

Étude de la propension à former des suies de divers carburants  
modèles du kérosène et de mélanges contenant des composés  
oxygénés

par

Carl RAINVILLE

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.

MONTREAL, LE 22 AVRIL 2022

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE  
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

©Tous droits réservés

Cette licence signifie qu'il est interdit de reproduire, d'enregistrer ou de diffuser en tout ou en partie, le présent document. Le lecteur qui désire imprimer ou conserver sur un autre media une partie importante de ce document, doit obligatoirement en demander l'autorisation à l'auteur.

**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. Patrice Seers, codirecteur 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. Daniel Rousse, membre du jury  
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

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

LE 20 AVRIL 2022

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE



## REMERCIEMENTS

Tout d'abord, j'aimerais remercier mon directeur de recherche, le Professeur Romain Lemaire. Dès le premier jour de ce projet, par sa disponibilité, ses vastes connaissances et la qualité de ses enseignements, il a été un mentor pour moi alors qu'il aurait très bien pu se contenter de n'être qu'un superviseur. Je me considère chanceux d'avoir pu apprendre de quelqu'un d'aussi passionné et d'avoir bénéficié de son support constant durant les belles et moins belles périodes. De plus, j'aimerais le remercier pour son aide au niveau de la recherche des fonds qui ont rendu la réalisation de ce projet possible.

Ensuite, je voudrais remercier le Professeur Patrice Seers qui a accepté de codiriger ce travail de maîtrise et a été disponible durant l'entièreté de celui-ci pour répondre à mes questions. J'aimerais également remercier Monsieur Simon Laflamme qui, en plus d'avoir été d'une grande aide tout au long de ma maîtrise, a écrit l'algorithme SP-RG et Monsieur Xavier Gady qui a écrit l'algorithme SP-G.

Je voudrais aussi remercier l'ensemble des membres du jury pour leur évaluation du présent mémoire de recherche, ainsi que pour leurs commentaires constructifs. Mes remerciements s'adressent également au laboratoire de Thermofluide pour le Transport (TFT) et à l'École de technologie supérieure (ÉTS) pour l'accès aux installations de qualité que j'ai utilisées tout au long de ma maîtrise.

Finalement, j'aimerais remercier du fond du cœur mes parents et ma conjointe qui ont cru en moi et m'ont supporté lorsque j'en avais le plus besoin. Je vous aime et vous dédie ce travail puisqu'il n'aurait pas été possible sans vous.



# Étude de la propension à former des suies de divers carburants modèles du kérosène et de mélanges contenant des composés oxygénés

Carl RAINVILLE

## RÉSUMÉ

Les carburéacteurs (à l'instar du Jet-A et du Jet-A1) très largement utilisés dans le domaine de l'aviation, font l'objet d'une attention accrue afin d'étendre leur emploi dans les moteurs et génératrices Diesel. Leur combustion génère toutefois des particules carbonées ayant des effets néfastes sur l'environnement et la santé. Afin de respecter les réglementations de plus en plus strictes visant à limiter de telles émissions polluantes, il est nécessaire d'approfondir notre compréhension des mécanismes de formation des suies en identifiant des additifs peu suivants pouvant être mélangés aux carburants fossiles. Bien que plusieurs études fondamentales aient été entreprises afin d'étudier la propension à former des suies de divers hydrocarbures purs, la complexité des carburants basés sur le kérosène, qui contiennent des centaines d'espèces, empêche de réaliser des simulations visant à prédire leur comportement en combustion. Afin de pallier cette complexité, le développement de carburants modèles composés de quelques hydrocarbures purs est d'un grand intérêt. En effet, ceux-ci rendent possible l'étude des mécanismes réactionnels régissant la combustion des carburéacteurs en permettant la réalisation d'expérimentations reproductibles et bien contrôlées. Dans ce contexte, ce travail vise à identifier un carburant modèle du kérosène ayant une propension à former des suies identique à celle du Jet-A1 afin de le mélanger à différents additifs oxygénés dont l'aptitude à limiter la production de suies sera évaluée. Pour ce faire, 6 carburants modèles ayant des compositions différentes ont été testés. Leur propension à former des particules a été caractérisée à l'aide d'un indicateur de pouvoir suivant : l'*oxygen-extended sooting index* (OESI). Le *smoke point* (SP), qui est le paramètre expérimental mesuré afin de calculer l'OESI, a été déterminé pour sa part via la mise en œuvre de deux méthodes de mesure automatique du *smoke point* tirées de la littérature et qui ont, dans le cadre de ce travail, été comparées. En termes de résultats, un mélange composé de n-dodécane, d'isocétane, de 1,3,5 – triméthylbenzène et de n-propylbenzène a été identifié comme étant celui reproduisant le mieux le comportement suivant du Jet-A1. Ce carburant modèle a donc été sélectionné et différents composés oxygénés, soit des alcools, des esters et des furanes (dont l'éthanol, le butanol, le butanoate de butyle, l'octanoate de méthyle, l'alcool furfurylique, l'alcool tétrahydrofurfurylique et le furfural), y ont été ajoutés afin d'obtenir des mélanges comportant jusqu'à 40 %vol du composé oxygéné. Les OESI mesurés pour ces mélanges ont révélé que la capacité des additifs testés à réduire la production de suies est fortement liée à leur structure moléculaire et à la nature de leur groupement fonctionnel oxygéné. Finalement, les résultats obtenus dans le cadre de cette recherche ont été simulés à l'aide d'un modèle d'incrément, se basant sur la théorie d'additivité de groupements structurels, développé récemment et qui a permis de reproduire avec précision les résultats expérimentaux, peu importe le carburant étudié.

**Mots-clés :** kérosène, pouvoir suivant, carburants modèles, composés oxygénés, furanes, OESI





## **Analysis of the sooting propensity of jet fuel surrogates and blends containing oxygenated molecules**

Carl RAINVILLE

### **ABSTRACT**

Jet fuels (e.g., Jet-A and Jet-A1) which are widely used for aviation also raise a growing interest for usage in Diesel engines and generators. The combustion of these fuels, however, generates soot particles that have adverse impacts on the environment and health. To meet the increasingly stringent regulations aimed at limiting such emission of particulate pollutants, we must improve our understanding of the soot formation mechanisms while also identifying low-sooting additives to be blended with petroleum fuels. Although numerous fundamental studies have been carried out to elucidate the propensity to soot of individual hydrocarbons, the complexity of jet fuels, which comprise hundreds of compounds, prevents the carrying out of proper simulations aimed at predicting their combustion behavior. To overcome this issue, the formulation of surrogates composed of a relatively small number of pure hydrocarbons is of high interest as such model fuels enable conducting the well controlled and reproducible experiments required to develop reaction mechanisms which account for the combustion of complex fuels. Within this context, the present work aims at identifying a convenient surrogate which mimics the sooting tendency of Jet-A1 with the view to blend it with various oxygenated fuels to evaluate their respective soot suppressing effect. To do so, 6 formulations of model fuels have been tested. Their propensity to soot has been characterized by means of the oxygen-extended sooting index (OESI) as a sooting index. The smoke point (SP) which is the experimental parameter measured to compute the OESI has been assessed by implementing two different automated smoke point measurement approaches from the literature whose respective performance has been compared. In terms of result, a mixture composed of n-dodecane, isocetane, 1,3,5-trimethylbenzene and n-propylbenzene has been identified as being the most suited to reproduce the sooting tendency of Jet-A1. This surrogate has therefore been selected to be blended with up to 40 vol% of various alcohols, esters and furans including ethanol, butanol, butyl butanoate, methyl octanoate, furfuryl alcohol, tetrahydrofurfuryl alcohol and furfural. The OESI of these mixtures have been measured so leading to conclude that the soot suppressing effects of the tested additives was strongly related to both their molecular structure and to the nature of the oxygenated functional group. The results gathered within this experimental work have finally been simulated by means of a recently developed group increment model which allowed accurately reproducing experimentally monitored results regardless of the tested fuels.

**Keywords:** kerosene, sooting tendency, surrogates, oxygenated molecules, furans, OESI



## TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE 1    REVUE DE LITTÉRATURE.....	5
1.1    Les particules de suie .....	5
1.1.1    Généralités sur les suies .....	5
1.1.2    Propriétés des suies .....	6
1.1.3    Impact des suies et des principaux produits de combustion sur l'environnement et sur la santé .....	7
1.2    Mécanismes de formation des particules de suie .....	12
1.2.1    Décomposition du carburant .....	12
1.2.2    Formation du premier cycle aromatique .....	14
1.2.3    Formation des premiers hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) .....	17
1.2.4    Formation des suies.....	19
1.3    Les biocarburants oxygénés.....	21
1.3.1    Principales générations des biocarburants .....	21
1.3.2    Rôle des biocarburants oxygénés.....	23
1.3.3    Impacts des biocarburants sur la formation des suies .....	25
1.3.4    Impacts des groupements fonctionnels oxygénés sur la formation des suies.....	27
1.4    Indicateurs de pouvoir suitant.....	46
1.4.1    Smoke Point (SP).....	46
1.4.2    Threshold Sooting Index (TSI) .....	47
1.4.3    Yield Sooting Index (YSI) .....	48
1.4.4    Micropyrolysis Index (MPI) .....	49
1.4.5    Particulate Matter Index (PMI).....	50
1.4.6    Normalized Smoke Point (NSP) .....	51
1.4.7    Oxygen Extended Sooting Index (OESI).....	52
1.4.8    Fuel Equivalent Sooting Index (FESI).....	55
1.5    Objectifs de recherche.....	57
CHAPITRE 2    EXPÉRIMENTATION.....	61
2.1    Présentation du montage expérimental .....	61
2.1.1    Lampe à Smoke Point .....	62
2.1.2    Actuateur électromagnétique et contrôleur .....	63
2.1.3    Système d'acquisition d'images .....	64
2.1.4    Balance numérique.....	65
2.2    Méthodes de détermination du SP étudiées .....	66
2.2.1    Méthode manuelle tirée du standard ASTM D1322 .....	66
2.2.2    Méthode automatique tirée de Graziano & al. (2018) .....	69
2.2.3    Méthode automatique tirée de Rubio-Gomez & al. (2019) .....	70
2.3    Présentation des méthodes SP-G et SP-RG .....	72

2.3.1	Algorithme SP-G .....	72
2.3.2	Algorithme SP-RG.....	75
2.4	Comparaison des méthodes SP-G et SP-RG.....	80
2.4.1	Tests effectués pour la méthode SP-G .....	81
2.4.1	Tests effectués pour la méthode SP-RG .....	82
2.4.3	Comparaison des méthodes SP-G et SP-RG.....	84
CHAPITRE 3	ÉTUDE DE CARBURANTS MODÈLES DU KÉROSÈNE.....	87
3.1	Historique des carburants d'aviation basés sur le kérosène.....	87
3.2	Présentation des carburants modèles issus de la littérature .....	88
3.3	Sélection finale du carburant modèle du Jet A/A-1 .....	91
CHAPITRE 4	ANALYSE DE LA PROPENSION À FORMER DES SUIES DE DIVERSES MOLÉCULES OXYGÉNÉES UTILISÉES EN TANT QU'ADDITIFS .....	95
4.1	Présentation de la méthode d'additivité des groupements structuraux .....	95
4.2	Présentation des molécules oxygénées testées.....	98
4.3	Présentation des démarches calculatoires permettant d'estimer les valeurs d'OESI et les incertitudes associées .....	103
4.3.1	Détermination des constantes de calibration pour le calcul des valeurs d'OESI .....	103
4.3.2	Incertitude associée aux valeurs d'OESI déterminées expérimentalement.....	105
4.4	Méthodologie mise en œuvre pour l'analyse des résultats .....	108
4.4.1	Constantes d'émission particulaire « Y » .....	108
4.4.2	Comparaison entre OESI mesurés et calculés .....	109
4.5	Impact de l'ajout de composés oxygénés au carburant MS5 sur le pouvoir suitant .	110
4.5.1	Impact de l'ajout d'alcools sur le pouvoir suitant.....	111
4.5.2	Impact de l'ajout d'esters sur le pouvoir suitant.....	113
4.5.3	Impact de l'ajout de furanes sur le pouvoir suitant.....	116
4.6	Conclusion partielle .....	122
CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS.....		125
ANNEXE I	ALGORITHME MATLAB® DÉVELOPPÉ POUR LA MÉTHODE SP-G.....	129
ANNEXE II	ALGORITHME MATLAB® DÉVELOPPÉ POUR LA MÉTHODE SP-RG .....	135
ANNEXE III	FACTEURS DE CONTRIBUTION AU POUVOIR SUITANT DES GROUPEMENTS FONCTIONNELS.....	155
ANNEXE IV	SMOKE POINT ET OESI DES MOLÉCULES ET MÉLANGES TESTÉS .....	157

LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	159
---	-----



## LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1.1	Propriétés de l'essence, de l'isooctane et de l'éthanol.....24
Tableau 1.2	Comparaison des fractions molaires maximales des différents polluants issus de flammes laminaires brûlant différents furanes .....38
Tableau 2.1	Smoke Point des mélanges de référence servant à la calibration de la lampe de Smoke Point .....68
Tableau 2.2	Résultats expérimentaux obtenus par la méthode SP-G lors des tests de précision sur les mélanges de référence d'ASTM D1322.....81
Tableau 2.3	Résultats expérimentaux obtenus par la méthode SP-RG lors des tests de précision sur les mélanges de référence d'ASTM D1322.....83
Tableau 3.1	Composition des carburants modèles du Jet A/A-1 sélectionnés .....89
Tableau 3.2	Propriétés du Jet A/A-1 et des carburants modèles étudiés .....92
Tableau 3.3	Résultats des tests de SP effectués sur les carburants modèles du Jet A/A-1 à l'aide de la méthode SP-RG .....93
Tableau 4.1	Identification des groupements fonctionnels présents dans les alcools testés, selon les critères de Benson & Buss (1958).....99
Tableau 4.2	Identification des groupements fonctionnels présents dans les esters testés, selon les critères de Benson & Buss (1958).....100
Tableau 4.3	Identification des groupements fonctionnels présents dans le furane testé, selon les critères de Benson & Buss (1958) .....101
Tableau 4.4	Identification des groupements fonctionnels présents dans les alcools furfuryliques testés, selon les critères de Benson & Buss (1958).....102
Tableau 4.5	Identification des groupements fonctionnels présents dans le furfural, selon les critères de Benson & Buss (1958).....102
Tableau 4.6.	Constantes « Y » et coefficients de détermination associés dans le cas des alcools.....113
Tableau 4.7	Constantes « Y » et coefficients de détermination associés dans le cas des esters .....115

Tableau 4.8	Constantes “Y” et coefficients de détermination associés dans le cas des furanes .....	118
-------------	---	-----



## LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1.1	Exemple de mécanisme de fission simple sur un radical isopropyle (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ).....13
Figure 1.2	Fraction molaire du benzène (en ppm) en fonction de la fraction volumique maximale de suie (en ppm) mesurée au centre d'une flamme de méthane dopée avec différents isomères de l'heptane .....15
Figure 1.3	Formation de benzène et phényle par combinaison de propargyle.....16
Figure 1.4	Voie de formation dominante d'un HAP bicyclique selon le mécanisme HACA Tirée de Nakouri (2020), originalement de Richter & Howard (2000).....18
Figure 1.5	Les trois voies de nucléation.....19
Figure 1.6	Yield Sooting Index (YSI) en fonction du nombre de carbone (N <sub>c</sub> ) de différentes espèces, avec une emphase sur les esters.....31
Figure 1.7	Taille statistique des particules de suie pour les flammes T20, B16.8 et DMF20 Tirée de Liu & al. (2018).....40
Figure 1.8	OESI* des mélanges furanes/LS.....42
Figure 1.9	DCN des différentes espèces pures testées .....45
Figure 1.10	Ratio entre la masse molaire et l'air stœchiométrique requis par la flamme pour différents hydrocarbures non oxygénés (lignes pleines) et oxygénés (lignes pointillées) en fonction du nombre de carbones (n)...54
Figure 1.11	Fraction volumique maximale de suie (p <sub>f<sub>v</sub></sub> ) en fonction du TSI.....56
Figure 1.12	Comparaison des indices FESI, TSI, OESI et TSI pour les 13 espèces étudiées Tirée de Lemaire, Lapalme & Seers (2015) .....57
Figure 2.1	Schéma du montage automatisé proposé par ASTM D1322 .....62
Figure 2.2	Lampe de Smoke Point standard.....63
Figure 2.3	Actuateur électromagnétique PIA25 Piezo Inertia Actuator de Thorlabs™ .....63

Figure 2.4	Contrôleur KIM101 K-Cube™ de Thorlabs™ .....	64
Figure 2.5	Caméra digitale CS165CU1 - Zelux™ de Thorlabs™ .....	65
Figure 2.6	Balance numérique de précision EX6202 de Ohaus™ .....	65
Figure 2.7	Formes typiques de flamme observables .....	67
Figure 2.8	Morphologie de la flamme en fonction de la zone de la courbe représentative de l'évolution de la hauteur de flamme en fonction du taux de consommation massique de carburant.....	69
Figure 2.9	Dimensions caractéristiques d'une flamme permettant la détermination du SP via la méthode proposée par Rubio-Gomez & al., 2019.....	71
Figure 2.10	Courbe représentant l'évolution du ratio de pointe de la flamme en fonction de sa hauteur .....	71
Figure 2.11	Distribution des gradients d'intensité lumineuse au centre d'une flamme brûlant un mélange de 20 %vol de butanol et de 80 %vol de MS5 en fonction de la position verticale des pixels de l'image.....	73
Figure 2.12	Influence du seuil de discrétisation sur la binarisation d'une image de flamme d'isooctane .....	74
Figure 2.13	Courbe non triée de $H_{f_{max}}$ en fonction de l'indice d'image pour un essai effectué sur un mélange 20 %vol butanol / 80 %vol MS5.....	74
Figure 2.14	Courbe triée de $H_{f_{max}}$ en fonction de l'indice d'image pour un essai effectué sur un mélange composé de 20 %vol de butanol et de 80 %vol de MS5 .....	75
Figure 2.15	Courbe brute représentant l'évolution du RPF en fonction de $H_f$ pour un essai effectué avec de la décaline pure .....	77
Figure 2.16	Courbe représentant l'évolution du RPF en fonction de $H_f$ après l'application du premier filtre .....	78
Figure 2.17	Courbe représentant l'évolution du RPF en fonction de $H_f$ après l'application du second filtre .....	79
Figure 2.18	Courbe RPF en fonction de $H_f$ après l'application du troisième filtre .....	79
Figure 2.19	Détermination du SP par intersection des droites pour un essai effectué avec de la décaline pure à l'aide de la méthode SP-RG.....	80

Figure 2.20	Test de répétabilité de la méthode SP-G pour l'isooctane (SP de référence = 42.8 mm).....	82
Figure 2.21	Test de répétabilité de la méthode SP-RG pour l'isooctane (SP de référence = 42.8 mm).....	84
Figure 2.22	Étude de corrélation entre les méthodes SP-G et SP-RG pour les essais de SP effectués sur des mélanges MS5/butanol .....	85
Figure 4.1	Corrélation entre l'indice UI et l'indice OESI.....	98
Figure 4.2	Détermination des constantes de calibration permettant de calculer les valeurs d'OESI .....	105
Figure 4.3	Corrélation entre OESI calculés et OESI mesurés.....	110
Figure 4.4	OESI des mélanges MS5/alcools mesurés (a) et calculés à l'aide du modèle de Lemaire, Le Corre & Nakouri (2021) (b).....	111
Figure 4.5	Données expérimentales et courbes exponentielles représentant l'évolution du ratio « OESI mélange/OESI MS5 » en fonction du %vol d'alcool dans les mélanges .....	112
Figure 4.6	OESI des mélanges MS5/esters mesurés (a) et calculés à l'aide du modèle de Lemaire, Le Corre & Nakouri (2021) (b).....	114
Figure 4.7	Données expérimentales et courbes exponentielles représentant l'évolution du ratio « OESI mélange/OESI MS5 » en fonction du %vol d'ester dans les mélanges .....	115
Figure 4.8	OESI mesurés pour les mélanges MS5/furanes .....	116
Figure 4.9	Données expérimentales et courbes exponentielles représentant l'évolution du ratio « OESI mélange/OESI MS5 » en fonction du %vol de furane dans les mélanges .....	117
Figure 4.10	Validation de la valeur de $C_j$ trouvé pour le groupement $[C-(C_F)(C)(H)_2]$ présent dans le 2-éthylfurane par comparaison des données mesurées et simulées.....	120
Figure 4.11	Validation de la valeur de $C_j$ trouvé pour le groupement $[C-(O)(C_F)(H)_2]$ présent dans l'alcool furfurylique par comparaison des données mesurées et simulées .....	121
Figure 4.12	Validation de la valeur de $C_j$ trouvé pour le duo de groupements $[CO-(C_F)(H)]$ et $[C_F-(CO)(O)]$ présents dans le furfural par comparaison des données mesurées et simulées .....	122



## **LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES**

AFs	Rapport stœchiométrique
ASTM	American Society for Testing and Materials International
CN	Cetane Number
COV	Composés organiques volatils
DBE	Degree of unsaturation
DCN	Derived Cetane Number
DISI	Direct Injection Spark Ignition
EGR	Exhaust Gas Recirculation
EPA	Environmental Protection Agency
FESI	Fuel Equivalent Sooting Index
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GC	Gas Chromatography
HACA	Hydrogen Abstraction / Carbon Addition
HAPs	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
ITE	Indicated Thermal Efficiency
LIF	Laser-Induced Fluorescence
LIF-2C	2 Color Laser-Induced Fluorescence
LII	Laser-Induced Incandescence
MAC	Methyl Addition / Cyclization
MPI	Micropyrolysis Index
Nc	Nombre d'atomes de carbone
NIST	National Institute of Standards and Technology
NSP	Normalized Smoke Point
OESI	Oxygen Extended Sooting Index
PAC	Phenyl Addition / Cyclization
PCI	Pouvoir Calorifique Inférieur
PFI	Port Fuel Injection
PM	Particulate Matter
PM10	Particulate Matter (dont la taille inférieure à 10 micromètres)

PMI	Particulate Matter Index
PN	Particulate Number
RON	Research Octane Number
SA-SP	Semi-Automatic Smoke Point
SI	Spark Ignition
SMPS	Scanning Mobility Particule Sizer
SP	Smoke Point
ST	Sooting Tendency
THC	Total Hydrocarbons
TSI	Threshold Sooting Index
UI	Unified Index
UV	Ultraviolet
VP	Vapor Pressure
YSI	Yield Sooting Index

Molécules:

BF	2-butylfurane (2-BF)
BTHF	2-butyltétrahydrofurane (2-BTHF)
2,3 – DHF	2,3 – dihydrofurane
2,5 – DHF	2,5 – dihydrofurane
DMF	2,5 – diméthylfurane
EF	2 – éthylfurane (2-EF)
ETHF	2 – éthyltétrahydrofurane (2-ETHF)
F	furane
FFOH	alcool furfurylique (2-FFOH)
MF	2 – méthylfurane (2-MF)
MTHF	2 – méthyltétrahydrofurane (2-MTHF)
THF	tétrahydrofurane
THFFOH	alcool tétrahydrofurfurylique (2-THFFOH)
THP	tétrahydropyrane

## LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

$D_p$	Taille des particules (exprimée en nm)
$f_{v,max}$ ou $pf_v$	Fraction volumique maximale
g	Gramme
K	Kelvin
kcal	Kilocalorie
kg	Kilogramme
mbar	Millibar
MJ	Mégajoule
ml	Millilitre
mm	Millimètre
mol	Mole
MW	Masse molaire (exprimée en $g \cdot mol^{-1}$ )
nm	Nanomètre
ppm	Partie par million
$R^2$	Coefficient de détermination
$\mu l$	Microlitre
X	Fraction molaire
$^{\circ}C$	Degré Celsius
%massique	Pourcentage massique
%vol	Pourcentage volumique
$\varphi$	Richesse





## INTRODUCTION

Avec la croissance de la population, le réchauffement climatique et l'épuisement programmé des ressources en combustibles fossiles, une transition globale du point de vue énergétique devient de plus en plus pressante. L'épuisement des gisements pétroliers que nous constatons actuellement s'explique ainsi, et entre autres, par un taux de croissance des réserves prouvées nettement inférieur à la croissance de la consommation mondiale. En effet, selon le *Bp Statistical Review of World Energy 2021* (BP, 2021), les réserves de pétrole auraient augmenté de 6% seulement entre 2010 et 2019 alors même que la consommation de ce type de ressource aurait, pour sa part, augmenté de 12.7% sur la même période. En plus des tensions inhérentes à la raréfaction de toute ressource énergétique, l'exploitation du pétrole est également très problématique au niveau environnemental. Son extraction, son raffinage et sa combustion sont en effet des procédés très polluants qui libèrent des gaz à effet de serre et de multiples autres polluants dans l'environnement. Cependant, et malgré les nombreuses lacunes susmentionnées, les produits dérivés du pétrole demeurent les vecteurs énergétiques les plus couramment utilisés comme en atteste leur part en termes d'énergie primaire consommée à l'échelle mondiale qui s'élevait à 33% en 2019 (BP, 2021). Pour cette raison, la transition énergétique vers des sources alternatives plus durables est un défi de taille.

En complément des recherches entreprises en vue de réduire les impacts environnementaux associés à l'utilisation des vecteurs énergétiques d'origine fossile (ce qui passe notamment par l'optimisation des procédés de transformation de la matière et de l'énergie), la recherche de combustibles alternatifs plus durables constitue un élément clef de la transition énergétique initiée depuis quelques années. Dans ce cadre, l'utilisation de biocarburants comme substituts ou additifs aux carburants fossiles traditionnels est une solution de plus en plus étudiée dans le but de réduire les émissions polluantes en sortie des systèmes de combustion et de contrer l'épuisement des ressources pétrolières. Lorsqu'utilisés en tant qu'additifs dans l'essence ou le gazole, les biocarburants oxygénés permettent de réduire la formation des particules de suie qui sont hautement néfastes pour l'environnement et la santé (Barrientos, Lapuerta &

Boehman, 2013). Toutefois, si l'impact des additifs oxygénés sur le pouvoir suitant de l'essence et du gazole est assez bien documenté dans la littérature, peu d'études ont toutefois été entreprises afin de mieux appréhender l'effet des biocarburants sur le pouvoir suitant des carburateurs à l'instar du kérosène. L'objet du présent travail de maîtrise est donc de quantifier la capacité de divers carburants oxygénés à réduire la production de suies lors de leur utilisation en tant qu'additifs dans un carburant modèle du kérosène.

Pour répondre à cet objectif, le travail présenté au sein de ce mémoire a été divisé en quatre parties distinctes. Pour commencer, une revue de littérature sera opérée afin d'établir une base théorique sur laquelle reposera ce travail de recherche. Les propriétés des particules de suie et des différents polluants issus de la combustion des hydrocarbures seront tout d'abord évoquées. Ensuite, les mécanismes physico-chimiques sous-tendant la formation des suies seront traités (ceci incluant la décomposition initiale du carburant, la formation du premier cycle aromatique et la formation subséquente des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)). La troisième section de la revue de littérature sera quant à elle consacrée aux biocarburants. Les matières premières utilisées afin de produire ces combustibles alternatifs de même que leurs propriétés et leurs impacts sur la formation des suies seront alors présentées. Une attention particulière sera en outre portée aux effets des molécules oxygénées (notamment les alcools, éthers, esters, aldéhydes, cétones et furanes) sur le pouvoir suitant en synthétisant les tendances observées, tant dans des flammes de laboratoires que lors d'essais moteurs. La dernière section de la revue de littérature sera enfin dédiée aux différents indicateurs de pouvoir suitant développés pour quantifier la production de suies des différents carburants. Les indicateurs présentés dans cette section sont notamment le Smoke Point (SP), le Threshold Sooting Index (TSI), le Yield Sooting Index (YSI), le Micropyrolysis Index (MPI), le Particulate Matter Index (PMI), le Normalized Smoke Point (NSP), l'Oxygen Extended Sooting Index (OESI) et le Fuel Equivalent Sooting Index (FESI).

La deuxième partie de ce mémoire permettra d'introduire les procédures expérimentales mises en œuvre au cours de cette recherche. Tout d'abord, le dispositif de mesure utilisé afin d'estimer automatiquement le SP des différents carburants testés sera présenté. Ensuite, trois

méthodes de mesure du SP seront décrites, soit la méthode manuelle tirée de la norme ASTM D1322 (ASTM International, 2015) et deux méthodes automatiques développées respectivement par Graziano & al. (2018) et Rubio-Gomez & al. (2019) se basant sur le traitement d'images de flamme. Dans la troisième section de ce chapitre, les deux algorithmes qui ont été développés pour permettre d'appliquer les méthodes automatiques listées ci-dessus seront décrits. Finalement, les tests servant à comparer les performances associées à ces deux approches de mesure (nommées respectivement SP-RG (Rubio-Gomez & al., 2019) et SP-G (Graziano & al., 2018)) seront détaillés pour choisir laquelle utiliser pour la suite des tests.

La troisième partie de ce mémoire portera sur l'étude du pouvoir suitant de divers carburants modèles (ou *surrogates*) du kérosène. Tout d'abord, un bref historique portant sur les carburéacteurs et leur utilisation sera proposé. S'ensuivra une présentation des 5 carburants modèles du Jet A/A-1 issus de la littérature qui ont été testés. En complément, une formulation modifiée d'un de ces *surrogates* sera proposée et testée. Les résultats des mesures de SP effectués avec chaque carburant seront enfin détaillés et serviront à choisir le carburant modèle du kérosène qui sera mélangé aux carburants oxygénés dans la suite de cette recherche.

La quatrième et dernière partie de ce travail portera sur les tests opérés en vue de caractériser le pouvoir suitant de mélanges à base de carburant modèle de kérosène (appelé MS5) et de diverses molécules oxygénées (éthanol, butanol, pentanol, hexanoate de méthyle (HM), butanoate de butyle (BB), octanoate de méthyle (OM), 2-éthylfurane (2EF), alcool furfurylique (AF), alcool tétrahydrofurfurylique (ATHF) et furfural (FF)). À partir des valeurs de SP mesurées, l'OESI des mélanges testés sera calculé et l'impact des différentes molécules oxygénées sur le pouvoir suitant pourra être quantifié. Pour terminer, un modèle développé par Lemaire, Le Corre & Nakouri (2021) reposant sur la théorie d'additivité des groupements structuraux de Benson & Buss (1958) sera utilisé afin d'estimer des valeurs d'OESI théoriques qui pourront être comparées à celles mesurées. Grâce à une telle approche, les facteurs de contribution au pouvoir suitant de groupements fonctionnels n'ayant pas été couverts par Lemaire, Le Corre & Nakouri (2021) pourront être déterminés notamment dans le cas des

groupements constitutifs de certains furanes jamais étudiés dans la littérature pour l'heure au meilleur des connaissances de l'auteur.

Un tel travail couplant avantageusement des approches expérimentale et théorique permettra des avancées substantielles dans l'étude et la compréhension de la formation des suies lors de la combustion de carburéacteurs modèles et de mélanges à base de biocarburants oxygénés. Pour commencer, les résultats de cette recherche permettront de comparer deux méthodes automatiques de détermination du SP proposées par Graziano & al. (2018) et Rubio-Gomez & al. (2019). Ce travail contribuera de plus à enrichir la littérature portant sur le pouvoir suitant des furanes qui étaient jusqu'à récemment très peu étudiés pour leur potentiel de réduction du pouvoir suitant. Ces recherches contribueront également à enrichir la littérature portant sur l'impact de l'ajout d'additifs oxygénés sur le pouvoir suitant du kérosène et ce en vue d'identifier de potentiels carburants de substitution. Finalement, ce travail de maîtrise contribuera à proposer des facteurs de contribution au pouvoir suitant pour des groupements structuraux non étudiés par Lemaire, Le Corre & Nakouri dans leur étude de 2021. Ainsi, toutes les tendances observées au sein de ce travail permettront d'orienter les recherches futures portant sur l'identification de vecteurs énergétiques alternatifs plus vertueux pour l'environnement.

# **CHAPITRE 1**

## **REVUE DE LITTÉRATURE**

La présente revue de littérature comportera quatre sections. La première portera sur les caractéristiques des suies et leurs impacts sur l'environnement et sur la santé. La deuxième présentera les mécanismes de formation des particules de suie. La troisième traitera des biocarburants oxygénés et comportera une synthèse des tendances issues de la littérature quant au pouvoir suitant des différents groupements fonctionnels retrouvés dans ceux-ci. La dernière section portera sur les différents indicateurs de pouvoir suitant.

### **1.1 Les particules de suie**

Dans cette section, les caractéristiques des suies et leurs impacts sur l'environnement et la santé seront présentés. Pour commencer, certaines généralités concernant les suies, telles que leur importance, les sources dont elles sont issues et leurs utilisations potentielles, seront listées. Ensuite, les impacts liés à leur émission ainsi que leurs principales propriétés seront détaillés.

#### **1.1.1 Généralités sur les suies**

Les suies résultent de la combustion incomplète de matières carbonées. Elles sont principalement composées d'agrégats de nanoparticules solides qui sont suspendues dans les gaz issus de la combustion.

Les suies peuvent être utilisées pour diverses applications. Historiquement, les suies étaient notamment utilisées pour dessiner sur les parois des cavernes (Curtis, 2006) ou même en tant que pigment dans l'encre utilisée pour réaliser les premiers tatouages (Pabst & al., 2009). De nos jours, elles sont toujours utilisées dans des secteurs industriels variés, notamment en tant que pigment dans les encres d'imprimante, dans les pneus d'automobile (Wang, 2011) ou comme catalyseurs cathodiques lors de la production de certains types de panneaux solaires (Kay & Gratzel, 1996).

Les suies peuvent provenir de différentes sources. Elles peuvent en effet être issues d'une multitude de procédés faisant intervenir des réactions de combustion comme c'est le cas dans les installations de production d'électricité, lors des feux de forêt ou au sein des moteurs brûlant des carburants.

Dans la prochaine section, les différentes propriétés des suies seront présentées.

### **1.1.2 Propriétés des suies**

Les propriétés des suies varient en fonction de leur type. Il existe en effet deux types de particules de suie, soit les particules naissantes désordonnées et les particules naissantes en structures empilées (Michelsen, 2017).

Les particules naissantes désordonnées absorbent les rayons UV et sont transparentes à des longueurs d'onde infrarouges (D'Anna, Allouis, Minutolo & D'Alessio, 2005). Elles sont particulièrement fluorescentes lorsqu'elles absorbent des rayons UV (Bruno, Lisio, Minutolo & D'Alessio, 2007). Ces particules ont un diamètre inférieur à 3 nm, sont produites dans des conditions de combustion pauvres en carburant et sont composées de structures aromatiques ordonnées aléatoirement, combinées à certaines espèces aliphatiques (Commodo & al., 2015).

Les particules naissantes empilées absorbent, quant à elles, les rayons ayant des longueurs d'onde dans le spectre visible et infrarouge et sont particulièrement fluorescentes lorsqu'elles absorbent des rayons visibles (Sirignano & al., 2012). Contrairement aux particules naissantes désordonnées, elles ont un diamètre égal ou supérieur à 3 nm (Grotheer & al., 2009). Elles sont formées dans des conditions de combustion riches en carburant (Commodo & al., 2015). Ces particules ont une apparence semblable à celle d'un noyau (Blevins & al., 2002) et sont composées d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) empilés et associés via des liaisons de type Van der Waals (Sirignano & al., 2012).

La fraction volumique et la taille des particules de suie matures dépendent grandement du type de carburant et des conditions de combustion. Leur morphologie n'est toutefois pas dépendante de ces paramètres (Köylü, Faeth, Farias & Carvalho, 1995). Les particules matures ont un diamètre de 10 à 50 nm et une structure fine semblable à celle du graphite polycristallin, ayant des cristallites alignées parallèlement à la surface de celles-ci et d'autres orientées de manière plus aléatoire en leur centre (Chen & Dobbins, 2000).

La prochaine section traitera des impacts sur l'environnement ainsi que sur la santé des suies et des principaux polluants émis dans les gaz d'échappement provenant de la combustion des carburants.

### **1.1.3 Impact des suies et des principaux produits de combustion sur l'environnement et sur la santé**

Lors de la combustion des carburants dans les moteurs à allumage commandé, les moteurs à allumage par compression (i.e., Diesel) et les turbines à gaz, plusieurs polluants sont émis au sein des gaz d'échappement. Malgré les avancées technologiques au niveau de la filtration et les normes en vigueur régissant ces émissions, plusieurs composés polluants sont malheureusement toujours rejetés dans l'air lors de la combustion.

#### **1.1.3.1 Les suies**

Même si les suies ont des applications pratiques telles que celles mentionnées dans la section précédente, la majorité des recherches portant sur ces particules de nos jours, se penchent davantage sur leurs impacts négatifs sur l'environnement et la santé, ainsi que sur la manière de réduire leur formation.

Ainsi, les suies seraient un des principaux aérosols anthropogéniques. Ce faisant, elles auraient un impact indésirable sur la visibilité (Horvath, 1993), sur le climat en étant un acteur majeur du réchauffement climatique (Service, 2008) et sur la santé humaine (Lighty, Veranth & Sarofim, 2000). Les suies, par leur absorption des rayons du soleil, affectent la température de

l'atmosphère lorsqu'elles sont en suspension et impactent négativement la formation des nuages (McEnally, Pfefferle, Atakan & Kohse-Höinghaus, 2006).

Des experts vont même jusqu'à affirmer que la réduction des suies est prioritaire par rapport à la réduction des émissions de CO<sub>2</sub> en vue de limiter le réchauffement climatique (Hansen & Nazarenko, 2004). En effet, la réduction des émissions de suie serait pertinente puisque ces particules ont des répercussions qui dépassent le réchauffement climatique. De plus, par la faible durée de vie des suies dans l'atmosphère, en s'attaquant à leur émission, une amélioration rapide du climat terrestre pourrait être possible. Finalement, et contrairement au CO<sub>2</sub> qui est produit par bon nombre de réactions biologiques, la majorité des émissions de suie provient d'un manque d'efficacité au niveau de réactions de combustion ce qui pourrait être corrigé via une optimisation du fonctionnement des procédés industriels.

#### **1.1.3.2 Le monoxyde de carbone (CO)**

Le monoxyde de carbone est un gaz très dangereux pour la santé humaine. Celui-ci peut être mortel en cas d'inhalation excessive et est lié à des problèmes de développement chez les enfants dont la mère a été soumise à une forte exposition pendant la grossesse (faible poids ou petite taille à la naissance, difficultés d'apprentissage et risques de fausses couches) (Services Cantonaux de l'Énergie et de l'Environnement, 2021). Lors d'une inhalation modérée, des symptômes tels que des maux de tête, des nausées, des étourdissements, de la somnolence ou de la confusion sont possibles.

Il est inodore et incolore, rendant l'utilisation de modes de détection adaptés nécessaire afin d'éviter tout incident lié à son inhalation accidentelle. Étant très réactif, celui-ci a tendance à se lier à d'autres molécules et à former des molécules qui sont responsables de l'effet de serre, comme le dioxyde de carbone par exemple.

#### **1.1.3.3 Le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>)**

Le dioxyde de carbone est un des principaux gaz à effet de serre. Il s'accumule dans l'atmosphère et absorbe le rayonnement infrarouge émis par la surface terrestre. Cette



absorption est l'un des principaux facteurs du réchauffement climatique. Les émissions de dioxyde de carbone sont naturelles et plusieurs phénomènes physiques peuvent en être la cause, notamment la respiration cellulaire. Cependant, les émissions liées aux activités humaines sont la source de près de 65 % de l'effet de serre anthropique (i.e., issue de l'activité humaine) (Jancovici, 2007). Malgré ses impacts sur l'environnement, celui-ci n'est pas toxique en tant que tel.

#### **1.1.3.4 Les hydrocarbures imbrûlés**

Les produits générés lors de la combustion de combustibles fossiles incluent un ensemble d'hydrocarbures provenant de la combustion incomplète du carburant. Certains de ces produits, comme le méthane par exemple, sont nocifs pour l'environnement à cause de leur appartenance à la catégorie de gaz à effet de serre, tandis que d'autres, comme les composés aromatiques (benzène, toluène, etc.), peuvent causer des dommages importants en termes de santé (Services Cantonaux de l'Énergie et de l'Environnement, 2021). Le benzène, par exemple, peut aboutir dans le sang, en passant par les poumons d'un individu qui y est exposé. Il s'attaque ensuite aux vaisseaux et au matériel génétique, ce qui peut mener à des problèmes cardiaques ou même à des cancers.

#### **1.1.3.5 Les composés organiques volatils (COV)**

Les composés organiques volatils (COV) correspondent à un groupe de molécules plus large que celui des hydrocarbures imbrûlés présenté précédemment puisqu'il inclut les molécules ayant des atomes autres que le carbone et l'hydrogène, comme les molécules oxygénées par exemple. Dépendamment des composés faisant partie de cette catégorie, ceux-ci peuvent avoir des impacts négatifs sur la santé humaine (symptômes variés) et sur l'environnement. Ces composés peuvent contenir des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et même de phosphore. En pratique, les hydrocarbures imbrûlés sont souvent inclus dans cette catégorie qui se veut plus inclusive (Services Cantonaux de l'Énergie et de l'Environnement, 2021).

#### **1.1.3.6 Les particules fines (PM10)**

Les particules fines nommées PM10 ont une taille maximale de 10 micromètres. De par cette petite taille, elles peuvent être absorbées par les muqueuses des poumons et entrer dans le sang de l'individu. Ce passage par les poumons, en plus d'être cancérigène, peut diminuer la capacité pulmonaire de l'individu, causer de l'asthme et même causer des problèmes cardiaques liés à la présence des particules dans le sang. Elles sont extrêmement dangereuses à cause de leur taille, puisqu'elles peuvent s'infiltrer dans les immeubles et sont hydrosolubles (Jancovici, 2007).

Au niveau de l'environnement, les particules en suspension dans l'atmosphère sont un précurseur de smog. Les particules, par leur participation à la formation de brume, peuvent causer une détérioration des végétaux qui se trouvent dans les zones à concentration élevée et affectent également la visibilité extérieure.

#### **1.1.3.7 Les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>)**

Les oxydes d'azote (NO et NO<sub>2</sub>) sont principalement produits par les moteurs à combustion interne. Ils sont extrêmement dangereux pour la santé humaine puisqu'ils sont hydrosolubles et peuvent être absorbés par les poumons. En effet, le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) peut pénétrer dans les plus petites ramifications des poumons, les alvéoles pulmonaires, et affecter le bon fonctionnement du système respiratoire. Le monoxyde d'azote (NO), quant à lui, peut fragiliser les voies aériennes et causer des problèmes de nature bronchique (Sperber, 2012). Quelques symptômes additionnels pouvant être causés par l'exposition aux oxydes d'azote sont, entre autres, la toux, des picotements ou des larmoiements qui peuvent ensuite se transformer en symptômes plus graves tels que des œdèmes pulmonaires, de l'anxiété, ou même des sueurs froides dans la journée qui suit l'exposition. En plus d'être extrêmement toxiques pour l'humain, les oxydes d'azote ont tendance à former des acides qui sont des précurseurs importants des pluies acides et, également, de l'ozone (O<sub>3</sub>) qui est un gaz à effet de serre (Boningari & Smirniotis, 2016).

Les oxydes d'azote sont produits, dans la zone principale de combustion, selon deux principaux mécanismes distincts (autre que ceux impliquant la formation de « NO-précoce » et de « NO-combustible » dont l'importance est moindre, voire absente (pour le « NO-combustible »), dans le cas des carburants moteurs). Les deux principaux mécanismes d'intérêt (à savoir le mécanisme de Zeldovich (Zel'dovich, 1946) et le mécanisme de Zeldovich étendu (Lavoie, Heywood & Keck, 1970),) sont référencés sous l'appellation de « NO-thermique » puisqu'ils se produisent à températures supérieures à 1673 K.

Le mécanisme de Zeldovich (Zel'dovich, 1946), largement dépendant de la température du milieu, de la concentration locale en oxygène et du temps de séjour des réactifs dans la zone de réaction, se caractérise par les réactions suivantes :



Ces réactions représentent la combinaison de l'azote et de l'oxygène présents dans le comburant. La première réaction d'oxydation (équation 1.1) est la réaction dominante dans les mélanges riches en oxygène. La deuxième réaction (équation 1.2) se produit quant à elle très rapidement et est secondaire.

