

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA PROPENSION DE DIFFÉRENTS TYPES DE CARBURANTS À FORMER DES SUIES VIA L'EMPLOI D'INDICATEURS DE POUVOIR SUIANT

par

Gwénolé LE CORRE

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION DE
LA MAÎTRISE AVEC MÉMOIRE EN GÉNIE MÉCANIQUE
M. Sc. A.

MONTRÉAL, LE 24 MAI 2019

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC



Gwénolé Le Corre, 2019



Cette licence [Creative Commons](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/) signifie qu'il est permis de diffuser, d'imprimer ou de sauvegarder sur un autre support une partie ou la totalité de cette œuvre à condition de mentionner l'auteur, que ces utilisations soient faites à des fins non commerciales et que le contenu de l'œuvre n'ait pas été modifié.

PRÉSENTATION DU JURY
CE MÉMOIRE A ÉTÉ ÉVALUÉ
PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

M. Romain LEMAIRE, directeur de mémoire
Département de Génie Mécanique à l'École de technologie supérieure

M. Christian Belleau, président du jury
Département de Génie Mécanique à l'École de technologie supérieure

M. Patrice Seers, membre du jury
Département de Génie Mécanique à l'École de technologie supérieure

M. Sébastien Menanteau, examinateur externe
Institut Catholique d'Arts et Métiers

IL A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 10 MAI 2019

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

En tout premier lieu je tiens à faire part de toute ma gratitude (le mot est bien formel et imparfait pour exprimer mon sentiment) à ma famille, en particulier à mes parents qui n'ont eu de cesse de me soutenir au cours de ce mémoire et surtout tout au long de ma scolarité. La faiblesse des mots étant ce qu'elle est, je préfère m'interrompre là et leur laisser la liberté d'apprécier ma profonde affection (∞).

D'autre part j'exprime toute ma reconnaissance à M. Lemaire, mon directeur de recherche. Je lui suis notamment reconnaissant d'avoir défini ce sujet de recherche et de s'être fortement impliqué dans la direction de mes travaux. En outre je le remercie d'avoir fait preuve de patience et d'avoir su transmettre, en plus de ses connaissances pointues liées au sujet, son sens de la rigueur essentiel au travail de recherche.

Enfin, je tiens à souligner la contribution et l'aide technique de M. Laflamme qui s'est toujours montré disponible et à l'écoute en cas de besoin.

Contribution à l'étude de la propension de différents types de carburants à former des suies via l'emploi d'indicateurs de pouvoir suitant

Gwénolé LE CORRE

RÉSUMÉ

Les carburants alternatifs dérivés de la biomasse font l'objet d'une attention accrue dans le domaine des transports de par leur aptitude à réduire certaines émissions polluantes, dont celles de particules de suie. Afin de quantifier et de comparer le pouvoir suitant des carburants moteurs et de leurs constituants, divers indicateurs de pouvoir suitant ont été développés à l'instar du TSI, de l'OESI, du YSI et du FESI. Si un grand nombre de molécules a été testé dans la littérature en ayant recours à ces indices, il n'en demeure pas moins que seul un nombre restreint de composés a finalement été caractérisé avec chaque indicateur pris séparément. C'est pourquoi il a été proposé dans le cadre de ce travail d'unifier les principaux résultats issus de la littérature en vue d'établir, après un processus de normalisation des indicateurs susmentionnés, une seule et même base de données regroupant un total de 391 molécules incluant des alcanes, des alcènes, des alcynes, des composés aromatiques et de nombreuses molécules oxygénées telles que des alcools, des cétones, des aldéhydes et des esters. Des mesures d'OESI complémentaires ont en outre également été réalisées au cours de ce travail en utilisant des furanes qui n'ont été que rarement analysés. En ayant recours à la théorie des groupements structurels, il a été possible de décomposer chaque molécule étudiée en un ensemble de fragments auxquels une contribution a été attribuée en termes de pouvoir suitant. 67 groupements distincts ont ainsi pu être mis en évidence et ont permis d'analyser et de mieux appréhender l'influence de la structure et de la composition chimique des carburants sur leur aptitude à produire des suies. Les résultats obtenus ont de surcroît permis de proposer des facteurs de contribution prédictifs d'un grand intérêt en vue d'estimer le pouvoir suitant d'une large gamme de carburants uniquement à partir de leur composition chimique. Ce travail a enfin permis d'illustrer le fait que la propension à former des suies des principaux composés analysés augmentait dans l'ordre suivant : esters < aldéhydes < cétones < alcools < alcanes < aromatiques.

Bien que riche en informations concernant les mécanismes conduisant à la formation des suies, ce travail théorique a également mis en exergue les difficultés qui peuvent être associées à l'emploi de certains indicateurs en vue de rendre compte des processus synergétiques susceptibles de se produire lors de l'ajout de molécules oxygénées dans des carburants complexes. C'est l'une des raisons qui invite à se tourner plus spécifiquement vers le FESI qui repose sur la mesure de la concentration de suies (par incandescence induite par laser) au sein d'une flamme standardisée brûlant un mélange à base de carburant moteur (gazole, essence ou carburants modèles associés) et de la molécule dont le pouvoir suitant est recherché. Dans le but de poursuivre les développements expérimentaux permettant de déterminer le FESI, il a été proposé d'implémenter une approche d'autocompensation (ou AC-LII pour *Auto Compensating-LII*) qui s'appuie sur la mesure en continu de la température des suies par pyrométrie à deux longueurs d'onde. L'élément essentiel de l'AC-LII étant l'étape de calibration du système de détection, une attention particulière a par conséquent été portée au choix du dispositif permettant d'effectuer une telle calibration. Ce

VIII

choix s'est tout spécifiquement porté sur une sphère d'intégration dont les caractéristiques techniques ont été définies tout comme celles des nombreux éléments de la chaîne de détection incluant des photomultiplicateurs et divers éléments d'optique. Ainsi, un banc expérimental entièrement caractérisé a pu être mis au point à l'issue de ce travail. Celui-ci sera prochainement employé dans le cadre de travaux de thèse qui contribueront, via des mesures de FESI complémentaires, à élucider les problématiques soulevées par l'analyse détaillée des données tirées de la littérature en ayant recours à la théorie des groupements structurels.

Mots-clés : carburants oxygénés, indicateurs de pouvoir suitant, groupements structurels, AC-LII

Contribution to the study of the sooting behavior of different types of fuels by means of sooting propensity indicators

Gwénolé LE CORRE

ABSTRACT

An increasing attention has been devoted to biofuels during the last few years, especially in the transportation domain, due to their ability to reduce pollutant emissions including soot particles. In order to assess and compare the propensity of a wide range of engine-fuels to produce soot, several sooting indexes have been developed which includes the TSI, the OESI, the YSI and the FESI. Even though many molecules have been studied in the literature, the number of compounds characterized with each indicator taken separately remains quite limited. It has therefore been proposed within the present work to synthesize all the data available from past studies to build, through a normalization process of the above-mentioned indicators, an original and extensive database integrating 391 molecules, including alkanes, alkenes, alkynes, aromatics and numerous oxygenated molecules such as alcohols, ketones, aldehydes and esters. Additional OESI measurements performed with furans have moreover been carried as such molecules have only been seldom studied in the literature. By analyzing the so-gathered data by means of a group additivity approach, it has been possible to decompose each considered molecule into a set of fragments having specific sooting contributions. Overall, 67 structural groups have been identified and characterized to allow a fine analysis of the impact of the fuel structure and chemical composition on the sooting propensity. In addition, the present work also allowed proposing a set of predictive contribution factors that are essential to estimate the ability of a wide range of fuel to generate soot particles only based on their chemical composition. In the end, the trends highlighted within this study lead to conclude that the sooting propensity of the main considered compounds increases in the following order: ester < aldehydes < ketones < alcohols < aromatics.

Although this theoretical work provided valuable insights as far as the understanding of the soot formation mechanisms is concerned, it has also illustrated the limited ability of some indexes to account for the synergistic effects that are likely to occur when adding an oxygenated biofuel into a complex engine fuel. This particularly justifies why using the FESI as an index remains a consistent option as such an indicator relies on the measurement of the peak soot volume fraction estimated within in a standardized flame burning a mixture composed of a realistic engine-fuel (diesel, gasoline or their surrogates) with the molecule whose sooting propensity has to be estimated. In order to pursue the experimental developments allowing the FESI to be determined, it has been proposed herein to use an Auto-Compensating-LII (AC-LII) approach that relies on the continuous measurement of the soot temperature by two-color pyrometry. Since the calibration of the detection set up is a crucial step in the implementation of AC-LII application, a particular attention has thus been devoted to the choice of the calibration system. This latter consists in an integrating sphere the technical characteristics of which have been defined likewise those of other components of the experimental setup including photomultipliers and optical elements. In the end, a well-defined experimental test bench has been designed to contribute tackling, through upcoming

FESI measurements that will be achieved within the framework of a Ph.D thesis, the issues highlighted during the analysis of the literature data using the structural group additivity method.

Keywords: oxygenated fuels, sooting indexes, structural groups, AC-LII

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	7
1.1 Revues des carburants et des biocarburants.....	7
1.1.1 Carburants conventionnels.....	7
1.1.2 Carburants oxygénés et biocarburants	12
1.2 Formation des suies.....	19
1.2.1 Génération des précurseurs de suie.....	20
1.2.1.1 Formation des premiers cycles aromatiques.....	21
1.2.1.2 Formation et croissance des HAPs	22
1.2.2 Nucléation.....	23
1.2.3 Croissance des particules	24
1.2.4 Oxydation.....	26
1.2.5 Limitation de la production des suies par les carburants oxygénés	27
1.3 Indices de pouvoir suitant	27
1.3.1 Le Smoke Point.....	27
1.3.2 Le Threshold Sooting Index.....	29
1.3.3 L'Oxygen Extended Sooting Index	30
1.3.4 Le Yield Sooting Index.....	31
1.3.5 Le Fuel Equivalent Sooting Index	32
1.4 Utilisation de la technique d'incandescence induite par laser	33
1.4.1 Bilan d'énergie et de masse d'une particule de suie et signal LII	34
1.4.2 Potentiel de la LII.....	36
1.4.2.1 Champs d'application	37
1.4.2.2 Utilisations de la LII	37
1.4.3 Méthodologie de mise en œuvre de la LII	41
1.4.4 Déroulement opératoire	44
1.4.4.1 Calibration.....	44
1.4.4.2 Sélection des paramètres opératoires notables.....	46
1.5 Synthèse de la revue de littérature	48
CHAPITRE 2 ANALYSE DU POUVOIR SUITANT D'UNE GAMME ÉTENDUE DE MOLÉCULES VIA LA THÉORIE D'ADDITIVITÉ DES GROUPEMENTS STRUCTURELS.....	51
2.1 Méthodologie.....	51
2.1.1 Bases de données considérées.....	51
2.1.2 Mesures complémentaires de <i>Smoke Point</i> en vue d'étendre les données disponibles.....	53
2.1.3 Unification des bases de données par normalisation	57
2.1.4 Traitement des données par la théorie d'additivité des groupements structurels.....	59
2.1.4.1 Méthode de contribution des groupements structurels	59
2.1.4.2 Décomposition des molécules.....	61

	2.1.4.3	Détermination des contributions des fragments au pouvoir suivant par optimisation	63
2.2	Résultats		64
	2.2.1	Prédiction des contributions des groupements fonctionnels	64
	2.2.2	Validation du modèle	68
2.3	Discussion		69
	2.3.1	Analyse des contributions spécifiques de fragments	69
	2.3.2	Examen des pouvoirs suivant par classe de carburants oxygénés	73
2.4	Conclusion		76
CHAPITRE 3	ASPECTS PRÉLIMINAIRES RELATIFS À LA MISE EN PLACE DE LA TECHNIQUE D'AUTOCOMPENSATION.....		79
3.1	Principe théorique		79
	3.1.1	Détermination de la fraction volumique de suie	79
	3.1.2	Calibration du système de détection	83
	3.1.2.1	Objectif de la calibration.....	83
	3.1.2.2	Sphère d'intégration.....	83
3.2	Description du système de mesures expérimentales		86
	3.2.1	Laser Nd :YAG	87
	3.2.2	Système de détection de flux lumineux	88
	3.2.3	Éléments d'optique	89
	3.2.4	Sphère d'intégration.....	94
3.3	Traitement des signaux LII		96
3.4	Conclusion		99
CONCLUSION.....			101
RECOMMANDATIONS			105
ANNEXE I	Développement calculatoire relatif à l'estimation de la température équivalente de suies.....		107
ANNEXE II	Modèle utilisé pour simuler un profil de température des suies		109
LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....			111

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1.1	Caractéristiques des carburants pétroliers à usage courant (d'après Heywood, 1988, Owen & Coley, 1995, Guibet, 1997, Engineering ToolBox, 2009, Goodger, 1975).....11
Tableau 1.2	Caractéristiques de l'éthanol et du biodiesel (adapté de Nag, 2008 et Drapcho et al., 2008).....15
Tableau 2.1	Liste des carburants testés et <i>Smoke Point</i> associés.....54
Tableau 2.2	Fragments issus de la décomposition des bases de données et contributions respectives.....62
Tableau 3.1	Caractéristiques du laser Nd :YAG LPS-1064-L.....87
Tableau 3.2	Spécification de la Gamma Scientific™ RS-14.....94
Tableau 3.3	Luminance équivalente du volume de contrôle au sein de la flamme et luminance de la sphère d'intégration RS-14.....95

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1.1	Étape de raffinage du pétrole brut (adapté de Owen & Coley, 1995, p.33)8
Figure 1.2	Processus de fabrication du bioéthanol (d’après Drapcho et al., 2008).....14
Figure 1.3	Mécanisme de formation des particules de suie (d’après Bockhorn, 2011)20
Figure 1.4	Mécanismes gouvernant le chauffage et le refroidissement d’une particule de suie lors du processus LII.....35
Figure 1.5	Sphère d’intégration utilisée en tant que source lumineuse uniforme46
Figure 2.1	Représentation schématique d’une lampe à <i>Smoke Point</i>55
Figure 2.2	Régression linéaire entre valeurs de OESI et le rapport $(n+m/4-p/2)/SP$..56
Figure 2.3	OESI calculés à partir des <i>Smoke Point</i> des carburants testés57
Figure 2.4	Corrélations entre indicateurs TSI et OESI, YSI et FESI de molécules présentes conjointement dans les différentes bases de données59
Figure 2.5	Influence des fragments éloignés en interaction, déterminée par comparaison de composés présentant des décompositions en fragments similaires63
Figure 2.6	Contributions associées aux différents groupements structuraux étudiés...65
Figure 2.7	Contributions, incertitudes et occurrences des 67 fragments étudiés67
Figure 2.8	Corrélation entre les indicateurs normalisés recalculés et ceux tirés de la littérature68
Figure 2.9	Indicateur de pouvoir suitant prédit en fonction du nombre d’atomes de carbone inclus dans des composés oxygénés non-ramifiés. L’assombrissement des marqueurs associés aux cétones indique un déplacement du groupe carbonyle vers le milieu de la chaîne carbonée.74

Figure 2.10	Indicateur de pouvoir suitant prédit en fonction du nombre d'atomes de carbone inclus dans des molécules oxygénées à une ou deux ramifications75
Figure 3.1	Configuration d'éclairement avec une sphère d'intégration85
Figure 3.2	Uniformité d'éclairement au niveau d'une surface réceptrice85
Figure 3.3	Représentation schématique du banc expérimental développé87
Figure 3.4	Réponse spectrale des PMT89
Figure 3.5	Éclairement du triplet de lentilles91
Figure 3.6	Propriétés de transmission et de réflexion des éléments optiques du montage expérimental93
Figure 3.7	Réponses spectrales totales des systèmes de détection associés aux filtres à 800 nm et 675 nm93
Figure 3.8	Simulation LII. a) Profile temporel laser. b) Évolution de la température modélisée au cours du temps. c) Température équivalente censée être déduite des mesures98

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

AC-LII	<i>Auto-Compensating Laser Induced Incandescence</i>
ASTM	<i>American Society of Testing Material</i>
BaP	Benzeno-a-Pyrène
B100	100 % biodiesel
CCT	<i>Correlated Color Temperature</i>
CW-LII	<i>Continuous Wavelength Laser Induced Incandescence</i>
EEA	<i>European Environment Agency</i>
EPA	<i>Environment Protection Agency</i>
ETBE	Ethyl Tertio Butyl Ether
FESI	<i>Fuel Equivalent Sooting Index</i>
GPL	Gaz de Pétrole Liquéfié
HACA	<i>Hydrogen Abstraction Carbon Addition</i>
HAPs	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
IC	Indice de cétane
IO	Indice d'octane
IR	Infrarouge
LII	<i>Laser Induced Incandescence</i>
LOSA	<i>Line-Of-Sight-Attenuation</i>
MTBE	Methyl Tertio Butyl Ether
MW	<i>Molecular Weight</i>
Nd:YAG	<i>Neodymium-doped Yttrium Aluminum Garnet</i>
OESI	<i>Oxygen Extended Sooting Index</i>

XVIII

PCI	Pouvoir Calorifique Inférieur
PMT	<i>Photomultiplier Tube</i>
RDG-FA	<i>Rayleigh-Debye-Gans for Fractal Aggregate</i>
SI	Sphère d'intégration
SP	<i>Smoke Point</i>
TAG	Triacylglycérol
TSI	<i>Threshold Sooting Index</i>
UV	Ultraviolet
YSI	<i>Yield Sooting Index</i>

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

Espèce chimiques

A_i	Molécule aromatique
C_2H_2	Ethylène
$C_2H_5(OH)$	Ethanol
C_3H_3	Propargyl
C_3H_5	Cyclopropane
$C_3H_5(OH)_3$	Glycerol
C_4H_3	But-1-èn-3ynyl
C_4H_5	But-1,3-diènyl
C_5H_5	Cyclopentadiènyl
C_6H_5	Phényl
C_6H_6	Benzène
CO	Monoxyde de carbone
CO_2	Dioxyde de soufre
H_2	Dihydrogène
H_2O	Eau
$iso-C_4H_3$	2 -dehydro-buta-1ène-3-yne
$iso-C_4H_5$	2-dehydro-buta-1,3-diène
Nd^{3+}	Ion néodyme
NO_x	Oxyde d'azote
O_2	Dioxygène
OH	Radical hydroxyle
$R'-OH$	Alcool
$R-COO-R'$	Ester
SO_2	Dioxyde de soufre
SO_3	Trioxyde de soufre

Symboles

Lettres grecques :

α	Coefficient d'accommodation thermique de la suie	
α_M	Coefficient d'accommodation massique des espèces sublimées	
γ	Rapport des capacités thermiques massiques des gaz de combustion	
$\Delta\lambda$	Bande passante du système de mesure LII	m
ΔH_v	Enthalpie de formation des espèces sublimées	J·mol ⁻¹
ε	Émissivité	
$\eta(\lambda)$	Coefficient de calibration d'intensité absolue	A·W ⁻¹ ·m ³ ·sr
λ	Longueur d'onde	m
λ_{MFP}	Libre parcours moyen	m

XX

π	Nombre Pi	
$\Omega(\lambda)$	Réponse spectrale du système de mesure LII	$A \cdot W^{-1}$

Lettres Latines :

$A_{\text{émission}}$	Surface émettrice de flux lumineux	m^2
$A_{\text{réception_essai}}$	Surface réceptrice de flux lumineux	m^2
c	Célérité de la lumière dans le vide, $3,0 \cdot 10^8$	$m \cdot s^{-1}$
C_a	Section d'absorption d'une particule de suie	
c_v	Capacité thermique massique à volume constant de la suie	$J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$
D	Distance volume de contrôle-système de détection	m
D_a	Diamètre équivalent	m
$d_{\text{émission } i}$	Taille de l'image d'un objet à travers la lentille i	m
$d_{\text{émission}}$	Diamètre de surface d'émission	m
d_p	Diamètre des particules de suie	m
$d_{\text{réception}}$	Diamètre de surface réceptrice	m
E	Éclairement	$W \cdot m^{-2}$
$E(m)$	Fonction d'absorption	
f	Facteur d'Eucken	
F_0	Densité de puissance du laser	$W \cdot m^{-2}$
$f_{v,max}$	Fraction volumique maximale de suie	
G	Coefficient de transfert de chaleur par conduction	
h	Constante de Planck, $6,6262 \cdot 10^{-34}$	$J \cdot s$
J_λ	Signal d'extinction	W
k	Constante de Boltzmann, $1,3806 \cdot 10^{-23}$	
k_a	Coefficient de conduction des gaz de combustion	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
K_{abs}	Coefficient d'absorption	
L	Luminance énergétique spectrale	$W \cdot m^{-3} \cdot sr^{-1}$
L°	Luminance énergétique spectrale du corps noir	$W \cdot m^{-3} \cdot sr^{-1}$
L_{eq}	Luminance énergétique spectrale équivalente d'un volume de suie	$W \cdot m^{-3} \cdot sr^{-1}$
L_i	Fonction de grandissement de la lentille i	
m	Coefficient de réfraction complexe ou masse d'une particule de suie (kg)	
M_v	Masse moléculaire moyenne des espèces gazeuses sublimées	$g \cdot mol^{-1}$
N_A	Nombre d'Avogadro, $6,022 \cdot 10^{23}$	
n_p	Concentration particulaire	nombre de particules. m^{-3}
N_p	Nombre de particules par agrégat	
N_v	Flux moléculaire du carbone sublimé	$kg \cdot s^{-1}$

$pf_{v,max}$	Pic de fraction volumique	$m^3 \cdot m^{-3}$
$q(t)$	Profil temporel du laser	
P_p	Puissance radiative particulaire	W
p_v	Pression de vapeur saturante des espèces saturées	Pa
Q_{abs}	Énergie laser absorbée	J
Q_{cond}	Énergie transmise par conduction	J
Q_{rad}	Énergie radiative émise	J
Q_{subl}	Énergie extraite par le phénomène de sublimation	J
R	Réflectance	
R_M	Constante universelle des gaz parfaits, 8,314	$kg \cdot m^2 \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot s^{-2}$
S_{cal}	Signal de calibration	A
SLII	Signal LII	A
T	Température	K
t	Temps	s
$T_{mesurée}$	Température mesurée par pyrométrie	K
T_g	Température des gaz de combustion	K
Tr	Transmittance	
u	Distance surface émettrice-triplet de lentilles	m
U	Énergie interne	J
v	Distance triplet de lentilles-surface réceptrice	m
w_e	Largeur équivalente de laser	m
X	Distance port de sortie de la sphère d'intégration-surface réceptrice	m
X_i	Fraction molaire	

INTRODUCTION

En raison du fort accroissement démographique couplé à l'essor économique actuel, la demande en énergie globale risque fort de poursuivre sa croissance, notamment dans les pays émergents où cette demande est censée croître de 50 % d'ici à 2030 (Union Française des Industries Pétrolières, 2013). Parmi les vecteurs énergétiques d'intérêt dans ce contexte, y figureront toujours les carburants destinés aux machines thermiques. Bien qu'accusant un certain recul dans les pays développés, avec par exemple une tendance à la baisse de 10 % en Amérique du Nord, la demande de produits pétroliers suivra une forte croissance dans les pays émergents (+34 % au Moyen-Orient et +78 % en Chine) d'ici 2035, notamment dans la filière des transports qui constitue la plus grande consommatrice des produits pétroliers (cette part de 51 % en 2010 au niveau mondial passera à 56 % à l'horizon 2030) (Total). Cette demande croissante contribuera à accentuer le déclin des ressources pétrolières au niveau mondial. Au Canada, les produits pétroliers (GPL, carburants pour l'aviation dont les différentes formes de kérosène, l'essence et le gazole dédiés au transport automobile ainsi que le mazout lourd dédié au transport maritime) représentaient encore 33% de l'énergie secondaire consommée en 2013 (Ressources Naturelles Canada, 2017).

Ces dérivés du pétrole sont formés à partir de matière organique enfouie et ayant subi des processus chimiques complexes sur des périodes de temps géologiques. De par la composition chimique des hydrocarbures, la base de ces produits, mais également des additifs qui y sont présents, les carburants se révèlent être de puissants vecteurs de pollution. Cette dernière est principalement caractérisée par l'émission de particules, d'oxydes de soufre (SO_2 , SO_3), d'hydrocarbures imbrûlés, d'oxydes d'azote et de monoxyde de carbone. Au cours des dernières décennies, une attention particulière a été portée aux particules fines (présentant un diamètre inférieur à $2,5 \mu\text{m}$ et incluant les particules de suie) ainsi qu'aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) jouant un rôle essentiel dans la formation des suies. Même si la présence de telles particules dans l'atmosphère peut être le fruit de processus naturels, leur émission demeure principalement liée aux activités humaines (qui représentent 90 % des rejets de HAPs à titre d'exemple (Callén et al., 2013)) incluant les

transports, l'industrie ou la production d'énergie (Shiraiwa et al., 2012). Les moteurs Diesel sont en outre particulièrement observés à cet égard en raison de leur propension à générer des polluants particuliers (Callén et al., 2011, Sydbom et al., 2001, Hansen & Nazarenko, 2004). Ces émissions ont des effets négatifs tant sur l'environnement que sur la santé humaine. Les particules de suie (de la même manière que le benzoyl phénylalanine (bpa) considéré comme très réactif) sont connues pour favoriser des désordres physiologiques (bronchites chroniques, asthme, allergie, infections respiratoires, maladies cardio-vasculaires, cancer, etc.) du fait de leur capacité à pénétrer dans les parois vasculaires et cellulaires. À l'instar des particules de suie, les HAPs induisent la formation d'espèces oxygénées réactives et de radicaux susceptibles de dégrader l'ADN et les différents organites cellulaires (Callén et al., 2011, Shiraiwa et al., 2012, Sydbom et al., 2001). Cette tendance illustre le caractère cancérigène des particules de suie et des HAPs, notamment du Benzeno-a-Pyrene (BaP) qui sert de marqueur du risque cancérigène. Ces émissions de particules affectent de plus l'environnement dans la mesure où elles réduisent l'albédo terrestre (Hansen & Nazarenko, 2004, Randerson, 2008) tout en modifiant la chimie atmosphérique (notamment la concentration d'ozone (George, 2010) et les distributions des nuages (Koch, 2010)) et contribuent ainsi pour une grande part au dérèglement climatique.

En réponse aux enjeux majeurs de santé publique et de protection de l'environnement, les autorités de régulation ont mis en œuvre, à l'instar de l'European Environment Agency (EEA) en Union européenne ou de l'Environmental Protection Agency (EPA) aux États-Unis, des directives de plus en plus strictes visant à réguler les émissions nocives de particules fines. En conséquence, il s'avère indispensable d'être en mesure de comprendre et de prévoir la tendance des carburants à former des suies pour proposer ainsi des formulations de combustible plus vertueuses tenant compte des exigences susmentionnées. Les carburants oxygénés et plus spécifiquement les biocarburants font figure de candidats prometteurs pour se substituer aux carburants conventionnels. Les biocarburants actuellement commercialisés regroupent principalement les alcools et les biodiesels qui s'apparentent en fait aux esters méthyliques d'acides gras. Bien que considérés comme carburants à proprement parler et pouvant ainsi être employés purs, ils tiennent généralement le rôle d'additifs aux carburants

conventionnels afin de limiter les modifications des designs des moteurs actuels. Un aspect commun aux biocarburants oxygénés est la présence d'atomes d'oxygène dans leur structure moléculaire reconnue pour jouer un rôle fondamental dans la limitation du pouvoir suitant des carburants en raison notamment de leur pouvoir oxydant.

Afin de lever les verrous limitant le développement de carburants plus vertueux d'un point de vue environnemental, il demeure toutefois nécessaire de mieux appréhender les processus de formation des suies et notamment l'impact de la composition chimique des molécules testées (incluant donc des composés oxygénés dérivés de la biomasse) sur leur propension à former des suies. La poursuite de cette recherche implique la quantification des particules émises en ayant recours à des dispositifs appropriés (lampe à *Smoke point* ou brûleurs standards) pour tester une vaste gamme de carburants tels que des carburants aux chaînes saturées ou insaturées, des composés cycliques et des espèces oxygénées. Pour ce faire, différents indicateurs de pouvoir suitant vont être considérés dans ce travail tels que le Threshold Sooting Index (TSI) (Calcote & Manos, 1983), le Yield Sooting Index (YSI) (McEnally & Pfefferle, 2007, 2011), l'Oxygen Extended Sooting Index (OESI) (Barrientos et al., 2013) et le Fuel Equivalent Sooting Index (FESI) (Lemaire et al., 2015a).

Étant donné le type de carburants à caractériser et le champ d'application auquel ils sont destinés (domaine du transport en général), le FESI s'avère être l'indicateur de pouvoir suitant le mieux adapté. Par sa spécification même, le FESI implique la mesure de la fraction volumique maximale de suies (*peak soot volume fraction (pfv)*) au sein d'une flamme standardisée produite à partir du composé à caractériser mélangé à un carburant tel que du gazole, de l'essence ou un de leur carburant modèle. Pour quantifier les suies, différentes techniques d'analyse existent comme la gravimétrie, l'utilisation de compteurs à condensation de particules (CNC en anglais) ou de dispositifs de mesure par atténuation bêta, voire piézoélectriques (McMurry, 2000). Ces techniques ont la particularité de sonder directement le milieu à analyser de manière intrusive ce qui peut contribuer à perturber les écoulements en présence. Il est alors préférable de se tourner vers des méthodes optiques au caractère non intrusif. Parmi celles-ci, figure notamment les approches visant à mesurer

l'émission radiative de la flamme qui est fonction de la quantité de suies en présence et de la température de la flamme éventuellement déterminée par pyrométrie. L'exploitation du phénomène d'atténuation (via la technique LOSA pour *line-of-sight-attenuation*) permet de déduire la concentration de suies au sein d'une flamme en évaluant la transmissivité (le rapport entre un flux lumineux incident et un flux lumineux atténué par le milieu absorbant) du milieu à sonder associée au coefficient d'extinction de celui-ci. La principale limitation de ces approches repose sur leur incertitude relative du fait de l'influence de certains paramètres entrant en jeu (notamment l'indice de réfraction des suies) ainsi que sur leur faible résolution temporelle et spatiale. Parallèlement, la technique d'incandescence induite par laser (LII en anglais) a fait l'objet d'un intérêt croissant en raison de son aptitude à surmonter certaines limitations des techniques optiques précédemment énoncées et bénéficie en outre d'un continuel effort de développement et d'amélioration. La LII repose sur la détection de l'émission radiative des particules de suie préalablement chauffées à l'aide d'une impulsion laser sachant que l'analyse des signaux collectés permet de déduire diverses caractéristiques des particules telles que leur température, leur concentration, mais aussi leur taille ou leurs propriétés optiques (López-Yglesias et al., 2014, Michelsen et al., 2015, Lehre et al., 2003). C'est d'ailleurs sur la base de la technique LII qu'est déterminée la fraction volumique maximale de suies servant à définir le FESI évoqué ci-dessus. L'un des objectifs sous-jacents du présent travail sera donc de voir comment caractériser au mieux le pouvoir suitant de carburants divers en ayant recours à la technique LII et ce en essayant d'améliorer la méthodologie permettant de déterminer le FESI grâce à la mise en place d'une approche de mesure par autocompensation visant à mieux quantifier en absolue les concentrations de particule. Avant cela, il est toutefois primordial d'étudier quelles sont les tendances mises en évidence dans la littérature pour identifier et définir de manière plus pertinente les éventuels essais à réaliser (i.e. les molécules cibles dont l'impact sur la formation des suies n'est pas encore clairement identifié). Bien que la littérature offre un éventail intéressant de carburants testés et caractérisés en termes de pouvoir suitant, seul un nombre restreint d'espèces a été testé pour chaque type d'indicateur existant (TSI, OESI ou YSI). Sachant en outre que de tels indices de pouvoir suitant ne sont pas étalonnés de la même manière et qu'ils peuvent être affectés par des incertitudes expérimentales plus ou moins importantes, ils offrent donc des

tendances parfois distinctes avec des résultats difficilement comparables d'une étude à l'autre. La présente recherche consiste donc en premier lieu à s'appuyer sur les résultats issus de la littérature en vue de définir des tendances génériques via l'application d'une procédure faisant appel à la méthode d'additivité des groupements structuraux de Cohen et Benson (1993). Cette approche consiste à déterminer sous forme de facteurs de contribution les pouvoirs suivant de groupes fonctionnels constitutifs des différentes molécules de carburant considérées. Les facteurs de contribution, alors déduits suite au traitement conjoint des différentes bases de données, peuvent être normalisés et moyennés afin d'en déduire des pouvoirs suivant propres aux groupements structuraux présents au sein de toutes les molécules étudiées dans les différentes bases de données existantes (TSI, OESI, YSI et FESI). Une telle étude permettra ainsi de mieux appréhender les tendances croisées de la littérature concernant l'aptitude des hydrocarbures à générer des suies tout en identifiant les espèces nécessitant d'être davantage étudiées (car ne faisant pas partie des bases de données antérieurement construites) pour mieux comprendre leur effet intrinsèque. C'est grâce à ce travail que des composés pourront être mis en évidence en vue d'être ultérieurement analysés via le FESI et ce en ayant recours à une approche de mesure améliorée qui sera appliquée dans un prochain travail de thèse sachant que le principe de cette approche et les premières étapes de sa mise en œuvre ont été étudiés dans le cadre de cette maîtrise.

Ainsi, le chapitre 1 de ce mémoire sera consacré à une revue de littérature qui explicitera les concepts clés associés au processus de combustion générant des suies, à la quantification de leur émission par LII et à la caractérisation du pouvoir suivant des divers carburants. Les différentes notions ainsi que les résultats d'analyse issus de la littérature y seront présentés dans l'optique de faire émerger des tendances contradictoires de même que les analyses à approfondir en vue de définir plus finement le contexte théorique de la présente recherche.

Le chapitre 2 décrira l'analyse du pouvoir suivant à l'aide de la théorie d'additivité des groupements structuraux.

Le chapitre 3 sera dédié à la mise en place de la technique d'auto-compensation, notamment aux détails de la théorie et des critères de sélection du matériel qui sous-tendent l'application de cette technique.

Enfin, dans le chapitre 4, les conclusions tirées de cette étude seront présentées et des perspectives seront esquissées afin de poursuivre cette recherche.

CHAPITRE 1

REVUE DE LA LITTÉRATURE

1.1 Revues des carburants et des biocarburants

Un tour d’horizon des différents carburants et biocarburants communément rencontrés va être effectué dans cette section. Leur processus de fabrication, leurs propriétés physiques et thermodynamiques générales ainsi que l’influence de ces propriétés sur la combustion au sein des moteurs et sur l’émission de polluants et de gaz à effet de serre seront mis en évidence et comparés. Cette étude illustrera en outre l’impact majeur des différences de propriétés des carburants sur leur comportement en combustion.

1.1.1 Carburants conventionnels

Les carburants examinés dans cette étude sont des carburants dits conventionnels, car ceux-ci sont largement utilisés dans le domaine des transports (automobile, aviation, etc.) : essence, gazole (ou carburant Diesel) et kérosène. Ces carburants ne sont pas des composés purs à proprement parler, mais des mélanges de centaines voire de milliers d’hydrocarbures tels des alcanes, des cycloalcanes, des alcènes et des aromatiques (Wallington et al., 2005, Pitz & Mueller, 2010) auxquels s’ajoutent des additifs. Ces additifs sont destinés à modifier le comportement des carburants dépendamment de leur application (Guibet, 1997). Ces types de carburants sont tous issus de la distillation du pétrole brut (Figure 1.1), mais proviennent de différentes coupes de distillation dont les composés sont caractérisés par des températures d’ébullition qui leur sont propres.

Les fractions les plus légères correspondent à des espèces gazeuses à température ambiante dont le contenu en carbone s’étend de C_2 à C_4 (éthane, propane et butane). Les composés associés à l’essence sont inclus dans un intervalle allant de C_4 à C_{12} alors que ceux liés au gazole correspondent à l’intervalle C_{10} à C_{24} (Wallington et al., 2005). Les composés de distillation les plus lourds, solides à température ambiante, sont constitués de résidus (*fuel-*

oil) impliqués dans l'élaboration d'huile de lubrification, bitumes ou carburants lourds (Owen & Coley, 1995).

