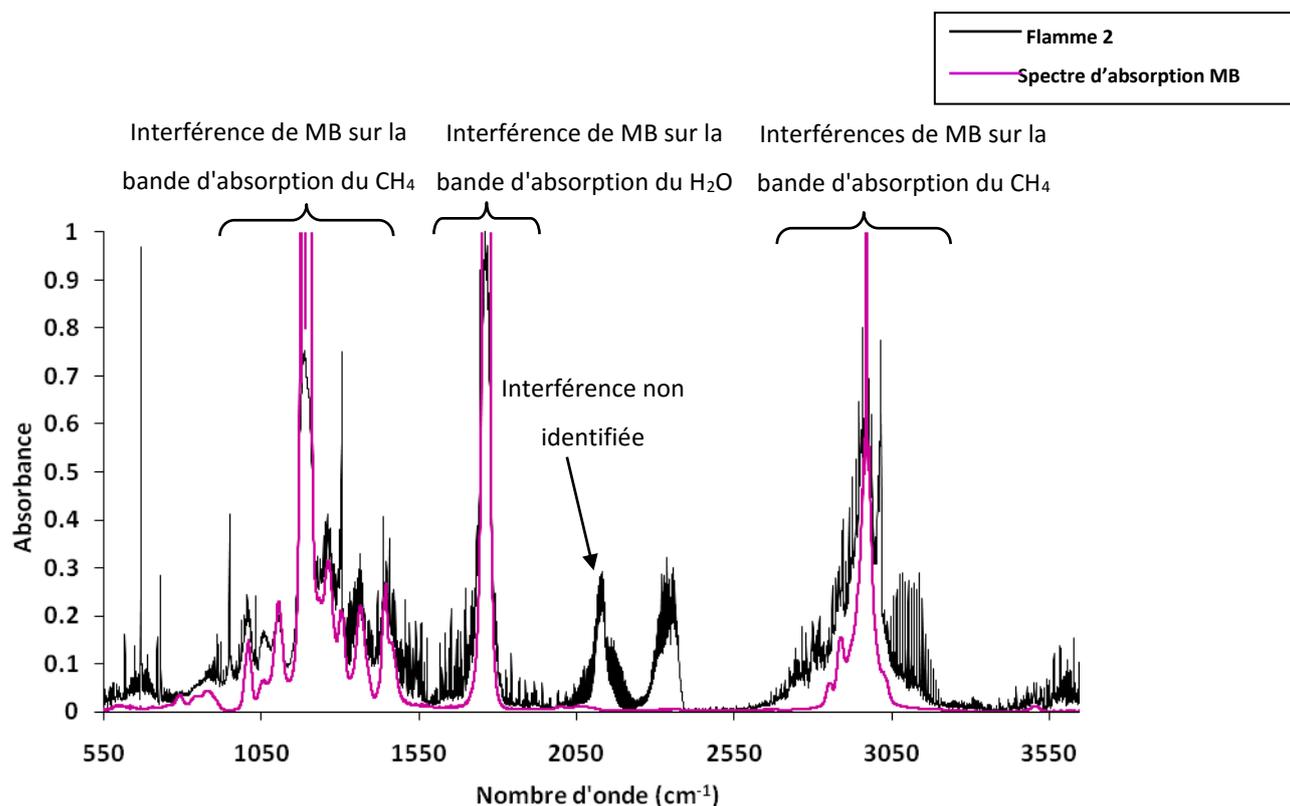


Figure II.12 : Comparaison du spectre d'absorption infrarouge du MB avec celui obtenu dans la zone réactionnelle de la Flamme 2 (80% CH₄/20% MB/O₂/N₂).

En prenant en compte ces interférences, nous avons défini pour chaque composé à analyser une zone spectrale appropriée (**Tableau II.5**). La **Figure II.13** présente les spectres d'absorption infrarouge du CH₄, CO₂, CO et H₂O.

Composé	Zone spectrale retenue
CH ₄	3141 cm ⁻¹ - 3194 cm ⁻¹
CO ₂	2276 cm ⁻¹ - 2394 cm ⁻¹
CO	2066 cm ⁻¹ - 2083 cm ⁻¹
H ₂ O	1673 cm ⁻¹ - 1692 cm ⁻¹

Tableau II.5 : Zones spectrales utilisées pour l'analyse du CH₄, CO₂, CO et H₂O par spectroscopie IRTF.

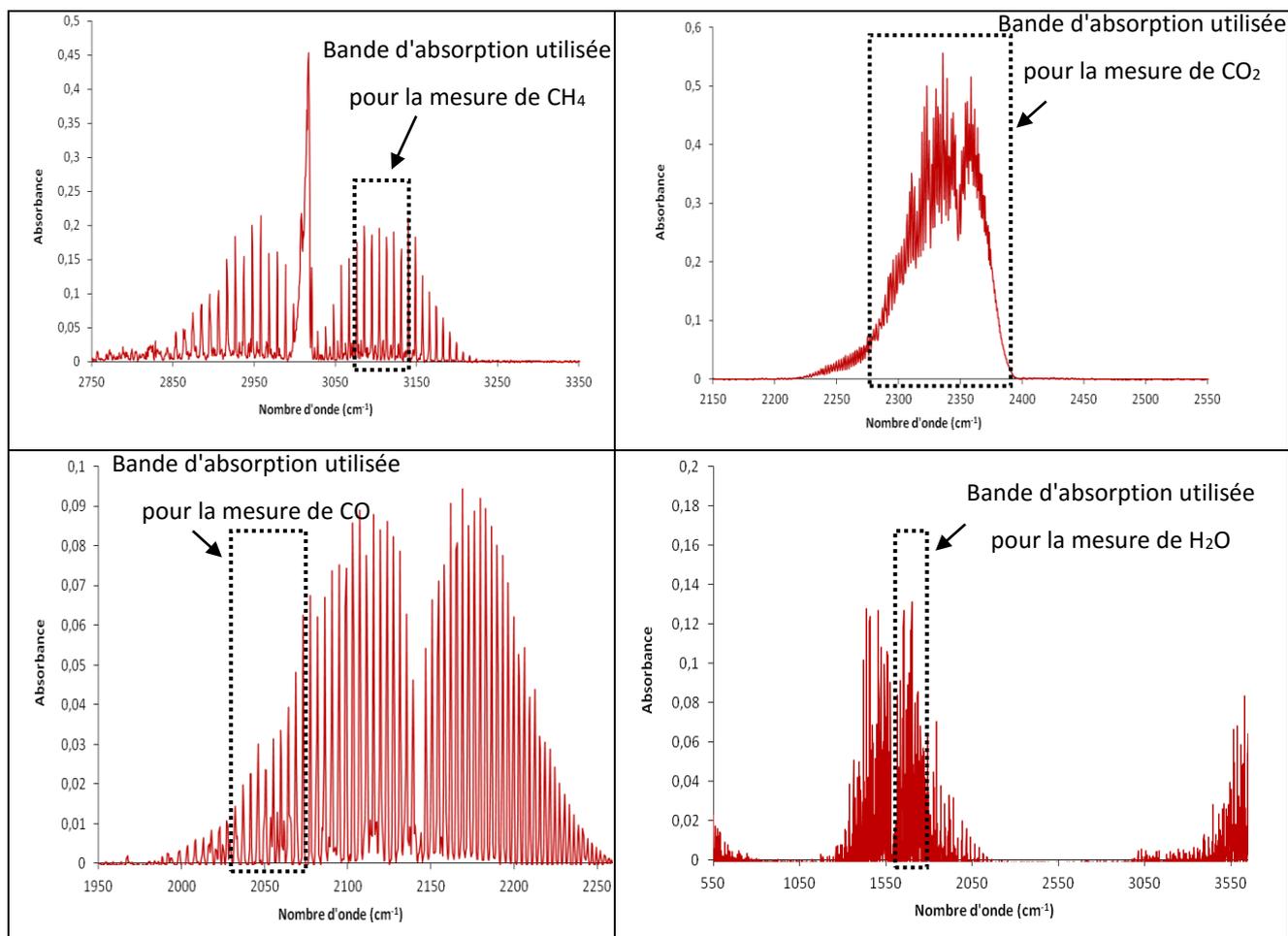


Figure II.13 : Zones spectrales d'absorption du CH_4 (2750 cm^{-1} - 3350 cm^{-1}), du CO_2 (2150 cm^{-1} - 2550 cm^{-1}), CO (1950 cm^{-1} - 2250 cm^{-1}) et H_2O (550 cm^{-1} - 4000 cm^{-1}) obtenu dans des mélanges étalons N_2 - 2% CH_4 ou 2% O_2 , ou 2% CO ou 2% H_2O .

3.4. Etalonnage des espèces analysées

Dans les milieux optiquement minces (voir 3.1), l'absorbance du rayonnement infrarouge est reliée à la concentration de l'espèce par la loi de Beer-Lambert (**Equation II.3**). Cependant le coefficient d'extinction molaire n'étant pas facilement accessible, il est nécessaire d'établir une courbe d'étalonnage $A(\lambda) = f(C)$ afin de pouvoir s'affranchir de ce terme. Cette approche permet également de pouvoir prendre en compte une éventuelle perte de linéarité de l'évolution de l'absorption en fonction de la concentration. Les courbes de calibrage sont obtenues à l'aide de mélanges étalons de compositions et concentrations connues préparés dans l'azote. Les mélanges contenant la vapeur d'eau ont été préparés au moyen de la méthode des pressions partielles.

La **Figure II.14** présente les courbes de calibrage obtenues pour les espèces CH₄, CO, CO₂ et H₂O. Contrairement à ce qui était attendu, nous n'avons pas obtenu de résultats vérifiant la loi de Beer-Lambert. Ces résultats sont surprenants et ne sont pas cohérents avec des mesures réalisées au laboratoire dans des conditions expérimentales similaires et avec le même dispositif IRTF (de Ferrière (2008), Delicat (2012)). Malheureusement, aucune explication n'a pu être apportée pour justifier ce comportement même si la vétusté du dispositif (source IR et détecteur) pourrait en être la cause.

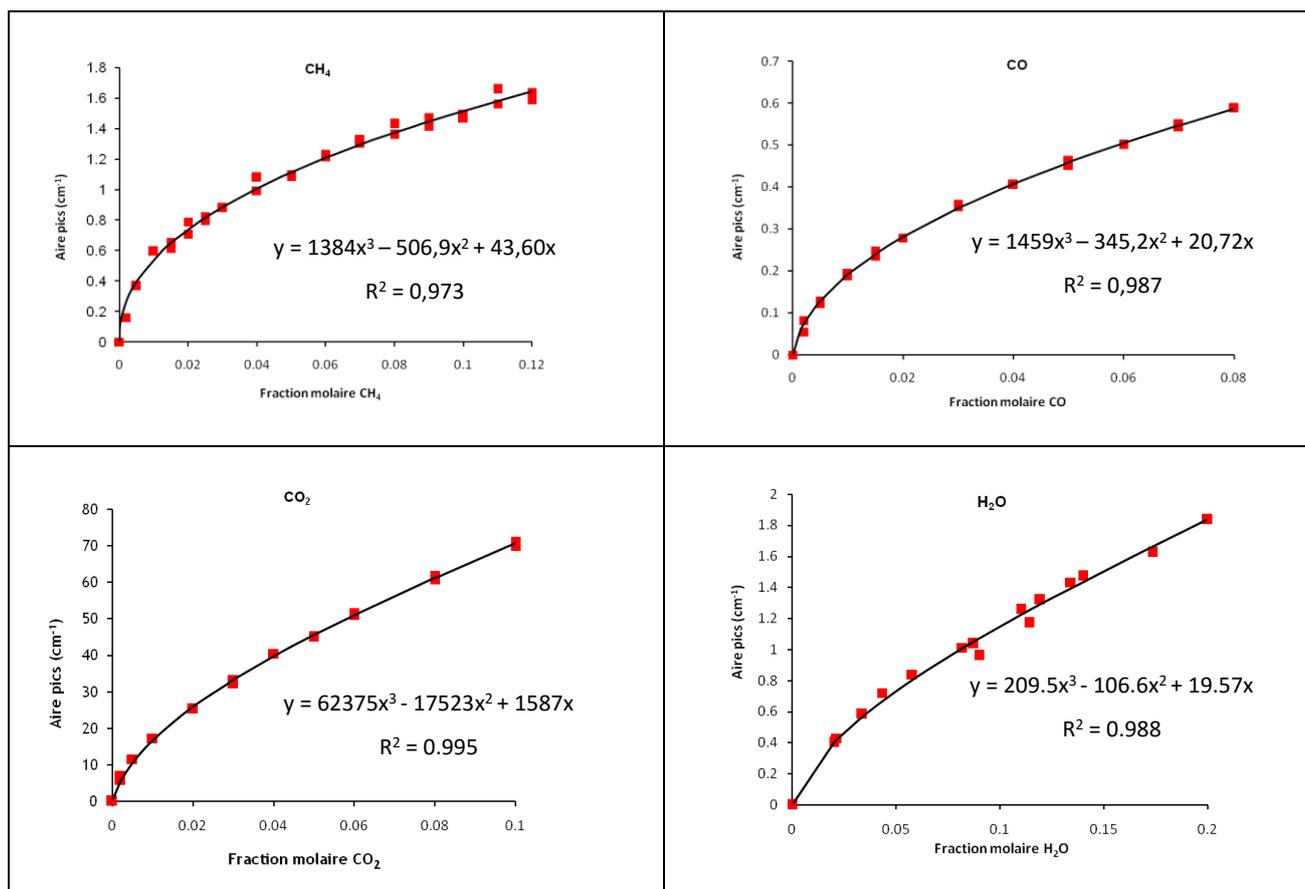


Figure II.14 : Courbes d'étalonnages des espèces CH₄, CO, CO₂ et H₂O obtenues par spectroscopie IRTF avec une pression dans la cellule gaz de 30 Torr.

3.5. Bilan des espèces mesurées par IRTF et comparaison avec les mesures réalisées par CPG

Dans cette partie, nous présentons les profils de fractions molaires des espèces CH₄, CO, CO₂ et H₂O obtenus en fonction de la hauteur au brûleur (HAB) par IRTF dans la **Flamme 1** (**Figure II.15**). Les profils des espèces CH₄, CO et CO₂ ont également été mesurés par CPG, ce qui a permis d'effectuer une comparaison entre les deux approches expérimentales.

Nous observons un accord très satisfaisant entre les mesures CPG et IRTF pour le méthane. Par contre, même si l'allure des profils est similaire pour les deux approches expérimentales dans le cas de CO et CO₂, un désaccord significatif est obtenu au niveau quantitatif. Il est difficile d'expliquer ce désaccord même si la tendance serait plutôt de remettre en cause les mesures IRTF.

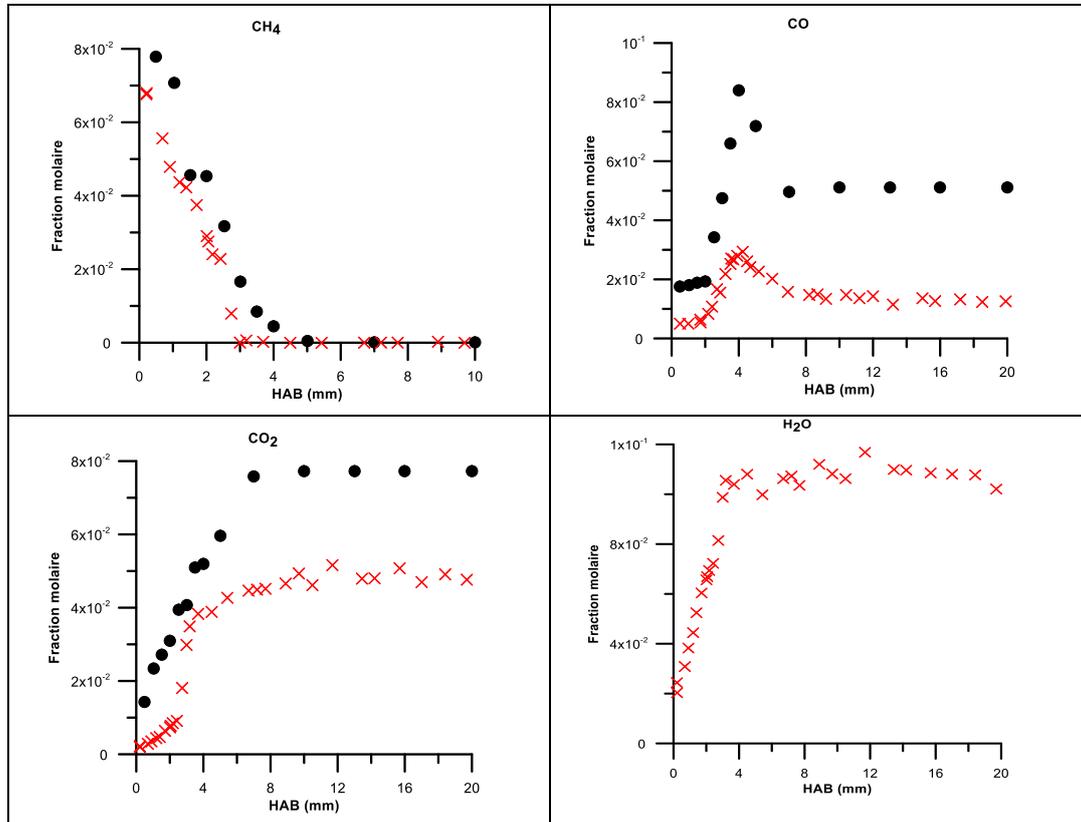


Figure II.15 : Profils d'évolution des espèces CH₄, CO, CO₂ et H₂O obtenus par IRTF et CPG dans la Flamme 1 (× IRTF, • CPG).

Au vu de ces écarts, et même si l'accord est satisfaisant dans le cas du méthane, nous avons souhaité mettre en œuvre une autre approche pour quantifier le profil de l'eau obtenu par IRTF. Pour cela, nous avons raisonné à partir des bilans en éléments carbone (C) et hydrogène (H) (**Equation II.5**). En effet, à une position (h) dans la flamme, le rapport hydrogène / carbone (H/C) doit présenter la même valeur que celle caractéristique du mélange initial alimentant le brûleur(0). La fraction molaire maximale de H₂O dans les gaz brûlés peut alors être exprimée à partir de cette expression.

$$\left[\frac{\sum_k n_k(H) \cdot \chi_k}{\sum_k n_k(C) \cdot \chi_k} \right]_0 = \left[\frac{\sum_k n_k(H) \cdot \chi_k}{\sum_k n_k(C) \cdot \chi_k} \right]_h \quad \text{Equation II.5}$$

Avec :

χ_k : Fraction molaire du composé k

$n_k(A)$: Nombre d'atomes A dans le composé K

La fraction molaire de H₂O dans les gaz brûlés dans les flammes CH₄/MB/O₂/N₂ peut alors être obtenue par l'équation suivante :

$$X_{H_2O} = \frac{[(4(\chi_{CH_4})_0 + 10(\chi_{MB})_0)(\chi_{CO_2} + \chi_{CO})] - [(\chi_{OH} + \chi_H + 2\chi_{H_2})(\chi_{CH_4})_0 + 5(\chi_{MB})_0]}{2((\chi_{CH_4})_0 + 5(\chi_{MB})_0)}$$

Equation II.6

Dans cette relation, les termes $(\chi_{CH_4})_0$ et $(\chi_{MB})_0$ correspondent aux fractions molaires de ces deux espèces dans le mélange initial alimentant le brûleur. Leurs valeurs sont spécifiques pour chacune des quatre flammes CH₄/MB/O₂/N₂. Pour les valeurs des fractions molaires de CO₂ et CO, nous avons fait le choix d'utiliser celles issues des mesures réalisées par CPG. Par contre, nous n'avons malheureusement pas pu mesurer les espèces H, OH et H₂. Afin de prendre en compte leurs fractions molaires dans l'**Equation II.6**, nous avons donc utilisé les valeurs issues de la modélisation. Trois modèles (Gail et al. (2007) ; Dooley et al. (2008) ; Hakka et al. (2009)) ont été testés dans ce travail (voir **chapitre IV**). Un écart de 6% à 10% a été trouvé entre les différentes valeurs de fractions molaires de H, OH et H₂ calculées au moyen de chacun des trois modèles. Nous avons fait le choix de calibrer H₂O à partir des valeurs issues du modèle de Dooley et al. (2008).

La **Figure II.16** présente, pour les cinq flammes étudiées, la comparaison des profils d'évolution de l'eau calibrés par cette approche, avec ceux obtenus par modélisation. Les résultats montrent que cette approche de calibrage du profil de l'eau en utilisant la méthode du bilan élémentaire, donne des résultats satisfaisants pour les **Flammes 1, 2**. On note cependant un écart de l'ordre de 30% pour les **Flammes 3, 4 et 5**, et ceci quel que soit le mécanisme considéré. Même si l'accord global reste discutable, nous avons fait le choix de conserver ce mode de calibrage pour l'eau.

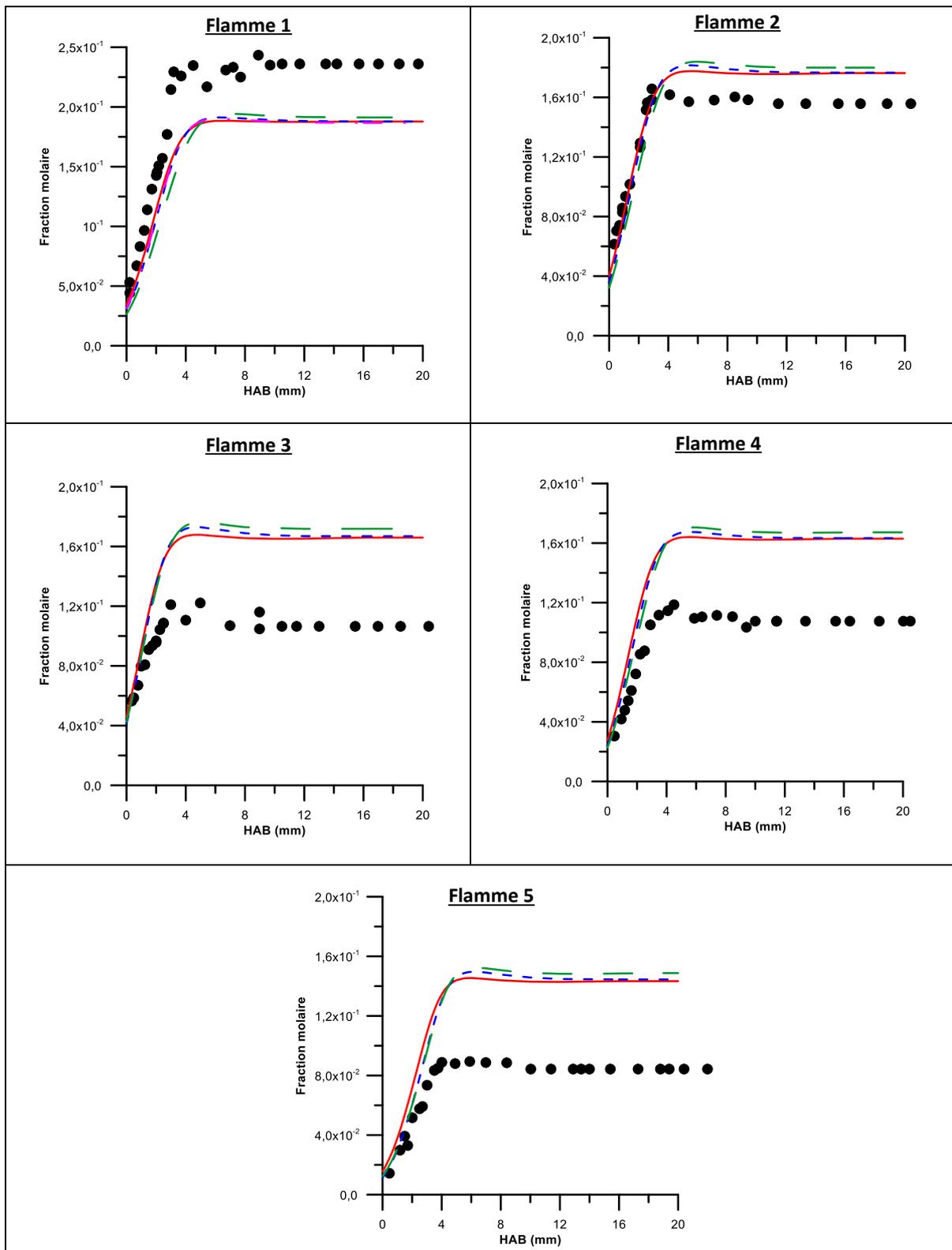


Figure II.16 : Profils d'évolution de H₂O dans les cinq flammes d'étude : comparaison avec 3 modèles de référence

(• Expérience ; — Dooley et al. (2008) ; - - - Gail et al. (2007) ; - - - Hakka et al (2009)).

4. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE DES RÉSULTATS

Pour valider les résultats expérimentaux obtenus lors de l'analyse de structures de flamme, il est nécessaire d'établir un bilan élémentaire global à partir des espèces chimiques qui ont pu être mesurées. Dans le cas de notre étude, l'absence de la mesure de H_2 , ainsi que le manque d'informations sur certaines espèces intermédiaires telles que les espèces en C_2 , ne nous permettent pas d'établir ce bilan de façon rigoureuse.

D'autre part, la validation de modèles cinétiques détaillés est tributaire des résultats expérimentaux ; il est donc important d'évaluer les incertitudes associées à ces résultats pour pouvoir évaluer la précision des modèles. Dans notre cas, la précision des différents éléments constitutifs du dispositif expérimental ainsi que les incertitudes directement liées aux systèmes analytiques et à leur utilisation constituent les principales sources d'erreurs.

Pour les cinq flammes $CH_4/MB/O_2/N_2$ que nous avons étudiées, l'établissement des profils de fractions molaires des espèces a été effectué 2 fois en partant des gaz brûlés jusqu'au poreux. La comparaison des deux séries de mesures pour toutes les espèces se caractérise par une très bonne reproductibilité ($\pm 1\%$), et ceci pour les cinq flammes.

Au vu de tous les éléments constituant le dispositif expérimental, il est certain que les sources d'erreurs potentielles sont nombreuses. Par exemple, on peut considérer que la précision sur la composition du mélange gazeux alimentant le brûleur est directement liée à la précision des débitmètres ($\pm 1\%$) ainsi qu'à leur mise en œuvre et utilisation. Malgré toutes les précautions prises (étalonnage des débitmètres, précision des dispositifs de contrôle (capteurs de pression $\pm 0,1$ Torr), méthode de prélèvement, etc.) il est difficile d'affirmer avec certitude que les débits réels des réactifs correspondent précisément à ceux que l'on souhaite imposer et qui répondent à nos conditions de flamme souhaitées. La phase de calibrage en concentration absolue des profils d'évolution d'espèces constitue également une importante source d'erreurs : précision sur la composition des mélanges étalons, stabilité du détecteur entre les différentes phases de calibrage ... La phase de prélèvement des échantillons gazeux par microsonde peut également perdre son caractère représentatif et fausser les mesures : perturbation du milieu réactionnel, positionnement réel du volume échantillonné ($\pm 50 \mu m$), précision sur la quantité de gaz effectivement prélevée ...

Une autre source d'erreur est directement liée aux systèmes d'analyse utilisés (IRTF et CPG). Plusieurs facteurs peuvent être mis en cause dans ce cas : erreurs sur l'interprétation des résultats (intégration des pics $\pm 5\%$), incertitude sur les mélanges étalons ($\pm 3\%$), sur la pression d'injection des gaz ($\pm 0,2\%$), la qualité de résolution spectrale (IRTF) et temporelle (CPG) du signal mesuré, ...

Finalement, en tenant compte de tous ces paramètres, on peut estimer que l'ordre de grandeur des incertitudes globales sur les mesures expérimentales par CPG et IRTF est de l'ordre de $\pm 20\%$.

5. LA FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER (LIF)

La Fluorescence Induite par Laser (LIF) est une technique locale non intrusive car elle ne perturbe pas l'écoulement des gaz ni la température du milieu sondé. Elle est parfaitement adaptée à l'étude des flammes laminaires stabilisées à basse pression du fait de sa très bonne résolution spatiale, de sa sélectivité et de sa très grande sensibilité. Elle permet de mesurer d'une part des espèces radicalaires et minoritaires à faible durée de vie, et d'autre part la température du milieu réactionnel en régime stationnaire.

Plusieurs équipes de recherche utilisent cette technique pour la mesure d'espèces minoritaires dans les flammes laminaires telles que le monoxyde d'azote (NO), le radical hydroxyle (OH) ou bien le radical CH. Ceci est possible grâce à la relative facilité de mise en œuvre de cette technique, ainsi qu'à l'existence de bases de données spectroscopiques détaillées permettant l'analyse et l'interprétation des résultats.

Dans ce travail, nous avons utilisé la LIF pour mesurer dans nos flammes d'étude les profils de population relative de NO (non mesurable par CPG ou par IRTF dans nos conditions expérimentales) ainsi que la température (cf : **Chapitre III**). Dans ce chapitre, sont présentés le principe de la méthode ainsi que le dispositif expérimental mis en œuvre.

5.1. Principe de la LIF

Comme tout diagnostic optique, la LIF est une méthode basée sur l'interaction rayonnement-matière. Elle consiste à exciter une espèce choisie d'un état électronique inférieur vers un état supérieur par absorption d'un rayonnement laser de longueur d'onde spécifique. Le signal de fluorescence correspond au rayonnement que va émettre spontanément l'espèce excitée au cours

de sa relaxation vers les états d'énergie inférieure. La détection et l'analyse du signal de fluorescence permettent d'exprimer la densité de population du niveau d'énergie rovibronique sondé, et d'en déduire la concentration relative de l'espèce considérée.

Il est possible de schématiser le principe de la LIF en considérant un modèle simple à deux niveaux d'énergie (**Figure II.17**). Le niveau 1 représente l'état rovibronique fondamental et le niveau 2 correspond à l'état rovibronique excité.

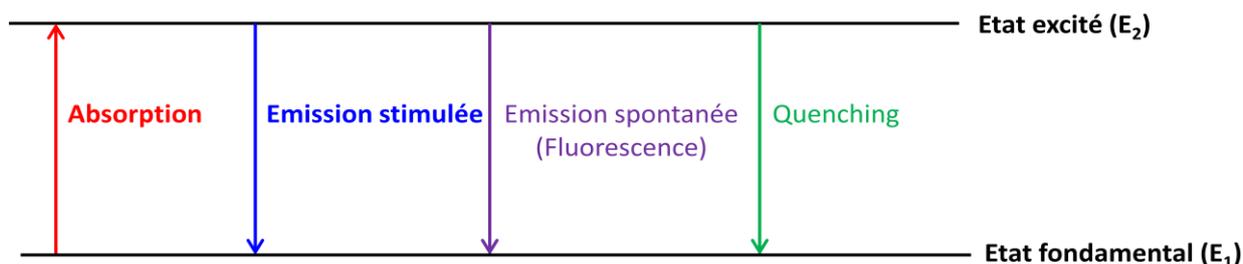


Figure II.17 : Principe de la fluorescence induite par laser selon un schéma simplifié à deux niveaux.

Dans un modèle à deux niveaux, on considère qu'à tout instant t , la molécule ne peut occuper que l'un de ces deux niveaux d'énergie (E_1 et E_2). Les molécules présentes initialement sur le niveau fondamental sont excitées vers un niveau rovibronique spécifique par absorption des photons d'excitation. Les molécules ainsi excitées vont redescendre vers le niveau fondamental via plusieurs voies de transfert énergétique : émission stimulée, émission spontanée et le processus de désexcitation collisionnelle (quenching) (**Figure II.17**).

L'émission stimulée représente le processus de relaxation des molécules excitées vers le niveau fondamental simultanément avec l'absorption des photons.

L'émission spontanée correspond au rayonnement qu'émettent spontanément les molécules excitées au cours de leur relaxation radiative vers les états niveaux d'énergie inférieure. La probabilité que les molécules redescendent dans l'état fondamental est représentée par le coefficient d'Einstein d'émission A_{21} .

Le transfert d'énergie par collision (quenching) est un phénomène de désexcitation non radiatif. En effet, les molécules présentes dans un niveau excité peuvent relaxer vers un niveau inférieur par collision avec les autres partenaires de collision présents dans le milieu.

La variation de la densité de population N_2 sur le niveau excité E_2 , lors de l'impulsion laser, s'exprime selon l'expression suivante :

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = \underbrace{N_1(t)B_{12}U_\nu}_{\text{Absorption}} - \underbrace{N_2(t)B_{12}U_\nu}_{\text{Emission stimulée}} - \underbrace{N_2(t)A_{21}}_{\text{Emission spontanée}} - \underbrace{N_2(t)Q_{21}}_{\text{Quenching}} \quad \text{Equation II.7}$$

Avec :

N_1 : Densité de population du niveau fondamental E_1 (molécule⁻³) ;

N_2 : Densité de population du niveau excité E_2 (molécule⁻³) ;

U_ν : Densité spectrale d'énergie du laser à la fréquence ν (J.s.m⁻³) ;

B_{12} : Coefficient d'Einstein d'absorption (m³.J⁻¹.s⁻²) ;

B_{21} : Coefficient d'Einstein d'émission stimulée (m³.J⁻¹.s⁻²) ;

A_{21} : Coefficient d'Einstein d'émission spontanée (fluorescence) (s⁻¹) ;

Q_{21} : Taux de relaxation collisionnelle (quenching) non radiative (s⁻¹).

En prenant l'origine des temps t_0 au début de l'impulsion laser, et en supposant qu'à l'instant t_0 seul le niveau fondamental est peuplé ($N_1(t=t_0) = N_1^0$) et qu'à tout instant, la population totale N_1^0 se répartit sur les deux niveaux ($N_1^0 = N_1(t) + N_2(t)$), la résolution de l'Equation II.7 conduit à l'expression suivante :

$$N_2 = N_1^0 \frac{B_{12}U_\nu}{(B_{12} + B_{21})U_\nu + A_{21} + Q_{21}} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right) \right) \quad \text{Equation II.8}$$

Le temps de pompage τ_p est défini selon la relation :

$$\tau_p = \frac{1}{(B_{12} + B_{21})U_\nu + A_{21} + Q_{21}} \quad \text{Equation II.9}$$

Le temps de pompage est un paramètre important car c'est à partir de sa valeur qu'il est possible de distinguer deux régimes d'utilisation de la LIF : le régime linéaire en temps, et le régime stationnaire.

Le régime est linéaire en temps si la durée de l'impulsion laser t est petite par rapport à τ_p ($t \ll \tau_p$). Dans ce cas, la densité de population $N_2(t)$ varie linéairement avec le temps et l'Equation II.8 devient :

$$N_2(t) = N_1^0 B_{12} U_\nu t \quad \text{Equation II.10}$$

Le principal avantage de ce régime est qu'il est indépendant du taux de quenching, ce qui permet de s'affranchir des variations de ce dernier dans la flamme. Cependant, le régime linéaire en temps impose de travailler avec de très basses énergies laser ainsi qu'à basse pression afin de valider la condition ($t \ll \tau_p$), ce qui limite fortement son champ d'application.

Le deuxième cas de figure est **le régime stationnaire** où la densité de population du niveau N_2 est indépendante du temps. Dans ces conditions, la durée de l'impulsion laser t est supérieure au temps de pompage ($t \gg \tau_p$). Dans ce cas, l'expression de la densité de population $N_2(t)$ devient :

$$N_2(t) = N_2^{\text{stat}} = N_1^0 B_{12} U_\nu \tau_p \quad \text{Equation II.11}$$

Afin de prendre en compte la dépendance de la population N_2^{stat} en fonction de la densité spectrale d'énergie laser U_ν , on fait intervenir le terme d'énergie de saturation U_ν^S défini selon l'Equation II.12 :

$$U_\nu^S = \frac{A_{21} + Q_{21}}{B_{12} + B_{21}} \quad \text{Equation II.12}$$

L'expression de la population stationnaire N_2^{stat} devient alors :

$$N_2^{\text{stat}} = N_1^0 \frac{B_{12}}{(B_{12} + B_{21}) \left[1 + \frac{U_\nu^S}{U_\nu}\right]} \quad \text{Equation II.13}$$

L'évolution de N_2^{stat} en fonction du rapport $\frac{U_\nu^S}{U_\nu}$ met en évidence deux régimes d'utilisation :

- un régime de saturation
- un régime linéaire en énergie

Le régime de saturation est obtenu lorsque $U_\nu \gg U_\nu^s$ et correspond à un régime idéal car la relation donnant la population N_2^{sat} est non seulement indépendante de U_ν^s (et de Q_{21}), mais aussi indépendante de la densité spectrale d'énergie du laser (**Equation II.14**).

$$N_2^{sat} = \frac{N_1^0 B_{12}}{B_{12} + B_{21}} \quad \text{Equation II.14}$$

Cependant, le régime de saturation repose sur l'hypothèse simplificatrice d'un schéma à deux niveaux qui ne traduit pas la réalité. En effet, le schéma à deux niveaux ne tient compte ni des redistributions de population par collision entre les niveaux rotationnels (RET) et vibrationnels (VET), ni des effets de bords induits par la répartition spatiale non homogène de l'énergie du laser ((Kohse - Höinghaus (1994) ; Gasnot (1995)).

Le régime linéaire en énergie est quant à lui caractérisé par une dépendance linéaire de la densité de population excitée N_2 avec la densité spectrale d'énergie du laser U_ν . Il est obtenu lorsque $U_\nu \ll U_\nu^s$ et l'expression de la population N_2^{stat} devient alors :

$$N_2^{stat} = N_1^0 B_{12} U_\nu \frac{1}{A_{21} + Q_{21}} \quad \text{Equation II.15}$$

La LIF linéaire en énergie est une méthode de détection couramment utilisée pour mesurer les concentrations des espèces minoritaires et la température dans des flammes à basse pression où les variations du processus collisionnel peuvent être prises en compte. Pour ces raisons, nous avons fait le choix de travailler en régime linéaire en énergie. La garantie de travailler en régime linéaire en énergie a été contrôlée et sera présentée dans le **chapitre III.3.1**.

5.2. Le signal de fluorescence

La mise en œuvre de la LIF consiste à recueillir les photons émis spontanément par les molécules occupant l'état E_2 au cours de leur relaxation vers l'état E_1 . Le flux de photons de fluorescence φ correspondant à la transition de E_2 vers E_1 est issu d'un volume de mesure V , et est collecté (à 90°) avec un angle solide Ω et un gain G lié au dispositif optique (**Figure II.18**).

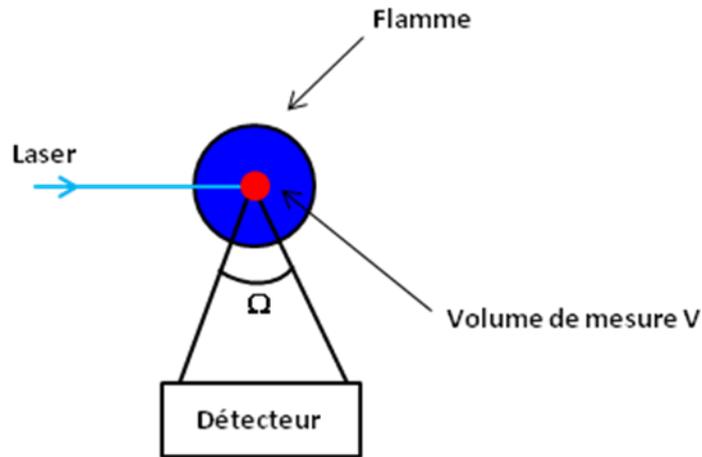


Figure II.18 : Collection du flux de photon de fluorescence.

Il est possible de prendre en compte ces différents paramètres et d'exprimer le signal de fluorescence $\varphi(t)$ au moyen d'une expression appropriée (Equation II.16).

$$\varphi(t) = \frac{GV\Omega}{4\pi} N_2(t) A_{21} \quad \text{Equation II.16}$$

En remplaçant le terme $N_2(t)$ par son expression en régime stationnaire et linéaire en énergie (Equation II.15), on obtient :

$$\varphi = \frac{G\Omega V}{4\pi} N_1^0 B_{12} U_\nu \frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}} \quad \text{Equation II. 17}$$

La valeur du signal de fluorescence collecté est alors directement proportionnelle à la densité N_1^0 de l'espèce se trouvant dans l'état 1 avant l'impulsion laser, ainsi qu'à la densité spectrale d'énergie du laser U_ν . Le terme $\frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}}$ représente le nombre de transferts de molécules entre l'état 2 et l'état 1 par émission spontanée rapporté au nombre totale de retours (radiatifs ou collisionnels). Il s'agit du rendement quantique de fluorescence.

La mesure du flux de fluorescence φ permet à priori de pouvoir déterminer la densité de population N_1^0 du niveau d'énergie inférieure sondé. Si on sort du schéma à deux niveaux, ce terme correspond à la densité de population d'un niveau rovibronique particulier du niveau

fondamental de la molécule. Il sera noté $N_{J''v''}$ dans la suite de ce manuscrit. La densité de la population totale N_{Tot} peut alors être déduite de $N_{J''v''}$ à partir de la loi d'équilibre de Boltzmann

5.3. Loi de Boltzmann

A l'équilibre thermodynamique, le peuplement des niveaux rotationnels est défini à partir de la loi de Boltzmann (**Equation II. 18**).

$$N_1^0 = N_{J''v''} = N_{Tot} f_b(J'', v'', T) \quad \text{Equation II. 18}$$

Avec :

- f_b : Facteur de Boltzmann, dépendant de J'' , v'' et de la température T du milieu ;
- J'' : Nombre quantique rotationnel ;
- v'' : Nombre quantique vibrationnel.

Le facteur de Boltzmann représente la proportion de molécules présentes sur un niveau rovibronique particulier (n , J'' , v'') à la température T par rapport à la population totale. Il est donné par l'**Equation II.19**.

$$f_b = \frac{N_{J''v''}}{N_{tot}} = \frac{(2J''+1)}{Q_e Q_r(T) Q_v(T)} \cdot \exp\left[\frac{-hc}{kT} \cdot (T_e(n) + G(v'') + F(J''))\right] \quad \text{Equation II. 19}$$

Avec :

- Q_e : Fonction de partition électronique ;
- $Q_v(T)$: Fonction de partition vibrationnelle ;
- $Q_r(T)$: Fonction de partition rotationnelle ;
- h : Constante de Planck (J.s);
- c : Vitesse de la lumière (cm.s^{-1}) ;
- k : Constante de Boltzmann (J.K^{-1}) ;
- T : Température du milieu (K) ;
- $T_e(n)$: Energie du niveau électronique n (cm^{-1}) ;
- $G(v'')$: Energie du niveau vibrationnel v'' (cm^{-1}) ;
- $F(J'')$: Energie du niveau rotationnel J'' (cm^{-1}).

Les valeurs des fonctions de partition (Q_e ; $Q_v(T)$ et $Q_r(T)$) et des énergies ($T_e(n)$; $G(v'')$; $F(J'')$) peuvent être calculées à partir des données issues des travaux de Gilette (1939) et Reisel (1992).

5.4. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour la mesure des profils de NO et de température par LIF est représenté sur la **Figure II.19**. Le faisceau monochromatique issu du couplage d'un laser YAG et d'un laser à colorant, est acheminé vers l'enceinte du brûleur au moyen d'un jeu d'optiques appropriées. Le faisceau laser est modifié avant l'entrée dans l'enceinte de combustion de façon à disposer d'une tâche rectangulaire de dimensions $600 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$. Il est ensuite orienté dans l'enceinte de combustion parallèlement à la surface du brûleur, afin d'exciter les espèces que l'on souhaite mesurer (axe d'excitation). Pour contrôler les variations d'énergie du laser, une photodiode est placée sur l'axe du rayonnement laser incident, au niveau du hublot se trouvant de l'autre côté de l'enceinte de combustion. Elle permet également de déclencher l'acquisition du signal de fluorescence sur l'oscilloscope («trigger»).

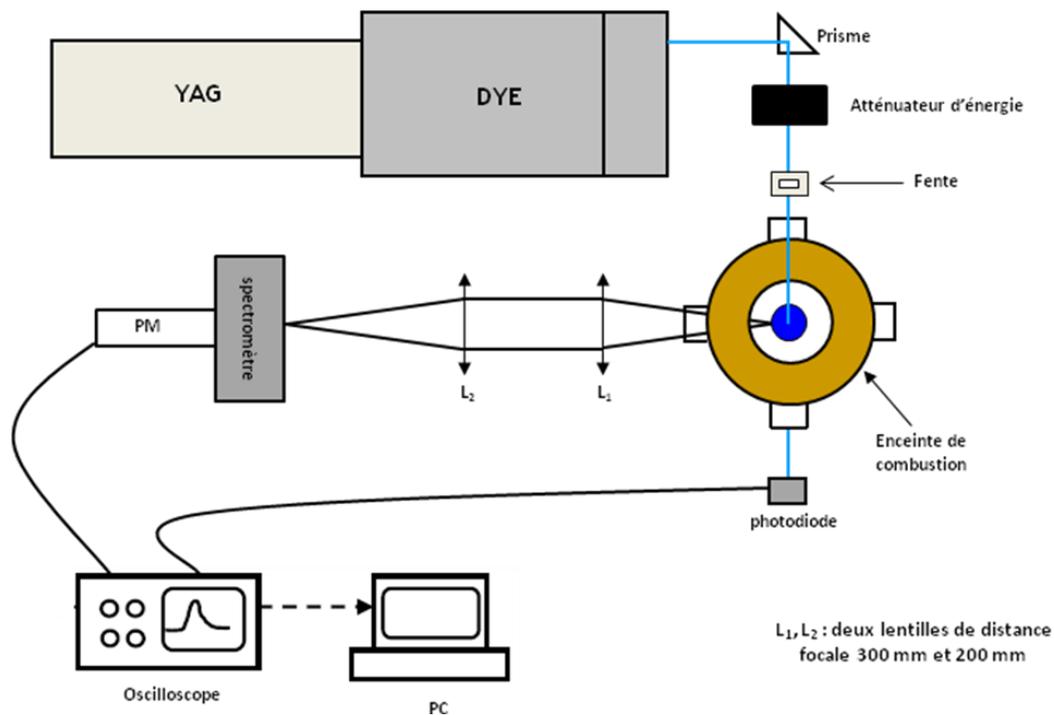


Figure II.19 : Dispositif expérimental utilisé pour la mesure de NO et de la température par LIF.

Le signal de fluorescence est quant à lui collecté à 90° par rapport à l'axe d'excitation du laser et est focalisé sur la fente d'entrée d'un spectromètre par un système de deux lentilles ($f_1 = 300 \text{ mm}$ et $f_2 = 200 \text{ mm}$). Le spectromètre est placé de telle sorte que l'image horizontale de la

fente d'entrée soit parallèle à l'axe d'excitation et incluse dans le faisceau laser. On obtient ainsi un volume de mesure V dont la dimension dans le sens de propagation de la flamme est contrôlée par la largeur et la hauteur de la fente d'entrée du spectromètre. Avec le système de deux lentilles de collection utilisé, on estime le grandissement à 1,5 fois. Compte tenu de cette valeur de grandissement (1,5), et de la fente d'entrée du spectromètre (0,2 mm), la résolution spatiale est estimée à 0,75 mm. Le photomultiplicateur placé derrière le spectromètre détecte et amplifie le signal de fluorescence, qui est ensuite transféré vers l'oscilloscope pour y être traité.

5.4.1. La source laser : le laser Nd-YAG/Colorant

La source laser utilisée dans ce travail est un laser à colorant accordable (Quantel TDL 50) pompé par un laser Nd-YAG (Quantel YG 781 C10) à impulsions de 10 ns (10 Hz). Le laser YAG émet un faisceau dans l'infrarouge à 1064 nm et un faisceau à 532 nm dans le vert grâce à un système de doublage de fréquence. Le cristal de doublage est thermostaté afin de limiter les fluctuations d'énergies dues aux possibles variations de température. Un système mécanique d'accord de phase (phase matching) permet à tout moment d'optimiser sa position.

Le laser à colorant est pompé par le faisceau à 532 nm issu du YAG. Le faisceau de pompage est envoyé dans une cavité oscillatrice qui permet de rejeter l'émission stimulée amplifiée (ASE) en sortie du colorant. Grâce à un réseau intra-cavité, la longueur d'onde est sélectionnée manuellement ou automatiquement. Le faisceau laser est ensuite amplifié dans le préamplificateur puis dans l'amplificateur d'énergie afin de disposer d'une énergie suffisante. Un mélange de colorant (Rhodamine 590 et 610) permet de générer la longueur d'onde fondamentale en sortie d'oscillateur ($\lambda \sim 572$ nm). Après la phase d'amplification, le rayonnement est doublé puis mixé en fréquence avec l'infrarouge résiduel issu du YAG via des cristaux spécifiques pour générer un faisceau UV (~ 225 nm).

La position des cristaux est optimisée en temps réel en fonction de la longueur d'onde incidente via un système de positionnement automatique appelé «auto-tracking». Ce système permet d'une part d'effectuer des balayages en longueur d'onde du laser sans se préoccuper de la position du cristal, et d'autre part de s'affranchir des problèmes liés aux possibles variations de la température.

