



**HAL**  
open science

# Étude expérimentale et théorique des vitesses de flammes laminaires d'hydrocarbures

Patricia Dirrenberger

► **To cite this version:**

Patricia Dirrenberger. Étude expérimentale et théorique des vitesses de flammes laminaires d'hydrocarbures. Autre. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT: 2014LORR0035. tel-01750738

**HAL Id: tel-01750738**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750738v1>**

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

UNIVERSITE DE LORRAINE – LRGP  
ENSIC – NANCY

# THESE

*Présentée à l'Université de Lorraine*

Ecole Doctorale RP2E : Ressources, Procédés, Produits, Environnement  
Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (UMR 7274 CNRS)

*Pour l'obtention du titre de*

## DOCTEUR de l'Université de Lorraine

**Spécialité : Génie des Procédés et des Produits**

*Par*

**Patricia DIRRENBARGER**

### **Etude expérimentale et théorique des vitesses de flammes laminares d'hydrocarbures**

Soutenue publiquement le 20 mars 2014

*Membres du jury*

---

Rapporteurs :	M <sup>me</sup> A. CESSOU M <sup>me</sup> N. CHAUMEIX	CORIA, Université de Rouen ICARE, Université d'Orléans
Examineurs :	M <sup>me</sup> P. DESGROUX M. P.-A. GLAUDE M. R. BOUNACEUR M <sup>me</sup> F. BATTIN-LECLERC M. A. AMER	PC2A, Université de Lille LRGP, Université de Lorraine LRGP, Université de Lorraine (co-directeur de thèse) LRGP, Université de Lorraine (directrice de thèse) Saudi Aramco Fuel Technology R&D Team



*A la mémoire de ma belle-mère, Dominique Dirrenberger*

*A mon mari, David*

*A mes deux enfants, Elias et Ruben*



Cette thèse a été réalisée au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (UMR 7274 CNRS-Université de Lorraine), dans les locaux de l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy.

Je tiens en tout premier lieu à remercier ma directrice de thèse, Mme Frédérique Battin-Leclerc, Directrice de Recherche au CNRS, ainsi que mon co-directeur de thèse, M. Roda Bounaceur, Ingénieur de Recherche au CNRS. Je les remercie tous deux pour leur soutien, leur disponibilité, leur patience et leurs conseils avisés. Je remercie également M. Pierre-Alexandre Glaude et M. Olivier Herbinet pour toute l'aide qu'ils ont pu m'apporter et pour l'intérêt constant qu'ils ont porté à mon travail.

Je tiens également à remercier le CNRS pour l'aide matérielle apportée au laboratoire, ainsi que Saudi-Aramco et la Région Lorraine qui ont financé les travaux réalisés au cours de cette thèse. Je remercie également l'Université de Lorraine et plus particulièrement l'ENSIC pour l'implication des divers services administratifs et techniques.

J'adresse mes sincères remerciements aux deux directeurs successifs du laboratoire pour leur accueil chaleureux et leur aide dans les problèmes d'ordre administratif : M. Gabriel Wild et M. Laurent Falk.

Ma reconnaissance va également aux membres du jury qui ont accepté cette tâche supplémentaire et qui ont accordé un intérêt certain à ce travail. Merci à Mme Pascale Desgroux d'avoir présidé ce jury de thèse, ainsi qu'à Mmes Nabiha Chaumeix et Armelle Cessou qui ont accepté d'en être les rapporteurs.

Un grand merci également à tous les membres des services du laboratoire (RAID, SIEL, SAFIC,...) qui ont toujours été présents, se rendant disponibles afin de me venir en aide à tout moment. J'associe à mes remerciements tous les permanents, thésards et post-doctorants pour leur sympathie, la transmission de leur expérience, et pour l'ambiance chaleureuse et amicale qu'ils ont su créer durant mes années passées au laboratoire.

Enfin, je remercie l'ensemble des membres de ma famille, et plus particulièrement mon mari, mes enfants et mes parents pour leur soutien et leur patience.



# Table des matières

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES METHODES DE MESURE ET LES VITESSES DE FLAMMES LAMINAIRES D'HYDROCARBURES</b> .....	<b>11</b>
<b>1.1 Les flammes : généralités, chimie et vitesse</b> .....	<b>12</b>
1.1.1 Généralités sur les flammes .....	12
1.1.2 Chimie de l'oxydation des composés organiques à haute température .....	14
1.1.3 Définition de la vitesse de flamme.....	16
1.1.4 Théories des flammes laminaires .....	17
1.1.5 Instabilités des flammes .....	20
<b>1.2 Méthodes de mesure des vitesses de flammes</b> .....	<b>20</b>
1.2.1 Méthodes les plus anciennes .....	21
1.2.2 La méthode en bombe .....	27
1.2.3 La méthode à contre-courant .....	31
1.2.4 La méthode du flux de chaleur.....	35
<b>1.3 Résultats expérimentaux issus de la littérature</b> .....	<b>36</b>
1.3.1 Mesure de vitesses de flammes d'hydrocarbures gazeux .....	36
1.3.2 Mesure de vitesses de flammes d'hydrocarbures liquides .....	57
<b>1.4 Simulations de vitesses de flammes</b> .....	<b>74</b>
<b>CHAPITRE 2 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL : METHODES ET PRINCIPE</b> .....	<b>79</b>
<b>2.1 Descriptif et principe de la méthode du flux de chaleur</b> .....	<b>80</b>
<b>2.2 Dispositif expérimental pour la mesure de vitesses de flammes d'hydrocarbures gazeux à température ambiante</b> .....	<b>87</b>
<b>2.3 Extension de la méthode à des température initiales supérieures</b> .....	<b>89</b>
<b>2.4 Extension de la méthode à des hydrocarbures liquides</b> .....	<b>90</b>
<b>2.5 Sources d'erreurs et incertitudes</b> .....	<b>93</b>
2.5.1 Conditions de fiabilité et de stabilité de la mesure.....	93
2.5.2 Diamètre du brûleur .....	95
2.5.3 Régulateurs de débit massique (RDM) .....	100

2.5.4	Lecture de la température avec les thermocouples .....	102
2.5.5	Contrôle de la température de la chambre.....	103

### **CHAPITRE 3 : MESURE DE VITESSES DE FLAMMES DE CARBURANTS GAZEUX .....105**

<b>3.1</b>	<b>Résultats expérimentaux .....</b>	<b>106</b>
3.1.1	Vitesses de flammes des composés gazeux purs .....	108
3.1.2	Vitesses de flammes des mélanges d'hydrocarbures gazeux .....	123
3.1.3	Vitesses de flammes de méthane enrichies en hydrogène .....	127
3.1.4	Vitesses de flammes de méthane dans l'air enrichi en oxygène .....	130
<b>3.2</b>	<b>Corrélations de vitesses de flammes en fonction de la richesse ou de la température, pour des composés purs ou en mélange.....</b>	<b>132</b>
3.2.1	Corrélation de vitesses de flammes en fonction de la richesse pour les composés purs .....	133
3.2.2	Corrélations de vitesses de flammes en fonction de la richesse pour les mélanges .....	136
3.2.3	Corrélation de vitesses de flammes en fonction de la température pour le méthane et l'éthane...	142
3.2.4	Corrélation de vitesses de flammes en fonction de D pour les mélanges méthane/air enrichis en oxygène .....	145
<b>3.3</b>	<b>Simulations.....</b>	<b>147</b>
3.3.1	Description du mécanisme .....	148
3.3.2	Analyse des résultats .....	151
3.3.3	Analyse cinétique du modèle gaz naturel.....	155

### **CHAPITRE 4 : MESURE DE VITESSES DE FLAMMES DE CARBURANTS LIQUIDES .....161**

<b>4.1</b>	<b>Résultats expérimentaux .....</b>	<b>163</b>
4.1.1	Vitesses de flammes des composants des essences .....	163
4.1.2	Vitesses de flammes des composants des carburants Diesel.....	181
<b>4.2</b>	<b>Simulations.....</b>	<b>189</b>
4.2.1	Modélisation des vitesses de flammes des essences et de leurs constituants.....	189
4.2.2	Modélisation des vitesses de flammes des carburants Diesel et de leurs constituants .....	196

### **CHAPITRE 5 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR L'ETUDE DE VITESSES DE FLAMMES A HAUTE PRESSION .....201**

<b>5.1</b>	<b>Dispositif expérimental pour la mesure de vitesses de flammes de combustibles sous pression .</b>	<b>202</b>
------------	--	------------

<b>5.2 Premiers résultats avec les hydrocarbures gazeux : mesure de vitesses de flammes de méthane à température ambiante et à pressions et richesses variées.....</b>	<b>211</b>
5.2.1 Mesure de vitesses de flammes de méthane en fonction de la richesse à pressions variées .....	211
5.2.2 Mesure de vitesses de flammes de méthane en fonction de la pression à richesses variées .....	214
5.2.3 Corrélation de vitesses de flammes de méthane en fonction de la pression .....	216
5.2.4 Simulation de vitesses de flammes de méthane sous pression .....	221
<b>5.3 Premiers résultats avec les hydrocarbures liquides : mesure de vitesses de flammes de <i>n</i>-pentane à température ambiante et à pressions et richesses variées.....</b>	<b>224</b>
5.3.1 Mesure de vitesses de flammes de <i>n</i> -pentane en fonction de la richesse à pressions variées .....	224
5.3.2 Mesure de vitesses de flammes de <i>n</i> -pentane en fonction de la pression à richesses variées .....	225
5.3.3 Simulation de vitesses de flammes de <i>n</i> -pentane sous pression .....	226
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>229</b>
<b>PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS RELATIVES AUX TRAVAUX DE THESE.....</b>	<b>237</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>241</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>253</b>



# Introduction

La **combustion** est un phénomène très répandu dans la nature et qui remonte à des temps particulièrement anciens. C'est en grande partie grâce à ce phénomène que l'activité humaine a pu se développer de manière aussi importante. Elle comprend trois principaux aspects : un **aspect chimique** mettant en jeu de nombreuses réactions ayant lieu simultanément pendant les processus de combustion, un **aspect thermique** comprenant les transferts de chaleur (conduction de chaleur, rayonnement, diffusion...) matérialisés par la flamme, et un **aspect mécanique** comprenant les transferts de masse (mouvements de convection et de diffusion). La flamme d'une bougie, représentée par la Figure I-1, constitue un exemple concret réunissant ces trois aspects [Borghi et Destriau (1995)].



*Figure I-1 : Photo d'un exemple caractéristique de la combustion : la bougie.*

Les **moteurs** font partie des dispositifs usuels utilisant la combustion et permettent la propulsion de divers véhicules (avions, fusées, bateaux, automobiles) grâce à l'énergie thermique libérée par la combustion et convertie en énergie mécanique. Il existe deux principaux types de moteurs à combustion interne pour les voitures : le **moteur à allumage commandé** alimenté par une flamme de prémélange d'air et de gaz combustible et le **moteur « Diesel »** qui utilise une flamme de diffusion proche de celle de la bougie (cf. Chapitre 1, § 1.1.1). D'autres moteurs, tels que le **statoréacteur**, le **turboréacteur** ou le **moteur fusée** par exemple sont couramment utilisés en aéronautique. Un exemple est donné par la Figure I-2 avec le turboréacteur Snecma M53 qui équipe le Mirage 2000.

Les **brûleurs** constituent une autre catégorie relativement répandue de dispositifs utilisant la combustion. Leur intérêt n'est pas de propulser, mais de fournir de la chaleur, ou de détruire ou transformer certains produits. On distingue principalement les **brûleurs à gaz** (comme le bec Bunsen, utilisant une flamme de prémélange), les **brûleurs à fuel-oil** (utilisant plutôt une flamme de diffusion) et les **brûleurs à charbon** [Borghi et Destriau (1995)].



*Figure I-2 : Photo d'un Mirage 2000D équipé d'un turboréacteur Snecma M53.*

Pour que la combustion ait lieu dans ces dispositifs, il est nécessaire de les alimenter avec des **carburants** (le plus souvent liquides, plus rarement gazeux) dans le cas des moteurs thermiques et avec des **combustibles** dans le cas des chaudières, fours, ou centrales par exemple pour la production d'énergie thermique. Actuellement, le **pétrole**, huile minérale naturelle d'origine géologique, constitue encore la principale source de carburants obtenus par raffinage, loin devant le gaz naturel, le charbon ou les biocarburants, ces carburants étant essentiellement utilisés dans le secteur des transports [Guibet (1997)].



Depuis plusieurs décennies, le coût de plus en plus élevé et la consommation importante de **pétrole** constituent une problématique majeure. En effet, ces dernières années particulièrement, le coût du pétrole subit une escalade importante et soumise à la loi imprévisible du marché. De plus, la majorité des ressources pétrolières, qui s'épuisent petit à petit, sont concentrées dans des pays politiquement sensibles. Enfin, la combustion du pétrole engendre des émissions de CO<sub>2</sub> dont l'impact à long terme sur le climat pourrait avoir des conséquences fâcheuses et irréversibles. Il se trouve que le secteur des transports constitue la source la plus importante d'émissions de gaz à effet de serre dans le

monde industrialisé. En 2005, ce secteur était responsable de 20% des émissions de CO<sub>2</sub> de l'Union Européenne, dont environ 3/5<sup>ème</sup> peuvent être attribuées aux véhicules personnels [Frondelet *et al.* (2011)]. Tandis que les émissions ont diminué de près de 11% entre 1990 et 2005 dans des secteurs tels que l'industrie ou l'agriculture, le trafic routier fait partie des quelques secteurs pour lesquels les émissions ont augmenté dans l'Union Européenne, avec un bond de 26% durant la même période [Frondelet *et al.* (2011)]. Cette tendance contrecarre les efforts mis en place pour atteindre les objectifs du protocole de Kyoto qui visait à réduire les gaz à effet de serre de 8% par rapport au niveau de 1990 entre 2008 et 2012 [Frondelet *et al.* (2011)].

L'ensemble de ces problèmes complexes constitue un enjeu majeur du 21<sup>ème</sup> siècle. Ils constituent également une incitation à augmenter l'efficacité thermique des moteurs [Sprouse et Depcik (2013)] et à exploiter des sources d'énergie alternatives (hydroélectrique, nucléaire, ou renouvelable) et de nouveaux moyens de propulsion des véhicules, comme les moteurs électriques [Thackeray *et al.* (2012)].

Les principaux carburants, obtenus à partir du pétrole, constituent trois familles principales : les essences, les gazoles et les kérosènes. Leurs principales caractéristiques sont regroupées dans le Tableau I-1 ci-après.

**Tableau I-1** : Caractéristiques générales et composition globale de différents types de carburants [Guibet (1997)].

Type de carburant	Masse volumique à 15°C (kg/L)	Nombre d'atomes de carbone des constituants	Rapport atomique H/C	Composition (en volume)			
				Paraffines %	Naphtènes %	Oléfines %	Aromatiques %
Essence	0,720 à 0,770	4 à 10	1,7 à 1,9	40 à 65	0 à 5	0 à 20	15 à 45
Gazole	0,820 à 0,860	10 à 20	1,9 à 2,1	50 à 65	20 à 30	0	10 à 30
Kérosène	0,770 à 0,830	9 à 13	1,9 à 2,1	50 à 65	20 à 30	0	10 à 20

Les **essences** constituent un mélange d'hydrocarbures comprenant 4 à 10 atomes de carbone. Elles sont majoritairement composées de paraffines (alcane linéaires) et de composés aromatiques (cf. Tableau I-1). Elles sont utilisées dans les moteurs à allumage commandé et présentent des propriétés physiques (masse volumique, courbe de distillation, pression de vapeur) qui permettent leur pulvérisation dans l'air avant leur introduction dans le cylindre constituant la chambre de combustion du moteur. Leur volatilité doit s'adapter en fonction des conditions (pression, température) atmosphériques variables (par exemple, la température varie entre -20°C et +40°C en France). Les essences doivent également posséder un **indice d'octane** élevé, représentant leur forte résistance à l'auto-inflammation et évitant ainsi le cliquetis (bruit métallique provenant du moteur et résultant d'un phénomène de combustion anormale lié à une auto-inflammation des gaz non brûlés). L'**indice d'octane** est défini par le pourcentage en volume d'*iso*-octane dans un mélange modèle

*n*-heptane/*iso*-octane, le *n*-heptane pur possédant un indice d'octane de zéro et l'*iso*-octane pur un indice d'octane de 100. Le comportement des essences est ainsi comparé à celui de ce mélange modèle afin de leur assigner un indice d'octane [Guibet (1997)].

Les **gazoles** sont représentés par un mélange d'hydrocarbures plus lourds que ceux trouvés dans les essences (10 à 20 atomes de carbone). D'après le Tableau I-1, ils constituent un mélange de paraffines, de naphènes (alcane cycliques) et de composés aromatiques, mais ne contiennent pas d'oléfines (alcènes). A l'inverse des essences, les gazoles doivent présenter une forte tendance à l'auto-inflammation puisque dans un moteur Diesel, le carburant injecté doit s'auto-enflammer à haute pression dans l'air préalablement comprimé. La qualité des gazoles est donnée par l'**indice de cétane** influant sur les caractéristiques d'utilisation du moteur (démarrage à froid, bruit, émissions de polluants, ...). L'**indice de cétane** est défini par le pourcentage en volume de cétane (*n*-hexadécane) dans un mélange modèle  $\alpha$ -méthylnaphtalène/cétane, l' $\alpha$ -méthylnaphtalène pur possédant un indice de cétane de zéro et le cétane pur un indice de cétane de 100. Le comportement des gazoles est ainsi comparé à celui de ce mélange modèle afin de leur assigner un indice de cétane. La référence basse plus couramment utilisée est l'heptaméthylnonane (HMN), isomère du cétane, dont l'indice de cétane est de 15 [Guibet (1997)].

Les **kérosènes**, ou carburéacteurs, sont des mélanges d'hydrocarbures de taille moyenne (9 à 13 atomes de carbone). Leur composition est très proche de celle des gazoles en ce qui concerne la proportion des différentes familles d'hydrocarbures, comme le montre le Tableau I-1. Leurs propriétés physiques et chimiques, intermédiaires entre celles des essences et celles des gazoles, doivent s'adapter au fonctionnement spécifique des moteurs d'avion, donc permettre une excellente tenue au froid (jusqu'à -50°C) ainsi que l'obtention d'une flamme peu rayonnante sans dépôts de carbone sur les parois, et leur teneur en soufre et en impuretés diverses doit être faible [Guibet (1997)].

Du fait des problèmes de pollution atmosphérique rencontrés ces dernières décennies et précédemment évoqués, un intérêt croissant pour les **biocarburants** (et en particulier pour le bioéthanol dans le cas des essences) s'est développé, au détriment des carburants issus de ressources fossiles [Agarwal (2007)]. Un biocarburant est un carburant obtenu à partir de matériaux organiques non fossiles, provenant de la biomasse. Deux filières principales permettent actuellement d'en obtenir : la filière huile et dérivés (comme le biodiesel ou biogazole) et la filière alcool, à partir de sucres, d'amidon, de cellulose ou de lignine hydrolysées [Lange *et al.* (2010)].

C'est dans ce contexte que cette thèse, intitulée « **étude expérimentale et théorique des vitesses de flammes laminaires d'hydrocarbures** », s'est inscrite dans un projet de grande envergure baptisé « **The Grand Challenge** » et soutenu financièrement par la compagnie pétrolière SAUDI-ARAMCO (2010-2013). Ce travail a été placé sous la direction du département « Fuel Technology R&D » situé à Dharan en Arabie Saoudite. Le projet réunissait trois centres de recherche en combustion : le « **Combustion Chemistry Centre** » (National University of Ireland, Galway, Ireland), le « **Sandia National Laboratories** » (Livermore, USA) et l'équipe KinCom du « **Laboratoire Réactions et Génie des Procédés** » (CNRS, Université de Lorraine, Nancy, France).

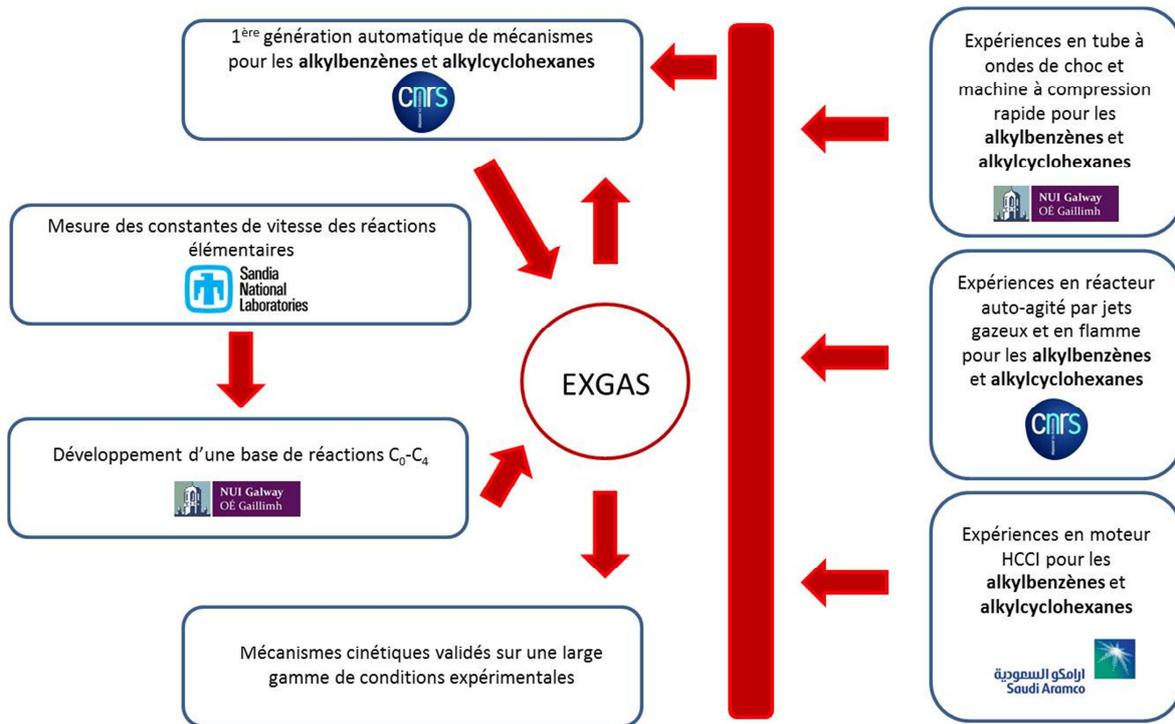
Ce projet, représenté par la Figure I-3 et impliquant tous les acteurs précédemment évoqués, visait à développer une modélisation prédictive et multi-échelle de la combustion des carburants afin de mieux les formuler et de mieux les exploiter dans les moteurs.

Tout d'abord, bien qu'il existe un grand nombre d'études répertoriées dans la littérature concernant la combustion des *n*-alcane, *iso*-alcane et des alcènes, il manquait une base de réactions C<sub>0</sub>-C<sub>4</sub> commune et validée pour une large gamme de conditions opératoires définies, ce qui a constitué un des objectifs importants du projet « The Grand Challenge » (réalisé par le « Combustion Chemistry Centre » de Galway).

D'autre part, peu de données sont disponibles dans la littérature concernant les alkylcyclohexanes et les alkylbenzènes, c'est pourquoi « The Grand Challenge » avait également pour objectif d'obtenir des résultats expérimentaux concernant ces molécules avec différents types de dispositifs et dans des conditions opératoires variées : en réacteur auto-agité par jets gazeux et en flamme (réalisé par le « Laboratoire Réactions et Génie des Procédés », Nancy), en machine à compression rapide et en tube à ondes de choc (réalisé par le « Combustion Chemistry Centre » de Galway), et enfin en moteur Homogeneous Charge Compression Ignition ou HCCI (réalisé par SAUDI-ARAMCO, Dharan).

Enfin, le projet visait également à générer automatiquement des mécanismes impliquant les alkylcyclohexanes et les alkylbenzènes. Dans cette optique, le « Sandia National Laboratories » de Livermore, dont la spécialité est la détermination de constantes de vitesse de réactions élémentaires, a été chargé de fournir des données permettant d'améliorer la base de réactions des composés C<sub>0</sub>-C<sub>4</sub> développée par le « Combustion Chemistry Centre » de Galway, l'objectif étant d'intégrer la base obtenue au logiciel EXGAS, développé depuis une vingtaine d'années au sein du « Laboratoire Réactions et Génie des Procédés » de Nancy, et qui permet notamment de générer automatiquement des mécanismes cinétiques pour l'oxydation de composés organiques. Le but était donc de générer des mécanismes cinétiques d'oxydation des alkylbenzènes et des alkylcyclohexanes

qui puissent être testés expérimentalement dans les différentes conditions énoncées ci-dessus par les différents acteurs du projet.



*Figure I-3 : Le projet « The Grand Challenge ».*



Dans ce contexte, **l'objectif de cette thèse est de mesurer expérimentalement des vitesses de flammes laminaires d'hydrocarbures, constituants des gaz naturels, des essences ou des carburants Diesel, afin de constituer une base de données expérimentales pouvant être utilisée pour comparaison avec des vitesses de flammes calculées théoriquement, dans le but de valider des modèles cinétiques détaillés.**

Ce travail a été mené en parallèle à celui de Benoît HUSSON [Husson (2013)] qui porte sur l'obtention et la modélisation de données en réacteur auto-agité par jets gazeux.

La **vitesse de flamme adiabatique** est en effet un paramètre clé dans l'étude de la combustion des hydrocarbures.

Elle joue tout d'abord un rôle essentiel pour tester des modèles cinétiques de combustion, pour dimensionner des brûleurs et des moteurs à essence, ou encore au niveau de la sécurité des procédés pour prédire d'éventuels retours de flamme ou les possibilités d'extinction d'une flamme.

Elle permet également d'anticiper la gravité d'explosions en phase gazeuse car elle permet de calculer la montée en pression maximale. Une prédiction plus précise des vitesses de flammes est donc nécessaire afin d'améliorer la sécurité des procédés d'oxydation industriels dans la mesure où elles sont liées à cette montée en pression maximale et à la conception d'événements [Mol'kov *et al.* (2000)]. Une meilleure connaissance ainsi qu'une modélisation plus précise des vitesses de flammes constituent des défis importants qui doivent être étudiés en profondeur avant d'envisager des développements plus importants de procédés de combustion innovants, mais également avant que l'utilisation des biocarburants ne devienne plus répandue. Par exemple, dans le cas de moteurs à combustion interne, pour lesquels les constructeurs automobiles cherchent toujours à développer un mode de fonctionnement plus efficace, la combustion se déroule à haute pression et pour des taux de dilution importants (du fait de la suralimentation du moteur et de la recirculation des gaz d'échappement (EGR)). Ces conditions sont encore inhabituelles et peu étudiées jusqu'à maintenant [Leduc *et al.* (2003)].

La vitesse de flamme joue d'autre part un rôle important dans la détermination de plusieurs données d'intérêt impliquées dans les procédés de combustion des moteurs à allumage commandé (épaisseur des couches limites au niveau de la paroi, énergie minimale d'inflammation, vitesse de montée en pression, limites d'inflammabilité...).

La vitesse de flamme est donc une donnée de référence dans le domaine de la combustion, dépendant d'un grand nombre de paramètres qui influencent sa mesure mais fournissant des informations importantes qui contribuent à améliorer le fonctionnement des moteurs à allumage commandé et la sécurité des procédés d'oxydation industriels. Ces travaux de thèse, apportant de nouveaux éléments et de nouvelles données relatives aux vitesses de flammes, sont présentés dans ce mémoire en cinq parties :

- Le premier chapitre donne quelques généralités sur les flammes et la combustion puis récapitule les **données bibliographiques** concernant les mesures de vitesses de flammes : **méthodes** permettant leur mesure, **résultats expérimentaux** (pour des composés gazeux et liquides) et **modèles cinétiques détaillés** existants concernant les molécules étudiées lors de ce travail.
- Le **dispositif expérimental** à pression atmosphérique et ses évolutions sont décrits dans le second chapitre.
- Le troisième chapitre réunit les résultats expérimentaux, corrélés et modélisés obtenus avec les **composés gazeux** ( $P = 1 \text{ atm}$ ).

- Les résultats expérimentaux et modélisés concernant les **composés liquides** sont présentés dans le quatrième chapitre ( $P = 1 \text{ atm}$ ).
- Le cinquième et dernier chapitre du mémoire présente une **évolution du dispositif expérimental** en vue de réaliser des études à **haute pression** ainsi que les premières mesures de vitesses de flammes qui ont pu être réalisées avec ce dispositif.



# Chapitre 1

Etude bibliographique sur les  
méthodes de mesure et les vitesses de  
flammes laminaires d'hydrocarbures

Ce chapitre présente, de la manière la plus complète possible, les différentes données concernant les vitesses de flammes issues de la littérature en lien avec ce travail. Dans un premier temps, après quelques **généralités sur les flammes** et sur la **chimie de l'oxydation** des composés organiques à haute température, la **notion de vitesse de flamme** est définie. Puis les **méthodes permettant la mesure de vitesses de flammes** sont présentées, des plus anciennes, obsolètes pour certaines, aux plus récentes et répandues (parmi lesquelles figure celle utilisée lors de cette étude). Les **résultats expérimentaux** concernant les composés étudiés lors de ce travail sont ensuite collectés depuis la littérature, décrits et répertoriés. Enfin, un aperçu des **modèles** disponibles dans la littérature et permettant de simuler des vitesses de flammes de ces composés est présenté.

## **1.1 Les flammes : généralités, chimie et vitesse**

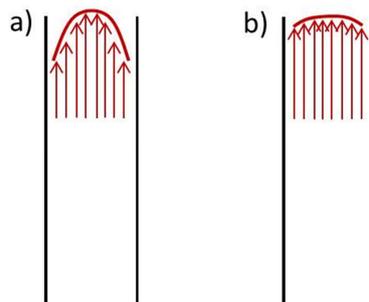
Ce paragraphe a pour but de présenter quelques généralités sur les flammes, de définir certaines notions qui s'y rapportent et les paramètres pouvant les influencer. La chimie de l'oxydation des composés organiques à haute température, qui intervient au sein de la flamme, y sera également présentée. Enfin, la notion de vitesse de flamme sera définie de manière détaillée et illustrée.

### **1.1.1 Généralités sur les flammes**

Deux types de flammes peuvent être distingués : les flammes de « **prémélange** » et les flammes de « **diffusion** ». Dans le cas des flammes **prémélangées**, le mélange de comburant et de combustible est réalisé avant passage de la flamme (dans le cas d'un tube ou d'un brûleur par exemple). Dans les flammes de **diffusion**, le mélange de comburant et de combustible se fait par diffusion, en sens contraires, du comburant et du combustible vers la zone réactionnelle (dans le cas d'une bougie par exemple) [Borghi et Destriau (1995)].

L'observation de l'existence de deux régimes a été faite sur toute circonstance d'écoulement. Le régime à vitesse modérée est dit **laminaire** tandis que l'autre est dit **turbulent**, pour marquer le fait d'un brassage du fluide qui se superpose au mouvement principal [Gosse (1995)]. Dans un écoulement **laminaire** deux particules fluides voisines à un instant donné restent voisines aux instants suivants. En d'autres circonstances (avec une vitesse des gaz plus élevée) l'écoulement peut devenir **turbulent**, c'est-à-dire sans organisation apparente. Ces notions de régime laminaire ou turbulent sont liées à la **viscosité** du fluide. Un écoulement est caractérisé par un nombre sans dimension, le **nombre de Reynolds** qui mesure l'importance relative des forces inertielles liées à la vitesse et des forces de frottement liées à la viscosité. Si ces dernières sont prépondérantes le frottement entre deux couches fluides maintient leur cohésion et l'on obtient un écoulement

laminaire. Lorsque le nombre de Reynolds augmente au-delà d'une certaine limite l'écoulement est déstabilisé, ce qui peut conduire à la turbulence après une phase de transition plus ou moins importante. Un écoulement stable est laminaire pour des nombres de Reynolds inférieurs à la valeur de transition qui est de l'ordre de 2000. Le profil des vitesses a alors une **forme parabolique** qui se transforme en une forme plus anguleuse lorsque la turbulence apparaît. Dans le cas d'un écoulement gazeux, la viscosité d'un gaz étant beaucoup plus faible que celle d'un liquide, son effet est également plus faible et se limite à une zone proche de la paroi, dans laquelle la vitesse varie fortement, appelée **couche limite**.



**Figure 1-1** : Schématisation d'un écoulement laminaire dans le cas : a) d'un liquide ; b) d'un gaz, pour une vitesse d'écoulement équivalente

La Figure 1-1 présente un schéma permettant de visualiser un écoulement laminaire au sein d'un tube, d'une part dans le cas d'un liquide (Figure 1-1a) pour lequel les frottements avec les parois sont plus importants que pour un gaz du fait de sa plus grande viscosité, et d'autre part dans le cas d'un gaz (Figure 1-1b). Les deux écoulements sont représentés pour une vitesse similaire et possèdent tous deux un profil parabolique, mais celui du gaz est plus « écrasé » car les frottements aux parois sont moindres. De ce fait, la vitesse de l'écoulement du gaz n'est que légèrement ralentie à proximité des parois, mais peut cependant donner lieu à de légers « **effets de bord** » affectant la vitesse aux parois du tube. Ces effets de bord peuvent être à la fois mécaniques (frottement du gaz au niveau de la paroi) et thermiques si le gaz est chauffé (pertes thermiques au niveau de la paroi).

En écoulement non turbulent, dans un milieu prémélangé, la flamme a le plus souvent une très faible épaisseur, que l'on peut considérer comme nulle en première approche. On représente alors la flamme par une surface de discontinuité séparant le milieu frais du milieu brûlé, appelée « **front de flamme** ». Dans le cas idéal d'une flamme plate stabilisée sur un brûleur, la vitesse de propagation de la flamme, donc du front de flamme, n'a pas de composante tangentielle et correspond à la vitesse « fondamentale » ou « normale »  $S_L$  de la flamme **laminaire** [Borghi et Destriau (1995)].

En fonction du système utilisé pour stabiliser la flamme, un certain nombre de paramètres peuvent influencer sa nature et sa stabilité. Par exemple, des **effets de bord** (mécaniques et thermiques

comme précédemment cités) peuvent apparaître (dans le cas par exemple d'un brûleur de type bec Bunsen détaillé dans le paragraphe 1.2.1.1 ou d'un tube cylindrique détaillé dans le paragraphe 1.2.1.2) : la vitesse de flamme en tout point du brûleur ou du tube n'est pas constante, elle est inférieure au niveau des parois du fait de leur température inférieure conduisant à des taux de réaction inférieurs (pertes thermiques).

Une flamme est dite **adiabatique** lorsque la chaleur libérée par la réaction est utilisée dans sa totalité pour chauffer la tranche de gaz frais adjacente, sans aucun échange avec l'extérieur. Certains brûleurs, comme le brûleur à flamme plate classique, ne donnent pas lieu à des flammes adiabatiques, mais les mesures peuvent être extrapolées à perte thermique nulle (cf. § 1.2.1.3).

### 1.1.2 Chimie de l'oxydation des composés organiques à haute température

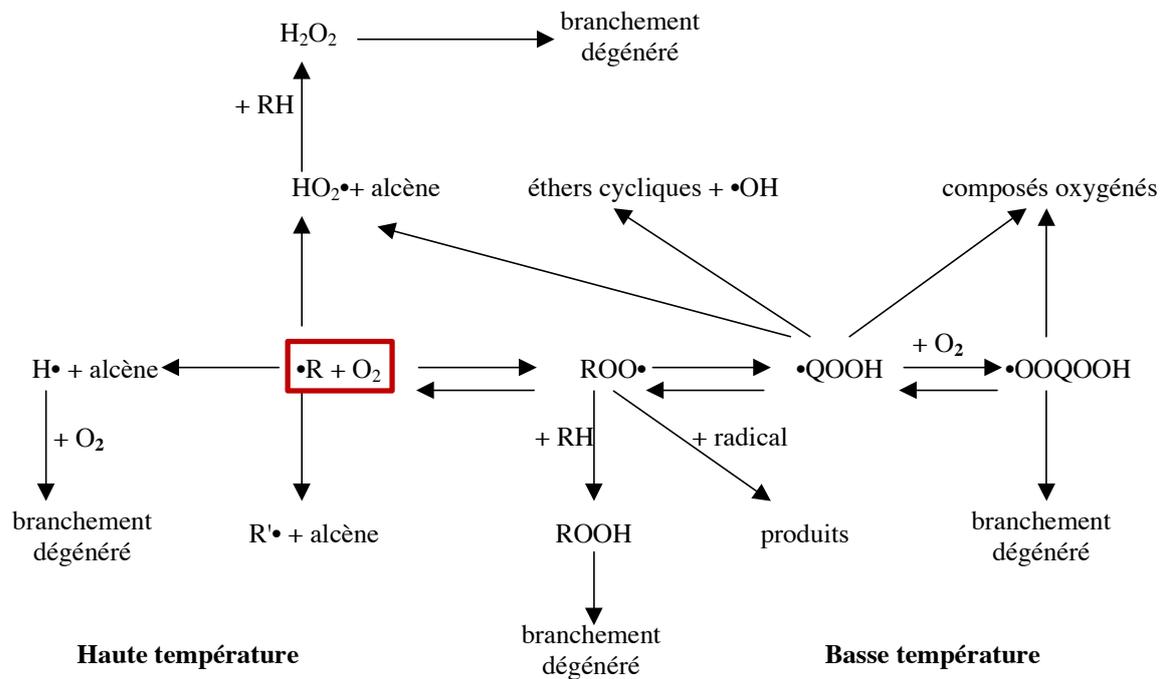
La réaction d'un mélange carburant/air peut se faire soit par **oxydation lente**, soit par **combustion vive** [Guibet (1997)].

Dans le cas de l'**oxydation lente**, une faible augmentation de température suffit pour observer l'apparition progressive de produits intermédiaires d'oxydation (aldéhydes, monoxyde de carbone...). La vitesse de transformation reste à tout moment limitée et, après être passée par un maximum, elle diminue en relation avec l'épuisement progressif des réactifs [Newitt et Thornes (1937)].

Dans le cas de la **combustion vive**, certaines espèces transitoires (telles que les radicaux) sont présentes dans la zone de réaction, ce qui permet de la distinguer très nettement de l'oxydation lente. Ces espèces émettent un rayonnement dans le visible et sont responsables de l'**apparition de la flamme**. La vitesse réactionnelle est très élevée et la transformation se produit jusqu'à son terme, sans qu'on puisse généralement isoler les espèces actives ou arrêter la réaction à un stade intermédiaire [Affleck et Fish (1968)].

Notons que certains hydrocarbures peuvent également donner naissance à des **flammes froides**. Celles-ci se distinguent surtout des auto-inflamations classiques par leur caractère fugitif et le fait qu'elles conduisent à des composés d'oxydation incomplète (formaldéhyde) et non à des produits ultimes (CO<sub>2</sub>). Les flammes froides peuvent être suivies ou non d'auto-inflamations franches ; elles ont parfois été observées dans les moteurs à combustion interne, dans les instants précédant l'apparition du cliquetis. Ce type de phénomène se produit à basse température et n'intervient donc pas dans le cas d'une flamme (combustion vive) [Battin-Leclerc (1991)].

Dans le **schéma général de l'oxydation des alcanes**, il existe deux parties distinctes selon le domaine de température. On considère généralement que le mécanisme de **basse température** s'applique en-dessous de 800 K, tandis que le domaine de validité de **haute température** n'est atteint qu'au-dessus de 1000 K. Entre ces deux domaines de températures, aucun des deux mécanismes ne peut être négligé *a priori*. Le mécanisme d'oxydation des alcanes peut donc s'écrire comme une combinaison des deux modèles. La Figure 1-2 représente l'oxydation des radicaux alkyles à la fois à basse et à haute température [Pollard (1977) ; Cox et Cole (1985) ; Walker et Morley (1997)].

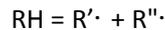


**Figure 1-2 :** Oxydation des radicaux alkyles à basse et haute température.

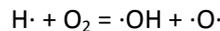
**Dans le cas des flammes, seule l'oxydation des composés à haute température se produit.**

A **haute température**, l'équilibre thermodynamique de la réaction réversible d'addition du radical alkyle sur l'oxygène se déplace vers la gauche ( $\cdot R + O_2$  majoritaires,  $ROO\cdot$  minoritaire), si bien qu'au-delà d'environ 800 à 900 K, le mécanisme d'oxydation proposé à basse température ne peut plus s'appliquer. La concentration des radicaux peroxy  $ROO\cdot$  n'est plus suffisante pour que le schéma réactionnel proposé à basse température puisse rendre compte de la consommation du réactif. Un schéma dit de « haute température » a été développé simultanément par Warnatz (1983) et par Westbrook et Pitz (1987).

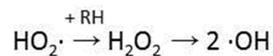
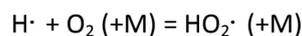
A partir de 900 K, en dehors de la réaction  $\text{RH} + \text{O}_2 = \text{R}\cdot + \text{HO}_2\cdot$  qui a encore lieu, le processus d'amorçage par la réaction de rupture unimoléculaire du réactif devient important à haute température :



Dans ce modèle de haute température, les radicaux alkyles issus du réactif se décomposent en alcènes et en petits radicaux tels que  $\text{H}\cdot$  et  $\text{CH}_3\cdot$ , par rupture de la liaison entre deux atomes de carbone ou entre un atome de carbone et un atome d'hydrogène. Westbrook et Pitz (1987) considèrent que le radical méthyle, peu réactif, participe plutôt aux processus de terminaison, tandis que  $\text{H}\cdot$  participe à de nombreuses étapes de propagation et de branchement. L'atome d'hydrogène peut, en effet, réagir avec l'oxygène par la réaction de branchement vrai qui produit les radicaux  $\cdot\text{OH}$  et  $\cdot\text{O}\cdot$  :



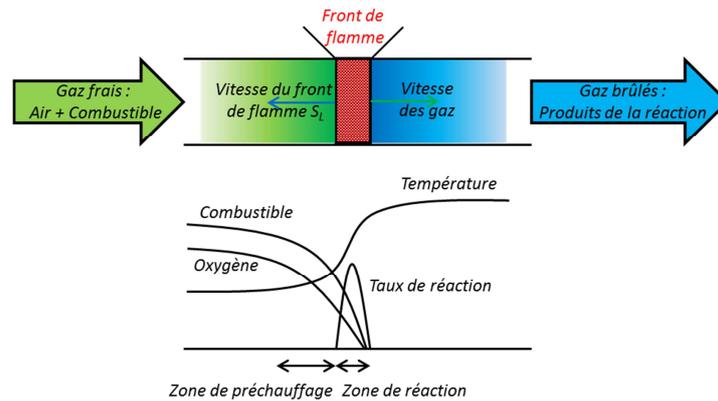
L'addition de  $\text{H}\cdot$  sur la molécule de dioxygène produit le radical hydroperoxyde  $\text{HO}_2\cdot$  qui, par transfert d'un atome d'hydrogène avec le réactif, forme l'agent de branchement dégénéré  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ce composé se décompose rapidement en deux radicaux  $\cdot\text{OH}$  pour des températures supérieures à 800-900 K.



### 1.1.3 Définition de la vitesse de flamme

La vitesse de flamme ( $S_L$ ), schématisée sur la Figure 1-3, est définie comme la vitesse à laquelle les gaz non brûlés passent à travers le front de flamme dans une direction normale à la surface. Elle donne ainsi des informations considérables concernant la diffusivité, la réactivité et l'exothermicité du mélange.

Il est important de noter qu'il s'agit d'un paramètre dont la variation dépend beaucoup de l'hydrocarbure considéré, de la **richesse**, de la **pression**, de la **température** et de la **dilution** du mélange.

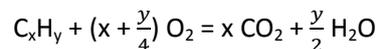


**Figure 1-3 :** Schéma de la structure d'une flamme laminaire.

Pour une pression et une température fixées, la vitesse de flamme d'un hydrocarbure est mesurée à une richesse  $\phi$  donnée, définie comme suit :

$$\phi = \frac{\left( \frac{\text{quantité de combustible}}{\text{quantité de comburant}} \right)_{\text{mélange étudié}}}{\left( \frac{\text{quantité de combustible}}{\text{quantité de comburant}} \right)_{\text{mélange stoechiométrique}}} = \text{coefficient stoechiométrique de l'oxygène} \times \frac{Q_{\text{hydrocarbure}}}{Q_{O_2}} \quad \text{Equation 1-1}$$

où le coefficient stœchiométrique de l'oxygène est donné par l'équation de combustion d'un hydrocarbure :



Lorsque la richesse  $\phi$  est égale à 1, le carburant ( $C_xH_y$ ) et le comburant ( $O_2$ ) sont dans des proportions stœchiométriques. Si  $\phi$  est supérieur à 1, le mélange carburant-comburant est riche (carburant en excès et comburant limitant) et si  $\phi$  est inférieur à 1, le mélange est pauvre (carburant limitant et comburant en excès).

### 1.1.4 Théories des flammes laminaires

De nombreuses théories ont été développées dans le but de prédire la vitesse fondamentale de flamme. Elles sont en général classées selon trois catégories : les théories thermiques, les théories de diffusion, et les théories globales [Borghini et Destriau (1995)]. Ces dernières englobent à la fois les phénomènes de transfert thermique (pris en compte par les théories thermiques) et les phénomènes de transfert de matière (pris en compte par les théories de diffusion). Ces deux types de phénomènes peuvent être associés à des mécanismes cinétiques détaillés pour être intégrés à des codes de calculs numériques dans le but de prédire la vitesse fondamentale de flamme [Glassman (1996)].

Les **théories thermiques** sont basées sur celle de Mallard et Le Châtelier qui est la plus ancienne [Mallard et Le Châtelier (1883)]. Selon cette théorie, la flamme serait constituée de deux zones : une

zone de préchauffage et une zone de réaction. Dans la zone de préchauffage, les gaz sont chauffés progressivement de la température initiale  $T_0$  à la température d'inflammation  $T_i$ , tandis que dans la zone de réaction, la température varie de  $T_i$  à la température de flamme  $T_f$ .

En considérant une variation linéaire de la température dans la zone de préchauffage, une flamme uni-dimensionnelle et l'écoulement des gaz frais dans une direction normale au front de flamme, la vitesse fondamentale de flamme laminaire  $S_L$  s'exprime de la façon suivante :

$$S_L = \left( \frac{\lambda(T_f - T_i)}{\rho c_p(T_i - T_0)} \frac{1}{\delta} \right) \quad \text{Equation 1-2}$$

avec  $\lambda$  la conductivité thermique en  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $\rho$  la masse volumique en  $\text{kg.m}^{-3}$ ,  $c_p$  la capacité calorifique à pression constante en  $\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$  et  $\delta$  l'épaisseur de la zone réactionnelle en m.

L'épaisseur de la zone réactionnelle étant proportionnelle à la vitesse de propagation et à la vitesse de réaction, il est possible d'écrire :

$$\delta = S_L \cdot \frac{dt}{d\xi} \quad \text{Equation 1-3}$$

avec  $\xi$  la variable d'avancement de la réaction chimique.

La vitesse fondamentale de flamme s'écrit alors selon l'expression suivante :

$$S_L = \sqrt{\left( \frac{\lambda(T_f - T_i)}{\rho c_p(T_i - T_0)} \frac{d\xi}{dt} \right)} \quad \text{Equation 1-4}$$

Ce qui montre que la vitesse fondamentale dépend de la diffusivité thermique et de la vitesse de réaction :

$$S_L \propto \sqrt{\alpha \cdot \frac{dt}{d\xi}} \quad \text{Equation 1-5}$$

avec  $\alpha$  la diffusivité thermique.

L'évolution temporelle de la variable d'avancement de la réaction chimique étant liée aux conditions de pression et de température, l'évolution de la vitesse fondamentale de flamme avec ces deux paramètres est donnée par les deux expressions suivantes, respectivement :

$$S_L \propto P^{\frac{n-2}{2}} \quad \text{Equation 1-6}$$

$$S_L \propto e^{\frac{-E_a}{RT_f}} \quad \text{Equation 1-7}$$

avec  $n$  l'ordre global de la réaction,  $E_a$  l'énergie d'activation et  $R$  la constante des gaz parfaits.

Cette théorie permet de prédire qualitativement les évolutions de la vitesse de flamme avec la pression et la température, mais elle repose sur un paramètre difficile à estimer, à savoir la température d'inflammation.

Suite à cette première théorie, d'autres approches ont permis une amélioration des théories thermiques, notamment la théorie de Zeldovich, Frank-Kamenetskii et Semenov [Semenov (1951) ; Zeldovich *et al.* (1985)]. Cette approche tient compte de la diffusion des molécules, ajoutée aux phénomènes de transferts thermiques, mais pas de la diffusion des radicaux et des atomes. Elle s'apparente à un mécanisme thermique mais des approximations permettent de s'affranchir de la température d'inflammation dans l'équation finale, ce qui rend le résultat plus facile à utiliser [Glassman (1996)]. Notons cependant que comme cette approche tient compte à la fois des phénomènes thermiques et de phénomènes de diffusion, elle est souvent classée dans les théories globales.

Les **théories de diffusion**, souvent appelées également **théories radicalaires**, prennent en compte la diffusion de certaines espèces actives, telles que les radicaux, mais s'affranchissent des notions de transfert thermique. C'est le cas notamment des théories de Tanford et Pease (1947), ou de Van Tiggelen et Deckers (1957) par exemple. Cette dernière permet de prédire la variation de la vitesse fondamentale de flamme avec la température de façon satisfaisante, mais sa variation avec la pression est toujours négative, ce qui n'est pas observé expérimentalement.

Les **théories globales** prennent en compte à la fois les phénomènes de transfert thermique et les phénomènes de diffusion des espèces (molécules, radicaux et atomes). La première théorie de ce type a été développée par Lewis et von Elbe en 1934, appliquée au cas de l'ozone. Les théories globales permettent en général de bien traduire la variation de la vitesse fondamentale de flamme avec la diffusivité thermique et avec la vitesse de réaction, tout en prédisant sa variation avec la température ou la pression. Cependant, suivant l'expression utilisée, les vitesses de flammes obtenues peuvent ne pas être suffisamment précises.

Afin de déterminer la vitesse de flamme et sa structure, les théories globales ont été associées au développement de techniques de calcul permettant de résoudre les équations de conservation de l'énergie, des espèces, et de la masse globale de l'état stationnaire, avec un mécanisme réactionnel complet pour le système combustible-oxydant qui donne le dégagement de chaleur [Glassman (1996)]. Le code numérique pour la simulation d'une flamme prémélangée, adiabatique, unidimensionnelle et se propageant librement est basé sur l'approche de Kee *et al.* (1993), utilisée lors de ces travaux de thèse pour la modélisation des vitesses de flammes (cf. § 3.3).

### 1.1.5 Instabilités des flammes

Plusieurs phénomènes différents peuvent être à l'origine d'instabilités au sein de la flamme. Ces instabilités sont de trois types :

- Les instabilités de **Rayleigh-Taylor** sont des instabilités de **gravité** qui correspondent à une instabilité de l'interface (le front de flamme) séparant deux fluides de densités différentes. Il en résulte une poussée du fluide le plus lourd (les gaz frais) sur le fluide le plus léger (les gaz brûlés) [Bell *et al.* (2004b)].
- Les instabilités de **Darrieus-Landau** sont des instabilités **hydrodynamiques** qui correspondent à une instabilité intrinsèque de la flamme du fait de l'expansion thermique du mélange gazeux lors de la traversée du front de flamme, siège d'un fort gradient de température. Cette instabilité peut donner lieu à un plissement de la flamme et donc à une augmentation de sa surface, et peut également conduire à son accélération [Bell *et al.* (2004a)].
- Les instabilités **thermodiffusives** sont dues à la présence d'**effets diffusifs** dans la direction tangente au front de flamme (une diffusion thermique  $\alpha$  et une diffusion moléculaire  $D$ , liées par le nombre de Lewis  $Le = \alpha/D$ ). Si  $Le$  est inférieur à 1, la diffusion moléculaire est prépondérante, provoquant une augmentation de l'amplitude du plissement de la flamme à l'origine de son instabilité. Des cellules de plus en plus grandes se créent sur le front de flamme et la font s'accélérer. Si  $Le$  est supérieur à 1, la diffusion thermique est prépondérante, provoquant une diminution de l'amplitude du plissement de la flamme et permettant sa stabilisation. Enfin, si  $Le$  est égal à 1, les deux phénomènes de diffusion se compensent et stabilisent le front de flamme [Broustail (2012)].

Les flammes sujettes à ces instabilités vont donner lieu à des **flammes étirées**. On retrouve ces effets d'étirement principalement dans le cas des méthodes en bombe ou à contre-courant détaillées plus loin dans ce chapitre (cf. § 1.2.2 et 1.2.3).

## 1.2 Méthodes de mesure des vitesses de flammes

Il existe un certain nombre de méthodes permettant la mesure de vitesses de flammes. Les plus anciennes, de moins en moins utilisées actuellement, sont de simples brûleurs ou tubes de combustion plus ou moins évolués, qui seront brièvement décrits dans cette partie. Les 3 méthodes principales qui sont couramment utilisées à présent sont la **méthode en bombe**, la **méthode à**

**contre-courant** et la **méthode du flux de chaleur** (choisie dans le cadre de cette thèse). Leur principe et leur fonctionnement seront beaucoup plus détaillés.

### 1.2.1 Méthodes les plus anciennes

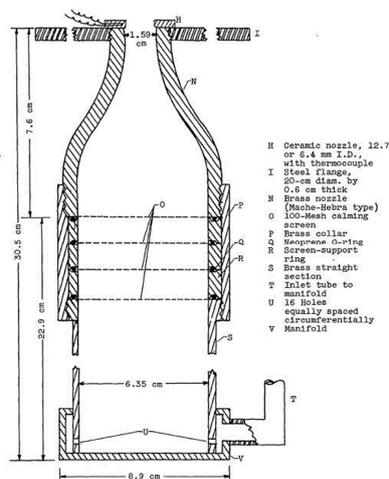
Les méthodes présentées dans cette section datent en général de quelques décennies et sont très peu voire plus du tout utilisées de nos jours. Les méthodes actuelles, qui seront développées un peu plus loin dans ce manuscrit, s'inspirent des plus anciennes et en constituent une amélioration.

#### 1.2.1.1 Les brûleurs à flamme conique

Les brûleurs de ce type se présentent sous plusieurs formes mais donnent tous lieu à des flammes coniques dont on mesure la surface afin d'accéder à la vitesse de flamme. La technique utilisée pour cette mesure de surface varie en fonction des études considérées mais il s'agit généralement d'une méthode optique.

- **Le brûleur à buse**

Le **brûleur à buse** est constitué d'une chambre de mélange à l'extrémité de laquelle se trouve une buse dont on peut éventuellement faire varier le diamètre. La Figure 1-4 montre un exemple de ce type de brûleur utilisé par Dugger et Heimel (1952) pour la mesure de vitesses de flamme de méthane, de propane et d'éthylène. Le mélange gazeux est réalisé en amont et alimente le brûleur par le bas. Le mélange traverse ensuite une section ainsi que des écrans calmants avant d'être accéléré par une succession de deux buses, l'une de type Mache-Hebra en laiton et l'autre, plus petite, en céramique. La buse en céramique aide la flamme à se stabiliser, en particulier lorsqu'elle atteint une température de 60 à 100 K supérieure à celle des gaz frais.



**Figure 1-4** : Brûleur à buse, d'après Dugger et Heimel (1952).

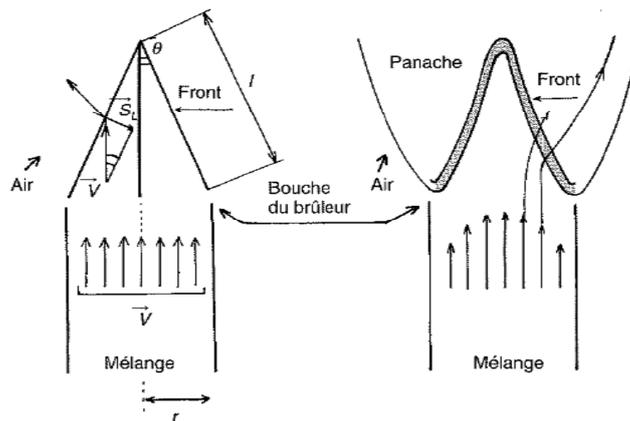
Afin de déterminer la vitesse de flamme, des images de la flamme sont réalisées par ombroscopie grâce à un système de faisceaux parallèles. On détermine ainsi la surface de l'ombre du cône de combustion. La vitesse de flamme est alors obtenue en divisant le débit volumique total du mélange non brûlé par la surface du cône formé par la zone de combustion.

- **Le brûleur de type bec Bunsen**

La mesure de la vitesse de flamme par la méthode dite du **bec Bunsen** consiste à mesurer la surface de la flamme (ou l'angle fait par la flamme avec l'écoulement) pour en déduire la vitesse de propagation en divisant le débit volumique total du mélange non brûlé par la surface de la flamme. En général, la mesure de cet angle est assurée par la méthode optique Schlieren [Wagner et Ferguson (1985)]. Cette méthode sera présentée plus loin dans le texte (cf. § 1.2.2).

L'avantage du bec Bunsen est sa relative simplicité de mise en œuvre puisque la flamme est stationnaire et peut être aisément caractérisée par sa surface et son angle avec l'écoulement. Un schéma représentant le principe du bec Bunsen est illustré en Figure 1-5.

Cette méthode a par exemple été utilisée par Wu *et al.* en 1984 pour la mesure de vitesses de flamme de méthane et d'hydrogène dans l'air.