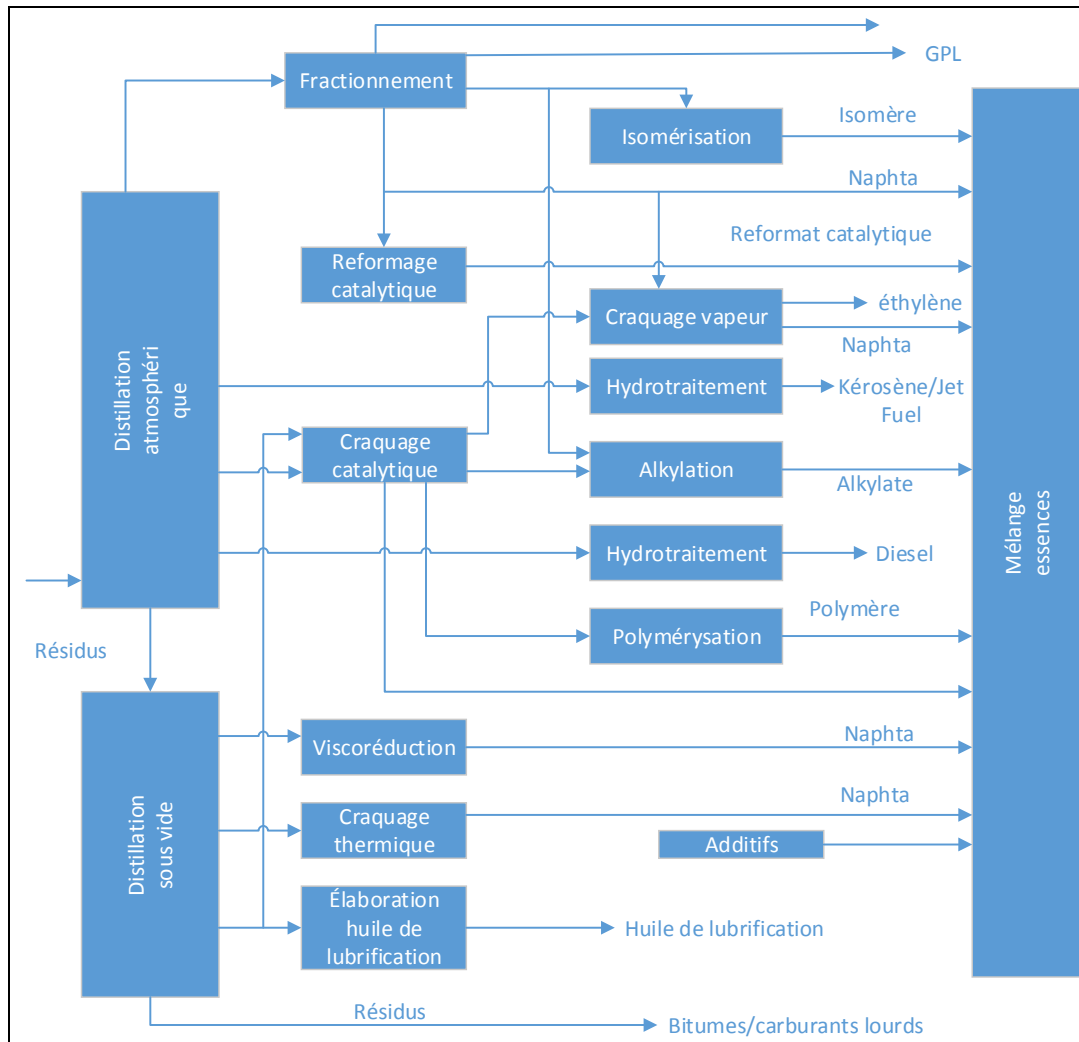


Figure 1.1 Étape de raffinage du pétrole brut (adapté de Owen & Coley, 1995, p.33)

Le naphta distillé composé d'alcane, de naphènes et de composés aromatiques subit par la suite des étapes de craquage (thermique ou catalytique) destinées à convertir les produits les plus lourds. C'est au cours de ce processus que se forment de nouveaux composés aromatiques et qu'apparaissent les oléfines qui offrent des propriétés d'amélioration des carburants, notamment des essences (effets anti-clicquetis, vitesse de flamme plus élevée par

rapport aux alcanes) (Wallington et al., 2005, Owen & Coley, 1995). Une autre série de traitements est nécessaire en vue d'améliorer la qualité des produits obtenus. Une étape de reformage catalytique permet d'accroître les propriétés anti-cliquetis du mélange soit en convertissant des naphènes en aromatiques par déshydrogénation, soit par isomérisation d'alcanes ou enfin par déhydrocyclisation d'alcanes en naphènes. Un processus d'alkylation visant à augmenter l'indice d'octane fait réagir des paraffines et des oléfines pour former des paraffines ramifiées. Une étape d'isomérisation puis de polymérisation qui combine des oléfines légères en oléfines plus lourdes précède des processus de traitement finaux destinés à rendre les carburants utilisables. Ces processus de finition visent à éliminer des contaminants du mélange tels que des composés soufrés (thiol, sulfure d'hydrogène) et des espèces acides (acide naphénique par exemple) ce qui permet ainsi de se débarrasser des odeurs et d'augmenter la stabilité du mélange. L'extraction par solvant permet de précipiter ou de dissoudre les impuretés du mélange (Owen & Coley, 1995). L'hydrodésulfuration aboutit grâce à l'ajout d'hydrogène dans le mélange, à la réduction de sa teneur en soufre qui est réputé pour encrasser les systèmes de traitement des émissions polluantes et avoir un effet corrosif au niveau de la chemise des moteurs. Le mélange d'hydrocarbures obtenu est éventuellement enrichi par des additifs. Ceux-ci sont destinés à modifier le comportement des carburants du point de vue par exemple de la stabilité (amines et phénols), plus précisément en limitant l'oxydation des hydrocarbures qui ont tendance à former de la gomme ou en désactivant les métaux favorisant cette oxydation de nature à affecter l'indice d'octane dans le cas des essences. Certains additifs sont utilisés pour la distribution des carburants et ont un effet biocide (composés à base de bore, d'amines, etc.), antistatique (composés au chromium) ou *antifouling* au niveau des injecteurs (amine). D'autres additifs servent à améliorer la combustion en augmentant l'indice de cétane pour les carburants Diesel (composés peroxydés ou à base de nitrates) ou l'indice d'octane pour les essences (Methyl Tert Butyl Ether, MTBE). Dans le cas d'un moteur à allumage commandé, le potassium permet d'améliorer l'ignition induite par l'étincelle au niveau de la bougie d'allumage réduisant ainsi les ratés à l'allumage et les émissions polluantes à l'échappement. Enfin, les additifs peuvent participer à l'amélioration de la lubrification (amine pour les moteurs à allumage commandé, acides gras pour les moteurs Diesel (Goodrum et al., 2004)).

Le Tableau 1.1 récapitule les principales caractéristiques des carburants issus du processus de raffinage et qui sont largement utilisés dans le domaine du transport à savoir l'essence, le gazole et le kérosène. L'essence alimente les moteurs à allumage commandé équipant des véhicules terrestres légers (voitures, motos) et certains moteurs aéronautiques (essence de type *avgas*). Une essence européenne type contient approximativement 36% de composés aromatiques, 31% d'alcane ramifiés, 19% d'alcènes, 8% d'alcane, 3% d'éthers et 3% de cyclo alcane. Une essence distribuée aux États-Unis contient approximativement 30 % de composés aromatiques, 45% d'alcane ramifiés, 5% d'alcènes, 5% d'alcane, 11% d'éthers et 4% de cyclo-alcane (Battin-Leclerc, 2007). Le critère de performance associé à un tel carburant est l'indice d'octane qui représente la résistance du carburant à l'auto-inflammation. C'est pourquoi les composés aromatiques, les alcane ramifiés et les alcènes qui présentent des propriétés anti-cliquetis notables (Mc Allister et al., 2011, Owen & Coley, 1995, Wallington et al., 2005) possèdent les plus fortes proportions dans les essences. Le gazole par son caractère moins raffiné est principalement utilisé pour des véhicules lourds à faible régime moteur dans le domaine routier, ferroviaire et maritime pour lesquels la qualité du carburant est moins critique (Goodger, 1975, Independent Statistics & Analysis U.S. Energy Information Administration, 2018). Un gazole type contient 31% de paraffines légèrement ramifiées (1 ou 2 groupes méthyl), des cycloalcane à 1 ou 2 cycles comportant des groupes alkyl (24 % d'alkyl cyclohexane, 15% d'alkyl décaline (Battin-Leclerc, 2007)), 10% d'alkylbenzène et 20% de composés naphthénoaromatiques polycycliques. Son critère de performance principal correspond à son indice de cétane qui caractérise la capacité du carburant à l'auto-inflammation. Enfin le kérosène est plutôt employé dans le transport aérien (Goodger, 1975). Le critère de performance réside dans sa capacité à émettre peu de dépôts influençant les émissions radiatives au sein des chambres de combustion et des turbines. Ceci explique en particulier la teneur stricte en aromatique des kérosènes pour limiter les émissions de suie.

Tableau 1.1 Caractéristiques des carburants pétroliers à usage courant (d'après Heywood, 1988, Owen & Coley, 1995, Guibet, 1997, Engineering ToolBox, 2009, Goodger, 1975)

	Essence	Gazole	Kérosène
Formule équivalente	$C_{8,26}H_{15,5}/C_{7,76}H_{13,1}$	$C_{10,8}H_{18,7}$	composés C_{10} à C_{14}
PCI massique (kJ/kg)	43300	42600	42900
Densité	0,72-0,78	0,87	0,82
Température ébullition	25-225 °C	190-380 °C	170-270 °C
Enthalpie de vaporisation (kJ/kg)	380	375	251
Indice Octane (IO)/Indice Cétane (IC)	82-92 (IO)	40-55 (IC)	*

L'un des avantages à utiliser un moteur à allumage par compression alimenté au gazole par rapport à un moteur à allumage commandé alimenté en essence, outre la durée de vie, le meilleur couple de sortie, est la plus faible consommation de carburant et par conséquent des émissions de CO_2 moindres (de 20 à 30% plus faible) (Wallington et al., 2005). Ceci résulte entre autres des propriétés du gazole, qui malgré un PCI massique légèrement inférieur à celui de l'essence, affiche un PCI volumique supérieur en raison de sa plus grande densité. Or c'est ce dernier paramètre qui conditionne pour un encombrement donné l'autonomie d'un véhicule (Wauquier, 1995). D'autre part, cette plus faible consommation s'explique par un plus important taux de compression des moteurs Diesel, améliorant ainsi l'efficacité thermodynamique du cycle associé. Enfin le fonctionnement du moteur à allumage par compression en mélange globalement pauvre favorise cette faible consommation de carburant. Néanmoins, les modes d'injection et de combustion du moteur Diesel (qui se rapprochent du comportement d'une flamme de diffusion) entraînent une plus grande émission de particules de suie ainsi que de NO_x (Wallington et al., 2005). Enfin, en tenant compte du fait que le nombre d'atomes de carbone présents dans la molécule de carburant affecte de manière croissante la propension à émettre des suies (Calcote & Manos, 1983, Ladommatos et al., 1996), il n'est pas insensé d'observer que la tendance à générer des suies

du gazole est plus forte (Manente et al., 2009, Callen et al., 2011) que celle associée à l'essence.

1.1.2 Carburants oxygénés et biocarburants

Les carburants oxygénés sont eux aussi composés d'atomes de carbone formant différentes structures moléculaires caractéristiques. Ils contiennent toutefois au moins un atome d'oxygène ce qui les distingue des carburants usuels. Selon la position et le type de groupement fonctionnel oxygéné envisagé dans la structure du carburant, diverses catégories émergent parmi lesquelles figurent :

- les alcools caractérisés par la présence d'un groupement hydroxyle (OH) lié à un carbone de la chaîne moléculaire du carburant,
- les aldéhydes qui contiennent un groupe carbonyle (CO) situé en extrémité de chaîne carbonée,
- les cétones pour lesquelles la localisation du groupe carbonyle exclut les extrémités de la chaîne carbonée,
- les éthers au sein desquels un atome est lié à deux atomes de carbone (C-O-C),
- les esters qui intègrent un groupement carboxylique (un groupe carbonyle lié à un atome d'oxygène) (CO-O) tout comme les acides carboxyliques.

Bien évidemment une molécule de carburant peut partager plusieurs des caractéristiques précitées. Il est toutefois important de préciser que certains des composés organiques oxygénés simples évoqués ci-dessus (à l'instar des aldéhydes, des cétones et des acides carboxyliques) n'interviennent pas vraiment en tant que constituant de carburant, mais plutôt en tant que produit d'oxydation présent en faibles proportions dans les gaz d'échappement (Guibet, 1997). Les biocarburants correspondent souvent à des carburants oxygénés (abstraction faite des biogaz, qui seront peu abordés dans le cadre de ce mémoire) issus de la conversion de la biomasse. Ce type de carburants, bien que faisant l'objet de controverses en raison de certains verrous techniques et économiques (Scarwell, 2013), constitue une alternative prometteuse aux hydrocarbures conventionnels. Les principaux carburants

renouvelables correspondent au bioéthanol, au biodiesel ou Diesel vert (*green diesel*) et aux bio-huiles. Ces biocarburants se répartissent en trois générations, chacune caractérisée par des matériaux de base, procédés de transformation et molécules finales distinctes. Le bioéthanol est destiné à se substituer partiellement voire totalement à l'essence, mais cette dernière option implique des changements majeurs au niveau du moteur notamment en raison du plus faible pouvoir calorifique des alcools, une utilisation de matériaux plus résistants à la corrosion, des changements au niveau du circuit d'injection afin de limiter la formation de bulles de vapeur et l'ajout d'additifs limitant l'encrassement et favorisant l'évaporation (principalement lors des démarrages à froid) (Nag, 2008). Le bioéthanol peut aussi être employé comme réactif avec l'isobutylène dans l'élaboration de l'éthyl tertio butyl éther (ETBE) (Naïke et al., 2010, Coley & Owen, 1995). La matière première destinée à l'élaboration du bioéthanol est issue de la biomasse. Elle correspond à des substances riches en sucre (betterave, canne à sucre, fruits, etc.) ou riches en amidon et généralement issues de récoltes (maïs, blé, orge, pomme de terre, etc.) et enfin à toute matière lignocellulosique (déchets forestiers et agricoles, culture dédiée de peupliers, de saules, pailles, etc.). Les deux premiers types de matières premières se réfèrent à la première génération de biocarburants et présentent l'inconvénient de concurrencer la production agricole destinée à l'alimentation en plus de favoriser l'appauvrissement des sols et la déforestation (Droulers, 2009, Cheneval et al., 2012). Quant à la production d'éthanol par le biais de matière lignocellulosique provenant de la biomasse, celle-ci est reliée à la 2^{ème} génération de biocarburants qui s'avèrent ainsi être plus durables (Nigam & Singh, 2011). L'élaboration du bioéthanol est décrite au sein de la Figure 1.2. Le meulage à sec ou humide (*dry* et *wet mill*) permet de rendre exploitable l'amidon contenu dans les végétaux (Shelley, 2006, Nag, 2008). L'amylose et l'amylopectine, deux polymères du glucose constituant l'amidon, sont ensuite hydrolysées (hydrolyse acide ou enzymatique) au cours d'une étape de liquéfaction et de saccharification qui aboutissent à l'obtention du glucose. Dans le cas de l'exploitation de matière lignocellulosique (2^{ème} génération) riche en sucre (en général 75% de la paroi cellulaire végétale est constituée de polysaccharides (Pauly et al., 2008)) la cellulose et l'hémicellulose qui forment des polymères de sucres (xylose, mannose, galactose et glucose pour

l'hémicellulose ; glucose pour la cellulose) sont ensuite hydrolysés (hydrolyse acide ou enzymatique) fournissant des sucres exploitables lors de la suite du procédé de fabrication.

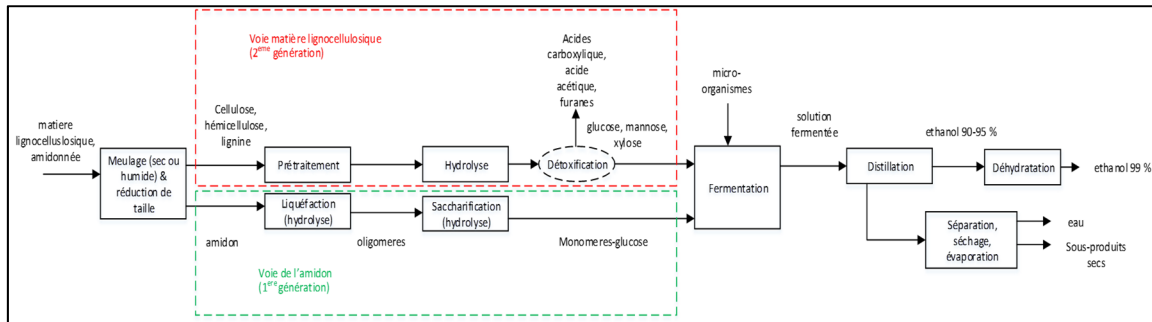


Figure 1.2 Processus de fabrication du bioéthanol (d'après Drapcho et al., 2008)

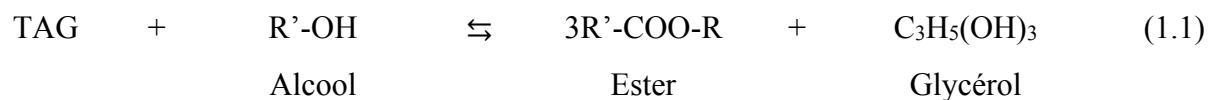
Néanmoins, la cellulose et l'hémicellulose étant initialement résistantes à l'attaque enzymatique, une étape de prétraitement est requise (Nag, 2008, Naik et al., 2009). C'est un processus de fermentation des sucres obtenus qui produit l'éthanol. Les agents de fermentation peuvent correspondre à des levures (par exemple *Saccharomyce cerevisiae*), des bactéries (par exemple *Zymomonas mobilis*) voire des champignons (par exemple *Fusarium*). Le produit de fermentation étant un mélange de biomasse provenant des microorganismes, d'huiles et d'autres espèces volatiles, une étape de distillation est nécessaire afin d'obtenir de l'éthanol qui sera éventuellement déshydraté afin d'extraire l'eau contenue dans le mélange (Drapcho et al., 2008). Les caractéristiques physiques principales de l'éthanol sont récapitulées dans le Tableau 1.2. Comparativement à l'essence, l'éthanol possède une plus grande énergie de vaporisation (400 kJ/kg contre 900 kJ/kg) ce qui induit un meilleur refroidissement de l'air d'admission lorsque l'éthanol s'évapore. Ainsi une plus grande masse d'air admise dans le moteur est permise, augmentant la puissance produite et le refroidissement interne du moteur. La vitesse de flamme de l'éthanol étant supérieure à celle de l'essence, la puissance de sortie générée est plus uniforme. La faible volatilité de l'éthanol par rapport à l'essence en fait un carburant plus sécuritaire. Bien que cet alcool présente un plus faible pouvoir calorifique inférieur massique comparé à l'essence, son plus faible ratio stœchiométrique air/carburant (de l'ordre de 1,6) lui permet d'avoir une énergie spécifique et par conséquent une puissance développée par cylindre moteur similaire (Nag, 2008).

Tableau 1.2 Caractéristiques de l'éthanol et du biodiesel (adapté de Nag, 2008 et Drapcho et al., 2008)

	Éthanol	Biodiesel
Formule	$C_2H_5(OH)$	$R-COO-R'$
PCI massique (kJ/kg)	26900	36000-40000
Densité	0,79	0,88
Température d'ébullition	78	*
Enthalpie de vaporisation (kJ/kg)	920	*
Indice Octane (IO)/Cétane (IC)	90-102 (IO) <15 (IC)	48-60 (IC)

Enfin, l'éthanol présente de meilleures propriétés anti-cliquetis ce qui autorise de plus grands ratios de compression améliorant ainsi l'efficacité du moteur et augmentant la puissance fournie (Wallington et al., 2005, Nag et al., 2008). Sur le plan des émissions polluantes, sachant que le ratio C/H est plus faible lors de l'emploi d'éthanol et que les conditions de mélange tendent à être pauvres, le taux de particules fines, d'hydrocarbures imbrûlés et de CO émis est plus faible, alors que celui de CO₂ augmente en raison de l'amélioration de la combustion (Pikunas et al. 2003, Hsieh et al., 2002, Nag et al., 2008). En outre, la plus grande énergie de vaporisation de l'éthanol implique une plus faible température de combustion et par conséquent une moindre production de NO_x thermiques (Nag, 2008). Malgré tous ces effets positifs associés à l'utilisation de l'éthanol, il s'avère que les alcools posent de manière générale des problèmes de transports en pipeline à l'intérieur desquels il absorbe les impuretés et l'eau, mais aussi des problèmes de conservation sur le long terme, notamment au sein des réservoirs dans lesquels une séparation de phase essence/eau/éthanol peut survenir (Nag, 2008, Whims, 2002). En outre l'éthanol n'est pas adapté aux forts taux de compression existant dans les moteurs à compression interne, car il présente un faible indice de cétane. Le biocarburant phare à destination des moteurs Diesel correspond donc aux esters d'huiles végétales appelées biodiesels. Ce type de carburant alternatif est employé tel quel (B100) dans les moteurs à allumage par compression ou en complément du gazole

sans modifications importantes du moteur (Drapcho et al., 2008, Nag, 2008). Le biodiesel est issu des réactions de transestérification ou estérification catalysées en milieu acide ou basique. Le composant de base alimentant ces deux réactions consiste en une huile végétale ou une graisse animale. L'huile est extraite de cultures oléagineuses riches en acide gras dont le contenu carboné se situe entre C₁₄ et C₂₂ (Van Hal et al., 2014) telles que le colza (30% massique d'huile), le soja, (18% d'huile en masse), le tournesol (47%), le palmier à huile (35%). Certaines algues, riches en lipides (jusqu'à 80% en masse (Spolaore, et al., 2006), sont mises aussi à contribution dans le procédé de fabrication des biocarburants de troisième génération. Les micro-algues telles les diatomées et cyanobactéries qui disposent d'une croissance rapide et d'un taux de conversion de l'énergie en biomasse important, sont plus largement cultivées (Van Hal et al., 2014) et ce dans des *raceway ponds* qui permettent de limiter l'encombrement et la contamination extérieure. L'avantage économique de ces deux sources de biodiesel réside dans le fait que les « déchets » générés lors de leur traitement contiennent des éléments nutritifs importants et peuvent être valorisés dans l'industrie alimentaire. La réaction de transestérification (1.1) met en présence un triacylglycérol (TAG) avec un alcool (généralement un alcool présentant une courte chaîne du type méthanol ou éthanol (Van Hal et al., 2014)) ce qui induit la création d'un diacylglycérol et d'un ester. Ce processus de libération d'ester est réitéré jusqu'à ce qu'il ne reste plus que du glycérol (Drapcho et al., 2008, Naik et al., 2010).



La réaction d'estérification consiste en une réaction réversible entre un acide gras libre, qui déterminera par la suite certaines propriétés de l'ester final, avec un alcool (2).



Le principal inconvénient de cette voie de production du biodiesel est l'apparition de réactions de contamination dans le cas d'une catalyse en milieu basique (Naik et al., 2010, Drapcho et al., 2008, Kulkarni et al., 2006). La première consiste en la réaction

d'estérification inverse c'est-à-dire en l'hydrolyse de l'ester. La seconde réaction parasite est une réaction de saponification.

Comme suggéré précédemment, deux modes de catalyse existent : la catalyse en milieu basique et la catalyse en milieu acide. La catalyse en milieu basique qui s'appuie en général sur l'utilisation de potasse caustique (hydroxyde de potassium) ou de soude caustique (hydroxyde de sodium) est employée pour des huiles neutres ou pauvres en acides gras libres. Les avantages de ce type de catalyse sont une température d'opération raisonnable (50 °C) qui permet en outre de réduire la viscosité des huiles traitées et un meilleur taux de réaction (rapport de 10^3 relativement à une catalyse acide), le tout a un coût limité. Néanmoins comme précisé, ce type de réaction favorise les réactions parasites. La catalyse acide utilise généralement de l'acide sulfurique ou chlorhydrique et nécessite une température d'opération plus élevée (100 °C). Elle est surtout efficace dans le traitement des huiles riches en acides gras telles que les huiles usagées de cuisine ou les graisses animales, car elle permet de mener simultanément la réaction de transestérification et d'estérification. Outre l'acide gras qui affecte les propriétés de l'ester, l'alcool utilisé dans l'élaboration du biodiesel possède aussi une influence. Les alcools les plus largement employés correspondent au méthanol et à l'éthanol (Demirbas, 2003). Il s'avère que les alcools aux longues chaînes carbonées permettent de produire davantage de biodiesel lors d'une catalyse acide en raison de leur meilleure dilution. Dans le cas d'une catalyse basique, les alcools présentant de courtes chaînes apparaissent plus efficaces (Nye et al., 1983). Du point de vue de la production, celle du biodiesel s'avère plus avantageuse et simple que le raffinage du pétrole destiné à la production de carburant Diesel. En effet, l'extraction des acides gras de la matière première issue de cultures adaptables est simple et peu gourmande en énergie. Les produits d'extraction présentent en outre un caractère stable, sécuritaire et facilement transportable. Sur le plan des performances, l'utilisation du biodiesel pur ou en tant qu'additif au gazole, aboutit à une légère perte de puissance moteur (Xue et al., 2011). Cette perte de puissance est en premier lieu attribuée au plus faible pouvoir calorifique du biodiesel (Aydin et al., 2010, Hazar et al., 2009) qui peut s'expliquer par une diminution du rapport H/C (Wauquier, 1998). Une plus grande viscosité et densité du biodiesel sont aussi susceptibles d'expliquer cette

perte de puissance (Utlü & Koçak, 2008). En effet, ces deux paramètres affectent la pénétration ainsi que l'atomisation du jet à l'injection et par conséquent le déroulement de la combustion dans un moteur à allumage par compression (Dernotte, 2012). D'autre part, la meilleure lubrification induite par l'utilisation du biodiesel entraîne un meilleur rendement effectif du moteur, une plus faible usure des pièces mécaniques et par conséquent une plus longue durée de vie du moteur (Drapcho et al., 2008, Ramadhas et al., 2005, Xue et al., 2011). En général, une augmentation de la consommation de carburant est relevée lors de l'emploi de biodiesel (Carraretto et al., 2004, Ramadhas et al., 2005) ce qui s'explique par une augmentation du volume de carburant injecté pour compenser la plus faible valeur de PCI volumique. L'augmentation de la viscosité et de la densité a aussi une influence sur la consommation, notamment massique, puisque dans ce dernier cas, la masse de carburant injectée est plus importante pour un volume donné. Quant aux émissions liées à l'utilisation de biodiesel, la diminution du ratio H/C, conjointement à l'augmentation du ratio O/C, entraîne une réduction du taux de particules émises. La disparition du contenu aromatique et soufré des biodiesels est aussi à l'origine de cette diminution (Song et al., 2008). Une tendance similaire est mise en évidence en ce qui concerne les émissions d'hydrocarbures imbrûlés et de CO (Xue et al., 2011, Nag, 2008, Drapcho et al., 2008). Au contraire, l'utilisation de biodiesel promeut les émissions de NO_x (augmentation pouvant atteindre 9% dans le cas du Biodiesel par rapport à des carburants pétroliers (Szybist et al., 2005)). Néanmoins, ces émissions ainsi que les précédentes peuvent être réduites en modifiant le phasage d'injection du biodiesel (Ali et al., 1995, Drapcho et al., 2008).

Pour terminer cet aperçu des différents biocarburants, il reste à évoquer la voie des huiles (bio-huiles, Diesel vert) qui implique l'extraction de celles-ci par différents procédés physiques comme le pressage ou la distillation. À ceux-ci s'ajoutent des procédés thermochimiques comme la liquéfaction en présence de solvant, la pyrolyse rapide dont les produits sont directement employés dans des turbines, des fournaies ou des moteurs Diesel dans le cas du Diesel vert qui est obtenu après hydrotraitement de l'huile végétale et des procédés chimiques comme l'extraction par solvant (Naik et al., 2010). Leur usage n'est

toutefois que très peu lié au domaine du transport qui nous intéresse au sein de ce mémoire et c'est pourquoi ces types de combustibles ne seront pas davantage décrits ici.

La variété des propriétés des carburants aboutit à une différence notable de comportement lors de leur combustion. Or ce processus de combustion gouverne directement les mécanismes de formation des polluants et plus particulièrement des particules de suie. La limitation de ces émissions polluantes nécessite d'appréhender les mécanismes qui régissent la formation des particules de suie. C'est l'objet de la prochaine section qui décrit les étapes de formation, mais aussi d'oxydation des suies.

1.2 Formation des suies

Les particules de suie sont des structures lamellaires nanométriques riches en carbone organisées en agrégats (dont la taille est de l'ordre de la centaine de nm) composés de particules primaires (ou sphérules de diamètre compris entre 5 et 50 nm). Au fur et à mesure de leur vieillissement, ces structures tendent à voir leur contenu en hydrogène diminuer de sorte que ce dernier ne représente plus que 1% de la masse des suies en fin de maturation (Bladh, 2007). De plus, ces particules s'imprègnent d'espèces volatiles hydrocarbonées ou soufrées. Les suies se forment au sein de flammes de prémélange ou de diffusion, caractérisées par un mélange riche (du moins localement) associé à un ratio C/O théorique supérieur à 1 (0,5-0,8 en pratique) (Heywood, 1988). Ce dernier paramètre est défini comme le rapport du nombre d'atomes de carbones sur celui d'oxygène dans le mélange réactif constituant les flammes de prémélange ce qui permet de prendre en compte le contenu oxygéné éventuel des carburants. Au début du processus de combustion et sous l'effet de la haute température régnant au sein de la flamme, les réactifs sont convertis en fragments (radicaux, éthylène, acétylène, etc.) suite à des réactions de pyrolyse bi/unimoléculaires. Certains de ces fragments sont par la suite oxydés pour former du mono/dioxyde de carbone. Quant aux autres fragments qui ne sont pas oxydés, notamment dans le cas d'un mélange riche caractérisé par une richesse supérieure à 1 et donc par un déficit d'oxygène, ils finissent par se combiner au cours d'une série de mécanismes réactionnels complexes pour finalement

former des particules de suie. Le bilan d'émission de suies est le résultat d'une compétition entre la formation des particules de suie au sein même de la flamme et leur éventuelle oxydation. C'est ainsi que le processus cinétique de formation / « consommation » des suies peut être appréhendé par la combinaison du mécanisme chimique en phase gazeuse qui gère la structure de la flamme et de la dynamique d'évolution des particules de suie (Appel et al., 2000). Cette séquence de mécanismes peut être décomposée en quatre étapes majeures : la formation des précurseurs de suie, leur nucléation, la croissance des particules et leur oxydation (*cf.* Figure 1.3).

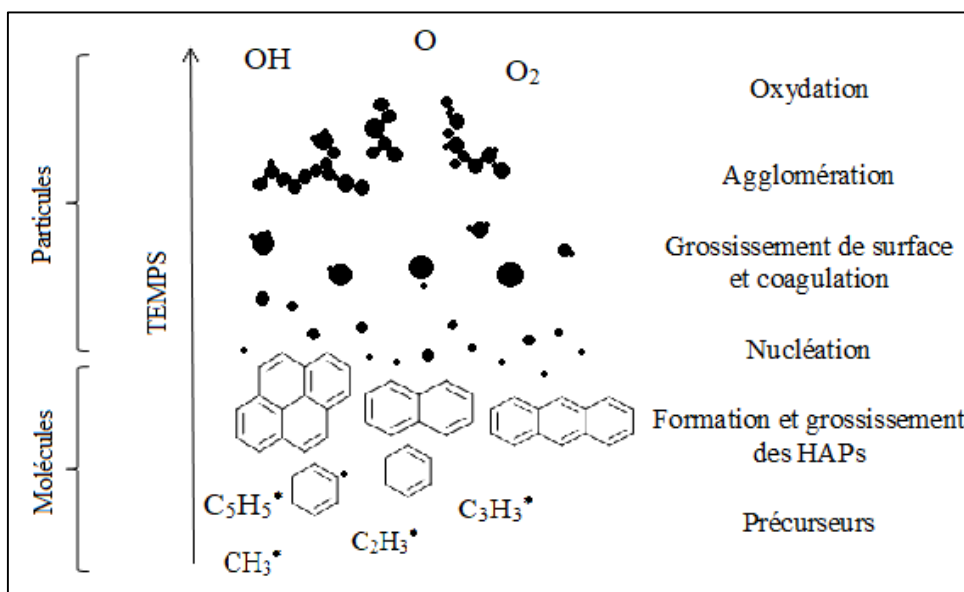


Figure 1.3 Mécanisme de formation des particules de suie (d'après Bockhorn, 2011)

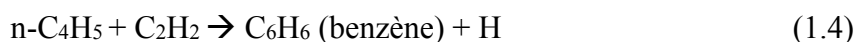
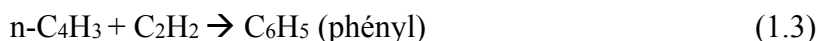
1.2.1 Génération des précurseurs de suie

La genèse des particules de suie implique de nombreuses espèces telles que des poly-acétylènes (Bonne et al., 1965), des espèces ioniques (Calcote et al., 1990), des HAPs (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques), de l'éthylène ou du 1,3 butadiène. Il est néanmoins généralement admis que les HAPs sont les principales espèces à l'origine des particules de suie.

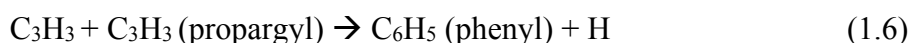
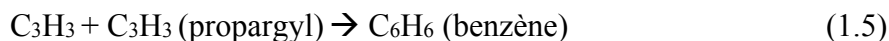
1.2.1.1 Formation des premiers cycles aromatiques

Ce processus constitue une étape critique dans le mécanisme de formation des suies et s'appuie sur de très nombreuses réactions intermédiaires. Il génère des radicaux phényle et du benzène, deux sous-produits nécessaires à la formation des HAPs.

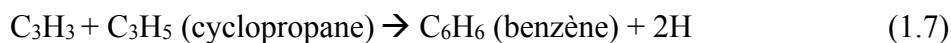
L'acétylène, en forte proportion au sein des flammes, représente un des tout premiers précurseurs de suie issue de la combustion incomplète du carburant et intervient dans les réactions suivantes avec les radicaux but 1-ène-3-ynyle (C_4H_3) et but-1,3-diène (C_4H_5) :



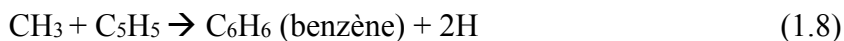
La seconde réaction mise en évidence par Bittner et Howard (1981) joue quant à elle un rôle significatif à faible température. Les radicaux C_4H_3 (but 1-ène-3-ynyle) et C_4H_5 (but-1, 3 diène) se stabilisent toutefois rapidement en leurs deux isomères respectifs : l'iso- C_4H_3 (2-dehydro-buta-1-ène-3-yne) (Walch, 1995) et l'iso- C_4H_5 (2-dehydro-buta-1, 3 diène). Ces deux réactions restent alors limitées par le défaut de $n-C_4H_3$ et $n-C_4H_5$ en présence dans le milieu réactionnel selon (Miller & Melius, 1992). Ces auteurs privilégient plutôt la réaction de combinaison du radical propargyle (Appel et al., 2000, Frenklach, 2002) au caractère stable :



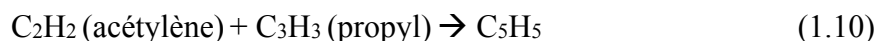
Les radicaux propargyle (C_3H_3) sont aussi susceptibles d'intervenir dans une réaction avec le cyclopropane (C_3H_5) (McEnally et al., 2006) :



Une autre voie réactionnelle implique par ailleurs les radicaux méthyle (CH_3) et cyclopentadienyl (C_5H_5) :



Enfin, le caractère abondant de l'acétylène et le caractère stable du radical propyl sont en mesure de favoriser la réaction produisant un radical cyclopentadienyl via la réaction :



À l'issue de cette réaction, le cyclopentadiène C_5H_5 peut se transformer en composé aromatique selon les équations (1.8) ou (1.9) (Frenklach, 2006).

Ces mécanismes réactionnels menant à la formation de composés aromatiques (benzène, phényle) puis à la formation de particules de suie, ne sont cependant pas exhaustifs. Sous des conditions thermodynamiques particulières, certains processus peuvent devenir dominants. C'est par exemple le cas de la cyclisation à haute pression de composés aliphatiques en C_6H_x .