Un système de quatre prismes Pellin-Broca (PB) placé en sortie de colorant (après le système d'auto-tracking) permet de séparer les longueurs d'onde générées (1064, 572, 286, 225 nm), et de

sélectionner la longueur d'onde d'excitation désirée (~225 nm). Il permet également d'assurer un pointé laser sans déviation du faisceau lors d'un balayage en longueur d'onde. Le faisceau est ensuite atténué en énergie pour rester dans les conditions du régime de LIF linéaire en énergie, puis dirigé vers le centre du brûleur dans lequel est stabilisée la flamme d'étude.

5.4.2. Le système de collection du signal

Le signal de fluorescence est collecté à 90° par rapport à l'axe laser. Un spectromètre permet de sélectionner la bande passante de collection. Nous avons utilisé un spectromètre Imager Spectra Pro (Princeton Instruments Acton SP 2300) avec une distance focale de 300 mm et un réseau de 1200 traits/mm. Il est équipé d'un moteur permettant la rotation du réseau à différentes vitesses. Ce système permet l'acquisition de spectres de fluorescence où la longueur d'onde d'excitation du laser est fixe et le spectromètre balaie spectralement le signal de fluorescence. Il est également équipé de fentes d'entrée et de sortie réglables de 0 à 3 mm en largeur à l'aide d'une vis micrométrique. Les profils relatifs de NO ont été déterminés avec une fente d'entrée de 0,2 mm de largeur et 10 mm de hauteur, et une fente de sortie de 2 mm de largeur et 10 mm de hauteur, ce qui permet de bénéficier d'une bande passante de 4,8 nm. La résolution spatiale des mesures est contrôlée par la largeur de la fente d'entrée du spectromètre.

Les photons transmis par le spectromètre sont collectés par un photomultiplicateur (PM) placé derrière la fente de sortie. Le PM permet de transformer le flux de photons en signal électrique, puis de l'amplifier. Lors des mesures par LIF, nous avons utilisé un photomultiplicateur Photonics XP2020Q, alimenté par un générateur haute tension de voltage variable permettant une amplification variable. Le PM dispose d'un temps de montée de 1,5 ns et sa réponse spectrale est optimum dans le domaine de l'UV. Les signaux électriques issus du PM sont ensuite transférés à un oscilloscope numérique pour y être traités.

L'acquisition de spectres de fluorescence LIF a également été effectuée avec une caméra placée au-dessus du spectromètre pour obtenir des images spectrales 1D. Pour cela, nous avons utilisé une caméra ICCD (Intensified Coupled Charge Device ; Princeton PI-MAX 3, 1024i, UNIGEDP 46, capteur CCD 18 mm).

5.4.3. Analyse et traitement du signal

Les signaux de fluorescence sont enregistrés en temps réel, par un oscilloscope numérique (Lecroy HDO4104), de résolution verticale de 12-bit, et de vitesse d'échantillonnage 1 GHz. Un programme LABVIEW développé au laboratoire est utilisé pour le traitement informatique du signal. L'oscilloscope effectue une moyenne des signaux (fluorescence et photodiode) sur N tirs lasers. Le signal temporel moyenné est analysé afin de détecter le pic du signal et d'en extraire l'amplitude. La valeur est corrigée de la ligne de base pour s'affranchir de la contribution du bruit. A la fin de l'acquisition, l'ensemble des données est stocké dans un fichier ASCII, directement transférable sous Excel. Ce fichier contient les informations suivantes : longueur d'onde du laser ou de collection, valeur de chacune des intensités LIF ou photodiode, le temps de vie de fluorescence, la valeur de la ligne de base,

Ce programme est également interfacé avec le laser de façon à piloter le balayage en longueur d'onde fondamentale via le moteur pas à pas du miroir de la cavité laser. Un balayage automatique en longueur d'onde d'excitation permet d'acquérir les spectres d'excitation nécessaires à la mesure de température par LIF

5.5. Mesure de la concentration de NO dans les flammes

Dans cette partie, nous présentons d'abord un bilan bibliographique des différentes approches expérimentales mises en œuvre dans la littérature pour la mesure de NO par LIF. A partir de cette étude, le schéma retenu dans le cadre de notre étude est présenté pour l'analyse des flammes $\text{CH}_4/\text{MB}/\text{O}_2/\text{N}_2$. Les phases d'établissement des profils d'évolution relative de NO ainsi que de calibrage en concentration absolue par la méthode des ajouts dosés sont ensuite décrites.

5.5.1. La mesure de NO par LIF : étude bibliographique

Dans les flammes stabilisées à basse pression, les techniques de diagnostic laser présentent un intérêt certain parce qu'elles permettent de doser NO avec une grande sensibilité. Le monoxyde d'azote est une espèce diatomique relativement facile à manipuler et ses propriétés spectroscopiques sont bien connues. Plusieurs études ont déjà été réalisées pour mesurer les profils d'évolution de NO par LIF en conditions flammes. Les plus significatives et leurs schémas d'excitation – collection sont présentées par la suite.

Thomsen et al. (1997) ont excité la raie Q₂ (27) de la bande vibrationnelle A²Σ⁺ - X²Π (0,0) autour de 225,57 nm pour l'étude de flammes de méthane pré-mélangées (CH₄/O₂/N₂) ou (CH₄/O₂/Ar) à haute pression. Le choix de cette raie se justifie par le fait qu'elle est bien isolée, et que les effets des interférences liées à la mesure du signal de fluorescence de NO à des pressions comprises entre 1 et 6 atm sont limités. Le signal LIF est collecté sur la bande A-X (0,1) avec une bande passante de 2,7 nm. Pour limiter les interférences dues aux bandes Schumann-Runge B³Σ⁻ - X³Σ⁻ de O₂ qui sont particulièrement intenses à haute pression. Les auteurs ont mesuré le signal LIF en résonance, mode «ON» (vers 225,57 nm), et hors résonance, mode «OFF» (vers 225,51 nm). Le signal de fluorescence de NO corrigé des interférences est alors égal à la différence de ces deux mesures («ON - OFF»).

Desgroux et al. (1998) ont mesuré le signal LIF «ON - OFF» dans des flammes CH₄/O₂/N₂ensemencées avec CH₃Cl et CH₂Cl₂ stabilisées à P = 40 Torr. L'excitation «ON» se fait sur la transition Q₁(26) de la bande spectrale A²Σ⁺ - X²Π (0,0) aux alentours de 225,4 nm et la fluorescence est collectée sur la bande A-X (0,2) pour éviter tout problème d'interférences avec la présence des espèces chlorées. La mesure du signal LIF hors résonance est quant à elle effectuée vers 224 nm.

Dans sa thèse, Pillier (2003) a mesuré les profils de NO par LIF dans des flammes laminaires CH₄/O₂/N₂ sur la bande spectrale A²Σ⁺ - X²Π (0, 0) centrée sur 226 nm. Elle a montré que dans cette zone spectrale, la fluorescence de NO peut être parasitée par la fluorescence du dioxygène O₂. Elle a donc choisi une raie d'excitation parfaitement isolée des raies de l'oxygène moléculaire : la raie Q₂(27) à 225,58 nm en collectant la fluorescence sur la bande A-X (0,2) (bande passante de 3,4 nm centrée à 247 nm). Elle a montré que le facteur de Boltzmann du niveau rotationnel N''= 27 de la transition A²Σ⁺ - X²Π (0,0) de NO varie peu (± 6 %) dans ce type de flamme (flamme de méthane de richesse 0,7) et dans la gamme de température 1000 - 1900 K. Les signaux LIF de NO ont été calibrés par CRDS (in-situ) et par la méthode des ajouts dosés par LIF. L'incertitude liée à la calibration par CRDS est estimée à ± 23%. Cette incertitude élevée est liée à l'absorption du NO «froid» présent autour de la flamme, conduisant à une surestimation de la concentration de NO réellement présent dans la flamme. Avec la méthode des ajouts dosés, une quantité de NO de 1700 ppm a été ajoutée dans le mélange initial. Dans ce cas, la précision de la mesure est nettement améliorée et estimée à environ ± 6%.

On peut également citer l'étude réalisée par Lamoureux et al. (2008). Les auteurs ont excité les raies $Q_2(27)$ et $Q_2(23)$ de la bande $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ (0-0) autour de 225,6 nm dans des flammes de méthane ($CH_4/O_2/N_2$)ensemencées avec de l'acétate d'éthyle ou du méthyle éthyle cétone. La fluorescence est collectée à 246 nm sur la bande A-X (0,2) pour minimiser les perturbations dues aux interférences avec l'oxygène moléculaire O_2 . Cependant les auteurs préconisent la raie $Q_2(27)$ pour la mesure des profils de NO du fait d'une dépendance moindre du facteur de Boltzmann vis-à-vis de la température par rapport à la raie $Q_2(23)$. La méthode des ajouts dosés a également été utilisée pour calibrer les profils relatifs de NO. Pour éviter le phénomène de reburning, les auteurs ont ajouté une quantité de NO de 0 à 600 ppm en prenant en compte une étude antérieure effectuée par Berg et al. (1998). Ces derniers avaient étudié le phénomène de reburning lié à l'ajout d'une quantité importante de NO (jusqu'à 3%) lors du calibrage de cette espèce.

Powell et al. (2011) ont quant à eux mesuré la concentration relative de NO par LIF en régime saturé dans des flammes H_2-N_2O proche de la pression atmosphérique ($P = 0,81$ atm). La transition $Q_1(26)$ a été excitée sur la bande $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ (0,0) vers 225,59 nm et le signal LIF est collecté sur la bande A-X (0,1) à 236 nm. Les signaux sont calibrés par spectroscopie IRTF après prélèvement de la flamme via une microsonde. Les fractions molaires de NO mesurées dans leurs flammes sont relativement élevées et de l'ordre de 5000 ppm.

De même, Li et al. (2013) ont mesuré la concentration absolue de NO dans les gaz brûlés de flammes pré-mélangées $CH_4/air/NH_3$ par LIF en régime saturé et par prélèvement d'échantillons gazeux à pression atmosphérique pour analyse par chimiluminescence. Le NH_3 est dopé à une concentration égale à 4370 ppm dans le combustible. Les auteurs ont excité la raie $Q_2(27)$ sur la bande $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ (0,0) à 225,51 nm et le signal LIF est collecté sur la bande A-X (0,1) à 236 nm. Le calibrage a été effectué par dopage de NO dans une flamme de méthane pauvre ($\phi = 0,7$). La quantité de NO ajouté dans le mélange gazeux est très faible et varie de 20 à 150 ppm. Les auteurs ont constaté qu'un ensemencement du NO supérieur à 100 ppm conduisait à une consommation du NO dans la flamme (reburning) dans leurs conditions expérimentales. Une bonne corrélation a été observée entre les valeurs de concentration de NO mesurées par LIF ou par chimiluminescence.

Le **Tableau II.6** regroupe quelques études qui ont été réalisées sur la mesure de NO par LIF en conditions de flammes. On note dans ce tableau que les mesures de NO par LIF dans les flammes

sont généralement réalisées en excitant une transition appartenant à la bande $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ (0,0) centrée vers 226 nm. Du côté de la collection, la majorité des études ont sélectionné une bande différente de celle excitée, que ce soient la (0,1), (0,2) ou (0,3).

Références	Flammes	Excitation	Détection	Méthode de calibrage
Thomsen (1997)	CH ₄ /O ₂ /N ₂ P = 1-14,6 atm	A-X (0,0), Q ₂ (27)	A-X (0,1)	Dopage de NO
Naik (2004)	CH ₄ /O ₂ /N ₂ P = 1-15 atm Flamme de diffusion	A-X (0,0), Q ₂ (27)	A-X (0,1)	Dopage de NO
Powell (2011)	H ₂ -N ₂ O/N ₂ P = 0,81 atm	A-X (0,0), Q ₁ (26)	A-X (0,1)	Spectroscopie IRTF
Li (2013)	CH ₄ /air/NH ₃ P = 1 atm	A-X (0,0), Q ₂ (27)	A-X (0,1)	Dopage de NO
Desgroux (1998)	CH ₄ /O ₂ /N ₂ + CH ₃ Cl/CH ₂ Cl ₂ P = 40 Torr	A-X (0,0), Q ₁ (26)	A-X (0,2)	Dopage de NO
Berg (1998)	CH ₄ /O ₂ /N ₂ P = 25-30 Torr	A-X (0,0), P ₂ (19)	A-X (0,2)	Dopage de NO
Gasnot (1995)	CH ₄ /O ₂ /N ₂ P = 40 Torr	A-X (0,0), Q ₁ (26)	A-X (0,2)	Dopage NO
Pillier (2003)	CH ₄ /O ₂ /N ₂ P = 33 Torr	A-X (0,0), Q ₂ (27)	A-X (0,2)	CRDS + Dopage NO
Lamoureux (2008)	CH ₄ /EA/MEC/O ₂ /N ₂ P = 40 Torr	A-X (0,0), Q ₁ (23)/ Q ₁ (27)	A-X (0,2)	Dopage de NO
Essen van (2008)	CH ₄ /O ₂ /N ₂ P = 40-75 Torr	A-X (0,0), Q ₁ (16)	A-X (0,3)	Dopage de NO
Sepman (2013)	CH ₄ /O ₂ /N ₂ Flamme de diffusion	A-X (0,0), Q ₁ (16)	A-X (0,3)	Spectroscopie Raman

Tableau II.6 : Présentation synthétique des principaux travaux ayant reporté des mesures de NO par LIF en condition de flamme.

5.5.2. Choix des zones spectrales d'excitation et de collection

Pour le choix de la transition à exciter lors de la mesure des profils relatifs de NO par LIF, il est préférable qu'elle soit isolée, bien résolue et qu'elle se caractérise par une faible variation du facteur de Boltzmann sur la gamme de température de la flamme étudiée. En se référant au bilan bibliographique présenté précédemment, ainsi qu'aux études menées récemment au laboratoire, nous avons opté pour la transition $Q_2(27)$ de la bande $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi (0,0)$.

Un spectre d'excitation LIF d'une espèce donnée correspond à l'évolution du signal de fluorescence lorsque l'on effectue un balayage de la longueur d'onde d'excitation laser sur une gamme spectrale donnée.

La **Figure II.20** présente un spectre d'excitation LIF obtenu expérimentalement dans la **Flamme 1** et comparé à un spectre théorique issu de LIFbase (Luque et Crosley (1999)). La transition $Q_2(27)$ est repérée sur cette figure.

Le facteur de Boltzmann du niveau rotationnel $N'' = 27$ de la bande $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi (0,0)$ de NO présente une faible variation en fonction de la température. Elle est de l'ordre de 15% dans la gamme de température 500 - 2000 K (**Figure II.21**).

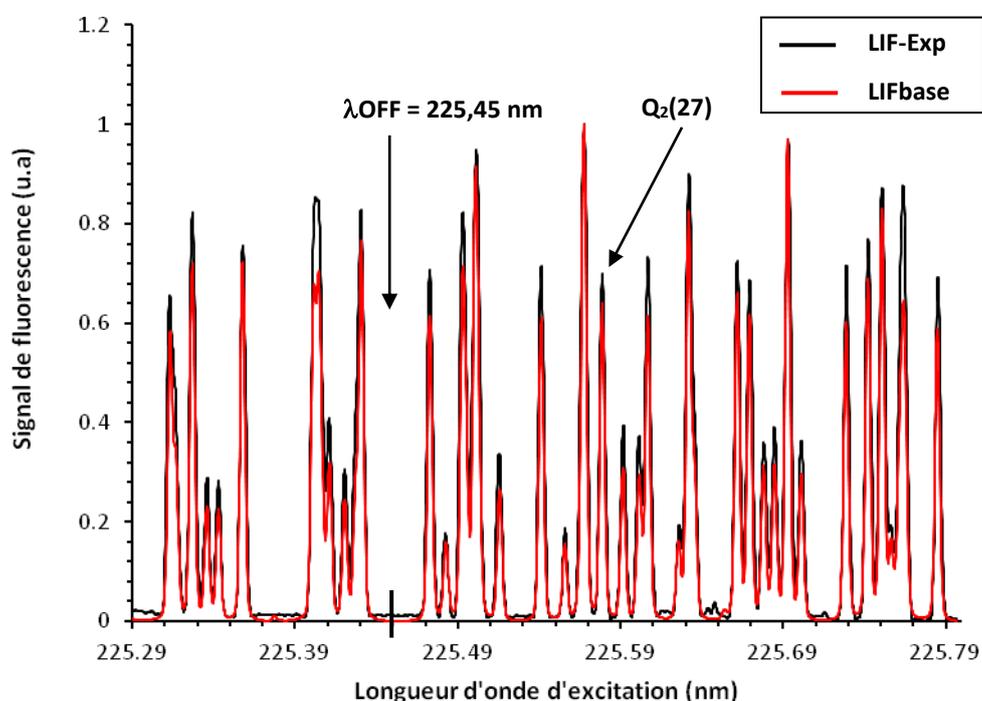


Figure II.20 : Comparaison d'un spectre d'excitation LIF de NO obtenu dans les gaz brûlés de la Flamme 1, à celui simulé à l'aide du logiciel LIFbase à $T = 1800$ K.

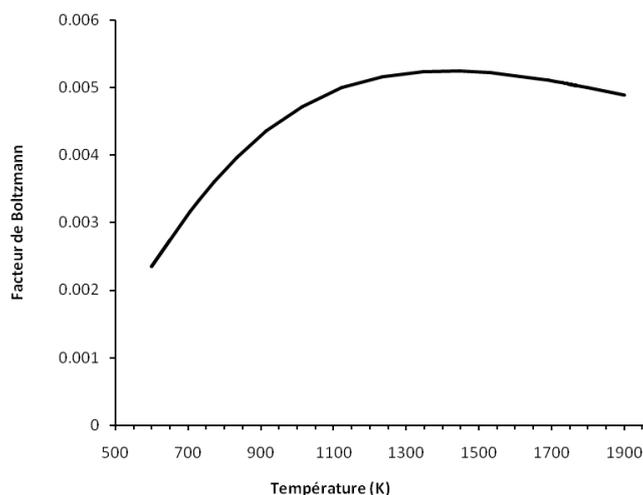


Figure II.21 : Variation du facteur de Boltzmann de la transition $Q_2(27) - A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(0,0)$ en fonction de la température. Les valeurs des fonctions de partition et des énergies nécessaires pour le calcul du facteur de Boltzmann sont issues des travaux de Gillette (1939) et Reisel (1992).

Un spectre de fluorescence est obtenu en collectant le signal LIF en fonction de la longueur d'onde de collection. Cette mesure peut se faire en couplant au spectromètre soit une caméra (spectro-imager), soit un PM. Dans le premier cas, la caméra est placée sur le plan focal image du spectromètre et on obtient alors une image spectrale 1D. Dans le second cas, le PM est placé derrière la fente de sortie du spectromètre et le signal LIF est collecté avec une bande passante fixe (1,4 nm dans nos conditions). Avec ce dispositif, on peut également mesurer la décroissance temporelle du signal de fluorescence (donnée non mesurable avec la caméra). La **Figure II.22** présente un exemple de spectres de fluorescence obtenus avec le PM et la caméra dans les gaz brûlés de la **Flamme 1** en excitant la raie $Q_2(27)$ de la bande $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(0,0)$.

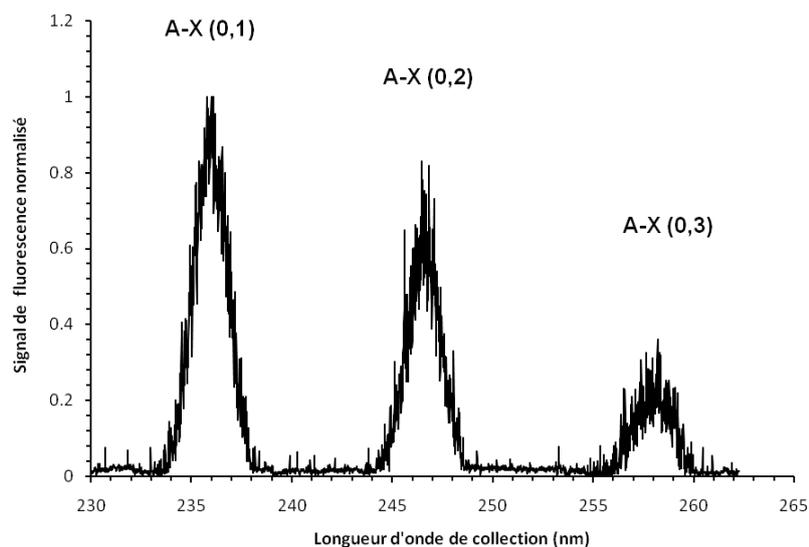


Figure II.22 : Spectres de fluorescences normalisés obtenus dans les gaz brûlés de la Flamme 1 à l'aide du PM.

Les spectres de fluorescence ainsi obtenus font apparaître les bandes vibrationnelles A-X (0,1), (0,2) et (0,3) centrées respectivement sur 236,0 nm, 246,8 nm et 258,4 nm. La forte intensité des transitions vibroniques (par exemple la (0,1) ou la (0,2)) offre la possibilité de collecter le signal de fluorescence à des longueurs d'onde différentes de celle d'excitation ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi (0,0)$). Ainsi le choix a été fait de collecter le signal de fluorescence sur la bande A-X (0,2) centrée à 246,8 nm. Ce choix permet également de s'affranchir des interférences potentielles avec O_2 .

Dans le cas des flammesensemencées avec du MB, la présence de molécules ou d'espèces oxygénées dans le milieu réactionnel peut engendrer des interférences spectrales significatives. Nous nous sommes donc assurés de l'absence de ces interférences lors de nos mesures dans toutes les flammes en contrôlant systématiquement les spectres de fluorescence avec le «spectro-imager». L'utilisation de cette configuration offre la possibilité d'acquérir rapidement des spectres de fluorescence par rapport à la configuration du couplage spectromètre - PM. La **Figure II.23** montre clairement à différentes hauteurs de la **Flamme 3**, qu'aucune bande d'interférence n'est observée sur les spectres de fluorescence obtenus du fait de l'ensemencement en MB.

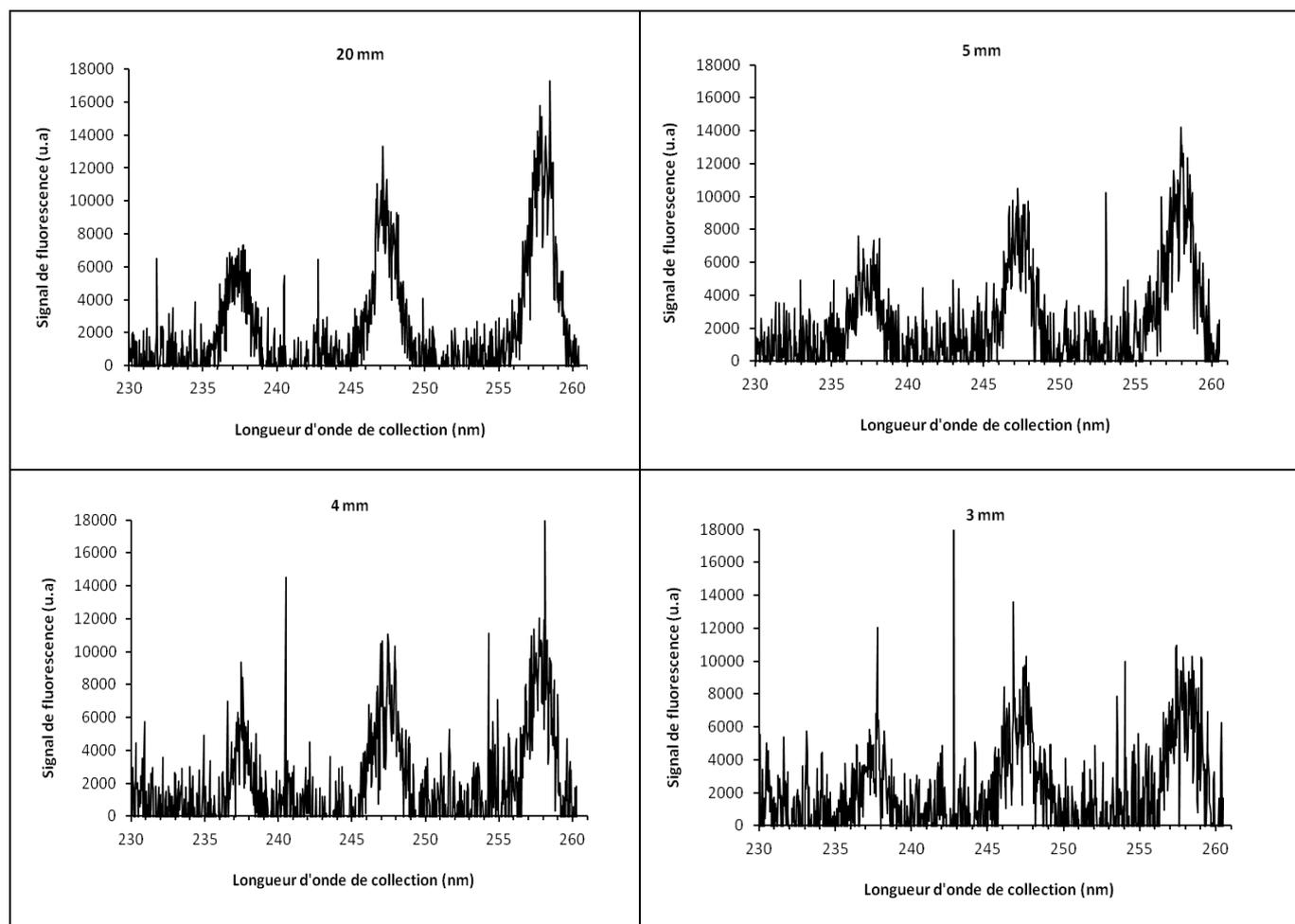


Figure II.23 : Spectres de fluorescence obtenus à différentes hauteurs dans la Flamme 3 (50%CH₄/50%MB/O₂/N₂) à l'aide de la caméra.

5.5.3. Mesure des profils de concentration relative de NO

Les profils d'évolution relatifs de NO ont été mesurés dans chaque flamme CH₄/MB/O₂/N₂ par LIF en régime stationnaire et linéaire en énergie (paragraphe 5.1.). La molécule NO est sondée en utilisant la transition Q₂(27) de la bande A²Σ⁺ - X²Π (0,0) et en collectant la fluorescence sur la bande A-X (0,2) avec une bande passante de 4,8 nm centrée sur 246,8 nm.

Le signal de fluorescence «OFF» est ainsi mesuré à 225,45 nm, zone spectrale proche de la Q₂(27) mais pour laquelle aucune absorption de NO n'est observée. La longueur d'onde d'excitation «OFF» est choisie la plus proche possible de la transition Q₂(27) afin de minimiser la variation de l'énergie du laser lors du changement de longueur d'onde. Les signaux de fluorescence «ON» et «OFF» sont moyennés sur 250 tirs lasers. La **Figure II.24** montre un exemple de profils de NO mesurés en «ON» et «OFF» dans le cas de la **Flamme 1**. Le profil «OFF» présente un signal constant quelle que soit la position dans la flamme. Il est lié au bruit électronique des

instruments mis en œuvre et doit être pris en compte. Le profil corrigé est obtenu par soustraction des profils «ON» et «OFF».

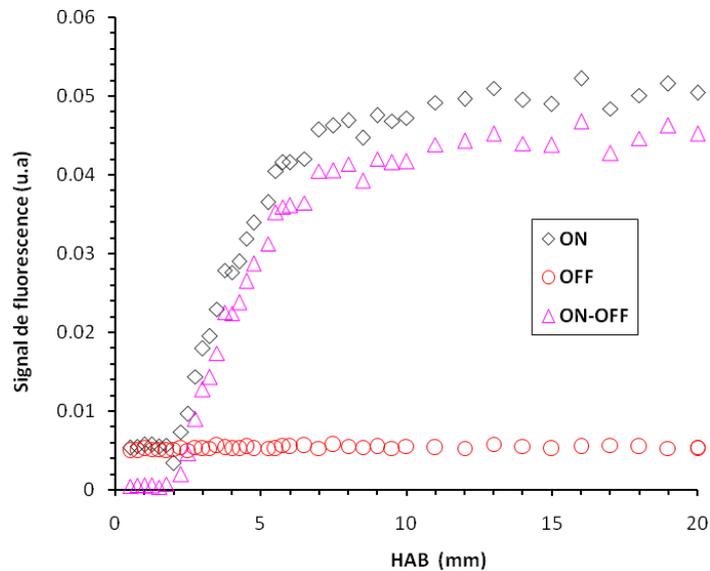


Figure II.24 : Evolutions du signal de fluorescence en résonance «ON», hors résonance «OFF» et corrigé «ON - OFF» en fonction de la distance au brûleur dans la Flamme 1.

Pour chaque flamme $\text{CH}_4/\text{MB}/\text{O}_2/\text{N}_2$ étudiée, l'établissement du profil d'évolution du signal de fluorescence de NO est effectué deux fois en partant des gaz brûlés jusqu'au poreux. On obtient une reproductibilité satisfaisante des mesures (**Figure II.25**).

L'Equation II. 17 a ensuite été utilisée pour corriger le signal LIF de tous les paramètres susceptibles de varier lors des mesures. Ainsi à chaque position dans la flamme, le signal «ON – OFF» est corrigé des variations d'énergie du laser (signal de la photodiode). En dessous d'une certaine distance au-dessus du brûleur (2,7 mm), du fait de la configuration géométrique du dispositif, le signal LIF est tronqué par la diminution de l'angle solide de collection Ω . Le signal moyenné doit alors être corrigé de l'angle solide de collection et ensuite normalisé par rapport au signal de fluorescence obtenu dans les gaz brûlés (20 mm).

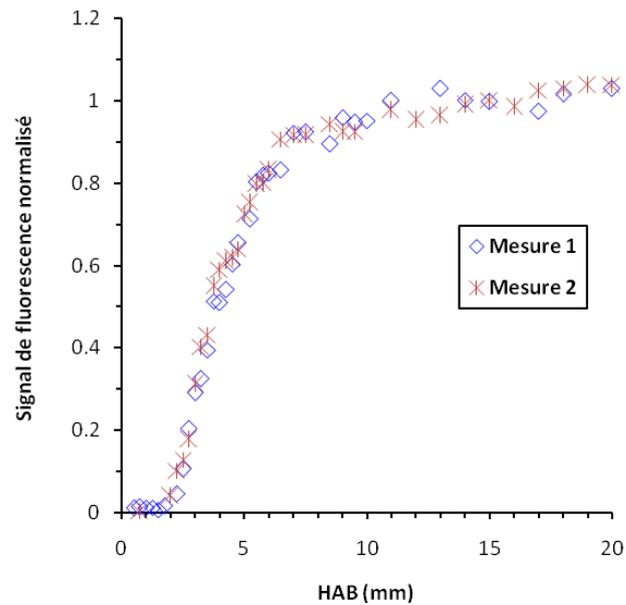


Figure II.25 : Profils d'évolution de la concentration relative de NO dans la Flamme 1.

En connaissant le profil de température et l'évolution du facteur de Boltzmann associée, on peut corriger le profil de signal de fluorescence de NO de la température selon l'Equation II.20. On obtient ainsi le profil d'évolution de concentration relative de NO dans les différentes flammes.

$$\varphi = \frac{G\Omega V}{4\Gamma} N_{\text{Tot}} f_b(J'', v'', T) B_{12} U_v \frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}} \quad \text{Equation II.20}$$

La Figure II.26 présente deux profils de concentration relative de NO dans la Flamme 1 avant et après correction. Elle rend compte de la faible correction des paramètres qui sont susceptibles de varier lors des mesures.

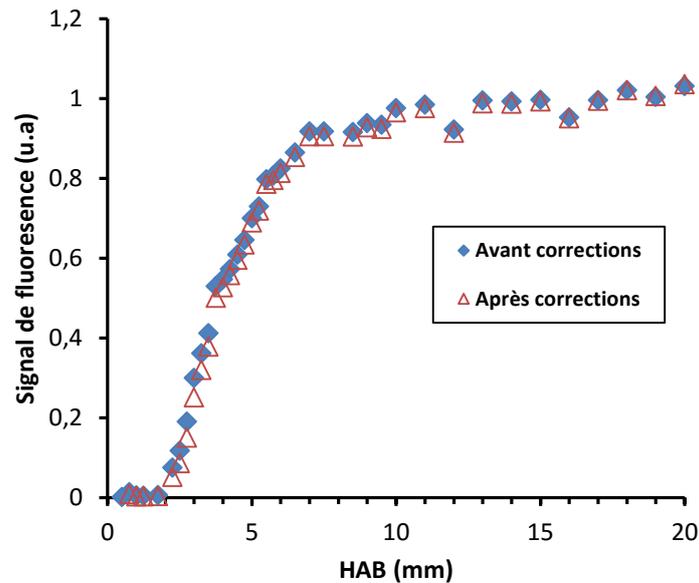


Figure II.26 : Profils d'évolution de la concentration relative de NO dans la Flamme 1 avant et après correction de l'angle solide Ω , du facteur de Boltzmann f_b et de la température T.

5.5.4. Calibrage des profils de NO

La LIF est une mesure de concentration relative. En effet l'Equation II.20 fait apparaître des termes difficiles à déterminer (le facteur $G.\Omega.V$, la densité d'énergie spectrale U_ν) pour pouvoir remonter aux concentrations absolues. Il est donc nécessaire de calibrer les signaux LIF à l'aide d'une autre technique pour disposer des profils fractions molaires de NO dans les flammes $CH_4/MB/O_2/N_2$. Dans la littérature, plusieurs techniques peuvent être utilisées pour calibrer les signaux LIF : la spectroscopie par temps de déclin d'une cavité optique (CRDS) (Pillier, (2003)), la spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) (Powell et al. (2011)), la spectroscopie Raman (Sepman et al. (2013)) ou la méthode des ajouts dosés (Lamoureux et al. (2008) ; Berg et al. (1998) ; Thomsen et al. (1997)).

La méthode des ajouts dosés est une méthode qui présente les avantages d'être simple à mettre en œuvre tout en disposant d'une bonne précision. Elle constitue également une méthode couramment utilisée dans la littérature. Pour ces raisons, nous avons fait le choix d'utiliser cette méthode pour calibrer les profils relatifs dans les différentes flammes $CH_4/MB/O_2/N_2$. Le calibrage est réalisé en deux étapes distinctes : dans un premier temps on applique la méthode des ajouts dosés dans une flamme de référence en l'ensemencant avec des quantités connues de NO, dans un second temps on calibre les autres flammes $CH_4/MB/O_2/N_2$ par comparaison des signaux LIF obtenus dans les gaz brûlés.

La première étape consiste à déterminer la fraction molaire absolue de NO dans la flamme de référence (**Flamme 1**) à l'aide de la méthode des ajouts dosés. Pour cela, il est nécessaire de mesurer le signal LIF de NO dans les gaz brûlés de cette flamme en ajoutant successivement des quantités connues de NO au mélange réactif. Afin de réaliser cette opération, nous avons utilisé un mélange commercial NO/N₂ présentant une concentration en NO égale à 5000 ± 2 ppm, et en le diluant à nouveau de façon appropriée dans l'azote. Il est nécessaire de n'introduire dans le milieu réactif que de faibles quantités de NO afin de ne pas perturber la flamme via un processus de Reburning du NO (Berg et al. (1998)). Dans nos conditions, nous avons substitué à l'azote de 0 à 90 ppm de NO dans la **Flamme 1**, ce qui permet de maintenir constant le taux de dilution tout en limitant la variation de la température dans la flamme (Lamoureux et al. (2008)).

La méthode des ajouts dosés consiste donc à mesurer le signal LIF «ON – OFF» en fonction de la quantité de NO ensemencant la flamme, ce signal étant directement proportionnel à la fraction molaire totale de NO χ_{totale} (**Equation II.21**).

$$\chi_{\text{totale}} = \chi_{\text{natif}} + \chi_{\text{ajouté}} \quad \text{Equation II.21}$$

Il est alors possible d'exprimer le signal LIF mesuré sans (**Equation II.22**) et avec ensemencement en NO (**Equation II.23**).

$$\chi_{\text{natif}} \approx \left(\frac{\Phi_{\text{ON}} - \Phi_{\text{OFF}}}{U_{\nu}} \right)_{\text{natif}} \quad \text{Equation II.22}$$

$$\chi_{\text{ajouté}} + \chi_{\text{natif}} \approx \left(\frac{\Phi_{\text{ON}} - \Phi_{\text{OFF}}}{U_{\nu}} \right)_{\text{total}} \quad \text{Equation II.23}$$

En faisant le rapport des **Equations II.22** et **II.23**, on obtient :

$$Y = \frac{(\Phi_{\text{ON}} - \Phi_{\text{OFF}})_{\text{total}}}{(\Phi_{\text{ON}} - \Phi_{\text{OFF}})_{\text{natif}}} - 1 = \frac{1}{\chi_{\text{natif}}} \cdot \chi_{\text{ajouté}} \quad \text{Equation II.24}$$

En traçant ensuite Y en fonction de $\chi_{\text{ajouté}}$, on obtient une droite (**Figure II.27**) dont l'inverse de la pente est égal à la fraction molaire absolue de NO dans la flamme de référence (χ_{natif}).

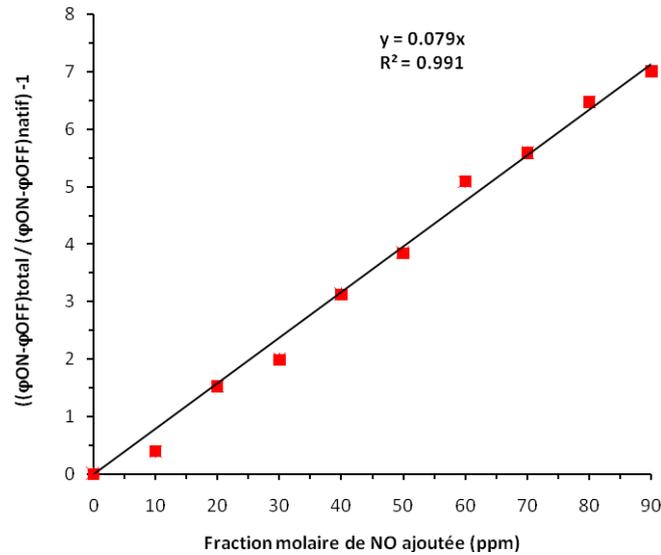


Figure II.27 : Droite de calibration obtenue dans la Flamme 1, HAB = 20 mm.

L'étape de comparaison entre flammes est effectuée dans les gaz brûlés. Le lien entre les différentes flammes et la flamme de référence (**Flamme 1**) est obtenu en mesurant alternativement le signal LIF corrigé des fluctuations du laser dans chacune des flammes CH₄/MB/O₂/N₂ selon le protocole suivant :

φ_{référence} → φ_{flamme 2} → φ_{référence} → φ_{flamme 3} → φ_{référence} → φ_{flamme 4} → φ_{référence} → ...

Cette étape est répétée plusieurs fois et le signal de fluorescence est mesuré en mode « ON » et en mode « OFF » en moyennant sur 250 tirs lasers afin de déterminer les rapports moyennés φ_{flamme}/φ_{référence}. Ces rapports sont directement représentatifs des rapports de populations rotationnelles N_{J''_{flamme}}/N_{J''_{référence}} à partir du moment où les variations de quenching sont négligeables entre les différentes flammes, ce qui est le cas dans nos milieux réactionnels (voir le **chapitre III**). Ensuite, la correction de la variation du facteur de Boltzmann permet d'aboutir aux rapports des populations totales N_{Tot flamme}/N_{Tot référence} (**Equation II.25**).

$$\frac{N_{\text{Tot flamme}}}{N_{\text{Tot référence}}} = \frac{N_{J'' \text{ flamme}}}{N_{J'' \text{ ref}}} \times \frac{f_{B \text{ référence}}}{f_{B \text{ flamme}}} \quad \text{Equation II.25}$$

Finalement le rapport de fractions molaires entre la flamme de référence et celle que l'on souhaite calibrer est obtenu en prenant en compte la température dans les deux flammes (**Equation II.26** ; les mesures de température seront présentées dans le **chapitre III**).

$$\frac{\chi_{\text{flamme}}}{\chi_{\text{référence}}} = \frac{N_{\text{Tot,flamme}}}{N_{\text{Tot,référence}}} \times \frac{T_{\text{flamme}}}{T_{\text{référence}}} \quad \text{Equation II.26}$$

Le **Tableau II.7** regroupe le rapport des populations rotationnelles $N_{J''\text{flamme}}/N_{J''\text{référence}}$ et des fractions molaires relatives pour chacune des flammes $\text{CH}_4/\text{MB}/\text{O}_2/\text{N}_2$.

Flammes	$N_{J''\text{flamme}}/N_{J''\text{référence}}$	$\chi_{\text{flamme}}/\chi_{\text{référence}}$
Flamme 2	0,900	0,854
Flamme 3	0,895	0,870
Flamme 4	0,568	0,542
Flamme 5	0,431	0,406

Tableau II.7 : Rapports de populations rotationnelles et de fractions molaires obtenus dans les gaz brûlés pour les quatre flammes méthane/airensemencées en MB par rapport à la flamme de référence (Flamme 1).

Ainsi, avec cette méthode, la fraction molaire moyenne de NO obtenue dans la flamme de référence (**Flamme 1**) est 12,6 ppm avec un écart type de 3%. A partir de cette valeur et des rapports de fractions molaires ($\chi_{\text{flamme}}/\chi_{\text{référence}}$) obtenus dans les différentes flammes, tous les profils de NO ont pu être calibrés (**Tableau II.8**). En tenant compte de l'incertitude de la composition de la bouteille étalon NO/N_2 , et des incertitudes liées au dispositif expérimental, on estime la précision sur la phase de calibrage à $\pm 20\%$. Les profils d'évolution en fraction molaire de NO dans toutes les flammes $\text{CH}_4/\text{MB}/\text{O}_2/\text{N}_2$ sont présentés dans le **chapitre IV**.

Flammes	$\chi_{\text{NO}} \text{ (ppm)} \pm 20\%$
Flamme 1	13,0
Flamme 2	10,9
Flamme 3	11,2
Flamme 4	7,0
Flamme 5	5,4

Tableau II.8 : Fractions molaires de NO obtenues dans les gaz brûlés de chaque flamme $\text{CH}_4/\text{MB}/\text{O}_2/\text{N}_2$.

6. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté le dispositif expérimental utilisé pour l'analyse de la structure des flammes $\text{CH}_4/\text{MB}/\text{O}_2/\text{N}_2$. Le réacteur de laboratoire utilisé est un brûleur à flamme plate placé dans une enceinte de combustion basse pression. L'alimentation du brûleur se fait au moyen de régulateurs de débits massiques via des lignes thermostatées en inox et téflon.

Cinq conditions de flammes ont été retenues et étudiées de manière à évaluer l'effet de deux paramètres opératoires importants sur la cinétique du milieu réactionnel et sur la formation de NO, à savoir le facteur de richesse et le rapport C/O.

Le choix des différentes approches expérimentales mises en œuvre dans le cadre de ce travail a également été décrit dans ce chapitre. Les techniques d'analyses utilisées pour l'étude de la structure des flammes $\text{CH}_4/\text{MB}/\text{O}_2/\text{N}_2$ sont la Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG), la spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) pour la mesure des espèces stables suite à un prélèvement par microsonde. L'analyse des échantillons par CPG est réalisée grâce à deux dispositifs chromatographiques permettant l'identification (CPG/SM) et la quantification (CPG/TCD/FID) des espèces chimiques. Le calibrage des profils en concentrations absolues a été réalisé à l'aide de mélanges étalons appropriés.

La Fluorescence Induite par Laser (LIF) a été utilisée pour la mesure de NO. L'excitation de cette espèce est effectuée sur la transition $Q_2(27)$ de la bande $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ (0,0) et le signal de fluorescence est collecté sur la bande A-X (0,2). Les profils de concentration relative sont obtenus avec une excellente reproductibilité. Les profils en concentration absolue sont obtenus en calibrant les signaux par la méthode des ajouts dosés. Une petite quantité de NO (de 0 à 90 ppm) est ainsi ajoutée au milieu réactif afin d'établir la droite d'étalonnage et obtenir la concentration absolue dans la flamme de référence. Les autres flammes ont ensuite été calibrées par comparaison des signaux de fluorescence dans les gaz brûlés.

Les différentes techniques utilisées ont permis d'obtenir une base de données expérimentale permettant de caractériser les flammes $\text{CH}_4/\text{MB}/\text{O}_2/\text{N}_2$. Au total 14 espèces intermédiaires ont été identifiées par CPG. En ce qui concerne les profils de CH_4 , CO et CO_2 , un accord non satisfaisant a été obtenu entre les mesures effectuées par CPG et IRTF. Néanmoins le profil de l'eau a été déterminé par spectroscopie infrarouge puis calibré à partir d'un bilan matière sur les éléments H

et C. La base de données expérimentale obtenue va permettre de tester et valider les modèles cinétiques détaillés disponibles dans la littérature par comparaison expérience - modélisation. Cependant, la connaissance du profil de température est indispensable lors des calculs de modélisation cinétique des flammes. Dans le chapitre suivant, nous présentons donc la procédure de détermination de la température dans nos flammes afin de compléter leur caractérisation.

Bibliographie

Berg P.A., Smith G.P., Jeffries J.B., Crosley D.R. (1998) : *Nitric oxide formation and reburn in low-pressure methane flames*, Proceedings of the Combustion Institute, 27, pp. 1377-1384.

De Ferrieres S. (2008) : *Combustion de mélanges gaz naturel/hydrogène dans des flammes laminaires pré-mélangées : étude expérimentale et modélisation*, Thèse de doctorat, Université Lille1, spécialité : Optique et Lasers, Physico-chimie, Atmosphère.

Delicat Y.G. (2012) : *Etude de la réactivité de l'iode transporté dans un mélange H₂/H₂O en conditions de combustion dans des flammes basse pression pré-mélangées*, Thèse de doctorat, Université Lille1, spécialité : Optique et Lasers, Physico-chimie, Atmosphère.

Desgroux P., Devynck P., Gasnot L., Pauwels J.F., Sochet L.R. (1998) : *Disturbance of laser-induced-fluorescence measurements of NO in methane-air flames containing chlorinated species by photochemical effects induced by 225-nm-laser excitation*, Applied Optics, 37, Issue 21, pp. 4951-4962.

Dooley S., Curran H.J., Simmie J.M. (2008) : *Autoignition measurements and a validated kinetic model for the biodiesel surrogate, methyl butanoate*, Combustion and Flame, 153, pp. 2-32.

Essen van V.M., Sepman A.V., Mokhov A.V., Levinskya H.B. (2008) : *Pressure dependence of NO formation in laminar fuel-rich premixed CH₄/air flames*, Combustion and Flame 153, 2008, pp. 434-441.

Gail S., Thomson M.J., Sarathy S.M., Syed S.A., Dagaut P., Diévert P., Marchese A.J., Dryer F.L. (2007) : *A wide-ranging kinetic modeling study of methyl butanoate combustion*, Proceedings of the combustion Institute, 31, pp. 305-311.

Gasnot L. (1995) : *Application du couplage de la fluorescence induite par laser et de la chromatographie à l'étude de la formation de NO dans des flammes basse pression méthane/air*, Thèse de doctorat, Université Lille1, spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité.

Gillette R. et Eyster E. (1939) : The fundamental rotation-vibration band of Nitric Oxide, *Physical Review*, 56, pp. 1113-1119.

Hakka M.H., Bennadji H., Biet J., Yahyaoui M., Sirjean B., Warth V., Coniglio L., Herbinet O., Glaude P.A., Billaud F., Battin-Leclerc F. (2009) : *Oxidation of methyl and ethyl butanoates*, *International Journal of Chemical Kinetics*, 42, pp. 226-252.

Hartlieb A.T., Atakan B., Kohse-Höinghaus K. (2000) : *Effects of a sampling quartz nozzle on the flame structure of a fuel-rich low pressure propene flame*, *Combustion and Flame*, 121, pp. 610-624.

Lamoureux N., El-Bakali A., Gasnot L., Pauwels J.F., Desgroux P. (2008) : *Prompt-NO formation in methane/oxygen/nitrogen flames seeded with oxygenated volatile organic compounds : Methyl ethyl ketone or ethyl acetate*, *Combustion and Flame*, 153, pp. 186-201.

Luque J., Crosley D.R. (1999) : LIFbase : *Database and spectral simulation Program Version 1.9*, SRI International Report MP 99-00.

Li B., He Y., Li Z., Konnov A.A. (2013) : *Measurements of NO concentration in NH₃-doped CH₄ + air flames using saturated laser-induced fluorescence and probe sampling*, *Combustion and Flame*, 160, pp. 40-46.

Naik S.V., Laurendeau N.M. (2004) : *Spectroscopic, calibration and RET issues for linear laser-induced fluorescence measurements of nitric oxide in high-pressure diffusion flames*, *Applied Physics B* 79, pp. 641-651.