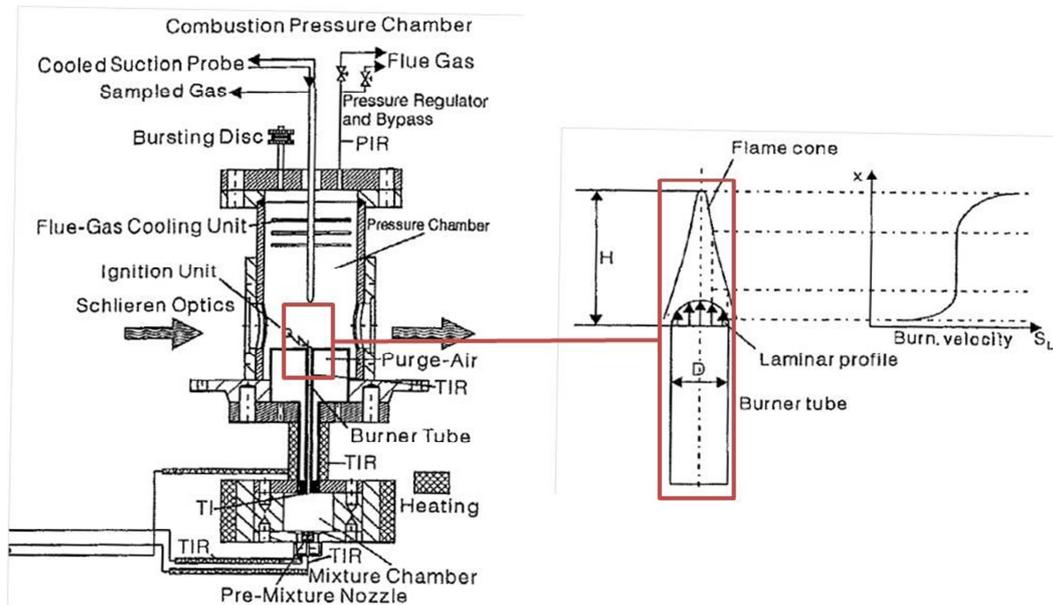


**Figure 1-5 :** Stabilisation d'une flamme sur un brûleur de type bec Bunsen, d'après Borghi et Destriau (1995).

- **Le brûleur tubulaire**

La méthode du **brûleur tubulaire** s'apparente aux deux méthodes précédentes dans la mesure où on obtient également une flamme en forme de cône à partir de laquelle on détermine la vitesse de flamme par une méthode optique. C'est la méthode qui a été choisie par Lauer et Leuckel en 1995 pour la mesure de vitesses de flamme de méthane et de mélanges gazeux issus du charbon pour

différentes pressions (1, 4, 8, 12 et 20 bar) et températures initiales (298, 428 et 673 K). La Figure 1-6 représente le dispositif utilisé dans cette étude. Le brûleur tubulaire est supposé offrir une zone de stabilité plus grande que le brûleur à buse et le flux gazeux ne diverge pas avant d'atteindre le front de flamme dont l'épaisseur est supposée négligeable.



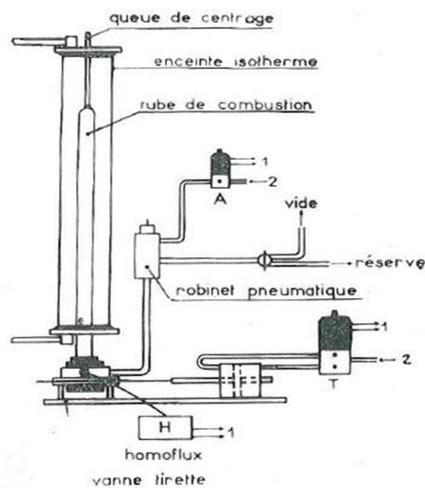
**Figure 1-6** : Montage expérimental avec un brûleur en tube, d'après Lauer et Leuckel (1995).

Dans le cadre de l'étude réalisée à l'époque, une zone de la flamme conique est sélectionnée pour réaliser la mesure de vitesse de flamme supposée constante au sein de toute cette zone. Au lieu de mesurer l'aire de la flamme conique, la méthode Schlieren est utilisée pour mesurer le contour de la flamme. Afin d'obtenir la vitesse de flamme, une équation différentielle est utilisée pour décrire la position idéale du front de flamme, la vitesse axiale moyenne et le diamètre du tube. A l'aide d'un ajustement par la méthode des moindres carrés qui permet de comparer le contour de flamme calculé par l'intégration de l'équation et celui mesuré par l'expérience, la vitesse de flamme laminaire est calculée comme paramètre d'ajustement.

Cependant, quels que soient le brûleur considéré parmi les 3 décrits précédemment et la méthode de détermination de la vitesse de flamme utilisée, **de nombreux facteurs peuvent influencer sur la mesure** tels que des pertes thermiques aux parois du brûleur, l'entrée d'air dans la flamme à sa base, la courbure de la flamme responsable de son étirement, etc. L'ensemble de ces facteurs rend les mesures délicates et leur correction difficile.

### 1.2.1.2 Le tube de combustion

La méthode du **tube** a été considérablement détaillée par Barassin *et al.* en 1967. La Figure 1-7 représente le montage utilisé lors de cette étude. Le tube de combustion est placé dans une enceinte chauffée et le mélange combustible est introduit une fois le vide réalisé au sein du tube. L'inflammation est produite par une étincelle électrique dès que l'équilibre de pression est réalisé entre le mélange contenu dans le tube et l'atmosphère de la pièce. La mesure de la vitesse du mouvement uniforme du front de flamme est effectuée à l'aide de tubes photomultiplicateurs commandant un chronomètre électronique et la surface du front de flamme est obtenue par l'intermédiaire d'une caméra. Pour chaque domaine de vitesse et de température, un tube avec le plus grand diamètre possible et dont l'influence de la paroi est négligeable ou faible, est utilisé afin d'obtenir un front de flamme stable et symétrique. On remonte alors à la vitesse fondamentale ou normale de déflagration en multipliant la vitesse du mouvement uniforme du front de flamme par le rapport de l'aire de la section droite balayée par la flamme sur l'aire de la surface de combustion.



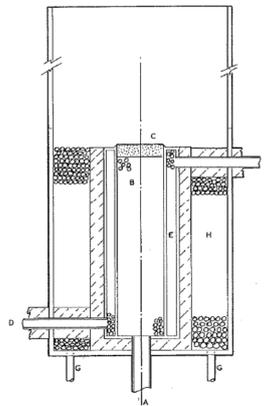
**Figure 1-7** : Tube de combustion, d'après Barassin *et al.* (1967).

Comme dans le cas des brûleurs précédemment décrits, un certain nombre de limitations affectent les résultats obtenus avec cette méthode comme l'effet de bord au sein du tube, l'effet d'étirement subi par la flamme du fait de la courbure du front de flamme, les pertes thermiques éventuelles, etc.

### 1.2.1.3 Le brûleur à flamme plate

Ce brûleur correspond au dispositif anciennement utilisé le plus proche du brûleur adiabatique à flamme plate, fabriqué et utilisé au cours de cette thèse. Un exemple de **brûleur à flamme plate** a été développé et utilisé par Edmondson *et al.* en 1970 pour la mesure de vitesses de flamme de

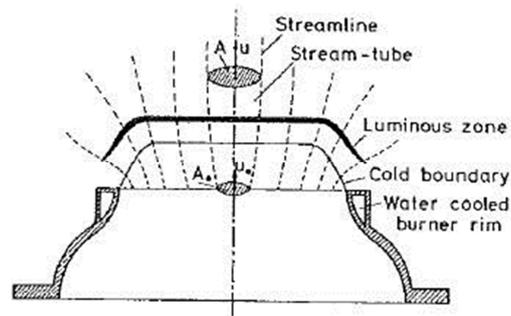
méthane au sein de différentes atmosphères. La Figure 1-8 représente le brûleur utilisé au cours de cette étude. La méthode développée par Edmondson implique que la flamme plate soit stabilisée sur le brûleur pour différents débits de mélanges gazeux, et la mesure du flux et de l'augmentation de la température de l'eau de refroidissement permet d'obtenir la perte thermique pour chaque débit de mélange gazeux.



**Figure 1-8** : Brûleur à flamme plate, d'après Edmondson et al. (1970).

Le mélange gazeux est introduit au sein du brûleur par le dessous (A) et réparti au-delà de la section transversale par des billes de verres (B) et un disque de bronze fritté (C). La flamme plate se stabilise au niveau du flux gazeux quasi-uniforme obtenu en aval du disque. La température du brûleur est contrôlée par un écoulement d'eau régulant l'enceinte du brûleur (D, E, F). Les pertes thermiques sont supposées être limitées par l'isolation du brûleur. Les gaz formant l'atmosphère ambiante sont introduits (G) dans l'enceinte qui entoure le brûleur (H). La vitesse de flamme est obtenue en fonction de la perte thermique, c'est-à-dire que la flamme est stabilisée pour plusieurs débits gazeux (correspondant à plusieurs vitesses de flammes) pour lesquels les pertes thermiques sont à chaque fois mesurées grâce à l'augmentation de température au niveau de l'écoulement d'eau. La vitesse de flamme, obtenue en divisant le débit volumique des gaz par la surface de la flamme, est alors ramenée à des pertes thermiques nulles par extrapolation, sachant que dans le cadre de l'étude d'Edmondson, il a été considéré que l'extrapolation était linéaire, ce qui n'est pas forcément le cas.

Un autre exemple de **brûleur à flamme plate** a été développé par Günther *et al.* en 1972 pour la mesure de vitesses de flamme de méthane, d'hydrogène et de monoxyde de carbone dans l'air. Le dispositif utilisé lors de cette étude est représenté sur la Figure 1-9 ci-après.

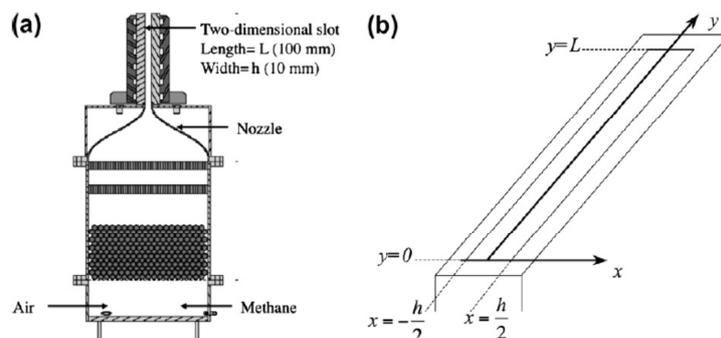


**Figure 1-9 :** Brûleur à flamme plate, d'après Günther et al. (1972).

Le principe est sensiblement le même que celui d'Edmondson mais ce brûleur utilise une buse comme dans le cas du brûleur à buse développé précédemment. Le brûleur est constitué d'une section d'approche suivi d'une buse de type Mache-Hebra qui produit un profil de vitesse uniforme dans la partie centrale du flux. Les pertes thermiques de la flamme se limitent à la zone proche du bord du brûleur, les mesures sont donc réalisées au niveau du tube de flux central du front de flamme qui n'est pas influencé par le préchauffage ou le refroidissement. Les mesures de vitesse sont effectuées avec la méthode du suivi de particules, méthode permettant d'étudier le champ d'écoulement d'une flamme et ainsi de donner la distribution de la vitesse dans le tube de flux central ainsi que sa section transversale. Cette méthode est supposée ne pas perturber le front de flamme, à condition que la densité des particules soit peu élevée.

#### 1.2.1.4 Le brûleur à fente

Cette méthode, utilisée depuis des décennies [Laffitte (1939) ; Kuehl (1963)], est encore opérationnelle aujourd'hui [Kochar et al. (2011) ; Selle et al. (2011) ; Albin et al. (2013)]. La vitesse de flamme est évaluée grâce à la mesure de la hauteur ou de la surface de la flamme stabilisée au niveau d'un orifice. Un exemple de dispositif utilisé est présenté sur la Figure 1-10.



**Figure 1-10 :** Brûleur à fente utilisé pour la mesure de vitesses de flammes de mélanges méthane-air, d'après Selle et al. (2011) : (a) Coupe transversale du brûleur ; (b) zoom sur la sortie du brûleur où la flamme est stabilisée

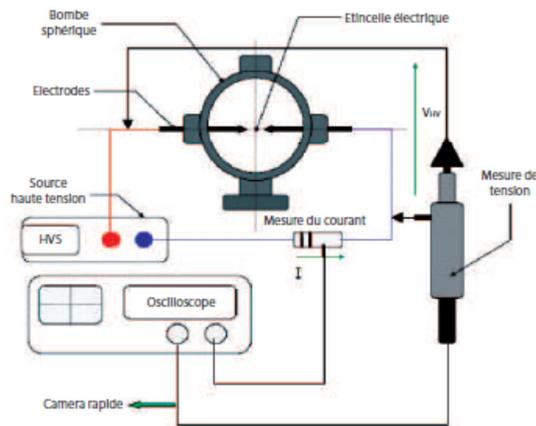
L'air est injecté tangentiellement dans la chambre de mélange dont la température est régulée afin d'y assurer une température constante. L'air se mélange alors aux jets de combustible. Le flux est rendu laminaire grâce à un lit de petites billes, une section en nid d'abeille et une buse convergente. La fente est refroidie grâce à un système de refroidissement à l'eau. La flamme obtenue est fine, sa longueur se mesure facilement et change fortement lorsque la richesse varie. Une petite zone d'extinction est observée à la base de la flamme tandis que son extrémité présente une courbure importante. Toutes les mesures sont donc réalisées dans la partie centrale de la fente correspondant à une zone rectangulaire où la flamme est presque parfaitement bidimensionnelle.

Les résultats obtenus par cette méthode peuvent être affectés par la petite zone d'extinction présente à la base de la flamme, les effets de déformation sur les côtés de la flamme qui peuvent modifier localement sa vitesse et la courbure de flamme à son extrémité (effets de bord). Les effets tridimensionnels constituent une autre source d'erreur : les vitesses de flammes sont mesurées près du centre de la fente mais à cet endroit, la vitesse locale est légèrement plus importante que la vitesse moyenne du fait que le flux est ralenti à chaque extrémité de la fente ( $y = 0$  et  $y = L$ ) et un modèle doit donc être utilisé pour la corriger. Enfin, du fait de la différence de densité entre l'air ambiant et les gaz brûlés, une flamme stabilisée sur un brûleur à fente peut être influencée par des effets de poussée des gaz.

### 1.2.2 La méthode en bombe

La **méthode en bombe** est la méthode la plus ancienne qui a permis les premières déterminations de vitesses de flamme. Elles ont été réalisées en 1934 par Lewis et Von Elbe pour des mélanges d'ozone et d'oxygène. Cette méthode a été décrite de façon détaillée dans la thèse de R. Mével (2009).

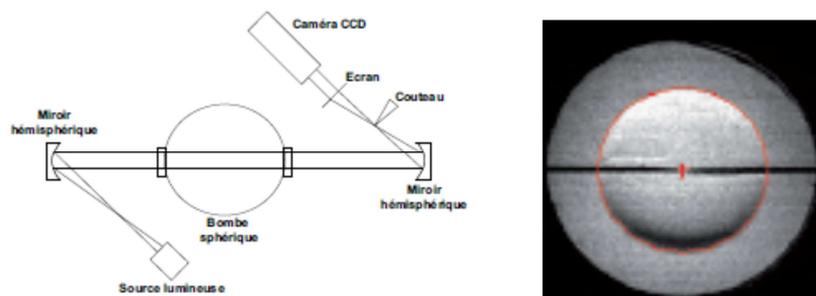
Une **bombe sphérique** est un réacteur de géométrie sphérique qui permet d'étudier la vitesse de propagation des flammes dans des mélanges combustibles. Ce dispositif existe depuis de nombreuses années, mais a connu un développement important depuis la théorie asymptotique des flammes [Clavin (1985)], qui a permis d'accéder à la **vitesse fondamentale de flamme à étirement nul**. L'enceinte est remplie avec un mélange combustible dont l'inflammation est assurée par une étincelle électrique. Deux fenêtres optiques placées en vis-à-vis permettent de visualiser la flamme en expansion à l'aide d'une caméra rapide. Un schéma de principe de la bombe sphérique est représenté en Figure 1-11.



**Figure 1-11** : Schéma de principe d'une bombe sphérique, d'après Mével (2009).

Notons cependant que l'obtention de la vitesse fondamentale de flamme à étirement nul nécessite un **traitement théorique** détaillé plus loin dans cette section [Lamoureux *et al.* (2003a)].

La bombe sphérique peut également être équipée d'un capteur de pression permettant de suivre l'évolution de la pression dans l'enceinte au cours de l'expérience. Cela permet de vérifier que la pression est bien constante pendant le temps de mesure de la vitesse de flamme, et d'accéder à des données telles que la pression maximale atteinte lors de l'expérience ou encore la vitesse maximale de montée en pression. La visualisation de la flamme est en général assurée par la **méthode Schlieren**. Cette technique, représentée par la Figure 1-12 dans le cas de mesures en bombe sphérique, est basée sur la déviation de rayons lumineux parallèles induite par une variation de l'indice de réfraction du milieu traversé par ce rayonnement. L'indice de réfraction étant fonction de la densité et de la température, la méthode Schlieren permet la visualisation du front de flamme, frontière qui sépare les gaz frais des gaz brûlés, qui est justement le siège de forts gradients de densité et de température [Mével (2009)].



**Figure 1-12** : Schéma d'un montage Schlieren en Z et exemple d'image Schlieren obtenue en bombe (le front de flamme est matérialisé en rouge), d'après Mével (2009).

La fréquence d'acquisition de la caméra rapide ainsi que le diamètre de la fenêtre de visualisation sont entrés comme paramètres expérimentaux, respectivement comme échelle temporelle et spatiale. Cela permet d'obtenir le rayon de la flamme en fonction du temps. Notons que la détermination de la vitesse de flamme doit être effectuée sur la partie linéaire de l'évolution du rayon de la flamme en fonction du temps. **En utilisant cette partie linéaire, la vitesse spatiale à étirement nul de la flamme, le taux d'étirement et la longueur de Markstein sont calculés** [Mével (2009)].

Les effets d'étirement ont été précédemment définis (cf. § 1.1.1).

Afin de caractériser l'étirement subi par la flamme, deux paramètres liés aux vitesses de flammes étirées et à étirement nul sont définis, le nombre de Karlovitz  $Ka$  et le nombre de Markstein  $Ma$  :

$$Ka = K \cdot \frac{\delta^0}{S_u^0} \quad \text{Equation 1-8}$$

$$Ma = \frac{L}{\sigma \cdot \delta^0} \quad \text{Equation 1-9}$$

avec  $K$  le taux d'étirement,  $\delta^0$  l'épaisseur de flamme (séparant les réactifs frais des produits brûlés),  $S_u^0$  la vitesse laminaire de flamme à étirement nul,  $L$  la longueur de Markstein et  $\sigma = \frac{\rho_u}{\rho_b}$  le facteur d'expansion (où  $\rho_b$  et  $\rho_u$  correspondent respectivement à la masse volumique des gaz brûlés et à celle des gaz frais) [Mével (2009)].

Expérimentalement, la vitesse spatiale observée correspond à une vitesse de flamme étirée (principalement à cause de la courbure du front de flamme). Pour un taux d'étirement faible, la vitesse spatiale de flamme étirée,  $V_S$ , permet de remonter à la vitesse spatiale à étirement nul,  $V_S^0$ , de par l'équation suivante :

$$V_S = \frac{dR_f}{dt} = V_S^0 - L \cdot K \quad \text{Equation 1-10}$$

avec  $R_f$  le rayon de la flamme au temps  $t$ .

Pour une flamme en expansion sphérique, le taux d'étirement  $K$  est défini par :

$$K = \frac{dZ}{Z \cdot dt} = \frac{1}{R_f^2} \cdot \frac{dR_f^2}{dt} = \frac{2}{R_f} \cdot \frac{dR_f}{dt} = 2 \cdot \frac{V_S}{R_f} \quad \text{Equation 1-11}$$

avec Z la surface de flamme.

En combinant les 2 équations précédentes, il est possible d'obtenir, après intégration, la vitesse spatiale de flamme à étirement nul en fonction du temps et du rayon de la flamme :

$$V_S^0 \cdot t = R_f + 2 \cdot L \cdot \ln(R_f) + Cst \quad \text{Equation 1-12}$$

avec Cst une constante d'intégration.

En mesurant le rayon de la flamme en fonction du temps,  $V_S^0$  peut être simplement calculée en appliquant une régression linéaire aux moindres carrés. La vitesse laminaire de flamme à étirement nul,  $S_u^0$ , est alors obtenue en divisant la vitesse spatiale de flamme à étirement nul par le facteur d'expansion :

$$S_u^0 = V_S^0 \cdot \frac{\rho_b}{\rho_u} = \frac{V_S^0}{\sigma} \quad \text{Equation 1-13}$$

Cette méthode comprend cependant un certain nombre de **limitations**.

Pour pouvoir déterminer une vitesse de flamme correcte, un système d'acquisition des images possédant une fréquence élevée est nécessaire pour obtenir un nombre suffisant d'images, sur lesquelles la flamme doit être parfaitement sphérique.

Il est nécessaire de travailler dans des conditions pour lesquelles la cellularité (ou composition en cellules) est faible ou d'exclure les images sur lesquelles les cellules sont nombreuses.

Enfin, l'acquisition des données utilisées pour calculer la vitesse de flamme doit se faire sur les premiers centimètres de sa propagation puisqu'au-delà de cette distance, les gaz frais sont comprimés par la flamme en expansion [Mével (2009)].

L'exemple de traitement théorique utilisé ici correspond à une extrapolation linéaire de la vitesse de flamme à étirement nul. Une étude récente [Halter *et al.* (2010)] a comparé cette extrapolation linéaire à une extrapolation non linéaire de la vitesse de flamme à étirement nul. L'utilisation de l'extrapolation linéaire induirait des erreurs non négligeables pour des richesses supérieures à 1,1

dans le cas de mélanges méthane/air et pour des richesses inférieures à 1,0 dans le cas de mélanges *iso*-octane/air. L'extrapolation non linéaire donnerait des résultats plus fiables et plus précis.

### 1.2.3 La méthode à contre-courant

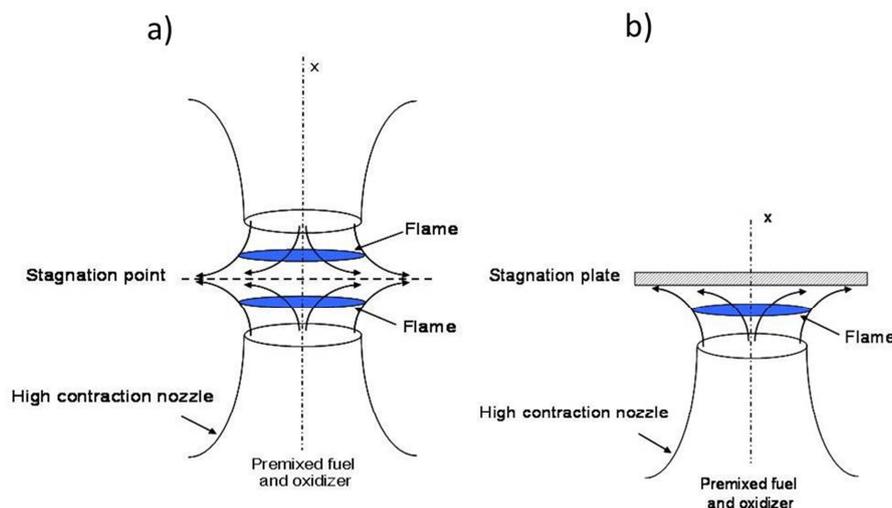
La **méthode à contre-courant** est basée sur la stabilisation d'une flamme d'un mélange hydrocarbure/oxydant, soit à l'aide d'une seule flamme et d'une plaque plate (cf. Figure 1-13b) [Wu et Law (1984)], soit par des jets à contre-courant, comme le montre la Figure 1-13a, où la flamme est stabilisée à l'endroit où les deux flux prémélangés se rencontrent [Egolfopoulos *et al.* (1989)]. La méthode est alors souvent appelée « méthode des jets opposés ». La vitesse de flamme est obtenue à partir de la mesure du profil de vitesse axial le long de la ligne centrale du flux par une méthode optique de type **LDV** (Laser Doppler Velocimetry) ou **PIV** (Particle Imaging Velocimetry).

La **méthode LDV** utilise un faisceau laser pour mesurer et cartographier la vitesse de flamme. Cette technique de mesure est utilisée à la base pour déterminer la vitesse de particules dans un écoulement fluide. Elle est basée sur l'effet Doppler qui donne le décalage de fréquence d'une onde acoustique ou électromagnétique entre la mesure à l'émission et la mesure à la réception lorsque la distance entre l'émetteur et le récepteur varie au cours du temps. Cet effet est utilisé en particulier dans le cas des radars automatiques pour déterminer la vitesse d'un véhicule grâce au décalage de fréquence subi par un rayonnement électromagnétique (ondes radio) de fréquence connue. Dans le cas de la méthode LDV, le radar est remplacé par un LIDAR (Light Detection And Ranging). À la différence du radar, le lidar utilise de la lumière visible ou infrarouge au lieu d'ondes radio, mais le principe reste exactement le même : les particules illuminées par le laser vont diffuser l'onde émise avec une fréquence différente, qui est mesurée et comparée à celle de l'onde d'origine. La vitesse des particules, donc du fluide, peut être déterminée grâce à cette différence de fréquence.

La **méthode PIV** permet de réaliser une cartographie du champ d'écoulement à deux dimensions, à partir de laquelle il est possible d'obtenir simultanément la vitesse de flamme de référence (basée sur le profil de vitesse axial) et le taux d'étirement (basé sur le profil de vitesse radial) [Hirasawa *et al.* (2002)]. Comme la méthode LDV, cette méthode est utilisée à la base pour déterminer la vitesse de particules dans un écoulement. Les particules sont illuminées par un laser et émettent un rayonnement lumineux. Un capteur prend deux photos très rapprochées, ce qui permet de remonter optiquement à la distance parcourue par les particules. Connaissant le temps entre les deux photos et la distance parcourue par les particules, leur vitesse peut être déduite.

Comme il n'y a pas d'interaction avec un brûleur, les flammes produites par ce type de dispositif ne subissent pas de perte thermique. Cependant, les lignes de courant du flux ne sont pas

perpendiculaires au front de flamme. Les flammes obtenues sont donc étirées à cause du flux tendu des gaz de combustion qui ont besoin de circuler sur le côté. En ajustant la distance entre les buses de sortie, le taux d'étirement peut être contrôlé. Une plus grande distance entre les buses conduira à une plus grande distance entre les fronts de flamme, et ainsi à un taux d'étirement moins important. En répétant l'expérience pour différents taux d'étirement, une corrélation entre la vitesse de flamme et le taux d'étirement peut être établie, et cette corrélation peut être extrapolée jusqu'à étirement nul. **Cependant, comme dans le cas de la méthode en bombe, les résultats dépendent du modèle utilisé pour cette correction.**



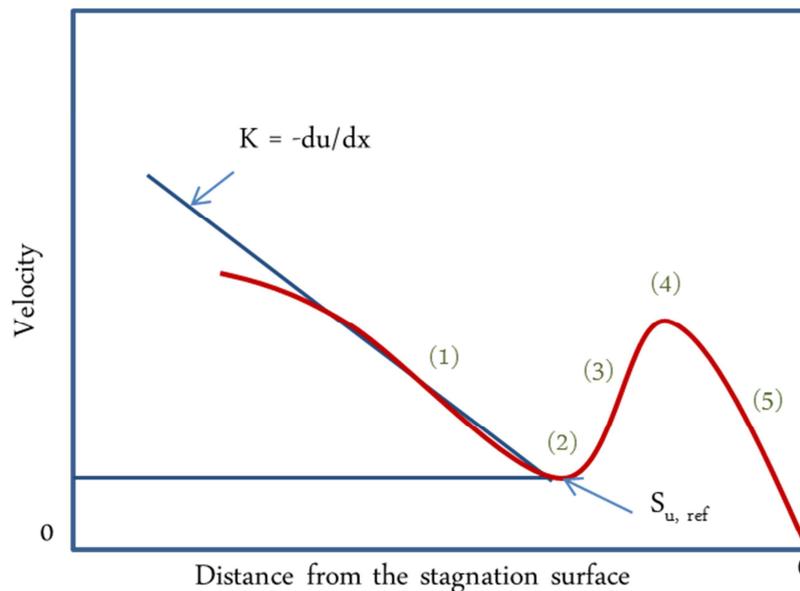
**Figure 1-13** : Schéma de la méthode à contre-courant :

a) configuration avec jets opposés ; b) configuration avec plaque plate.

Wu et Law (1984) ont été les premiers à mettre en avant la nécessité de prendre en compte les effets d'étirement de la flamme dans la détermination expérimentale de vitesses de flammes laminaires. D'après Vagelopoulos et Egolfopoulos (1994), le rayonnement affecte peu l'intensité de combustion des flammes qui restent bien dans les limites d'inflammabilité. Par ailleurs, Sivashinsky *et al.* (1982) ont montré que l'étirement positif associé au contre-courant supprime l'instabilité du front de flamme cellulaire qui a tendance à plisser la flamme pour se propager à une vitesse très différente de la vitesse de flamme laminaire.

La Figure 1-14 montre qu'un peu en aval de la sortie de la buse, le profil de vitesse axiale est caractérisé par un gradient de vitesse  $K$  négatif (1). La vitesse atteint ensuite un minimum (2) en approchant la limite de la zone de préchauffage en amont, puis augmente (3) à cause de l'expansion thermique. Après avoir atteint un maximum (4), la vitesse diminue à nouveau (5) du fait de la

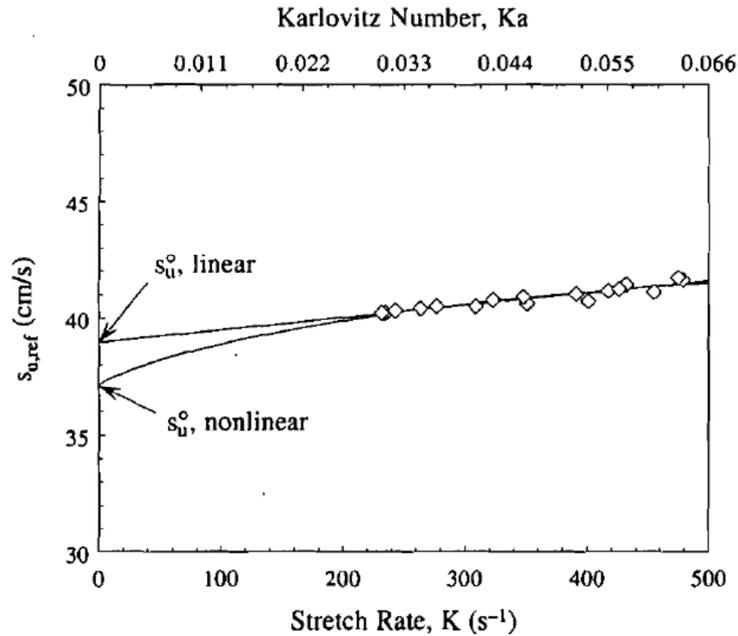
stagnation. Théoriquement, le taux d'étirement local subi par la flamme est donné par  $K$  en  $s^{-1}$  [Law (1988)].



**Figure 1-14** : Schéma montrant un profil expérimental de vitesse axiale typique à travers une flamme de stagnation, d'après Davis et Law (1998).

Le minimum du profil de vitesse entrant dans la couche de mélange thermique est identifié comme étant la vitesse de flamme de référence en amont  $S_{u,ref}$ , cette grandeur pouvant être représentée pour différentes valeurs de  $K$ , comme le montre la Figure 1-15 issue de l'étude réalisée par Davis et Law en 1998.

Il a été démontré théoriquement [Matalon et Matkowsky (1982)] et expérimentalement [Wu et Law (1984)] que la vitesse de flamme contrainte  $S_{u,ref}$  variait linéairement avec  $K$  pour des valeurs de  $K$  suffisamment faibles. Les données pouvaient alors être extrapolées linéairement à  $K = 0$  pour obtenir la vitesse de flamme à étirement corrigé  $S_u^0$ , comme le montre la Figure 1-15. Cependant, Dixon-Lewis (1990) a démontré, en utilisant une simulation numérique détaillée de la flamme à contre-courant avec une distance de séparation finie entre les buses de sortie, que **l'extrapolation linéaire surestime légèrement la vitesse de flamme réelle** quand la valeur du minimum local du profil de vitesse est utilisée comme vitesse de flamme de référence  $S_{u,ref}$ .



**Figure 1-15** : Exemple de vitesse de flamme linéairement ou non-linéairement extrapolée pour des mélanges *n*-heptane/air à richesse 1,0, d'après Davis et Law (1998).

Par la suite, Tien et Matalon (1991) ont confirmé les travaux de Dixon-Lewis (1990) en montrant que lorsque le gradient de vitesse  $K$  tend vers 0, la relation entre  $K$  et  $S_{u,ref}$  n'est pas linéaire et que la valeur de vitesse déterminée par extrapolation linéaire est légèrement plus élevée par rapport à la valeur réelle. Tien et Matalon (1991) ont donc proposé une extrapolation non linéaire de  $S_{u,ref}$  lorsque  $K$  tend vers 0, dans la mesure où le point minimum du profil de vitesse est bien défini expérimentalement :

$$S_{u,ref} = S_u^0 \{1 - (Ma - 1)Ka + Ka \ln[(\sigma - 1)/Ka]\} \quad \text{Equation 1-14}$$

avec  $\sigma$  le rapport des densités des mélanges non brûlés et brûlés (que l'on retrouve en tant que facteur d'expansion dans la méthode en bombe au § 1.2.2),  $Ma$  le nombre de Markstein et  $Ka$  le nombre de Karlovitz, tous deux définis dans le paragraphe précédent concernant la méthode en bombe (cf. § 1.2.2).

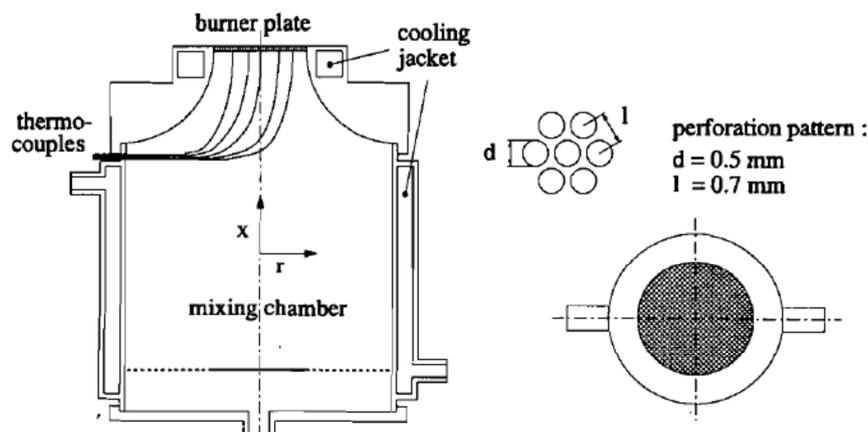
Chao *et al.* (1997) ont également réalisé une analyse asymptotique basée sur une distance de séparation finie  $L$  entre les buses de sortie et sur une condition limite d'écoulement piston, qui se rapproche de façon plus étroite du profil de vitesse axiale réel du système à contre-courant. Les résultats ont montré une variation non-linéaire lorsque  $Ka$  tend vers 0 et une expression d'extrapolation non-linéaire relativement complexe a pu être établie. Il a également été démontré que lorsque  $Ka$  diminue ou  $L$  augmente, l'effet non-linéaire diminue et la précision de l'extrapolation linéaire augmente.

Vagelopoulos *et al.* (1994) ont montré expérimentalement et par le calcul que pour que l'extrapolation linéaire soit précise,  $Ka$  doit être de l'ordre de 0,1 dans le cas de flammes méthane/air, propane/air et hydrogène/air (flamme pauvre pour le dernier mélange). Cependant, pour des flammes très faibles (c'est-à-dire proches de l'extinction), la précision de l'extrapolation linéaire diminue à cause de la diminution de la vitesse de flamme et de l'augmentation de l'épaisseur de la flamme.

Il apparaît donc qu'en fonction des conditions de mesure et de la méthode choisie pour l'extrapolation à étirement nul, les résultats obtenus pour la mesure de la vitesse de flamme peuvent varier et manquer de précision.

### 1.2.4 La méthode du flux de chaleur

Introduite pour la première fois en 1993 par de Goey *et al.* dans le cas d'une flamme de méthane dans l'air, la **méthode du flux de chaleur** utilise un **brûleur adiabatique à flamme plate**, comme celui représenté par la Figure 1-16. Depuis lors, beaucoup de moyens ont été mis en œuvre afin de construire un brûleur toujours plus fiable et efficace [Van Maaren *et al.* (1994) ; Dyakov *et al.* (2001) ; Konnov *et al.* (2003) ; Bosschaart *et al.* (2004)]. L'intérêt de cette technique est qu'elle ne nécessite aucune correction de l'effet d'étirement. Le brûleur est constitué d'une plaque perforée et muni d'une série de thermocouples placés sur son axe radial, sous la forme d'une spirale divergente. Ce brûleur est positionné à l'extrémité supérieure d'une chambre de mélange des gaz dont la température est contrôlée et correspond à la température d'introduction des gaz. La plaque du brûleur est maintenue à une température constante plus élevée (d'environ 50 K) que la température de la chambre afin de restituer à la flamme les pertes thermiques qu'elle subit.



**Figure 1-16** : Schéma d'un brûleur adiabatique à flamme plate, d'après Van Maaren *et al.* (1994).

Le principe de ce brûleur consiste à compenser les pertes thermiques nécessaires pour stabiliser la flamme par le flux de chaleur convectif allant de la surface du brûleur vers le front de flamme. Le flux de chaleur est ainsi nul et on peut démontrer que la vitesse des gaz correspond à la vitesse de flamme laminaire adiabatique.

Cette méthode étant celle choisie lors de cette étude pour réaliser l'ensemble des mesures de vitesses de flammes, elle sera détaillée de manière plus importante dans le Chapitre 2.

### **1.3 Résultats expérimentaux issus de la littérature**

Comme précédemment mentionné, les premières déterminations de vitesses de flammes ont été réalisées en 1934 par Lewis et Von Elbe pour des mélanges d'ozone et d'oxygène grâce à l'utilisation d'une bombe sphérique. Depuis lors, un grand nombre de mesures ont pu être réalisées à l'aide des différentes méthodes détaillées précédemment.

Dans un premier temps, les mesures de vitesses de flammes obtenues pour des **hydrocarbures gazeux** seront présentées. De nombreuses données sont disponibles dans la littérature. Ce chapitre vise à en faire une synthèse la plus complète possible.

Dans un second temps, les vitesses de flammes de **composés liquides** seront présentées. Les résultats exposés dans la littérature sont moins nombreux que dans le cas des composés gazeux. Dans les deux cas, le choix des composés présentés est orienté en fonction des mesures qui ont pu être réalisées lors de ce travail.

#### **1.3.1 Mesure de vitesses de flammes d'hydrocarbures gazeux**

Les mesures de vitesses de flammes obtenues avec des composés gazeux entrent dans deux catégories : les **composés gazeux purs** et les **composés gazeux en mélange**. Une première partie a donc pour but de présenter les données de la littérature obtenues pour les hydrocarbures gazeux purs, qui permettront de valider les données expérimentales obtenues lors de cette étude (cf. Chapitre 3, § 3.1.1). Puis une seconde partie vise à présenter celles obtenues dans le cas des mélanges de ces composés gazeux préalablement étudiés (gaz naturels, addition d'hydrogène, addition d'oxygène,...), mélanges également étudiés lors de ce travail (cf. Chapitre 3, § 3.1.2).

### 1.3.1.1 Mesure de vitesses de flammes de composés gazeux purs

Les vitesses de flammes d'un certain nombre de composés gazeux purs sont présentées dans la littérature. Les composés les plus étudiés, constituants des gaz naturels dans des proportions plus ou moins importantes, seront présentés de manière détaillée dans ce paragraphe. Il s'agit du **méthane**, de l'**éthane**, du **propane**, du **butane** et de l'**éthylène**. D'autres alcènes ont également pu être considérés : le **propène**, le **1-butène** et l'**iso-butène**.

- **Mesure de vitesses de flammes de méthane**

Le **méthane** constitue un des premiers hydrocarbures dont la vitesse de flamme a été étudiée. Un grand nombre de résultats sont donc disponibles dans la littérature depuis les années 40. Le Tableau 1-1 répertorie un certain nombre de résultats, toutes méthodes confondues, ainsi que les conditions expérimentales utilisées dans le cadre de chaque étude.

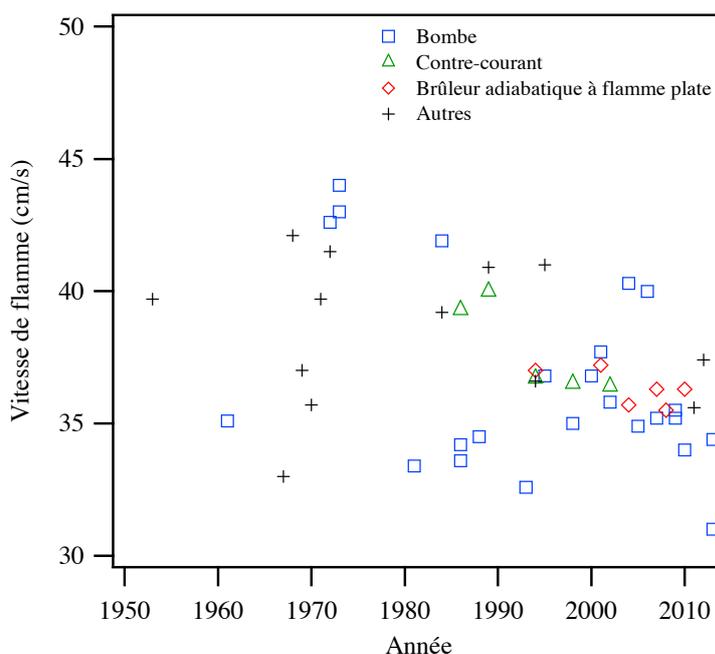
**Tableau 1-1 :** Tableau récapitulatif des principales mesures de vitesses de flammes de méthane depuis 1950.

Année	Auteurs	Technique	Températures étudiées (K)	Pressions étudiées (atm)	Richesses étudiées	$S_L$ (cm/s) pour $\phi = 1$ vers 298 K et 1 atm
1952	Dugger et Heimel	Brûleur à buse	141-617	1	1,12	-
1953	Clingman <i>et al.</i>	Bec Bunsen	298	1	0,5-1,6	39,7
1961	Karpov et Sokolik	Bombe	298	1	0,55-1,27	35,1
1966	Babkin et Kozachenko	Bombe	323-473	1-70	0,6-1	-
1967	Barassin <i>et al.</i>	Tube/Brûleur	293-532	1	0,72-1,428	33,0
1968	Lindow	Brûleur à buse	293	1	0,95-1,37	42,1
1969	Edmondson et Heap	Brûleur à buse	298	1	0,88-1,55	37,0
1970	Edmondson <i>et al.</i>	Flamme plate, extraction de chaleur	296	1	0,8-1,3	35,7
1971	Reed <i>et al.</i>	Brûleur à buse	293	1	0,94-1,45	39,7
1972	Andrews et Bradley	Bombe	298	1	1,07	42,6
1972	Günther et Janisch	Flamme plate	293	1	0,63-1,37	41,5
1973	Andrews et Bradley	Bombe	298	1	0,55-1,6	43,0/44,0
1981	Sharma <i>et al.</i>	Bombe	300-600	1-8	0,8-1,2	33,4
1984	Gülde	Bombe	300	1	0,8-1,3	41,9
1984	Wu et Law	Stagnation/Bec Bunsen	298	1	0,6-1,6	39,2
1986	Iijima et Takeno	Bombe	291-500	0,5-30	0,8-1,3	34,2
1986	Mol'kov <i>et al.</i>	Bombe	296-500	0,4-10	1	33,6
1986	Yu <i>et al.</i>	Contre-courant	298	1	0,54-1,54	39,3
1988	Hill et Hung	Bombe	298-500	1-8	1	-
1988	Kawakami <i>et al.</i>	Bombe	293-298	1-8	0,5-1,6	34,5
1989	Egolfopoulos <i>et al.</i>	Contre-courant	298	0,25-3	0,55-1,5	40,0
1989	Haniff <i>et al.</i>	Brûleur à buse	298	1	0,85-1,2	40,9
1993	Bose <i>et al.</i>	Bombe	300-520	1-6	0,8-1,3	32,6
1994	Kurata <i>et al.</i>	Brûleur tubulaire	303-873	1-3	0,5-1	36,6
1994	Vagelopoulos <i>et al.</i>	Contre-courant	298	1	0,6-1,5	36,7
1994	Van Maaren <i>et al.</i>	<b>Brûleur adiabatique à flamme plate</b>	298	1	0,65-1,5	37,0
1995	Clarke <i>et al.</i>	Bombe	298	1	0,57-1,4	36,8
1995	Lauer et Leuckel	Brûleur tubulaire/Bec Bunsen	298-673	1-20	1 ; 0,588	41,0
1998	Hassan <i>et al.</i>	Bombe	298	0,5-4	0,6-1,35	35,0
1998	Vagelopoulos et Egolfopoulos	Contre-courant	298	1	0,7-1,4	36,5
2000	Gu <i>et al.</i>	Bombe	300-400	1-10	0,6-1,2	36,8
2001	Elia <i>et al.</i>	Bombe	298-550	0,75-70	0,8-1,2	37,7

2001	Dyakov <i>et al.</i>	<b>Brûleur adiabatique à flamme plate</b>	298	1	0,7-1,5	37,2
2002	Dong <i>et al.</i>	Contre-courant	298	1	0,6-1,5	36,4
2002	Rozenchan <i>et al.</i>	Bombe	298	1-60	0,6-1,4	35,8
2004	Bosschaart et de Goey	<b>Brûleur adiabatique à flamme plate</b>	293-353	1	0,6-1,6	35,7
2004	Farrell <i>et al.</i>	Bombe	450	3	0,7-1,4	-
2004	Liao <i>et al.</i>	Bombe	300-400	0,5-1,5	0,6-1,4	40,3
2005	Halter <i>et al.</i>	Bombe	298	1	0,7-1,2	34,9
2005	Takizawa <i>et al.</i>	Bombe	280-330	0,8-1,1	0,7-1,3	-
2006	Huang <i>et al.</i>	Bombe	300	1	0,6-1,4	40,0
2007	Coppens <i>et al.</i>	<b>Brûleur adiabatique à flamme plate</b>	298	1	0,6-1,5	36,3
2007	Han <i>et al.</i>	Bombe	298-498	1-5	1	35,2
2008	Kishore <i>et al.</i>	<b>Brûleur adiabatique à flamme plate</b>	307	1	0,7-1,3	35,5
2009	Hu <i>et al.</i>	Bombe	303	1	0,6-1,3	35,5
2009	Tahtouh <i>et al.</i>	Bombe	300	1	0,55-1,3	35,2
2010	Hermanns <i>et al.</i>	<b>Brûleur adiabatique à flamme plate</b>	298-418	1	0,8-1,2	36,3
2010	Lowry <i>et al.</i>	Bombe	293-296	1-10	0,7-1,3	34,0
2010	Veloo <i>et al.</i>	Contre-courant	343	1	0,7-1,4	-
2011	Mazas <i>et al.</i>	Brûleur à buse	298, 373	1	0,8-1,5	35,6
2012	Boushaki <i>et al.</i>	Brûleur à buse	300	1	0,8-1,2	37,2
2013	Goswami <i>et al.</i>	<b>Brûleur adiabatique à flamme plate</b>	298	1-5	0,8-1,4	35,9
2013	Hu <i>et al.</i>	Bombe	300-395	0,99-6,91	0,6-1,4	34,4
2013	Troshin <i>et al.</i>	Bombe	295-573	1-10	0,6-1,0	31,0

*Note* : Les lignes grisées correspondent aux études réalisées avec la même méthode que celle utilisée lors de ce travail, à savoir le brûleur adiabatique à flamme plate.

Pour chaque étude, lorsque c'est possible, le Tableau 1-1 fournit en dernière colonne la valeur mesurée de vitesses de flammes de méthane à température ambiante (sachant que la température ambiante peut varier de 293 à 303 K selon les études) et pression atmosphérique pour une richesse de 1,0 en fonction des méthodes de mesure utilisées dans chaque étude. Ces résultats sont présentés sur la Figure 1-17.



**Figure 1-17** : Distribution des valeurs de vitesses de flammes de méthane à température ambiante, pression atmosphérique et richesse 1,0.

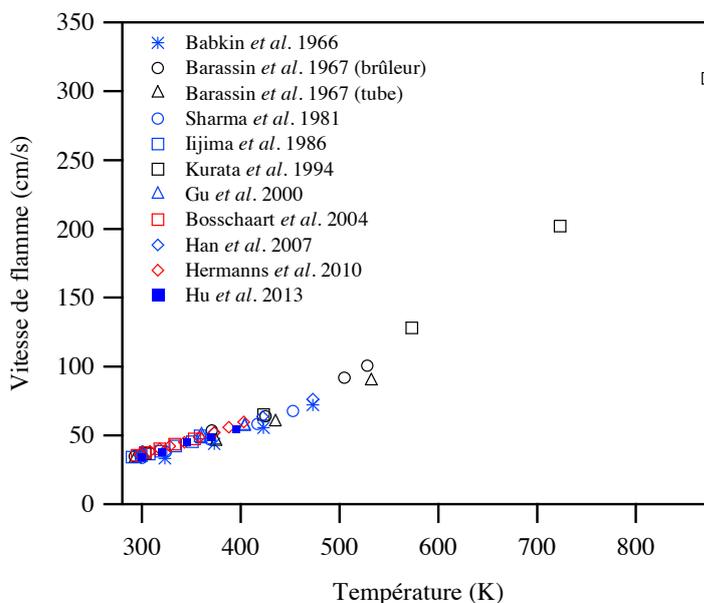
On constate une grande dispersion des résultats, particulièrement dans la catégorie des mesures en bombe, même sur la dernière décennie où les méthodes d'extrapolation pour la correction de l'effet d'étirement sont plus fiables. En effet, les points de Liao *et al.* (2004) et de Huang *et al.* (2006) semblent s'éloigner considérablement des autres résultats avec une vitesse de flamme d'environ 40 cm/s à richesse 1,0, tandis que les mesures de Troshin *et al.* (2013) semblent particulièrement basses avec 31 cm/s à la même richesse. Notons cependant que l'échelle utilisée est relativement étroite (30-50 cm/s) et que les mesures en bombe sont très nombreuses. Les mesures réalisées avec la méthode à contre-courant sont beaucoup moins nombreuses mais a priori assez reproductibles à partir des années 90, probablement grâce à l'amélioration de la correction de l'effet d'étirement et à l'utilisation de dispositifs expérimentaux plus performants. Il existe peu de recul sur la méthode du flux de chaleur qui n'a été développée qu'au début des années 90, mais la distribution paraît plus étroite, à savoir entre 35,5 et 37 cm/s environ, à température ambiante et richesse 1,0.

Comme le montre le Tableau 1-1, les vitesses de flamme de méthane ont été étudiées en fonction de trois paramètres : la **température initiale**, la **pression initiale** et la **richesse** du mélange gazeux.

La vitesse de flamme augmente considérablement avec la **température**, comme le montrent de nombreuses études [Dugger *et al.* (1952) ; Babkin *et al.* (1966) ; Barassin *et al.* (1967) ; Sharma *et al.* (1981) ; Iijima *et al.* (1986) ; Mol'kov *et al.* (1986) ; Hill et Hung (1988) ; Kawakami *et al.* (1988) ; Bose *et al.* (1993) ; Kurata *et al.* (1994) ; Lauer *et al.* (1995) ; Gu *et al.* (2000) ; Elia *et al.* (2001) ; Rahim *et al.* (2002) ; Bosschaart *et al.* (2004) ; Liao *et al.* (2004) ; Takizawa *et al.* (2005) ; Han *et al.* (2007) ; Hermanns *et al.* (2010) ; Hu *et al.* (2013)]. La Figure 1-18 présente un grand nombre de mesures de vitesses de flammes de méthane en fonction de la température à richesse 1,0 et pression atmosphérique.

La Figure 1-18 montre un bon accord entre les différentes données de la littérature, quelle que soit la méthode utilisée ou l'ancienneté des mesures. Notons cependant que l'échelle est bien dilatée, à savoir entre 0 et 350 cm/s. On observe une croissance importante de la vitesse de flamme en fonction de la température. Seules les mesures de Babkin *et al.* (1966) et de Barassin *et al.* (1967), qui sont les plus anciennes, semblent légèrement plus faibles que les autres données. Les mesures de Babkin *et al.* (1966) ont été réalisées avec la méthode en bombe et il est possible que la correction de l'effet d'étirement à l'époque n'ait pas été aussi bien maîtrisée qu'elle peut l'être à présent. Concernant les résultats de Barassin *et al.* (1967), la méthode du brûleur donne des résultats plus proches des autres résultats de la littérature, et semble plus précise que celle du tube, ce dernier étant affecté par les effets de bord sur les parois du tube, de nombreuses pertes

thermiques, additionnés à l'effet d'éirement (l'ensemble de ces limitations pouvant avoir pour effet de diminuer la vitesse de flamme).

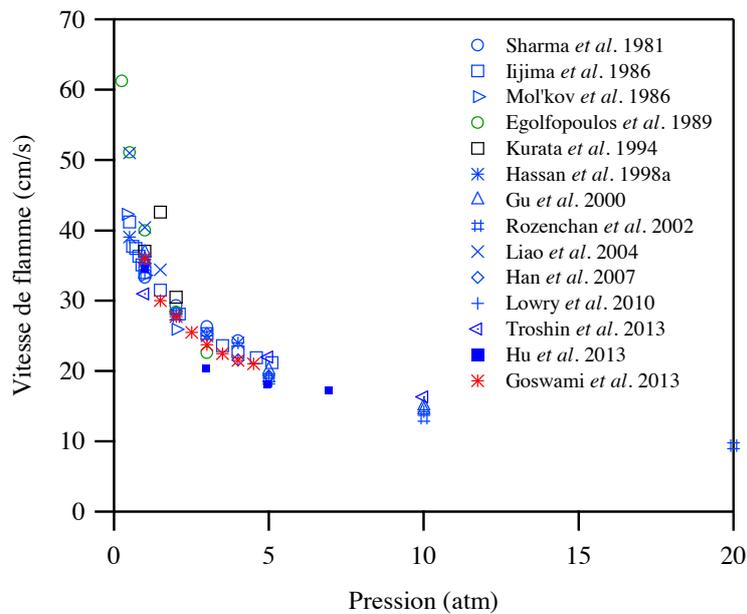


**Figure 1-18** : Vitesses de flammes de méthane en fonction de la température à richesse 1,0 et  $P = 1$  atm. Mesures en bombe (bleu), avec un brûleur ou en tube (noir), et avec le brûleur adiabatique à flamme plate (rouge).

La vitesse de flamme diminue considérablement avec la **pression** (pour une température donnée), comme le montre un grand nombre de données de la littérature [Babkin *et al.* (1966) ; Sharma *et al.* (1981) ; Iijima *et al.* (1986) ; Mol'kov *et al.* (1986) ; Hill et Hung (1988) ; Kawakami *et al.* (1988) ; Egolfopoulos *et al.* (1989) ; Bose *et al.* (1993) ; Kurata *et al.* (1994) ; Lauer *et al.* (1995) ; Hassan *et al.* (1998a) ; Gu *et al.* (2000) ; Elia *et al.* (2001) ; Liao *et al.* (2004) ; Han *et al.* (2007) ; Lowry *et al.* (2010) ; Goswami *et al.* (2013) ; Hu *et al.* (2013) ; Troshin *et al.* (2013)]. La Figure 1-19 présente un grand nombre de mesures de vitesses de flammes de méthane en fonction de la pression à richesse 1,0 et à température ambiante.

La Figure 1-19 montre qu'il existe un assez bon accord entre les différentes données de la littérature, en particulier à partir d'une pression de 4 atm. Les résultats ont été en grande partie obtenus avec la méthode en bombe qui offre le plus de facilités pour monter en pression. Babkin *et al.* (1966) ont pu mesurer des vitesses de flamme jusqu'à une pression de 70 atm en bombe. Ces résultats ne sont pas présentés sur la Figure 1-19 car ils ont été obtenus à d'autres températures. En effet, l'augmentation de pression diminuant considérablement la vitesse de flamme, il est nécessaire de monter en température pour mesurer des vitesses de flammes au-delà de 10 atm. Des résultats récents ont pu être obtenus avec un brûleur adiabatique à flamme plate par Goswami *et al.* (2013) jusqu'à une

pression de 4,5 atm pour une richesse de 1,0. Ces derniers résultats sont en très bon accord avec les autres données issues de la littérature.

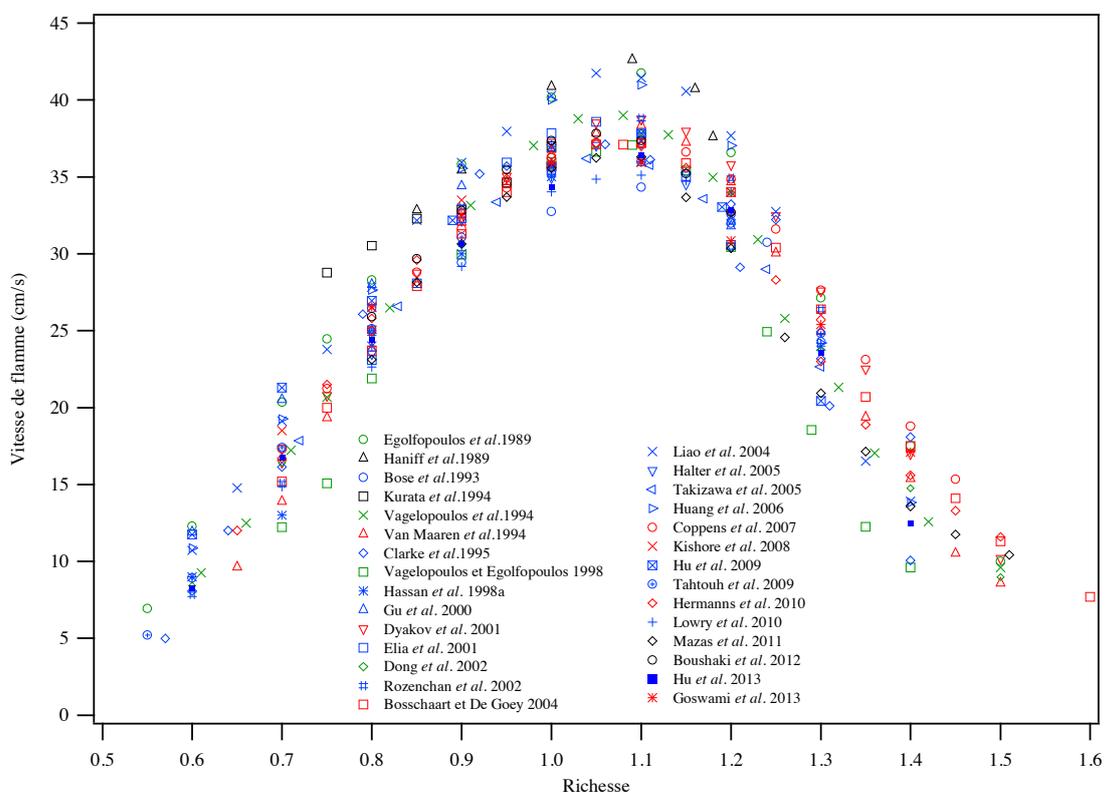


**Figure 1-19** : Vitesses de flammes de méthane en fonction de la pression à richesse 1,0 et température ambiante (291-303 K). Mesures en bombe (bleu), avec un brûleur (noir), avec la méthode à contre-courant (vert) et avec le brûleur adiabatique à flamme plate (rouge).