1.2.1.2 Formation et croissance des HAPs

Suite à la création des premiers cycles aromatiques, une voie prépondérante de formation/croissance des HAPs intervient via le mécanisme HACA (Hydrogen Abstraction C_2H_2 Addition) (Frenklach, 2002) qui peut éventuellement faire suite à une première réaction de croissance.

Le mécanisme HACA, suggéré initialement par Frenklach & Wang (1991), correspond à une répétition séquentielle des deux réactions suivantes :





où A_i correspond à une molécule aromatique.

La première étape du mécanisme HACA consiste en la création d'un site actif qui se traduit par la conversion de manière réversible d'un composé aromatique en un radical. La présence d'un activateur, qui dans des conditions de flammes ou de tubes à chocs est un atome d'hydrogène H, conduit en fait à la rupture d'une liaison C-H de l'espèce aromatique et à l'extraction de l'atome d'hydrogène correspondant (Frenklach, 2002). Lors de la seconde étape du mécanisme HACA, une molécule d'acétylène se lie au radical formé précédemment au niveau de son site actif. Parmi les mécanismes faisant intervenir la conversion d'un composé aromatique en un radical susceptible de grossir, le mécanisme décrit par l'équation (1.11) apparaît dominant en raison de sa rapidité. Néanmoins c'est l'ajout de l'acétylène qui détermine l'importance du mécanisme HACA dans la croissance des HAPs. Des réactions autres que le mécanisme HACA interviennent au bénéfice de la croissance des aromatiques au sein desquelles l'acétylène n'intervient pas initialement. Ces réactions dépendent plus spécifiquement du carburant utilisé. Par exemple lors de la combustion du benzène, la réaction du radical phényl avec le benzène produit du biphenyl engendrant par la suite du pyrène par l'ajout de deux molécules d'acétylène (Frenklach et al., 1986). Une autre réaction de croissance qui suit la formation des premiers cycles aromatiques correspond à la réaction (1.9) citée précédemment et faisant intervenir le cyclopentadiène. Suite à cette étape, les HAPs nouvellement formés vont poursuivre leur croissance jusqu'à donner les premières particules de suie à l'issue d'une étape de nucléation.

1.2.2 Nucléation

C'est au cours de ce processus de transition que les particules primitives de suie vont apparaître. Cette étape est décrite par trois voies théoriques possibles (Wang, 2011) [16]. La première consiste en la croissance de structures planes formées de HAPs qui vont prendre une forme incurvée. Cependant dans le contexte du mécanisme HACA, cette voie est

négligeable en raison de sa lenteur (Frenklach, 2002, Wang, 2011). Les deux autres voies de nucléation suggèrent que la dimérisation des HAPs constitue l'étape initiale de la nucléation (Wang, 2011, Frenklach & Wang, 1990). La seconde voie de nucléation, fait quant à elle intervenir un phénomène de coalescence physique au cours duquel les structures planes de HAPs de tailles modérées (par exemple de type pyrène ou coronène) s'organisent en empilements. Dans ce cas, la dimérisation des HAPs est rendue possible grâce à des interactions électrostatiques (Herdman & Miller, 2008). La dernière voie possible de nucléation repose sur l'existence de réactions chimiques entre HAPs, menant à des structures tridimensionnelles réticulées (Richter & Howard, 2000). Les structures aromatiques sont alors liées entre elles par des liaisons de type aliphatique. Ce processus résulte de la présence d'atomes d'hydrogène H au sein de la zone de flamme qui promeuvent la formation de radicaux (*H-abstraction*). Toutefois, ce mécanisme est relativement limité au niveau de la zone post-flamme où la concentration en hydrogène H est trop faible pour amorcer la réaction de nucléation. Comme soupçonné par certains auteurs (Wang, 2011, Zhang et al., 2014), la formation des particules de suie s'appuie sur la présence de liaisons de type covalente entre les HAPs. En réalité, l'élément clé associé à la formation de clusters de HAPs réside dans la présence de radicaux stabilisés par résonnance. La stabilisation par résonnance est en fait liée à la réduction de l'énergie potentielle associée à l'entité chimique induite par la délocalisation de ses électrons. Ces radicaux réagissent rapidement avec des espèces hydrocarbonées pour produire des complexes qui favorisent la croissance des *clusters* de HAPs et la formation de nouveaux radicaux stabilisés par résonnance, propageant ainsi le mécanisme de croissance (Johansson et al., 2018). À la suite de ces deux voies de nucléation, les dimères formés interagissent entre eux par collision pour former des polymères de plus en plus complexes (trimères, etc.) (Frenklach & Wang, 1990, Frenklach, 2002).

1.2.3 Croissance des particules

Une fois les premières particules de suie formées, celles-ci vont poursuivre leur croissance structurale en suivant deux mécanismes : la croissance de surface relevant de la chimie et la croissance par coagulation associée à des phénomènes physiques de collision entre particules.

Au cours de la croissance de surface, la quantité de suie croît, mais le nombre de particules reste constant. Selon une base empirique (Haynes et al., 1982), le taux de croissance par surface qui suit une loi cinétique du premier ordre est généralement considéré comme étant proportionnel à la surface de réaction et à la concentration d'hydrocarbures, notamment l'acétylène qui est perçu comme la principale espèce réactive (Moriarty et al., 2000). Dans les faits, le processus HACA est de nouveau impliqué, mais ici l'addition d'acétylène est modélisée via une seule étape irréversible avec une dépendance accrue à la température permettant de rendre compte du changement morphologique au niveau de la surface des particules. Dans cette situation, le captage d'un atome d'hydrogène contribue à rendre la surface des particules réactive en les couvrant de radicaux (Frenklach, 2002). Ainsi la baisse de concentration des atomes d'hydrogène au sein du milieu ainsi que l'existence d'un équilibre de la phase gazeuse tendent à limiter ce type de croissance (Frenklach et al., 1986)

Quant au phénomène de croissance par coagulation, celui-ci est caractérisé par une quantité de suie constante alors que le nombre de particules diminue. Ce mécanisme est piloté par la collision et la coalescence de particules de suie entre elles. À noter que le phénomène de collision peut aussi impliquer un HAP et une particule de suie via un processus de condensation.

À l'issue de cette croissance, les particules alors devenues matures s'agglomèrent sous forme de structures fractales appelées agrégats. Ces structures, de tailles comprises entre 10 nm et 1 μ m dans le cas de flammes turbulentes de diffusion (Koylu et al., 1995), présentent une distribution étendue (correspondant généralement à une loi log-normal) du nombre de particules primaires qui les constituent. La dimension fractale des agrégats, qui fait le lien entre le rapport du rayon de giration de l'agrégat sur le diamètre particulaire et le nombre de particules primaires contenues dans ce dernier (Jullien & Botet, 1987), est alors retenue pour caractériser les agrégats et est compris entre 1,7 et 1,9 (Michelsen et al., 2015). Ce paramètre est en effet relativement indépendant du type de carburant et des flammes employés (Koylu et al., 1995). Différentes voies tentent d'expliquer le processus aboutissant à l'agglomération des particules primaires sous forme d'agrégats (Frenklach, 2002). Une première explication

est la présence de matière visqueuse autour des particules de suie dont la fusion est limitée par le temps lorsque le diamètre particulaire augmente. La seconde explication considère que la sphéricité des particules de suie résulte d'un déroulement simultané du phénomène de coagulation et de croissance de surface. L'arrêt de la croissance de surface entraînerait alors la transition vers les agrégats. Enfin, une dernière possibilité est que la compétition entre la croissance de surface et les différentes collisions qui déterminent le caractère sphérique de la particule serait dominée par la collision impliquant de plus grandes particules. À ce niveau, la croissance de surface n'est plus capable de combler l'espace entre les particules accolées et ainsi lisser l'ensemble formé. C'est alors que les agrégats commencent à se former.

1.2.4 Oxydation

L'oxydation est un phénomène intervenant tout au long de la formation des particules de suie. En réduisant la masse de carbone accumulée, ce phénomène entre en compétition directe avec la croissance des particules de suie (Frencklach, 2002). Une première oxydation est susceptible de se produire au début de la croissance des aromatiques et des HAPs. Le principal agent oxydant est dans ce cas la molécule d' O_2 alors abondamment présente dans cette région située avant la zone de formation des aromatiques. Au-delà de cette zone, la décroissance de la concentration d' O_2 s'explique par son interaction avec les atomes d'hydrogène H aussi impliqués dans le mécanisme HACA. Néanmoins, l'ajout d'une petite quantité de dioxygène peut avoir une influence paradoxale au sein d'un environnement à haute température en favorisant l'effet pyrolytique et par conséquent la création de radicaux, notamment hydrogénés (Frencklach, 2002).

Une seconde oxydation se produit lorsque la particule de suie est formée. Les agents oxydants dépendent de la richesse de la flamme : la contribution à l'oxydation du radical OH sera par exemple plus marquée au sein d'une flamme issue d'un mélange riche alors que dans le cas d'un mélange pauvre, la contribution d' O_2 sera dominante. Dans cette dernière situation, l'oxydation consiste en une fragmentation des agrégats ou des particules sous l'action d'une combustion interne par le dioxygène (Neoh et al., 1984). Quel que soit le type

de mélange air/carburant, la surface des particules de suie se comporte chimiquement de la même façon que les HAPs de taille importante. Celle-ci est couverte de liaisons C-H susceptibles d'être activées et de réagir finalement avec les espèces oxydantes pour former du CO et/ou du CO₂ (Frenklach, 2002).

1.2.5 Limitation de la production des suies par les carburants oxygénés

L'aptitude des carburants oxygénés à réduire les émissions de suie réside en fait dans le changement de la richesse locale du mélange combustible/comburant. En effet, bien que la diminution de la richesse par l'ajout de composés oxygénés se traduise d'une part par un dégagement de chaleur favorisant la production de radicaux, accentuant la conversion de l'éthylène en acétylène et de CO en CO₂, elle se traduit d'autre part par une réduction dans le milieu réactionnel du nombre d'atomes de carbone susceptibles de réagir pour former les précurseurs de suie. Ces atomes de carbone sont dans les faits remplacés par des groupes C-O moins enclins à se dissocier lors de la combustion ce qui réduit finalement la production de précurseurs de suie (Westbrook et al., 2006). Dépendamment de la structure des composés oxygénés, d'autres phénomènes (décarboxylation dans le cas des esters par exemple) sont susceptibles d'intervenir, mais seront évoqués plus spécifiquement lors de l'analyse effectuée au sein du chapitre II.

1.3 Indices de pouvoir suitant

La compréhension et la prédiction de la propension à former des suies d'une large gamme de carburants implique d'être en mesure d'estimer leur aptitude à générer des nanoparticules carbonées lors de leur combustion. Pour ce faire, divers indices de pouvoir suitant ont été développés, chacun présentant des caractéristiques pertinentes, mais aussi des limites.

1.3.1 Le Smoke Point

Le *Smoke Point* (SP) se définit comme étant la hauteur maximale (en millimètre) atteinte par une flamme de diffusion non suitante générée par une lampe à mèche lors de l'application

d'une méthode standardisée (ASTM International, 2018). Autrement dit, cette terminologie renvoie à la condition de transition sous laquelle une flamme laminaire de diffusion non suitante commence à suiter par la moindre augmentation du débit de carburant (Li, 2012). L'inverse de ce paramètre sert depuis longtemps à déterminer le pouvoir suitant d'un carburant relativement à la situation expérimentale et aux modes opératoires employés (Minchin, 1931, Clarke et al., 1946). L'un des enjeux associés au *Smoke Point* est son lien avec le rapport de la puissance radiative émise sur la puissance thermique totale libérée par une flamme de diffusion turbulente ou laminaire (Markstein, 1988). Or le transfert radiatif possède une influence significative sur la propagation et la croissance des incendies ainsi que sur les performances des systèmes associés de près ou de loin au phénomène de combustion (chaudière, chambre de combustion, mais aussi turbines, etc.). D'autre part, le *Smoke Point* intervient dans la détermination du taux de formation des suies (Beji et al., 2008, Lautenberger et al., 2005), notamment parce qu'il est associé à la fraction stœchiométrique du mélange air/carburant comme mis en évidence dans le modèle de Beji et al. (2008). Enfin le *Smoke Point* est associé au maximum de fraction volumique de suies et donc à la quantité de suies produites au sein de la flamme (Kent, 1986). Deux principales limitations du *Smoke Point* apparaissent néanmoins. La première, d'ordre conceptuel, est que le *Smoke Point* ne tient pas compte de l'influence de la masse moléculaire du carburant sur la hauteur de flamme. Sur le plan expérimental, la procédure de mesure du *Smoke Point* est affectée par l'incertitude liée au jugement de l'état de la flamme par l'expérimentateur, particulièrement pour des carburants très suittants (par exemple des aromatiques qui ont un faible *Smoke Point*) (Watson et al., 2013, McEnally et al., 2007). Certaines voies d'amélioration de la mesure du *Smoke Point* ont été proposées impliquant l'étude de la hauteur de flamme en fonction du débit massique de carburant consommé (Olson et al., 1985) à l'aide de la combinaison d'une balance analytique de grande précision et d'un système d'analyse d'image qui révèle la présence d'un point d'inflexion caractéristique de la hauteur de flamme en fonction du débit de carburant prélevé (et donc brûlé) lors de l'apparition du *Smoke Point* (Watson et al., 2013). Ces méthodes permettent de réduire les incertitudes des mesures et d'accroître la reproductibilité de celles-ci.

1.3.2 Le Threshold Sooting Index

Calcote & Manos (1983) ont normalisé le *Smoke Point* à l'aide du *Threshold Sooting Index* (TSI), dans le but d'étendre les bases de données de pouvoir suitant de carburants et de les rendre comparables entre elles. Le TSI quantifie le comportement suitant des carburants en fixant à 0 la valeur de TSI du carburant le moins suitant, en l'occurrence l'éthane, et à 100 la valeur de TSI du carburant le plus suitant qui correspond au naphtalène. Le TSI offre l'avantage d'introduire le poids moléculaire MW qui permet de prendre en compte l'augmentation du *Smoke Point* avec l'augmentation de cette propriété intrinsèque du carburant testé. Cette tendance est en fait liée à l'augmentation de la quantité d'oxygène nécessaire à la combustion d'un volume donné de carburant au sein de la flamme avec l'augmentation du poids moléculaire (Calcote & Manos, 1983, Barrientos et al., 2013, Michin, 1931). En tenant compte de ce dernier aspect, le TSI est défini comme suit :

$$TSI = a \cdot \frac{MW}{SP} + b \quad (1.13)$$

où a et b correspondent à des constantes spécifiques au dispositif expérimental et permettent de calibrer le dispositif expérimental aux valeurs préexistantes de TSI des carburants, MW le poids moléculaire du carburant testé et SP le *Smoke Point* mesuré. Un aspect notable de cet indicateur de pouvoir suitant est que le TSI d'un mélange de carburants est régi par une règle d'additivité (Gill & Olson, 1984) du type :

$$TSI_{mélange} = \sum_i X_i \cdot TSI_i \quad (1.14)$$

avec X_i la fraction molaire de l'espèce i et TSI_i son TSI associé.

Cependant plusieurs limitations liées à un tel indicateur peuvent être mises en évidence. Premièrement, l'étalonnage du TSI se fait arbitrairement entre 0 et 100, intervalle qui inclut

la plupart des carburants, mais en exclut certains qui affichent un TSI négatif, engendrant ainsi une incohérence physique et des problèmes pour les modèles numériques (Li et al., 2012). L'introduction de MW en tant qu'approximation du ratio du débit volumétrique d'air sur le débit volumique de carburant à la stœchiométrie n'est pas nécessairement pertinente (Calcote & Manos, 1983, Barrientos et al., 2013, Li et al., 2012), en particulier pour les composés oxygénés (Barrientos et al., 2013). En effet, deux carburants au pouvoir suitant comparable n'ont pas obligatoirement le même TSI. C'est le cas par exemple du n-Propylbenzène et du m-Xylène dont les flammes de diffusion possèdent le même débit massique et le même *Smoke Point* (respectivement $0,28 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$ et $0,7 \text{ cm}$), indiquant une tendance à suiter similaire des deux carburants. Néanmoins, leur TSI calculé respectif diffère l'un de l'autre (47,6 contre 42,0) (Olson et al., 1985).

1.3.3 L'Oxygen Extended Sooting Index

C'est en tenant compte des limitations évoquées ci-dessus dans le cas du TSI que Barrientos et al. (2013) ont proposé l'*Oxygen Extended Sooting Index* (OESI) :

$$OESI = a' \cdot \frac{\left(n + \frac{m}{4} - \frac{p}{2}\right)}{SP} + b' \quad (1.15)$$

où a' et b' sont des constantes déterminées en fonction du dispositif de mesure alors que n , m et p représentent respectivement le nombre d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène présents dans la molécule de carburant de formule générique $C_nH_mO_p$. Cette combinaison de valeurs au numérateur, en remplacement de MW , rend mieux compte du ratio stœchiométrique du débit volumétrique d'air sur le débit volumique de carburant. Une telle caractérisation du pouvoir suitant permet en outre de mieux appréhender le comportement suitant des composés oxygénés tout en donnant des résultats comparables à ceux obtenus dans le cas du TSI pour les carburants non-oxygénés (Barrientos et al., 2013).

1.3.4 Le Yield Sooting Index

McEnally & Pfefferle (2007) ont introduit le *Yield Sooting Index* (YSI) qui s'appuie sur la détermination de la fraction volumique maximale de suies mesurée au sein d'une flamme de diffusion de méthane dopée avec 400 ppm (Mc Enally & Pfefferle, 2007) ou 1000 ppm (McEnally & Pfefferle, 2011) du carburant à tester. Son expression suit une relation du type :

$$YSI = C \cdot f_{v,max} + D \quad (1.16)$$

avec $f_{v,max}$ la fraction volumique maximale de suies et C, D des constantes qui dépendent du système de mesure mis en œuvre. Le YSI est calibré de manière différente en fonction de la quantité de dopant ajoutée. Selon les auteurs, cet indicateur de pouvoir suitant autorise une plus grande précision et objectivité concernant la caractérisation des carburants, en particulier les aromatiques et autres carburants très suittants, comparées à celles du TSI. En effet l'incertitude affectant les résultats du YSI est estimée à $\pm 3\%$ (Mc Enally & Pfefferle, 2009) contre $\pm 7-15\%$ pour le TSI (McEnally & Pfefferle, 2007). D'une part cet indicateur se fonde sur la mesure de $f_{v,max}$ par incandescence induite par laser (ou LII (cf. section 1.4)) qui est plus précise que l'estimation du *Smoke Point* en plus d'être directement associée aux émissions effectives de suies. D'autre part le choix du méthane comme élément de base de la flamme et le choix de la concentration du dopant rendent l'évaluation de $f_{v,max}$ précise. En effet la faible propension du méthane à générer des suies est telle que l'ajout d'une petite quantité de dopant aboutit à un changement notable de quantité de suies produite dans la flamme. L'ajout en faible concentration de l'espèce dopante dans une flamme de méthane tend à rendre compte du comportement de l'additif au sein d'un environnement de combustion composé d'alcanes qui sont les constituants majoritaires de nombreux carburants raffinés (Mc Enally & Pfefferle 2009, 2011). Enfin, cette faible adjonction de dopant dans la flamme de méthane permet de caractériser finement l'effet chimique du carburant sans soucis d'influences indirectes induites par une modification de la température, du temps de résidence ou de la concentration de radicaux lors d'un ajout plus conséquent de la molécule à analyser. Cependant, cet indicateur apparaît moins performant pour saisir le pouvoir suittant de carburants introduits en plus forte concentration (Li et al., 2012) justement par la

disparition des bénéfices impliqués par le faible dosage du carburant à tester tel qu'évoqué plus haut. De plus, le méthane, bien que présentant les avantages susmentionnés, ne permet pas de reproduire des conditions chimiques similaires à celles rencontrées lors de la combustion de carburants réels complexes (contenant notamment des espèces aromatiques) ce qui peut tendre à générer des tendances contradictoires à celles observées au sein de systèmes de combustion usuels.

1.3.5 Le Fuel Equivalent Sooting Index

Le *Fuel Equivalent Sooting Index* (FESI), proposé par Lemaire et al. (2015a), par sa définition même s'adresse à la caractérisation des composés oxygénés tout en fournissant des résultats similaires au TSI dans le cas de composés non oxygénés. Cet indicateur offre la particularité d'évaluer le comportement suivant d'un additif présent en différentes proportions dans un carburant de base comme le gazole, l'essence ou leurs substituts. Par conséquent, le FESI permet de distinguer et de mettre en valeur les effets synergétiques rencontrés dans des environnements de combustion représentatifs des carburants ainsi que les phénomènes de limitation de la tendance à suiter induits par les additifs, à savoir l'effet chimique et l'effet de dilution. La mesure du pic de fraction volumique de suies au sein d'une flamme de diffusion standardisée issue de l'inflammation d'un spray de carburant et la connaissance des fractions molaires des différents constituants du mélange oxydé conduisent à la détermination du FESI :

$$FESI = \frac{A \cdot pf_v - \sum_k X_k \cdot TSI_k}{X_{unknown}} \quad (1.17)$$

avec X_k la fraction molaire de chacun des constituants de base du mélange, TSI_k leur TSI respectif, $X_{unknown}$ la fraction molaire du carburant à tester (l'additif) et A une constante imposée par le dispositif expérimental et déterminée de telle sorte que les valeurs de FESI des composés non-oxygénés correspondent au TSI de ces mêmes composés. Enfin pf_v représente le pic de fraction volumique de suies au sein de la flamme mesuré par LII. Les concentrations des additifs oxygénés (12, 25 et 50% dans Lemaire et al., 2015a) mis en jeu

n'impliquent pas une perturbation suffisante des températures de flamme pour affecter la fraction volumique maximale de suies pf_v (l'ajout de carburants oxygénés dans un mélange IDEA (un surrogate du gazole composé de 70 vol% de n-décane et de 30 vol% d' α -méthyl-naphtalène) n'entraînant en effet qu'une décroissance de température de 1,13% comparée à la température de flamme d'IDEA pur). Toutes ces caractéristiques du FESI prises en compte entraînent alors une incertitude globale de l'ordre de $\pm 4,2\%$. Cet indicateur a récemment été utilisé et confronté aux émissions de particules mesurées à l'échappement d'un moteur à allumage commandé alimenté avec des mélanges d'essence et d'oxygénés à 4 carbones. Il a alors été démontré que cet indicateur était le plus à même à rendre compte des tendances observées lors des essais moteurs notamment par rapport au TSI ou au OESI (Lemaire et al., 2019). Ceci dit et au vu de la littérature relative au FESI, il convient d'étoffer le nombre de carburants à caractériser (aromatiques, aldéhydes, cétones, esters, éthers, furanes avec un nombre varié d'atomes de carbone) dans le but de se servir de cet indicateur comme principal indice de caractérisation des pouvoirs suivants des carburants oxygénés et alimenter ensuite les bases de données utiles aux outils de prédiction.

La fraction volumique de suie étant un paramètre fondamental intervenant dans certains des indicateurs de pouvoir suivant cités précédemment, notamment le FESI, l'usage d'une méthode expérimentale performante est nécessaire à sa quantification. C'est pourquoi l'emploi de la méthode d'incandescence induite par laser est proposé. Une approche de mesure par auto-compensation est en outre étudiée en tant que voie d'amélioration de la méthode actuellement mise en œuvre.

1.4 Utilisation de la technique d'incandescence induite par laser

L'Incandescence Induite par Laser (ou *Laser Induced Incandescence* (LII)) correspond à une méthode expérimentale consistant à chauffer à l'aide d'un laser des particules ayant une forte capacité d'absorption de l'énergie lumineuse ainsi qu'une certaine capacité à emmagasiner de la chaleur. Portées à une température au-delà de 2500 K (Schulz et al., 2006), ces particules émettent un rayonnement thermique (émission de type corps gris) qui évolue par la suite au

cours du temps au gré des phénomènes gouvernant le refroidissement des particules. Il est possible de mesurer et analyser les signaux à l'aide d'outils expérimentaux et théoriques adéquats afin de tirer des informations sur les suies. L'un des grands avantages de cette méthode est son caractère non intrusif vis-à-vis du milieu expérimental (notion valide jusqu'à une certaine limite d'application qui correspond à l'apparition du phénomène de sublimation des suies). Dans ce contexte, la LII convient alors à la caractérisation des particules de suie qui sont générées lors de la combustion incomplète de molécules de carburants.

1.4.1 Bilan d'énergie et de masse d'une particule de suie et signal LII

Comme évoqué ci-dessus, le point de départ de la LII consiste à exposer à un rayonnement laser les particules générées au sein d'un environnement en combustion. Par leurs propriétés d'absorption du rayonnement, comparables à celles d'un corps gris (Schulz et al., 2006, Michelsen et al., 2015, Smallwood, 2008), l'énergie interne des particules (et par conséquent leur température) va augmenter pour atteindre une température généralement comprise entre 2500 et 4000 K (voire davantage lorsque la sublimation est activée). Dans ces conditions, plusieurs processus physiques vont entrer en jeu et compenser cet accroissement d'énergie interne. Cette évolution peut être appréhendée à l'aide de différents modèles qui décrivent tous un bilan d'énergie et de masse appliqué aux particules de suie. Ce bilan est de la forme générale suivante (Michelsen, 2015, Schulz et al., 2006, Liu & Snelling, 2007) :

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q}_{abs} + \dot{Q}_{rad} + \dot{Q}_{cond} + \dot{Q}_{subl} + \dot{Q}_{autre} \quad (1.18)$$

où U est l'énergie interne d'une particule de suie, $\dot{Q}_{abs}$ la puissance laser absorbée par la particule, $\dot{Q}_{rad}$ la puissance radiative émise par la particule, $\dot{Q}_{cond}$ la puissance transmise par conduction aux gaz environnants, $\dot{Q}_{subl}$ la puissance extraite par le phénomène de sublimation qui survient à une température supérieure à 4000 K alors que $\dot{Q}_{autre}$ comprend les autres flux de chaleur potentiellement impliqués par les mécanismes d'émission thermoionique (émission d'électrons par un corps solide amené à haute température (Schroff, 2006), d'oxydation ou d'*annealing* (Michelsen, 2003, 2015). En raison de la sublimation et

de l'oxydation, il convient de prendre en compte la réduction de masse de la particule contrôlée par ces phénomènes. Par exemple, le bilan de matière associé à la sublimation est de la forme : $\frac{dM}{dt} = -\pi d_p^2 \cdot N_v \cdot \frac{M_v}{N_A}$ où M_v est la masse moléculaire moyenne des espèces gazeuses sublimées, N_v le flux moléculaire du carbone sublimé et N_A le nombre d'Avogadro (Smallwood, 2008, Bladh, 2007). La Figure 1.4 récapitule ces phénomènes qui influencent l'énergie interne des particules de suie. Le rayonnement thermique émis par une suie à haute température, bien que négligeable par rapport aux autres flux d'énergie dans des conditions de pression ambiante et pour des puissances laser élevées (Smallwood, 2008, Schulz et al., 2006, Will et al., 1996) est de première importance parce qu'il correspond au signal mesuré par le dispositif d'acquisition de type photomultiplicateur ou caméra intensifiée et pulsée (Michelsen et al., 2015).

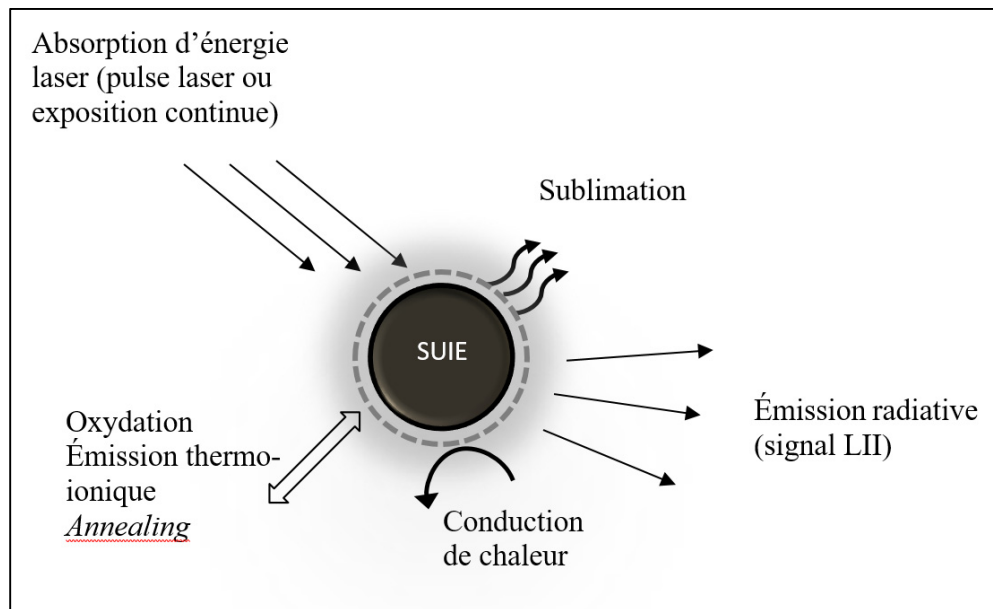


Figure 1.4 Mécanismes gouvernant le chauffage et le refroidissement d'une particule de suie lors du processus LII

Cette émission des particules de suie peut être modélisée par la loi de Planck modifiée par l'émissivité associée à la particule de suie. Il est important de noter que la plupart des modèles s'appuient sur l'hypothèse de Rayleigh ou l'approximation de Rayleigh-Debye-

Gans relative aux agrégats fractaux (RDG-FA). La première hypothèse, valable pour des particules de diamètre d_p et une longueur d'onde λ tels que $\frac{\pi \cdot d_p}{\lambda} \ll 1$ (inférieur à 0,3 en pratique), permet de négliger la diffusion au détriment de l'extinction totale et ainsi de relier l'extinction à l'absorption dont le coefficient correspond alors à la combinaison de la fonction d'absorption, du diamètre particulaire et de la longueur d'onde. Or d'après la loi de Kirchhoff relative au rayonnement, le coefficient d'absorption K_{abs} et l'émissivité ε sont égales (Schulz et al., 2006) et ont pour expression : $K_{abs} = \varepsilon = \frac{4\pi d_p E(m)}{\lambda}$ où d_p est le diamètre de la particule de suie, $E(m)$ la fonction d'absorption, m le coefficient de réfraction dépendant de λ la longueur d'onde d'émission/absorption (Bladh, 2007, Michelsen et al., 2007, Smallwood, 2008, Schulz, 2006). Quant à la théorie RDG-FA valable pour $\frac{\pi d_p}{\lambda} < 0,5$ et pour des tailles d'agrégats N_p de 300 à 500 particules, elle consiste à considérer les agrégats comme des structures subdivisées en particules de suie qui répondent au critère de Rayleigh et à considérer que la diffusion par ces particules ainsi que les interactions entre elles sont négligeables. Ainsi l'influence des agrégats sur l'absorption et l'émission lumineuse se réduit à la somme des contributions de chacune des particules les constituant (Smallwood, 2008, Schulz et al., 2006). Ainsi le flux radiatif émis à la longueur d'onde λ par une particule de suie portée à une température T est de la forme :

$$P_p = \frac{8\pi^3 c^2 \cdot h}{\lambda^6} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h \cdot c}{\lambda \cdot k \cdot T}} - 1} \cdot d_p^3 \cdot E(\lambda) \quad (1.19)$$

Cette expression reflète la contribution de la particule de suie au signal LII qui sera explicité ultérieurement.

1.4.2 Potentiel de la LII

La LII est une méthode performante tant du point de vue de sa résolution spatiale que temporelle qui couvre des champs d'application assez vastes.

1.4.2.1 Champs d'application

Cette méthode permet de couvrir l'étude de particules au sein de nombreux types de flammes telles que des flammes de diffusion, des flammes issues de spray et des flammes prémélangées. La LII peut aussi bien être appliquée à des flammes qui présentent un régime d'écoulement laminaire qu'à celles caractérisées par un régime turbulent. Des études peuvent en outre être menées au sein ou à l'échappement (Case & Hofeldt, 1996) de dispositifs plus complexes tels que des moteurs dont des moteurs Diesel à injection indirecte (émettant davantage de particules que les moteurs à essence) et plus récemment les moteurs à injection directe, des moteurs à allumage commandé (Bladh, 2007) ou des dispositifs expérimentaux similaires (cellule de combustion Diesel (Ryser et al., 2009), tube à chocs (Stark et al., 2003)). Enfin la LII trouve même une application au sein d'un volume d'air atmosphérique ou d'une entité autre que l'air (plasma, semi-liquides, etc.) et pour des plages de pression très variables (Michelsen et al., 2015).

1.4.2.2 Utilisations de la LII

Weeks et Duley (1974) furent parmi les premiers à avoir exposé des particules à un rayonnement laser dans le but d'en tirer des informations sur la taille desdites particules. Plus tard, Eckbreth étudia plus en détail le phénomène d'incandescence des particules de suie au sein d'une flamme de diffusion de propane pour mettre en évidence ses effets sur les signaux de diffusion Raman. Melton est toutefois le premier à avoir proposé d'utiliser la LII en vue de déterminer la fraction volumique des suies à l'aide de l'intégration temporelle du signal LII. Sa mise en œuvre a pu souffrir d'erreurs expérimentales, notamment par la présence de sources d'interférences induites par l'excitation laser à 260 nm. En effet les HAPs présents dans pratiquement tout environnement en combustion, possèdent une large bande d'absorption dans le domaine de l'ultra-violet UV et une large bande d'émission fluorescente dans le domaine du visible (Zizake et al., 1996, Tait & Greehalgh, 1992). Cette fluorescence est significative pour une excitation laser ayant une longueur d'onde de l'ordre de 248 nm. Son spectre correspondant couvre par exemple dans le cas du fluoranthène une bande spectrale allant de 420 nm à 600 nm, une bande de 430 à 550 nm pour les composés à six

anneaux aromatiques imbriqués et se situe autour de 300 nm pour le naphthalène (Zizak et al., 1996).

De nombreux auteurs (par exemple Smallwood, 2008, Bladh et al. 2009, 2011 et antérieurement Distasio et al. (1994)) se sont ensuite appuyés sur la LII pour quantifier en temps réel la température des particules de suie par la pyrométrie à deux couleurs qui consiste à extraire la température des particules en déterminant le rapport des signaux mesurés à deux longueurs d'onde de détection différentes et en se basant généralement sur une hypothèse concernant le rapport de la fonction d'absorption $E(m)$ des suies à ces deux longueurs d'onde. La compréhension des mécanismes gouvernant l'absorption et le refroidissement des particules permettent autrement, à l'aide d'un modèle, de déterminer l'histoire thermique des particules au cours du processus LII. Il est par ailleurs aussi possible de caractériser la température de la flamme par un traitement mathématique avec une régression non linéaire multidimensionnelle où il est question de minimisation d'erreur entre un signal mesuré et modélisé (Lehre et al., 2003).