Pillier L. (2003) : *Formation de monoxide d'azote dans des flammes pré-mélangées CH₄/C₂H₆/C₃H₈/O₂/N₂ : étude expérimentale par diagnostics laser et modélisation*, Thèse de doctorat, Université Lille1, spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité.

Powell O.A., Papas P., Dreyer C.B. (2011) : *Flame structure measurements of NO in premixed hydrogen-nitrous oxide flames*, *Proceedings of the Combustion Institute* 33, pp. 1053-1062.

Reisel J.R., Carter C.D., Laurendeau N.M. (1992) : Einstein coefficients for rotational lines of the (0,0) band of the NO $A^2\Sigma^+-X^2\Pi$ system, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 47, pp. 43-54.

Sepman A.V., Abtahizadeh S.E., Mokhov A.V., Oijen van J.A., Levinsky H.B., Goey de L.P.H. (2013) : *Numerical and experimental studies of the NO formation in laminar coflow diffusion flame on their transition to MILD combustion regime*, *Combustion and flame*, 160, pp. 1364-1372.

Thomsen D.D., Kuligowski F.F., Laurendeau N.M. (1997) : *Background corrections for laser-induced-fluorescence measurements of nitric oxide in lean, high-pressure, premixed methane flames*, *Applied Optics*, 36, pp. 15-20.

Chapitre III : Mesure de la température par LIF

La température constitue une grandeur indispensable à la compréhension des mécanismes de structure de flammes. C'est un paramètre d'entrée des calculs de modélisation cinétique des milieux réactionnels complexes. La connaissance du profil de température permet ainsi de s'affranchir de la résolution de l'équation de conservation de l'énergie et de tenir compte des pertes de chaleur se produisant réellement au niveau du brûleur et de l'enceinte de combustion. Enfin, dans le cas de la mise en œuvre de mesures d'espèces chimiques par diagnostics laser, la connaissance de la température permet de relier le signal mesuré à la fraction molaire de l'espèce que l'on souhaite analyser. Au vu du rôle prépondérant joué par la température, il est indéniable que ce paramètre doit être mesuré pour rendre compte du mieux possible des caractéristiques thermiques du réacteur et des phénomènes étudiés. Dans la même finalité, l'approche expérimentale retenue pour la mesure de cette grandeur, doit présenter le maximum de précision afin de limiter les erreurs induites, notamment lors des phases de modélisation.

Plusieurs techniques expérimentales permettent de déterminer la température au sein de milieux réactifs. La technique la plus courante est celle du thermocouple recouvert (généralement de type Pt/Pt-Rh). C'est une méthode intrusive à faible coût, relativement simple à mettre en œuvre, mais qui est susceptible de perturber le milieu sondé du fait de son caractère intrusif. Une autre source d'erreur est potentiellement liée à l'estimation de la correction à apporter pour la prise en compte des pertes par rayonnement. De plus, la résolution spatiale caractéristique de cette approche dépend de la taille de la jonction du thermocouple, et peut être insuffisante notamment pour résoudre le gradient de température caractéristique de la zone réactionnelle des flammes (de Ferrières (2008) ; Tran (2013)).

Les méthodes de diagnostic laser permettent, en complément de la mesure d'espèces chimiques stables et/ou réactives, d'effectuer des mesures de température non intrusives. En outre, ces approches bénéficient d'une très bonne résolution spatiale. A titre d'exemples, on peut citer différentes approches expérimentales telles que la diffusion Rayleigh (Namer et al. (1985)), la diffusion Raman Stokes/anti-Stokes (Bergmann et al. (1995)), l'absorption laser (Kohse-Höinghaus (1994) ou la fluorescence induite par laser (Rensberger et al. (1989)).

Dans ce travail, nous avons fait le choix d'utiliser la LIF pour mesurer la température de nos flammes. Le dispositif expérimental lié à la mise en œuvre de la LIF a été présenté dans le

chapitre II. Dans ce troisième chapitre, nous décrivons d’abord le principe de la mesure de température par LIF, puis une étude bibliographique sur les différentes possibilités de mise en œuvre de cette technique. La procédure de détermination de la température de flamme que nous avons utilisée est ensuite détaillée en comparant deux approches distinctes. Enfin, nous présentons dans la dernière partie de ce chapitre les profils de température obtenus dans les flammes CH₄/MB/O₂/N₂.

1. PRINCIPE DE LA MESURE DE TEMPERATURE PAR LIF

Le principe de la thermométrie par LIF repose sur la distribution de population selon la loi de Boltzmann en considérant l’équilibre thermodynamique. Elle consiste à exciter par LIF plusieurs niveaux rovibroniques de l’état électronique inférieur d’une espèce choisie au préalable, et à recueillir le signal de fluorescence qui sera directement proportionnel à la population relative de chacun de ces niveaux sondés. La présence d’un équilibre thermodynamique permet alors de relier directement ce rapport de populations rotationnelles à la température du milieu considéré. Cette méthode est parfaitement adaptée aux mesures dans les milieux stationnaires tels que les flammes laminaires de pré-mélange stabilisées à basse pression. La température du milieu peut être déterminée à l’aide de la loi de distribution de Boltzmann reliant directement la population de chaque niveau rovibronique sondé (n, J'', v'') à la température du milieu (**Equation II.19 du chapitre II, paragraphe 5.3**) :

$$N_{(v'', J'')} = N_{\text{Tot}} \frac{(2J''+1)}{Q_e Q_r(T) Q_v(T)} \cdot \exp\left[\frac{-hc}{kT} \cdot (T_e(n) + G(v'') + F(J'')) \right] \quad \text{Equation III.1}$$

Ainsi, à l’aide de cette relation, en excitant au moins deux transitions rovibroniques d’une espèce et en collectant le signal de fluorescence en régime linéaire en énergie (c’est-à-dire en mesurant la valeur relative $N_{(v'', J'')}$), on peut déterminer la température T du milieu.

Le flux de photon de fluorescence ϕ tel qu’il a été exprimé en régime linéaire en énergie dans le chapitre précédent (**Equation II.17**) repose sur un schéma simplifié à deux niveaux. En réalité, plusieurs transferts d’énergie rotationnels (RET) et/ou vibrationnels (VET) peuvent se produire et perturber la mesure de température. Afin de prendre en compte les multiples retours possibles à partir de l’état excité, on exprime le flux de fluorescence au moyen de la relation suivante :

$$\phi = \frac{G\Omega V}{4\pi} N_{J''} B_{J'' J'} U_{\nu} \frac{\sum (A_{J' J''}^{v' v''})_{\text{collection}}}{\sum (A_{J' J''}^{v' v''} + Q_{J' J''}^{v' v''})_{\text{total}}} \quad \text{Equation III.2}$$

Avec :

$B_{J' J''}^{v' v''}$: Coefficient d'Einstein d'absorption ($\text{m}^3 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$) ;

$A_{J' J''}^{v' v''}$: Coefficient d'Einstein d'émission spontanée (s^{-1}) ;

v' : Niveau vibrationnel excité ;

v'' : Niveau vibrationnel de l'état fondamental ;

J' : Niveau rotationnel de l'état excité ;

J'' : Niveau rotationnel de l'état fondamental ;

$\Psi_{J' J''}^{v' v''} = \frac{(\sum A_{J' J''}^{v' v''})_{\text{collection}}}{(\sum A_{J' J''}^{v' v''} + Q_{J' J''}^{v' v''})_{\text{total}}}$ représente le rendement quantique de fluorescence défini dans le

chapitre II.

Le choix des transitions à exciter pour remonter à la température repose sur quatre principaux critères :

- elles doivent être isolées et spectralement résolues ;
- les niveaux sondés $E_{J''}$ doivent être peuplés dans la gamme de températures mesurées ;
- ces niveaux $E_{J''}$ doivent également couvrir une large gamme d'énergie rovibronique afin de balayer au mieux les niveaux peuplés et donc bénéficier d'une meilleure précision sur la température ;
- enfin, il est préférable qu'elles soient regroupées sur une zone spectrale étroite afin de faciliter l'acquisition du spectre d'excitation.

La comparaison des signaux de fluorescence suite à l'excitation de différents niveaux rovibroniques permet de déduire la température en s'appuyant sur la loi de distribution de Boltzmann. La température peut alors être déterminée selon deux méthodes : par le tracé de la droite de Boltzmann, ou par comparaison du spectre d'excitation obtenu avec ceux simulés au

moyen d'un code approprié en fonction de la température. Ces deux méthodes seront détaillées dans le **paragraphe III.4**. Afin de relier directement le signal collecté à la population sondée, il est nécessaire de travailler en régime linéaire en énergie. De plus, le choix des raies rovibroniques doit permettre de couvrir une gamme d'énergie rotationnelle la plus large possible, et le signal doit être collecté selon une bande passante appropriée afin de ne pas biaiser la mesure. Ces différents critères seront abordés dans le **paragraphe III.3**.

2. BILAN BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA MESURE DE TEMPERATURE PAR LIF

Les espèces les plus utilisées dans la littérature pour la thermométrie par LIF sont principalement OH et NO. On se propose dans cette partie du manuscrit d'établir un bilan des approches expérimentales les plus couramment mises en œuvre pour la mesure de température par LIF en conditions de flammes.

2.1. Thermométrie LIF/OH

La thermométrie par LIF/OH est généralement réalisée sur la bande ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ (0,0) ou (1,0)) respectivement autour de 310 nm ou 280 nm. Le radical OH est généralement présent dans la globalité de la flamme et en quantité abondante dans les gaz brûlés. De plus, la spectroscopie du radical OH est parfaitement connue et une large base de données est disponible concernant les transferts collisionnels. Cependant, il est nécessaire de corriger les mesures de température des effets d'absorption laser (absorption de l'énergie incidente) et de «trapping» (absorption de la fluorescence) qui dépendent de la transition excitée. Desgroux et al. (1995) ont proposé une méthode basée sur la loi de Beer-Lambert qui permet de prendre en compte ces perturbations. La méthode consiste à évaluer un facteur correctif pour chaque transition au moyen d'un programme itératif. Dans sa thèse, Gasnot (1995) a pour la première fois appliqué cette correction lors de la détermination de la température dans des flammes méthane / air. Afin de corriger les processus de «trapping», une autre solution a été adoptée par Gasnot (1995) et consiste à exciter le radical OH sur deux bandes vibrationnelles $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ (0,0) et (1,0).

Outre les effets d'absorption laser et de «trapping», les variations du rendement quantique de fluorescence selon la transition excitée peuvent influencer la mesure de la température (Rensberger et al. (1989)). En effet les processus de quenching (Q), les transferts d'énergies

rotationnels (RET) ou vibrationnelles (VET) se produisent à partir du niveau E_J excité par le laser (Kohse-Höinghaus (1994), Gasnot (1995)). Afin de limiter les effets de variation du rendement quantique ainsi que les VET et RET, les auteurs préconisent de mesurer le signal de fluorescence au pic temporel (Gasnot (1995), Berg et al. (2000)).

Dans sa thèse, Pillier (2003) a mesuré la température en excitant OH sur la bande $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ (0,0) autour de 307 nm. Elle a déterminé la température en mettant en œuvre trois approches distinctes pour prendre en compte les variations du rendement quantique. Pour chacune de ces approches, les hypothèses appliquées sont les suivantes :

- Approche 1 : le rendement quantique de fluorescence est indépendant de la transition excitée et les transferts par collisions (quenching) sont négligeables. l'hypothèse revient alors à considérer $\Psi_{J'J''}^{v'v''} \approx 1$;
- Approche 2 : le quenching est considéré comme une grandeur non négligeable mais ses variations sont supposées indépendantes de la transition excitée. Les signaux de fluorescence sont alors corrigés des variations de $\Sigma A_{J'J''}^{v'v''}$; l'hypothèse revient à considérer
$$\Psi_{J'J''}^{v'v''} \approx \frac{\Sigma A_{J'J''}^{v'v''}}{\text{Cste}} ;$$
- Approche 3 : les variations du rendement quantique sont prises en compte et le quenching est déterminé à partir de la mesure de la décroissance temporelle de l'intensité du signal de fluorescence pour chaque transition qui est égale à l'inverse du terme $(\Sigma A_{J'J''}^{v'v''} + Q_{J'J''}^{v'v''})$.

En résumé, l'inconvénient majeur de la LIF/OH est que le signal de fluorescence est dépendant du quenching. Notons également que le radical OH n'est pas présent en quantité suffisante sur la totalité de la flamme et plus précisément à proximité du poreux, ce qui limite la précision de la mesure dans cette zone. C'est la raison pour laquelle certains auteurs préconisent d'effectuer les mesures de température sur l'espèce NO notamment en ensemençant le milieu avec ce composé.

2.2. Thermométrie LIF/NO

Comme mentionné précédemment, une autre possibilité pour mesurer la température par LIF en conditions de flammes est de sélectionner une autre espèce que le radical OH. Parmi les choix possibles, NO présente un certain nombre d'avantages qui en font une espèce particulièrement intéressante : faible variation du rendement quantique, ensemencement possible de la flamme pour pouvoir effectuer les mesures de température sur tout le domaine réactionnel, y compris à proximité du poreux, possibilité de travailler avec de faibles quantités de NO afin de s'affranchir des problèmes d'absorption et de «trapping».

Plusieurs travaux de recherche (Tamura et al. (1998), Vydrov et al. (1995), Hartlieb et al. (2000)) se sont appuyés sur des mesures de température par LIF en excitant NO généralement sur la bande $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ (0,0) et en collectant le signal LIF sur les bandes A-X (0,1) ou A-X (0,2). Les auteurs mettent en évidence qu'à basse pression, les variations du rendement quantique de fluorescence de NO avec le niveau rotationnel excité sont négligeables. En effet, le coefficient d'Einstein d'émission spontanée $A_{J'J''}$ varie légèrement en fonction de J' et le temps de vie mesuré ne dépend pas de J' . Cette indépendance qui présente un intérêt certain pour la technique, a également été observée dans le cadre de cette étude et dans d'autres travaux de la littérature (Kohse-Höinghaus (1994), Hartlieb et al. (2000), Lamoureux et al. (2008)).

La mise en œuvre de la thermométrie LIF/NO peut se faire en ensemençant la flamme avec une petite quantité de NO dilué dans l'azote (0,2% à 1%). Cette configuration permet d'obtenir un spectre présentant un meilleur rapport signal sur bruit et ceci dans toute la flamme (Lamoureux et al. (2008), El Merhubi (2013)). L'ensemencement doit cependant être minimal afin de ne pas perturber la chimie de la flamme (phénomène de recombustion du NO par exemple) ni induire un processus d'absorption perturbateur (Berg et al. (1998)).

Tamura et al. (1998) ont étudié des flammes laminaires méthane/air stœchiométriques et riches, et stabilisées à basse pression ($P = 30$ Torr). Les auteurs ont mesuré la température par LIF/OH et LIF/NO. Dans le cas de la thermométrie LIF/NO, ils ont sélectionné deux transitions sur la bande $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ (0,0) centrée sur 227 nm, la O_{12} (19,5) et la O_{12} (1,5). Au niveau de la détection, ils ont collecté le signal de fluorescence sur l'ensemble des bandes A-X ((0,1) ; (0,2) ; (0,3) ; (0,4) et (0,5)) via un filtre interférentiel approprié. Les mesures de température ont été réalisées soit en

n'excitant qu'une seule des deux raies, soit en excitant les deux. Lorsqu'une seule raie est excitée, les auteurs ont déterminé la température en considérant que l'élargissement Doppler dépend de la température. Dans le cas des mesures avec le schéma d'excitation à deux raies, la température a été déterminée à partir du tracé de la droite de Boltzmann. Les résultats montrent un bon accord entre les mesures effectuées avec une seule raie ou deux raies dans le cas de la LIF/NO et la LIF/OH. Dans le cas de la thermométrie LIF/NO, les incertitudes liées aux mesures sont de l'ordre de 3% à 500 K et 10% à 1000 K.

Vyrodov et al. (1995) ont étudié des flammes $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ à haute pression ($P = 1,8 \text{ MPa}$). La LIF/NO et la diffusion Raman ont été utilisées pour mesurer la température. La gamme spectrale sélectionnée pour l'excitation de NO est comprise entre 224,97 et 225,73 nm sur la bande $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi (0,0)$ avec un laser de largeur spectrale égale à $0,14 \text{ cm}^{-1}$. Le signal de fluorescence est collecté sur la bande A-X (0,0) à 226 nm en large bande en utilisant un filtre associé à un photomultiplicateur. La température a été déterminée en considérant deux approches distinctes : le tracé de la droite de Boltzmann, et la comparaison du spectre d'excitation expérimental à celui calculé en fonction de la température. La méthode de comparaison spectrale consiste à déterminer la température pour laquelle l'écart entre le spectre simulé et celui mesuré est minimal selon la méthode des moindres carrés. Les auteurs supposent que dans le cas de NO le décalage en longueur d'onde, l'élargissement collisionnel et le quenching (liés à la pression) sont négligeables dans leurs conditions expérimentales (1,8 MPa). Ainsi la dépendance de ses paramètres avec le nombre rotationnel «J» n'est pas pris en compte lors de la simulation des spectres. Un bon accord est observé entre les deux méthodes mises en œuvre, ce qui permet aux auteurs de valider d'une part la méthode de comparaison spectrale, et d'autre part les hypothèses postulées au préalable. Les auteurs ont également vérifié que l'ensemencement de la flamme en NO jusqu'à 800 ppm ne perturbait pas de façon significative la mesure de température (une variation inférieure à 2% est observée dans cette gamme). Au-delà de 1000 ppm, les auteurs notent une dérive significative de la température mesurée. Sur la base de ces observations, leur recommandation est de travailler avec un ensemencement en NO de l'ordre de 400 ppm.

Hartlieb et al. (2000) ont mesuré la température de flammes pré-mélangées alcènes/ O_2/Ar à basse pression et à différentes richesses. Les techniques LIF/NO, LIF/OH, thermocouple et la diffusion Raman (Stokes/anti-Stokes) sur CO, H_2 et H_2O ont été utilisées pour mesurer la

température. Dans le cas de la LIF/OH, le radical OH est excité sur la bande $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ (1,0) vers 286 nm et le signal de fluorescence est collecté sur les bandes A-X (0,0) et (0,1). La détermination de la température par LIF/NO est obtenue en excitant NO sur la bande $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ (0,0). Les auteurs ont effectué l'acquisition de spectres d'excitation entre 225,47 et 225,70 nm (J'' entre 10,5 et 43,5) avec une largeur spectrale du laser égal à $0,2\text{ cm}^{-1}$. Le signal de fluorescence est collecté sur l'ensemble des bandes A-X ((0,2), (0,3) et (0,4)) via un filtre spectral approprié. Le mélange réactionnel est dopé avec des teneurs en NO comprises entre 0,2% et 1%. La température a été déterminée en traçant la droite de Boltzmann. Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail mettent en évidence un bon accord entre les différentes techniques optiques mises en œuvre (**Figure III.1**). La comparaison des mesures effectuées par LIF/NO et LIF/OH montre un très bon accord dans toute la zone où la mesure par LIF/OH a été possible, la LIF/NO permettant des mesures jusqu'au brûleur.

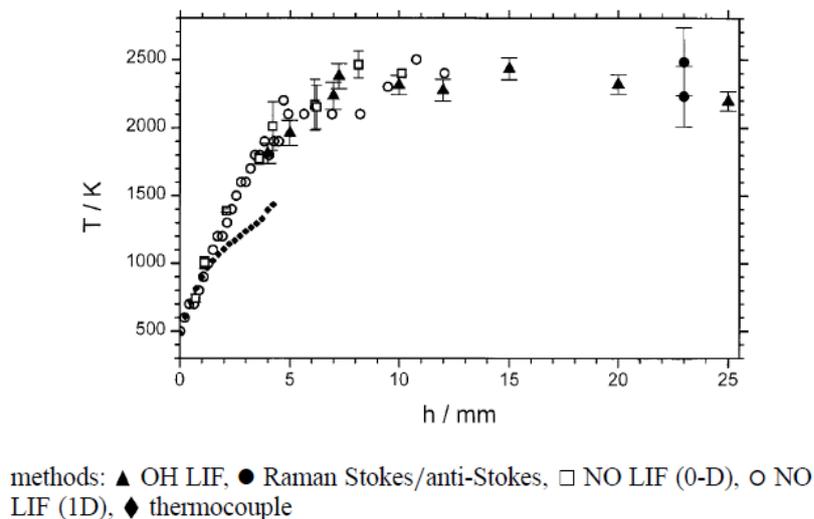


Figure III.1 : Comparaison des profils de température obtenus dans une flamme de propène au moyen de différentes techniques expérimentales (Hartlieb et al. (2000)).

Dans le cadre de leurs travaux, Bessler et Schulz (2004) ont montré que le choix de la gamme spectrale d'excitation influait fortement sur la précision de la mesure de température. Ainsi les auteurs ont comparé 4 zones spectrales distinctes (225,14 – 225,19 nm (J'' entre 17 et 47) ; 225,14 – 225,22 nm (J'' entre 17 et 47) ; 225,30 – 225,35 nm (J'' entre 20 et 37) et 225,32 – 225,35 nm (J'' entre 15 et 37)) pour le schéma d'excitation LIF/NO sur la bande $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ (0,0). L'analyse a été réalisée sur une gamme de température comprise entre 300 et 3000 K. Les spectres d'excitation ont été obtenus en utilisant un laser présentant une largeur spectrale de $0,6\text{ cm}^{-1}$. Le

signal de fluorescence est collecté à l'aide d'une caméra CCD. Les auteurs ont utilisé le programme LIFSim pour simuler les spectres d'excitation LIF de NO à différentes températures. Ils ont comparé la température calculée avec le programme et celles obtenues expérimentalement entre 300 et 3000 K pour les quatre gammes spectrales. Les résultats montrent un bon accord entre les deux approches pour les températures supérieures à 1000K. A une température inférieure à 1000 K, le meilleur accord est obtenu avec la zone spectrale 225,14 – 225,19 nm. Ils concluent que cette gamme spectrale présente la meilleure précision de la mesure sur toute la gamme de température étudiée car elle couvre un large domaine énergétique (J'' entre 17 et 47) (**Figure III.2**).

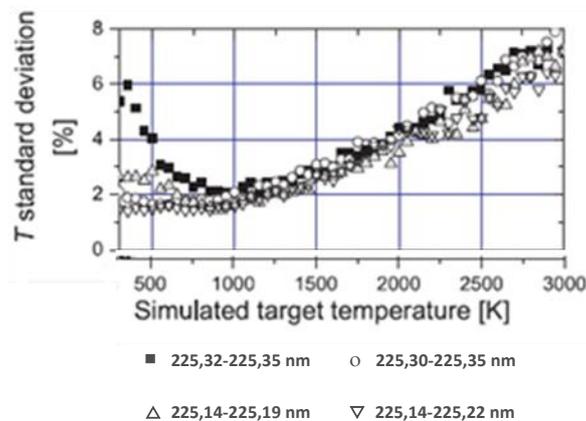


Figure III.2 : Précision de la mesure de température mesurée par LIF/NO pour différents schémas d'excitation dans des flammes $C_2H_4/O_2/N_2$ à pression atmosphérique (Bessler et Schulz (2004)).

Lamoureux et al. (2008) ont mesuré la température par la technique du thermocouple, la thermométrie LIF/NO et LIF/OH dans des flammes $CH_4/O_2/N_2$ et $C_2H_2/O_2/N_2$ stabilisées à basse pression pour des richesses de 1 et 1,25. Le NO est excité sur la bande $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ (0,0) entre 225,30 nm et 225,75 nm (J'' entre 12 et 35) avec une largeur spectrale du laser de $0,7\text{ cm}^{-1}$. Le signal de fluorescence est collecté sur la bande $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ (0,2) centrée sur 245 nm avec une bande passante de 8,66 nm à l'aide d'un spectromètre couplé à un photomultiplicateur afin de limiter les problèmes d'interférence (diffusion Raman et bande de Schumann Runge $B^3\Sigma - X\Sigma^3$ de O_2). La température est déterminée à partir du tracé de la droite de Boltzmann. Une bonne continuité des mesures effectuées par thermocouple a été observée dans la zone proche du brûleur (**Figure III.3**). Les auteurs ont montré qu'en ensemençant le milieu réactionnel avec seulement 50 ppm de NO, la LIF/NO permettait de reproduire les mesures effectuées sur OH et de définir correctement le profil au niveau du brûleur. La mise en œuvre de la thermométrie LIF/OH

est considérablement limitée dans la zone des gaz frais du fait d'une faible teneur en OH dans cette zone.

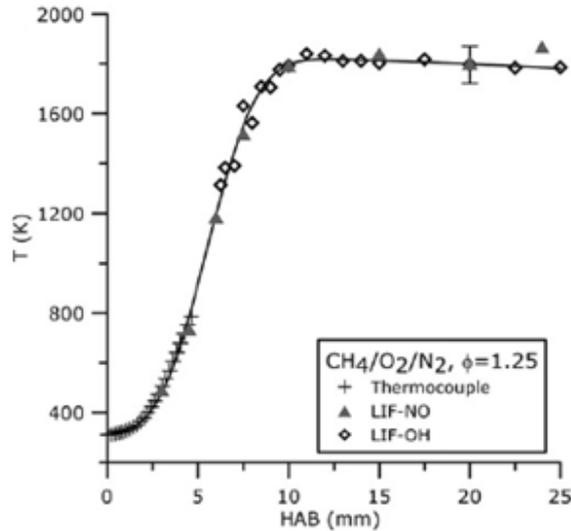


Figure III.3 : Profils de température obtenus dans une flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ stabilisée à basse pression en utilisant différentes techniques intrusives et non intrusives (Lamoureux et al. (2008)).

Dans les mêmes conditions expérimentales, El Merhubi (2013) a déterminé la température par LIF/NO dans des flammes de méthane à différentes richesses ($\phi = 0,80 ; 1 ; 1,25$ et $1,4$). Les profils de température de ces flammes ont été obtenus soit à partir du tracé de la droite de Boltzmann, soit par comparaison des spectres expérimentaux avec une bibliothèque de spectres simulés sous LIFbase (Luque et Crosley (1999)). Dans ce travail, l'indépendance du rendement quantique de fluorescence de NO avec le niveau rotationnel excité a été vérifiée expérimentalement.

Denisov et al. (2014) ont mesuré la température dans des flammes de diffusion à contre-courant suitées en faisant l'acquisition de spectres d'excitation LIF entre 225,30 et 225,35 nm (J'' entre 15 et 37) avec un laser de largeur spectrale égale à $0,3 \text{ cm}^{-1}$. Les spectres obtenus ont ensuite été comparés avec ceux simulés à l'aide du programme LIFSim (Bessler et al. (2003)) afin de déterminer la température du milieu. Les processus collisionnels et la forme des raies sont pris en compte lors de la simulation des spectres. Le signal de fluorescence est collecté en utilisant une caméra CCD dans la gamme spectrale 243 - 282 nm. Dans ce type de brûleur (brûleur à contre-courant), il n'y a pas d'échange d'énergie avec l'extérieur ce qui signifie que le profil de

température peut être assimilé au profil de température adiabatique (Molet (2014)). Le profil de température adiabatique a été calculé à l'aide du code Cantera (Goodwin (2005)) en utilisant le mécanisme GRI-Mech 3.0 (Smith et al. (2007)). Les mesures expérimentales obtenues sont en très bon accord avec les calculs. Ces résultats confirment que la thermométrie LIF/NO est bien adaptée à la mesure de température y compris dans des flammes suitées et à contre-courant.

3. DETERMINATION DE LA TEMPERATURE DE FLAMMES PAR LIF/NO

Au vu de la synthèse des travaux qui vient d'être présentée, la thermométrie LIF/NO présente des avantages significatifs par rapport à la LIF/OH : indépendance des variations du rendement quantique sur le signal de fluorescence, possibilité d'ensemencement du milieu réactionnel pour pouvoir établir le profil de température sur la totalité de la flamme. Cette approche expérimentale a donc été choisie pour déterminer les profils de température de nos flammes CH₄/MB/O₂/N₂. Pour cela, le pré-mélange gazeux a étéensemencé avec une faible quantité de NO (50 ppm), quantité suffisante pour permettre les mesures avec suffisamment de sensibilité tout en s'affranchissant d'une perturbation éventuelle du milieu réactionnel.

Dans la suite de ce chapitre, nous présentons d'abord les conditions opératoires que nous avons retenues pour mesurer la température par LIF/NO. Dans un second temps, nous détaillons la procédure de détermination de la température dans les flammes CH₄/MB/O₂/N₂ selon les deux méthodes couramment mises en œuvre dans la littérature, le tracé de la droite de Boltzmann ou la comparaison du spectre d'excitation expérimental avec les spectres calculés à différentes températures.

3.1. Régime de fluorescence

Afin de déterminer la température du milieu analysé, il est d'abord important de pouvoir relier le signal de fluorescence à la population se trouvant sur le niveau d'énergie sondé. Pour cela, il est nécessaire de travailler en régime linéaire en énergie (**Chapitre II, paragraphe 5.1**). Afin de définir les conditions opératoires les mieux adaptées, nous avons dans un premier temps mesuré les courbes de régime de fluorescence des raies Q₁(26) et Q₁(19). Ces deux raies sont de type Q₁ avec deux niveaux rotationnels différents ($J'' = 26$ et $J'' = 19$). La démarche consiste à mesurer la variation du signal de fluorescence en fonction de l'énergie du laser. L'énergie du laser est

mesurée après le hublot de sortie de l'enceinte de combustion à l'aide d'un mesureur d'énergie (COHERENT J-10MB-HE : 10 μ J-20 mJ). Le signal de fluorescence est collecté sur la bande A-X (0,2) centré à 246,8 nm en effectuant une moyenne sur 250 tirs lasers. Les fentes d'entrée et de sortie du spectromètre sont respectivement 0,3 mm et 3 mm, ce qui permet de disposer d'une bande passante égale à 7,3 nm. Le contrôle du régime linéaire en énergie a été effectué dans les gaz brûlés de la flamme de référence CH₄/O₂/N₂ (**Flamme 1**). La **Figure III.4** montre les courbes de régime de fluorescences obtenues pour les raies Q₁(26) et Q₁(19). La différence de signal de fluorescence observée entre ces deux raies tient tout simplement du fait que la transition Q₁(19) est plus intense que la transition Q₁(26). On note clairement que, quelle que soit la raie considérée, on se trouve bien en régime linéaire en énergie pour E_{laser} < 3 μ J/pulse. Nous avons choisi pour la suite, de travailler avec une énergie de 3 μ J/pulse (mesurée en sortie du brûleur).

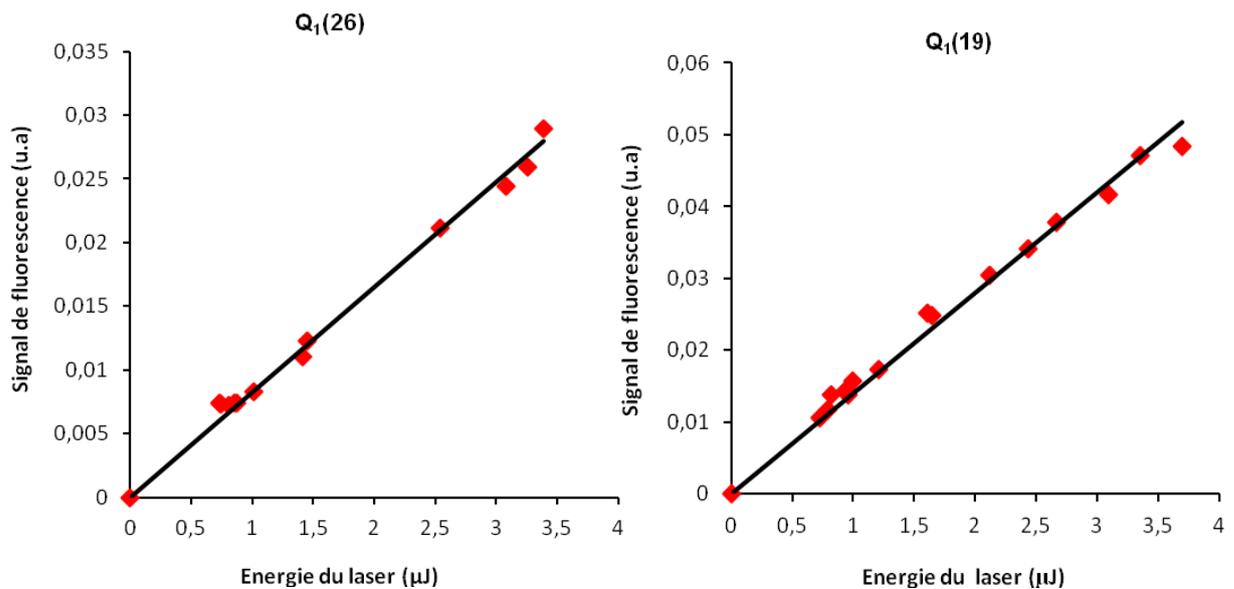


Figure III.4 : Courbes de régime de fluorescence pour les transitions Q₁(26) et Q₁(19) obtenues dans les gaz brûlés de la Flamme 1.

3.2. Rendement quantique de fluorescence

Dans les conditions opératoires que nous avons retenues pour la mesure de température par LIF/NO, le rendement quantique de fluorescence est défini comme suit lorsqu'on collecte le signal de fluorescence sur la bande A-X (0,2) :

$$\Psi_{J'J''}^{v'v''} = \frac{(\sum A_{J'J''}^{02})_{\text{collection}}}{(\sum A_{J'J''}^{v'v''} + Q_{J'J''}^{v'v''})_{\text{total}}} \quad \text{Equation III.3}$$

Il dépend de la transition excitée et est susceptible d'impacter la détermination de la température. Cependant, dans le cas de NO, et comme déjà mentionné dans les paragraphes précédents, on note une indépendance du rendement quantique de fluorescence en fonction du niveau rotationnel excité. Cette indépendance a été vérifiée dans la cadre de nos travaux ainsi que dans plusieurs études de la littérature (Tamura et al. (1998), Vyrodov et al. (1995), Hartlieb et al. (2000), Lamoureux et al. (2008)). D'une part, les coefficients d'Einstein d'émission spontanée sont effectivement indépendants du nombre rotationnel excité J' (LIFbase, Luque et al. (1999)), et d'autre part, le temps de vie de fluorescence a pu être mesuré expérimentalement à partir de la décroissance temporelle du signal de fluorescence (**Figure III.5**). Son évolution en fonction du niveau rotationnel excité a été mesurée sur toute la gamme spectrale d'étude et dans deux zones distinctes de la flamme CH₄/O₂/N₂ (**Figure III.6**). Au vu des résultats obtenus, les variations du rendement quantique de fluorescence seront donc négligées dans la suite de ce travail.

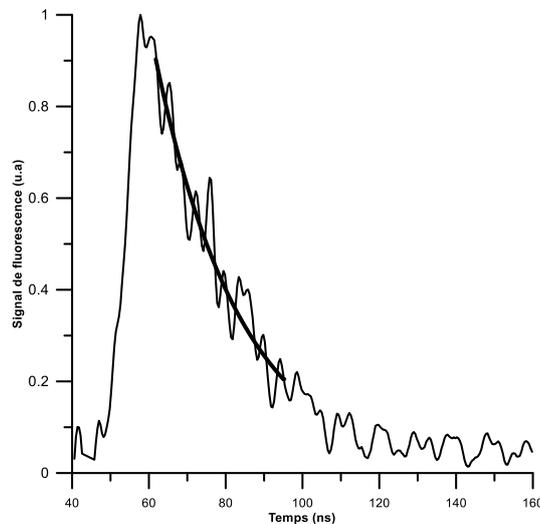


Figure III.5 : Exemple de décroissance temporelle du signal de fluorescence en excitant la transition Q₂(27) sur la bande A²Σ⁺ - X²Π (0,0) dans les gaz brûlés de la Flamme 1. Mesure du temps de vie de fluorescence selon un lissage exponentiel entre 0.9 et 0.2 de l'amplitude du signal.

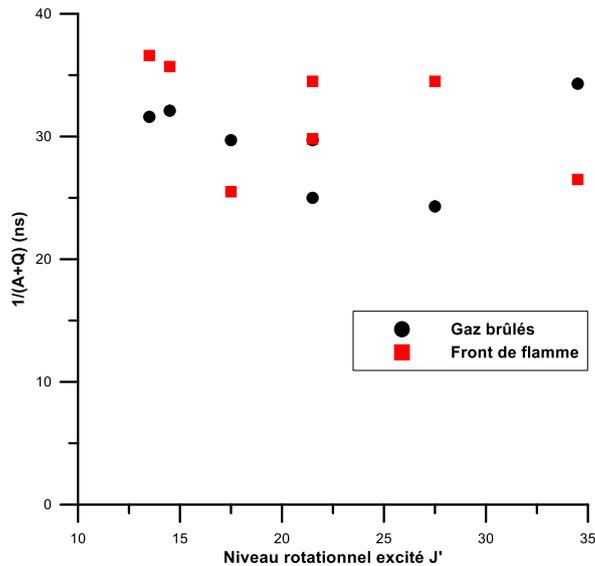


Figure III.6 : Variation du temps de vie de fluorescence (ns) en fonction du niveau rotationnel excité J' mesurée à deux positions dans la Flamme 1, le front de flamme et les gaz brûlés.

3.3. Choix du spectre d'excitation de NO et sélection des transitions

La mesure de la température a été effectuée en excitant NO sur la bande vibrationnelle $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ (0,0) centrée sur 226 nm. Les spectres d'excitation ont été collectés en effectuant un balayage de la longueur d'onde du laser (0,5 pm/s dans le fondamental) et en effectuant une moyenne glissante sur 10 tirs laser. En tenant compte des différents critères cités précédemment (voir III.1), nous avons sélectionné 16 raies (valeur de J'' comprise entre 12 et 37) couvrant une gamme spectrale de 225,30 à 225,80 nm. Le domaine énergétique rovibronique correspondant est compris entre $1231,14 \text{ cm}^{-1}$ et $3406,05 \text{ cm}^{-1}$. Les transitions excitées et les données spectroscopiques nécessaires à l'établissement de la droite de Boltzmann sont regroupées dans le **Tableau III.1.**

La détermination expérimentale des profils de température dans les cinq flammes $\text{CH}_4/\text{MB}/\text{O}_2/\text{N}_2$ représente un travail important. En effet, à chaque hauteur de la flamme on effectue deux spectres d'excitation entre 225,30 et 225,80 nm, l'acquisition de chaque spectre durant environ 1 heure. Une méthode plus rapide consisterait à acquérir des spectres d'excitation couvrant une zone spectrale plus étroite mais toujours représentative, et donc à travailler sur un nombre de transitions plus restreint. Pour cela, nous avons sélectionné une gamme spectrale

restreinte et comprise entre 225,45 et 225,72 nm ; cette zone comprend 7 transitions isolées et permet de réaliser l'acquisition d'un spectre en 30 mn. De plus, les 7 transitions retenues couvrent un domaine énergétique représentatif de 1276,28 à 3161,53 cm^{-1} . La **Figure III.7** présente un exemple de spectre d'excitation LIF de NO obtenu dans les gaz brûlés de la **Flamme 1** avec les deux gammes spectrales (225,30 - 225,80 nm et 225,45 - 225,72 nm). Les transitions sélectionnées sont repérées sur le graphe.

Raie	N''	J''	g _{J''}	E _(v'', J'') (cm^{-1})	λ (nm)	$\Sigma b_{J''J'} (\text{m}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$\Sigma A_{J''J'} (\text{s}^{-1})$
P₂ + P₁₂ (37)	37	36,5	74	3406,05	225,346	$4,863 \cdot 10^8 + 1,522 \cdot 10^8$	$2,171 \cdot 10^5 + 6,611 \cdot 10^4$
P₁ (34)	34	34,5	70	2993,98	225,343	$4,730 \cdot 10^8$	$2,115 \cdot 10^5$
Q₂₁ + Q₁ (26)	26	26,5	54	2166,75	225,357	$1,047 \cdot 10^8 + 9,079 \cdot 10^8$	$4,720 \cdot 10^4 + 3,943 \cdot 10^5$
P₁ (33)	33	33,5	68	2879,00	225,420	$4,708 \cdot 10^8$	$2,105 \cdot 10^5$
S₂₁ (13)	13	13,5	28	1276,28	225,483	$1,944 \cdot 10^8$	$7,865 \cdot 10^4$
P₁₂ + P₂ (35)	35	34,5	70	3161,53	225,516	$1,635 \cdot 10^8 + 4,834 \cdot 10^8$	$7,084 \cdot 10^4 + 2,157 \cdot 10^5$
R₁ + R₂₁ (17)	17	17,5	36	1490,24	225,540	$4,185 \cdot 10^8 + 3,113 \cdot 10^8$	$1,717 \cdot 10^5 + 1,357 \cdot 10^5$
S₂₁ (12)	12	12,5	26	1231,14	225,556	$2,019 \cdot 10^8$	$8,120 \cdot 10^4$
Q₁₂ + Q₂ (27)	27	26,5	54	2316,93	225,579	$1,007 \cdot 10^8 + 9,062 \cdot 10^8$	$4,206 \cdot 10^4 + 3,924 \cdot 10^5$
R₂ (21)	21	20,5	42	1824,72	225,592	$4,097 \cdot 10^8$	$1,693 \cdot 10^5$
R₂ (20)	20	19,5	40	1754,54	225,678	$4,037 \cdot 10^8$	$1,663 \cdot 10^5$
P₁₂ + P₂ (33)	33	32,5	66	2930,32	225,685	$1,758 \cdot 10^8 + 4,801 \cdot 10^8$	$7,601 \cdot 10^4 + 2,141 \cdot 10^5$
Q₁ + Q₂₁ (21)	21	21,5	44	1757,60	225,693	$8,681 \cdot 10^8 + 1,259 \cdot 10^8$	$3,753 \cdot 10^5 + 5,704 \cdot 10^4$
S₂₁ (10)	10	10,5	22	1150,90	225,693	$2,179 \cdot 10^8$	$8,636 \cdot 10^4$
P₁ (29)	29	29,5	60	2452,13	225,701	$4,605 \cdot 10^8$	$2,059 \cdot 10^5$
R₁ + R₂₁ (14)	14	14,5	30	1324,76	225,729	$4,024 \cdot 10^8 + 3,502 \cdot 10^8$	$1,630 \cdot 10^5 + 1,513 \cdot 10^5$

Tableau III.1 : Données spectroscopiques des transitions sélectionnées pour la mesure de température à partir de l'excitation de la bande A-X (0, 0) de NO, $b_{J''J'} = B_{J''J'}/c$. Les constantes spectroscopiques $B_{J''J'}$ et $A_{J''J'}$ sont issues des travaux de Luque et Crosley (1999) (LIFbase). Les valeurs de $E_{J''}$ sont issues des travaux de Gillette (1939).

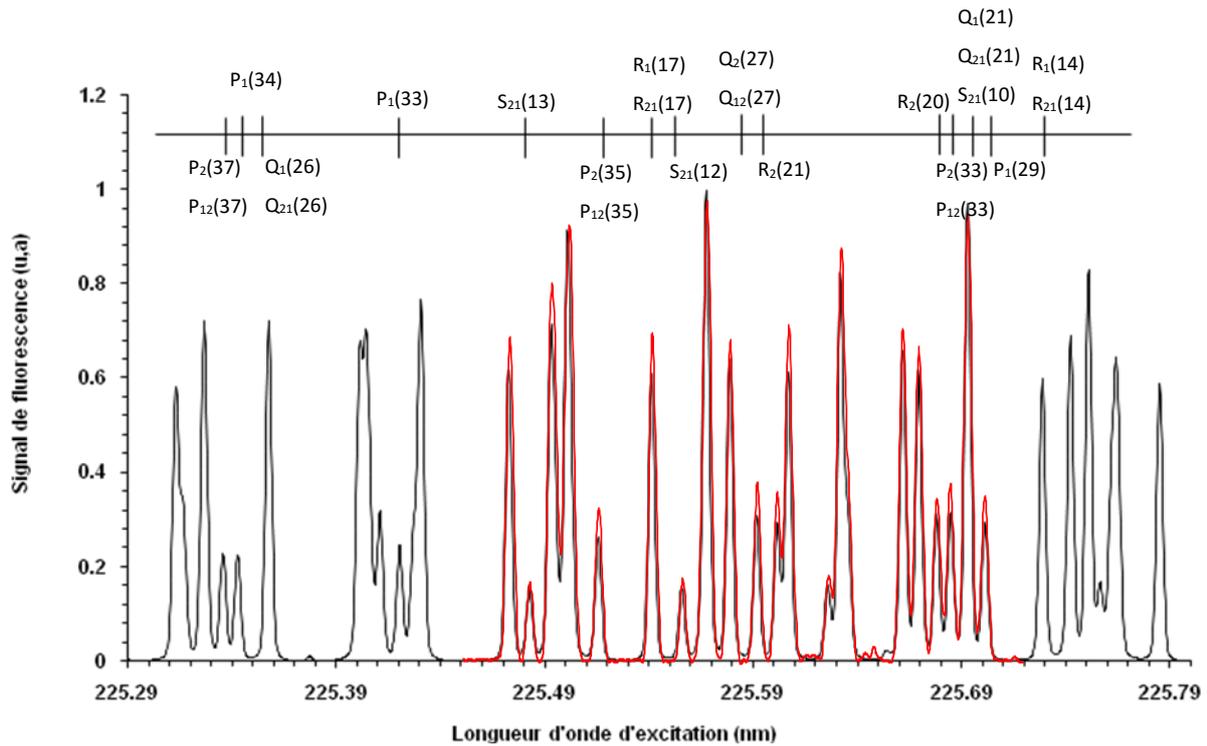


Figure III.7 : Spectre d'excitation dans la bande $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ (0, 0) de l'espèce NO, obtenu dans les gaz brûlés de la Flamme 1 (— 225,30 - 225,80 nm) ; (— 225,45 - 225,72 nm).

Afin de valider la méthode de détermination de la température à l'aide des 7 transitions (zone spectrale 225,45 - 225,72 nm), nous l'avons comparée avec l'approche revenant à travailler sur toute la gamme spectrale (15 raies et zone spectrale 225,30 - 225,80 nm). La **Figure III.8** présente à titre d'exemple la comparaison des droites de Boltzmann obtenues par ces deux méthodes dans les gaz brûlés de la flamme de référence (**Flamme 1**). On observe un accord satisfaisant entre les 2 droites de Boltzmann avec une température relativement similaire (écart de 2,8% entre les deux valeurs), ce qui permet de valider la démarche visant à réduire la zone spectrale. Ainsi, le choix a été fait de travailler uniquement sur la gamme spectrale 225,45 - 225,72 nm pour mesurer les profils de température des différentes flammes $CH_4/MB/O_2/N_2$.

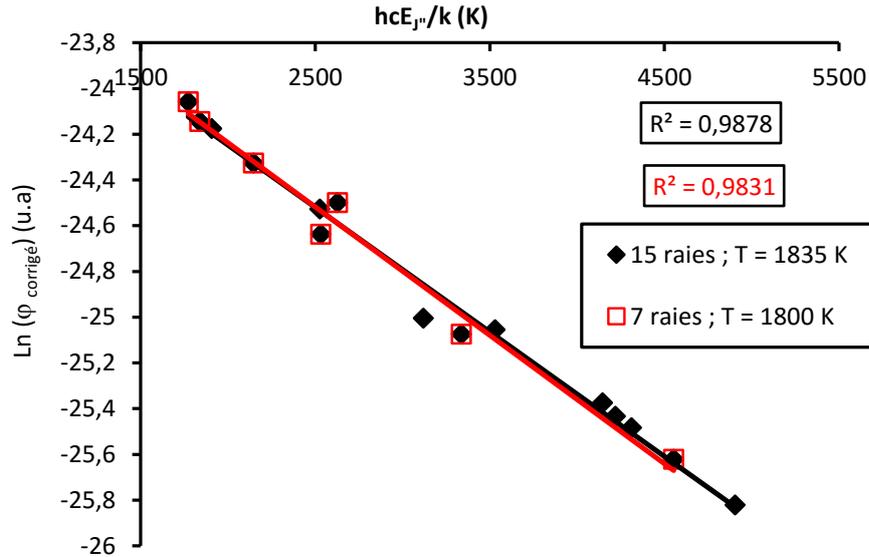


Figure III.8 : Comparaison des droites de Boltzmann obtenues pour la gamme spectrale 225,30 – 225,80 nm et 225,45 – 225,72 nm dans la Flamme 1 ; P = 40 Torr ; HAB = 20 mm.

4. METHODES DE DETERMINATION DE LA TEMPERATURE

Dans la littérature, on trouve généralement deux méthodes distinctes pour exploiter les spectres d'excitation et déterminer la température. Dans le cadre de ce travail, nous avons d'abord souhaité comparer les deux approches les plus couramment utilisées, à savoir la méthode de la droite de Boltzmann, et celle de la comparaison du spectre d'excitation avec une base de spectres simulés en fonction de la température.