Le mécanisme de Zeldovich étendu (Lavoie, Heywood & Keck, 1970), contrairement au mécanisme précédent, se produit lorsque le mélange est riche en carburant. Celui-ci comprend trois réactions, soit les deux décrites précédemment (cf. équations 1.1 et 1.2), ainsi qu'une troisième (cf. équation 1.3) qui sert à compenser la sous-estimation de la formation de NO. En effet, la production d'oxydes d'azote provenant de celle-ci est relativement faible comparativement aux autres. Cependant, elle ne peut être ignorée puisqu'elle peut représenter 25% des oxydes totaux produits dans le cas, par exemple, de la combustion conventionnelle de charbon sous air (Edge & al., 2011).



### 1.1.3.8 L'ozone (O<sub>3</sub>)

L'ozone de basse altitude (dit troposphérique), qui est nocif, se forme à partir de COV et de NO<sub>x</sub>. Un individu qui est exposé à une concentration excessive d'ozone peut avoir des symptômes allant de simples problèmes respiratoires à une augmentation du risque d'avoir un accident cardiovasculaire. Des symptômes tels que l'asthme et les maladies respiratoires sont également possibles (Yang & al., 2003). Les plantes sont également affectées par la présence d'ozone et leur croissance peut être négativement affectée (Ashmore, 2002). Elles peuvent en effet devenir moins fécondes, notamment lorsque les molécules d'O<sub>3</sub> pénètrent par leurs feuilles, ce qui a pour effet de tuer les cellules. Cette mort cellulaire peut induire des répercussions importantes sur la santé des végétaux, voire entraîner la mort de ceux-ci. L'ozone troposphérique ne se forme habituellement pas directement au niveau des zones où une grande consommation de carburant automobile a lieu, puisque la concentration locale en NO<sub>x</sub> trop élevée ne permet pas la formation d'ozone. L'O<sub>3</sub> va donc plutôt se former dans les régions rurales environnantes où les NO<sub>x</sub> et les COV sont emportés par le vent et sont en concentrations optimales pour la formation d'ozone.

Les suies demeurant le principal polluant d'intérêt dans le cadre de ce travail, les mécanismes conduisant à leur formation seront donc présentés en détail dans la prochaine section.

## 1.2 Mécanismes de formation des particules de suie

Dans cette section, les procédés de décomposition du carburant, de formation du premier cycle aromatique et de formation des premiers HAPs seront présentés.

### 1.2.1 Décomposition du carburant

Lors de la combustion, les molécules constituant le carburant se décomposent en des espèces intermédiaires de plus petite taille. Ces espèces, par plusieurs mécanismes qui seront présentés

dans les sections suivantes, forment les cycles aromatiques qui, par la suite, deviennent des HAPs précurseurs des suies.

Selon l'étude de McEnally & al. (2006) portant sur la formation des premiers hydrocarbures aromatiques (ceux ayant trois cycles ou moins), l'étape de décomposition des hydrocarbures lors de la combustion se produirait selon plusieurs mécanismes. Pour commencer, les forces de liaison intermoléculaires et la présence de radicaux stabilisés par mésomérie seraient, selon les auteurs, des paramètres affectant les réactions de décomposition et la vitesse de celles-ci. Dans le cas des hydrocarbures stables, lors d'une combustion riche en carburant, trois principaux mécanismes de décomposition sont présents (Benson, 1976). Le premier est la décomposition par abstraction d'atome d'hydrogène, mécanisme par lequel un radical vient retirer un atome d'hydrogène à un hydrocarbure stable. Le deuxième mécanisme est la fission simple. Lors de celui-ci, une liaison de l'hydrocarbure se brise, le divisant du coup en deux radicaux. Finalement, le troisième mécanisme de décomposition des hydrocarbures stables est la fission complexe. Ce mécanisme se caractérise par le bris de plusieurs liaisons de l'hydrocarbure, ce qui a pour effet de former deux hydrocarbures stables plus petits. Pour ce qui est des radicaux d'hydrocarbure au niveau de la flamme, le mécanisme principal de décomposition est la dissociation unimoléculaire (cf. Figure 1.1). Dans ce cas, la liaison la plus faible de l'atome de carbone le plus proche du carbone possédant le site radicalaire se brise, ce qui résulte en la formation d'une double liaison (Glassman, 1996).

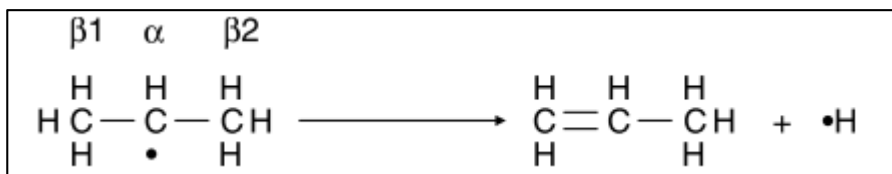


Figure 1.1 Exemple de mécanisme de fission simple sur un radical isopropyle ( $\text{C}_3\text{H}_7$ )  
Tirée de McEnally & al. (2006)

Finalement, d'autres réactions sont possibles. En effet, des adduits (composé obtenu via une réaction d'addition de deux molécules, la nouvelle espèce formée possédant tous les atomes initiaux) peuvent se former lorsque les radicaux produits par décomposition des hydrocarbures

se connectent avec du dioxygène à basse température (Bozzelli & Dean, 1993) ou lorsque des radicaux, ayant de faibles vitesses de dissociation unimoléculaire et de réaction avec l'O<sub>2</sub>, se connectent avec d'autres radicaux (Miller, Pilling & Troe, 2005).

### 1.2.2 Formation du premier cycle aromatique

Dans la littérature, le benzène (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) et le radical phényle (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) correspondant à une molécule de benzène ayant perdu un atome d'hydrogène, sont reconnus comme étant les plus grands précurseurs de formation des HAPs. Leurs principaux mécanismes de formation sont bien connus (cf. sections 1.2.2.1 à 1.2.2.3), ainsi que les conditions dans lesquelles ils se produisent.

Dans une étude de McEnally & al. (2006) qui ont mesuré la fraction volumique maximale de suies produites dans des flammes de méthane riches, non prémélangées et dopées avec de l'heptane (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>), une corrélation positive a été observée entre la production de particules carbonées et la fraction molaire de benzène au centre de la flamme.

La Figure 1.2 illustre cette corrélation en liant la fraction molaire de benzène (en ppm) à la fraction volumique de suie mesurée (en ppm) pour une flamme de méthane dopée avec différents isomères de l'heptane.

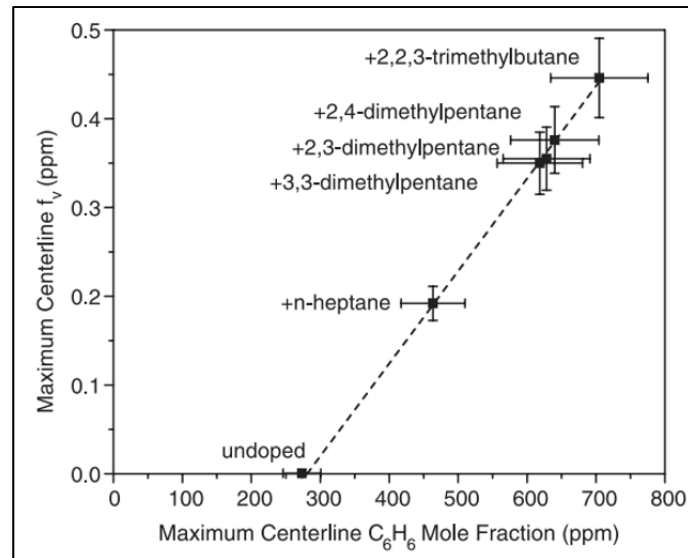
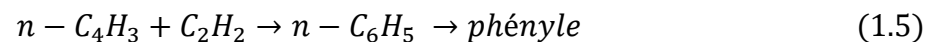
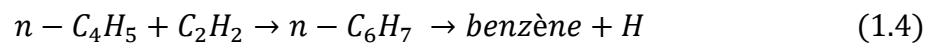


Figure 1.2 Fraction molaire du benzène (en ppm) en fonction de la fraction volumique maximale de suie (en ppm) mesurée au centre d'une flamme de méthane dopée avec différents isomères de l'heptane

Tirée de McEnally, Ciuparu & Pfefferle (2003)

### 1.2.2.1 Voie en $C_2$ - $C_4$

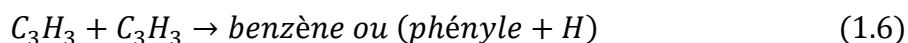
La voie faisant intervenir des molécules à 2 et 4 atomes de carbone, étudiée par Frenklach, Clary, Gardiner et Stein (1986), se caractérise par les réactions simplifiées suivantes :



Les radicaux ayant quatre carbones proviennent initialement du 1,3 – butadiène ( $C_4H_6$ ) qui perd des atomes d'hydrogène par l'entremise de plusieurs réactions intermédiaires. Ces radicaux, par la suite, réagissent avec l'acétylène ( $C_2H_2$ ) afin de former les espèces aromatiques, soit le benzène ( $C_6H_6$ ) et le radical phényle ( $C_6H_5$ ). À noter que la formation de benzène se produit davantage en début de combustion, tandis que la formation de phényle a tendance à se dérouler plus tard lorsque la température de flamme augmente.

### 1.2.2.2 Voie en C<sub>3</sub>

La voie en C<sub>3</sub> (cf. équation 1.6) a été étudiée par Miller et Melius (1992) dans la mesure où les concentrations des molécules en C<sub>4</sub> issues de la première voie n'étaient pas suffisantes pour expliquer la quantité totale de suie produite.



L'importance du radical propargyle (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>) dans la formation du benzène a également été soulignée dans d'autres études, notamment celle de Richter & Howard, publiée en 2000.

La Figure 1.3 ci-dessous illustre la formation du benzène et du phényle via le radical propargyle ainsi que les fluctuations énergétiques des différentes étapes de la réaction.

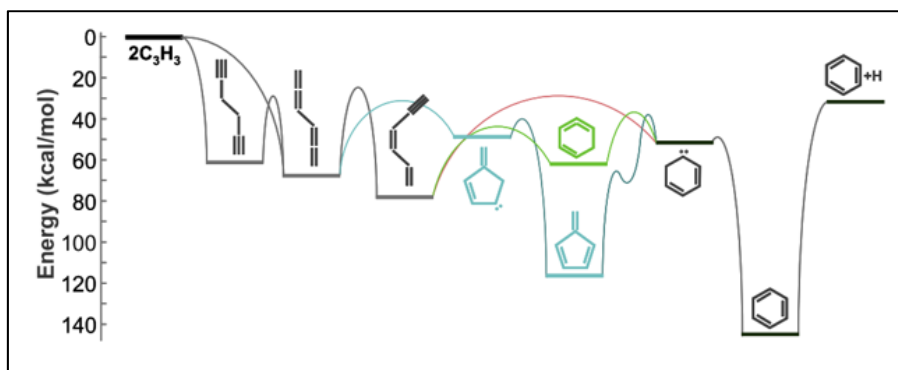
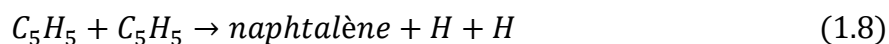
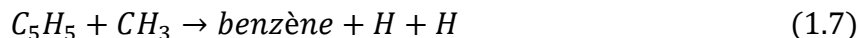


Figure 1.3 Formation de benzène et phényle par combinaison de propargyle  
Tirée de Wang, (2011), originalement de Miller & Klippenstein, (2003)

### 1.2.2.3 Voie en C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>

La voie en C<sub>5</sub> et C<sub>1</sub>, étudiée par Marinov, Pitz, Westbrook, Castaldi & Senkan (1996), montre que deux radicaux cyclopentadiényle (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) peuvent se combiner entre eux ou avec un radical méthyle (CH<sub>3</sub>) :





L'importance du cyclopentadiényle dans la formation du naphthalène a été confirmée dans d'autres études par la suite, notamment dans celle de Richter & Howard en 2000. Plus tard, Frenklach (2002) a souligné que le radical cyclopentadiényle ( $C_5H_5$ ) peut être formé à partir du radical propargyle ( $C_3H_3$ ) et d'acétylène ( $C_2H_2$ ).



### 1.2.3 Formation des premiers hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)

Suite, à la formation du benzène et/ou du phényle par les voies traitées dans la section précédente, quatre principales voies de formation des HAPs sont évoquées dans la littérature.

#### 1.2.3.1 Mécanisme HACA

Le mécanisme HACA (Hydrogen Abstraction / Carbon Addition), proposé par Frenklach, Clary, Gardiner & Stein (1984) se caractérise par le remplacement d'un atome d'hydrogène

par une espèce carbonée. Étant une espèce gazeuse majoritaire lors des réactions de combustion riche en carburant, l'acétylène ( $C_2H_2$ ) est un des réactifs principaux du mécanisme HACA. En effet, selon Frenklach et al. (1984), les molécules d'acétylène constituent les « blocs » de base avec lesquels les HAPs sont construits. L'hydrogène serait quant à lui le catalyseur de la réaction. Responsable de la propagation de la flamme, il serait la cause des ramifications permettant de connecter les molécules ensemble lors de la formation des cycles aromatiques. La Figure 1.4 illustre le mécanisme HACA décrit précédemment.



### 1.2.4 Formation des suies

Dans cette section, les principaux phénomènes menant à la formation des suies, soit la nucléation, la croissance de surface, la coagulation, l'agglomération et l'oxydation, seront présentés.

#### 1.2.4.1 Nucléation

Lors de la nucléation, les molécules gazeuses évoquées précédemment se combinent afin de former des particules solides. Selon Wang (2011), trois voies principales peuvent se produire.

- Voie A : Les HAPs bidimensionnels se plient sur eux-mêmes pour former des particules de suie tridimensionnelles.
- Voie B : La voie B implique des phénomènes de coalescence physique de HAPs de taille moyenne, ce qui produit des grappes tridimensionnelles de molécules. En effet, par dimérisation physique, les molécules sont tenues ensemble par des interactions intermoléculaires sans toutefois être liées chimiquement.
- Voie C : La voie C implique la coalescence chimique des molécules de HAPs avec des radicaux ayles afin de former des particules ayant une structure réticulée.

La Figure 1.5 illustre ces trois voies de nucléation.

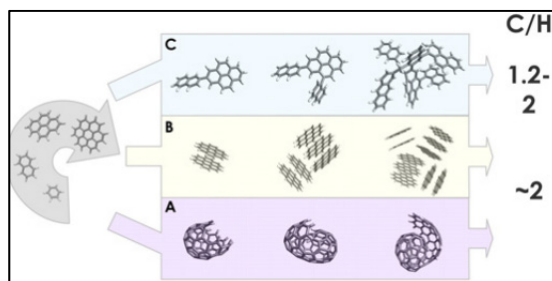


Figure 1.5 Les trois voies de nucléation  
Tirée de Nakouri (2020), originalement de Wang (2011)

#### **1.2.4.2 Croissance de surface**

La croissance de surface est un phénomène par lequel la masse des particules de suie augmente lorsque celles-ci se lient à des espèces gazeuses (Wang, 2011). L'acétylène serait l'espèce majoritairement responsable de cette croissance puisqu'elle constitue l'intermédiaire hydrocarboné le plus abondant lors d'une combustion riche en carburant (Calcote, 1981). Lors de la croissance de surface, les HAPs stables des particules de suie et les HAPs radicalaires vont induire une croissance en surface des nucléis (le nombre de particules ne changeant pas pour sa part). C'est durant cette phase que la majorité de la masse de suie est formée.

#### **1.2.4.3 Coagulation et agglomération**

La coagulation est également responsable de l'augmentation de la taille des particules de suie. En effet, lors de ce processus, de petites particules entrent en collision avec des particules qui sont habituellement de plus grande taille. Ce phénomène s'explique par la vitesse supérieure qu'ont les petites particules ainsi que par la surface de contact supérieure des particules plus grosses (Wang, 2011). La coagulation se produit au sein de la flamme pour donner suite à l'étape de nucléation. Durant cette étape, le nombre de particules diminue à cause de la fusion de certaines d'entre elles et le volume des particules augmente (Richter & Howard, 2000). Cependant, puisque les particules existantes se fusionnent, la masse totale des particules n'augmente pas. Les particules plus grosses formées de cette manière sont sphériques. Lors de cette étape, les suies sont déshydrogénées (Lemaire, 2008). Des particules plus âgées et plus grosses se collent, sans fusionner chimiquement, ce qui résulte en l'apparition de structures plus grosses ayant une apparence semblable à un agrégat. Cette étape commence dans la flamme et se termine dans les fumées (Lemaire, 2008).

#### **1.2.4.4 Oxydation**

Pendant la formation des HAPs, et lorsque la température dépasse 1300 K (Kent & Wagner, 1984), les suies vont s'oxyder pour produire du CO et du CO<sub>2</sub>. Les espèces oxydantes les plus réactives (OH, O et O<sub>2</sub>), sont dépendantes des caractéristiques du mélange combustible/comburant et des propriétés de la flamme (Liu, Guo, Smallwood & Gülder, 2003). Ces multiples caractéristiques vont influencer la concentration des différentes espèces oxydantes et, du coup, la formation des produits de combustion (Richter et Howard, 2000). Par le retrait des atomes de carbone des hydrocarbures qui se connectent aux atomes d'oxygène lors de l'oxydation, le phénomène d'oxydation entre en compétition avec la formation des HAPs en fractionnant les chaînes carbonées des produits de combustion, ce qui réduit la taille de ceux-ci, ainsi que leur fraction volumique (Liu & al. 2003).

Dans la prochaine section, les principaux biocarburants, leurs modes de synthèse, leur impact sur la formation des suies et, finalement, l'impact spécifique des différents groupements fonctionnels oxygénés sur la formation des suies seront présentés.

### **1.3 Les biocarburants oxygénés**

Dans cette section, les principaux types de biocarburants oxygénés, ainsi que leur importance, les méthodes employées afin de les synthétiser et, finalement, leur impact sur la production de suies seront présentés. De plus, une synthèse des tendances issues de la littérature quant au pouvoir suivant des différents groupements fonctionnels retrouvés dans les biocarburants oxygénés sera opérée.

#### **1.3.1 Principales générations des biocarburants**

Les biocarburants sont obtenus à partir de composés organiques qui ne sont pas d'origine fossile. L'ensemble de ces composés, constituant la biomasse, peuvent appartenir à plusieurs catégories en fonction de leur provenance. En fonction du type de biomasse mis en œuvre, on peut produire différents biocarburants via des procédés distincts. Le bioéthanol et le biodiesel

sont les principaux biocarburants qui seront traités puisqu'ils permettent respectivement de remplacer ou de se substituer en partie à l'essence, au gazole et au kérosène.

Les biocarburants se distinguent selon leurs générations qui font appel à des procédés propres.

La première génération est obtenue à partir de cultures dédiées qui sont normalement comestibles. Cette génération est la plus répandue, mais est problématique à cause de la compétition existante avec l'industrie alimentaire. À partir de cette génération, on peut obtenir du bioéthanol par fermentation de cultures riches en sucre (comme le maïs) ou du biodiesel à partir de cultures oléifères (comme le palmier à huile) par transestérification.

La deuxième génération est obtenue à partir de déchets agricoles lignocellulosiques. Les sucres peuvent être séparés à l'aide de divers procédés et ensuite fermentés pour obtenir de l'éthanol. Des huiles peuvent en outre être filtrées et combinées à des alcools (méthanol ou éthanol) afin de générer des esters par transestérification en utilisant des bases, des acides ou des enzymes comme catalyseur.

La troisième génération est obtenue à partir de microalgues. Le biogazole, aussi appelé algocarburant, est obtenu à partir des triglycérides que les microalgues produisent par photosynthèse et qui sont ensuite transformés par transestérification. Malgré des études prometteuses, cette génération de biocarburants n'est pas énergétiquement viable à l'heure actuelle.

Finalement, la quatrième génération est composée de biocarburants qui sont obtenus à partir d'organismes génétiquement modifiés. La quatrième génération de biocarburants n'est malheureusement pas encore bien comprise et en est, en ce moment, toujours au stade de recherche.

### 1.3.2 Rôle des biocarburants oxygénés

En 2018, environ 85 % de l'énergie totale consommée à l'échelle mondiale provenait de sources fossiles (et donc non renouvelables) selon le *Bp Statistical Review of World Energy 2019* (BP, 2019). En raison de l'épuisement programmé de telles ressources et des impacts environnementaux induits par l'utilisation des combustibles fossiles, ces derniers font l'objet d'une attention accrue et de réglementations de plus en plus strictes. Dans ce contexte, le recours aux biocarburants oxygénés présente un grand intérêt notamment en vue de minimiser les émissions polluantes issues des carburants traditionnels. Les biocarburants oxygénés sont en effet connus pour leur aptitude à diminuer le pouvoir suivant des carburants fossiles standards lorsqu'ils sont utilisés en tant qu'additifs (Barrientos, Lapuerta & Boehman, 2013). Cette réduction se produit notamment via la réduction de la richesse locale, ce qui affecte la formation d'espèces telles que l'acétylène qui est un précurseur bien connu des HAPs et, de fait, des particules de suie (Pepiot-Desjardins & al., 2008). Les biocarburants constituent donc une alternative intéressante afin de respecter les normes de plus en plus sévères qui régissent les émissions polluantes des systèmes de combustion tels que les moteurs (Lapuerta, Armas & Rodríguez-Fernández, 2008).

#### 1.3.2.1 Bioéthanol

Le bioéthanol de première et de seconde génération est obtenu par fermentation des sucres contenus dans la biomasse. Dans le cas de biomasse sucrière, comme la canne à sucre, la conversion de celle-ci en éthanol est relativement simple puisque le sucre est prêt à être fermenté par des levures (Lin & Tanaka, 2006) pour être converti en alcool. Cependant, dans le cas de biomasse lignocellulosique qui est composée de sucres plus complexes, la transformation est plus compliquée. En l'occurrence, la biomasse lignocellulosique peut être transformée en alcool de deux manières. Dans le premier cas, la cellulose et l'hémicellulose sont transformées en sucre grâce à une étape de prétraitement et d'hydrolyse avant la fermentation. Dans le second cas, l'éthanol est obtenu par fermentation et conversion catalytique de la biomasse lignocellulosique après la gazéification de celle-ci (Lin & Tanaka, 2006). Le Tableau 1.1 ci-dessous résume de façon comparative les principales propriétés de

l'essence, de l'isooctane ( $C_8H_{18}$ ) et de l'éthanol ( $C_2H_5OH$ ) destiné à être employé comme additif ou substitut dans les moteurs à allumage commandé.

Tableau 1.1 Propriétés de l'essence, de l'isooctane et de l'éthanol  
Les données notées 1,2,3 sont tirées respectivement de Heywood (2018), Ragland & Bryden, (2011) et Glassman & Yetter (2008)

Propriétés	Essence	Isooctane	Éthanol
Indice d'octane (RON) <sup>1</sup>	91-99	100	109
Température d'auto-inflammation (K)	713 <sup>3</sup>	691 <sup>2</sup>	638 <sup>2</sup>
Chaleur latente de vaporisation (MJ/kg) <sup>1</sup>	0.35	0.308	0.9
PCI (MJ/kg) <sup>1</sup>	43	44.3	26.9
Rapport stœchiométrique (AFs) <sup>1</sup>	14.6	15.1	9
Limite d'inflammabilité (%)	1.3-7.1 <sup>3</sup>	0.95-6 <sup>2</sup>	3.3-19 <sup>2</sup>

Ainsi, la température d'auto-inflammation de l'éthanol, telle qu'observée dans le Tableau 1.1, est de 606 K (333 °C) et son PCI de 26.7 MJ/kg. À 20 °C, la densité de l'éthanol est de 0.79 (Haynes, 2011). Son point de fusion est enfin de -114°C pour un point d'ébullition de 79°C à pression atmosphérique (Haynes, 2011). Il en résulte que le bioéthanol peut être mélangé à l'essence et être utilisé pour les applications moteur dans des proportions allant de 5 à 85 % (mélanges s'appelant respectivement E5 et E85). À cause de son indice d'octane de 109 (voir Tableau 1.1), l'éthanol peut être utilisé en tant qu'additif pour améliorer l'indice d'octane de l'essence. Cependant, à cause de sa chaleur latente de vaporisation élevée de 0.91 MJ/kg (voir Tableau 1.1), le démarrage d'un moteur à basse température peut être problématique lorsque l'éthanol est mélangé à de l'essence en grande proportion. Enfin, son pouvoir calorifique relativement faible induira une consommation accrue de carburant.



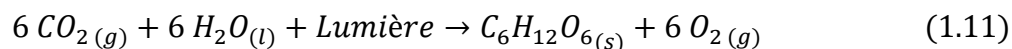
### 1.3.2.2 Biodiesel

Le biodiesel est obtenu, quant à lui, à partir d'huiles végétales, de graisses animales ou même à partir d'huile de friture usagée. Les triglycérides sont combinés avec un alcool (méthanol ou éthanol) par transestérification à l'aide d'un catalyseur (acide, base ou enzyme). Le type d'alcool utilisé va dicter la nature de l'ester obtenu lors de la réaction. En plus de l'ester, ce processus formera du glycérol qui devra être filtré et retiré du mélange. Dans le cas du biodiesel, en plus de l'indice de cétane qu'il a en commun avec le gazole, deux autres propriétés doivent être considérées. L'indice d'iode est la masse d'iode (en g pour 100 ml de carburant) qui doit être ajoutée afin de stabiliser les radicaux libres présents dans le carburant (Barrera-Arellano, Badan-Ribeiro & Serna-Salvidar, 2019). L'indice d'iode doit être inférieur à 50 g pour 100 ml, puisqu'une valeur plus élevée pose un risque accru d'endommager le moteur par encrassement. Cependant, il est important de noter qu'un indice d'iode élevé est synonyme de liquide ayant une bonne viscosité à froid ce qui explique pourquoi cet indice ne doit pas être trop faible non plus. La deuxième propriété d'intérêt est la présence de glycérol qui indique une mauvaise décantation lors du procédé au moment de la séparation des esters et des glycérols. La présence de glycérol peut conduire à un encrassement des composantes du moteur comme les injecteurs, par exemple. La densité du biodiesel est typiquement de 0.88, son PCI de 38 MJ/kg et son indice de cétane varie habituellement entre 50 et 65 (Vonortas & Papayannakos, 2014). Le biodiesel peut être utilisé dans les moteurs à allumage par compression (moteurs Diesel) en le mélangeant à du gazole pétrolier (Lemaire, Lapalme & Seers, 2015). Le biodiesel peut également être mélangé à du kérosène pour être utilisé dans des turbines à gaz. Dans la prochaine section, les impacts des biocarburants (lorsqu'utilisés en tant qu'additifs au sein de carburants usuels) sur la formation des suies seront présentés.

### 1.3.3 Impacts des biocarburants sur la formation des suies

Pour commencer, et avant même d'aborder leur capacité à réduire la formation de suie, il est à noter que les biocarburants oxygénés issus de la biomasse ont un avantage intéressant par rapport aux carburants fossiles standards. En effet, l'utilisation de ceux-ci est d'emblée favorable au niveau de la réduction des gaz à effet de serre puisque les atomes de carbone qui

les composant proviennent de  $\text{CO}_2$  atmosphérique fixé sous forme de glucose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) dans les plantes lors de la photosynthèse dont la réaction chimique s'écrit (Alloprof, 2021) :



Le dioxyde de carbone émis lors de la combustion des biocarburants est donc le même que celui retiré précédemment de l'atmosphère par les plantes. Le bilan net en termes de rejets de gaz à effet de serre se veut donc considérablement réduit. Pour ce qui est de l'impact des biocombustibles sur la formation de suie, deux phénomènes ont été clairement mis en évidence dans la littérature à savoir : l'effet de dilution et l'effet chimique lié à la présence d'oxygène et à la structure moléculaire du biocarburant considéré.

Tout d'abord, la réduction du pouvoir suitant d'un carburant traditionnel par l'ajout d'un biocarburant oxygéné peut être attribuée à un phénomène dit de dilution. Du fait de leur structure chimique relativement simple et de leur nombre d'atomes de carbone limité, les biocarburants ont souvent une très faible propension à former des particules de suie. Le fait d'adjoindre dans un carburant fortement suitant, un additif de faible capacité à former des particules va donc tendre à réduire l'aptitude du mélange à générer des suies par effet de dilution. Cet effet est en outre identifié comme étant le plus important dans la limitation des émissions particulières (Lemaire, Lapalme & Seers, 2015). Dans un second temps, la réduction du pouvoir suitant associée à l'adjonction d'un biocarburant oxygéné peut être attribuée à la présence d'atomes d'oxygène qui vont tendre à réduire la richesse locale (Pepiot-Desjardins et al., 2008). Tel que mentionné précédemment, l'acétylène joue un rôle primordial dans la formation des HAPs (Frenklach et al., 1984) et est l'espèce intermédiaire principale produite lors d'une combustion riche en carburant (Calcote, 1981). Pour cette raison, la diminution de la richesse induite par les atomes d'oxygène des biocarburants va tendre à réduire la formation des suies. Selon Barrientos, Lapuerta & Boehman (2013), le pouvoir suitant d'un biocarburant donné diminue en fonction du nombre d'atomes d'oxygène qui le compose. Ainsi, il est possible de classer les molécules oxygénées dans l'ordre de pouvoir suitant décroissant suivant : mono-oxygénées > dioxygénées > trioxygénées. Cependant, ces auteurs ont aussi

déterminé que la diminution du pouvoir suitant par atome d'oxygène n'était pas linéaire et diminuait progressivement au fur et à mesure que le nombre d'atomes d'oxygène augmentait. De plus, ils ont constaté que la réduction du pouvoir suitant était également fortement liée à la structure moléculaire du biocarburant qui sera plus spécifiquement traité dans la section suivante. En l'occurrence, les impacts associés aux différents groupements fonctionnels oxygénés (i.e., les alcools, les éthers, les esters, les aldéhydes, les cétones et les furanes) de même que l'influence de leur position au sein des molécules seront présentés en se basant sur la littérature disponible. Tant les études menées dans des flammes que celles intégrant des essais sur banc moteur seront évoquées.

### **1.3.4 Impacts des groupements fonctionnels oxygénés sur la formation des suies**

#### **1.3.4.1 Alcools et éthers**

Les alcools se caractérisent par la présence d'un groupement hydroxyle (OH) attaché à une chaîne carbonée. Les éthers présentent pour leur part une formule générique de type  $R - O - R'$ , où R et R' sont des groupements alkyles (McEnally & Pfefferle, 2011).

##### **1.3.4.1.1 Études menées dans des flammes**

Lemaire, Lapalme & Seers, lors de leur étude de 2015, ont analysé la formation de suie dans des flammes spray turbulentes de carburant contenant des additifs oxygénés ayant une structure comprenant quatre ou cinq atomes de carbone. Les tests ont été effectués en utilisant un carburant modèle du gazole composé de 70 %vol de n-décane et de 30 %vol de  $\alpha$ -méthylnaphtalène auquel les additifs oxygénés ont été ajoutés dans des proportions de 12.5 %vol, 25 %vol et 50 %vol d'additif. Durant ces tests, le pouvoir suitant des mélanges a été caractérisé en mesurant la fraction volumique maximale ( $pf_v$ ) de suies dans les flammes à l'aide de la technique d'incandescence induite par laser (LII). Les auteurs ont alors observé des tendances générales similaires pour les alcools en C-4 et C-5 lorsque ceux-ci étaient adjoints à hauteur de 50 %vol. En effet, lors des tests réalisés avec les espèces en C-4, ils ont observé que l'alcool primaire (1-butanol) réduisait davantage la  $pf_v$  mesurée que l'alcool secondaire (2-

butanol). Cette différence, également observée par McEnally & Pfefferle (2011), serait causée par la plus grande chance d'occurrence d'une réaction de déshydratation dans le cas du 2-butanol, produisant du  $H_2O$ . De la même manière, ils ont observé lors des tests effectués sur les espèces en C-5 que l'alcool primaire (1-pentanol) réduisait davantage la  $pf_v$  mesurée que l'alcool secondaire (2-pentanol). Selon Lemaire & al. (2015), les espèces en C-4 auraient une meilleure capacité à réduire la formation de suie que les espèces en C-5 puisqu'elles produisent des espèces intermédiaires ayant des chaînes carbonées plus courtes lors de leur combustion. Les auteurs ont également conclu que la majorité de la réduction du pouvoir suitant, dans le cas des alcools, provenait du mécanisme de dilution. Les effets chimiques liés à la structure des alcools seraient responsables, approximativement, de seulement 16% de la réduction totale de la  $pf_v$  mesurée.

McEnally & Pfefferle (2011) ont mesuré par LII la  $pf_v$  de 186 espèces oxygénées et de 89 hydrocarbures réguliers en dopant des flammes méthane/air non prémélangées avec 1000 ppm de l'espèce testée. En calculant le Yield Sooting Index (YSI) des différentes espèces, ils ont alors observé que le pouvoir suitant des espèces en fonction du groupement fonctionnel augmentait, pour des espèces ayant le même nombre de carbones ( $N_c$ ) en suivant cet ordre : éthers < 1-alcools  $\approx$  n-alcanes < alcools secondaires. Le pouvoir suitant inférieur des éthers s'expliquerait par leur structure  $R - O - R'$ . En effet, l'atome d'oxygène vient dans ce cas couper la chaîne carbonée pour produire des fragments hydrocarbonés de plus petite taille qui sont de moins bons précurseurs de suie. Dans le cas des alcools, puisque l'atome d'oxygène est connecté à la chaîne carbonée, mais ne la coupe pas en tant que tel, sa capacité à briser la chaîne en plus petits hydrocarbures est inférieure à celle des éthers.

#### **1.3.4.1.2 Tendances issues d'essais moteurs**

Dans la revue de Bergthorson & Thomson (2015) portant sur les propriétés des biocarburants en termes de combustion, d'émissions particulières et d'impact sur les performances moteurs, plusieurs caractéristiques du méthanol, de l'éthanol et du butanol en tant qu'additifs pour essence dans des moteurs à allumage commandé (SI) sont présentées.

L'utilisation du méthanol en tant qu'additif serait avantageuse puisque ce composé permettrait de générer les plus faibles quantités de dioxyde de carbone par unité d'énergie parmi tous les alcools. Cependant, à cause de sa faible densité énergétique (Gautam & Martin, 2000), ses applications pratiques sont limitées.

L'éthanol et le butanol sont quant à eux utilisés plus fréquemment en tant qu'additifs du fait de leur densité énergétique plus proche de celle de l'essence bien que leur pouvoir suitant soit, en contrepartie, supérieur à celui du méthanol. En effet, l'éthanol est souvent utilisé en tant qu'additif dans l'essence pour améliorer l'indice d'octane (son indice d'octane « recherche » (RON) étant en effet de 109 (Foong & al., 2014) comme indiqué dans le Tableau 1.1). Le butanol, qui peut avoir un RON variant entre 96 (Tran & al., 2012) et 105 (Moss & al., 2008) (respectivement pour le n-butanol linéaire et le tert-butanol), a une densité énergétique seulement 10% inférieure à celle des hydrocarbures standards (Moss & al., 2008). Il est en outre plus pratique d'emploi. Il peut en effet être transporté dans des oléoducs existants et stocké dans un plus grand nombre d'infrastructures que le méthanol ou l'éthanol puisque, contrairement à ceux-ci, il n'est pas hydrosoluble, l'empêchant de fait d'être contaminé par la présence d'eau (Nigam & Singh, 2011).

En 2019, Lemaire, Boudreau & Seers ont effectué des tests sur des mélanges composés d'essence et d'espèces oxygénées, dont l'éthanol et le butanol, dans lesquels leurs émissions particulaires (PM) étaient mesurées à l'échappement d'un moteur à allumage commandé avec injection directe (DISI). Dans cette étude, les mélanges testés étaient composés de 10, 20 et 40 %vol d'espèce oxygénée et les mesures de PM, obtenues par spectromètre de mobilité électrique (ou SMPS pour Scanning Mobility Particule Sizer), étaient comparées aux valeurs de pouvoir suitant provenant de la littérature pour différents indices. Les auteurs ont ainsi pu observer que l'éthanol réduisait davantage la production de particules que le 1-butanol, observation qui est cohérente avec l'étude menée dans des conditions de flamme par McEnally & Pfefferle en 2011.

#### 1.3.4.2 Esters

Le groupement ester est composé d'un atome (A) qui est lié à un atome d'oxygène par une liaison double et, en même temps, à un groupement alkoxy (une espèce monoradicalaire constituée d'un atome d'oxygène lié à un alkyle (Johnson, 1998)), lui donnant une formule générale  $R - AOO - R'$ , où R et R' sont des groupements alkyles. Lorsque l'atome central (A) est un carbone, l'ester est appelé ester carboxylique et présente une formule générale de type  $R - COO - R'$ .

##### 1.3.4.2.1 Études menées dans des flammes

En 2011, McEnally & Pfefferle, ont étudié plusieurs esters linéaires saturés dans des flammes méthane/air non prémélangées. Ils ont alors observé que la structure moléculaire avait un impact sur le pouvoir suitant bien plus important dans le cas des esters que dans le cas des molécules mono-oxygénées. Ils ont en outre démontré que les esters méthyliques et éthyliques avaient un pouvoir suitant inférieur à celui des n-alcanes ayant un même nombre d'atomes de carbone,  $N_c$ . Ils ont en outre remarqué que le pouvoir suitant des esters augmentait lorsque les atomes de carbone étaient majoritairement regroupés d'un côté du groupement ester. Aussi, les esters propyliques, butyliques et pentyliques présentent un pouvoir suitant supérieur à celui des n-alcanes ayant le même  $N_c$  puisqu'ils favoriseraient les réactions de type « six-center » qui génèrent du propène (McEnally, Ciuparu & Pfefferle, 2003), qui est un précurseur de suie plus efficace que l'éthylène. Finalement, les auteurs ont déterminé que les esters ne sont pas aussi efficaces pour abaisser le pouvoir suitant que les espèces ayant des groupements carbonyles (aldéhydes et cétones, notamment) si on considère la réduction unitaire par atome d'oxygène dans leur structure. Cette observation est d'ailleurs cohérente avec les résultats de l'étude menée par Pepiot-Desjardins et al. (2008). La Figure 1.6 illustre le pouvoir suitant de différents esters et n-alcanes en fonction de leur  $N_c$ .

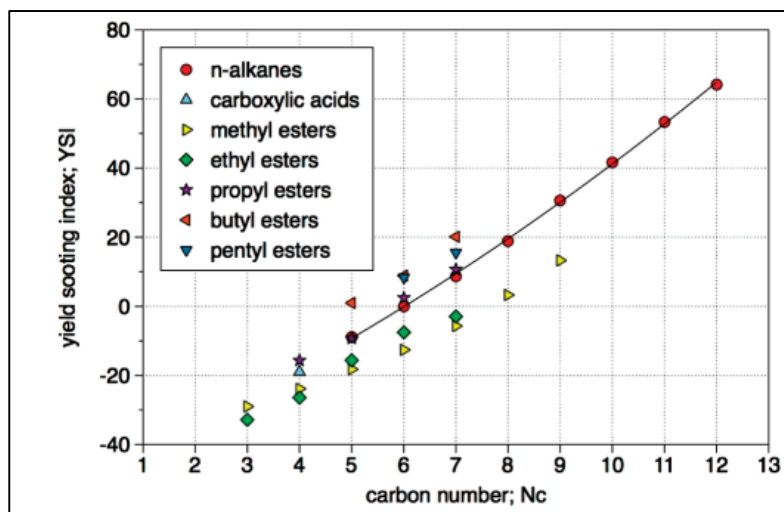


Figure 1.6 Yield Sooting Index (YSI) en fonction du nombre de carbone (Nc) de différentes espèces, avec une emphase sur les esters  
Tirée de McEnally & Pfefferle (2011)

Dans leur étude de 2013, Lemaire, Bejaoui & Therssen ont étudié la formation des suies dans des flammes turbulentes de mélanges composés d'un carburant modèle du gazole (80 %vol n-décane et 20 %vol 1-méthyl-naphthalène) auquel ont été ajoutées des quantités variables d'ester méthylique d'huile de colza. En utilisant la LII et la LIF pour mesurer la production de suie et de HAPs, ils ont déterminé que l'ajout d'ester permettait de réduire la production de suie (jusqu'à 85% dans le cas où de l'ester pur était utilisé). Ils ont également observé que lorsque l'ester était adjoint à moins de 10 %vol ou à plus de 50 %vol, la dilution était le principal facteur induisant la diminution du pouvoir suitant. Cependant, lorsqu'utilisé pour substituer 20 ou 30 %vol du carburant modèle de gazole, la diminution des quantités de suie causée par l'ester méthylique d'huile de colza était alors majoritairement causée par l'oxygène se trouvant dans la structure moléculaire de celui-ci.

En 2015, Das, McEnally & Pfefferle ont étudié le pouvoir suitant des esters insaturés dans des flammes de méthane non prémélangées. En dopant ces flammes de 1000 ppm d'additif et en mesurant la concentration massique maximale de suie par LII, ils ont été en mesure de tester 20 esters insaturés ayant de quatre à sept atomes de carbone dans leur structure. Ils ont observé que les liaisons doubles entre les atomes de carbone des esters insaturés les rendaient plus suitaux que les esters saturés équivalents. Ils ont remarqué que cette augmentation de la

production de suie n'était pas uniforme et était grandement liée à la position de la double liaison par rapport à la fonction carbonyle des esters. En effet, selon les auteurs, plus la liaison double se trouve proche du groupement carbonyle, moins l'augmentation du pouvoir suitant de l'espèce est importante. Finalement, ils ont trouvé que les esters méthyliques insaturés avaient un pouvoir suitant supérieur à celui des esters éthyliques et propyliques saturés.

Dans leur étude de 2015, Lemaire, Lapalme & Seers ont testé quelques ester méthyliques saturés dans des flammes spray turbulentes. Ils ont déterminé par LII que l'ajout de 50 %vol de propionate de méthyle dans du carburant modèle de gazole réduisait la production de suie de 94 %, tandis que l'ajout de 50 %vol de butanoate de méthyle la réduisait de 89 %. De plus, ils ont confirmé l'observation faite par McEnally & Pfefferle (2011), en démontrant que même si l'ester abaissait le pouvoir suitant des mélanges plus efficacement que les aldéhydes, les cétones et les alcools, sa capacité à limiter la formation des particules était en réalité la plus faible lorsque les données étaient rapportées au pourcentage massique d'oxygène dans les mélanges.

#### **1.3.4.2.2 Tendances issues d'essais moteurs**

Dans leur revue de 2008 portant sur l'effet des biodiesels sur les émissions des moteurs à allumage par compression, Lapuerta, Armas & Rodriguez-Fernandez ont noté que les esters composant les biodiesels permettaient de réduire les émissions particulaires, mais augmentaient les émissions d'oxydes d'azote. L'augmentation des émissions de  $\text{NO}_x$  serait principalement liée aux propriétés physiques du biodiesel (viscosité, densité, compressibilité, etc.) (Cardone & al., 2002) impliquant des réglages adaptés au niveau du moteur, notamment au niveau de l'injection, ce qui rendrait les moteurs à allumage par compression moins efficaces lors de la combustion d'esters. La diminution des émissions particulaires serait quant à elle principalement liée au mécanisme de dilution et aux effets induits par la structure moléculaire des esters, comme observés lors des études menées dans des flammes. Cependant, lors des essais moteurs, la production de suie serait également affectée par les conditions d'opération du moteur. En effet, et à titre d'illustration, la réduction de pouvoir suitant semble



plus grande lorsque la charge moteur est élevée dans le cas où un biodiesel d'huile de colza pur est brûlé dans un moteur monocylindre à allumage par compression (Leung, Luo & Chan, 2006).

Dans la revue de littérature de Lemaire & al. (2015), la tendance des esters à réduire les émissions particulières lors des essais moteurs a également été incluse. En comparaison à du gazole traditionnel, les esters méthyliques d'acide gras testés lors d'essais moteurs, soit le soyaate de méthyle, l'oléate de méthyle, le palmitate de méthyle et le laurate de méthyle, tendent à réduire les émissions particulières de 73 à 83 % (Knothe, Sharp & Ryan, 2006).