Une des autres applications de la LII concerne la détermination du diamètre des suies. Will et al. (1995, 1996), en étudiant une flamme de diffusion d'éthylène à pression atmosphérique, s'y sont initialement attelés en employant la LII à résolution temporelle. Leur méthode repose sur la mesure du signal LII en deux instants différents situés après le pulse laser. Le premier instant est ainsi pris quelques dizaines de nanosecondes après l'excitation laser de façon à éviter toute interférence avec des signaux de fluorescence (Schulz et al., 2006) tandis que la seconde acquisition se fait bien plus longtemps après (plusieurs centaines de nanosecondes en particulier pour une large distribution de la taille des particules (Will et al., 1996, Schulz et al., 2006)). Le rapport des signaux acquis à ces deux instants permet alors de déduire la taille des particules en se basant sur l'hypothèse que le signal LII est proportionnel en première approche au diamètre des particules* et que la distribution de taille des suies en un point de la flamme est étroite (Will et al., 1996) (*le signal LII étant en effet représentatif du processus de refroidissement des particules, il est de fait directement associé à la dimension caractéristique du corps impliqué dans les processus de transfert de chaleur). Dans

la même perspective, l'étude du taux de décroissance par refroidissement du signal LII au cours du temps en lien avec le diamètre des particules est communément menée (Bladh et al., 2009, Smallwood et al., 2008) à l'aide d'un système de mesure en temps réel. Plus largement, l'attention est portée sur la distribution statistique de la taille des particules. Pour cela, Filippov et Roth (1996) ont mesuré au cours du temps le signal LII qui s'exprime sous la forme d'une intégrale des émissions radiatives des particules présentes au sein du volume exposé au rayonnement laser pondérées par une densité de distribution de la taille des particules. Ces auteurs déduisent alors cette distribution de taille en résolvant numériquement l'équation de Fredholm du premier type correspondante $J_\lambda(t) = \int_{d_{pmin}}^{d_{pmax}} K_\lambda(d_p, t) f(d_p) dd_p$ où J_λ correspond au signal mesuré en une longueur d'onde λ , f à la fonction de distribution du diamètre particulaire d_p et K_λ une fonction connue impliquant l'émission radiative issue des particules ainsi que l'étendue de la flamme étudiée). Toutefois, l'étude de la notion de rayon de seuil (rayon de particules tel que celles dont la taille est inférieure contribuent à moins de 10% du signal LII total), montre que son évolution au cours des 200 premières nanosecondes varie très peu d'une distribution de particules à une autre et que par conséquent sans l'hypothèse préalable d'un type de distribution avec ces différents paramètres, il est impossible d'élucider la question de façon précise (Schulz et al., 2006). D'une manière plus intuitive, il est aisé de concevoir que la somme de fonctions exponentielles (représentant chacune le signal d'une particule isolée) donne une fonction exponentielle (représentant le signal LII global), quelle que soit la forme de la distribution. La plupart des auteurs emploient alors une loi log-normale. Avec une telle hypothèse, Lehre et al., (2003) dans le cadre d'études portant sur des flammes pré-mélangée d'acétylène à basse pression et à pression atmosphérique, se sont appuyés sur une régression non linéaire multidimensionnelle en vue de déterminer les paramètres de diamètre moyen et de variance. Reste à noter que l'examen du diamètre de Sauter peut aussi être utilisé pour mettre en évidence un lien entre la valeur de celui-ci et le taux de décroissance initial du signal LII (Liu et al., 2006). Un grand nombre de travaux s'appuient toutefois plutôt sur la correspondance entre la température des suies mesurée et celle calculée pour différents paramètres de distribution (Smallwood 2008, Bladh et al., 2009, etc.).

De manière similaire, la LII peut être employée pour la détermination de la taille des agrégats de suie ainsi que leur distribution. Les agrégats comme définis précédemment correspondent à une combinaison des suies entre elles pour former une structure impactant le refroidissement par effet bouclier, effet d'autant plus important que l'envergure et la distribution de ces agrégats sont grandes (Liu et al., 2006). La détermination de ces paramètres d'agrégats est notamment entreprise par *Continuous Wave-Laser Induced Incandescence* ou CW-LII qui se base sur les mêmes processus physiques que la LII telle que décrite ci-dessus (i.e. avec emploi d'une source excitatrice pulsée), mais diffère dans sa mise en place expérimentale et dans l'analyse des données. Plus précisément la CW-LII mesure un signal LII large bande issu de particules qui ont traversé pendant une durée de l'ordre de la dizaine de microsecondes un domaine délimité par un faisceau laser délivrant une puissance suffisamment importante pour atteindre la sublimation des particules. Une autre piste d'exploitation de la LII (notamment en mode CW-LII) consiste en la caractérisation de la proportion des composés volatils (*volatile coatings*) s'accumulant autour des particules et des agrégats (Michelsen et al., 2015).

Un autre applicatif de la LII très important concerne la détermination des propriétés physiques des particules de suie, incluant la fonction d'absorption $E(m)$ et le coefficient d'accommodation thermique α lié au transfert de chaleur entre la surface de la particule et les gaz environnants. Ces deux paramètres sont le sujet de nombreuses recherches (Maffi et al. 2011, Bladh et al. 2011, Yon et al. 2011, Lopez Yglesias et al. 2014, Migliorini et al., Snelling et al., 2004), car leur connaissance est nécessaire au traitement et à l'analyse des signaux LII notamment par modélisation.

Enfin la LII est aussi mise à contribution pour caractériser la morphologie des particules et des agrégats à travers l'étude de leur maturité par exemple (Leschowski et al. 2015). Finalement sachant que les mécanismes régissant les phénomènes d'absorption, d'émission et de refroidissement constituent un système multi-variables, la connaissance de l'une de ces variables à l'aide d'une méthode expérimentale indépendante de la LII permet la connaissance des autres. C'est ainsi que la LII est, dans de nombreux travaux, combinée à d'autres méthodes de caractérisation des suies telle la diffusion élastique ou l'extinction.

1.4.3 Méthodologie de mise en œuvre de la LII

La quantification des suies par LII repose sur le fait que le signal LII ($SLII$) est proportionnel à la fraction volumique de suies f_v au sein du volume de contrôle sondé. Sous réserve d'une mesure effectuée avec une puissance laser élevée et au moment du pic de température atteint par les particules, Melton (1984) parvient à la relation suivante en se basant sur bilan d'énergie entre le flux d'absorption et le flux de sublimation des particules excitées :

$$SLII \propto n_p \cdot d_p^{3+154/\lambda} \quad (1.20)$$

où λ est la longueur d'onde de détection du signal LII en nanomètre et d_p le diamètre des particules. La fraction volumique de suies qui s'exprime via la relation : $f_v = n_p \cdot \frac{\pi}{6} d_p^3$ apparaît alors dans l'expression du signal LII :

$$SLII \propto f_v \cdot d_p^{154/\lambda} \quad (1.21)$$

De nombreux auteurs, dans le cas de grandes longueurs d'onde de détection et de temps d'acquisition très courts après le passage du pulse laser, avancent une relation de proportionnalité plus ou moins forte entre f_v et $SLII$ (Vander Wal & Jensen, 1998, Quay et al., 2014, De Iuliis et al., 2005). Les éventuels écarts observés concernant la relation de proportionnalité existant entre $SLII$ et f_v s'expliquent entre autres par des disparités de taux de refroidissement des particules ce qui est pris en compte dans l'expression de l'exposant affectant d_p . La valeur de cet exposant implique de considérer plusieurs paramètres expérimentaux et théoriques introduits dans le bilan d'énergie tels que la pression de vapeur des éléments carbonés sublimés (Schulz et al., 2006) issue de l'équation de Clausius-Clapeyron. Cette pression de vapeur constitue en elle-même une source d'incertitudes vu qu'elle dépend de l'espèce carbonée sublimée prise en compte dans les hypothèses. Par exemple le modèle de Michelsen considère les espèces carbonées allant de C_1 à C_{10} dans le cadre de la sublimation alors que le modèle de Dreier-Schittkowski ne prend en compte que les clusters de C_3 (Michelsen et al., 2015). La principale faiblesse de cette approche de la LII

réside dans sa calibration, c'est-à-dire la détermination de la constante de proportionnalité reliant f_v au signal LII. Celle-ci peut être déduite à partir de mesures menées dans des flammes standards dont les fractions volumiques de suies sont connues ou à l'aide de mesures de f_v acquises grâce à une technique de mesure indépendante de la LII telles que l'extinction ou la gravimétrie (Bladh, 2005, Smallwood, 2007). Or ces deux techniques d'évaluation de la fraction volumique présentent chacune des incertitudes qui par conséquent se répercuteront sur les mesures finales obtenues par LII. De plus, la validité de la calibration est susceptible d'être remise en question si celle-ci est menée dans des conditions différentes des conditions d'application de la technique LII (i.e. des flammes différentes par exemple). En effet, le signal LII étant dépendant de nombreuses caractéristiques des suies et des conditions opératoires, la corrélation entre les données d'une source dont la concentration de suies est connue et celles issues du système à caractériser en est aussi affectée. Ces causes de variations de la constante de calibration incluent l'évolution des propriétés optiques des particules de suie, du diamètre des particules et de la distribution de taille correspondante, mais aussi de la taille des agrégats et des composés volatils potentiellement adsorbés en surface (Schulz et al, 2006, Bladh, 2007, Smallwood, 2008). La calibration peut aussi être altérée par des variations des conditions de température, de pression (Bladh, 2007), de l'atténuation du signal LII dans le milieu étudié et de possibles interférences venant d'autres espèces (Smallwood, 2008). Enfin tout changement dans la procédure d'acquisition (tel que la durée et l'instant de l'acquisition) ou du dispositif expérimental (puissance et profil du laser par exemple) peuvent nuire à la calibration s'ils ne sont pas pris en compte (Smallwood, 2008, Michelsen et al., 2015, Bladh et al., 2008).

Snelling a de fait introduit l'*Auto Compensating-LII* dans le but de s'affranchir des limitations ainsi évoquées. Cette approche repose sur une calibration d'intensité absolue du signal LII à l'aide d'une source de luminance ou émittance connue qui permet ainsi le calcul en continu d'une température équivalente des particules par pyrométrie à deux couleurs. Cette température équivalente $T_{mesurée}$, proche du maximum de température des suies (Snelling et al., 2004, Liu et al., 2016) représente la température fictive atteinte par toutes les particules de suie contenue dans le volume de contrôle pour délivrer un signal équivalent à

celui mesuré. La pyrométrie à deux couleurs consiste dans les faits à comparer deux signaux mesurés à des longueurs d'onde différentes pour déduire sous certaines hypothèses l'expression de la température des suies qui s'exprime sous la forme :

$$T_{mesurée} = \frac{hc}{k} \cdot \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right) \cdot \ln \left(\frac{SLII(\lambda_1) \cdot \eta(\lambda_2)}{SLII(\lambda_2) \cdot \eta(\lambda_1)} \cdot \frac{\lambda_1^6}{\lambda_2^6} \cdot \frac{E(\lambda_2)}{E(\lambda_1)} \right)^{-1} \quad (1.22)$$

avec h la constante de Planck, k la constante de Boltzmann, $SLII(\lambda_x)$ le signal LII mesurée à la longueur d'onde λ_x (avec $x = 1$ ou 2 ici), $E(\lambda)$ la fonction d'absorption et $\eta(\lambda)$ la constante de calibration associée au système de détection. C'est à partir de la température des particules de suie que leur concentration peut être déduite via l'expression du signal LII dont la seule inconnue demeure alors f_v :

$$f_v = \frac{SLII(\lambda)}{\eta(\lambda) \cdot w_e} \cdot \frac{\lambda^6 (e^{\frac{h \cdot c}{\lambda \cdot k \cdot T_{mesurée}}} - 1)}{12\pi c^2 \cdot h \cdot E(\lambda)} \quad (1.23)$$

où w_e correspond à l'épaisseur équivalente du laser au sein du volume à étudier et c la célérité de la lumière dans le vide. Cette caractérisation de l'histoire thermique des suies permet de compenser les diverses causes expérimentales de fluctuation du signal LII dues aux variations de pression et de température locale du gaz environnant qui affectent le taux de refroidissement des particules (Bladh, 2007). Cette évolution de la température des gaz peut notamment être liée à la structure même de la flamme (variation spatiale de la richesse le long d'une flamme de diffusion ou propagation du front de flamme dans le cas d'une flamme prémélangée induisant une partition entre zones de préchauffage et de réaction). La variation du signal LII peut aussi être imputée à la fluctuation du profil et de la puissance laser, à l'atténuation du faisceau laser dans le milieu sondé et à la présence d'espèces volatiles, etc. (Smallwood, 2008, Liu et al., 2006). Une conséquence avantageuse de cette prise en compte de l'influence de la variation des paramètres est la possibilité de travailler à faible puissance, limitant ainsi l'importance de la sublimation et les biais associés à la mesure de la fraction volumique de suies et du diamètre des particules.

1.4.4 Déroutement opératoire

Le déroulement opératoire de la AC-LII fait intervenir une étape de calibration qui précède les mesures au cours desquelles plusieurs paramètres sont à prendre en compte de façon à réduire les incertitudes susceptibles de se répercuter sur les résultats. Ces paramètres correspondent principalement au type de profil laser ainsi qu'aux longueurs d'onde de détection du signal LII.

1.4.4.1 Calibration

Dans le cas de la AC-LII, la calibration consiste à déterminer la sensibilité spectrale du système de détection (en l'occurrence des photomultiplicateurs ou des caméras intensifiées et pulsées) via l'évaluation d'un coefficient de calibration obtenu à l'aide d'une source de luminance ou d'émittance connue. La nécessité d'une calibration d'intensité absolue provient du fait que les systèmes de détection ne délivrent qu'un signal relatif du rayonnement issu des particules incandescentes sous forme de tension ou d'intensité électriques. Le facteur de calibration permet alors de relier ce signal issu des particules incandescentes à l'intensité absolue provenant de la source de calibration pour fournir par la suite une mesure quantitative de la concentration des suies.

Si le fondement théorique reste le même pour chacune des études et réside dans la caractérisation du coefficient de calibration égal au rapport du signal mesuré par le système d'acquisition sur la valeur de luminance de la source, différentes dispositions expérimentales de calibration se distinguent, notamment par l'utilisation de sources de calibration différentes. La calibration peut s'effectuer à l'aide d'une lampe à filament de tungstène standardisée (luminance ou exitance déterminée par le fournisseur). Il est en outre possible d'utiliser à la place d'un filament de tungstène une large bande du même matériau (Bladh et al., 2011, Snelling et al., 2005, Maffi et al., 2011) en vue d'obtenir une plus grande surface émettrice donc plus rayonnante et qui plus est, moins sujette aux gradients de température. En effet le gradient de température le long du filament (décroissance de 5% de la température à l'approche des extrémités du filament), et donc le gradient d'intensité lumineuse émise

associé, peut être responsable d'erreurs sur l'évaluation du coefficient de calibration (Smallwood, 2008). En général (Snelling et al. 2005, Smallwood 2008), la calibration de la lampe par le constructeur permet de relier un courant électrique à une température d'émission qui est en fait celle d'un corps noir. Or le filament de tungstène se comporte davantage comme un corps gris avec son émissivité caractéristique ce qui nécessite d'effectuer une opération préalable afin de connaître la température réelle du filament (ou ruban) et ainsi la luminance correspondante. Une autre source de calibration (Snelling et al. 2005, Smallwood, 2008) consiste en une lampe halogène de tungstène entourée d'une atmosphère protectrice et séparée du milieu ambiant par une paroi de quartz dont l'émittance a préalablement été calibrée. En outre, la lampe est combinée à un panneau diffusif ou éventuellement logée dans un module comportant un diffuseur (Bladh et al. 2007, 2009, Lehre et al. 2003) au comportement lambertien qui permet alors de travailler avec une plus large surface émettrice de calibration, plus proche de la surface émettrice correspondant au volume de particules à étudier. Une dernière source de calibration notable est la sphère d'intégration (SI). Une sphère d'intégration est une cavité comportant des ouvertures, généralement trois. Une première ouverture est dédiée à l'entrée du flux lumineux qui subira ensuite une multi-réflexion sur les parois internes de la sphère. Les deux autres ouvertures correspondent à des ouvertures de sortie et peuvent éventuellement intégrer un détecteur photométrique tel qu'un spectromètre (voir Figure 1.5). Les parois internes diffusives (diffusion lambertienne) possèdent un coefficient de réflexion assez élevé (de l'ordre de 95%) rendu possible grâce à l'utilisation de sulfate de baryum (à éviter en atmosphère humide, car ce dernier réagit avec l'eau et affecte alors l'état de surface des parois intérieures), d'or ou de poly-tetra-fluoro-éthylène (Yamamoto & Nakajima, 2007). C'est un dispositif d'émission lumineuse qui tend vers un comportement lambertien en émettant un flux radiatif quasiment uniforme spatialement (en général avec un gradient d'éclairement de l'ordre de 1% (Yamamoto & Nakajima, 2007)) issu de la multi-réflexion d'une source provenant d'une lampe placée au niveau d'une ouverture de la sphère (ou dans certains cas au centre de celle-ci). En résumé, c'est un dispositif qui conserve parfaitement la puissance radiative d'une lampe, mais altère son information spatiale pour en fin de compte fournir en sortie un flux lumineux uniforme.

De la même manière que la lampe combinée à un panneau diffusif précédemment citée, la sphère d'intégration offre une plus grande surface d'émission et autorise ainsi la calibration d'un plus grand volume de mesure.

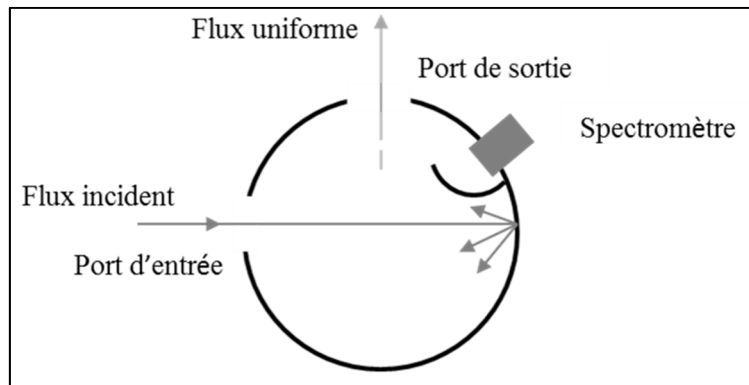


Figure 1.5 Sphère d'intégration utilisée en tant que source lumineuse uniforme

1.4.4.2 Sélection des paramètres opératoires notables

La considération de l'influence puis la sélection des paramètres opératoires sont des étapes fondamentales dans la mise en œuvre du système de mesure et surtout pour la pertinence des résultats obtenus. Le choix des longueurs d'onde de détection est un problème qui affecte le calcul de la température des suies mesurée $T_{mesurée}$ à l'aide de la pyrométrie (1.22) et par conséquent la fraction volumique de suie f_v au sein de la flamme étudiée (1.23). Comme cela apparaît dans (1.22) et (1.23), le rapport des fonctions d'absorption $E(m)$ aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 (avec $\lambda_1 < \lambda_2$) intervient à la fois dans l'expression de $T_{mesurée}$ et dans celle de f_v . Un grand écart entre les longueurs d'onde aboutit à un plus grand rapport des fonctions d'absorption, notamment lorsque les longueurs d'onde de détection λ_1 et λ_2 appartiennent respectivement aux domaines de l'UV et de l'IR. Ce rapport des fonctions d'absorption pour des longueurs d'onde issues de ces domaines spectraux spécifiques tend à diminuer lorsque les particules de suie gagnent en maturité (Lopez-Yglesias, 2014). Selon Snelling et al., (2004), la fonction d'absorption demeure constante (de l'ordre de 0,4) dans un domaine allant du visible à l'IR (à partir de 700 nm selon Migliorini et al., 2011 et ce quel que soit le niveau de maturité des particules de suie) ce qui implique un rapport des fonctions

d'absorption qui tend vers 1. La conséquence du choix des longueurs d'onde dans ces domaines spectraux est alors d'une moindre influence sur le rapport des fonctions d'absorption et donc sur la détermination de $T_{mesurée}$ et de f_v . En outre, une détection aux grandes longueurs d'onde réduirait le phénomène d'auto-atténuation (Lehre et al., 2003) et l'influence de la variation de la taille des particules (Schulz et al., 2006). L'étude de Liu et al. (2008), qui met en avant cette dépendance de $T_{mesurée}$ et de f_v vis-à-vis du choix des longueurs d'onde de détection, omet l'influence des interférences radiatives sur les mesures LII qui constitue un autre critère de sélection à sérieusement considérer. Les interférences radiatives sont majoritairement de trois sortes : celles issues de l'excitation des HAPs, celles résultant de l'excitation de C_2 et C_3 et celles provenant du phénomène de diffusion élastique. Les premiers types d'interférences sont principalement marqués lors d'une excitation dans le domaine de l'UV ou du visible (qui en outre favorisent la photodissociation) et sont moins notables dans l'IR (par exemple pour une excitation de 1064 nm). L'émission parasite issue de C_2 se manifeste sous forme de bandes de Swan aux longueurs d'onde de 468, 516, 550 et 580-620 nm (et survient pour des énergies supérieures à 0,35 J/cm² pour une excitation à 532 nm). L'influence de C_3 est quant à elle représentée par les bandes de Swing survenant pour des énergies supérieures à 1 J/cm² pour une excitation à 1064 nm (Michelsen et al. 2015, Schulz et al., 2006). Ces différentes interférences sont en général de courte durée (LIF < 50 ns, émission C_2/C_3 < 40 ns). De plus, la LIF est minimisée aux hautes températures (Schulz et al., 2006). Quant à la diffusion élastique, elle est plus importante pour une excitation et une détection dans le visible que pour une excitation en IR et une détection dans le visible (Schulz et al., 2006).

Un dernier aspect opératoire important à considérer est le profil laser employé pour chauffer les particules de suie vu qu'il influence significativement le signal LII et les données tirées de celui-ci (Bladh et al., 2009, 2008). Le profil uniforme de type *top-hat* est certainement le plus facile à appréhender et à traiter parce qu'il fournit une puissance uniforme aux différentes particules du volume de mesure qui atteignent ainsi des pics de températures similaires (Schulz et al., 2006, Smallwood, 2008) ce qui permet d'obtenir des résultats plus simples à interpréter. Dans le cas d'un profil non-uniforme et lorsque celui-ci n'est pas pris en compte,

le traitement des signaux LII conduit à une température effective déduite plus importante et donc à une réduction de la fraction volumique de suies estimée (sous-estimation de 10% pour un profil légèrement non-uniforme selon Liu et al., 2016) expliquant ainsi en partie le phénomène d'anomalie de la fraction volumique. Le *top-hat* difficile à réaliser en pratique du fait de sa distorsion lors de la propagation du faisceau laser (Michelsen et al., 2015), offre une certaine indépendance des signaux LII en puissance au-delà d'un certain seuil de puissance (0, 2 J/cm² pour une excitation à 532 nm Schulz et al., 2006) lorsque ceux-ci ne sont pas intégrés sur un intervalle de temps. En revanche pour un signal intégré temporellement, disposition en général utilisée pour mesurer la fraction volumique de suies f_v (Michelsen et al., 2015, Smallwood, 2008), ce type de profil entraîne une relative indépendance du signal à la puissance laser croissante avant d'accuser une décroissance due à l'augmentation du refroidissement par évaporation lors de la sublimation. En pratique, il est davantage recommandé de s'appuyer sur un profil de type feuille Gaussienne dont la partie centrale sera isolée et transmise vers le volume de mesure en un profil final se rapprochant d'un *top-hat* (Michelsen et al., 2015 Smallwood, 2008). Pour des signaux intégrés au niveau temporel, ce type de profil présente une indépendance aux hautes puissances qui s'explique par le fait que la décroissance du signal provoquée par la sublimation au centre du profil est compensée par l'augmentation du signal provenant des particules situées sur le bord du profil. Sans intégration temporelle, la courbe de puissance présente alors une croissance continue (Schulz et al., 2006, Michelsen et al., 2015).

1.5 Synthèse de la revue de littérature

En résumé, cette revue de littérature a permis d'aborder les concepts clés associés à la formation des particules de suie issues de la combustion de différents carburants conventionnels (gazole, essence), mais aussi de carburants non-fossiles à l'instar des carburants oxygénés faisant partie des biocarburants. Tous ces carburants présentent une composition et une structure moléculaire différente impliquant une différence de propension à émettre des suies évaluée à l'aide d'indicateurs de pouvoir suitant. La caractérisation, mais aussi la prédiction de la propension des carburants à former des particules de suie peut être

menée à l'aide d'indicateurs tels que le TSI, l'OESI, le YSI et FESI. Ce dernier indicateur, qui retient l'attention de par sa pertinence à appréhender la propension à suiter des carburants réels, implique la mesure de la fraction volumique de suies f_v par l'intermédiaire de la LII. Un tour d'horizon de la littérature a permis de saisir l'étendue des applications de la LII ainsi que ses modes d'application et les procédures opératoires à approfondir en vue d'une amélioration de la méthode. Enfin cette revue de littérature a mis en évidence les paramètres opératoires importants à prendre en compte dans l'implémentation de la technique LII et le choix de l'équipement associé.

CHAPITRE 2

ANALYSE DU POUVOIR SUITANT D'UNE GAMME ÉTENDUE DE MOLÉCULES VIA LA THÉORIE D'ADDITIVITÉ DES GROUPEMENTS STRUCTURELS

La limitation des émissions de particules de suie lors des processus de combustion implique d'être en mesure de comprendre et de prévoir l'aptitude des carburants à générer des suies. C'est dans ce sens que les indicateurs de pouvoir suitant précédemment identifiés (TSI, OESI, YSI et FESI) ont été développés. Ceux-ci permettent de mieux appréhender l'impact de la composition et de la structure moléculaire des hydrocarbures sur leur propension à générer des suies. L'objectif de ce chapitre est de mettre en œuvre une approche de modélisation reposant sur la théorie d'additivité des groupements structurels pour associer un pouvoir suitant aux différents fragments constituant les molécules présentes dans une large gamme de carburants. Pour ce faire, les bases de données relatives aux indicateurs susmentionnés seront exploitées de manière unifiée. Cette méthode aura ainsi pour fin de rendre possible la prévision de la tendance à former des suies d'un nombre conséquent de molécules, tout en permettant de mettre en évidence des tendances relatives aux différentes classes de molécules (alcools, esters, aldéhydes, etc.) tout en analysant les divergences rencontrées dans la littérature. Cette étude pourra ainsi déboucher sur l'identification de carburants à analyser plus précisément (faute de données précises actuellement disponibles) en ayant recours pour ce faire à la LII en vue d'étendre les bases de données existantes notamment en termes de FESI.

2.1 Méthodologie

2.1.1 Bases de données considérées

Chacune des bases de données utilisées dans le cadre de ce travail se réfère à un indicateur de pouvoir suitant et fournit la valeur de l'indicateur en question pour une série de molécules. La première base de données utilisée porte sur le TSI et est issue des travaux d'Olson et al. (1985). Leur calcul du TSI se base notamment sur la détermination du débit massique de

carburant consommé et mesuré au moment du passage d'une flamme non fumante à une flamme fumante correspondant au *Smoke Point*. Le remplacement du *Smoke Point* par le débit massique de combustible est justifié par le lien de proportionnalité existant entre ces deux paramètres tel que mis en évidence de par la théorie régissant le comportement des flammes de diffusion d'une part et grâce aux mesures d'Olson et al. (2015) d'autre part. Enfin les valeurs de TSI suggérées par ces auteurs sont le résultat d'une moyenne entre les valeurs mesurées et un ensemble de données antérieures tirées de la littérature. Le nombre de molécules issues de la base de données d'Olson et al. (1985) s'élève à 93 incluant 40 alcanes et cyclo-alcanes de type C₂ à C₁₄, ainsi que leurs isomères respectifs, des alcènes (20 molécules allant de C₂ à C₁₈), des alcynes (7 molécules allant de C₂ à C₁₀), des alkyl-benzènes (22 molécules) et des composés naphthaléniques (4 molécules). La seconde base de données considérée, relative à l'OESI, a été proposée par Barrientos et al. (2013). L'OESI de chacune des molécules de cette base a été déduit à partir de mesures de *Smoke Point* effectuées avec des mélanges (50/50) contenant la molécule à tester dans un binaire n-heptane/toluène. La principale raison de cette disposition expérimentale est la présence de molécules volatiles générant des flammes instables à l'instar du 1-pentène, 2-pentanol. L'ensemble des 56 molécules considérées dans le présent travail inclut en plus de composés exclusivement carbonés tels que des alcanes et cyclo-alcanes (9 molécules), des alcènes (2 molécules), des aromatiques (7 composés), des molécules oxygénées telles que des alcools (6), des aldéhydes (4), des cétones (7), des éthers (2), des esters (6) et d'autres composés multi-oxygénés. La base de données relative au YSI est issue quant à elle des travaux de McEnally & Pfefferle (2011) et de Das et al. (2015). Dans les deux études, le YSI a été déterminé en évaluant la quantité de suies maximale émise par une flamme de diffusion de méthane dopée avec 1000 ppm de la molécule de carburant à tester et en fixant le YSI du n-hexane à 0 et celui du benzène à 100. Le premier ensemble traité comporte 265 molécules dont 41 alcanes (parmi lesquels 11 cyclo-alcanes), 37 alcènes (parmi lesquels 4 cyclo-alcènes), 4 alcynes, 18 aldéhydes, 47 alcools, 28 cétones, 42 esters, 18 éthers (dont 5 éthers cycliques) et d'autres composés multi-oxygénés. Le second ensemble (Das et al., 2015) permet de fournir les valeurs de YSI de 20 esters insaturés (C₄ à C₇), diversifiant ainsi les structures moléculaires rencontrées. Quant à la base de données portant sur le FESI (Lemaire

et al. 2015a & 2019) elle intègre 5 alcanes, 2 alcènes, 5 alcools, 2 aldéhydes, 3 cétones, 2 esters et 2 composés aromatiques. Au total, la considération de toutes les bases de données précédemment évoquées offre la possibilité de traiter 391 molécules distinctes (représentées par 461 points de mesure).

2.1.2 Mesures complémentaires de *Smoke Point* en vue d'étendre les données disponibles

En vue d'étoffer les bases de données de pouvoir suivant des molécules oxygénées, des mesures de *Smoke Point* (SP) destinées à être converties en OESI ont été entreprises. L'étude des molécules sélectionnées (10 au total) est assez inédite dans la mesure où elle intègre des furanes (au nombre de 6) qui sont des composés très peu présents dans les bases de données disponibles dans la littérature (seul un furane est relevé dans la base de données proposée par McEnally & Pfefferle (2011)). La liste des furanes étudiés est résumée dans le Tableau 2.1. Outre le fait d'augmenter le nombre total d'occurrences de certains fragments présents dans les molécules considérées au niveau des bases de données décrites en section 2.1.1, la décomposition de ces molécules additionnelles introduit de nouvelles structures moléculaires incarnées par de nouveaux fragments moléculaires rendant plus exhaustive la nouvelle base de données établie (ceci inclut des groupements composés d'un carbone double lié à un atome d'oxygène et un atome d'hydrogène retrouvés au sein du furane et du 2,3 dihydrofurane, un atome d'oxygène lié à deux carbones double comme dans le cas du furane ou du 2,5 dimethyl furane, un carbone lié à un oxygène, un carbone double et deux hydrogènes comme dans le cas du 2,5 dihydrofurane et enfin un atome d'oxygène lié à un carbone double et un carbone simple tel qu'observable au sein du 2,5 dihydrofurane).

Comme expliqué dans la partie 1.3.1, la mesure du Smoke Point d'un carburant consiste à évaluer de manière standardisée (ASTM International, 2018) la hauteur maximale (en mm) d'une flamme non-suitante de ce carburant émise par une lampe à mèche. Le dispositif expérimental standardisé correspondant, connu sous le terme de lampe à Smoke Point est schématisé au sein de la Figure 2.1.

Tableau 2.1 Liste des carburants testés et *Smoke Point* associés

	<i>Smoke Point</i> (mm) – moyenné & corrigé
Acétone	34,99
méthyl-naphtalène	5,59
2,5 diméthyl furane	17,37
Pentane	32,70
Furane	23,30
2,3 dihydrofurane	35,30
2,5 dihydrofurane	32,70
Tetrahydrofurane	28,89
2-méthyl tetrahydrofurane	35,64
iso-octane	39,55

Le carburant introduit dans le réservoir qui constitue le corps de la bougie permet d'imprégner la mèche de la lampe et de générer la flamme de diffusion. Sa hauteur est modifiée à l'aide de la molette de réglage de flamme qui assure le changement de longueur de mèche exposée à l'oxygène de l'air ambiant. La lecture de la hauteur de flamme et plus particulièrement du *Smoke Point* s'effectue à l'aide de l'échelle graduée située en arrière de la flamme de diffusion, c'est-à-dire dans le fond du compartiment de la lampe. La valeur de la hauteur de flamme se lit en observant un alignement du sommet de l'image de la flamme réfléchi sur la surface de l'échelle de graduation avec le sommet de la flamme elle-même, ce qui permet d'éviter toute erreur de lecture due à la parallaxe. Préalablement à toute série de mesures avec les carburants à étudier, il est nécessaire d'avoir recours à une calibration de l'appareil de mesure en déterminant un facteur de correction impliquant le *Smoke Point* de composés et/ou de mélanges de références. Cette étape permet de tenir compte des variations de pression et d'un éventuel changement d'opérateur. Les composés de référence sont le toluène et le 2,2,4-triméthylpentane (iso-octane). Lors des mesures de *Smoke Point* réalisées dans le cadre de ce travail, les combustibles de référence sélectionnés furent l'iso-octane pur ainsi qu'un mélange composé de toluène et d'iso-octane (25 % / 75 %). Ce choix a notamment été dicté par le fait que ces carburants fournissent des valeurs de *Smoke Point* permettant d'encadrer (et/ou de se rapprocher au mieux) des *Smoke Points* de l'ensemble des combustibles considérés dans le cadre de ce travail (i.e. ceux issus des bases de données de la littérature).

Comme spécifié dans la procédure standardisée de l'ASTM International (American society for testing material), il est nécessaire de procéder à trois mesures de *Smoke Point* (SP) donnant des résultats similaires à 0,5 mm près pour un même carburant en vue de pouvoir calculer une valeur moyenne de SP, puis d'y associer le facteur de calibration préalablement calculé. Les *Smoke Points* des différents carburants sont récapitulés dans le Tableau 2.1.

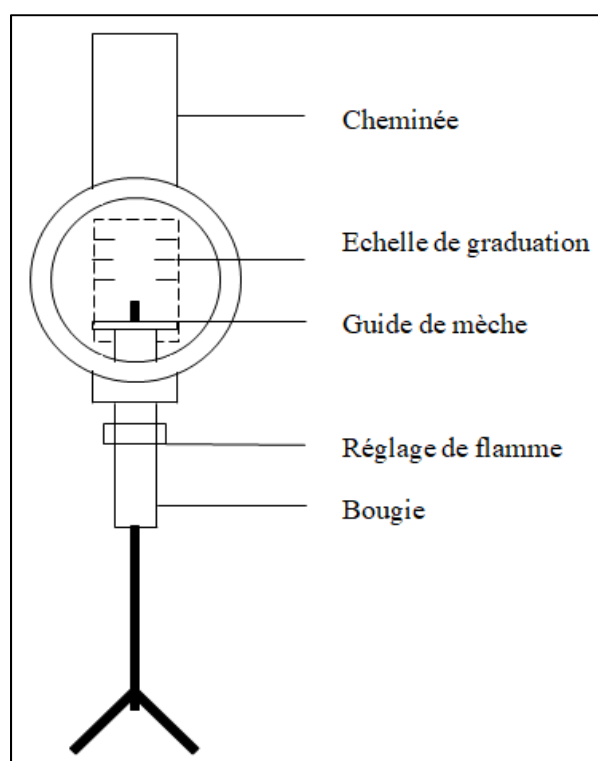


Figure 2.1 Représentation schématique d'une lampe à *Smoke Point*

Dans le but de pouvoir intégrer ces nouvelles mesures dans les bases de données destinées à être traitées par la méthode d'additivité des groupements fonctionnels comme décrit plus loin dans ce document, il est nécessaire de convertir les valeurs de *Smoke Point* en valeurs d'indicateur de pouvoir suitant. Sachant que la grande majorité des carburants testés via le *Smoke Point* sont des composés oxygénés, leur *Smoke Point* a de fait et logiquement été traduit en OESI (d'autant que l'OESI et le TSI doivent en principe conduire à des valeurs similaires pour les composés non-oxygénés). Pour ce faire, une régression linéaire a été effectuée entre les valeurs du ratio $(n + m/4 - p/2)/SP$ (rappelant ici que n représente le

nombre d'atomes de carbone, m le nombre d'atomes d'hydrogène et p le nombre d'atomes d'oxygène dans la formule générique $C_nH_mO_p$ tandis que SP indique le *Smoke Point*) et les valeurs existantes de OESI issues de la base de données de Barrientos et al. (2013). Les carburants impliqués dans cette régression linéaire sont le méthyl-naphtalène ($OESI_{\text{méthyl-naphtalène}} = 88,1$), l'iso-octane ($OESI_{\text{iso-octane}} = 6,8$) et le pentane ($OESI_{\text{pentane}} = 3,1$).