4.1. Méthode de la droite de Boltzmann

L'approche consiste à déterminer la température en reliant l'expression du signal de fluorescence et celle de la loi de Boltzmann (cf III.1). La méthode a été utilisée et validée dans plusieurs travaux de la littérature (Tamura et al. (1998), Pillier (2003), Lamoureux et al. (2008)).

Comme mentionné précédemment, le signal de fluorescence ϕ est collecté à 246,8 nm avec une bande passante de 7,3 nm et mesuré au pic de chaque transition. Il est ensuite corrigé de la densité d'énergie spectrale U_ν qui correspond à l'énergie du laser mesurée par la photodiode située à la sortie de l'enceinte de combustion, du coefficient d'Einstein d'absorption $B_{j''}$ et du terme $g_{j''}$ qui représente la dégénérescence du niveau sondé.

La droite de Boltzmann est obtenue en traçant pour chacune des transitions excitées, le logarithme népérien du signal de fluorescence ϕ corrigé du rapport $\frac{1}{B_{J''} g_{J''} U_{\nu}}$ $\Psi_{J' J''}^{\nu' \nu''}$ en fonction de l'énergie $\frac{hcE_{(\nu'' J'')}}{k}$ du niveau rovibronique sondé selon l'**Equation III.4**. La pente de cette droite ($-1/T$) permet alors de déterminer la température rotationnelle T et donc la température du milieu dans le cas d'un équilibre thermodynamique.

$$\ln\left(\frac{\phi}{B_{J''} g_{J''} U_{\nu}} \Psi_{J' J''}^{\nu' \nu''}\right) = K - \frac{hcE_{(\nu'' J'')}}{kT} \quad \text{Equation III.4}$$

Où K est une constante

La **Figure III.9** montre un exemple de droite de Boltzmann obtenu à partir d'un spectre d'excitation mesuré dans les gaz brûlés (a) et le front de flamme (b) de la **Flamme 1**.

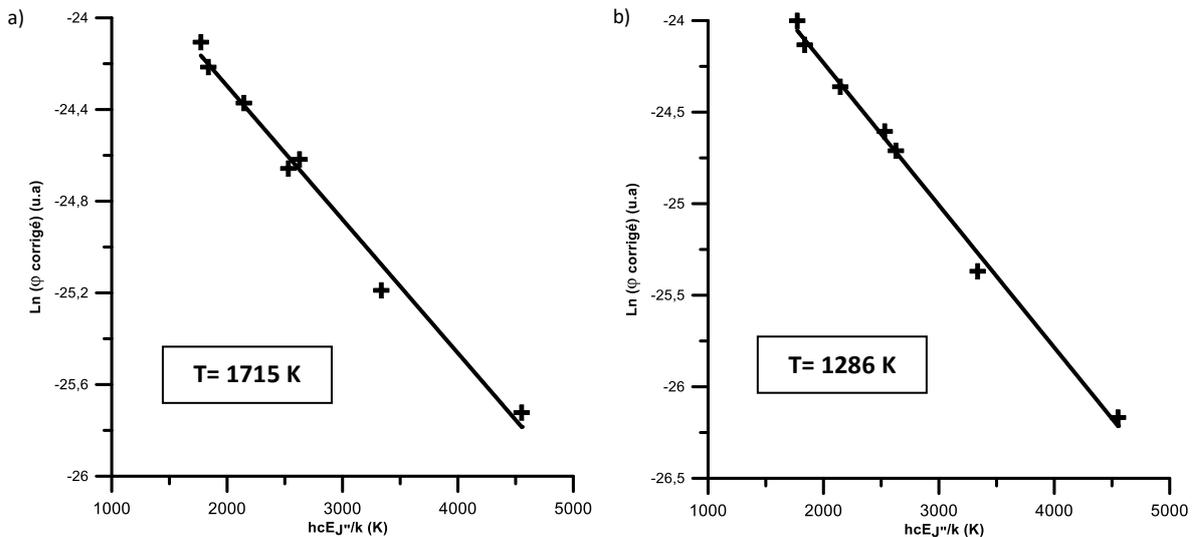


Figure III.9 : Exemple de droites de Boltzmann obtenues à différentes positions dans la Flamme 1 :
a) gaz brûlés ; b) front de flamme.

4.2. Méthode de simulation spectrale

Cette méthode consiste à comparer le spectre d'excitation obtenu expérimentalement avec des spectres simulés en fonction de la température et obtenus à partir d'un logiciel adapté (ou disponibles dans une base de données). Dans notre cas, nous avons utilisé le logiciel LIFbase qui a

été développé par Luque et Crosley (1999) et qui permet de simuler des spectres d'excitation LIF en fixant la température. Les spectres ont été simulés avec une forme de raie type Voigt comprenant 25% de Lorentzian, une résolution instrumentale $\Delta U = 0,68 \text{ cm}^{-1}$ et l'élargissement Doppler est pris en compte. Les spectres ont été simulés sur une gamme de température comprise entre 300 et 2000 K par pas de 20 K. Ils sont rassemblés dans une bibliothèque de spectres. Les variations du quenching avec le signal de fluorescence de NO sont négligeables dans nos flammes ce qui facilite l'utilisation de LIFbase qui ne prend pas en compte le quenching.

En parallèle, un programme a été développé au laboratoire sous LABVIEW (**T-fit-V5.vi**) pour comparer les spectres d'excitation obtenus expérimentalement avec la bibliothèque de spectres simulés. On peut alors déterminer la température optimale pour laquelle l'écart entre le spectre simulé et le spectre expérimental est minimal selon la méthode des moindres carrés. Avec ce programme, il est également possible de ne sélectionner qu'une portion du spectre expérimental. Pour faciliter la comparaison entre les spectres expérimentaux et simulés, les spectres sont normalisés entre la valeur de la ligne de base expérimentale et 1. On peut également appliquer un lissage du spectre expérimental avec un filtre Savitsky-Golay défini dans notre étude avec un ordre polynômial de degré 3 sur une fenêtre de 25 points.

Lors des mesures, les spectres expérimentaux sont décalés en longueur d'onde du fait d'un problème de déplacement mécanique du réseau de la cavité laser. Afin d'effectuer la comparaison, le spectre expérimental doit être réajusté en longueur d'onde en accord avec le spectre issu de LIFbase. La **Figure III.10** illustre un tel décalage en longueur d'onde en comparant un spectre expérimental non corrigé, à un spectre simulé par LIFbase.

Le programme **T-fit-V5.vi** permet également d'identifier la longueur d'onde des raies des spectres expérimental et simulé, puis de les convertir en nombre d'onde. Le décalage entre la position expérimentale et théorique de chaque raie est tracé en fonction de la position théorique comme le montre la **Figure III.11**. Un fit polynomial rendant compte du décalage en nombre d'onde est calculé afin de corriger le spectre expérimental.

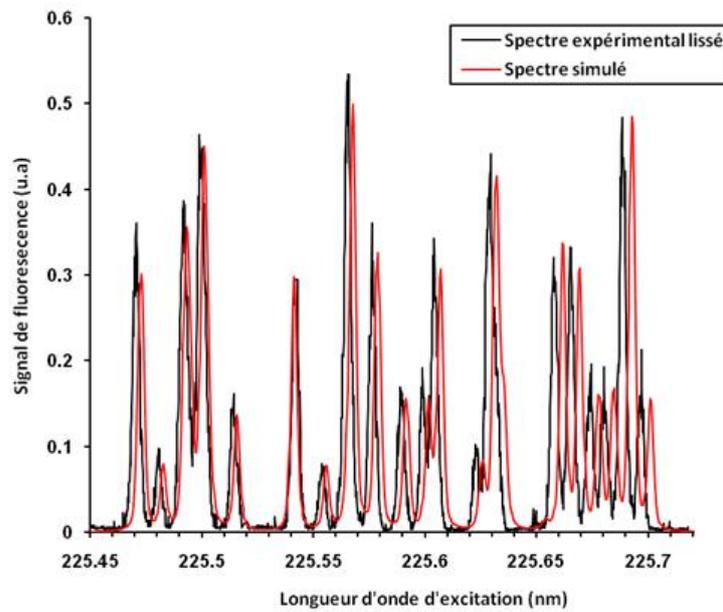


Figure III.10 : Exemple d'un spectre d'excitation expérimental lissé avec un filtre Savitsky-Golay et décalé en longueur d'onde obtenu dans la Flamme 1 dans les gaz brûlés avec un spectre simulé à la température $T = 1800$ K issu du programme LIFbase.

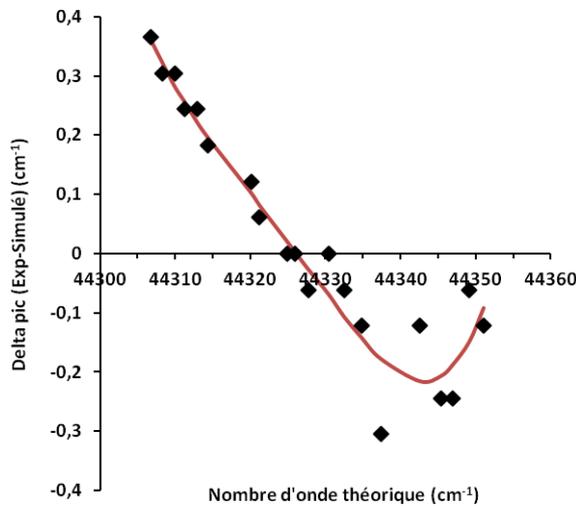


Figure III.11 : Décalage entre la position expérimentale et théorique de chaque raie en fonction de la position théorique converti en nombre d'onde.

La **Figure III.12** illustre la comparaison entre un spectre simulé à la température $T = 1800$ K et un spectre expérimental mesuré dans les gaz brûlés de la **Flamme 1** corrigé du décalage en longueur d'onde et lissé. La température est déterminée à partir du meilleur accord entre les spectres simulés et expérimental. En effet, le programme calcule pour chaque température, la différence au carré de la valeur maximale au pic de chaque transition pour une longueur d'onde

donnée entre le spectre simulé et expérimental. L'évolution de la somme des valeurs est tracée en fonction de la température. La courbe obtenue est lissée par une fonction polynomiale de façon à déterminer la valeur minimale de la somme des valeurs qui correspond à la température pour laquelle le meilleur accord est obtenu entre le spectre simulé et expérimental. La **Figure III.13** montre un exemple de fit polynomial utilisé pour déterminer la température selon la méthode des moindres carrés.

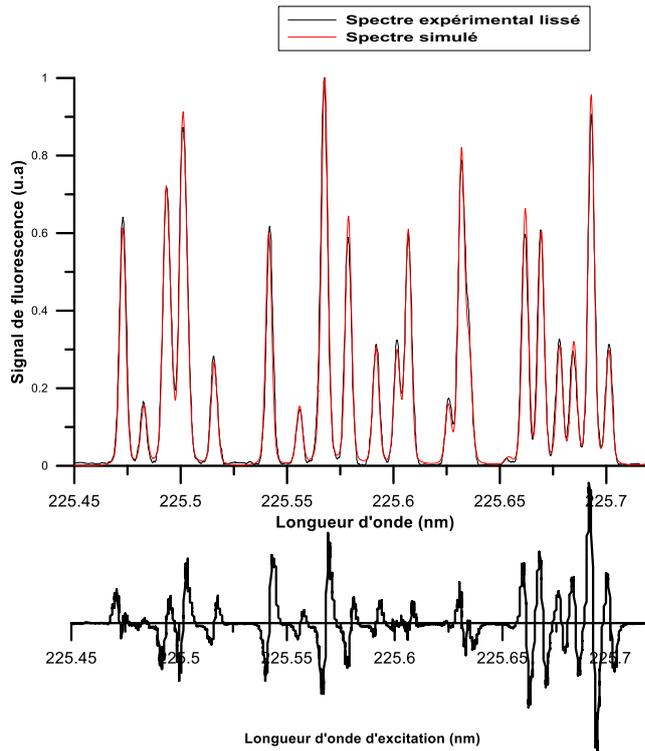


Figure III.12 : Exemple de comparaison d'un spectre expérimental obtenu dans les gaz brûlés de la Flamme1 avec un spectre simulé à l'aide de LIFbase à 1800 K.

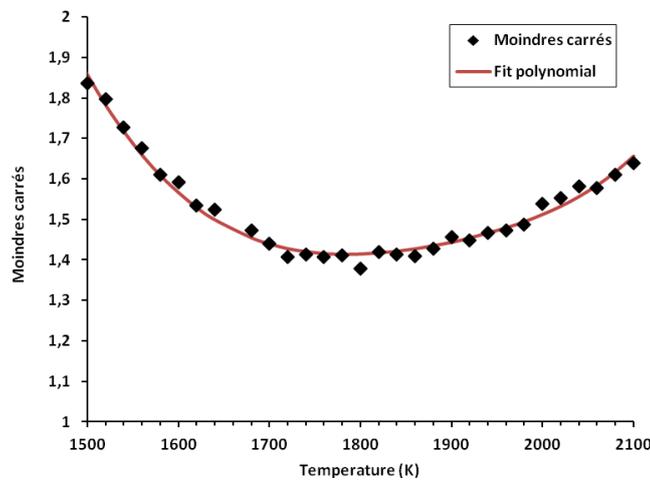


Figure III.13 : Exemple d'un fit polynomial utilisé pour déterminer la température par comparaison spectrale selon la méthode des moindres carrés.

4.3. Confrontation des deux méthodes

La **Figure III.14** présente un exemple de comparaison des profils de température obtenus dans la **Flamme 1** via le tracé de la droite de Boltzmann et la comparaison spectrale. En comparant ces deux méthodes de traitement des spectres d'excitation expérimentaux, nous obtenons un très bon accord dans toutes nos flammes d'étude. Notons également que la technique LIF/NO nous a permis d'effectuer des mesures très proches du brûleur (jusqu'à 0,5 mm) dans les cinq flammes étudiées. Par la suite, on choisira les profils de température traités par la méthode de comparaison spectrale comme donnée d'entrée dans les calculs de modélisation cinétique.

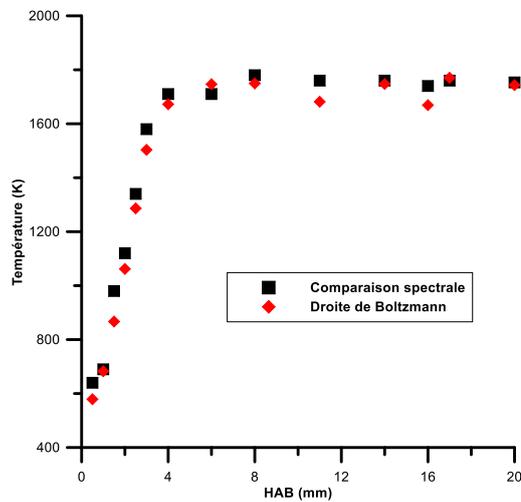


Figure III.14 : Comparaison des profils de température obtenus par LIF/NO en utilisant la méthode de comparaison spectrale et le tracé de la droite de Boltzmann dans la Flamme 1.

5. RESULTATS : PROFILS DE TEMPERATURE DES FLAMMES CH₄/MB/O₂/N₂

Au cours de ce travail, nous avons mesuré les profils de température des cinq flammes CH₄/MB/O₂/N₂ en utilisant la thermométrie LIF/NO. Chaque profil a été mesuré deux fois afin d'évaluer la reproductibilité des mesures qui s'est avérée très satisfaisante. Les mesures par LIF/NO ont été complétées à proximité du poreux par des mesures de température en utilisant la technique du thermocouple (type Pt/Pt-Rh de diamètre 250 μm). Comme le montre la **Figure III.15**, une bonne continuité des mesures est observée pour les deux approches. Les profils de température globaux associant les mesures par LIF/NO et par thermocouple ont ensuite été

lissés à l'aide de la forme polynomiale proposée par Berg (Berg et al. (2000)) dans laquelle X représente la hauteur au-dessus du brûleur en mm (HAB) :

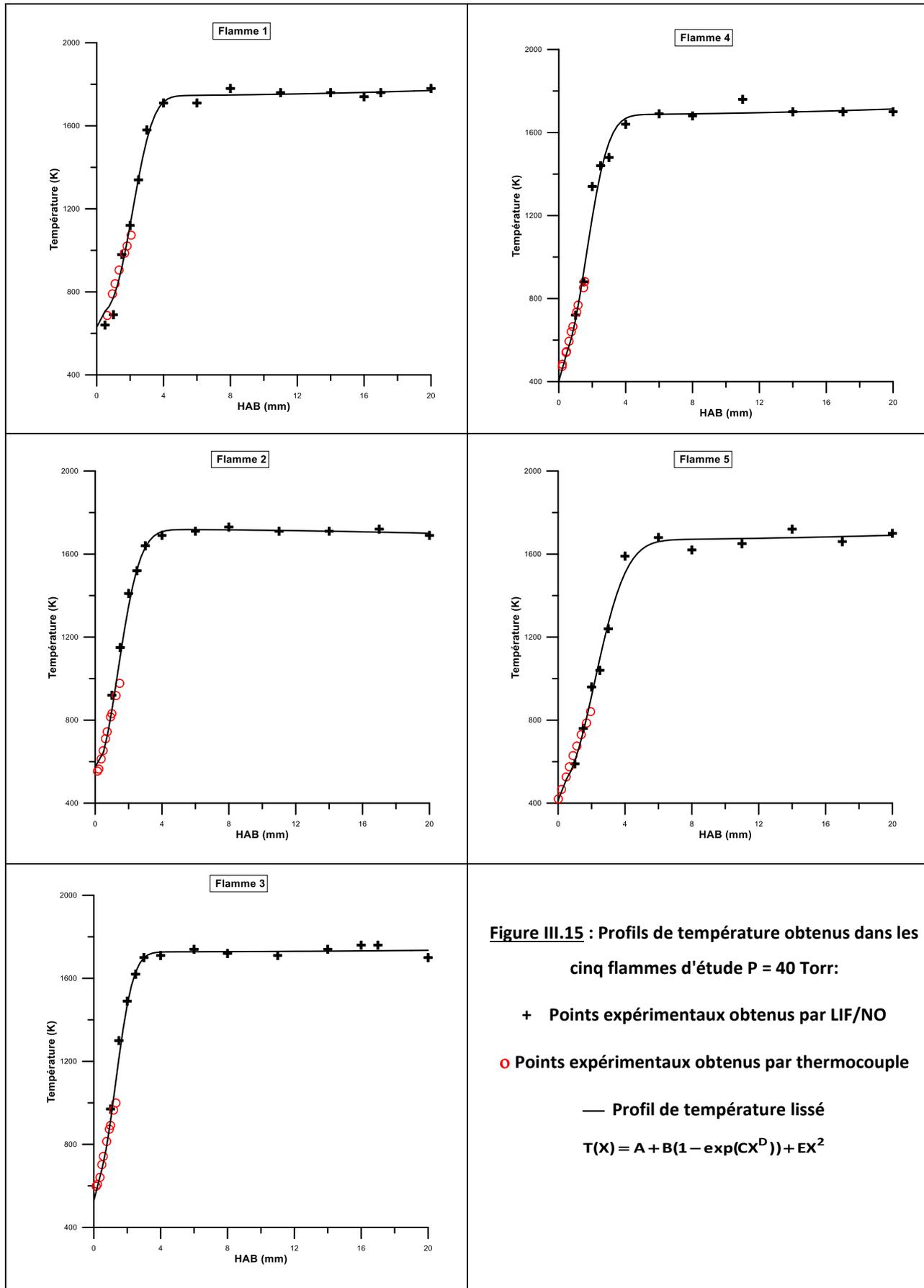
$$T(X) = A + B(1 - \exp(CX^D)) + EX^2 \quad \text{Equation III.5}$$

Le **Tableau III.2** regroupe les valeurs des différentes constantes de l'Equation III.5 obtenues pour chacune des cinq flammes.

Constantes	A	B	C	D	E
Flamme 1	694,12	1050,33	-0,0775	2,76	0,0644
Flamme 2	572,11	1147,57	-0,2746	2,04	-0,0487
Flamme 3	614,22	1112,96	-0,3117	2,24	0,0196
Flamme 4	500,03	1185,50	-0,18298	2,25	0,0694
Flamme 5	489,59	1178,28	-0,1018	2,15	0,0568

Tableau III.2 : Constantes appliquées pour obtenir les profils de température lissés pour les cinq flammes d'étude selon l'expression $T(X) = A + B(1 - \exp(CX^D)) + EX^2$, T en K et X en mm (Berg et al. (2000)).

La **Figure III.15** présente les profils de température des cinq flammes CH₄/MB/O₂/N₂. Les profils de température lissés seront utilisés comme donnée d'entrée pour la modélisation. Les flammes présentent un fort gradient de température dans la zone réactionnelle. La température est ensuite pratiquement constante dans les gaz brûlés. On constate une température maximale égale à 1800 K dans les gaz brûlés pour toutes les flammes. L'ensemencement en MB des flammes CH₄/MB/O₂/N₂ ne modifie donc pas le profil de température du milieu réactionnel, et ceci quelles que soient les valeurs du facteur de richesse et du rapport C/O retenues. La précision sur la mesure de la température est évaluée à ±4%.



6. CONCLUSION

Les profils de température ont été déterminés dans nos flammes à basse pression par la technique de thermométrie LIF/NO. Cette technique présente des avantages par rapport à la thermométrie LIF/OH du fait notamment de l'indépendance du rendement quantique sur le signal de fluorescence de NO.

Dans notre étude, la détermination de la température a été effectuée via l'acquisition de spectres d'excitation sur une gamme spectrale en limitant le nombre de transitions excitées. L'approche a été validée par comparaison avec l'acquisition de spectres d'excitation plus étendues (El Merhubi 2013).

Deux méthodes de traitement ont été utilisées pour exploiter les spectres d'excitation et déterminer la température. La méthode du tracé de la droite de Boltzmann a été appliquée en mesurant le signal de fluorescence au pic des transitions choisies. La méthode de comparaison spectrale consiste quant à elle à comparer un spectre expérimental avec une bibliothèque de spectres simulés à une température donnée à l'aide de LIFbase.

La technique du thermocouple a été également utilisée pour mesurer la température auprès du brûleur. Les mesures ont été effectuées jusqu'à 900 K et on constate une bonne continuité avec les mesures LIF/NO.

Bibliographie

Berg P.A., Hill D.A, Noble A.R., Smith G.P., Jeffries J.B., Crosley D.R. (2000) : *Absolute CH Concentrations Measurements of Low-Pressure Methane Flame : Comparisons with Model Results*, Combustion and Flame, 121, pp. 223-235.

Berg P.A., Smith G.P., Jeffries J.B., Crosley D.R. (1998) : *Nitric oxide formation and reburn in low pressure methane flames*, Proceedings of the Combustion Institute, 27, pp. 1377-1384.

Bergmann V., Stricker W. (1995) : *H₂ CARS thermometry in a fuel-rich, premixed, laminar CH₄/air flame in the pressure range between 5 and 40 Bar*, Applied Physics B, 61, pp. 49-57.

Bessler W.G., Schulz C. (2004) : *Quantitative multi-line NO LIF temperature imaging*, Applied Physics B, 78, pp. 519-533.

Bessler W.G., Schulz C., Sick V., Daily J.W. (2003) : *A versatile modeling tool for nitric LIF spectra*, Paper PI05, Chicago, pp. 16-9.

De Ferrieres S. (2008) : *Combustion de mélanges gaz naturel/hydrogène dans des flammes laminaires pré-mélangées : étude expérimentale et modélisation*, Thèse de doctorat, Université Lille1, spécialité : Optique et Lasers, Physico-chimie, Atmosphère.

Denisov A., Colmegne G., Jansohn P. (2014) : *Temperature measurements in sooting counter flow diffusion flames using laser-induced fluorescence of flame-produced nitric oxide*, Applied Physics B, 116, pp. 339-346.

Desgroux P., Gasnot L., Pauwels J.F., Sochet L.R. (1995) : *Correction of LIF Temperature Measurements for Laser Absorption and Fluorescence Trapping in a flame*, Applied Physics B, 61, p. 401.

El Merhubi H. (2013) : *Application de diagnostics spectroscopiques pour la mesure d'espèces clés impliquées dans la formation du NO précoce dans des flammes de pré-mélange à basse pression*, Thèse de doctorat, Université Lille1, spécialité : Optique et Lasers, Physico-chimie, Atmosphère.

Gasnot L. (1995) : *Application du couplage de la fluorescence induite par laser et de la chromatographie à l'étude de la formation de NO dans des flammes basse pression méthane/air*, Thèse de doctorat, Université Lille1, spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité.

Gillette R. et Eyster E. (1939) : *The fundamental rotation-vibration band of Nitric Oxide*, Physical Review, 56, pp. 1113-1119.

Goodwin D. (2005) : *cantera : object-oriented software for reacting flows*, <http://cantera.github.io/docs/sphinx/html/index.html>.

Hartlieb A., Atakan B. Kohse-Höinghaus K. (2000) : *Temperature measurement in fuel-rich on sooting low pressure hydrocarbon flames*, Applied Physics B, 70, pp. 435-445.

Kohse-Höinghaus K. (1994) : *Lasers techniques for the quantitative detection of reactive intermediates in combustion systems*, Progress Energy Combustion Science, 20, pp. 203-279.

Lamoureux N., El-Bakali A., Gasnot L., Pauwels J.F., Desgroux P. (2008) : *Prompt-NO formation in methane/oxygen/nitrogen flames seeded with oxygenated volatile organic compounds : methyl ethyle ketone or ethyle acetate*, Combustion and Flame, 153, pp. 186-201.

Luque J., Crosley D.R. (1999) : *LIFbase : Database and spectral simulation Program Version 1.9*, SRI International Report MP 99-00.

Molet J. (2014) : *Formation des oxydes d'azote dans les flammes haute pression : étude expérimentale par fluorescence induite par laser : application aux flammes méthane/air et méthane/hydrogène/air*, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, Spécialité : Chimie Physique.

Namer I., Schefer R.W. (1985) : *Error estimates for Rayleigh scattering density and temperature measurements in premixed flames*, Experiments in Fluids, 3, pp. 1-9.

Pillier L. (2003) : *Formation de monoxide d'azote dans des flammes pré-mélangées CH₄/C₂H₆/C₃H₈/O₂/N₂ : étude expérimentale par Diagnostics laser et modélisation*, Thèse de doctorat, Université Lille1, spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité.

Rensberger K.J., Jeffries J.B., Copeland R.A, Kohse-Höinghaus K., Wise M.L., Crosley D.R. (1989) : *Laser induced fluorescence determination of temperatures in low pressure flames*, Applied Optics, 28, p. 3556.

Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M., Moriarty N.W., Elteneer B., Goldenberg M., Bowman C.T., Hanson R.K, Song S. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech (Accessed October 2007).

Tamura M., Luque J., Harrington J.E., Berg P.A., Smith G.P., Jeffries J.B., Crosley D.R. (1998) : *Laser-induced fluorescence of seeded nitric oxide as a flame thermometer*, Applied Physics B, 66, pp. 503-510.

Tran L.S. (2013) : *Etude de la formation de polluants lors de la combustion de carburants oxygénés*, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, spécialité : Génie des procédés et des produits.

Vyrodov A.O., Heinze J., Dillmann M., Meier U.E., Stricker W. (1995) : *Laser-induced thermometry and concentration measurements on NO A-X (0,0) transitions in the exhaust gas of high pressure CH₄/air flames*, Applied Physics B, 61, pp. 409-414.

Chapitre IV : Etude de modélisation cinétique de l'oxydation du Butanoate de Méthyle

Les deux précédents chapitres ont permis de présenter la démarche expérimentale adoptée, et la procédure mise en œuvre pour l'établissement de notre base de données expérimentales concernant les flammes plates de pré-mélange $\text{CH}_4/\text{MB}/\text{O}_2/\text{N}_2$. Dans ce chapitre, nous présentons l'approche mise en œuvre pour (1) tester plusieurs mécanismes cinétiques détaillés dédiés à l'oxydation du MB et disponibles dans la littérature, et (2) évaluer leur potentiel à reproduire la formation du NO précoce en condition de flamme. Dans un premier temps, nous détaillons les différents modèles cinétiques d'oxydation de MB que nous avons retenus, puis nous présentons brièvement les outils de calcul utilisés pour simuler les profils de fractions molaires des espèces chimiques. Les mécanismes sont ensuite comparés aux résultats expérimentaux après ajout d'un sous-mécanisme de la chimie de l'azote pour prendre en compte la formation des oxydes d'azote. Enfin, l'analyse des voies réactionnelles a permis de dégager les principales réactions impliquées dans l'oxydation du MB en condition de flamme et celles mises en jeu dans la formation et la consommation des espèces intermédiaires.

1. LES DIFFÉRENTS MODÈLES CINÉTIQUES TESTÉS

Lors de ce travail de modélisation, nous avons utilisé différents mécanismes cinétiques détaillés disponibles dans la littérature : l'un d'entre eux est spécifique à l'oxydation du méthane, trois autres sont dédiés à l'oxydation du MB. A chacun de ces mécanismes a été associé le sous-mécanisme d'oxydation des oxydes d'azote (NOMecha2.0) afin de prendre en compte la formation du NO précoce.

1.1. Le mécanisme de GDFkin[®]3.0 + NOMecha2.0

Le mécanisme GDFkin[®]3.0 a été développé au laboratoire PC2A dans le cadre de la thèse de Pillier, (2003). Il est issu du mécanisme de GDFkin[®]2.0 pour la chimie d'oxydation des alcanes et d'un sous-mécanisme relatif aux oxydes d'azote (Dagaut et al. (1992)). Il comprend 121 espèces impliquées dans 874 réactions réversibles. Ce mécanisme a été modifié et cela concerne essentiellement la chimie des espèces CH_3 , CH_2 et CH . L'auteur s'est donc intéressé particulièrement aux réactions impliquant ces espèces afin d'améliorer les prédictions du modèle GDFkin[®]3.0 vis à vis de CH et NO . Les paramètres cinétiques de 12 réactions ont également été actualisés et 7 réactions ont été ajoutées. Le mécanisme GDFkin[®]3.0 final comporte 121 espèces chimiques impliquées dans 883 réactions réversibles. Il est dédié à la prédiction de la formation de

NO dans les flammes basse pression, de méthane et de mélanges représentatifs du gaz naturel (CH₄, C₂H₆ et C₃H₈). Le mécanisme GDFkin[®]3.0 a ensuite été validé par comparaison avec des résultats issus de la littérature (flammes basse pression, réacteur parfaitement agité, mesure des délais d'auto-inflammation en tube à choc et sur la mesure des vitesses de propagation de flammes). El bakali et al. (2006) ont pour la première fois intégré la voie (CH + N₂ ⇌ NCN + H) dans le mécanisme GDFkin[®]3.0 (GDFkin[®]3.0_NCN).

Lamoureux et al. (2016). ont mis à jour le sous-mécanisme des oxydes d'azote (NOMecha2.0) présent dans le mécanisme de GDFkin[®]3.0_NCN proposé par El bakali et al. (2006) à partir des mesures quantitatives de NCN, de CN (Lamoureux et al. (2009), (2010)), de NCO (Lamoureux et al. (2011)) et HCN (Lamoureux et al. (2013)) dans des flammes laminaires à basse pression. Dans le sous-mécanisme NOMecha2.0, la chimie de NCN a été revisitée notamment en ce qui concerne les données thermodynamiques du radical NCN. La valeur de la constante de vitesse de la réaction (NCN + H ⇌ produits) a été ajustée en se basant sur les résultats expérimentaux de Faßheber et al. (2014) en tube à choc. Le sous-mécanisme NOMecha2.0 a été associé à des modèles cinétiques détaillés sur l'oxydation du méthane (GDFkin[®]3.0, Konnov0.6 et GRI 3.0) pour rendre compte de la formation du NO précoce et a été validé sur les profils des espèces CH, NO, NCN, NCO, CN et HCN mesurés quantitativement dans des flammes CH₄/O₂/N₂ et C₂H₂/O₂/N₂ à basse pression. Il a ensuite été validé sur une large gamme de données expérimentales :

- celles obtenues par Sutton et al. (2012) dans des flammes d'alcanes de C₁ à C₄ ;
- les profils de HCN et NO obtenus par Miller et al. (1985) dans des flammes H₂/O₂/HCN/Ar stabilisées à basse pression;
- les résultats issus des travaux de Pillier et al. (2005) dans des flammes C₂H₆/C₃H₈/CH₄/O₂/N₂;
- les mesures de l'espèce HCN en réacteur auto-agité par Dagaut et al. (2008);
- et les mesures de HNCO en réacteur à écoulement par Glaborg et al. (1994).

Finalement, le mécanisme GDFkin[®]3.0 + NOMecha2.0 comprend 123 espèces impliquées dans 934 réactions réversibles. Il est dédié uniquement à la modélisation de la flamme de méthane de référence (**Flamme 1**).

1.2. Les mécanismes d'oxydation du MB

Le premier mécanisme d'oxydation du MB répertorié dans la littérature a été proposé par Fisher (Fisher et al. (2000)) et comprend 279 espèces impliquées dans 1259 réactions élémentaires. Les paramètres thermodynamiques des espèces sont obtenus en utilisant la méthode d'additivité des groupes. Les résultats issus du modèle ont été comparés à ceux qu'ils ont obtenus en réacteur statique à basse température et dans des conditions de pression inférieures à la pression atmosphérique. Les prédictions du modèle donnaient des résultats satisfaisants d'un point de vue qualitatif, mais tendaient à surestimer la réactivité du MB d'un facteur proche de 10 dans la gamme de températures étudiée. Le manque de données expérimentales sur l'oxydation du MB n'avait pas permis de valider le mécanisme de Fisher sur une gamme étendue de mesures. Le modèle de Fisher constitue cependant une base théorique importante pour la suite des travaux de modélisation portant sur l'oxydation du MB.

Quelques années plus tard, d'autres études ont ainsi été menées afin d'améliorer le modèle de Fisher. Par exemple, on peut citer les travaux de Gail et al. (2007), Metcalfe et al. (2007), Dooley et al. (2008) Hakka et al. (2009) et Walton et al. (2009). Dans ce travail, seuls les modèles de Gail et al. (2007), Dooley et al. (2008) et Hakka et al. (2009) ont été retenus afin de les tester et de les comparer à nos résultats expérimentaux. Précisons que ces mécanismes ont été initialement validés dans des conditions expérimentales différentes que celles définies dans notre étude. Par exemple, ces différentes études expérimentales ont été réalisées avec du MB pur, et non en mélange avec un autre combustible.

1.2.1. Le mécanisme de Gail et al. (2007)

Gail et al. (2007) ont pour la première fois modifié le modèle de Fisher pour prédire des résultats expérimentaux obtenus en réacteurs auto-agité, à écoulement et en conditions de flamme de diffusion à contre-courant. Ils ont ainsi modifié les paramètres cinétiques (A , n et E_a) de trois réactions présentes dans le mécanisme de Fisher (**Tableau IV.1**) : les réactions d'abstraction d'hydrogène du MB et les réactions de formation du formaldéhyde. Ils ont également ajouté au modèle de Fisher un sous mécanisme spécifique aux espèces C_4 issu des travaux de Dagaut et al. (2002) pour simuler les profils d'évolution du 1-butène ($1-C_4H_8$) et du 1,3-butadiène ($1,3-C_4H_6$). Les

données thermodynamiques sont celles préconisées par Dagaut et al. (2002) et Kee et al. (1991). Le mécanisme modifié comprend 295 espèces chimiques et 1498 réactions élémentaires. L'étude expérimentale en réacteur auto-agité a été effectuée dans un large domaine de température (800 - 1350 K), à richesse $\phi = 1,13$, à pression atmosphérique et pour un temps de séjour (τ_s) égal à 0,07 s, et une concentration de MB dans le mélange réactif égale à 0,075%. En réacteur à écoulement, les mesures ont été réalisées à pression $P = 12,5$ atm, pour des richesses comprises entre 0,35 et 1, un temps de passage égal à 1,80 s et un pourcentage de MB égale à 0,08% dans le mélange réactif. En flamme de diffusion à contre-courant (MB/O₂/N₂), l'étude a été effectuée à pression atmosphérique et un pourcentage en MB de 4,7% dans le mélange réactif. La confrontation entre les résultats expérimentaux et modélisés montre que le modèle prédit de façon correcte la fraction molaire de la majorité des espèces chimiques mesurées. Cependant, en condition de flamme, le modèle surestime d'environ 60% les fractions molaires du 1-butène (1-C₄H₈), du propène (C₃H₆), du formaldéhyde (CH₂O), de l'acétylène (C₂H₂), et du propyne (p-C₃H₄). Il sous-estime également la formation de l'acétaldéhyde (CH₃CHO) et du 1,3-butadiène (1,3-C₄H₆) d'un facteur 2. De plus, la position du gradient du profil de MB modélisé est décalée de près de 2 mm vers les gaz brûlés par rapport au profil expérimental.

Réactions	A (mol.cm ⁻³ .s ⁻¹)	n	E _a (cal.mol ⁻¹)	Auteurs
CH ₃ CH ₂ CH ₂ (CO)OCH ₃ + H ⇌ H ₂	2,52.10 ¹⁴	0,00	7300	Fisher et al. (2000)
+ CH ₃ CH ₂ CH(CO)OCH ₃	1,00.10 ¹⁴	0,00	7300	Gail et al. (2007)
CH ₃ O (+M) ⇌ CH ₂ O + H (+M)	5,45.10 ¹³	0,00	13,50	Fisher et al. (2000)
	1,38.10 ²¹	-6,65	33,19	Tsang et al. (1986)
C ₂ H ₃ + O ₂ ⇌ CH ₂ O + HCO	1,70.10 ²⁹	-5,31	6500	Fisher et al. (2000)
	1,66.10 ¹³	-1,39	1013	Mebel et al. (1996)

Tableau IV.1 : Modifications apportées par Gail (Gail et al. (2007)) sur les paramètres cinétiques (A : facteur pré-exponentiel ; n : coefficient correctif et E_a : énergie d'activation) de certaines réactions du mécanisme initial de Fisher (Fisher et al. (2000)).

L'analyse des voies réactionnelles d'oxydation du MB en réacteur auto-agité ($T = 1140 \text{ K}$; $P = 1 \text{ atm}$; $\phi = 1,13$) et en flamme de diffusion à contre-courant ($T = 1218 \text{ K}$; $HAB = 8,29 \text{ mm}$; $P = 1 \text{ atm}$; $\phi = 1$) montre que le MB est consommé majoritairement par abstraction d'un atome d'hydrogène et minoritairement par décomposition thermique. Alors qu'en réacteur à écoulement ($T = 820 \text{ K}$; $P = 12,5 \text{ atm}$; $\phi = 1$), le MB est consommé exclusivement par abstraction d'un atome d'hydrogène.

1.2.2. Le mécanisme de Dooley et al. (2008)

Le mécanisme cinétique détaillé d'oxydation du MB proposé par Dooley et al. (2008) comprend 275 espèces chimiques impliquées dans 1545 réactions élémentaires. Le modèle présenté dans cette étude est une révision d'un précédent modèle publié par Metcalfe et al. (2007) qui est lui même basé sur le modèle de Fisher et al. (2000). Les auteurs ont mis à jour les données thermodynamiques de toutes les espèces en utilisant la méthode des groupes d'additivité de Benson via le logiciel THERM (Ritter et Bozzelli (1991)). Les données de transports des espèces ont été estimées à partir des travaux de Curran et al. (1998). Ils ont remplacé le sous-mécanisme H_2/O_2 par celui de O'Conaire et al. (2004) puis le sous-mécanisme des espèces C_3 par celui publié par Petersen et al. (2007). Ils ont ensuite développé et ajouté le sous-mécanisme des espèces C_4 en se basant des travaux de Curran et al. (1998) et (2002), et en prenant en compte les espèces C_4 mesurées expérimentalement par Gail et al. (2007) et Sarathy et al. (2007).

L'étude expérimentale a été effectuée en en tube à choc ($T = 1250 - 1760 \text{ K}$; $\phi = 0,25 - 1,5$; $P = 1$ et 4 atm ; %MB = 1% et 1,5% dans le mélange) et en machine à compression rapide ($T = 640 - 949 \text{ K}$; $\phi = 0,33 - 1$; $P = 10, 20$ et 40 atm ; %MB = 1,59% et 3,13% dans le mélange). Les prédictions de ce modèle sont en accord avec les délais d'auto-inflammation obtenus dans les deux réacteurs. Les résultats obtenus par le modèle ont également été comparés à ceux obtenus en réacteur à écoulement par Marchese et al. (2004). Le modèle a été également testé avec les résultats expérimentaux obtenus par Gail et al. (2007) en réacteur auto-agité et en flamme de diffusion à contre-courant. La comparaison des résultats calculés issus du modèle de Dooley et ceux obtenus expérimentalement par Gail et al. (2007) en condition de flamme montre que les espèces majoritaires (MB, CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , et C_3H_6) sont bien reproduites par le modèle (**Figure IV.1 b**)). L'allure du profil de fraction molaire du CO est bien reproduite mais présente un décalage de 2 mm vers les gaz frais par rapport au profil expérimental. Le modèle tend également à surestimer

d'un facteur 2 voire 3 les fractions molaires de l'acétylène (C_2H_2), du méthane (CH_4), du propyne ($p-C_3H_4$). Les fractions molaires du propane (C_3H_8), du 1,3-butadiène ($1,3-C_4H_6$), et de l'acétaldéhyde (CH_3CHO) sont quant à elles sous-estimées d'un facteur 3.

En comparant les résultats obtenus avec les modèles de Dooley et Gail en condition de flamme, on observe que la consommation du MB est bien prédite par le modèle de Dooley alors qu'un décalage de 2 mm vers les gaz brûlés est constaté entre le profil expérimental et celui issu du modèle de Gail (**Figure IV.1 a**). Pour la plupart des espèces, les deux modèles donnent des prédictions assez similaires. Cependant, dans le cas du 1-butène ($1-C_4H_8$), le modèle de Dooley sous-estime sa fraction molaire maximale d'un facteur 2 alors qu'elle était très fortement surestimée par le modèle de Gail. Le profil du formaldéhyde (CH_2O) est fortement sous-estimé par le modèle de Dooley d'un facteur 16 alors que celui de Gail sous-estime sa fraction molaire maximale d'un facteur 2. Dans le cas du propène (C_3H_6), un bon accord a été obtenu entre le profil expérimental et celui calculé avec le modèle de Dooley. Quant à celui de Gail, il surestime sa fraction molaire maximale de 50%.

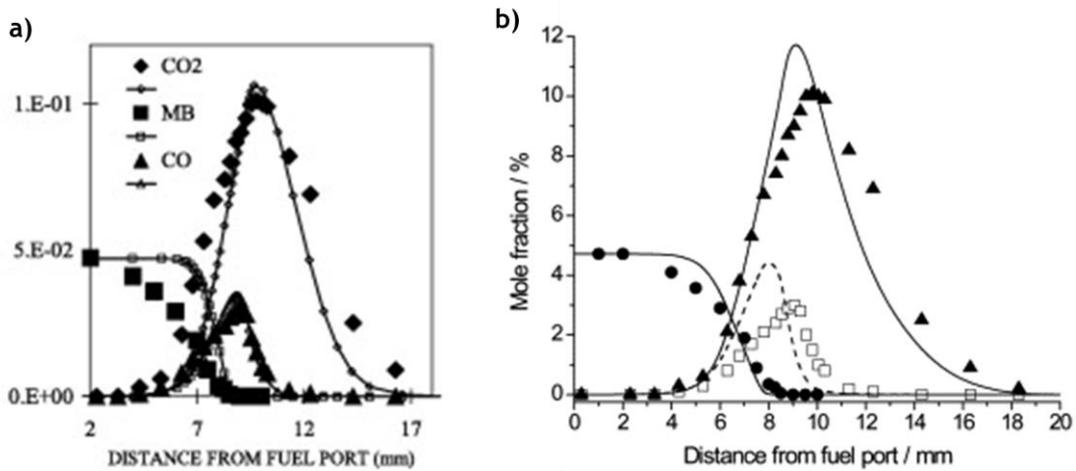


Figure IV.1 : Comparaison des profils de MB issus des modèles de Gail et al. (2007) a) et Dooley et al. (2008) b) avec ceux obtenus expérimentalement par Gail et al. (2007) à $P = 1$ atm et 4,7% MB dans le mélange réactif en condition de flamme de diffusion à contre-courant (MB/ O_2/N_2).

Les résultats d'analyse des voies réactionnelles pour la consommation du MB montrent des chemins différents en tube à choc et en machine compression rapide. En tube à choc, l'analyse des

voies réactionnelles a été réalisée à 50% de la consommation de MB pour un mélange initial stœchiométrique de 1% de MB dilué dans l'argon porté à $T = 1600$ K et $P = 1$ atm derrière l'onde de choc réfléchi. Les auteurs observent alors que le MB est consommé principalement par abstraction d'un atome d'hydrogène avec les radicaux H (58,3%), OH (16,8%), CH₃ (3,5%) et O (5%) mais également par décomposition unimoléculaire (16,4%). En machine à compression rapide, l'analyse des voies réactionnelles ($T = 982,4$ K ; 50% de consommation du MB ; $\tau_s = 23,1$ ms) montre que la consommation du MB se fait exclusivement par abstraction d'un atome d'hydrogène en présence des radicaux OH (30%), HO₂ (10,2%) et H (8%).

1.2.3. Le mécanisme de Hakka et al. (2009)

Un modèle cinétique détaillé de l'oxydation du MB a été plus récemment proposé par Hakka et al. (2009). Ce modèle a été généré automatiquement par le logiciel EXGAS. Les données thermodynamiques des espèces ont été calculées à l'aide du logiciel THERGAS basé sur la théorie d'additivité des groupes (Muller et al. (1995)). Le mécanisme cinétique détaillé proposé comprend 203 espèces impliquées dans 1317 réactions. Les auteurs ont également effectué des mesures expérimentales en tube à choc ($T = 1250 - 2000$ K ; $P = 8$ atm ; $\phi = 0,25$ à 2 ; %MB = 0,5% et 1% dans le mélange) et en réacteur auto-agité ($P = 1$ atm, $T = 800$ pour $\phi = 0,5$ et $T = 850$ K pour $\phi = 1$ avec des temps de séjour compris entre 1,5 et 9s) Les délais d'auto-inflammation calculés ont été comparés avec ceux obtenus expérimentalement en tube à choc Un bon accord a été obtenu entre le modèle et l'expérience. Le modèle prédit également correctement les résultats expérimentaux obtenus en tube à choc par Metcalfe et al. (2007) et Walton et al. (2009). En réacteur auto-agité, le modèle ne prédit pas correctement la consommation du MB, un écart de 50% a été observé. Un très bon accord a été obtenu entre les résultats du modèle et ceux mesurés pour l'oxygène moléculaire (O₂), le méthane (CH₄), et l'acétylène (C₂H₂). Cependant, à $T = 850$ K, le modèle a tendance à surestimer d'environ 50% les profils de fractions molaires du dioxyde de carbone (CO₂), et de l'éthane (C₂H₆), et à sous-estimer celui de l'éthylène de 60%. Le profil d'évolution de l'acrylate de méthyle (MP2D) n'est pas bien reproduit par le modèle et ce dernier surestime de 30% la fraction molaire maximale du monoxyde de carbone (CO). Du fait de ces désaccords, les auteurs ont décidé de tester leur modèle avec ceux issus de la littérature sur les données expérimentales obtenues en réacteur auto-agité à $T = 850$ K : Fisher et al. (2000), Gail et al. (2007) et Dooley et al. (2008). Ils observent que les quatre modèles ne prédisent pas

correctement la consommation du MB et qu'il y a un écart de 50% entre les profils calculés et celui obtenu expérimentalement. Les modèles de Fisher et Gail sous-estiment quant à eux d'un facteur 8 le profil d'évolution de l'éthylène alors qu'un facteur 3 a été observé avec les modèles de Dooley et Hakka. Le profil de fraction molaire de l'acrylate de méthyle (MP2D) est bien reproduit par leur modèle et celui de Dooley tandis que les mécanismes de Fisher et Gail surestime cette espèce d'un facteur 2 (**Figure IV.2**).

L'analyse des voies réactionnelles sur la consommation du MB en réacteur auto-agité ($T = 800 \text{ K}$; à 50% de la consommation du MB correspondant à $\tau_s = 1,9 \text{ s}$) et en tube à choc ($T = 1370 \text{ K}$; à 50% de la consommation du MB, $\phi = 1$) montre des chemins réactionnels différents. En effet en réacteur auto-agité, le MB est consommé exclusivement par abstraction d'un atome d'hydrogène avec les radicaux H, OH ou HO₂ alors qu'en tube à choc les réactions de décomposition unimoléculaire (25%) entre en compétition avec les réactions d'abstraction d'un atome d'hydrogène avec les radicaux H et OH (75%).