#### **1.3.4.3 Aldéhydes et cétones**

Même si les composés carbonylés ne sont pas utilisés en tant que carburants, ils constituent un produit d'oxydation des espèces oxygénées (Kohse-Höinghaus et al., 2010) et leur pouvoir suitant a souvent été étudié dans la littérature. Le groupement carbonyle se caractérise par un atome de carbone ayant une liaison double avec un atome d'oxygène. Les aldéhydes et les cétones, deux types de composés faisant partie de la famille des composés carbonylés, seront traités dans cette section. Les aldéhydes se caractérisent par une formule générale de type  $R - CO - H$ , où R est un groupement alkyle. Les cétones, quant à elles, se caractérisent par la formule générale  $R - CO - R'$ , où R et R' sont des groupements alkyles.

##### **1.3.4.3.1 Études menées dans des flammes**

En 2011, McEnally et Pfefferle ont mesuré le pouvoir suitant d'aldéhydes linéaires et de cétones à l'aide du Yield Sooting Index (YSI) en ajoutant 1000 ppm de ceux-ci dans des flammes méthane/air non prémélangées. Ils ont observé que leur pouvoir suitant était approximativement égal à celui des n-alcanes ayant un atome de carbone en moins, les rendant de fait très peu suitants. Cette tendance s'expliquerait, selon les auteurs, par l'atome d'oxygène qui piègerait l'atome de carbone du groupement carbonyle, l'empêchant ainsi de devenir un précurseur de suie. Ils ont également observé que plus le groupement carbonyle se déplaçait vers le centre de la chaîne carbonée de la molécule, plus le pouvoir suitant des aldéhydes et

des cétones diminuait. Cette tendance s'expliquerait par la séparation de la chaîne principale en deux chaînes de plus petite taille, ce qui produirait ainsi des espèces intermédiaires et des précurseurs de suie plus petits.

En 2008, Pepiot-Desjardins et al. se sont également intéressés aux aldéhydes et aux cétones. En utilisant la théorie d'additivité des groupements structuraux (Benson, 1976), ils ont été en mesure de mettre évidence un certain nombre de tendances liées aux différents groupements fonctionnels et à l'importance de leur position au sein de la structure moléculaire. Dans le cas des groupements se situant en fin de chaîne carbonée, ils ont déterminé que le groupement aldéhyde était celui-ci qui réduisait le plus le pouvoir suivant. Pour les groupements intermédiaires, le groupement ester s'est révélé être celui réduisant le plus les valeurs de TSI (devant les aldéhydes et les cétones) en raison de ses deux atomes d'oxygène. Le groupement carbonyle a pour sa part été associé au plus grand effet réducteur de suie lorsque rapporté par nombre d'atomes d'oxygène suivi par les groupements éther et ester. Finalement, Pepiot-Desjardins et al. ont déterminé que la présence de ramifications augmentait le pouvoir suivant d'une espèce donnée, le multipliant par cinq dans certains cas, et que la présence d'un cycle pouvait multiplier le pouvoir suivant par vingt, par exemple dans le cas de la cyclohexanone.

En 2015, Lemaire et al. ont observé que les 3-cétones (3-pentanone) produisaient moins de suies que les 2-cétones (2-pentanone) en raison du fractionnement de la chaîne carbonée par le groupement carbonyle, produisant des hydrocarbures plus petits dans le cas des 3-cétones, ce qui est cohérent avec les résultats de McEnally & Pfefferle (2011). Tout comme Pepiot-Desjardins et al. (2008), les auteurs ont également observé que les aldéhydes (pentanal) réduisaient davantage le pouvoir suivant que les cétones (2-pentanone et 3-pentanone) pour un même nombre d'atomes de carbone. Finalement, ils ont déterminé que, même si l'effet de dilution restait le phénomène principal induisant une baisse du pouvoir suivant, les effets chimiques associés au groupement carbonyle étaient responsables de 30% et 25% des réductions des quantités de suies produites lors des tests réalisés avec des aldéhydes et des cétones, respectivement.

#### 1.3.4.3.2 Tendances issues d'essais moteurs

En 2016, Zheng, Wang, Yue, Liu & Yao ont testé plusieurs espèces oxygénées ayant six atomes de carbone dans un moteur à allumage par compression. Ces espèces ont été mélangées avec du gazole standard à hauteur de 22 à 28 %vol de sorte que tous les mélanges contiennent 4 %massique d'oxygène. Trois espèces cycliques ont été testées, soit le cyclohexanone, le cyclohexanol et le 2,5-diméthylfuran (DMF), qui correspondent respectivement à une cétone, un alcool et un furane. Trois espèces linéaires ont également été testées, soit le 2-hexanone, le n-hexanol et l'éther isopropylique, qui correspondent respectivement à une cétone, un alcool et un éther. En mesurant les émissions du moteur à l'aide d'un analyseur de gaz, les auteurs ont été en mesure d'effectuer plusieurs observations. En ignorant l'emplacement du groupement fonctionnel dans la molécule et en ne faisant pas de distinction entre les molécules cycliques et linéaires, les auteurs ont déterminé que la capacité à réduire les suies des groupements augmentait dans l'ordre suivant : alcools < cétones < éthers. Ils ont cependant noté que la position du groupement au sein de la molécule était extrêmement importante puisque cette dernière peut, dans certains cas, induire des effets opposés à ceux généralement observés. En effet, même si le DMF et le cyclohexanone réduisent respectivement moins la formation des suies par effet chimique que l'éther isopropylique et le 2-hexanone, les auteurs ont observé que la réduction des suies causée par la fonction oxygénée du cyclohexanol était supérieure à celle observée dans le cas du n-hexanol. Ce phénomène serait lié à la position du groupement OH qui, dans le cas du cyclohexanol, viendrait briser le cycle lors de la combustion, tandis que celui du n-hexanol, étant terminal, permettrait la production de précurseurs de suie de plus grande taille.

En 2019, Lemaire, Boudreau & Seers, ont réalisé des tests portant sur des mélanges composés d'essence et d'espèces oxygénées dans un moteur DISI. Ils ont alors estimé que les quantités de particules produites avec le butanal (aldéhyde) étaient inférieures à celles mesurées avec la butanone (cétone) ce qui est cohérent avec les données obtenues en flammes spray turbulentes (Lemaire, Lapalme & Seers, 2015).

#### 1.3.4.4 Furanes

Le furane de base est un éther hétérocyclique composé de quatre atomes de carbone et d'un atome d'oxygène. Deux principales catégories de furanes seront traitées dans le cadre de cette revue, soit les furanes insaturés et les furanes saturés. Les furanes insaturés qui composent la première catégorie incluent le furane (F) et ses dérivés alkylés comme le 2,5-diméthylfurane (DMF). Ils respectent les critères de la règle de Hückel, ayant une structure plane et étant un système cyclique ayant  $4n + 2$  électrons délocalisables (où  $n$  est un nombre entier positif). Ils correspondent donc à des composés aromatiques (Levine, 1991). Les furanes saturés qui composent la deuxième catégorie incluent notamment le tétrahydrofurane (THF) et ses dérivés alkylés. Dans le cadre de cette revue, une emphase particulière sera portée sur les furanes puisqu'ils seraient, selon des études récentes, des biocarburants intéressants, pouvant être produits à partir de biomasse cellulosique non comestible et présentant de surcroît un faible pouvoir suçant (Roman-Leshkov, Barrett, Liu & Dumesic, 2007).

##### 1.3.4.4.1 Études menées dans des flammes

Les furanes insaturés, incluant notamment le furane (F) et ses dérivés alkylés (principalement le 2-méthylfurane (MF) et le 2,5-diméthylfurane (DMF)), ont été testés dans plusieurs études menées dans des flammes.

Luc Sy Tran, dans sa thèse de doctorat de 2013 a notamment étudié ces trois espèces. Dans ce travail ayant conduit à la parution de plusieurs publications (Liu & al., 2014), (Togbé & al., 2014), (Tran & al., 2014), des tests ont été réalisés dans des flammes laminaires prémélangées à basse pression (20 et 40 mbar) de F, MF ou DMF diluées par 50 %vol d'argon (Ar). Deux richesses ont alors été considérées, soit  $\phi = 1.0$  et 1.7. Les polluants présents dans la flamme ont été mesurés à l'aide de la chromatographie à phase gazeuse (GC) et par spectrométrie de masse. Le Tableau 1.2 regroupe, à titre d'exemple, les fractions molaires maximales des différents polluants, mesurées dans des flammes prémélangées de F, MF ou DMF pour une richesse de 1.7 et une pression de 40 mbar. Ainsi, les résultats obtenus montrent que le DMF

produit une plus grande quantité de précurseurs de suie que le F et le MF (sauf dans le cas de l'acétylène qui est produit en quantités relativement similaires par les trois furanes).

Par la suite, Tran & al. (2015) ont réalisé de travaux complémentaires sur le MF et le DMF en utilisant notamment un modèle cinétique étendu. Les auteurs ont notamment implémenté dans leur outil de simulation de nouvelles réactions faisant intervenir des composés aromatiques à 8 atomes de carbones, ainsi que des mécanismes (issus de Slavinskaya & Frank (2009)) menant à la formation de HAPs comprenant jusqu'à 16 atomes de carbone. À l'aide de ce nouveau modèle cinétique, ils ont été en mesure d'observer que le DMF produisait 400 fois plus de HAPs que le MF, dépassant même les émissions d'un carburant modèle de l'essence composé de 13.7 %vol n-heptane, 42.9 %vol isooctane et 43.4 %vol toluène. Ils ont toutefois également observé que le DMF produisait nettement moins de HAPs que le toluène, utilisé pour augmenter l'indice d'octane du carburant modèle de l'essence. Pour cette raison, le MF et le DMF, même s'ils ne sont pas adéquats pour remplacer complètement l'essence, pourraient être utilisés en tant qu'additif améliorant l'indice d'octane en remplacement du toluène qui est beaucoup plus polluant. Effectivement, avec un RON de 131 pour le MF et 119 pour le DMF (Tran, Sirjean, Glaude, Fournet & Battin-Leclerc, 2012), ces molécules devraient être considérées comme additifs plus « écologiques ».

Tableau 1.2 Comparaison des fractions molaires maximales des différents polluants issus de flammes laminaires brûlant différents furanes  
Tableau adapté de Togbé & al. (2014)

Polluant	Flamme de F (Liu & al., 2014)	Flamme de MF (Tran & al., 2014)	Flamme de DMF (Togbé & al., 2014)
Acétylène	<b>3.5E-2</b>	3.3E-2	3.1E-2
Propargyl	1.0E-4	2.5E-4	<b>3.6E-4</b>
1,3-butadiène	4.6E-4	2.0E-3	<b>2.7E-3</b>
1,3-cyclopentadiène	1.0E-4	2.0E-4	<b>2.5E-3</b>
Benzène	1.3E-4	2.8E-4	<b>1.0E-3</b>
Phénol	9.7E-6	3.7E-5	<b>9.1E-4</b>

En 2015, Sirignano, Conturso & D'Anna ont étudié l'effet de l'adjonction de furanes sur la formation de particules dans des flammes de diffusion à contre-courant d'éthylène. Lors des tests, le jet de combustible était composé à 25 %vol du mélange éthylène/furane et de 5 %vol d'Ar, tandis que le jet oxydant était composé à 22 %vol d'O<sub>2</sub> et de 78 %vol d'Ar. Le F, le MF et le DMF ont été utilisés pour substituer l'éthylène dans le mélange éthylène/furane et leur concentration a été ajustée de sorte à représenter 10, 20 ou 30 % du contenu total en carbone du jet de combustible. Afin de mesurer la présence de suies et de HAPs dans les flammes, la LII et la LIF ont été utilisées. Lors des essais opérés avec une teneur de 30%, les auteurs ont observé que le F était le moins suivant des trois furanes testés suivi du DMF et finalement du MF. Ils ont également noté que le principal intermédiaire produit par le DMF lors de sa décomposition était le phénol, ce qui avait pour effet d'augmenter la production de cyclopentadiène et de naphtalène. Les auteurs ont ensuite observé que le MF se décomposait principalement en espèces en C-4 de taille importante, comme le 1,3-butadiène et ses radicaux par exemple, formant par la suite des composés benzéniques et des HAPs, ce qui explique le fort pouvoir suivant du MF.

Finalement, Sirignano & al. ont proposé que l'usage des furanes testés lors de cette étude soit reconsidéré puisqu'ils causaient tous, selon les résultats obtenus, une augmentation des émissions polluantes lorsqu'utilisés en tant qu'additifs.

En 2016, Conturso, Sirignano & D'Anna ont de nouveau testé l'effet de l'ajout de F, MF et DMF dans des flammes prémélangées éthylène/air à pression atmosphérique de richesses 2.01, 2.16, 2.31 ou 2.46. Sur la base de mesures réalisées là encore par LII et LIF, les auteurs ont conclu que l'ajout de furanes aux flammes réduirait grandement la production de suie, observation cohérente avec leurs études précédentes. En effet, pour une richesse de 2.31, les signaux LII se sont avérés presque indétectables dans le cas des flammes dopées comparativement aux mesures réalisées dans les flammes d'éthylène où l'intensité des réponses LII était alors très élevée. Les mesures portant sur les nanoparticules ayant une taille inférieure à 10 nm, n'ont toutefois pas semblé être affectées par l'ajout de furanes à l'éthylène. Cette tendance indiquerait donc que l'ajout des composés furaniques aurait un effet limité sur la production de nanoparticules dans les conditions opératoire étudiée au sein de ce travail.

En 2016, Russo, D'Anna, Ciajolo & Sirignano ont étudié les caractéristiques des particules générées lors de l'ajout de DMF (à hauteur de 20 % de l'apport total en carbone du jet de combustible) au sein d'une flamme prémélangée d'éthylène à pression atmosphérique de richesse 2.46. Les principales tendances alors mises en évidence ont permis de constater que malgré une diminution de la formation de particules dans le cas de la flamme dopée avec du DMF, les espèces aromatiques produites étaient semblables à celles générées lors de l'oxydation de l'éthylène. Ceci indiquerait donc que l'ajout d'espèces oxygénées ne modifierait pas les étapes de formation des suies lors de la combustion, telles que la croissance et l'aromatisation, observation cohérente avec celles issues de leur précédente étude (Sirignano & al., 2015). Finalement et en raison de l'oxygène se trouvant dans le DMF, les auteurs ont pu observer que la présence d'oxygène dans les particules produites au sein des flammes dopées était supérieure à celle mesurée dans les particules produites par combustion de l'éthylène seul.

Lors de leur étude de 2018, Liu & al. ont analysé l'impact de l'addition de n-butanol et de DMF à un carburant modèle de gazole (composé de 80 %vol n-heptane et 20 %vol de toluène) dans des flammes partiellement prémélangées à contre-courant. La présence de suies et d'espèces aromatiques de différentes tailles ayant un (A1), deux (A2), trois (A3) ou quatre (A4) cycles a alors été mesurée par LII et LIF à deux couleurs (LIF-2C). Lors de l'ajout de 20 %vol de DMF au carburant modèle du gazole, il a été constaté que le composé furanique était principalement consommé par abstraction d'hydrogène, par formation de radical 2-(5-méthyl)furylméthyle suivi par des réactions d'ouverture du cycle, de cyclisation et de décomposition. Par ces réactions, la consommation du DMF produirait une grande quantité de radicaux cyclopentadiényle ( $C_5H_5$ ) qui se combinent pour former du naphthalène (A2) (Marinov & al. (1996)). Par sa grande production de A2, il demeurerait plus suivant que le n-butanol en tant qu'additif, selon les auteurs. La taille des particules produites a également été mesurée en comparant les émissions du carburant modèle de gazole (T20) avec un mélange n-heptane, toluène et n-butanol (B16.8) et un mélange n-heptane, toluène et DMF (DMF20) ayant tous les deux un pourcentage massique d'oxygène de 4 %. La Figure 1.7 illustre la répartition statistique de la taille des particules (en nm) pour les flammes de T20, B16.8 et DMF20.

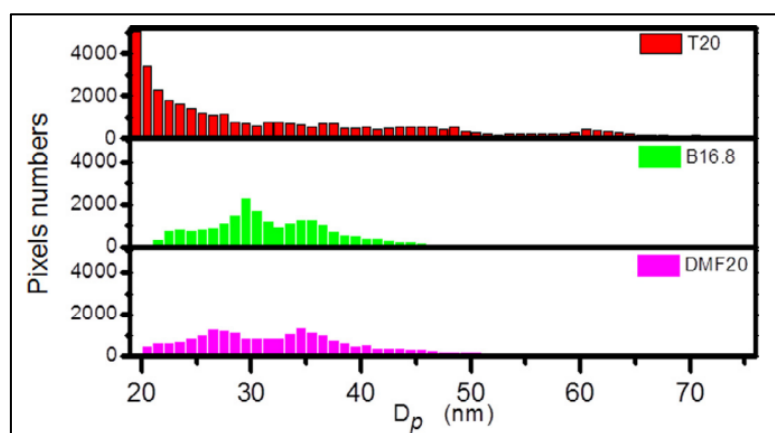


Figure 1.7 Taille statistique des particules de suie pour les flammes T20, B16.8 et DMF20  
Tirée de Liu & al. (2018)

Selon ces résultats, les particules produites lors de la combustion du T20 ont des tailles comprises entre 19 et 70 nm (la majorité se situant dans la gamme 19 - 30 nm). Dans le cas du B16.8 et du DMF20, les particules ont une gamme de taille plus resserrée allant de 20 à 40 nm



avec une majorité de suies mesurant entre 25 à 35 nm. Cette tendance serait, selon les auteurs, liée à un processus d'oxydation accrue dans le cas des deux mélanges oxygénés. Même si la répartition statistique de la taille des particules produites par le B16.8 et le DMF20 semble très proche sur la Figure 1.7, Liu et al. ont observé, en comparant les mesures de fraction volumique de suie au niveau de l'axe central des flammes de B16.8 et de DMF20, que les suies issues de la combustion du DMF20 avaient une plus grande taille. Cette tendance serait liée au mécanisme de formation de composés aromatiques à deux cycles (A2) mentionné précédemment, qui serait suivi d'une croissance des particules de suie par coalescence et agglomération.

Contrairement aux furanes insaturés qui ont été grandement étudiés dans les dernières années, les études portant sur la combustion de furanes saturés, comme le tétrahydrofurane (THF) et ses dérivés alkylés, sont beaucoup plus rares. Parmi celles-ci, citons, les travaux de Luc Sy Tran (2013) au sein desquels la combustion du THF, du méthyltétrahydrofurane (MTHF) et du tétrahydropyrane (THP) a été analysée dans des flammes laminaires prémélangées à basse pression (50 Torr). Dans le cas du THF et du MTHF, trois tests comportant des richesses différentes ( $\phi = 0.7, 1$  et  $1.3$ ) ont été effectués pour chaque espèce. Dans le cas du THP, seules deux richesses ont été testées ( $\phi = 1.0$  et  $1.3$ ). Il a alors été constaté que les esters cycliques saturés produiraient très peu de précurseurs de suie dans la mesure où de tels composés oxygénés ne sont pas aromatiques contrairement au furane et à ses dérivés alkylés. En général, il a été observé que la formation d'hydrocarbures intermédiaires lors de la combustion était favorisée par l'augmentation de la richesse. Il a également été noté que les modèles cinétiques permettant de simuler le comportement d'oxydation du THF, du MTHF et du THP devraient être davantage développés afin d'approfondir la compréhension des réactions se produisant lors de la combustion de ces espèces.

En 2020, dans le cadre de son mémoire de maîtrise, Mehdi Nakouri a mesuré le pouvoir suitant de plusieurs furanes saturés, soit le THF, le MTHF, le 2,3-dihydrofurane et le 2,5-dihydrofurane, dans des flammes de diffusion laminaires en ajoutant ceux-ci à un carburant modèle de l'essence (LS) composé de 4.6 %vol de pent-1-ène, 31.8 %vol de toluène, 14 %vol

d'heptane et 49.6 %vol d'isooctane (Lenhert, Miller, Cernansky & Owens, 2009). Le pouvoir suitant des différents furanes a été mesuré à l'aide d'une lampe standard de Smoke Point (SP) utilisée en respectant la méthodologie de la norme ASTM D1322 (ASTM International, 2015) dans le cas de mélanges LS/furane comprenant 10, 25 et 50 %vol de furane. En calculant l'Oxygen Extended Sooting Index (indicateur de pouvoir suitant qui sera présenté en section 1.4.7) normalisé (noté OESI\*) des mélanges testés à partir des valeurs de SP, l'auteur a obtenu les résultats présentés sur la Figure 1.8.

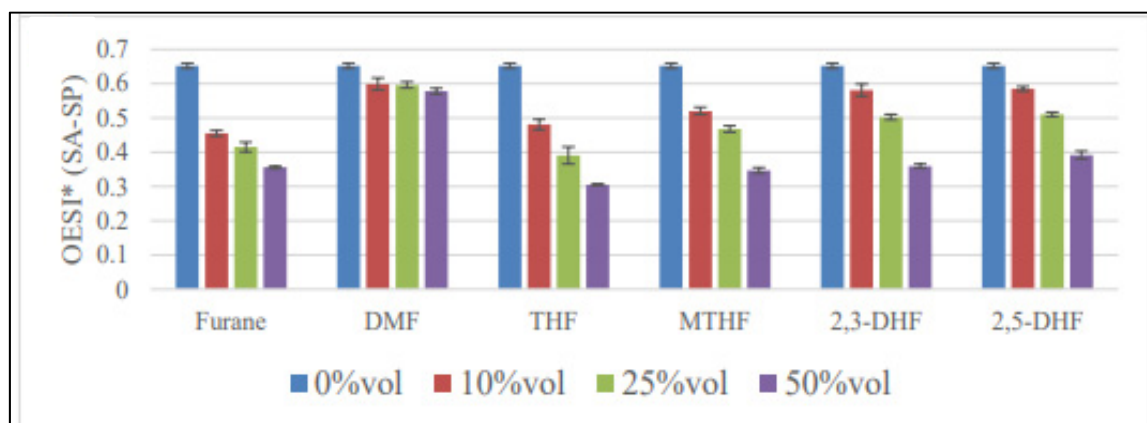


Figure 1.8 OESI\* des mélanges furanes/LS  
Tirée de Nakouri (2020)

On peut ainsi observer que les deux dihydrofuranes, soit le 2,3-DHF et le 2,5-DHF, sont les composés les moins suittants lorsqu'utilisés en tant qu'additifs. Ils permettaient de réduire l'OESI\* de 5 et 17 % pour les mélanges comprenant respectivement 10 et 25 %vol d'additif. Dans le cas des mélanges comportant 50 %vol d'additif, le 2,3-DHF s'avère légèrement plus efficace que le 2,5-DHF pour limiter le pouvoir suittant qui baisse alors de 41 % comparativement à 36 % dans le cas du 2,5-DHF. Pour ce qui est du THF, celui-ci permet de faire baisser l'OESI\* de 36 à 50 % pour les essais effectués avec des teneurs en additif de 25 et 50 %vol, respectivement. Enfin, le MTH, permet pour sa part de réduire les valeurs d'OESI\* de 15, 24 et 43 % lors de l'ajout de 10, 25 et 50 %vol de composé oxygéné au carburant modèle de l'essence. En comparant ces différentes valeurs à celles obtenues lors de tests réalisés avec le F et le MTF, espèces également testées par l'auteur, il a été remarqué que les furanes saturés

produisaient moins de suies que les insaturés ce qui est cohérent avec les tendances observées par Tran (2013) lors de sa thèse.

#### **1.3.4.4.2 Tendances issues d'essais moteurs**

En 2013, Chen & al. ont étudié la combustion de mélanges 2,5-DMF/gazole (D30), n-butanol/gazole (B30) et essence/gazole (G30) dans un moteur six cylindres à allumage par compression. Les différents mélanges étaient composés de 70 %vol de gazole et de 30 %vol d'additif. Lors des tests, les auteurs ont remarqué que le D30 présentait un plus grand délai d'inflammation à cause de son indice de cétane (CN) plus bas. Ensuite, ils ont noté que les différents additifs ne semblaient pas réellement avoir d'impact sur la consommation spécifique en carburant ou sur les émissions de NO<sub>x</sub>, de CO et d'hydrocarbures totaux (THC). Tous les additifs se sont néanmoins révélés en mesure de réduire la production de suies avec une efficacité allant dans l'ordre G30 < B30 < D30. Selon Chen & al., l'aptitude plus ou moins marquée des additifs à limiter la formation des suies est à mettre en relation avec la présence d'oxygène dans le D30 et le B30 et à la modification des délais d'inflammation.

En 2013, Zhang et al. ont effectué des tests avec des mélanges D20 (composé de 80 %vol gazole et de 20 %vol DMF), D40 (composé de 60 %vol gazole et de 40 %vol DMF) et G40 (composé de 60 %vol gazole et de 40 %vol d'essence) dans un moteur à allumage par compression. À la suite de leurs tests, les auteurs ont fait plusieurs observations par rapport à l'effet du DMF. Tel que noté par Chen & al. (2013), le délai d'inflammation du D40 s'est avéré nettement plus long que celui du G40 à cause de l'indice d'octane élevé du DMF. En outre, l'augmentation de la fraction de DMF composant le mélange a finalement eu peu d'impact sur l'efficacité thermique (ITE) du moteur bien qu'elle ait été accompagnée d'une baisse importante de la production de suies. En effet, les auteurs ont observé que l'émission de particules était quasi nulle dans le cas du D40 lors de la mise en œuvre d'une recirculation des gaz d'échappement (EGR). L'ajout d'essence ou de DMF a, a contrario, eu peu d'impact sur les émissions de CO et de THC, ce qui est cohérent avec les résultats de Chen & al. (2013). Finalement, les auteurs ont noté que, par sa combustion instable, le D40 empêchait l'atteinte

de taux de recirculation des gaz brûlés (EGR) dépassant 35 %. Le D40 pourrait toutefois quand même être utilisé en tant que carburant moteur puisqu'il constitue un meilleur choix que le gazole standard au niveau des émissions particulières et permettrait de respecter les réglementations futures lorsqu'utilisé avec des valeurs d'EGR plus basses.

En 2016, Zheng & al. ont étudié la combustion d'espèces oxygénées à 6 atomes de carbone dans un moteur à allumage par compression. Les auteurs ont alors constaté que le DMF réduisait la production de suie de 89 % par rapport au gazole pur (33.8 % de cette réduction étant attribuée à son indice de cétane et 55.2 % à l'effet de sa teneur en oxygène) lors de l'adjonction de ce furane à du gazole standard dans des proportions permettant d'obtenir une concentration en oxygène de 4 %massique. Ils ont également remarqué que pour le mode d'opération à basse température de combustion (EGR > 54%), les émissions de THC et CO étaient grandement réduites lors de l'emploi de DMF contrairement à ce qui avait été observé par Zhang & al. (2013).

En 2015, Sudholt & al. ont étudié les caractéristiques d'allumage de furanes saturés et insaturés. Dans cette étude, l'indice de cétane (DCN) de plusieurs espèces insaturées (le furane (F), le 2-méthylfurane (2-MF), le 2-éthylfurane (2-EF), le 2-butylfurane (2-BF) et le 2,5-diméthylfurane (2,5-DMF)), de plusieurs espèces saturées (le tétrahydrofurane (THF), le 2-méthyltétrahydrofurane (2-MTHF), le 2-éthyltétrahydrofuran (2-ETHF), le 2-butyltétrahydrofuran (2-BTHF), le 2,3-dihydrofurane (2,3-DHF) et le 2,5-dihydrofurane (2,5-DHF)) ainsi que de l'alcool furfurylique (2-FFOH) et de l'alcool tétrahydrofurfurylique (2-THFFOH) ont été mesurés. La Figure 1.9 illustre les différents DCN mesurés pour les espèces pures énumérées précédemment.

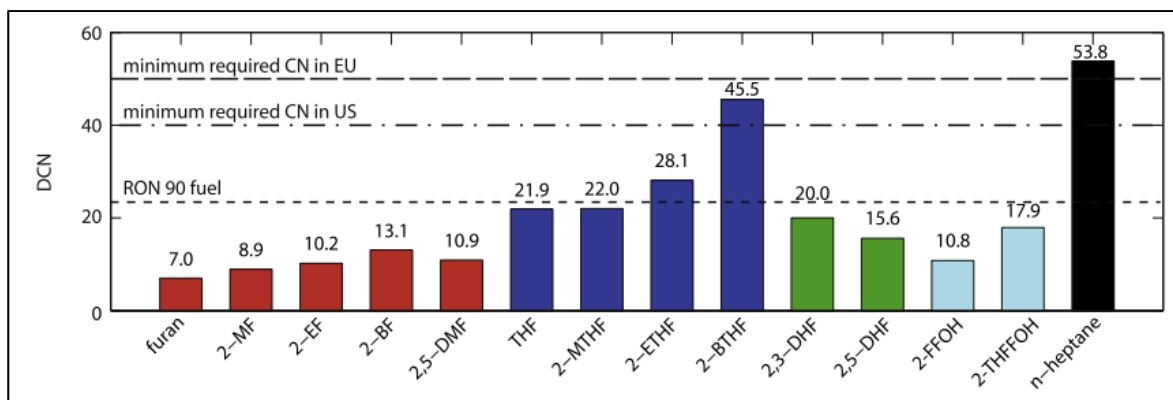


Figure 1.9 DCN des différentes espèces pures testées  
Tirée de Sudholt & al. (2015)

Les résultats obtenus montrent ainsi que les groupements alkyles des furanes insaturés ont un faible impact sur leurs caractéristiques d'allumage et pourraient donc être ignorés au niveau des applications en moteurs Diesel, bien qu'ils pourraient être considérés dans le cas des moteurs à allumage commandé. Cependant, et concernant les furanes saturés, les groupements alkyles exercent une grande influence sur les caractéristiques de combustion qui peuvent varier de manière considérable en fonction de la structure moléculaire de l'additif considéré. Les auteurs ont déterminé que les THFs ayant un groupement alkyle de petite taille seraient de bons candidats pour substituer l'essence, tandis que le 2-BTHF serait un remplaçant potentiel du gazole en raison de la taille plus importante de son groupement alkyle. Finalement, il a été noté que l'impact positif et/ou négatif de l'ajout d'un groupement alcool sur la chaîne d'un furane dépendait principalement du degré de saturation de son cycle. Dans le cas du 2-FFOH par exemple, la présence du groupement alcool abaisse la réactivité de l'espèce, rendant son DCN presque égal à celui du 2-EF.

Comme illustré tout au long de cette section, les différents types de carburants oxygénés ont des effets bien distincts sur la formation des suies ce qui a pu être identifié via de nombreuses études faisant appel à des outils de mesure divers. Parmi ceux-ci, les indicateurs de pouvoir suitant sont sans nul doute les plus pertinents dans le cadre de travaux visant à caractériser l'aptitude de combustibles donnés à former des particules de suie. Dans la prochaine section, les différents indicateurs de pouvoir suitant issus de la littérature seront donc présentés avec

une emphase particulière portée sur l'Oxygen Extended Sooting Index (OESI) qui sera plus spécifiquement utilisé au cours de ce travail de recherche.

## **1.4 Indicateurs de pouvoir suitant**

Dans cette section, les principaux indicateurs de pouvoir suitant seront listés en portant une attention particulière à l'Oxygen Extended Sooting Index (OESI) puisque celui-ci tient compte de la présence d'atomes d'oxygène au sein des molécules oxygénées, le rendant pertinent dans le cadre de cette étude.

### **1.4.1 Smoke Point (SP)**

En 1927, Kewley & Jackson ont effectué des tests portant sur la production de suie de différents kérosènes. En brûlant ceux-ci dans des lampes à mèche, comportant une règle graduée derrière la flamme afin de mesurer la hauteur de celle-ci, ces auteurs ont cherché à classifier les kérosènes en fonction de leur tendance à produire des suies. En se basant sur la hauteur maximale à laquelle la flamme de carburant se mettait à produire de la fumée, soit le Smoke Point (SP, en mm), ils ont caractérisé le pouvoir suitant des combustibles. Selon Kewley & Jackson, la qualité de la combustion d'un carburant s'est avérée être étroitement liée à l'intensité lumineuse de la flamme obtenue. Par exemple, les kérosènes lourds très riches en composés aromatiques ont eu tendance à générer des flammes très peu lumineuses au sein desquelles des suies apparaissent rapidement. La qualité de la combustion peut alors être considérée comme basse. Ce lien entre production de suie et qualité de la combustion a ultimement mené à définir une échelle de SP. En plus de l'intensité lumineuse, les auteurs ont observé que la qualité de la combustion des kérosènes était liée à leur composition chimique, à leurs propriétés physiques et à la présence d'impuretés. De plus, la nature du brûleur utilisé lors des tests s'est aussi avérée avoir un impact sur les résultats des tests.

En 1931, afin de pallier les problèmes liés à méthodologie de Kewley & Jackson (1927) dans le cas des espèces très suitantes ( $SP < 10$  mm) impossibles à mesurer ou celles qualifiées de non suitantes ( $SP > 32$  mm), Minchin a proposé d'introduire la notion de tendance suitante

(ST) afin de rapporter les valeurs SP sur une même échelle pour l'ensemble des kérosènes commerciaux (Barrientos, 2014).

Pour se faire, la constante  $K'$ , qui est égale à 320, a été utilisée pour transformer les valeurs de SP (en mm) en ST via l'équation suivante :

$$ST = \frac{K'}{SP} \quad (1.12)$$

Le SP est encore très utilisé actuellement et fait souvent partie des équations permettant de définir les indicateurs de pouvoir suitant récents.

En 2012, l'ASTM a ajouté des consignes quant à la détermination automatique du SP (ASTM International, 2015). En effet, pour limiter les erreurs induites par les mesures visuelles et accélérer la cadence des tests, des méthodes automatiques de mesure du SP basées sur le traitement d'imagerie ont été développées. Deux études portant sur des méthodes de détermination du SP par traitement d'images, soit celle de Graziano & al. (2018) et celle de Rubio-Gomez & al. (2019), seront présentées dans le chapitre suivant puisqu'elles seront comparées expérimentalement dans le cadre de cette recherche.

Au sein de cette étude, les SP mesurés automatiquement par traitement d'images seront utilisés pour calculer différents indices issus de la littérature afin de quantifier le pouvoir suitant des différents carburants et espèces oxygénées testés.

#### 1.4.2 Threshold Sooting Index (TSI)

Cet indice a été développé par Calcote & Manos en 1983 afin d'unifier les différentes valeurs de pouvoir suitant trouvées dans la littérature. Cet indice repose sur la masse molaire ( $MW$ , en g/mol) de l'espèce testée, de son  $SP$  (en mm) et de deux constantes qui dépendent du montage expérimental utilisé, soit  $a$  et  $b$ . Calcote & Manos ont fixé des valeurs limites de 0 et 100 correspondant respectivement à l'éthane (très peu suitant) et au naphthalène (très suitant). Lors

de leurs travaux, Calcote & Manos se sont basés sur les données provenant de cinq études effectuées dans des flammes prémélangées et six provenant d'études effectuées dans des flammes de diffusion. Dans le cas des flammes de diffusion, l'équation suivante a été développée pour calculer le TSI :

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

En 1984, afin d'adapter cet indice pour prédire le pouvoir suitant de mélanges binaires et tertiaires d'hydrocarbures, Gill & Olson ont développé une règle d'additivité se basant sur la fraction molaire de chaque constituant du mélange. Dans le cas des flammes de diffusion, l'équation développée par les auteurs est la suivante :

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

Dans cette équation,  $X_i$  représente la fraction molaire du  $i^{ème}$  composant du mélange et  $TSI_i$ , le TSI dudit composant pur. Les auteurs ont constaté que cette règle était adéquate pour estimer le pouvoir suitant de mélanges binaires et tertiaires en comparant les  $TSI_{mélange}$  calculés aux TSI mesurés expérimentalement. En effet, l'erreur relative calculée pour l'ensemble des tests qu'ils ont effectués ne dépassait jamais  $\pm 10 \%$  de la valeur de  $TSI_{mélange}$  calculée.

### 1.4.3 Yield Sooting Index (YSI)

Cet indice a été développé en 2007 par McEnally & Pfefferle lors de tests portant sur le pouvoir suitant d'espèces oxygénées ajoutées à hauteur de 400 ppm dans des flammes de diffusion de méthane. Contrairement aux indices présentés précédemment, les auteurs ont utilisé la LII pour mesurer la fraction volumique maximale de suie dans les flammes ( $f_{V,max}$ ), plutôt que le SP.

Le YSI a été développé afin d'améliorer la précision des indices de pouvoir suitant pour les carburants très suissants ( $SP < 10 \text{ mm}$ ), tels que les espèces aromatiques.



Pour se faire, ils ont utilisé l'équation suivante :

$$YSI = C * f_{v,max} + D \quad (1.15)$$

Dans cette équation,  $f_{v,max}$  est la fraction volumique maximale de suie mesurée par LII dans la flamme tandis que C et D sont des constantes liées au montage expérimental. Les limites fixées pour cet indice sont de 30 pour le benzène et 100 pour le 1,2-dihydronaphtalène.

En 2011, McEnally & Pfefferle ont adapté le YSI afin que celui-ci soit optimal pour l'étude d'espèces très peu suivantes, telles que les espèces oxygénées. Lors de leur étude, ils ont testé 186 espèces oxygénées et 89 hydrocarbures standards en ajoutant 1000 ppm de ceux-ci à des flammes de diffusion de méthane. Ils ont conservé l'équation issue de leur étude de 2007, mais ont redéfini les limites en fixant un YSI de 0 pour le n-hexane et un YSI de 100 dans le cas du benzène.

#### 1.4.4 Micropyrolysis Index (MPI)

En 2008, Crossley, Alvarez & Resasco ont développé le Micropyrolysis Index (MPI) afin de quantifier le pouvoir suivant des carburants d'une manière alternative. En effet, ils désiraient mettre au point un indice indépendant de la présence d'oxygène afin d'éliminer les fluctuations de pouvoir suivant liées aux différentes conditions de combustion. En plus de s'effectuer sans la présence d'oxygène, la méthode de mesure du MPI se caractérise notamment par la faible quantité de carburant consommée, soit 20  $\mu\text{L}$  lors d'un essai, ainsi que par sa bonne répétabilité. La détermination du MPI s'effectue par la mesure de la quantité de carbone libérée lors de la pyrolyse de l'échantillon de carburant à une température de 850°C. La valeur obtenue est ensuite normalisée à partir des indices de référence choisis par les auteurs soit, MPI = 5 dans le cas du n-octane et MPI = 20 pour la décaline. En comparant les valeurs de MPI obtenues avec les valeurs TSI issues de la littérature, Crossley, Alvarez & Resasco ont observé une bonne corrélation entre les deux indices dans le cas des hydrocarbures légers aliphatiques. Cependant, dans le cas des espèces aromatiques, aucune corrélation évidente entre ces indices

n'a pu être établie. Finalement, une critique pouvant être portée sur cet indice est liée au fait qu'il serait difficile à interpréter dans certains cas du fait de l'injection d'une quantité de carbone différente en fonction de la densité de l'espèce testée pour un échantillon de 20  $\mu\text{L}$  (Barrientos, 2014).

#### 1.4.5 Particulate Matter Index (PMI)

En 2010, Aikawa, Sakurai & Jetter ont développé le Particulate Matter Index (PMI) dans le cadre de travaux portant sur le lien entre les propriétés de l'essence et les émissions de particules fines (PM) résultant de la combustion de ce carburant en conditions moteur. Pour mettre au point cet indicateur, Aikawa, Sakurai & Jetter ont effectué des tests avec un moteur à injection indirecte séquentielle (PFI) en analysant les émissions de différents mélanges composés d 10 %massique d'additifs et de 90 %massique d'essence standard à base d'indoline.

Le PMI tient compte de la mitigation du pouvoir suivant qu'occasionne la hausse de la pression de vapeur qui augmente la probabilité que les espèces composant le carburant ne puissent devenir gazeuses par évaporation (Barrientos, 2014). Les auteurs ont déterminé expérimentalement que la température à laquelle les émissions particulières observées et l'indice PMI calculé avaient le meilleur coefficient de détermination ( $R^2$ ) était de 443 K. En plus de la température, le PMI se base également sur le degré d'insaturation (DBE) des espèces composant le mélange qui se calcule à partir de l'équation suivante :

$$DBE = \frac{2C + 2 - H + N}{2} \quad (1.16)$$

Dans l'équation 1.16,  $C$  correspond au nombre d'atomes de carbone au sein de la molécule étudiée, tandis que  $H$  correspond au nombre d'atomes d'hydrogène et  $N$  au nombre d'atomes d'azote.

L'équation permettant de calculer le PMI est la suivante :

$$PMI = \sum_i \left( \frac{DBE_i + 1}{VP(443K)_i} * Wt_i \right) \quad (1.17)$$

avec  $DBE_i$  le degré d'insaturation du  $i^{ème}$  composant du mélange,  $VP$  la pression vapeur,  $Wt_i$  la fraction massique du composant  $i$  et  $n$  le nombre total d'espèces composant le mélange de carburant.

Les auteurs ont déterminé que le PMI pouvait être utilisé afin de prédire efficacement les tendances liées au nombre de particules (PN) ainsi qu'à la masse totale de particules (PM) émises peu importe le type de moteur utilisé et le cycle d'essai moteur. Cependant, il est important de noter que la présence d'oxygène n'est pas incluse dans la définition du DBE ce qui rend le PMI inadapté pour l'étude des carburants oxygénés.

#### 1.4.6 Normalized Smoke Point (NSP)

En 2012, Li & Sunderland ont tenté d'unifier les mesures de SP provenant de la littérature, afin de pallier certains désavantages liés au TSI, en développant le Normalized Smoke Point (NSP). Selon les auteurs, les principaux inconvénients du TSI incluent le recours à une échelle arbitrairement fixée entre 0 à 100 ce qui conduit parfois à des valeurs de TSI négatives, l'utilisation de deux constantes liées au montage expérimental tandis qu'une seule serait suffisante et surtout l'utilisation de la masse molaire ( $MW$ ) du carburant pour rendre compte de la quantité d'oxygène stœchiométrique requise. En effet, l'inclusion de la masse molaire dans l'équation 1.13 est problématique puisqu'elle peut conduire à obtenir des pouvoirs suivant nettement différents pour deux espèces ayant le même SP. Par exemple, le n-nonane et le n-cétane ont tous deux un SP d'environ 110 mm ((Schalla & McDonald, 1953), (Olson, Pickens & Gill, 1985), (Clarke, Hunter & Garner, 1946)), bien que l'équation du TSI conduit faussement à conclure que le n-cétane est 77 % plus puissant, ce qui est somme toute impossible pour deux espèces ayant le même SP (Li & Suderland, 2012). C'est donc en vue de corriger ce

type de problème que le NSP a été défini en se basant sur la moyenne pondérée des SP issus de 12 études qui ont été normalisés à l'aide d'un coefficient propre à chaque étude. L'équation générale pour le NSP (en mm) d'un carburant est la suivante :

$$NSP = moyenne(A * L_{SP}) \quad (1.18)$$

Dans cette équation, la *moyenne* signifie la moyenne arithmétique pondérée de l'ensemble des SP ( $L_{SP}$ ) issus des 12 études, normalisés par la constante de chacune de ces études ( $A$ ). Le coefficient  $A$  de chaque étude est déterminé en respectant cette égalité :

$$\sum_{i=1}^n A_i N_i = \sum_{i=1}^n N_i \quad (1.19)$$

où  $A_i$  est le coefficient attribué à la  $i^{ème}$  étude,  $N_i$  est le nombre de carburants testés dans cette même étude et  $n$  est le nombre total d'études. Afin de valider le NSP, Li & Sunderland ont étudié la corrélation linéaire existant entre les valeurs moyennes de TSI issues des différentes études en fonction du terme  $a \left( \frac{MW}{SP} \right) + b$  tiré de l'équation 1.13 de même que la corrélation existant entre les valeurs de NSP et le produit  $A * L_{SP}$ . Ils ont alors pu déterminer des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) de 0.968 et de 0.970, respectivement. Pour cette raison, ils ont déterminé que le NSP était tout à fait valide, voire mieux adapté que le TSI pour estimer le pouvoir suitant des carburants du fait qu'il permettait d'éviter les désavantages listés précédemment.