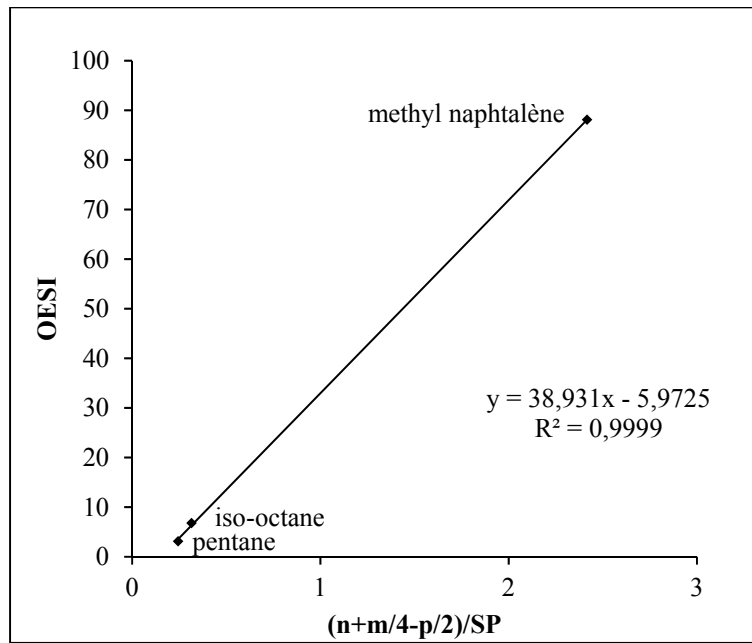


Figure 2.2 Régression linéaire entre valeurs de OESI et le rapport $(n+m/4-p/2)/SP$

Cette étape fournit alors une expression de conversion de la valeur de *Smoke Point* (SP) des carburants testés en valeur de OESI décrite par : $OESI = 38,931 \cdot \frac{n+\frac{m}{4}-\frac{p}{2}}{SP} - 5,973$. Les OESI alors déduits pour les carburants considérés sont représentés dans la Figure 2.3.

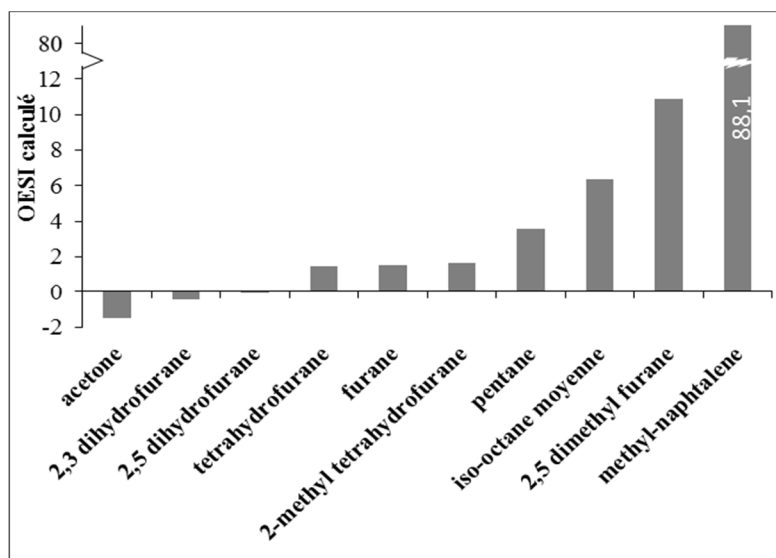


Figure 2.3 OESI calculés à partir des *Smoke Point* des carburants testés

Ces résultats d'OESI indiquent une bonne cohérence avec ce qui est généralement admis dans la littérature, en particulier par Calcote & Manos (1983). En effet, plus le nombre d'atomes de carbone est élevé dans une molécule de carburant, plus le OESI (et donc la tendance à suiter de ce carburant) est important. En outre, le caractère cyclique (cycle de type furane) de certaines molécules testées tend à accentuer la propension à former des suies comme le prouve la plus faible valeur d'OESI de l'iso-octane par rapport à celles du 2,5-dimethylfurane alors que ce dernier possède un nombre d'atomes de carbone inférieur à celui de l'iso-octane.

2.1.3 Unification des bases de données par normalisation

La méthode d'additivité des groupements structuraux qui sera décrite dans la section 2.1.4 consistant en une approche statistique, son efficacité et sa fiabilité reposent donc sur la quantité et la validité des données prises en compte (soit encore du nombre de molécules considérées dans le cas présent). Il a par conséquent été décidé d'unifier les bases de données de TSI, OESI, YSI et FESI évoquées ci-avant (cf. section 2.1.1) en normalisant les valeurs d'indicateur de chacune de ses bases de sorte à les rendre comparables entre elles. La

nouvelle base de données globale ainsi obtenue offre de fait un échantillon statistique bien plus important qu'en tenant compte de chacune des bases séparément en plus de proposer une grande variété de molécules non-oxygénées, oxygénées ou aromatiques. Pour procéder à cette synthèse des données, une étape de normalisation s'appuyant sur le TSI a été entreprise. Le choix du TSI en tant qu'indicateur de référence a été dicté par le fait que cet indicateur est largement utilisé dans la littérature et permet en outre d'être comparé de manière quantitative avec les indicateurs OESI et FESI dans le cas des carburants non oxygénés. La procédure de normalisation a ainsi reposé sur une régression linéaire entre les valeurs de TSI et les valeurs des autres indicateurs (OESI, YSI, FESI) pour des molécules communes aux différentes bases de données. La détermination de l'équation des droites de régression correspondantes, tracées au sein de la

Figure 2.4, donne alors la possibilité de convertir les valeurs d'indicateurs comme l'OESI, le YSI ou le FESI en TSI équivalents :

$$\text{OESI_normalized} = \text{OESI} - 0,0621 \quad (2.1)$$

$$\text{YSI_normalized} = 0,2447 \cdot \text{YSI} + 0,7696 \quad (2.2)$$

$$\text{FESI_normalized} = 0,9528 \cdot \text{FESI} + 0,7057 \quad (2.3)$$

Comme le montre le coefficient de détermination associé à chacune des régressions linéaires, il existe une bonne corrélation entre les valeurs de TSI et celles des autres indicateurs de pouvoir suitant. Ces valeurs permettent de mettre en valeur la cohérence des équations de normalisation ainsi déterminées. En plus d'être converties sur une échelle commune, les valeurs d'indicateurs normalisés des molécules initialement présentes dans plusieurs bases de données peuvent ainsi être moyennées ce qui tend à augmenter le poids statistique des valeurs de pouvoir suitant ainsi déduites. Cette étape de normalisation offre en outre la possibilité dans certains cas de prendre en compte et limiter les divergences observées en termes de tendance à générer des suies de certaines molécules présentes dans plusieurs bases de données (sachant en effet que certains résultats contradictoires d'une base de données à

l'autre ont parfois pu être mises en évidence dans la littérature notamment concernant les aldéhydes et les cétones (Lemaire et al. 2015a)).

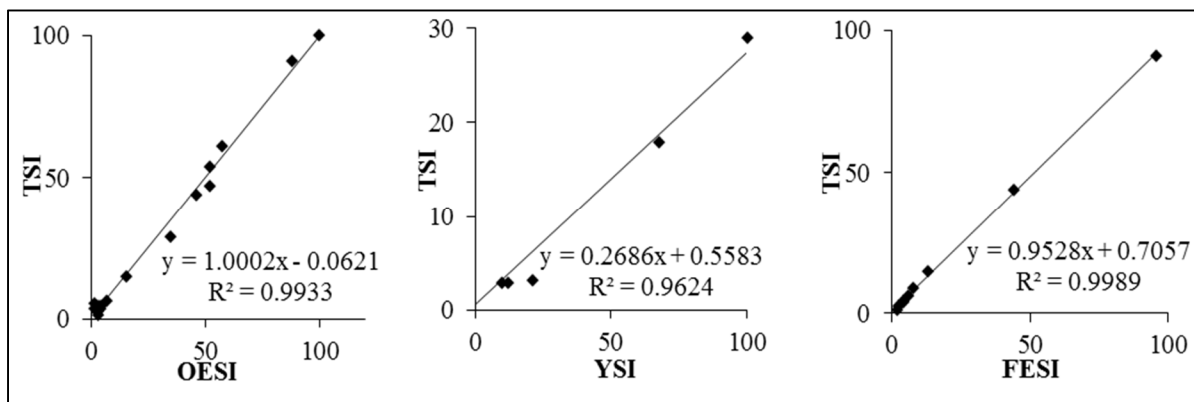


Figure 2.4 Corrélations entre indicateurs TSI et OESI, YSI et FESI de molécules présentes conjointement dans les différentes bases de données

Reste à noter que la base de données établie via cette procédure de normalisation regroupe au final 391 molécules sachant qu'à la connaissance de l'auteur de ce mémoire, ceci constitue la base de données de pouvoir suivant la plus étendue jamais analysée jusqu'à présent dans la littérature.

2.1.4 Traitement des données par la théorie d'additivité des groupements structuraux

2.1.4.1 Méthode de contribution des groupements structuraux

Comme annoncé précédemment, ce travail s'appuie sur la méthode des contributions des groupements structuraux de Cohen et Benson (1993). Cette méthode a été initialement mise en œuvre dans le but de déduire les propriétés physiques et thermochimiques de certains composés. Conjointement et dans le cas de ce travail, c'est un outil qui rend possible l'interprétation et l'analyse du pouvoir suivant de carburants uniquement à travers la considération de propriétés macroscopiques (globales) telles que leur structure et leur composition. Cette méthode consiste à décomposer des molécules de carburants en un

ensemble de groupements fonctionnels (aussi appelés fragments) possédant une valeur spécifique de contribution à la propriété de la molécule en question. En outre, ces contributions peuvent être linéairement combinées aux occurrences des fragments dans la molécule en vue de déduire la propension à suiter d'une molécule donnée. Cette notion qui découle d'une loi d'additivité est exprimée comme suit :

$$SI = \sum_j N_{ji} C_j \quad (2.4)$$

avec SI l'indicateur de pouvoir suitant considéré, N_{ji} le nombre d'occurrences du groupement fonctionnel j dans le composé i et C_j la contribution spécifique de ce fragment j . Pepiot-Desjardins et al. (2008) ont employé une telle méthode en vue d'interpréter des résultats expérimentaux portant sur l'influence de composés oxygénés sur leur tendance à former des suies. Ils ont pour cela exploité une base de données élargie de TSI ainsi que des données associées à l'influence de la masse de carbone présente dans les précurseurs de suie de même que des valeurs de concentrations maximales en espèces aromatiques dans des flammes prémélangées et non-prémélangées. Dans la même perspective, Barrientos et al. (2013) ont appliqué cette méthode à une base de données de carburants oxygénés (aldéhydes, alcools, cétones, éthers, etc.) composés de cinq atomes de carbone en ayant recours au OESI en guise d'indicateur de pouvoir suitant. Enfin, Mc Enally & Pfefferle ont utilisé cette méthode afin de valider la cohérence des valeurs de concentrations de suie mesurées dans flammes d'esters insaturés, mais aussi pour développer un modèle prédictif du YSI à l'aide du traitement d'un nombre conséquent de composés possédant entre 1 et 12 atomes de carbones. En ce qui concerne le présent travail de recherche, la méthode des groupements fonctionnels permettra d'étudier des tendances à générer des suies d'un nombre sans précédent de molécules (la base de données établie étant la plus grande traitée à date) mais aussi l'interprétation et l'évaluation de l'impact de la structure moléculaire et de la composition (notamment en termes de présence d'atomes d'oxygène) d'un composé sur sa propension à suiter.

2.1.4.2 Décomposition des molécules

La méthode de Cohen et Benson considère l'interaction des « plus proches voisins » de chacun des fragments dans l'estimation de leur contribution ce qui permet ainsi de tenir compte des mécanismes essentiels intervenant dans la formation des suies. Chaque groupe est ainsi défini par un atome polyvalent lié à un groupe de ligands (noté entre crochets tel qu'au sein du Tableau 2.2) à l'exception du groupe carbonyle qui est perçu comme un élément polyvalent à part entière. Les atomes de carbones impliqués dans une liaison simple, double, triple, dans un cycle aromatique ou de type naphthalène sont distingués les uns des autres par des indices : C, C_d, C_t, C_B et C_{BF}.

Étant donné la manière avec laquelle la décomposition des molécules est mise en œuvre, elle est susceptible de négliger la potentielle influence des phénomènes d'isoméries (stéréoisomérisation, isomérisation de structure) sur la tendance à générer des suies, car les composés isomères possèdent en général différents indicateurs alors qu'ils sont décomposés de manière identique. Cet aspect, regroupé sous le nom d'interaction des voisins éloignés, se révèle significatif uniquement pour des composés tels que des cycles benzéniques comportant un groupe alkyl adjacent de longueur supérieure à celle du groupement méthyle et pour les esters avec un groupe alkyl de longueur supérieure à celle du groupement éthyle (Das et al., 2017), c'est-à-dire les esters qui favorisent la réaction de type *six-center*. Dans ce cadre, seules 12 molécules (sur un total de 391 composés) sont donc concernées par ce phénomène tel que l'illustre la Figure 2.5 qui représente l'écart entre les valeurs d'indicateur des molécules possédant la même décomposition sous forme de groupements structuraux. De manière à mieux présenter les résultats propres à chacun des groupes de décomposition, une mise à l'échelle est opérée en divisant la valeur d'indicateur des molécules appartenant à un même groupe de décomposition par la valeur moyenne des indicateurs associée à ce groupe.

Tableau 2.2 Fragments issus de la décomposition des bases de données et contributions respectives

j	Groupements	C _j	j	Groupements	C _j	j	Groupements	C _j
Non-oxygénés			25	[C-(C _B)(C _d)(H) ₂]	-7,933	48	[C-(O)(C _d)(H) ₂]	0,422
1	[C-(C)(H) ₃]	-1,110	26	[C _B -(C _i)]	24,876	49	[O-(C _d)(C)]	3,544
2	[C-(C) ₂ (H) ₂]	1,068	27	[C _i -(C _B)]	22,212	50	[C-(CO)(C _d)(H) ₂]	2,512
3	[C-(C) ₃ (H)]	5,334	28	[C _{BF} -(C _{BF})(C _B) ₂]	17,513	51	[C _d -(CO)(C)]	1,277
4	[C-(C) ₄]	10,079	Mono-oxygénés			Di-oxygénés		
5	[C-(C _d)(H) ₃]	1,362	29	[C-(CO)(H) ₃]	0,410	52	[C-(O) ₂ (C) ₂]	10,590
6	[C-(C _d)(C)(H) ₂]	4,484	30	[C-(CO)(C)(H) ₂]	2,399	53	[CO-(CO)(C)]	-0,440
7	[C _d -(H) ₂]	-0,655	31	[C-(CO)(C) ₂ (H)]	5,836	54	[CO-(O)(C)]	-0,768
8	[C _d -(C)(H)]	2,921	32	[C-(O)(H) ₃]	-1,634	55	[CO-(O)(C _d)]	0,833
9	[C _d -(C _d)(H)]	18,161	33	[C-(O)(C)(H) ₂]	1,347	56	[O-(CO)(H)]	-6,265
10	[C _d -(C) ₂]	7,007	34	[C-(O)(C) ₂ (H)]	5,138	57	[O-(CO)(C)]	-2,905
11	[C-(C _d)(C) ₂ (H)]	7,105	35	[C-(O)(C) ₃]	9,285	58	[O-(CO)(C _d)]	2,341
12	[C-(C _d)(C) ₃]	16,532	36	[C _d -(CO)(H)]	-1,370	59	[C-(O) ₂ (H) ₂]	1,580
13	[C _i -(H)]	5,900	37	[C _d -(O)(C)]	-1,367	60	[C-(O) ₂ (C)(H)]	2,416
14	[C _i -(C)]	1,492	38	[CO-(C)(H)]	-5,810	61	[CO-(O)(H)]	-1,128
15	[C-(C _i)(C)(H) ₂]	7,003	39	[CO-(C) ₂]	-4,020	Multi-oxygénés		
16	[C-(C _i)(H) ₃]	2,704	40	[CO-(C _d)(C)]	-7,645	62	[CO-(O) ₂]	2,164
17	[C _B -(H)]	7,142	41	[O-(C)(H)]	-4,540	63	[C-(O) ₃ (H)]	5,887
18	[C _B -(C)]	8,549	42	[O-(C) ₂]	-2,577	64	[C-(O) ₃ (C)]	6,965
19	[C-(C _B)(C)(H) ₂]	7,151	43	[C _B -(CO)]	7,917	65	[C-(O) ₂ (CO)(H)]	19,034
20	[C-(C _B)(C) ₂ (H)]	12,697	44	[CO-(C _B)(C)]	3,580	66	[C-(O) ₄]	10,949
21	[C-(C _B)(H) ₃]	0,794	45	[C-(CO)(C) ₃]	9,387	67	[CO-(CO)(O)]	-0,783
22	[C-(C _B)(C) ₃]	29,251	46	[C _d -(O)(H)]	-11,113			
23	[C _B -(C _d)]	15,599	47	[O-(C _d) ₂]	-13,151			
24	[C _d -(C _B)(H)]	16,370						

Dans le cadre de ce travail, le traitement d'un nombre inédit de 461 données de mesure (391 molécules distinctes) associées à des alcanes, des alcènes, des espèces cycliques, oxygénées ou aromatiques contenant un nombre d'atomes de carbone allant de un à dix-huit (respectivement le méthanol et l'octodécane) a permis la mise en évidence 67 groupements fonctionnels distincts (*cf.* Tableau 2.2).

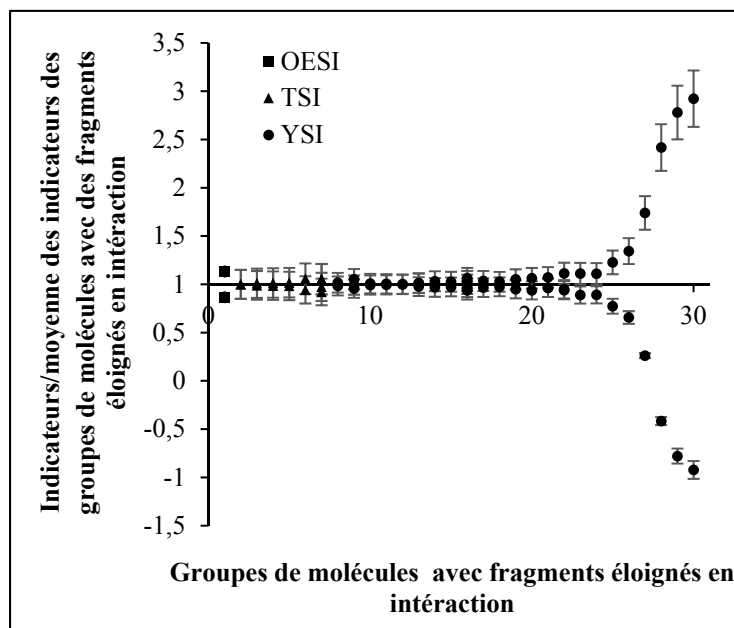


Figure 2.5 Influence des fragments éloignés en interaction, déterminée par comparaison de composés présentant des décompositions en fragments similaires

2.1.4.3 Détermination des contributions des fragments au pouvoir suivant par optimisation

Les contributions spécifiques des fragments ont été déterminées de manière à ce que les indicateurs de pouvoir suivant de chacune des molécules calculés à l'aide des contributions des fragments (cf. Tableau 2.2) correspondent au mieux aux indicateurs normalisés constituant la nouvelle base de données établie en section 2.1.3. Cette procédure d'optimisation (visant en fait à réduire l'écart quadratique entre les données mesurées et calculées) a été effectuée à l'aide d'une régression linéaire Bayésienne opérée via la fonction *estimate* de Matlab®. D'un point de vue théorique, l'approche fréquentiste d'une régression linéaire a pour objectif de déterminer une valeur unique des coefficients de régression c'est-à-dire des contributions des groupements fonctionnels à partir d'occurrences d'un événement parmi un nombre conséquent d'observations. De manière différente, la régression linéaire bayésienne fournit une distribution de probabilité (appelée *posterior*) de ces coefficients estimés. Ce type de résultat se révèle plus pertinent dans le sens où il permet d'intégrer une estimation *a priori* des coefficients de régression (dans le cas présent les valeurs de

contribution) basée sur une considération physique. Cette approche permet de tenir compte des incertitudes associées au caractère fini et restreint du nombre de données d'entrée. En effet, à partir d'une distribution initiale de probabilité supposée (*prior*), la dispersion associée à la distribution de probabilité (*posterior*) des coefficients de régression diminue à mesure que le nombre de données d'entrée de la procédure devient conséquent (d'où l'intérêt d'avoir justement combiné des bases de données différentes en vue d'obtenir un échantillon statistique le plus significatif possible).

2.2 Résultats

Comme évoqué précédemment, un nombre inédit de 461 points de mesure (391 molécules distinctes) a été exploité afin d'implémenter la procédure de calcul des contributions des fragments basée sur une méthode d'additivité. Cet ensemble de molécules inclut de surcroît des furanes qui ont peu été étudiés dans la littérature. Les différents résultats associés à l'estimation des contributions de ces fragments ainsi qu'une étape de validation des résultats obtenus seront ainsi présentés dans la présente section de ce mémoire.

2.2.1 Prédiction des contributions des groupements fonctionnels

La régression linéaire bayésienne fournit les valeurs de contribution des différents fragments (Tableau 2.2) à partir des indices de pouvoir suitant normalisés des molécules décomposées et des occurrences des fragments au sein de celles-ci (dont la représentation matricielle est appelée *predictor*). La distribution de probabilité (*posterior*) ainsi que les valeurs moyennes des coefficients de régression des contributions des fragments sont présentées au sein des

Figure 2.6 et Figure 2.7. Dans la Figure 2.7, l'axe principal représente les valeurs de contribution estimée des 67 fragments et le rapport de leur incertitude relative sur l'incertitude relative moyenne. Les valeurs de cette grandeur supérieure à 70 ne sont pas représentées. L'axe secondaire correspond au pourcentage d'occurrence des fragments dans l'ensemble des bases de données.

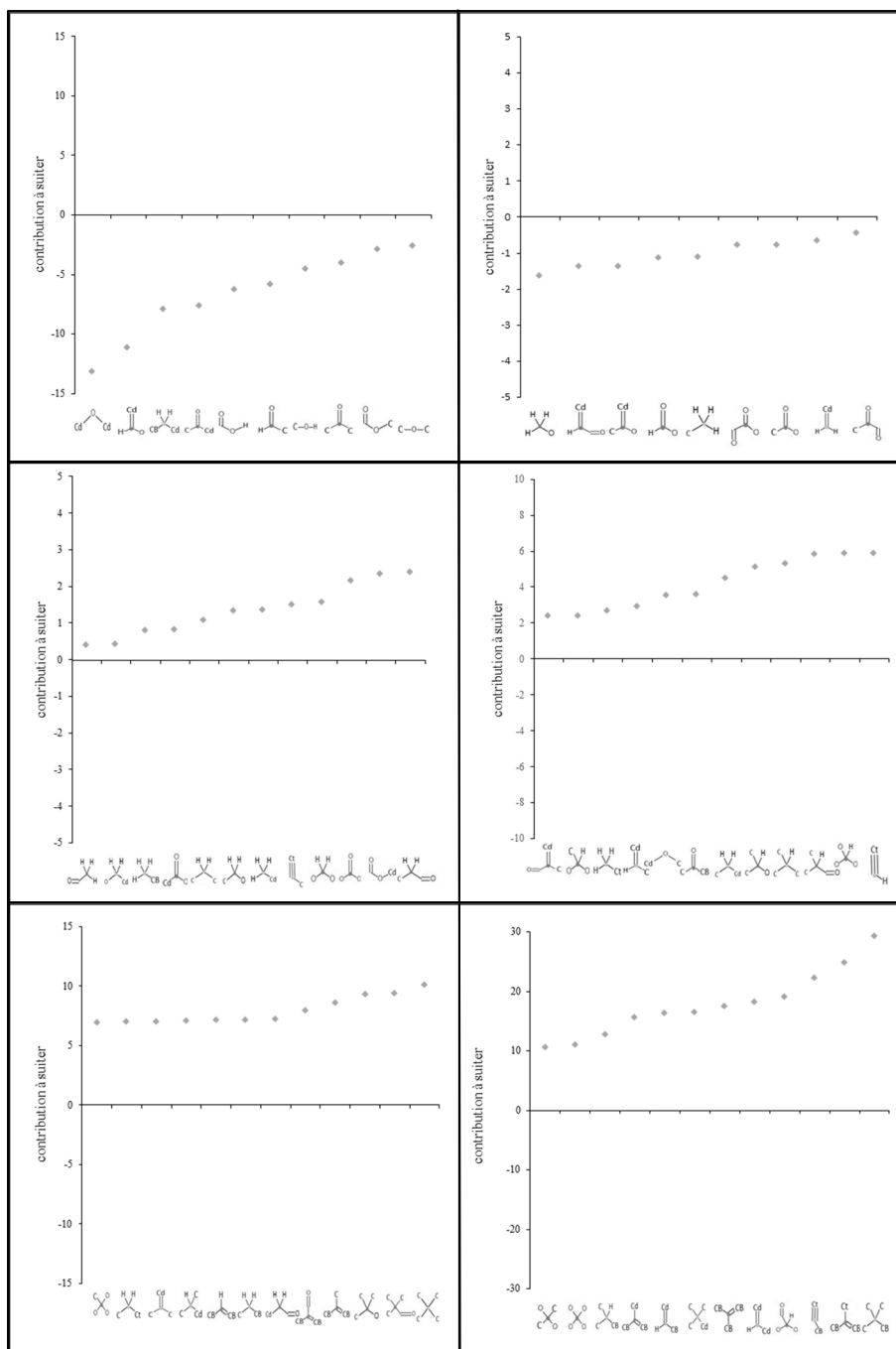


Figure 2.6 Contributions associées aux différents groupements structuraux étudiés

Comme attendu, une grande occurrence d'un fragment dans la base de données unifiée implique une faible incertitude associée à sa valeur de contribution puisque plus un fragment

est représenté dans les bases de données et donc au sein des molécules, plus sa valeur est contrainte et prévisible. En d'autres termes, le degré de liberté lié à l'affectation de sa valeur de contribution est donc moindre ce qui rend ladite contribution calculée plus sûre/valide d'un point de vue statistique.

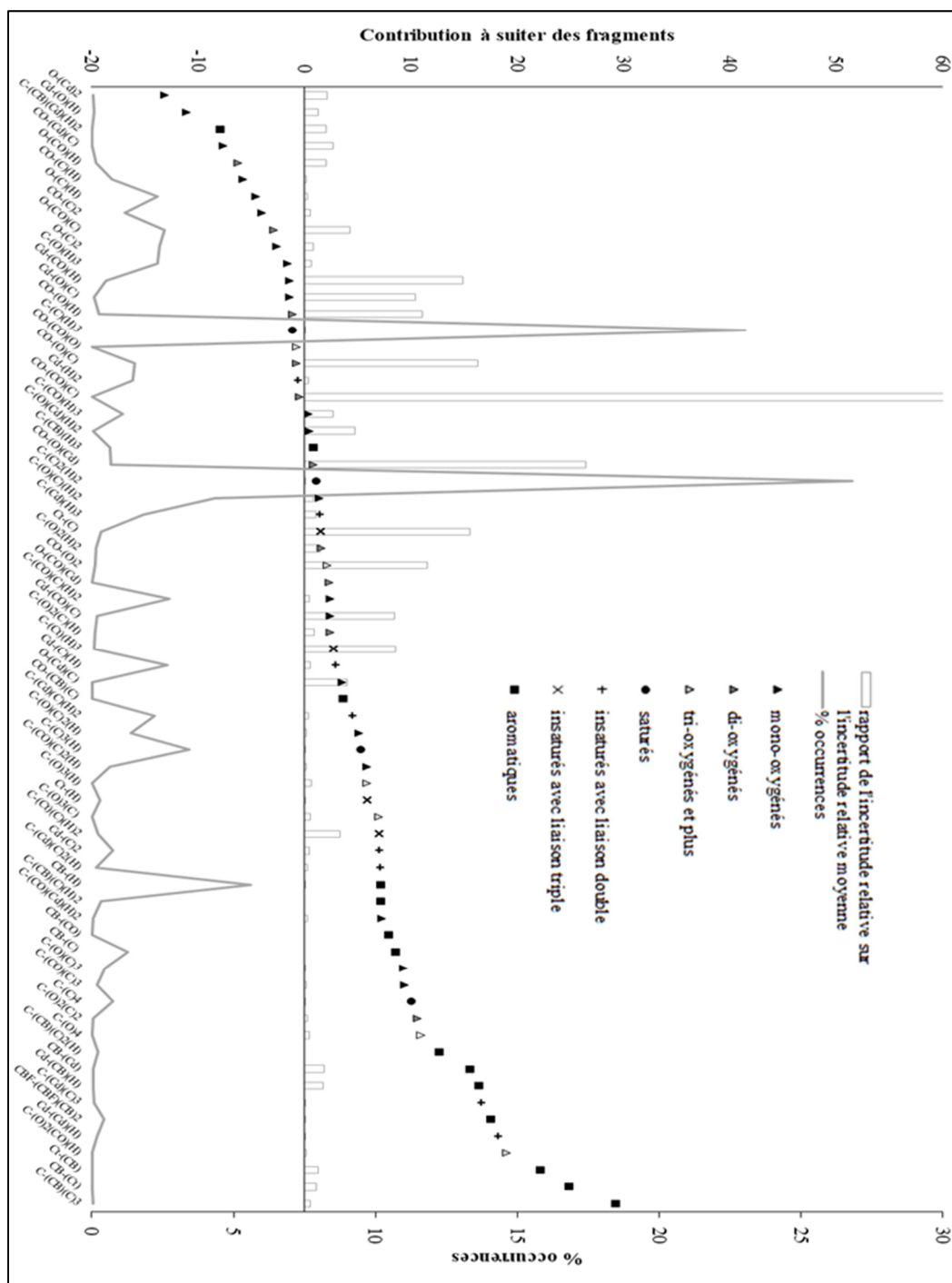


Figure 2.7 Contributions, incertitudes et occurrences des 67 fragments étudiés

2.2.2 Validation du modèle

En vue d'examiner la pertinence de la procédure d'optimisation effectuée à l'aide de la régression bayésienne, la corrélation entre les valeurs des indicateurs de pouvoir suivant recalculées sur la base des contributions théoriques ainsi estimées et les indicateurs mesurés et tirés de la littérature a été analysée. Comme l'illustre la Figure 2.8, cette corrélation entre indicateurs prédits et mesures est très bonne.

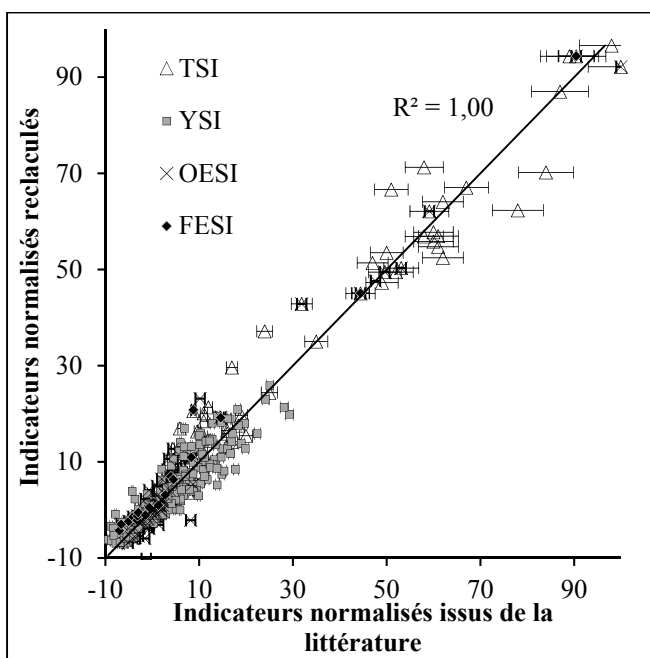


Figure 2.8 Corrélation entre les indicateurs normalisés recalculés et ceux tirés de la littérature

En effet, le coefficient de détermination associé à cet ensemble de données atteint une valeur de 0,98 ce qui démontre une excellente adéquation entre les données mesurées et celles modélisées. L'erreur quadratique moyenne (définie comme $rmse = \sqrt{\sum_i \frac{(y_i - y_i')^2}{N}}$ avec y_i la valeur de l'indicateur normalisé issu de la littérature de la molécule i , y_i' la valeur recalculée correspondante et N le nombre total de molécules présentes dans la base considérée) la plus importante est observée entre les valeurs de TSI mesurées et celles recalculées en raison du fort caractère suivant des aromatiques présents dans cette base (et donc, des fortes valeurs

d'indicateur ainsi mises en jeu ce qui peut induire de fortes erreurs). Néanmoins et même si l'erreur moyenne calculée est moindre pour le YSI, la dispersion des points autour de la courbe de tendance peut sembler un peu plus importante ce qui reste toutefois difficile à jauger précisément du fait que les valeurs de YSI considérées concernent essentiellement des molécules peu suivantes et se trouvant donc resserrées autour de faibles valeurs d'abscisse.

2.3 Discussion

La détermination des valeurs de contribution fournies en Tableau 2.2 permet l'analyse de l'impact des 67 fragments étudiés sur la formation des suies. Pour ce faire, une analyse sera tout d'abord menée en considérant les valeurs de contribution de chaque fragment indépendamment avant de mener une analyse des pouvoirs suivant par grande catégorie de molécules oxygénées.

2.3.1 Analyse des contributions spécifiques de fragments

L'étude détaillée des valeurs de contribution attribuée à chacun des groupements fonctionnels se révèle pertinente dans le sens où elle offre la possibilité de mieux appréhender l'influence de la composition et de la structure d'une molécule sur sa propension à générer des suies. C'est ainsi que cette section est dédiée à l'examen de la tendance à former des suies de chacun des groupements structurels détaillés dans la Figure 2.6 et la Figure 2.7 ainsi qu'à la comparaison des tendances mises en évidence avec celles relevées dans la littérature.

Les groupes oxygénés se révèlent être les groupes les moins suivants, ce que supportent de nombreuses études de la littérature (Barrientos et al., 2013, Pepiot-Desjardins et al., 2008, Mc Enally & Pfefferle, 2011, Lemaire et al., 2015a). De manière générale, la tendance à générer des suies de ce type de groupements décroît à mesure de l'augmentation du nombre d'atomes d'oxygène. En considérant uniquement les fragments présentant un nombre d'occurrences supérieur à trois, la contribution moyenne des fragments di-oxygénés (-0,891) est effectivement inférieure à celle des fragments mono-oxygénés (1,161), elle-même

inférieure à celle des fragments non-oxygénés (3,843). Néanmoins, il est soupçonné que la faible occurrence des groupements $C-(O)_4$ ($j=66$) et $C-(O)_3(C)$ ($j=64$) issue de la décomposition des bases de données considérées induit une incertitude notable quant aux valeurs importantes des contributions de ces groupes (respectivement 10,949 et 6,965 pour $C-(O)_4$ ($j=66$) et $C-(O)_3(C)$ ($j=64$)). En effet, une si faible occurrence ne fournit pas suffisamment d'indices sur le comportement suivant de ces fragments au sein des molécules rendant ainsi l'affectation de la valeur de contribution peu contrainte. Enfin, si la comparaison individuelle entre certains fragments équivalents peut aller à l'encontre des tendances précédentes, par exemple dans le cas de certains mono-oxygénés et di-oxygénés, il faut garder à l'esprit que l'influence d'un fragment sur la propension à suiter ne se limite pas à sa contribution mais implique aussi celle des groupements voisins. C'est ce qui explique en partie la force de réduction du pouvoir suivant des fragments di-oxygénés.

Parmi les groupes fonctionnels non-oxygénés, ceux présentant des atomes de carbone liés par des doubles ou des triples liaisons (respectivement notés C_d et C_t dans le Tableau 2.2) possèdent globalement des valeurs de contribution supérieures à celles de leurs fragments équivalents détenant exclusivement des carbones liés par des liaisons simples. Cet effet d'accroissement de la tendance à suiter de la part des fragments de type insaturé concorde avec les observations tirées de la littérature (Barrientos et al., 2013, Pepiot-Desjardins et al., 2008, Mc Enally & Pfefferle, 2007). De surcroît, le fait d'observer que la propension à suiter des groupes détenant des atomes de carbone liés par une double liaison tend à diminuer à mesure que la liaison insaturée migre vers le bout de chaîne de la molécule rejoint les observations de McEnally & Pfefferle (2011).

D'autre part, la tendance à suiter des groupements fonctionnels possédant un ou plusieurs atomes de carbone impliqués dans un cycle aromatique (notés C_B et C_{BF} dans le cas particulier de structures de type naphthalénique) est plus prononcée que toutes celles des fragments listés dans le Tableau 2.2.