Bilan :

La confrontation des trois modèles avec les résultats expérimentaux montre souvent des désaccords. Cela peut s'expliquer par le fait que dans le modèle de Gail et al. (2007), les chimies de haute et de basse température ont été prises en compte. Dans le modèle de Dooley et al. (2008), la chimie de haute température est considérée. Pour ce qui est de la chimie de basse température seules les réactions d'addition de l'oxygène moléculaire O₂ ou d'espèces de type RO₂ sur les radicaux alkyles issus des premières étapes de dégradation du MB, ont été prises en compte pour valider leur résultats expérimentaux en machine à compression rapide. Le choix de ces types de réactions se justifie du fait de la faible réactivité de MB à basse température. En ce qui concerne le modèle de Hakka et al. (2009), il ne prend en considération que la chimie de haute température.

L'analyse des voies réactionnelles réalisée par ces trois groupes montre que la consommation du MB se fait selon deux chemins différents. Le MB peut être consommé exclusivement par abstraction d'un atome d'hydrogène (machine à compression rapide, réacteur à écoulement) ou par association des deux voies réactionnelles, abstraction d'un atome d'hydrogène et décomposition unimoléculaire (tube à choc, flamme de diffusion à contre-courant) En réacteur auto-agité, le MB peut être consommé soit par abstraction d'atome d'hydrogène et par

décomposition thermique (Gail et al.(2007)) ou soit exclusivement par abstraction d'atome d'hydrogène (Hakka et al. (2009)). Cette divergence s'explique par le fait que Gail et al. ont réalisé leur étude d'analyse des voies réactionnelles à $T = 1140$ K et celle de Hakka à $T = 800$ K. Notons cependant que quel que soit le réacteur utilisé, le MB est consommé pour former majoritairement le radical issu de la réaction d'abstraction d'un atome d'hydrogène sur le carbone α de la fonction ester.

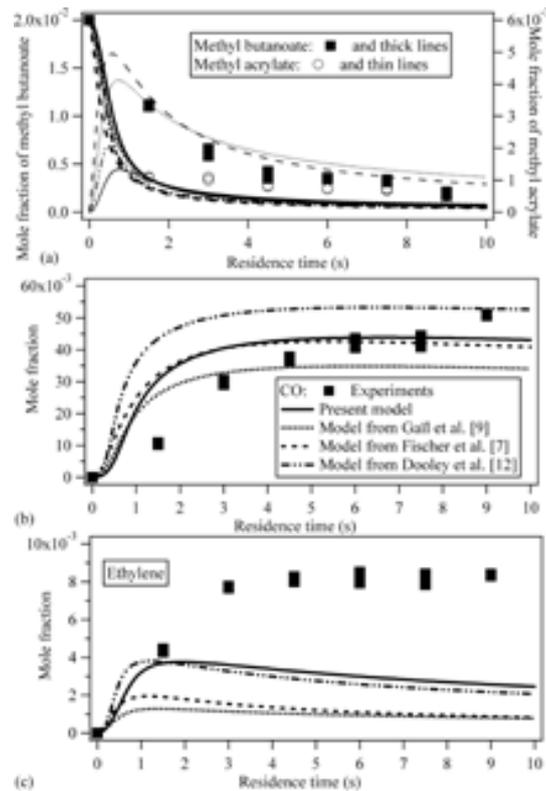


Figure IV.2 : Comparaison des profils de fractions molaires du MB, de l'acrylate de méthyle (MP2D), du CO et de l'éthylène obtenus en réacteur auto-agité à la température $T = 850$ K ; $\phi = 1$ (Hakka et al. (2009)) et ceux modélisés par les modèles de Hakka et al. (2009), Gail et al. (2007), Fisher et al. (2000) et Dooley et al. (2008). Extrait de Hakka et al. (2009).

Tous les travaux présentés jusqu'à présent dans ce chapitre, n'ont pas pris en considération la chimie des NO_x . Nous avons donc ajouté à ces différents mécanismes d'oxydation du MB, le sous mécanisme NOMEcha2.0 (Lamoureux et al. (2016)). Après ajout, le mécanisme de Gail et al. (2007) est composé de 325 espèces impliquées dans 1753 réactions élémentaires, celui de Dooley et al. (2008) compte 299 espèces impliquées dans 1786 réactions, et enfin celui de Hakka et al. (2009)

considère 229 espèces impliquées dans 1577 réactions. L'appellation initiale des espèces chimiques présentes dans chacun de ces trois mécanismes d'oxydation du MB n'étant pas toujours le même, nous avons dû dans un premier temps uniformiser leur nom afin de s'appuyer sur une même nomenclature initialement adoptée par Fisher et al. (2000). Les détails sur la nomenclature adoptée sont récapitulés en **Annexe 2**. Dans le paragraphe suivant nous présentons les outils de calculs utilisés pour modéliser les flammes $\text{CH}_4/\text{MB}/\text{O}_2/\text{N}_2$.

2. LES OUTILS DE CALCUL

Les codes de calcul que nous avons utilisés pour modéliser les flammes font partie du package CHEMKIN II. Celui-ci est constitué d'un ensemble de programmes de calculs de cinétique chimique en phase gazeuse, dont PREMIX qui est un programme de modélisation de flammes laminaires pré-mélangées et monodimensionnelles.

2.1. Structure de CHEMKIN II

Les calculs de modélisation sont effectués à l'aide du code de calcul CHEMKIN II (Kee et al. (1985), Kee et al. (1989)) développé au Sandia National Laboratory (Californie, Etats Unis). Il est constitué d'une bibliothèque de programmes de calculs cinétiques en phase gazeuse et de divers modules écrits en langage Fortran. La **Figure IV.3** présente la structure générale des codes CHEMKIN II et PREMIX.

➤ 1^{ère} étape : l'interpréteur

Il contrôle toutes les informations relatives aux espèces chimiques impliquées dans le mécanisme. Ces informations correspondent à des données d'entrée nécessaires à la phase de modélisation. Une fois ce premier contrôle réalisé, il convertit le mécanisme chimique en son équivalent numérique et calcule les propriétés thermodynamiques (C_{pk}° : chaleur spécifique à pression constante, H_k° : enthalpie, S_k° : entropie) de chacune des espèces à partir de la base de données thermodynamique qui constitue une autre donnée d'entrée. Cette étape génère un fichier lien binaire (chem.bin) qui est utilisé par les autres modules et qui est nécessaire pour la suite des calculs.

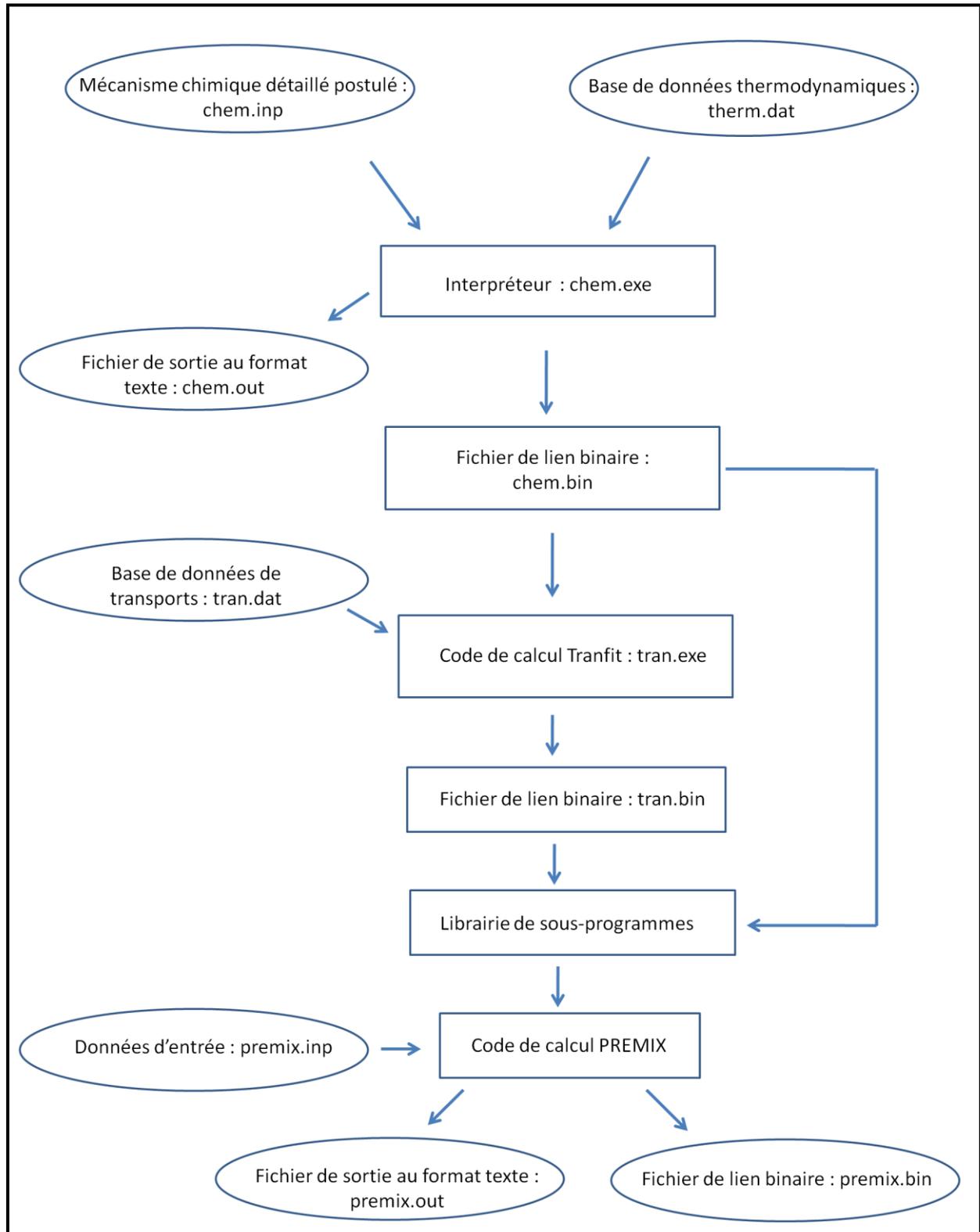


Figure IV.3 : Structure générale de CHEMKIN II-PREMIX.

➤ **2^{ème} étape : le code Tranfit**

Cette seconde étape permet d'évaluer les paramètres de transport des espèces chimiques à partir du fichier lien issu de l'interpréteur (chem.bin), de la base de données de transports (tran.dat). TRANFIT calcule, en fonction de la température, les expressions polynomiales de la viscosité η_k et de la conductivité thermique λ_k des espèces k pures et des coefficients de diffusion binaire D_{kk} et D_{jk} . Ces paramètres sont stockés dans un fichier lien binaire (tran.bin) qui sera utilisé par les autres codes de la bibliothèque de programmes.

➤ **3^{ème} étape : code PREMIX**

A partir des fichiers liens créés lors des deux étapes précédentes, et à l'aide du descriptif de la flamme étudiée (fichier de données d'entrée), PREMIX permet de modéliser des flammes laminaires monodimensionnelles. Dans ce travail, nous utilisons ce code pour modéliser nos flammes d'études.

2.2. Descriptif des données d'entrée

2.2.1. Le mécanisme cinétique détaillé (chem.inp)

Le mécanisme cinétique détaillé est un ensemble de réactions chimiques pour la plupart élémentaires. C'est un schéma qui considère toutes les espèces chimiques impliquées dans la problématique étudiée, ainsi que les réactions possibles entre ces espèces. Il contient comme informations de base les éléments chimiques, les espèces considérées, les réactions et les paramètres d'Arrhenius de leur constante de vitesse k écrit sous la forme :

$$k = A.T^n . \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{Equation IV.1}$$

Avec :

k : Constante de vitesse (unité variable selon l'ordre de la réaction);

A : Facteur pré-exponentiel;

T : Température (K);

n : Coefficient de correction;

E_a : Energie d'activation (cal.mol^{-1});

R : Constante des gaz parfaits ($\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$);

A chaque réaction est associée une constante de vitesse directe de la réaction k_d . Lorsqu'elles ne sont pas données, les constantes de vitesse inverses k_i sont calculées à partir des constantes d'équilibre K_i en utilisant les données thermodynamiques des espèces mises en jeu dans les réactions.

2.2.2. Base de données thermodynamiques (therm.dat)

La base de données thermodynamiques renferme pour chaque espèce l'expression sous forme polynomiale de la capacité calorifique à pression constante C_{pk}^0 , l'enthalpie H_k^0 et l'entropie S_k^0 en fonction de la température (**Equations IV.2 à IV.4**):

- Capacité calorifique C_{pk}^0 :

$$\frac{C_{pk}^0}{R} = a_1 + a_2 \cdot T + a_3 \cdot T^2 + a_4 \cdot T^3 + a_5 \cdot T^4 \quad \text{Equation IV.2}$$

- Enthalpie H_k^0 :

$$\frac{H_k^0}{R} = a_1 \cdot T + \frac{a_2}{2} \cdot T^2 + a_3 \cdot \frac{T^3}{23} + a_4 \cdot \frac{T^3}{4} + a_5 \cdot \frac{T^4}{5} + a_6 \quad \text{Equation IV.3}$$

- Entropie S_k^0 :

$$\frac{S_k^0}{R} = a_1 \cdot \ln(T) + a_2 \cdot T + a_3 \cdot \frac{T^2}{2} + a_4 \cdot \frac{T^3}{3} + a_5 \cdot \frac{T^4}{4} + a_7 \quad \text{Equation IV.4}$$

Pour chaque espèce, 14 coefficients permettent le calcul de ces grandeurs thermodynamiques dans deux domaines de température (généralement 300 - 1000 K et 1000 - 5000 K), soit 7 coefficients par domaine de température. En plus des coefficients polynomiaux pour chaque espèce, la base de données thermodynamiques fournit le nom de l'espèce, sa composition élémentaire, son état physique (gaz, liquide ou solide) et les plages de température sur lesquelles les coefficients polynômiaux sont valides. Dans ce travail, les bases de données thermodynamiques utilisées sont celles préconisées par chacun des mécanismes et n'ont pas été modifiées.

2.2.3. Base de données des transports (tran.dat)

La détermination des propriétés de transport nécessite le calcul des viscosités, des conductivités thermiques et des coefficients de diffusion, moléculaire et thermique, spécifiques

aux espèces et aux mélanges. Pour chaque espèce k , la base de données de transport (Kee et al. (1983) et (1989)) contient six paramètres qui sont suffisants pour calculer et définir complètement ces différentes propriétés de transport :

- Géométrie de la molécule (monoatomique, linéaire, non linéaire) ;
- Potentiel de Lennard-Jones ;
- Diamètre moyen de collision ;
- Moment dipolaire ;
- Polarisabilité ;
- Nombre de collision lié à la relaxation de l'énergie rotationnelle.

Les coefficients de transport (la viscosité η_k , la conductivité thermique λ_k , la diffusion thermique K_k et la diffusion binaire D_{jk}) s'expriment en fonction des variables d'état pression et température, de la fraction massique de l'espèce k considérée et des paramètres de transport moléculaire des espèces. Comme pour les données thermodynamiques, les données de transport utilisées dans les calculs sont celles fournies par les différents modèles cinétiques testés.

2.2.4. Le code de calcul PREMIX

Le code de calcul PREMIX a été développé par la Sandia, (USA, Kee et al. (1985)). Il permet de simuler les profils de fractions molaires (ou massiques) des espèces impliquées dans le mécanisme en fonction de la distance par rapport au brûleur dans une flamme de pré-mélange monodimensionnelle (1D) et en régime laminaire. Le traitement numérique d'une flamme laminaire pré-mélangée et monodimensionnelle se fait en résolvant les équations de conservation (masse, quantité de mouvement, énergie).

PREMIX permet de modéliser deux types de flammes : les flammes se propageant librement et les flammes stabilisées sur un brûleur. Dans le premier cas, la flamme se propage librement (paramètre FREE dans le fichier Input) et la température est calculée à partir de la résolution de l'équation de conservation de l'énergie (paramètre ENRG dans le fichier Input). Dans le deuxième cas, la flamme est stabilisée sur un brûleur (paramètre BURN dans le fichier Input) et le profil de température peut être, soit issu de l'expérience (paramètre TGIV dans le fichier Input) soit déterminé en résolvant l'équation de conservation de l'énergie (ENRG). La résolution de l'équation de conservation de l'énergie nécessite un temps de calcul considérable. Dans le cas où le profil de

température est connu et mesuré avec précision, on peut donc s'affranchir de sa résolution. La connaissance du profil de température expérimental permet donc un gain de temps important tout en offrant la possibilité de modéliser le milieu réactionnel dans des conditions représentatives des conditions expérimentales. Dans ce travail, le profil de température a été mesuré expérimentalement par LIF/NO (**Chapitre III**). Le code PREMIX permet d'effectuer également une analyse de sensibilité afin de mettre en évidence les réactions qui ont une influence sur les concentrations d'espèces. Afin de modéliser la flamme, PREMIX utilise les fichiers binaires créés par l'interpréteur et le code TRANFIT (chem.bin et tran.bin) et les caractéristiques de la flamme spécifiées sur un fichier input (premix.inp).

➤ **Le fichier input (premix.inp)**

Ce fichier contient les conditions de calcul, les caractéristiques de la flamme à modéliser, les paramètres de maillage initial et les paramètres de convergence préconisés par l'utilisateur. Les conditions de calcul doivent être spécifiées, ce qui revient par exemple à définir que :

- les données sont en fractions molaires (ou massiques) ;
- le calcul se fait en imposant le profil de température (ou en mode adiabatique) ;
- la flamme est stabilisée sur un brûleur ou non.

Concernant les caractéristiques de la flamme, la composition du mélange initial, la pression de stabilisation de la flamme, le profil de température expérimental, le flux massique total à la surface du brûleur et les valeurs approximatives des concentrations des espèces intermédiaires et des espèces présentes dans les gaz brûlés doivent être spécifiés.

Les paramètres de maillage et de convergence concernent :

- le nombre de points pris en compte pour le maillage initial (NPTS) ;
- la distance maximale par rapport au brûleur en mm (XEND) ;
- la position estimée du centre de la zone réactionnelle en mm (XCEN) ;
- la largeur de la zone réactionnelle en mm (WMIX) ;
- la valeur du paramètre de maillage qui contrôle le nombre de points dans les zones de fort gradient (GRAD) ;

- la valeur du paramètre de maillage qui contrôle le nombre de points dans les zones de forte courbure (CURV).

➤ **Les fichiers de sortie (premix.out et premix.bin)**

Lorsque le solveur trouve une solution et converge, deux fichiers de sortie sont créés ; l'un en format texte (premix.out) et l'autre en format binaire (premix.bin). Le fichier premix.out permet de contrôler que le calcul s'est déroulé correctement à chaque étape de progression, et recense les profils des espèces en fonction de la position par rapport au brûleur. Le fichier premix.bin contient un premier tableau des valeurs de fractions molaires de toutes les espèces k en fonction de la distance ($X_k(j)$), et, en fonction des besoins, un second tableau avec les coefficients de sensibilité de chaque réaction i , chaque espèce k pour toutes les distances j ($Z(i,k,j)$).

Un programme développé au laboratoire «**read.exe**» permet de faciliter l'exploitation des données stockées dans le fichier premix.bin. Il permet d'extraire les valeurs de $X_k(j)$ de toutes les espèces impliquées dans le mécanisme réactionnel. Ce programme permet également de calculer les vitesses de formation/consommation des espèces k selon les I réactions impliquées dans le mécanisme. Pour cela, les évolutions des vitesses de réactions sont lues dans le fichier chem.bin. Ceci permet d'effectuer l'analyse des voies réactionnelles. Le programme permet également d'extraire (si le calcul d'analyse de sensibilité a été réalisé) les coefficients de sensibilité normalisés. Toutes ces données sont classées espèce par espèce.

3. COMPARAISON DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET MODELISÉS

Dans cette partie, nous discutons de la comparaison des profils de fractions molaires expérimentaux et modélisés des espèces identifiées dans les flammes $\text{CH}_4/\text{MB}/\text{O}_2/\text{N}_2$. Le profil de température expérimental a été introduit comme donnée d'entrée du code de modélisation PREMIX. Notons que pour chaque flamme, les profils expérimentaux de température n'ont pas été modifiés ou corrigés avant d'être introduits comme données d'entrée. Notons enfin que certaines espèces chimiques oxygénées ont été mesurées lors de cette étude, mais ne sont pas prises en considération par les différents modèles testés : leurs profils d'évolution en fraction molaire sont présentés dans l'**annexe 1**.

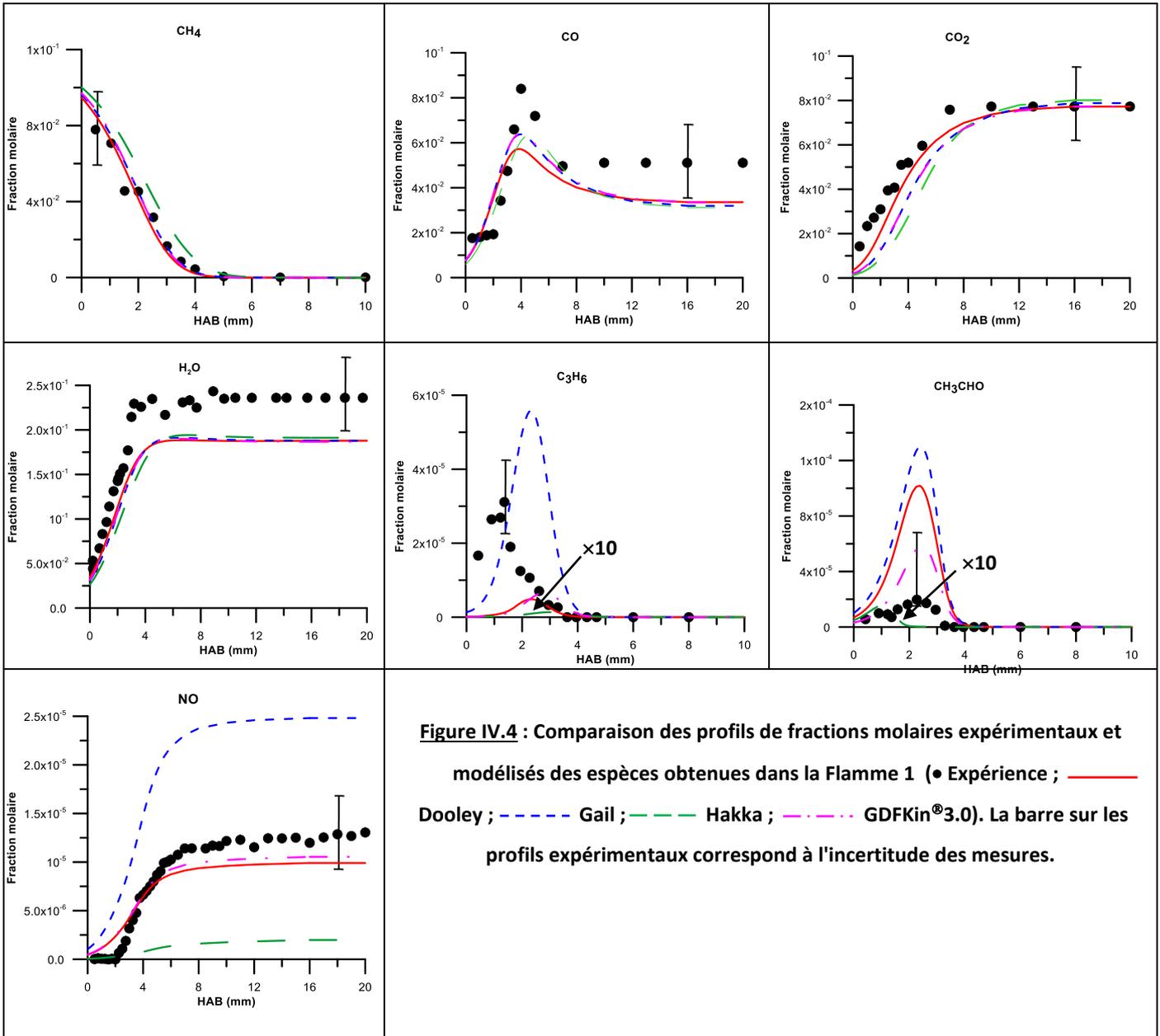
3.1. Cas de la flamme de référence CH₄/O₂/N₂

La comparaison des profils expérimentaux et modélisés obtenus dans le cas de la flamme de méthane (**Flamme 1**) est présentée sur la **Figure IV.4**. Globalement, la confrontation est satisfaisante pour l'ensemble des espèces majoritaires. La consommation du méthane (CH₄) est très bien reproduite par les quatre modèles. Il en est de même pour le profil de fraction molaire du monoxyde de carbone (CO) qui est correctement prédit par les calculs. Cependant, les modèles ont tendance à sous-estimer légèrement sa fraction molaire dans les gaz brûlés. Un très bon accord est aussi obtenu pour le profil d'évolution du dioxyde de carbone (CO₂). Dans le cas de l'eau (H₂O), l'accord expérience - modélisation est également satisfaisant même si les modèles sous-estiment d'environ 20% sa fraction molaire dans les gaz brûlés.

Concernant les espèces hydrocarbonées, seuls le propène et l'acétaldéhyde ont été identifiés dans la **Flamme 1**. Dans le cas du propène (C₃H₆), le meilleur accord est obtenu avec le modèle de Gail. Les trois autres modèles présentent des résultats proches les uns des autres mais sous-estiment la valeur maximale de fraction molaire de l'espèce d'un facteur 5. Dans le cas de l'acétaldéhyde (CH₃CHO), les trois modèles (Gail, Dooley et GDFKin[®]3.0) ont tendance à surestimer les quantités produites. Le modèle de GDFKin[®]3.0 surestime sa valeur maximale d'un facteur 2 alors qu'un facteur 5 est observé pour les deux autres modèles. Cependant, la position du pic de fraction molaire de CH₃CHO est bien reproduite par les trois schémas cinétiques. Quant au modèle de Hakka, il sous-estime très fortement les pics de fraction molaire du propène et de l'acétaldéhyde; un facteur 10 a été appliqué aux profils modélisés pour faciliter leurs comparaisons avec les profils expérimentaux (**Figure IV.4**).

Dans le cas du monoxyde d'azote, les meilleures prédictions sont obtenues pour les mécanismes de Dooley et GDFKin[®]3.0. Le modèle de Gail surestime sa fraction molaire dans les gaz brûlés d'un facteur 2, tandis que celui de Hakka la sous-estime d'un facteur 10.

Flamme 1



3.2. Cas des flammes stœchiométriques : étude de l'influence du rapport C/O

Les résultats obtenus dans le cas des flammes stabilisées à richesse $\phi = 1$ (**Flamme 2** et **Flamme 3**) sont regroupés sur les **Figures IV.5 à IV.10**. Ces deux flammes stœchiométriques permettent d'évaluer l'influence du rapport C/O suite à la substitution du méthane par le MB. La **Flamme 2** se caractérise par un pourcentage initial en MB dans le combustible de 20% ($x = 0,2$), et

un rapport C/O égal à 0,29 ; la **Flamme 3** se caractérise par un pourcentage en MB de 50% ($x = 0,5$) et un rapport C/O égal à 0,32.

Cas des espèces majoritaires et de NO (Figures IV.5 et IV.6) :

La consommation du CH₄ est reproduite de manière satisfaisante par les trois mécanismes (Dooley, Gail et Hakka) dans le cas des deux flammes. Le modèle de Dooley prévoit une consommation plus rapide du MB dans le cas de la **Flamme 2** alors que dans la **Flamme 3** un très bon accord a été obtenu entre le modèle et l'expérience. En ce qui concerne les modèles de Gail et Hakka, ils prédisent parfaitement la fraction molaire initiale du MB dans la **Flamme 2** et surestiment légèrement cette valeur au poreux dans la **Flamme 3**. Les trois modèles reproduisent correctement la formation du CO, CO₂ et H₂O dans le cas de la **Flamme 2**, alors que dans la **Flamme 3**, ils tendent à surestimer légèrement la fraction molaire du CO₂ dans les gaz brûlés et de façon plus marquée celles de CO et de H₂O (facteur proche de 2).

Le modèle de Dooley est le modèle qui reproduit le mieux les profils de fractions molaires de NO et cela dans les deux flammes. Dans les gaz brûlés, le modèle de Dooley a toutefois tendance à sous-estimer légèrement sa valeur maximale, alors que le modèle de Gail surestime les fractions molaires maximales de NO d'un facteur 2,5. Le plus grand désaccord est observé avec le modèle de Hakka qui sous-estime très fortement les valeurs maximales de NO (facteur proche de 10).

Flamme 2

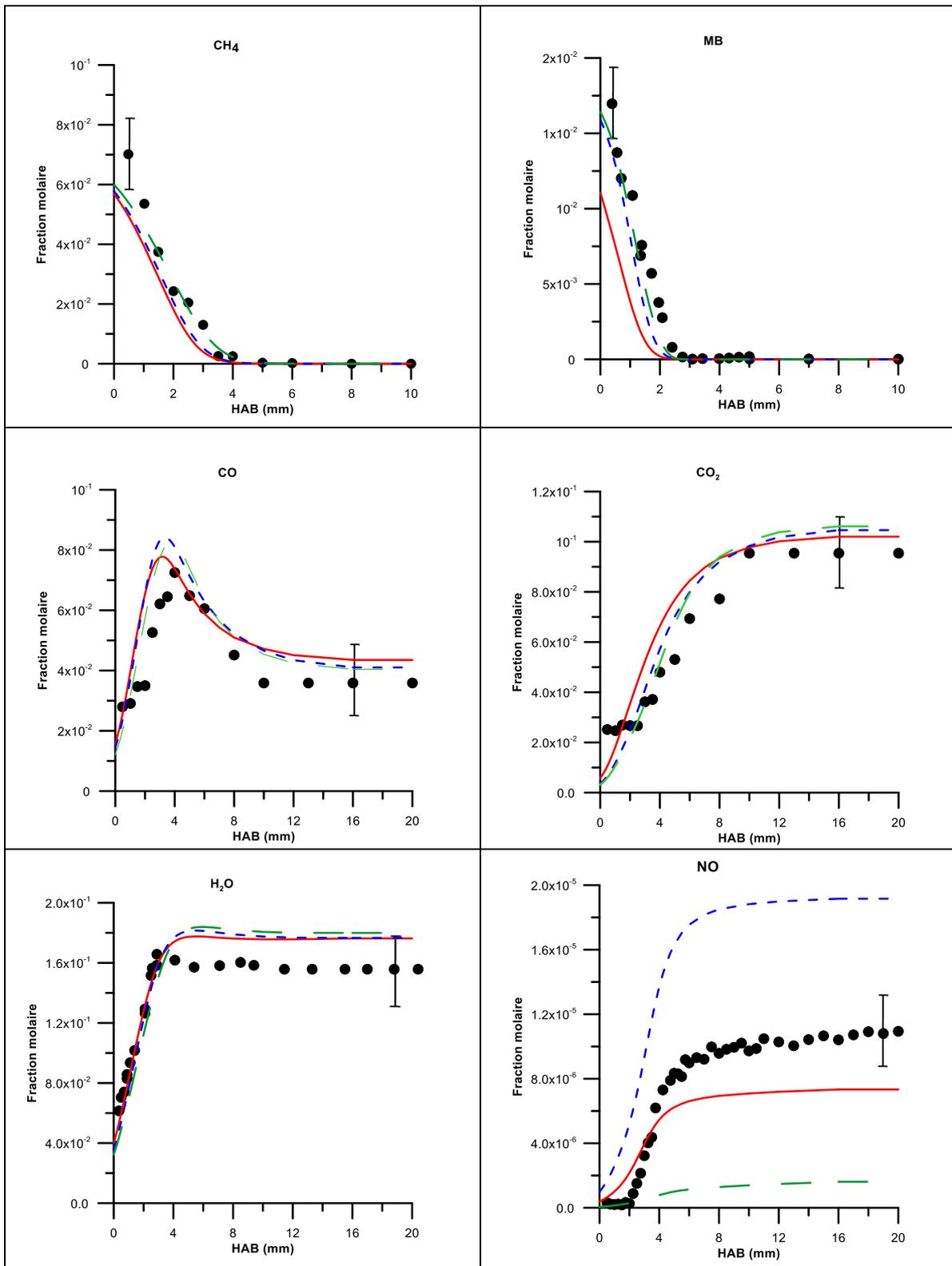


Figure IV. 5 : Comparaison des profils de fractions molaires expérimentaux et modélisés des espèces majoritaires et du NO obtenus dans la Flamme 2 (• Expérience ; — Dooley ; - - - Gail ; - - - Hakka).

Flamme 3

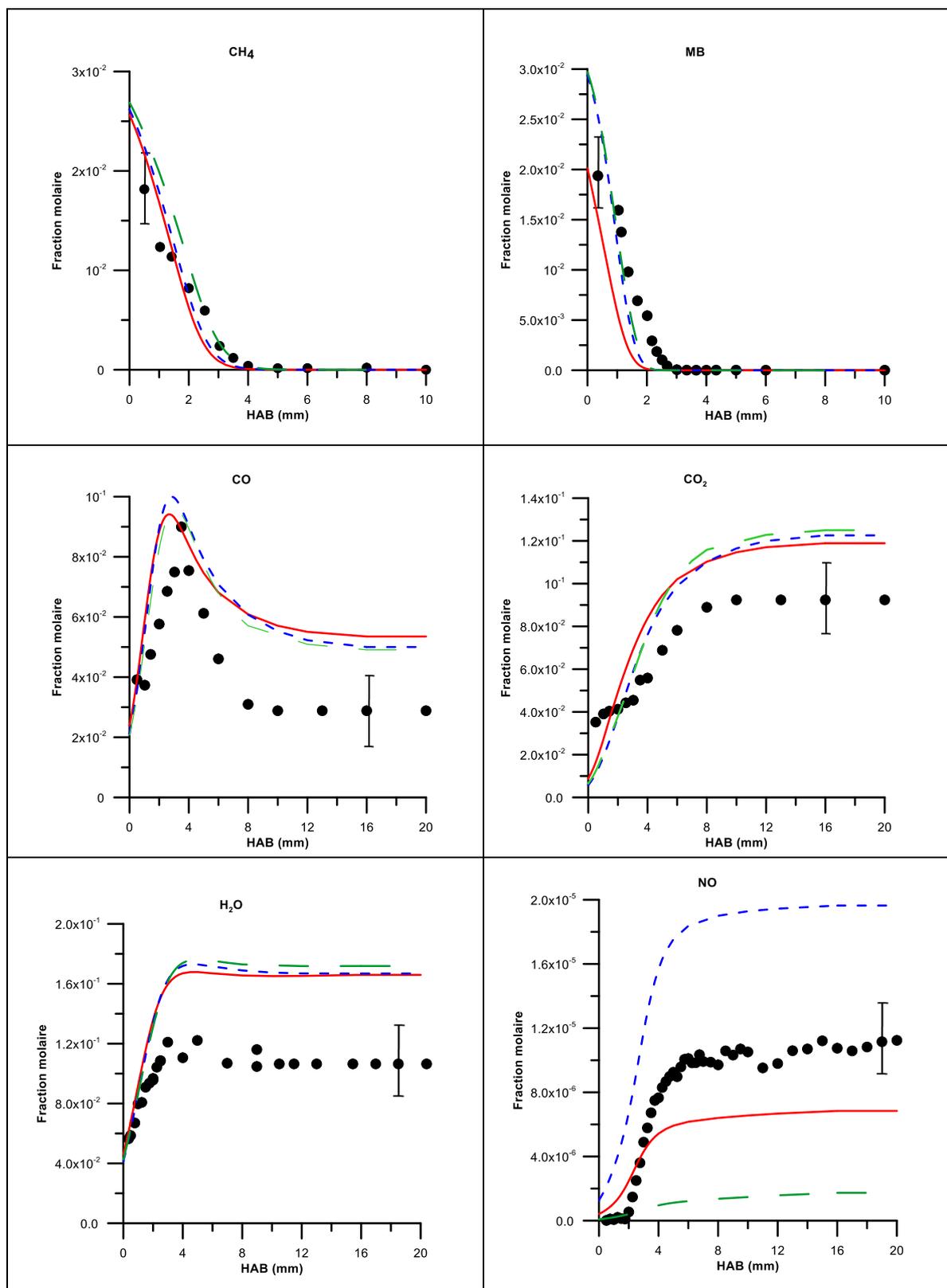


Figure IV.6 : Comparaison des profils de fractions molaires expérimentaux et modélisés des espèces majoritaires et de NO obtenus dans la Flamme 3 (• Expérience ; — Dooley ; - - - Gail ; - - - Hakka).

Cas des intermédiaires hydrocarbonés (Figures IV.7 et IV.8) :

L'accord entre les résultats de modélisation et les données expérimentales est globalement satisfaisant pour l'ensemble des intermédiaires hydrocarbonés à l'exception du propène (C_3H_6), du 2-butène ($2-C_4H_8$) et de l'isobutane (IC_4H_{10}). La forme et la position de chaque profil d'espèce est bien reproduite par les modèles. Globalement, le modèle de Dooley prédit le mieux les profils expérimentaux des intermédiaires hydrocarbonés. A l'exception du 1-butène ($1-C_4H_8$) qui est fortement sous-estimé dans la **Flamme 2** (facteur 10) et la **Flamme 3** (facteur 16). Pour l'isobutane, on peut noter que seul le modèle de Dooley prend en compte cette espèce intermédiaire et la sous-estime d'un facteur 5 dans les deux flammes. L'évolution du 1,3-butadiène ($1,3-C_4H_6$) est convenablement prédite par le modèle de Gail dans la **Flamme 2** et surestimée par ce même mécanisme dans la **Flamme 3** (facteur 2). On constate également que le modèle de Gail prévoit un profil d'évolution du 1,3-butadiène très fin par rapport à celui mesuré, et ceci dans les deux flammes. Il convient de noter que les espèces telles que le butane (C_4H_{10}) et l'isobutane (IC_4H_{10}) ne sont pas considérées dans le modèle de Gail. Toutefois, il prédit correctement le profil du 1-butène mais surestime très fortement celui du propène d'un facteur 8 et 18 respectivement dans la **Flamme 2** et la **Flamme 3**. Le modèle de Hakka quant à lui, sous-estime très fortement les profils de fractions molaires du 2-butène et du butane alors qu'un bon accord est observé pour le 1-butène. Il est à noter que le modèle de Hakka ne prend pas en compte le 1,3-butadiène et l'isobutane.

Flamme 2

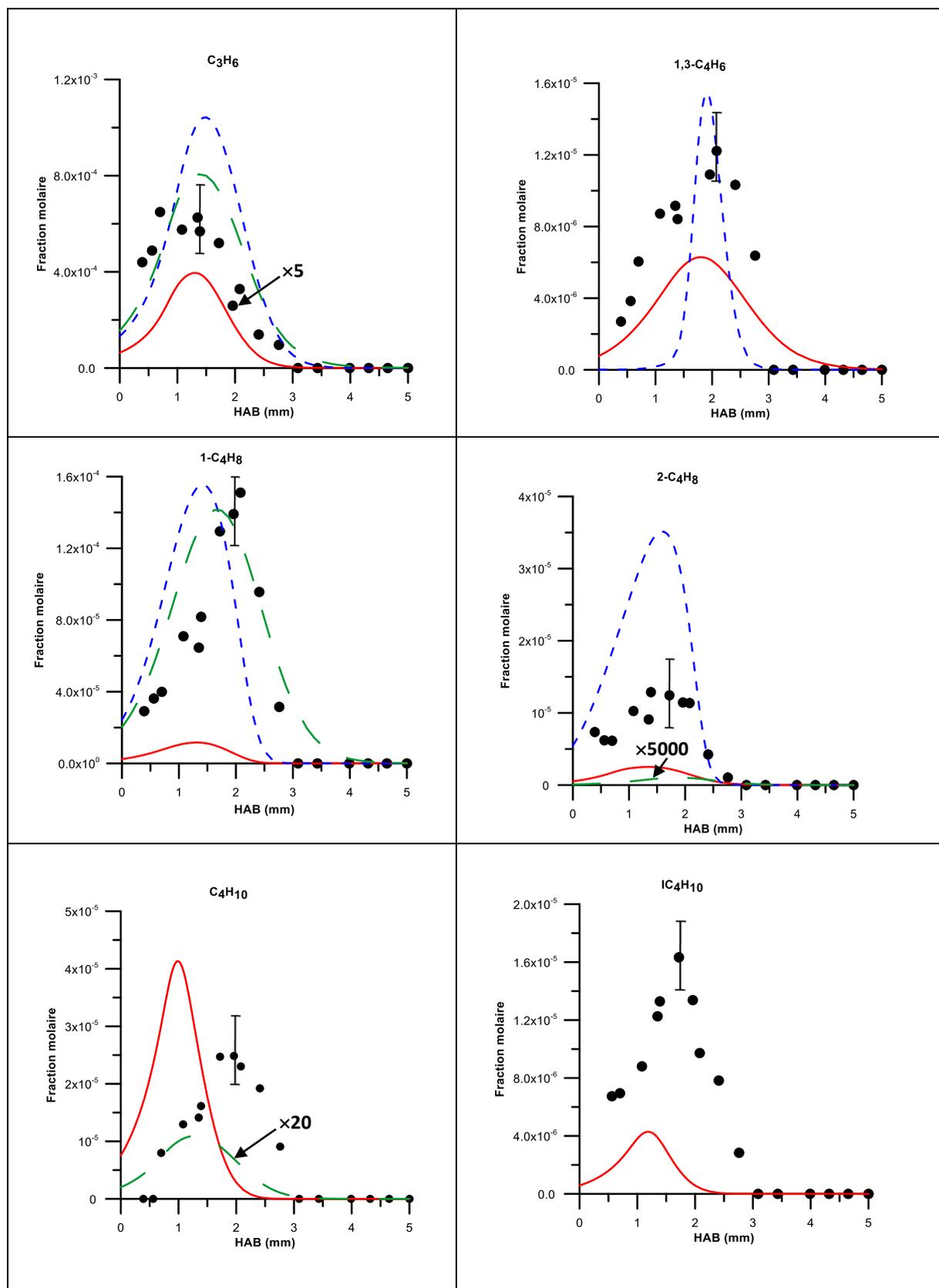


Figure IV.7 : Comparaison des profils de fractions molaires expérimentaux et modélisés des intermédiaires hydrocarbonés obtenus dans la Flamme 2 (• Expérience ; — Dooley ; - - - Gail ; - - - Hakka).

Flamme 3

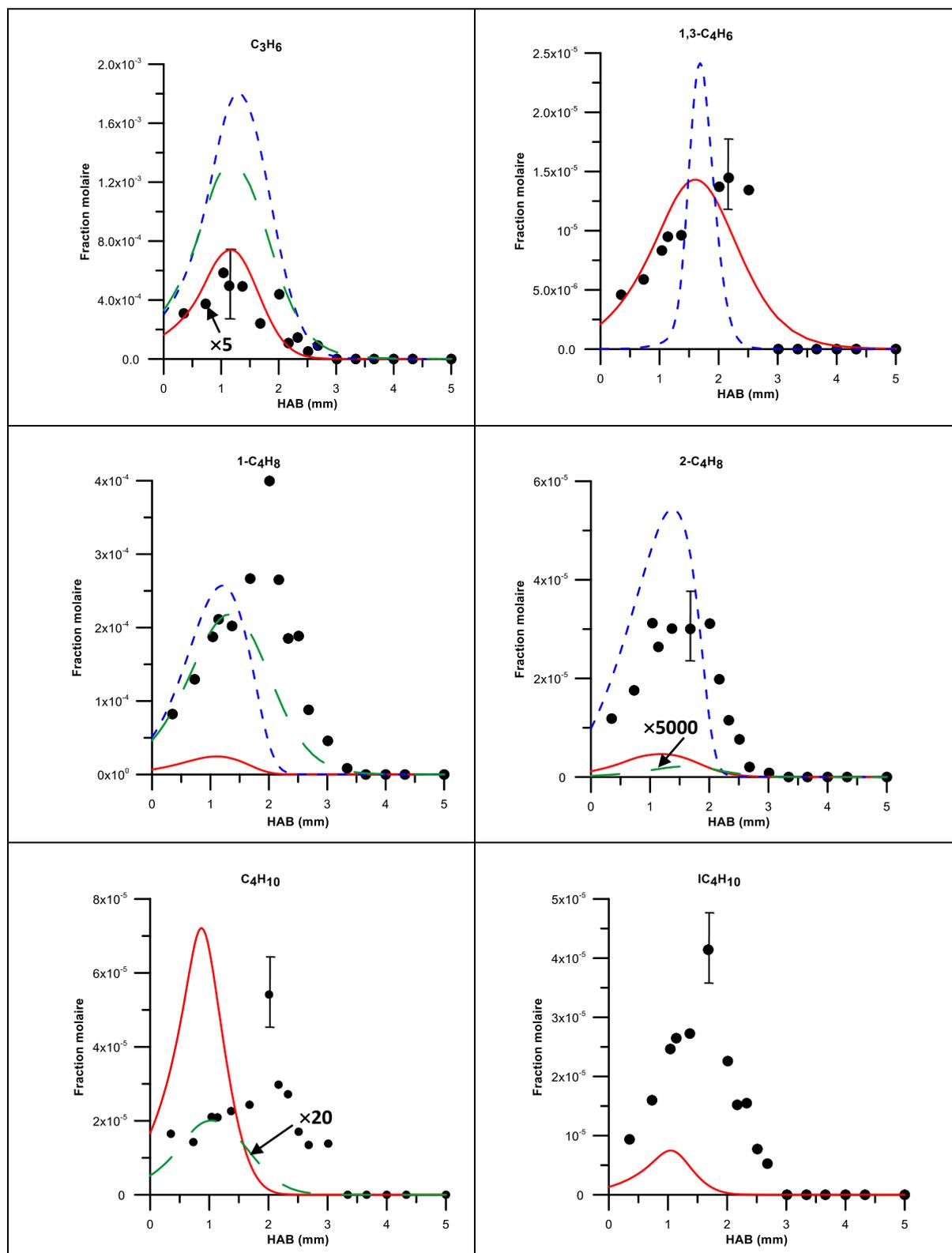


Figure IV.8 : Comparaison des profils de fractions molaires expérimentaux et modélisés des intermédiaires hydrocarbonés obtenus dans la Flamme 3 (• Expérience ; — Dooley ; - - - Gail ; - - - Hakka).

Cas des intermédiaires oxygénés (Figures IV.9 et IV.10) :

- Les aldéhydes : Concernant les aldéhydes, les modèles de Dooley et Gail reproduisent de façon satisfaisante le profil de fraction molaire du propanal (C_2H_5CHO) alors que le modèle de Hakka sous-estime de manière importante sa fraction molaire maximale (facteur 9). Le profil du 2-propénal (C_2H_3CHO) est fortement surestimé par les modèles de Dooley et Gail. Cette surestimation est plus élevée avec le modèle de Gail et atteint un facteur 55. Dans le cas de l'acétaldéhyde (CH_3CHO), les trois modèles surestiment sa fraction molaire maximale mais c'est le modèle de Hakka qui présente le meilleur accord expérience – modélisation, et cela dans les deux flammes. Notons également que le modèle de Gail ne reproduit pas correctement la forme et la position du profil de l'acétaldéhyde.

- Les cétones : Pour l'acétone, sa position du maximum de fraction molaire n'est pas correctement reproduite par les modèles de Dooley et de Gail qui tendent à la décaler vers les gaz frais. Ils sous-estiment également sa valeur maximale mais cette sous-estimation est plus accentuée avec le modèle de Dooley (facteur 40).

- Les esters : Le modèle de Dooley est le seul mécanisme à considérer le formate de méthyle (CH_3OCHO) et l'acétate de méthyle (ME). Cependant, il sous-estime très fortement leur fraction molaire maximale par rapport à l'expérience. Cette sous-estimation se traduit par un facteur 50 sur le pic de fraction molaire du formate de méthyle, et un facteur 500 pour l'acétate de méthyle. En ce qui concerne l'acrylate de méthyle (MP2D), le meilleur accord est obtenu avec le modèle de Hakka dans le cas de la **Flamme 2**. Le modèle de Dooley sous-estime cette espèce, alors que celui de Gail la surestime. Dans le cas de la **Flamme 3**, c'est le modèle de Gail qui se rapproche le plus des observations expérimentales, alors que les autres modèles prévoient une légère sous-estimation de sa fraction molaire maximale. L'évolution du buténoate-3-méthyle (MB3D) n'est pas bien prédite par les modèles. On observe un désaccord entre les trois mécanismes dans les deux flammes. En effet, le modèle de Hakka surestime d'un facteur 3 la fraction molaire maximale du MB3D, alors que les deux autres modèles sous-estiment cette espèce d'un facteur 4.

Il est à noter que les espèces intermédiaires telles que le 2-propénal, l'acétone, le formate de méthyle et l'acétate de méthyle (ME) ne sont pas prises en compte dans le mécanisme de Hakka.