#### 1.4.7 Oxygen Extended Sooting Index (OESI)

En 2013, Barrientos, Lapuerta & Boehman ont développé l'OESI afin de permettre de quantifier le pouvoir suitant des molécules oxygénées. En effet et tel qu'évoqué précédemment, l'utilisation de la masse molaire ( $MW$ ) dans le TSI ne permet pas d'obtenir une

mesure adéquate du volume stœchiométrique d'air requis dans le cas de combustibles contenant des atomes d'oxygène (Li & Sunderland, 2012). Dans le cas d'un carburant de formule générale  $C_nH_mO_p$ , Barrientos, Lapuerta & Boehman ont estimé les ratios air/carburant stœchiométriques volumétriques et molaires qui s'expriment :

$$\left(\frac{V_a}{V_f}\right)_{\text{stoéchiométrique}} = \left(\frac{n_a}{n_f}\right)_{\text{stoéchiométrique}} = \frac{n + \frac{m}{4} - \frac{p}{2}}{X_{O_2}} \quad (1.20)$$

Dans ces égalités,  $V_a$  et  $V_f$  sont respectivement les volumes d'air et de carburant,  $n_a$  et  $n_f$  le nombre de moles d'air et de carburant, et  $X_{O_2}$  la fraction molaire d'oxygène dans l'air souvent posée comme étant constante et égale à 0.21 (Barrientos, 2014). En isolant le terme  $(n + m/4 - p/2)$ , les auteurs ont remarqué qu'il était proportionnel à la masse molaire du carburant ( $MW$ ), soit  $(16n + m + 16p)$ , uniquement dans le cas des espèces non oxygénées. Pour bien visualiser ce point, la Figure 1.10 illustre l'évolution du ratio  $MW/(n + m/4 - p/2)$  en fonction du nombre d'atomes de carbone ( $n$ ) dans la molécule.

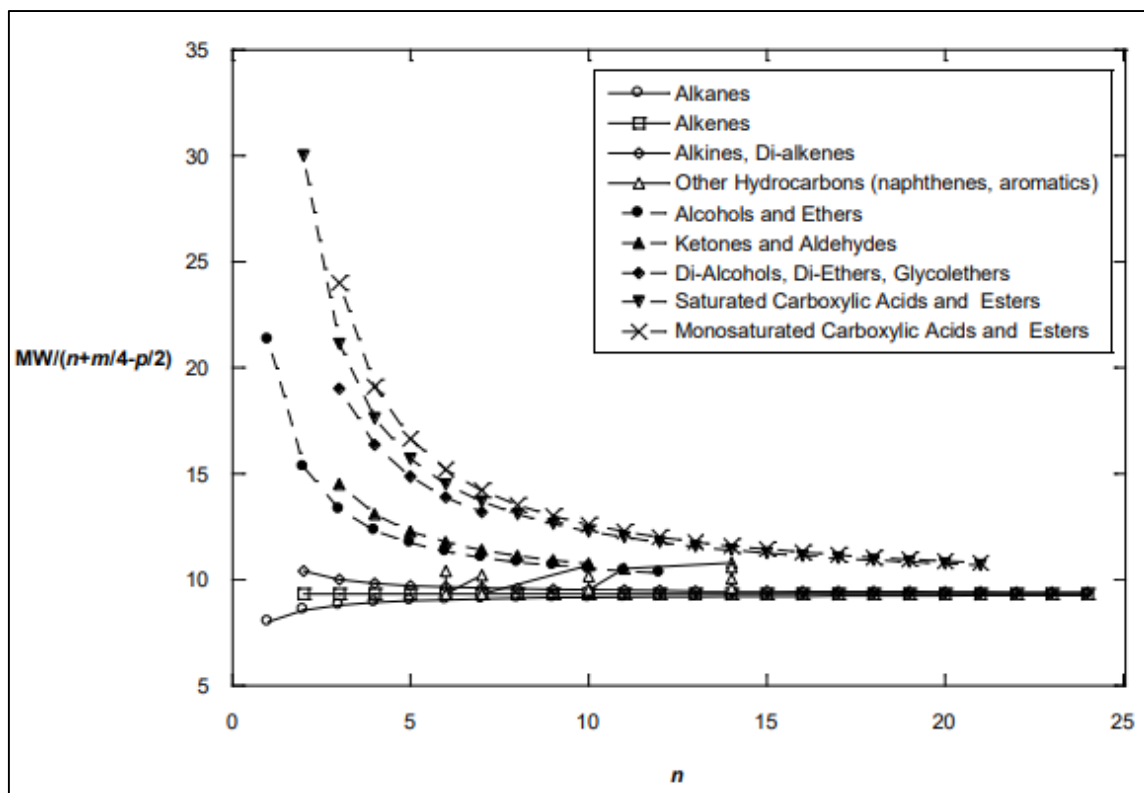


Figure 1.10 Ratio entre la masse molaire et l'air stœchiométrique requis par la flamme pour différents hydrocarbures non oxygénés (lignes pleines) et oxygénés (lignes pointillées) en fonction du nombre de carbones ( $n$ )

Tirée de Barrientos (2014)

En observant la Figure 1.10, il est clair que le ratio  $MW/(n + m/4 - p/2)$  varie énormément dans le cas des hydrocarbures oxygénés ayant peu d'atomes de carbone, rendant de fait la masse molaire ( $MW$ ) inappropriée pour prédire l'apport d'air stœchiométrique requis. C'est notamment ce qui justifie que le TSI ne soit pas adapté pour l'étude des biocarburants oxygénés.

Afin de résoudre ce problème, Barrientos, Lapuerta & Boehman (2013) ont proposé de modifier l'équation du TSI en remplaçant la masse molaire  $MW$  par l'équation d'air stœchiométrique requis par la flamme de sorte à aboutir à l'expression suivante de l'OESI :

$$OESI = a' \left( \frac{n + \frac{m}{4} - \frac{p}{2}}{SP} \right) + b' \quad (1.21)$$

où  $a'$  et  $b'$  sont des constantes liées au montage expérimental et  $SP$  représente le Smoke Point. Deux valeurs arbitraires ont été choisies pour définir les bornes de cet indice, soit  $OESI = 0$  dans le cas de l'éthane et  $OESI = 100$  pour le naphthalène. Cependant, comme dans le cas du TSI, l'OESI peut présenter des valeurs négatives dans certains cas, ce qui peut être problématique au niveau du traitement des données tel que noté par Li & Sunderland (2012). En 2016, Barrientos, Anderson, Maricq & Boehman, ont mené une étude portant sur les émissions particulières émises par des véhicules alimentés avec de l'essence, des mélanges essence/éthanol et des mélanges essence/butanol. Ils ont alors modifié l'équation du OESI (équation 1.21) pour empêcher l'obtention d'indices négatifs :

$$OESI^* = \frac{MW_{mélange}}{SP} \left( \frac{Wt_C}{12.011} + \frac{Wt_H}{4 * 1.008} + \frac{Wt_O}{2 * 15.999} \right) \quad (1.22)$$

avec  $MW_{mélange}$  la masse molaire du mélange de carburant,  $SP$  le Smoke Point et  $Wt_C$ ,  $Wt_H$  et  $Wt_O$  les pourcentages massiques de carbone, d'hydrogène et d'oxygène au sein du mélange de carburant.

#### 1.4.8 Fuel Equivalent Sooting Index (FESI)

En 2015, Lemaire, Lapalme & Seers ont développé le Fuel Equivalent Sooting Index (FESI) dans le cadre d'une étude portant sur le pouvoir suivant de molécules en C-4 et C-5 dans des flammes spray turbulentes. Cet indice adapté à l'étude des carburants oxygénés présente l'intérêt d'être pleinement comparable en termes de valeurs avec le TSI des composés non

oxygénés tout en reposant sur la mesure de la fraction volumique maximale de suie ( $pf_v$ ) dans les flammes étudiées ce qui est bien plus précis que le SP. L'équation permettant de calculer le FESI est la suivante :

$$FESI = \frac{a * pf_v - \sum_k X_k TSI_k}{X_{oxygéné}} \quad (1.23)$$

où  $a$  est une constante liée au montage expérimental (constante égale à l'inverse de la pente de la droite de la Figure 1.11),  $pf_v$  est la fraction volumique maximale de suie mesurée dans la flamme par LII, l'indice  $k$  représente le  $k^{ième}$  constituant non oxygéné du mélange de carburant,  $X_k$  et  $TSI_k$  représentent la fraction molaire et le TSI du constituant  $k$  tandis que  $X_{oxygéné}$  correspond à la fraction molaire de la molécule oxygénée ajoutée dans le carburant.

La Figure 1.11 illustre notamment l'excellente corrélation existant entre la fraction volumique maximale de suie mesurée pour différents carburants non oxygénés et leurs TSI issus de la littérature ((Lemaire, Therssen & Desgroux, 2010), (Lemaire, Faccinnetto & al., 2009), (Lemaire, Bejaoui & Therssen, 2013) et (Lemaire, Therssen & al., 2009)).

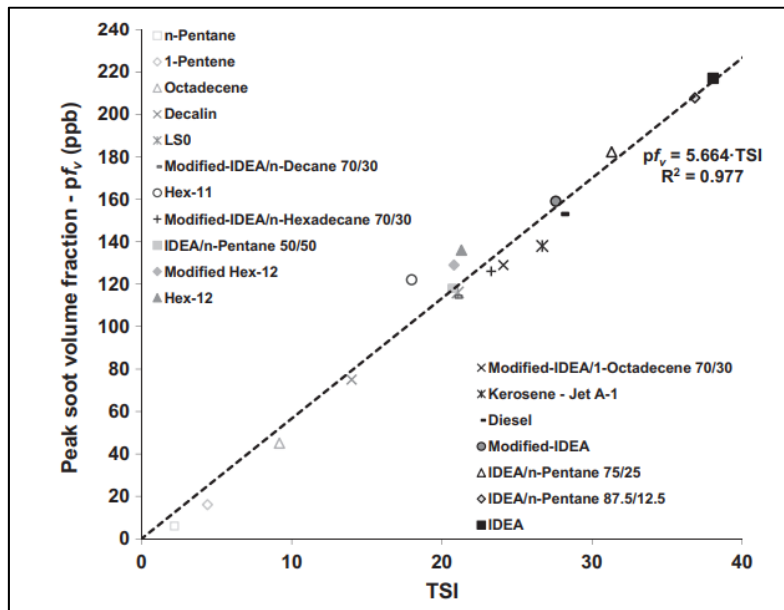


Figure 1.11 Fraction volumique maximale de suie ( $pf_v$ ) en fonction du TSI  
Tirée de Lemaire, Lapalme & Seers (2015)



Les auteurs ont ensuite comparé les FESI calculés pour plusieurs espèces oxygénées lors de leur étude avec les valeurs obtenues pour les indicateurs TSI, OESI et YSI. Les indices TSI ont été calculés à l'aide de la théorie d'additivité des groupements structurale développée par Pepiot-Desjardins & al. (2008), les indices OESI à l'aide de la méthodologie de Barrientos, Lapuerta & Boehman (2013) et, finalement, les indices YSI à l'aide de la méthodologie de McEnally & Pfefferle (2011). La Figure 1.12 illustre la comparaison des indices FESI, TSI, OESI et YSI pour différentes espèces étudiées.

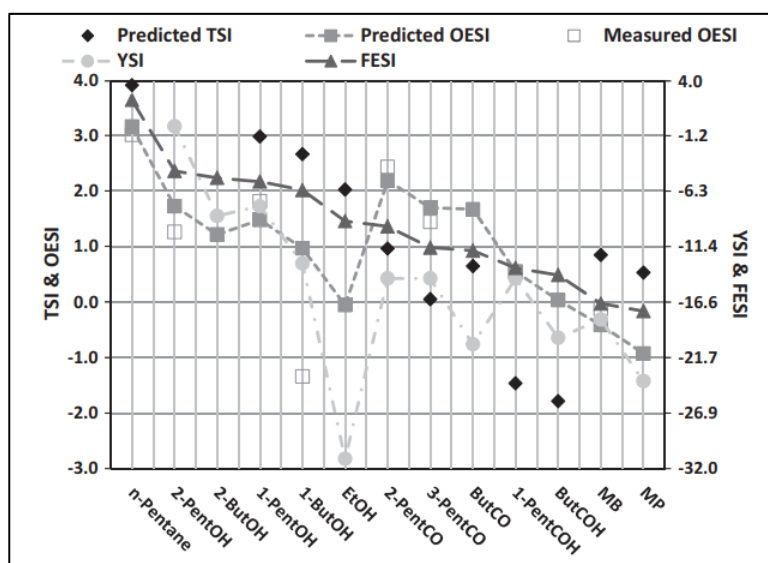


Figure 1.12 Comparaison des indices FESI, TSI, OESI et YSI pour les 13 espèces étudiées  
Tirée de Lemaire, Lapalme & Seers (2015)

Les auteurs ont noté que le FESI permettait de bien estimer le pouvoir suitant d'espèces oxygénées dans des flammes spray turbulentes puisque celui-ci, tel que l'illustre la Figure 1.12, donne de manière générale des valeurs très comparables à celles des autres indicateurs, même si ses résultats ne coïncident parfois pas avec tous les indices pour une espèce donnée.

## 1.5 Objectifs de recherche

L'objectif principal de ce travail de recherche est de caractériser par mesure de SP, et ainsi de contribuer à mieux appréhender, la propension à limiter la formation des suies de différentes

molécules oxygénées utilisées en tant qu'additifs dans un carburant modèle représentatif du kérosène. En complément de cet objectif général, des objectifs secondaires ont également été identifiés et sont associés à chacun des chapitres de ce mémoire comme explicité ci-dessous.

Ainsi, dans le second chapitre portant sur la présentation du montage expérimental et des méthodes de détermination du SP, l'objectif secondaire suivant a été traité :

- Comparer les méthodes SP-G (Graziano & al. (2018)) et SP-RG (Rubio-Gomez & al. (2019)) permettant de mesurer le SP par traitement d'images en vue d'identifier laquelle de ces deux approches permet d'obtenir les résultats les plus précis.

Concernant le troisième chapitre qui traitera de l'étude du pouvoir suivant de divers carburants modèles du Jet A/A-1, les objectifs secondaires suivants ont été identifiés :

- Déterminer expérimentalement le carburant modèle du kérosène permettant de simuler au mieux la propension à former des suies du Jet A/A-1 parmi 5 mélanges issus de la littérature.
- Proposer à partir des résultats obtenus lors de l'analyse des carburants modèles tirés de la littérature une formulation alternative simulant encore plus efficacement le pouvoir suivant du kérosène.

Le quatrième chapitre étant enfin dédié aux tests réalisés avec des mélanges à base de carburant modèle du kérosène et de molécules oxygénées diverses (i.e., alcools, esters et furanes), les sous-objectifs suivants ont de fait été abordés :

- Estimer (par mesure d'OESI) l'aptitude des alcools, esters et furanes testés à réduire la formation des suies lors de leur utilisation en tant qu'additifs dans un carburant modèle représentatif du kérosène.

- Comparer les données mesurées dans le cadre de ce travail avec celles calculées en faisant appel au modèle d'additivité des groupements structuraux proposé par Lemaire, Le Corre & Nakouri (2021) dans le but de valider les tendances observées et de mieux interpréter les résultats ainsi obtenus.
- Déterminer des facteurs de contribution pour des groupements fonctionnels n'ayant pas été traités par Lemaire, Le Corre & Nakouri (2021) afin de compléter le potentiel de prédiction de cet outil de modélisation au cas de composés furaniques tels que le 2-éthylfurane, l'alcool furfurylique ou le furfural.

En synthèse, ce travail va donc permettre : 1) d'identifier la méthode automatique de mesure du SP la plus précise parmi celles testées; 2) d'évaluer l'aptitude de divers carburants modèles de la littérature à simuler le comportement en combustion du Jet A/A-1; 3) de proposer une formulation originale de carburant modèle reproduisant plus efficacement le pouvoir suivant du kérosène; 4) de caractériser l'aptitude de divers additifs oxygénés à limiter la formation des suies et 5) de déterminer des facteurs de contribution au pouvoir suivant relatifs à certains groupements fonctionnels présents dans les furanes de sorte à mieux appréhender la propension à former des suies de ces constituants, qui sont pour l'heure encore relativement peu étudiés. Toutes les informations qui découleront de ce travail contribueront donc à améliorer la compréhension de l'impact de la composition des carburants et de la structure des additifs oxygénés sur leur aptitude à générer de suies. Ces données seront donc d'un intérêt majeur en vue d'identifier et/ou de formuler des carburants modèles simplifiés qui sont essentiels pour la modélisation des installations de combustion, mais également afin d'identifier des combustibles biosourcés à adjoindre aux combustibles fossiles pour limiter leurs impacts environnementaux.



## **CHAPITRE 2**

### **EXPÉRIMENTATION**

La stratégie expérimentale mise en œuvre pour quantifier le pouvoir suivant des carburants repose sur la mesure du Smoke Point (SP) qui sera présentée en détail dans le cadre de ce chapitre qui comportera quatre sections. La première traitera du montage expérimental utilisé. La deuxième sera dédiée à la présentation des différentes méthodes de détermination du SP. La troisième portera sur la présentation de deux algorithmes développés dans le cadre de cette étude en vue de déterminer automatiquement le SP par traitement d'images. La dernière section sera consacrée aux tests réalisés pour comparer et statuer sur la précision des algorithmes développés.

#### **2.1       Présentation du montage expérimental**

Dans cette section, le dispositif expérimental utilisé pour mesurer le SP et ses différentes composantes seront présentés. En premier lieu, il convient de préciser que ledit montage respecte les critères fixés au sein du standard ASTM D1322 (ASTM International, 2015) ayant trait aux dispositifs automatiques de mesure du Smoke Point. En effet, le montage que nous avons mis en œuvre comprend les mêmes composantes que celles décrites au sein du standard (cf. Figure 2.1).

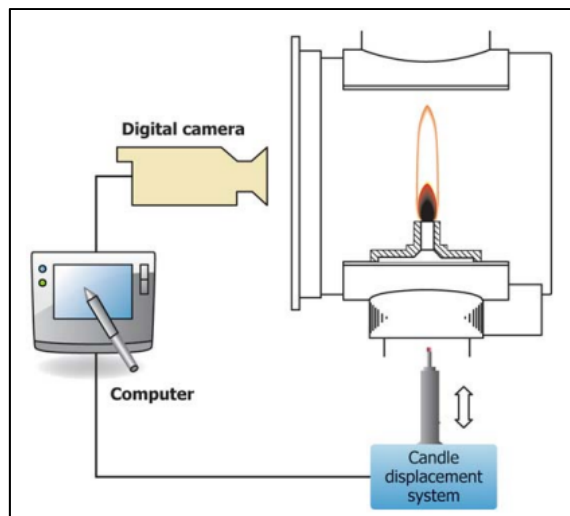


Figure 2.1 Schéma du montage automatisé proposé par ASTM D1322  
Tirée de ASTM International (2015)

Afin de garder les paramètres expérimentaux fixes lors des tests, il est à noter que les différentes composantes, qui seront présentées dans les prochaines sections à l'exception de la balance numérique, ont été vissées sur une table optique.

### 2.1.1 Lampe à Smoke Point

La lampe à Smoke Point utilisée est une lampe à mèche semblable à celle décrite dans le standard ASTM D1322 (cf. Figure 2.2). Elle est composée de trois composantes principales incluant : une chambre de combustion vitrée par laquelle la flamme peut être observée, une cheminée permettant la sortie des gaz brûlés, et un brûleur porte-mèche contenant l'échantillon de carburant ainsi que la mèche. Lors de leur sortie de la lampe, les gaz brûlés sont aspirés par un système de ventilation prévu à cet effet.

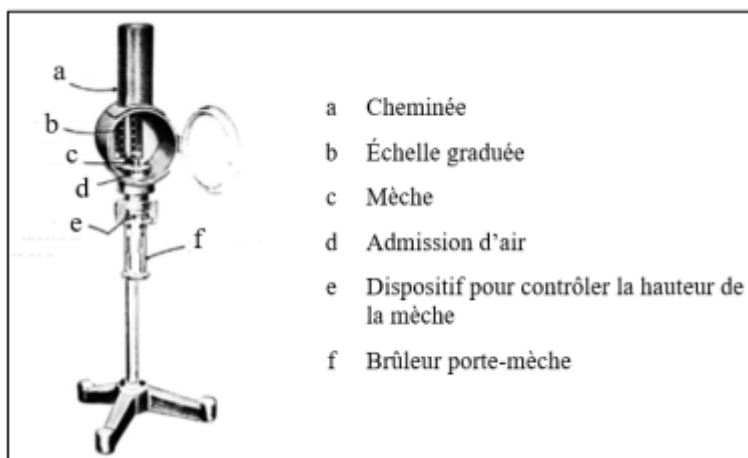


Figure 2.2 Lampe de Smoke Point standard  
Tirée de Nakouri (2020), originalement adaptée de ASTM International (2015)

### 2.1.2 Actuateur électromagnétique et contrôleur

L'appareil utilisé pour déplacer verticalement le brûleur porte-mèche, et ce afin d'augmenter la hauteur de la flamme, est un actuateur électromagnétique *PIA25 Piezo Inertia Actuator* de chez *Thorlabs*<sup>TM</sup> (cf. Figure 2.3). Celui-ci fonctionne en convertissant la force de rotation du moteur électrique rotatif en mouvement linéaire. Les principaux avantages liés à ce type d'actuateur sont sa facilité d'installation, sa simplicité de fonctionnement et la fluidité du déplacement du brûleur s'expliquant par la vitesse constante et réglable de l'appareil.



Figure 2.3 Actuateur électromagnétique PIA25 Piezo Inertia Actuator de Thorlabs<sup>TM</sup>  
Tirée de Thorlabs (2021)

Un contrôleur *KIM101 K-Cube*<sup>TM</sup> de *Thorlabs*<sup>TM</sup> a été utilisé (cf. Figure 2.4). Celui-ci sert d'intermédiaire entre l'actuateur et l'ordinateur auquel il est relié. Les différents paramètres de l'actuateur, soit sa vitesse (en Steps/s) et son accélération (en Steps/s<sup>2</sup>) par exemple, peuvent

être modifiés à l'aide du logiciel *Thorlabs™ Kinesis® 1.14.24* servant de panneau de contrôle pour l'actuateur et le contrôleur.



Figure 2.4 Contrôleur KIM101 K-Cube™ de Thorlabs™  
Tirée de Thorlabs (2021)

Les essais réalisés lors de cette étude ont été effectués avec une tension maximale de 112 V, une vitesse d'avance de 350 Steps/s et une accélération de 1000 Steps/s<sup>2</sup>. La tension et l'accélération ont été maintenues égales aux valeurs définies par défaut tandis que la vitesse a été déterminée expérimentalement afin de réduire au maximum la durée des essais sans affecter la qualité des données recueillies.

### 2.1.3 Système d'acquisition d'images

Le dispositif d'acquisition utilisé afin de capter les images de la flamme est une caméra digitale *CS165CUI - Zelux™* de *Thorlabs™* (cf. Figure 2.5). Elle offre une résolution maximale de 1440 x 1080 pixels et permet de collecter des images au format *standard Red Green Blue* (sRGB). Dans ce format, chaque pixel de l'image est caractérisé par trois valeurs (variant de 0 à 255) permettant de rendre compte des niveaux de rouge, de vert et de bleu. Le logiciel utilisé afin de contrôler les paramètres de la caméra correspond au *ThorCam™ 3.5.1* de *Thorlabs™*. Par l'entremise de celui-ci, une fréquence optimale de 25 images captées par seconde a été déterminée expérimentalement. Les tests ont permis d'observer que cette valeur permettait de minimiser le nombre d'images captées lors d'un essai, réduisant du coup le temps de traitement de celles-ci, sans affecter la détermination du SP. La caméra a été étalonnée, avant le début des



tests, afin de respecter la résolution minimale de 0.05 mm/pixel requise par le standard ASTM D1322.



Figure 2.5 Caméra digitale CS165CU1 - Zelux™ de Thorlabs™

#### 2.1.4 Balance numérique

En plus des composantes faisant partie du montage expérimental en tant que tel, une balance numérique de précision a également été utilisée afin de peser les différents constituants des mélanges de carburant testés. La balance utilisée est la *EX6202* de *Ohaus*™ (cf. Figure 2.6). Elle est munie d'un écran tactile et dispose d'une capacité maximale de 6200 g pour une précision de 0.01 g.



Figure 2.6 Balance numérique de précision EX6202 de Ohaus™  
Tirée de T Equipment (2021)

Les différentes composantes présentées dans cette section ont été utilisées pour l'ensemble des tests réalisés lors de l'étude. Cependant, plusieurs méthodes distinctes de détermination du SP ont été étudiées.

Dans la prochaine section, la méthode manuelle provenant du standard ASTM D1322, ainsi que deux méthodes automatiques issues de la littérature seront détaillées.

## **2.2 Méthodes de détermination du SP étudiées**

Dans cette section, trois méthodes distinctes permettant de déterminer le SP d'un carburant seront détaillées. Pour commencer, la méthode manuelle décrite par le standard ASTM D1322 sera traitée. Ensuite, deux méthodes automatiques issues de la littérature, se basant sur le traitement d'images, seront présentées, ces dernières ayant tout particulièrement été utilisées dans le cadre de cette recherche.

### **2.2.1 Méthode manuelle tirée du standard ASTM D1322**

La méthode manuelle consiste à mesurer visuellement la hauteur à laquelle la flamme d'un carburant se met à produire de la fumée, soit le Smoke Point (SP). Lors d'un essai, une mèche est tout d'abord imbibée du carburant étudié, puis 10 à 20 ml de celui-ci sont versés dans un brûleur porte-mèche (cf. Figure 2.2). La mèche est ensuite insérée dans le tube du brûleur et taillée afin de dépasser de celui-ci de 6 mm. Le brûleur est par la suite inséré dans la lampe à Smoke Point standard (cf. Figure 2.2) et la mèche est allumée. À l'aide d'une échelle graduée se trouvant à l'intérieur de la lampe, la hauteur de la flamme est manuellement ajustée afin d'atteindre une valeur de 10 mm. À ce stade, l'opérateur doit attendre 5 minutes afin de permettre à la flamme de se stabiliser. Après cela, la hauteur de la flamme est augmentée graduellement jusqu'à l'atteinte du SP. Le SP se caractérise par une forme de flamme bien précise (cf. Figure 2.7).

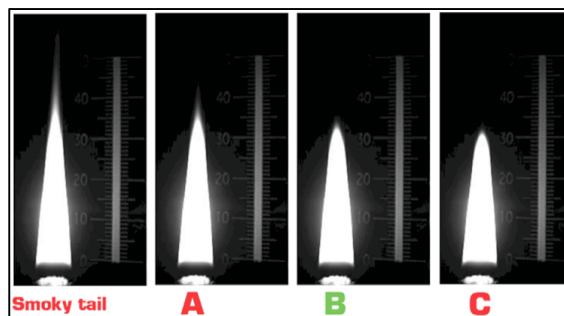


Figure 2.7 Formes typiques de flamme observables  
Tirée de ASTM International (2015)

Les différentes formes de flamme, observables sur la Figure 2.7, sont associées à des hauteurs ( $H_f$ ) plus ou moins proches du SP. Effectivement, la forme appelée *Smoky tail* signifie que  $H_f \gg \text{SP}$ , *A* indique que  $H_f > \text{SP}$ , *B* permet de considérer que  $H_f \approx \text{SP}$  tandis que *C* indique que  $H_f < \text{SP}$ . Lorsque le Smoke Point est atteint, l'opérateur mesure visuellement, à l'aide de la règle graduée située dans la lampe, la hauteur de la flamme avec une précision de 0.5 mm.

Pour chaque carburant, trois mesures de SP doivent être effectuées et leur moyenne (appelée  $L$ , en mm) est ensuite calculée. De plus, un coefficient de correction ( $f$ ) lié à l'appareil de mesure doit être calculé lors de la calibration du montage, puis à nouveau lorsque la pression ambiante varie de 0.7 kPa ou plus entre plusieurs essais consécutifs. Pour cette raison, la pression ambiante doit être mesurée avant chaque essai à l'aide d'un baromètre ayant une précision minimale de  $\pm 0.5$  kPa.

Le coefficient  $f$  est calculé en comparant les valeurs expérimentales de SP de deux mélanges de référence à leurs valeurs standards listées dans la norme ASTM D1322 (cf. Tableau 2.1).

Tableau 2.1 Smoke Point des mélanges de référence servant à la calibration de la lampe de  
Smoke Point  
Adapté de ASTM International (2015)

# du mélange	Composition du carburant		Smoke Point Standard à 101.3 kPa (mm)
	Toluène (%vol)	2,2,4 - triméthylpentane (%vol)	
1	40	60	14.7
2	25	75	20.2
3	20	80	22.7
4	15	85	25.8
5	10	90	30.2
6	5	95	35.4
7	0	100	42.8

Le coefficient  $f$  peut être calculé à partir de l'équation suivante :

$$f = \frac{\left(\frac{As}{Ad}\right) + \left(\frac{Bs}{Bd}\right)}{2} \quad (2.1)$$

où  $As$  et  $Bs$  (en mm) représentent les SP standards du premier et du second mélange de référence testés respectivement (cf. Tableau 2.1) tandis qu' $Ad$  et  $Bd$  correspondent aux SP expérimentaux mesurés pour ceux-ci.

La valeur finale de SP obtenue expérimentalement à l'aide de cette méthode (notée  $SP$ , en mm) peut enfin être calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$SP = L * f \quad (2.2)$$

### 2.2.2 Méthode automatique tirée de Graziano & al. (2018)

Cette méthode, développée par Graziano & al. (2018) afin d'automatiser la mesure du Smoke Point se base sur la méthode FURTI (*Fuel Uptake Rate measurement with Threshold Imaging*) proposée par Watson & al. dans leur étude de 2013. Dans celle-ci, les auteurs ont observé qu'il était possible, en traçant la courbe représentative de l'évolution de la hauteur de flamme ( $H_f$ ) en fonction de son taux de consommation massique de carburant ( $\dot{m}_{SP}$ , en g/s), de déterminer le SP qui se caractérise par une inflexion de ladite courbe. La Figure 2.8 illustre le lien existant entre les différentes zones d'une telle courbe et la morphologie de la flamme lors d'un essai visant à mesurer le SP.

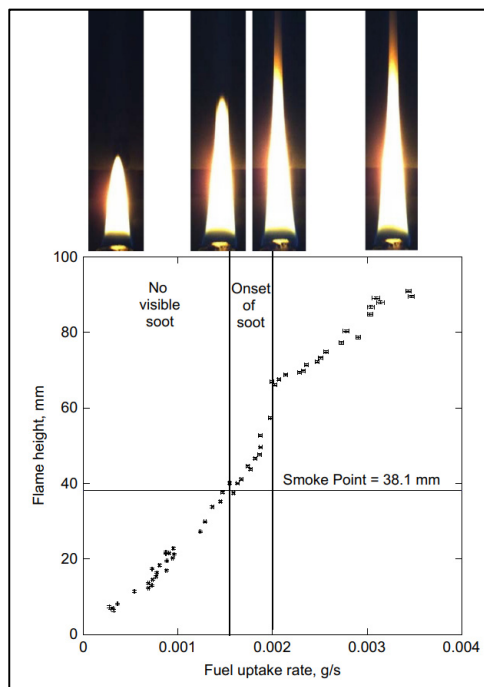


Figure 2.8 Morphologie de la flamme en fonction de la zone de la courbe représentative de l'évolution de la hauteur de flamme en fonction du taux de consommation massique de carburant

Tirée de Watson & al. (2013)

Dans leur étude, Graziano & al. (2018) ont utilisé un montage très semblable à celui qui avait été utilisé précédemment par Watson & al. (2013). Tout d'abord, l'acquisition des images de flamme a été réalisée à l'aide d'une caméra numérique captant 20 images par seconde. Ensuite,

les auteurs ont pesé le brûleur en continu durant des essais de durée fixe et pour différentes valeurs de  $Hf$  afin de calculer les valeurs de  $\dot{m}_{SP}$ . Les images captées par la caméra ont ensuite été traitées à l'aide d'un algorithme permettant de filtrer celles-ci et de déterminer  $Hf$ .

Le premier algorithme développé dans le cadre de cette recherche, soit l'algorithme SP-G qui sera présenté dans la section 2.3.1, a été basé sur cette méthode.

### 2.2.3 Méthode automatique tirée de Rubio-Gomez & al. (2019)

Cette méthode, tirée de l'étude de Rubio-Gomez & al. parue en 2019, a été développée afin d'automatiser la mesure du SP sans nécessiter de montage expérimental trop dispendieux. Cette méthode consiste à augmenter la hauteur du brûleur à vitesse constante lors d'un essai, tout en captant des images de la flamme à l'aide d'une caméra numérique. Les images ainsi captées peuvent ensuite être traitées à l'aide d'un algorithme visant à déterminer automatiquement le SP du carburant testé. Pour ce faire, les auteurs ont utilisé un servomoteur, couplé à des engrenages imprimés en acide polylactique (PLA), afin d'automatiser le système servant à déplacer le brûleur. L'acquisition des images de flamme a été effectuée quant à elle à l'aide d'une caméra numérique captant 20 images par seconde. Les images ont ensuite été traitées à l'aide d'un algorithme permettant de filtrer les images et déterminer les différentes caractéristiques de la flamme. Contrairement à Graziano & al. (2018) qui étudiaient la relation entre  $Hf$  et  $\dot{m}_{SP}$ , Rubio-Gomez & al. se sont intéressés à celle reliant  $Hf$  et le rapport de pointe de flamme (RPF). En effet, en caractérisant la forme de la flamme à l'aide de l'algorithme (cf. Figure 2.9) le RPF peut être calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$RPF = \frac{Ht}{Wt} \quad (2.3)$$

où  $Ht$  correspond à la hauteur de la pointe de la flamme tandis que  $Wt$  représente la largeur de celle-ci (cf. Figure 2.9). La Figure 2.9 illustre les différentes dimensions mesurées par l'algorithme de Rubio-Gomez & al. (2019) lors de la caractérisation d'une flamme.

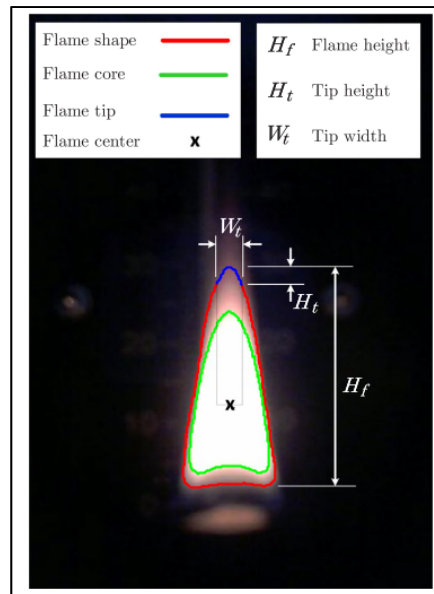


Figure 2.9 Dimensions caractéristiques d'une flamme permettant la détermination du SP via la méthode proposée par Rubio-Gomez & al., 2019  
Tirée de Rubio-Gomez & al. (2019)

Les auteurs ont observé que la courbe représentant l'évolution de  $H_f$  en fonction de RPF permettait de déterminer facilement le SP du carburant testé, puisque celui-ci correspond à l'intersection des deux sections linéaires de la courbe obtenue (cf. Figure 2.10).

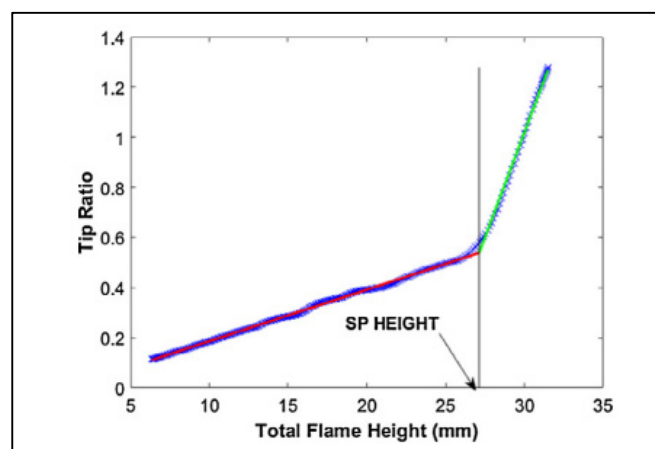


Figure 2.10 Courbe représentant l'évolution du ratio de pointe de la flamme en fonction de sa hauteur  
Tirée de Rubio-Gomez & al. (2019)

Le deuxième algorithme développé dans le cadre de cette recherche, soit l'algorithme SP-RG qui sera présenté au sein de la section 2.3.2, repose sur cette approche.

Les différentes méthodes de détermination du SP présentées dans cette section, soit la méthode manuelle issue du standard ASTM D1322 et les deux méthodes automatiques issues de la littérature, sont les bases sur lesquelles repose la méthodologie expérimentale mise en œuvre lors de cette étude. Dans la prochaine section, les algorithmes SP-G et SP-RG, qui ont été développés à partir des méthodes issues respectivement de Graziano & al. (2018) et Rubio-Gomez & al. (2019), seront détaillés.

## **2.3 Présentation des méthodes SP-G et SP-RG**

Deux algorithmes permettant de déterminer automatiquement le SP par traitement d'images ont été développés dans le but de les comparer et de choisir ainsi celui apparaissant comme le mieux adapté. Ces algorithmes, basés respectivement sur les travaux de Graziano & al. (2018) et Rubio-Gomez & al. (2019), seront présentés dans ce qui suit.

### **2.3.1 Algorithme SP-G**

L'algorithme SP-G (cf. Annexe I), basé sur la méthode proposée par Graziano & al., a été développé à l'aide du logiciel MATLAB®. Les différentes étapes menant à la détermination du SP sont résumées ci-après.

Pour l'acquisition des images, tel que mentionné précédemment, la caméra utilisée pour capter les images de flamme est une caméra digitale *CS165CUI - Zelux™* de *Thorlabs™* (cf. Figure 2.5), captant 25 images par seconde. Une telle fréquence est cohérente avec celles issues d'études précédentes, notamment eu égard aux 20 images captées par secondes au sein de l'étude de Watson & al. (2013).

Lors de l'importation et du stockage des images, les fichiers de format « .tif » contenant les images sont ensuite traités par l'algorithme SP-G dans l'environnement MATLAB®. Tout d'abord, les dimensions des images de flamme et l'intensité lumineuse des pixels composant



celles-ci sont mesurées et stockées par l'algorithme. Ensuite, la fonction intégrée *gradient* de MATLAB® est appliquée aux valeurs d'intensité lumineuse, conformément à la méthode de Graziano & al. (2018).

Par la suite, une étude paramétrique est opérée afin de déterminer le seuil de discrétisation permettant d'inclure au maximum les valeurs d'intensité lumineuse mesurées au centre de la flamme. La Figure 2.11 illustre une étude paramétrique de seuil de discrétisation effectuée dans le cas d'un carburant composé à 20 %vol de butanol et de 80 %vol d'un carburant modèle du kérosène (appelé MS5). Un seuil de  $\pm 30$  comptes/pixel (dont les limites correspondent aux lignes horizontales orangées représentées sur la Figure 2.11) a alors été sélectionné.

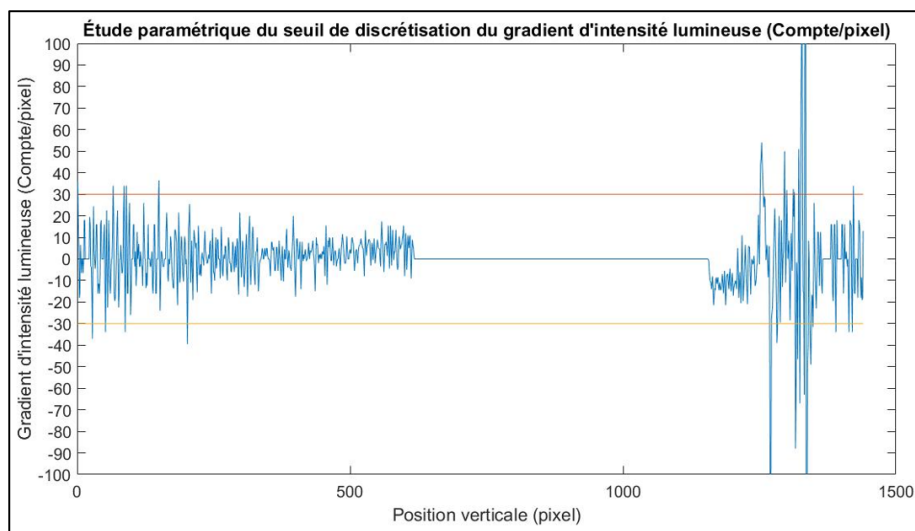


Figure 2.11 Distribution des gradients d'intensité lumineuse au centre d'une flamme brûlant un mélange de 20 %vol de butanol et de 80 %vol de MS5 en fonction de la position verticale des pixels de l'image

Une fois le seuil de discrétisation sélectionné, il est appliqué aux pixels situés au centre de l'image, conformément aux travaux de Graziano & al. (2018) en vue de binariser les images. Les pixels sont alors, en fonction de leur valeur par rapport au seuil, transformés en pixels purement noirs ou blancs afin d'obtenir une forme de flamme claire (image (a)) et éviter la présence de « pixels volants » (images (b), (c) et (d)) telle qu'observée sur la Figure 2.12.

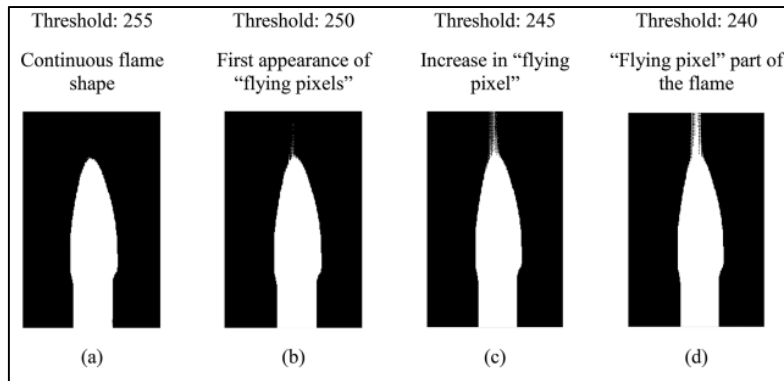


Figure 2.12 Influence du seuil de discrétisation sur la binarisation d'une image de flamme d'isooctane

Tirée de Graziano & al. (2018)

Lorsque l'image est binarisée, la hauteur maximale de flamme ( $Hf_{max}$ ) est déterminée à partir de la position verticale du pixel purement blanc le plus haut par rapport au bas de ladite image.

Finalement, lorsque la  $Hf_{max}$  de chaque image de l'essai a été déterminée, la courbe de  $Hf_{max}$  en fonction de l'indice de l'image correspondante est tracée. À partir de celle-ci, même si les données n'ont pas encore été triées, le SP peut déjà être ciblé puisqu'il correspond à un pic, tel qu'observable sur la Figure 2.13 dans laquelle celui-ci est indiqué par une ligne rouge.

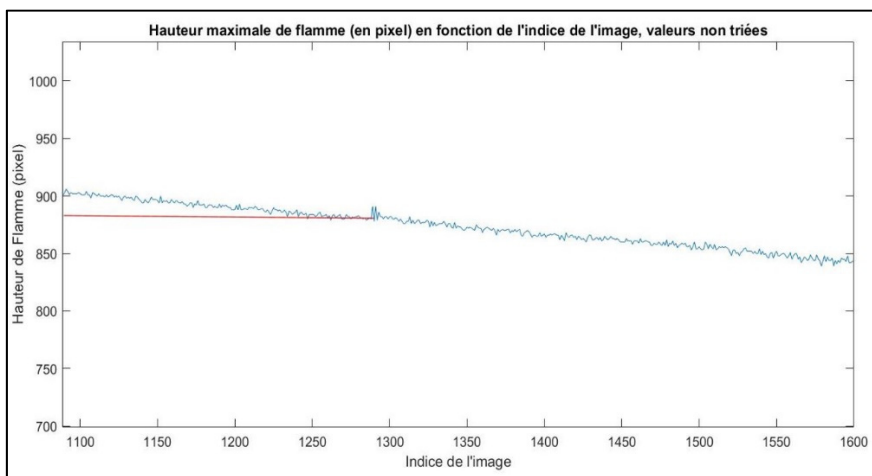


Figure 2.13 Courbe non triée de  $Hf_{max}$  en fonction de l'indice d'image pour un essai effectué sur un mélange 20 %vol butanol / 80 %vol MS5

Les valeurs de  $Hf_{max}$  des différentes images sont ensuite triées en ordre croissant afin d'obtenir une courbe ayant une apparence semblable à celles issues de Watson & al. (2013) (cf. Figure 2.8) et Graziano & al. (2018), rendant la position du SP plus évidente. En effet, une fois les données triées, le SP correspond à une inflexion importante de la courbe, tel qu'observable sur la Figure 2.14 où celle-ci est indiquée par une ligne rouge.