Le groupe mono-oxygéné $O-(C)(H)$ ($j=41$) présente une contribution négative relativement marquée (-4,540) illustrant ainsi la capacité de certains alcools à réduire les émissions de suie. Cependant, d'autres fragments associés aux alcools comme $C-(O)(C)(H)_2$ ($j=33$) et $C-(O)(C)_2(H)$ ($j=34$) respectivement représentatifs des alcools primaires et secondaires montrent des contributions assez notables par rapport à leur équivalent non-oxygénés. Cette observation est susceptible de mettre en valeur la plus faible propension à suiter des alcanes par rapport aux alcools secondaires qui promeuvent des réactions de type *four-center*. Au cours de ce type de réaction, un composé insaturé (en général le butène) à l'origine de précurseurs de suie importants (voir 1.2.1.1) se forme suite au captage de l'atome d'oxygène présent dans la molécule d'alcool pour former une molécule d'eau, limitant ainsi le pouvoir d'oxydation de l'alcool (McEnally & Pfefferle, 2011).

Le fragment $CO-(C)(H)$ ($j=38$), impliqué dans les aldéhydes, possède une contribution négative marquée (-5,810) comparativement à son équivalent non oxygéné $C-(C)(H)_3$ ($j=1$) (-1,110). Au contraire, $C-(CO)(C)(H)_2$ ($j=30$), lui aussi impliqué dans les aldéhydes, présente une contribution suivante plus importante que son équivalent non-oxygéné $C-(C)_2(H)_2$ ($j=2$) en atteignant une valeur de 2,399. Une telle tendance peut s'avérer contradictoire avec le fait que la présence d'oxygène tend à limiter la production de suies. Cependant la comparaison de la tendance générale à suiter d'un composé de type aldéhyde à celle d'un type non-oxygéné démontre la capacité de l'oxygène à réduire le pouvoir suivant. En effet, le composé oxygéné possède les fragments $CO-(C)(H)$ et $C-(CO)(C)(H)_2$ qui remplacent respectivement $C-(C)(H)_3$ et $C-(C)_2(H)_2$ présents dans le composé non-oxygéné. Par conséquent, à nombre égal d'atomes de carbone, la différence de pouvoir suivant entre le composé oxygéné et celui du non-oxygéné est égal à $(C_{38}+C_{30}) - (C_1+C_2) = -3,369$ avec C_j la valeur de contribution du fragment j dans le Tableau 2.2.

Bien que les fragments $C-(CO)(H)_3$ ($j=29$), $C-(CO)(C)(H)_2$ ($j=30$) et $C-(CO)(C)_2(H)$ ($j=31$) impliqués dans les cétones présentent des valeurs de contribution remarquablement positives, (jusqu'à 5,836 pour le fragment $C-(CO)(C)_2(H)$ qui possède cependant une très faible occurrence dans l'ensemble des bases de données), ces valeurs sont susceptibles d'être

compensées par la contribution notablement négative (-4,020) du fragment CO-(C)₂ (j=39), intrinsèque aux cétones. Pour récapituler, les fragments CO-(C)(H) (j=38) et CO-(C)₂ (j=39) intrinsèquement associés aux aldéhydes, pour le premier, et aux cétones pour le second, permettent grâce à leur remarquable contribution négative de contrebalancer la tendance à favoriser les émissions de suies des autres fragments composant ces molécules, comme C-(CO)(C)(H)₂ (j=30) pour les aldéhydes et C-(CO)(H)₃ (j=29), C-(CO)(C)(H)₂ (j=30) ou C-(CO)(C)₂(H) (j=31) pour les cétones. Cette remarque explique la faible propension des aldéhydes et des cétones à générer des suies.

En accord avec le travail de Barrientos et al. (2013), les groupements C-(O)(C)(H)₂ (j=33), C-(O)(H)₃ (j = 32) et O-(C)₂ (j = 42), associés aux éthers, présentent des valeurs de contribution modérées voire faibles. Cette tendance s'explique par le fait que le fragment O-(C)₂ (j = 42) est susceptible de « briser » la chaîne carbonée en des unités faiblement propices à la formation de précurseurs de suies.

D'autre part, les groupements de type CO-(O) et O-(CO) associés aux groupes carboxyliques des acides carboxyliques et des esters possèdent une faible propension à suiter, notamment comparée à celle des fragments di-éthers C-(O)₂(C)₂ (j = 52) (Barrientos et al. 2013). Cette tendance est vérifiée, bien que CO-(O)(H) (j=61), CO-(O)(C) (j=54) présentent une plus forte contribution que le fragment équivalent avec ligand non-oxygéné CO-(C)₂ (j=39) impliqué dans les cétones. Cela pourrait s'expliquer par le fait que pour une fraction massique donnée d'oxygène présent dans la molécule, les composés avec des groupes carboxyliques se révèlent être moins efficaces pour réduire les émissions de suie que ceux avec des groupes carbonyles. En effet, il s'avère que dans le cas des esters, deux atomes d'oxygène sont associés à un atome de carbone, empêchant uniquement un seul atome de carbone de participer à la formation de précurseurs au lieu de deux atomes de carbone comme dans le cas des groupes carbonyles (Pepiot-Desjardins et al., 2008 Westbrook et al., 2006).

Pour terminer, le groupement O-(CO)(H) (j=56) spécifiques des acides carboxyliques possède une très faible contribution (-6,625) attribuée au caractère instable de tels composés (Barrientos et al., 2013).

2.3.2 Examen des pouvoirs suivant par classe de carburants oxygénés

Afin de statuer sur la cohérence globale des valeurs de contribution estimées pour les fragments décrits en Tableau 2.2 une comparaison des tendances à former des suies de diverses molécules oxygénées estimées à partir de la règle d'additivité des contributions (*cf.* (2.4)) a été entreprise. Pour ce faire, les valeurs de contributions des fragments ont été combinées dans le but de déduire les indicateurs de pouvoir suivant de molécules oxygénées aliphatiques incluant des esters, des éthers, des cétones, des aldéhydes ou des alcools précédemment utilisés lors de l'implémentation de la procédure de calcul. La Figure 2.9 et la Figure 2.10 exposent les tendances à générer des suies de ces différents types de molécules en fonction du nombre d'atomes de carbone qu'elles contiennent. En outre, une distinction sera également proposée ci-dessous en vue de comparer les composés aliphatiques non ramifiés et ceux détenant une ou deux ramifications en vue de dégager d'éventuelles conclusions quant à l'influence des ramifications sur les émissions de suies. Enfin, seront pris en compte de manière séparée ci-dessous les différents types d'alcools (alcools primaires, secondaires ou autres) ainsi que les différentes cétones en fonction de la position du groupe carbonyle le long de la chaîne.

En premier lieu, la Figure 2.9 et la Figure 2.10 confirment la tendance généralement admise selon laquelle le caractère ramifié augmente la propension à générer des suies. Des pouvoirs suivants similaires sont toutefois observés pour des composés ramifiés et des composés non ramifiés. C'est par exemple le cas des alcools pour lesquels les alcools primaires décrivent une propension à suiter moins importante que les alcools secondaires qui introduisent une réaction de type *four-center* (McEnally & Pfefferle, 2011). De manière générale, les cétones présentent une propension à former des suies moindre que les alcools même s'il peut s'avérer que certaines cétones possèdent des pouvoirs suivants relativement proches de celui des alcools primaires en particulier pour les composés non ramifiés.

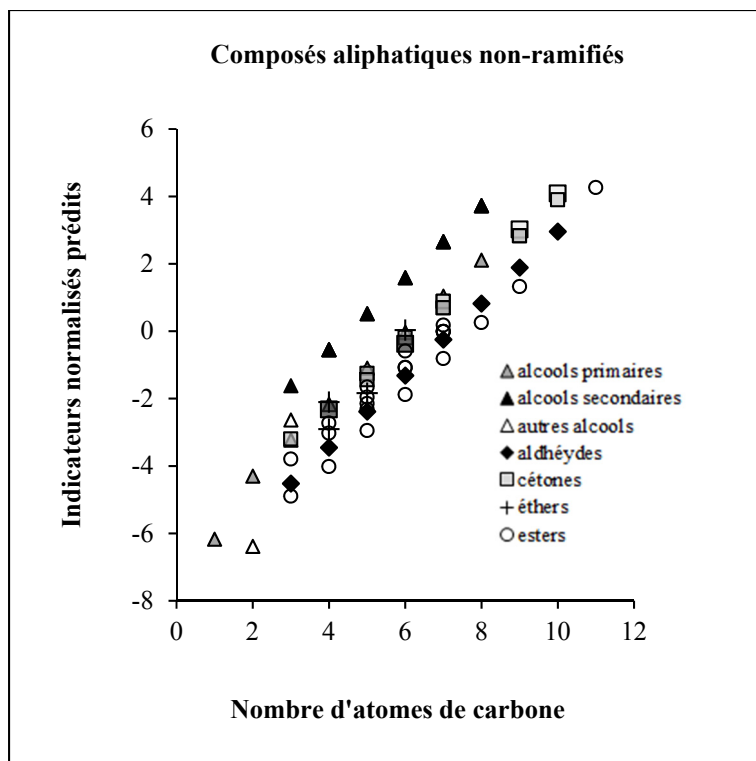


Figure 2.9 Indicateur de pouvoir suitant prédit en fonction du nombre d'atomes de carbone inclus dans des composés oxygénés non-ramifiés. L'assombrissement des marqueurs associés aux cétones indique un déplacement du groupe carbonyle vers le milieu de la chaîne carbonée.

Ce point s'accorde avec les résultats de McEnally & Pfefferle (2013), Lemaire et al. (2015a) et présente une certaine cohérence avec les résultats de Barrientos et al. (2013), notamment en ce qui concerne la comparaison entre les cétones et les alcools primaires. Un point intéressant à noter en ce qui concerne les cétones est que la propension à suiter d'un tel type de composé tend à se réduire à mesure que le groupe carbonyle se déplace vers le centre de la chaîne carbonée (représenté par un assombrissement des marqueurs des cétones dans la Figure 2.9 et la Figure 2.10). Une explication à ce phénomène pourrait tenir dans le fait qu'à l'instar de l'atome d'oxygène au sein des molécules d'éther, le groupe carbonyle brise plus efficacement la chaîne carbonée en petits fragments moins susceptibles de déboucher sur la formation de précurseurs de suie (McEnally & Pfefferle, 2011).

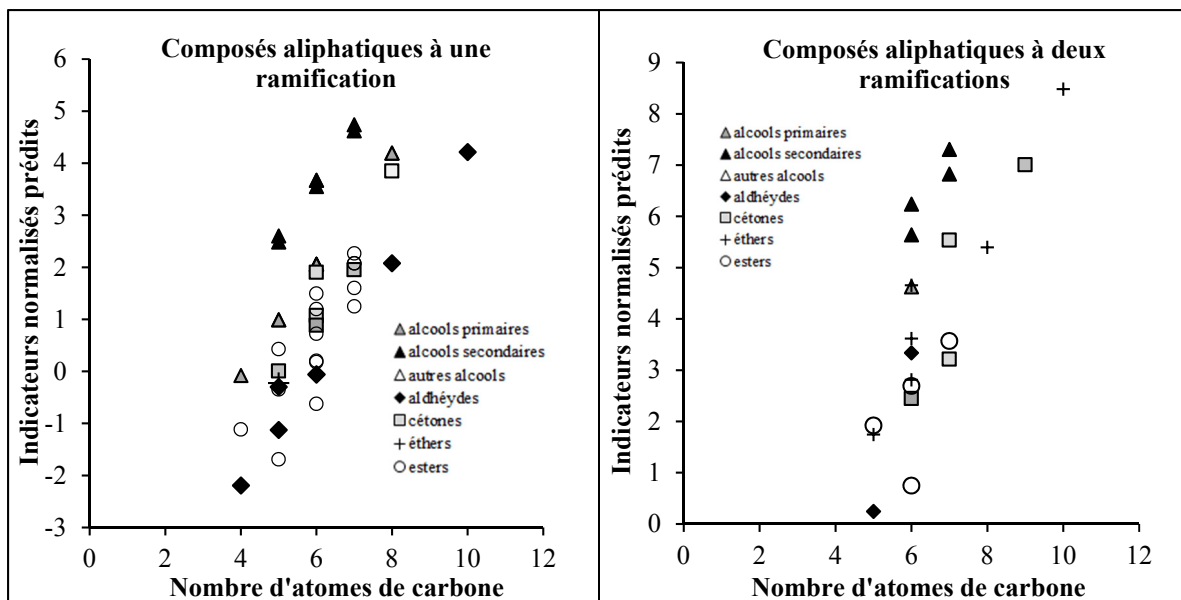


Figure 2.10 Indicateur de pouvoir suitant prédit en fonction du nombre d'atomes de carbone inclus dans des molécules oxygénées à une ou deux ramifications

Globalement et selon Pepiot-Desjardins et al. (2008), Barrientos et al. (2013) et Lemaire et al. (2015a), les aldéhydes promeuvent moins l'émission de suies que les cétones, bien que dans le cas des composés ramifiés le 3-méthyle-butanal présente une tendance à suiter similaire à celle de la 3-méthyle-2-butanone (-0,298 contre 0,005), le 3,3 diméthyl-butanal possède un indicateur de pouvoir suitant normalisé supérieur à celui de la 3,3 diméthyl-2-butanone (respectivement 3,336 contre 2,446) et similaire à celui de la 2,4 diméthyl-3-pentanone (3,211) bien que cette dernière molécule possède pourtant un atome de carbone supplémentaire. Il est toutefois important de garder à l'esprit que l'influence méconnue des ramifications peut entrer en jeu et expliquer en partie les quelques tendances isolées explicitées ci-dessus. Les esters semblent pour leur part être les composés les plus efficaces pour limiter l'émission de particules de suie à condition que leur chaîne alkyl possède une longueur inférieure à celle du groupement éthyle. Dans le cas contraire, une réaction de type *six-center* est susceptible de se dérouler et ainsi accroître la propension à suiter des esters (marquée par un écart d'indicateur normalisé de pouvoir suitant d'environ 1,5 unités). La conséquence en est qu'à nombre égal d'atomes de carbone, de tels esters accusent une tendance à suiter plus marquée que celle des aldéhydes et même similaire à celle des cétones.

Cette tendance semble plus prononcée pour les composés ramifiés, bien que parfois difficile à interpréter en raison du nombre limité de points de mesure pouvant mener à des conclusions consistantes mais aussi de la potentielle interaction des ramifications dans les mécanismes de génération des précurseurs de suie.

2.4 Conclusion

Différentes bases de données incluant des valeurs de TSI, OESI, YSI et FESI ont été normalisées puis analysées par application de la théorie des groupements structuraux. Les valeurs de contribution au pouvoir suivant des divers groupements fonctionnels déterminées via l'implémentation d'une procédure d'optimisation ont ensuite été examinées et confrontées aux résultats issus de la littérature. En plus de fournir un ensemble de facteurs de pouvoir suivant prédictifs et inédits, ce travail qui a fait l'objet d'une présentation orale dans le cadre d'un colloque avec acte (Le Corre et al. (2018)) a clairement permis d'illustrer que la propension à former des suies des molécules considérées augmentait dans le sens général : esters < aldéhydes < cétones < alcools < alcanes < aromatiques. Une perspective intéressante à ce travail en vue de renforcer la fiabilité et le pouvoir prédictif des valeurs de contribution obtenues, pourrait consister à étoffer davantage les bases de données utilisées avec des molécules dont la décomposition fournirait d'une part davantage d'occurrences de certains fragments dont les contributions actuelles restent relativement limitées et permettrait d'autre part de dissocier et ainsi préciser les contributions de certains fragments qui dans le travail actuel sont jumelés. Une autre piste d'approfondissement consisterait en outre à considérer des sous-classes de groupements structuraux se rattachant à des mécanismes chimiques spécifiques susceptibles de se dérouler lors de la combustion de certaines molécules de carburant. Cette approche pourrait par exemple s'appliquer aux molécules favorisant les réactions de type *six-center* tels que les esters. Avec ces facteurs de contributions déduits, l'application de la méthode d'additivité des groupements fonctionnels offrirait alors la possibilité de mettre en évidence de manière générale les tendances à générer des suies de tout type de molécules constitutives des carburants usuels ou alternatifs, en particulier des carburants oxygénés (alcools, aldéhydes, cétones, éthers, esters, etc.). L'unification

précédemment mentionnée des bases de données relatives aux différents indicateurs de pouvoir suitant via la normalisation de ces dernières a par ailleurs permis de moyenner et ainsi d'englober les valeurs de pouvoir suitant des molécules précédemment étudiées dans la littérature par différents auteurs et via différents indicateurs. Toutefois, les propensions à former des suies saisies par ces différents indicateurs, notamment celles associées à l'OESI et au TSI, révèlent parfois des disparités significatives. De fait, si les facteurs de contribution obtenus sont d'un grand intérêt car ils permettent d'ores et déjà de modéliser avec un très bon accord la propension à former des suies de plus de 380 molécules (*cf.* Figure 2.8) des limitations peuvent apparaître dans la validité des résultats présentés. En l'occurrence, certains mécanismes chimiques se déroulant au cours de la combustion des carburants sont mal ou peu appréhendés par la plupart des indicateurs (TSI, OESI, YSI) et de fait par la méthode des groupements fonctionnels. Cette limite est notamment observée dans le cas des réactions de type *six-center* ou *four-center*, respectivement associées à la combustion de certains esters et alcools, mais aussi des effets synergétiques qui sont mal considérés par la méthode. Ce type d'effet, marqué lors de l'ajout d'une faible quantité de composés oxygénés, peut aboutir dans certaines conditions à la production accrue de radicaux (tels que le radical méthyl) puis à celle de propargyl et de benzène (section I.2.1.1, Lemaire et al., 2015a). C'est pourquoi il est proposé de préciser l'étude du pouvoir suitant des carburants à l'aide de la technique d'incandescence induite par laser destinée à finement quantifier le niveau de suie émise par les carburants et en outre fournir des informations essentielles au calcul du FESI qui se révèle être l'indicateur de pouvoir suitant le plus pertinent.

CHAPITRE 3

ASPECTS PRÉLIMINAIRES RELATIFS À LA MISE EN PLACE DE LA TECHNIQUE D'AUTOCOMPENSATION

Ce chapitre vise à expliciter le principe théorique de la AC-LII qui permet de déterminer la fraction volumique de suies dans une flamme via la mesure de l'intensité absolue des signaux LII couplée à l'estimation de la température des particules par pyrométrie. En vue d'implémenter cette technique au laboratoire combustion de l'ÉTS, un travail de sélection du matériel et d'identification des conditions opératoires adaptées a été réalisé et sera présenté dans ce chapitre.

3.1 Principe théorique

3.1.1 Détermination de la fraction volumique de suie

L'objectif principal dans le cadre de ce travail consiste à déterminer la fraction volumique de suie f_v au sein d'une flamme de carburant et ce en vue d'en caractériser le pouvoir suivant via le FESI. Comme explicité précédemment (cf. section 1.4.3), ce paramètre clé (i.e. f_v) est déduit du signal d'incandescence des suies contenues dans le volume de contrôle délimité par le faisceau laser. Ce signal correspond au flux radiatif émis par les particules dont le diamètre d_p est de l'ordre de 20 nm. Sachant que la plus petite longueur d'onde d'excitation considérée est de 532 nm, il s'avère que $\frac{\pi \cdot d_p}{\lambda} \ll 1$. Par conséquent l'approximation de Rayleigh peut être appliquée pour déterminer le coefficient d'absorption qui est égal à l'émissivité des particules de suie (d'après l'hypothèse de Kirchhoff). C'est ainsi que le flux radiatif émis par une particule peut être décrit par l'équation (1.19). En accord avec la théorie de Rayleigh-Debye-Gans relative aux agrégats de particules de suie (RDG-FA), le flux d'incandescence émis par l'ensemble des particules de suie organisées en agrégats au sein d'un volume de contrôle est équivalent à la somme des flux radiatifs émis par chacune des particules. Dans les faits, en considérant un dispositif de mesure situé à une distance D du volume de contrôle caractérisé

par une réponse spectrale $\Omega(\lambda)$ et une surface réceptrice $A_{réception_essai}$, le signal LII issu de ce volume de contrôle de surface émettrice $A_{émission}$ peut s'exprimer sous la forme :

$$SLII = \int_{\Delta\lambda} \frac{P_p \cdot n_p \cdot w_e}{4\pi} \cdot A_{émission} \cdot \frac{A_{réception_essai}}{D^2} \Omega(\lambda) d\lambda \quad (3.1)$$

où n_p est la concentration particulaire au sein du volume de contrôle, w_e la largeur équivalente du laser qui caractérise la zone d'influence de celui-ci dans la flamme. P_p correspond à la puissance radiative émise à la longueur d'onde λ par une particule de diamètre d_p portée à une température équivalente $T_{mesurée}$ (équation (1.19)). Le terme $\frac{P_p \cdot n_p \cdot w_e}{4\pi}$ représente la luminance équivalente du volume de contrôle (Smallwood, 2008). Son expression peut se démontrer en considérant que le volume d'émission du flux radiatif équivaut à un cylindre dont le diamètre w_e correspondant à la largeur équivalente du laser et dont la longueur est notée l . La puissance radiative émise par ce volume est alors égale à :

$$P_p \cdot n_p \cdot \frac{\pi}{4} w_e^2 \cdot l = \int_{surface_de_contrôle} \pi \cdot L_{eq} \cdot dS \quad (3.2)$$

où le deuxième terme découle de l'application de la loi de Lambert relative aux surfaces lambertiennes. Sachant que L_{eq} est constant sur toute la surface d'émission, l'équation précédente se réarrange comme suit :

$$P_p \cdot n_p \cdot \frac{\pi}{4} w_e^2 \cdot l = \pi \cdot L_{eq} \cdot (\pi \cdot w_e \cdot l) \quad (3.3)$$

Il est alors possible de mettre en évidence l'expression de la luminance équivalente associée au volume de contrôle des suies sous la forme :

$$L_{eq}(T, \lambda) = \frac{P_p \cdot n_p \cdot w_e}{4\pi} \cdot \quad (3.4)$$

En outre si la bande spectrale $\Delta\lambda$ du système de mesure est suffisamment étroite, (3.1) devient :

$$SLII = \frac{P_p \cdot n_p \cdot w_e}{4\pi} \cdot A_{\text{émission}} \cdot \frac{A_{\text{réception_essai}}}{D^2} \int_{\Delta\lambda} \Omega(\lambda) d\lambda \quad (3.5)$$

Dans ce cas, P_p correspond à la puissance radiative émise par une particule de suie à la longueur d'onde λ_c . Cette longueur d'onde correspond à la longueur d'onde centrale équivalente du système de mesure déterminée par la relation (Snelling et al., 2005) :

$$\int_{\lambda_c}^{+\infty} \Omega(\lambda) d\lambda = \int_{-\infty}^{\lambda_c} \Omega(\lambda) d\lambda \quad (3.6)$$

La détermination de la longueur d'onde centrale λ_c permet alors d'en déduire la largeur de la bande spectrale équivalente :

$$\Delta\lambda_c = \frac{\int_{\Delta\lambda} \Omega(\lambda) d\lambda}{\Omega(\lambda_c)} \quad (3.7)$$

En s'appuyant sur l'approximation de Wien $e^{\frac{hc}{\lambda k T_e}} \gg 1$ valable en considérant les températures de flamme en présence et les longueurs d'onde de détection des signaux d'incandescence des particules, il est possible de déterminer la température équivalente des particules de suie à l'aide du rapport des signaux LII mesurés en deux longueurs d'onde distinctes λ_1 et λ_2 (cf. ANNEXE I) :

$$T_{\text{mesurée}} = \frac{hc}{k} \cdot \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right) \cdot \ln \left(\frac{SLII(\lambda_1) \cdot \eta(\lambda_2)}{SLII(\lambda_2) \cdot \eta(\lambda_1)} \cdot \frac{\lambda_1^6}{\lambda_2^6} \cdot \frac{E(\lambda_2)}{E(\lambda_1)} \right)^{-1} \quad (3.8)$$

Avec le terme $\eta(\lambda) = \frac{4\pi \cdot SLII(\lambda)}{P_p(\lambda) \cdot n_p \cdot w_e}$ qui caractérise simultanément la réponse spectrale (gain) et la configuration du dispositif expérimental selon Snelling et al. (2005). La principale difficulté théorique associée à cette expression réside dans la connaissance des fonctions d'absorption des suies $E(\lambda)$. En principe, le rapport des fonctions d'absorption à deux longueurs d'onde peut être obtenu par two-excitation wavelength LII approach (TEW-LII). Le principe de cette technique consiste à chauffer les particules de suie présentes dans le milieu sondé exactement de la même manière en utilisant deux longueurs d'onde d'excitation différentes (Yon et al., 2011). Il est nécessaire pour cela de sélectionner un couple de densités d'énergie laser permettant de s'assurer que les particules aient absorbé la même quantité d'énergie de sorte que leur température et par conséquent leur réponse LII soient identiques. Si tel est le cas, le rapport des fonctions d'absorption devient égal au rapport des longueurs d'onde multiplié par le rapport des densités d'énergie utilisées. Cette méthode requiert néanmoins de s'appuyer sur une distribution d'irradiance laser identique aux deux longueurs d'onde d'excitation et de travailler à faible densité d'énergie afin d'éviter tout phénomène de sublimation. Ceci dit, il est possible sous certaines conditions de considérer que l'évolution de $E(\lambda)$ en fonction de la longueur d'onde est négligeable. Une indépendance de cette grandeur à la longueur d'onde en proche infrarouge a en effet été notée par Snelling et al. (2002). Dans ce cas, l'équation (3.8) se simplifie en :

$$T_{mesurée} = \frac{hc}{k} \cdot \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right) \cdot \ln \left(\frac{SLII(\lambda_1) \cdot \eta(\lambda_2)}{SLII(\lambda_2) \cdot \eta(\lambda_1)} \cdot \frac{\lambda_1^6}{\lambda_2^6} \right)^{-1} \quad (3.9)$$

La température équivalente des suies étant maintenant établie, la fraction volumique de suie $f_v = n_p \cdot \frac{\pi}{6} d_p^3$ qui apparaît grâce à la combinaison de P_p et n_p dans l'expression de η peut être exprimée en fonction de paramètres connus à l'exception de $\eta(\lambda)$:

$$f_v = \frac{SLII(\lambda)}{\eta(\lambda) \cdot w_e} \cdot \frac{\lambda^6 (e^{\frac{h \cdot c}{\lambda \cdot k \cdot T_{mesurée}}} - 1)}{12\pi c^2 \cdot h \cdot E(\lambda)} \quad (3.10)$$

3.1.2 Calibration du système de détection

3.1.2.1 Objectif de la calibration

L'expression de f_v à partir du signal LII fait intervenir le paramètre $\eta(\lambda)$ qui peut être déduit via une étape de calibration. Ce paramètre correspond à un coefficient de calibration d'intensité absolue. L'étape de calibration est de fait essentielle car les instruments de mesure caractérisent le flux radiatif émis par les particules de suie uniquement sous la forme d'un signal relatif. La calibration vise alors à déterminer la relation qui existe entre l'intensité absolue émise par une source d'éclairement ou de luminance connue et le signal relatif mesuré par le dispositif d'acquisition. Une configuration expérimentale identique est requise lors des mesures au sein de la flamme et lors de l'étape de calibration, ce qui en d'autres termes revient à faire coïncider le volume de mesure avec la source de calibration (distance similaire entre le lieu d'émission du flux radiatif et les instruments de mesure) et à maintenir la même aire transversale d'émission si possible (Snelling et al., 2005, Bladh et al., 2011, Maffi et al., 2011). En respectant ces précautions opératoires, le coefficient de calibration peut être ré-exprimé sous la forme :

$$\eta(\lambda_c) = \frac{S_{cal}(\lambda_c, T)}{L(\lambda_c, T)} \quad (3.11)$$

où $S_{cal}(\lambda_c, T)$ est le signal de calibration brut mesuré par le dispositif d'acquisition à la longueur d'onde λ_c et $L(\lambda_c, T)$ la luminance connue de la source de calibration possédant une température équivalente de corps noir T .

3.1.2.2 Sphère d'intégration

Comme mis en évidence précédemment, il existe différentes sources radiatives de calibration telles que les sources lumineuses ponctuelles ou à bande et les sphères d'intégration. Selon Smallwood (2008), l'écart relatif entre le coefficient de calibration $\eta(\lambda)$ associé à une source de calibration et la moyenne des coefficients de calibration correspondant à chacune des

sources de calibration demeure inférieur à 15 %. Toutefois la sphère d'intégration représente une source de calibration de meilleur choix parce qu'elle offre la meilleure uniformité d'éclairement et une surface émettrice avantageuse permettant la calibration de volumes de mesure différents. De surcroît, son association avec un spectromètre offre l'avantage de prendre en compte tout changement de l'émission de la lampe interne lors des calibrations successives (en raison de processus éventuels de détérioration, de vieillissement, etc.). Il est toutefois fondamental d'utiliser une sphère d'intégration qui soit adaptée à la situation expérimentale en vue de répondre ainsi aux besoins spécifiques de la calibration. C'est dans ce sens que la sphère doit répondre à certains critères de conception et d'utilisation.

La première exigence associée aux caractéristiques de la sphère porte sur sa taille. Plus son diamètre sera important, meilleure sera l'uniformité du flux de sortie. En contrepartie, l'atténuation sera plus marquée et il sera nécessaire d'augmenter la puissance de la lampe logée dans la sphère pour atteindre un niveau de puissance lumineuse de sortie donnée. Le diamètre de la sphère devra de plus être choisi en fonction de la taille caractéristique des éléments associés à celle-ci notamment du système de détection. Ce diamètre de sphère doit ainsi être au minimum 1,5 fois supérieur au diamètre caractéristique de l'élément éclairé (Spectral Products, 2017). En ce qui concerne la taille du port de sortie du flux lumineux, son aire ne doit pas excéder 5 % de l'aire interne de la sphère afin de bénéficier de la meilleure uniformité du flux lumineux. En outre, sachant que la meilleure uniformité d'éclairement est recherchée, la taille du port de sortie est en partie imposée par la taille du système de détection et de l'angle de vue de celui-ci. En effet, même dans le cas d'une source lambertienne géométriquement régulière, il existe une variation de l'éclairement le long de la surface réceptrice et en fonction de la distance à la source. En notant d le diamètre du système de détection, D celui du port de sortie de la sphère et x la distance entre ces deux surfaces, l'uniformité d'éclairement, caractérisée par le rapport de l'éclairement E au bord de la surface réceptrice (système de détection) sur l'éclairement défini au centre de cette même surface (Figure 3.1), peut alors être modélisée tel que décrit sur la Figure 3.2.

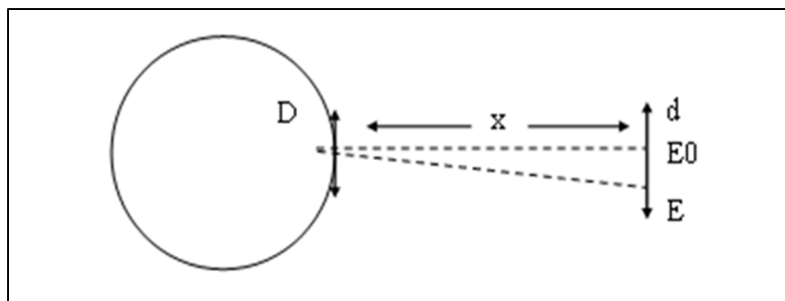


Figure 3.1 Configuration d'éclairage avec une sphère d'intégration

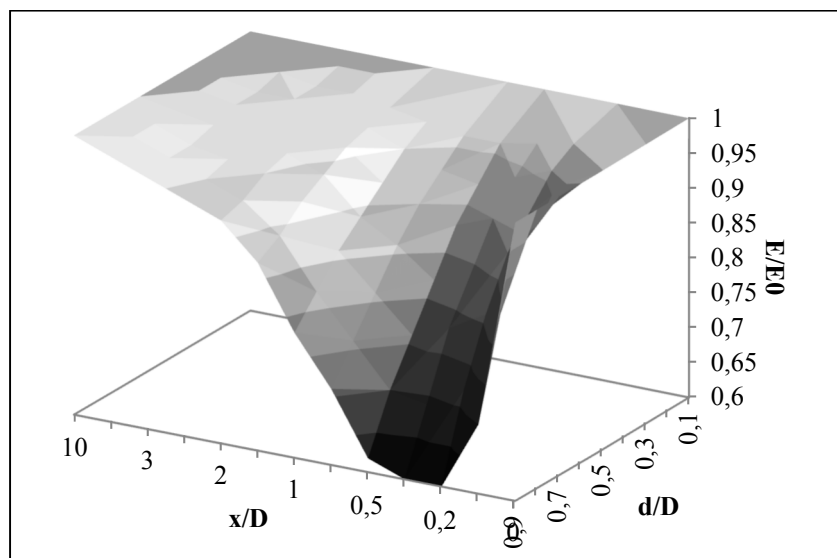


Figure 3.2 Uniformité d'éclairage au niveau d'une surface réceptrice

Chaque sphère possède sa propre bande spectrale d'émission qui dépend du revêtement interne de la sphère, mais aussi de la source lumineuse employée. Un tel dispositif peut être approximé par un corps noir (Bejaoui et al., 2015) caractérisé par une CCT (*Correlated Color Temperature*) correspondant à sa température d'émission radiative et définissant ainsi son spectre d'émission radiative. Il peut se révéler pertinent d'effectuer la calibration dans les mêmes conditions d'éclairage que les mesures expérimentales de manière à éviter l'influence d'un potentiel seuil de réponse (ou de non-linéarité de réponse) du dispositif de détection. En conservant la même configuration du système de mesure entre les mesures et la calibration, cela revient à observer des luminances relativement proches d'une situation à

l'autre. Un dernier point à considérer porte sur la source du flux incident. Celle-ci peut consister en une source externe à la sphère, auquel cas un déflecteur (*baffle*) est nécessaire afin de diffuser le flux lumineux et ainsi éviter un éclairage direct du port de sortie, ou en une source interne logée dans un module annexe séparé de la sphère par un filtre diffusif lorsque le flux lumineux incident ne peut être entièrement traité par le déflecteur. La puissance de cette source lumineuse dépend directement des dimensions de la sphère en évoluant proportionnellement au carré du diamètre de la sphère. À titre d'exemple de puissance associée à une sphère, Bejaoui et al. (2015) utilisent un modèle CSTM-LR-6-M de SphereOptics de diamètre 6" qui dispose d'une lampe délivrant une puissance de 50 W.

3.2 Description du système de mesures expérimentales

Cette section vise à présenter l'architecture du montage expérimental qui a commencé à être assemblé dans le cadre de ce travail de maîtrise. Le système se compose ainsi d'une source laser, d'un brûleur, d'une sphère d'intégration destinée à la calibration du système, et d'un dispositif de détection optique (dont les caractéristiques seront détaillées et analysées ultérieurement dans ce chapitre).

La Figure 3.3 schématise le banc expérimental modulable mis en œuvre. La configuration avec sphère d'intégration est employée à des fins de calibration tandis que la configuration faisant intervenir le couple brûleur-laser est destinée à caractériser les carburants testés. Le brûleur employé est un brûleur de type McKenna hybride générant une flamme de diffusion plate possédant une bonne stabilité et offrant une fidèle répétabilité de mesures. Le système a été modifié et notamment équipé d'un système d'injection central permettant de générer et stabiliser des flammes jets de carburants liquides et de combustibles solides pulvérisés (Lemaire et al., 2009, Lemaire et al., 2015a).