Si l'on fait varier la vitesse de flamme en fonction de la **richesse**, à température et pression fixées, on obtient une courbe en cloche dont le maximum se situe vers une richesse de 1,1. On pourrait s'attendre à ce que le maximum se situe à richesse 1,0, c'est-à-dire pour un mélange stœchiométrique, mais il existe un effet de dilution par l'azote présent dans l'air ambiant qui provoque le déplacement du maximum vers une richesse 1,1. En effet, si la combustion de l'hydrocarbure était réalisée dans l'oxygène et non dans l'air, le maximum de vitesse de flamme se situerait à richesse 1,0. Cependant, puisque la combustion est réalisée dans l'air, il est nécessaire de chauffer également l'azote (présent en quantité presque quatre fois plus importante que l'oxygène) qui n'est pas impliqué dans le processus chimique de combustion de l'hydrocarbure considéré. L'azote accumule ainsi une partie non négligeable de l'énergie thermique liée à la combustion, ce qui provoque une perte thermique au niveau de la flamme et donc une diminution de la vitesse de diffusion des espèces. La compétition existant entre effet thermique et diffusion chimique au niveau du front de flamme ne trouve son équilibre qu'à richesse 1,1 (et non 1,0), car en augmentant la richesse, on diminue la proportion d'air par rapport à l'hydrocarbure et donc la quantité d'azote. C'est pourquoi la vitesse est maximale à richesse 1,1. Au-delà de cette richesse, on s'éloigne encore plus de la stœchiométrie, et le gain thermique résultant de la diminution de la quantité d'azote ne

suffit plus à compenser la baisse de la vitesse de diffusion due à la présence d'une trop grande quantité d'hydrocarbure par rapport à la quantité d'oxygène. La vitesse globale va donc diminuer.

A température ambiante et pression atmosphérique, le maximum de la courbe, à richesse 1,1, avoisine 38 cm/s dans le cas de flammes de méthane et se situe globalement entre 35 et 45 cm/s pour la plupart des hydrocarbures à pression atmosphérique et température ambiante. Plus la richesse est basse, plus le mélange est pauvre en hydrocarbure et plus la richesse est élevée, plus le mélange est riche en hydrocarbure. De manière générale, plus on s'éloigne d'un mélange stœchiométrique, plus la vitesse de flamme diminue et devient de plus en plus difficile à mesurer, en particulier pour des mélanges pauvres à cause du risque d'extinction de la flamme. La Figure 1-20 donne un exemple de profils de vitesses de flammes obtenus à pression atmosphérique et température ambiante (avoisinant 300 K), issus de la littérature et obtenus principalement à partir des trois méthodes usuelles : méthode en bombe, méthode à contre-courant, et méthode du brûleur adiabatique à flamme plate. Certaines données figurant parmi les moins récentes présentées sur cette figure ont été obtenues à partir de méthodes plus anciennes comme le brûleur à buse [Haniff *et al.* (1989)] ou le brûleur en tube [Kurata *et al.* (1994)], techniques succinctement décrites précédemment.



**Figure 1-20** : Vitesses de flammes de méthane en fonction de la richesse à  $P = 1$  atm et température ambiante (293-307 K). Mesures en bombe (bleu), avec la méthode à contre-courant (vert), avec un brûleur à buse ou en tube (noir) et avec le brûleur adiabatique à flamme plate (rouge).

Les données de vitesses de flammes présentent toutes une variation similaire avec la richesse, quelle que soit la méthode utilisée. Les méthodes les plus anciennes donnent souvent des résultats supérieurs aux autres données [Egolfopoulos *et al.* (1989) ; Haniff *et al.* (1989) ; Kurata *et al.* (1994)], probablement surestimés à cause de difficultés de correction de l'effet d'étirement ou d'imprécisions liées aux incertitudes des méthodes précédemment évoquées. La correction et l'extrapolation des mesures à effet d'étirement nul d'Egolfopoulos *et al.* (1989) a été amélioré par la suite [Vagelopoulos *et al.* (1994) ; Vagelopoulos et Egolfopoulos (1998)]. Mais d'autres données beaucoup plus récentes [Liao *et al.* (2004) ; Huang *et al.* (2006)] obtenues par la méthode en bombe se situent également au-delà des autres profils. De manière générale, la méthode en bombe fournit des résultats beaucoup plus épars que les autres méthodes de mesure de vitesses de flammes. Les mesures de vitesses de flammes de méthane obtenues avec le brûleur adiabatique à flamme plate [Van Maaren *et al.* (1994) ; Dyakov *et al.* (2001) ; Bosschaart *et al.* (2004) ; Coppens *et al.* (2007) ; Kishore *et al.* (2008) ; Hermanns *et al.* (2010) ; Goswami *et al.* (2013)] sont relativement proches les unes des autres.

- **Mesure de vitesses de flammes d'éthane**

Les mesures de vitesses de flammes d'éthane dans l'air ne sont pas aussi nombreuses dans la littérature que celles du méthane. Le Tableau 1-2 résume les différentes études réalisées sur les vitesses de flammes d'éthane ainsi que la technique utilisée et les conditions de pression, température et richesse considérées.

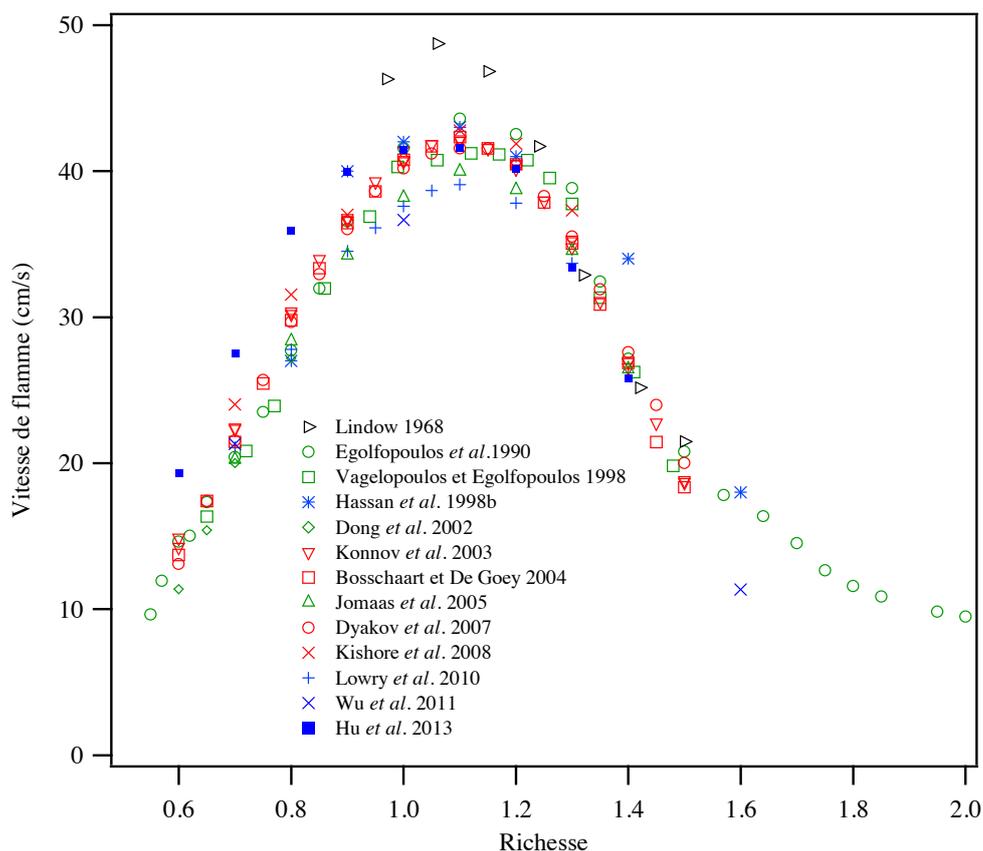
**Tableau 1-2** : Tableau récapitulatif des principales mesures de vitesses de flammes d'éthane.

Année	Auteurs	Technique	Températures étudiées (K)	Pressions étudiées (atm)	Richesses étudiées
1968	Lindow	Brûleur à buse	293	1	0,95-1,5
1990	Egolfopoulos <i>et al.</i>	Contre-courant	298	0,25-3	0,55-2,0
1998	Hassan <i>et al.</i>	Bombe	298	0,5-4	0,8-1,6
1998	Vagelopoulos et Egolfopoulos	Contre-courant	298	1	0,65-1,48
2002	Dong <i>et al.</i>	Contre-courant	298	1	0,6-0,8
2003	Konnov <i>et al.</i>	<b>Brûleur adiabatique à flamme plate</b>	298	1	0,6-1,5
2004	Bosschaart et de Goey	<b>Brûleur adiabatique à flamme plate</b>	298	1	0,6-1,5
2004	Farrell <i>et al.</i>	Bombe	450	3	0,8-1,4
2005	Jomaas <i>et al.</i>	Contre-courant	298	1-5	0,7-1,4
2007	Dyakov <i>et al.</i>	<b>Brûleur adiabatique à flamme plate</b>	298	1	0,6-1,5
2008	Kishore <i>et al.</i>	<b>Brûleur adiabatique à flamme plate</b>	307	1	0,7-1,3
2010	Lowry <i>et al.</i>	Bombe	293-298	1-10	0,7-1,3
2010	Veloo <i>et al.</i>	Contre-courant	343	1	0,7-1,5
2011	Wu <i>et al.</i>	Bombe	293	1	0,7-1,6
2013	Hu <i>et al.</i>	Bombe	300-395	0,99-6,91	0,6-1,4

**Note** : Les lignes grisées correspondent aux études réalisées avec la même méthode que celle utilisée lors de ce travail, à savoir le brûleur adiabatique à flamme plate.

Toutes les études ont été menées à température ambiante, sauf celle de Hu *et al.* (2013) qui étudie l'effet de la température sur la vitesse de flamme de l'éthane à richesse 1,0. L'étude de Kishore *et al.* (2008), réalisée à 307 K, s'éloigne quelque peu de la température ambiante mais les mesures obtenues lors de cette étude peuvent cependant être comparées aux autres données puisque la température initiale ne diffère que de 9 K (soit une différence de 3%) avec les températures initiales de la plupart des autres études. Cinq études [Egolfopoulos *et al.* (1990) ; Hassan *et al.* (1998b) ; Jomaas *et al.* (2005) ; Lowry *et al.* (2010) et Hu *et al.* (2013)] ont porté sur les vitesses de flammes d'éthane sous pression.

La Figure 1-21 représente les mesures de vitesses de flammes d'éthane (répertoriées dans le Tableau 1-2) en fonction de la richesse, à température ambiante et pression atmosphérique.



**Figure 1-21** : Vitesses de flammes d'éthane en fonction de la richesse à  $P = 1 \text{ atm}$  et température ambiante (293-307 K). Mesures en bombe (bleu), avec la méthode à contre-courant (vert), avec un brûleur à buse (noir) et avec le brûleur adiabatique à flamme plate (rouge).

Comme dans le cas du méthane, on observe une courbe en cloche dont le maximum est centré sur une richesse de 1,1. De manière générale, les résultats sont en bon accord les uns avec les autres toutes méthodes confondues. Cependant, les mesures de Lindow *et al.* (1968), réalisées avec un

brûleur à buse, se situent largement au-dessus de toutes les autres avec un maximum avoisinant 49 cm/s à richesse 1,06. Il est possible que certains effets (étirement ou courbure de la flamme, pertes thermiques...) aient pu perturber les mesures et n'aient pas été correctement corrigés à l'époque. Celles de Hu *et al.* (2013) semblent présenter un décalage en richesse, en particulier en zone pauvre. Si l'on se base sur les autres données, le maximum se situerait plutôt autour de 42 cm/s à richesse 1,1. Notons que les mesures réalisées avec le brûleur adiabatique à flamme plate [Konnov *et al.* (2003) ; Bosschaart *et al.* (2004) ; Dyakov *et al.* (2007) ; Kishore *et al.* (2008)] sont très proches les unes des autres et montrent une grande cohérence entre elles.

- **Mesure de vitesses de flammes de propane**

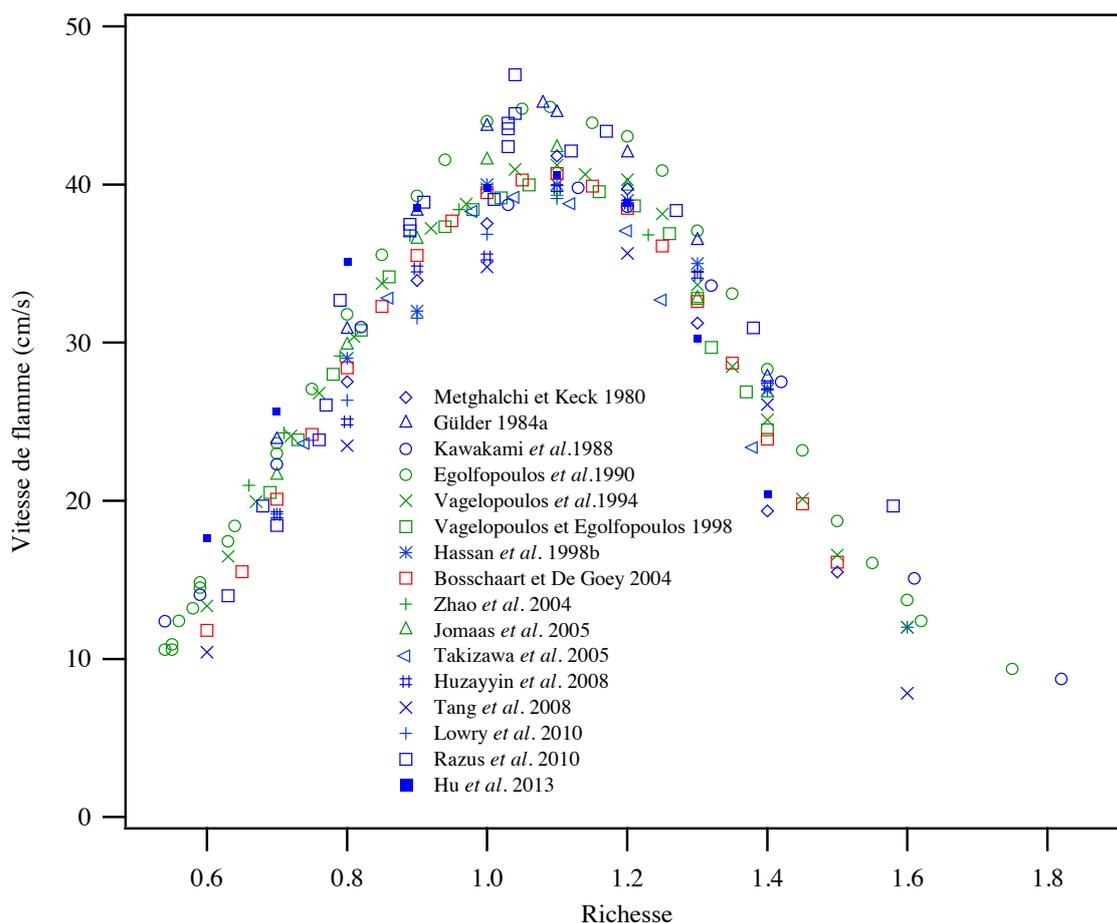
En ce qui concerne les vitesses de flammes de **propane**, les données issues de la littérature sont plus nombreuses que dans le cas de l'éthane. Le Tableau 1-3 résume les différentes études réalisées sur les vitesses de flammes de propane ainsi que la technique utilisée et les conditions de pression, température et richesse considérées.

**Tableau 1-3** : Tableau récapitulatif des principales mesures de vitesses de flammes de propane.

Année	Auteurs	Technique	Températures étudiées (K)	Pressions étudiées (atm)	Richesses étudiées
1952	Dugger et Heimel	Brûleur à buse	200-616	1	1,05
1959	Gibbs et Calcote	Bec Bunsen	298	1	0,8-1,3
1963	Kuehl	Brûleur à fente	311-866,5	0,25-1	0,7-1,7
1968	Lindow	Brûleur à buse	293	1	0,98-1,42
1980	Metghalchi et Keck	Bombe	298-750	0,4-40	0,8-1,5
1984	Gülde	Bombe	300	1	0,7-1,4
1986	Yu <i>et al.</i>	Contre-courant	298	1	0,55-1,95
1988	Kawakami <i>et al.</i>	Bombe	293-298	1-8	0,54-2,41
1990	Egolfopoulos <i>et al.</i>	Contre-courant	298	0,25-3	0,54-1,75
1994	Vagelopoulos <i>et al.</i>	Contre-courant	298	1	0,6-1,6
1998	Hassan <i>et al.</i>	Bombe	298	0,5-4	0,8-1,6
1998	Vagelopoulos et Egolfopoulos	Contre-courant	298	1	0,7-1,4
2004	Bosschaart et de Goey	<b>Brûleur adiabatique à flamme plate</b>	298	1	0,6-1,6
2004	Farrell <i>et al.</i>	Bombe	450	3	0,8-1,4
2004	Zhao <i>et al.</i>	Contre-courant	300-650	1	0,5-1,3
2005	Jomaas <i>et al.</i>	Contre-courant	298	1-5	0,7-1,4
2005	Takizawa <i>et al.</i>	Bombe	280-330	0,8-1,1	0,7-1,4
2008	Huzayyin <i>et al.</i>	Bombe	295-400	0,5-4	0,7-2,2
2008	Tang <i>et al.</i>	Bombe	298	1	0,6-1,6
2010	Lowry <i>et al.</i>	Bombe	291-296	1-10	0,7-1,3
2010	Razus <i>et al.</i>	Bombe	298-423	0,3-1,2	0,63-1,58
2011	Veloo <i>et al.</i>	Contre-courant	343	1	0,7-1,5
2013	Hu <i>et al.</i>	Bombe	300-395	0,99-6,91	0,6-1,4

**Note** : Les lignes grisées correspondent aux études réalisées avec la même méthode que celle utilisée lors de ce travail, à savoir le brûleur adiabatique à flamme plate.

Un certain nombre de travaux se sont intéressés à l'impact de la température initiale sur la vitesse de flamme du propane [Dugger *et al.* (1952) ; Kuehl *et al.* (1963) ; Metghalchi *et al.* (1980) ; Zhao *et al.* (2004) ; Huzayyin *et al.* (2008) ; Razus *et al.* (2010) ; Hu *et al.* (2013)]. Certaines études ont également pris en compte l'effet de la pression sur la vitesse de flamme du propane [Kuehl *et al.* (1963) ; Metghalchi *et al.* (1980) ; Kawakami *et al.* (1988) ; Egolfopoulos *et al.* (1990) ; Hassan *et al.* (1998b) ; Jomaas *et al.* (2005) ; Huzayyin *et al.* (2008) ; Lowry *et al.* (2010) ; Razus *et al.* (2010) ; Hu *et al.* (2013)]. Il apparaît qu'un seul travail de recherche, celui de Bosschaart *et al.* (2004), donne des résultats concernant la mesure de vitesses de flammes de propane avec un brûleur adiabatique à flamme plate.



La Figure 1-22 représente les mesures de vitesses de flammes de propane réalisées à partir des années 80 en fonction de la richesse, à température ambiante et pression atmosphérique. Comme dans le cas du méthane et de l'éthane, on observe une courbe en cloche dont le maximum est centré

sur une richesse de 1,1. Quelle que soit la méthode considérée, les résultats sont en bon accord les uns avec les autres. Cependant, les mesures de Gülder *et al.* (1984a), Egolfopoulos *et al.* (1990) et Razus *et al.* (2010) sont supérieures à toutes les autres mesures. Concernant les résultats d'Egolfopoulos *et al.* (1990), il s'agirait d'un problème d'extrapolation corrigé par la suite [Vagelopoulos et Egolfopoulos (1994)]. De manière générale, les résultats obtenus par la méthode en bombe montrent une dispersion plus importante et se placent au-dessus et en-dessous des mesures réalisées avec les autres méthodes. Le décalage en richesse observé pour les mesures de Hu *et al.* (2013) dans le cas de l'éthane est également visible dans le cas du propane. Le maximum se situerait plutôt autour de 40 cm/s à richesse 1,1.

- **Mesure de vitesses de flammes de n-butane**

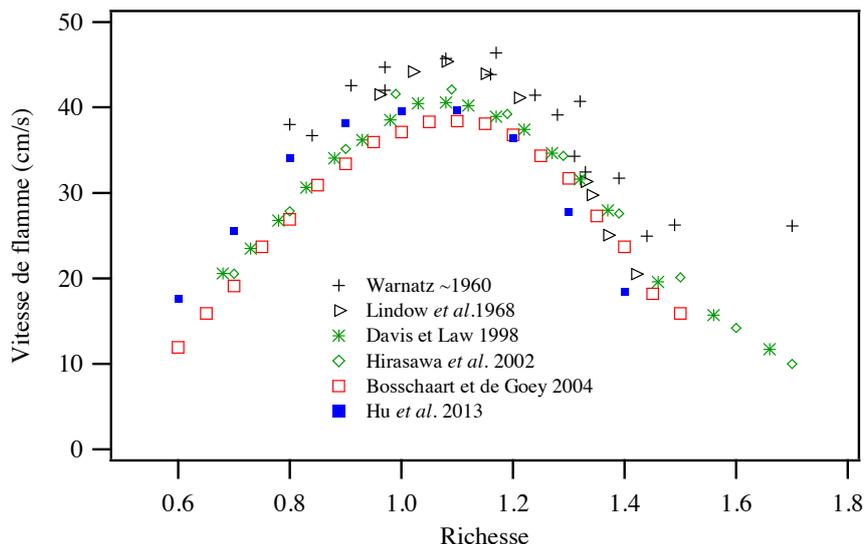
Concernant les vitesses de flammes de **n-butane**, le nombre de données issues de la littérature est beaucoup plus réduit, comme en atteste le Tableau 1-4.

**Tableau 1-4 :** Tableau récapitulatif des principales mesures de vitesses de flammes de n-butane.

Année	Auteurs	Technique	Températures étudiées (K)	Pressions étudiées (atm)	Richesses étudiées
~1960	Warnatz		ambiante	1	0,8-1,7
1968	Lindow	Brûleur à buse	293	1	0,96-1,42
1998	Davis et Law	Contre-courant	298	1	0,68-1,66
2002	Hirasawa <i>et al.</i>	Contre-courant	298	1	0,7-1,7
2004	Bosschaart et de Goey	<b>Brûleur adiabatique à flamme plate</b>	298	1	0,6-1,5
2004	Farrell <i>et al.</i>	Bombe	450	3	0,8-1,4
2013	Hu <i>et al.</i>	Bombe	300-395	0,99-6,91	0,6-1,4

**Note :** Les lignes grisées correspondent aux études réalisées avec la même méthode que celle utilisée lors de ce travail, à savoir le brûleur adiabatique à flamme plate.

Lindow (1968) a réalisé quelques mesures à l'aide d'un brûleur à buse à température ambiante et pression atmosphérique, tandis que Warnatz aurait également obtenu quelques données dans les années 60 [Warnatz *et al.* (1996)]. Plus récemment, Davis et Law (1998) et Hirasawa *et al.* (2002) ont réalisé des mesures de vitesses de flammes de n-butane avec la méthode à contre-courant à température ambiante et pression atmosphérique, tandis que Veloo *et al.* (2010) ont réalisé des mesures avec cette même méthode mais à 343 K et pression atmosphérique. Comme pour les alcanes précédents, Farrell *et al.* (2004) ont réalisé des mesures de vitesses de flammes de n-butane en bombe à 450 K et 3 atm. Notons que les premières mesures réalisées avec le brûleur adiabatique à flamme plate ont été obtenues par Bosschaart *et al.* (2004), également à pression atmosphérique et à température ambiante. Enfin, des mesures récentes ont été réalisées par Hu *et al.* (2013) avec la méthode en bombe. Les profils de vitesses de flamme de n-butane obtenus sont présentés sur la Figure 1-23.



**Figure 1-23 :** Vitesses de flammes de *n*-butane en fonction de la richesse à  $P = 1 \text{ atm}$  et température ambiante (293-298 K). Mesures en bombe (bleu), avec la méthode à contre-courant (vert), avec le brûleur adiabatique à flamme plate (rouge) ou avec d'autres méthodes (noir).

On observe une courbe en cloche, centrée sur une richesse de 1,1 comme pour les autres hydrocarbures. Les résultats sont peu nombreux et il est donc difficile de tirer des conclusions, mais les valeurs de Warnatz [Warnatz *et al.* (1996)] et de Lindow (1968) sont supérieures aux autres mesures plus récentes. Les mesures de Hu *et al.* (2013) présentent le même décalage en richesse que celui observé dans le cas de l'éthane et du propane. Les autres mesures [Davis et Law (1998) ; Hirasawa *et al.* (2002) ; Bosschaart *et al.* (2004)] semblent plus cohérentes entre elles, estimant un maximum entre 39 et 40 cm/s à richesse 1,1.

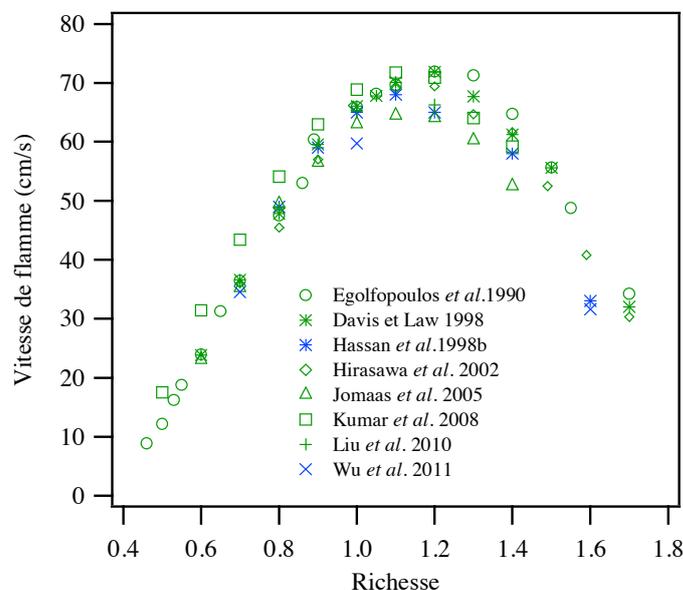
- **Mesure de vitesses de flammes d'éthylène**

Les données sur l'**éthylène** sont un peu plus nombreuses. Le Tableau 1-5 résume les différentes études réalisées sur les vitesses de flammes d'éthylène ainsi que la technique utilisée et les conditions de pression, température et richesse considérées. Une étude assez ancienne a été réalisée par Dugger et Heimel (1952) à l'aide d'un brûleur à buse pour la mesure de vitesses de flammes d'éthylène à diverses températures initiales et à pression atmosphérique. Toutes les autres études sont plus récentes et ont été menées à partir des années 90 avec deux méthodes : la méthode à contre-courant [Egolfopoulos *et al.* (1990) ; Davis et Law (1998) ; Hirasawa *et al.* (2002) ; Jomaas *et al.* (2005) ; Kumar *et al.* (2008) ; Liu *et al.* (2010)] et la méthode en bombe [Hassan *et al.* (1998b) ; Wu *et al.* (2011)].

**Tableau 1-5 :** Tableau récapitulatif de mesures de vitesses de flammes d'éthylène.

Année	Auteurs	Technique	Températures étudiées (K)	Pressions étudiées (atm)	Richesses étudiées
1952	Dugger et Heimel	Brûleur à buse	200-617	1	1,165
1990	Egolfopoulos <i>et al.</i>	Contre-courant	298	0,25-3	0,46-2,2
1998	Davis et Law	Contre-courant	298	1	0,6-1,7
1998	Hassan <i>et al.</i>	Bombe	298	0,5-4	0,8-1,6
2002	Hirasawa <i>et al.</i>	Contre-courant	298	1	0,7-1,7
2004	Farrell <i>et al.</i>	Bombe	450	3	0,8-1,4
2005	Jomaas <i>et al.</i>	Contre-courant	298	1-5	0,6-1,4
2008	Kumar <i>et al.</i>	Contre-courant	298-470	1	0,5-1,4
2010	Liu <i>et al.</i>	Contre-courant	298	1-10	0,8-1,2
2011	Wu <i>et al.</i>	Bombe	293	1	0,7-1,6

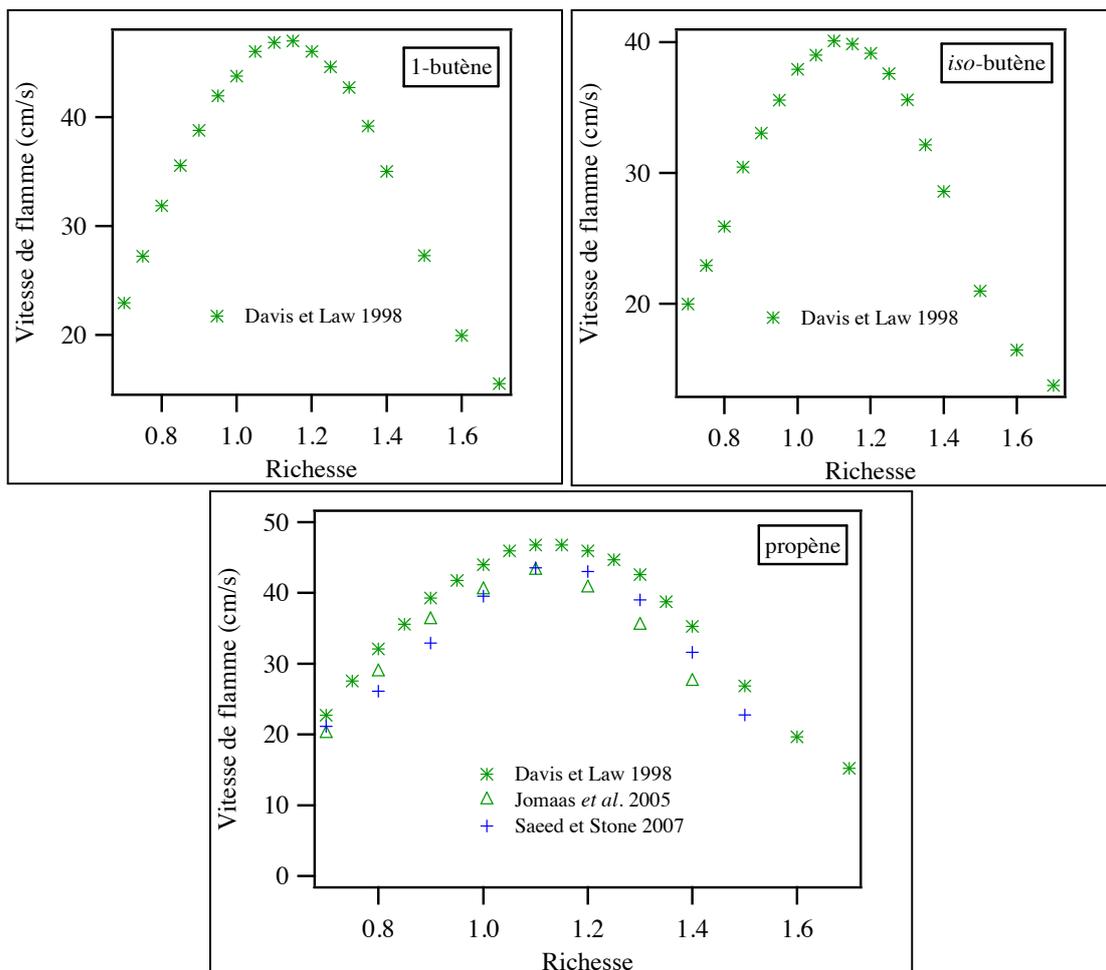
La Figure 1-24 représente les mesures de vitesses de flammes d'éthylène obtenues à partir des années 90 en fonction de la richesse, à température ambiante et pression atmosphérique. Comme dans le cas des alcanes précédemment étudiés, on observe une courbe en cloche dont le maximum est centré sur une richesse de 1,1, bien que l'identification de ce maximum soit moins évidente que pour les hydrocarbures précédents. En effet, certaines études [Egolfopoulos *et al.* (1990) ; Davis et Law (1998) ; Hirasawa *et al.* (2002)] ont mesuré un maximum plutôt vers une richesse de 1,2. La vitesse de flamme à ce maximum a une valeur proche de 70 cm/s, faisant de l'éthylène l'hydrocarbure gazeux dont la vitesse de flamme est la plus rapide parmi ceux étudiés jusqu'à présent. **Il n'existe cependant pas de mesures de vitesses de flammes d'éthylène avec le brûleur adiabatique à flamme plate** qui pourraient être comparés aux résultats obtenus avec la méthode à contre-courant et la méthode en bombe.



**Figure 1-24 :** Vitesses de flammes d'éthylène en fonction de la richesse à  $P = 1$  atm et température ambiante (293-298 K). Mesures avec la méthode à contre-courant (vert) et avec la méthode en bombe (bleu).

- **Mesure de vitesses de flammes d'autres alcènes**

Les vitesses de flammes de **propène**, de **1-butène**, et d'**iso-butène** ont été étudiées lors de ce travail. Peu de données sont disponibles dans la littérature concernant ces trois alcènes. A notre connaissance, seuls Davis et Law (1998) ont réalisé des mesures de vitesses de flammes de 1-butène et d'iso-butène, à 298K et pression atmosphérique. Concernant le propène, il existe un peu plus de données disponibles : Davis et Law (1998), Jomaas *et al.* (2005) et Jomaas *et al.* (2005) ont étudié les vitesses de flammes de propène à température ambiante et pression atmosphérique, tandis que Saeed et Stone (2007) les ont étudiées dans des conditions de température et de pression différentes (425 K ; 0,5 à 3,5 bar). Les données concernant ces trois alcènes sont présentées sur la Figure 1-25.



**Figure 1-25 :** Vitesses de flammes de trois alcènes en fonction de la richesse à  $P = 1 \text{ atm}$  et température ambiante.

Mesures avec la méthode à *contre-courant* (vert) et avec la méthode en *bombe* (bleu).

Les vitesses de flammes du propène et du 1-butène semblent similaires avec un maximum proche de 47 cm/s, tandis que celles d'iso-butène sont légèrement inférieures avec un maximum aux alentours

de 40 cm/s [Davis et Law (1998)]. Cependant, les valeurs obtenues par Davis et Law (1998) sont supérieures à celles obtenues par les autres auteurs dans le cas du propène [Jomaas *et al.* (2005) ; Saeed et Stone (2007)].

Le Tableau 1-6 récapitule les valeurs approximatives des vitesses de flammes maximales des huit hydrocarbures gazeux purs précédemment mentionnés à température ambiante, pression atmosphérique et une richesse de 1,1 (ce maximum peut se situer vers une richesse de 1,2 dans le cas de l'éthylène).

**Tableau 1-6** : Tableau récapitulatif des valeurs maximales des vitesses de flammes d'hydrocarbures gazeux purs à température ambiante et pression atmosphérique.

Composé	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
Vitesse de flamme maximale approximative à température ambiante et pression atmosphérique (cm/s)	38	42	40	39	70	47	47	40

### 1.3.1.2 Mesure de vitesses de flammes de composés gazeux en mélange

Les mélanges de composés gazeux issus de la littérature et présentés dans cette section correspondent à des mélanges proches ou identiques à ceux étudiés lors de ce travail de thèse. Les composés gazeux purs précédemment étudiés ont été utilisés pour mesurer des vitesses de flammes de mélanges d'hydrocarbures. Dans un premier temps, des mesures de vitesses de flammes de **substituts de gaz naturels**, composés principalement de méthane, d'éthane et éventuellement de propane sont présentées [El-sherif (1998) ; Liao *et al.* (2004) ; Huang *et al.* (2006) ; Miao *et al.* (2009)]. Puis des mesures de vitesses de flammes ont été conduites pour des **mélanges binaires méthane-éthane et méthane-propane** en faisant varier le pourcentage de méthane dans le mélange [Kishore *et al.* (2008) ; Lowry *et al.* (2010)]. Enfin, des flammes de **méthane ont été enrichies en hydrogène** [Yu *et al.* (1986) ; Haniff *et al.* (1989) ; Tanoue *et al.* (2003) ; Halter *et al.* (2005) ; Huang *et al.* (2006) ; Ilbas *et al.* (2006) ; Coppens *et al.* (2007) ; Hu *et al.* (2009) ; Tahtouh *et al.* (2009) ; Hermanns *et al.* (2010) ; Konnov *et al.* (2010)] **ou en oxygène** [Qin *et al.* (2000) ; Shin *et al.* (2006) ; Mazas *et al.* (2011)] afin d'étudier l'impact de l'ajout de ces gaz sur la vitesse de flamme du méthane.

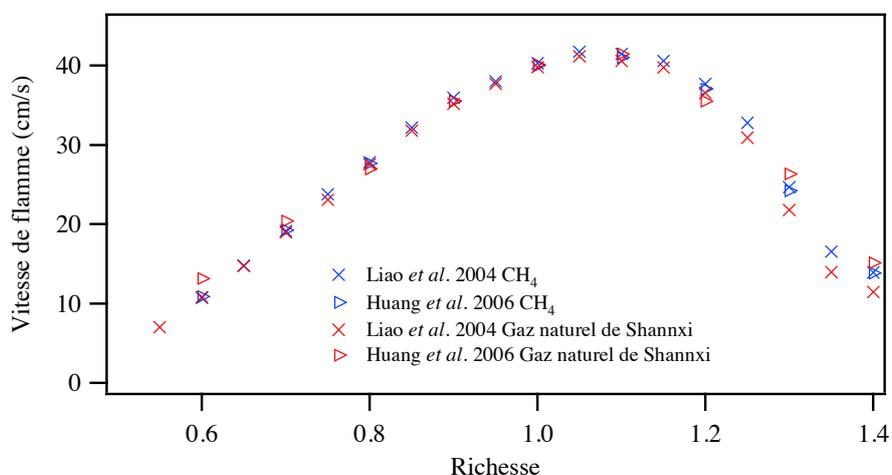
- **Mesure de vitesses de flammes de gaz naturels**

Un **gaz naturel** est principalement composé de méthane, auquel s'ajoutent de petites quantités d'hydrocarbures plus lourds, principalement des hydrocarbures de C<sub>2</sub> à C<sub>4</sub>, dont la proportion peut

varier de manière importante en fonction de la source dont est issu le gaz naturel (2 à 17% en volume [Lamoureux et Paillard (2003b)]).

En 2004, Liao *et al.* ont étudié les vitesses de flamme d'un gaz naturel chinois, issu du nord de la province de Shannxi (96,160% CH<sub>4</sub>, 1,096% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 0,136% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 0,001% N<sub>2</sub> et 2,540% d'autres composés), par la méthode en bombe, pour des richesses entre 0,6 et 1,4, des pressions entre 0,5 et 1,5 atm et des températures entre 300 et 400 K. Les vitesses de flamme de ce gaz naturel ont à nouveau été étudiées avec la même technique par Huang *et al.* (2006) et Miao *et al.* (2009) avec des ajouts d'hydrogène et de gaz diluant.

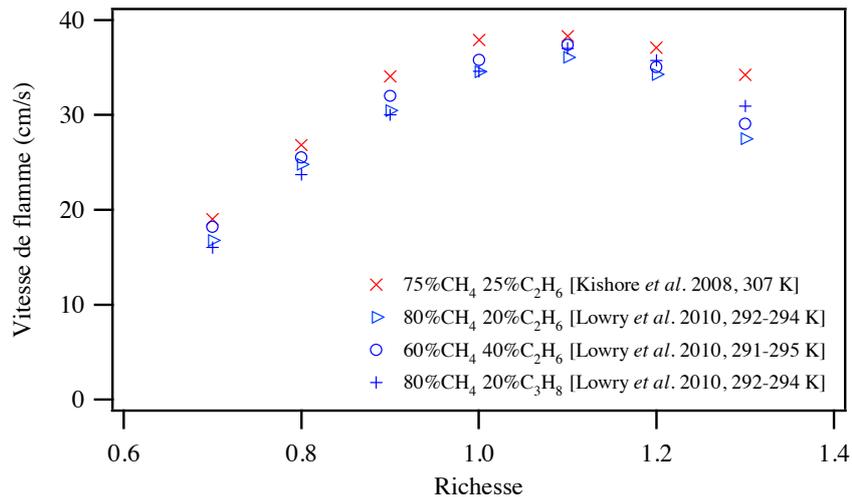
La Figure 1-26 présente quelques résultats de ces études, à savoir les vitesses de flammes de gaz naturels à 300 K et pression atmosphérique, en comparaison avec les vitesses de flammes de méthane issues de ces mêmes études. Le méthane étant présent à plus de 95% dans le gaz naturel des études de Liao *et al.* (2004) et de Huang *et al.* (2006), il existe peu de différences avec le profil du méthane pur.



**Figure 1-26** : Vitesses de flammes de méthane et de gaz naturel en fonction de la richesse à  $P = 1 \text{ atm}$  et  $300 \text{ K}$ .

- **Mesure de vitesses de flammes de mélanges méthane-éthane et méthane-propane**

Il existe très peu de données dans la littérature concernant la mesure de vitesses de flammes pour des mélanges **méthane-éthane** ou **méthane-propane** dans l'air. La plupart des études concernant des mélanges de composés gazeux ont porté sur les gaz naturels avec des mélanges gazeux plus complexes comme précédemment décrit ou sur des ajouts d'hydrogène comme détaillé dans le paragraphe suivant. La Figure 1-27 montre l'exemple de deux études ayant obtenu des résultats pour des mélanges méthane-éthane [Kishore *et al.* (2008) ; Lowry *et al.* (2010)] ou pour des mélanges méthane-propane [Lowry *et al.* (2010)].



**Figure 1-27 :** Vitesses de flammes de gaz naturel en fonction de la richesse à  $P = 1 \text{ atm}$  et  $300 \text{ K}$ . Mesures avec le brûleur adiabatique à flamme plate (rouge) et avec la méthode en bombe (bleu).

Il existe peu de différence entre un mélange  $80\%CH_4-20\%C_2H_6$  et un mélange  $80\%CH_4-20\%C_3H_8$  si l'on considère les valeurs obtenues par Lowry *et al.* (2010). Il est cependant possible d'observer une inversion entre les deux séries de mesures précédentes à partir d'une richesse de 1,1 pour laquelle les mesures de vitesses de flammes du mélange contenant du propane deviennent plus élevées que celles du mélange contenant de l'éthane. Par contre, on peut observer une différence plus notable entre le mélange  $80\%CH_4-20\%C_2H_6$  et le mélange  $60\%CH_4-40\%C_2H_6$ , du fait de la plus grande proportion d'éthane. Les valeurs de vitesses de flamme sont en effet plus élevées pour le mélange  $60\%CH_4-40\%C_2H_6$  car la vitesse de flamme de l'éthane pur est plus importante que celle du méthane pur. Enfin, les vitesses de flammes d'un mélange  $75\%CH_4-25\%C_2H_6$  mesurées par Kishore *et al.* (2008) sont légèrement supérieures à celles mesurées par Lowry *et al.* (2010) pour un mélange  $80\%CH_4-20\%C_2H_6$ , ce qui paraît logique du fait de la plus grande proportion d'éthane dans le mélange étudié par Kishore *et al.* (2008), et de la température d'étude qui est de  $307 \text{ K}$  tandis que celle de Lowry *et al.* (2010) se situe entre  $292$  et  $294 \text{ K}$ .

D'autres mélanges gazeux ont été étudiés dans la littérature, comme le mélange méthane-éthylène [Liu *et al.* (2010)] ou le mélange *n*-butane-éthylène [Hirasawa *et al.* (2002)] ou même des mélanges constitués d'un composé gazeux et d'un composé liquide vaporisé tels qu'éthylène-toluène et *n*-butane-toluène [Hirasawa *et al.* (2002)].

- **Mesure de vitesses de flammes de méthane enrichies en hydrogène**

L'hydrogène est un gaz de plus en plus étudié dans le domaine de la combustion. Son principal avantage est de n'occasionner aucune émission de  $CO_2$  lors de sa combustion, contrairement aux

hydrocarbures. Il permet également de stabiliser plus facilement les flammes sur un brûleur. Il est cependant difficile à utiliser directement dans les moteurs pour des raisons de sécurité et de stockage car il est instable et fortement explosif, mais aussi pour des raisons économiques. Une utilisation de l'hydrogène consiste à l'ajouter au gaz naturel et à utiliser le mélange obtenu dans les moteurs par exemple. Cela leur permettrait de fonctionner dans des conditions plus pauvres, avec des variations cycliques réduites [Miao *et al.* (2009)]. Cependant, bien que l'addition d'hydrogène à un gaz naturel au sein d'un moteur à combustion interne permette de diminuer les émissions d'hydrocarbures, de CO<sub>2</sub> et de CO, elle entraîne également une augmentation des émissions d'oxyde d'azote (NO<sub>x</sub>), polluants atmosphériques participant indirectement à l'effet de serre [Miao *et al.* (2009)].

Plusieurs études ont porté sur la mesure de vitesses de **flammes de méthane enrichies en hydrogène**, en particulier ces dernières années, comme en témoigne le Tableau 1-7 ci-après :

**Tableau 1-7** : Tableau récapitulatif des principales mesures de vitesses de flammes de méthane enrichies en hydrogène.

Année	Auteurs	Technique	R <sub>H<sub>2</sub></sub> (%)
1986	Yu <i>et al.</i>	Contre-courant	0-40
1989	Haniff <i>et al.</i>	Brûleur à buse	0-37,2
2003	Tanoue <i>et al.</i>	Bombe	0-40
2005	Halter <i>et al.</i>	Bombe	0-20
2006	Huang <i>et al.</i>	Bombe	0-40
2006	Ilbas <i>et al.</i>	Bombe	0-100
2007	Coppens <i>et al.</i>	<b>Brûleur adiabatique à flamme plate</b>	0-35
2009	Hu <i>et al.</i>	Bombe	0-100
2009	Tahtouh <i>et al.</i>	Bombe	0-30
2010	Hermanns <i>et al.</i>	<b>Brûleur adiabatique à flamme plate</b>	0-40
2010	Konnov <i>et al.</i>	<b>Brûleur adiabatique à flamme plate</b>	0-20
2012	Boushaki <i>et al.</i>	Brûleur à buse	0-30
2013	Troshin <i>et al.</i>	Bombe	0-20

**Note** : Les lignes grisées correspondent aux études réalisées avec la même méthode que celle utilisée lors de ce travail, à savoir le brûleur adiabatique à flamme plate.

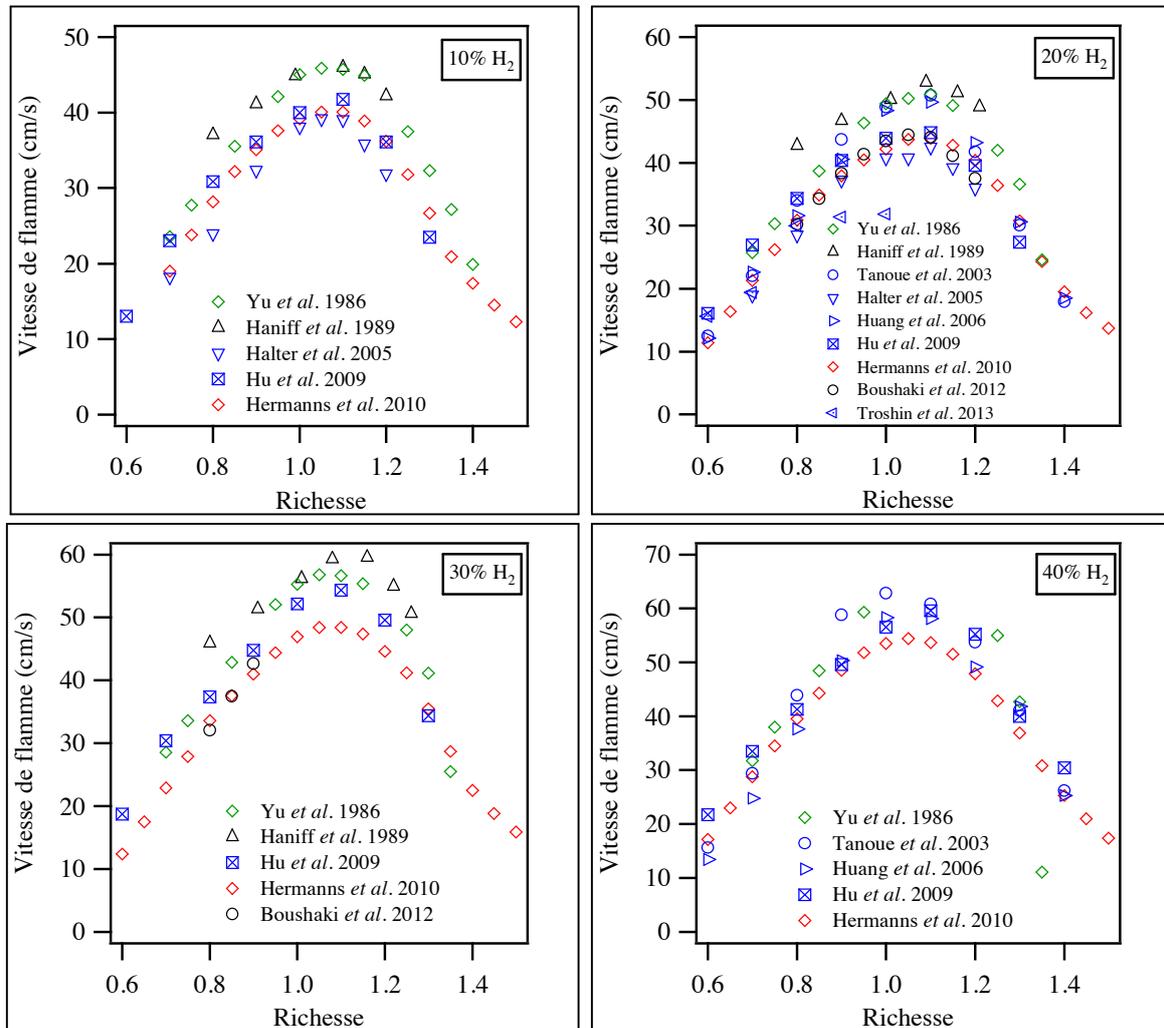
R<sub>H<sub>2</sub></sub> est la proportion d'hydrogène dans le mélange méthane-hydrogène défini comme suit :

$$R_{H_2} = \frac{X_{H_2}}{X_{H_2} + X_{CH_4}} \cdot 100\% \quad \text{Equation 1-15}$$

avec X<sub>H<sub>2</sub></sub> et X<sub>CH<sub>4</sub></sub> les fractions molaires d'hydrogène et de méthane respectivement.

La Figure 1-28 donne un aperçu des résultats obtenus par ces différentes études en fonction de la proportion d'hydrogène dans le mélange méthane-hydrogène. De manière générale, les valeurs de vitesses de flammes obtenues récemment pour ce type de mélange sont beaucoup moins élevées

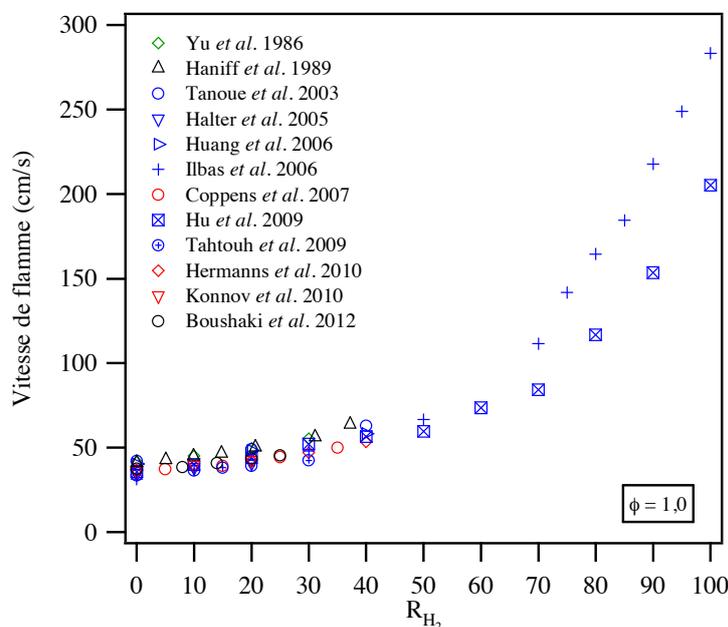
que celles mesurées à la fin des années 80 [Yu *et al.* (1986) ; Haniff *et al.* (1989)]. La vitesse de flamme augmente considérablement avec la proportion d'hydrogène dans le mélange pour dépasser 50 cm/s à richesse 1,1, pour les mesures pour lesquelles la vitesse de flamme est la plus lente à cette richesse dans le cas d'un mélange contenant 40% d'hydrogène [Hermanns *et al.* (2010)].



**Figure 1-28 :** Vitesses de flammes de mélanges méthane-hydrogène en fonction de la richesse à pression atmosphérique et température ambiante pour différents  $R_{H_2}$  : 10, 20, 30 et 40%. Mesures avec la méthode à contre-courant (vert), avec la méthode en bombe (bleu), avec un brûleur à buse (noir) et avec le brûleur adiabatique à flamme plate (rouge).

La Figure 1-29 montre l'évolution de la vitesse de flamme en fonction de la proportion d'hydrogène dans le mélange méthane-hydrogène à richesse 1,0. Avec la méthode en bombe, il est possible de réaliser des mesures de vitesses de flammes avec une proportion importante d'hydrogène dans le mélange, jusqu'à 100% d'hydrogène [Ilbas *et al.* (2006) ; Hu *et al.* (2009)]. Cela a permis de mettre en évidence une augmentation exponentielle de la vitesse de flamme avec  $R_{H_2}$ . Les résultats présentent

un assez bon accord les uns avec les autres bien que les résultats d'Ilbas *et al.* (2006) et de Hu *et al.* (2009) soient assez éloignés à partir de 50% d'hydrogène dans le mélange. Notons cependant que l'échelle de la Figure 1-29 est relativement dilatée, ce qui a tendance à donner l'impression que les valeurs de vitesses de flammes obtenues pour des valeurs de  $R_{H_2}$  inférieures à 40 sont très proches.



**Figure 1-29** : Vitesses de flammes de mélanges méthane-hydrogène en fonction de  $R_{H_2}$  à pression atmosphérique et température ambiante à richesse 1,0. Mesures avec la méthode à contre-courant (vert), avec la méthode en bombe (bleu), avec un brûleur à buse (noir) et avec le brûleur adiabatique à flamme plate (rouge).

Les vitesses de flammes d'autres mélanges hydrocarbure-hydrogène ont également été étudiées dans la littérature, telles que les vitesses de flammes de mélanges propane-hydrogène [Yu *et al.* (1986) ; Tang *et al.* (2008) ; Park *et al.* (2011)], gaz naturel-hydrogène [Huang *et al.* (2006) ; Miao *et al.* (2009)], ou encore éthylène-hydrogène [Wu *et al.* (2011)] par exemple.

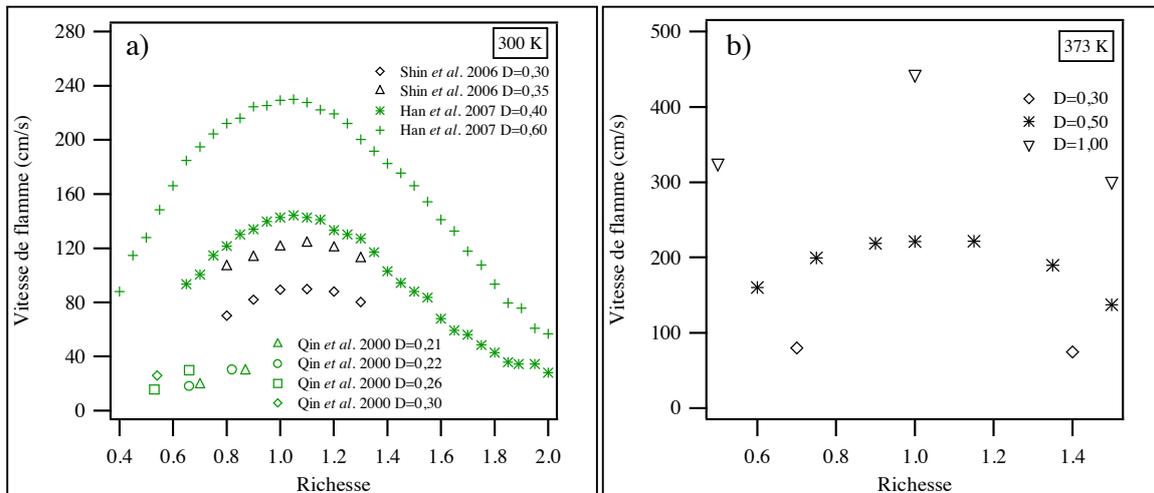
- **Mesure de vitesses de flammes de méthane enrichies en oxygène**

Il existe peu de résultats concernant la mesure de vitesses de **flammes de méthane enrichies en oxygène** dans la littérature. Sur la Figure 1-30 sont présentées les mesures obtenues par Qin *et al.* (2000), Shin *et al.* (2006), Han *et al.* (2007) et Mazas *et al.* (2011). Toutes les séries de mesures sont données pour une grandeur  $D$  fixée définie comme suit :

$$D = \frac{Q_{O_2}}{(Q_{O_2} + Q_{N_2})} \quad \text{Equation 1-16}$$

avec  $Q_i$  le débit volumétrique du composé  $i$ .