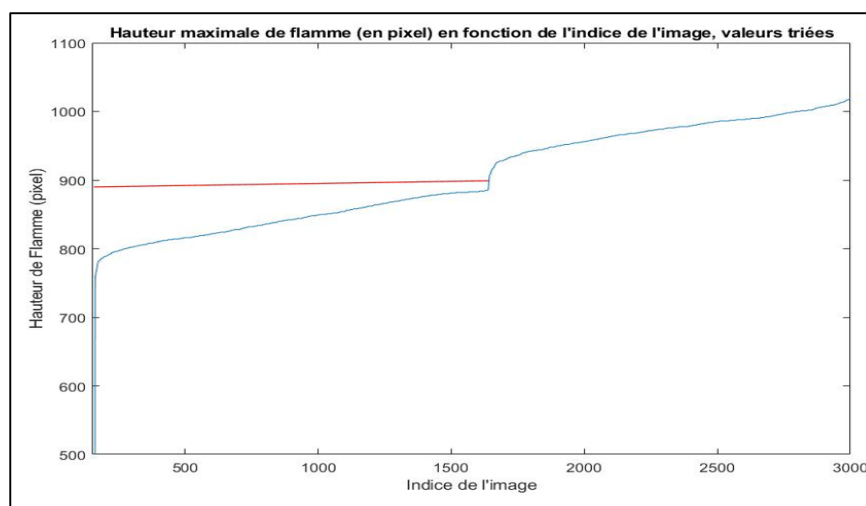


Figure 2.14 Courbe triée de  $Hf_{max}$  en fonction de l'indice d'image pour un essai effectué sur un mélange composé de 20 %vol de butanol et de 80 %vol de MS5

Finalement, les mesures de SP, en pixel, obtenues à partir de la méthode SP-G peuvent être converties en mm et corrigées par l'entremise du coefficient de correction  $f$  via l'emploi de l'équation 2.1 (cf. Section 2.2.1).

Dans la prochaine section, le second algorithme développé dans le cadre de cette recherche, soit l'algorithme SP-RG (cf. Annexe II), sera présenté.

### 2.3.2 Algorithme SP-RG

L'algorithme SP-RG (cf. Annexe II), basé sur la méthode proposée par Rubio-Gomez & al., a été développé à l'aide du logiciel MATLAB®. Les différentes étapes menant à la détermination du SP seront présentées en détail dans la suite de cette section.

Comme pour la méthode SP-G, la caméra utilisée pour capter les images de flamme est la caméra digitale *CSI65CU1 - Zelux™* de *Thorlabs™* (cf. Figure 2.5), captant 25 images par seconde.

La fonction « *file\_process\_v3.m* » (cf. Annexe II – Code 2), utilisée par le code principal « *Main\_smoke\_point\_v4.m* » (cf. Annexe II – Code 1), permet de lire les fichiers, de déterminer le nombre d'images ayant été capturées pour l'essai et d'indexer celles-ci afin de produire une vidéo de format «.avi» servant à observer l'évolution des différentes zones de la flamme lors de l'essai de SP.

Les images au format RGB extraites des fichiers «.tif» sont tout d'abord transformées en images composées de niveaux de gris à l'aide de la fonction *rgb2gray* du logiciel MATLAB® (cf. Annexe II – Code 4).

La valeur d'intensité (variant entre 0 et 255) des trois couleurs du format RGB de chaque pixel (soit rouge, vert et bleu), est utilisée par la fonction intégrée afin de mesurer la somme pondérée (appelée *gray*) des trois composantes à l'aide de l'équation suivante :

$$gray = 0.2989 * R + 0.5870 * G + 0.1140 * B \quad (2.4)$$

où *R*, *G* et *B* représentent les intensités respectives des composantes rouge, vert et bleu des pixels de l'image traitée.

Deux filtres sont ensuite appliqués aux valeurs *gray* des pixels afin de les classer en trois catégories pour déterminer les limites de la flamme et celles de son noyau (cf. Annexe II – Code 4). Tout d'abord, un seuil de 0.3 a été sélectionné expérimentalement afin de déterminer les pixels composant la flamme. Ceux ayant une valeur supérieure au seuil ont été considérés comme étant purement blancs (intensité lumineuse de 100 %, soit une valeur de 255 sur 255) et ceux ayant une valeur inférieure ont été considérés comme étant purement noirs (intensité lumineuse de 0 %, soit une valeur de 0 sur 255).

Un second seuil fixé à 0.9 a ensuite été utilisé afin de cibler les pixels faisant partie du noyau de la flamme, ceux-ci se caractérisant par une très forte intensité lumineuse.

Les superficies des deux zones (i.e., la flamme et son noyau) sont ensuite mesurées en ciblant les pixels ayant des intensités lumineuses semblables, puis en liant ceux-ci (cf. Annexe II – code 4).

Finalement, les différentes dimensions caractéristiques des flammes binarisées, soit  $H_f$ ,  $H_t$  et  $W_t$  (cf. Figure 2.9), sont mesurées et le ratio de pointe de flamme (RPF) est calculé (cf. équation 2.3).

À la suite de la caractérisation de la flamme pour l'ensemble des images de l'essai, la courbe décrivant l'évolution du RPF en fonction de  $H_f$  peut être tracée (cf. Annexe II – Code 1). La Figure 2.15 permet d'observer l'allure de la courbe ainsi obtenue avant l'application des filtres.

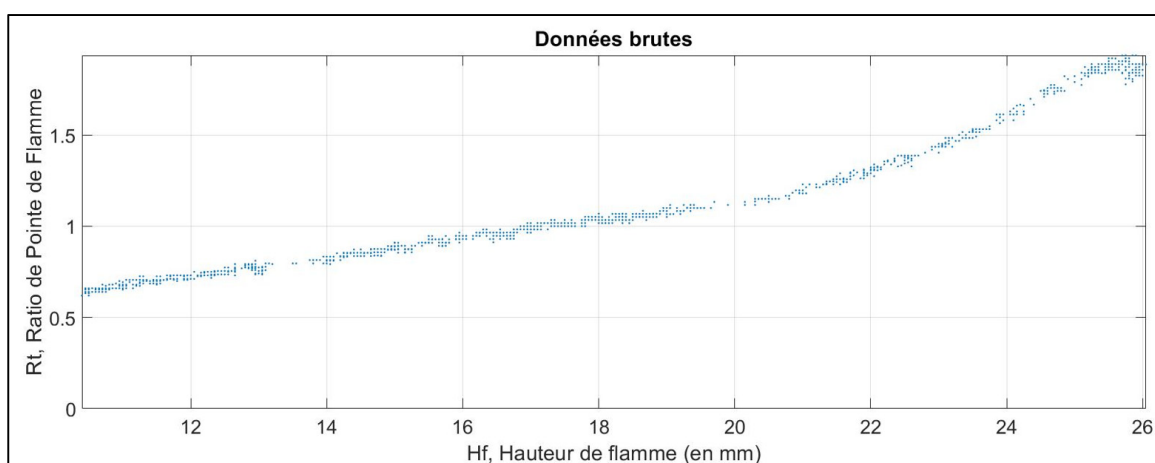


Figure 2.15 Courbe brute représentant l'évolution du RPF en fonction de  $H_f$  pour un essai effectué avec de la décaline pure

Au total, trois filtres sont utilisés afin de lisser la courbe avant de pouvoir déterminer le SP. Le premier, tiré directement de Rubio-Gomez & al. (2019), consiste à attribuer à chaque point de la courbe une valeur égale à la somme pondérée des 9 valeurs adjacentes à celui-ci (cf. Figure

2.16). Ce filtre permet de lisser la courbe en diminuant ses irrégularités. Pour ce faire, l'équation 2.5 est utilisée pour chaque point d'indice  $k$  (cf. Annexe II – Code 1).

$$H_f(k) = \sum_{n=-4}^4 a_n * H_f(k - n) \quad (2.5)$$

où  $a_{-4} = a_4 = 0.04$ ,  $a_{-3} = a_3 = 0.08$ ,  $a_{-2} = a_2 = 0.12$ ,  $a_{-1} = a_1 = 0.16$  et  $a_0 = 0.2$ . L'indice  $k$  (ayant une valeur maximale égale au nombre total d'images capturées lors de l'essai) représente pour sa part l'indice de l'image pour laquelle  $H_f$  est calculé.

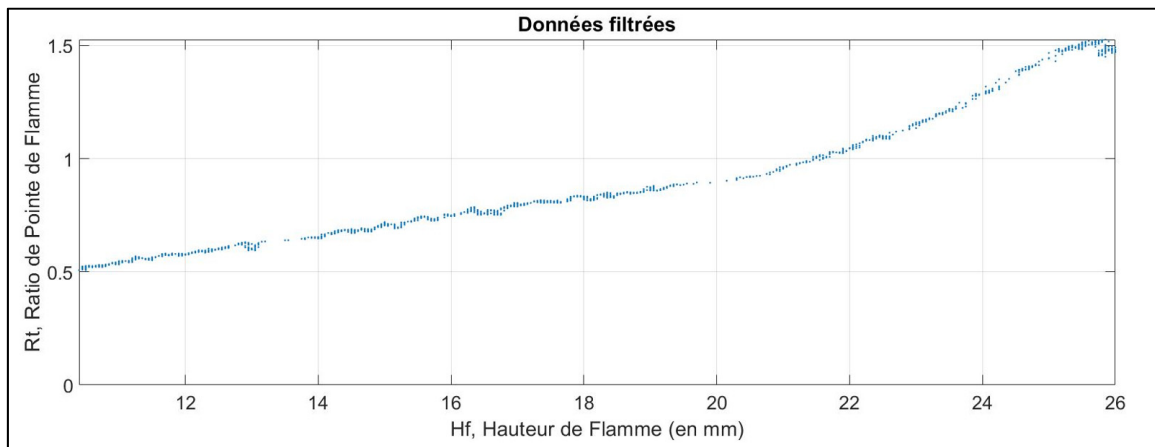


Figure 2.16 Courbe représentant l'évolution du RPF en fonction de  $H_f$  après l'application du premier filtre

Le deuxième filtre (cf. Annexe II – Code 3), consiste à attribuer une valeur unique de RPF pour chaque valeur de  $H_f$  qui correspond à la moyenne de l'ensemble des différents RPF calculés pour celle-ci. Ce filtre permet d'éliminer les points multiples sur la courbe pour une même valeur de  $H_f$  (cf. Figure 2.17).

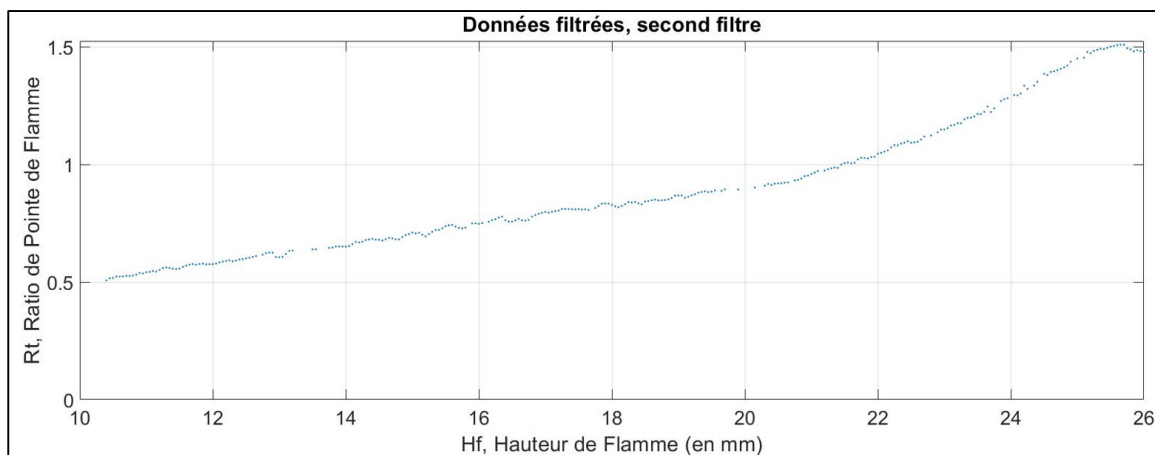


Figure 2.17 Courbe représentant l'évolution du RPF en fonction de  $H_f$  après l'application du second filtre

Finalement, le troisième filtre appliqué est la fonction intégrée *filter* du logiciel MATLAB® servant à lisser une dernière fois la courbe de données, tel qu'illustré par la Figure 2.18 (cf. Annexe II – Code 3).

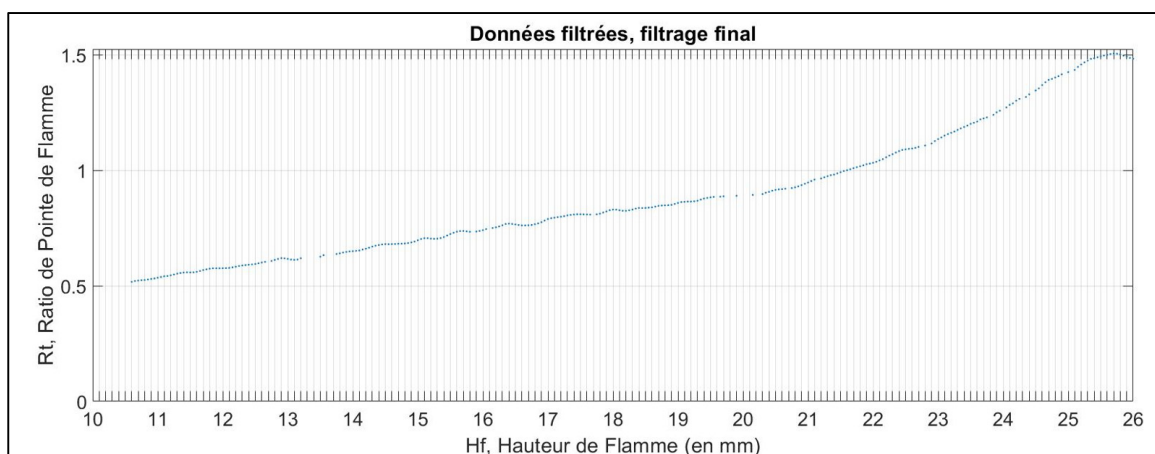


Figure 2.18 Courbe RPF en fonction de  $H_f$  après l'application du troisième filtre

Une fois les données filtrées, le SP peut être déterminé. En effet, Rubio-Gomez & al. (2019) ont observé que le SP d'un carburant correspond à l'intersection des deux droites issues des parties linéaires de la courbe représentant l'évolution du RPF en fonction de  $H_f$ , soit les zones pré-SP et post-SP (cf. Figure 2.19).

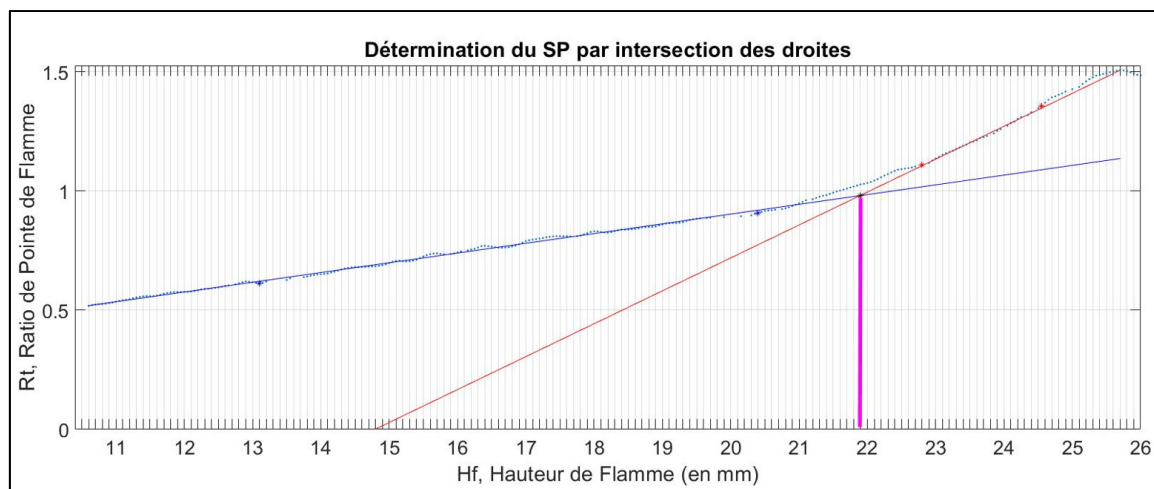


Figure 2.19 Détermination du SP par intersection des droites pour un essai effectué avec de la décaline pure à l'aide de la méthode SP-RG

La Figure 2.19 illustre comment l'intersection des droites tracées à l'aide de la fonction intégrée *polyfit* du logiciel MATLAB® (cf. Annexe I – Code 3) permet de déterminer le SP (indiqué par une ligne rose).

Plusieurs tests ont été effectués afin de vérifier la précision des algorithmes présentés dans cette section. Aussi, afin de sélectionner un algorithme pour la suite de la recherche, les méthodes SP-G et SP-RG ont été comparées. Les résultats issus des différents tests servant à effectuer ce choix sont détaillés ci-après.

## 2.4 Comparaison des méthodes SP-G et SP-RG

Dans cette section, les résultats des tests de précision et de répétabilité effectués en utilisant les algorithmes SP-G et SP-RG seront présentés. De plus, le choix de l'algorithme utilisé pour la suite des travaux sera justifié.



### 2.4.1 Tests effectués pour la méthode SP-G

Afin d'évaluer la précision de la méthode SP-G, 3 tests de SP ont été effectués pour trois mélanges de référence du Tableau 2.1. Un SP moyen a ensuite été calculé et les données expérimentales ont été comparées aux valeurs de référence tirées de la norme ASTM D1322 (cf. Tableau 2.1) afin de déterminer les erreurs absolue et relative de la méthode SP-G (cf. Tableau 2.2).

Tableau 2.2 Résultats expérimentaux obtenus par la méthode SP-G lors des tests de précision sur les mélanges de référence d'ASTM D1322

Mélanges de référence (Tableau 2.1)	SP Standard (mm)	Test 1 (mm)	Test 2 (mm)	Test 3 (mm)	SP-G moyen (mm)	Erreur absolue (mm)	Erreur Relative (%)
2	20.2	21.2	20.7	20.6	20.8	0.6	2.97
3	22.7	21.6	22.1	22.3	22.0	0.7	3.08
7	42.8	42.1	42.5	42.1	42.2	0.6	1.40

Comme le montrent les données du Tableau 2.2, les SP déterminés à l'aide de la méthode SP-G sont assez précis. En effet, l'erreur relative maximale est de 3.08 % par rapport aux SP standards de la norme ASTM D1322 (cf. Tableau 2.1) ce qui est en outre légèrement inférieur aux 3.27 % obtenus par Graziano & al. (2018) à l'aide de la méthode FURTI.

En plus de sa précision, et conformément aux critères de l'ASTM, la répétabilité de la méthode SP-G a également été vérifiée. Pour ce faire, 9 mesures de SP ont été effectuées sur une flamme d'isooctane. Selon le standard ASTM D1322, les SP obtenus expérimentalement à l'aide d'une méthode automatique, par un même opérateur, doivent se situer dans un intervalle de  $\pm 0.9549$  mm pour l'isooctane.

Tel que l'illustre la Figure 2.20, l'ensemble des mesures réalisées (cercles noirs) lors du test de répétabilité de la méthode SP-G se situe bien dans l'intervalle requis par la norme (zone rouge). La méthode SP-G respecte donc le critère de répétabilité du standard ASTM D1322.

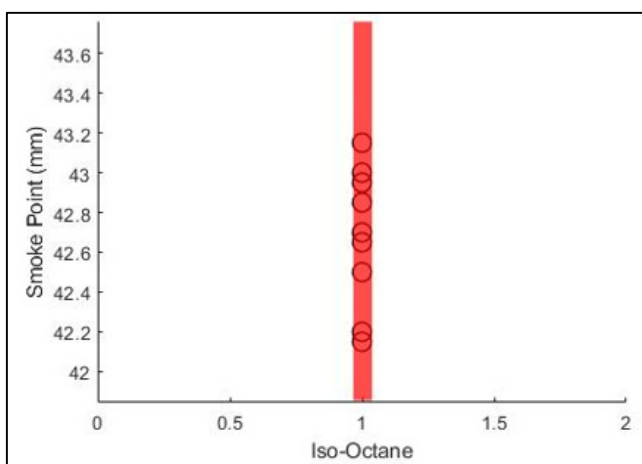


Figure 2.20 Test de répétabilité de la méthode SP-G pour l'isooctane (SP de référence = 42.8 mm)

#### 2.4.1 Tests effectués pour la méthode SP-RG

Tout comme lors de l'étude portant sur la méthode SP-G, la précision de la méthode SP-RG a été évaluée en effectuant 3 tests de SP pour chaque mélange de référence du Tableau 2.1. La moyenne des résultats obtenus a ensuite été calculée et les mesures de SP expérimentales ont été comparées aux valeurs de référence de la norme ASTM D1322 (cf. Tableau 2.1) en vue de déterminer les erreurs absolue et relative de la méthode SP-RG (cf. Tableau 2.3).

Tableau 2.3 Résultats expérimentaux obtenus par la méthode SP-RG lors des tests de précision sur les mélanges de référence d'ASTM D1322

Mélanges de référence (Tableau 2.1)	SP Standard (mm)	Test 1 (mm)	Test 2 (mm)	Test 3 (mm)	SP-RG moyen (mm)	Erreur absolue (mm)	Erreur Relative (%)
1	14.7	15.0	15.0	14.9	15.0	0.3	2.04
2	20.2	21.3	19.8	21.1	20.7	0.5	2.48
3	22.7	22.6	22.7	21.8	22.4	0.3	1.32
4	25.8	25.9	26.4	26.1	26.1	0.3	1.16
5	30.2	30.8	30.9	30.9	30.9	0.7	2.32
6	35.4	36.0	35.6	36.6	36.1	0.7	1.98
7	42.8	42.7	42.5	42.1	42.4	0.4	0.93

Comme le montrent les données du Tableau 2.3, les SP déterminés à l'aide de la méthode SP-RG sont assez précis. En effet, cette méthode permet d'obtenir des mesures ayant une erreur relative maximale de 2.48 % par rapport aux SP standards de la norme ASTM D1322 (cf. Tableau 2.1), ce qui est nettement plus précis que l'erreur relative maximale de 6.46 % obtenue par Rubio-Gomez & al. lors de leur étude de 2019.

Comme dans le cas de la méthode SP-G, la répétabilité de la méthode SP-RG a été vérifiée en fonction des critères de l'ASTM. L'isooctane a de nouveau été utilisé pour effectuer les 9 mesures. Tel qu'illustré par la Figure 2.21, l'ensemble des mesures obtenues (traits noirs) lors des tests se situaient dans l'intervalle de  $\pm 0.9549$  mm requis par ASTM D1322 (zone rouge). La méthode SP-RG respecte donc le critère de répétabilité d'ASTM D1322.

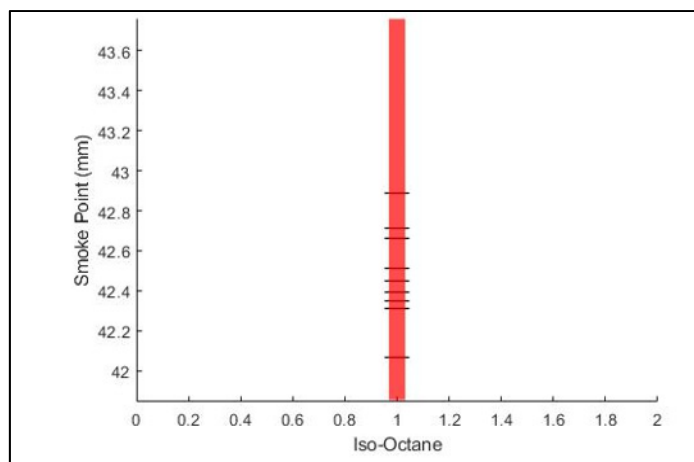


Figure 2.21 Test de répétabilité de la méthode SP-RG pour l'isooctane (SP de référence = 42.8 mm)

Une fois la précision et la répétabilité des deux méthodes automatiques caractérisées, celles-ci peuvent être comparées plus aisément afin de déterminer laquelle est la plus pertinente à adopter pour la suite de cette recherche. Dans la prochaine section, les étapes de cette sélection seront détaillées.

### 2.4.3 Comparaison des méthodes SP-G et SP-RG

En plus des tests présentés dans la section précédente, la corrélation entre les deux méthodes a été vérifiée. Pour ce faire, les images issues de 9 essais de SP ont été traitées à l'aide des deux algorithmes. Trois essais ont été effectués pour chacun des trois mélanges testés, tous composés de butanol et d'un carburant modèle du kérosène appelé MS5 qui sera présenté dans le chapitre suivant. Les mélanges, composés respectivement de 10, 20 et 40 %vol de butanol, ont été nommés 10B/90MS5, 20B/80MS5 et 40B/60MS5 (cf. Figure 2.22).

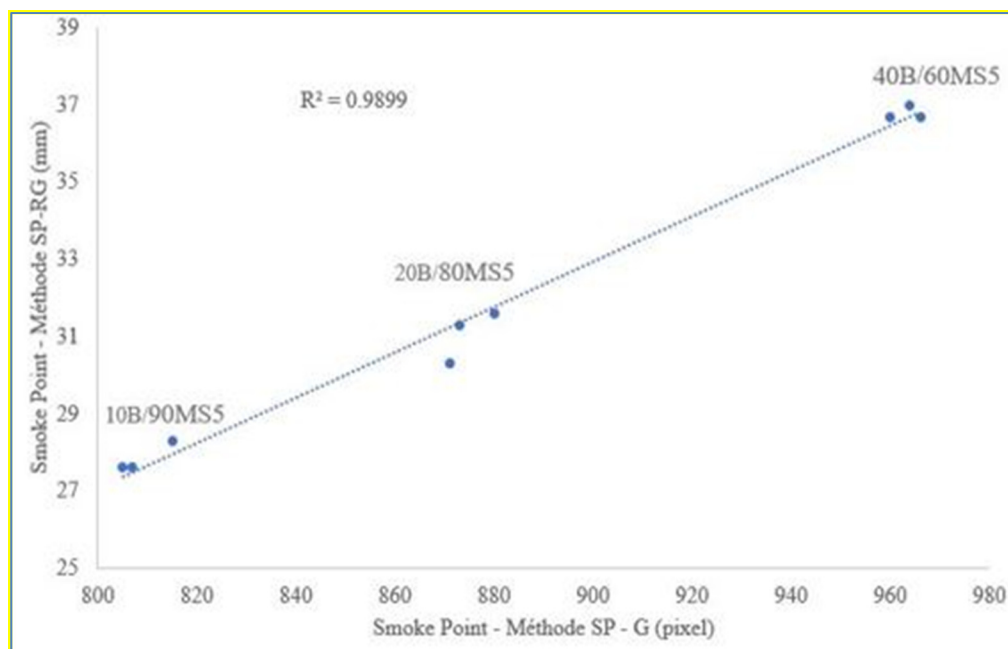


Figure 2.22 Étude de corrélation entre les méthodes SP-G et SP-RG pour les essais de SP effectués sur des mélanges MS5/butanol

Comme illustré au sein de la Figure 34, une forte corrélation positive ( $R^2 \approx 0.99$ ) est obtenue entre les SP déterminés par la méthode SP-G et la méthode SP-RG.

Malgré cette forte corrélation positive (cf. Figure 2.22) et le respect du critère de répétabilité du standard ASTM D1322 dans le cas des deux méthodes (cf. Figure 2.20 et Figure 2.21), la méthode SP-RG a été sélectionnée pour la suite de la recherche.

Cette décision a été prise pour deux raisons. Premièrement, en comparant les résultats des tests de précision (cf. Tableau 2.2 et Tableau 2.3), on observe que l'erreur relative est supérieure dans tous les cas pour la méthode SP-G. Deuxièmement, la détermination du SP est beaucoup plus simple dans le cas de la méthode SP-RG. En effet, l'utilisation de l'intersection des droites pour cibler le SP (cf. Figure 2.19) rend la lecture de la mesure beaucoup plus facile. De plus, une seule courbe est nécessaire lors de l'utilisation de cette méthode (cf. Figure 2.19). Cet aspect est avantageux puisque la comparaison de deux courbes (cf. Figure 2.13 et Figure 2.14) est souvent nécessaire dans le cas de la méthode SP-G pour pallier la présence de multiples inflexions et cibler celle correspondant réellement au SP.

Une fois la méthode de détermination du SP choisie, une étude portant sur les carburants modèles du kérosène a été effectuée. Dans le prochain chapitre, les différentes étapes de celle-ci seront détaillées.

## **CHAPITRE 3**

### **ÉTUDE DE CARBURANTS MODÈLES DU KÉROSÈNE**

Les différentes molécules oxygénées testées dans cette recherche ont été mélangées à un carburant modèle du kérosène. Ce chapitre portera sur l'étude effectuée afin d'identifier le carburant modèle à sélectionner pour opérer de tels tests. Ce chapitre comportera trois sections. La première traitera de l'historique des carburants d'aviation basés sur le kérosène. La deuxième présentera les différents carburants modèles issus de la littérature qui ont été sélectionnés pour l'étude, ainsi qu'un carburant modèle développé dans le cadre de cette recherche. Finalement, la troisième section portera sur le choix du carburant modèle le plus adapté pour réaliser les analyses portant sur le pouvoir suivant des mélanges contenant des composés oxygénés.

#### **3.1 Historique des carburants d'aviation basés sur le kérosène**

Le développement des premiers moteurs d'aviation à turbine, en Allemagne et au Royaume-Uni dans les années 1930, a mené à une utilisation croissante du kérosène et de ses dérivés. En effet, puisque l'essence était très en demande lors de la seconde guerre mondiale, le kérosène a été utilisé lors du premier vol d'avion à réaction en 1939 (Chevron Products Company, 2007).

Après la guerre, des problèmes ont été observés lors de tests visant à remplacer le kérosène. Par exemple, il a été observé que ses remplaçants potentiels avaient tendance à s'évaporer davantage en haute altitude et que des accidents induisant un plus haut taux de mortalité découlaient de l'utilisation de ceux-ci (Chevron Products Company, 2007).

Au cours des années, différents types de carburants dérivés du kérosène ont été développés afin d'optimiser leurs propriétés pour des applications spécifiques. Par exemple, l'armée américaine a développé le JP-8, équivalent militaire du Jet A-1 commercial (Honnet, Seshadri, Niemann & Peters, 2009), afin d'obtenir un carburant moins inflammable (Chevron Products Company, 2007).

En revanche, malgré les nombreuses applications militaires des carburants d'aviation à base de kérosène, le type choisi pour cette recherche est principalement utilisé dans les avions commerciaux. Cette décision a été prise à cause du nombre important de vols effectués annuellement par ce type d'avion à l'échelle mondiale. En effet, selon la *Federal Aviation Administration* (FAA), plus de 16.4 millions de vols auraient eu lieu en 2019 aux États-Unis seulement (Federal Aviation Administration, 2020). Encore une fois, afin de maximiser la portée de cette recherche, le type de carburant commercial qui a été étudié est le Jet A/A-1. Ceux-ci sont particulièrement pertinents puisque le Jet A est le carburant le plus utilisé aux États-Unis et le Jet A-1 dans le reste du monde à quelques exceptions près (Chevron Products Company, 2007). Ces exceptions sont notamment la Communauté des États Indépendants (CEI) et quelques pays de l'Europe de l'Est où le TS-1, un carburant russe à base de kérosène, est beaucoup utilisé (Chevron Products Company, 2007).

Dans la prochaine section, les six carburants modèles du kérosène sélectionnés au sein de la littérature afin d'être testés et comparés au Jet A/A-1 seront présentés.

### **3.2 Présentation des carburants modèles issus de la littérature**

Le choix a été fait de sélectionner cinq carburants modèles du Jet A/A-1 parmi ceux utilisés dans la littérature, ainsi qu'une version modifiée de l'un d'eux. Les carburants modèles (mélanges de quelques hydrocarbures purs permettant de simuler le comportement physique et/ou chimique de combustibles fossiles complexes) sont souvent utilisés, puisque leur composition, très simple par rapport à celle des produits commerciaux, les rend facilement reproductibles tout en permettant d'évaluer facilement l'impact individuel de leurs constituants. En outre, et en fonction de la nature des tests effectués, seulement certaines propriétés critiques du carburant modèle doivent être contrôlées afin de reproduire celles du carburant commercial de référence. Pour cette raison, le choix des constituants du carburant modèle est moins complexe et sa production est souvent moins dispendieuse.



Dans le cadre de cette recherche portant sur le pouvoir suitant, il a été estimé que la propriété la plus critique à reproduire par le carburant modèle était le Smoke Point. En étudiant la composition des carburants modèles issus de la littérature, une tendance a pu être observée quant à leur composition. En effet, de manière générale, les carburants modèles du Jet A/A-1 sont habituellement composés d'environ 60 % d'alcane linéaires ou ramifiés (Shafer, Striebich, Gromach & Edwards, 2006), 20 % de cycloalcane et 20 % d'espèces aromatiques. Ayant ciblé les propriétés importantes à surveiller, cinq carburants modèles de Jet A/A-1, nommés respectivement S1, S2, S3, S4, et S5, ont été sélectionnés et une variante du S5 appelée MS5 a été développée. Le Tableau 3.1 liste la composition de ces six mélanges.

Tableau 3.1 Composition des carburants modèles du Jet A/A-1 sélectionnés

<b>Composante</b>	<b>S1 (Aksit &amp; Moss, 2005) (%mass)</b>	<b>S2 (Honnet &amp; al., 2009) (%vol)</b>	<b>S3 (Yu &amp; al., 2018) (%mol)</b>	<b>S4 (Yu &amp; al., 2018) (%mol)</b>	<b>S5 (Yu &amp; al., 2018) (%mol)</b>	<b>MS5 (%mol)</b>
n-décane	60	77	-	-	-	-
mésitylène	40	-	-	-	7.28	7.28
1,2,4- triméthyl- benzène	-	23	-	-	-	-
décaline	-	-	0.50	31.88	-	-
dodécane	-	-	40.11	28.97	40.41	40.41
isocétane	-	-	12.49	14.24	-	29.48
isooctane	-	-	9.80	-	29.48	-
toluène	-	-	37.10	24.91	-	-
propylbenzène	-	-	-	-	22.83	22.83
m-xylène	-	-	-	-	-	-
tétraline	-	-	-	-	-	-

- S1

Aksit & Moss, dans leur étude de 2005, ont mesuré la fraction volumique de suies produite lors de la combustion de mélanges binaires composés de n-décane, ainsi que de propylbenzène et de mésitylène. Le carburant S1 (cf. Tableau 3.1) a été sélectionné puisqu'il a une composition très simple, mais aussi car les auteurs ont observé qu'il était celui dont le comportement en combustion était le plus proche de celui du carburant commercial considéré lors des tests.

- S2

Honnet & al., dans leur étude de 2009, ont mesuré la fraction volumique de suies lors de la combustion de différents carburants modèles dans des flammes laminares non prémélangées. Le mélange binaire S2 (cf. Tableau 3.1), également appelé *Aachen surrogate*, a été sélectionné puisqu'il présente une composition très simple. De plus, les auteurs ont observé qu'il reproduisait bien les conditions d'extinction, d'auto-inflammation et la production de suie du JP-8 (équivalent militaire du Jet A-1).

- S3, S4, S5 et MS5

Yu, Yang, Tay & Zhao (2018) ont tenté d'optimiser, à l'aide d'un programme informatique, différents carburants modèles issus de la littérature. Leur objectif était de développer de nouveaux mélanges ayant des caractéristiques plus proches de celles du Jet A commercial. Lors de cette étude, ils ont tenu compte de plusieurs caractéristiques, notamment du nombre d'atomes de carbone (Nc), du ratio H/C, de la masse molaire (MW), du pouvoir calorifique inférieur (PCI), de la densité, de la viscosité, de la tension de surface et du TSI des carburants modèles. Les trois carburants sélectionnés (cf. Tableau 3.1), respectivement le S3 qui a été développé par Yu & al. lors de cette étude, le S4 (tiré de Kim, Martz & Violi, 2014) et le S5 (tiré de Dooley & al., 2012), ont été choisis puisque les auteurs ont déterminé qu'ils avaient les TSI les plus proches de celui du carburant commercial. Le MS5 a été développé dans le cadre de cette recherche en se basant sur le carburant modèle S5 de Yu & al. (2018) afin de tester un carburant modèle ayant certaines propriétés plus proches de celles du Jet A/A-1

commercial (cf. Tableau 3.2). En effet, en substituant l'isooctane par de l'isocétane, un carburant modèle ayant un %vol d'aromatiques, une viscosité, une masse molaire et un pouvoir calorifique se rapprochant davantage de ceux du Jet A/A-1 a pu être obtenu.

Une fois les six carburants modèles sélectionnés, la méthode SP-RG a été utilisée afin de déterminer expérimentalement leurs SP respectifs. Dans la section suivante, les différentes caractéristiques de ceux-ci seront listées et les résultats des tests de SP seront présentés.

### **3.3 Sélection finale du carburant modèle du Jet A/A-1**

Dans un premier temps, une synthèse des propriétés des carburants présentés dans la section précédente sera proposée. Ensuite, les résultats des tests de SP seront détaillés en vue d'identifier le carburant modèle se rapprochant le plus du Jet A/A-1.

Les propriétés des différents carburants modèles sélectionnés et du Jet A/A-1 sont détaillées dans le Tableau 3.2. Pour les propriétés directement tirées de la littérature, les références sont fournies à même le Tableau 3.2. Pour les propriétés qui ont été calculées, il est à noter que le %vol d'aromatiques a été déterminé à partir de la composition des carburants modèles. La viscosité a été estimée à partir de l'équation de Refutas (Maples, 2000) en utilisant les données tirées des sites MilliporeSigma (<http://www.sigmaaldrich.com>) et PubChem (<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>). La masse molaire (MW) a été déterminée en utilisant les données tirées du site MilliporeSigma (<http://www.sigmaaldrich.com>). La densité a été déterminée en utilisant les données tirées du site MilliporeSigma (<http://www.sigmaaldrich.com>). Le point d'ébullition a été estimé à partir de l'équation d'Antoine en utilisant les données tirées du site du National Institute of Standards and Technology (NIST) (<http://webbook.nist.gov>). Le point de congélation a été estimé à partir de la loi de Blagden en utilisant les données tirées du site du NIST (<http://webbook.nist.gov>). Le pouvoir calorifique inférieur (PCI) a été déterminé en utilisant les données tirées du site PubChem (<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>) et de ChemEurope (2021).

Tableau 3.2 Propriétés du Jet A/A-1 et des carburants modèles étudiés

Carburant	JetA/A-1	S1	S2	S3	S4	S5	MS5
Aromatiques (%vol)	17.0 [1]	36.0*	23.0*	21.6*	14.5*	23.0*	19.3*
Viscosité (mm <sup>2</sup> /s) à 40°C	1.31 [1]	1.01* à 20°C	1.12 [2]	0.91 [2]	1.26 [2]	0.86 [2]	0.92* à 20°C
MW (g/mol)	159.2 [1]	132.5*	137.2 [2]	142.67 [2]	148.6 [2]	138.7 [2]	171.8*
Densité, (kg/m <sup>3</sup> ) à 25°C	795.8 [1]	778.3*	747.4*	768.8*	799.9*	760.4*	751.2*
Point d'ébullition (K)	449.2 [3]	443.7*	446.9*	427.8*	448.2*	428.6*	476.7*
Point d'éclair (K)	321.2 [4]	-	-	-	-	-	-
Point de congélation (K)	222.2 [1]	212.9*	227.0*	233.2*	161.7*	234.9*	234.1*
Pouvoir calorifique (MJ/kg)	43 [1]	42.94*	43.61 [2]	43.41 [2]	43.36 [2]	43.55 [2]	42.74*

Les propriétés du Tableau 3.2 qui ont été calculées sont indiquées à l'aide d'un astérisque « \* » et les propriétés numérotées de [1]-[4] ont été tirées de (Edwards, 2017), (Yu & al., 2018), (Won & al., 2019) et (Xue, Hui, Vannorsdall, Singh & Sung, 2019), respectivement.

Après la synthèse des propriétés des différents carburants modèles, les tests de SP ont été effectués afin de déterminer celui ayant le SP le plus proche de celui du Jet A/A-1 commercial. Les résultats obtenus lors de ces tests ont été compilés dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3 Résultats des tests de SP effectués sur les carburants modèles du Jet A/A-1 à l'aide de la méthode SP-RG

Carburant	Smoke Point (mm)	Erreur absolue (mm)	Erreur relative (%)
Jet A/A-1	22 (Xue & al., 2019) – 24.5(Eddings & al., 2005) / Valeur moyenne de 23.25	-	-
S1	16.4	6.85	29.5
S2	25.9	2.65	11,4
S3	25.4	2.15	9,2
S4	24.8	1.55	6,7
S5	25.5	2.25	9,7
MS5	24.1	0.85	3,7

En observant les données du Tableau 3.3, on remarque que le carburant modèle ayant la plus faible erreur (i.e., 0.85 mm ou 3.7%) par rapport au SP du Jet A/A-1 est le MS5. En plus d'être le carburant ayant le SP le plus proche de la valeur désirée, son %vol d'aromatiques est également celui se rapprochant le plus de celui du Jet A/A-1 (cf. Tableau 3.2). De plus, et bien que toutes les autres propriétés ne soient pas identiques à celles du Jet A/A-1, elles demeurent proches, voire très similaires, notamment en ce qui concerne le pouvoir calorifique. Pour ces raisons, le carburant MS5 a été retenu pour la suite de cette recherche.

À la suite de la détermination du carburant modèle, différentes molécules oxygénées ont été ajoutées à celui-ci afin de mesurer leur influence sur son pouvoir suitant. Lors du prochain chapitre, les résultats des tests de SP servant à quantifier cet impact seront détaillés et analysés afin d'observer et d'interpréter les tendances.



## **CHAPITRE 4**

### **ANALYSE DE LA PROPENSION À FORMER DES SUIES DE DIVERSES MOLECULES OXYGÉNÉES UTILISÉES EN TANT QU'ADDITIFS**

Plusieurs molécules oxygénées ont été mélangées au carburant modèle du kérosène sélectionné au sein du chapitre 3 (i.e., le MS5) afin de mesurer leur impact sur la formation des suies. Le présent chapitre aura de fait pour objet de présenter les travaux qui ont permis de quantifier précisément l'effet des additifs oxygénés sur le pouvoir suitant en ayant notamment recours à des mesures d'OESI couplées à des calculs effectués à l'aide d'un modèle d'incrément reposant sur la théorie d'additivité de groupements structuels. Afin de présenter l'ensemble de ces travaux, le présent chapitre sera subdivisé en cinq sections. La première présentera la théorie d'additivité de groupements structuels. La deuxième portera sur la présentation des molécules oxygénées testées dans le cadre de cette étude. La troisième traitera des calculs opérés pour déterminer les constantes de calibration permettant de convertir les SP en OESI. Les calculs d'incertitudes entourant les valeurs d'OESI ainsi déterminées seront en outre également présentés au sein de cette section. La quatrième partie de ce chapitre sera quant à elle dédiée aux résultats obtenus lors des tests effectués avec les mélanges à base de MS5 et de composés oxygénés incluant des alcools et des esters. Pour terminer, la cinquième et dernière section sera composée d'une synthèse des facteurs de contribution au pouvoir suitant déterminés pour les groupements structuels relatifs aux furanes et d'une présentation des résultats obtenus lors des tests effectués avec les mélanges MS5/furanes.

#### **4.1      Présentation de la méthode d'additivité des groupements structuels**

La méthode d'additivité des groupements structuels est une méthode prédictive permettant d'estimer une propriété thermodynamique ou physico-chimique propre à une molécule donnée en décomposant cette dernière en groupements structuels et en sommant les contributions relatives de chacun de ces groupements à la propriété d'intérêt. Cette méthode permet notamment d'estimer le pouvoir suitant d'une molécule à partir des groupements structuels

qui la constituent. Afin de décomposer les molécules étudiées dans le cadre de cette étude, la méthodologie proposée par Benson & Buss (1958) a été utilisée. Dans le cadre de celle-ci, un groupement structural est typiquement composé d'un atome central (noté  $X$ ), c'est-à-dire un atome possédant plus d'un électron de valence, lié à divers atomes ( $A$ ,  $B$ ,  $C$  ou  $D$ ) de sorte que la notation employée afin de désigner un groupement structural est du type :

$$[X - (A)_i(B)_j(C)_k(D)_l] \quad (4.1)$$

où les indices  $i, j, k$  et  $l$  représentent le nombre d'atomes  $A, B, C$  ou  $D$  liés à l'atome central  $X$ . Il est important de noter que la notation d'un atome de carbone varie en fonction de ses liaisons. Dans cette étude, la notation utilisée par Lemaire, Le Corre & Nakouri (2021) a été employée. Conformément à celle-ci, un atome de carbone hybridé  $sp^3$  est noté  $C$ , un atome de carbone comportant une liaison double  $C=C$  est noté  $C_d$ , un atome de carbone comportant une liaison triple est noté  $C_t$ , un atome de carbone faisant partie d'un cycle aromatique est noté  $C_B$ , un atome de carbone appartenant à la fusion de plusieurs cycles benzéniques est noté  $C_{BF}$  et un atome de carbone faisant partie d'un cycle furanique est finalement noté  $C_F$ . De plus, tel que proposé par Benson & Buss (1958), le groupe carbonyle est considéré un atome central et est noté  $CO$ .