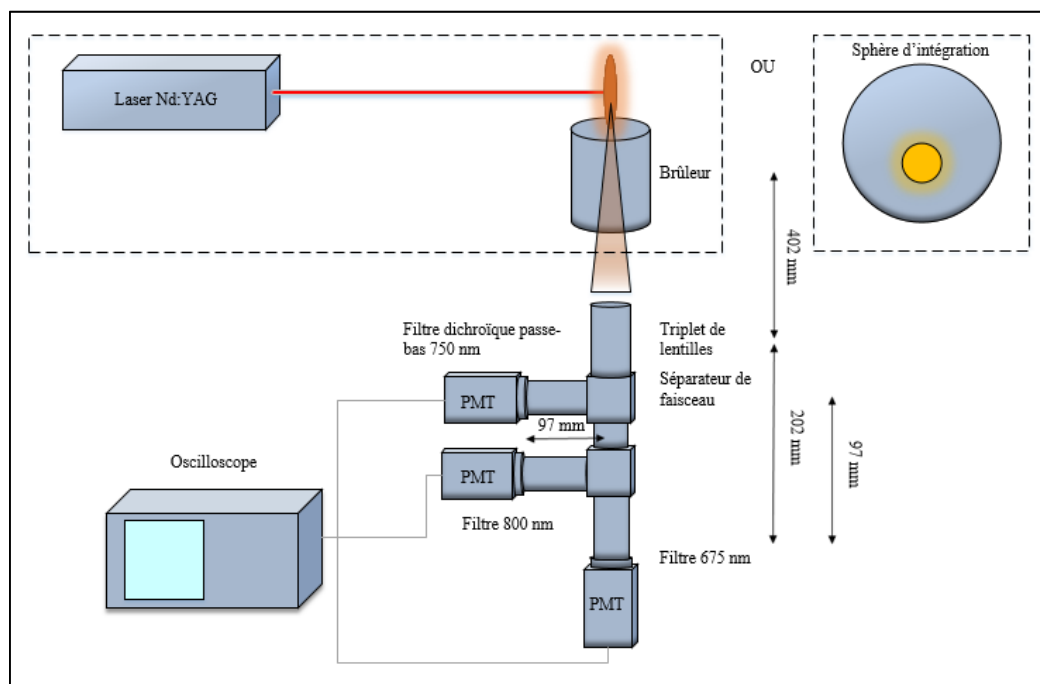


Figure 3.3 Représentation schématique du banc expérimental développé

3.2.1 Laser Nd :YAG

Le faisceau laser destiné à chauffer les particules de suie au sein de la flamme est issu d'un laser Nd:YAG. Ses caractéristiques principales sont rassemblées dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1 Caractéristiques du laser Nd :YAG LPS-1064-L

Energie de pulse laser (mJ)	350	500	700	1000
Durée du pulse (ns)	< 10	< 10	< 10	< 10
Diamètre de pulse (mm)	7	8	8	9

Une estimation de la densité d'énergie délivrée par le laser donne une valeur de l'ordre de 1 J/cm² largement suffisant pour atteindre des niveaux d'émission radiative significatifs. Cette densité peut en outre être modifiée en manipulant le faisceau laser à l'aide d'éléments

d'optiques qui seront détaillés ultérieurement. Comme toute source laser, le fonctionnement du laser Nd:YAG est basé sur le phénomène d'émission stimulée d'une population d'atomes (éléments dopants) constituant le milieu actif. Ce mécanisme aboutit à la formation d'un rayonnement cohérent amplifié au sein d'une cavité oscillante (formée de miroirs placés en vis-à-vis dont l'un possède une certaine transmittance). Pour ce faire, il est nécessaire de recourir au mécanisme de pompage qui consiste à maintenir une majorité de dopants dans un état d'énergie supérieure à l'aide d'une source d'énergie extérieure (flux électrique ou lumineux). Dans un laser de type Nd:YAG qualifié de laser solide, l'ion actif (dopant) qui subira une inversion de population est l'ion néodyme Nd^{3+} présent entre 0,1 et 1 % dans un cristal hôte d'yttrium-aluminium (Breck et al., 2001). Une technique de pompage optique via des diodes est appliquée au sein de ce type de laser. La longueur d'onde fondamentale de sortie est de 1064 nm. En outre, un tel laser fonctionne souvent en mode *Q-switch* qui consiste brièvement à stocker l'énergie dans le milieu dopant (en maintenant suffisamment l'inversion de population) et à libérer soudainement cette énergie afin d'obtenir un pic de puissance laser ou pulse (Koechner, 2006) dont la durée peut être limitée à une dizaine de nanosecondes dans le cas du laser Nd:YAG. Ce type de laser est communément employé en LII, car il produit des pulses de haute énergie, une certaine fiabilité et une facilité de mise en œuvre (Schulz et al, 2006).

3.2.2 Système de détection de flux lumineux

Les dispositifs de mesure utilisés pour convertir le flux lumineux associé à un signal d'incandescence ou de calibration en un signal électrique exploitable par un oscilloscope consistent en des tubes photomultiplicateurs (PMT). Le mode de fonctionnement d'un PMT repose sur l'émission photoélectrique d'un électron par un photon impactant la cathode du dispositif, générant de cette manière un courant électrique qui est progressivement amplifié à mesure de son passage dans le PMT jusqu'à atteindre l'anode. Le modèle employé dans le présent montage expérimental correspond au PMT1002 de Thorlabs. Il possède un temps de montée et de descente de 0,57 ns et une fréquence de coupure de 300 MHz à 3dB. Ces deux paramètres montrent que le PMT est adapté à l'application LII dont les temps caractéristiques

minimaux sont de l'ordre de la dizaine de nanosecondes. Sa bande spectrale de détection s'étend de 230 nm à 920 nm (Figure 3.4) soit un domaine spectral suffisamment large pour capter les signaux LII larges bandes.

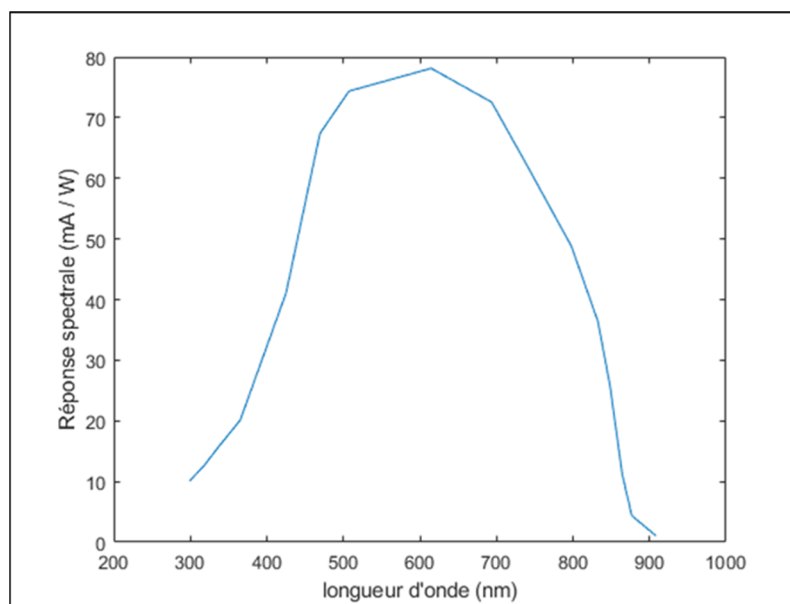


Figure 3.4 Réponse spectrale des PMT

3.2.3 Éléments d'optique

Le système optique placé entre la source laser et l'environnement de flamme à étudier permet de sélectionner une petite portion du faisceau laser initial à l'aide d'un diaphragme et de le propager sous forme d'un profil de type quasi-Gaussien jusqu'à la zone de la flamme à analyser.

En aval du volume de contrôle irradié, le signal d'incandescence passe successivement par un triplet de lentilles, un ou deux séparateurs de faisceau (dépendamment du détecteur situé en fin de parcours) puis un filtre avant de finalement atteindre les PMT. Au lieu de suivre la pratique courante consistant à placer le système de détection perpendiculaire à la direction de propagation du faisceau laser, il peut être bénéfique de placer le système de détection à 35° de la direction de propagation du laser de manière à accroître la profondeur de champ de

détection (Snelling et al., 2005, Smallwood, 2008) et ainsi améliorer le niveau de détection du signal LII.

Trois types de filtres différents sont utilisés dans le cas présent. Deux d'entre eux traitent le flux lumineux en vue d'opérer une analyse pyrométrique à deux couleurs. Ils correspondent à des filtres Edmund Optics passe-bande de longueurs d'onde centrales 675 nm et 800 nm avec une largeur à mi-hauteur (*Full Width at Half Maximum, FWHM*) de 50 nm dans les deux cas. Le dernier filtre employé consiste en un filtre Edmund Optics dichroïque passe-bas possédant une longueur d'onde de coupure de 750 nm. Son usage n'est pas essentiel à l'application de la LII, mais permet de capter d'éventuels signaux de LIF.

Les séparateurs de faisceau (noté ici BDP) sont des séparateurs Thorlabs en verre de silice dont l'intervalle de transmission s'étend de 250 nm (UV) à 2000 nm (IR). Les caractéristiques optiques de transmittance et de réflexion spectrales de ces éléments d'optiques sont présentées un peu plus loin.

Le triplet de lentilles utilisé est un triplet d'Edmund Optics non traité corrigé en UV et proche infrarouge de longueur focale effective 135 mm et de diamètre d'ouverture 22,5 mm. Sa transmittance est de 0,96. La principale raison justifiant l'utilisation d'un tel dispositif optique est de permettre de corriger les problèmes d'aberration chromatique qui serait plus marquée dans le cas de l'emploi d'une seule lentille. De surcroît, il permet de rendre le coefficient de calibration indépendant de la taille de la surface émettrice. En effet, considérant la Figure 3.5, le signal LII est de la forme :

$$SLII = L(\lambda_c, T) \cdot \frac{\pi}{4} d_{\text{émission}}^2 \cdot \frac{\pi d_L^2}{4 u^2} \cdot \frac{d_{\text{réception}}^2}{d_{\text{émission } 3}^2} \int_{\Delta\lambda} \Omega(\lambda) d\lambda \quad (3.12)$$

où $d_{\text{émission } 3}$ est la taille de l'image située dans le plan du système de détection placé à une distance v de l'extrémité du triplet de lentilles et $d_{\text{réception}}$ la taille du système de détection (constante).

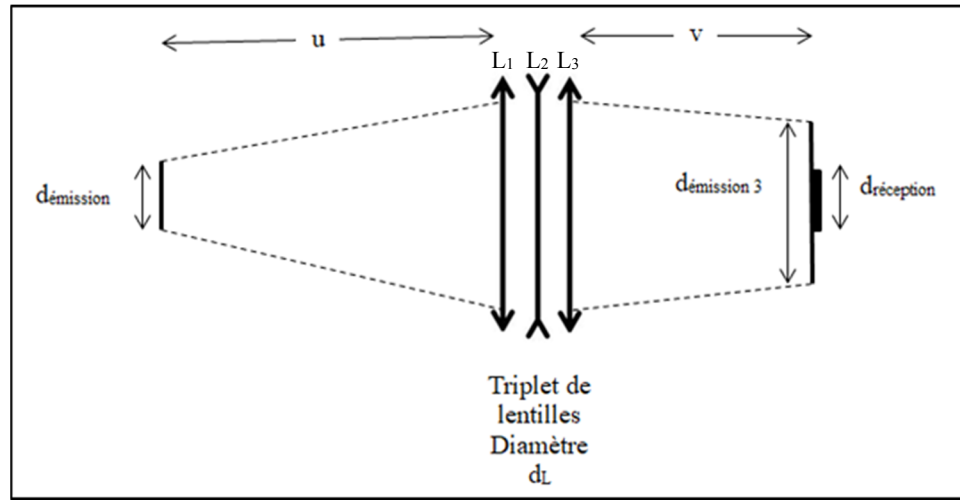


Figure 3.5 Éclairement du triplet de lentilles

Le rapport $\frac{d_{réception}^2}{d_{émission 3}^2}$ correspond à la fraction de flux lumineux éclairant la surface du système de détection sur le flux total éclairant le plan du système de détection. La taille de l'objet $d_{émission}$ peut être exprimée en fonction de $d_{émission 3}$ comme suit :

$$d_{émission} \xrightarrow{L_1} d_{émission 1} \xrightarrow{L_2} d_{émission 2} \xrightarrow{L_3} d_{émission 3}$$

en notant L_i les fonctions de grandissement associées aux lentilles tel que $d_{émission i+1} = L_i \cdot d_{émission i}$. À noter que ces fonctions sont indépendantes du diamètre initial de l'objet $d_{émission}$ et qu'elles ne varieront pas tant que la configuration de l'ensemble du système optique ne change pas (u et v constants et même triplet). $d_{émission 3}$ correspond à la taille de l'image de l'objet projetée sur le plan du système de détection. Ainsi $d_{émission} = L_1^{-1} L_2^{-1} L_3^{-1} \cdot d_{émission 3}$ et (3.12) deviennent :

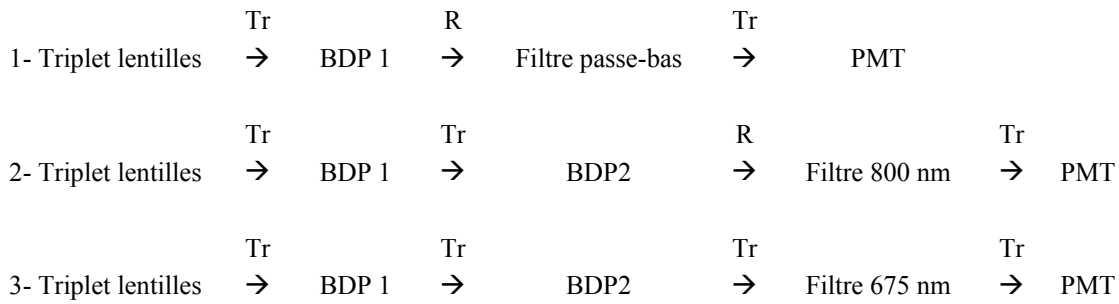
$$SLII = L(\lambda_c, T) \cdot \frac{\pi}{4} (L_1^{-1} L_2^{-1} L_3^{-1} \cdot d_{émission 3})^2 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot \frac{d_L^2}{u^2} \cdot \frac{d_{réception}^2}{d_{émission 3}^2} \int_{\Delta\lambda} \Omega(\lambda) d\lambda \quad (3.13)$$

Ainsi, le coefficient de calibration donné par (3.11) s'exprime par :

$$\eta(\lambda_c) = \frac{\pi}{4} (L_1^{-1} L_2^{-1} L_3^{-1})^2 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot \frac{d_L^2}{u^2} \cdot d_{réception}^2 \int_{\Delta\lambda} \Omega(\lambda) d\lambda \quad (3.14)$$

Cette relation démontre que le coefficient de calibration ne dépend plus que du système de mesure et non de la taille de l'objet qui émet le flux lumineux incident (volume de contrôle irradié ou port de sortie de la sphère d'intégration).

Suite au passage par le triplet de lentilles, le flux lumineux suivra l'un des 3 parcours optiques représentés comme suit :



où R correspond à la réflectance de l'élément situé en amont et Tr à la transmittance associée. Ainsi la réponse spectrale globale du dispositif de mesure propre à chacune des trois voies de détection ne dépend pas uniquement de celle des PMT (Figure 3.4) et des propriétés des filtres utilisés, mais également de la combinaison des autres caractéristiques de réflexion/transmission des éléments optiques placés le long du parcours optique du flux lumineux (Figure 3.6 et Figure 3.7).

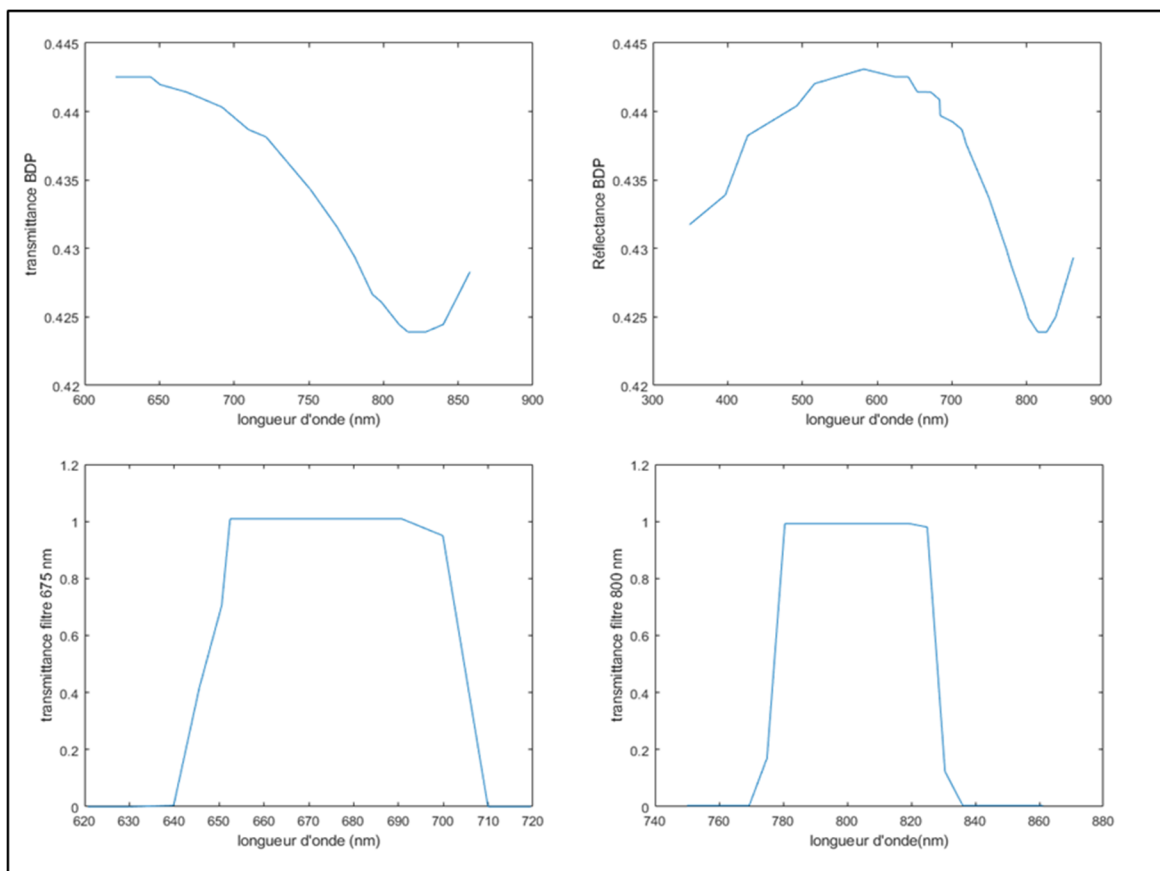


Figure 3.6 Propriétés de transmission et de réflexion des éléments optiques du montage expérimental

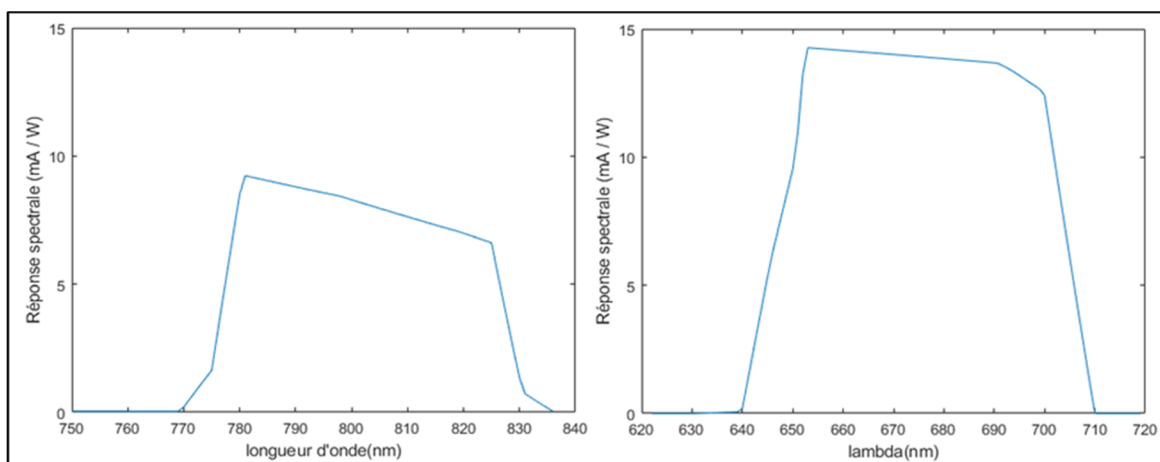


Figure 3.7 Réponses spectrales totales des systèmes de détection associés aux filtres à 800 nm et 675 nm

À partir de ces réponses spectrales totales il est dorénavant possible à l'aide des équations (3.6) et (3.7) de déterminer les longueurs d'onde centrales effectives et les largeurs de bande spectrale correspondante aux deux voies de détection associées au filtre à 675 nm et 800 nm. De cette façon, la longueur d'onde centrale λ_c et la largeur de bande spectrale $\Delta\lambda_c$ effective du système de détection associées au filtre à 800 nm sont $\lambda_c = 801,5 \pm 0,5$ nm et $\Delta\lambda_c = 50,1$ nm. Celles associées au filtre à 675 nm sont quant à elles de $\lambda_c = 675,5 \pm 0,5$ nm et $\Delta\lambda_c = 57,3$ nm.

3.2.4 Sphère d'intégration

La sphère d'intégration sélectionnée afin de mener la procédure de calibration est une sphère RS-14 de chez Gamma Scientific™. Ses caractéristiques importantes sont résumées dans le Tableau 3.2.

Tableau 3.2 Spécification de la Gamma Scientific™ RS-14

Diamètre interne	150 mm
Diamètre de port de sortie	38 mm
CCT	2000-3000 $\pm$ 25 K
Gamme Spectrale (calibration standard)	300 – 1100 nm
Uniformité de luminance	≥ 99 %
Puissance de lampe	150 W
Détecteur de contrôle	Oui
Revêtement interne	Sulfate de Baryum

Cette sphère répond aux différents critères de sélection énoncés en amont dans la section 3.1.2.2. En premier lieu, d'après les résultats présentés précédemment, les rapports $d/D=0,59$ et $x/D=10,57$ indiquent que l'éclairement du triplet de lentilles induit par la sphère sera uniforme à plus de 99 % sur cette surface lorsque celle-ci sera placée à $x=402$ mm de la sphère (Figure 3.2). De plus la surface du port de sortie de la sphère ne représente que $\frac{\pi \cdot 38^2}{\pi \cdot 150^2} = 1,6$ % de la surface de la sphère d'intégration ce qui respecte bien le critère des 5 % requis. Le dernier critère géométrique de la sphère qui impose un diamètre de sphère d'intégration au moins 1,5 fois plus grand que la taille caractéristique de l'élément éclairé, en

l'occurrence le triplet de lentilles, est largement rempli puisque le calcul de ce rapport indique qu'il est de 6,7.

En ce qui concerne ses propriétés radiatives, la gamme spectrale de 300 nm à 1100 nm permet d'inclure les longueurs d'onde de 675 nm et 800 nm associées aux filtres et de couvrir une étendue représentative du filtre passe-bas. Comme il a été souligné précédemment, il est préférable que la luminance mesurée lors de la calibration soit proche de celle mesurée lors de la campagne expérimentale. La luminance équivalente d'un volume de contrôle de suie émettant un rayonnement thermique peut être exprimée à l'aide de l'expression (3.4)(3.4). En approximant la fraction volumique de suie $f_v = \frac{\pi}{6} d_p^3 \cdot n_p$ à $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{m}^3$, la fonction d'absorption $E(\lambda)$ à 0,4 (Schulz et al., 2006) et la largeur équivalente du faisceau laser w_e à $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, la luminance spectrale équivalente $L_{eq}(4400 \text{ K}, \lambda)$ du volume de contrôle de suies portées à $T = 4400 \text{ K}$ à 675 nm et 800 nm peut alors être déduite. Quant à la luminance spectrale de la sphère d'intégration, elle peut être établie en assimilant la sphère à un corps noir (Bejaoui et al., 2015) et en s'appuyant sur sa CCT qui pour rappel permet de corréler la distribution spectrale d'énergie d'un corps noir avec celle de la surface émettrice en question. Les résultats de confrontation sont récapitulés dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3 Luminance équivalente du volume de contrôle au sein de la flamme et luminance de la sphère d'intégration RS-14

	675 nm	800 nm
$L_{eq}(4400 \text{ K}, \lambda) \text{ (W/m}^2\text{/sr/nm)}$	22,60	17,50
$L^\circ(2000 \text{ K}, \lambda) \text{ (W/m}^2\text{/sr/nm)}$	19,90	45,10

Les luminances spectrales du volume de contrôle de la luminance spectrale de la sphère d'intégration s'avèrent être du même ordre de grandeur. Par conséquent, il est attendu à ce que le niveau de détection par le dispositif de mesure dans le cas de la calibration et le niveau de détection dans le cas des mesures au sein du volume de contrôle de suie soient similaires.

3.3 Traitement des signaux LII

Dans l'idée de préparer une procédure de post-traitement des données qui seront prochainement collectées et afin de vérifier par ailleurs la cohérence des démarches de calcul permettant d'estimer la température équivalente des suies, un signal LII théorique a été simulé puis traité à l'aide d'une routine de calcul programmée via le logiciel Matlab[®]. Dans un premier temps, une réponse LII a été calculée en établissant un bilan de masse et d'énergie relatif à un ensemble de particules de suie soumises à une excitation laser (cf. description ci-dessous). De la sorte, il a été possible de modéliser l'histoire thermique type de ces particules lors de leur chauffage par une source laser et de leur refroidissement par sublimation et conduction avec les gaz environnants. À noter que la distribution statistique du diamètre des particules et de la taille des agrégats n'a pas été considérée. Par conséquent la température des suies s'est avérée être uniforme au sein du volume de contrôle. Connaissant la température des suies au cours du temps, leur émission radiative peut être calculée à partir de l'équation (1.19). En parallèle, le signal LII simulé perçu par chacune des voies de détection (à 800 nm et 675 nm) peut être estimé par intégration sur tout le spectre radiatif d'une combinaison de la puissance radiative reçue par les détecteurs avec la réponse spectrale correspondante à chacune des voies de détection (i.e. 800 nm et 675 nm)) (relation (3.1)). Enfin la température mesurée (qui correspond à la température équivalente des suies) a été déduite par application de l'expression (3.9) basée sur la notion de longueurs d'onde centrales, de largeurs de bande spectrale équivalente et sur l'approximation de Wien.

Le modèle LII mis en œuvre au cours de ces calculs (cf. ANNEXE II) s'appuie en grande partie sur celui implémenté par Snelling et al. (2004). Un tel modèle, décrivant l'évolution de la température des suies au cours du temps, reprend certaines caractéristiques de celui figurant dans la revue générale de Michelsen et al. (2007) qui s'appuyait lui-même sur le modèle proposé par Melton (1984). Ce dernier traduit l'équilibre entre le flux d'énergie stockée par la particule, le flux de sublimation et le flux d'énergie dissipée par conduction (ce dernier étant décrit en suivant l'approche proposée par McCoy & Cha). Le modèle de conduction de McCoy & Cha a été établi en supposant la température des suies relativement

proche de celle des gaz environnants et en considérant qu'il existe un régime de transition entre le régime de conduction continu et le régime moléculaire libre (Snelling et al., 2004, Michelsen et al., 2015). Toutefois, ce modèle de conduction ne pouvant s'appliquer directement aux agrégats (Bladh, 2007), Snelling et al. (2004) ont apporté une modification au niveau du bilan d'énergie. En l'occurrence, par application de la théorie RDG-FA, un diamètre équivalent a été considéré pour représenter les agrégats ce qui permet en outre de rendre compte de l'influence de l'effet bouclier sur la limitation du refroidissement par conduction.

La température des suies ainsi simulée suit l'évolution décrite au sein de la Figure 3.8 b). À partir d'une température initiale correspondant à celle des gaz environnants, l'irradiation des particules de suies par une impulsion laser (*cf.* Figure 3.8 a)) entraîne l'échauffement de celles-ci. La densité de puissance du laser étant suffisamment élevée (maximum de $2,8 \text{ W/m}^2$), elle aboutit à l'apparition du phénomène de sublimation à partir de 4140 K (température de sublimation des espèces C_3) ce qui vient compenser le gain d'énergie initial. Au terme de l'impulsion laser, la sublimation est telle que la température amorce une décroissance. Le refroidissement par conduction qui était alors considéré comme négligeable vis-à-vis des autres transferts d'énergie vient alors s'ajouter au refroidissement par sublimation. Lorsque la température des suies atteint le seuil de sublimation de 4140K , la sublimation n'est plus prise en compte par le modèle ce qui explique de fait la discontinuité observée au niveau de la décroissance de la température. Par la suite, le transfert d'énergie par conduction gouverne la baisse de température des suies vers une température d'équilibre correspondant à celle des gaz. Bien évidemment, un tel modèle s'avère plus ou moins rudimentaire par rapport aux derniers développements existants (Lemaire et al., 2015b) mais il est toutefois suffisant pour l'application visée ici.

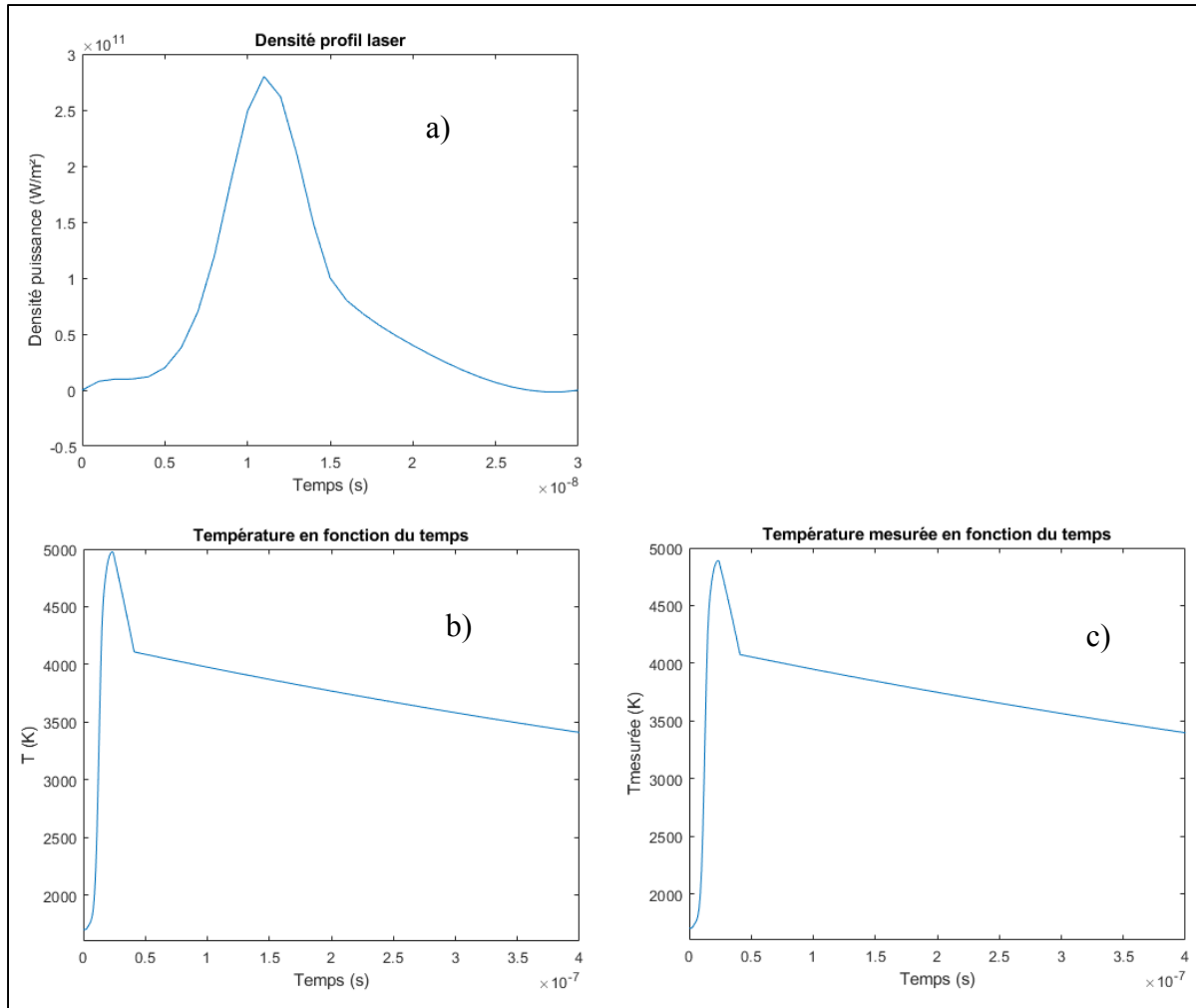


Figure 3.8 Simulation LII. a) Profile temporel laser. b) Évolution de la température modélisée au cours du temps. c) Température équivalente censée être déduite des mesures

Le rapport des signaux LII mesurés par le système de détection aux longueurs d'onde de 675 nm et 800 nm permettent de déduire la température équivalente de suie $T_{\text{mesurée}}$ (cf. Figure 3.8 c)). Les tendances obtenues montrent que la température issue du système de détection et la température modélisée des suies présentent une grande similarité. Le seul écart réside dans le pic de température qui est de 4975 K dans le cas de la température modélisée alors qu'il est inférieur (4889 K) à cette valeur pour la température déduite du système de détection. Ceci pourrait provenir de la différence qui existe entre le signal émis par les suies (consistant ici en l'intégration d'un signal monochromatique émis par les suies sur la bande spectrale de

détection du dispositif de détection) et le signal censé être mesuré qui est exprimé comme le produit du coefficient de calibration η et de la luminance équivalente relative aux suies. Enfin si ce pic de température se révèle élevé par rapport à ce qui est couramment rencontré dans la littérature, cela découle du fait que seule une espèce sublimée a été prise en compte (C_3 contre les espèces C_1 à C_7 pour Snelling et al. (2004)) et que seul le phénomène de sublimation et de conduction contribuent au refroidissement (alors que par exemple Michelsen et al. (2015) considèrent les effets de l'oxydation ou de l'*annealing*, entre autres). Le modèle permettant de simuler la température des suies présentant certes des imperfections tant au niveau du choix de la valeur des constantes physiques associées aux particules qu'au niveau de la prise en compte de mécanismes de transferts d'énergie, son objectif principal est toutefois rempli à savoir fournir une base au traitement des signaux LII pouvant être utilisée par la suite avec des signaux réels. En reproduisant fidèlement les tendances suivies par la température simulée, et ce même en présence de discontinuité (plus ou moins marquées) le traitement calculatoire des signaux LII démontre d'ores et déjà sa viabilité.

3.4 Conclusion

Ce chapitre a identifié et explicité les principes théoriques à considérer dans la mise en place de l'approche AC-LII qui repose sur la calibration d'intensité absolue du dispositif de détection à l'aide d'une source de luminance connue. Cette calibration donne la possibilité d'identifier un coefficient de calibration qui permet de déduire en premier lieu la température équivalente des suies puis la fraction volumique de suie. Dans le cadre de ce travail, nous avons de plus identifié les paramètres à prendre en compte dans le choix des éléments du banc d'essais tels que la sphère d'intégration et le dispositif de détection en plus de définir leurs caractéristiques pertinentes. De ce travail découle la mise en place d'un banc expérimental LII opérationnel qui sera utilisé prochainement dans le cadre d'un travail de doctorat.

CONCLUSION

Étant donné les effets néfastes sur le plan environnemental et sanitaire qu'induisent les émissions de particules de suie issues de la combustion de carburants, une limitation de ces émissions s'impose. Différents carburants alternatifs, à l'instar des carburants oxygénés ont été développés en vue de répondre à cet enjeu. La rationalisation de cette démarche de limitation des suies implique, d'une part, d'être en mesure de pouvoir quantifier le comportement des carburants conventionnels et alternatifs à générer des suies à l'aide d'indicateurs de pouvoir suitant (tels que le TSI, l'OESI, le YSI et le FESI) et d'autre part de disposer d'outils de calculs permettant de prédire ce comportement. La principale finalité de l'application de tels outils de modélisation est de pouvoir analyser et interpréter l'influence de la structure et de la composition moléculaire d'un carburant sur son pouvoir suitant et ainsi de proposer des formulations de carburant plus vertueuses d'un point de vue environnemental, sans nécessairement recourir à des procédures expérimentales de caractérisation du pouvoir suitant qui peuvent s'avérer plus ou moins complexes.