Ainsi, lorsque la mesure de vitesse de flamme est réalisée pour un mélange méthane/air non enrichi,  $D=0,21$  (l'air contenant environ 21% d'oxygène et 79% d'azote). La vitesse de flamme augmente considérablement lorsque la proportion d'oxygène dans le mélange augmente.



**Figure 1-30 :** Vitesses de flammes de mélanges méthane/air enrichis en oxygène en fonction de la richesse à pression atmosphérique : a) à température ambiante pour Qin et al. (2000) avec la méthode à contre-courant, Shin et al. (2006) avec un brûleur type bec Bunsen et Han et al. (2007) avec la méthode à contre-courant ; b) à 373 K pour Mazas et al. (2011) avec un brûleur à buse.

Plus récemment, quelques mesures de vitesses de flammes de mélanges méthane/air enrichis en oxygène ont été réalisées par de Persis et al. (2013) à température ambiante, pression atmosphérique, pour une richesse de 0,7 et des valeurs de  $D$  allant de 0,21 à 0,60. La vitesse de flamme des mélanges augmente également avec  $D$ , donc avec la proportion d'oxygène.

### 1.3.2 Mesure de vitesses de flammes d'hydrocarbures liquides

L'ensemble des hydrocarbures liquides étudiés lors de ce travail sont des constituants des **essences** ou des **carburants Diesel**. Il convient donc de présenter les résultats de la littérature obtenus pour les mêmes composés que ceux choisis lors de cette étude. Les carburants (essences ou gazoles) sont composés essentiellement de **paraffines** (*n*- et *iso*-) correspondant aux alcanes linéaires ou branchés, de **naphènes** qui sont des cycloalcanes de taille plus ou moins importante en fonction du nombre de cycles et de ramifications, et de **composés aromatiques** constitués d'au moins un noyau benzénique auquel sont rattachées une ou plusieurs chaînes alkyles. Les essences et les carburants Diesel diffèrent au niveau du nombre de carbones constituant les espèces présentes, sachant que les constituants des essences sont en général des espèces plus légères (composées de 4 à 10 atomes de carbone) et les constituants des carburants Diesel sont plutôt des espèces lourdes (composées de 10 à 22 atomes de carbone) [Pitz et al. (2007) ; Farrell et al. (2007) ; Pitz et al. (2011)].

Le choix des molécules étudiées s'est porté sur des espèces entrant dans les catégories précédemment mentionnées, pouvant être comparées entre elles et avec certaines données de la littérature. Dans ce travail de thèse, un certain nombre d'alcane liquides ont été étudiés (*n*-pentane, *n*-hexane, *n*-heptane, et *iso*-octane), puis des cycloalcanes (cyclohexane, méthylcyclohexane, éthylcyclohexane et *n*-butylcyclohexane) et des composés aromatiques (toluène, éthylbenzène, *n*-propylbenzène et *n*-butylbenzène). L'éthanol a également été étudié en tant qu'additif oxygéné possible des essences. Les données présentées dans cette section correspondent aux données de vitesses de flammes disponibles dans la littérature et se référant aux composés précédemment mentionnés et étudiés lors de ce travail.

### 1.3.2.1 Mesure de vitesses de flammes de composants des essences

Les **essences** sont des mélanges complexes de centaines d'espèces, qui sont principalement des hydrocarbures issus de la distillation du pétrole brut ainsi que des molécules oxygénées [Pitz *et al.* (2007)]. Les essences contiennent des espèces dont le nombre d'atomes de carbone se situe entre 4 et 10 et qui sont principalement des paraffines (*n*- et *iso*-) et des composés aromatiques. Les naphthènes et les oléfines (ces dernières étant produites lors du traitement du pétrole brut) sont également présents mais dans des proportions moins importantes [Pitz *et al.* (2007)]. Les composés oxygénés ne sont pas naturellement présents dans le pétrole brut mais peuvent être produits à partir de la biomasse [Huber *et al.* (2006)] et mélangés à l'essence. Un des composés oxygénés les plus typiques est l'éthanol, qui présente l'avantage d'augmenter l'indice d'octane de l'essence.

Comme précédemment évoqué dans l'introduction de ce travail de thèse, l'indice d'octane d'une essence ou RON (Research Octane Number) est défini grâce aux PRF (Primary Reference Fuels) qui permettent de mesurer la propension d'un carburant à s'auto-enflammer dans un moteur à allumage commandé. Ces PRFs sont le *n*-heptane et l'*iso*-octane. Rappelons que le *n*-heptane s'auto-enflamme très facilement dans un moteur, c'est pourquoi on lui assigne un indice d'octane de zéro, tandis que l'*iso*-octane est très résistant à l'auto-inflammation et qu'un indice d'octane de 100 lui est assigné. L'indice d'octane d'un mélange PRF est ainsi égal au pourcentage en volume d'*iso*-octane dans le mélange. Les mélanges PRF permettent donc de constituer un modèle pour les essences, en premier lieu en ce qui concerne leur propension à s'auto-enflammer [Huang *et al.* (2004)].

D'autre part, l'incorporation d'espèces oxygénées pourrait réduire la formation de suies [Westbrook *et al.* (2006)], mais favoriser la formation de nouveaux types de polluants en même temps (comme les aldéhydes par exemple [Jacobson (2007)]). Du fait d'un intérêt croissant pour les biocarburants,

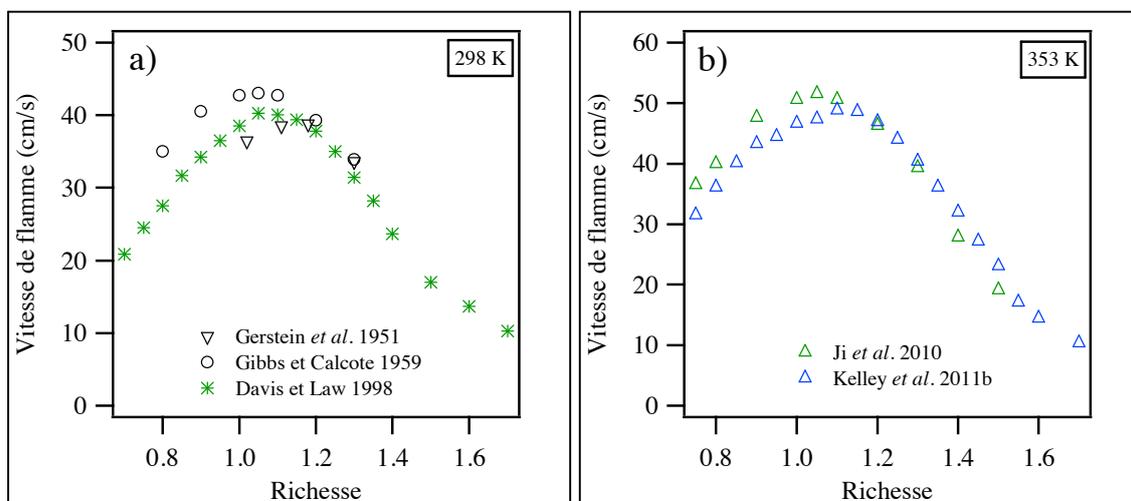
un large éventail de composés de substitution a vu le jour : des alcools dont la chaîne carbonée est plus longue que celle de l'éthanol, ou encore des éthers acycliques ou cycliques par exemple [Tran et al. (2012)].

- **Mesure de vitesses de flammes de n- et d'iso-paraffines**

Les alcanes linéaires dont la chaîne carbonée est courte, à savoir les alcanes compris entre le méthane et *n*-butane, sont tous gazeux à pression atmosphérique et température ambiante. A partir du *n*-pentane, les alcanes linéaires sont des hydrocarbures liquides dans des conditions normales de température et de pression. Il existe peu de données concernant la mesure de vitesses de flammes de *n*-pentane dans la littérature, mais les quelques résultats ayant pu être rassemblés sont répertoriés dans le Tableau 1-8 et présentés sur la Figure 1-31. On retrouve le profil classique de courbe en cloche avec un maximum à richesse 1,1 proche de 40 cm/s à 298 K et de 50 cm/s à 353 K.

**Tableau 1-8** : Tableau récapitulatif des principales mesures de vitesses de flammes de *n*-pentane.

Année	Auteurs	Technique	Températures étudiées (K)	Pressions étudiées (atm)	Richesses étudiées
1951	Gerstein <i>et al.</i>	Tube	298	1	1,02-1,30
1959	Gibbs et Calcote	Bec Bunsen	298, 373	1	0,8 -1,4
1998	Davis et Law	Contre-courant	298	1	0,7-1,7
2004	Farrell <i>et al.</i>	Bombe	450	3	0,55-1,3
2010	Ji <i>et al.</i>	Contre-courant	353	1	0,75-1,5
2011	Kelley <i>et al.</i>	Bombe	353	1	0,75-1,7



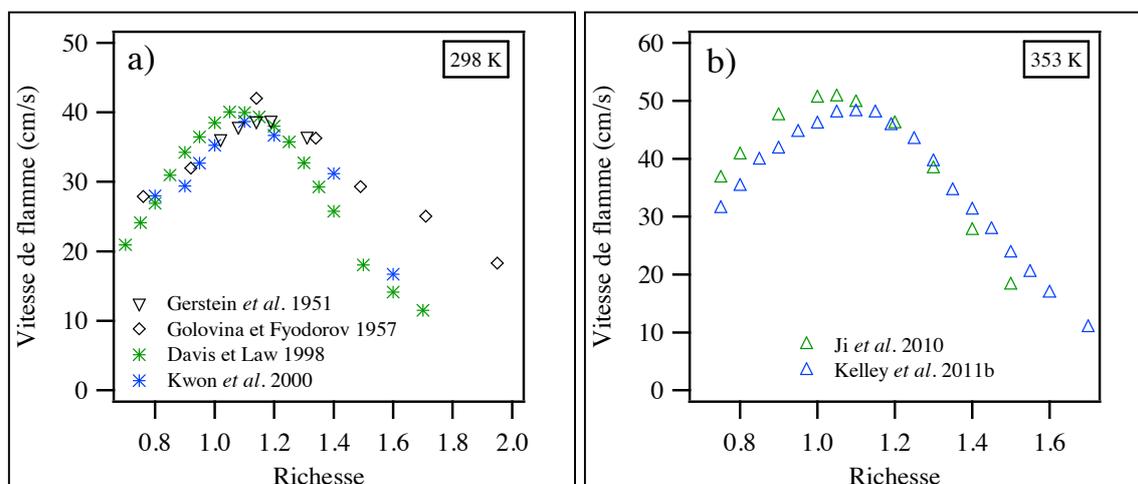
**Figure 1-31** : Vitesses de flammes de *n*-pentane en fonction de la richesse à pression atmosphérique et 2 températures : a) 298 K et b) 353 K. Mesures avec un brûleur classique ou un tube (noir), avec la méthode à contre-courant (vert) et avec la méthode en bombe (bleu).

Il existe également quelques données dans la littérature concernant les vitesses de flamme de ***n*-hexane**, comme en témoigne le Tableau 1-9 ci-après. Les mesures récentes ont été réalisées avec la méthode à contre-courant ou la méthode en bombe.

**Tableau 1-9** : Tableau récapitulatif des principales mesures de vitesses de flammes de *n*-hexane.

Année	Auteurs	Technique	Températures étudiées (K)	Pressions étudiées (atm)	Richesses étudiées
1951	Gerstein <i>et al.</i>	Tube	298	1	1,02-1,31
1957	Golovina et Fyodorov	Bec Bunsen	298	1	0,65-1,95
1998	Davis et Law	Contre-courant	298	1	0,7-1,7
2000	Kwon <i>et al.</i>	Bombe	298	1	0,8-1,6
2004	Farrell <i>et al.</i>	Bombe	450	3	0,55-1,3
2010	Ji <i>et al.</i>	Contre-courant	353	1	0,75-1,5
2011	Kelley <i>et al.</i>	Bombe	353	1	0,75-1,7

La Figure 1-32 donne un aperçu des mesures de vitesses de flammes de *n*-hexane à deux températures : 298 et 353 K. Les résultats sont très proches de ceux obtenus pour le *n*-pentane, avec un maximum d'environ 40 cm/s à 298 K et 50 cm/s à 353 K pour une richesse de 1,1.



**Figure 1-32** : Vitesses de flammes de *n*-hexane en fonction de la richesse à pression atmosphérique et 2 températures : a) 298 K et b) 353 K. Mesures avec un tube ou un bec Bunsen (noir), avec la méthode à contre-courant (vert) et avec la méthode en bombe (bleu).

Notons qu'à notre connaissance, il n'existe pas de données concernant des vitesses de flamme de *n*-pentane et de *n*-hexane mesurées avec le brûleur adiabatique à flamme plate dans la littérature.

Les mesures de vitesses de flammes concernant le ***n*-heptane** sont beaucoup plus abondantes dans la littérature, comme le montre le Tableau 1-10. En effet, le *n*-heptane est un composé de référence des essences puisqu'il fait partie avec l'*iso*-octane des Primary Reference Fuels (PRF), correspondant à un indice d'octane de 0. La grande majorité des mesures a été réalisée grâce à la méthode à contre-

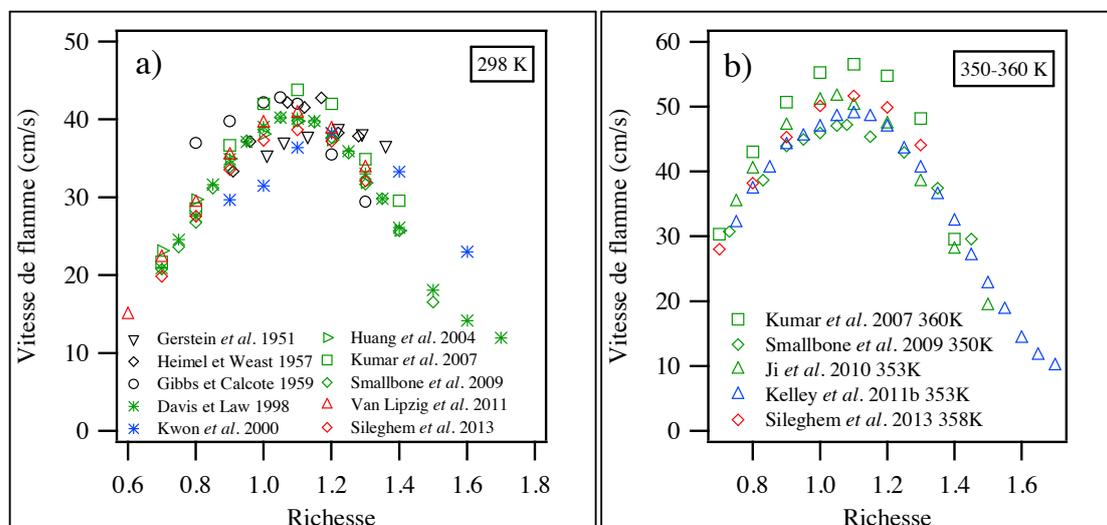
courant, mais contrairement aux deux précédents *n*-alcanes liquides, deux études récentes [Van Lipzig *et al.* (2011) ; Sileghem *et al.* (2013)] présentent l'avantage de fournir des mesures de vitesses de flammes de *n*-heptane avec le brûleur adiabatique à flamme plate.

**Tableau 1-10** : Tableau récapitulatif des principales mesures de vitesses de flammes de *n*-heptane.

Année	Auteurs	Technique	Températures étudiées (K)	Pressions étudiées (atm)	Richesses étudiées
1951	Gerstein <i>et al.</i>	Tube	298	1	1,01-1,36
1957	Heimel et Weast	Bec Bunsen	308-579	1	0,86-1,28
1959	Gibbs et Calcote	Bec Bunsen	298, 373	1	0,7-1,4
1998	Davis et Law	Contre-courant	298	1	0,7-1,7
2000	Kwon <i>et al.</i>	Bombe	298	1	0,9-1,6
2004	Farrell <i>et al.</i>	Bombe	450	3	0,55-1,3
2004	Huang <i>et al.</i>	Contre-courant	298	1	0,7-1,4
2007	Kumar <i>et al.</i>	Contre-courant	298-470	1	0,7-1,4
2009	Smallbone <i>et al.</i>	Contre-courant	298, 350	1	0,7-1,4
2010	Ji <i>et al.</i>	Contre-courant	353	1	0,75-1,5
2011	Kelley <i>et al.</i>	Bombe	353	1	0,75-1,7
2011	Van Lipzig <i>et al.</i>	<b>Brûleur adiabatique à flamme plate</b>	298, 338	1	0,6-1,3
2013	Sileghem <i>et al.</i>	<b>Brûleur adiabatique à flamme plate</b>	298-358	1	0,7-1,3

*Note* : Les lignes grisées correspondent aux études réalisées avec la même méthode que celle utilisée lors de ce travail, à savoir le brûleur adiabatique à flamme plate.

La Figure 1-33 montre les résultats obtenus pour la mesure de vitesses de flammes de *n*-heptane à température ambiante (298 K) et pour une plage de températures entre 350 et 360 K. Notons que les résultats de Heimel et Weast (1957) ont cependant été obtenus à 308 K. En moyenne, le maximum semble être proche de 40 cm/s à 298 K et de 50 cm/s vers 353 K pour une richesse de 1,1, comme pour les deux *n*-alcanes précédents.



**Figure 1-33** : Vitesses de flammes de *n*-heptane en fonction de la richesse à pression atmosphérique et a) 298 K ou b) 350-360 K. Mesures avec un brûleur classique ou un tube (noir), avec la méthode à contre-courant (vert), avec la méthode en bombe (bleu) et avec le brûleur adiabatique à flamme plate (rouge).

Les mesures de vitesses de flammes de *n*-alcanes (*n*-pentane, *n*-hexane, *n*-heptane) sont très proches les unes des autres avec un maximum aux alentours de 40 cm/s pour une richesse de 1,1 à pression atmosphérique et température ambiante. Il existe des différences non négligeables entre les mesures des différents auteurs, surtout pour des mélanges riches.

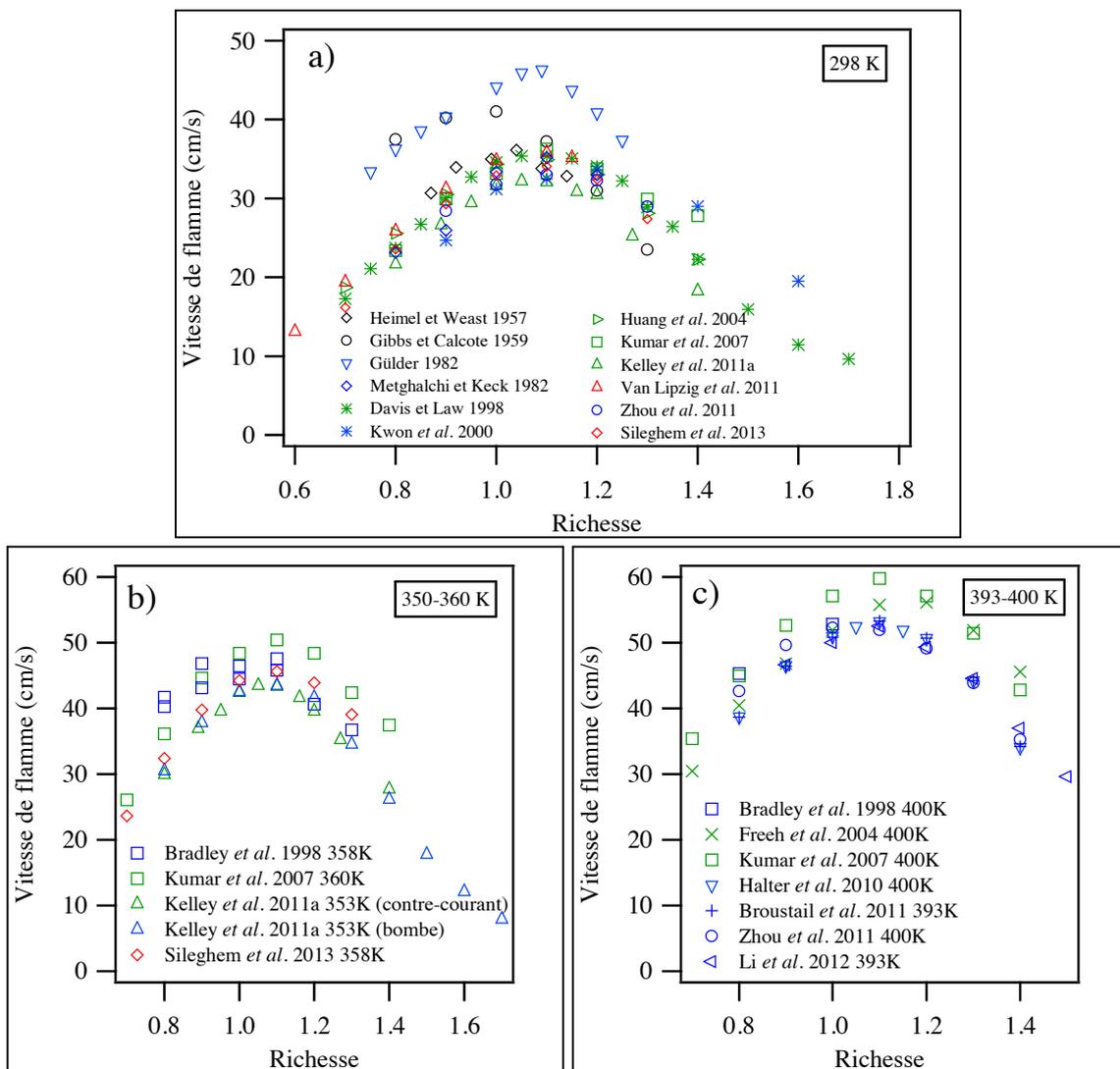
Concernant les vitesses de flammes d'*iso*-octane, les résultats sont bien plus nombreux encore dans la littérature, comme en témoigne le Tableau 1-11 ci-après. Les premiers résultats datent des années 50 et ont été généralement obtenus avec un brûleur de type bec Bunsen. A partir des années 80 et jusqu'à aujourd'hui, les deux méthodes les plus utilisées sont la méthode en bombe et la méthode à contre-courant. Cependant, Van Lipzig *et al.* (2011) ont publié des vitesses de flamme d'*iso*-octane obtenues avec le brûleur adiabatique à flamme plate à pression atmosphérique et à deux températures : 298 et 338 K. Encore plus récemment, Sileghem *et al.* (2013) ont également utilisé le brûleur adiabatique à flamme plate pour mesurer des vitesses de flammes d'*iso*-octane à pression atmosphérique et pour des températures comprises entre 298 et 358 K.

**Tableau 1-11** : Tableau récapitulatif des principales mesures de vitesses de flamme d'*iso*-octane.

Année	Auteurs	Technique	Températures étudiées (K)	Pressions étudiées (atm)	Richesses étudiées
1949	Von Sachsse et Bartholome	Bec Bunsen	293	1	1,07
1953	Dugger et Graab	Bec Bunsen	311, 422	1	1,00-1,05
1956	Van Franze et Wagner	Bec Bunsen	293	1	1,09
1957	Heimel et Weast	Bec Bunsen	298-707	1	0,85-1,18
1959	Gibbs et Calcote	Bec Bunsen	298, 373	1	0,8-1,3
1982	Gülde	Bombe	300-500	1,0-7,9	0,75-1,35
1982	Metghalchi et Keck	Bombe	298-700	0,4-50	0,8-1,5
1998	Bradley <i>et al.</i>	Bombe	358-450	1-10	0,8-1,3
1998	Davis et Law	Contre-courant	298	1	0,7-1,7
2000	Kwon <i>et al.</i>	Bombe	298	1	0,9-1,6
2004	Farrell <i>et al.</i>	Bombe	450	3	0,55-1,40
2004	Freeh <i>et al.</i>	Contre-courant	323-400	1	0,7-1,4
2004	Huang <i>et al.</i>	Contre-courant	298	1	0,7-1,4
2007	Kumar <i>et al.</i>	Contre-courant	298-470	1	0,7-1,4
2009	Jerzembeck <i>et al.</i>	Bombe	373	10-25	0,7-1,2
2010	Halter <i>et al.</i>	Bombe	400	1	0,8-1,4
2011	Broustail <i>et al.</i>	Bombe	393	1	0,8-1,4
2011	Kelley <i>et al.</i>	Bombe, contre-courant	298, 353	1	0,8-1,7
2011	Van Lipzig <i>et al.</i>	<b>Brûleur adiabatique à flamme plate</b>	298, 338	1	0,60-1,15
2011	Zhou <i>et al.</i>	Bombe	300-400	1	0,8-1,4
2012	Li <i>et al.</i>	Bombe	393	1	0,9-1,5
2012	Varea <i>et al.</i>	Bombe	373	1-50	0,7-1,5
2013	Sileghem <i>et al.</i>	<b>Brûleur adiabatique à flamme plate</b>	298-358	1	0,7-1,3

**Note** : Les lignes grisées correspondent aux études réalisées avec la même méthode que celle utilisée lors de ce travail, à savoir le brûleur adiabatique à flamme plate.

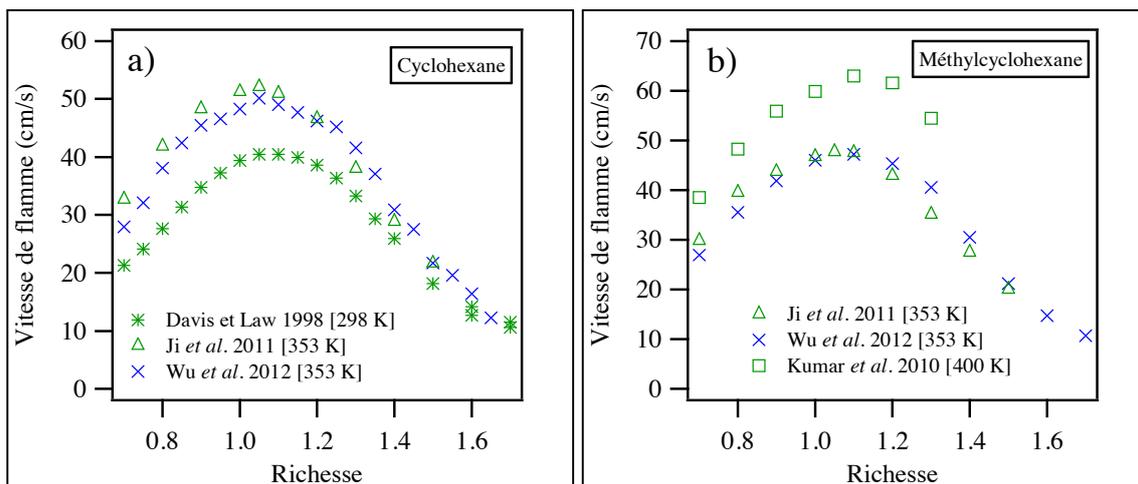
La Figure 1-34 permet de visualiser quelques résultats de mesures de vitesses de flammes d'iso-octane à pression atmosphérique et à trois températures ou plages de températures : 298, 350-360 et 393-400 K. Mis à part les résultats de Gibbs et Calcote (1959) et de Gülder (1982), les autres résultats présentent un assez bon accord à 298 K, avec un maximum proche de 35 cm/s à richesse 1,1. Les résultats sont un peu moins nombreux aux autres températures, et un peu plus dispersés, sachant qu'ils sont donnés pour une plage de températures et non pas à une température précise. Il apparaît cependant qu'il existe un très bon accord entre les mesures de vitesses de flammes d'iso-octane obtenues par la méthode en bombe entre 393 et 400 K.



**Figure 1-34 :** Vitesses de flammes d'iso-octane en fonction de la richesse à pression atmosphérique et a) 298 K, b) 350-360 K, ou c) 393-400 K. Mesures avec un brûleur classique ou un tube (noir), avec la méthode à contre-courant (vert), avec la méthode en bombe (bleu) et avec le brûleur adiabatique à flamme plate (rouge).

- **Mesure de vitesses de flammes de naphènes**

Les cycloalcanes, en particulier les cycloalcanes légers tels que le **cyclohexane** et le **méthylcyclohexane**, sont des hydrocarbures présents dans les essences commerciales (cf. Introduction, Tableau I-1) [Ji *et al.* (2011) ; Wu *et al.* (2012)]. Il est donc intéressant d'étudier et de mesurer leur vitesse de flamme. Les principaux résultats obtenus à partir de la littérature sont présentés sur la Figure 1-35. Les deux méthodes qui ont été utilisées afin de réaliser ces mesures sont la méthode à contre-courant et la méthode en bombe. Toutes deux fournissent des résultats assez proches, comme en témoignent les résultats obtenus par Ji *et al.* (2011) et Wu *et al.* (2012), avec un maximum légèrement supérieur à 50 cm/s pour le cyclohexane et à 47 cm/s pour le méthylcyclohexane vers une richesse de 1,1 et pour une température initiale de 353 K.



**Figure 1-35 :** Vitesses de flammes de cycloalcanes en fonction de la richesse à pression atmosphérique et 3 températures : 298, 353 et 400 K : a) cyclohexane et b) méthylcyclohexane. Mesures avec la méthode à contre-courant (vert) et avec la méthode en bombe (bleu).

Notons que pour ces deux cycloalcanes, il ne semble pas exister de mesures de vitesses de flammes réalisées à l'aide du brûleur adiabatique à flamme plate dans la littérature.

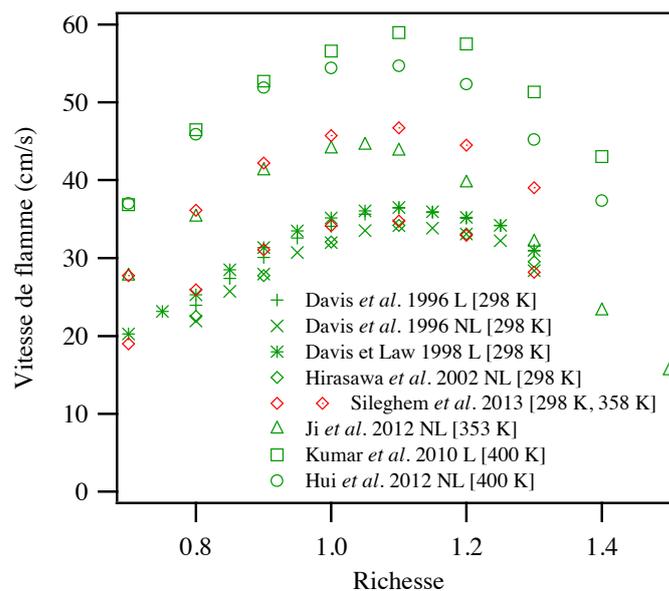
- **Mesure de vitesses de flammes de toluène**

Le **toluène** est le moins ramifié des alkylbenzènes. C'est un composé très répandu dans les essences commerciales et il est très souvent utilisé dans les essences modèles, associé au *n*-heptane et à l'*iso*-octane pour former des mélanges ternaires appelés « Toluene Reference Fuels (TRF) » [Kumar *et al.* (2010) ; Ji *et al.* (2012) ; Sileghem *et al.* (2013)]. Dans ce contexte, il peut donc être judicieux d'étudier les vitesses de flammes de toluène. Comme le montre le Tableau 1-12, presque toutes les données issues de la littérature ayant pu être recueillies ont été obtenues avec la méthode à contre-

courant (à l'exception des résultats de Farrell *et al.* (2004) obtenus avec la méthode en bombe et de Sileghem *et al.* (2013) obtenus avec un brûleur adiabatique à flamme plate) et sont reportées sur la Figure 1-36 ci-après. Elles diffèrent les unes des autres en fonction de la méthode d'extrapolation à étirement nul (voir § 2.3) [Davis *et al.* (1996) ; Davis et Law (1998)]. Si la méthode d'extrapolation est linéaire (L), les mesures de vitesses de flamme obtenues sont supérieures à celles obtenues par une méthode d'extrapolation non linéaire (NL), comme en témoigne la Figure 1-15 précédemment présentée, et comme le montrent également les résultats obtenus pour les vitesses de flammes de toluène sur la Figure 1-36.

**Tableau 1-12** : Tableau récapitulatif des principales mesures de vitesses de flammes de toluène.

Année	Auteurs	Technique	Températures étudiées (K)	Pressions étudiées (atm)	Richesses étudiées
1996	Davis <i>et al.</i>	Contre-courant	298	1	0,8-1,3
1998	Davis et Law	Contre-courant	298	1	0,7-1,3
2002	Hirasawa <i>et al.</i>	Contre-courant	298	1	0,8-1,3
2004	Farrell <i>et al.</i>	Bombe	450	3	0,55-1,3
2010	Kumar <i>et al.</i>	Contre-courant	400, 470	1	0,7-1,4
2012	Hui <i>et al.</i>	Contre-courant	400, 470	1	0,7-1,4
2012	Ji <i>et al.</i>	Contre-courant	353	1	0,7-1,5
2013	Sileghem <i>et al.</i>	<b>Brûleur adiabatique à flamme plate</b>	298-358	1	0,7-1,3



**Figure 1-36** : Vitesses de flammes de toluène en fonction de la richesse à pression atmosphérique et 3 températures : 298, 353/358 et 400 K. Mesures avec la méthode à contre-courant (vert) ou avec le brûleur adiabatique à flamme plate (rouge). L = Extrapolation Linéaire ; NL = Extrapolation Non Linéaire.

Pour une température initiale de 298 K, le maximum est obtenu à richesse 1,1 et est proche de 36,5 cm/s lorsque l'extrapolation à étirement nul est linéaire, et de 34 cm/s lorsque l'extrapolation à étirement nul est non linéaire. L'étude de Sileghem *et al.* (2013), présentant des mesures de vitesses de flammes de toluène réalisées avec un brûleur adiabatique à flamme plate, montre que les mesures obtenues avec ce dispositif se rapprochent des mesures obtenues avec la méthode à contre-courant avec extrapolation linéaire pour les mélanges pauvres et jusqu'à richesse 1,0, puis deviennent plus proches de celles obtenues par extrapolation non linéaire pour des richesses entre 1,1 et 1,3. Notons qu'à une température initiale de 298 K et à pression atmosphérique, il n'est pas possible d'obtenir des mesures de vitesses de flammes de toluène au-delà d'une richesse de 1,3 à 1,4 environ, du fait de la pression de vapeur saturante du toluène qui est trop basse et engendre la condensation du toluène à partir de ces richesses.

En 2005, Johnston et Farrell ont également étudié les vitesses de flammes de toluène à l'aide de la méthode en bombe cette fois, mais dans des conditions de pression et de température différentes : 3 atm et 450 K.

### 1.3.2.2 Mesure de vitesses de flammes de composants des gazoles

Les **carburants Diesel** sont des mélanges complexes de centaines d'espèces qui sont principalement des hydrocarbures issus de la distillation du pétrole brut et des molécules oxygénées [Farrell *et al.* (2007) ; Pitz *et al.* (2011)]. Les principales classes de molécules présentes dans les carburants Diesel sont les *n*- et *iso*-paraffines, les naphthènes et des composés aromatiques dont le nombre d'atomes de carbone se situe entre 10 et 22 (pour une moyenne de 14-15 atomes de carbone) [Farrell *et al.* (2007)]. Chacune de ces trois classes de molécules représente en masse environ un tiers des carburants Diesel, en fonction des origines et des traitements subis par le pétrole brut. Les composés aromatiques sont en général constitués d'un noyau aromatique auquel sont rattachées une ou plusieurs chaînes alkyles. Certains composés aromatiques peuvent être constitués de deux noyaux aromatiques (comme le naphthalène par exemple) avec des chaînes alkyles. De la même manière, les naphthènes sont principalement représentés par un noyau cyclique à 5 ou 6 carbones (parfois deux comme la décaline) auquel sont rattachées des chaînes alkyles (méthylcyclopentane par exemple). Enfin, les *iso*-paraffines sont des espèces légèrement ramifiées avec seulement un ou deux groupes méthyles [Pitz *et al.* (2011)].

Les alkylcyclohexanes et les alkylbenzènes représentent deux des trois classes de molécules citées précédemment et seront étudiés dans ce travail. Il existe peu de données expérimentales concernant

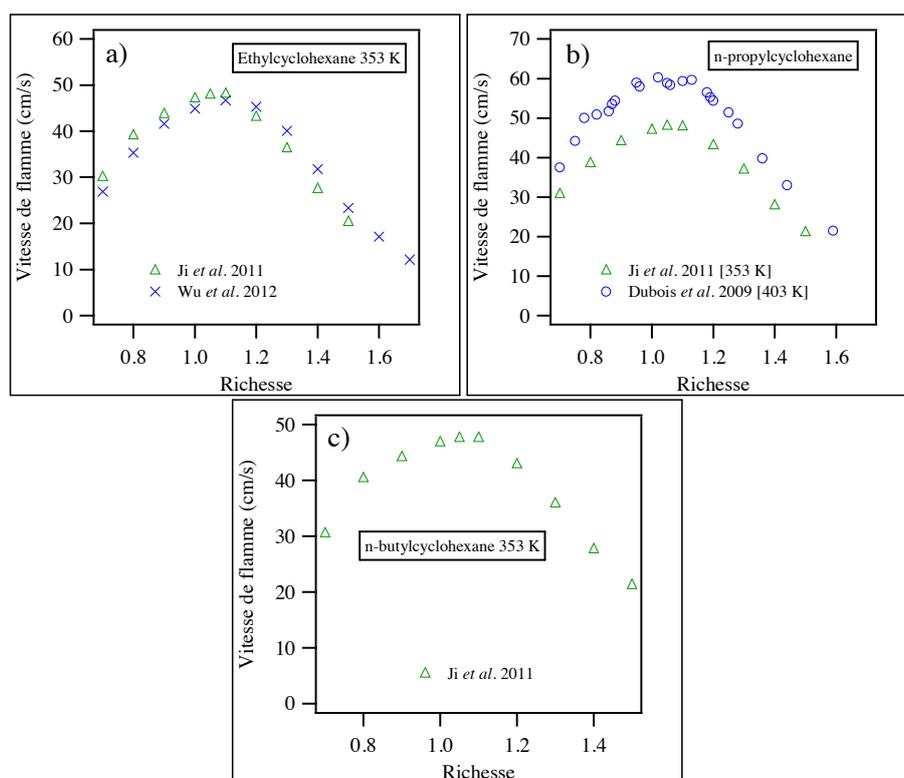
les vitesses de flammes d'alkylbenzènes et d'alkylcyclohexanes comprenant plus de huit atomes de carbone. Les études expérimentales menées sur ces composés sont détaillées dans le Tableau 1-13.

**Tableau 1-13** : Tableau récapitulatif des principales mesures de vitesses de flammes d'alkylbenzènes et d'alkylcyclohexanes.

Espèce	Année	Auteurs	Technique	Températures étudiées (K)	Pressions étudiées (atm)	Richesses étudiées
Ethylbenzène	2004	Farrell <i>et al.</i>	Bombe	450	3	0,55-1,3
<i>n</i> -Propylbenzène	2012	Ji <i>et al.</i>	Contre-courant	353	1	0,7-1,5
	2012	Hui <i>et al.</i>	Contre-courant	400, 470	1	0,7-1,4
Ethylcyclohexane	2011	Ji <i>et al.</i>	Contre-courant	353	1	0,7-1,5
	2012	Wu <i>et al.</i>	Bombe	353	1	0,7-1,7
<i>n</i> -Propylcyclohexane	2009	Dubois <i>et al.</i>	Bombe	403	1	0,6-1,75
	2011	Ji <i>et al.</i>	Contre-courant	353	1	0,7-1,5
<i>n</i> -Butylcyclohexane	2011	Ji <i>et al.</i>	Contre-courant	353	1	0,7-1,5

### • Mesure de vitesses de flammes d'alkylcyclohexanes

Les **alkylcyclohexanes** sont, à partir de l'éthylcyclohexane, des composés lourds que l'on retrouve préférentiellement dans les carburants Diesel. Leurs vitesses de flammes ont été peu étudiées et les données disponibles les concernant sont très récentes, comme le montre la Figure 1-37.

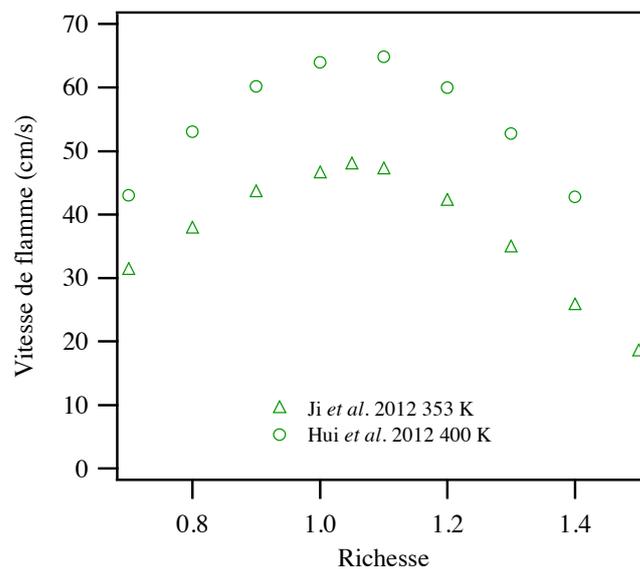


**Figure 1-37** : Vitesses de flammes d'alkylcyclohexanes en fonction de la richesse à pression atmosphérique et 2 températures (353 et 403 K) : a) Ethylcyclohexane ; b) *n*-propylcyclohexane ; c) *n*-butylcyclohexane. Mesures avec la méthode à contre-courant (vert) ou avec la méthode en bombe (bleu).

Ji *et al.* (2011) et Wu *et al.* (2012) ont obtenu des résultats proches pour les vitesses de flammes d'éthylcyclohexane à 353 K bien qu'ils aient utilisé des méthodes de mesure différentes (méthodes à contre-courant et en bombe respectivement). Le maximum se situe entre 47 et 48 cm/s à richesse 1,1, à pression atmosphérique et 353 K. Ji *et al.* (2011) ont également étudié le *n*-propylcyclohexane et le *n*-butylcyclohexane à cette même température, avec un maximum proche de celui observé pour l'éthylcyclohexane. Enfin, Dubois *et al.* (2009) ont étudié le *n*-propylcyclohexane à 403 K avec la méthode en bombe et obtiennent un maximum proche de 60 cm/s.

- **Mesure de vitesses de flammes d'alkylbenzènes**

Les vitesses de flammes d'**alkylbenzènes**, à partir de l'éthylbenzène, ont été très peu étudiées dans la littérature, bien qu'il s'agisse de composés présents en quantités non négligeables dans les gazoles. Farrell *et al.* (2004) ont étudié les vitesses de flammes de certains de ces composés à 450 K et 3 atm avec la méthode en bombe. Plus récemment, Ji *et al.* (2012) et Hui *et al.* (2012) ont également étudié les vitesses de flammes de certains de ces composés à 353 et 400 K respectivement, à pression atmosphérique et avec la méthode à contre-courant. Un exemple de résultats obtenus est présenté sur la Figure 1-38 pour le *n*-propylbenzène.



**Figure 1-38** : Vitesses de flammes du *n*-propylbenzène en fonction de la richesse à pression atmosphérique et deux températures : 353 et 400 K. Mesures avec la méthode à contre-courant.

Le maximum est obtenu à richesse 1,05, avec une valeur proche de 48 cm/s pour la vitesse de flamme du *n*-propylbenzène à 353 K [Ji *et al.* (2012)]. A 400 K, le maximum est obtenu à richesse 1,1 avec une vitesse de flamme d'environ 65 cm/s [Hui *et al.* (2012)].

### 1.3.2.3 Mesure de vitesses de flammes d'un composé oxygéné : l'éthanol

L'**éthanol** est miscible à des carburants tels que les essences ou les gazoles, ou peut même constituer un carburant à part entière pour les moyens de transport. Il est renouvelable s'il est produit à partir de biomasse et constitue un bon candidat pour remplacer ou compléter les carburants d'origine pétrolière. Il permet également une diminution des émissions de CO<sub>2</sub> [Konnov *et al.* (2011) ; Broustail *et al.* (2011)]. Dans le cas de moteurs à allumage commandé, l'addition d'éthanol (dont l'indice d'octane est plus élevé que celui d'une essence) permettrait de mieux contrôler l'allumage du mélange sans craindre de cliquetis, donc de mieux contrôler la montée en pression dans le cylindre du moteur. Cependant, son Pouvoir Calorifique Inférieur (ou PCI), correspondant à l'énergie que libère 1 kg de carburant lors de sa combustion, est de 28,9 MJ/kg, donc bien inférieur à celui de l'essence qui est de 42,5 MJ/kg. Cela implique qu'une consommation plus importante d'éthanol est nécessaire pour maintenir une puissance identique à celle fournie par l'essence au niveau du moteur.

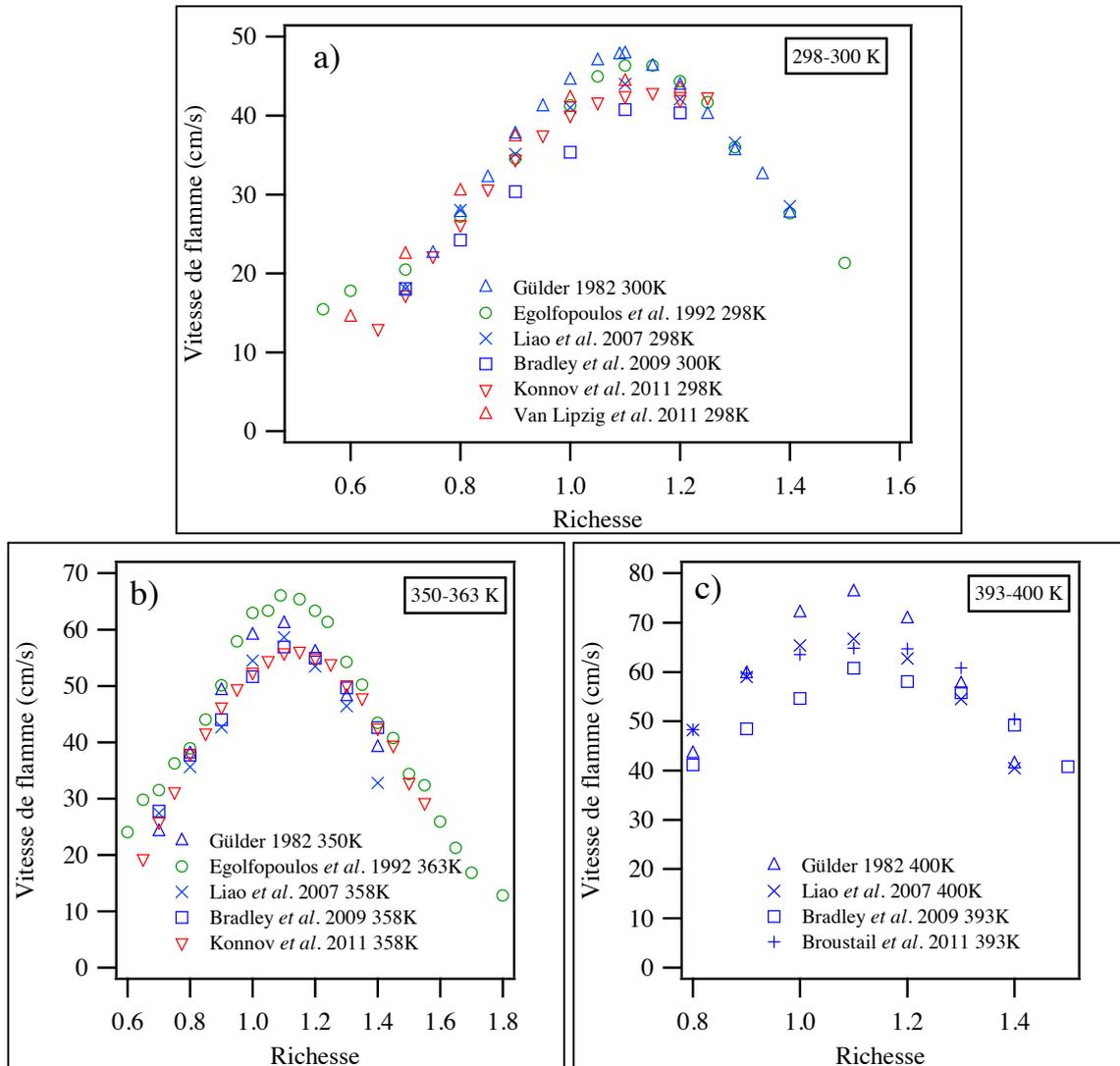
Les études concernant les vitesses de flammes d'éthanol se sont multipliées ces dernières années, comme en témoigne le Tableau 1-14. Les mesures ont le plus souvent été réalisées avec la méthode en bombe [Gülnder (1982) ; Liao *et al.* (2007) ; Bradley *et al.* (2009) ; Tian *et al.* (2010) ; Broustail *et al.* (2011) ; Varea *et al.* (2012)] mais deux études récentes ont utilisé le brûleur adiabatique à flamme plate [Konnov *et al.* (2011) ; Van Lipzig *et al.* (2011)].

**Tableau 1-14** : Tableau récapitulatif des principales mesures de vitesses de flammes d'éthanol.

Année	Auteurs	Technique	Températures étudiées (K)	Pressions étudiées (atm)	Richesses étudiées
1982	Gülnder	Bombe	300-500	1,0-7,9	0,7-1,4
1992	Egolfopoulos <i>et al.</i>	Contre-courant	298-453	1	0,55-1,8
2007	Liao <i>et al.</i>	Bombe	300-480	1	0,7-1,4
2009	Bradley <i>et al.</i>	Bombe	300-393	1-13,8	0,7-1,5
2010	Tian <i>et al.</i>	Bombe	323-373	1	0,6-2,0
2010	Veloo <i>et al.</i>	Contre-courant	343	1	0,7-1,5
2011	Broustail <i>et al.</i>	Bombe	393	1	0,8-1,4
2011	Konnov <i>et al.</i>	<b>Brûleur adiabatique à flamme plate</b>	298-358	1	0,65-1,55
2011	Van Lipzig <i>et al.</i>	<b>Brûleur adiabatique à flamme plate</b>	298, 338	1	0,6-1,2
2012	Varea <i>et al.</i>	Bombe	373	1-5	0,7-1,5

**Note** : Les lignes grisées correspondent aux études réalisées avec la même méthode que celle utilisée lors de ce travail, à savoir le brûleur adiabatique à flamme plate.

Les résultats obtenus par certaines de ces études sont représentés sur la Figure 1-39, pour trois plages de températures : 298-300, 350-363 et 393-400 K.



**Figure 1-39** : Vitesses de flammes de l'éthanol en fonction de la richesse à pression atmosphérique et trois plages de températures : a) 298-300 K, b) 350-363 K et c) 393-400 K. Mesures avec la méthode à contre-courant (vert), avec la méthode en bombe (bleu) et avec le brûleur adiabatique à flamme plate (rouge).

Les mesures obtenues à 298 ou 300 K, donc à température ambiante, présentent un accord satisfaisant les unes avec les autres, celles réalisées avec le brûleur adiabatique à flamme plate sont particulièrement proches. Ces dernières n'ont cependant pu être obtenues au-delà d'une richesse 1,25 du fait de la pression de vapeur saturante de l'éthanol à pression atmosphérique et température ambiante : elle est en effet trop basse pour réaliser des mesures à des richesses supérieures pour lesquelles il y aurait condensation de l'éthanol. Notons d'ailleurs que le point expérimental obtenu par Konnov *et al.* (2011) à richesse 1,25 semble un peu élevé : il est probable que l'éthanol ait condensé et que la richesse réelle du mélange gazeux frais soit plus basse que celle attendue. Les mesures réalisées avec les autres méthodes au-delà d'une richesse 1,2 [Gülder (1982) ;

Egolfopoulos *et al.* (1992) ; Liao *et al.* (2007)] sont alors obtenues par extrapolation. Le maximum est obtenu à richesse 1,1 et se situe entre 40 et 45 cm/s.

Les mesures de vitesses de flammes d'éthanol obtenues entre 350 et 363 K présentent également un bon accord, bien que les résultats d'Egolfopoulos *et al.* (1992) soient bien supérieurs aux autres mesures. Notons cependant que ce sont les seules mesures réalisées avec la méthode à contre-courant présentées sur cette figure, que l'extrapolation réalisée à l'époque pour s'affranchir de l'erreur due à l'effet d'étirement n'était pas aussi précise qu'elle l'est ces dernières années, et que les mesures ont été obtenues à 363 K, donc à la limite haute de la plage de températures considérée. En se basant sur les autres mesures, le maximum est obtenu à richesse 1,1 et se situe entre 55 et 60 cm/s.

Enfin, les résultats obtenus entre 393 et 400 K sont beaucoup plus dispersés. Les mesures ont toutes été réalisées avec la méthode en bombe. Les mesures de Gülder (1982) sont particulièrement élevées par rapport à celles des autres études. En se basant sur ces dernières, le maximum se situerait entre 60 et 65 cm/s à richesse 1,1.

Certaines études s'intéressent à l'effet de l'addition d'éthanol sur les vitesses de flammes d'hydrocarbures liquides, en particulier sur les vitesses de flammes d'iso-octane [Broustail *et al.* (2013) ; Varea *et al.* (2013)].

Notons que hormis l'éthanol, il existe un certain nombre de composés oxygénés pouvant être incorporés aux essences ou aux carburants Diesel, dans le but d'améliorer les performances des moteurs correspondants (en augmentant les indices d'octane ou de cétane) et de réduire les émissions polluantes (monoxyde de carbone, hydrocarbures non brûlés, etc.) [Gong *et al.* (2010)]. En premier lieu, d'autres **alcools** tels que le méthanol [Kwon *et al.* (2000) ; Stone *et al.* (2004) ; Liao *et al.* (2006) ; Veloo *et al.* (2010)], le propanol et ses isomères [Veloo *et al.* (2011)], ou le butanol et ses isomères [Gong *et al.* (2010) ; Gu *et al.* (2010) ; Veloo *et al.* (2010) ; Broustail *et al.* (2011)] peuvent être utilisés comme additifs oxygénés. Il est également possible d'avoir recours à une autre famille de composés : celle des **éthers**, parmi lesquels le méthyl-ter-butyl-éther (MTBE) [Farrell *et al.* (2004)], le méthyl-ter-amyl-éther (TAME), l'éthyl-ter-butyl-éther (ETBE) [Gong *et al.* (2010)], le diméthyl-éther (DME) [Daly *et al.* (2001) ; Huang *et al.* (2008)], le diéthyl-éther (DEE) [Gillespie *et al.* (2012)], ou encore l'anisole [Farrell *et al.* (2004)]. Enfin, d'autres composés peuvent être utilisés comme additifs oxygénés, tels que les **furanes**, en particulier le 2,5-diméthyl-furane (DMF) [Tian *et al.* (2010) ; Li *et al.* (2012)] ou le 2-méthyl-furane (2MF) [Somers *et al.* (2012)].

Il est intéressant de remarquer que certains additifs sont spécifiques d'un carburant, comme le DME par exemple qui est utilisé exclusivement comme additif des carburants Diesel et qui permet d'en augmenter l'indice de cétane [Daly *et al.* (2001)], tandis que d'autres, comme le butanol et ses isomères, peuvent être utilisés à la fois avec les essences et les carburants Diesel [Gu *et al.* (2010)].

Notons que l'acétone peut également être utilisée comme additif oxygéné même si ce n'est pas son rôle principal dans la chimie des hydrocarbures. En effet, il s'agit surtout d'un composé intermédiaire lors de l'oxydation des hydrocarbures dans les flammes ou dans l'atmosphère, mais l'acétone peut aussi être utilisée comme traceur de carburant en spectroscopie de fluorescence induite par laser (LIF) afin de déterminer la répartition et la concentration des carburants dans les systèmes de combustion. Dans cette optique, les vitesses de flammes d'acétone peuvent apporter des informations utiles et une étude récente a été menée à l'aide d'un brûleur adiabatique à flamme plate [Nilsson *et al.* (2013)].

### 1.3.2.4 Mesure de vitesses de flammes de mélanges PRF (Primary Reference Fuels)

Dans cette section, des mesures de vitesses de flammes de **mélanges de type PRF** (Primary Reference Fuels) comprenant du *n*-heptane et de l'*iso*-octane sont présentés. Ces mélanges permettent en général de représenter des essences commerciales. Le *n*-heptane et l'*iso*-octane constituent donc les composés majeurs des essences modèles.

On dit qu'un carburant a un indice d'octane de 95 par exemple lorsque celui-ci se comporte, au point de vue auto-allumage, comme un mélange de 95% d'*iso*-octane et de 5% de *n*-heptane (PRF 95). Le Tableau 1-15 répertorie quelques études assez récentes réalisées sur les vitesses de flamme de mélanges PRF.

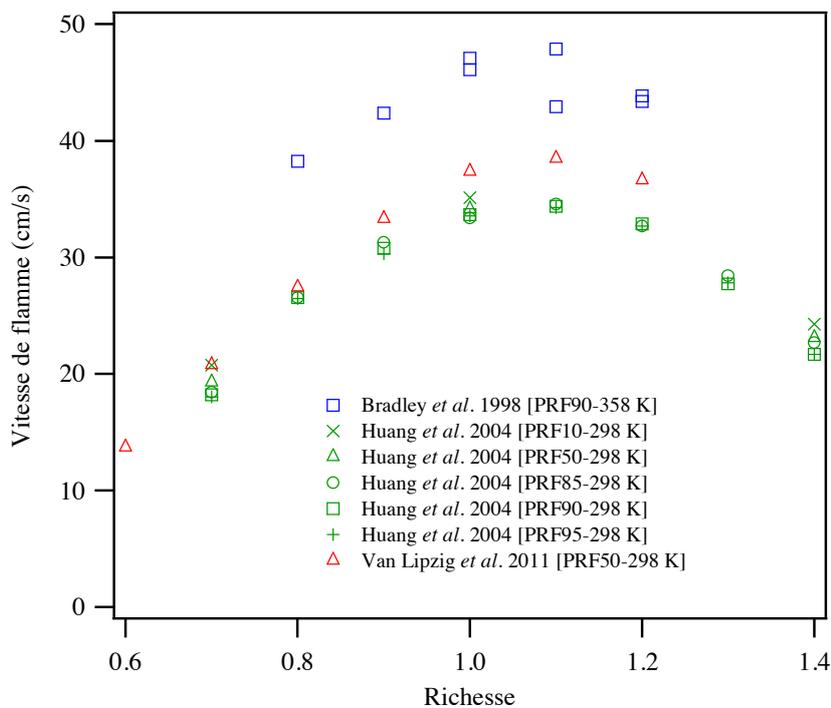
**Tableau 1-15** : Tableau récapitulatif de mesures de vitesses de flammes de PRF.