Comme présenté dans Lemaire, Le Corre & Nakouri (2021), cette méthode peut être utilisée afin d'estimer l'indice de pouvoir suitant ( $SI$ ) d'une molécule  $i$  à l'aide de l'équation suivante :

$$SI_i = \sum_j N_{ij} * C_j \quad (4.2)$$

où  $N_{ij}$  est le nombre de groupements structuraux de type  $j$  composant la molécule  $i$  et  $C_j$  le facteur de contribution du groupement  $j$ , estimé à partir d'une fonction objectif reposant sur la réduction de l'écart quadratique entre les indicateurs mesurés et estimés.



L'équation utilisée est la suivante (Nakouri, 2020) :

$$\min \chi^2 = \sum_i [SI_i(\text{expérimental}) - SI_i(\text{estimé})]^2 \quad (4.3)$$

où  $i$  correspond à l'indice de l'indicateur de pouvoir suitant.

Dans leur étude parue en 2021, Lemaire, Le Corre & Nakouri ont développé un modèle structurel étendu reposant sur la modélisation de l'ensemble des données tirées de la littérature depuis 1953. Compte tenu du grand nombre d'indicateurs de pouvoir suitant utilisés dans les études publiées, Lemaire, Le Corre & Nakouri ont proposé une procédure de normalisation conduisant à définir un indicateur unifié appelé Unified Index (UI). Les valeurs de cet indicateur intégrant des TSI, OESI, YSI et FESI normalisés ont ensuite été utilisées pour mettre au point un modèle d'additivité des groupements structurels reposant sur le pouvoir suitant de 504 molécules, tirées de 15 études distinctes, et permettant de calculer le facteur de contribution de 93 groupements structurels différents.

Puisque les molécules étudiées dans le cadre de cette recherche sont oxygénées, l'OESI a été sélectionné comme indice de pouvoir suitant. Afin de pouvoir comparer les valeurs d'OESI mesurées au sein de ce travail avec les valeurs d'UI calculées via le modèle de Lemaire, Le Corre & Nakouri (2021), l'équation 4.4 issue de la droite de conversion illustrant une forte corrélation positive ( $R^2 = 0.989$ ) entre les valeurs d'UI et d'OESI (cf. Figure 4.1) a été utilisée.

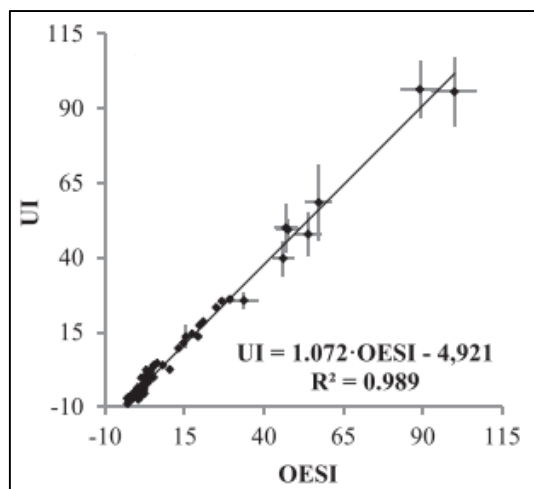


Figure 4.1 Corrélation entre l'indice UI et l'indice OESI  
Tirée de Lemaire, Le Corre & Nakouri (2021)

$$UI = 1.072 * OESI - 4.921 \quad (4.4)$$

Grâce à cette approche, les pouvoirs suitant théoriques des différents carburants testés au sein de ce travail (représentés par leur UI) ont pu être convertis en OESI, et ce en vue d'opérer des comparaisons rigoureuses entre OESI mesurés et estimés par la théorie d'additivité des groupements structuraux. On rappellera par ailleurs ici tout l'intérêt d'avoir eu recours à un carburant modèle du kérosène au sein de ce travail dans la mesure où il est facile à comprendre que les démarches de calcul présentées ci-avant n'auraient jamais pu être appliquées à un carburant pétrolier complexe contenant plusieurs centaines d'espèces différentes.

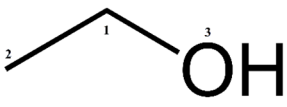
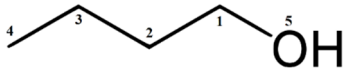
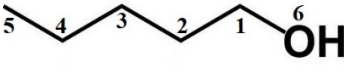
## 4.2 Présentation des molécules oxygénées testées

Lors de cette étude, une dizaine de molécules oxygénées a été sélectionnée afin d'être testée. Leur propension à former des suies, lorsqu'utilisées en tant qu'additifs dans du MS5 à des teneurs de 10, 20 et 40 %vol, a été évaluée en mesurant leur SP. Afin d'utiliser la méthode d'additivité des groupements structuraux (Benson & Buss, 1958) présentée dans la section précédente, chaque molécule a été préalablement décomposée tel que décrit ci-dessous.

Pour commencer, 3 alcools ont été sélectionnés (cf. Tableau 4.1). Ce choix a été opéré notamment du fait de l'utilisation très répandue des alcools en tant qu'additifs dans l'essence

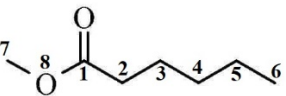
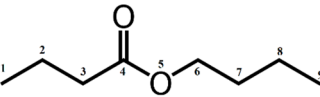
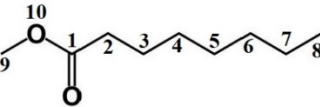
et le gazole avec des effets relativement marqués sur la réduction des quantités de suies comme évoqué dans la Section 1.3.4.1.

Tableau 4.1 Identification des groupements fonctionnels présents dans les alcools testés, selon les critères de Benson & Buss (1958)

Molécule	Nom	Formule	Groupements
	1-éthanol (EOL)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	[1] → [C-(O)(C)(H) <sub>2</sub> ] [2] → [C-(C)(H) <sub>3</sub> ] [3] → [O-(C)(H)]
	1-butanol (BOL)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	[1] → [C-(O)(C)(H) <sub>2</sub> ] [2,3] → [C-(C) <sub>2</sub> (H) <sub>2</sub> ] [4] → [C-(C)(H) <sub>3</sub> ] [5] → [O-(C)(H)]
	1-pentanol (POL)	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	[1] → [C-(O)(C)(H) <sub>2</sub> ] [2,3,4] → [C-(C) <sub>2</sub> (H) <sub>2</sub> ] [5] → [C-(C)(H) <sub>3</sub> ] [6] → [O-(C)(H)]

Ensuite, 3 esters ont été choisis (cf. Tableau 4.2) sachant que ce type de molécule présente un intérêt tout particulier pour réduire la formation des suies dans les moteurs à allumage par compression (cf. Section 1.3.4.2).

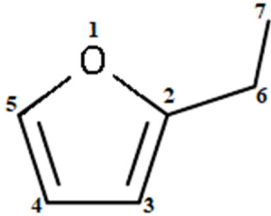
Tableau 4.2 Identification des groupements fonctionnels présents dans les esters testés, selon les critères de Benson & Buss (1958)

Molécule	Nom	Formule	Groupements
	Hexanoate de méthyle (HM)	$C_7H_{14}O_2$	$[1] \rightarrow [CO-(O)(C)]$ $[2] \rightarrow [C-(CO)(C)(H)_2]$ $[3,4,5] \rightarrow [C-(C)_2(H)_2]$ $[6] \rightarrow [C-(C)(H)_3]$ $[7] \rightarrow [C-(O)(H)_3]$ $[8] \rightarrow [O-(CO)(C)]$
	Butanoate de butyle (BB)	$C_8H_{16}O_2$	$[1,9] \rightarrow [C-(C)(H)_3]$ $[2,7,8] \rightarrow [C-(C)_2(H)_2]$ $[3] \rightarrow [C-(CO)(C)(H)_2]$ $[4] \rightarrow [CO-(O)(C)]$ $[5] \rightarrow [O-(CO)(C)]$ $[6] \rightarrow [C-(O)(C)(H)_2]$
	Octanoate de méthyle (OM)	$C_9H_{18}O_2$	$[1] \rightarrow [CO-(O)(C)]$ $[2] \rightarrow [C-(CO)(C)(H)_2]$ $[3,4,5,6,7] \rightarrow [C-(C)_2(H)_2]$ $[8] \rightarrow [C-(C)(H)_3]$ $[9] \rightarrow [C-(O)(H)_3]$ $[10] \rightarrow [O-(CO)(C)]$

Finalement, des furanes ont été sélectionnés afin de pouvoir estimer des facteurs de contribution au pouvoir suçant relatifs à des groupements fonctionnels n'ayant pas été traités lors de l'étude de Lemaire, Le Corre & Nakouri (2021). Les différents furanes étudiés ont donc été séparés en différents tableaux en fonction des groupements secondaires qu'ils font intervenir.

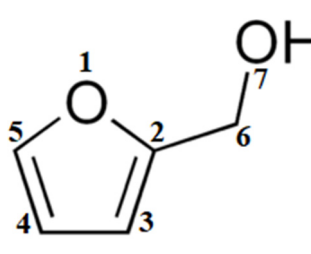
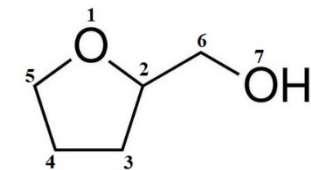
Le 2-éthylfurane (2EF) a tout d'abord été choisi (cf. Tableau 4.3) dans la mesure où il fait intervenir un groupement  $[C-(C_F)(C)(H)_2]$  dont le facteur de contribution est inconnu.

Tableau 4.3 Identification des groupements fonctionnels présents dans le furane testé, selon les critères de Benson & Buss (1958)

Molécule	Nom	Formule	Groupements
	2-éthylfurane (2EF)	$C_6H_8O$	$[1] \rightarrow [O-(C_F)_2]$ $[2] \rightarrow [C_F-(O)(C)]$ $[3,4] \rightarrow [C_F-(H)]$ $[5] \rightarrow [C_F-(O)(H)]$ <b><math>[6] \rightarrow [C-(C_F)(C)(H)_2]</math></b> $[7] \rightarrow [C-(C)(H)_3]$

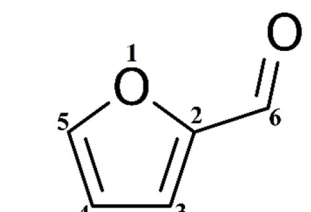
Les deux molécules listées dans le Tableau 4.4 sont des furanes possédant un groupement alcool. L'alcool furfurylique (AF) a été sélectionné puisque son groupement  $[C-(O)(C_F)(H)_2]$  a un facteur de contribution inconnu. Pour sa part, l'alcool tétrahydrofurfurylique (ATHF) a été sélectionné afin de quantifier l'impact de sa saturation sur son pouvoir suçant en le comparant à l'alcool furfurylique insaturé.

Tableau 4.4 Identification des groupements fonctionnels présents dans les alcools furfuryliques testés, selon les critères de Benson & Buss (1958)

Molécule	Nom	Formule	Groupements
	Alcool furfurylique (AF)	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	[1] → [O-(C <sub>F</sub> ) <sub>2</sub> ] [2] → [C <sub>F</sub> -(O)(C)] [3,4] → [C <sub>F</sub> -(H)] [5] → [C <sub>F</sub> -(O)(H)] <b>[6] → [C-(O)(C<sub>F</sub>)(H)<sub>2</sub>]</b> [7] → [O-(C)(H)]
	Alcool tétrahydrofurfurylique (ATHF)	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	[1] → [O-(C) <sub>2</sub> ] [2] → [C-(O)(C) <sub>2</sub> (H)] [3,4] → [C-(C) <sub>2</sub> (H) <sub>2</sub> ] [5,6] → [C-(O)(C)(H) <sub>2</sub> ] [7] → [O-(C)(H)]

Le furfural (FF), qui est un furane possédant un groupement aldéhyde, a été sélectionné pour terminer puisque deux de ses groupements ont des facteurs de contribution inconnus (cf. Tableau 4.5) à savoir [C<sub>F</sub>-(CO)(O)] et [CO-(C<sub>F</sub>)(H)].

Tableau 4.5 Identification des groupements fonctionnels présents dans le furfural, selon les critères de Benson & Buss (1958)

Molécule	Nom	Formule	Groupements
	Furfural (FF)	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	[1] → [O-(C <sub>F</sub> ) <sub>2</sub> ] <b>[2] → [C<sub>F</sub>-(CO)(O)]</b> [3,4] → [C <sub>F</sub> -(H)] [5] → [C <sub>F</sub> -(O)(H)] <b>[6] → [CO-(C<sub>F</sub>)(H)]</b>

### 4.3 Présentation des démarches calculatoires permettant d'estimer les valeurs d'OESI et les incertitudes associées

Dans cette section, la détermination des constantes de calibration permettant d'estimer les valeurs d'OESI de même que les démarches de calcul des incertitudes de mesure associées seront détaillées.

#### 4.3.1 Détermination des constantes de calibration pour le calcul des valeurs d'OESI

Puisque l'OESI a été sélectionné pour mesurer le pouvoir suivant des mélanges testés, les constantes de calibration  $a'$  et  $b'$  nécessaires à l'estimation de cet indicateur (cf. équation 1.21) ont donc dû être calculées. Pour ce faire, nous avons opéré une régression par rapport à des données de référence issues des travaux de Lemaire, Le Corre & Nakouri (2021). De la sorte, il a été possible d'obtenir des valeurs d'indicateurs compatibles avec celles de ce travail regroupant les valeurs d'OESI de plus de 70 molécules différentes. Une telle régression consiste en fait à tracer l'évolution des valeurs d'OESI de référence (i.e., celles tirées de Lemaire, Le Corre & Nakouri (2021)) pour plusieurs molécules en fonction du ratio  $(n + m/4 - p/2) / SP$  correspondant. De cette façon, des valeurs de  $a'$  et  $b'$  permettant de convertir les valeurs de SP mesurées au sein de ce travail en valeurs d'OESI compatibles avec l'échelle définie par Lemaire, Le Corre & Nakouri (2021) peuvent être estimées.

Afin de procéder à une telle régression, trois substances pures et un mélange ayant des pouvoirs suivants allant de faible à fort ont été considérés. Pour les trois substances pures, soit l'isooctane, le toluène et la décaline, leur indice de pouvoir suivant de référence a été déterminé à partir de l'équation 4.2 et des contributions tirées de Lemaire, Le Corre & Nakouri (2021) (cf. Annexe III, Tableau-A III-1). Les valeurs d'UI alors obtenues ont ensuite été converties en OESI grâce à l'équation 4.4. Ensuite, les ratios  $(n + m/4 - p/2) / SP$  de ces molécules ont été calculés à partir des SP mesurés expérimentalement pour chacune d'elles (cf. équation 1.21).

Pour ce qui est du mélange utilisé (i.e., le MS5), son indicateur de pouvoir suitant de référence a été calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$UI_{mélange} = \sum_k X_k \left( \sum_j N_{kj} * C_j \right) \quad (4.5)$$

où,  $X_k$  représente la fraction molaire de la  $k^{ième}$  molécule composant le mélange,  $N_{kj}$  est le nombre de groupements structuraux de type  $j$  composant la molécule  $k$  et  $C_j$  est le facteur de contribution du groupement  $j$ . Les différentes valeurs de  $C_j$  utilisées sont là encore tirées de Lemaire, Le Corre & Nakouri (2021) (cf. Annexe III, Tableau-A III-1). La valeur d'UI obtenue a ensuite, et de nouveau, été convertie en valeur d'OESI via l'emploi de l'équation 4.4. Afin de calculer le ratio  $(n + m/4 - p/2) / SP$  du mélange, les valeurs de  $n$ ,  $m$  et  $p$  ont été déterminées à partir de la fraction molaire de chacun des constituants du mélange et de leur formule chimique respective. Ainsi et à titre d'exemple, la valeur du facteur  $n$  a été estimée à l'aide de l'équation suivante :

$$n_{équivalent} = \sum_k n_k * X_k \quad (4.6)$$

où  $n_k$  représente le nombre d'atomes de carbone dans la formule générique  $C_nH_mO_p$ , du  $k^{ième}$  constituant du mélange tandis que  $X_k$  correspond à la fraction molaire dudit constituant dans le mélange MS5.

Après avoir calculé les différents OESI de référence et les ratios  $(n + m/4 - p/2) / SP$  correspondants, la courbe de calibration représentée sur la Figure 4.2 a pu être tracée pour déterminer les valeurs des constantes  $a'$  et  $b'$ .



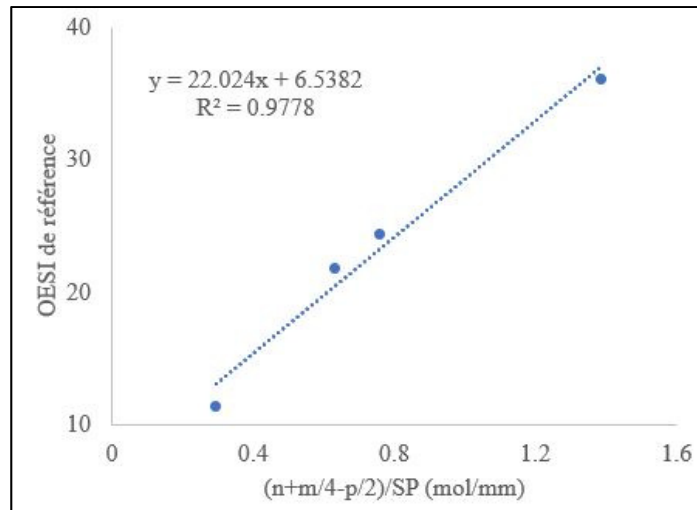


Figure 4.2 Détermination des constantes de calibration permettant de calculer les valeurs d'OESI

En observant les données de la Figure 4.2, on constate une forte corrélation positive ( $R^2 \approx 0.98$ ) entre les valeurs d'OESI de référence et les valeurs des ratios  $(n + m/4 - p/2) / SP$ . Ce faisant, les constantes de calibration ont pu être déterminées à partir de l'équation de la droite tracée, ce qui conduit à des valeurs de 22.024 et 6.538 pour  $a'$  et  $b'$  respectivement.

#### 4.3.2 Incertitude associée aux valeurs d'OESI déterminées expérimentalement

Après avoir déterminé les constantes de calibration permettant de calculer les valeurs d'OESI à partir des mesures de SP, il convient d'estimer les incertitudes liées aux différentes étapes des démarches expérimentales de nature à impacter lesdites valeurs d'OESI.

Tout d'abord, il est bien évidemment essentiel de tenir compte de l'incertitude liée à la mesure du SP par la méthode SP-RG ( $I_{SP-RG}$ ). Celle-ci a été calculée en utilisant la méthode proposée par Nakouri (2020) qui tient compte de deux paramètres, à savoir, l'incertitude systématique associée au système de détection ( $U_{caméra}$ ) et l'incertitude aléatoire ( $S_{i,Student}$ ) (Gervais, 2019).

L'incertitude systématique ( $U_{caméra}$ ) a été estimée à partir des résultats obtenus lors du test de répétabilité effectué pour la méthode SP-RG. Elle a été calculée à l'aide des équations suivantes (Gervais, 2019) :

$$s = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (4.7)$$

$$SE = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (4.8)$$

$$U_{caméra} = \frac{SE}{\bar{x}} \quad (4.9)$$

où,  $s$  est l'écart type,  $n$  le nombre de mesures obtenues lors du test de répétabilité,  $\bar{x}$  la valeur moyenne des mesures,  $x_i$  la valeur de la  $i^{ème}$  mesure et  $SE$  l'erreur type.

L'incertitude aléatoire ( $S_{i,Student}$ ) a, quant à elle, été calculée en faisant appel à l'équation suivante (Gervais, 2019) :

$$S_{i,Student} = t_{0.95} * \frac{s_i}{\sqrt{n}} \quad (4.10)$$

où  $t_{0.95}$  est le coefficient de Student pour un intervalle de confiance de 95% et  $s_i$  est l'écart type calculé pour  $n$  mesures de SP effectuées pour un carburant  $i$ . Puisque la norme ASTM D1322 implique d'effectuer trois mesures ( $n = 3$ ) de SP pour un carburant donné, la valeur de  $t_{0.95}$  correspondant à  $n = 3$  vaut de fait 1.95996 (Gervais, 2019).

Une fois les deux incertitudes définies, l'incertitude de la mesure de SP ( $I_{SP-RG}$ ) a pu être calculée à l'aide de l'équation suivante (Nakouri, 2020) :

$$I_{SP-RG} = \sqrt{(U_{caméra})^2 + (S_{i,Student})^2} \quad (4.11)$$

Pour ce qui est de l'incertitude liée à la détermination des valeurs d'OESI ( $I_{OESI}$ ), la méthode détaillée par Nakouri (2020), et basée sur celles utilisées par Barrientos, Lapuerta & Boehman (2013) et Watson & al. (2013), a été employée. Pour ce faire, l'équation suivante rendant compte de la propagation des erreurs sur les valeurs d'OESI a été utilisée (Nakouri, 2020) :

$$I_{OESI} = \sqrt{\left(\frac{(A/F)_{st}}{SP} * I_{a'}\right)^2 + \left(\frac{a' * (A/F)_{st}}{SP^2} * I_{SP-RG}\right)^2 + (I_{b'})^2} \quad (4.12)$$

où  $(A/F)_{st} = n + m/4 - p/2$  tandis que  $I_{a'}$  (cf. équation 4.13) et  $I_{b'}$  (cf. équation 4.14) sont les incertitudes liées aux constantes de calibration  $a'$  et  $b'$ . Les deux molécules utilisées lors du calcul de  $I_{a'}$  et  $I_{b'}$  sont celles ayant été testées et présentant respectivement les valeurs minimale et maximale d'OESI, soit l'isooctane (noté 1) et le toluène (noté 2).

$$I_{a'} = a' * \sqrt{\frac{\left(\frac{(A/F)_{st,1}}{SP_1} * I_{SP-RG,1}\right)^2 + \left(\frac{(A/F)_{st,2}}{SP_2} * I_{SP-RG,2}\right)^2}{\left[\left(\frac{(A/F)_{st,1}}{SP_1}\right) - \left(\frac{(A/F)_{st,2}}{SP_2}\right)\right]^2}} \quad (4.13)$$

$$I_{b'} = b' * \sqrt{\frac{\left[OESI_2 \left(\frac{(A/F)_{st,1}}{SP_1^2} * I_{SP-RG,1}\right)\right]^2 + \left[OESI_1 \left(\frac{(A/F)_{st,2}}{SP_2^2} * I_{SP-RG,2}\right)\right]^2}{\left[OESI_2 \left(\frac{(A/F)_{st,1}}{SP_1}\right) - OESI_1 \left(\frac{(A/F)_{st,2}}{SP_2}\right)\right]^2}} + \left(\frac{I_{a'}}{a'}\right)^2} \quad (4.14)$$

Les incertitudes calculées pour chaque mesure de SP et d'OESI sont listées au sein de l'Annexe IV (cf. Tableau-A IV-1 et Tableau-A IV-2).

Maintenant que tous les détails relatifs à la détermination des valeurs d'OESI et des incertitudes associées ont été présentés, la prochaine section va s'intéresser à la méthodologie mise en œuvre pour analyser les résultats obtenus lors de l'étude des mélanges contenant des additifs oxygénés.

#### **4.4 Méthodologie mise en œuvre pour l'analyse des résultats**

L'effet induit par l'adjonction de composés oxygénés au sein du carburant modèle MS5 sur la formation des suies sera étudié et mis en exergue à l'aide d'une relation proposée par l'EPA (Environmental Protection Agency, 2002). Les valeurs d'OESI mesurées seront en outre systématiquement comparées à celles simulées à l'aide du modèle de Lemaire, Le Corre & Nakouri (2021). De la sorte, les tendances observées pourront être analysées et interprétées plus finement.

##### **4.4.1 Constantes d'émission particulière « Y »**

Afin de quantifier plus aisément l'impact de l'ajout d'un composé oxygéné dans un mélange sur la quantité de suies produites en fonction de la concentration de l'additif en question (exprimée en %vol), une corrélation précédemment utilisée par Nakouri (2020) a été appliquée.

Celle-ci se base sur une relation proposée par l'EPA (Environmental Protection Agency, 2002) afin d'associer à tout biocarburant utilisé comme additif dans du gazole, une constante d'émission particulaire  $Y$  telle que :

$$\frac{PM_{mélange}}{PM_{gazole}} = \exp(-Y * \%vol\ biodiesel) \quad (4.15)$$

où  $PM_{mélange}$  et  $PM_{gazole}$  représentent respectivement les concentrations de particules mesurées à l'échappement d'un moteur Diesel brûlant un mélange gazole/biocarburant ou du gazole pur.

Cette relation a, par la suite, été étendue pour rendre compte des quantités de suies produites dans des flammes turbulentes brûlant des mélanges essence/éthanol (Lemaire, Therssen & Desgroux, 2010) et gazole/esters méthyliques d'huile de colza (Lemaire, Bejaoui & Therssen, 2013) avant d'être reformulée pour évaluer les émissions particulaires mesurées à l'échappement d'un moteur à allumage commandé brûlant des mélanges essence/composés oxygénés (Lemaire, Boudreau & Seers, 2019). Dans le cadre de la présente étude, l'équation 4.16 a donc été utilisée afin de rendre compte de façon pratique de l'impact des différentes molécules oxygénées testées sur la réduction du pouvoir suitant :

$$\frac{OESI_{mélange}}{OESI_{MS5}} = \exp(-Y * \% vol\ oxygéné) \quad (4.16)$$

#### 4.4.2 Comparaison entre OESI mesurés et calculés

Dans les sections à venir, les OESI mesurés seront systématiquement comparés aux données obtenues par application du modèle incrémental développé par Lemaire, Le Corre & Nakouri (2021). Une telle approche permettra notamment de mieux interpréter les résultats expérimentaux obtenus en identifiant les groupements structurels présents dans les additifs oxygénés de nature à limiter ou favoriser la production de suie (tels que prédits par le modèle). Toutefois et avant de procéder à ce type d'analyse, il convient au préalable de s'assurer que le modèle implémenté est bien valide pour rendre compte des tendances expérimentales

observées. La corrélation existant entre les valeurs d'OESI mesurées et celles déterminées par calcul a donc été tracée sur la Figure 4.3, et ce en tenant compte de 30 points de mesure issus de tests effectués avec des mélanges MS5/composés oxygénés.

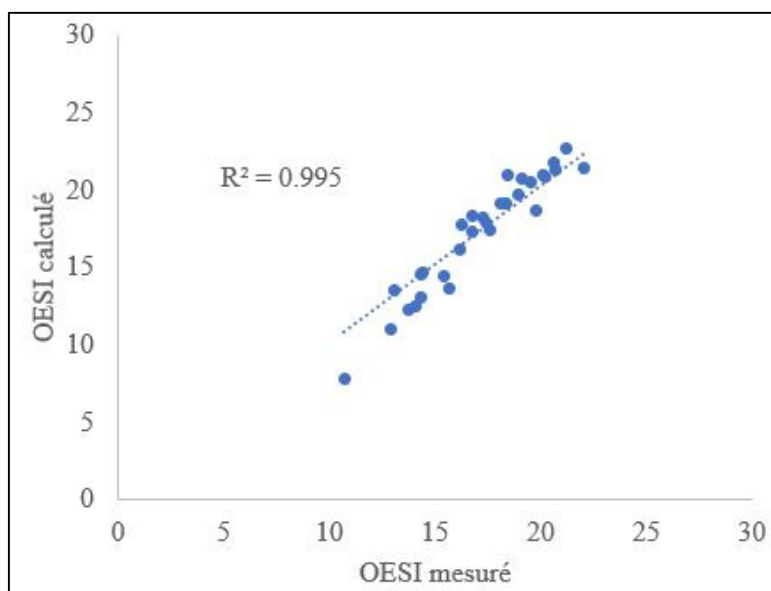


Figure 4.3 Corrélation entre OESI calculés et OESI mesurés

On constate ainsi une forte corrélation positive ( $R^2 = 0.995$ ) entre les valeurs d'OESI estimées et mesurées expérimentalement ce qui tend donc à valider l'efficacité du modèle de Lemaire, Le Corre & Nakouri (2021) pour rendre compte des tendances observées au sein de ce travail.

La méthodologie permettant d'analyser les données collectées dans le cadre ce travail étant présentée, la section suivante portera donc sur les résultats obtenus lors des tests effectués en utilisant des molécules oxygénées en tant qu'additifs au sein du carburant modèle MS5.

#### 4.5 Impact de l'ajout de composés oxygénés au carburant MS5 sur le pouvoir suitant

Dans cette section, les résultats obtenus lors des tests portant sur l'adjonction d'alcools, d'esters et de furanes au sein du carburant modèle MS5 seront présentés et analysés.

#### 4.5.1 Impact de l'ajout d'alcools sur le pouvoir suitant

Comme évoqué dans la Section 4.2, trois alcools primaires ont été testés au sein de cette étude, soit l'éthanol, le butanol et le pentanol (cf. Tableau 4.1). Ceux-ci ont été mélangés au carburant modèle MS5 à des teneurs comprises entre 10 et 40 %vol. Les valeurs d'OESI alors mesurées (cf. Annexe IV, Tableau-A IV-2) de même que celles calculées via le modèle d'additivité des groupements structurels sont reportées au sein de la Figure 4.4.

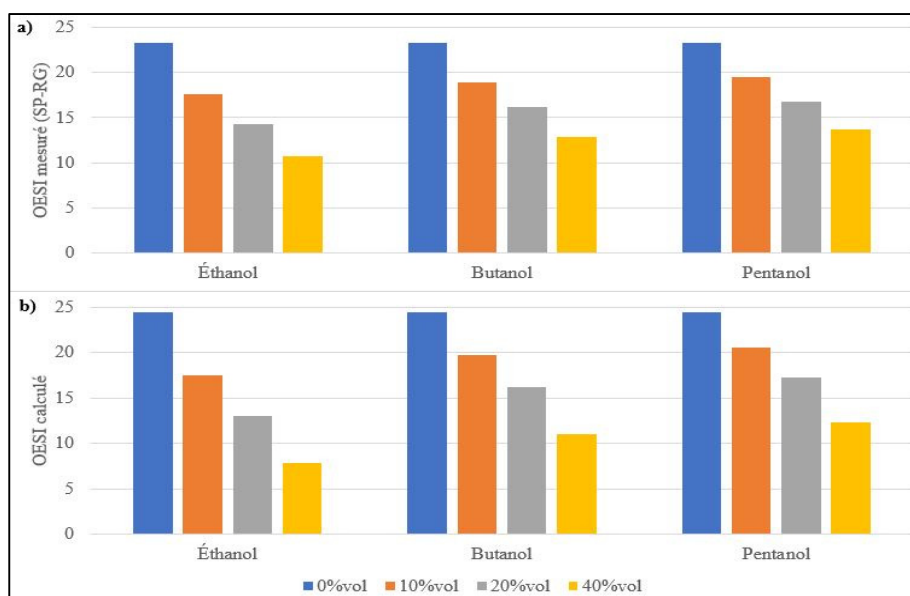


Figure 4.4 OESI des mélanges MS5/alcools mesurés (a) et calculés à l'aide du modèle de Lemaire, Le Corre & Nakouri (2021) (b)

On remarque ainsi que les résultats obtenus expérimentalement par la méthode SP-RG (cf. Figure 4.4 (a)) sont cohérents avec ceux issus de l'utilisation du modèle d'additivité des groupements structurels (cf. Figure 4.4 (b)) ce qui est conforme aux conclusions tirées de la section 4.4.2. On observe de plus que les trois alcools testés tendent à réduire de manière significative les valeurs d'OESI lorsqu'ils sont ajoutés au carburant MS5. En outre, plus la fraction volumique d'additif augmente et plus l'OESI diminue ce qui est là encore cohérent avec l'effet suppresseur de suies des alcools (cf. Section 1.3.4). Cela dit, et afin de quantifier plus précisément l'aptitude des différents additifs testés à réduire le pouvoir suitant, les

constantes d'émission  $Y$  spécifiques à chaque molécule ont été estimées en ayant recours pour ce faire aux courbes représentées au sein de la Figure 4.5.

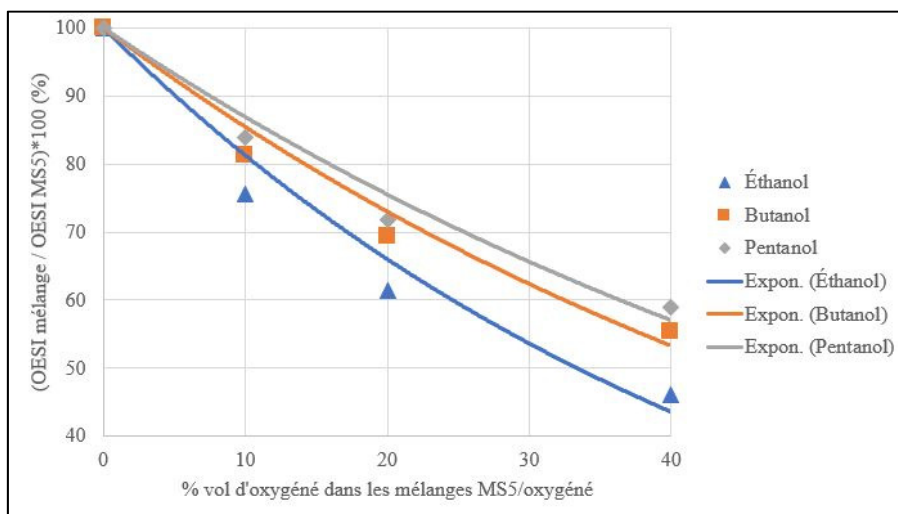


Figure 4.5 Données expérimentales et courbes exponentielles représentant l'évolution du ratio « OESI mélange/OESI MS5 » en fonction du %vol d'alcool dans les mélanges

Les différentes courbes tracées permettent en premier lieu de confirmer la tendance susmentionnée concernant la baisse graduelle du pouvoir suitant en fonction du pourcentage volumique d'additif oxygéné adjoint au carburant MS5. En termes de résultats, les données tracées montrent que l'adjonction de 10, 20 et 40% d'alcool permet de réduire le pouvoir suitant de 24, 39 et 54% dans le cas de l'éthanol, de 19, 31 et 45 % dans le cas du butanol et enfin de 16, 28 et 41 % dans le cas du pentanol. Ceci tend donc à montrer que l'aptitude des alcools à limiter la production de suie décroît dans l'ordre : éthanol > butanol > pentanol, ce qui est cohérent avec le nombre d'atomes de carbone croissant de ces molécules. Une telle tendance est en outre corroborée par la valeur des constantes  $Y$  du Tableau 4.6 qui ont été déduites des courbes de tendance exponentielles (cf. équation 4.16) tracées sur la Figure 4.5.



Tableau 4.6. Constantes « Y » et coefficients de détermination associés dans le cas des alcools

Molécule	Y	R <sup>2</sup>
Éthanol	0.021	0.9752
Butanol	0.016	0.9783
Pentanol	0.014	0.9800

Les valeurs des constantes Y décroissent ainsi au fur et à mesure que le nombre d'atomes de carbone au sein des additifs testés augmente. Il résulte d'ailleurs de l'analyse des données du Tableau 4.6 que pour obtenir une réduction du pouvoir suivant comparable à celle observée lors de l'utilisation de l'éthanol, des volumes d'additifs 1.31 et 1.50 fois plus élevés sont théoriquement nécessaires dans le cas du butanol et du pentanol, respectivement. Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que chaque fois qu'un atome de carbone est ajouté à ces alcools primaires, une contribution théorique au pouvoir suivant de +0.795 unité (cf. Annexe III, Tableau-A III-1) induite par l'ajout d'un groupement  $[C-(C)_2(H)_2]$  s'applique. C'est d'ailleurs ce qui explique que les prédictions du modèle (cf. Figure 4.4 (b)) sont à cet égard en totale adéquation avec les OESI mesurés. Pour conclure, il reste à noter que de telles observations sont également pleinement appuyées par les données de la littérature concernant l'effet des alcools sur le pouvoir suivant en fonction de la taille de leur chaîne carbonée (McEnally & Pfefferle (2011) ; Lemaire, Lapalme & Seers, (2015)).

#### 4.5.2 Impact de l'ajout d'esters sur le pouvoir suivant

Concernant les esters, trois molécules ont été testées (cf. Tableau 4.2) incluant l'hexanoate de méthyle (HM), le butanoate de butyle (BB) et l'octanoate de méthyle (OM). Tout comme au sein de la Section 4.5.1, ceux-ci ont été ajoutés au carburant MS5 à hauteur de 10, 20 et 40 %vol. En observant les données répertoriées au sein de la Figure 4.6 (les valeurs d'OESI mesurées étant pour rappel également résumées au sein du Tableau-A IV-2 de l'Annexe IV), on constate que le butanoate de méthyle est plus suivant que l'octanoate de méthyle lui-même plus suivant que l'hexanoate de méthyle. Si le fait que l'octanoate de méthyle génère davantage de suies que l'hexanoate de méthyle est tout à fait cohérent avec un nombre d'atomes de

carbone plus important (impliquant de fait l'ajout de la contribution de deux groupements  $[C-(C)_2(H)_2]$ ), il est à contrario très intéressant de noter que le butanoate de butyle est légèrement plus suivant que l'octanoate de méthyle malgré un nombre d'atomes de carbone moindre. Ceci est toutefois cohérent avec les tendances mises en exergues par McEnally & Pfefferle en 2011 (cf. Figure 1.6), qui ont notamment montré que le pouvoir suivant des esters méthyliques était équivalent à celui des alcanes ayant 1 atome de carbone en moins tandis que le pouvoir suivant des esters butyliques était pour sa part similaire à celui des alcanes ayant 1 atome carbone en plus. Tel qu'expliqué au sein de la Section 1.3.4, un tel phénomène s'explique en partie par la propension des esters butyliques à former du propène fortement suivant via des réactions de type « six-center ». Cependant, le modèle incrémental utilisé dans le cadre de ce travail s'oppose à une telle tendance dans la mesure où même si le butanoate de butyle fait intervenir un groupement  $[C-(O)(C)(H)_2]$  dont la contribution au pouvoir suivant (+1.946) est largement supérieure à celle du groupement  $[C-(O)(H)_3]$  (-0.619) retrouvé au sein des esters méthyliques (cf. Annexe III, Tableau-A III-1), le  $N_C$  supérieur de l'octanoate de méthyle le rendrait ultimement plus suivant que l'ester butylique.

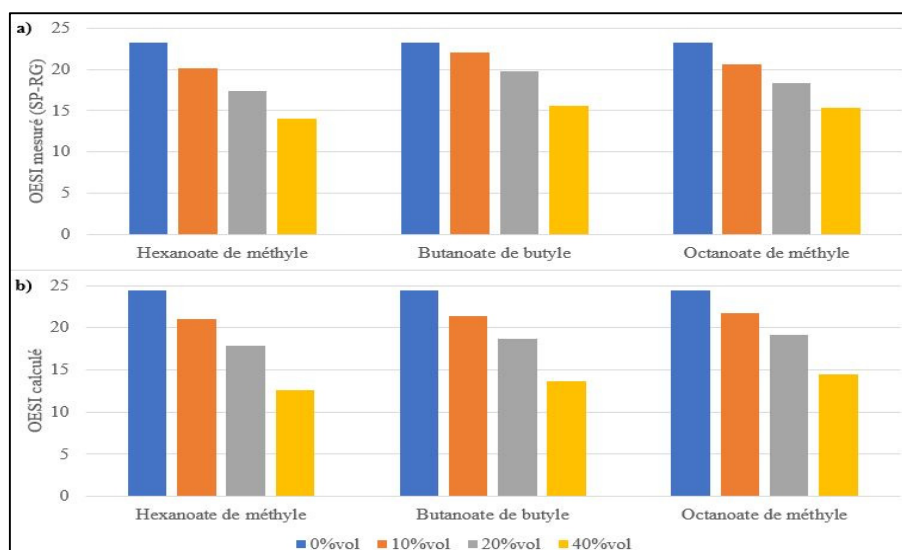


Figure 4.6 OESI des mélanges MS5/esters mesurés (a) et calculés à l'aide du modèle de Lemaire, Le Corre & Nakouri (2021) (b)

Les courbes représentant les baisses relatives d'OESI en fonction du pourcentage volumique d'ester dans les mélanges sont tracées au sein de la Figure 4.7. On constate alors que l'adjonction de 10, 20 et 40% d'ester permet de réduire le pouvoir suivant de 14, 25 et 40% dans le cas de l'hexanoate de méthyle contre 5, 15 et 33 % seulement dans le cas du butanoate de butyle et 11, 21 et 34 % dans le cas de l'octanoate de méthyle.

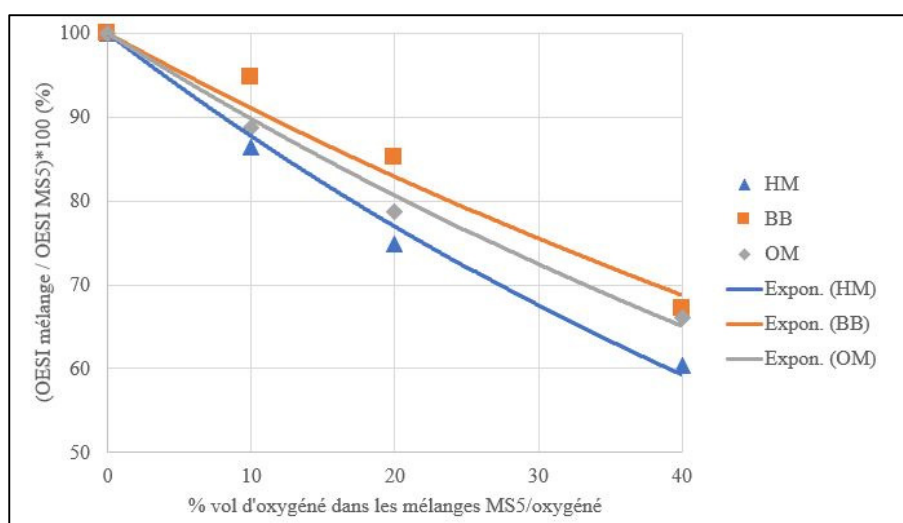


Figure 4.7 Données expérimentales et courbes exponentielles représentant l'évolution du ratio « OESI mélange/OESI MS5 » en fonction du %vol d'ester dans les mélanges

Pour terminer, à partir des équations associées aux courbes de tendance exponentielles tracées sur la Figure 4.7, les constantes Y résumées au sein du Tableau 4.7 ont pu être calculées.

Tableau 4.7 Constantes « Y » et coefficients de détermination associés dans le cas des esters

Molécule	Y	R <sup>2</sup>
HM	0.013	0.9934
BB	0.009	0.9784
OM	0.011	0.9929

On remarque alors que, conformément aux observations faites ci-dessus, l'hexanoate de méthyle est l'additif le plus efficace parmi les 3 esters testés afin de réduire la formation des suies. En effet, les données issues du Tableau 4.7 montrent que pour obtenir une réduction du

pouvoir suitant comparable à celle observée lors de l'utilisation de l'hexanoate de méthyle, des volumes d'additifs 1.18 et 1.44 fois plus élevés sont théoriquement nécessaires dans le cas de l'octanoate de méthyle et du butanoate de butyle, respectivement.