Flamme 2

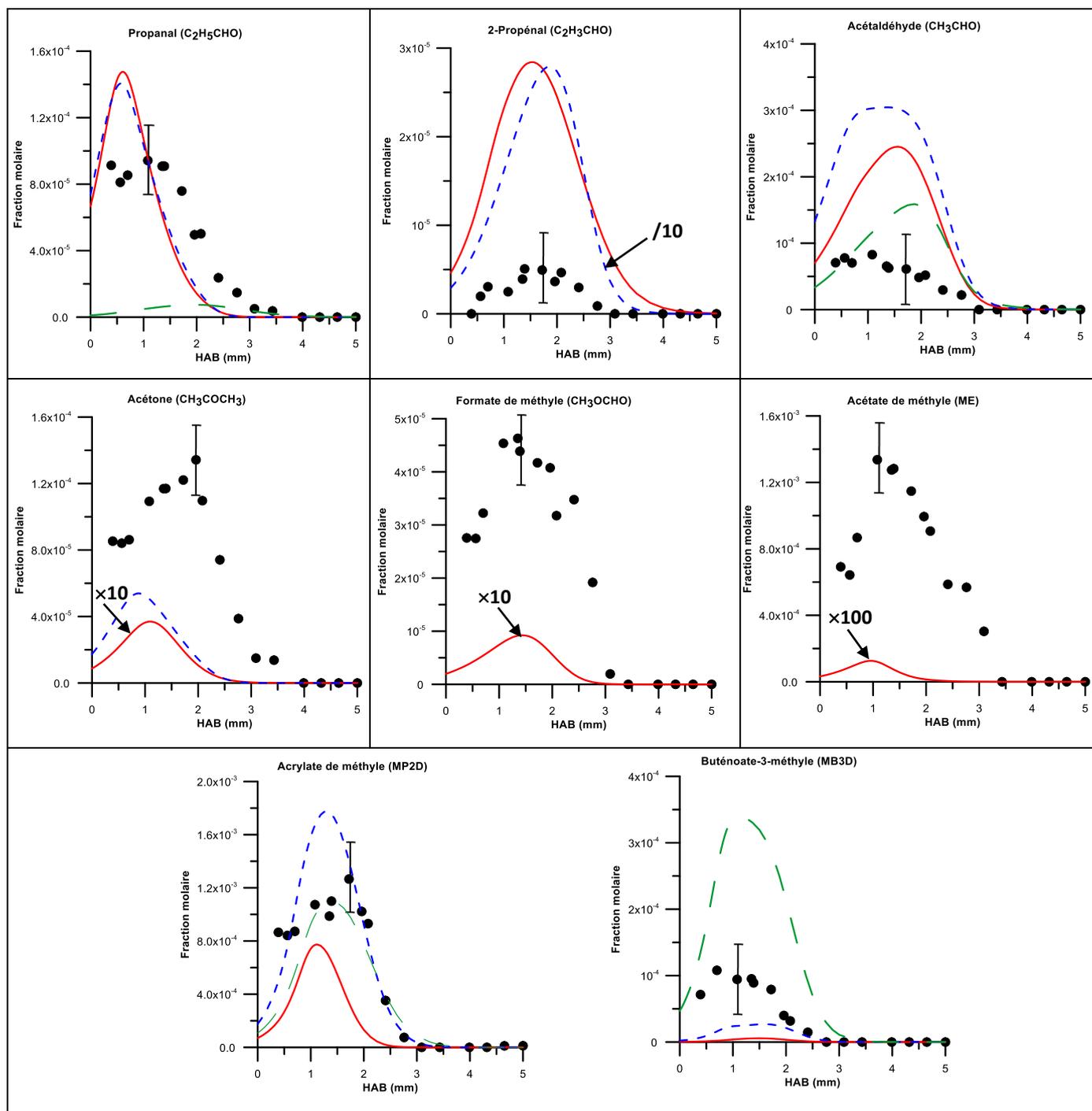


Figure IV.9 : Comparaison des profils de fractions molaires expérimentaux et modélisés des intermédiaires oxygénés obtenus dans la Flamme 2 (● Expérience ; — Dooley ; - - - Gail ; - - - Hakka).

Flamme 3

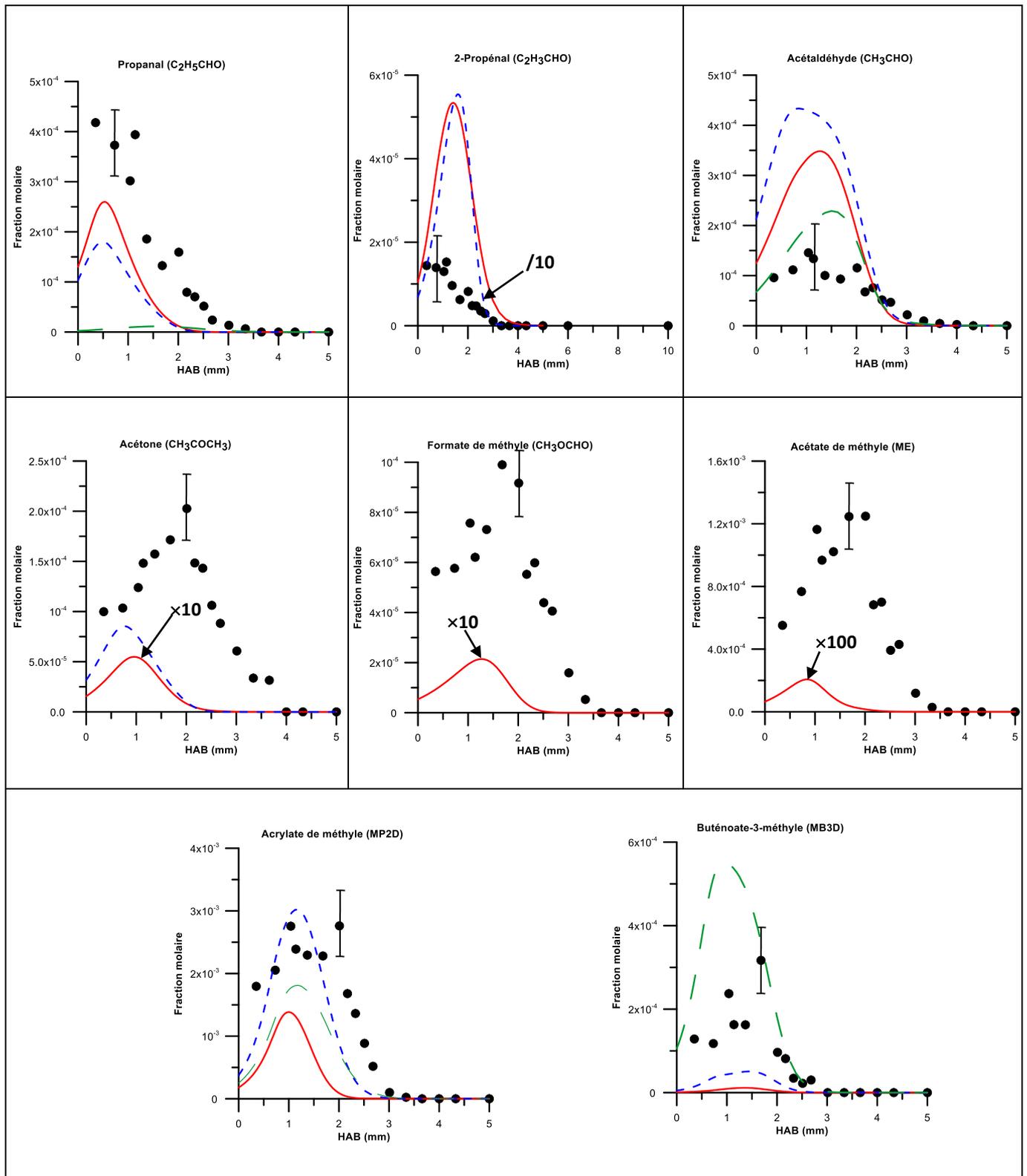


Figure IV.10 : Comparaison des profils de fractions molaires expérimentaux et modélisés des intermédiaires oxygénés obtenus dans la Flamme 3 (● Expérience ; — Dooley ; - - - Gail ; - - - Hakka).

3.3. Cas des flammes à rapport C/O constant : étude de l'influence du facteur de richesse

Les résultats obtenus dans le cas des flammes pour lesquelles le rapport C/O a été fixé à 0,25 (**Flamme 4** et **Flamme 5**) sont regroupés sur les **Figures IV.11** à **IV.16**. Ces flammes permettent d'évaluer l'influence du facteur de richesse : la **Flamme 4** se caractérise par un pourcentage initial en MB dans le combustible de 20%, et un facteur de richesse égal à 0,85 ; la **Flamme 5** se caractérise par un pourcentage initial en MB de 50% et un facteur de richesse égal à 0,77. On observe, dans le cas de la **Flamme 5**, que tous les profils expérimentaux sont fortement décalés vers les gaz brûlés par rapport aux profils modélisés. Ceci peut être expliqué par un problème de stabilisation de la flamme. Précisons que ce phénomène n'a pas été observé au niveau du profil de température de la **Flamme 5**.

Cas des espèces majoritaires et de NO (Figures IV.11 et IV.12) :

Les prédictions des modèles donnent des résultats convenables pour l'ensemble des espèces majoritaires dans le cas des deux flammes. La consommation du méthane (CH_4) et du MB est correctement prédite par les modèles. Dans les deux flammes, on observe que le modèle de Dooley et les mesures prévoient une forte consommation du MB au poreux. Mais la consommation expérimentale est plus lente que les trois modèles. La formation du monoxyde de carbone (CO) est parfaitement reproduite par les modèles, et ceci dans les deux flammes. Dans le cas du dioxyde de carbone (CO_2), les fractions molaires calculées sont systématiquement inférieures à celles mesurées dans les gaz brûlés d'un facteur compris entre 1 et 2. En ce qui concerne l'eau (H_2O), les modèles ont tendance à systématiquement surestimer sa fraction molaire dans les gaz brûlés d'un facteur 2.

Concernant l'évolution du profil de fraction molaire du NO, on a un bon accord entre l'expérience et le modèle de Dooley dans le cas de la **Flamme 4**. Le modèle de Gail quant à lui prévoit une surestimation d'un facteur 2 de la fraction molaire maximale de NO. Cependant dans le cas de la **Flamme 5**, c'est le modèle de Gail qui prédit de manière très correct la fraction molaire de NO. Le modèle de Dooley sous-estime sa valeur maximale d'un facteur 2. Des divergences importantes ont été observées entre le modèle de Hakka et les profils expérimentaux de NO : le modèle ne reproduit pas correctement l'allure du profil et ceci plus particulièrement dans la **Flamme 5**, et sous-estime d'un facteur 10 sa fraction molaire maximale.

Flamme 4

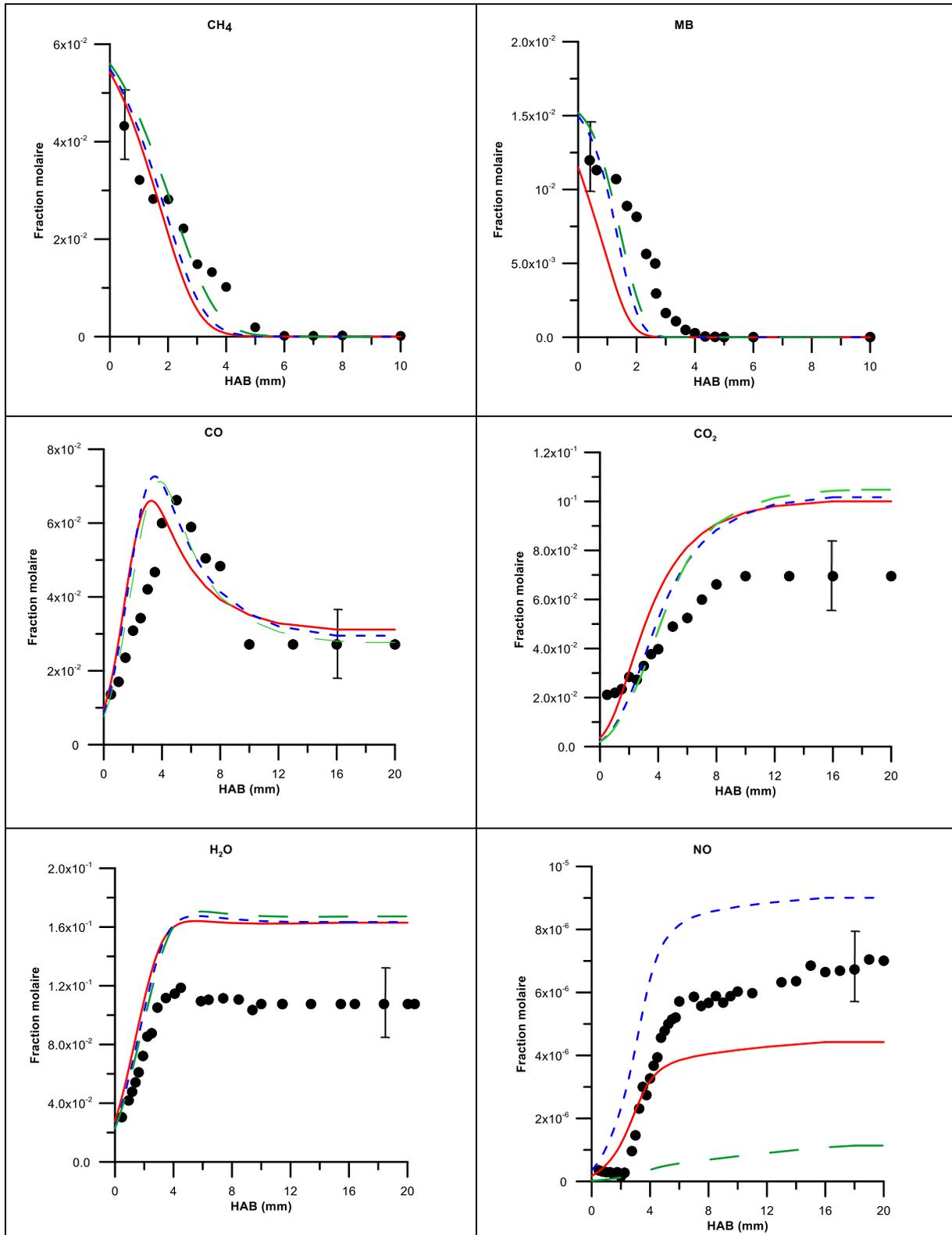


Figure IV.11 : Comparaison des profils de fractions molaires expérimentaux et modélisés des espèces majoritaires et de NO obtenus dans la Flamme 4 (● Expérience ; — Dooley ; - - - Gail ; - - - Hakka).

Flamme 5

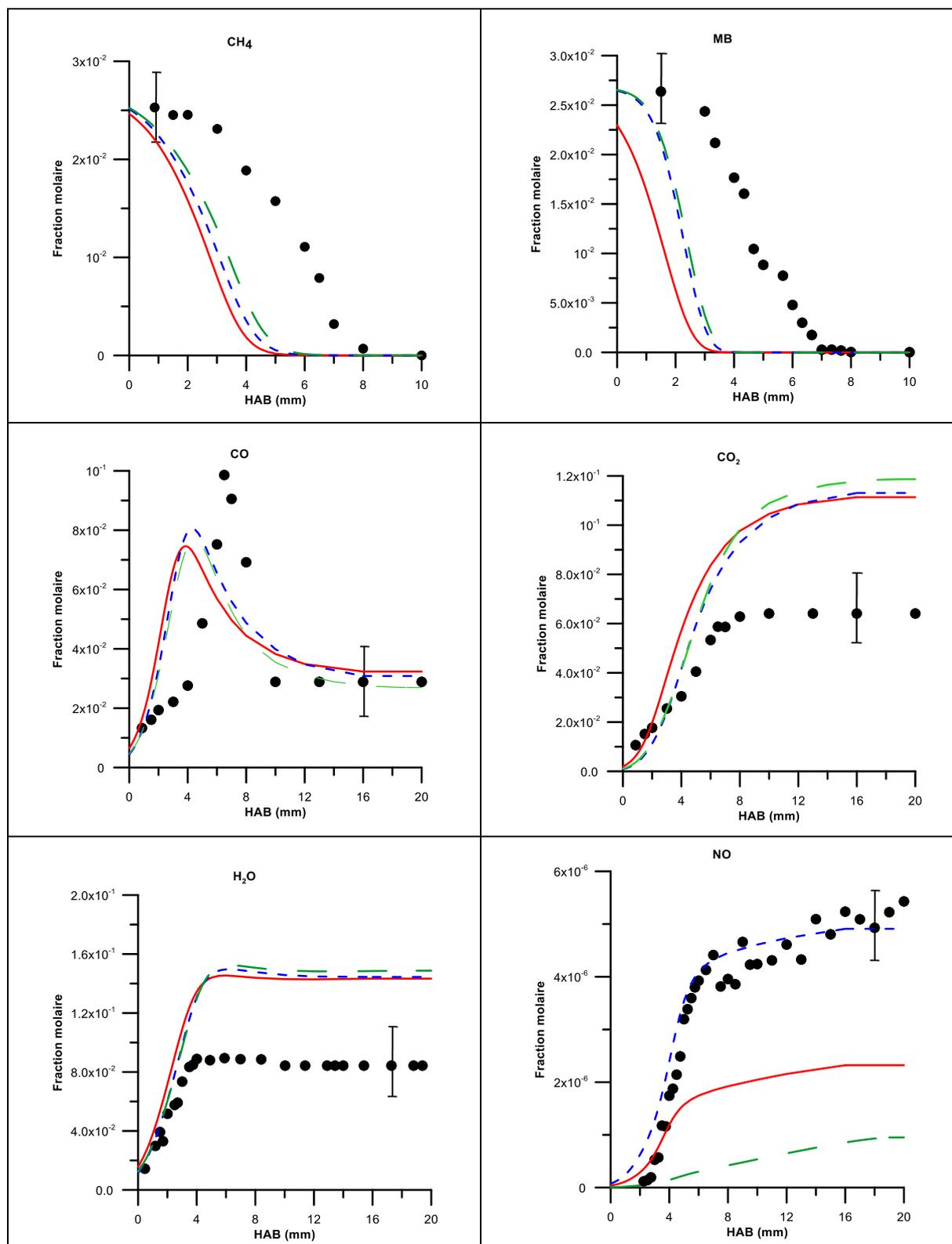


Figure IV.12 : Comparaison des profils de fractions molaires expérimentaux et modélisés des espèces majoritaires et de NO obtenus dans la Flamme 5 (● Expérience ; — Dooley ; - - - Gail ; - - - Hakka).

Cas des intermédiaires hydrocarbonés (Figures IV.13 et IV.14) :

Le profil de fraction molaire du propène est surestimé par l'ensemble des mécanismes dans les deux flammes. Cependant, le modèle de Dooley permet d'obtenir le meilleur accord expérience - modélisation. L'évolution du 1,3-butadiène est prédite convenablement par le modèle de Gail dans le cas de la **Flamme 4**, alors qu'il sous-estime d'un facteur 2 le profil expérimental obtenu dans la **Flamme 5**. Le résultat inverse a été observé avec le modèle de Dooley qui prédit correctement la fraction molaire maximale du 1,3-butadiène dans le cas de la **Flamme 5** et sous-estime celle obtenue dans la **Flamme 4** (facteur 3). Il convient de noter que le modèle de Gail prévoit un profil d'évolution du 1,3-butadiène très fin par rapport à ce que nous avons observé expérimentalement, et ceci pour les deux flammes. Dans le cas du 1-butène, les modèles de Gail et de Hakka prédisent très correctement les profils obtenus dans les deux flammes. Par contre, le mécanisme de Dooley sous-estime la valeur maximale de cette espèce d'un facteur 9. En ce qui concerne le 2-butène, son pic de fraction molaire est sous-estimé de manière importante par les modèles de Dooley et de Hakka. Le meilleur accord est obtenu avec le modèle de Gail qui lui surestime légèrement cette fraction molaire maximale. L'évolution du butane est prédite convenablement par le modèle de Dooley et sous-estimé respectivement d'un facteur 50 et 80 dans la **Flamme 4** et la **Flamme 5** par Hakka. Comme nous l'avons évoqué dans la partie concernant les flammes stœchiométriques, le butane et l'isobutane ne sont pas considérés dans le modèle de Gail. De plus, le mécanisme de Hakka ne prend en compte ni le 1,3-butadiène, ni l'isobutane. Le modèle de Dooley qui est le seul à prendre en compte l'isobutane sous-estime d'un facteur 5 le pic de fraction molaire de cette espèce. Dans le cas de la **Flamme 4**, on constate que les modèles tendent à rapprocher du brûleur de 1 à 2 mm les profils du 1,3-butadiène, du 1-butène, du butane et de l'isobutane par rapport aux profils modélisés.

Flamme 4

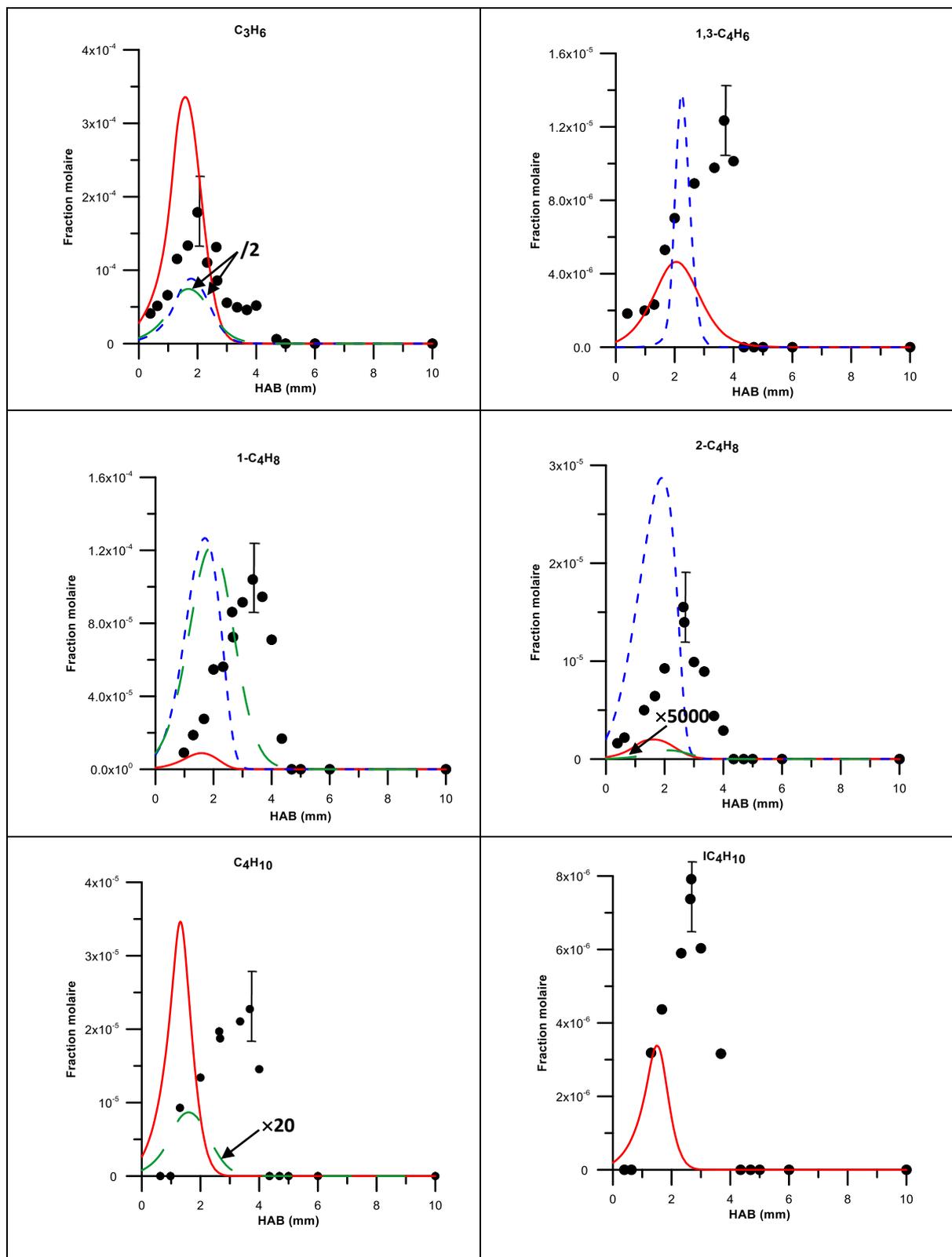


Figure IV.13 : Comparaison des profils de fractions molaires expérimentaux et modélisés des intermédiaires hydrocarbonées obtenues dans la Flamme 4 (• Expérience ; — Dooley ; - - - Gail ; - - - Hakka).

Flamme 5

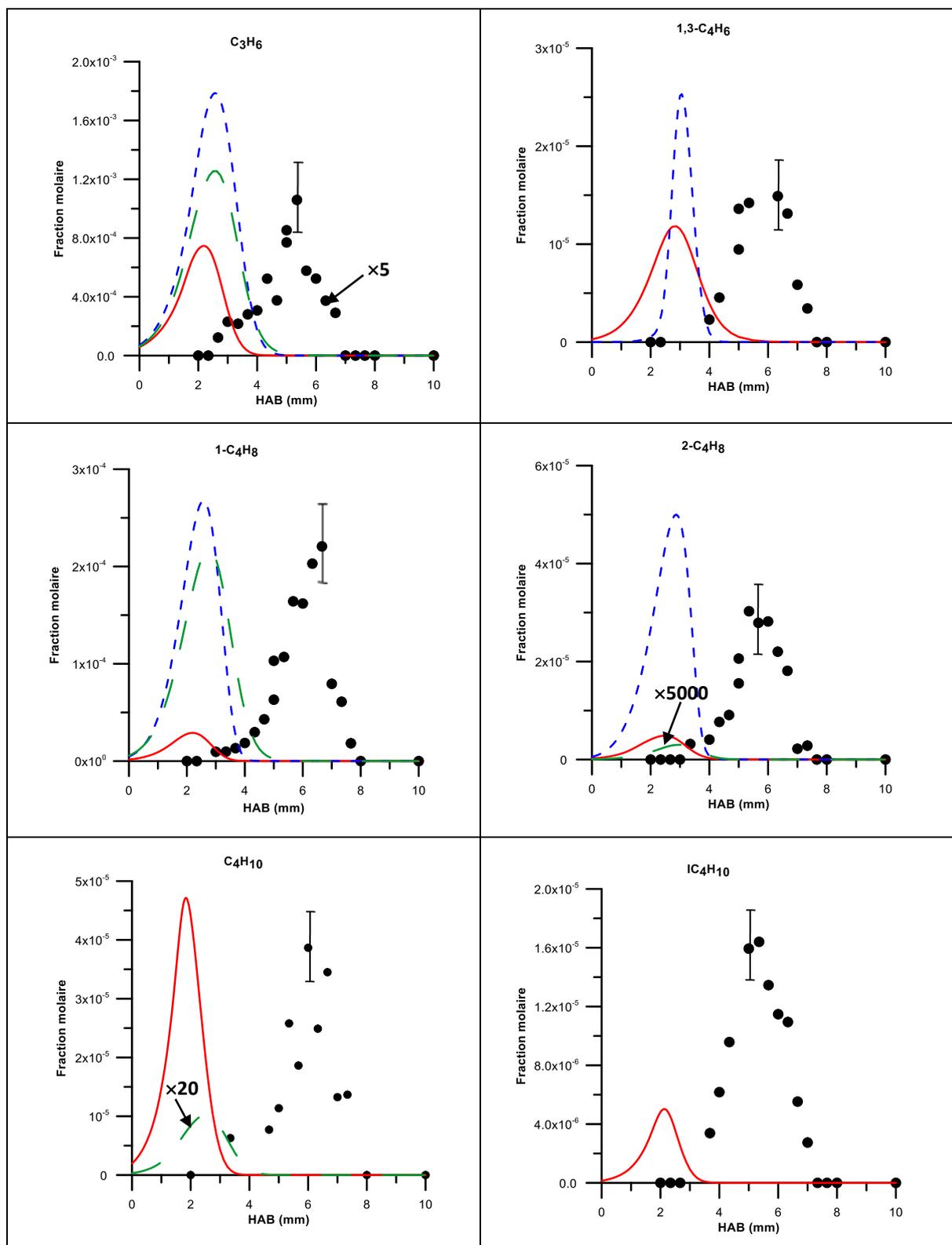


Figure IV.14 : Comparaison des profils de fractions molaires expérimentaux et modélisés des intermédiaires hydrocarbonés obtenus dans la flamme 5 (● Expérience ; — Dooley ; - - - Gail ; - - - Hakka).

Cas des intermédiaires oxygénés (Figures IV.15 et IV.16) :

- Les aldéhydes : Les prédictions des modèles de Dooley et de Gail sont très satisfaisantes dans le cas du propanal. Par contre, le mécanisme de Gail sous-estime la fraction molaire maximale de cette espèce d'un facteur 4 dans le cas de la **Flamme 5**. Le modèle de Hakka sous-estime également de façon très importante la formation cette espèce (facteur 25). Le meilleur accord au niveau de la fraction molaire du 2-propenal est obtenu avec le modèle de Dooley qui surestime d'un facteur 3 le pic de sa fraction molaire. Cette surestimation est encore plus élevée avec le modèle de Gail qui fait apparaître un facteur 25. Pour l'acétaldéhyde, un bon accord est obtenu entre l'expérience et les modèles dans le cas de la **Flamme 5**. Cependant, le modèle de Gail présente des difficultés à reproduire l'allure du profil d'évolution de l'acétaldéhyde, et a tendance à surestimer sa fraction molaire maximale d'un facteur 1,5.

- Les cétones : Dans le cas de l'acétone, on observe également un désaccord entre les modèles de Dooley et Gail et les mesures. En effet, les modèles sous-estiment très fortement sa fraction molaire maximale, et ceci dans les deux flammes.

- Les esters : Les profils du formate de méthyle et de l'acétate de méthyle (ME) ne sont pas prédits correctement par le modèle de Dooley qui est le seul modèle à prendre en compte ces espèces. Le modèle sous-estime d'un facteur 50 le pic de fraction molaire du formate de méthyle, et d'un facteur proche de 2500 (**Flamme 4**) ou 1000 (**Flamme 5**) celui de l'acétate de méthyle (ME). Le profil de fraction molaire de l'acrylate de méthyle (MP2D) est reproduit de manière satisfaisante par les trois modèles dans le cas de la **Flamme 4**. Dans la **Flamme 5**, le meilleur accord est obtenu avec le modèle de Gail qui prédit parfaitement sa fraction molaire maximale. Les deux autres modèles sous-estiment cette espèce d'un facteur proche de 2. Le modèle de Hakka est le modèle qui se rapproche le plus des mesures du butanoate-3-méthyle (MB3D), les modèles de Dooley et Gail sous-estiment très fortement sa fraction molaire maximale.

Flamme 4

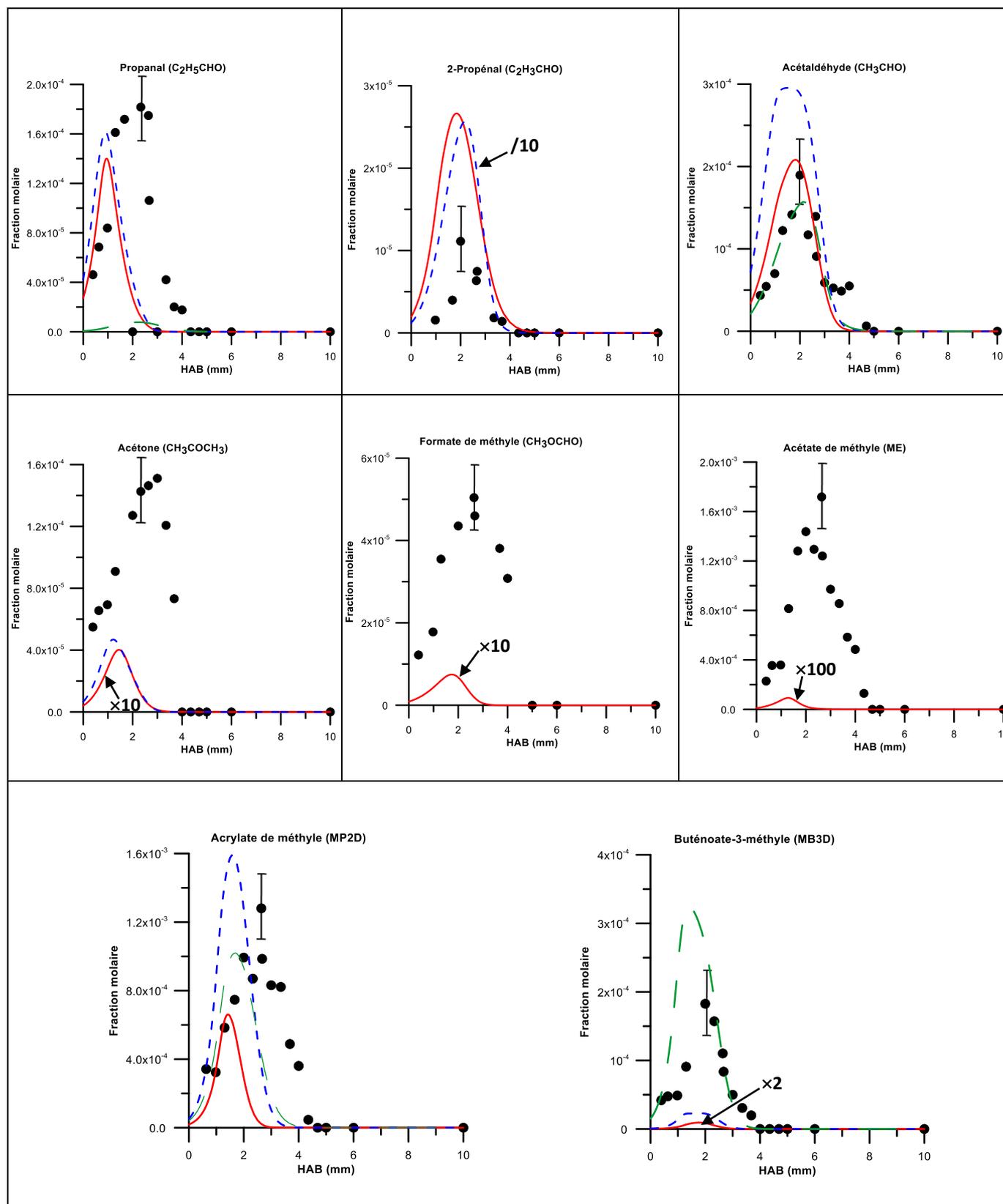


Figure IV.15 : Comparaison des profils de fractions molaires expérimentaux et modélisés des intermédiaires oxygénés obtenus dans la Flamme 4 (● Expérience ; — Dooley ; - - - Gail ; - - - Hakka).

Flamme 5

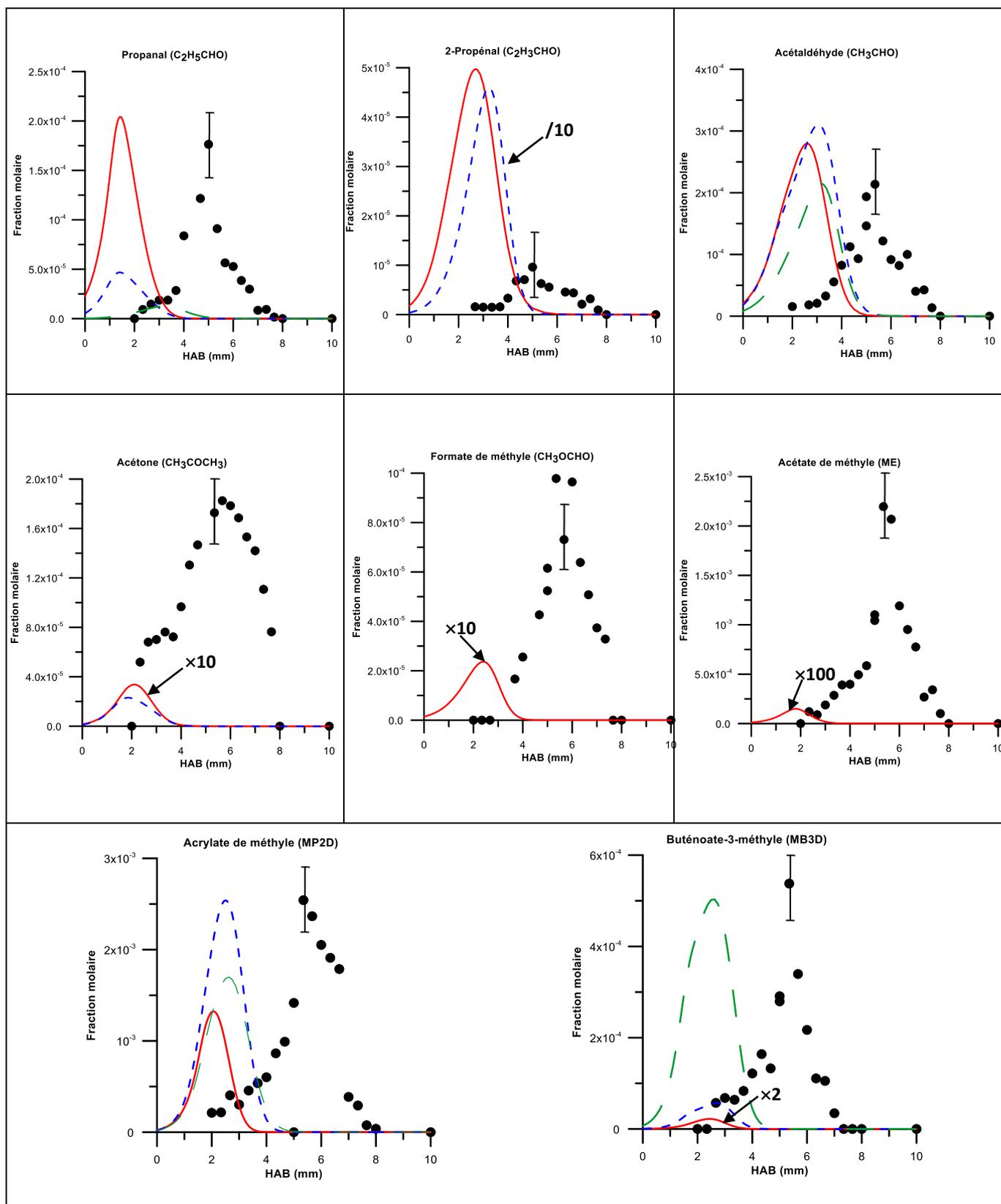


Figure IV.16 : Comparaison des profils de fractions molaires expérimentaux et modélisés des intermédiaires oxygénés obtenus dans la Flamme 5 (● Expérience ; — Dooley ; - - - Gail ; - - - Hakka).

3.4. Evolution des fractions molaires maximales des espèces

Dans cette partie, nous avons souhaité globaliser les résultats présentés précédemment en comparant l'évolution des pics de fractions molaires expérimentales et modélisées des principales espèces chimiques pour chaque flamme (**Figures IV.17 à IV.19**). L'évolution des fractions molaires maximales du formate de méthyle et l'acétate de méthyle (ME) n'ont pas été présentées dans ces figures car uniquement prises en compte dans le mécanisme de Dooley. Pour faciliter la comparaison des différentes conditions expérimentales, le **Tableau IV.2** rappelle les valeurs du facteur de richesse et du rapport C/O pour les 5 flammes CH₄/MB/O₂/N₂.

Flammes	x	ϕ	C/O
Flamme 1	0	1	0,25
Flamme 2	0,2	1	0,29
Flamme 3	0,5	1	0,32
Flamme 4	0,2	0,85	0,25
Flamme 5	0,5	0,77	0,25

Tableau IV.2 : Valeurs de richesse et du rapport C/O dans les flammes CH₄/MB/O₂/N₂ ; x représente la fraction de MB dans le mélange combustible (CH₄, MB).

Cas des produits CO, CO₂, H₂O et du NO (**Figure IV.17**) :

L'évolution de la fraction molaire du CO dans les gaz brûlés en fonction des conditions de flamme n'est pas correctement reproduite par les modèles. Le désaccord entre le pic de fraction molaire expérimental et modélisé est plus marqué dans le cas des **Flamme 1** et **3**. Pour la **Flamme 1**, les modèles sous-estiment d'un facteur 2 la fraction molaire du CO, et surestime d'un facteur 2 celle obtenue dans la **Flamme 3**. Pour le CO₂, l'allure de l'évolution de sa fraction molaire maximale est reproduite de façon raisonnable par les différents modèles. Une surestimation d'un facteur proche de 1,5 est observée dans les **Flammes 3, 4** et **5**. Le profil d'évolution de H₂O est en bon accord avec ceux issus des modèles. Cependant, ces derniers ont tendance à surestimer le pic de fraction molaire de cette espèce dans les flammes ensemencées en MB, et à sous-estimer celle obtenue dans la **Flamme 1**.

Concernant le monoxyde d'azote, les valeurs de fractions molaires issues du modèle de Gail sont deux fois plus élevées que les résultats expérimentaux dans le cas des flammes stœchiométriques (**Flammes 1, 2 et 3**). Toutefois, les valeurs modélisées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales dans les flammes pauvres (**Flammes 4 et 5**). Globalement, le meilleur accord entre l'expérience et la modélisation est obtenu avec le modèle de Dooley. En effet, on remarque une bonne cohérence sur l'évolution de la fraction molaire maximale de NO entre ce modèle et les mesures. Néanmoins, le mécanisme de Dooley tend à sous-estimer systématiquement le pic de NO de l'ordre de 25% dans toutes les flammes. Quant au modèle de Hakka, il sous-estime très fortement l'évolution du NO dans toutes les flammes.

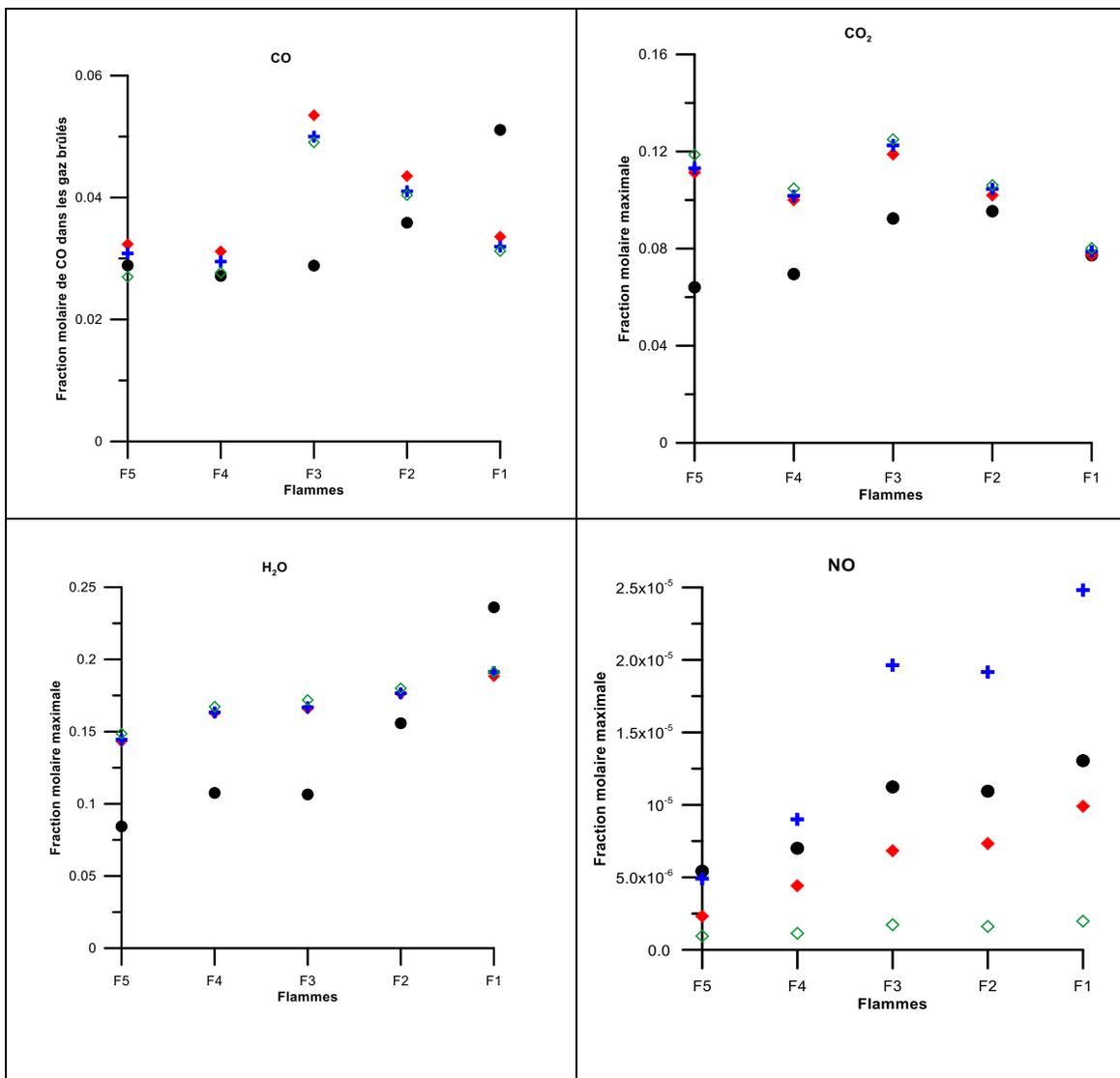


Figure IV.17 : Comparaison des fractions molaires maximales expérimentales et modélisées du CO, CO₂, H₂O et du NO

(● Expérience ; ♦ Dooley ; + Gail ; ◇ Hakka).

Cas des intermédiaires hydrocarbonés (Figure IV.18) :

L'évolution de la fraction molaire du propène n'est pas correctement reproduite par les différents modèles. En effet, les mesures montrent une légère diminution de la quantité du propène lorsque la richesse augmente, phénomène non observé par la modélisation. En ce qui concerne les espèces en C₄, les modèles de Dooley et de Gail prévoient correctement l'évolution de la fraction molaire du 1,3-butadiène. Un bon accord a été obtenu entre les mesures et les modèles de Gail et de Hakka dans le cas du 1-butène, tandis que le mécanisme de Dooley sous-estime systématiquement cette espèce. Dans le cas du 2-butène, les fractions molaires maximales mesurées sont sous-estimées par les modèles de Dooley et de Hakka. Cependant cette sous-estimation est plus importante avec le modèle de Hakka. Quant au modèle de Gail, il prévoit le mieux l'évolution de la fraction molaire maximale du 2-butène sur les cinq flammes. Dans le cas du butane, un bon accord est obtenu entre le modèle de Dooley et les mesures. De même que pour l'isobutane, ce modèle prévoit parfaitement son évolution de fraction molaire même s'il tend à les surestimer.

Cas des intermédiaires oxygénés (Figure IV.19) :

- Les aldéhydes : Qualitativement, l'évolution expérimentale du propanal est bien reproduite par les modèles de Dooley et de Gail. Par contre, le mécanisme de Hakka sous-estime fortement cette espèce. D'un point de vue quantitatif, le modèle de Dooley prédit parfaitement les valeurs de fractions molaires du propanal à l'exception de la **Flamme 3**. On observe également un très bon accord entre les pics de fraction molaire expérimentale du 2-propenal et ceux calculés avec le modèle de Dooley. Dans le cas de l'acétaldéhyde, les trois modèles ne prédisent pas correctement son évolution de fraction molaire maximale par rapport à celle mesurée. Cette divergence est notamment constatée dans le cas de la **Flamme 3**, flamme où les modèles prévoient une augmentation sensible de la fraction molaire maximale d'acétaldéhyde.

- Les cétones : L'évolution du pic de fraction molaire de l'acétone n'est pas bien prédite par les modèles, notamment au niveau de la **Flamme 4**.

- Les esters : Les trois modèles reproduisent relativement bien l'évolution du MP2D et dans le cas du MB3D le meilleur accord est obtenu avec le modèle de Hakka.