Année	Auteur	Technique	PRF étudiés	Températures étudiées (K)	Pressions étudiées (atm)	Richesses étudiées
1998	Bradley <i>et al.</i>	Bombe	PRF 90	358	1	0,8-1,2
2004	Huang <i>et al.</i>	Contre-courant	PRF 10, 50, 85, 90, 95	298	1	0,7-1,4
2009	Jerzembeck <i>et al.</i>	Bombe	PRF 87	373	10-25	0,7-1,2
2011	Van Lipzig <i>et al.</i>	<b>Brûleur adiabatique à flamme plate</b>	PRF 50	298, 338	1	0,6-1,3

*Note* : Les lignes grisées correspondent aux études réalisées avec la même méthode que celle utilisée lors de ce travail, à savoir le brûleur adiabatique à flamme plate.

Seules quelques études ont porté sur les mélanges de *n*-heptane et d'*iso*-octane depuis ces quinze dernières années. Bradley *et al.* (1998) ont étudié un mélange PRF 90 (90% d'*iso*-octane et 10% de

*n*-heptane) à 358 K avec la méthode en bombe. En 2004, Huang *et al.* ont étudié plusieurs mélanges PRF (10, 50, 85, 90, et 95) avec la méthode à contre-courant à 298 K tandis qu'en 2011, Van Lipzig *et al.* ont utilisé le brûleur adiabatique à flamme plate pour étudier un mélange PRF d'indice d'octane 50 à deux températures : 298 et 338 K. Toutes ces études ont été réalisées à pression atmosphérique. Seule l'étude de Jerzembeck *et al.* (2009) a porté sur l'effet de la pression sur la vitesse de flamme d'un mélange PRF 87 à 373 K. La Figure 1-40 ci-après présente quelques-uns de ces résultats à pression atmosphérique, à 298 et 358 K.



**Figure 1-40** : Vitesses de flammes de mélanges PRF en fonction de la richesse à pression atmosphérique et deux températures : 298 et 358 K. Mesures avec la méthode à contre-courant (vert), la méthode en bombe (bleu) et le brûleur adiabatique à flamme plate (rouge).

Il est possible de constater qu'il existe un écart assez important entre les mesures de Huang *et al.* (2004) et de Van Lipzig *et al.* (2011) pour un PRF 50. Par contre, les mesures de Huang *et al.* (2004) sont toutes similaires les unes des autres quel que soit le PRF considéré, bien que le PRF 10 puisse se distinguer des autres mélanges avec une vitesse de flamme légèrement plus élevée (car plus proche du *n*-heptane pur).

Certaines études portent également sur les vitesses de flammes d'essences commerciales [Zhao *et al.* (2003) ; Jerzembeck *et al.* (2009) ; Tian *et al.* (2010) ; Sileghem *et al.* (2012) ; Sileghem *et al.* (2013)].

## 1.4 Simulations de vitesses de flammes

Il existe un nombre très important de modèles cinétiques disponibles dans la littérature permettant de prédire les vitesses de flammes de composés liquides ou gazeux. Ce paragraphe présentera succinctement les principaux mécanismes détaillés utilisés, qu'il s'agisse de modèles permettant de modéliser les vitesses de flammes d'un grand nombre de composés différents, ou de modèles spécifiques d'une ou plusieurs molécules. Cette présentation sera limitée aux modèles permettant de modéliser les vitesses de flammes des molécules ayant été étudiées lors de ce travail.

Beaucoup de modèles disponibles dans la littérature permettent de prédire les vitesses de flammes de petits hydrocarbures ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,...) et certains permettent de modéliser les vitesses de flammes de gaz naturels. Quelques-uns de ces modèles sont présentés dans le Tableau 1-16.

**Tableau 1-16** : Tableau donnant les principaux modèles utilisés pour la simulation de vitesses de flammes de petits hydrocarbures et leurs caractéristiques.

Année	Auteurs	Mécanisme et ses évolutions	Molécules concernées	Espèces/Réactions	Informations complémentaires
1999	Smith <i>et al.</i>	GRI-MECH 3.0	$CH_4$ et gaz naturels	53/325	Versions précédentes : 1.2 et 2.11
2000	Konnov	Release 0.5	Réactions C/H/N/O Petits hydrocarbures	127/1200	-
2006	Chemical Kinetic Mechanism for Combustion Applications	USCD	Réactions C/H/N/O Petits hydrocarbures	46/235	-
2007	Wang <i>et al.</i>	USC Mech II	$H_2$ , CO, $C_1$ - $C_4$	111/784	-
2009	Konnov <i>et al.</i>	Release 0.6	Petits hydrocarbures	129/1230	Version évoluée de Release 0.5
2013	Metcalfe <i>et al.</i>	AramcoMech 1.3	Petits hydrocarbures ( $C_1$ - $C_4$ )	248/1494	-

Certains des modèles présentés ci-dessus sont très couramment utilisés dans la littérature, notamment le modèle **GRI-MECH 3.0** [Dyakov *et al.* (2007) ; Han *et al.* (2007) ; Kishore *et al.* (2008) ; Mazas *et al.* (2011) ; Boushaki *et al.* (2012) ; Varea *et al.* (2012) ; De Persis *et al.* (2013)] et le modèle **USC Mech II** [Kumar *et al.* (2008) ; Smallbone *et al.* (2009) ; Liu *et al.* (2010) ; Veloo *et al.* (2010) ; Veloo *et al.* (2011) ; Wu *et al.* (2011) ; Hu *et al.* (2013)] permettant de modéliser des vitesses de flammes de gaz naturels.

Notons que le modèle USC Mech II [Wang *et al.* (2007)] constitue la base du mécanisme JetSurF [Sirjean *et al.* (2009a) ; Wang *et al.* (2010)] présenté dans le Tableau 1-18.

Deux des mécanismes présentés dans le Tableau 1-16 seront utilisés dans cette étude dans le cas de la modélisation de vitesses de flammes d'hydrocarbures gazeux (cf. Chapitre 3, § 3.3.2 et Chapitre 5, § 5.2.4) : celui de Konnov (2000) nommé **Release 0.5** [Konnov *et al.* (2005) ; Coppens *et al.* (2007)] et celui développé par NUI Galway [Metcalf *et al.* (2013)] nommé **AramcoMech 1.3**.

D'autres modèles ont été développés spécifiquement pour prédire les vitesses de flammes du *n*-heptane ou de l'*iso*-octane. Certains d'entre eux sont présentés dans le Tableau 1-17.

**Tableau 1-17** : Tableau donnant les principaux modèles utilisés pour la simulation de vitesses de flammes de *n*-heptane ou d'*iso*-octane et leurs caractéristiques.

Année	Auteurs	Mécanisme et ses évolutions	Molécules concernées	Espèces/Réactions	Informations complémentaires
1998	Curran <i>et al.</i>	Curran <i>et al.</i> (1998)	<i>n</i> -heptane	550/2450	-
1998	Davis et Law	Davis et Law (1998)	PRF ( <i>n</i> -heptane, <i>iso</i> -octane)	68/399	-
2002	Curran <i>et al.</i>	Curran <i>et al.</i> (2002)	<i>iso</i> -octane	860/3600	Basé sur le mécanisme du <i>n</i> -heptane
2007	Chaos <i>et al.</i>	Chaos <i>et al.</i> (2007)	PRF ( <i>n</i> -heptane, <i>iso</i> -octane)	107/723	Basé sur les mécanismes de Curran
2009	Smallbone <i>et al.</i>	Smallbone <i>et al.</i> (2009)	<i>n</i> -heptane	130/955	-

Certains mécanismes sont très détaillés et ainsi assez volumineux comme ceux de Curran *et al.* (1998) et Curran *et al.* (2002). Celui de Chaos *et al.* (2007) présente l'avantage de compiler ces deux mécanismes pour n'en donner qu'un beaucoup moins volumineux.

D'autres mécanismes sont spécifiques de molécules non citées dans les tableaux précédents, il en existe qui permettent de prédire les vitesses de flammes d'éthanol par exemple [Marinov (1999) ; Saxena et Williams (2007)].

Enfin, certains modèles sont des modèles volumineux permettant de simuler les vitesses de flammes d'un grand nombre de molécules, allant de petits hydrocarbures à des hydrocarbures beaucoup plus lourds. Quelques-uns de ces modèles sont présentés dans le Tableau 1-18 ci-après.

**Tableau 1-18** : Tableau donnant les principaux modèles utilisés pour la simulation de vitesses de flammes d'un grand nombre d'hydrocarbures et leurs caractéristiques.

Année	Auteurs	Mécanisme et ses évolutions	Molécules concernées	Espèces/Réactions	Informations complémentaires
2008	Le Cong <i>et al.</i>	Le Cong <i>et al.</i> (2008)	C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	99/743	-
2009	Sirjean <i>et al.</i>	JetSurF (Jet Surrogate Fuel) <b>1.0</b>	<i>n</i> -alcane jusqu'au <i>n</i> -C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	194/1459	USC Mech II + oxydation et pyrolyse haute température des <i>n</i> -alcane Version définitive de JetSurF <b>0.2</b>
2009	You <i>et al.</i>		<i>n</i> -alcane jusqu'au <i>n</i> -C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	60/522	Mécanisme valable pour T > 850 K
2010	Wang <i>et al.</i>	JetSurF <b>2.0</b>	<i>n</i> -C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> Cyclohexane et alkylcyclohexanes	348/2163	JetSurF <b>1.0</b> + Cyclohexane et alkylcyclohexanes Version définitive de JetSurF <b>1.1</b>
2012	Ranzi <i>et al.</i>	Version <b>1212</b> , December 2012	Hydrocarbures lourds (C <sub>1</sub> -C <sub>16</sub> ) et alcools (éthanol, propanol et isomères du butanol)	249/7966	-

L'inconvénient majeur de ces mécanismes est leur taille qui peut rendre les calculs plus lents et plus fastidieux. C'est le cas du mécanisme de Ranzi *et al.* (2012) par exemple qui est particulièrement volumineux. Il est possible de réduire les mécanismes en se limitant à la chimie de haute température (cf. § 1.1.2), comme en témoigne le modèle de You *et al.* (2009) concernant les alcanes jusqu'au *n*-dodécane mais pour des températures supérieures à 850 K : il ne comprend que 60 espèces impliquées dans 522 réactions.

Notons que le modèle JetSurF 2.0, concernant les alcanes jusqu'au *n*-dodécane ainsi que le cyclohexane et les alkylcyclohexanes, est le modèle qui sera utilisé dans cette étude pour simuler nos mesures de vitesses de flammes d'alkylcyclohexanes (cf. Chapitre 4, § 4.2.1.2 et 4.2.2.1).



L'ensemble de ce chapitre concernant les données bibliographiques portant sur les vitesses de flammes montre que les données sont relativement nombreuses mais éparées. Les vitesses de flammes ne sont pas extrêmement différentes d'une molécule à l'autre, c'est pourquoi il est nécessaire de bénéficier d'une précision importante sur la valeur des vitesses de flammes mesurées afin de pouvoir comparer les molécules étudiées entre elles de façon pertinente. L'effet de la température et l'effet de la pression sur la vitesse de flamme sont des notions intéressantes à étudier du fait des conditions réelles de fonctionnement d'un moteur (température et pression élevées) mais aussi pour la validation de modèles cinétiques détaillés. Ces effets sont encore peu

étudiés dans la littérature, et sur peu de molécules différentes. C'est pourquoi le travail réalisé dans le cadre de cette thèse vise à compléter ces données tout en apportant une précision supplémentaire sur les mesures de vitesses de flammes de par la méthode expérimentale choisie : **la méthode du flux de chaleur.**



# Chapitre 2

Dispositif expérimental : méthodes et  
principe

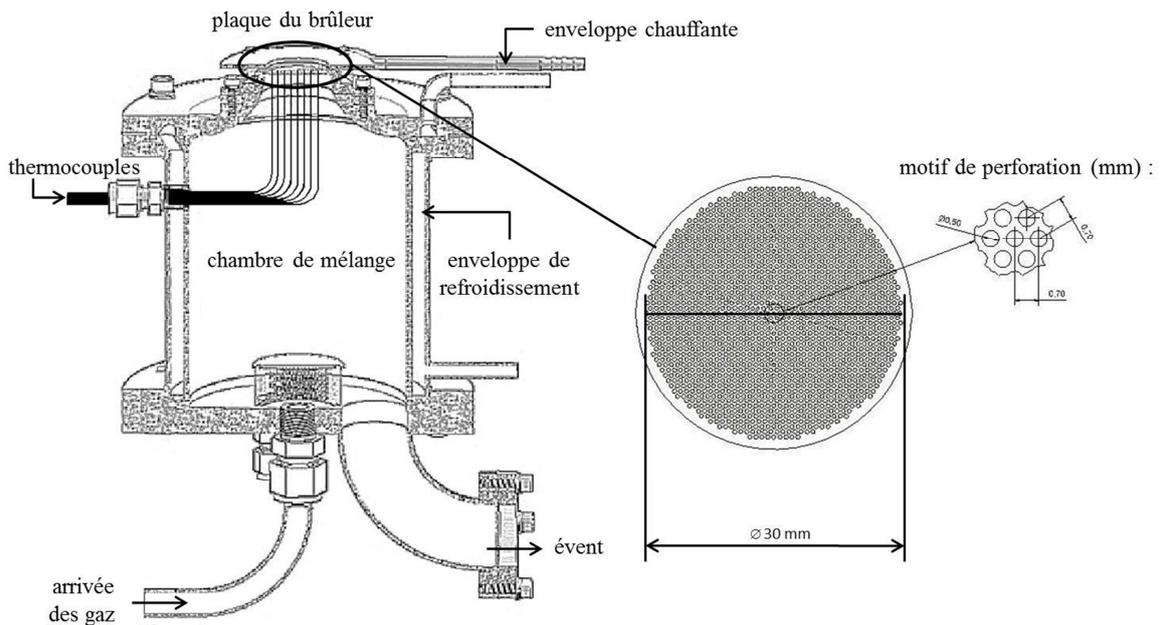
Dans ce chapitre, le principe de la méthode du flux de chaleur et le dispositif expérimental utilisé pour réaliser des mesures de vitesses de flammes sont décrits. Il s'agit d'un brûleur adiabatique à flamme plate brièvement présenté dans le chapitre précédent. Un premier dispositif a été mis en place pour réaliser des mesures de vitesses de flammes de carburants gazeux à pression atmosphérique, dans un premier temps à température ambiante puis à température initiale plus élevée. L'appareillage a ensuite subi une évolution afin de mesurer des vitesses de flammes de carburants liquides, également à diverses températures.

## **2.1 Descriptif et principe de la méthode du flux de chaleur**

Comme précédemment évoqué, cette méthode est mise en place à l'aide d'un brûleur adiabatique à flamme plate, représenté sur la Figure 2-1.

Le brûleur, basé sur celui construit et utilisé à Eindhoven [Dyakov *et al.* (2001)], est sensiblement le même que celui présenté dans le Chapitre 1 en Figure 1-16. Il est constitué d'une fine plaque de laiton perforée de 30 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur, qui est utilisée pour stabiliser la flamme. Chaque perforation possède un diamètre de 0,5 mm et le pas entre les trous est de 0,7 mm, comme préconisé par Van Maaren *et al.* (1994). Huit thermocouples de type K et de diamètre 0,5 mm sont insérés dans les trous à la surface de la plaque et sont positionnés sur son axe radial, à différentes distances et angles du centre vers la périphérie du brûleur.

Notons que le motif de perforation a un impact important sur la qualité et la précision de la mesure. Des calculs ont montré que si les trous sont plus petits que 0,55 mm de diamètre, il n'y avait pas de distorsions de la flamme à l'échelle des trous donc pas d'étirement local, ni de variations locales de la température de flamme. Par contre, pour des trous de diamètre supérieur à 0,55 mm, des distorsions et des variations de température de la flamme apparaissent, d'où l'utilisation d'une plaque perforée dont les trous ont un diamètre de 0,5 mm. Dans l'hypothèse de la mesure de vitesses de flammes élevées (dans le cas de flammes d'hydrogène pur de 100-200 cm/s par exemple), il faudrait envisager l'utilisation d'une plaque perforée dont les trous possèdent un diamètre inférieur à 0,5 mm [Van Maaren *et al.* (1994)].



**Figure 2-1 :** Schéma du brûleur.

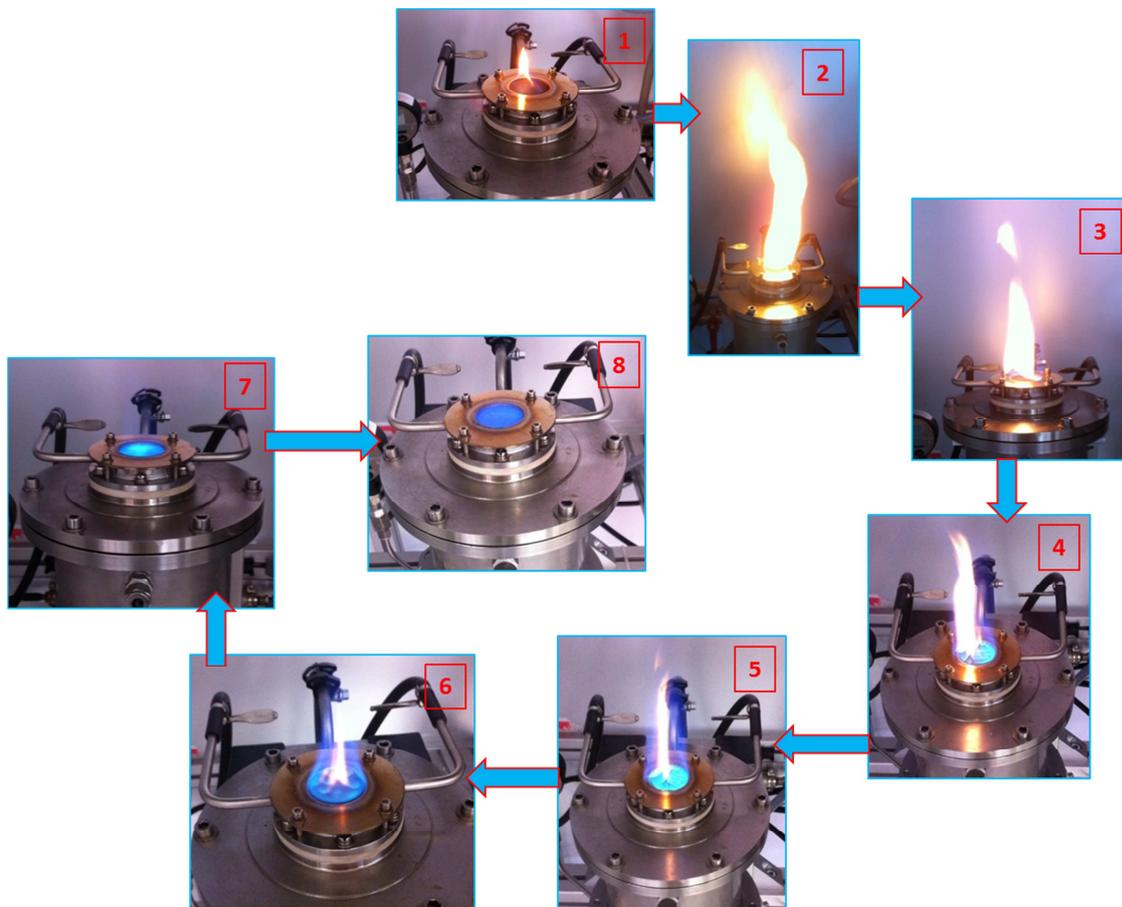
La Figure 2-2 montre la façon dont les thermocouples sont positionnés au niveau de la grille du brûleur, selon une distribution radiale. Le thermocouple le plus au centre correspond à la « Voie 1 » tandis que celui positionné à la périphérie correspond à la « Voie 8 ». La petite fenêtre à droite de la Figure 2-2 correspond à la fenêtre du logiciel permettant la lecture de la température mesurée par les thermocouples.



**Figure 2-2 :** Photo de la grille du brûleur avec le positionnement des thermocouples et de la fenêtre du logiciel de lecture de la température.

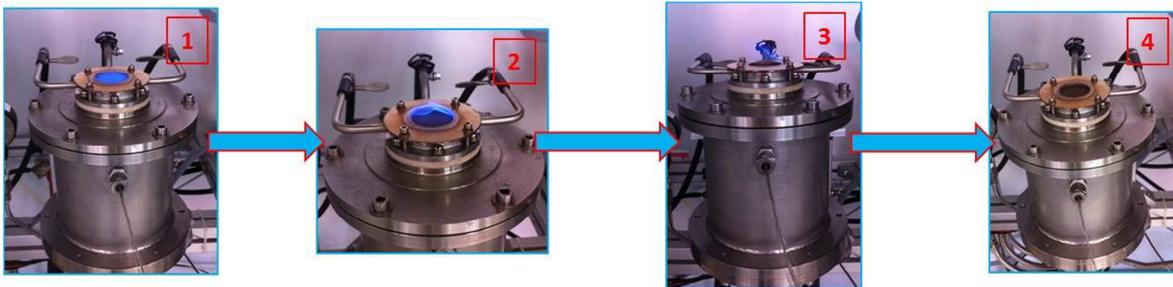
La Figure 2-3 illustre les différentes étapes se succédant lors de l'allumage de la flamme. La flamme est tout d'abord allumée en flamme de **diffusion**, seul l'hydrocarbure étant amené vers la grille dans

un premier temps (étape **1**). La flamme utilise donc l'oxygène de l'air qui l'entoure pour réaliser la combustion de l'hydrocarbure. Dès l'étape **2**, de l'oxygène et de l'azote sont acheminés vers le brûleur, leur débit étant augmenté progressivement. La combustion étant incomplète du fait du manque d'oxygène, il se forme localement des suies qui émettent de la lumière jaune lors de la combustion (étapes **2** et **3**). Lorsque les débits d'oxygène et d'azote continuent à augmenter, la flamme bleuit de par l'émission de lumière des radicaux formés (en particulier le radical  $\cdot\text{CH}$ ) et devient progressivement une flamme de **prémélange** qui vient se coller au brûleur (étapes **4** à **6**). A partir de l'étape **7**, la flamme est collée au brûleur, il n'y a plus de suies donc plus de lumière jaune, mais on peut constater que la couleur de la flamme n'est pas homogène : on observe un mélange de bleu foncé dû aux radicaux  $\cdot\text{CH}$  excités, correspondant à un mélange pauvre, et de bleu turquoise dû aux radicaux  $\cdot\text{CH}$  (bleu) et aux molécules  $\text{C}_2$  excitées (vert), correspondant à un mélange riche. A l'étape **8**, la flamme est toujours collée au brûleur et sa couleur est devenue homogène. Il s'agit ici d'une flamme stabilisée avec un mélange pauvre en hydrocarbure.



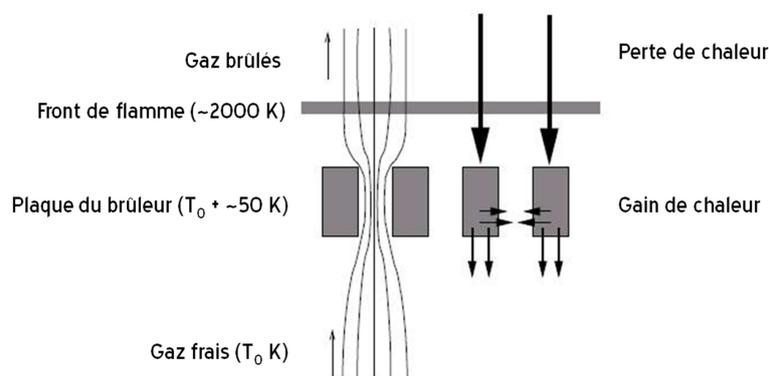
**Figure 2-3 :** Illustration des étapes successives ayant lieu entre le moment où la flamme est allumée et le moment où elle se colle à la grille du brûleur (cas d'une flamme d'iso-butène à 298 K).

Une fois l'expérience achevée et les mesures voulues obtenues, la flamme peut alors être soufflée en coupant tout d'abord le flux d'hydrocarbure, puis celui d'oxygène, et enfin celui d'azote lorsque le balayage est jugé suffisant pour avoir chassé l'hydrocarbure restant dans la ligne. La Figure 2-4 illustre les quelques étapes se succédant au cours de l'extinction d'une flamme.



**Figure 2-4 :** Illustration des étapes successives ayant lieu au cours de l'extinction d'une flamme (cas d'une flamme d'iso-butène à 298 K).

Comme évoqué dans le Chapitre 1, le principe de ce brûleur consiste à équilibrer les pertes thermiques nécessaires pour stabiliser la flamme par le flux de chaleur convectif allant de la surface du brûleur vers le front de flamme. La perte de chaleur ayant lieu de la flamme vers le brûleur est ainsi compensée par le gain de chaleur au niveau de la plaque du brûleur, chauffée à une température supérieure à la température d'introduction des gaz. Le débit global des gaz, dans des conditions de température et de richesse préalablement définies et fixées, est alors ajusté jusqu'à ce que la distribution radiale de la température soit uniforme. **Le flux de chaleur est ainsi nul et il sera démontré dans ce paragraphe que la vitesse des gaz correspond à la vitesse de flamme laminaire adiabatique.** La Figure 2-5 résume les échanges de chaleur ayant lieu entre la flamme et la surface du brûleur.

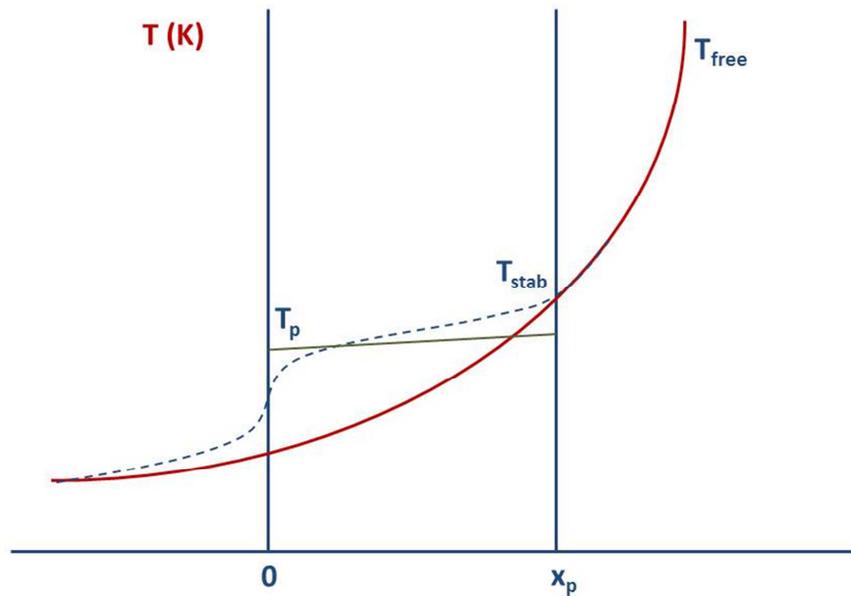


**Figure 2-5 :** Schéma des échanges thermiques se produisant avec la méthode du flux de chaleur, d'après Bosschaart (2002).

Le profil de température de la flamme stabilisée obtenue est comparé à celui d'une flamme libre sur la Figure 2-6. La plaque du brûleur est située entre 0 et  $x_p$ , et possède un profil de température  $T_p$  dans la direction axiale. Dans la mesure où la température  $T_p$  est plus importante que la température des gaz frais traversant la plaque du brûleur, le mélange gazeux est chauffé par la plaque lorsqu'il arrive à proximité (à l'abscisse 0) et va même pouvoir atteindre une température plus élevée que celle de la plaque de par la conductivité thermique de la flamme vers le mélange gazeux frais (à l'abscisse  $x_p$ ). Dans le cas d'une flamme **adiabatique** stabilisée, le gain de chaleur est égal à la perte de chaleur et le profil de température sera le même que dans le cas d'une flamme libre à partir de  $x_p$ . Cela montre que le profil de température dû à la présence de la plaque du brûleur est uniquement affecté aux alentours de la plaque. Ainsi, son influence est considérée comme négligeable dans la mesure où aucune réaction n'a lieu dans cette région où les températures sont relativement faibles, et la flamme résultante constitue donc un bon substitut de flamme libre.

Notons que dans le cas d'un brûleur à flamme plate conventionnel, la température  $T_p$  est généralement fixée de façon à être identique à celle des gaz frais. La flamme est alors stabilisée par transfert de chaleur vers le brûleur par conduction, de sorte que le gradient de température  $\frac{\partial T}{\partial x}$  soit positif pour  $x = x_p$ . La flamme ne devient adiabatique que lorsqu'elle est soufflée (le gradient de température  $\frac{\partial T}{\partial x}$  deviendrait alors nul pour  $x = x_p$ ).

Dans le cas de ce brûleur **adiabatique** à flamme plate,  $T_p$  est significativement supérieure à la température des gaz frais, de sorte que ces gaz sont à présent chauffés par la plaque du brûleur lorsqu'ils la traversent. Ainsi, la vitesse de flamme adiabatique locale à la sortie de la plaque du brûleur devient plus importante que la vitesse locale des gaz. La flamme ne va donc pas être partiellement soufflée, mais rester plate et se stabiliser sur le brûleur de par l'énergie thermique cédée au brûleur. Dans le cas adiabatique, la perte thermique de la flamme est égale au gain thermique des gaz frais, et la composante radiale du gradient de température de la plaque du brûleur disparaît. Dans la mesure où les flux thermiques venant ou partant de la plaque du brûleur sont égaux mais non nuls, la flamme est stable du fait que le gradient de température  $\frac{\partial T}{\partial x}$  est positif pour  $x = x_p$ , et adiabatique car l'énergie est préservée au-dessus de la plaque du brûleur. En pratique, la flamme semble être stable lorsque la différence entre la température de la plaque  $T_p$  et celle des gaz frais est d'**environ 50 K**. Une fois l'état adiabatique établi, la valeur exacte de  $T_p$  n'a plus d'importance, tant qu'elle est suffisamment élevée pour éviter le soufflement partiel de la flamme. Seule la distance de la flamme au brûleur peut être affectée par des valeurs changeantes de  $T_p$  [De Goey *et al.* (1993)].



**Figure 2-6 :** Profil de température d'une flamme libre (ligne continue,  $T_{free}$ ) comparé au profil de température d'une flamme stabilisée sur un brûleur adiabatique (ligne discontinue,  $T_{stab}$ ).  $T_p$  correspond à la température de la plaque du brûleur, d'après Bosschaart (2002).

Afin d'analyser l'équilibre du flux de chaleur au niveau de la plaque du brûleur de manière quantitative, on considère l'équation de l'énergie en coordonnées cylindriques, sans contribution tangentielle en supposant une symétrie de rotation :

$$-\frac{\partial}{\partial x} \left[ \lambda_{p,x}(r) \frac{\partial T_p(x,r)}{\partial x} \right] - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ \lambda_{p,r}(x) \frac{\partial T_p(x,r)}{\partial r} \right] = \alpha(x) [T_g(x,r) - T_p(x,r)] \quad \text{Equation 2-1}$$

avec  $T_p$  la température de la plaque du brûleur (en K),  $T_g$  la température des gaz (en K),  $\lambda_{p,x}$  la conductivité thermique de la plaque du brûleur dans la direction axiale  $x$  (en  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $\lambda_{p,r}$  la conductivité thermique dans la direction radiale  $r$  (en  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), et  $\alpha$  le coefficient de transfert de chaleur volumétrique (en  $\text{W}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$ ) entre les gaz et la plaque du brûleur. Les conductivités sont différentes dans la direction radiale et la direction axiale du fait du motif de perforation de la plaque du brûleur.

En intégrant l'équation précédente sur l'épaisseur  $h$  de la plaque du brûleur de  $x = 0$  à  $x = h$ , on obtient le calcul suivant :

$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ \lambda_{p,r}(r) r \frac{\partial}{\partial r} \int_0^h T_p(x, r) dx \right] \\
 & = \int_0^h \alpha(x) [T_g(x, r) - T_p(x, r)] dx + \lambda_{p,x} \frac{\partial T_p}{\partial x} \Big|_{x=h} - \lambda_{p,x} \frac{\partial T_p}{\partial x} \Big|_{x=0} = q(r)
 \end{aligned}
 \tag{Equation 2-2}$$

avec  $q$  le transfert de chaleur net des gaz à la plaque du brûleur.

Dans le cas d'une flamme 1D,  $q$  ne dépend pas de  $r$ . En définissant la température moyenne de la plaque :

$$\bar{T}_p(r) = \frac{1}{h} \int_0^h T_p(x, r) dx
 \tag{Equation 2-3}$$

Et en combinant cette définition avec l'équation précédente, on obtient :

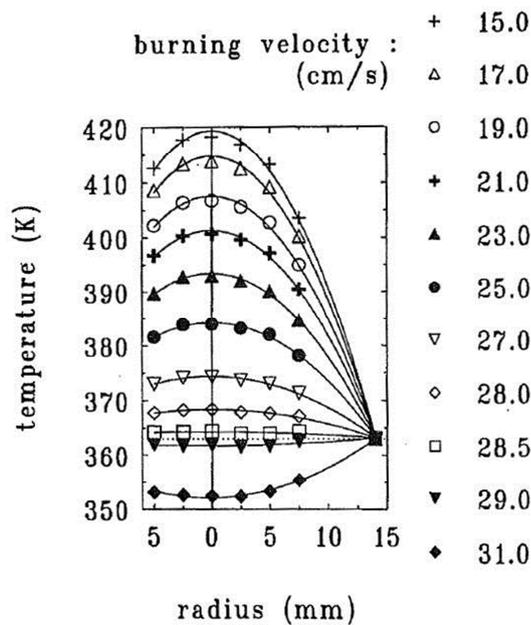
$$-\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left[ \lambda_{p,r}(r) r \frac{d\bar{T}_p(r)}{dr} \right] = \frac{q}{h}
 \tag{Equation 2-4}$$

En supposant que le coefficient de conduction  $\lambda_{p,r}$  ne dépend pas de la température et donc pas de  $r$ , cette dernière équation peut être facilement résolue :

$$\bar{T}_p(r) = T_{center} - \frac{q}{4\lambda h} r^2
 \tag{Equation 2-5}$$

avec  $T_{center}$  la température au centre de la plaque.

La distribution de la température au niveau de la plaque du brûleur pourrait donc être représentée par une parabole dont l'axe de symétrie serait le centre de la plaque du brûleur, comme le montre l'exemple de la Figure 2-7 [De Goey *et al.* (1993)].

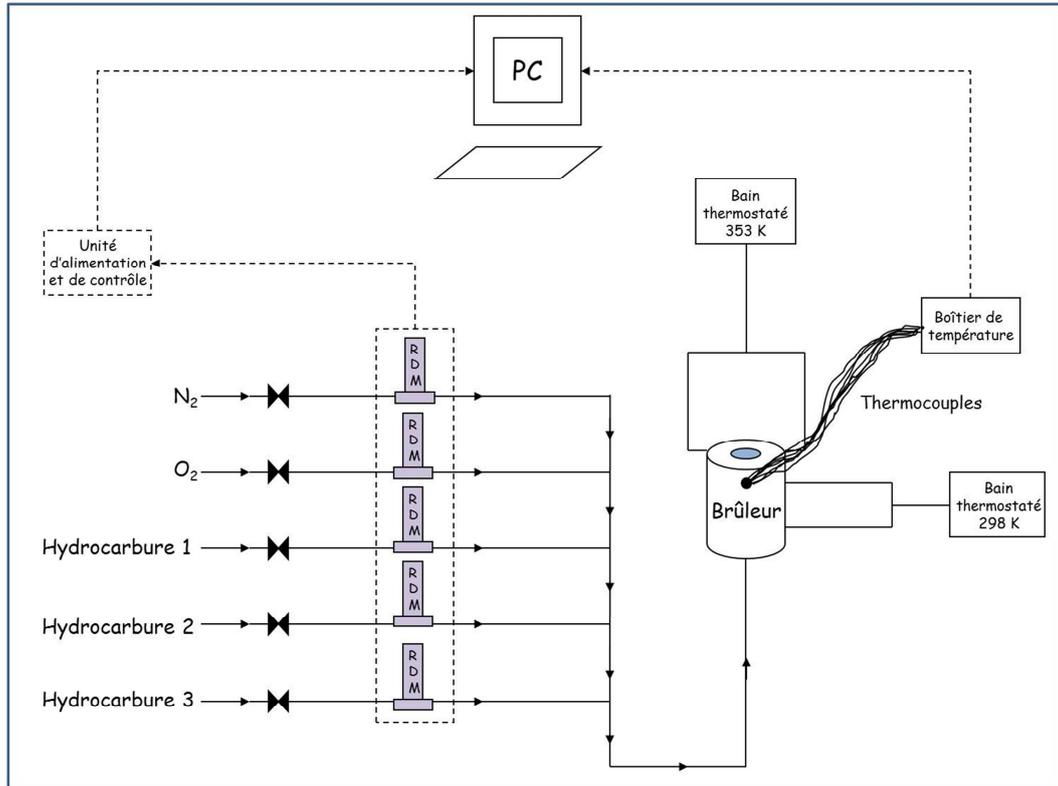


**Figure 2-7 :** Exemples de profils de température de la plaque du brûleur lorsqu'une flamme  $\text{CH}_4/\text{air}$  est stabilisée à richesse 0,8, à pression atmosphérique et pour une température initiale de 293 K. Les vitesses varient entre 17,0 et 31,0 cm/s (28,7 cm/s pour la vitesse de flamme adiabatique), d'après De Goey et al. (1993).

Cette méthode permet alors d'accéder de façon directe à la vitesse de flamme adiabatique en ajustant le flux gazeux de telle sorte que la température soit la même en tout point de la plaque du brûleur.

## 2.2 Dispositif expérimental pour la mesure de vitesses de flammes d'hydrocarbures gazeux à température ambiante

Le **premier dispositif expérimental** mis en place pour la mesure de vitesses de flammes permet d'étudier des composés gazeux à température ambiante. Il est représenté par la Figure 2-8.



**Figure 2-8** : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la mesure de vitesses de flammes de composés gazeux à température ambiante (298 K) et pression atmosphérique.

Le brûleur, qui constitue la partie principale du montage, est inclus dans une enveloppe chauffée et représenté de manière plus détaillée sur la Figure 2-1. Le circuit est assemblé de sorte que les arrivées de gaz soient reliées à l'enveloppe chauffée par 5 lignes d'alimentation : 3 pour les hydrocarbures, une pour le comburant ( $O_2$ ) et une pour le diluant ( $N_2$ ). Chaque ligne est équipée d'un régulateur de débit massique (RDM) fourni par Bronkhorst® High-Tech qui permet de réguler le flux de chaque gaz arrivant à la chambre de mélange.

Les gaz frais sont thermostatés à une température de 298 K à leur arrivée dans la chambre de mélange des gaz, puis ils traversent la plaque du brûleur dont la température est maintenue constante à 353 K, ce qui permet de chauffer le mélange lorsqu'il passe à travers la plaque à une température supérieure à celle du mélange gazeux non brûlé. En effet, la chambre de mélange possède un système de chauffage par bain thermostaté à 298 K (température des gaz frais,  $T_0$ ), indépendant de celui de la plaque du brûleur à 353 K ( $T_p$ ), sachant qu'en pratique la mesure est précise lorsque la différence entre  $T_p$  et  $T_0$  est d'environ 50 K [De Goey *et al.* (1993)]. Ainsi, le flux thermique provenant des gaz frais compense le flux thermique que la flamme a cédé au brûleur pour se stabiliser, la mesure de cette perte ou de ce gain de chaleur étant réalisée par l'intermédiaire des thermocouples. La mesure de la distribution de la température est ainsi basée sur les différences

entre chaque paire de thermocouples voisins, connectés comme un circuit électrique de deux fils, et la plaque du brûleur.

Si la vitesse des gaz est inférieure à la vitesse de flamme adiabatique, la somme de la perte et du gain de chaleur est plus importante que zéro, la flamme se rapproche du brûleur dont le centre est plus chaud que la périphérie, et la flamme est stabilisée dans des conditions subadiabatiques. A l'inverse, si la vitesse des gaz frais est supérieure à la vitesse de flamme adiabatique, la flamme s'éloigne du brûleur dont le centre est plus froid que la périphérie et la flamme est stabilisée dans des conditions superadiabatiques. Enfin, lorsque le profil de température est plat (cf. Figure 2-2), cela signifie qu'il n'y a ni gain ni perte de chaleur de la flamme de sorte que la flamme est adiabatique. Il est ainsi possible de trouver un débit de gaz permettant d'obtenir une distribution radiale uniforme de la température à la surface du brûleur. **Le débit auquel le flux de chaleur net est égal à zéro correspond à la vitesse de flamme adiabatique, qui est obtenue grâce au calcul suivant :**

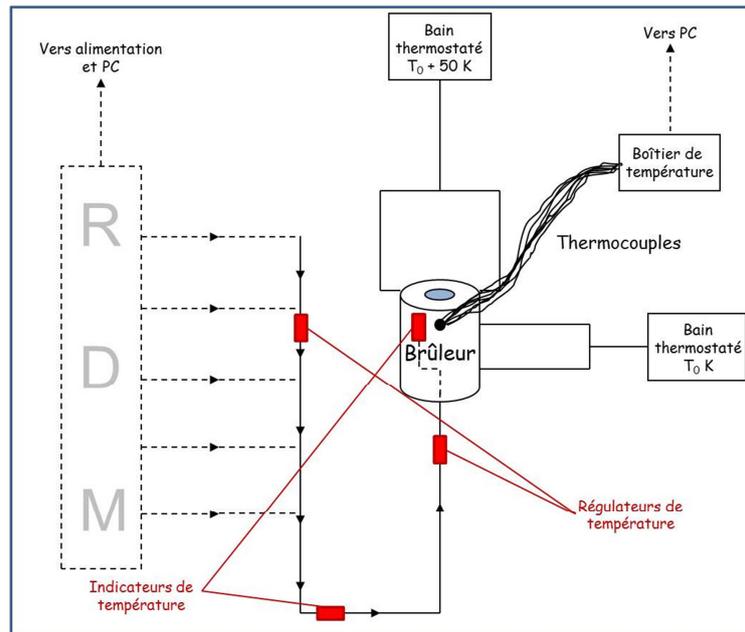
$$S_L = \frac{Q_V}{S} \quad \text{Equation 2-6}$$

avec  $S_L$  la vitesse de flamme adiabatique en cm/s,  $Q_V$  le débit volumique des gaz en cm<sup>3</sup>/s et  $S$  la surface du brûleur en cm<sup>2</sup>.

Cette méthode rend donc possible la mesure de vitesses de flammes d'hydrocarbures gazeux, purs ou en mélange, à **température ambiante** et pression atmosphérique. Il a semblé intéressant d'ensuite réaliser des mesures de vitesses de flammes d'hydrocarbures gazeux à température initiale plus élevée, afin d'observer l'impact de l'augmentation de la température sur la vitesse de flamme.

### **2.3 Extension de la méthode à des température initiales supérieures**

Afin de mesurer des vitesses de flammes d'hydrocarbures gazeux à une température initiale supérieure, l'appareillage précédemment décrit a subi une évolution. Une ligne chauffée a été installée en aval des débitmètres (ou RDM) jusqu'à la chambre de mélange des gaz avec deux zones de régulation de température ainsi que deux points de contrôle de température dont un à l'intérieur de la chambre. La Figure 2-9 montre cette évolution du montage.



**Figure 2-9 :** Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la mesure de vitesses de flammes de composés gazeux à une température initiale supérieure à la température ambiante et pression atmosphérique.

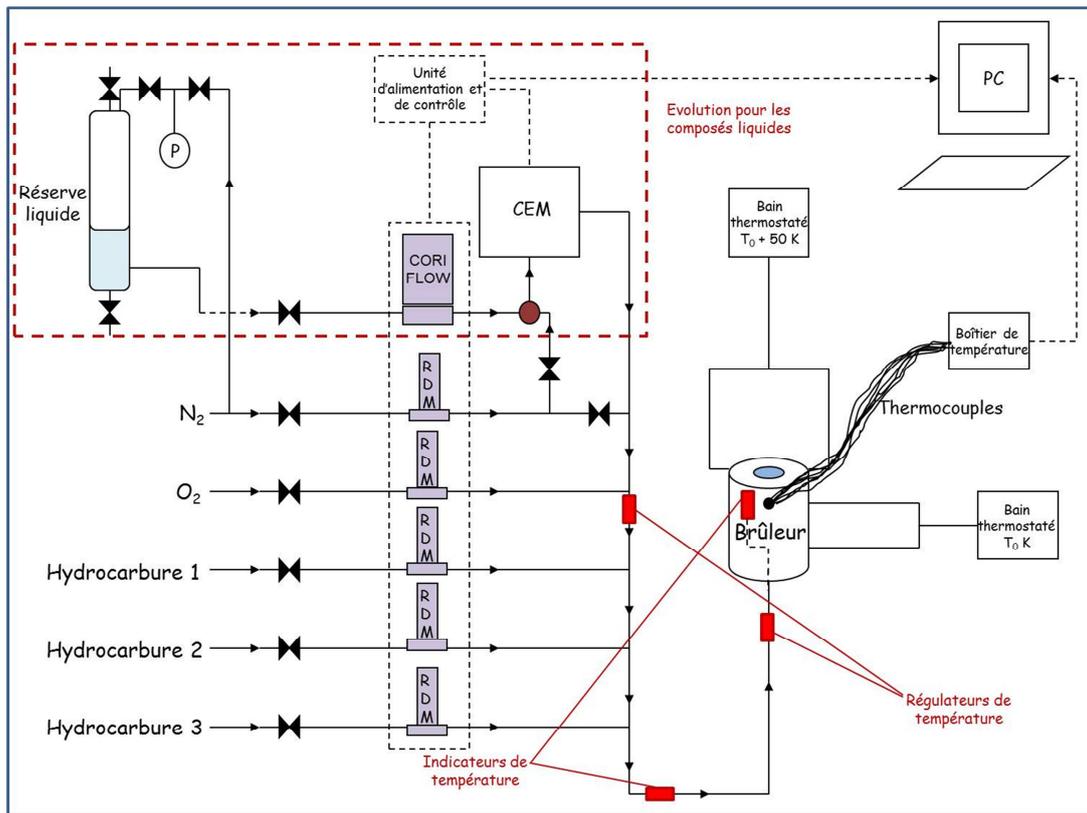
Plus les bains thermostatés ont une température élevée, plus les pertes thermiques sont importantes et il est nécessaire de fixer une consigne plus haute pour obtenir la température désirée dans la chambre de mélange et au niveau de la plaque du brûleur (dont la température doit toujours être d'environ 50 K plus élevée que celle de la chambre). La température des bains étant limitée à environ 473 K, les mesures de vitesses de flamme ne peuvent pas être réalisées à des températures supérieures à environ 400 K.

Ainsi, ce dispositif rend possible la mesure de vitesses de flammes d'**hydrocarbures gazeux**, purs ou en mélange, à pression atmosphérique et pour des températures initiales allant jusqu'à 400 K. Il convenait alors de développer le dispositif afin de permettre la mesure de vitesses de flammes de composés liquides.

## **2.4 Extension de la méthode à des hydrocarbures liquides**

Le dispositif expérimental a été complété afin de pouvoir mesurer des vitesses de flammes de composés liquides, sachant que pour la plupart de ces hydrocarbures, la température initiale de 298 K ne permet pas la mesure de vitesses de flammes sur toute la gamme de richesses du fait d'une limitation par la pression de vapeur saturante du composé qui conduit à une possible condensation de ce dernier, précédemment évaporé dans la ligne. Seuls les liquides les plus légers pourront être

étudiés à 298 K. La Figure 2-10 montre le dispositif doté de cette évolution qui permet la mesure de vitesses de flammes de composés liquides.



**Figure 2-10 :** Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la mesure de vitesses de flammes de composés liquides à température initiale élevée et pression atmosphérique.

Le réservoir en inox contenant l'hydrocarbure liquide est pressurisé avec de l'azote et le débit volumique du liquide est régulé grâce à un débitmètre liquide « Coriflow », fourni par Bronkhorst® High-Tech, qui adapte le débit en fonction de la masse du liquide le traversant. Puis ce liquide est évaporé dans le système CEM (Contrôle de l'Evaporation et du Mélange), qui permet de réaliser un spray avec le gaz vecteur (l'azote) et le composé liquide favorisant ainsi l'évaporation de ce dernier. Les vapeurs résultantes rejoignent l'oxygène, et le mélange parvient ensuite à la chambre puis au brûleur. Le principe est alors exactement le même que pour le montage précédent.

Notons cependant qu'un paramètre important conditionne les mesures de vitesses de flammes réalisées avec les composés liquides. En effet, certains composés peuvent être relativement lourds et avoir une pression de vapeur saturante basse occasionnant une condensation du produit évaporé dans la ligne menant au brûleur. Ce paramètre influence le choix de la température initiale des gaz frais et de la gamme de richesses auxquelles seront réalisées les mesures.

Le Tableau 2-1 donne les pressions de vapeur saturante de quelques composés liquides, les richesses auxquelles peuvent être mesurées les vitesses de flammes sans risquer de condensation dans la ligne, et la température initiale des gaz frais nécessaire pour réaliser un profil de vitesses de flamme pour des richesses de 0,6 à 1,7.

**Tableau 2-1** : Exemples de pressions de vapeur saturante (obtenues sur [www.fluidat.com](http://www.fluidat.com)) de quelques composés liquides à 298 K et des contraintes occasionnées.

Composé	Pression de vapeur saturante à 298 K (bar)	Richesse maximale à 298 K	Température minimale pour réaliser les mesures de vitesses de richesse 0,6 à 1,7 (K)
<i>n</i> -Pentane	0,680	Toutes réalisables à 298 K	-
Toluène	0,037	1,65	303
Ethanol	0,076	1,15	308
Ethylcyclohexane	0,017	0,95	313
<i>n</i> -Propylbenzène	0,004	Aucune réalisable à 298 K	333

Le *n*-pentane est une molécule très volatile, avec une température d'ébullition d'environ 309 K. Sa pression de vapeur saturante est de 0,680 bar à 298 K. La pression partielle du *n*-pentane à richesse 1,7 sera de 0,043 bar dans le mélange, donc bien en-dessous de la pression de vapeur saturante. Il n'y a donc aucun risque pour que le *n*-pentane condense dans la ligne à 298 K.

Le toluène, l'éthanol et l'éthylcyclohexane possèdent des pressions de vapeur saturantes beaucoup plus basses (entre 10 et 40 fois plus faibles que celle du *n*-pentane) à 298 K. Dans le cas de la mesure de vitesses de flammes d'éthanol à 298 K, par exemple, la pression partielle d'éthanol est de 0,075 bar à une richesse de 1,15 et de 0,077 bar à une richesse de 1,20. La pression partielle d'éthanol devient plus haute que sa pression de vapeur saturante (qui est de 0,076 bar à 298 K) entre les richesses 1,15 et 1,20 et lorsque l'on dépasse ces richesses, le composé risque de condenser dans la ligne, même si c'est en toutes petites quantités dans un premier temps, ce qui risque de fausser les débits réels acheminés au brûleur. La mesure est donc limitée aux alentours de ces richesses dans le cas de l'éthanol à 298 K. Pour pouvoir obtenir un profil plus étendu de vitesses de flammes de l'éthanol, une température minimale de 308 K est nécessaire. Notons que dans le cas du toluène, la limitation se situe à richesse plus élevée, c'est-à-dire 1,65, mais si la température de la pièce est par exemple plus proche de 293 K que de 298 K, cette limite peut descendre vers 1,20 ou 1,30 par exemple, d'où l'intérêt de chauffer les gaz en amont du brûleur, même pour des mesures à température ambiante.

Enfin, dans le cas du *n*-propylbenzène, la pression de vapeur saturante est encore beaucoup plus basse (environ 170 fois plus faible que celle du *n*-pentane) à 298 K. Quelle que soit la richesse envisagée, la pression de vapeur saturante est plus faible que la pression partielle de *n*-propylbenzène à 298 K et aucune mesure de vitesse de flamme n'est possible à cette température.

Par conséquent, il faudra impérativement chauffer les gaz frais pour obtenir des données. La température initiale minimale pour obtenir un profil de vitesses de flammes pour des richesses de 0,6 à 1,7 est de 333 K.

## 2.5 Sources d'erreurs et incertitudes

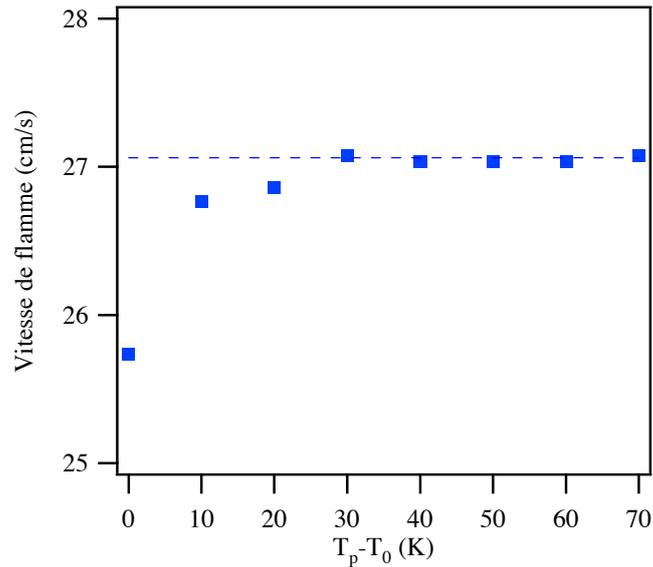
Un certain nombre d'éléments peuvent induire des erreurs ou incertitudes lors de la mesure de vitesses de flammes avec les dispositifs expérimentaux précédemment décrits. Ce paragraphe présente les conditions nécessaires pour une mesure fiable et stable de la vitesse de flamme ainsi que les incertitudes principales pouvant affecter les mesures (diamètre du brûleur donc de la flamme, débitmètres, lecture de la température avec les thermocouples, température au sein de la chambre de mélange...) et donne une estimation de ces incertitudes lorsque c'est possible.

### 2.5.1 Conditions de fiabilité et de stabilité de la mesure

Afin de s'assurer du bien-fondé de la valeur de 50 K imposée pour la différence de température entre les gaz frais ( $T_0$ ) et la plaque du brûleur ( $T_p$ ), une expérience a été menée pour une température  $T_0$  de 318 K, en faisant varier la température  $T_p$  de 318 à 388 K (donc la différence  $T_p - T_0$  de 0 à 70 K). Les résultats sont présentés dans le Tableau 2-2 et illustrés par la Figure 2-11.

**Tableau 2-2** : Résultats des mesures de vitesses de flammes de mélanges  $CH_4$ /air à une température initiale de 318 K, à pression atmosphérique, et pour une richesse de 0,8. Etude de l'impact de la variation de la température de la plaque du brûleur  $T_p$  sur la stabilisation de la flamme et la fiabilité de la mesure.

$T_p$ (K)	$T_p - T_0$ (K)	Vitesse de flamme (cm/s)	Observations
318	0	25,74	Instabilité des températures des thermocouples
328	10	26,77	Inversion visible mais difficile à repérer
338	20	26,86	Inversion visible mais difficile à repérer
348	30	27,08	Stabilisation plus rapide et plus facile
358	40	27,04	Stabilisation plus rapide et plus facile
368	50	27,04	Stabilisation plus rapide et plus facile
378	60	27,04	Stabilisation plus rapide et plus facile
388	70	27,08	Stabilisation plus rapide et plus facile

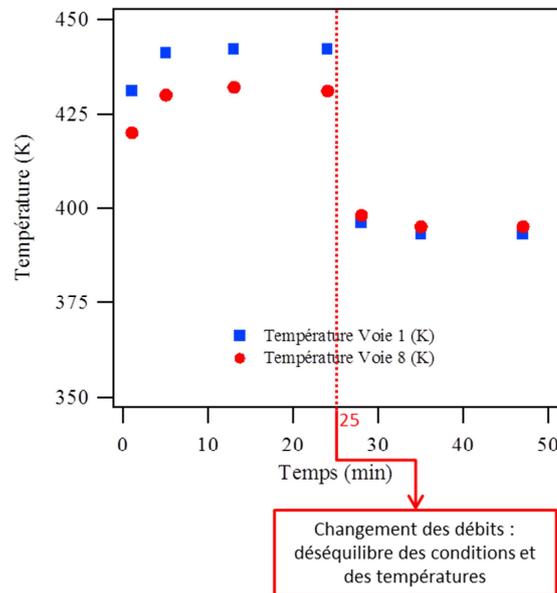


**Figure 2-11 :** Mesure de vitesses de flammes pour des mélanges  $CH_4/air$  à pression atmosphérique, 318 K et richesse 0,8, en fonction de la différence de température entre la plaque du brûleur et les gaz frais ( $T_p - T_0$ ).

D'après le Tableau 2-2, on peut constater que la vitesse de flamme est difficile à obtenir lorsque la différence de température  $T_p - T_0$  est inférieure à 30 K. L'inversion étant moins visible dans ces conditions, il est difficile d'être précis sur la valeur de la vitesse de flamme. Par ailleurs, notons qu'à partir de  $T_p - T_0 = 30$  K, la vitesse de flamme a une valeur systématiquement comprise entre 27,0 et 27,1 cm/s alors que lorsque  $T_p - T_0 < 30$  K, la vitesse de flamme est inférieure à 27 cm/s et même inférieure à 26 cm/s pour  $T_p - T_0 = 0$  K. Il semblerait donc a priori que la flamme ne soit adiabatique qu'à partir de  $T_p - T_0 = 30$  K. Si la différence entre les deux températures est inférieure à 30 K, la flamme subit des pertes thermiques vers le brûleur, ce qui aurait pour conséquence d'abaisser la valeur de la vitesse de flamme. D'autre part, il peut être envisagé que si la différence  $T_p - T_0$  est trop élevée, le mélange de gaz frais soit chauffé en amont du brûleur et donc ne soit plus réellement à la température  $T_0$  mais à une température légèrement supérieure, ce qui pourrait donner lieu à des mesures de vitesses de flammes plus élevées que celles attendues. Cette éventualité n'a cependant pas été constatée jusqu'à une différence  $T_p - T_0$  de 70 K (cf. Figure 2-11). Notons que plus la différence  $T_p - T_0$  est élevée, plus la méthode est sensible et donne lieu à des paraboles plus marquées (cf. Figure 2-7).