### 4.5.3 Impact de l'ajout de furanes sur le pouvoir suitant

Le pouvoir suitant de quatre furanes a été étudié au sein de cette section incluant le 2-éthylfurane, l'alcool furfurylique, l'alcool tétrahydrofurfurylique et le furfural. Contrairement à la présentation des résultats opérée au sein des Sections 4.5.1 et 4.5.2, les OESI calculés à l'aide du modèle incrémental de Lemaire, Le Corre & Nakouri (2021) ne pourront être présentés dans un premier temps (i.e. au sein de la Section 4.5.3.1) en raison de l'absence de facteurs de contribution pour certains fragments identifiés au sein de la Section 4.2. C'est pourquoi des calculs seront opérés dans un second temps (cf. Section 4.5.3.2) afin d'estimer les contributions au pouvoir suitant manquantes en vue d'enrichir le modèle d'additivité des groupements structuraux proposé par Lemaire, Le Corre & Nakouri (2021).

#### 4.5.3.1 Analyse des résultats expérimentaux

Comme lors des essais réalisés avec les alcools et les esters, les différents composés furaniques testés ont été ajoutés au carburant MS5 à des teneurs de 10, 20 et 40 %vol. Les OESI mesurés (dont les valeurs sont reportées dans le Tableau-A IV-2 de l'Annexe IV) ont été tracés pour chaque additif en fonction de leur pourcentage volumique au sein de la Figure 4.8.

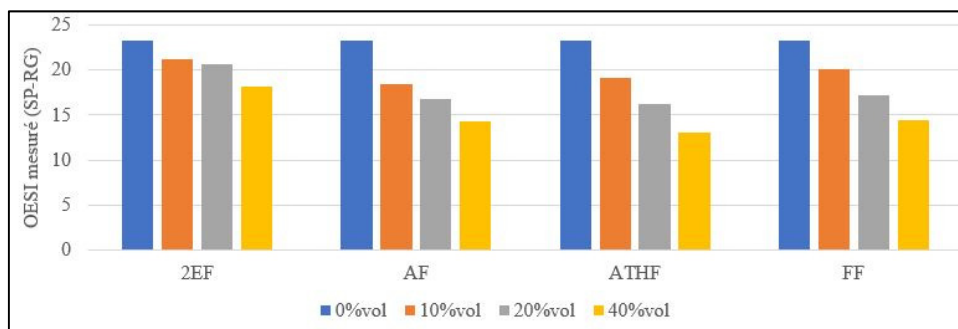


Figure 4.8 OESI mesurés pour les mélanges MS5/furanes

On constate alors que tous les furanes considérés permettent d'abaisser le pouvoir suivant de manière plus ou moins marquée comme l'illustre également la Figure 4.9 ci-après.

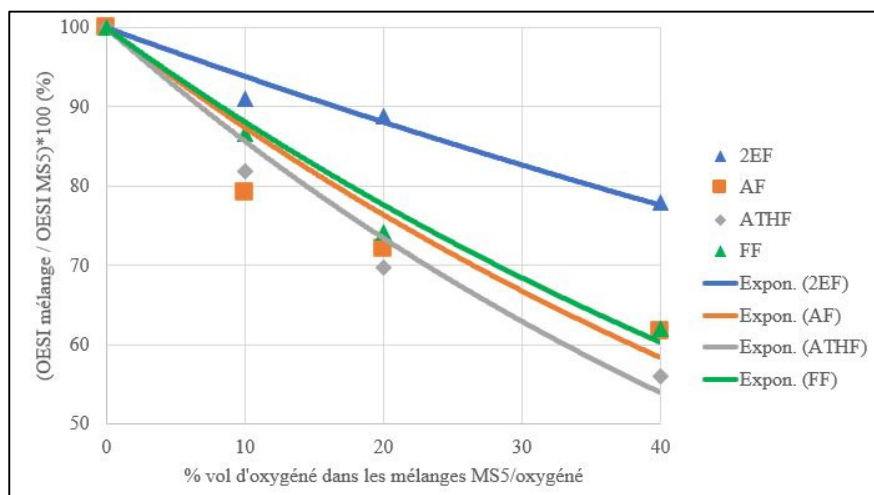


Figure 4.9 Données expérimentales et courbes exponentielles représentant l'évolution du ratio « OESI mélange/OESI MS5 » en fonction du %vol de furane dans les mélanges

Des réductions de pouvoir suivant de 9, 11 et 22% sont ainsi observées lors de l'ajout de 10, 20 et 40 %vol de 2-éthylfurane (2EF) au carburant MS5 contre 21, 28 et 38% dans le cas de l'alcool furfurylique (AF), 18, 30 et 44% dans le cas de l'alcool tétrahydrofurfurylique (ATHF) et 13, 26 et 38 % avec le furfural (FF). À partir des équations des courbes de tendance exponentielles de la Figure 4.9, il est en outre possible de déterminer les constantes  $Y$  résumées au sein du Tableau 4.8 qui montrent notamment que pour obtenir une réduction du pouvoir suivant comparable à celle observée lors de l'utilisation de l'ATHF, des volumes d'additifs 1.2 fois plus élevés sont théoriquement nécessaires dans le cas de l'AF et du FF contre 2.5 fois dans le cas du 2EF.

Tableau 4.8 Constantes “Y” et coefficients de détermination associés dans le cas des furanes

Molécule	Y	R <sup>2</sup>
2EF	0.006	0.9723
AF	0.013	0.9204
ATHF	0.015	0.9788
FF	0.013	0.9828

Ainsi, l'ensemble des résultats obtenus montre que l'alcool tétrahydrofurfurylique est l'additif le moins suivant parmi les 4 composés furaniques testés alors que le 2-éthylfurane est à contrario la molécule présentant la moins grande capacité à limiter la production de suies. Le fait que le 2-éthylfurane soit plus suivant que les autres composés est cohérent avec les observations faites par Nakouri (2020) qui avait notamment noté que le caractère insaturé de certains furanes de même que la présence de groupements éthyles favorisant la production de précurseurs très suivant constituent des facteurs logiquement favorables à la production de suies. En ce qui concerne l'alcool furfurylique et le furfural, ces derniers présentent, aux incertitudes de mesure près, des pouvoirs suivant identiques (surtout lorsqu'ajoutés à des proportions de 20 et 40 %vol). Bien que la structure de ces deux molécules soit globalement similaire, la présence d'un groupement aldéhyde au sein du furfural aurait pu laisser supposer que ce composé aurait été moins suivant que l'alcool furfurylique qui dispose d'un groupement hydroxyle en lieu et place. En effet, il est largement documenté dans la littérature que le groupement carbonyle des aldéhydes a une aptitude à limiter la formation des suies plus marquée que le groupement hydroxyle des alcools (McEnally & Pfefferle (2011) ; Barrientos, Lapuerta & Boehman (2013) ; Lemaire, Lapalme & Seers, (2015) ; Lemaire, Le Corre & Nakouri (2021)). Toutefois et dans le cas présent, les structures respectives de l'AF et du FF font que les groupements hydroxyles et carbonyles qui se trouvent en bout de ramification sont essentiellement susceptibles de capter un seul atome de carbone de sorte à empêcher celui-ci de contribuer au groupe d'espèces conduisant aux suies. Une telle observation pourrait ainsi tendre à expliquer pourquoi les pouvoirs suivant de l'AF et du FF sont très proches. Cela dit, le fait qu'aucune différence significative entre les groupements hydroxyle et carbonyle n'ait pu être mise en évidence peut également être lié au fait que ces groupements sont liés dans le

cas présent à des furanes dont la chimie en lien avec la formation des particules des suies n'a que très peu été abordée au sein de la littérature pour l'heure. Des interactions potentielles entre ces groupements fonctionnels et le cycle furanique de nature à impacter le pouvoir suitant, ne sont donc pas impossibles d'où la nécessité de mener des études complémentaires dans le futur afin de valider les résultats présentés ici. Pour conclure, il est à noter que l'alcool tétrahydrofurfurylique s'avère 1.15 fois plus efficace que l'alcool furfurylique (d'après les valeurs de facteurs Y présentées au sein du Tableau 4.8) pour limiter la production de suies ce qui peut s'expliquer par le caractère saturé de l'ATHF par rapport à son équivalent insaturé (i.e., l'AF).

Enfin et grâce aux données expérimentales présentées dans le cadre de cette section, des facteurs de contribution au pouvoir suitant pourront être estimés pour des groupements tels que  $[C-(C_F)(C)(H)_2]$  ou  $[C-(O)(CF)(H)_2]$  comme explicité dans Section 4.5.3.2.

#### **4.5.3.2 Détermination des facteurs de contributions relatifs à certains groupements fonctionnels rencontrés dans les furanes**

Parmi les furanes présentés dans la section précédente, trois (i.e., 2-éthylfurane, alcool furfurylique et furfural) possèdent des groupements fonctionnels ayant des facteurs de contribution n'ayant pas été quantifiés par Lemaire, Le Corre & Nakouri (2021). Afin de calculer ces facteurs de contribution, les OESI mesurés pour les mélanges MS5/furanes ont été utilisés et convertis dans un premier temps en UI à l'aide de l'équation 4.4. À partir des facteurs de contributions connus (cf. Annexe III, Tableau-A III-1) et de la loi d'additivité décrite au sein de l'équation 4.5, les facteurs de contribution inconnus ont ainsi pu être isolés et calculés. Une fois ces valeurs de  $C_j$  inconnues estimées, des valeurs d'UI pour les mélanges à base de MS5 et de furanes ont pu être recalculées en ayant recours à la théorie d'additivité des groupements structuraux. Ces valeurs ont enfin été reconverties en OESI (toujours via l'équation 4.4) pour être comparées aux OESI mesurés pour les mélanges, et ce afin de s'assurer de la validité de la procédure.

Ainsi et pour commencer, un  $C_j$  de +15.128 a été calculé pour le groupement  $[C-(C_F)(C)(H)_2]$  présent dans le 2-éthylfurane (cf. Tableau 4.3). Afin de valider une telle valeur, les résultats obtenus expérimentalement sont comparés au sein de la Figure 4.10 avec les données qui ont été simulées en utilisant le modèle incrémental de Lemaire, Le Corre & Nakouri (2021) intégrant la valeur de  $C_j$  nouvellement déterminée pour le groupement  $[C-(C_F)(C)(H)_2]$ . Il est en outre à noter que les courbes de tendance exponentielles basées sur les données expérimentales (courbe bleue tracée pour un  $Y$  de 0.006 et conduisant à un  $R^2 = 0.9723$ ) et les données modélisées (courbe orange tracée pour un  $Y$  de 0.006 et conduisant à un  $R^2 = 0.9935$ ) sont également tracées sur cette figure. Comme on peut le constater, le modèle incluant la contribution du groupement  $[C-(C_F)(C)(H)_2]$  permet bien de reproduire les données mesurées ce qui conduit de fait à conclure à la validité de l'approche calculatoire ici mise en œuvre.

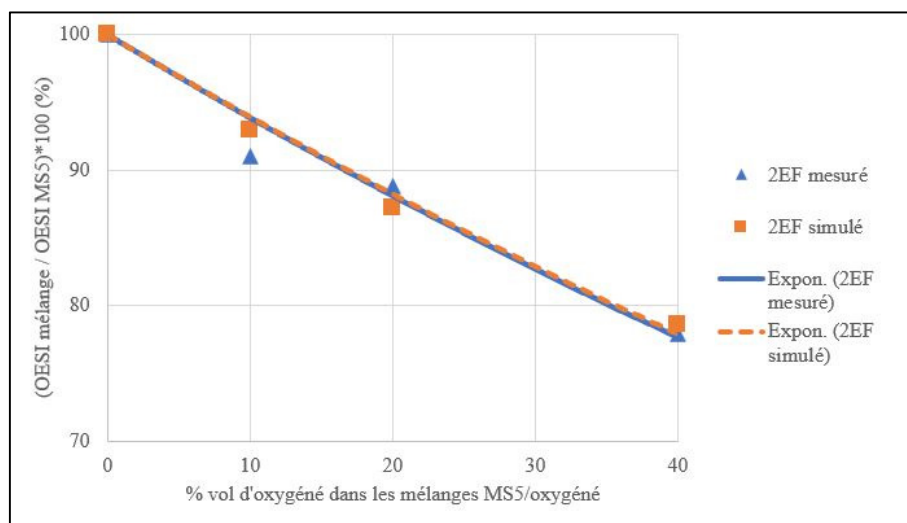


Figure 4.10 Validation de la valeur de  $C_j$  trouvé pour le groupement  $[C-(C_F)(C)(H)_2]$  présent dans le 2-éthylfurane par comparaison des données mesurées et simulées

En procédant de la même manière, une valeur de  $C_j$  de +9.898 a pu être calculée pour le groupement  $[C-(O)(C_F)(H)_2]$  de l'alcool furfurylique (cf. Tableau 4.4). La Figure 4.11 ci-dessous de nouveau de comparer les données mesurées et simulées, dont les courbes de tendances reposant sur les résultats expérimentaux (courbe bleue tracée pour un  $Y$  de 0.013 et conduisant à un  $R^2 = 0.9204$ ) et modélisés (courbe orange tracée pour un  $Y$  de 0.013 et conduisant à un  $R^2 = 0.9943$ ).



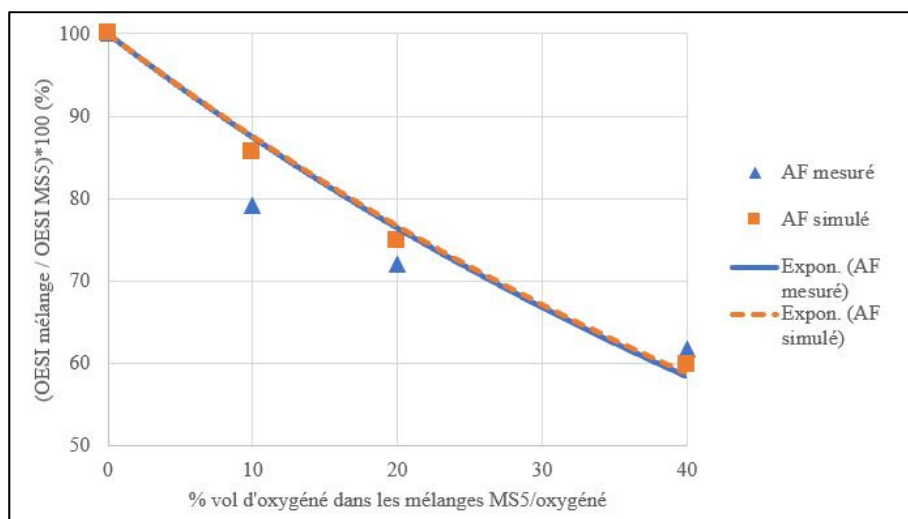


Figure 4.11 Validation de la valeur de  $C_j$  trouvé pour le groupement  $[C-(O)(CF)(H)_2]$  présent dans l'alcool furfurylique par comparaison des données mesurées et simulées

La superposition des courbes expérimentale et théorique illustre là encore que la valeur de  $C_j$  calculée permette bien d'estimer le pouvoir suivant de l'AF via le modèle incrémental.

Pour terminer, la méthodologie appliquée précédemment aux cas du 2-éthylfurane et de l'alcool furfurylique a été mise en œuvre pour le furfural. Cette molécule disposant toutefois de deux groupements dont les contributions ne sont pas identifiées (i.e.,  $[CO-(CF)(H)]$  et  $[CF-(CO)(O)]$  (cf. Tableau 4.5)), il n'a pas été possible de distinguer lesdites contributions et c'est pourquoi seule une valeur  $C_j$  de +7.743 englobant ces deux groupements structuraux a pu être estimée. Comme l'illustre la Figure 4.12, un très bon accord est de nouveau obtenu entre données expérimentales et modélisées y compris au niveau des courbes de tendance exponentielles tracées sur la base des données mesurées (courbe bleue tracée pour un  $Y$  de 0.013 et conduisant à un  $R^2 = 0.9828$ ) et modélisées (orange tracée pour un  $Y$  de 0.013 et conduisant à un  $R^2 = 0.9927$ ).

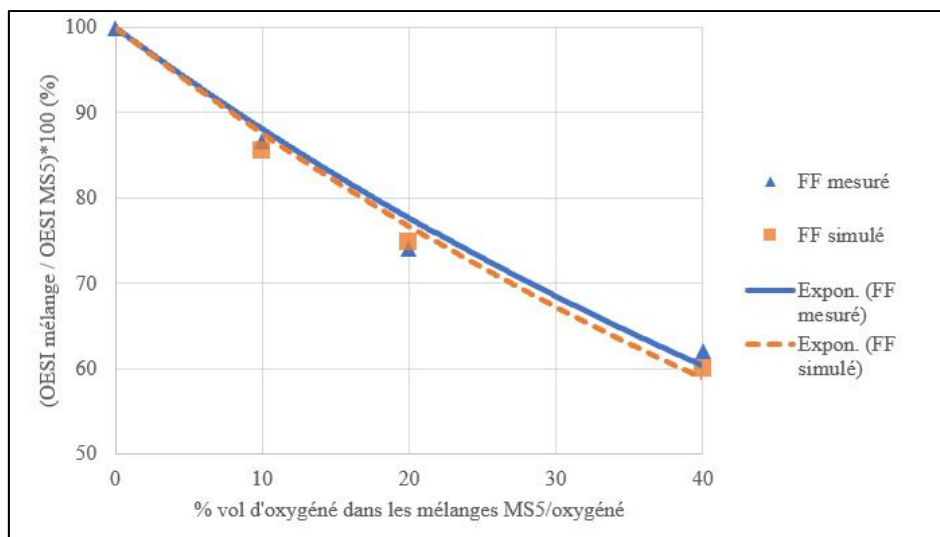


Figure 4.12 Validation de la valeur de  $C_j$  trouvé pour le duo de groupements  $[\text{CO}-(\text{C}_F)(\text{H})]$  et  $[\text{C}_F-(\text{CO})(\text{O})]$  présents dans le furfural par comparaison des données mesurées et simulées

Si les résultats obtenus au sein de cette section sont donc très encourageants, il n'en demeure pas moins que l'impossibilité de séparer les contributions des groupes  $[\text{CO}-(\text{C}_F)(\text{H})]$  et  $[\text{C}_F-(\text{CO})(\text{O})]$ , par manque de données expérimentales, illustre la nécessité de mener des analyses complémentaires dans le futur en ayant recours à une gamme plus étendue de furanes faisant intervenir de tels groupements structuraux.

#### 4.6 Conclusion partielle

L'ensemble des additifs oxygénés ajoutés au carburant modèle MS5 a permis de réduire la quantité de suies produites. Les alcools primaires testés se sont révélés les plus efficaces pour limiter le pouvoir suitant avec des tendances fortement tributaires de la longueur des chaînes carbonées mises en jeu. Il a par ailleurs été observé que les esters butyliques avaient une propension à former davantage de suies que les esters méthyliques tandis que les furanes qui ont été testés (2-éthylfuran, alcool furfurylique, alcool tétrahydrofurfurylique et furfural) se sont révélés être des composés d'intérêt pour limiter la production de suie (ces derniers présentant en effet des pouvoirs suitant similaires, voire très sensiblement inférieurs à ceux des esters en C7-C9 évalués, et ce malgré leur structure cyclique). Il a en outre été confirmé que les furanes saturés présentent une propension à former des suies inférieure à celle de leurs

équivalents insaturés, et ce conformément aux conclusions de Lemaire, Le Corre & Nakouri (2021). Les différentes observations effectuées tout au long de cette section ont enfin pu être corroborées par les données théoriques issues de l'utilisation du modèle incrémental développé par Lemaire, Le Corre & Nakouri (2021). En effet, les valeurs de contribution des fragments constitutifs des différentes molécules oxygénées étudiées se sont souvent révélées d'un grand intérêt afin de comprendre et d'interpréter les tendances mises en exergues lors des essais expérimentaux (notamment au sujet de l'impact de l'ajout de groupements  $[C-(C)_2(H)_2]$  dans les alcools linéaires). C'est notamment la raison pour laquelle le caractère prédictif du modèle d'additivité des groupements structuraux proposé par Lemaire, Le Corre & Nakouri (2021) a été étendu via l'estimation de nouvelles contributions pour des groupements tels que  $[C-(CF)(C)(H)_2]$  ou  $[C-(O)(CF)(H)_2]$  grâce aux données collectées lors des essais effectués avec les composés furaniques.

Malgré ces résultats très intéressants et prometteurs, les facteurs de contribution qui ont été calculés lors de ce travail devraient faire l'objet de validations complémentaires en ayant recours à d'autres molécules intégrant ces mêmes groupements fonctionnels. Il serait par ailleurs pertinent d'étudier plus en détail l'impact des furanes saturés et ramifiés intégrant des fonctions oxygénées variables dans la mesure où leurs effets sur les processus de formation des suies ne sont encore que très peu élucidés. Aussi, il serait pertinent d'étudier plus en détail l'impact des esters butyliques par la méthode des facteurs de contribution afin de comprendre les différences observées lors de la comparaison des OESI mesurés et calculés dans le cas du butanoate de butyle. Pour conclure, la comparaison systématique des propriétés physiques des composés furaniques par rapport à celles des additifs oxygénés d'usage plus courant constitue un autre aspect à considérer à l'avenir dans la mesure où les furanes (incluant ceux testés au cours de ce travail) pourraient potentiellement s'avérer être des substituts plus pertinents que certains additifs relativement populaires à l'heure actuelle à l'instar des alcools et des esters.



## CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Les impacts sur l'environnement et la santé liés aux émissions polluantes résultant de la combustion des carburants fossiles sont, de nos jours, clairement appréhendés. Il est de fait urgent de modifier nos modes de consommation énergétique afin d'aller dans une direction plus durable, et ce à l'échelle mondiale. Puisqu'un remplacement immédiat et complet des carburants fossiles par des sources énergétiques renouvelables n'est pas réaliste, l'option consistant à les substituer partiellement par des vecteurs énergétiques biosourcés et plus vertueux du point de vue environnemental mérite d'être étudiée. Dans ce domaine, plusieurs études ont été menées en vue de mieux comprendre l'influence de la structure moléculaire des carburants sur leur propension à former des polluants particuliers. La tendance principale se dégageant de la littérature tend à ainsi indiquer que la propension à former des suies des molécules oxygénées est plus faible que celle des hydrocarbures usuels (McEnally & Pfefferle, 2011).

C'est donc dans le but d'étudier l'impact de la structure moléculaire de différents additifs oxygénés sur la formation des suies que la présente recherche a été conduite. Ces travaux ont notamment eu pour objet d'identifier des formulations de carburant modèle permettant de simuler efficacement le comportement en combustion du kérosène, et ce afin de pouvoir étudier plus aisément l'influence de l'adjonction de molécules oxygénées au sein de ce type de mélanges hydrocarbonés. Le choix de réaliser des essais avec des carburéacteurs modèles s'est de plus avéré d'autant plus pertinent que l'essentiel des études conduites pour l'heure s'est concentré sur l'analyse de mélanges à base d'essence ou de gazole.

Ainsi et en termes de contributions principales, ce travail de recherche a permis d'implémenter et de comparer deux méthodes de mesure du Smoke Point automatisées reposant sur le traitement d'images de flammes (Graziano & al. (2018) et Rubio-Gomez & al. (2019)). Ces essais ont notamment conduit à identifier l'approche proposée par Rubio-Gomez & al. (2019) comme étant la plus simple à mettre en œuvre tout en permettant d'obtenir des données plus en adéquation avec les valeurs de référence du standard ASTM D1322. Par la suite, 5

carburants modèles issus de la littérature ont été testés en vue de reproduire la propension à former des suies du Jet A/A-1. En complément de ces essais, une formulation alternative de carburant (nommée MS5) composée de 40.41 %mol de n-dodécane, 29.48 mol% d'isocétane, 7.28 %mol de 1,3,5-triméthylbenzene et 22.83 %mol de n-propylbenzène a été proposée et a permis de reproduire plus fidèlement le pouvoir suitant du kérosène. L'impact de l'adjonction de différents composés oxygénés à ce carburant modèle a par la suite été étudiée en ayant recours à l'OESI en tant qu'indicateur de pouvoir suitant. Des mesures ont alors été réalisées avec des mélanges à base de MS5 et de 10, 20 et 40 %vol de composés oxygénés incluant : l'éthanol, le butanol, le pentanol, l'hexanoate de méthyle (HM), le butanoate de butyle (BB), l'octanoate de méthyle (OM), le 2-éthylfurane (2EF), l'alcool furfurylique (AF), l'alcool tétrahydrofurfurylique (ATHF) et le furfural (FF). Ces travaux ont permis de constater que tous les composés testés permettaient de réduire les quantités de suies produites avec une propension croissante en fonction de la teneur volumique d'additif ajouté au carburant MS5. Les alcools se sont toutefois révélés être les molécules ayant la plus grande efficacité en vue de limiter la formation des suies. Sans surprise, une augmentation du pouvoir suitant des alcools a été constatée avec une augmentation de leur nombre d'atomes de carbone. Il a ensuite été observé expérimentalement que les esters butyliques avaient tendance à former davantage de suies que les esters méthyliques ce qui a pu être lié à l'impact important du groupement  $[C-(O)(C)(H)_2]$ . Concernant les furanes qui demeurent une classe de molécules insuffisamment étudiée dans la littérature, les résultats obtenus au cours de cette étude ont démontré que leur aptitude à limiter la production de suies était relativement élevée, voire supérieure à celles des esters considérés. Il a de plus été constaté que les furanes saturés à l'instar de l'ATHF sont bien moins suitants que les composés insaturés, et ce en accord avec les tendances précédemment mises en évidence par Nakouri (2020). En l'occurrence, l'ATHF s'est avéré 1.15 fois plus efficace que l'AF (son équivalent insaturé) pour réduire le pouvoir suitant des mélanges testés. Par ailleurs, il a été constaté que les réductions de suies mesurées lors de l'emploi de l'ATHF à hauteur de 40 %vol étaient à peine inférieures à celles constatées lors de l'emploi du butanol ce qui démontre tout l'intérêt d'utiliser des furanes en tant qu'additifs pour faire baisser la propension d'un carburant donné à former des suies. A contrario le 2EF n'a pas montré d'efficacité substantielle pour limiter le pouvoir suitant ce qui est lié à son caractère

insaturé et à sa ramification non-oxygénée fortement génératrice de précurseurs de suies. Pour terminer, l'AF et le FF ont montré une efficacité peu ou prou identique à limiter la production de suies malgré leurs groupements oxygénés distincts (i.e., hydroxyle et carbonyle) ce qui implique que des travaux complémentaires soient menés pour mieux interpréter cette tendance. L'ensemble des données expérimentales collectées au sein de ce travail a pour terminer été simulé en ayant recours à un modèle d'additivité des groupements structuraux proposé par Lemaire, Le Corre & Nakouri (2021). En plus de reproduire efficacement les tendances expérimentales pour toutes les molécules étudiées, une extension de ce modèle a été proposée en déterminant des facteurs de contribution au pouvoir suitant propres aux furanes initialement non pris en compte dans les travaux de Lemaire, Le Corre & Nakouri (2021). En ce sens, ce travail a donc contribué à mieux comprendre et modéliser l'impact des additifs oxygénés (notamment furaniques) sur leur aptitude à générer des polluants particuliers.

En complément du travail présenté dans ce mémoire, il serait intéressant de mener des essais visant à valider la formulation du carburant modèle qui a été proposé via des essais moteurs, et ce d'autant que les propriétés de ce mélange sont relativement proches de celles du Jet A/A-1. Il serait en outre également pertinent d'évaluer systématiquement les propriétés physico-chimiques des furanes testés afin de déterminer s'ils pourraient être des substituts plus pertinents que certains additifs actuellement utilisés (par exemple afin d'améliorer l'indice d'octane en plus de limiter la production des suies). De plus, il serait aussi intéressant d'évaluer l'efficacité de l'ATHF dans un contexte d'essais moteurs. Celui-ci pourrait être mélangé à de l'essence et être testé dans un moteur à allumage commandé à injection directe, comme cela a été réalisé récemment par Lemaire, Boudreau & Seers (2019). Des essais pourraient par ailleurs également être réalisés en ajoutant de l'ATHF à un carburant modèle du gazole afin d'opérer des essais dans un moteur à allumage par compression comme cela a été fait par Zheng & al. (2016). Il est aussi vivement conseillé d'utiliser la méthodologie développée dans le cadre de cette recherche (celle-ci ayant en effet démontré sa pertinence) afin de tester d'autres furanes saturés (ceux-ci étant en effet très prometteurs) possédant des groupements fonctionnels oxygénés n'ayant pas encore été étudiés. Finalement, il est conseillé d'utiliser la méthodologie

proposée afin de tester d'autres esters butyliques dans le but de comprendre les écarts observés lors de la comparaison des OESI mesurés et calculés issus des tests effectués sur les esters.

Pour terminer sur une note un peu plus pratique, une amélioration qu'il serait possible d'apporter au niveau du montage expérimental mis au point pour la mesure des SP serait d'utiliser une caméra numérique ayant une meilleure résolution ce qui pourrait présenter un intérêt en vue de caractériser plus précisément la forme des flammes. Par ailleurs, l'utilisation d'un ordinateur plus performant pour l'acquisition des images serait également potentiellement utile dans la mesure où le taux d'images rejetées par la caméra peut augmenter de façon significative lorsque plusieurs programmes fonctionnent en parallèle, ce qui a pour effet d'affecter légèrement les courbes générées par l'algorithme à cause du manque de continuité dans la capture des images. En somme, voici quelques pistes pour clore ce travail qui ne manqueront sans doute pas d'être mises en œuvre dans le cadre de travaux futurs qui feront suite à cette maîtrise.>



## ANNEXE I

### ALGORITHME MATLAB® DÉVELOPPÉ POUR LA MÉTHODE SP-G

%%%PARTIE 1: LECTURE DES FICHIERS & DÉCLARATION DES VARIABLES

```
nb_fichiers = 7;
```

```
num_fichier_1 = 0;
```

```
Vect_max = zeros(nb_fichiers*167,1);
```

```
for l = num_fichier_1:num_fichier_1+nb_fichiers-1
```

%%% Lecture du fichier et dénombrement du nombre d'image

```
    m = int2str(l);
```

```
    debut = 'decaline_1_';
```

```
    fin = '.tif';
```

```
    C1 = strcat(debut,m);
```

```
    C2 = strcat(C1,fin);
```

```
    info = imfinfo(C2);
```

```
    num_images = numel(info);
```

```
    Vect_max_int = zeros(num_images,1);
```

```
    for p = 1:num_images
```

%%% Lecture de l'image et déclarations de variables

```
img1 = imread(C2,p);

taille = size(img1);

nb_lignes = taille(1,1);
nb_colonnes = taille(1,2);

matrice_finale = zeros(nb_lignes,nb_colonnes);
matrice_int = zeros(nb_lignes,nb_colonnes);

vect1 = zeros(nb_lignes,1);
vect2 = zeros(nb_lignes,1);

valeur_cible = 30;

centre = floor(nb_colonnes/2);

%%%PARTIE 2: APPLICATION DES GRADIENTS ET STOCKAGE DANS "matrice_int"

%%% Application du gradient à la 1ère colonne (celle du centre) et
%%% stockage dans matrice_int

for i = 1:nb_lignes
    vect1(i,1) = img1(i,centre);
end

Grad = gradient(vect1);

for i = 1:nb_lignes
```

```

        matrice_int(i,centre) = Grad(i,1);
    end

    %%%% Application du gradient aux 50 colonnes adjacentes et stockage

    for k = 1:50

        for i = 1:nb_lignes
            vect1(i,1) = img1(i,centre+k);
            vect2(i,1) = img1(i,centre-k);
        end

        Grad1 = gradient(vect1);
        Grad2 = gradient(vect2);

        for i = 1:nb_lignes
            matrice_int(i,centre+k) = Grad1(i,1);
            matrice_int(i,centre-k) = Grad2(i,1);
        end

    end

end

%%%%PARTIE 3: ÉTUDE PARAMÉTRIQUE DU SEUIL ("valeur cible")

    for i = 1:nb_lignes
        vect1(i,1) = valeur_cible;
        vect2(i,1) = -valeur_cible;
    end
end

```

```

compteur = 0;

for i = 1:nb_lignes
    for j = 1 : nb_colonnes
        if matrice_int(i,j) < valeur_cible && matrice_int(i,j) >-valeur_cible
            compteur = compteur + 1;
        end
    end
end

ratio = compteur/(nb_lignes*nb_colonnes)

plot([Grad, vect1, vect2])

```

%%%PARTIE 4: BINARISATION PAR APPLICATION DES CRITÈRES DE GRAZIANO  
& AL.

%%%(2018) ET DÉTERMINATION DE HAUTEUR DE FLAMME MAX PAR IMAGE

%%% Application des critères de Graziano & al. (2018)

```

for j = centre-50:centre+50
    for i = 1:nb_lignes-4
        if matrice_int(i,j) > valeur_cible
            if or(or(or((matrice_int(i+1,j) > valeur_cible && matrice_int(i+2,j) > valeur_cible
&& matrice_int(i+3,j) > valeur_cible),(matrice_int(i+1,j) > valeur_cible &&
matrice_int(i+2,j) > valeur_cible && matrice_int(i+4,j) > valeur_cible)), (matrice_int(i+1,j) >
valeur_cible && matrice_int(i+3,j) > valeur_cible && matrice_int(i+4,j) >
valeur_cible)),(matrice_int(i+2,j) > valeur_cible && matrice_int(i+3,j) > valeur_cible &&
matrice_int(i+4,j) > valeur_cible))

```

```

        matrice_finale(i,j) = matrice_int(i,j);
    end
end
end
end

max_height = 1440;

%%%%% Détermination du bord de flamme et hauteur maximale de flamme de
%%%%% l'image

for j = centre-50:centre+50
    for i = 1:nb_lignes
        if matrice_finale(i,j) ~= 0
            for k = i+1:nb_lignes
                matrice_finale(k,j) = 0;
            end

            if i < max_height
                max_height = i;
            end
        end
    end

end

Vect_max_int(p,1) = max_height;

%%%%PARTIE 5: ASSEMBLAGE DES VALEURS DE HAUTEUR MAX ET TRI DES
VALEURS

```

```
%%% Assemblage des valeurs de SP par fichiers
```

```
for s = 1:nb_fichiers*167
    if Vect_max(s,1) == 0
        for x = 1:num_images
            Vect_max(s-1+x,1) = Vect_max_int(x,1);
        end
        break
    end
end
```

```
end
```

```
%%% Tri des valeurs de SP et affichage
```

```
Vect_max = sort(Vect_max);
```

```
plot(Vect_max)
```

## ANNEXE II

### ALGORITHME MATLAB® DÉVELOPPÉ POUR LA MÉTHODE SP-RG

#### Code 1 : Code principal

```
clear all  
close all
```

```
nom_rep = ['C:\Users\carlr\Desktop' ' \MATLAB\Data']; %nom du répertoire où se trouvent  
les fichiers expérimentaux
```

```
nom_prog = ['C:\Users\carlr\Desktop' ' \MATLAB']; % %nom du répertoire où se trouvent les  
programmes
```

```
cd(nom_rep);
```

```
%Trouve le nombre de fichiers dans le répertoire
```

```
a = dir('*.*tif');
```

```
n = numel(a);
```

```
%nom des fichiers
```

```
filename = '20mactanoate_1';
```

```
mm_pix = 0.05; %nombre de mm par pixel, mesuré expérimentalement avec la règle derrière  
la mèche
```

```
cd(nom_prog);
```

```
Hf = []; %hauteur de la flamme en pixel
```

```

Ratio = []; %Ratio = Ht/Wt

%C ration d'un fichier .avi pour le film avec toutes les images
W = VideoWriter('SP.avi');
W.FrameRate = 5;
open(W);

for i=1:n
    if i == 1
        [Hf_r, Ratio_r] = file_process_v3([filename 'tif'],nom_rep,nom_prog,mm_pix,W);
        Hf = [Hf Hf_r];
        Ratio = [Ratio Ratio_r];
    else
        [Hf_r, Ratio_r] = file_process_v3([filename '_' num2str(i-1)
'tif'],nom_rep,nom_prog,mm_pix,W);
        Hf = [Hf Hf_r];
        Ratio = [Ratio Ratio_r];
    end %if

end %for

close(W);

figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1]);
plot(Hf*mm_pix,Ratio,'.');
set(gca,'FontSize',18);
xlabel('Total Flame Height(mm)');
ylabel('Tip Ratio');
grid on;
ylim([0 max(Ratio)]);

```



```

xlim([min(Hf*mm_pix) max(Hf*mm_pix)]);
title('Données brutes');

%Filtre: voir article "Vision based algorithm for automated determination of
%sмоke point of diesel blends"

a1 = 0.04;
a_1 = a1;
a2 = 0.12;
a_2 = a2;
a3 = 0.08;
a_3 = a3;
a4 = 0.04;
a_4 = a3;
a0 = 0.2;

for j = 5:length(Ratio)-4
    Ratio_filtre(j) = a_4*Ratio(j+4) + a_3*Ratio(j+3) + a_2*Ratio(j+2) + a_1*Ratio(j+1) + ...
        + a0*Ratio(j) + a1*Ratio(j-1) + a2*Ratio(j-2) + a3*Ratio(j-3) + a4*Ratio(j-4);
end%for

Ratio_filtre = nonzeros(Ratio_filtre);
Hf_filtre = Hf(5:length(Hf)-4);

figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1]);
plot(Hf_filtre*mm_pix,Ratio_filtre,'.');
set(gca,'FontSize',18);
xlabel('Total Flame Height(mm)');
ylabel('Tip Ratio');

```

```

grid on;
ylim([0 max(Ratio_filtre)]);
xlim([min(Hf_filtre*mm_pix) max(Hf_filtre*mm_pix)]);
title('Données filtrées');

%{

[O,P] = max(Ratio_filtre(:));
Ratio_slope = Ratio_filtre(1:P);
Hf_slope = Hf_filtre(1:P);

k = 1;
for i=1:length(Ratio_slope')
    if rem(i,100) == 0
        Hf_seg = (Hf_slope((k-1)*100+1:(k)*100))*mm_pix;
        Ratio_seg = Ratio_slope((k-1)*100+1:(k)*100);
        CU{k} = polyfit(Hf_seg,Ratio_seg,1);
        k = k+1;
    end%if
end%for
%}

%{
CU = polyfit(Hf_slope*mm_pix,Ratio_slope',1);
hold on
plot(Hf_slope*mm_pix, CU(1)*Hf_slope*mm_pix+CU(2));
%}

```

```
implay('SP.avi');
```

## Code 2 : Fonction d'extraction des données

```
function [Hf,Ratio] = file_process_v3(nom_fichier,nom_rep,nom_prog,mm_pix,Wf)

%Trouve le nombre d'images dans le fichier à traiter
cd(nom_rep);
numimgs = size(imfinfo(nom_fichier),1);

cd(nom_prog);

%nombre_images = 3; %nombre d'images utilisées dans un fichier
nombre_images = 10;

%index des images du fichier qui seront utilisées dans le film
int = [1 (1:1:(nombre_images-2))*floor(numimgs/(nombre_images-1)) numimgs];
l=0;

%À activer pour voir les figures individuellement
%{
figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1]);
subplot(nombre_images,1,1);
%}

tic
for a=1:numimgs
    [Ht(a),Wt(a),Ratio(a),Hf(a)] = H_flamme_v13(nom_fichier,a,int,nom_rep,mm_pix,Wf);
    cd(nom_prog)
```

```

%À activer pour voir les figures individuellement
%{
%ouvrir une 2e fenêtre pour n'avoir que 3 images par fenêtre
if a > int(3) && l==0
    figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1]);
    subplot(nombre_images,1,1);
    l=1;
end %if

%}
end%for
toc
%}
end %function

```

### Code 3 : Filtrage des données et traçage des courbes

```

[Hf_filtre,I] = sort(Hf_filtre);
Ratio_filtre = Ratio_filtre(I);

k=1;
j=1;
l=1;
Ratio_filtre_avg(1)=0;

%Moyenne pour les hauteurs de flammes auxquelles ont a de multiples valeurs
%de ratio

```

```

while j<length(Hf_filtre)-1
    Hf_filtre_avg(k)=Hf_filtre(j)*mm_pix;
    Ratio_filtre_avg(k) = 0;
    while Hf_filtre(j) == Hf_filtre(j+1) && j < length(Hf_filtre)-1
        Ratio_filtre_avg(k) = Ratio_filtre_avg(k)+Ratio_filtre(j);
        l=l+1;
        j=j+1;
    end%if
    Ratio_filtre_avg(k) = Ratio_filtre_avg(k)+Ratio_filtre(j);
    Ratio_filtre_avg(k) = Ratio_filtre_avg(k)/l;
    k=k+1;
    j = j+1;
    l=1;
end %for

```

```

figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1]);
plot(Hf_filtre_avg,Ratio_filtre_avg,'.');
set(gca,'FontSize',18);
xlabel('Total Flame Height(mm)');
ylabel('Tip Ratio');
grid on;
ylim([0 max(Ratio_filtre)]);
xlim([min(Hf_filtre*mm_pix) max(Hf_filtre*mm_pix)]);
title('Données filtrées');

```

%Filtrage de la courbe pour la rendre plus lisse

```

windowSize = 5;

```

```

b = (1/windowSize)*ones(1,windowSize);
a = 1;
Ratio_final = filter(b,a,Ratio_filtre_avg);

Ratio_final = Ratio_final(windowSize:length(Ratio_final));
Hf_final = Hf_filtre_avg(windowSize:length(Hf_filtre_avg));

figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1]);
plot(Hf_final,Ratio_final,'.');
set(gca,'FontSize',18);
xlabel('Total Flame Height(mm)');
ylabel('Tip Ratio');
grid on;
ylim([0 max(Ratio_filtre)]);
xlim([min(Hf_filtre*mm_pix) max(Hf_filtre*mm_pix)]);
les_ticksX = floor(min(Hf_filtre*mm_pix)):0.1:ceil(max(Hf_filtre*mm_pix));
set(gca,'Xtick',les_ticksX);
S = string(les_ticksX);
S(mod(les_ticksX , 1)~=0) = "";
xticklabels(S)

title('Données filtrées');
hold on;

%-----%

%Élimination de la section de la courbe qui redescend
[O,P] = max(Ratio_final(:));
Ratio_slope = Ratio_final(1:P);
Hf_slope = Hf_final(1:P);

```

%Sélection des points déterminant les deux sections linéaires de la courbe

%1ère section

pt1 = 290;

pt2 = 375;

%2e section

pt3 = 475;

pt4 = 510;

line1 = polyfit(Hf\_slope(pt1:pt2),Ratio\_slope(pt1:pt2),1);

line2 = polyfit(Hf\_slope(pt3:pt4),Ratio\_slope(pt3:pt4),1);

plot(Hf\_slope(pt1),Ratio\_slope(pt1),'b\*');

plot(Hf\_slope(pt2),Ratio\_slope(pt2),'b\*');

plot(Hf\_slope(pt3),Ratio\_slope(pt3),'r\*');

plot(Hf\_slope(pt4),Ratio\_slope(pt4),'r\*');

plot(Hf\_slope,Hf\_slope\*line1(1)+line1(2),'b');

plot(Hf\_slope,Hf\_slope\*line2(1)+line2(2),'r');

intersec\_x = (line2(2) - line1(2))/(line1(1) - line2(1));

intersec\_y = line1(2) + intersec\_x\*line1(1);

plot(intersec\_x,intersec\_y,'k\*');

```

%{

k = 1;
inc = 10;

for i=1:length(Ratio_slope)
    if rem(i,10) == 0
        Hf_seg = (Hf_final((k-1)*inc+1:(k)*inc));
        Ratio_seg = Ratio_slope((k-1)*inc+1:(k)*inc);
        CU{k} = polyfit(Hf_seg,Ratio_seg,1);
        m(k) = CU{k}(1);
        H(k) = Hf_final((k-1)*inc+1);
        plot(Hf_seg,CU{k}(1)*Hf_seg+CU{k}(2));
        k = k+1;
    end%if
end%for

figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1]);
plot(H,m,'*')
set(gca,'FontSize',18);
xlabel('Total Flame Height(mm)');
ylabel('pente');
grid on;
xlim([min(H) max(H)]);
title('Données filtrées');

test_slope = (m-m(1))/m(1);