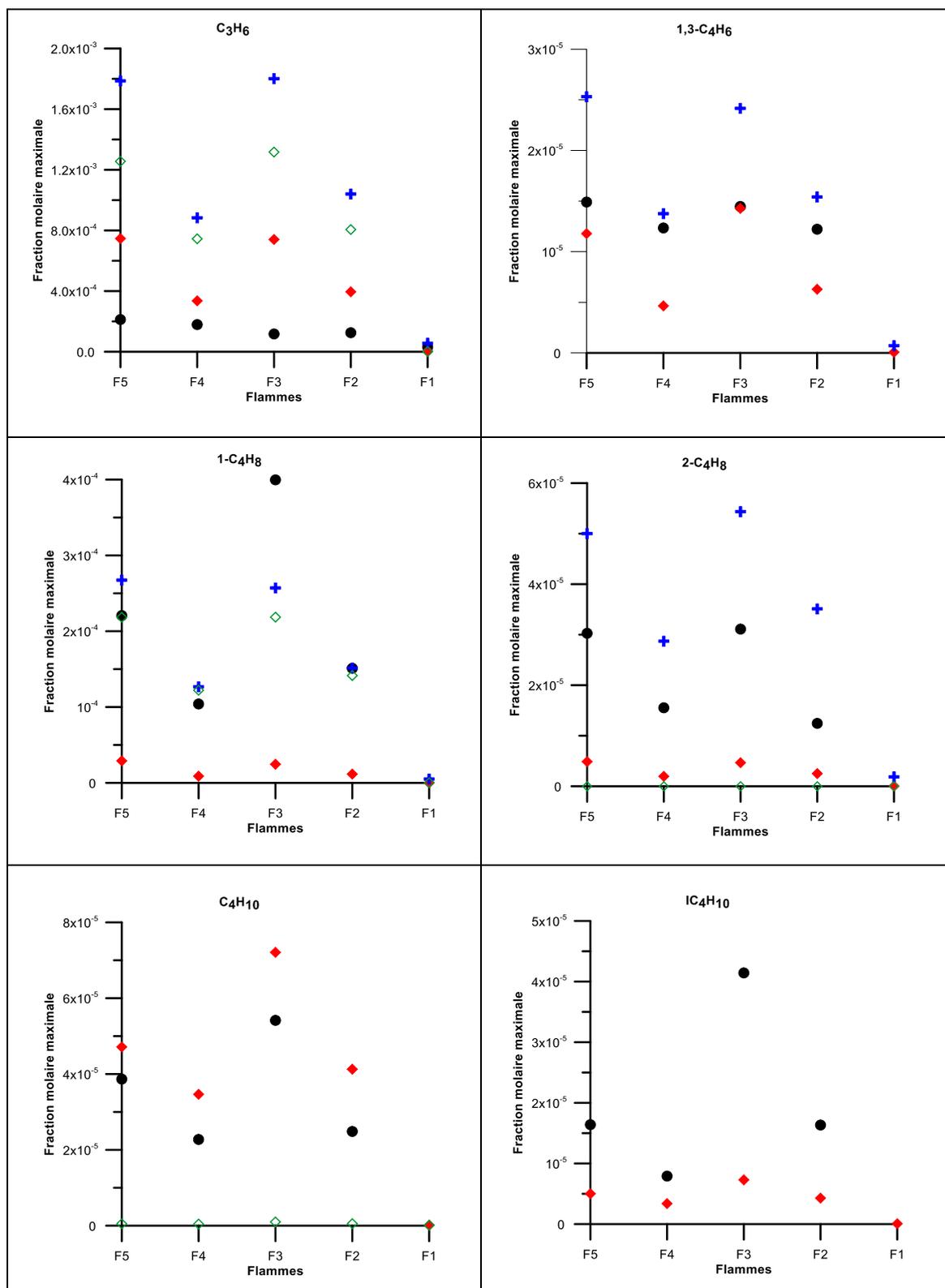


Figure IV.18 : Comparaison des fractions molaires maximales expérimentales et modélisés des intermédiaires hydrocarbonés obtenues dans les flammes $CH_4/MB/O_2/N_2$ (● Expérience ; ♦ Dooley ; + Gail ; ◇ Hakka).

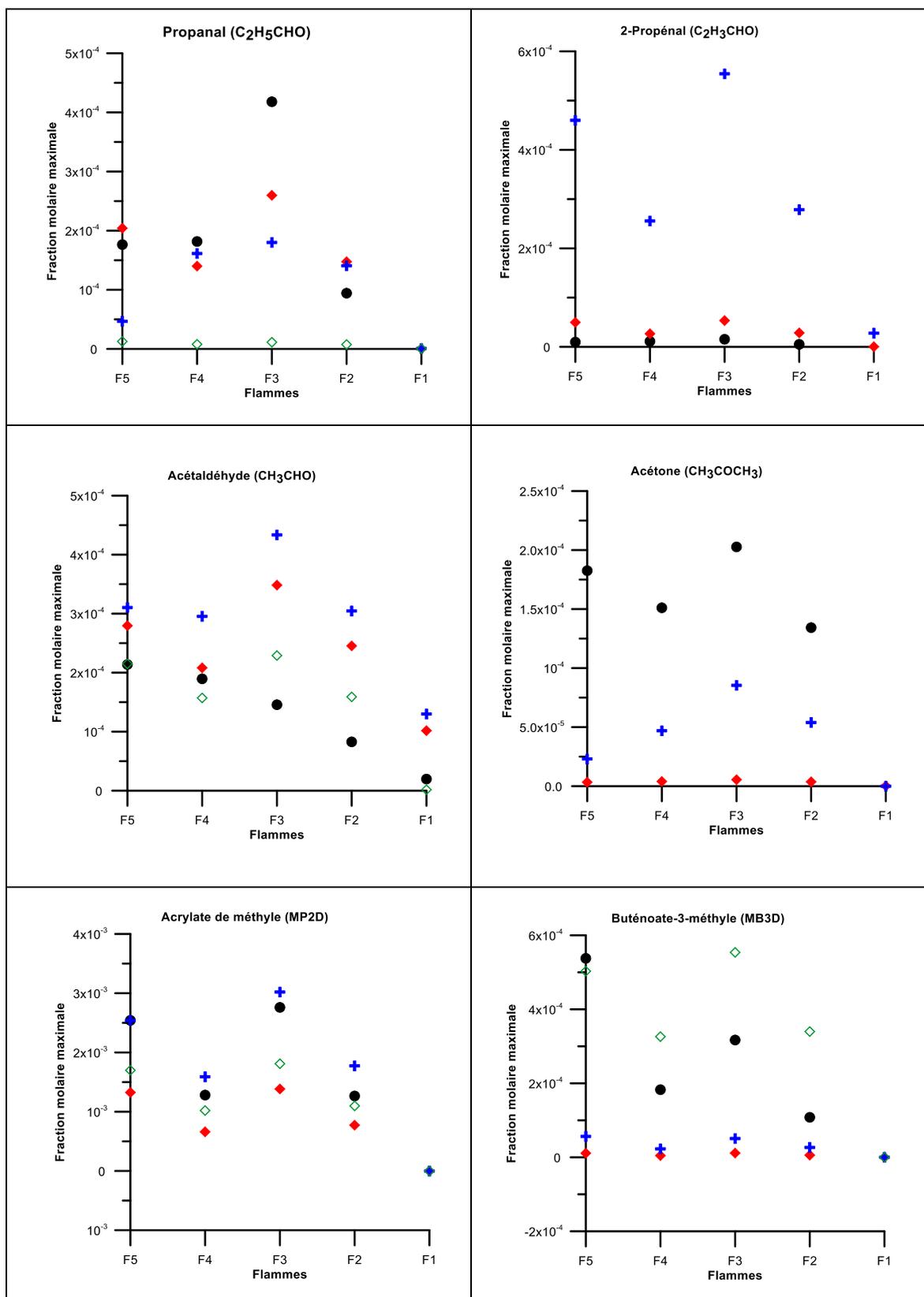


Figure IV.19 : Comparaison des fractions molaires maximales expérimentales et modélisés des intermédiaires oxygénés obtenues dans les flammes CH₄/MB/O₂/N₂ (● Expérience ; ♦ Dooley ; + Gail ; ◇ Hakka).

3.5. Bilan

Les cinq flammes CH₄/MB/O₂/N₂ analysées expérimentalement ont été modélisées à partir des différents mécanismes d'oxydation de MB (Dooley et al. (2008), Gail et al. (2007), Hakka et al. (2009)). La chimie de l'azote développée par Lamoureux et al. (2016) a été ajoutée aux mécanismes de combustion du MB afin d'étudier la formation du NO dans les flammes. Ce travail a donc permis de tester trois modèles cinétiques disponibles dans la littérature sur la base de données expérimentale acquise sur les flammes CH₄/MB/O₂/N₂. La comparaison des résultats de modélisation effectués à l'aide du code de calcul PREMIX conduit le plus souvent à un accord satisfaisant avec les profils expérimentaux mesurés dans des flammes. Globalement, la consommation des réactifs et la formation des produits de combustion sont correctement prédites par les différents modèles. En ce qui concerne les intermédiaires hydrocarbonés et oxygénés, des divergences subsistent pour certaines de ces espèces. C'est en particulier le cas du formate de méthyle et l'acétate de méthyle (ME) dont la formation est fortement sous-estimée par le modèle de Dooley.

Au vu de cette comparaison, le modèle de Dooley se distingue des autres modèles car il est le mécanisme qui considère le plus d'espèces chimiques parmi celles que nous avons détectées dans nos flammes. Même s'il a tendance à rendre compte d'une réactivité plus importante que celle observée expérimentalement, notamment au niveau de la consommation du MB, il permet de prédire correctement la majorité des espèces intermédiaires.

Les **Flammes 3** et **5** correspondent aux conditions expérimentales dans lesquelles la teneur initiale en MB est la plus importante (50% du mélange de combustible). Ce sont ces flammes qui présentent les teneurs les plus grandes en espèces intermédiaires (espèces hydrocarbonées en C₄ et espèces oxygénées). Le phénomène est globalement correctement prédit par l'ensemble des mécanismes testés dans cette étude.

Dans le cas de NO, on peut noter que l'ensemencement de la flamme CH₄/O₂/N₂ en MB, diminue la fraction molaire de cette espèce de 20% dans le cas des **Flammes 2** et **3**, et d'environ 50% pour les **Flammes 4** et **5**. Cela semble indiquer un effet plus prononcé de la richesse sur la formation du NO que de la teneur en MB dans le mélange combustible.

Un bon accord entre expérience - modélisation permet de sélectionner un mécanisme et ainsi de le valider dans nos conditions expérimentales. Au vu de ce comparatif, on peut noter que le mécanisme de Hakka est le celui qui reproduit le moins bien les profils d'évolution de la majorité des espèces qui ont été mesurées. Dans le cas des profils de NO, on a vu que ce modèle sous-estime de manière systématique la valeur de sa fraction molaire dans les gaz brûlés. De même, la forme du profil n'est pas toujours correctement reproduite.

Enfin, on peut considérer que globalement le mécanisme de Dooley reproduit le mieux nos résultats expérimentaux, aussi bien au niveau de l'oxydation du MB que sur la formation du NO. En ce qui concerne les espèces intermédiaires hydrocarbonées et oxygénées, ce modèle modélise de façon satisfaisante les profils des espèces. Notons également que la majorité des espèces détectées dans nos flammes sont présentes dans ce modèle. En effet, seules trois espèces mesurées (MP, 2-MéthyleMP et 2-MéthyleMP2D) ne sont pas prises en compte par les modèles. On peut également noter que pour certaines espèces, le mécanisme de Gail reproduit correctement les résultats expérimentaux. Au vu de l'accord expérience-modélisation obtenu, nous avons décidé de ne retenir que les modèles de Dooley et Gail pour effectuer une analyse des voies réactionnelles de dégradation du MB.

4. ANALYSE DES VOIES RÉACTIONNELLES

La méthode d'analyse des chemins réactionnels consiste à calculer les vitesses élémentaires des différentes réactions impliquées et à étudier leur contribution sur la formation et/ou la consommation d'une espèce chimique donnée. Nous avons dégagé les principales réactions responsables de la consommation du MB, ainsi que la formation et la consommation de quelques espèces importantes impliquées dans les mécanismes de dégradation de l'ester. L'analyse des vitesses a été effectuée uniquement sur la **Flamme 3** (flamme stœchiométrique avec (50%CH₄-50%MB/O₂/N₂) et à la température de 1175 K correspondant à une consommation du MB de 50% (HAB = 1,4 mm).

4.1. Principales voies d'oxydation du butanoate de méthyle

Les principales réactions d'oxydation du MB à T = 1175 K caractéristiques des modèles de Dooley et Gail sont représentées sur la **Figure IV.20**. La règle de nomenclature utilisée pour

nommer les espèces présentes dans les mécanismes d'oxydation du MB est présentée dans l'annexe 2. A cette température, le MB réagit dans les deux modèles via des réactions de métathèse avec les radicaux H, OH et O pour former les radicaux MB2J, MB3J, MB4J et MBMJ. Ces radicaux vont ensuite à leur tour réagir selon différentes voies constituées principalement par des réactions d'isomérisation et des réactions de décomposition par rupture des liaisons C-C. Dans le modèle de Dooley, les réactions d'oxydation conduisent majoritairement à la formation de MB2J et MBMJ, et minoritairement à MB3J et MB4J. Dans le modèle de Gail, les réactions d'oxydation conduisant à MBMJ et MB4J sont affectées de la même constante de vitesse.

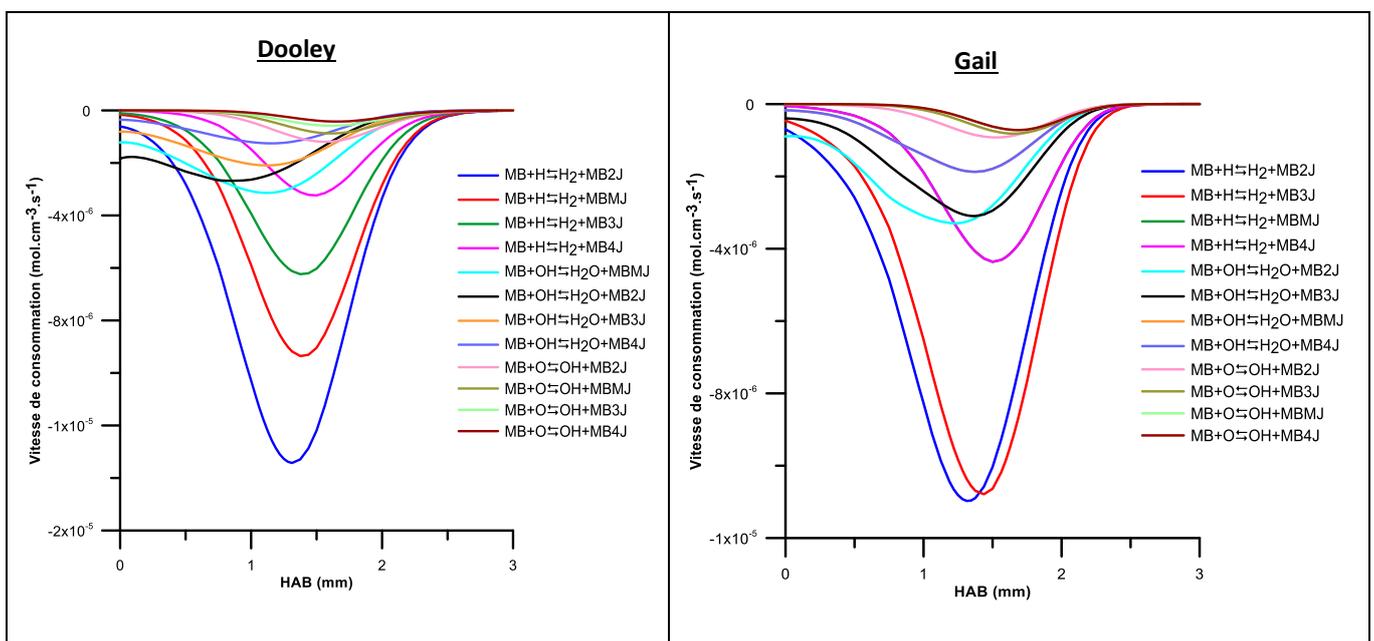


Figure IV.20 : Principales réactions d'oxydation du MB avec les modèles de Dooley et de Gail obtenues dans la Flamme 3 (50%CH₄/50%MB/O₂/N₂ ; $\phi = 1$; C/O = 0,25). Les réactions conduisant à MBMJ et MB4J sont affectées de la même constante de vitesse dans le modèle de Gail.

Nous avons également analysé les vitesses de formation et de consommation des quatre radicaux issus de la dégradation du MB dans les deux modèles. Cette analyse est présentée dans la **Figure IV.21**.

- Le radical MB2J se décompose thermiquement pour former majoritairement l'acrylate de méthyle (MP2D) et le radical méthyle CH₃ dans les deux modèles. Les voies minoritaires de consommation du MB2J sont les réactions d'addition avec O₂ ou un atome de H donnant respectivement le radical MB2OO et le MB.

- Dans les deux modèles, le radical MB3J est consommé par rupture de la liaison C-C en position α de la fonction ester pour former majoritairement le propène (C_3H_6) et le radical CH_3OCO . D'autres réactions minoritaires sont impliquées dans la voie de consommation du radical MB3J. La première réaction minoritaire est celle qui considère l'addition de l'oxygène moléculaire O_2 pour former le radical MB3OO. La deuxième réaction correspond à la réaction d'isomérisation du radical pour donner le radical MBMJ dans le cas du modèle de Dooley et par rupture de la liaison C-H pour former le crotonate de méthyle (MB2D) dans le cas du modèle de Gail.
- Le radical MB4J est consommé majoritairement par décomposition thermique pour former l'éthylène (C_2H_4) et le radical ME2J. La voie minoritaire de consommation du radical MB4J est la réaction d'addition de O_2 formant le radical MB4OO. Ces voies de consommation du MB4J sont identiques dans les deux modèles.
- Dans les deux modèles, le radical MBMJ se décompose essentiellement pour former le formaldéhyde (CH_2O) et le radical NC_3H_7CO . On observe une autre voie de décomposition de MBMJ conduisant à la formation d'un autre radical (MB3J) par réaction d'isomérisation, mais aussi par réaction d'addition d' O_2 donnant le radical MBMOO.

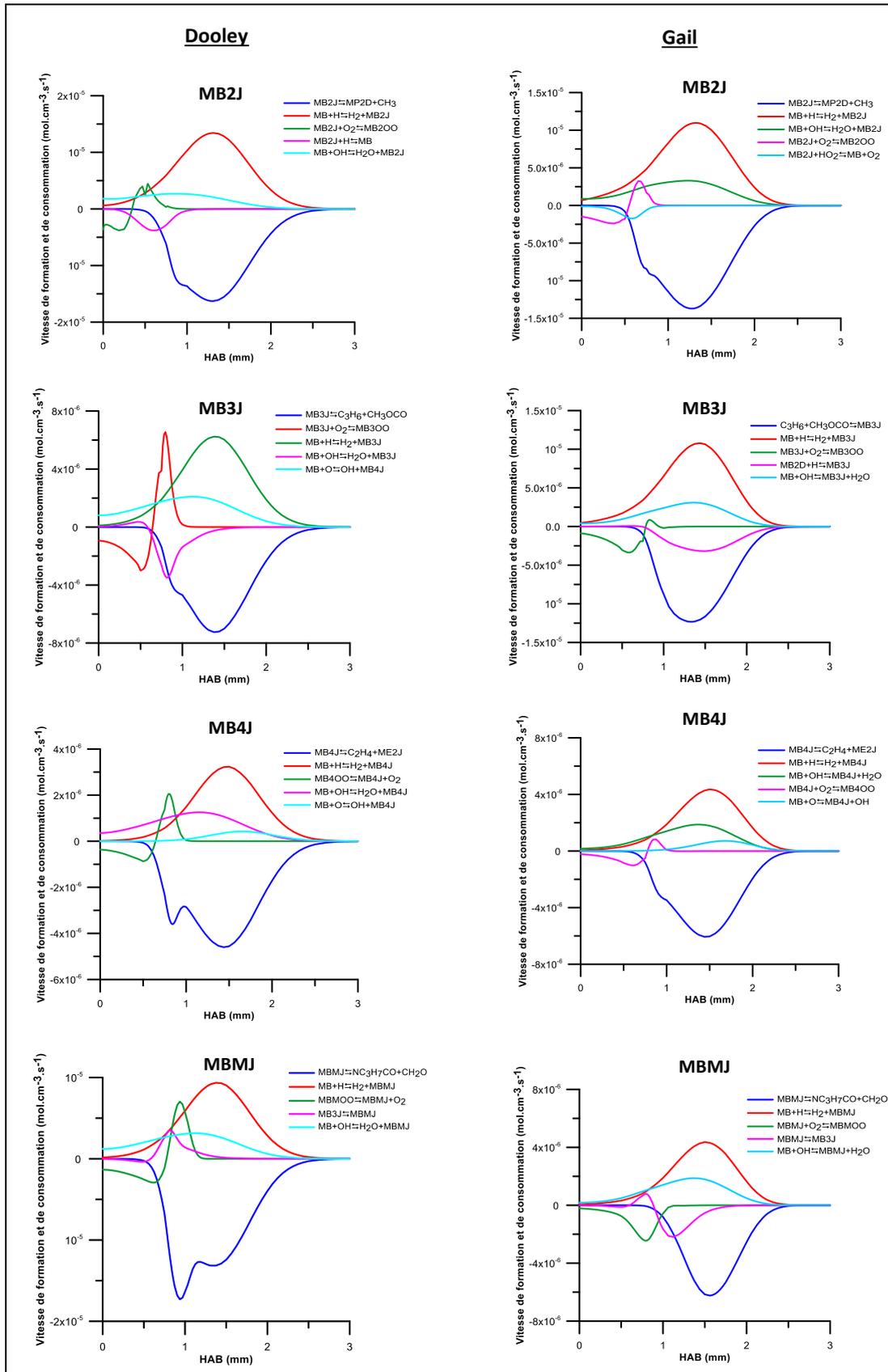


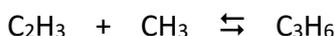
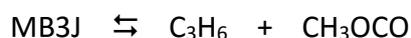
Figure IV.21 : Analyses des vitesses de formation et de consommation du MB2J, MB3J, MB4J et MBMJ lors de l'oxydation du MB avec les modèles de Dooley et de Gail obtenues dans la Flamme 3.

4.2. Principales voies de formation et de consommation des espèces intermédiaires

Nous avons analysé les vitesses de formation et de consommation des espèces stables mesurées quantitativement par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) afin de comparer les modèles de Dooley et de Gail.

➤ Le propène (Figure IV.22)

Pour les deux modèles, les analyses de vitesse montrent que le propène est formé principalement par les réactions suivantes :



Le propène est aussi formé minoritairement avec le modèle de Dooley via le radical NC_3H_7 :



Dans celui de Gail, la réaction d'addition de l'hydrogène sur le radical allyle ($\text{C}_3\text{H}_5\text{-A}$) entre en compétition avec la réaction $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6$:



Deux voies de consommation du propène entrent en compétition dans le modèle de Gail. La première voie est la réaction d'abstraction d'un atome d'hydrogène du propène pour former le radical allyle et le dihydrogène : $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_5\text{-A} + \text{H}_2$. La seconde concerne la rupture d'une liaison C-C du propène pour former l'éthylène (C_2H_4) et le radical méthyle : $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3$. Avec le modèle de Dooley, cette seconde réaction constitue la principale voie de consommation du propène.

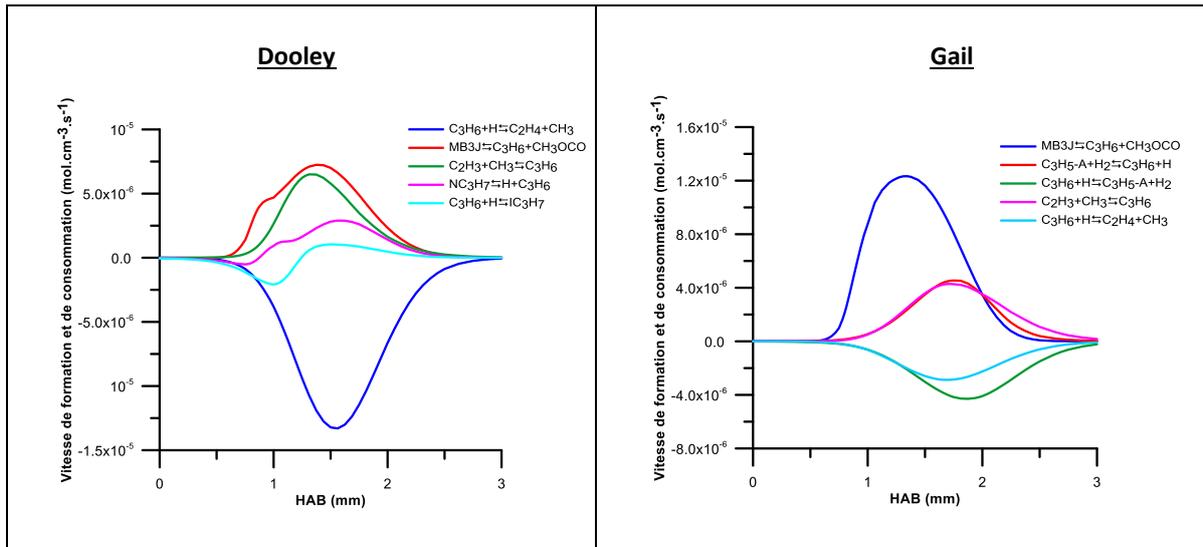


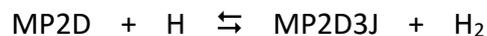
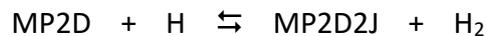
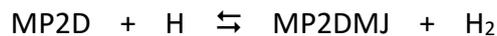
Figure IV.22 : Analyses des vitesses de formation et de consommation du propène dans la Flamme 3 : résultats obtenus avec les modèles de Dooley et Gail.

➤ **L'acrylate de méthyle (MP2D) (Figure IV.23)**

Pour les deux mécanismes, la réaction de décomposition du radical MB2J constitue la principale voie de formation du MP2D.

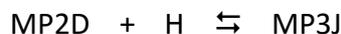
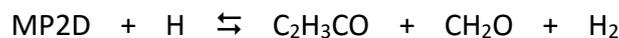


Avec le modèle de Dooley, le MP2D est consommé majoritairement par des réactions d'abstraction et d'addition d'un atome d'hydrogène conduisant à trois radicaux le MP2DMJ, MP2D2J et MP2D3J.



La réaction $\text{MP2D} + \text{H} \rightleftharpoons \text{MP3J}$ constitue une voie minoritaire de la consommation du MP2D.

Avec le modèle de Gail, le MP2D est consommé par des réactions d'addition des radicaux H, O et OH donnant les radicaux $\text{C}_2\text{H}_3\text{CO}$, MP3J, CH_3OCO et CH_2CHO et le formaldéhyde CH_2O .



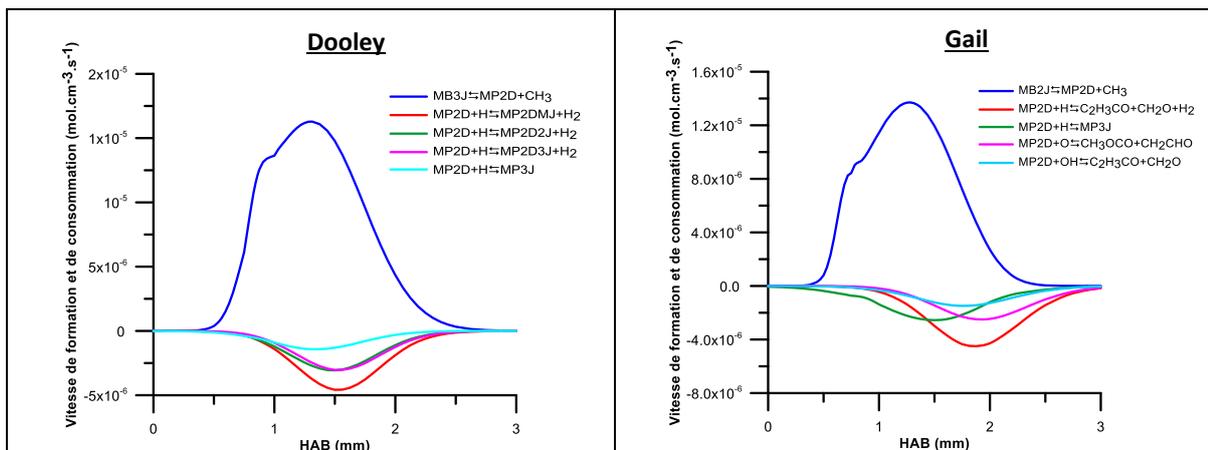


Figure IV.23 : Analyses des vitesses de formation et de consommation de MP2D dans la Flamme 3 : résultats obtenus avec les mécanismes de Dooley et Gail.

➤ **Le but-3-énoate de méthyle (MB3D) (Figure IV.24)**

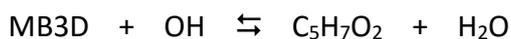
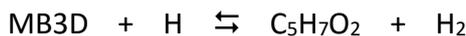
La formation du MB3D est contrôlée dans les deux modèles par les réactions suivantes :



Notons qu'avec le mécanisme de Dooley, la réaction d'abstraction d'un atome H du radical MB3J constitue la voie majoritaire de formation du MB3D. Cependant, avec celui de Gail, le chemin réactionnel utilisant le radical MB4J est la voie principale de formation du MB3D. Il existe également une voie minoritaire de la formation de MB3D à partir du radical MB4OOH3J :



Dans les deux modèles, le MB3D est consommé via les réactions d'abstraction d'un atome H par les radicaux H et OH pour produire le radical C₅H₇O₂.



Il existe également une voie minoritaire de consommation du MB3D dans le modèle de Dooley. Il s'agit de la réaction d'addition d'un atome d'oxygène sur le MB3D conduisant au radical C₅H₇O₂.

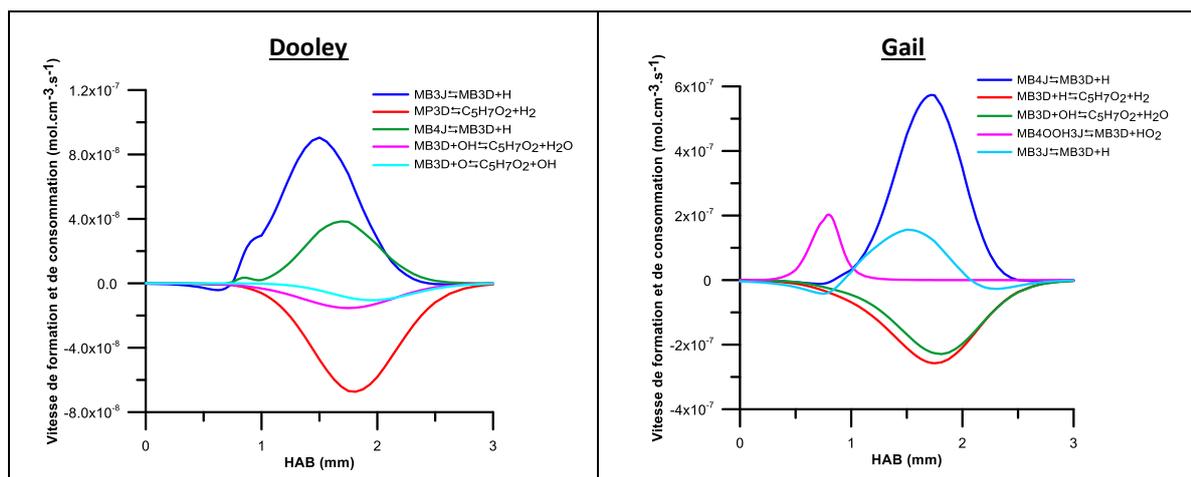


Figure IV.24 : Analyses des vitesses de formation et de consommation de MB3D dans la Flamme 3 : résultats obtenus avec les mécanismes de Dooley et Gail.

L'analyse cinétique des vitesses des réactions impliquées avec les modèles de Dooley et de Gail a permis de dégager les principaux chemins réactionnels d'oxydation du MB dans la flamme 3. Ces voies principales sont résumées sur les **Figures IV.25** et **26**. La taille des flèches caractérise l'importance relative de chaque voie réactionnelle. Les valeurs mentionnées à côté de ces flèches, représentent la contribution de la voie réactionnelle considérée, à la consommation de l'espèce. Les noms encadrés (en orange) sur les figures indiquent les espèces mesurées et quantifiées lors de ce travail.

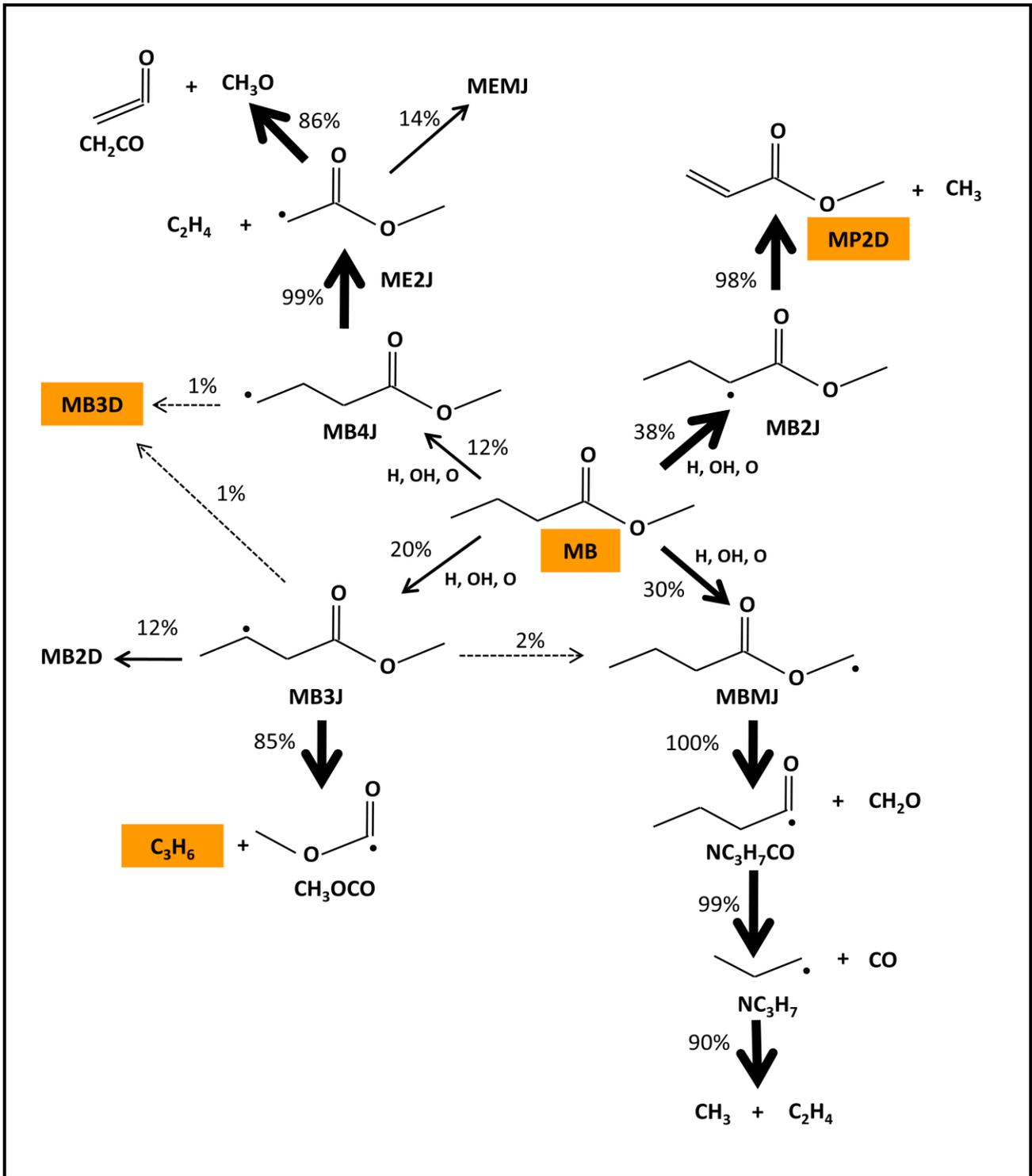


Figure IV.25 : Principaux chemins réactionnels d'oxydation du MB avec le mécanisme de Dooley obtenu dans la Flamme 3 (50%CH₄/50% MB/O₂/N₂; $\phi = 1$; C/O = 0,25).

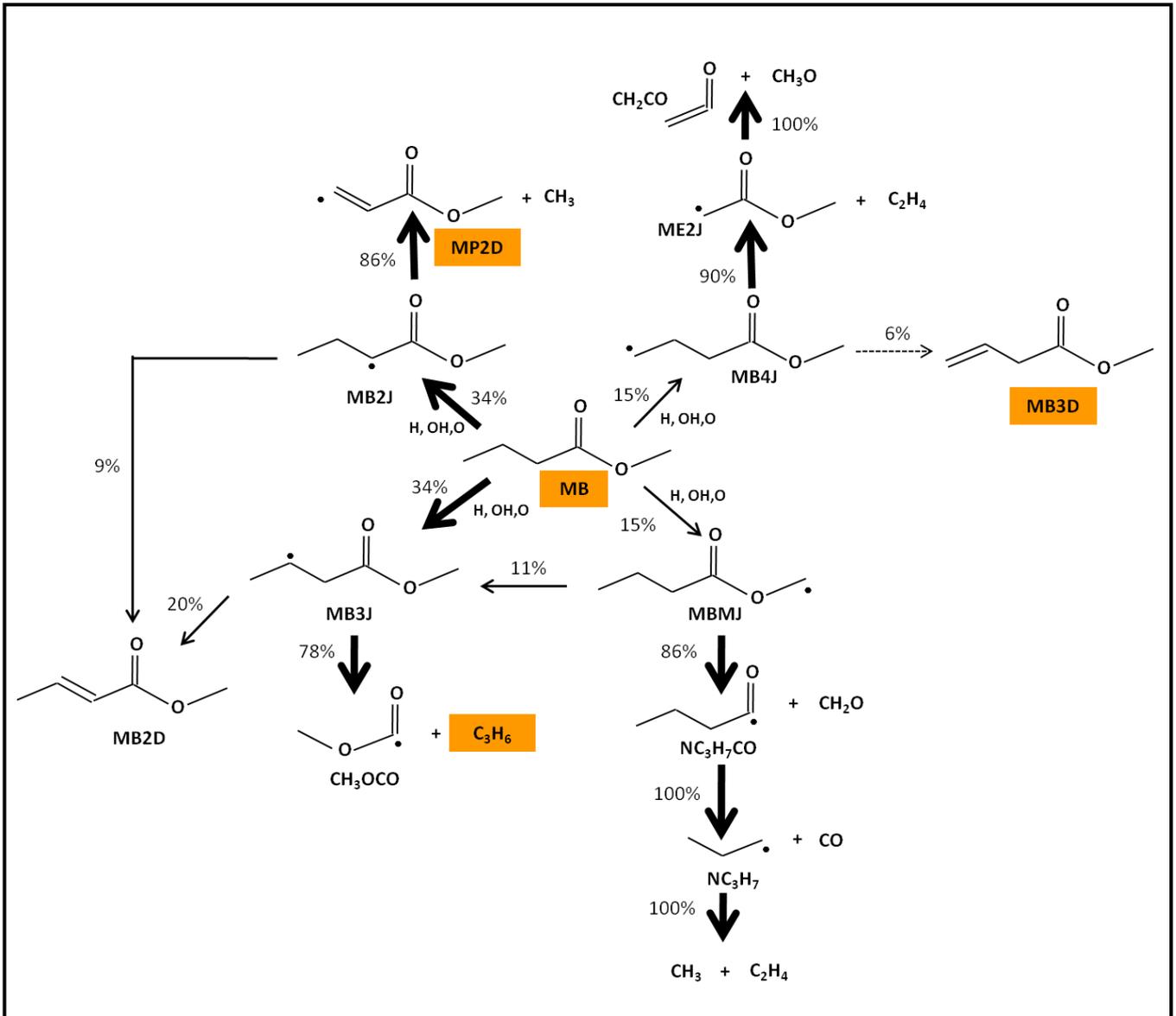


Figure IV.26 : Principaux chemins réactionnels d'oxydation du MB avec le mécanisme de Gail obtenu dans la Flamme 3 (50%CH₄/50% MB/O₂/N₂; $\phi = 1$; C/O = 0,25).

4.3. Bilan

L'analyse des principales voies réactionnelles d'oxydation du MB a permis de mettre en évidence les réactions prépondérantes impliquées dans la dégradation du MB dans des flammes méthane/MB/O₂/N₂. Le modèle de Dooley montre que la réaction de métathèse conduisant à la formation du radical MB2J constitue la principale voie de dégradation du MB (38%). Avec celui de Gail, une autre voie de consommation de MB entre en compétition avec cette voie pour donner le radical MB3J. La réaction d'isomérisation du radical ME2J en MEMJ prise en compte dans le

modèle de Dooley est négligeable dans celui de Gail. Le radical MBMJ est ensuite exclusivement décomposé en CH_2O et $\text{NC}_3\text{H}_7\text{CO}$ dans le modèle de Dooley alors qu'il existe une autre voie d'isomérisation minoritaire dans le modèle de Gail. Il s'agit de la réaction d'isomérisation de MBMJ en MB3J.

Dans le cas des espèces intermédiaires quantifiées dans le cadre de ce travail :

- le propène est formé de la même manière dans les deux modèles par décomposition du radical MB3J. Notons cependant que les vitesses de consommation du MB3J conduisant à la formation du MB2D, du radical CH_3OCO et du propène sont différentes dans les deux modèles. Ce désaccord se traduit par une mauvaise prédiction du profil du propène dans les flammes.

- le MP2D est formé à partir du radical MB2J dans les deux modèles. Toutefois la fraction molaire proposée par Gail est en meilleur accord avec les résultats expérimentaux. La vitesse de formation du MP2D via le radical MB2J avec le modèle de Dooley représente 98% de la vitesse globale de production de cette espèce, alors que dans celui de Gail elle contribue à hauteur de 86%. Cela s'explique par une voie de consommation du MB2J non négligeable (9% par rapport à la vitesse globale de consommation du MB2J) conduisant à la formation du crotonate de méthyle (MB2D).

- le MB3D est formé principalement via le radical MB4J par abstraction d'un atome d'hydrogène dans les deux modèles. La vitesse de cette réaction représente 6% de la vitesse globale de production de l'espèce dans le modèle de Gail. Dans celui de Dooley, cette réaction ne représente que 1% de la vitesse globale de formation. Ce résultat ne traduit pas les résultats expérimentaux puisque les modèles sous-estiment les fractions molaires maximales du MB3D.

Pour conclure, l'analyse des vitesses de réactions caractéristiques de la formation et de la consommation des différentes espèces intermédiaires dans les deux modèles, confirment les divergences observées sur l'évolution des profils des espèces. Dans le paragraphe suivant, nous discutons de la formation du NO précoce dans les flammes $\text{CH}_4/\text{MB}/\text{O}_2/\text{N}_2$. Cette analyse n'a été effectuée que dans le cas du modèle de Dooley qui globalement prédit le mieux les profils expérimentaux de NO.

5. FORMATION DU NO PRÉCOCE : DISCUSSION

Comme nous l'avons souligné dans le **chapitre I** (paragraphe **3.2.3**), le NO précoce est formé à partir de la réaction d'initiation des radicaux hydrocarbonés CH_i ($i = 1, 2, 3$) présents dans le front de flamme avec l'azote moléculaire N_2 (Lamoureux et al. (2016)). La réaction d'initiation prépondérante pour la formation du NO précoce est généralement celle faisant intervenir le radical CH :



En parallèle à ce travail, la mesure des profils de concentration absolue de CH dans les flammes $CH_4/MB/O_2/N_2$ a été réalisée (**annexe 3**). Les résultats montrent que l'ensemencement de la flamme de méthane ($CH_4/O_2/N_2$) en MB diminue la fraction molaire maximale de CH. Cette tendance a été observée également dans le cas de l'évolution des fractions molaires de NO dans les gaz brûlés. Ainsi en traçant l'évolution de la concentration de NO en fonction de la fraction molaire maximale de CH, on observe une évolution linéaire de la fraction molaire maximale de NO en fonction de celle du CH dans les différentes flammes (**Figure IV.27**). Ces résultats sont comparés avec ceux du modèle de Dooley qui reproduit correctement la tendance observée.

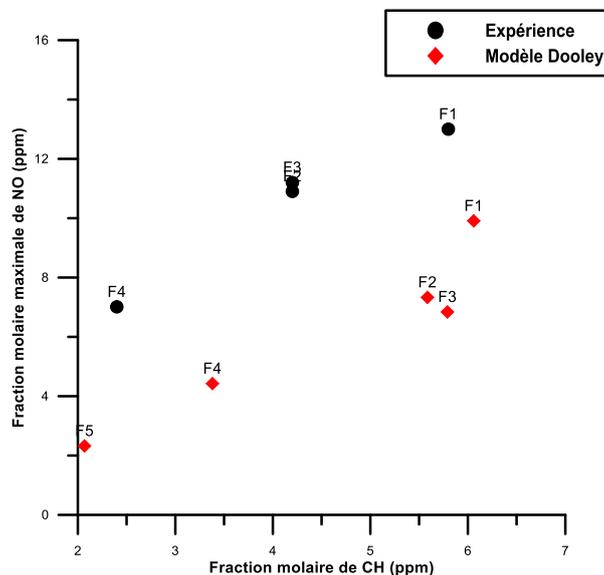
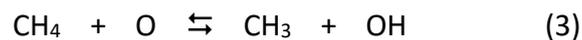
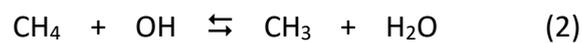
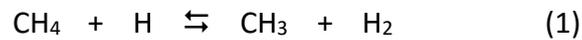


Figure IV.27 : Evolution de la fraction molaire maximale de NO obtenues dans les flammes $CH_4/MB/O_2/N_2$ en fonction du maximum de CH comparée au modèle de Dooley. Les Flamme de 1 à 5 sont indiquées sur la figure. La mesure de CH dans la Flamme 5 n'a pas pu être effectuée.

Pour expliquer l'impact relatif de l'oxydation du CH₄ et du MB sur la formation du NO, il est nécessaire d'identifier les voies de formation du CH à partir de ces deux combustibles. Les radicaux CH sont formés selon la voie C₁ : CH₃ → S CH₂ → CH₂ → CH. Les voies de formation du CH₂, et CH ne sont pas spécifiques à un combustible, par contre, celles impliquées dans la formation des radicaux CH₃ peuvent présenter des particularités vis-à-vis des combustibles utilisés (Lamoureux et al. (2008)). Nous avons constaté qu'en présence de MB dans le carburant, il existe une voie supplémentaire (à partir du HCCO) de formation du S CH₂. Nous n'avons pas pu analyser de façon plus approfondie la contribution de cette voie spécifique du MB dans la formation du NO. Nous avons limité notre analyse au cas de la formation du CH₃. Nous nous sommes appuyés sur ce phénomène pour évaluer le rôle joué par le MB sur la formation du NO en présence de méthane. Nous avons ainsi analysé les principales voies de formation du CH₃ à partir de ces deux combustibles en utilisant les données issues de la modélisation avec le modèle de Dooley.

Dans le cas de la **Flamme 1** (flamme de méthane nonensemencée en MB), l'analyse de la vitesse des réactions impliquées dans la formation du CH₃ (**Figure IV.28**) met en évidence quatre réactions prépondérantes suivantes qui contribuent à hauteur de 95% de la formation totale du radical méthyle :



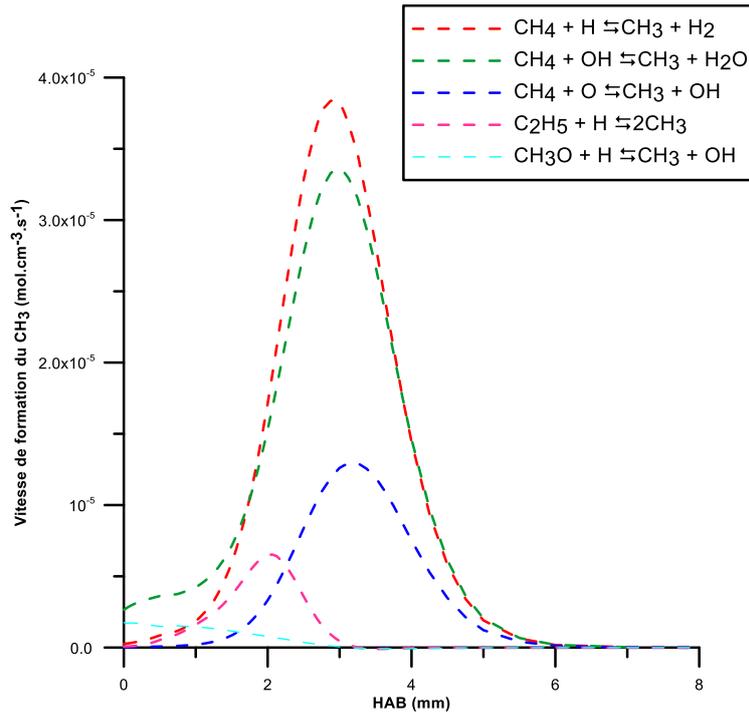
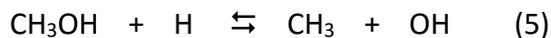
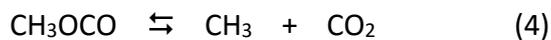
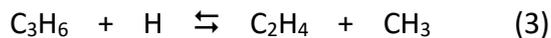
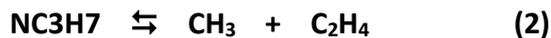
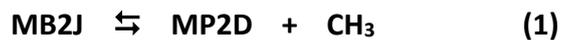


Figure IV.28 : Analyse de vitesse de formation du CH₃ obtenu dans la Flamme 1 avec le modèle de Dooley.