D'autre part, avant d'ajuster le débit du mélange gazeux afin de réaliser une mesure de vitesse de flamme, il est nécessaire d'attendre la stabilisation des températures au niveau de la plaque du brûleur. La Figure 2-12 illustre cette notion dans les conditions suivantes : pression atmosphérique, température initiale des gaz frais de 298 K et richesse 0,8. Dans un premier temps, le profil de température n'est pas plat, et la température est plus élevée au centre du brûleur (Voie 1,

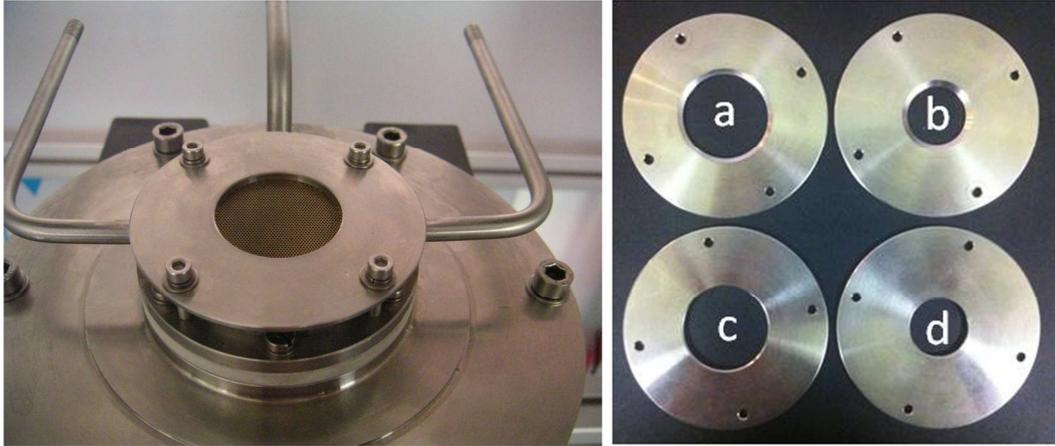
cf. Figure 2-2) qu'à la périphérie (Voie 8, cf. Figure 2-2). A partir de l'allumage, il est nécessaire d'attendre environ 15 minutes pour que les températures à la surface du brûleur restent stables. Au bout de 25 minutes, les débits sont volontairement augmentés de façon à provoquer une inversion des températures, de sorte que la température est plus élevée à la périphérie du brûleur qu'au centre. A partir de cet instant et de ce changement de conditions, environ 10 minutes sont nécessaires pour que les températures redeviennent stables.



**Figure 2-12 :** Evolution des températures des voies 1 (centre du brûleur) et 8 (périphérie du brûleur) en fonction du temps pour des mélanges  $CH_4$ /air à pression atmosphérique, 298 K et à richesse 0,8.

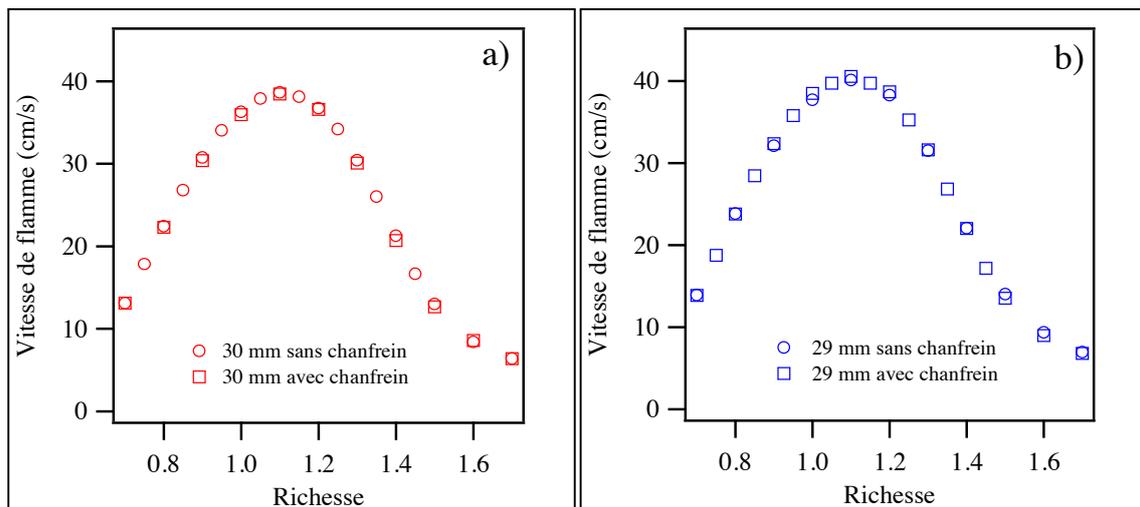
## 2.5.2 Diamètre du brûleur

Un certain nombre de tests ont été réalisés concernant le diamètre du brûleur afin de s'assurer que la flamme possédait le diamètre voulu de 30 mm, que la vitesse de la flamme n'était pas affectée par le choix de son diamètre, ni par la géométrie de la rondelle posée sur la grille perforée du brûleur (avec ou sans chanfrein). Il serait en effet possible que la flamme soit affectée par des effets de bord qui pourraient être limités par la présence d'un chanfrein. Afin de réaliser ces essais, trois alcanes gazeux ont été utilisés : le méthane, l'éthane et le propane. A titre d'exemple, la Figure 2-13 montre le brûleur avec sa plaque perforée surmontée d'une rondelle de 30 mm de diamètre sans chanfrein (à gauche) ainsi que quatre exemples de rondelles qui ont pu être testées en fonction de leur diamètre et de la présence ou non d'un chanfrein (à droite).



**Figure 2-13** : Photo du brûleur surmontée d'une rondelle de 30 mm de diamètre sans chanfrein (à gauche) et de quatre rondelles différentes : a) 29 mm de diamètre avec chanfrein ; b) 20 mm de diamètre avec chanfrein ; c) 29 mm de diamètre sans chanfrein ; d) 20 mm de diamètre sans chanfrein (à droite).

Dans un premier temps, il était important de s'assurer que la présence ou non d'un chanfrein n'affectait pas la mesure de la vitesse de flamme. Deux séries de mesures de vitesses de flammes de méthane ont donc été réalisées à 298 K et pression atmosphérique, l'une avec une rondelle de 30 mm de diamètre sans chanfrein, l'autre avec une rondelle de 30 mm de diamètre avec chanfrein. L'expérience a été renouvelée avec des rondelles de diamètre 29 mm. Les résultats sont présentés sur la Figure 2-14.

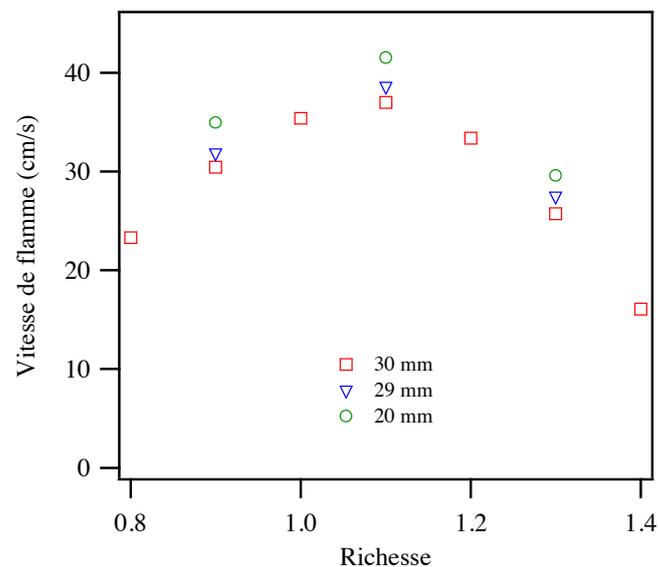


**Figure 2-14** : Vitesses de flammes de méthane en fonction de la richesse pour des mélanges méthane/air en fonction de la présence ou non d'un chanfrein sur la rondelle utilisée sur le brûleur et pour deux diamètres : a) 30 mm ; b) 29 mm.

Les résultats montrent que les mesures sont identiques, qu'il y ait présence ou non d'un chanfrein, et ce pour les deux diamètres de rondelle testés. L'absence de chanfrein ne semble donc pas conduire à

des effets de bord importants pouvant affecter la flamme et donc la mesure de vitesses de flammes. Par conséquent, le choix de travailler avec une rondelle possédant un chanfrein ou non n'a pas d'importance, et dans la suite de ces tests concernant le diamètre du brûleur, toutes les rondelles utilisées posséderont un chanfrein, quel que soit le diamètre considéré.

Une fois l'incertitude sur les chanfreins levée, il convenait de s'intéresser au diamètre de la flamme, sachant que la mesure de vitesse de flamme ne devrait pas être affectée par le changement de diamètre de celle-ci et donc de celui du brûleur. Trois diamètres ont été testés et les résultats comparés, comme le montre la Figure 2-15.

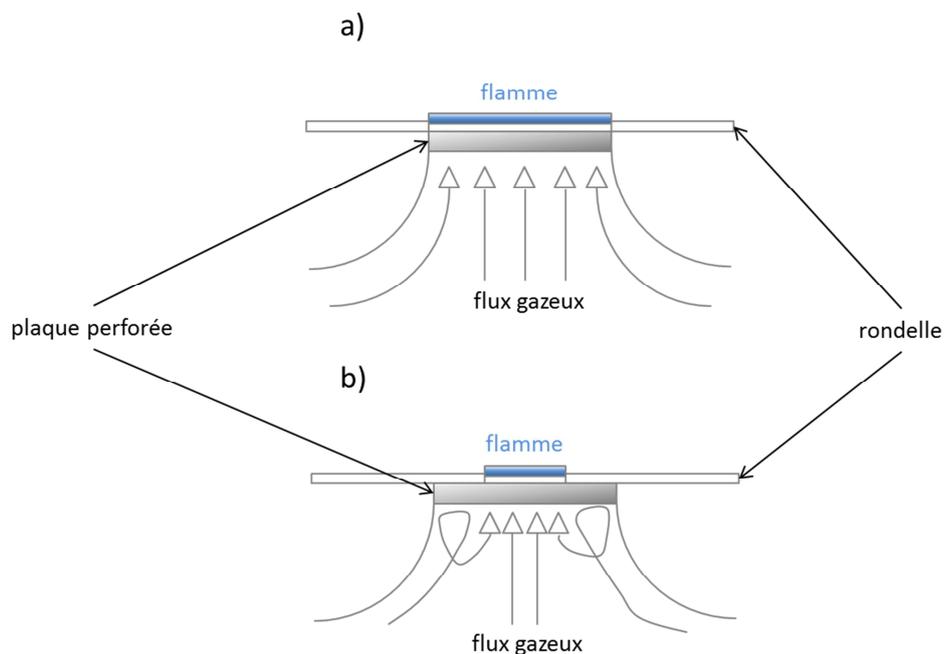


**Figure 2-15 :** Vitesses de flammes de méthane en fonction de la richesse pour des mélanges méthane/air en fonction du diamètre du brûleur.

Contrairement au résultat attendu, le diamètre du brûleur affecte la vitesse de flamme et rend la flamme plus rapide, comme illustré par la Figure 2-15 dans le cas du méthane. En effet, plus le diamètre du brûleur diminue, plus la vitesse de flamme augmente, ce qui donne lieu à une différence de l'ordre de 4 à 5 cm/s (soit une variation entre 10 et 15%) entre les mesures de vitesses de flammes réalisée avec un diamètre de 30 mm et celles réalisées avec un diamètre de 20 mm.

Plusieurs explications de ce phénomène sont possibles, comme illustré par la Figure 2-16. Le diamètre de l'arrivée au brûleur est de 30 mm, comme la plaque perforée conçue à la base pour réaliser les mesures de vitesses de flammes. Par conséquent, il n'existe aucune perturbation du flux aux abords du brûleur si une rondelle de 30 mm de diamètre est utilisée (Figure 2-16a). Par contre, lorsque le diamètre de la rondelle diminue, le diamètre de la flamme devient plus petit que le diamètre du couloir d'arrivée des gaz, et cela peut donner lieu à des perturbations du flux avant son

arrivée au brûleur (Figure 2-16b). De plus, cela pourrait donner le temps aux gaz frais de chauffer légèrement au contact de la grille en périphérie avant de rejoindre son centre et de la traverser. Enfin, les effets de bord qui semblent négligeables lorsque le diamètre est de 30 mm le sont probablement moins lorsqu'il diminue, en particulier lorsque cette diminution est significative comme le passage de 30 mm à 20 mm de diamètre, qui rend le rapport périmètre/surface plus important (de  $1,33 \text{ cm}^{-1}$  à  $2 \text{ cm}^{-1}$ ), les effets de bord se produisant bien entendu en périphérie du brûleur.

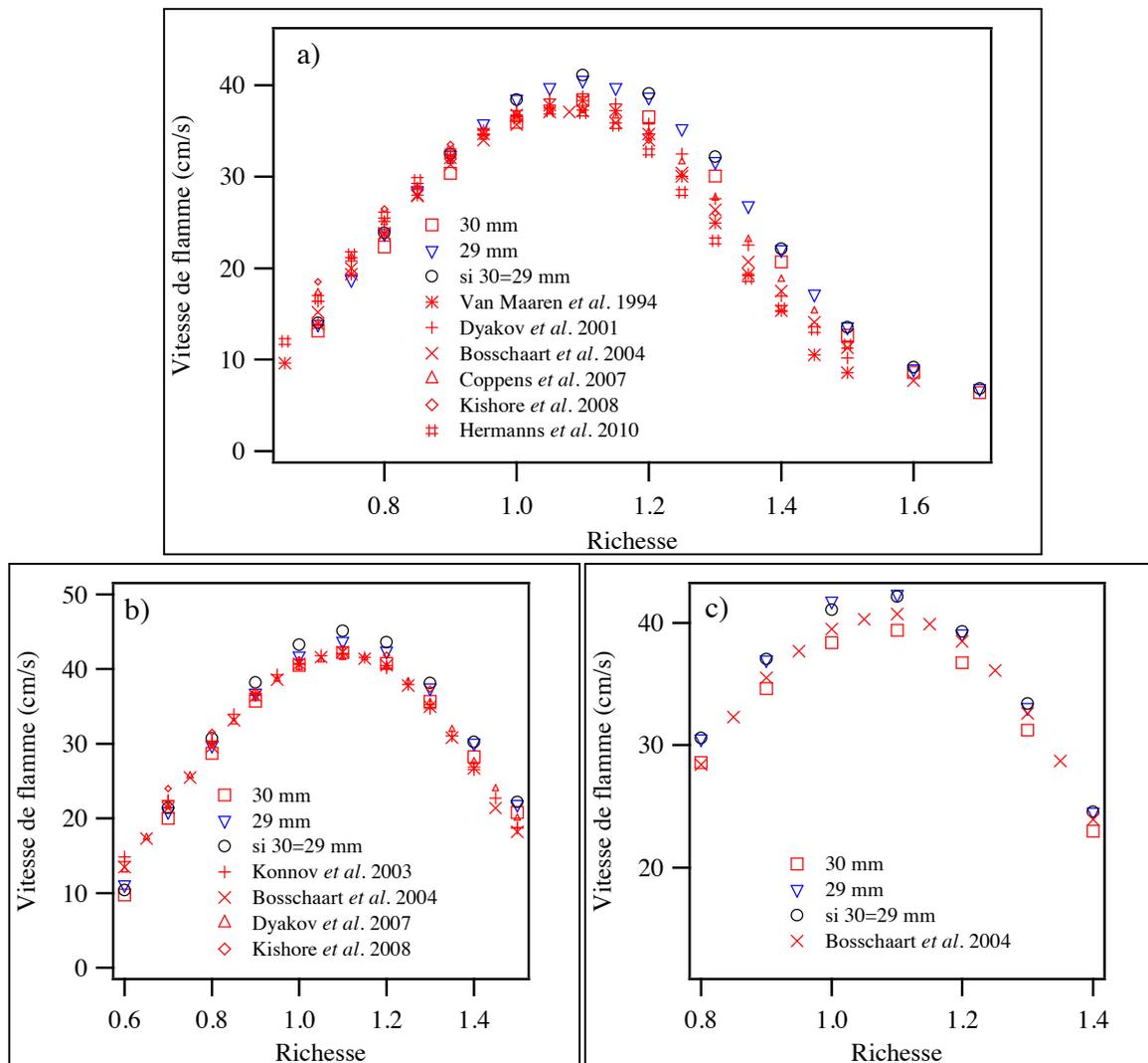


**Figure 2-16** : Illustration de l'explication possible de la variation de la vitesse de flamme en fonction du diamètre de la rondelle imposant le diamètre de la flamme.

Enfin, il a fallu se demander si le diamètre de 30 mm du brûleur imposé par la rondelle de 30 mm de diamètre donnait bien lieu à une flamme de 30 mm de diamètre également ou à une flamme de diamètre plus petit, par exemple 29 mm. En effet, en considérant la géométrie de perforation de la plaque du brûleur illustrée par la Figure 2-1, en particulier à la périphérie de la plaque, il apparaît que la rondelle pourrait obstruer certains des trous et donner ainsi lieu à une flamme de diamètre légèrement plus petit.

Des mesures de vitesses de flamme de méthane, d'éthane et de propane ont donc été réalisées avec une rondelle de 30 mm de diamètre, une de 29 mm de diamètre, et les mesures réalisées avec la rondelle de 30 mm de diamètre ont également été corrigées en imaginant qu'elle donnait finalement lieu à une flamme de 29 mm de diamètre. L'ensemble de ces résultats a été comparé avec des

données de la littérature, mesurées avec le même dispositif expérimental que celui utilisé lors de ce travail. La Figure 2-17 illustre ces résultats.



**Figure 2-17 :** Vitesses de flammes en fonction de la richesse pour : a) des mélanges méthane/air ; b) des mélanges éthane/air ; c) des mélanges propane/air en fonction du diamètre du brûleur en comparaison avec la littérature.

Les résultats montrent que quel que soit l'alcane considéré, et particulièrement dans les cas du méthane et de l'éthane, les données de la littérature sont proches des mesures obtenues avec une rondelle de diamètre 30 mm. Les vitesses de flamme obtenues avec une rondelle de 29 mm de diamètre sont en général plus élevées de quelques cm/s que celles de la littérature, et il en est de même pour celles obtenues avec une rondelle de 30 mm mais corrigées comme si la flamme avait un diamètre de 29 mm. Par conséquent, il n'est pas déraisonnable de conclure que la rondelle de 30 mm de diamètre permet bien d'obtenir une flamme de 30 mm de diamètre, avec des effets de bord limités et un flux de gaz homogène et non perturbé.

### 2.5.3 Régulateurs de débit massique (RDM)

Les régulateurs de débit massique sont des débitmètres équipés d'une vanne de régulation permettant de mesurer et de réguler le débit de gaz les traversant. Ces appareils sont fournis par la société Bronkhorst® et assurent un débit de gaz précis à 0,5% près. Afin de réaliser des mesures de vitesses de flammes de produits purs, il est nécessaire d'utiliser trois débitmètres : un pour l'hydrocarbure, un pour l'oxygène et un pour l'azote. Par conséquent, l'erreur maximale sur la vitesse de flamme (erreur verticale) due aux RDM est d'environ 1,5% de la vitesse.

Etant donné que plusieurs hydrocarbures gazeux ont été testés, il n'était pas possible d'utiliser un débitmètre préalablement étalonné en usine pour chacun d'entre eux. Il a été envisagé d'étalonner le débitmètre considéré avec l'hydrocarbure dont on voulait mesurer la vitesse de flamme à l'aide d'une colonne à bulles. Une bulle de savon est ainsi poussée par le gaz d'un point a à un point b et on mesure le temps mis par la bulle pour effectuer ce trajet, ce qui permet de remonter au débit du gaz et de vérifier qu'il correspond à celui qui a été fixé sur le débitmètre. La Figure 2-18 montre la photo d'une colonne à bulles.



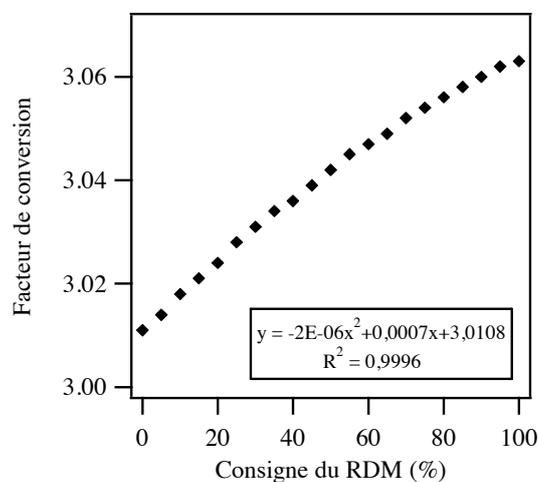
**Figure 2-18** : Photo d'une colonne à bulles.

La difficulté est que cette méthode ne donne pas une précision suffisante par rapport à celle qui nous est nécessaire pour la mesure de vitesses de flammes. Le Tableau 2-3 montre un exemple de ce qui a pu être obtenu avec une colonne à bulles pour un RDM étalonné de base avec de l'oxygène, testé avec de l'oxygène et dont la gamme de fonctionnement est de 3 nL/min.

**Tableau 2-3 :** Exemple de l'évaluation du débit volumique d'oxygène imposé par un RDM oxygène de gamme 3 nL/min à l'aide d'une colonne à bulles.

Débit théorique du RDM (nL/min)	Consigne du RDM (%)	Débit volumique réel donné par la colonne (L/min)	Débit volumique réel donné par la colonne dans des conditions normales (nL/min)	Erreur entre le débit mesuré et le débit théorique (%)
2,00	66,67	2,216	2,036	1,77
2,50	83,33	2,792	2,566	2,57
2,80	93,33	3,087	2,837	1,30

Le débit théorique (en nL/min) correspond au débit fixé sur la consigne du RDM. Il est également possible de fixer cette consigne en pourcentage (%), 100% correspondant au débit maximal pouvant être fourni par le RDM (dans le cas du RDM considéré au Tableau 2-3, 100% correspond à un débit de 3 nL/min). Le temps nécessaire pour parcourir une section de la colonne à bulles, correspondant à un volume défini, est mesuré. Il permet d'accéder au débit volumique en L/min puis en nL/min (pour des conditions de température et de pression normales, c'est-à-dire 273,15 K et 760 mmHg). Il apparaît que le débit volumique donné par la colonne n'est pas précisément celui attendu, avec une erreur entre 1 et 3% selon le débit fixé. La précision du débitmètre étant de l'ordre de 0,5%, l'erreur restante serait a priori due à la méthode de la colonne à bulles. En effet, le débit volumique donné par la colonne à bulles est systématiquement légèrement supérieur au débit théorique attendu, ce qui pourrait s'expliquer par le fait que l'eau contenue dans la bulle de savon est évaporée par le gaz sec et vient s'ajouter au flux gazeux qui devient plus important. D'autre part, il peut exister une incertitude supplémentaire induite par le manipulateur et concernant le chronométrage de la montée de la bulle. Par conséquent, il a été envisagé d'utiliser les facteurs de conversion de Bronkhorst® ([www.fluidat.com](http://www.fluidat.com)) pour passer d'un gaz à un autre. On obtient un graphe du type de celui présenté sur la Figure 2-19 qui permet par exemple d'obtenir la conversion du méthane vers le n-butane pour un RDM méthane (2 nL/min).



**Figure 2-19 :** Graphe donnant le facteur de conversion méthane vers butane en fonction de la consigne du RDM en pourcentage (%).

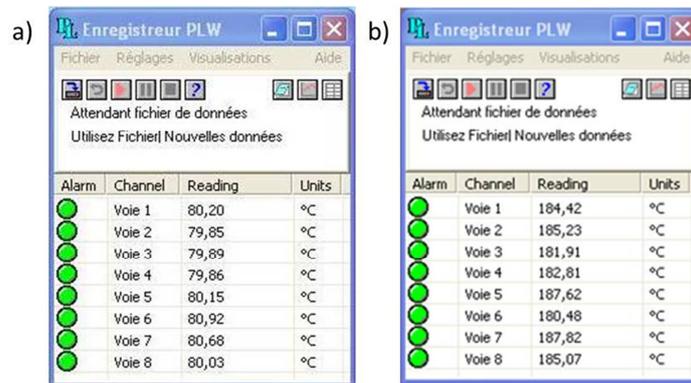
On utilise alors l'équation obtenue pour trouver le facteur de conversion (qui dépend de la consigne du RDM) permettant de passer d'un gaz à l'autre et donc d'adapter la consigne du RDM afin d'avoir le débit réel voulu de gaz traversant le débitmètre. Cependant, l'utilisation d'un facteur de conversion est susceptible d'induire une incertitude supplémentaire sur la vitesse de flamme. Cette incertitude varie en fonction du modèle du RDM, de sa gamme de fonctionnement, mais également en fonction du type de gaz dont on souhaite réguler le débit. En effet, plus le gaz choisi est proche, en termes de propriétés physiques, de celui pour lequel le RDM est étalonné à la base, plus la conversion sera précise. C'est pourquoi il est préférable d'utiliser un RDM étalonné pour un hydrocarbure pour réguler le débit d'un autre hydrocarbure, ou un RDM étalonné à l'azote pour réguler le débit d'oxygène par exemple. Il est donc particulièrement difficile de quantifier l'incertitude supplémentaire induite par l'utilisation d'un facteur de conversion.

De même qu'il existe une incertitude sur la mesure de vitesse de flamme due aux RDM, il existe également une incertitude sur la détermination de la richesse (erreur horizontale), cette fois, liée aux débitmètres utilisés pour l'hydrocarbure et l'oxygène. Comme cette erreur sur la richesse est liée à deux débitmètres dont l'incertitude sur le débit est de 0,5% pour chacun, on peut donc considérer que la richesse fixée est fiable à 1% près.

Enfin, la valeur sur le RDM utilisé pour réguler le débit d'azote est fixée par rapport à celle de l'oxygène afin de réaliser des mesures de vitesses de flammes dans l'air. L'air est assimilé à un mélange de 21% d'oxygène et de 79% d'azote, le débit d'azote est donc obtenu en multipliant celui d'oxygène par 3,76. L'incertitude existant par rapport à ce RDM a un impact sur le rapport azote/oxygène, de sorte que la mesure de vitesse ne se fait plus réellement avec la même dilution.

## **2.5.4 Lecture de la température avec les thermocouples**

Huit thermocouples de type K insérés dans la grille du brûleur permettent une lecture de la température en huit points du brûleur, du centre (Voie 1) vers la périphérie (Voie 8). Comme précédemment mentionné, la plaque perforée du brûleur est chauffée à une température supérieure d'environ 50 K à la température des gaz frais de façon à compenser le flux thermique cédé par la flamme au brûleur et d'obtenir une flamme adiabatique. La Figure 2-20a montre la lecture de la température lorsque la flamme n'est pas encore allumée, la température au niveau du brûleur étant d'environ 353 K pour tous les thermocouples. La Figure 2-20b montre la lecture de la température une fois la flamme allumée et stabilisée dans des conditions de richesse fixées avec le débit volumique de gaz réglé de sorte que le profil de température soit plat.



**Figure 2-20** : Exemple de lecture de températures avec les thermocouples insérés dans le brûleur.

Il n'est pas toujours évident de repérer les conditions dans lesquelles le profil de température est plat, ni d'observer l'inversion induite par le changement des débits qui permettrait de passer d'une flamme trop proche du brûleur (centre plus chaud) à une flamme trop éloignée (périphérie plus chaude) ou vice versa. L'incertitude sur la vitesse de flamme due à la lecture des températures et le repérage des conditions de profil de température plat serait donc essentiellement due à cette appréciation et est estimée à 0,2 cm/s.

### 2.5.5 Contrôle de la température de la chambre

La température de la chambre est contrôlée grâce à un bain thermostaté et fixée à la température  $T_0$  désirée des gaz frais. Afin de s'assurer que la température au sein de la chambre est bien  $T_0$ , un thermocouple est inséré dans la chambre et la température est donc vérifiée en temps réel afin d'adapter celle du bain en fonction d'éventuelles pertes thermiques par exemple. La Figure 2-21 montre l'appareil permettant de contrôler la température dans la chambre de mélange.



**Figure 2-21** : Régulateur permettant de vérifier la température au sein de la chambre de mélange des gaz.

Au fur et à mesure de l'expérience, en fonction des conditions de richesse et de la vitesse de la flamme, la régulation de la température peut varier, amenant la température de la chambre à diminuer ou augmenter de 1 ou 2 K. Cette variation peut ajouter une incertitude sur la vitesse de flamme, qui est cependant difficile à estimer.

D'autres incertitudes dues à la méthode de mesure peuvent s'ajouter à celles précédemment décrites, comme des possibles distorsions de la flamme ou des effets de bord (indépendants de la présence d'un chanfrein ou non au niveau de la rondelle).

L'ensemble de ces dernières incertitudes a été estimé à 0,2 cm/s. Il a été aussi envisagé que la pureté des gaz pourrait avoir un effet sur la vitesse de flamme mais les gaz utilisés sont très purs, avec une pureté d'au moins 99,95% (Annexe 2.1) donc les incertitudes liées sont considérées comme négligeables.

Afin d'avoir une idée de l'incertitude globale sur la mesure de vitesse de flamme, il suffit de multiplier la vitesse de flamme obtenue par 1,5% (incertitude due aux RDM), et d'y ajouter 0,2 cm/s pour la lecture de la température par les thermocouples et 0,2 cm/s pour d'éventuelles distorsions de flamme ou effets de bord. L'incertitude sera donc plus importante aux alentours de la stœchiométrie (jusqu'à environ 1 cm/s pour une vitesse de flamme de l'ordre de 40 cm/s par exemple), et plus faible pour des mélanges très riches ou très pauvres (de l'ordre de 0,55 cm/s pour une vitesse de flamme de 10 cm/s). Notons cependant qu'il se peut que l'incertitude soit plus importante pour les mélanges riches car la flamme est souvent plus difficile à stabiliser (effets de bord) et les inversions de température au niveau des thermocouples moins nettes. L'incertitude augmente donc avec la richesse car la méthode devient moins sensible.

# Chapitre 3

## Mesure de vitesses de flammes de carburants gazeux

Ce chapitre a pour but de présenter les résultats de mesures de vitesses de flammes des composés gazeux réalisées grâce au dispositif expérimental précédemment décrit. Ces mesures ont tout d'abord été effectuées à température ambiante (298 K) afin de valider le montage du brûleur adiabatique à flamme plate. En effet, c'est à température ambiante que la mesure est la plus facile à mettre en place et que les données de la littérature sont les plus abondantes. Cette validation était nécessaire avant de pouvoir envisager une montée en température, puis en pression par la suite.

C'est également à 298 K et à pression atmosphérique qu'a été réalisée la mesure de vitesses de flamme de substituts de **gaz naturels**. Suite aux problèmes de pollution atmosphérique mis en avant ces dernières décennies et aux difficultés liées à la limitation des stocks de pétrole, un intérêt croissant pour **l'utilisation des gaz naturels** dans les moteurs à combustion ainsi que dans les systèmes de génération d'énergie s'est développé. Comme précédemment énoncé, le principal hydrocarbure présent dans les gaz naturels est le méthane, auquel s'ajoutent de petites quantités d'hydrocarbures plus lourds, principalement les hydrocarbures de  $C_2$  à  $C_4$ . La proportion de ces hydrocarbures plus lourds dans les gaz naturels peut varier considérablement en fonction de la source dont est issu le gaz naturel en question, c'est-à-dire de 2 à 17% en volume [Lamoureux et Paillard (2003b)].

D'autres mesures ont ensuite pu être réalisées à températures plus élevées (318, 358 et 398 K) afin de confirmer la validation du dispositif expérimental lors de l'élévation de la température avant d'envisager la mesure de vitesses de flammes de composés liquides.

La réalisation de ces nombreuses mesures expérimentales a permis l'établissement d'un certain nombre de corrélations ainsi que leur comparaison aux données simulées à l'aide de modèles cinétiques détaillés.

### 3.1 Résultats expérimentaux

Les vitesses de flammes laminaires de mélanges méthane/air, éthane/air, propane/air et éthylène/air ont déjà été étudiées, en particulier à l'aide des trois dispositifs principaux précédemment décrits dans le chapitre 1 de ce manuscrit (§ 1.2), à savoir la bombe sphérique, le brûleur à contre-courant et le brûleur adiabatique à flamme plate. Les principales données issues de la littérature concernant les vitesses de flammes de ces mélanges et les dispositifs utilisés figurent également dans le Chapitre 1 de ce manuscrit (§ 1.3.1.1).

Notons qu'il existe beaucoup moins de données disponibles dans la littérature concernant la mesure de vitesses de flammes pour des mélanges *n*-butane/air. En effet, seules quatre études

expérimentales relativement récentes ont été publiées par Davis et Law (1998, brûleur à contre-courant), Hirasawa *et al.* (2002, brûleur à contre-courant), Bosschaart et De Goey (2004, brûleur adiabatique à flamme plate) et Hu *et al.* (2013, bombe sphérique).

Les études concernant les vitesses de flammes d'autres alcènes que l'éthylène (propène, 1-butène, *iso*-butène) sont également peu nombreuses dans la littérature [Davis et Law (1998) ; Humer *et al.* (2002) ; Jomaas *et al.* (2005) ; Saeed et Stone (2007)].

Bien que l'influence de la proportion de composés en C<sub>2</sub> à C<sub>4</sub> puisse avoir une certaine importance dans la réactivité des gaz naturels, seuls quelques articles étudient les vitesses de flammes laminares de mélanges contenant ces espèces. En 2004, Liao *et al.* ont publié quelques valeurs concernant les vitesses de flammes d'un gaz naturel chinois qui présente la composition suivante : 96,160% CH<sub>4</sub>, 1,096% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 0,136% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 0,001% N<sub>2</sub> et 2,540% d'autres composés en volume. En 2006, Huang *et al.* ont étudié le même gaz naturel, cette fois-ci enrichi en hydrogène (de 0% à 100%). Kishore *et al.* (2008) et Lowry *et al.* (2010) ont également étudié des mélanges méthane-éthane et méthane-propane.

Des données antérieures concernant l'enrichissement du méthane en hydrogène ont été publiées par Yu *et al.* en 1986 pour des compositions variant entre 10% et 50% d'hydrogène, en utilisant la méthode du brûleur à contre-courant. Depuis lors, et en particulier ces dix dernières années, l'étude de vitesses de flammes de méthane enrichies en hydrogène s'est considérablement développée, ainsi que celle de vitesses de flammes d'autres hydrocarbures enrichies en hydrogène, comme en témoigne les nombreuses données présentées dans le Chapitre 1.

Les techniques d'oxycombustion sont basées sur l'utilisation d'oxygène pur en tant qu'oxydant à la place de l'air. Cela permet de renforcer la stabilité de la flamme ainsi que sa résistance au souffle, d'augmenter le dégagement de chaleur et de réduire les émissions d'oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>). Il s'agit d'une technique particulièrement intéressante dans le contexte de la capture du CO<sub>2</sub> du fait de la grande pureté du CO<sub>2</sub> produit, rendant son traitement ultérieur plus facile. Cependant, en dehors des résultats de 1934 publiés par Lewis et Von Elbe, il n'existe que quelques études récentes concernant la mesure de vitesses de flammes de méthane avec un enrichissement de l'air en oxygène [Qin *et al.* (2000) ; Shin *et al.* (2006) ; Han *et al.* (2007) ; Mazas *et al.* (2011) ; de Persis *et al.* (2013)].

Le but de ce chapitre est de présenter de nouveaux résultats concernant les vitesses de flammes de méthane, éthane, propane, *n*-butane, éthylène, propène, 1-butène et *iso*-butène ainsi que des résultats concernant les vitesses de flammes de mélanges binaires et ternaires de certains de ces composés, ces mesures ayant été réalisées à l'aide du brûleur adiabatique à flamme plate présenté

lors du chapitre précédent. L'enrichissement en hydrogène et en oxygène de mélanges méthane/air a été étudié pour des proportions d'hydrogène allant jusqu'à 68% et des fractions molaires d'oxygène allant de 0,21 (air) à 0,35. Ces nouveaux résultats expérimentaux ont permis la détermination de nouvelles corrélations ainsi que des comparaisons avec des simulations réalisées grâce à un modèle cinétique détaillé.

### 3.1.1 Vitesses de flammes des composés gazeux purs

L'appareillage décrit dans le chapitre précédent a été utilisé afin d'étudier la vitesse de flamme de cinq hydrocarbures présents dans les gaz naturels : le méthane, l'éthane, le propane, le *n*-butane et l'éthylène (présent à l'état de traces). Les mesures ont été réalisées à 298 K, à pression atmosphérique et en utilisant de l'air synthétique (79% (vol.) N<sub>2</sub> et 21% O<sub>2</sub>). Des mesures de vitesses de flammes ont pu être réalisées pour d'autres alcènes que l'éthylène (propène, 1-butène, *iso*-butène) à trois températures : 298, 358 et 398 K. Par la suite, trois différents mélanges ont été choisis comme gaz naturels modèles afin de représenter des gaz naturels réels d'origines variées, et ce en fonction de leur faible teneur en d'autres espèces (hydrocarbures plus lourds, CO<sub>2</sub>, composés soufrés, ...). L'intérêt était également de choisir des mélanges dont la teneur en méthane était significativement différente. Enfin, de nouvelles mesures concernant l'enrichissement de mélanges méthane/air en hydrogène et en oxygène ont été réalisées afin d'apporter un éclairage sur l'influence de l'addition de ces espèces dans le mélange gazeux sur la vitesse de flamme.

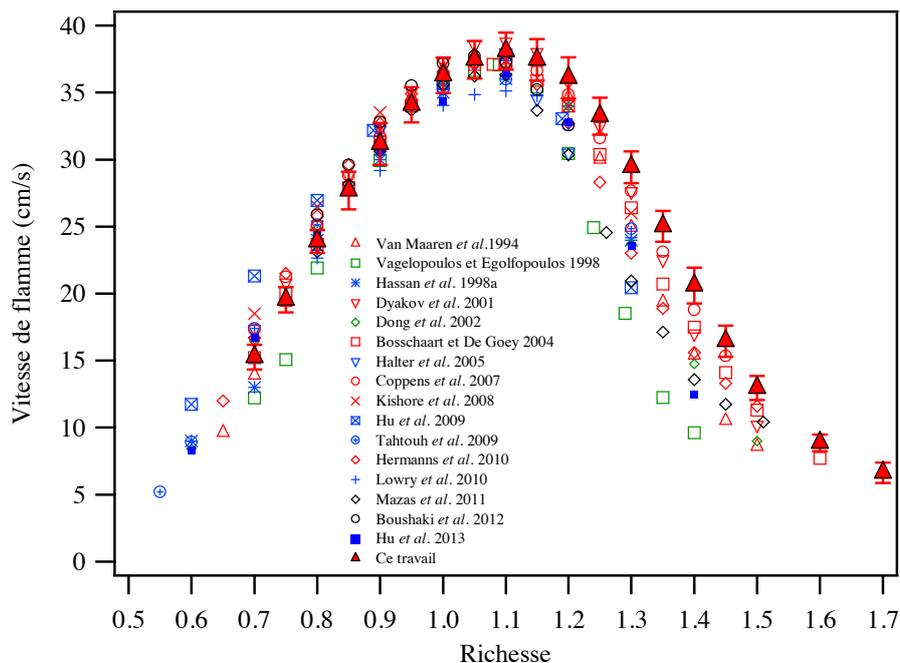
Le méthane, l'éthane, le propane, le *n*-butane et l'éthylène sont tous gazeux à 298 K et à pression atmosphérique. Le méthane est l'hydrocarbure gazeux dont la vitesse de flamme a été la plus étudiée, comme précédemment mentionné dans le Chapitre 1, puisqu'il s'agit à la fois d'un gaz de référence pour les études de combustion et du composé majoritaire des gaz naturels. Les vitesses de flamme de l'éthane, du propane et de l'éthylène ont été légèrement moins étudiées, en particulier avec le brûleur adiabatique à flamme plate, bien que la présence de ces hydrocarbures, particulièrement celle de l'éthane et du propane dont la teneur dans les gaz naturels est loin d'être négligeable, puisse avoir un impact significatif sur la valeur des vitesses de flammes de gaz naturels. Enfin, la vitesse du *n*-butane a été beaucoup moins étudiée que celle des quatre hydrocarbures gazeux précédents. Le *n*-butane et l'éthylène sont beaucoup moins présents dans les gaz naturels ou dans des quantités négligeables. Les résultats concernant ces cinq composés gazeux purs sont importants pour l'étude des mélanges représentatifs des gaz naturels. Un tableau des valeurs expérimentales obtenues pour les vitesses de flammes des quatre alcanes avec les erreurs qui leur sont associées, ainsi que pour les vitesses de flammes d'éthylène, est disponible en Annexe 3.1.

Chaque expérience a été réalisée à trois reprises (sauf dans le cas de l'éthylène étudié après la phase de validation du dispositif expérimental) afin de s'assurer de la reproductibilité des expériences. La répétabilité des mesures de vitesses de flammes tient compte d'une erreur statistique estimée à l'aide d'une loi de type Student dont le niveau de confiance est de 97,5% sur les trois mesures, associée à une erreur systématique dont la méthode de détermination a été décrite précédemment dans le Chapitre 2 de ce manuscrit.

Le propène, le 1-butène et l'*iso*-butène sont également gazeux à 298 K et pression atmosphérique. Ils sont présents dans les gaz naturels mais à l'état de traces. Des mesures de vitesses de flammes de ces trois alcènes ont pu être obtenues à pression atmosphérique et à trois températures : 298, 358 et 398 K.

### 3.1.1.1 Vitesses de flammes de méthane

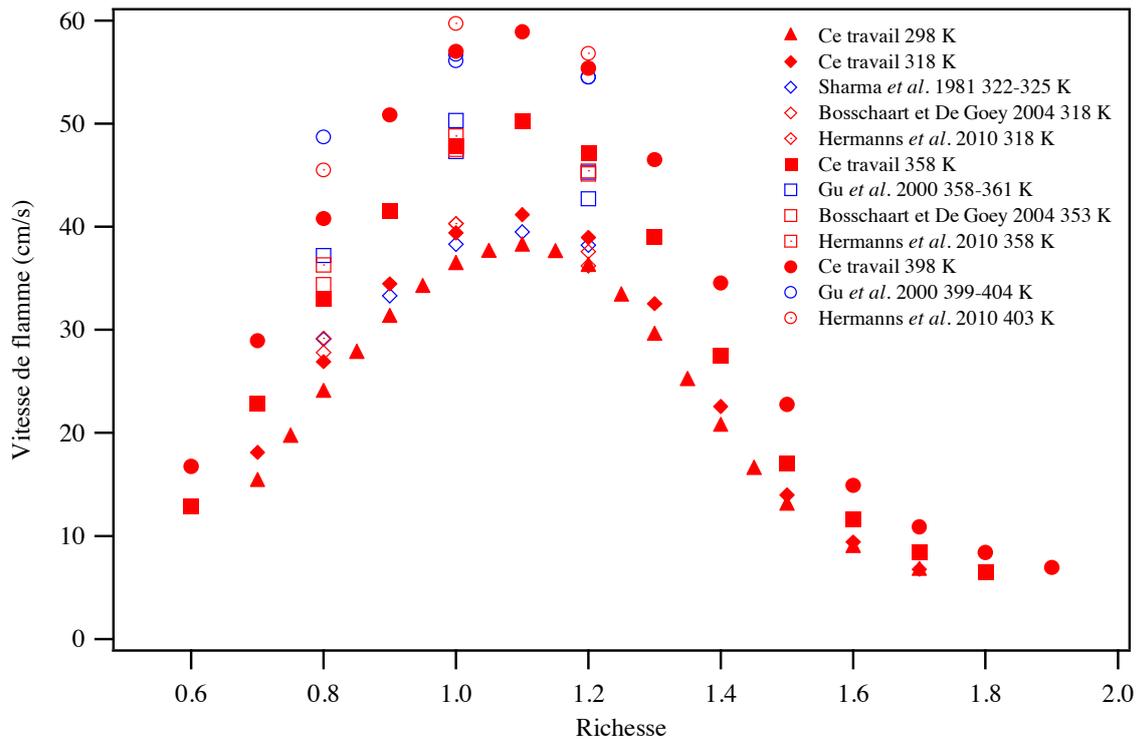
La Figure 3-1 présente l'évolution de la vitesse de flamme expérimentale de mélanges **méthane**/air en fonction de la richesse à 298 K. Le méthane étant le gaz pour lequel il existe le plus d'études expérimentales concernant la vitesse de flamme, il est également le composé le plus approprié pour valider le dispositif expérimental utilisé lors de cette étude.



**Figure 3-1 :** Mesure de vitesses de flammes laminaires en fonction de la richesse pour des mélanges méthane/air à pression atmosphérique et 298 K. Comparaison avec la littérature (rouge = méthode du flux de chaleur; vert = méthode à contre-courant; bleu = méthode en bombe; noir = autre méthode).

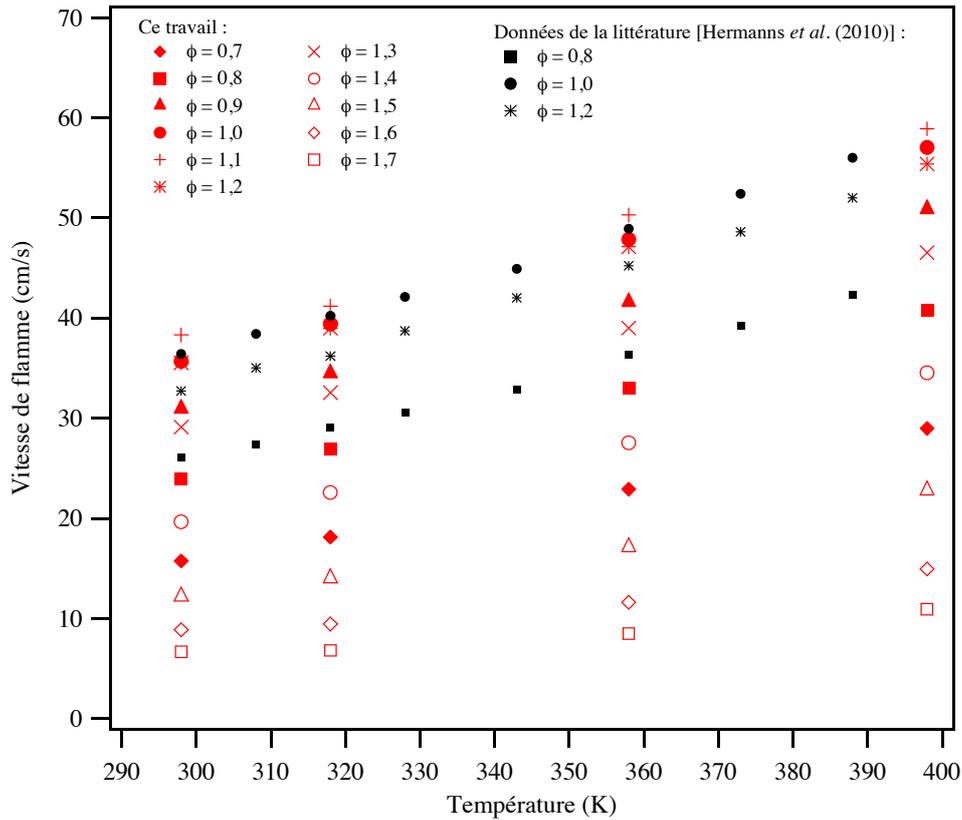
Il est à noter que la vitesse de flamme laminaire du méthane est la plus basse parmi celles des quatre alcanes gazeux avec un maximum d'environ 38,1 cm/s pour une richesse de 1,1. Avec le méthane, il a été possible de réaliser des mesures de vitesses de flammes pour une gamme de richesses allant de 0,7 à 1,7. Les résultats obtenus avec le dispositif utilisé lors de cette étude sont en très bon accord avec les données expérimentales récentes issues de la littérature, comme le montre la Figure 3-1, en particulier pour les mélanges pauvres. Lorsque le mélange est riche (au-delà d'une richesse 1,2), la différence observée avec les données récentes de la littérature est plus significative. Bien que l'on puisse penser que la richesse réelle au sein d'une flamme plate, particulièrement en ce qui concerne les mélanges riches, puisse être affectée par l'entraînement de l'air ambiant, certaines études ont démontré que ce n'était pas le cas, du moins pour des richesses jusqu'à 1,5 [Dyakov *et al.* (2001) ; Konnov *et al.* (2003)].

Afin de réaliser la première étape de validation de l'évolution du dispositif expérimental permettant la mesure de vitesses de flammes à des températures supérieures à 298 K, des mesures de vitesses de flammes de méthane ont été réalisées à trois températures : 318, 358 et 398 K. Ces résultats sont présentés sur la Figure 3-2. Ces conditions de température ont été choisies car quelques données récentes issues de la littérature ont été obtenues à ces températures dans le cas du méthane avec le brûleur adiabatique à flamme plate [Bosschaart *et al.* (2004) ; Hermanns *et al.* (2010)], mais des données moins récentes ont également été obtenues dans des conditions similaires avec la méthode en bombe [Sharma *et al.* (1981) ; Gu *et al.* (2000)]. D'autre part, de nombreuses mesures de vitesses de flammes d'hydrocarbures liquides ont également été obtenues à ces températures ou à des températures proches, en particulier pour les températures de 358 et 398 K [Bradley *et al.* (1998) ; Kumar *et al.* (2007) ; Ji *et al.* (2010) ; Kelley *et al.* (2011b) ; Konnov *et al.* (2011)] (cf. Chapitre 1, § 1.3.2). Dans un premier temps, les résultats obtenus à haute température peuvent être comparés avec ceux obtenus à 298 K afin de vérifier si les profils à haute température ont un aspect similaire de ceux à température ambiante. La Figure 3-2 permet également de comparer les résultats obtenus à 318, 358 et 398 K avec quelques données de la littérature obtenues dans des conditions de température relativement proches [Sharma *et al.* (1981) ; Gu *et al.* (2000) ; Bosschaart *et al.* (2004) ; Hermanns *et al.* (2010)].



**Figure 3-2 :** Mesure de vitesses de flammes laminaires en fonction de la richesse pour des mélanges méthane/air à pression atmosphérique et à quatre températures : 298, 318, 358 et 398 K. Comparaison avec la littérature (*rouge* = méthode du *flux de chaleur*; *bleu* = méthode en *bombe*).

Les résultats montrent que les profils de vitesses de flammes de méthane à haute température gardent la même forme que ceux obtenus à température ambiante. Le maximum reste à richesse 1,1 et aucune déformation de la courbe n'est visible. L'aspect et la tendance générale des profils de vitesses sont donc respectés. La vitesse de flamme augmente considérablement avec la température. Le maximum obtenu pour la vitesse de flamme de méthane est de 41,2 cm/s à 318 K, 50,3 cm/s à 358 K et 58,9 cm/s à 398 K. Il n'a pas été possible d'étudier des températures plus élevées car il est nécessaire de chauffer la zone du brûleur à 50 K de plus que les gaz frais. Il existe de plus un certain nombre de pertes thermiques entre le bain thermostaté et le brûleur (d'autant plus importantes qu'on monte en température) et la température du bain d'huile thermostaté est limitée à 473 K (cf. Chapitre 2, § 2.3). La montée en température a permis d'élargir la gamme de richesses étudiées (entre 0,6 et 1,9 à 398 K).

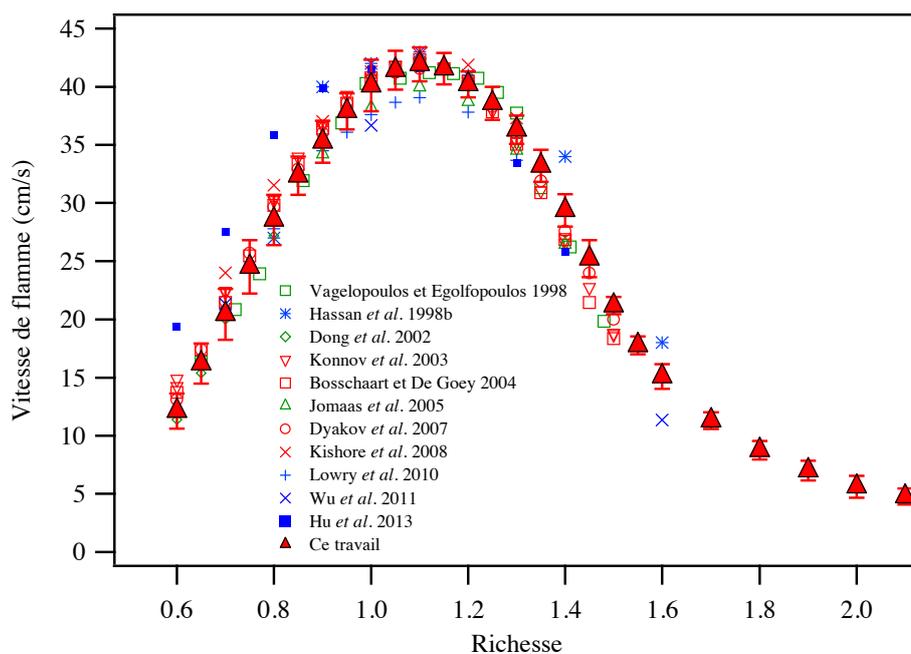


**Figure 3-3** : Mesure de vitesses de flammes laminaires en fonction de la température pour des mélanges méthane/air à pression atmosphérique et pour des richesses comprises entre 0,7 et 1,7. Comparaison avec la littérature [Hermanns et al. (2010)].

La Figure 3-3 présente les vitesses de flammes de méthane en fonction de la température pour neuf richesses entre 0,7 et 1,7, en comparaison avec les données de Hermanns *et al.* (2010) obtenues à trois richesses (0,8, 1,0 et 1,2). Cette représentation permet de mieux se rendre compte de l'évolution de la vitesse de flamme en fonction de la température, la vitesse de flamme augmentant considérablement lors de l'élévation de la température. Les données de Hermanns *et al.* (2010), obtenues avec la même méthode que celle utilisée lors de ce travail, suivent une évolution similaire, leurs valeurs étant légèrement plus élevées que celles de cette étude pour les richesses 0,8 et 1,0, mais plus basses à richesse 1,2.

### 3.1.1.2 Vitesses de flammes d'éthane

Contrairement au méthane, l'**éthane** est l'alcane correspondant à la vitesse de flamme laminaire la plus élevée avec un maximum de 41,9 cm/s pour une richesse de 1,1, à pression atmosphérique et 298 K. Il a été possible de réaliser des mesures de vitesses de flammes sur une gamme de richesses plus large (de 0,6 à 2,1), dans la mesure où il est plus facile de stabiliser une flamme d'éthane qu'une flamme de méthane. Notons que pour des richesses allant de 1,0 à 1,2, il a été nécessaire d'ajouter un autre RDM (Régulateur de Débit Massique) afin de fournir la bonne quantité d'oxygène. Les résultats sont présentés sur la Figure 3-4.

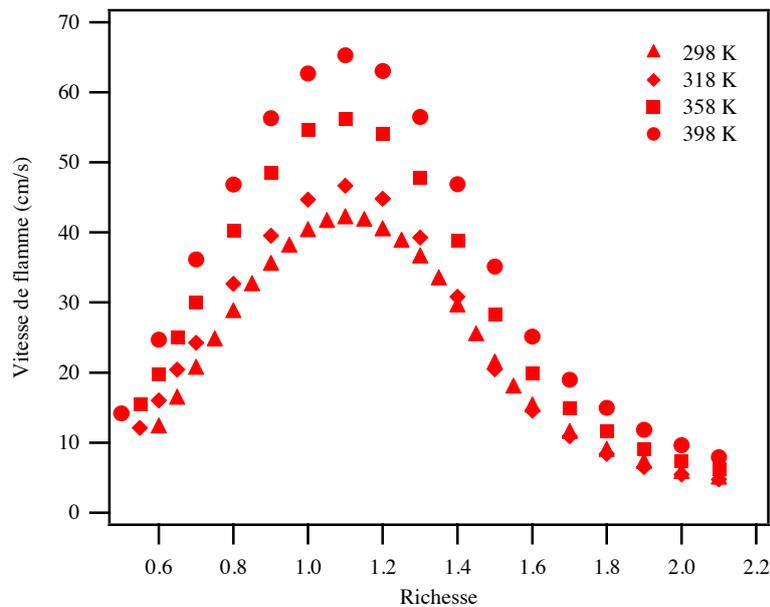


**Figure 3-4 :** Mesure de vitesses de flammes laminaires en fonction de la richesse pour des mélanges éthane/air à pression atmosphérique et 298 K. Comparaison avec la littérature (rouge = méthode du flux de chaleur ; vert = méthode à contre-courant ; bleu = méthode en bombe).

Concernant l'éthane, les résultats de ce travail sont en bon accord avec la plupart des mesures de la littérature.