C'est dans ce cadre qu'une procédure de calcul reposant sur la théorie d'additivité des groupements structuraux a été mise en œuvre dans le cadre de ce travail en considérant une base de données étendue intégrant des valeurs de TSI, d'OESI, d'YSI et de FESI. L'examen d'un nombre significatif de points de données (461 au total) a permis de mettre en évidence 67 groupements fonctionnels et de déduire leur contribution en termes de pouvoir suitant. Dans le contexte des groupements non-oxygénés, il a notamment été démontré que les groupements associés à des cycles aromatiques présentent les plus fortes propensions à produire des suies, notamment en raison du rôle clé joué par les structures aromatiques dans le processus de formation des précurseurs de suie polyaromatiques. Les groupements insaturés sont quant à eux associés à un plus fort pouvoir suitant que leurs équivalents saturés. Abstraction faite des incertitudes liées aux faibles occurrences de certains fragments rencontrés dans des molécules spécifiques des bases de données exploitées, les groupements non-oxygénés présentent en moyenne de plus fortes contributions à suiter que leurs équivalents oxygénés. En outre, plus le contenu en oxygène d'une molécule est élevé, plus sa

propension à générer des suies diminue. En effet, les fragments di-oxygénés présentent en moyenne une plus faible contribution au pouvoir suitant que les fragments mono-oxygénés. Même si une confrontation individuelle entre certains fragments équivalents révèle une plus forte contribution de la part des di-oxygénés, celle-ci est compensée par les faibles contributions des fragments adjacents qui y sont associés en plus grand nombre. La combinaison des valeurs de contribution alors déduites a permis de calculer le pouvoir suitant de composés oxygénés caractéristiques tels que des alcools, des cétones, des aldéhydes, des éthers et des esters présentant ou non des ramifications. L'étude de la propension à suiter de ces composés oxygénés révèle une tendance à suiter qui suit l'ordre suivant : ester < aldéhydes < cétones $\leq$ alcools (1-alcools < 2-alcools). Il est important de noter qu'en outre, les éthers se révèlent être moins suitant que les alcools. C'est ainsi que la procédure d'additivité offre l'opportunité de mettre en évidence les tendances croisées de la littérature tout en permettant de prédire de façon cohérente l'aptitude d'une large gamme de carburants à générer de suies.

Bien que cet outil de prédiction puisse en outre mettre en évidence l'effet chimique associé à l'ajout de composés oxygénés dans un carburant de référence, il ne permet pas, sinon de manière incomplète, d'appréhender certains phénomènes. Pour ce qui est de certains esters par exemple, la procédure d'additivité peine à distinguer certaines réactions spécifiques comme celles de type *6-center*. Enfin, l'effet synergétique, qui est actif lors de la combustion d'un mélange de carburants en favorisant la formation de suie, n'est pas toujours pris en compte de manière satisfaisante par la méthode. C'est pourquoi il peut s'avérer pertinent en complément de se tourner vers une technique expérimentale destinée à finement quantifier la tendance à suiter de carburants divers et ce en vue de combler les manques de la méthode d'additivité via l'extension des bases de données actuelles. Pour ce faire, une approche reposant sur la technique d'AC-LII a été envisagée dans le but de déduire la concentration de suies émises dans flammes de diffusion standardisées servant à la mesure du FESI (indicateur de pouvoir suitant tout spécifiquement pertinent pour la caractérisation de l'effet de l'ajout de carburants oxygénés au sein de mélanges complexes). Ceci étant, l'étude théorique menée concernant la mise en œuvre de l'approche d'AC-LII a montré que l'étape de calibration en

intensité absolue du système de détection constitue un élément fondamental. La conversion des signaux LII enregistrés en une réponse d'intensité absolue calibrée conditionne en effet la détermination de la température équivalente des suies à l'origine de la détermination de leur fraction volumique. Afin d'analyser d'un point de vue théorique cette étape de calibration, les équations utilisées dans ce travail se sont basées sur l'expression du signal LII. Ces développements ont ainsi permis de dégager un coefficient caractérisant la réponse spectrale du système de détection nécessaire à l'étape de calibration. Parmi les différentes sources de calibration délivrant une luminance connue, la sphère d'intégration a retenu notre attention notamment de par sa qualité d'uniformité d'éclairement. Les différents paramètres pertinents relatifs à la sphère ont été mis en évidence et ont permis le choix adapté de celle-ci. De plus, d'autres éléments du dispositif expérimental ont été étudiés, en particulier le système de détection. Cette étude a permis de démontrer l'importance de maintenir le dispositif expérimental dans la même configuration de manière à ce que les signaux LII des différentes mesures (ce qui inclue la calibration) ne diffèrent que par l'écart de luminance des sources radiatives. Enfin, en tenant compte d'éventuelles interférences parasites d'espèces autres que des suies (HAPs notamment) et de la dépendance de la température équivalente des suies au ratio des fonctions d'absorption, le choix de deux longueurs d'onde centrales de détection intervenant dans l'estimation de la température des suies par pyrométrie a été réalisé. L'aboutissement de toute cette mise en œuvre théorique et expérimentale a consisté en la construction d'un banc expérimental fonctionnel destiné à quantifier la fraction volumique absolue des suies au sein de flammes de carburants divers. Un tel travail sera en l'occurrence prochainement poursuivi dans le cadre d'une thèse de doctorat.

RECOMMANDATIONS

En vue de s'affranchir des actuelles limites associées à la théorie d'additivité des groupements structurels appliquée dans le cadre de ce travail et d'approfondir la caractérisation du pouvoir suitant des carburants, différentes recommandations peuvent être émises.

En premier lieu, la capacité de prédiction du pouvoir suitant par la méthode de contribution des groupements fonctionnels pourrait être améliorée en développement des sous-classes de fragment. Cela permettrait notamment de distinguer les différentes configurations moléculaires dans lequel un fragment peut être impliqué et éventuellement de mieux prendre en compte certains mécanismes influençant la production de suie (tels que les réactions de type *six-center* ou *four-center*. Dans un second temps, la pertinence des valeurs de contributions pourrait être améliorée en étoffant les bases de données à l'aide de l'analyse de nouvelles molécules afin d'augmenter les contributions de certains fragments notamment ceux présentant des ramifications ou combinant différentes propriétés notables (oxygénation, aromaticité, insaturation).

Sur le plan expérimental, l'utilisation du banc expérimental LII mis en place saura combler les manques de la théorie d'additivité en évaluant le pouvoir suitant de carburants spécifiques à l'aide du FESI qui a montré son intérêt afin de caractériser les carburants oxygénés employés dans un contexte de motorisation. Ces carburants pourront par exemple consister en des furanes dont certains ont déjà été étudiés à l'aide de l'OESI mais aussi en des huiles pyrolytiques qui contiennent des composés oxygénés (aldéhydes, alcools, phénols, etc.) et font l'objet de développements accrus en vue d'une utilisation en tant que biocarburant. Enfin ces mesures expérimentales de FESI ne seront pas totalement dissociées de la méthode de contribution des groupements fonctionnels car elles pourront toujours servir à diversifier les bases de données de pouvoir suitant.

Pour terminer, il s'avérerait pertinent de s'appuyer en parallèle des mesures expérimentales sur une simulation numérique de l'évolution de la température des suies et par suite sur une simulation de signaux LII. Le modèle devra être capable de prendre correctement en compte les phénomènes affectant l'évolution de la température des suies au cours du temps et permettra à terme de valider ou non les hypothèses faites sur les propriétés des suies mais aussi d'estimer certaines des grandeurs caractérisant le processus LII (tels que les paramètres introduits dans les termes d'absorption, de sublimation, de conduction, etc.).

ANNEXE I

DÉVELOPPEMENT CALCULATOIRE RELATIF À L'ESTIMATION DE LA TEMPÉRATURE ÉQUIVALENTE DE SUIES

En notant $(\lambda) = \frac{SLII(\lambda)}{L_{eq}(T,\lambda)} = \frac{4\pi \cdot SLII(\lambda)}{P_p(\lambda) \cdot np \cdot we}$,

le rapport des signaux LII est égal à

$$\frac{SLII(\lambda_1)}{SLII(\lambda_2)} = \frac{\eta(\lambda_1) \cdot P_p(\lambda_1)}{\eta(\lambda_2) \cdot P_p(\lambda_2)}$$

$$\frac{SLII(\lambda_1)}{SLII(\lambda_2)} = \frac{\eta(\lambda_1) \cdot \lambda_2^6 \cdot E(\lambda_1) \cdot (e^{\frac{h \cdot c}{\lambda_2 \cdot k \cdot T_{mesurée}}} - 1)}{\eta(\lambda_2) \cdot \lambda_1^6 \cdot E(\lambda_2) \cdot (e^{\frac{h \cdot c}{\lambda_1 \cdot k \cdot T_{mesurée}}} - 1)}$$

Avec l'hypothèse de Wien telle que $e^{\frac{hc}{\lambda k T}} \gg 1$

$$\frac{SLII(\lambda_1)}{SLII(\lambda_2)} = \frac{\eta(\lambda_1) \cdot \lambda_2^6 \cdot E(\lambda_1)}{\eta(\lambda_2) \cdot \lambda_1^6 \cdot E(\lambda_2)} \cdot e^{\frac{h \cdot c}{k \cdot T_{mesurée}} \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right)}$$

Ainsi

$$T_{mesurée} = \frac{hc}{k} \cdot \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right) \cdot \ln \left(\frac{SLII(\lambda_1) \cdot \eta(\lambda_2)}{SLII(\lambda_2) \cdot \eta(\lambda_1)} \cdot \frac{\lambda_1^6}{\lambda_2^6} \cdot \frac{E(\lambda_2)}{E(\lambda_1)} \right)^{-1}$$

ANNEXE II

MODÈLE UTILISÉ POUR SIMULER UN PROFIL DE TEMPÉRATURE DES SUIES

Bilan d'énergie appliqué à un agrégat (Snelling et al., 2004) et prenant en compte le phénomène de sublimation (Melton, 1984) dans l'évolution de la température T des suies :

$$N_p \cdot m \cdot c_v \frac{dT}{dt} = N_p \cdot C_a \cdot F_0 \cdot q(t) - \frac{2k_a(T - T_g)\pi D_a^2}{D_a + G \cdot \lambda_{MFP}} - N_p \cdot \frac{\Delta H_v}{M_v} \cdot \frac{dm}{dt}$$

Le terme à gauche de l'égalité représente le flux de chaleur accumulé par la particule tandis que les premier, second et troisième termes à droite de l'égalité représentent pour leur part et respectivement le flux associé à l'absorption de l'énergie laser, le flux de chaleur dissipé par conduction et le flux de sublimation.

N_p

Taille des agrégats (nombre de particules par agrégat)

$$m = \frac{\pi}{6} d_p^3 \cdot \rho_s$$

Masse d'une particule de suie avec ρ_s la masse volumique de la suie (graphite)

c_v

Capacité thermique massique à volume constant de la suie (graphite)

Absorption

$$C_a = \frac{\pi^2 d_p^3 \cdot E(m)}{\lambda}$$

Section efficace d'absorption

F_0

Densité d'énergie laser

$q(t)$

Profil temporel du faisceau laser

Conduction

 k_a

Coefficient de conduction des gaz

 λ_{MFP}

Libre parcours moyen

 T_g

Température des gaz

$$G = \frac{8f}{\alpha(\gamma + 1)}$$

$$f = \frac{9\gamma-5}{4} \text{ facteur d'Eucken}$$

 α coefficient d'accommodation thermique γ ratio des chaleurs spécifiques des gaz

$$D_a = \left(\frac{N_p}{f_a}\right)^{1/2} \varepsilon_a d_p$$

Diamètre équivalent d'une sphère de conduction similaire à celle d'un agrégat de suie

f_a , ε_a constantes déterminées expérimentalement ou numériquement dans des flammes de C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 (Snelling et al., 2004)

Sublimation à partir de 4140 K (espèces C_3) ΔH_v

Enthalpie de formation des espèces carbonées sublimées

 M_v

Masse moléculaire moyenne des espèces sublimées

$$\frac{dm}{dt} = \frac{-\pi d_p^2 \cdot M_v \cdot \alpha_M \cdot p_v}{R_M \cdot T} \sqrt{\frac{R_M \cdot T}{2\pi M_v}}$$

Valable en pression atmosphérique

 α_M coefficient d'accommodation massique R_M Constante universel des gaz parfaits p_v pression partielle des espèces sublimées

LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ACCP (2018). Sables bitumineux Canadiens. Repéré à <https://www.canadasoilsands.ca/fr/what-are-the-oil-sands/uses-fuels-and-consumer-products>
- Ali, Y. (1995). Beef tallow as a biodiesel fuel. (Doctoral Dissertation, University of Nebraska, Lincoln).
- Appel, J., Bockhorn, H. & Frenklach, M. (2000). Kinetic Modeling of Soot Formation with Detailed Chemistry and Physics: Laminar Premixed Flames of C₂ Hydrocarbons. *Combustion and Flame*, 121 (1, 2), 122-136.
- ASTM International. (2018). *Standard Test Method for Smoke Point of Kerosene and Aviation Turbine Fuel*. Norme ASTM D1322-18. West Conshohocken, PA: ASTM International.
- Aydin, H. & Bayindir H. (2010). Performance and emission analysis of cottonseed oil methyl ester in a diesel engine. *Renewable Energy*, 35, 588–592.
- Barrientos, E.J, Lapuerta, M. & A.L. Boehman, A.L. (2013). Group additivity in soot formation for the example of C-5 oxygenated hydrocarbon fuels. *Combustion and Flame*, 160, 1484-1498.
- Battin-Leclerc, F. (2007). Detailed chemical kinetic model for the low temperature combustion of hydrocarbons with application to gasoline and diesel fuels surrogates. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 440-198.
- Bejaoui, S., Batut, S., Therssen, E., Lamoureux, N., Desgroux, P. & Liu, F. (2015). Measurements and modeling of laser-induced incandescence of soot at different heights in a flat premixed flame. *Applied Physics B Lasers and Optics*, 118, 449–469.
- Beji, T., Zhang, J. P., & Delichatsios, M. (2008). Determination of soot formation rate from laminar *Smoke Point* measurements. *Combustion Science and Technology*, 180, 927–940.
- Beji, T., Zhang, J. P., Yao, W., & Delichatsios, M. (2011). A novel soot model for fires: validation in a laminar non-premixed flame. *Combustion and Flame*, 158, 281–290.
- Bittner, J. D. & Howard, J. B. (1981). Composition profiles and reaction mechanisms in a near-sooting premixed benzene/oxygen/argon flame. *Combustion Symposium (International)*, 18 (1), 122-136.
- Bladh, H. (2007), On the use of Laser Induced Incandescence for Soot Diagnostics. (Doctoral Dissertation, Lund University, Lund).

- Bladh, H., Johnsson, J. & Bengtsson, P.E., (2009). Influence of spatial laser energy distribution on evaluated soot particle size using two-colour laser-induced incandescence in a flat premixed ethylene/air flame. *Applied Physics B Lasers and Optics*, 96, 645-656.
- Bladh, H., Johnsson, J., Olofsson, N.E, Bohlin, A. & Bengtsson, P.E. (2011). Optical soot characterization using two-color laser-induced incandescence (2C-LII) in the soot growth region of a premixed flat flame. *Proceeding of the Combustion Institute*, 33, 641-648.
- Bokhorn, H. (2011). Soot Formation in Combustion Mechanisms and Models. Springer-Verlag.
- Bonne, U., Homann, K. & Wagner, H. G. (1965). Carbon formation in premixed flames. *Combustion Symposium (International)*, 10, 503-512.
- Calcote, H.F. Manos & D.M. (1983). Effect of molecular structure on incipient soot formation. *Combustion and Flame*, 49, 289-304.
- Callén, M.S., de la Cruz, M.T., López, J.M. & Mastral, A.M. (2011). PAH in airborne particulate matter. Carcinogenic character of PM10 samples and assessment of the energy generation impact. *Fuel Processing Technology*, 92, 176-182.
- Carraretto, C., Macor, A., Mirandola, A., Stoppato, S. & Tonon, S. (2004). Biodiesel as alternative fuel: Experimental analysis and energetic evaluations. *Energy*, 29 (12-15), 2195-2211.
- Cheneval, E., Adam-Poupart, A. & Zayed, J. (2012). La crise alimentaire, le développement durable et les biocarburants : perspective d'avenir. *Vertigo*, 11.
- Clarke, A. E., Hunter, T. G. & Garner, F. H. (1946). The tendency to smoke of organic substances on burning. *Journal of the Insitute of Petroleum*, 32, 627-642.
- Cohen, N. & Benson, S.W (1993). Estimation of heats of formation of organic compounds by additivity methods, *Chemical Reviews*, 93, 2419-2438.
- Demirbas, A. (2003). Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterification and others method. A survey. *Energy Conversion and Management*, 44 (13), 2093-2109.
- Dernotte, J. (2012). Influence des propriétés physico-chimiques des hydrocarbures sur l'injection et la combustion Diesel. (Thèse de doctorat, Ecole doctorale Sciences et Technologie d'Orléans, France).

- Drapcho, C.M, Nhuan, N. P. & Walker, T. H. (2008). *Biofuels Engineering Process Technology*. New York: Mc Graw Hill.
- Droulers, M. (2009). Le défi des biocarburants au Brésil. *L'information géographique*, 73, 82-97.
- Eckbreth, A.C (1977). Effects of Laser-Modulated Particulate Incandescence on Raman Scattering Diagnostics. *Journal of Applied Physics*, 48, 4473-4479.
- Engineering ToolBox, (2009). Combustion. Repéré à https://www.engineeringtoolbox.com/combustion-boiler-fuels-t_9.html
- Frenklach, M. & Wang, H. (1991). Detailed modeling of soot particle nucleation and growth. *Proceedings of the Combustion Institute*, 23, 1559-1566.
- Frenklach, M. & Wang, H., (1990). *Detailed modeling of soot particle nucleation and growth*. Twenty-third Symposium (International) on Combustion, 1559-1566.
- Frenklach, M. (2002). Reaction mechanism of soot formation in flames. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4, 2028-2037.
- Frenklach, M., Clary, D., Gardiner, W. C. & Stein, S. E. (1986). *Effect of fuel structure on pathways to soot*. Twenty-first Combustion Symposium (International), 1067-1076.
- George, C. (2010). La suie dans l'atmosphère : une substance plus polluante que prévue. Repéré à <http://www.insu.cnrs.fr/environnement/atmosphere/la-suie-dans-l-atmosphere-une-substance-plus-polluante-que-prevue>
- Gill, R. J., Olson, D. B. (1984). Estimation of soot thresholds for fuel mixtures. *Combustion Science and Technology*, 40, 307-315.
- Goodger, E.M (1975). *Hydrocarbons fuels*. London: Macmillan Press, Limited.
- Goodrum, J.W. & Geller, D.P (2004). Influence of fatty acid methyl esters from hydroxylated vegetable oils on diesel fuel lubricity. *Bioresource Technology*, 96 (7), 851-855.
- Guibet, J.C (1997). *Carburants et Moteurs : Technologie Energie Environnement*. Paris: Edition Technip.
- Hansen, J. & Nazarenko, L. (2004). Soot climate forcing via snow and ice albedos. *PNAS*, 101 (2), 423-428.
- Haynes, B. & Wagner, B. H. (1982). The surface growth phenomenon in soot formation. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 133 (2), 201-213.

- Hazar, H. (2009). Effects of biodiesel on a heat loss diesel engine. *Renewable Energy*, 34 (6), 1533-1537.
- Herdman, D. & Miller, J. H (2008). Intermolecular Potential Calculations for Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Clusters. *Journal of Physical Chemistry A*, 112, 6249-6256.
- Heywood, J. B. (1988). Dans McGraw-Hill series in mechanical engineering (Éd.) *Internal combustion engine fundamentals*, New York: McGraw-Hill.
- Hsieh, W-D., Chen, R-H., Wu, T-L., Lin, T-H. (2002). Engine performance and pollutant emission of an SI engine using ethanol-gasoline blended fuels. *Atmospheric Environment*, 36 (3), 403-410.
- Independent Statistics & Analysis U.S. Energy Information Administration (2018). Diesel fuel explained Use of Diesel. Repéré à https://www.eia.gov/energyexplained/index.php?page=diesel_use
- Johansson, K. O. Head-Gordon, M. P., Schrader, P. E., Wilson, K. R. & Michelsen, H. A. (2018). Resonance-stabilized hydrocarbon-radical chain reactions may explain soot inception and growth. *Science*, 361 (6406), 997-1000.
- Jullien, R. & Botet, R. (1987). *Aggregation and Fractal Aggregates*. Singapore: World Scientific Publishing Co.
- Karolina Kuklinska, K., Wolska, L. & Namiesnik, J. (2015). Air quality policy in the U.S. and the EU – a review. *Atmospheric Pollution Research*, 6, 129-137.
- Koch, D. (2010). Does Heating from Black Carbon Increase Cooling from Clouds? Repéré à https://www.giss.nasa.gov/research/briefs/koch_06/
- Koylu, U. O., Faeth, G. M., Farias, T. L. & Carvalho, M. G. (1995). Fractal and projected proprieties of soot aggregates. *Combustion and Flame*, 100, 621-633.
- Kraus, R.S. (2005). Le raffinage du pétrole. Repéré à <http://www.ilocis.org/fr/documents/ilo078.htm>
- Kulkarni, M., Gopinath, R., Meher L.C. & Dalai, A.K. (2006). Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification. *Green Chemistry*, 8, 1056-1062.
- Ladommatos, N., Rubenstein, P. & Bennett, P. (1996). Some effects of molecular structure on single hydrocarbons on sooting tendency, *Fuel*, 75 (2), 114-124.
- Lautenberger, C.W., de Ris, J. L., Dembsey, N. A., Barnett, J.R. & Baum, H. R. (2005). A simplified model for soot formation and oxidation in CFD simulation of non-premixed hydrocarbon flames. *Fire Safety Journal*, 40 (2), 141-176.

- Le Corre, G., Lemaire, R. & Assoukpe, P.A.C. (2018) Determination of the sooting propensity of a wide range of functional groups by means of a structural group contribution approach applied to coupled TSI, OESI and YSI indexes, *Proceedings of the Combustion Institute – Canadian Section*, Spring Technical Meeting, Ryerson University, Toronto, May 14-17 (2018).
- Lehre, T., Jungfleisch, B., Suntz, R. & Bockhorn, H. (2003). Size distributions of nanoscaled particles and gas temperatures from time-resolved laser-induced-incandescence measurements. *Applied Optics*, 42 (12), 2012-2030.
- Lemaire, R., Maugendre, M., Schuller, T., Therssen, E. & Yon, J. (2009) Original use of a direct injection high efficiency nebulizer for the standardization of liquid fuels spray flames. *Review of Scientific Instruments*, 80, 105105-1-8.
- Lemaire, R., Lapalme, D. & Seers, P. (2015a). Analysis of the sooting propensity of C-4 and C-5 oxygenates: comparison of sooting indexes issued from laser-based experiments and group additivity approaches. *Combustion and Flame*, 162, 3140-3155.
- Lemaire, R., Mobtil, M. (2015b). Modeling laser-induced incandescence of soot: a new approach based on the use of inverse techniques. *Applied Physics B*, 119, 577-606.
- Lemaire, R. & Menanteau, S. (2016) Development and numerical/experimental characterization of a lab-scale flat flame reactor allowing the analysis of pulverized solid fuel devolatilization and oxidation at high heating rates. *Review of Scientific Instruments*, 87, 015104-1-10.
- Lemaire, R., Boudreau A. & Seers, P. (2019). Performance and emissions of a DISI engine fueled with gasoline/ethanol and gasoline/ C-4 oxygenate blends–Development of a PM index correlation for particulate matter emission assessment. *Fuel*, 241, 1172-1183.
- Leschowski, M., Thomson, K.A., Snelling, D.R., Schulz, C. & Smallwood, G.J. (2015). Combination of LII and extinction measurements for determination of soot volume fraction and estimation of soot maturity in non-premixed laminar flames. *Applied Physics B Lasers and Optics*, 119, 685-696.
- Li, L. & Sunderland, P. B. (2012). An Improved method of *Smoke Point* normalization. *Combustion Science Technology*, 184, 829-841.
- Liu, F., Rogak, S., Snelling, D.R., Saffaripour, M., Thomson, K.A & Smallwood, G.J. (2016). Effects of laser fluence non-uniformity on ambient-temperature soot measurements using the auto-compensating laser-induced incandescence technique. *Applied Physics B Lasers and Optics*, 122 (11), 286.

- Liu, F., Snelling, D.R. (2007). The unsteady-state energy conservation equation for a small spherical particle in LII modeling. *Applied Physics B Lasers and Optics*, 89, 115-121.
- Liu, F., Snelling, D.R., Thomson, K.A. & Smallwood, G.J. (2008). Sensitivity and relative error analyses of soot Temperature and volume fraction determined by two-color LII. *Applied Physics B Lasers and Optics*, 96, 623-636.
- Liu, F., Yang, M., Hill, F.A., Snelling, D.R. & Smallwood, G.J. (2006). Influence of polydisperse distribution of both primary particle and aggregate size on soot temperature in low fluence LII. *Applied Physics B Lasers and Optics*, 83, 383-395.
- López-Yglesias, X., Schrader, P. E. & Michelsen, H. A. (2014). Soot maturity and absorption cross sections. *Journal of Aerosol Science*, 75, 43-64.
- Maffi, S., De Iuliis, S., Cignoli, F. & Zizak, G. (2011). Investigation on thermal accommodation coefficient and soot absorption function with two-color TIRE-LII technique in rich premixed flames. *Applied Physics B Lasers and Optics*, 104, 357-366.
- Manente, V., Johansson & Tunestal, P. (2009). Partially Premixed combustion at high load using gasoline and ethanol, a comparison with diesel. (Rapport n° 2009-01-0944). SAE International.
- Markstein, G. H. (1988). Radiant emission and *Smoke Point* for laminar diffusion flames of fuels mixtures. *Proceedings of the Combustion Institute*, 21, 1107-1114.
- McAllister, S., Chen, J.Y. & Fernandez-Pello, A.C. (2011). *Fundamental of combustion Processes*. Springer.
- McEnally, C. S. & Pfefferle, L. D. (2011). Sooting tendency of nonvolatile aromatics. *Proceedings of the combustion Institute*, 32, 673-679.
- McEnally, C. S., Pfefferle, L. D., Takan, B. & Kohse-Höinghaus, K. (2006). Studies of aromatics hydrocarbon formation mechanisms in flames: Progress towards closing the fuel gap. *Progress in Energy and combustion Science*, 32, 247-294.
- McEnally, C.S. & Pfefferle, L.D. (2007). Improved sooting tendency measurements for aromatic hydrocarbons and their implications for naphthalene formation pathways, *Combustion and Flame*, 148, 210-222.
- McEnally, C.S. & Pfefferle, L.D. (2011). Sooting tendencies of oxygenated hydrocarbons in laboratory-scale flames. *Environmental Science and Technology*, 45, 2498-2503.

- McMurry, P.H. (2000). Review of atmospheric aerosol measurements. *Atmospheric Environment*, 34, 1959-1999.
- Melton, L.A. (1984). Soot Diagnostics Based on Laser-Heating. *Applied Optics*, 23, 2201-2208.
- Michelsen, H.A. (2003). Understanding and predicting the temporal response of laser-induced incandescence from carbonaceous particles, *The Journal of Chemical Physics*, 118, 7012.
- Michelsen, H.A., Schulz, C., Smallwood, G.J & Will, S. (2015). Laser-induced incandescence: Particulate diagnostics for combustion, atmospheric, and industrial applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, 51, 2-48.
- Michelsen, H. A., Liu, F., Kock, B.F., Bladh, H., Boiarciuc, A., Charwath, M., Dreier, T., Hadei, R., Hofmann, M., Reimann, J., Will, S., Bengtsson, P-E., Bockhorn, H., Foucher, F., Geigle, K-P., Mounaïm-Rousselle, C., Schulz, C., Stirn, R., Tribalet, B. & Suntz, R. (2007). Modeling Laser-Induced Incandescence of soot. A summary and a comparison of LII models. *Applied Physics B Lasers and Optics*, 87, 503-521.
- Migliorini, F. (2011). Investigation of optical properties of aging soot. *Applied Physics B Lasers and Optics*, 104, 273-283.
- Miller, J. A & Melius, C. F (1992). Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels. *Combustion and Flame*, 91 (1), 21-39.
- Minchin, S. T. (1931). Luminous stationary flames: The quantitative relationship between flame dimensions at the sooting point and chemical composition, with special reference to petroleum hydrocarbons. *Journal of the Institute of petroleum Technologists*, 17, 102-120.
- Moriarty, N. W. & Frenklach, M. (2000). An initio study of naphthalene formation by addition of vinylacetylene to phenyl. *Proceedings of the Combustion Institute*, 28 (2), 2563-2568.
- Nag, A. (2008). *Biofuels Refining and Performance*. New York: Mc Graw Hill
- Naik, S.N., Goud, V.V., Rout, P.K. & Dalai, K. (2010). Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (2), 578-597.
- Neoh, K. G, Howard, J. B, Sarofim, A. F (1984). *Effect of oxidation on the physical structure of soot*. Twentieth Symposium (International) on Combustion, 951-957.

- Nigam, P.S. & Singh, A. (2011). Production of biofuels from renewable resources, *Progress in Energy and Combustion Science*, 37 (1), 52-68.
- Nye, M. J., Williamson, T. W., Deshpande, W., Schrader, J. H., Snively, W. H., Yurkewich, T. P. & French, C. L. (1983). Conversion of used frying oil to diesel fuel by transesterification: preliminary tests. *Journal of American oil chemists' Society*, 60 (8), 1598-1601.
- Olson, D. B., Pickens, J. C. & Gill, R. J. (1985). The effects of molecular structure on soot formation II. Diffusion flames. *Combustion and Flame*, 62, 43-60.
- Owen, K. & Coley, T. (1995). *Automotive Fuels Reference Handbook*. Warrendale : Society of Automotive Engineers, Inc.
- Pauly, M. & Keegstra, K. (2008). Cell-wall carbohydrates and their modification as a resource for biofuels. *Plant Journal*, 54, 559–568.
- Pikunas, A., Pukalskas, S., Grabys, J. (2003). Influence of composition of gasoline-ethanol blend on parameters of internal combustion engines. *Journal of KONES Internal Combustion Engines*, 10, 3-4.
- Pitz, J., W. & Mueller, C.J. (2010). Recent progress in the development of diesel surrogate fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37, 330-350.
- Rakowsky, F. W. & Hunt, R. A. (1956). Variables in Lamp Design That Affect *Smoke Point*. *Analytical Chemistry*, 28 (10), 1583-1586.
- Ramadhas, A.S., Jayaraj, S. & Muraleedharan, C. (2005). Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. *Fuel*, 84 (4), 335-340.
- Randerson, J. (2008). Scentists warn of soot effect on climate Repéré à <https://www.theguardian.com/environment/2008/mar/24/climatechange.fossilfuels>
- Ressources Naturelles Canada (2017). Cahier d'information sur l'énergie 2016-2017. Repéré à https://www.nrcan.gc.ca/sites/www.nrcan.gc.ca/files/energy/pdf/EnergyFactBook_2016_17_Fr.pdf
- Richter, H. & Howard, J. B. (2000). Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot-a review of chemical reaction pathways. *Progress in Energy and Combustion Science*, 26 (4-6), 565-608.
- Ryser, R., Gerber, T. & Dreier, T. (2009). Soot particle sizing during high-pressure Diesel spray combustion via time-resolved laser-induced incandescence. *Combustion and Flame*, 156 (1), 120-129.

- Scarwell, H.J. (2013). Biocarburant : chronique d'un éternel retour annoncé. *Pollution atmosphérique*, 217.
- Shelley, M. (2006). *Alcoholic fuels*. Boca Raton: Taylor & Francis Group.
- Shiraiwa, M., Selzle, K. & Pöschl, U. (2012). Hazardous components and health effects of atmospheric aerosol particles: reactive oxygen species, soot, polycyclic aromatic compounds and allergenic proteins. *Free Radical Research*, 46 (8), 927-939.
- Shroff, A.M. (2006). Emission Thermo-ionique. Repéré à https://www.universalis.fr/encyclopedie/emission-thermo-ionique/#i_0
- Shulz, C., Kock, B.F, Hofmann, M., Michelsen, H.A., Will, S., Bougie, B., Suntz, R & Smallwood, G. (2006). Laser-induced incandescence: recent trends and current questions. *Applied Physics B Lasers and Optics*, 83, 333-354.
- Smallwood, G.J. (2008). A Critique of Laser-Induced Incandescence for the Measurement of Soot. (Ph. D. Thesis, Cranfield University, Cranfield).
- Snelling, D.R., Liu, F., Smallwood, G & Gülder, O. L. (2004). Determination of the soot absorption function and thermal accommodation coefficient using low- fluence LII in a laminar coflow ethylene diffusion flame. *Combustion & Flame*, 136, 180-190.
- Snelling, D.R., Smallwood, G, Liu, F., Gülder, O. & Bachalo, W.D. (2005). A calibration-independent laser-induced incandescence technique for soot measurement by detecting absolute light intensity. *Applied Optics*, 44, 6773-6785.
- Song, D., Fu, J. & Shi, D. (2008). Exploitation of Oil-bearing Microalgae for Biodiesel. *Chinese Journal of Biotechnology*, 24 (3), 341-348.
- Song, J.T., Zhang C.H. & Aut, D.J. (2008). An experimental study on the performance and exhaust emissions of a diesel engine fuelled with soybean oil methyl ester. *P I Mech. Eng.*, 222, 2487-2496.
- Spolaore, P., Joannis-Cassan, C., Duran, E. and Isambert, A. (2006). Commercial application of microalge. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 101 (2), 87-96.
- Svensson, K.I, Richards, M.J., Mackrory, A.J. and Tree, D.R. (2005). Fuel Composition and Molecular Structure Effects on Soot Formation in Direct-Injection Flames Under Diesel Engine Conditions, *SAE International*, 114, 594-604.
- Sydbom, A., Blomberg, A., Parnia, S., Stenforts, N., Sandström, T. & Dahlén, S-E. (2001) Health effects of diesel exhaust emissions. *European Respiratory Journal*, 7, 733-746.

- Szybist, J.P., Kirby, S.R. & Boehman, A. (2005). NO_x Emissions of Alternative Diesel Fuels: A Comparative Analysis of Biodiesel and FT Diesel. *Energy & Fuels*, 19 (4), 1484-1492.
- Total (Cartographe). Evolution de la demande mondiale en produits pétroliers 2010-230 (Mb/J). Repéré à http://www.ufip.fr/petrole/petrole-et-energie/le-petrole-aujourd'hui-et-demain#petrole_5336
- Union Française des Industries Pétrolières (2013). Le pétrole aujourd'hui et demain. Repéré à http://www.ufip.fr/petrole/petrole-et-energie/le-petrole-aujourd'hui-et-demain#petrole_5336
- Utlu, Z. & Koçak, M. S. (2008). The effect of biodiesel fuel obtained from waste frying oil on direct injection diesel engine performance and exhaust emissions. *Renewable Energy*, 33 (8), 1936-1941.
- Van Hal, J.W., Huijgen, W.J.J & López-Contreras, A.M. (2014). Opportunities and challenges for seaweed in the bio based economy. *Trends in Biotechnology*, 32 (5), 231-233.
- Walch, S. P (1995). Characterization of the minimum energy paths for the ring closure reactions of C₄H₃ with acetylene. Stephen Thermosciences Institute, NASA Ames Research Center, Moffett Field, California 9403.
- Wallington, T.J, Kaiser, E.W. & Farrell, J.T (2005). Automotive fuels and internal combustion engines: a chemical perspective. *Chemical Society Reviews*, 35, 335-347.
- Wang, H. (2011). Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33, 41-67.
- Watson, R. J., Botero, M. L, Ness, C. J., M. Morgan, N. M & Kraft, M. (2013). An improved methodology for determining threshold sooting indices from *Smoke Point* lamps. *Fuel*, 111, 120-130.
- Wauquier, J.P. (1998). *Pétrole Brut, Produits Pétroliers, Schémas de Fabrication*. Paris : Editions Technip.
- Westbrook, C.K., Pitz, W.J. & Curran, H.J. (2006). Chemical Kinetic Modeling Study of the Effects of Oxygenated Hydrocarbons on Soot Emissions from Diesel Engines. *The journal of Physics Chemistry*, 110 (21), 6912-6922.
- Whims, J. (2002). Pipeline Consideration of Ethanol. *Agricultural marketing resource center*. Repéré à <http://www.globalwarming-sowhat.com/renewable-energy-/ethanol-in-pipelines-0802.pdf>

- Williams, M. (2015). The evolution of air quality policies over the past 20 years. Repéré à <https://www.the-ies.org/analysis/evolution-air-quality-policies>
- Xue, J., Grift, T. E. & Hansen, A. C. (2011). Effect of biodiesel on engine performance and emissions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 1098-1116.
- Yon, J., Lemaire, R., Therssen, E., Desgroux, P., Coppalle, A. & Ren, K.F. (2011) Examination of wavelength dependent soot optical properties of diesel and diesel/rapeseed methyl ester mixture by extinction spectra analysis and LII measurements. *Applied Physics B Lasers and Optics*, 104, 253-271.
- Zhang, H. B., You, X., Wang, H. & Law, C. K. (2014). Dimerization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soot Nucleation. *The Journal of Physical Chemistry*, 118, 1287-1292.