Dans le cas des flammes ensemencées en ester (**Flamme 2** à **Flamme 5**), des réactions supplémentaires spécifiques à la présence du MB dans le mélange contribuent à la formation du CH₃ :



Les deux premières réactions avaient été identifiées comme étant importantes dans la voie d'oxydation du MB (voir **Figure IV.25**). Pour déterminer la proportion du CH₃ formée à partir du CH₄, nous avons calculé la vitesse globale de formation du CH₃ en considérant les quatre réactions spécifiques issues au méthane, et comparée cette valeur avec la proportion du CH₄ dans le mélange combustible (CH₄, MB). Les valeurs relatives ainsi obtenues sont répertoriées dans le **Tableau IV.3**. La **Figure IV.29** montre un exemple d'analyse de vitesse de la formation du CH₃ obtenue dans la **Flamme 3** (50%CH₄/50%MB/O₂/N₂).

Flammes	Richesse (ϕ)	%CH ₄ /comb. ^a	χ_{CH} mesurée (ppm)	χ_{NO} mesurée (ppm)	%CH ₃ issu du CH ₄ ^b	Q comb. (l/h) ^c
Flamme 1	1	100	5,8	13	95%	11,67
Flamme 2	1	80	4,2	10,9	70%	8,98
Flamme 3	1	50	4,2	11,2	44%	6,66
Flamme 4	0,85	80	2,4	7,01	70%	7,95
Flamme 5	0,77	50		5,4	42%	5,38

Tableau IV. 3 : Fractions relatives du CH₃ formé à partir des quatre réactions spécifiques au méthane. Les valeurs de fractions molaires mesurées de CH et de NO y sont mentionnées.

a/ %CH₄ dans le mélange combustible (CH₄/MB).

b/ formé à partir des 4 réactions spécifiques du CH₄.

c/ débit total du combustible (CH₄/MB).

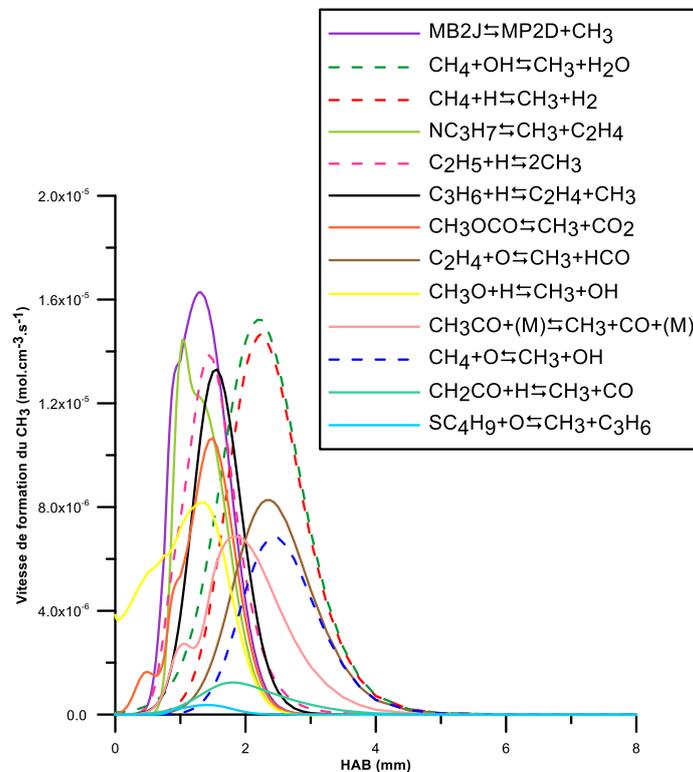


Figure IV.29 : Analyse de vitesse de formation du CH₃ obtenu dans la Flamme 3 avec le modèle de Dooley. Les traits en pointillés représentent les 4 réactions spécifiques au méthane et les traits pleins sont celles spécifiées par la présence du MB.

On constate que la fraction relative du CH₃ issue des quatre réactions spécifiques du CH₄ est relativement proche du pourcentage du méthane dans le mélange combustible. On peut alors considérer que le MB ne forme pas plus de CH₃ que le méthane bien qu'il contienne 5 atomes de carbone. Rappelons que la double liaison C=O de la fonction ester n'est pas rompue lors de

l'oxydation du MB (Lin et al. (2012), Farooq et al. (2009)). L'analyse des voies réactionnelles a également permis de montrer que lors de l'oxydation du MB, les radicaux CH_3 étaient formés de façon préférentielle à partir du radical MB2J. Dans le cas des flammes à rapport C/O égal à 0,25, la diminution du NO peut être attribuée plus à la diminution en combustible dans le mélange qu'à la substitution du méthane par le MB. Dans le cas des flammes stœchiométriques, on note une diminution du NO formé (en cohérence avec la diminution du pic de CH) suite à la substitution du méthane par le MB, mais indépendante du taux de substitution.

6. CONCLUSION

L'analyse expérimentale de la structure de flamme $\text{CH}_4/\text{MB}/\text{O}_2/\text{N}_2$ a été complétée par un travail de modélisation cinétique qui nous a permis de comparer nos résultats expérimentaux à ceux calculés.

Trois mécanismes d'oxydation du MB (Gail et al. (2007), Dooley et al. (2008), Hakka et al. (2009)) issus de la littérature ont été testés après ajout d'un sous mécanismes de NO (Lamoureux et al. (2016)) afin de prendre en compte la formation de NO dans nos flammes. La comparaison expérience -modélisation effectuée à l'aide du code de calcul PREMIX conduit à des prédictions plus ou moins satisfaisantes pour les modèles de Dooley et Gail. Des améliorations peuvent encore être apportées à ces deux mécanismes afin de mieux reproduire les profils des espèces mesurées par CPG.

L'analyse des vitesses de formation et de disparition des espèces intermédiaires nous a permis de mettre en évidence les divergences constatées entre les modèles de Dooley et Gail. Une analyse détaillée des vitesses des réactions impliquées dans la consommation du MB a permis également de dégager les principales voies de dégradation du MB dans les modèles de Dooley et Gail. Cette analyse a été faite sur la **Flamme 3** ($50\%\text{CH}_4/50\%\text{MB}/\text{O}_2/\text{N}_2$, $\phi = 1$, $\text{C/O} = 0,25$) dans la zone réactionnelle ($\text{HAB} = 1,4 \text{ mm}$) pour une température égale à 1175 K correspondant à 50% de la consommation du MB. En ce qui concerne, l'évolution des fractions molaires de NO, on constate que le mécanisme d'oxydation du MB développé par Dooley après ajout du sous mécanisme de NO reproduit de façon plus satisfaisante nos résultats expérimentaux.

L'analyse de vitesse de formation du CH_3 a montré que le NO précoce est formé dans nos conditions expérimentales suivant la voie C_1 à partir de quatre réactions issues du CH_4 . Dans le cas des flammes stœchiométriques, l'ensemencement en MB dans le combustible (CH_4/MB) diminue la fraction molaire du CH et donc du NO précoce. Concernant, les flammes à rapport C/O égal à 0,25, la diminution du NO est plutôt liée à la diminution en combustible dans le mélange. Il faudrait alors développer davantage l'analyse cinétique afin d'évaluer les voies de formation de SCH_2 propres à l'oxydation du MB issues du HCCO, ainsi que le rôle des radicaux CH_2 et HCCO dans la formation du HCNO.

Bibliographie

Curran H.J., Gaffuri P., Pitz W.J., Westbrook C.K. (1998) : *A comprehensive modeling study of n-heptane oxidation*, Combustion and Flame, 114, pp. 149-177.

Curran H.J., Gaffuri P., Pitz W.J., Westbrook C.K. (2002) : *A comprehensive modeling study of iso-octane oxidation*, Combustion and Flame, 129, pp. 253-280.

Dagaut P., Cathonnet M., Boettner J.C. (1992) : *Kinetic modeling of propane oxidation and pyrolysis*, International Journal of Chemical Kinetics, 24, pp. 813-837.

Dagaut P. (2002) : *On the kinetics of hydrocarbons oxidation from natural gas to kerosene and diesel fuel*, Physical Chemistry Chemical Physics, 4, pp. 2079-2094.

Dagaut P., Glarborg P., Alzueta M.U. (2008) : *The oxidation of hydrogen cyanide and related chemistry*, Progress in Energy and Combustion Science, 34, pp. 1-46.

Dooley S., Curran H.J., Simmie J.M. (2008) : *Autoignition measurements and a validated kinetic model for the biodiesel surrogate, methyl butanoate*, Combustion and Flame, 153, pp. 2-32.

El Bakali A., Pillier L., Desgroux P., Lefort B., Gasnot L., Pauwels J.F., Da Costa I. (2006) : *NO prediction in natural gas flames using GDFKin[®]3.0 mechanism NCN and HCN contribution to prompt NO formation*, Fuel, 85, pp. 896-909.

Faßheber N., Dammeier J., Friedrichs G. (2014) : *Direct measurements of the total rate constant of the reaction $NCN + H$ and implications for the product branching ratio and the enthalpy of formation of NCN*, Physical Chemistry Chemical Physics, 16, pp. 11647-11657.

Farooq A., Davidson D.F., Hanson R.K., Huynh L.K., Violi A. (2009) : *An experimental and computational study of methyl ester decomposition pathways using shock tubes*, Proceedings of the Combustion Institute, 32, pp. 247-253.

Fisher E.M., Pitz W.J., Curran H.J., Westbrook C.K. (2000) : *Detailed chemical kinetic mechanisms for combustion of oxygenated fuels*, Proceedings of the combustion Institute, 28, pp. 1579-1586.

Gail S., Thomson M.J., Sarathy S.M., Syed S.A., Dagaut P., Diévert P., Marchese A.J., Dryer F.L. (2007) : *A wide-ranging kinetic modeling study of methyl butanoate combustion*, Proceedings of the Combustion Institute, 31, pp. 305-311.

Glarborg P., Kristensen P.G., Jensen S.H., Dam-Johansen K. (1994) : *A flow reactor study of HNCO oxidation chemistry*, Combustion and Flame, 98, pp. 241-258.

Hakka M.H., Bennadji H., Biet J., Yahyaoui M., Sirjean B., Warth V., Coniglio L., Herbinet O., Glaude P.A., Billaud F., Battin-Leclerc F. (2009) : *Oxidation of methyl and ethyl butanoates*, International Journal of Chemical Kinetics, 42, pp. 226-252.

Kee R.J., Warnatz J., Miller J.A. (1983) : *A fortran computer code package for the evaluation of the gas-phase viscosities, conductivities and diffusion coefficients*, Sandia National Laboratories Report SAND83-8209.

Kee R.J., Grcar J.F., Smooke M.D., Miller J.A. (1985) : *A Fortran program for modeling steady-state laminar one dimensional premixed flames*, Sandia National Laboratories Report SAND85-8240.

Kee R.J., Rupley F.M., Miller J.A. (1989) : *CHEMKIN II : A fortran chemical kinetics package for the analysis of gas phase chemical kinetics*, Sandia National Laboratories Report SAND89-8009.

Kee R.J., Rupley F.M., Miller J.A. (1991) : *The Chemkin thermodynamic data base*, Sandia National Laboratories Report SAND87-8215.

Lamoureux N., El-Bakali A., Gasnot L., Pauwels J.F., Desgroux P. (2008) : *Prompt-NO formation in methane/oxygen/nitrogen flames seeded with oxygenated volatile organic compounds: Methyl ethyl ketone or ethyl acetate*, Combustion and Flame, 153, pp. 186-201.

Lamoureux N., Mercier X., Western C., Pauwels J.F., Desgroux P. (2009) : *NCN quantitative measurement in a laminar low pressure flame*, Proceedings of the Combustion Institute, 32, pp. 937-944.

Lamoureux N., Desgroux P., El-Bakali A., Pauwels J.F. (2010) : *Experimental and numerical study of the role of NCN in prompt NO in low pressure CH₄/O₂/N₂ and C₂H₂/O₂/N₂ flames*, Combustion and Flame, 157, pp. 1929-1941.

- Lamoureux N., Mercier X., Pauwels J. F. and Desgroux P. (2011)** : *NCO quantitative measurement in premixed low pressure flames by combining LIF and CRDS techniques*, Journal of Physical Chemistry A, 115, pp. 5346-5353.
- Lamoureux N., El Merhubi H., Mercier X., Pauwels J. F. and Desgroux P. (2013)** : *HCN quantitative measurement in a laminar low pressure flame at 1036 nm using pulsed CRDS technique*, Proceedings of the Combustion Institute, 34, pp. 3557-3564.
- Lamoureux N., El Mehrubi H., Pillier L., De Persis S., Desgroux P. (2016)** : *Modeling of NO formation in low pressure premixed flames*, Combustion and Flame, 163, pp. 557-575.
- Lin K.C., Lai J.Y.W., Violi A. (2012)** : *The role of the methyl ester moiety in biodiesel combustion : A kinetic modeling comparison of methyl butanoate and n-butane*, Fuel, 92, pp. 16-26.
- Marchese A.J., Angioletti M., Dryer F.L. (2004)** : *Flow reactor studies of surrogate biodiesel fuels*, 30th International Symposium on Combustion, Work-in progress poster 1F1-03.
- Mebel A.M., Diau E.W.G., Lin M.C., Morokuma K. (1996)** : *Ab Initio and RRKM Calculations for Multichannel Rate Constants of the C₂H₃ + O₂ Reaction*, Journal of the American Chemical Society, 118, pp. 9759-9771.
- Metcalf W.K., Dooley S., Curran H.J., Simmie J.M., El-Nahas A.M., Navarro M.V. (2007)** : *Experimental and modeling study of C₅H₁₀O₂ ethyl and methyl esters*, Physical Chemistry A 111, pp. 4001-4014.
- Miller J.A., Branch M.C., McLean W.J., Chandler D.W., Smooke M.D, Kee R.J. (1985)** : *The conversion of HCN to NO and N₂ in H₂/O₂/HCN/Ar flames at low pressure*, Symposium International on Combustion, 20, pp. 673-684.
- Muller C., Michel V., Scacchi G., Come G.M. (1995)** : *THERGAS: A computer program for the evaluation of thermochemical data of molecules and free radicals in the gas phase*, Journal de Chimie Physique et Physico-Chimie Biologique, 92, pp. 1154-1178.
- O'Conaire M., Curran H.J., Simmie J. M., Pitz W. J., Westbrook C. K. (2004)** : *A comprehensive modeling study of hydrogen oxidation*, International Journal of Chemical Kinetics, 36, pp. 603-622.

Petersen E.L., Kalitan D.M., Simmons S., Bourque G., Curran H.J., Simmie J.M. (2007) : *Methane/Propane oxidation at high pressures : Experimental and detailed chemical kinetic modeling*, Proceedings of the Combustion Institute, 31, pp. 447-454.

Pillier L. (2003) : *Formation de monoxyde d'azote dans des flammes pré-mélangées CH₄/C₂H₆/C₃H₈/O₂/N₂ : étude expérimentale par Diagnostics laser et modélisation*, Thèse de doctorat, Université Lille1, spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité.

Pillier L., El Bakali A., Mercier X., Rida A., Pauwels J.F., Desgroux P. (2005) : *Influence of C₂ and C₃ compounds of natural on NO formation : an experimental study based on LIF/CRDS coupling*, Proceedings of the combustion Institute, 30, pp. 1183-1191.

Ritter E. R., Bozzelli J. W. (1991) : *THERM: Thermodynamic property estimation for gas phase radicals and molecules*, International Journal of Chemical Kinetics, 23, pp.767-778.

Sarathy S.M., Gail S., Syed S.A., Thomson M.J., Dagaut P. (2007) : *A comparison of saturated and unsaturated C₄ fatty acid methyl esters in an opposed flow diffusion flame and a jet stirred reactor*, Proceedings of the combustion Institute, 31, pp. 1015-1022.

Sutton J.A., Williams B.A., Fleming J.W. (2012) : *Investigation of NCN and prompt NO formation in low pressure C₁-C₄ alkane flames*, Combustion and Flame, 159, pp. 562-576.

Tsang W., Hampson R.F. (1986) : *Chemical kinetic database for combustion chemistry*, Journal of Physical Chemistry Reference Data, 15, pp. 1087-1279.

Walton S.M., Wooldridge M.S., Westbrook C.K. (2009) : *An experimental investigation of structural effects on the auto-ignition properties of two C₅ esters*, Proceedings of the Combustion Institute, 32, pp. 255-262.

Conclusions générales et perspectives

Dans le souci de limiter les émissions de gaz à effet de serre et des gaz polluants, l'utilisation de biodiesel est de plus en plus accrue. Les biodiesels issus de synthèse de trans-estérification à partir de plantes cultivées comme le colza, la canne à sucre ou le maïs sont constitués d'une grande diversité (en nombre et en variété) d'esters méthyliques ou éthyliques. Ces esters présentent une longue chaîne alkylée (entre 15 et 25 carbones). Leur utilisation en ajout au diesel pétrolifère conduit à une diminution avérée des émissions d'hydrocarbures imbrûlés, de particules fines et du monoxyde de carbone. Cependant des études contradictoires montrent le potentiel d'abattement ou d'accroissement des émissions d'oxydes d'azote (NO_x) selon les conditions de fonctionnement des moteurs.

Les voies de formation des NO_x en combustion sont relativement bien connues. Outre la voie du NO thermique qui peut être responsable d'une part importante des émissions à l'échappement, la voie du NO précoce (prompt-NO) se caractérise par une étape d'initiation directement corrélée à la quantité de CH formée. Elle est donc fortement liée à la nature chimique du combustible. Du fait de la complexité des EMHV (Esters Méthyliques d'Huile Végétale), il est difficile de conduire des études cinétiques détaillées sur l'impact de l'oxydation de tels composés sur la formation des NO_x . Dans ce travail, nous avons choisi d'étudier l'oxydation d'un ester simple (le butanoate de méthyle) et de son impact sur la formation du NO précoce. En effet cet ester a fait l'objet de nombreuses études dans la littérature qui ont conduit à la validation de différents mécanismes cinétiques détaillés. Cependant, seule une étude a été réalisée sur la formation des NO_x en conditions de flammes pré-mélangées et de diffusion de butanoate de méthyle/air, indiquant une diminution de leur formation (Feng et al. (2010)¹).

¹ **Feng Q., Wang Y.L., Egolfopoulos F.N, Tsotsis T.T. (2010)** : Fundamental study of the oxidation characteristics and pollutant emissions of model biodiesel fuels, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, pp. 10392-10398.

Les objectifs de ce travail étaient (i) d'étudier la cinétique d'oxydation d'un ester méthylique saturé : le Butanoate de Méthyle (MB) afin de disposer une base de données expérimentales en condition de flamme, (ii) et tester des mécanismes cinétiques détaillés de l'oxydation du MB sur la formation du NO précoce.

La première étape de ce travail a donc été l'étude d'analyse de structure des flammes laminaires $\text{CH}_4/\text{MB}/\text{O}_2/\text{N}_2$. Le réacteur de laboratoire utilisé est un brûleur à flamme plate placé dans une enceinte de combustion basse pression. Au total cinq flammes $\text{CH}_4/\text{MB}/\text{O}_2/\text{N}_2$ ont été stabilisées de manière à évaluer l'effet de la richesse et le rapport C/O sur la formation de NO. Les échantillons gazeux prélevés au cours des mesures ont été analysés à l'aide de différentes techniques analytiques comme la Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) couplée à différents détecteurs (TCD, FID et MS) et la spectrométrie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF). L'analyse des échantillons par CPG a été réalisée grâce à deux dispositifs chromatographiques permettant l'identification (CPG/SM) et la quantification (CPG/TCD/FID) des espèces chimiques. Le calibrage des profils en concentrations absolues a été réalisé à l'aide de mélanges étalons appropriés. Les mesures réalisées par spectroscopie d'absorption IRTF ont permis d'obtenir le profil dévolution de l'eau (H_2O) puis calibré à partir d'un bilan matière sur les éléments H et C. Les profils de concentration relative de NO ont été obtenus par Fluorescence Induite par Laser (LIF) en excitant la transition $\text{Q}_2(27)$ sur la bande $\text{A}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Pi (0,0)$ vers 226 nm. Le signal LIF est collecté sur la bande A-X (0,2). Les profils en concentration absolue ont été obtenus en calibrant les signaux par la méthode des ajouts dosés dans la flamme de référence (flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$). L'incertitude sur la mesure de concentration en absolue a été estimée à environ $\pm 20\%$. Les résultats montrent que l'ensemencement de MB dans la flamme diminue la fraction molaire de NO. Cette diminution est plus importante lorsque la richesse diminue par rapport à la flamme de référence stœchiométrique. Nous avons également constaté que l'augmentation du pourcentage de MB dans la flamme de référence (flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$) induit une concentration plus élevée des espèces intermédiaires mises en jeu lors de la réaction de combustion.

Les profils de température dans les cinq flammes étudiées ont été obtenus par la technique de thermométrie LIF/NO en régime linéaire de fluorescence. L'acquisition des spectres d'excitation LIF a été effectuée dans la zone spectrale 225,45 - 225,72 nm. Deux méthodes de traitement ont été utilisées pour exploiter les spectres d'excitation LIF et déterminer la température, à savoir la

méthode de la droite de Boltzmann et une méthode de comparaison avec simulation spectrale. Un très bon accord a été obtenu entre les deux méthodes. La technique du thermocouple a été également utilisée pour mesurer la température auprès du brûleur. Les mesures ont été effectuées jusqu'à 900 K et on constate une bonne continuité avec les mesures LIF/NO.

En complément à ce travail expérimental, nous avons effectué une étude de modélisation afin de tester différents mécanismes d'oxydation du MB issus de la littérature (Gail et al. (2007)², Dooley et al. (2008)³, Hakka et al. (2009)⁴). Nous avons ajouté à ces mécanismes, un sous-mécanisme de formation du NO récemment validée au laboratoire PC2A (Lamoureux et al. (2016)⁵). Les calculs ont été effectués à l'aide du package Chemkin II et le code de calcul PREMIX. Les prédictions du modèle ont été confrontées à nos résultats expérimentaux. Globalement, les résultats issus des modèles reproduisent de manière satisfaisante nos résultats expérimentaux. La consommation des réactifs est correctement reproduite par les modèles. Concernant les produits de combustion (CO, CO₂ et H₂O), des désaccords ont été souvent relevés entre les mesures et les modèles. Les profils de fraction molaire de NO sont reproduits convenablement par le modèle de Dooley. Les deux autres modèles prévoient des divergences importantes sur l'évolution de sa fraction molaire maximale. La comparaison des profils d'évolution des espèces hydrocarbonées et oxygénées obtenus expérimentalement et ceux modélisés donne des résultats assez satisfaisants. Le modèle de Dooley semble être le modèle capable de prédire la majorité des espèces chimiques. Mais quelques améliorations restent encore à apporter notamment pour les espèces telles que le

² Gail S., Thomson M.J., Sarathy S.M., Syed S.A., Dagaut P., Diévert P., Marchese A.J., Dryer F.L. (2007) : *A wide-ranging kinetic modeling study of methyl butanoate combustion*. Proceedings of the combustion Institute, 31, pp. 305-311.

³ Dooley S., Curran H.J., Simmie J.M. (2008) : *Autoignition measurements and a validated kinetic model for the biodiesel surrogate, methyl butanoate*, Combustion and Flame, 153, pp. 2-32.

⁴ Hakka M.H., Bennadji H., Biet J., Yahyaoui M., Sirjean B., Warth V., Coniglio L., Herbinet O., Glaude P.A., Billaud F., Battin-Leclerc F. (2009) : *Oxidation of methyl and ethyl butanoates*, International Journal of Chemical Kinetics, 42, pp. 226-252.

⁵ Lamoureux N., El Mehrubi H., Pillier L., De Persis S., Desgroux P. (2016) : *Modeling of NO formation in low pressure premixed flames*, Combustion and Flame, 163, pp. 557-575.

formate de méthyle et l'acétate de méthyle. L'analyse des vitesses des réactions dans les modèles de Dooley et Gail a permis de dégager les principales voies de dégradation du MB. Les résultats de cette analyse montrent que le MB est consommé exclusivement par des réactions de métathèses en présence des radicaux H, OH et O. Les radicaux MB2J et MB3J (en position α et β de la fonction ester, respectivement) sont formés majoritairement avec cependant des différences de vitesses réactionnelles selon les deux modèles examinés. L'analyse des voies réactionnelles de formation du NO précoce a été réalisée sur la base de l'analyse de la formation du précurseur, le radical CH. Cette analyse a permis d'identifier que la propension du méthane à former un radical CH₃ était quasi identique à celle du butanoate de méthyle. Ceci explique en quoi la substitution du méthane par le butanoate de méthyle conduit à une diminution du NO dans nos flammes.

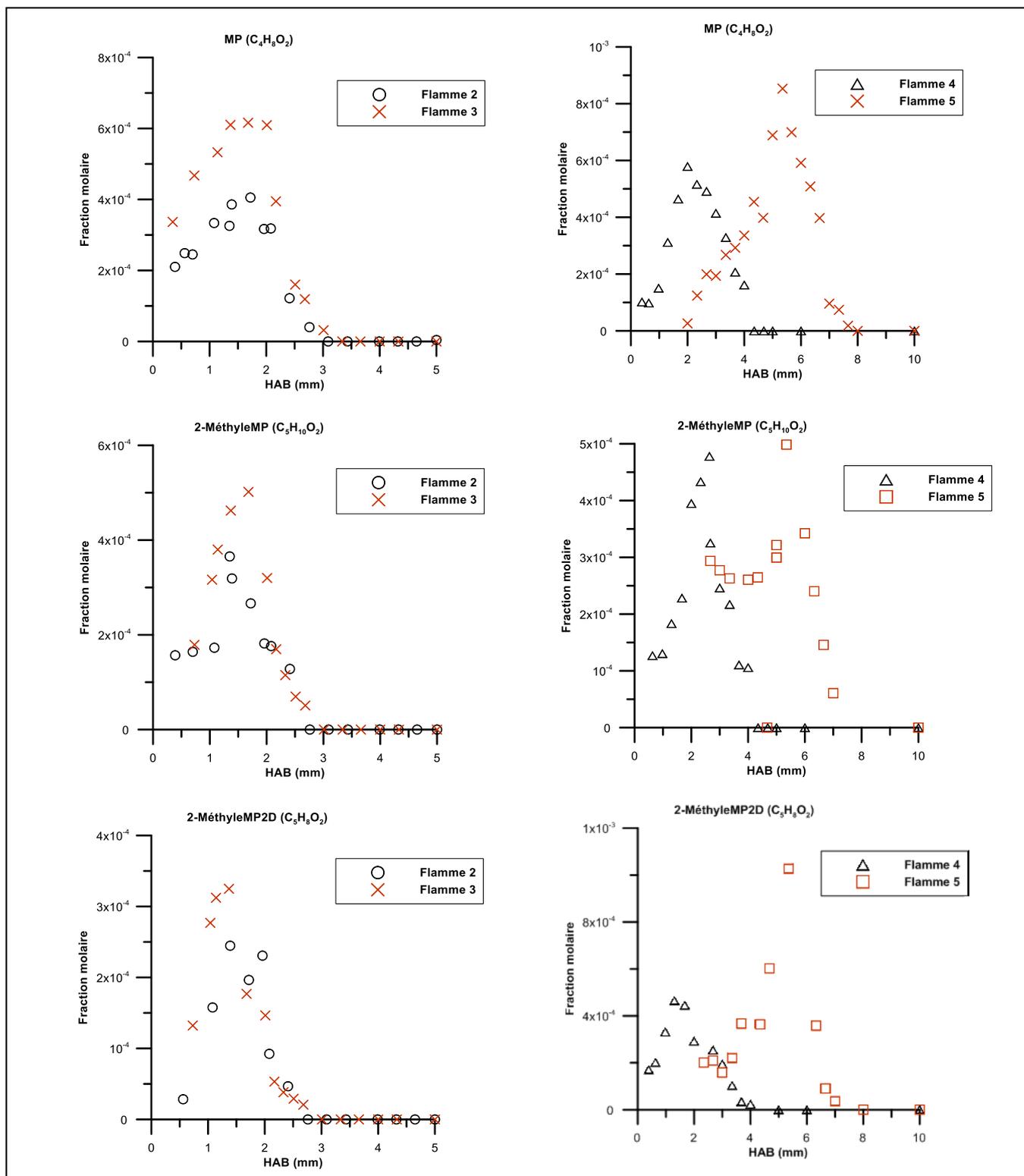
L'analyse des voies réactionnelles pourrait être plus approfondie afin de dégager les réactions prépondérantes pour lesquelles une meilleure estimation des constantes de vitesse permettrait d'améliorer l'accord expérience-modélisation. Une étude d'analyse de sensibilité pourrait être également entreprise afin d'optimiser les modèles et de mettre en évidence les réactions qui ont une influence sur les concentrations des espèces.

Il est envisageable de poursuivre ces travaux en faisant une étude expérimentale en Machine à Compression Rapide (MCR) afin de se rapprocher des conditions en fonctionnement moteur. Ces mesures permettront d'élargir la base de données expérimentale obtenue dans ce travail, et ainsi valider un modèle cinétique détaillé d'oxydation du MB sur la formation du NO.

Annexes

Annexe 1

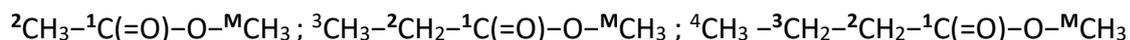
Profils de fractions molaires des espèces détectées par Chromatographie en Phase en Gazeuse et non présentes dans les modèles



Annexe 2

Nomenclature des espèces ayant une structure de type ester présentes dans le mécanisme d'oxydation du butanoate de méthyle

Dans cette annexe nous allons présenter la règle de nomenclature utilisée pour nommer les espèces appartenant à une classe d'esters dans le mécanisme d'oxydation du butanoate de méthyle. La méthodologie a été adoptée par Fisher et al. (2000)¹ et consiste à attribuer à chaque atome de carbone de la molécule un chiffre. Les chiffres **1**, **2**, **3** et **4** sont utilisés pour repérer les carbones de la chaîne alkyle située en α , β et γ de la fonction carbonyle. Le chiffre **1** est attribué au carbone de la fonction carbonyle. La position d'un radical est indiquée par le chiffre attribué à l'atome donnant le radical suivi de la lettre **J**. La lettre **M** est utilisée pour repérer le carbone du groupement méthyle lié à l'atome O de la fonction ester. Ce mode de repérage est illustré ci-dessous avec les exemples de l'éthanoate, du propanoate et du butanoate de méthyle.



Dans le cas des **esters**, l'acronyme est donné par les initiales du nom utilisé pour sa nomenclature systématique (nomenclature IUPAC). Pour les **esters-alcènes**, la lettre **D** est utilisée pour indiquer la présence de la double liaison. La position d'une fonction **hydroxyle** (OH), **péroxy** (OO) ou **hydropéroxy** (OOH) est indiquée par le chiffre attribué à l'atome de carbone de la chaîne alkyle. Si l'une de ces fonctions se trouve sur le carbone du groupement méthyle, on utilisera la lettre **M** pour désigner la présence de la fonction correspondante. La même règle est appliquée dans le cas des radicaux **esters alkoxy** (O°). Lorsqu'une fonction **oxo** (=O) est lié à un carbone de la chaîne alkyle ou au fragment CH₂ du groupement méthyle, le symbole «*O» est utilisé pour indiquer la position de l'atome O.

Le **Tableau A2.1** regroupe une synthèse de cette nomenclature pour différentes classes d'esters. Pour chaque classe d'espèce chimique sont mentionnés dans l'ordre : la formule semi-développée, l'acronyme de l'espèce dans le mécanisme et un ou des exemples.

¹ Fisher E.M., Pitz W.J., Curran H.J., Westbrook C.K. (2000) : *Detailed chemical kinetic mechanisms for combustion of oxygenated fuels*, Proceedings of the combustion Institute, 28, pp. 1579-1586.

Classe de l'espèce	Formule semi-développée	Acronyme	Exemples
esters	$C_nH_{2n+1}C(=O)OCH_3$	ME MP MB	$CH_3C(=O)OCH_3$ ME $CH_3CH_2C(=O)OCH_3$ MP $CH_3(CH_2)_2C(=O)OCH_3$ MB
radicaux esters-alkyles	$^\circ C_nH_{2n}C(=O)OCH_3$	MEiJ MPiJ MBiJ	$CH_3CH_2(C^\circ H)C(=O)OCH_3$ MB2J $CH_3(C^\circ H)CH_2C(=O)OCH_3$ MB3J $^\circ CH_2CH_2CH_2C(=O)OCH_3$ MB4J
	$C_nH_{2n+1}C(=O)OCH_2^\circ$	MEMJ MPMJ MBMJ	$CH_3(CH_2)_2C(=O)OCH_2^\circ$ MBMJ
esters-alcènes	$C_nH_{2n-1}C(=O)OCH_3$	MEiD MPiD MBiD	$CH_3CH=CHC(=O)OCH_3$ MB2D
radicaux ester-hydroxyalkyles	$C_nH_{2n-1}(OH)C(=O)OCH_3$	MPiOHKJ MBiOHKJ	$^\circ CH_2CH(OH)CH_2C(=O)OCH_3$ MB3OH4J
radicaux ester-péroxy	$C_nH_{2n}(O_2^\circ)C(=O)OCH_3$	MBiOO	$CH_3CH(O_2^\circ)CH_2C(=O)OCH_3$ MB3OO
	$C_nH_{2n+1}C(=O)OCH_2(O_2^\circ)$	MBMOO	$CH_3CH_2CH_2C(=O)OCH_2(O_2^\circ)$ MBMOO
radicaux ester-hydroperoxyalkyles	$^\circ C_nH_{2n-1}(OOH)C(=O)OCH_3$	MBiOOHKJ	$CH_3CH(OOH)C^\circ HC(=O)OCH_3$ MB3OOH2J

Classe de l'espèce	Formule semi-développée	Acronyme	Exemples
radicaux ester- hydroperoxyalkyles	$C_nH_{2n}(OOH)C(=O)OCH_2^\circ$	MBiOOHMJ	$CH_3CH(OOH)CH_2C(=O)OCH_2^\circ$ MB3OOHMJ
	$^\circ C_nH_{2n}C(=O)OCH_2(OOH)$	MBMOOHij	$^\circ CH_2(CH_2)_2C(=O)OCH_2(OOH)$ MBMOOH4J
radicaux ester- alkoxy	$C_nH_{2n}O^\circ C(=O)OCH_3$	MBiO	$CH_3CHO^\circ CH_2C(=O)OCH_3$ MB3O
	$C_nH_{2n+1}C(=O)OCH_2O^\circ$	MBMO	$CH_3(CH_2)_2C(=O)OCH_2O^\circ$ MBMO
ester- hydropéroxides	$C_nH_{2n}(OOH)C(=O)OCH_3$	MBiOOH	$CH_3CH(OOH)CH_2C(=O)OCH_3$ MB3OOH
	$C_nH_{2n+1}C(=O)OCH_2(OOH)$	MBMOOH	$CH_3(CH_2)_2C(=O)OCH_2(OOH)$ MBMOOH
radicaux ester- hydropéroxyperoxy	$C_nH_{2n-1}(O_2^\circ)(O_2H)C(=O)OCH_3$	MBiOOHkOO	$CH_3CHO_2^\circ CH(OOH)C(=O)OCH_3$ MB2OOH3OO
	$C_nH_{2n}(OOH)C(=O)OCH_2(O_2^\circ)$	MBiOOHMOO	$CH_3CH(OOH)CH_2C(=O)OCH_2O_2^\circ$ MB3OOHMOO
	$C_nH_{2n}(O_2^\circ)C(=O)OCH_2(O_2H)$	MBMOOHiOO	$CH_3CHO_2^\circ CH_2C(=O)OCH_2(OOH)$ MBMOOH3OO
ester- oxohydroperoxides	$C_nH_{2n-1}O(OOH)C(=O)OCH_3$	MBiOOHk*O	$CH_3CH^*OCH(OOH)C(=O)OCH_3$ MB2OOH3*O
	$C_nH_{2n}(OOH)C(=O)OCHO$	MBiOOHM*O	$CH_3CH(OOH)CH_2C(=O)OCH^*O$ MB3OOHM*O
ester- hydroperoxides alcènes	$C_nH_{2n-2}(OOH)C(=O)OCH_3$	MBiOOHkD	$CH_2(OOH)CH=CHC(=O)OCH_3$ MB4OOH2D

Tableau A2.1 : Nomenclature des espèces ayant une structure de type ester présentes dans le mécanisme d'oxydation du butanoate de méthyle.

Annexe 3

Mesure du radical CH dans les flammes

Caractérisation des CH(A)

La mesure du profil des radicaux CH(A) permet de rendre compte de la position de la zone réactionnelle de la flamme au-dessus de la surface du brûleur. Ceci est une indication de la répétabilité et de la reproductibilité des conditions de stabilité de la flamme. Cette information est d'autant plus critique lorsque les mesures sont réalisées soit en présence, soit en l'absence de microsonde. Cette mesure peut être réalisée au moyen d'un spectromètre, en collectant le signal naturellement émis par la flamme autour de 430 nm. Une caméra webcam réalisée par M. Ziegler et mise en place en fin de ce travail de thèse nous a permis de contrôler la position de la flamme relative à la surface du brûleur en présence et en absence de la microsonde. Elle est équipée d'un filtre interférentiel (420 - 440 nm) qui permet de collecter le signal des radicaux CH émis spontanément par la flamme. Les mesures via ce dispositif permettent d'identifier facilement la position spatiale du pic des radicaux CH(A²Δ). Le **Tableau A3.1** présente la position spatiale des pics de CH mesurée en présence et en absence de la microsonde, et ceci dans chaque flamme. Notons cependant que nous n'avons pas pu stabiliser la **Flamme 5** en absence de microsonde. Ceci montre qu'au fil du temps, une légère dérive des conditions de stabilisation a pu se produire. Pour les quatre autres flammes, la position de la flamme n'est pas modifiée par la présence de la microsonde (à 50 μm près).

Flammes	F1	F2	F3	F4	F5
Sans microsonde	4,32	3,95	3,61	5,03	Non stable
Avec microsonde	4,37	3,95	3,55	5,05	7,44

Tableau A3.1 : Position du pic spatial des radicaux CH(A) en présence ou non de la microsonde (distance en mm, par rapport au poreux).

Mesure des radicaux CH(X)

Les mesures du radical CH(X²I) ont été réalisées en combinant deux techniques de spectroscopie laser. La LIF (détaillée dans le corps du manuscrit pour la mesure de NO) a été mise en place dans l'étude de nos flammes afin d'obtenir les profils relatifs du radical CH. Ces profils

relatifs ont été calibrés en valeur absolue en utilisant une technique d'absorption très sensible : Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS). Ces deux techniques couramment mises en place au laboratoire PC2A ne seront pas détaillées complètement dans cette annexe. De plus amples détails sur l'application de ces techniques à la mesure des radicaux CH peuvent être trouvés dans les thèses de Mercier (2000)¹ ou Pillier (2003)².

Les mesures par LIF ont été réalisées par excitation du radical CH autour de 317 nm, selon la transition $P_2(8)$ de la bande $C^2\Sigma^+-X^2\Pi(0,0)$. La collection du signal se fait en bande étroite autour de la tête de bande des raies Q à 314,5 nm. Les mesures par absorption CRDS réalisées autour des deux raies $P_1(8)/P_2(8)$ dans la **Flamme 2** ont conduit à une fraction molaire au pic égale à 4,25 ppm. Les profils expérimentaux sont présentés sur la **Figure A3.1** dans les quatre flammes que nous avons pu stabiliser en fin de ce travail.

Nous présentons également la comparaison de ces profils avec les profils simulés en utilisant les 3 mécanismes cinétiques détaillés dans le manuscrit (Dooley, Gail et Hakka). Le mécanisme de Dooley est le seul à prédire de façon très satisfaisante les profils expérimentaux de CH. On constate très clairement que le modèle Hakka sous-estime fortement les valeurs au pic du CH. Le mécanisme de Gail surestime d'un facteur 3 à 4 les profils expérimentaux. La position des pics de CH est bien prédite par le mécanisme de Gail à l'exception de la **Flamme 4** où le pic expérimental est décalé vers les gaz brûlés de 0,9 mm par rapport à la simulation.

¹ **Mercier X. (2000)** : *Mesure de concentrations absolues d'espèces réactives minoritaires dans les flammes par la technique d'absorption Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS)*, Thèse de doctorat, Université Lille1, spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité.

² **Pillier L. (2003)** : *Formation de monoxyde d'azote dans des flammes pré-mélangées $CH_4/C_2H_6/C_3H_8/O_2/N_2$: étude expérimentale par Diagnostics laser et modélisation*, Thèse de doctorat, Université Lille1, spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité.

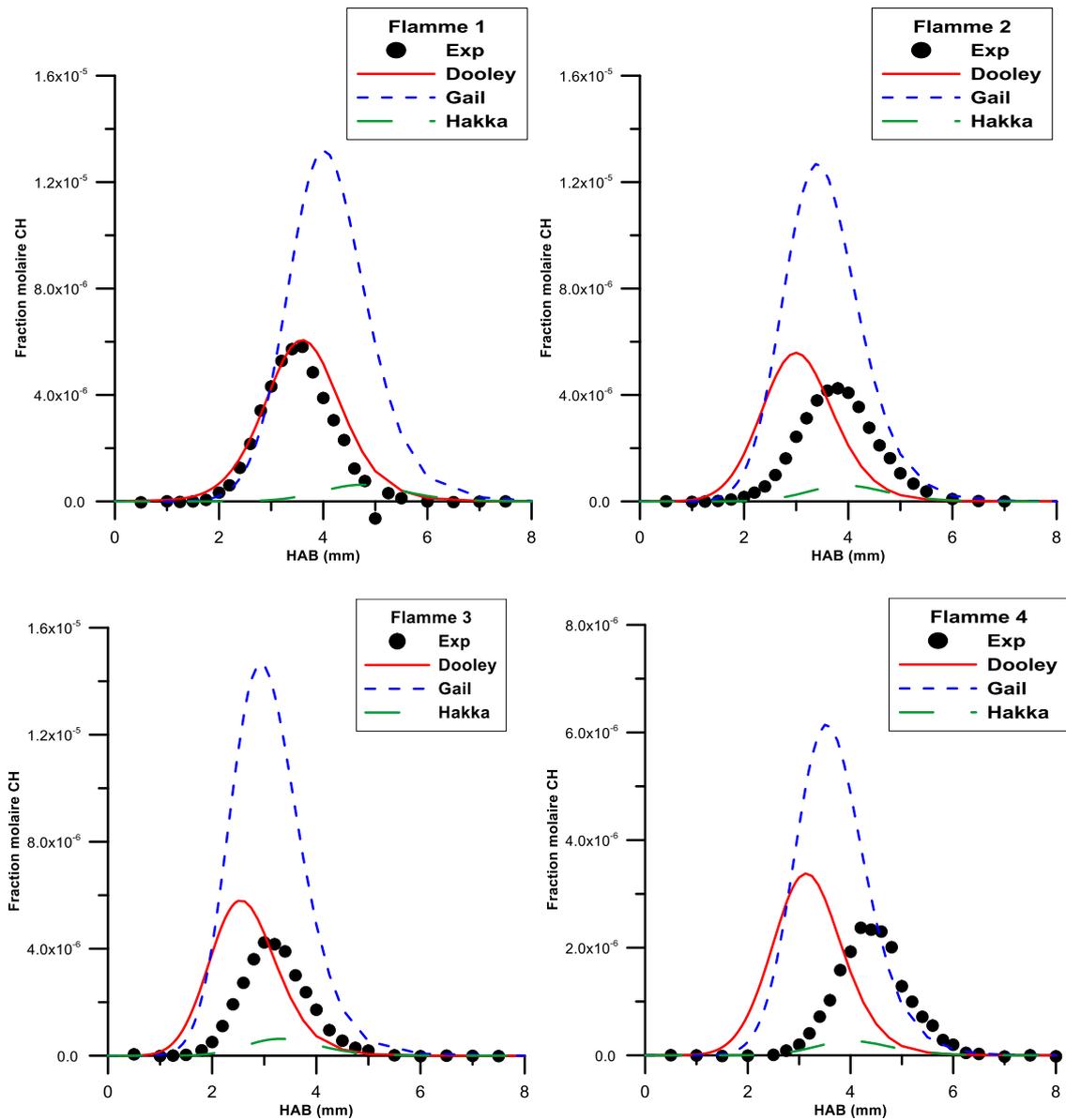


Figure A3.1 : Profils de CH mesurés par LIF et calibrés par CRDS. Comparaison avec les profils simulés en utilisant les modèles de Dooley, Gail et Hakka.

Étude de la formation des NO_x lors de l'oxydation du méthyle butanoate en flamme laminaire de prémélange

Ce travail porte sur l'étude de l'impact environnemental des esters méthyliques utilisés comme biodiesel et concerne plus particulièrement la cinétique de formation des oxydes d'azote (NO_x). Les objectifs de ce travail de thèse visent (i) à étudier la cinétique d'oxydation d'un ester méthylique saturé, le Butanoate de Méthyle (MB), afin de disposer une base de données expérimentales en condition de flamme laminaire de pré-mélange, (ii) et tester des mécanismes cinétiques détaillés de l'oxydation du MB disponibles dans la littérature sur la formation du NO précoce. Pour prendre en compte la chimie de l'azote, nous avons ajouté à ces mécanismes un sous-mécanisme de formation du NO récemment validée au laboratoire PC2A. Cinq flammes CH₄/MB/O₂/N₂ ont été stabilisées à basse pression (5,3 kPa) avec des quantités connues d'ester (0%, 20% et 50% dans le mélange combustible). Les mélanges étudiés sont caractérisés de manière à évaluer l'effet du facteur de richesse et du rapport C/O sur la formation de NO. Les profils d'espèces ont été mesurés par couplage de techniques in situ de spectroscopie laser (Fluorescence Induite par Laser, LIF) et de techniques analytiques après prélèvement des gaz (Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG), spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)). Les résultats expérimentaux montrent que la substitution du CH₄ par le MB dans la flamme CH₄/air diminue la fraction molaire de NO. Cette diminution est plus importante lorsque la richesse diminue par rapport à la flamme de CH₄/air. Les profils expérimentaux ont été confrontés aux profils simulés issus de trois modèles cinétiques détaillés, indiquant des variations notables d'un modèle à l'autre. Il a été observé que le modèle de Dooley et al. (2008) donne des accords assez satisfaisants en comparaison avec les résultats expérimentaux. L'analyse des voies réactionnelles a permis de mettre en évidence les réactions prépondérantes de la consommation du MB. En ce qui concerne la formation du NO précoce, l'analyse a été réalisée sur la base de la réaction d'initiation du mécanisme, $N_2 + CH_i \rightleftharpoons \text{Produits}$, les radicaux CH_i étant formés à partir du radical méthyle. L'analyse a permis d'identifier que la propension du butanoate de méthyle à former un radical CH₃ était quasiment identique à celle du méthane.

Mots clés : Flamme de pré-mélange - Combustion - Butanoate de Méthyle - NO précoce - Fluorescence Induite par Laser - Chromatographie en Phase Gazeuse - Spectroscopie Infrarouge - Modélisation cinétique

Study of NO_x formation during methyl butanoate combustion in laminar premixed flame

This work is focused on the study of the environmental impact of methyl esters used as biodiesel and concerns more particularly the kinetic of nitrogen oxides formation in flame conditions. The aim of this PhD is (i) to study the kinetics of oxidation of a methyl ester saturated, as Methyl Butanoate (MB), in order to have an experimental database on condition of laminar premixed flame, (ii) to test detailed kinetic mechanisms of oxidation of MB available in the literature on the formation of prompt-NO. To account for the nitrogen chemistry, we added these mechanisms a sub-mechanism of NO formation recently validated in PC2A laboratory. Five flames CH₄/MB/O₂/N₂ have been stabilized at low pressure (P = 5.3 kPa) with known amounts of ester (0%, 20% and 50% in the fuel mixture). The mixtures studied are characterized so as to evaluate the effect of the equivalence ratio and the C/O ratio on NO formation. The species profiles were measured by coupling laser spectroscopy techniques in situ (Laser Induced Fluorescence (LIF)) and analytical techniques after gas probe sampling through a quartz microprobe (Gas Chromatography (GC), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (IRTF)). The experimental results show that the substitution of CH₄ by MB in the CH₄/air flame decreases the mole fraction of NO. This reduce is higher when the equivalence ratio decreases compared to the stoichiometric CH₄/air flame. The experimental profiles were compared with profiles modeled from three detailed kinetic models, showing significant variations from one model to another. It was observed that the model of Dooley et al. (2008) gives quite satisfactory agreements compared with experimental results. The analysis of reaction pathways allowed to highlight the predominant reactions in consumption of MB. As regards the formation of prompt-NO, the analysis was performed on the basis of the initiation reaction mechanism, $N_2 + CH_i \rightleftharpoons \text{Products}$, CH_i radicals being formed from the methyl radical. The analysis identified that the propensity of the methyl butanoate to form a radical CH₃ was almost identical to that of methane.

Keywords: Premixed flame - Combustion - Methyl Butanoate - Prompt-NO - Laser Induced Fluorescence - Gas Chromatography - Infrared Spectroscopy - kinetic modeling