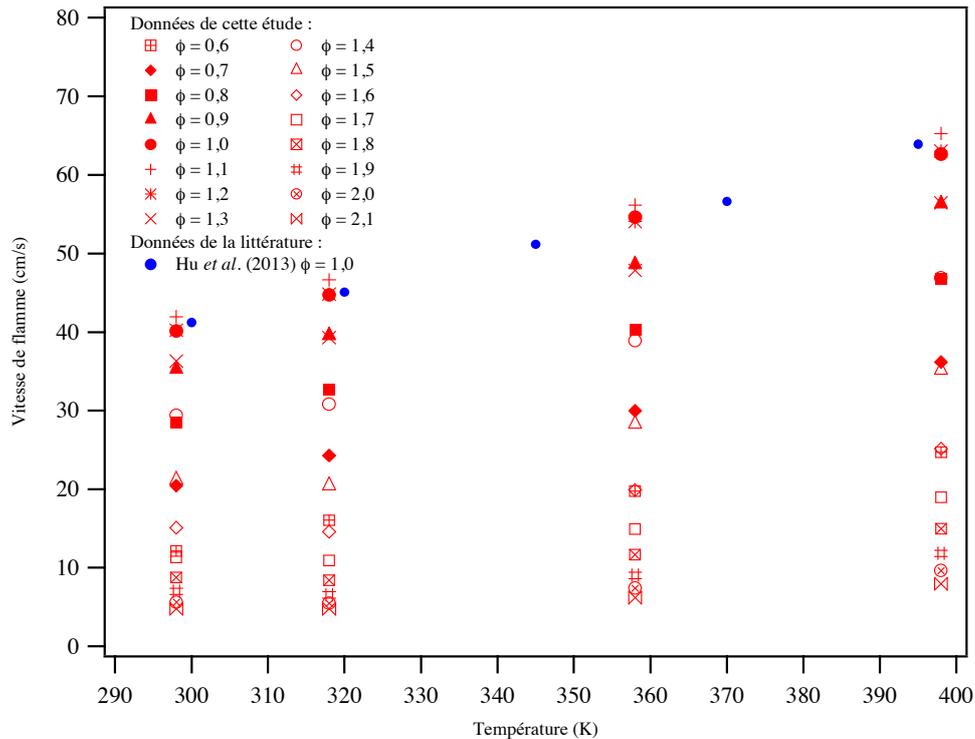
Des mesures de vitesses de flammes d'éthane ont également été réalisées à plus hautes températures : 318, 358 et 398 K. Ces résultats sont présentés sur la Figure 3-5. Comme dans le cas du méthane, les résultats montrent que les profils à haute température restent similaires de ceux obtenus à température ambiante, avec un maximum observé à richesse 1,1. Le maximum obtenu pour la vitesse de flamme est de 46,6 cm/s à 318 K, 56,2 cm/s à 358 K et 65,3 cm/s à 398 K. La

montée en température a également permis d'élargir la gamme de richesses étudiées (entre 0,5 et 2,1 à 398 K).



**Figure 3-5 :** Mesure de vitesses de flammes laminaires en fonction de la richesse pour des mélanges éthane/air à pression atmosphérique et à quatre températures : 298, 318, 358 et 398 K.

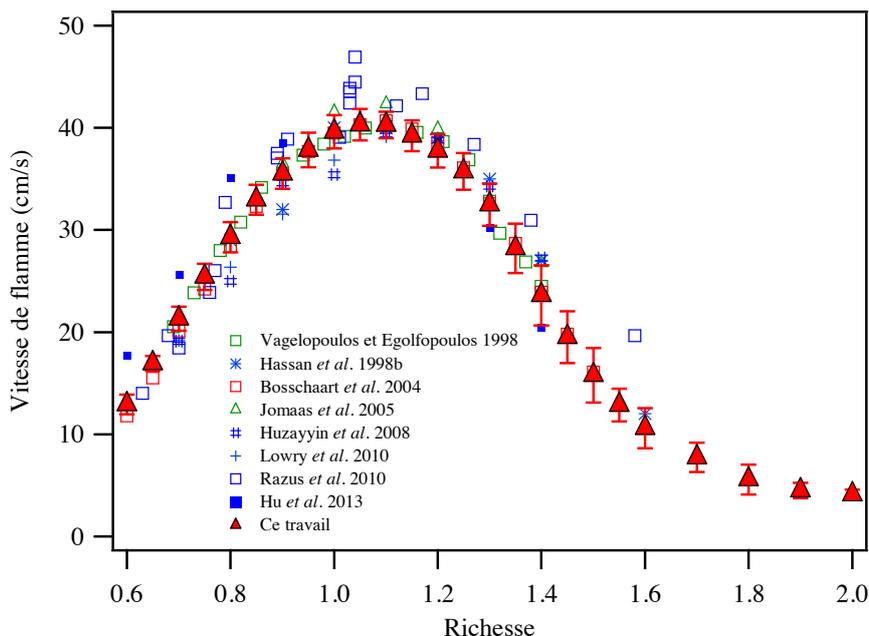
Il est également possible de présenter les vitesses de flammes d'éthane en fonction de la température, comme c'est le cas sur la Figure 3-6. Comme dans le cas du méthane, la vitesse de flamme augmente de manière importante avec la température initiale, ce qui est plus visible lorsque les vitesses sont plus élevées, comme pour les richesses 1,0, 1,1 et 1,2. A notre connaissance, il n'existe qu'une seule étude disponible dans la littérature [Hu *et al.* (2013)] concernant l'évolution des vitesses de flammes d'éthane avec la température. Cette étude a été réalisée uniquement à richesse 1,0, ses résultats sont en bon accord avec ceux de ce travail, comme en atteste la Figure 3-6.



**Figure 3-6** : Mesure de vitesses de flammes laminaires en fonction de la température pour des mélanges méthane/air à pression atmosphérique et pour des richesses comprises entre 0,6 et 2,1.

### 3.1.1.3 Vitesses de flammes de propane

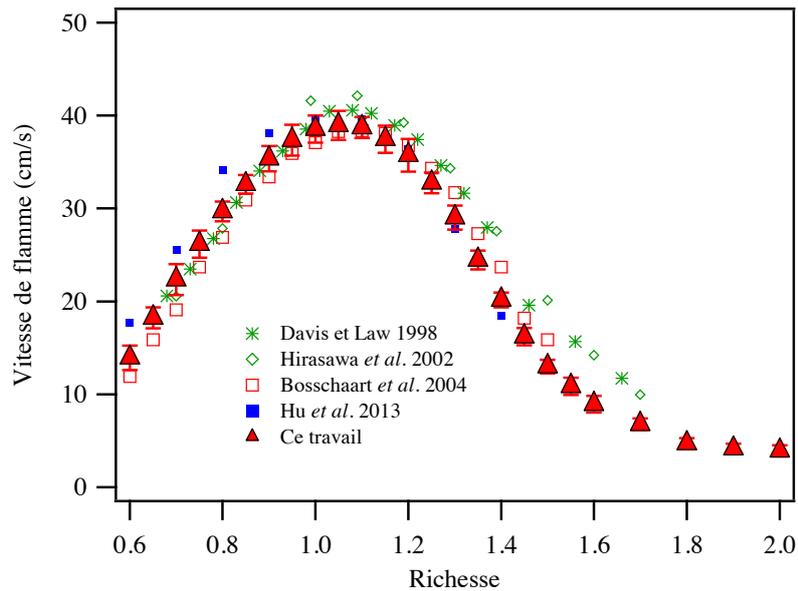
Des mesures de vitesses de flammes laminaires de **propane** ont également été réalisées à 298 K. Le maximum obtenu à une richesse de 1,1 est d'environ 40,3 cm/s, et le profil du propane se situe entre celui du méthane et celui de l'éthane. Comme pour l'éthane, il a été possible de réaliser des mesures pour une large gamme de richesses, allant de 0,6 à 2,0. Il a également été nécessaire d'ajouter un second RDM pour l'oxygène afin d'obtenir les mesures de vitesses de flamme pour les richesses 1,0 à 1,15. Les résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail sont en bon accord avec la plupart de ceux de la littérature, comme le montre la Figure 3-7.



**Figure 3-7 :** Mesure de vitesses de flammes laminaires en fonction de la richesse pour des mélanges propane/air à pression atmosphérique et 298 K. Comparaison avec la littérature (rouge = méthode du flux de chaleur ; vert = méthode à contre-courant ; bleu = méthode en bombe).

### 3.1.1.4 Vitesses de flammes de *n*-butane

Le *n*-butane est le dernier alcane gazeux pur étudié lors de ce travail. Le maximum obtenu pour la vitesse de flamme à 298 K est de 38,7 cm/s à richesse 1,1, juste entre le méthane et le propane. Dans la mesure où la flamme de butane se stabilise facilement, il a été possible de couvrir une large gamme de richesses, de 0,6 à 2,0. Comme dans le cas de l'éthane et du propane, un autre RDM a été ajouté pour l'oxygène pour réaliser les mesures à richesse 1,0 et 1,05. Contrairement aux trois alcanes précédents, il n'existe que quelques résultats expérimentaux disponibles dans la littérature. Les résultats obtenus lors de ce travail sont en bon accord avec ceux de Bosschaart *et al.* (2004), également obtenus avec le brûleur adiabatique à flamme plate, comme le montre la Figure 3-8. Ils sont également en bon accord avec ceux de Davis et Law (1998) et de Hirasawa *et al.* (2002), obtenus avec la méthode à contre-courant, bien que les vitesses qu'ils ont obtenues soient légèrement plus élevées aux alentours de la stœchiométrie ainsi que pour des mélanges plus riches, et même significativement plus élevées à partir d'une richesse de 1,5. Les résultats de cette étude sont également en bon accord avec ceux de Hu *et al.* (2013) à partir d'une richesse de 1,0.

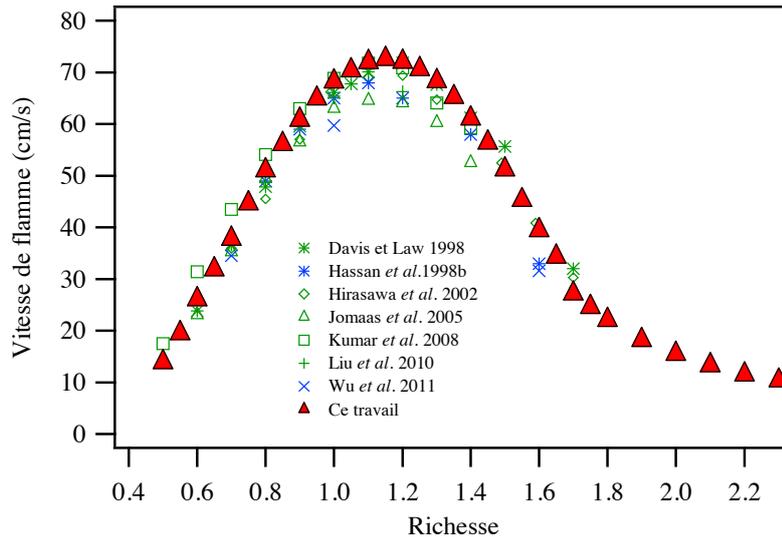


**Figure 3-8 :** Mesure de vitesses de flammes laminaires en fonction de la richesse pour des mélanges *n*-butane/air à pression atmosphérique et 298 K. Comparaison avec la littérature (rouge = méthode du flux de chaleur ; vert = méthode à contre-courant ; bleu = méthode en bombe).

Notons que le maximum est, dans le cas du *n*-butane, plus proche de la richesse 1,05 que de la richesse 1,1. Il est possible que cela soit dû à un manque de précision des débitmètres, ou de la conversion utilisée dans la mesure où le débitmètre utilisé pour le *n*-butane est à la base étalonné pour le méthane.

### 3.1.1.5 Vitesses de flammes d'éthylène

L'**éthylène** est le premier alcène gazeux pur considéré lors de cette étude. Le maximum obtenu pour la vitesse de flamme à 298 K est de 72,5 cm/s à richesse 1,15, la plus élevée des vitesses de flammes des hydrocarbures gazeux étudiés. De ce fait, il a été possible d'effectuer des mesures sur une plus large gamme de richesses, à savoir de 0,5 à 2,3. Comme dans le cas des trois derniers alcanes, il a été nécessaire de modifier les RDM utilisés au fur et à mesure de l'augmentation de la vitesse de flamme : le RDM de l'oxygène a tout d'abord été remplacé par un autre de gamme supérieure, puis celui de l'azote également pour les points correspondant à la vitesse de flamme la plus élevée.



**Figure 3-9 :** Mesure de vitesses de flammes laminaires en fonction de la richesse pour des mélanges éthylène/air à pression atmosphérique et 298 K. Comparaison avec la littérature (rouge = méthode du flux de chaleur ; vert = méthode à contre-courant ; bleu = méthode en bombe).

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 3-9 et montrent un bon accord avec les données de la littérature. **De plus, notons que dans le cas de l'éthylène, les résultats de la littérature ont uniquement été réalisés avec d'autres méthodes que la nôtre, la méthode à contre-courant [Davis et Law (1998) ; Hirasawa et al. (2002) ; Jomaas et al. (2005) ; Kumar et al. (2008) ; Liu et al. (2010)] ou la méthode en bombe [Hassan et al. (1998b) ; Wu et al. (2011)].**

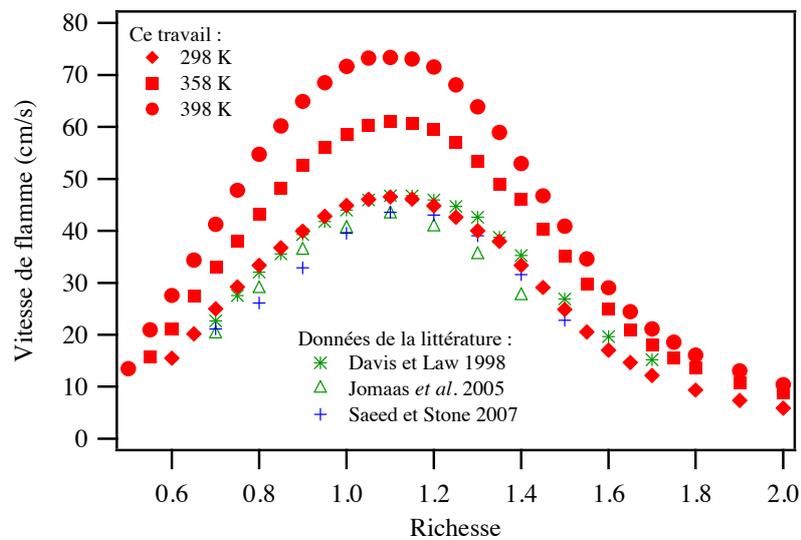
### 3.1.1.6 Vitesses de flammes d'autres alcènes

En dehors de l'éthylène, les vitesses de flammes d'autres alcènes ont pu être étudiées à pression atmosphérique et trois températures : 298, 358 et 398 K. Ces alcènes sont le **propène**, le **1-butène** et l'**iso-butène**. Peu de données sont disponibles dans la littérature pour comparer les mesures réalisées lors de cette étude avec d'autres résultats expérimentaux [Davis et Law (1998) ; Jomaas et al. (2005) ; Saeed et Stone (2007)].

- Vitesses de flammes de propène

Le **propène** est le plus étudié des trois alcènes précédemment cités. Les mesures de vitesses de flammes de propène réalisées lors de cette étude sont présentées sur la Figure 3-10, en comparaison avec les données disponibles de la littérature. Les mesures de Davis et Law (1998) et de Jomaas et al. (2005) ont été réalisées avec la méthode à contre-courant, à pression atmosphérique et température

ambiante. Saeed et Stone (2007) ont pu effectuer des mesures de vitesses de flammes de propène avec la méthode en bombe, également à pression atmosphérique et température ambiante.

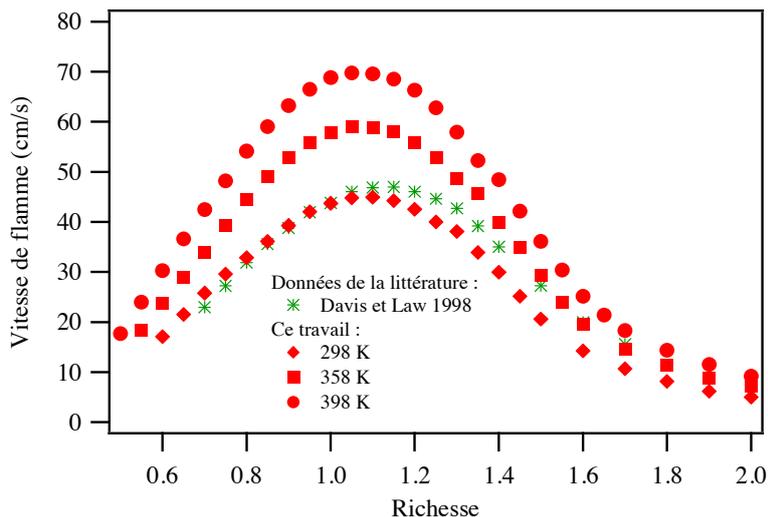


**Figure 3-10** : Mesure de vitesses de flammes laminaires en fonction de la richesse pour des mélanges propène/air à pression atmosphérique et trois températures : 298, 358 et 398 K. Comparaison avec la littérature (vert = méthode à contre-courant ; bleu = méthode en bombe).

Les vitesses de flammes de propène obtenues à 298 K lors de cette étude sont en bon accord avec les quelques données expérimentales disponibles dans la littérature, en particulier avec celles de Davis et Law (1998), bien que leurs valeurs soient légèrement supérieures à celles de ce travail à partir d'une richesse de 1,2. Les mesures réalisées par Saeed et Stone (2007) sont inférieures à celles de cette étude de plusieurs cm/s pour des richesses basses (jusqu'à 7 cm/s de différence pour des richesses de 0,8 et 0,9 par exemple) mais s'en rapprochent considérablement à partir d'une richesse de 1,2. Les données obtenues par Jomaas *et al.* (2005) sont inférieures à celles de ce travail de plusieurs cm/s quelle que soit la richesse considérée, ce qui était déjà observable dans le cas de l'éthane (cf. § 3.1.1.2). Notons cependant que la tendance inverse a été observée dans le cas du propane, les valeurs de Jomaas *et al.* (2005) étant supérieures à celles obtenues dans le cadre de ce travail (cf. § 3.1.1.3).

- **Vitesses de flammes de 1-butène**

Les vitesses de flammes de **1-butène** obtenues à 298, 358 et 398 K sont présentées sur Figure 3-11. Celles mesurées à 298 K lors de ce travail ont été comparées à celles de Davis et Law (1998), obtenues à pression atmosphérique et température ambiante.

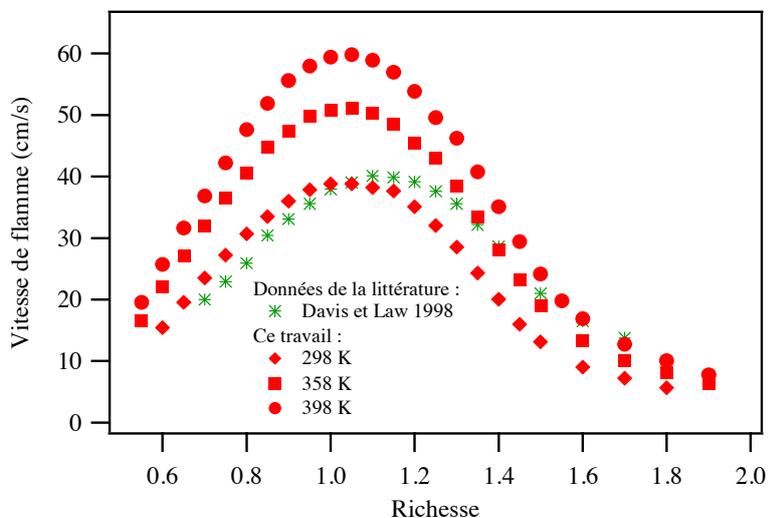


**Figure 3-11** : Mesure de vitesses de flammes laminaires en fonction de la richesse pour des mélanges 1-butène/air à pression atmosphérique et trois températures : 298, 358 et 398 K. Comparaison avec la littérature (vert = méthode à contre-courant).

Les résultats sont en bon accord avec ceux de Davis et Law (1998) pour des richesses allant jusqu'à 1,0, puis les mesures de Davis et Law (1998) deviennent supérieures à celles de cette étude pour des mélanges riches.

- **Vitesses de flammes d'iso-butène**

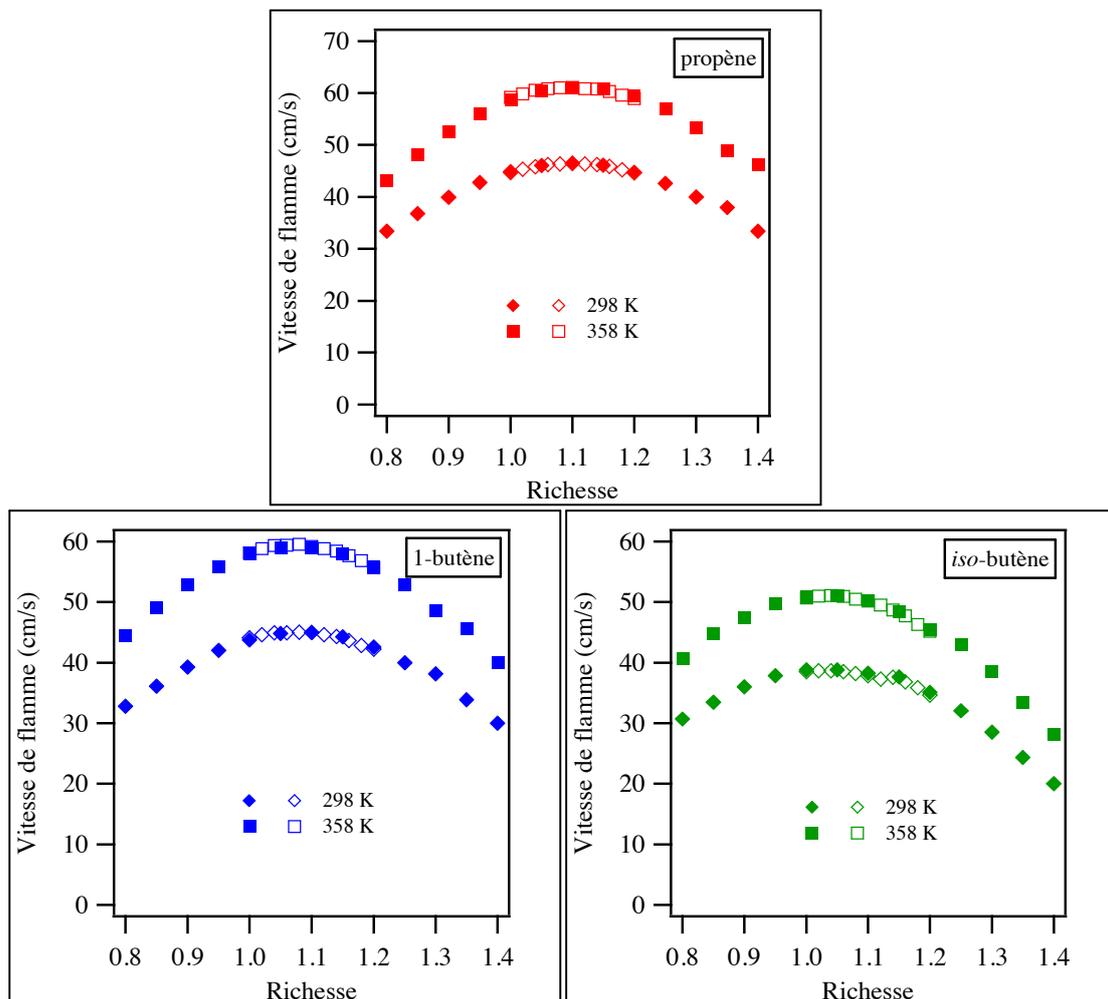
Les résultats obtenus pour les vitesses de flammes d'iso-butène à 298, 358 et 398 K sont présentés sur la Figure 3-12. Ceux obtenus à 298 K sont comparés aux mesures de Davis et Law (1998), réalisées à pression atmosphérique et température ambiante.



**Figure 3-12** : Mesure de vitesses de flammes laminaires en fonction de la richesse pour des mélanges iso-butène/air à pression atmosphérique et trois températures : 298, 358 et 398 K. Comparaison avec la littérature (vert = méthode à contre-courant).

Dans le cas de l'*iso*-butène, le maximum de vitesse de flamme semble être décalé vers une richesse de 1,05. Les résultats obtenus ne sont pas en bon accord avec ceux de Davis et Law (1998), leurs valeurs étant inférieures à celles de cette étude pour des richesses inférieures à 1,0, puis supérieures pour des richesses supérieures à 1,0.

Afin de mieux repérer la position du maximum de vitesse de flamme pour les trois alcènes précédents, des mesures supplémentaires ont été réalisées entre les richesses 1,0 et 1,2 pour les températures de 298 et 358 K. Les résultats sont présentés sur la Figure 3-13.

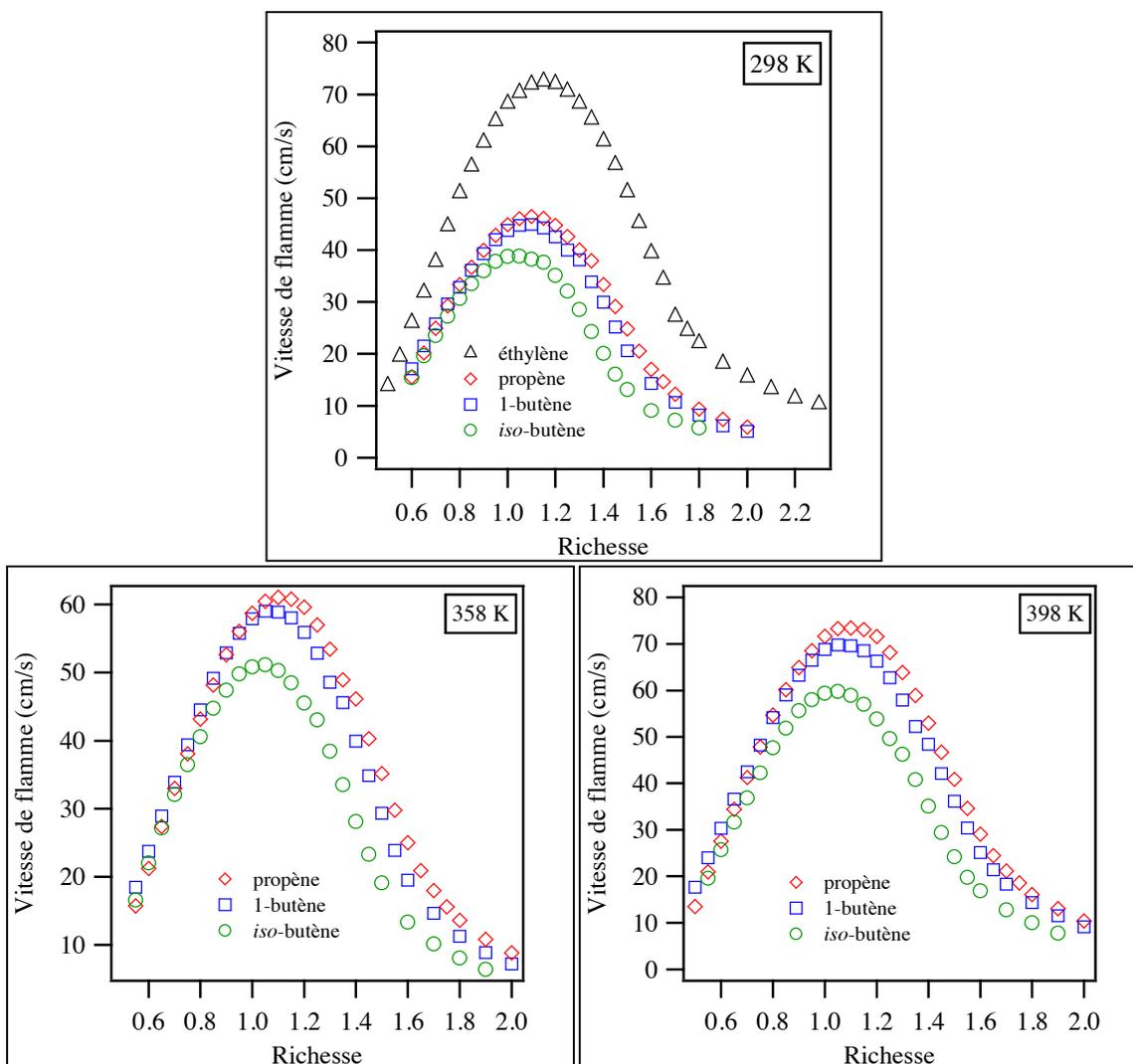


**Figure 3-13** : Mesure de vitesses de flammes laminaires en fonction de la richesse pour des mélanges alcène/air à pression atmosphérique et deux températures : 298 et 358 K. Zoom sur les richesses entre 0,8 et 1,4 et multiplication des mesures autour du maximum.

La Figure 3-13 met en évidence que le maximum de vitesse de flamme du propène se situerait à richesse **1,10**, celui du 1-butène à richesse **1,08** et celui de l'*iso*-butène plutôt à richesse **1,04**, quelle que soit la température d'étude considérée.

Un tableau des valeurs expérimentales obtenues pour les vitesses de flammes de ces alcènes est disponible en Annexe 3.1.

Les vitesses de flammes des trois alcènes précédents sont présentées ensemble sur la Figure 3-14 aux trois températures d'étude, en comparaison avec celles de l'éthylène à 298 K.



**Figure 3-14 :** Mesure de vitesses de flammes laminaires en fonction de la richesse à pression atmosphérique et à trois températures (298, 358 et 398 K) pour 4 alcènes : éthylène, propène, 1-butène et iso-butène.

Les résultats présentés sur la Figure 3-14 montrent que quelle que soit la température, le propène et le 1-butène ont des vitesses de flammes très proches pour des richesses inférieures à 1,0. Au-delà d'une richesse de 1,0, les vitesses de flammes de propène deviennent supérieures de plusieurs cm/s à celles de 1-butène. L'iso-butène possède un comportement assez différent des deux alcènes précédemment cités : bien que ses vitesses de flammes soient proches de celles du propène et du 1-butène pour des richesses basses (inférieures à 0,8), elles deviennent bien inférieures pour les

autres richesses avec une différence pouvant aller jusqu'à plus de 10 cm/s. Comme précédemment mentionné, le maximum de vitesse de flamme est proche d'une richesse de 1,1 pour le propène et le 1-butène, mais plus proche d'une richesse de 1,05 pour l'*iso*-butène. Les vitesses de flammes obtenues pour une richesse de 1,1 aux trois températures (298, 358 et 398 K) sont respectivement proches de 46,5, 61 et 73 cm/s pour le propène, de 45, 59 et 70 cm/s pour le 1-butène et de 38, 50 et 59 cm/s pour l'*iso*-butène.

A 298 K, les vitesses de flammes de l'éthylène sont beaucoup plus rapides que celles des autres alcènes, le maximum de vitesse de flamme observé à une richesse de 1,15 étant proche de 70 cm/s soit deux fois plus élevé que celui de l'*iso*-butène à la même température. Le maximum de vitesse de flamme de l'éthylène à 298 K correspond en fait au maximum de vitesse de flamme observé pour le propène et le 1-butène à 398 K.

### 3.1.2 Vitesses de flammes des mélanges d'hydrocarbures gazeux

L'étude des composés gazeux purs a permis d'obtenir un grand nombre de données qui ont été utiles à la validation du dispositif expérimental et qui vont pouvoir être comparées aux mesures réalisées avec les mélanges d'hydrocarbures gazeux. Les vitesses de flammes de mélanges gazeux ont donc été mesurées, et en particulier celles de mélanges binaires et ternaires. Dans un premier temps, des mélanges gazeux représentatifs de gaz naturels existants ont été étudiés.

Comme le montre le Tableau 3-1, la composition des gaz naturels dépend de leur origine. Par exemple, le gaz naturel provenant de la mer du Nord est principalement constitué de méthane (95,7%) et d'éthane (3,55%), tandis que celui provenant d'Abu Dhabi contient 82,07% de méthane, 15,86% d'éthane, et 1,89% de propane. Certains gaz naturels ne contiennent pas exclusivement des hydrocarbures, mais aussi d'autres composés tels que de l'azote, du dioxyde de carbone ou des composés soufrés. Dans ce travail, nous avons seulement étudié l'influence de la quantité d'éthane et de propane, en mélange avec le méthane, sur la vitesse de flamme.

**Tableau 3-1** : Composition de différents gaz naturels (% volume) selon Lamoureux et Paillard (2003b).

	Frigg (Mer du Nord)	Lacq (France)	Urengoï (Russie)	Hassi R'Mel (Algérie)	Abu Dhabi (EAU)	Indonésie	Matheson (Ontario)	Groningue (Pays-Bas)	Abu Madhi (Egypte)	Pittsburgh (USA)
CH <sub>4</sub>	95,7	69,2	98	83,5	82,07	89,91	96,62	81,3	92,8	85
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3,55	3,5	-	7,9	15,86	5,44	2,32	2,9	4,1	14
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,04	1,1	-	2,1	1,89	3,16	0,54	0,4	1,2	-
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,01	0,7	-	1	-	1	-	0,2	-	-
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>					0,06	0,75	0,12			
i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-	-	-	-	-	0,03	-	-	-	-
CO <sub>2</sub>	0,3	9,3	0,8	0,2	-	-	-	0,9	0,7	-
N <sub>2</sub>	0,4	0,6	1,2	5,3	0,05	0,04	0,3	14,3	0,4	1
Autres (composés soufrés,...)	-	15,3	-	-	-	-	-	-	-	-

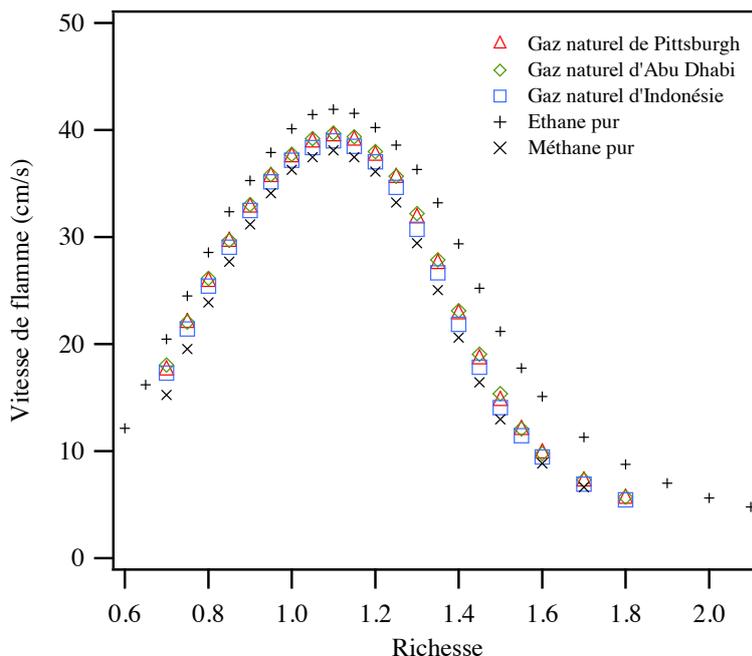
Note : Les colonnes grisées correspondent aux gaz naturels étudiés lors de ce travail.

Des mélanges binaires méthane-éthane et méthane-propane ont également été étudiés en considérant la variation de la proportion d'éthane (de 0 à 100%) ou de propane (de 0 à 15%) dans le mélange pour différentes richesses (de 0,7 à 1,5 pour les mélanges méthane-éthane, de 0,7 à 1,4 pour les mélanges méthane-propane).

### 3.1.2.1 Vitesses de flammes de mélanges représentatifs de gaz naturels

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi trois mélanges représentatifs de gaz naturels avec des compositions les plus proches possibles de trois gaz naturels existants : **Pittsburgh**, **Abu Dhabi** et **Indonésie** (colonnes grisées dans le Tableau 3-1). Ces gaz naturels ont été représentés par les mélanges suivants : 85% CH<sub>4</sub> et 15% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> pour Pittsburgh, 82% CH<sub>4</sub>, 16% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et 2% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> pour Abu Dhabi, et 90% CH<sub>4</sub>, 6% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et 4% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> pour Indonésie.

Notons que le gaz naturel de Pittsburgh avait déjà été étudié par El-sherif (1998) à l'aide d'un brûleur classique à flamme plate à pression atmosphérique mais pour une température initiale de 331 K.

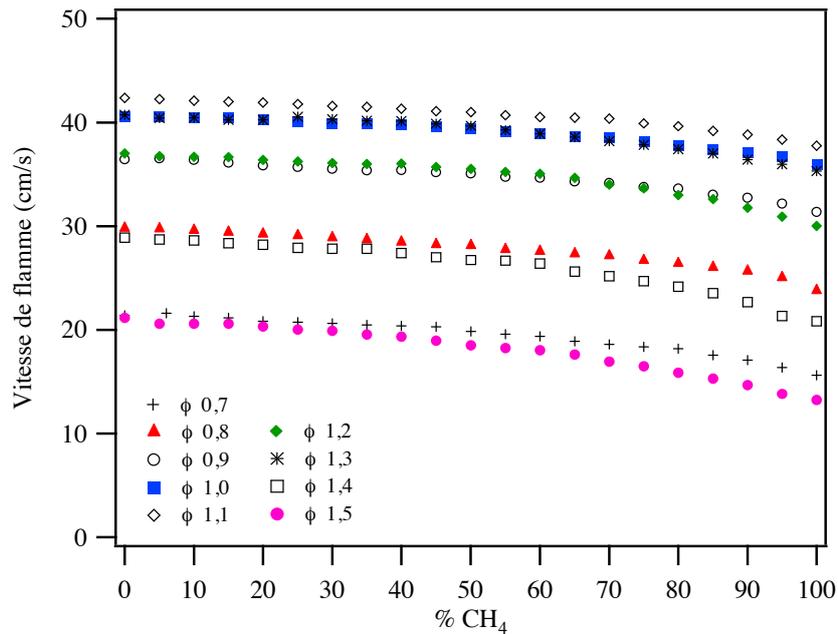


**Figure 3-15 :** Mesure de vitesses de flammes en fonction de la richesse pour des mélanges représentatifs de différents gaz naturels à pression atmosphérique et 298 K.

La Figure 3-15 montre les résultats obtenus pour les trois gaz naturels modèles. Ces données expérimentales montrent que les profils obtenus pour ces trois mélanges se situent entre ceux obtenus pour le méthane pur et l'éthane pur. Notons que la proportion de méthane semble déterminer la vitesse de flamme laminaire. En effet, la proportion de propane ne semble pas avoir une grande importance dans la mesure où il n'existe pas de différence significative entre les gaz de Pittsburgh et d'Abu Dhabi. Les profils de vitesses de flammes des gaz naturels modèles se situent donc bien entre les profils du méthane pur et de l'éthane pur, mais ils sont beaucoup plus proches du profil du méthane pur, principal constituant du mélange. Un tableau des valeurs expérimentales obtenues pour les vitesses de flammes de ces mélanges avec les erreurs associées est disponible en Annexe 3.1.

### 3.1.2.2 Vitesses de flammes de mélanges méthane-éthane en différentes proportions

Afin de compléter l'étude des mélanges d'hydrocarbures gazeux, des mélanges **méthane-éthane** ont été étudiés et des expériences réalisées en considérant la variation de la quantité d'éthane par rapport à celle de méthane dans le mélange.

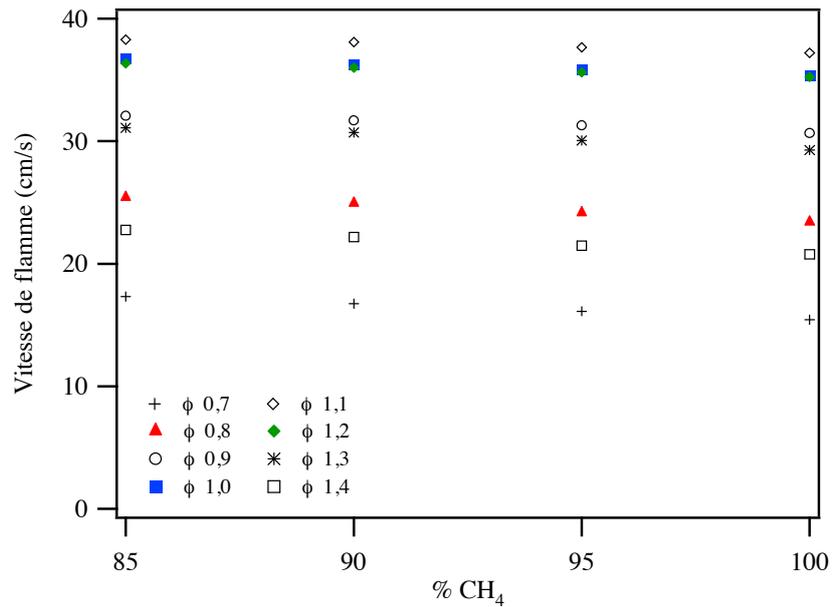


**Figure 3-16 :** Mesure de vitesses de flammes en fonction de la proportion de méthane par rapport à celle d'éthane pour des mélanges méthane-éthane à pression atmosphérique et 298 K.

La Figure 3-16 présente les variations de la vitesse de flamme en fonction de la fraction molaire de  $\text{CH}_4$  dans le mélange binaire, qui va de 0 à 100%, pour des richesses variant entre 0,7 et 1,5. Pour toutes les richesses, les variations de la vitesse de flamme sont linéaires au moins jusqu'à une teneur de 50% en  $\text{CH}_4$ , puis la vitesse de flamme diminue avec l'augmentation de la proportion de  $\text{CH}_4$  dans le mélange. Cet effet est encore plus prononcé pour des mélanges riches. On retrouve bien les valeurs de l'éthane pur (0%  $\text{CH}_4$ ) et du méthane pur (100%  $\text{CH}_4$ ) pour chacune des richesses étudiées. Pour trois richesses (1,0, 1,1, et 1,2), il a été nécessaire d'ajouter un autre RDM pour l'oxygène afin de couvrir la totalité de la gamme de fractions molaires de  $\text{CH}_4$ .

### 3.1.2.3 Vitesses de flammes de mélanges méthane-propane en différentes proportions

D'autres mélanges binaires d'hydrocarbures gazeux peuvent présenter un intérêt dans cette étude. C'est le cas des mélanges **méthane-propane**. En effet, il est nécessaire de mesurer des vitesses de flammes de mélanges méthane-propane afin de permettre le calcul de corrélations pour les vitesses de flammes de gaz naturels (§ 3.2.2.3). La quantité de propane dans les gaz naturels étant très faible, les vitesses de flamme de ce mélange binaire n'ont été étudiées que pour des fractions molaires de  $\text{CH}_4$  allant de 85 à 100%.



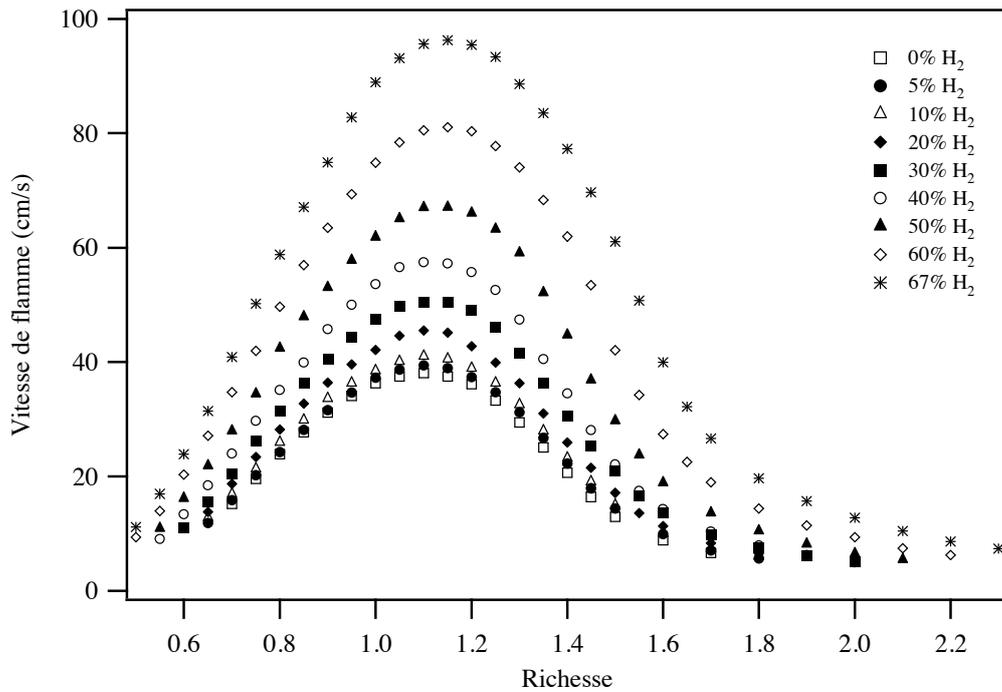
**Figure 3-17 :** Mesure de vitesses de flammes en fonction de la proportion de méthane par rapport à celle de propane pour des mélanges méthane-propane à pression atmosphérique et 298 K.

La Figure 3-17 présente les variations de la vitesse de flamme en fonction de la fraction molaire de CH<sub>4</sub> dans le mélange binaire pour des richesses variant entre 0,7 et 1,4. Comme attendu, plus la proportion de CH<sub>4</sub> dans le mélange augmente, plus la vitesse de flamme diminue. Cet effet est moins prononcé que dans le cas des mélanges méthane-éthane dans la mesure où la vitesse de flamme du propane pur est inférieure à celle de l'éthane pur dans des conditions équivalentes (pression, température, richesse).

Un tableau des valeurs expérimentales obtenues pour les vitesses de flammes des mélanges méthane-éthane et méthane-propane est disponible en Annexe 3.1.

### 3.1.3 Vitesses de flammes de méthane enrichies en hydrogène

Avant les années 2000, il n'existait que très peu d'articles présentant des résultats de mesures de vitesses de flammes enrichies en hydrogène [Yu *et al.* (1986) ; Haniff *et al.* (1989)]. Les études sur ce sujet se sont multipliées ces dernières années, trois d'entre elles ayant été réalisées avec le brûleur adiabatique à flamme plate [Coppens *et al.* (2007) ; Hermanns *et al.* (2010) ; Konnov *et al.* (2010)]. L'étude de ces **vitesses de flammes de méthane enrichies en hydrogène** peut être d'une grande importance dans la mesure où cet enrichissement conduit à une augmentation significative de la vitesse de flamme.



**Figure 3-18 :** Mesure de vitesses de flammes en fonction de la richesse pour des mélanges méthane- $H_2$ /air à pression atmosphérique et 298 K.

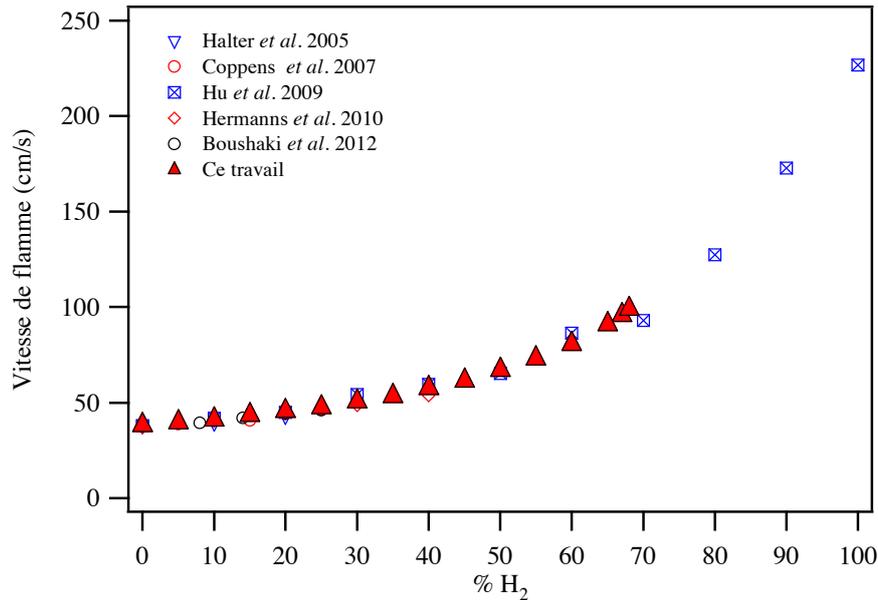
La Figure 3-18 montre des mesures de vitesses de flammes variant avec la richesse pour différentes proportions d'hydrogène dans un mélange méthane-hydrogène. Il apparaît que l'enrichissement de la flamme de méthane en hydrogène augmente de façon considérable la vitesse de flamme laminaire. Cette augmentation devient de plus en plus importante au fur et à mesure que la proportion d'hydrogène augmente dans le mélange. Notons que lorsque la proportion d'hydrogène dépasse 50%, le maximum de la courbe est observé à richesse 1,15 au lieu de 1,1. Cela pourrait s'expliquer par le fait que le maximum de la courbe se situe aux alentours de richesse 1,6 pour l'hydrogène pur [Hu *et al.* (2009)]. Il a été assez difficile de réaliser des mesures à 60 et 67% d'hydrogène dans le mélange du fait de l'instabilité grandissante de la flamme. Pour ces mesures, à une richesse proche de 1,5, certaines instabilités acoustiques ont pu être observées.

La photo présentée sur la Figure 3-19 montre l'aspect d'une flamme de méthane enrichie avec 67% d'hydrogène.



**Figure 3-19** : Flamme de méthane à pression atmosphérique et 298 K, enrichie avec 67% d'hydrogène.

Afin de pouvoir mieux observer l'augmentation de la vitesse de flamme, la Figure 3-20 présente les mesures précédentes en fonction de la proportion d'hydrogène pour une richesse de 1,1. Sur cette figure, les mesures recueillies lors de ce travail sont confrontées à des données issues de la littérature [Halter *et al.* (2005) ; Coppens *et al.* (2007) ; Hu *et al.* (2009) ; Hermanns *et al.* (2010) ; Boushaki *et al.* (2012)]. Nos mesures sont en bon accord avec ces données récentes obtenues à partir de 2005. L'accord est particulièrement bon de 0 à 68% d'hydrogène avec la seule étude présentant des résultats sur une large gamme d'ajouts d'hydrogène [Hu *et al.* (2009)]. A une richesse de 1,1, il a été possible d'atteindre un enrichissement de 68% d'hydrogène (un profil complet en fonction de la richesse n'étant pas possible avec cette proportion d'hydrogène), sachant que la limitation dans le cadre de ce travail provient principalement de la gamme des RDM, mais aussi de la méthode de mesure de la vitesse de flamme : plus la vitesse de flamme augmente, plus la flamme est susceptible de subir des distorsions et de ne plus être laminaire. C'est pourquoi il est délicat de réaliser des mesures lorsque la vitesse de flamme dépasse 100 cm/s avec cette méthode.



**Figure 3-20 :** Mesure de vitesses de flammes à pression atmosphérique et 298 K en fonction de la proportion d'hydrogène par rapport à celle de méthane pour un mélange méthane-H<sub>2</sub>/air à une richesse de 1,1. Comparaison avec la littérature (rouge = méthode du flux de chaleur ; bleu = méthode en bombe ; noir = brûleur à buse).

Un tableau des valeurs expérimentales obtenues pour les vitesses de flammes des mélanges méthane-hydrogène est disponible en Annexe 3.1.

### 3.1.4 Vitesses de flammes de méthane dans l'air enrichi en oxygène

La Figure 3-21 présente les résultats obtenus pour des **vitesses de flammes de méthane avec un enrichissement de l'air en oxygène**. Dans ce cas, les résultats sont présentés en fonction de  $D$ , qui est défini comme suit :

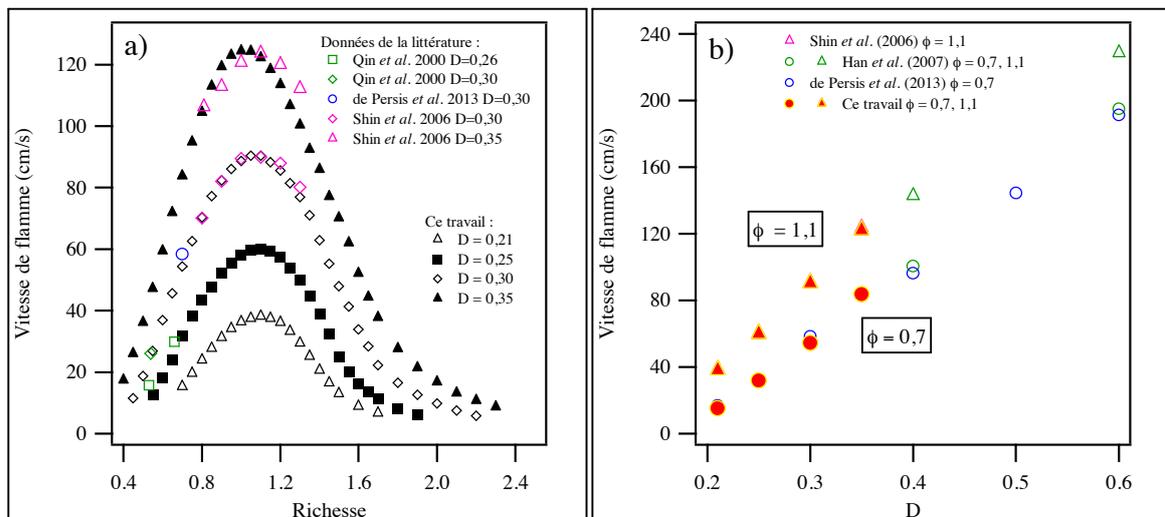
$$D = \frac{Q_{O_2}}{(Q_{O_2} + Q_{N_2})} \quad \text{Equation 3-1}$$

où  $Q_i$  est le débit volumétrique du composé  $i$ .

Ainsi, lorsque les expériences sont réalisées avec de l'air synthétique, comme dans la Figure 3-1 par exemple (résultats reportés dans la Figure 3-21),  $D$  est égal à 0,21.

L'augmentation de la vitesse de flamme est beaucoup plus rapide que dans le cas de l'enrichissement en hydrogène. C'est pourquoi il n'est possible d'effectuer des mesures que jusqu'à  $D = 0,35$  mais pas au-delà dans la mesure où la vitesse de flamme atteint déjà 130 cm/s pour une richesse de 1,0. Les résultats sont en bon accord avec ceux de Shin *et al.* (2006) obtenus pour une

gamme similaire d'enrichissements en oxygène. Notons que lorsque la quantité d'oxygène augmente, le maximum de la courbe se déplace progressivement vers 1,0 au lieu de 1,1. Cela peut s'expliquer par le fait que l'effet de la dilution par l'azote, qui a été précédemment évoqué (cf. Chapitre 1, § 1.3.1.1) et qui provoque le déplacement du maximum de la courbe vers une richesse de 1,1, est amoindri dans le cas présent par l'augmentation de la teneur en oxygène. Pour des vitesses de flammes élevées (par exemple 100-200 cm/s), certaines distorsions de la flamme ne peuvent être exclues et pour résoudre ce problème, il faudrait diminuer le diamètre des trous de la plaque perforée [Van Maaren *et al.* (1994)]. Il se pourrait en effet que le front de flamme se plisse lorsque la vitesse de flamme est trop importante, ce qui aurait pour conséquence d'augmenter la surface réelle de la flamme. Dans la mesure où on obtient la vitesse de flamme en divisant le débit volumique des gaz par la surface de la flamme, si cette surface est sous-estimée, alors la vitesse de flamme pourrait être surestimée. Cependant, l'accord avec les données de Shin *et al.* (2006) obtenues à l'aide de la technique du bec Bunsen reste bon, même pour des vitesses allant jusqu'à 120 cm/s. L'accord avec les mesures de Qin *et al.* (2000) et de de Persis *et al.* (2013) est également satisfaisant pour les quelques points comparables aux mesures de cette étude (cf. Figure 3-21a). La Figure 3-21b présente les mesures de vitesses de flammes de méthane dans l'air enrichi en oxygène en fonction du rapport D de l'Equation 3-1 pour deux richesses : 0,7 et 1,1. Les résultats sont en bon accord avec les données disponibles dans la littérature [Shin *et al.* (2006) ; Han *et al.* (2007) ; de Persis *et al.* (2013)] et il semblerait que la vitesse de flamme augmente linéairement avec la valeur de D.



**Figure 3-21** : Mesure de vitesses de flammes à pression atmosphérique et 298 K pour des mélanges méthane/air enrichis en  $O_2$  : a) en fonction de la richesse pour quatre D : 0,21, 0,25, 0,30, 0,35 ; b) en fonction du rapport D pour deux richesses : 0,7 et 1,1. Comparaison avec la littérature.

Un tableau des valeurs expérimentales obtenues pour les vitesses de flammes de méthane dans l'air enrichi en oxygène est disponible en Annexe 3.1.

La photo présentée sur la Figure 3-22 montre l'aspect d'une flamme de méthane enrichie en oxygène lorsque  $D = 0,35$ .



*Figure 3-22* : Flamme de méthane à pression atmosphérique et 298 K, enrichie en oxygène pour  $D = 0,35$ .

### 3.2 Corrélations de vitesses de flammes en fonction de la richesse ou de la température, pour des composés purs ou en mélange

Les corrélations pouvant être développées sur les vitesses de flammes d'hydrocarbures peuvent permettre d'extrapoler les résultats obtenus dans les conditions de l'expérience pour un hydrocarbure ou un mélange d'hydrocarbures donné à d'autres conditions expérimentales (richesse, proportion du composé additionnel, température,...), mais elles présentent également un intérêt pratique pour le dimensionnement des brûleurs.

En se basant sur les résultats expérimentaux précédemment obtenus, il est possible de proposer des corrélations pour les vitesses de flammes laminaires d'hydrocarbures, tant pour les composés purs que pour les mélanges. Dans le cas des composés purs, deux types de corrélations sont proposés : une établie en fonction de la richesse pour les huit hydrocarbures gazeux préalablement étudiés (méthane, éthane, propane, *n*-butane, éthylène, propène, 1-butène et *iso*-butène) et une établie en fonction de la température pour deux d'entre eux (méthane et éthane). Dans le cas des composés en mélange, une corrélation en fonction de la richesse est également proposée (mélanges méthane-

éthane, méthane-propane, méthane-hydrogène, méthane-oxygène, gaz naturels) et une en fonction de D dans le cas de mélanges méthane/air enrichi en oxygène.

### 3.2.1 Corrélation de vitesses de flammes en fonction de la richesse pour les composés purs

Dans le cas des composés purs, la corrélation suivante, proposée par Gülder (1984a) afin de prédire la vitesse de flamme ( $S_L$ ) du méthane en fonction de la richesse ( $\phi$ ), a été utilisée dans ce travail :

$$S_L = W\phi^\eta e^{-\xi(\phi-\sigma)^2} \quad \text{Equation 3-2}$$

où  $W$ ,  $\eta$  et  $\xi$  sont des constantes spécifiques d'un hydrocarbure donné.  $\sigma$  est une constante correspondant à la richesse à laquelle le maximum est obtenu pour la vitesse de flamme, elle est donc fixée à 1,1.