```



```
limit_slope1 = 0.4;
```

```
i=1;
```

```
k=1;
```

```
while i < length(m)
```

```
    if (m(i)-m(1))/m(1) < limit_slope1
```

```
        limit1 = i;
```

```
    end%if
```

```
    i = i+1;
```

```
end %while
```

```
line1 = polyfit(Hf_seg,Ratio_seg,1);
```

```
tic
```

```
%}
```

```
%{
```

```
a1 = 0.04;
```

```
a_1 = a1;
```

```
a2 = 0.12;
```

```
a_2 = a2;
```

```
a3 = 0.08;
```

```
a_3 = a3;
```

```

a4 = 0.04;
a_4 = a3;
a0 = 0.2;

for j = 5:length(Ratio_filtre_avg)-4
    Ratio_final(j) = a_4*Ratio_filtre_avg(j+4)
    +a_3*Ratio_filtre_avg(j+3)+a_2*Ratio_filtre_avg(j+2)+a_1*Ratio_filtre_avg(j+1) +...
    +a0*Ratio_filtre_avg(j) +a1*Ratio_filtre_avg(j-1) +a2*Ratio_filtre_avg(j-
2)+a3*Ratio_filtre_avg(j-3)+a4*Ratio(j-4);
end%for

Ratio_final = nonzeros(Ratio_final);
Hf_final = Hf_filtre_avg(5:length(Hf_filtre_avg)-4);

figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1]);
plot(Hf_final,Ratio_final,'.');
set(gca,'FontSize',18);
xlabel('Total Flame Height(mm)');
ylabel('Tip Ratio');
grid on;
ylim([0 max(Ratio_filtre)]);
xlim([min(Hf_filtre*mm_pix) max(Hf_filtre*mm_pix)]);
title('Données filtrées');

%}
%{
figure
k = 1;
inc = 500;

```

```

for i=1:length(Ratio_slope')
    if rem(i,inc) == 0
        Hf_seg = (Hf_slope((k-1)*inc+1:(k)*inc))*mm_pix;
        Ratio_seg = Ratio_slope((k-1)*inc+1:(k)*inc);
        CU(k,:) = polyfit(Hf_seg,Ratio_seg',1);
        plot(Hf_seg,CU(k,1)*Hf_seg+CU(k,2));
        k = k+1;
    end%if
end%for
%}

```

**Code 4 : Fonction servant à la binarisation des images et à la caractérisation de la flamme**

```

function [Ht,Wt,Ratio,Hf] = H_flamme_v13(filename,image_no,int,nom_rep,mm_pix, Wfd)

cd(nom_rep);

[X,map] = imread(filename,image_no);

h = length(X(1,:,:));
W = length(X(:,1,:));

R = X(:,:,1);
G = X(:,:,2);
B = X(:,:,3);

%Voir formule fonction matlab rgb2gray
gray = 0.2989 * R + 0.5870 * G + 0.1140 * B;

```

```

%-----Binarisation-----%
%Tous les pixel avec une valeur (2^10)*bin_lim deviennent = 0 les autres
%deviennent = 1

%bin_lim_flamme = 0.15;
%bin_lim_flamme = 0.2;
bin_lim_flamme = 0.3;

bin_gray_flamme = gray;
bin_gray_flamme(bin_gray_flamme<= 1024*bin_lim_flamme)= 0;
bin_gray_flamme(bin_gray_flamme> 1024*bin_lim_flamme)= 1;

bin_lim_core = 0.9;
bin_gray_core = gray;
bin_gray_core(bin_gray_core<= 1024*bin_lim_core)= 0;
bin_gray_core(bin_gray_core> 1024*bin_lim_core)= 1;

%-----%
%trouve la section ayant la plus grande superficie

%Pour la flamme

conn_BG_f = bwconncomp(bin_gray_flamme,8); %find connected components in binary
image

L = 0;
I = 0;

for i=1:length(conn_BG_f.PixelIdxList(:))
    if length(conn_BG_f.PixelIdxList{i}) > L

```

```

        L = length(conn_BG_f.PixelIdxList{i});
        I = i;
    end%if
end%for

%pour le core

conn_BG_c = bwconncomp(bin_gray_core,8);

M = 0;
J = 0;

for i=1:length(conn_BG_c.PixelIdxList(:))
    if length(conn_BG_c.PixelIdxList{i}) > M
        M = length(conn_BG_c.PixelIdxList{i});
        J = i;
    end%if
end%for

%-----stats flamme-----%

flamme = zeros(W,h);
flamme(conn_BG_f.PixelIdxList{I}(:)) = 1;

stats1 = regionprops(flamme);

%Trouve le centre géométrique de la flamme
Centroide = stats1.Centroid;

%For example, a 2-D bounding box with value [5.5 8.5 11 14] indicates that the (x,y)

```

%coordinate of the top-left corner of the box is (5.5, 8.5), the horizontal width of the box  
 %is 11 pixels, and the vertical height of the box is 14 pixels.

```
stats2 = regionprops(flamme, 'BoundingBox');
```

```
%Trouve la largeur de la flamme
```

```
width = stats2.BoundingBox(3);
```

```
%Trouve la hauteur de la flamme
```

```
Hf = stats2.BoundingBox(4);
```

```
%Trouve la largeur du flame tip
```

```
flame_tip_width = 0.4*width;
```

```
%Trouve les indices de tous les pixels dans la flamme
```

```
for i=1:length(conn_BG_f.PixelIdxList{I})
```

```
    m(i) = floor((conn_BG_f.PixelIdxList{I}(i)/W));
```

```
    l(i) = rem(conn_BG_f.PixelIdxList{I}(i),W);
```

```
end%for
```

```
%Place en ordre croissant les indices verticaux de tous les pixels dans la flamme
```

```
[N,P] = sort(W-l);
```

```
hauteur = flip(N);
```

```
%Liste associée des indices horizontaux dans la flamme
```

```
limx = flip(m(P));
```

```
%-----Stats core-----%
```

```
core = zeros(W,h);
```

```
core(conn_BG_c.PixelIdxList{J}(:)) = 1;
```

```

stats1 = regionprops(core);
%Trouve le centre géométrique du flame core
Centroide_c = stats1.Centroid;

%Trouve les indices de tous les pixels dans le core
for i=1:length(conn_BG_f.PixelIdxList{I})
    n(i) = floor((conn_BG_f.PixelIdxList{I}(i)/W));
    p(i) = rem(conn_BG_f.PixelIdxList{I}(i),W);
end%for

%-----Trouve la largeur de la flamme pour chaque indice vertical-----%

k=1;
q=1;
j=1;

while j < length(hauteur)
    valeur = hauteur(j);
    k = 1;
    while hauteur(j) == valeur && j <= length(hauteur)-1
        bound_x{q}(k) = limx(j);
        k = k+1;
        j = j+1;
    end%while

    H(q) = hauteur(j-1);
    q = q+1;
end%while

```

```

for i = 1:length(bound_x)
    largeur(i) = max(bound_x{i}) - min(bound_x{i}) + 1;
end%for
%}
%-----Trouve la hauteur de la flamme lorsqu'on est centré sur le core-----%

pos_tip_x = round(Centroide_c(1)); %position du tip en x
slice_centroide = find(m==pos_tip_x);
pos_tip_y = max(W-l(slice_centroide)); %position du tip en x
start = find(H == pos_tip_y);
%-----Détermination de la largeur et de la hauteur du flame tip-----%
i=start;
while largeur(i) <= flame_tip_width
    i = i+1;
end

ind_H = i;
Wt = largeur(i-1);
Ht = H(start)- H(i-1);
Ratio = Ht/Wt;
%trace le contour de la flamme et du core. * indique le centroïde du core

BD_f = bwboundaries(flamme); %trace region boundary in binary image
BD_f = cell2mat(BD_f);
BD_f(:,1) = W-BD_f(:,1);

BD_c = bwboundaries(core);
BD_c = cell2mat(BD_c);
BD_c(:,1) = W-BD_c(:,1);

```



%On veut inclure dans la figure seulement les images ayant un index énuméré dans le array  
int

```
if any(int(:) == image_no)
```

```
    %À activer pour voir les figures individuellement
```

```
    %{
```

```
    if rem(find(int == image_no),3) == 0
```

```
        subplot(1,3,3)
```

```
        set(gca, 'Position', [0.57 0.3 0.5 0.5]);%[left bottom width height]
```

```
    else subplot(1,3,rem(find(int == image_no),3));
```

```
        set(gca, 'Position', [-0.1+(rem(find(int == image_no),3)-1)*0.335 0.3 0.5 0.5]);%[left  
bottom width height]
```

```
    end%if
```

```
    pcolor(flipud(gray));
```

```
    axis image
```

```
    shading flat
```

```
    hold on;
```

```
    grid on;
```

```
    set(gca,'FontSize',14);
```

```
    colorbar;
```

```
    g1 = scatter(BD_f(:,2),BD_f(:,1),5,'r');
```

```
    g2 = scatter(BD_c(:,2),BD_c(:,1),5,'b');
```

```
    g3 = scatter(Centroide_c(1),W-Centroide_c(2),'*k');
```

```
    line([Centroide_c(1),Centroide_c(1)], [1,W], 'Color', 'r');
```

```
    g4 = line([1,length(bin_gray_core(1,:))], [H(i-1),H(i-1)], 'Color', 'g');
```

```
    legend([g1 g2 g3 g4], 'flamme', 'core', 'centroïde core', 'limite flame tip');
```

```
    title(['Image no. ' num2str(image_no) ', hauteur flamme = ' num2str(Hf*mm_pix) 'mm'])
```

```

%}
%Film

%les trois images dont l'index est énuméré dans int seront incluses dans le film
film = figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1],'visible','off'); %mettre à on si on
veut voir la figure
pcolor(flipud(gray));
axis image
shading flat
hold on;
grid on;
set(gca,'FontSize',14);
colorbar;
g1 = scatter(BD_f(:,2),BD_f(:,1),5,'r');
g2 = scatter(BD_c(:,2),BD_c(:,1),5,'b');
g3 = scatter(Centroide_c(1),W-Centroide_c(2),'*k');
line([Centroide_c(1),Centroide_c(1)], [1,W], 'Color', 'r');
g4 = line([1,length(bin_gray_core(1,:))], [H(i-1),H(i-1)], 'Color', 'g');
legend([g1 g2 g3 g4],'flamme','core','centroïde core','limite flame tip');
title(['Image no. ' num2str(image_no) ', hauteur flamme = ' num2str(Hf*mm_pix) 'mm'])

fig = get(groot,'CurrentFigure');
writeVideo(Wfd,getframe(fig));
close(fig);

end %if
%}
end %function

```

# **ANNEXE III** **FACTEURS DE CONTRIBUTION AU POUVOIR SUITANT DES** **GROUPEMENTS FONCTIONNELS**

Tableau-A III-1 Facteurs de contribution au pouvoir suitant (exprimés en unité d'UI) des groupements fonctionnels constituant les molécules oxygénées mélangées au MS5. Les numéros (*j*) et les facteurs de contribution (*C<sub>j</sub>*) sont tirés de Lemaire, Le Corre & Nakouri (2021) à l'exception de [1].

<i>j</i> , Numéro du groupement	Groupement Fonctionnel	<i>C<sub>j</sub></i> , Facteur de contribution du groupement en UI
<b>Groupements non-oxygénés</b>		
1	[C-(C)(H)3]	-1,780
2	[C-(C)2(H)2]	0,795
3	[C-(C)3(H)]	6,065
4	[C-(C)4]	9,331
39	[C-(CB)(H)3]	-23,407
37	[C-(CB)(C)(H)2]	-14,912
89	[C-(CF)(H)3]	2,076
J1 [1]	[C-(CF)(C)(H)2]	15,128
36	[CB-(C)]	38,077
33	[CB-(H)]	3,823
91	[CF-(H)]	-0,695
<b>Groupements mono-oxygénés</b>		
9	[C-(CO)(H)3]	-1,780
10	[C-(CO)(C)(H)2]	0,600
12	[C-(O)(H)3]	-0,619
13	[C-(O)(C)(H)2]	1,946
14	[C-(O)(C)2(H)]	4,648
J2 [1]	[C-(O)(CF)(H)2]	9,898
90	[CF-(O)(C)]	1,045
93	[CF-(O)(H)]	-0,551
21	[O-(C)(H)]	-3,550
22	[O-(C)2]	-4,445
92	[O-(CF)2]	-0,702
<b>Groupements di-oxygénés</b>		
25	[CO-(O)(C)]	-0,610
27	[O-(CO)(H)]	-6,275
28	[O-(CO)(C)]	-3,741

[1] *C<sub>j</sub>* déterminés dans le cadre de ce travail.



## ANNEXE IV

### SMOKE POINT ET OESI DES MOLÉCULES ET MÉLANGES TESTÉS

Tableau-A IV-1 Résultats obtenus pour les substances pures et les carburants modèles du kérosène

Carburant testé	MW (g/mol)	SP par SP-RG	OESI
Toluène	92.1	$6.5 \pm 0.02$	$37.1 \pm 3.1$
Isooctane	114.2	$42.4 \pm 0.4$	$13.0 \pm 0.9$
Décaline	138.3	$23.0 \pm 0.2$	$20.4 \pm 1.5$
S1	132.5	$16.4 \pm 0.1$	$25.3 \pm 2.0$
S2	135.7	$25.9 \pm 0.2$	$18.8 \pm 1.4$
S3	142.7	$25.4 \pm 0.4$	$19.6 \pm 1.5$
S4	148.6	$24.8 \pm 0.1$	$20.5 \pm 1.5$
S5	138.7	$25.5 \pm 0.6$	$19.3 \pm 1.5$
MS5	171.8	$24.1 \pm 0.1$	$23.3 \pm 1.8$

Tableau-A IV-2 Résultats obtenus pour les mélanges MS5/composés oxygénés

Mélange	MW (g/mol)	SP par SP-RG	OESI
10/90% (v/v) Éthanol/MS5	133.7	27.2 ± 0.2	17.6 ± 1.3
20/80% (v/v) Éthanol/MS5	109.6	30.5 ± 0.2	14.3 ± 1.0
40/60% (v/v) Éthanol/MS5	80.9	38.2 ± 1.3	10.7 ± 0.8
10/90% (v/v) Butanol/MS5	150.6	27.9 ± 0.4	18.9 ± 1.4
20/80% (v/v) Butanol/MS5	134.2	31.1 ± 0.8	16.2 ± 1.2
40/60% (v/v) Butanol/MS5	110.7	36.8 ± 0.2	12.9 ± 0.9
10/90% (v/v) Pentanol/MS5	155.9	27.6 ± 0.1	19.5 ± 1.4
20/80% (v/v) Pentanol/MS5	142.9	31.5 ± 0.9	16.7 ± 1.2
40/60% (v/v) Pentanol/MS5	122.9	36.7 ± 0.4	13.7 ± 1.0
10/90% (v/v) HM/MS5	165.7	27.6 ± 0.3	20.1 ± 1.5
20/80% (v/v) HM/MS5	160.1	32.1 ± 0.5	17.4 ± 1.3
40/60% (v/v) HM/MS5	150.6	40.6 ± 0.3	14.0 ± 1.0
10/90% (v/v) BB/MS5	168.1	24.6 ± 0.4	22.1 ± 1.7
20/80% (v/v) BB/MS5	164.7	27.3 ± 0.4	19.8 ± 1.5
40/60% (v/v) BB/MS5	158.6	35.9 ± 0.4	15.6 ± 1.1
10/90% (v/v) OM/MS5	170.1	27.5 ± 0.9	20.6 ± 1.6
20/80% (v/v) OM/MS5	168.5	31.6 ± 0.8	18.3 ± 1.4
40/60% (v/v) OM/MS5	165.6	39.0 ± 0.4	15.4 ± 1.1
10/90% (v/v) 2EF/MS5	157.1	24.4 ± 0.4	21.2 ± 1.6
20/80% (v/v) 2EF/MS5	145.2	22.6 ± 0.4	20.7 ± 1.6
40/60% (v/v) 2EF/MS5	127.0	22.6 ± 0.5	18.1 ± 1.4
10/90% (v/v) AF/MS5	155.1	28.5 ± 0.4	18.4 ± 1.4
20/80% (v/v) AF/MS5	142.5	28.5 ± 0.4	16.8 ± 1.2
40/60% (v/v) AF/MS5	124.8	28.6 ± 0.2	14.4 ± 1.0
10/90% (v/v) ATHF/MS5	157.3	27.9 ± 0.5	19.1 ± 1.4
20/80% (v/v) ATHF/MS5	146.0	31.7 ± 0.5	16.2 ± 1.2
40/60% (v/v) ATHF/MS5	129.2	37.5 ± 1.1	13.0 ± 1.9
10/90% (v/v) FF/MS5	154.0	24.6 ± 0.4	20.2 ± 1.5
20/80% (v/v) FF/MS5	140.9	26.5 ± 0.5	17.3 ± 1.3
40/60% (v/v) FF/MS5	122.7	27.0 ± 0.3	14.4 ± 1.0

## LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Aikawa, K., Sakurai, T., & Jetter, J. (2010). Development of a Predictive Model for Gasoline Vehicle Particulate Matter Emissions. *SAE International Journal of Fuel and Lubricants*, 3 (2), 610-622.
- Aksit, I.M., & Moss, J.B. (2005). Model fuels to reproduce the sooting behaviour of aviation kerosene. *Fuel*, 84 (2005), 239-245.
- Alloprof. (2021). La photosynthèse et la respiration cellulaire. Repéré le 20 septembre 2021 à <https://www.alloprof.qc.ca/fr/eleves/bv/sciences/la-photosynthese-et-la-respiration-cellulaire-s1246>
- Ashmore, M.R. (2002). Effects of oxidants at the whole plant and community level. *Air Pollution and Plant Life* (2<sup>nd</sup> ed.), England: John Wiley & Sons, 89-118.
- ASTM International (2015). Standard Test Method for Smoke Point of Kerosene and Aviation Turbine Fuel. Norme ASTM D1322. West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials International.
- Barrera-Arellano, D., Badan-Ribeiro, A.P., & Serna-Salvidar, S.O. (2019). *Corn: Chemistry and Technology* (3<sup>rd</sup> ed.). USA: Elsevier.
- Barrientos, E.J., Lapuerta, M., & Boehman, A.L. (2013). Group additivity in soot formation for the example of C-5 oxygenated hydrocarbon fuels. *Combustion and Flame*, 160, 1484-1498.
- Barrientos, E.J. (2014). Impact of oxygenated fuels on sooting tendency and soot oxidative reactivity with application biofuels (Mémoire de thèse de doctorat, The Pennsylvania State University, États-Unis).
- Barrientos, E.J., Anderson, J.E., Maricq, M.M., & Boehman, A.L. (2016). Particulate matter indices using fuel Smoke Point for vehicle emissions with gasoline, ethanol blends, and butanol blends. *Combustion and Flame* 167, 308–319.
- Benson, S.W. (1976). *Thermochemical Kinetics* (2<sup>nd</sup> ed.). England: John Wiley & Sons.
- Benson, S.W., & Buss, J.H. (1958). Additivity rules for the estimation of molecular properties. *The Journal of Chemical Physics*, 29, 546-572.
- Bergthorson, J.M., & Thomson, M.J. (2015). A review of the combustion and emissions properties of advanced transportation biofuels and their impact on existing and future engines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42 (2015), 1393-1417.

- Blevins, L.G., Fletcher, R.A., Benner, W.H. Jr., Steele, E.B., & Mulholland, G.W. (2002). The Existence of Young Soot in the Exhaust of Inverse Diffusion Flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 29 (2002), 2325-2333.
- Boningari, T., & Smirniotis, P.G. (2016). Impact of nitrogen oxides on the environment and human health: Mn-based materials for the NO<sub>x</sub> abatement. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 13 (2016), 133-141.
- Bozzelli, J.W., & Dean, A.M. (1993). Hydrocarbon Radical Reactions with O<sub>2</sub>: Comparison of Allyl, Formyl, and Vinyl to Ethyl. *The Journal of Physical Chemistry*, 97 (17), 4427-4441.
- BP. (2019). Bp Statistical Review of World Energy 2019 | 68<sup>th</sup> edition. Repéré à <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-full-report.pdf>
- BP. (2021). Bp Statistical Review of World Energy 2021 | 70<sup>th</sup> edition. Repéré à <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2021-full-report.pdf>
- Bruno, A., de Lisio, C., Minutolo, P., & D'Alessio, A. (2007). Evidence of fluorescent carbon nanoparticles produced in premixed flames by time-resolved fluorescence polarization anisotropy. *Combustion and Flame*, 151 (2007), 472-481.
- Calcote, H.F. (1981). Mechanisms of soot nucleation in flames – A critical review. *Combustion and Flame*, 42. 215-242.
- Calcote, H.F., & Manos, D.M. (1983). Effect of Molecular Structure on Incipient Soot Formation. *Combustion and Flame*, 49, 289-304.
- Cardone, M., Prati, M.V., Rocco, V., Seggiani, M., Senatore, A., & Vitoloi, S. (2002). Brassica carinata as an alternative oil crop for the production of biodiesel in Italy: engine performance and regulated and unregulated exhaust emissions. *Environmental Science and Technology*, 36 (21), 4656-4662.
- Castaldi, M.J., Marinov, N.M., Mellius, C.F., Huang, J., Senkan, S.M., Pitz, W.J., & Westbrook, C.K. (1996). Experimental and Modeling Investigation of Aromatic and Polyaromatic Hydrocarbon Formation in a Premixed Ethylene Flame. *Proceedings of the Combustion Institute*, 26 (1), 693-702.
- ChemEurope. (2021). Heat of combustion. Repéré le 19 décembre 2021 à [https://www.chemurope.com/en/encyclopedia/Heat\\_of\\_combustion.html](https://www.chemurope.com/en/encyclopedia/Heat_of_combustion.html)
- Chen, G., Shen, Y., Zhang, Q., Yao, M., Zheng, Z., & Liu, H. (2013). Experimental study on combustion and emission characteristics of a diesel engine fueled with 2,5-dimethylfuran - diesel, n-butanol – diesel, and gasoline – diesel blends. *Energy*, 54, 333-342.



- Chen, H.X., & Dobbins, R.A. (2000). Crystallogenes of Particles Formed in Hydrocarbon Combustion. *Combustion Science and Technology*, 159 (1), 109-128.
- Chevron Products Company. (2007). Aviation Fuels Technical Review. (Rapport FTR-3). Repéré à <https://www.chevron.com/-/media/chevron/operations/documents/aviation-tech-review.pdf>
- Clarke, A.E., Hunter, T.G., & Garner, F.H. (1946). The tendency to smoke of organic substances on burning, part 1. *Journal of the Institution of Petroleum Technology*, 32, 627-642.
- Commodo, M., Tessitore, G., De Falco, G., Bruno, A., Minutolo, P., & D'Anna, A. (2015). Further details on particle inception and growth in premixed flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35 (2015), 1795-1802.
- Conturso, M., Sirignano, M., & D'Anna, A. (2016). Effect of furanic biofuels on particles formation in premixed ethylene-air flames: An experimental study. *Fuel*, 175 (2016), 137-145.
- Crossley, S.P., Alvarez, W.E., & Resasco, D.E. (2008). Novel Micropyrolysis index (MPI) to estimate the sooting tendency of fuels. *Energy and Fuels*, 22, 2455-2464.
- Curtis, G. (2006). *The Cave Painters: Probing the Mysteries of the World's First Artists*. Knopf, New York, NY, 2006.
- D'Anna, A., Rolando, A., Allouis, C., Minutolo, P., & D'Alessio, A. (2005). Nano-organic carbon and soot particle measurements in a laminar ethylene diffusion flame. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30 (1), 1449-1456.
- Das, D.D., McEnally, C.S., & Pfefferle, L.D. (2015). Sooting tendencies of unsaturated esters in nonpremixed flames. *Combustion and Flame* 162(4), 1489-1497.
- Dooley, S., Won, S.H., Heyne, J., Farouk, T.I., Ju, Y., Dryer, F.L., Kumar, K., Hui, X., Sung, C.-J., Wang, H., Oehlschlaeger, M.A., Iyer, V., Iyer, S., Litzinger, T.A., Santoro, R.J., Malewicki, T., & Brezinsky, K. (2012). The experimental evaluation of a methodology for surrogate fuel formulation to emulate gas phase combustion kinetic phenomena. *Combustion and Flame*, 159 (2012), 1444-1466.
- Eddings, E.G., Yan, S., Ciro, W., & Sarofim, A.F. (2005). Formulation of a surrogate for the simulation of jet fuel pool fires. *Combustion Science and Technology*, 177 (2005), 715-739.
- Edge, P., Gharebaghi, M., Irons, R., Porter, R., Porter, R.T.J., Pourkashanian, M., Smith, D., Stephenson, P., & Williams, A. (2011). Combustion modelling opportunities and challenges for oxy-coal carbon capture technology. *Chemical Engineering Research and Design*, 89 (2011), 1470-1493.

- Edwards, T. (2017). Reference Jet Fuels for Combustion Testing. USA: American Institute of Aeronautics and Astronautics. Repéré au [https://www.caafi.org/news/pdf/Edwards\\_AIAA-2017-0146\\_Reference\\_Jet\\_Fuels.pdf](https://www.caafi.org/news/pdf/Edwards_AIAA-2017-0146_Reference_Jet_Fuels.pdf)
- Environmental Protection Agency. (2002). A comprehensive analysis of biodiesel impacts on exhaust emissions. Draft Technical Report EPA420-P-02-001.
- Federal Aviation Administration. (2020). Air Traffic By the Numbers. USA: Office of Performance Analysis, Air Traffic Organization (ATO) of the Federal Aviation Administration (FAA). Repéré au [https://www.faa.gov/air\\_traffic/by\\_the\\_numbers/media/Air\\_Traffic\\_by\\_the\\_Numbers\\_2020.pdf](https://www.faa.gov/air_traffic/by_the_numbers/media/Air_Traffic_by_the_Numbers_2020.pdf)
- Foong, T.M., Morganti, K.J., Brear, M.J., da Silva, G., Yang, Y., & Dryer, F.L. (2014). The octane numbers of ethanol blended with gasoline and its surrogates. *Fuel*, 115, 727-739.
- Frenklach, M., Clary, D.W., Gardiner, W.C.Jr., & Stein, S.E. (1984). Detailed Kinetic Modeling of Soot Formation in Shock-Tube Pyrolysis of Acetylene. *Proceedings of the Combustion Institute*, 20 (1984), 887-901.
- Frenklach, M., Clary, D.W., Gardiner, W.C.Jr., & Stein, S.E. (1986). Effect of fuel structure on pathways to soot. *Symposium (International) on Combustion / The Combustion Institute*, 21 (1), 1067-1076.
- Frenklach, M. (2002). Reaction mechanism of soot formation in flames. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4 (2002), 2028-2037.
- Gautam, M., & Martin II, D.W. (2000). Combustion characteristics of higher-alcohol/gasoline blends. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy*, 214, 497-511.
- Gervais, S. (2019). MAT350: Probabilités et statistiques. École de technologie supérieure.
- Gill, R.J., & Olson, D.B. (1984). Estimation of Soot Thresholds for Fuel Mixtures. *Combustion Science and Technology*, 40 (5-6), 307-315.
- Glassman, I. (1996). *Combustion* (3<sup>rd</sup> ed.). USA: Academic Press.
- Glassman, I., & Yetter, R.A. (2008). *Combustion* (4<sup>th</sup> ed.). USA: Elsevier.
- Graziano, B., Ottenwälder, D., Manderfeld, D., Pischinger, S., & Grünefeld, G. (2018). Advanced Methodology for the Detection of Smoke Point Heights in Hydrocarbon Flames. *Energy Fuels*, 32 (2018), 3908-3919.

- Grotheer, H.H., Hoffman, K., Wolf, K., Kanjarkar, S., Wahl, C., & Aigner, M. (2009). Study of carbonaceous nanoparticles in premixed C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-air flames and behind spark ignition engine. *Combustion and Flame*, 156 (2009), 791-800.
- Hansen, J., & Nazarenko, L. (2004). Soot climate forcing via snow and ice albedos. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101 (2), 423-428.
- Haynes, W.M. (2011). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (92<sup>nd</sup> ed.). USA: CRC Press.
- Heywood, J.B. (2018). *Internal combustion engine fundamentals* (2<sup>nd</sup> ed.). USA: McGraw-Hill.
- Honnet, S., Seshadri, K., Niemann, U., & Peters, N. (2009). A surrogate fuel for kerosene. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32 (2009), 485-492.
- Horvath, H. (1993). Atmospheric light absorption – A review. *Atmospheric Environment*, 27 (3), 293-317.
- Jancovici, J.-M. (2007). Quels sont les gaz à effet de serre? Repéré le 22 avril 2021 à <https://jancovici.com/changement-climatique/gaz-a-effet-de-serre-et-cycle-du-carbone/quels-sont-les-gaz-a-effet-de-serre-quels-sont-leurs-contribution-a-leffet-de-serre/>
- Johnson, A.W. (1998). *Invitation to Organic Chemistry* (1<sup>st</sup> ed.). USA: Jones & Bartlett Learning.
- Kay, A., & Grätzel, M. (1996). Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 44 (1), 99-117.
- Kent, J.H., & Wagner, H.G. (1984). Why do diffusion flames emit smoke? *Combustion Science and Technology*, 41 (5-6), 245-269.
- Kewley, J., & Jackson, J.S. (1927). The burning of mineral oils in wick-fed lamps. *Journal of the Institute of Petroleum Technologists*, 13, 364-382.
- Kim, D., Martz, J., & Violi, A. (2014). A surrogate for emulating the physical and chemical properties of conventional jet fuel. *Combustion and Flame*, 161 (2014), 1489-1498.
- Knothe, G., Sharp, C.A., & Ryan, T.W. (2006). Exhaust Emissions of Biodiesel, Petrodiesel, Neat Methyl Esters, and Alkanes in a New Technology Engine. *Energy Fuels*, 20 (1), 403-408.
- Kohse-Höinghaus, K., Osswald, P., Cool, T.A., Kasper, T., Hansen, N., Qi, F., Westbrook, C.K., & Westmoreland, P.R. (2010). Biofuel combustion chemistry: from ethanol to biodiesel. *Angewandte Chemie International Edition*, 49 (21), 3572-3597.
- Köylü, Ü. Ö., Faeth, G.M., Farias, T.L., & Carvalho, M.G. (1995). Fractal and projected structure properties of soot aggregates. *Combustion and Flame*, 100 (4), 621-633.

- Lapuerta, M., Armas, O., & Rodriguez-Fernandez, J. (2008). Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 198–223.
- Lavoie, G.A., Heywood, J.B., & Keck, J.C. (1970). Experimental and theoretical study of nitric oxide formation in Internal combustion engines. *Combustion Science and Technology*, 1 (4), 313-326.
- Lemaire, R. (2008). Étude de l'impact de la combustion de différents types de carburants sur les caractéristiques physico-chimiques des particules de suie par couplage de l'incandescence et de la fluorescence induites par laser. (Thèse de doctorat, Université de Lille I, Lille, France).
- Lemaire, R., Faccinnetto, A., Therssen, E., Ziskind, M., Focsa, C., & Desgroux, P. (2009). Experimental comparison of soot formation in turbulent flames of Diesel and surrogate Diesel fuels. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32 (1), 737-744.
- Lemaire, R., Therssen, E., Pauwels, J.F., & Desgroux, P. (2009). Experimental comparison of soot formation in turbulent flames of kerosene and surrogate fuels. In *Combustion generated fine carbonaceous particles: proceedings of an international workshop held in Villa Orlandi, Anacapri, May 13-16, 2007*. Karlsruhe: KIT Scientific Publishing, 619-636.
- Lemaire, R., Therssen, E., Desgroux, P. (2010). Effect of ethanol addition in gasoline and gasoline-surrogate on soot formation in turbulent spray flames. *Fuel*, 89 (12), 3952-3959.
- Lemaire, R., Bejaoui, S., & Therssen, E. (2013). Study of soot formation during the combustion of Diesel, rapeseed methyl ester and their surrogates in turbulent spray flames. *Fuel*, 107, 147-161.
- Lemaire, R., Lapalme, D., et Seers, P. (2015). 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 (2015), 3140-3155.
- 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 (2019), 1172-1183.
- Lemaire, R., Le Corre, G., & Nakouri, M. (2021). Predicting the propensity to soot of hydrocarbons and oxygenated molecules by means of structural group contribution factors derived from the processing of unified sooting indexes. *Fuel*, 302 (2021), 121104.
- Lenhert, D. B., Miller, D. L., Cernansky, N. P., & Owens, K. G. (2009). The oxidation of a gasoline surrogate in the negative temperature coefficient region. *Combustion and Flame*, 156(3), 549-564.
- Leung, D.Y.C., Luo, Y., & Chan, T.L. (2006). Optimization of Exhaust Emissions of a Diesel Engine Fueled with Biodiesel. *Energy & Fuels*, 20 (3), 1015-1023.

- Levine, I.N. (1991). *Quantum Chemistry* (4th ed.). USA: Prentice Hall, 559-560.
- Li, L., & Sunderland, P.B. (2012). An improved method of smoke point normalization. *Combustion Science and Technology*, 184 (2012), 823-841.
- Lighty, J.S., Veranth, J.M., & Sarofim, A.F. (2000). Combustion Aerosols: Factors Governing Their Size and Composition and Implications to Human Health. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 50 (9), 1565-1618.
- Lin, Y., & Tanaka, S. (2006). Ethanol fermentation from biomass resources: current state and prospects. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 69, 627-642.
- Liu, D., Togbé, C., Tran, L. S., Felsmann, D., Oßwald, P., Nau, P., Koppmann, J., Lachner, A., Glaude, P.-A., Sirhean, B., Fournet, R., Battin-Leclerc, F. & Kohse-Höinghaus, K. (2014). Combustion chemistry and flame structure of furan group biofuels using molecular-beam mass spectrometry and gas chromatography—Part I: Furan. *Combustion and Flame*, 161(3), 748-765.
- Liu, F., Guo, H., Smallwood, G.J., & Gülder, Ö.L. (2003). Numerical modelling of soot formation and oxidation in laminar coflow non-smoking and smoking ethylene diffusion flames. *Combustion Theory and Modeling*, 7 (2003), 301-315.
- Liu, H., Zhang, P., Liu, X., Chen, B., Geng, C., Li, B., Wang, H., Li, Z., & Yao, M. (2018). Laser diagnostic and chemical kinetic analysis of PAHs and soot in co-flow partially premixed flames using diesel surrogate and oxygenated additives of n-butanol and DMF. *Combustion and Flame*, 188 (2018), 129-141.
- Maples, R.E. (2000). *Petroleum Refinery Process Economics* (2<sup>nd</sup> ed.). USA: PennWell.
- Marinov, N.M., Pitz, W.J., Westbrook, C.K., Castaldi, M.J., & Senkan, S.M. (1996). Modeling of Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in Premixed Methane and Ethane Flames. *Combustion Science and Technology*, 116 (1996), 117-211.
- McEnally, C.S., Ciuparu, D.M., & Pfefferle, L.D. (2003). Experimental study of fuel decomposition and hydrocarbon growth processes for practical fuel components: heptane. *Combustion and Flame*, 134 (2003), 339-353.
- McEnally, C.S., Pfefferle, L.D., Atakan, B., & Kohse-Höinghaus, K. (2006). Studies of aromatic 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*, 4, 210-222.

- McEnally, C.S., & Pfefferle, L.D. (2011). Sooting Tendencies of Oxygenated Hydrocarbons in Laboratory-Scale Flames. *Environmental Science & Technology*, 45, 2498-2503.
- Michelsen, H.A. (2017). Probing soot formation, chemical and physical evolution, and oxidation: A review of in situ diagnostic techniques and needs. *Proceedings of the Combustion Institute*, 36 (1), 717-735.
- 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.
- Miller, J.A., Pilling, M.J., & Troe, J. (2005). Unravelling combustion mechanisms through a quantitative understanding of elementary reactions. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30 (1), 43-88.
- Miller, J.A., & Klippenstein, S.J. (2003). The Recombination of Propargyl Radicals and Other Reactions on a  $C_6H_6$  Potential. *The Journal of Physical Chemistry*, 107 (39), 7783-7799.
- 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 Institute of Petroleum Technologists*, 17, 102-120.
- Moss, J.T., Berkowitz, A.M., Oehlschlaeger, M.A., Biet, J., Glaude, P.-A., & Battin-Leclerc, F. (2008). An Experimental and Kinetic Modeling Study of the Oxidation of the Four Isomers of Butanol. *The Journal of Physical Chemistry*, 112 (43), 10843-10855.
- Nakouri, M. (2020). Contribution à l'analyse de la propension à former des suies de différents carburants oxygénés par mesures de Smoke Point. (Mémoire de maîtrise, École de technologie supérieure, Montréal, Canada).
- Nigam, P.S., & Singh, A. (2011). Production of liquid biofuels from renewable resources. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37 (1), 52-68.
- 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.
- Pabst, M.A., Letofsky-Pabst, I., Bock, E., Moser, M., Dorfer, L., Egarter-Vigl, E., & Hofer, F. (2009). The tattoos of the Tyrolean Iceman: a light microscopical, ultrastructural and element analytical study. *Journal of archaeological science*, 36 (2009), 2335-2341.
- Pepiot-Desjardins, P., Pitsch, H., Malhotra, R., Kirby, S.R., & Boehman, A.L. (2008). Structural group analysis for soot reduction tendency of oxygenated fuels. *Combustion and Flame*, 154 (2008), 191-205.
- Ragland, K.W., & Bryden, K.M. (2011). *Combustion engineering* (2<sup>nd</sup> ed.). USA: CRC Press.

- 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, 565-608.
- Roman-Leshkov, Y., Barrett, C.J., Liu, Z.Y., & Dumesic, J.A. (2007). Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. *Nature*, 447, 982-985.
- Rubio-Gomez, G., Corral-Gomez, L., Soriano, J.A., Gomez, A., & Castillo-Garcia, F.J. (2019). Vision based algorithm for automated determination of smoke point of diesel blends. *Fuel*, 235 (2019), 595-602.
- Russo, C., D'Anna, A., Ciajolo, A., & Sirignano, M. (2016). Analysis of the chemical features of particles generated from ethylene and ethylene/2,5 dimethyl furan flames. *Combustion and Flame*, 167 (2016), 268-273.
- Schalla, R.L., & McDonald, G.E. (1953). Variation in smoking tendency among hydrocarbons of low molecular weight. *Industrial and Engineering Chemistry*, 45, 1497-1500.
- Service, R.F. (2008). Study fingers soot as a major player in global warming. *Science*, 319 (5871), 1745.
- Services Cantonaux de l'Énergie et de l'Environnement. (2021). Les principaux polluants des gaz d'échappement des véhicules à moteur. Repéré le 22 avril à <https://www.energie-environnement.ch/definitions/204-polluants-du-traffic-motorise>
- Shafer, L., Striebich, R., Gomach, J., & Edwards, T. (2006). Chemical Class Composition of Commercial Jet Fuels and Other Specialty Kerosene Fuels. 14<sup>th</sup> AIAA/AHI Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference, (2006), 7972.
- Shukla, B., Miyoshi, A., & Koshi, M. (2008). Chemical Kinetic Mechanism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Growth and Soot Formation. *Journal of the Combustion Society of Japan*, 50 (151), 8-18.
- Sirignano, M., Collima, A., Commодо, M., Minutolo, P., & D'Anna, A. (2012). Detection of aromatic hydrocarbons and incipient particles in an opposed-flow flame of ethylene by spectral and time-resolved laser induced emission spectroscopy. *Combustion and Flame*, 159 (4), 1663-1669.
- Sirignano, M., Conturso, M., & D'Anna, A. (2015). Effect of furans on particle formation in diffusion flames: An experimental and modeling study. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35(1), 525-532.
- Slavinskaya, N.A., & Frank, P. (2009). A modelling study of aromatic soot precursors formation in laminar methane and ethene flames. *Combustion and Flame*, 156 (9), 1705-1722.

- Sperber, M. (2012). *Diffuse Lung Disorders: A Comprehensive Clinical– Radiological Overview* (2<sup>nd</sup> ed.). Germany: Springer Science & Business Media.
- Sudholt, A., Cai, L., Heyne, J., Haas, F.M., Pitsch, H., & Dryer, F.L. (2015). Ignition characteristics of a bio-derived class of saturated and unsaturated furans for engine applications. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35 (2015), 2957-2965.
- T Equipment. (2021). Ohaus EX6202 – Explorer Precision Balance, 6200g Capacity / 0.01 g Readability. Repéré le 6 décembre 2021 à [https://www.tequipment.net/OhausEX6202.html?Source=googleshopping&gclid=EAIaIQobChMljZGf1fvP9AIVCIzICh3g5gnLEAQYA\\_iABEgKaI\\_D\\_BwE](https://www.tequipment.net/OhausEX6202.html?Source=googleshopping&gclid=EAIaIQobChMljZGf1fvP9AIVCIzICh3g5gnLEAQYA_iABEgKaI_D_BwE)
- Thorlabs. (2021). KIM101 - Four-Channel K-Cube Piezo Inertia Motor Controller (Power Supply Sold Separately). Repéré le 28 novembre 2021 à <https://www.thorlabs.com/thorproduct.cfm?partnumber=KIM101>
- Thorlabs. (2021). PIA – Piezo Inertia Actuator, 25 mm Travel, Ø3/8" Mounting Barrel. Repéré le 28 novembre 2021 à <https://www.thorlabs.com/thorproduct.cfm?partnumber=PIA25>
- Togbé, C., Tran, L. S., Liu, D., Felsmann, D., Oßwald, P., Glaude, P. A., Sirjean, B., Fournet, R., Battin-Leclerc, F. & Kohse-Höinghaus, K. (2014). Combustion chemistry and flame structure of furan group biofuels using molecular-beam mass spectrometry and gas chromatography– Part III: 2, 5-Dimethylfuran. *Combustion and Flame*, 161(3), 780-797.
- Tran, L.S., Sirjean, B., Glaude, P.A., Fournet, R., & Battin-Leclerc, F. (2012). Progress in detailed kinetic modeling of the combustion of oxygenated components of biofuels. *Energy*, 43, 4-18.
- Tran, L.S. (2013). Étude de la formation de polluants lors de la combustion de carburants oxygénés (Mémoire de thèse de doctorat, Université de Lorraine, Nancy, France).
- Tran, L. S., Togbé, C., Liu, D., Felsmann, D., Oßwald, P., Glaude, P. A., Fournet, R., Sirjean, B., Battin-Leclerc, F. & Kohse-Höinghaus, K. (2014). Combustion chemistry and flame structure of furan group biofuels using molecular-beam mass spectrometry and gas chromatography– Part II: 2-Methylfuran. *Combustion and Flame*, 161(3), 766- 779.
- Tran, L. S., Sirjean, B., Glaude, P. A., Kohse-Höinghaus, K., & Battin-Leclerc, F. (2015). Influence of substituted furans on the formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35(2), 1735-1743.
- Vonortas, A., & Papayannakos, N. (2014). Comparative analysis of biodiesel versus green diesel. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, 3 (1), 3-23.
- Wang, H. (2011). Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33 (1), 41-67.



- Watson, R.J., Botero, M.L., Ness, C.J., Morgan, N.M., & Kraft, M. (2013). An improved methodology for determining threshold sooting indices from smoke point lamps. *Fuel*, 111 (2013), 120-130.
- Won, S.H., Rock, N., Lim, S.J., Nates, S., Carpenter, D., Emerson, B., Lieuwen, T., Edwards, T., & Dryer, F.L. (2019). Preferential vaporization impacts on lean blow-out of liquid fueled combustors. *Combustion and Flame*, 205 (2019), 295-304.
- Xue, X., Hui, X., Vannorsdall, P., Singh, P., & Sung, C.-J. (2019). The blending effect on the sooting tendencies of alternative/conventional jet fuel blends in non-premixed flames. *Fuel*, 237 (2019), 648-657.
- Yang, Q., Chen, Y., Shi, Y., Burnett, R.T., McGrail, K.M., & Krewski, D. (2003). Associations between ozone and respiratory admissions among children and the elderly in Vancouver, Canada. *Inhalation Toxicology*, 15, 1297-1308.
- Yu, W., Yang, W., Tay, K., & Zhao, F. (2018). An optimization method for formulating model-based jet fuel surrogate by emulating physical, gas phase chemical properties and threshold sooting index (TSI) of real jet fuel under engine relevant conditions. *Combustion and Flame*, 193 (2018), 192-217.
- Zel'dovich, Y.B. (1946). The Oxidation of Nitrogen in Combustion Explosions. *Acta Physicochimica U.S.S.R.*, 21, 577-628.
- Zhang, Q., Chen, G., Zheng, Z., Liu, H., Xu, J., & Yao, M. (2013). Combustion and emissions of 2,5-dimethylfuran addition on a diesel engine with low temperature combustion. *Fuel*, 103, 730-735.
- Zheng, Z., Wang, X., Yue, L., Liu, H. & Yao, M. (2016). Effects of six-carbon alcohols, ethers and ketones with chain or ring molecular structures on diesel low temperature combustion. *Energy Conversion and Management*, 124, 480–491.