Les paramètres utilisés dans cette corrélation ont été calculés à partir des mesures réalisées lors de ce travail (cf. Annexe 3.2). Les valeurs obtenues sont données dans le Tableau 3-2, avec les paramètres proposés dans la littérature pour le même type de corrélation dans le cas du méthane. Nos paramètres sont très proches de ceux obtenus par Coppens *et al.* (2007), qui ont étudié les vitesses de flammes de méthane dans des conditions proches de celles choisies lors de ce travail (température ambiante : 298 K, pression atmosphérique, richesses entre 0,7 et 1,45) et avec le même dispositif expérimental.

**Tableau 3-2 :** Valeurs des paramètres obtenus pour la corrélation de vitesses de flammes en fonction de la richesse dans le cas des composés purs à température ambiante (298-300 K) et pression atmosphérique :

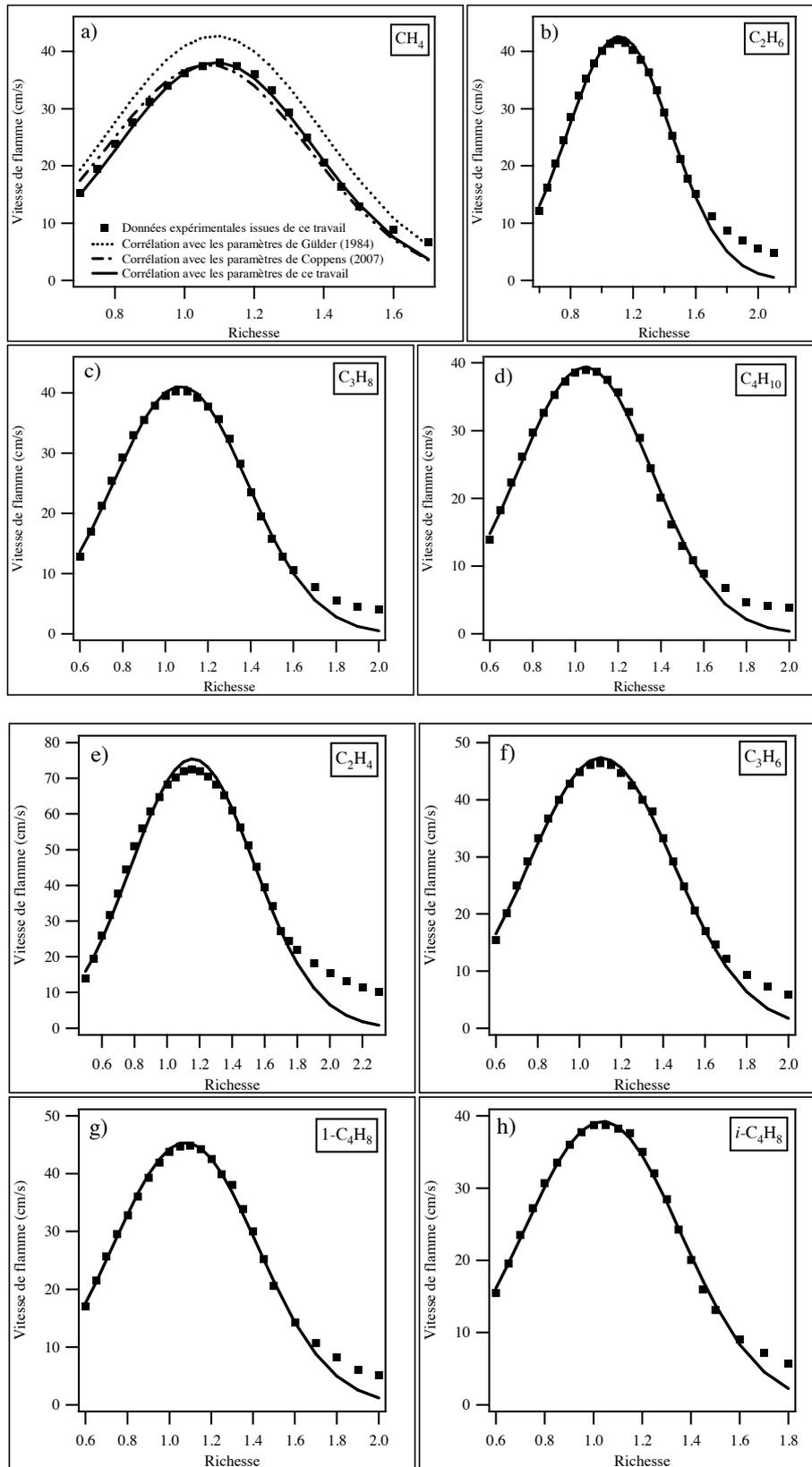
$$S_L = W\phi^\eta e^{-\xi(\phi-\sigma)^2}$$

Paramètre	Gülder (1984a)	Coppens (2007)		Ce travail						
	Méthane	Méthane	Méthane	Ethane	Propane	n-Butane	Ethylène	Propène	1-Butène	iso-Butène
W (cm/s)	42,2	39,0542	38,638	42,154	42,2012	41,1004	71,4454	47,1947	46,2406	41,0897
$\eta$	0,15	-0,4333	-0,15	0,1099	-0,3104	-0,5964	0,4424	0,0329	-0,2108	-0,6745
$\xi$	5,18	6,0157	6,2706	4,466	5,1455	5,3151	3,3242	4,1305	4,3023	5,1136
$\sigma$	1,075	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1

La comparaison entre les vitesses de flammes estimées à l'aide de cette corrélation et celles déterminées expérimentalement est représentée par la Figure 3-23. L'ajustement des paramètres a été réalisé en utilisant une large gamme de richesses entre 0,6 (0,7 pour le méthane, 0,5 pour l'éthylène) et 1,6. L'ajustement avec la gamme complète de richesses étudiée lors des expériences

n'a pas été possible car en utilisant les données expérimentales obtenues pour des mélanges très riches, l'accord entre valeurs expérimentales et valeurs corrélées n'était pas satisfaisant. C'est pourquoi les résultats calculés à l'aide de la corrélation et ceux mesurés lors des expériences ne sont pas en parfait accord pour des richesses  $\phi > 1,6$ . En dépit de cette observation, il existe un très bon accord entre les données corrélées et les données expérimentales. Dans le cas de l'éthylène, il existe cependant une légère surestimation de la vitesse de flamme aux alentours de la stœchiométrie, ce qui peut s'expliquer par le fait que l'allure de la courbe de vitesses de flammes d'éthylène est un peu différente de celle des autres hydrocarbures gazeux étudiés. En effet, les vitesses de flammes d'éthylène ont des valeurs variant entre 10 et 70 cm/s environ alors que celles des quatre alcanes et des trois autres alcènes gazeux varient entre 4 et 46 cm/s environ, ce qui donne aux profils des courbes des aspects différents. Ainsi, il se peut que la corrélation utilisée ici soit moins adaptée au cas de l'éthylène.

Sur la Figure 3-23a, les données corrélées obtenues lors de ce travail sont comparées à celles obtenues par Gülder (1984a) et par Coppens *et al.* (2007) dans le cas du méthane. Les différences observées entre les études précédemment citées et ce travail proviennent principalement du fait que les paramètres des corrélations sont calculés à partir des mesures expérimentales de chacune des études. De ce fait, nos résultats expérimentaux étant proches de ceux de Coppens *et al.* (2007) (comme en témoigne la Figure 3-20 dans le cas de mesures de vitesses de flammes de méthane enrichies en hydrogène), les paramètres des corrélations obtenus lors de ce travail et dans l'étude de Coppens *et al.* (2007) sont très proches et mènent à des corrélations similaires. Par contre, les vitesses de flammes de méthane mesurées expérimentalement lors de cette étude sont beaucoup plus basses que celles obtenues par Gülder (1984a), ce qui explique que le profil de vitesses de flammes de méthane corrélées de Gülder (1984a) soit beaucoup plus haut que celui obtenu lors de ce travail.



**Figure 3-23 :** Vitesses de flammes laminaires en fonction de la richesse à pression atmosphérique et 298 K pour des mélanges alcane/air (a, b, c et d) et pour des mélanges alcène/air (e, f, g et h).

Points : expériences, lignes : corrélations.

### 3.2.2 Corrélations de vitesses de flammes en fonction de la richesse pour les mélanges

Dans le cas des mélanges, il n'a pas été possible d'utiliser la corrélation précédente directement telle qu'elle a été écrite pour les composés purs car elle ne tenait pas compte de la présence d'un autre composé dans le méthane. De ce fait, il a été nécessaire d'ajouter d'autres paramètres ( $\gamma$  et  $\tau$ ), fonction de la quantité de cet autre gaz dans le mélange (exprimée par  $\alpha$ ), mais aussi d'introduire un terme supplémentaire ( $\Omega$ ) dans l'exposant afin de reproduire le déplacement du maximum de la vitesse de flamme, toujours en fonction de la concentration en gaz ajouté (exprimée par  $\alpha$ ).

Ainsi, la corrélation suivante proposée par Coppens *et al.* (2007) pour les mélanges de méthane avec un autre gaz a été utilisée :

$$S_L = (1 + \gamma\alpha^\tau)W\varphi^\eta e^{-\xi(\varphi - \sigma - \Omega\alpha)^2} \quad \text{Equation 3-3}$$

avec  $\alpha$  la fraction molaire de gaz additionnel dans le mélange et  $\phi$  la richesse. Les paramètres  $W$ ,  $\eta$ ,  $\xi$  et  $\sigma$  sont les constantes calculées par la corrélation de vitesses de flammes en fonction de la richesse dans le cas des composés purs (cf. § 3.2.1, Equation 3-2). Les paramètres  $\gamma$ ,  $\tau$  et  $\Omega$  sont des constantes calculés à l'aide de l'Equation 3-3 ci-dessus.

Comme dans le cas des composés purs, les mesures réalisées dans le cadre de ce travail ont été utilisées pour ajuster les paramètres de cette corrélation (cf. Annexe 3.2). Tous les paramètres obtenus sont listés dans le Tableau 3-3.

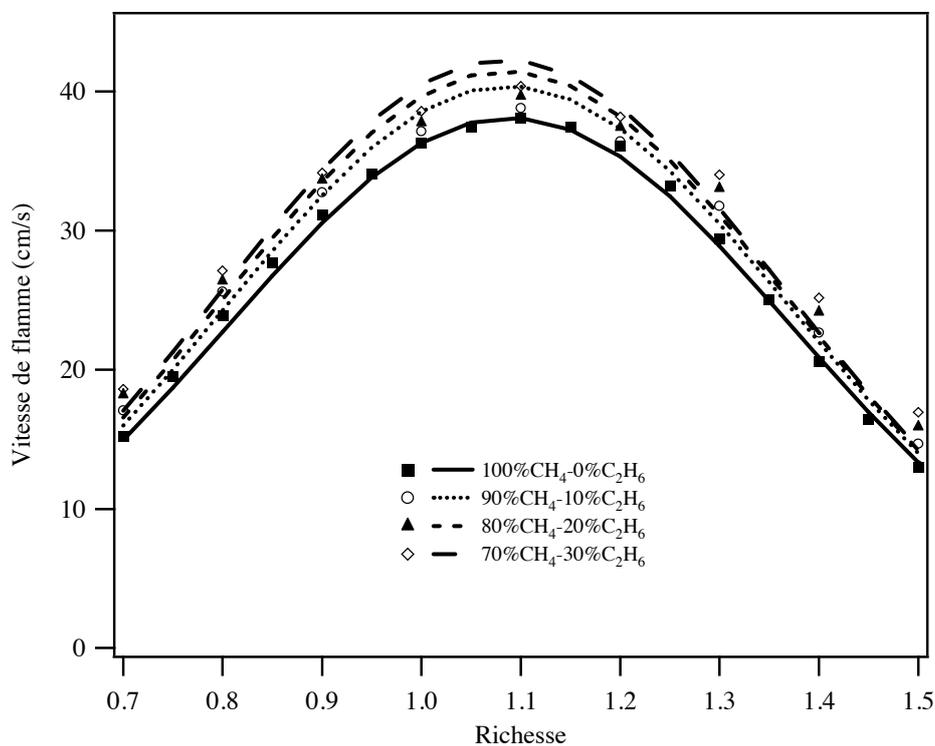
**Tableau 3-3 :** Valeurs des paramètres obtenus pour les corrélations de vitesses de flammes de mélanges binaires en fonction de la richesse à température ambiante (298-300 K) et pression atmosphérique :

$$S_L = (1 + \gamma\alpha^\tau)W\varphi^\eta e^{-\xi(\varphi - \sigma - \Omega\alpha)^2}$$

Paramètre	Coppens (2007)		Ce travail	
	CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub>
$\gamma$	1,9153	0,2103	0,2130	1,7664
$\tau$	1,533	0,545	0,8305	1,2647
$W$ (cm/s)	39,0542	38,6385	38,6385	38,6385
$\eta$	-0,4333	-0,15	-0,15	-0,15
$\xi$	6,0157	6,2706	6,2706	6,2706
$\sigma$	1,1	1,1	1,1	1,1
$\Omega$	0,0133	-0,0191	-0,0440	0,0163

### 3.2.2.1 Corrélation de vitesses de flammes en fonction de la richesse pour les mélanges méthane-éthane

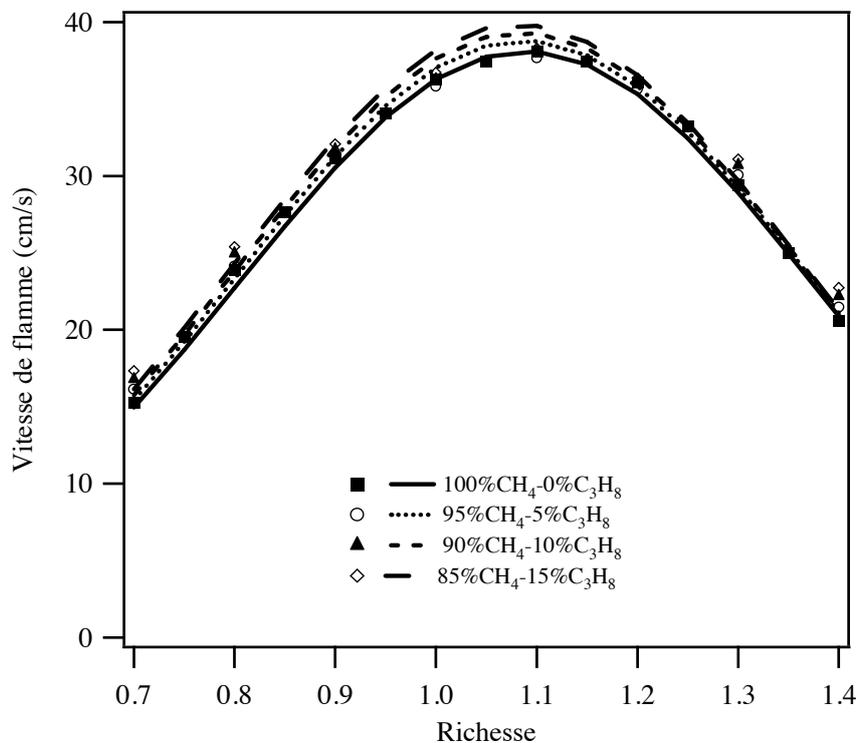
En utilisant l'Equation 3-3 pour les mélanges, il est possible d'obtenir une corrélation pour les mélanges méthane-éthane. Les paramètres calculés sont donnés dans le Tableau 3-3. La comparaison entre les données corrélées et les données expérimentales pour les vitesses de flammes de trois mélanges méthane-éthane est représentée sur la Figure 3-24. Contrairement à la Figure 3-16, dans la Figure 3-24, les résultats sont présentés en fonction de la richesse. Les valeurs corrélées présentent un accord satisfaisant avec les données expérimentales, bien que l'accord ne soit pas aussi bon que celui obtenu dans le cas des composés purs. Il existe un bon accord pour les mélanges pauvres et les mélanges riches, mais la corrélation surestime les vitesses de flammes aux alentours de la stœchiométrie. Notons que l'ajustement des paramètres a été réalisé en utilisant les données expérimentales obtenues pour une gamme de richesses entre 0,8 et 1,3.



**Figure 3-24 :** Vitesses de flammes laminaires en fonction de la richesse à pression atmosphérique et 298 K pour des mélanges méthane-éthane/air. Points : expériences, lignes : corrélations.

### 3.2.2.2 Corrélation de vitesses de flammes en fonction de la richesse pour les mélanges méthane-propane

De la même manière que pour les mélanges méthane-éthane, il est possible d'obtenir une corrélation pour les mélanges méthane-propane grâce à l'Equation 3-3. Les paramètres calculés sont donnés dans le Tableau 3-3. Les résultats obtenus pour cette corrélation en comparaison avec les données expérimentales sont exposés sur la Figure 3-25 pour trois mélanges méthane-propane. Les résultats sont à nouveau présentés en fonction de la richesse, contrairement à la Figure 3-17. On observe la même tendance que pour les mélanges méthane-éthane, à savoir que l'accord entre données corrélées et données expérimentales est meilleur pour les mélanges pauvres et riches que pour les mélanges proches de la stœchiométrie où la corrélation surestime les vitesses de flammes mesurées. Par contre, dans les cas des mélanges méthane-propane, cette surestimation est moins importante que dans le cas des mélanges méthane-éthane, probablement du fait que la vitesse de flamme du propane pur est inférieure à celle de l'éthane pur dans des conditions (pression, température, richesse) équivalentes.



**Figure 3-25 :** Vitesses de flammes laminaires en fonction de la richesse à pression atmosphérique et 298 K pour des mélanges méthane-propane/air. Points : expériences, lignes : corrélations.

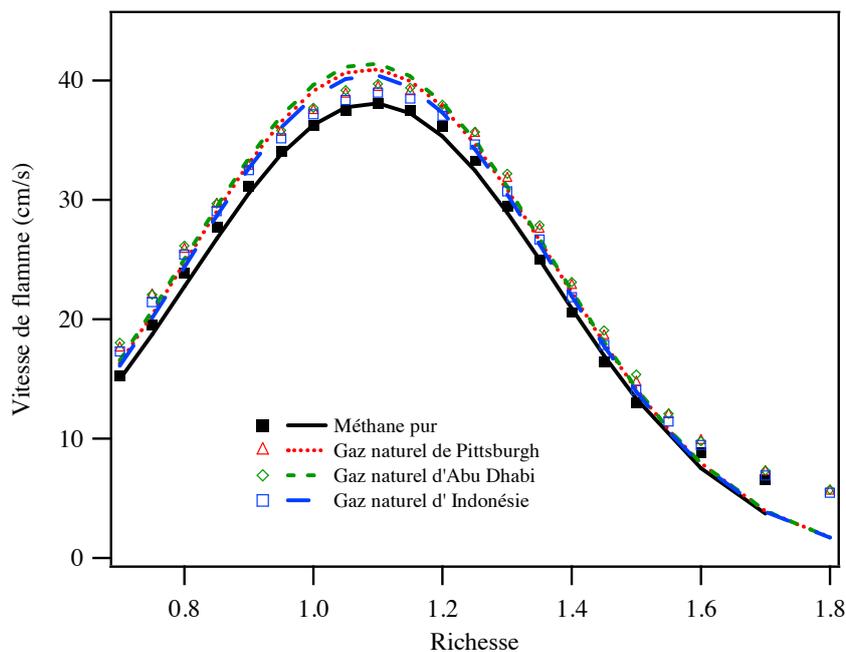
### 3.2.2.3 Corrélation de vitesses de flamme en fonction de la richesse pour les gaz naturels

En combinant les résultats obtenus pour les mélanges méthane-éthane avec ceux obtenus pour les mélanges méthane-propane, la corrélation suivante mettant en jeu les paramètres calculés dans les deux cas est proposée par cette étude pour des mélanges ternaires :

$$S_L = (1 + \gamma_1 \alpha_1^{\tau_1})(1 + \gamma_2 \alpha_2^{\tau_2}) W \varphi^\eta e^{-\xi(\varphi - \sigma - \Omega_1 \alpha_1 - \Omega_2 \alpha_2)^2} \quad \text{Equation 3-4}$$

avec  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  les fractions molaires d'éthane et de propane respectivement dans le mélange,  $\gamma_1$ ,  $\tau_1$ ,  $\Omega_1$  les paramètres calculés pour des mélanges méthane-éthane, et  $\gamma_2$ ,  $\tau_2$ ,  $\Omega_2$  les paramètres calculés pour des mélanges méthane-propane.

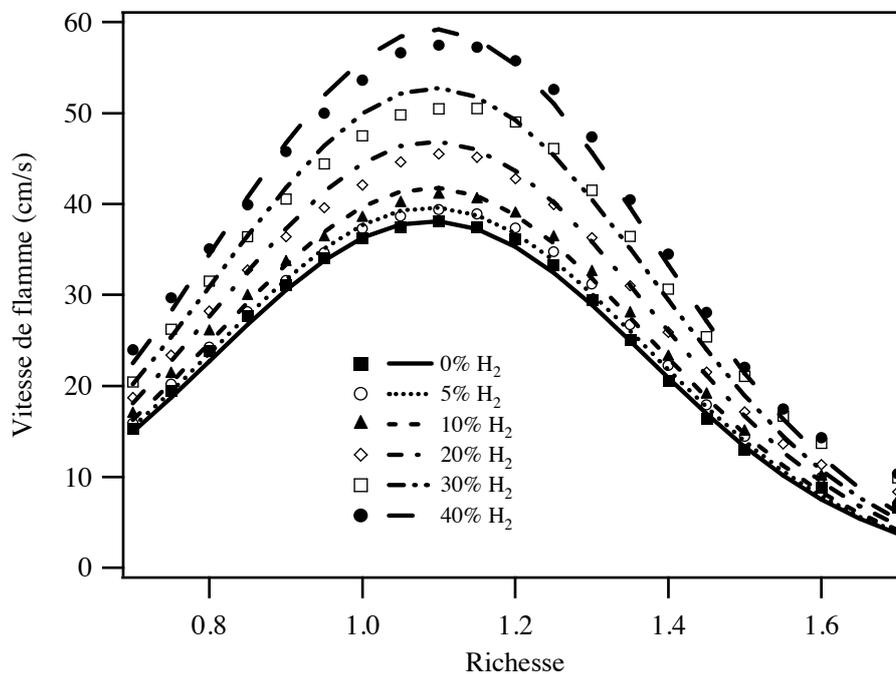
Les vitesses de flammes estimées à l'aide de cette corrélation ont été comparées avec les mesures expérimentales effectuées lors de ce travail pour les trois gaz naturels étudiés. Les résultats sont présentés sur la Figure 3-26. Les résultats de la corrélation sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Comme dans le cas des mélanges méthane-éthane, l'accord est meilleur pour les mélanges pauvres ou riches, mais moins satisfaisant aux alentours de la stœchiométrie. Cette constatation n'est pas vraiment surprenante puisque la corrélation obtenue pour les gaz naturels est basée sur les corrélations des mélanges méthane-éthane et méthane-propane, pour lesquelles une observation similaire a pu être réalisée.



**Figure 3-26 :** Vitesses de flammes laminaires en fonction de la richesse à pression atmosphérique et 298 K pour des mélanges gaz naturel/air. Points : expériences, lignes : corrélations.

### 3.2.2.4 Corrélation de vitesses de flammes en fonction de la richesse pour les mélanges méthane-hydrogène

L'Equation 3-3 proposée par Coppens *et al.* (2007) a également été utilisée pour corréler les résultats obtenus pour les mélanges méthane-hydrogène. Les valeurs obtenues pour les paramètres sont donnés dans le Tableau 3-3, comme pour les autres mélanges. Les résultats calculés par la corrélation sont présentés sur la Figure 3-27 et montrent un bon accord avec les données expérimentales. Notons que les paramètres ont été ajustés avec une gamme de richesses entre 0,7 et 1,4. Cette corrélation permet de reproduire les résultats expérimentaux pour une proportion d'hydrogène allant jusqu'à 40%. Au-delà de cette proportion, il existe une déviation importante entre résultats expérimentaux et résultats corrélés. La corrélation est en effet basée sur les propriétés d'une flamme de méthane, et lorsque la proportion d'hydrogène dans le mélange excède 50%, le comportement et les propriétés de la flamme sont susceptibles d'être plus proches de ceux d'une flamme d'hydrogène pur.



**Figure 3-27 :** Vitesses de flammes laminaires en fonction de la richesse à pression atmosphérique et 298 K pour des mélanges méthane-hydrogène/air. Points : expériences, lignes : corrélations.

### 3.2.2.5 Corrélation de vitesses de flammes en fonction de la richesse pour les mélanges méthane/air enrichi en oxygène

Dans le cas de mélanges méthane/air enrichis en oxygène, il n'était pas possible d'utiliser la corrélation précédente. En effet, l'oxygène n'est pas un gaz combustible ajouté au méthane, comme l'hydrogène par exemple. C'est un oxydant et c'est l'air qui est enrichi en oxygène. Ainsi, la corrélation énoncée précédemment n'est plus adaptée.

L'équation présentée ci-dessous est basée sur celle d'Hermanns *et al.* (2010) mais a été adaptée lors de cette étude pour convenir à notre cas de figure et nos conditions :

$$S_L = S_{L,0} (1 - A.E) \quad \text{Equation 3-5}$$

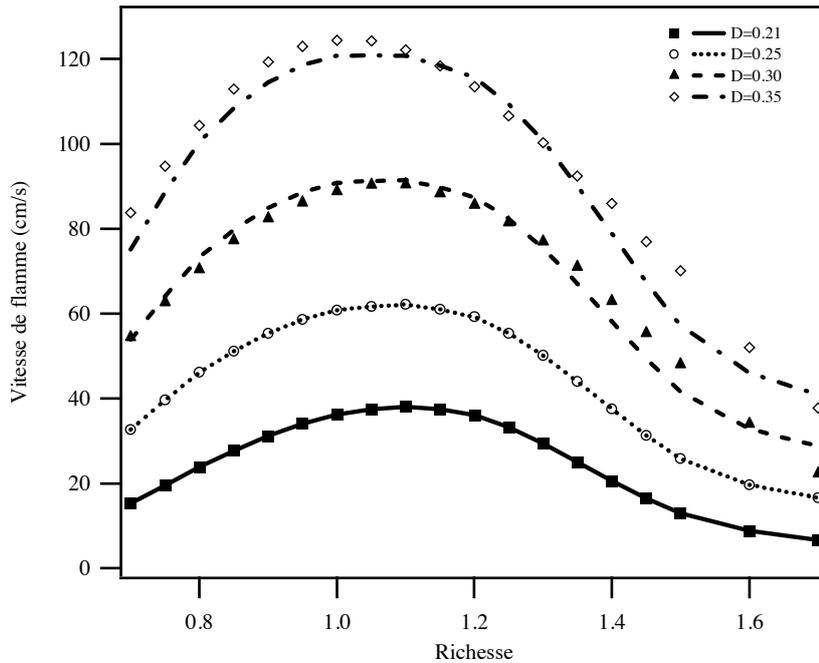
où  $S_{L,0}$  est la vitesse de flamme laminaire expérimentale du méthane pur,

$A = z_0 + z_1\varphi + z_2\varphi^2$  et  $z_0$ ,  $z_1$  et  $z_2$  sont des paramètres d'ajustement,

$E = (1 - \frac{D}{0.21})$  est la fraction d'enrichissement,

avec  $D = \frac{Q_{O_2}}{(Q_{O_2} + Q_{N_2})}$  comme précédemment établi par l'Equation 3-1.

Comme dans le cas de mélanges méthane-éthane, les calculs ont été réalisés en utilisant les valeurs expérimentales obtenues pour une gamme de richesses allant de 0,8 à 1,3.  $z_0$ ,  $z_1$  et  $z_2$  ont été déterminés comme étant 21,048, -31,486 and 13,898, respectivement (cf. Annexe 3.2). La Figure 3-28 offre une comparaison entre résultats corrélés et résultats expérimentaux. L'accord est bon, en particulier pour une gamme de richesses entre 0,7 et 1,4.



**Figure 3-28** : Vitesses de flammes laminaires en fonction de la richesse à pression atmosphérique et 298 K pour des mélanges méthane/air enrichis en  $O_2$ . Points : expériences, lignes : corrélations.

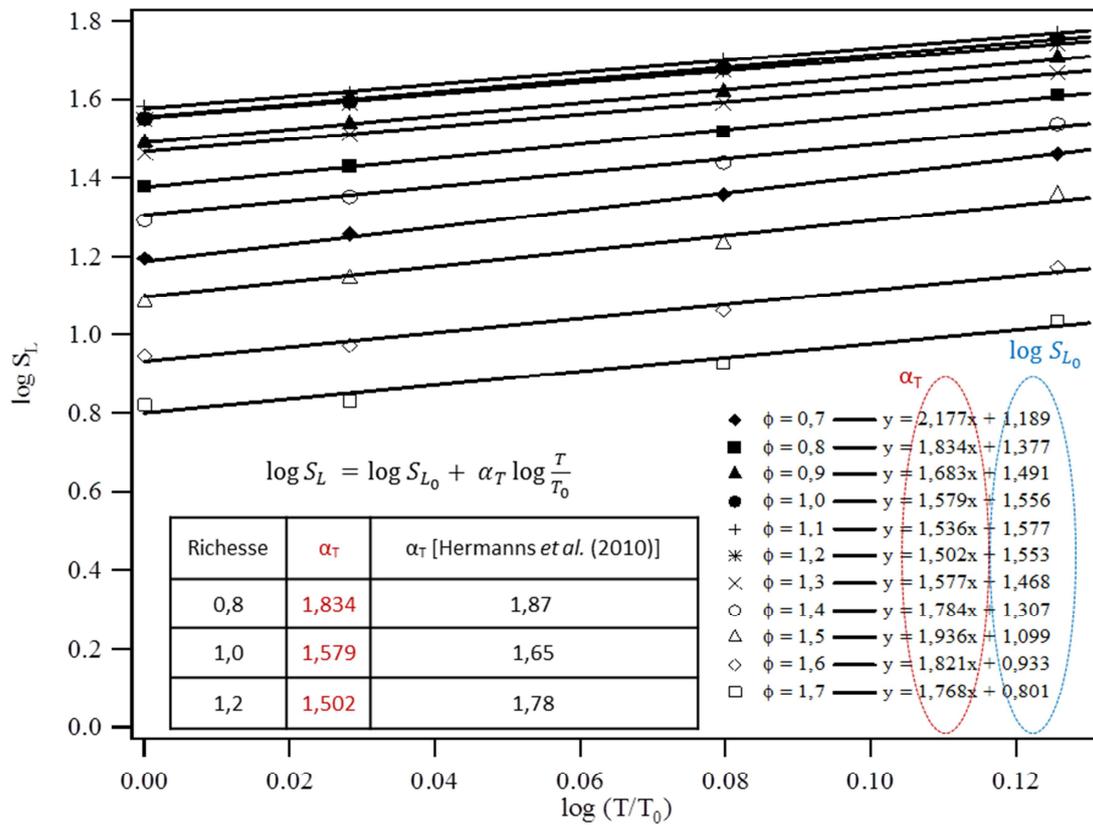
### 3.2.3 Corrélation de vitesses de flammes en fonction de la température pour le méthane et l'éthane

Un autre type de corrélation peut être développé en fonction de l'évolution de la vitesse de flamme avec la température, exprimée par la formule suivante :

$$S_L = S_{L_0} \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\alpha_T} \quad \text{Equation 3-6}$$

avec  $S_L$  la vitesse de flamme,  $S_{L_0}$  la vitesse de flamme de référence (à une température de 298 K),  $T$  la température initiale,  $T_0$  la température initiale de référence (c'est-à-dire 298 K) et  $\alpha_T$  l'exposant du rapport de températures [Konnov (2010) ; Konnov *et al.* (2011)]. Cette corrélation en fonction de la température est la plus couramment utilisée dans la littérature, et ce depuis les années 1950, que ce soit sous cette forme ou sous une forme équivalente [Dugger et Graab (1953)]. Il a été démontré que le coefficient  $\alpha_T$  dépendait à la fois de la pression et de la richesse, ce qui avait souvent été négligé dans un premier temps [Gülder (1982)].

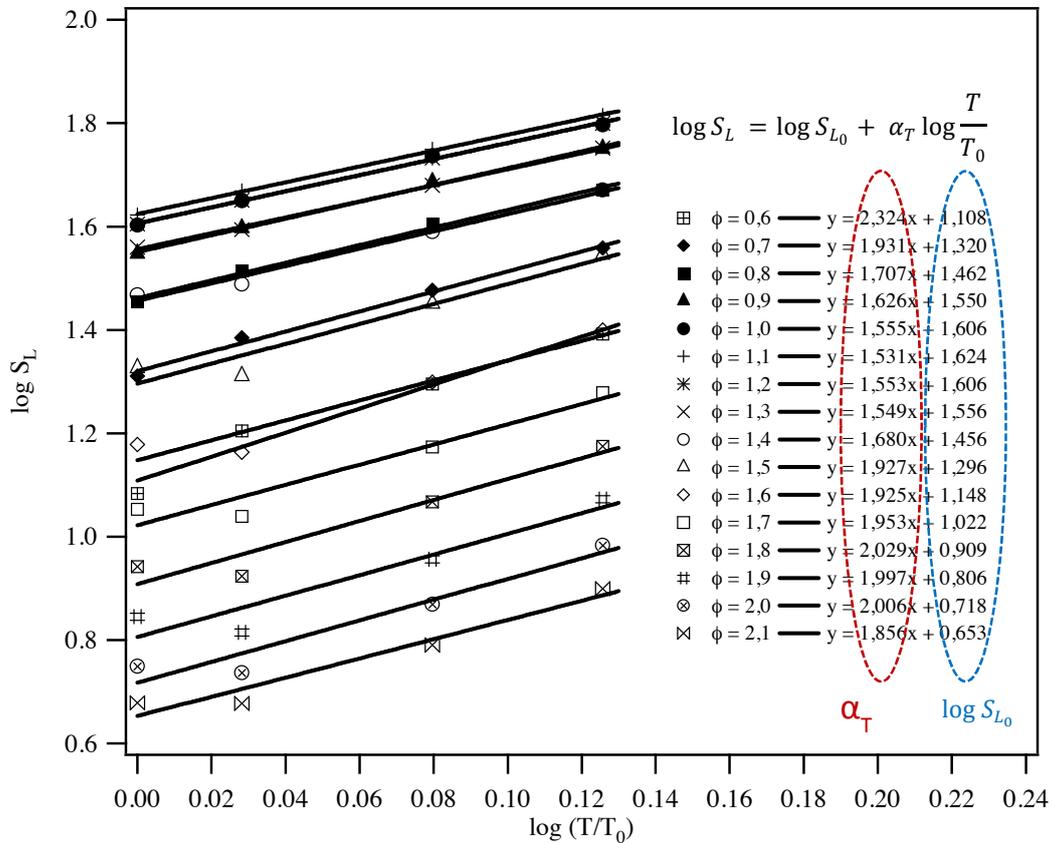
A partir de cette équation, il est possible d'établir une corrélation linéaire et d'obtenir une valeur de  $\alpha_T$  pour chaque richesse en traçant  $\log S_L$  en fonction de  $\log \frac{T}{T_0}$ , comme le montre la Figure 3-29.



**Figure 3-29** : Graphe représentant  $\log S_L$  en fonction de  $\log (T/T_0)$  pour l'établissement de corrélations en fonction de la richesse à pression atmosphérique et calcul des coefficients  $\alpha_T$  aux différentes richesses étudiées dans le cas de vitesses de flammes de méthane.

Les pentes des droites correspondent aux coefficients  $\alpha_T$  à une richesse donnée et les ordonnées à l'origine à  $\log S_{L_0}$ . Il a été possible de comparer les coefficients  $\alpha_T$  obtenus lors de cette étude à ceux obtenus par Hermanns *et al.* (2010) pour trois richesses : 0,8, 1,0 et 1,2. Ceux obtenus aux richesses 0,8 et 1,0 sont très proches de ceux de l'étude de Hermanns *et al.* (2010) avec une différence de moins de 5%. La valeur de  $\alpha_T$  obtenue à richesse 1,2 est un peu plus différente (de l'ordre de 15%). Toutes les valeurs de  $\alpha_T$ , calculées lors de cette étude ou lors de celle de Hermanns *et al.* (2010) pour des richesses entre 0,8 et 1,2, restent comprises entre 1,5 et 2,0.

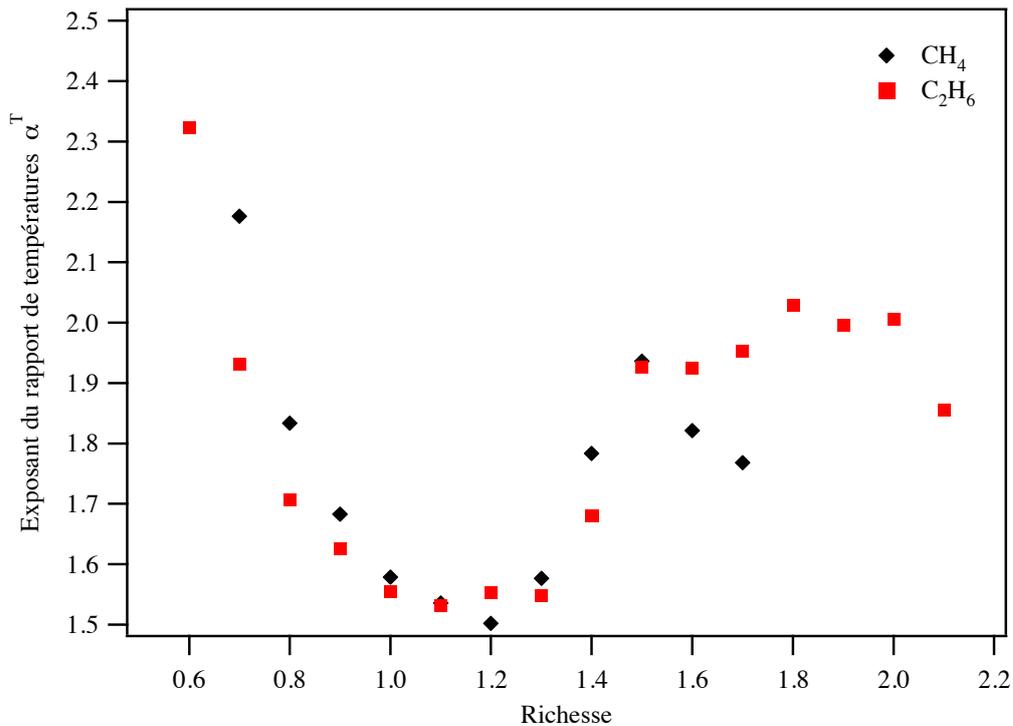
La même corrélation a été utilisée avec les mesures de vitesses de flammes d'éthane, comme le montre la Figure 3-30. On obtient de la même manière  $\alpha_T$  et  $\log S_{L0}$  à une richesse donnée. Les valeurs obtenues n'ont pu être comparées avec des résultats issus de la littérature, faute de données disponibles.



**Figure 3-30 :** Graphe représentant  $\log S_L$  en fonction de  $\log (T/T_0)$  pour l'établissement de corrélations en fonction de la richesse à pression atmosphérique et calcul des coefficients  $\alpha_T$  aux différentes richesses étudiées dans le cas de vitesses de flammes d'éthane.

De même que dans le cas du méthane, les pentes des droites correspondent aux coefficients  $\alpha_T$  à une richesse donnée et les ordonnées à l'origine à  $\log S_{L0}$ . Toutes les valeurs de  $\alpha_T$ , calculées lors de cette étude pour des richesses entre 0,6 et 2,1, sont comprises entre 1,5 et 2,4. Elles sont plus proches de 2,0 pour des mélanges très pauvres ou très riches, et de 1,5 pour des mélanges plus proches de la stœchiométrie (entre les richesses 0,8 et 1,4).

Il est possible de représenter  $\alpha_T$ , l'exposant du rapport de températures, en fonction de la richesse pour les corrélations obtenues dans le cas du méthane et de l'éthane (cf. Figure 3-31). Cette représentation a déjà été utilisée précédemment par Konnov (2010) par exemple.



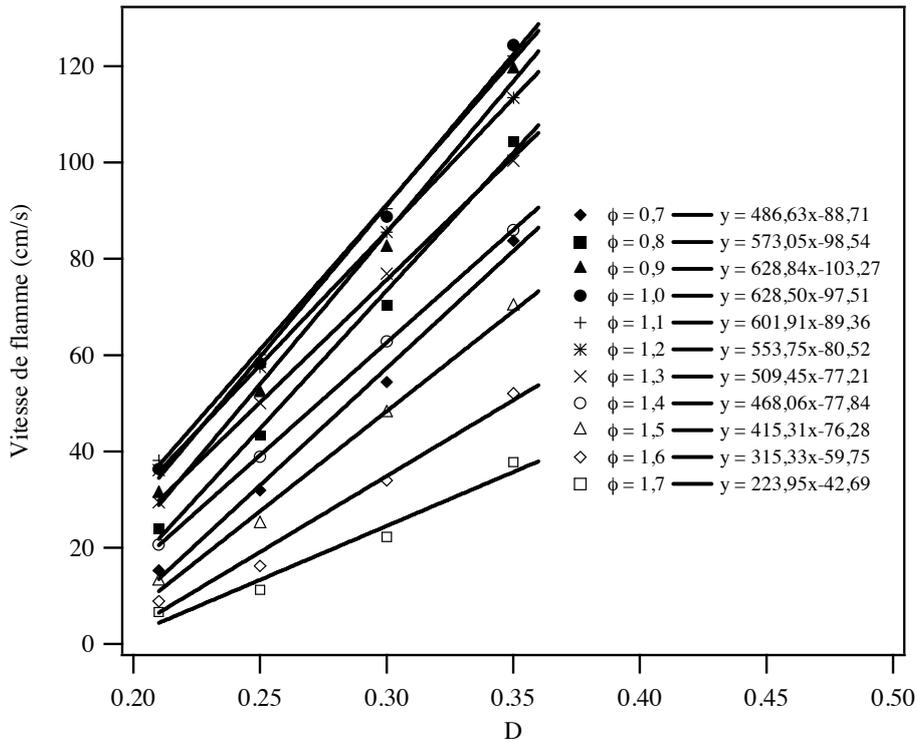
**Figure 3-31** : Graphe représentant  $\alpha_T$  en fonction de la richesse à pression atmosphérique dans le cas des corrélations établies en fonction de la température pour le méthane et l'éthane suivant la formule

$$S_L = S_{L_0} \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\alpha_T}.$$

Les valeurs de  $\alpha_T$  ont une valeur maximale pour les richesses les plus basses (proche de 2,2 pour une richesse de 0,7 dans le cas du méthane et de 2,3 pour une richesse de 0,6 dans le cas de l'éthane), passent par un minimum peu après la stœchiométrie (proches de 1,5 pour une richesse de 1,2 pour le méthane et de 1,1 pour l'éthane), puis remontent entre 1,8 et 2,0 pour des richesses plus élevées. Cette allure correspond également à celle observée par Konnov (2010) dans le cas de mélanges méthane-air.

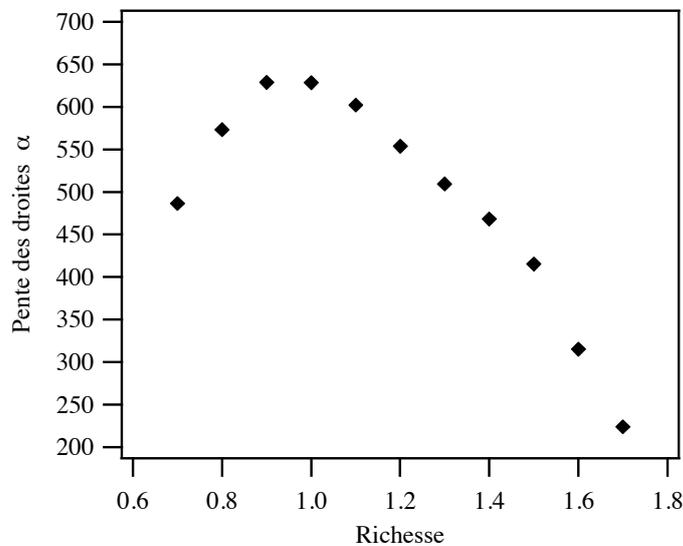
### 3.2.4 Corrélation de vitesses de flammes en fonction de D pour les mélanges méthane/air enrichis en oxygène

Comme précédemment évoqué, il semblerait que la vitesse de flamme augmente linéairement avec la valeur de D (cf. § 3.1.4). Une corrélation linéaire (de type  $y = \alpha x + \beta$ ) de la vitesse de flamme de mélanges méthane/air enrichis en oxygène a pu être établie en fonction de D pour différentes richesses. Les résultats sont présentés sur Figure 3-32 ci-après.



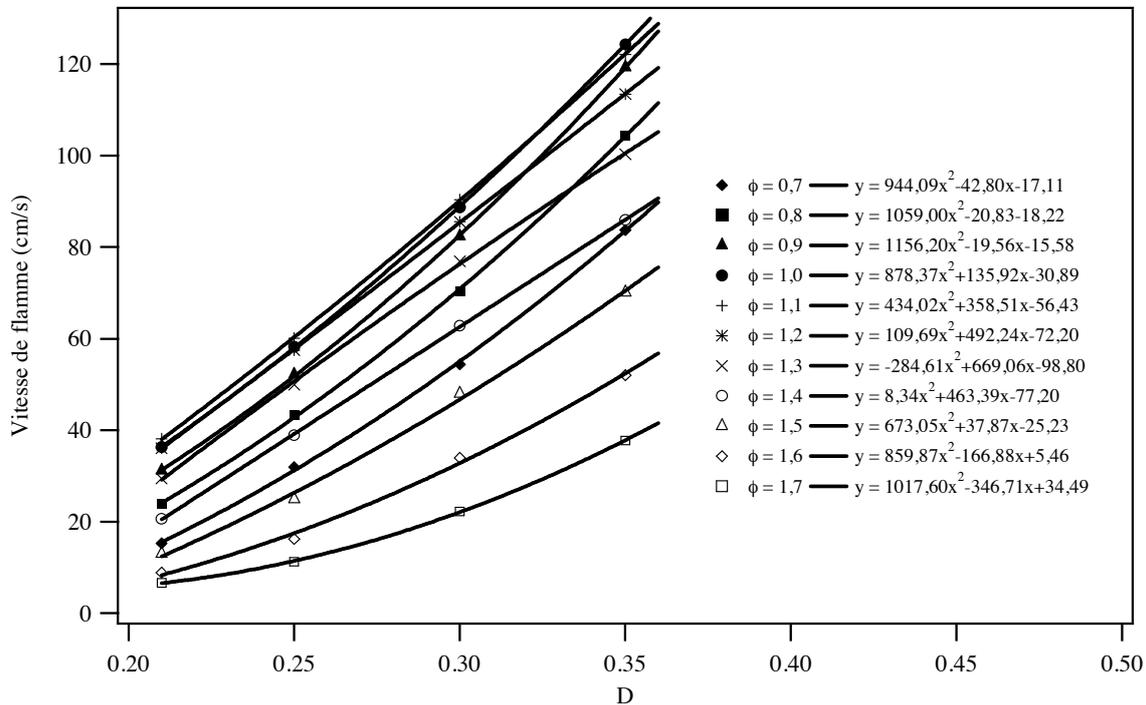
**Figure 3-32** : Graphe représentant la vitesse de flamme  $S_L$  en fonction de  $D$  à pression atmosphérique et 298 K pour l'établissement de corrélations linéaires en fonction de la richesse et calcul des coefficients  $\alpha$  aux différentes richesses étudiées dans le cas de vitesses de flammes de méthane enrichies en oxygène.

La valeur des pentes  $\alpha$  est proche de 500 pour des richesses basses, passe par un maximum vers la stœchiométrie avec une valeur proche de 630 puis redescend progressivement pour avoisiner une valeur proche de 200 à une richesse de 1,7. Cette tendance est représentée par la Figure 3-33.



**Figure 3-33** : Graphe représentant  $\alpha$  en fonction de la richesse à pression atmosphérique et 298 K dans le cas des corrélations linéaires établies en fonction de  $D$  pour des mélanges méthane/air enrichis en oxygène suivant l'équation  $y = \alpha x + \beta$ .

Il est également possible de tracer des corrélations de type polynomial (degré 2 :  $y = \alpha x^2 + \beta x + \gamma$ ) qui sembleraient représenter les tendances expérimentales de façon plus fiable, comme le montre la Figure 3-34. L'équation obtenue pour une richesse de 1,4 semble cependant proche d'une équation linéaire.



**Figure 3-34 :** Graphe représentant la vitesse de flamme  $S_L$  en fonction de  $D$  à pression atmosphérique et 298 K pour l'établissement de corrélations de type polynomial en fonction de la richesse dans le cas de vitesses de flammes de méthane enrichies en oxygène.

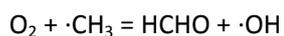
### 3.3 Simulations

Les données expérimentales concernant les vitesses de flammes d'hydrocarbures, ainsi que les corrélations qui en sont issues, apportent des informations essentielles pour comprendre et établir les mécanismes cinétiques détaillés de leur combustion. Ces mécanismes, radicalaires, sont très complexes et mettent en jeu un grand nombre d'espèces impliquées dans plusieurs centaines de réactions, même pour une réaction de combustion simple comme celle du méthane. Plus la chaîne carbonée de l'hydrocarbure est longue, ou plus le nombre de réactifs est important s'il s'agit d'un mélange, plus le nombre d'espèces mises en jeu et donc de réactions sera grand. Ces mécanismes sont donc très complexes et les données expérimentales sont cruciales pour les valider.

### 3.3.1 Description du mécanisme

Un mécanisme cinétique détaillé pouvant s'appliquer aux gaz naturels [Dirrenberger *et al.* (2011)] a été généré automatiquement à l'aide du logiciel EXGAS [Warth *et al.* (1998) ; Buda *et al.* (2005)] pour un mélange propane/*n*-butane. Ce mécanisme est constitué de 100 espèces impliquées dans 829 réactions. Les mécanismes réactionnels fournis par EXGAS sont constitués de trois parties :

(1) Une base de réactions C<sub>0</sub>-C<sub>2</sub>, incluant toutes les réactions unimoléculaires ou bimoléculaires impliquant des radicaux ou des molécules constitués d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, et contenant moins de trois atomes de carbone. Le fait qu'aucune règle générale ne puisse être établie pour la génération de réactions impliquant de très petits composés rend l'utilisation de cette base nécessaire. Notons que les réactions du méthane, de l'éthylène et de l'éthane sont incluses dans cette base de réactions. Cette base a été construite par Barbé *et al.* (1995), en utilisant une matrice des espèces prises en compte, comme le proposent Tsang et Hampson (1986), afin d'écrire systématiquement toutes les réactions possibles lorsque les données cinétiques sont disponibles. Les données cinétiques utilisées dans cette base ont été tirées de la littérature et sont principalement celles proposées par Baulch *et al.* (2005) et Tsang et Hampson (1986), avec des compléments issus de la base NIST Chemical Kinetics Database. Pour les réactions dont la constante cinétique est une fonction de la pression, les paramètres de Troe (1974) sont considérés. Publiée dans le cadre d'une modélisation de l'oxydation du méthane et de l'éthane, cette base a subi depuis des ajouts et est périodiquement mise à jour [Fournet *et al.* (1999) ; Gueniche *et al.* (2009)]. Elle se compose de 378 réactions réversibles et de 48 processus directs, soit 426 équations correspondant à 804 processus élémentaires, qui mettent en œuvre comme réactifs 18 molécules et 20 radicaux libres. 14 molécules comportant trois ou quatre atomes de carbone apparaissent comme produits mais ne sont pas consommées. Notons qu'il a été nécessaire de modifier la constante cinétique d'une réaction afin d'obtenir des accords acceptables pour l'ensemble des tests effectués. Cette réaction concerne l'addition/décomposition du radical ·CH<sub>3</sub> avec l'oxygène moléculaire selon :



La valeur utilisée initialement est de  $3 \cdot 10^{31} T^{-4.69} e^{-\frac{36600}{RT}}$  [Dagaut *et al.* (1991)]. Différentes valeurs plus récentes ont été testées mais aucune d'entre elles ne satisfaisait à l'ensemble des validations effectuées. Finalement, c'est en multipliant le facteur préexponentiel de la constante initiale par 10 que les meilleurs résultats ont été obtenus. D'autre part, afin d'obtenir un bon accord pour la simulation de vitesses de flamme d'éthane, la limite basse pression de la constante de

décomposition des radicaux éthyles a été divisée par 2, en comparaison avec la valeur proposée par Baulch *et al.* (2005).

(2) Un mécanisme primaire détaillé, où les seuls réactifs moléculaires considérés sont les composés organiques de départ (ici propane et *n*-butane) et l'oxygène. Les réactions suivantes sont considérées :

- amorçages unimoléculaires impliquant la rupture des liaisons C-C et C-H ;
- amorçages bimoléculaires avec l'oxygène afin de produire des radicaux alkyles et  $\cdot\text{HO}_2$  ;
- oxydations de radicaux alkyles avec  $\text{O}_2$  pour former des alcènes et des radicaux  $\cdot\text{HO}_2$  ;
- isomérisations de radicaux alkyles ;
- décompositions de radicaux par  $\beta$ -scission impliquant la rupture de liaisons C-C ou C-H ;
- métathèses impliquant l'arrachage d'un atome d'hydrogène par des radicaux issus des réactifs de départ ;
- combinaisons de radicaux.

Les additions de radicaux alkyles sur des molécules d'oxygène et les réactions qui en découlent, qui ne sont réellement importantes qu'en-dessous de 1000 K, ne sont pas considérées ici, ce qui permet au mécanisme de conserver une taille limitée compatible avec les simulations de vitesses de flammes.

(3) Un mécanisme secondaire semi-globalisé, contenant des réactions consommant les produits moléculaires du mécanisme primaire, qui ne réagissent pas dans la base de réactions. Afin de réduire le nombre de réactifs impliqués dans le mécanisme secondaire, les molécules formées dans le mécanisme primaire ayant la même formule moléculaire et les mêmes groupes fonctionnels sont regroupés en une espèce unique, sans distinction entre les différents isomères. Les réactions des produits groupés sont globalisées [Biet *et al.* (2008)].

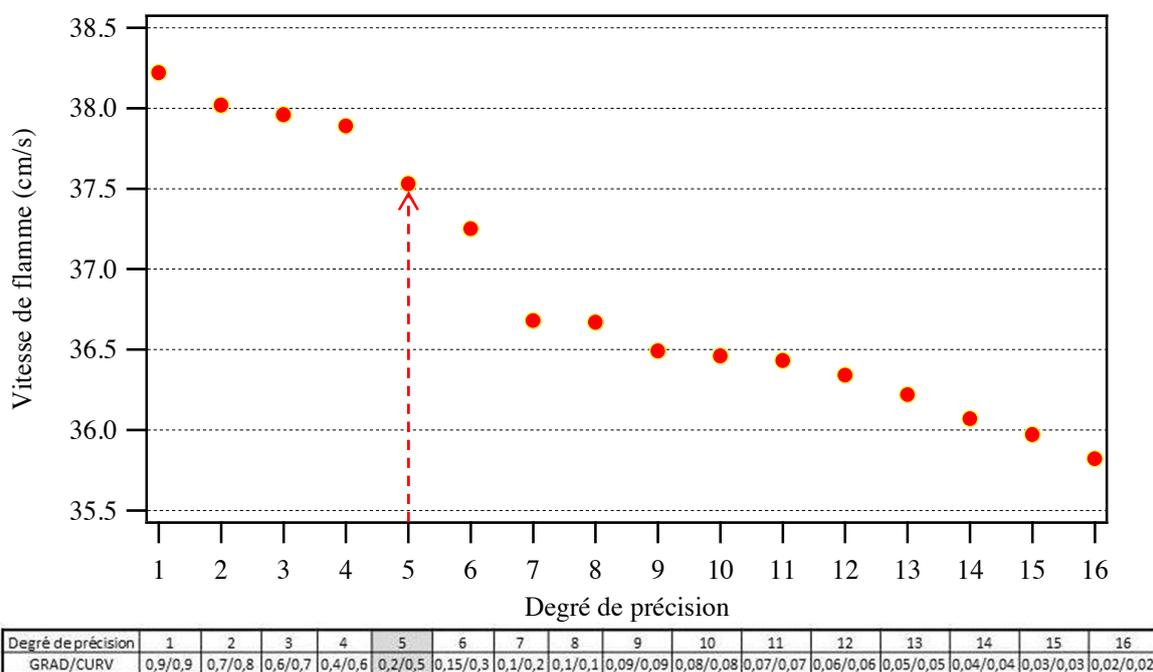
Les données thermodynamiques des molécules et des radicaux ont été calculées et écrites sous la forme de 14 coefficients polynomiaux, selon le format de CHEMKIN [Kee *et al.* (1993)]. Ces données ont été calculées en utilisant le logiciel THERGAS [Muller *et al.* (1995)], basé sur les méthodes d'additivité des groupements et liaisons proposées par Benson (1976).

Les propriétés de transport sont utilisées pour l'évaluation des viscosités, conductivités thermiques, coefficients de diffusion, et coefficients de diffusion thermique des composés en phase gazeuse et sont définies selon le format CHEMKIN [Kee *et al.* (1993)]. Pour les espèces pour lesquelles cela était possible, nous avons considéré les valeurs des données de transport issues de la littérature et

communes à de nombreux modèles chimiques [Kee *et al.* (1993)]. Pour les autres espèces, nous avons utilisé une corrélation basée sur la masse molaire proposée par Wang et Frenklach (1996).

Le code PREMIX de la collection CHEMKIN [Kee *et al.* (1993)] est utilisé pour la modélisation de la flamme. Les options de diffusion multi-composés et de diffusion thermique ont été prises en compte.

Lors de l'utilisation du logiciel, certains critères de convergence sont utilisés, notamment les critères « GRAD » et « CURV » qui affinent la précision des valeurs calculées. Plus la valeur de ces critères est basse, plus la valeur obtenue est supposée être précise, jusqu'à ce que cette valeur ne varie plus et tende vers une valeur finie lorsqu'on continue à diminuer ces critères. Par contre, plus la valeur de ces critères est basse, plus les simulations sont lentes et fastidieuses, ce qui a pour conséquence de consommer une grande partie de la mémoire de l'ordinateur lors de son utilisation. La Figure 3-35 illustre les résultats obtenus lors de cette analyse.



**Figure 3-35 :** Calcul de vitesses de flammes à 298 K, pression atmosphérique et richesse 1,0 pour un mélange méthane/air en fonction des critères « GRAD » et « CURV » donc de la précision du calcul.

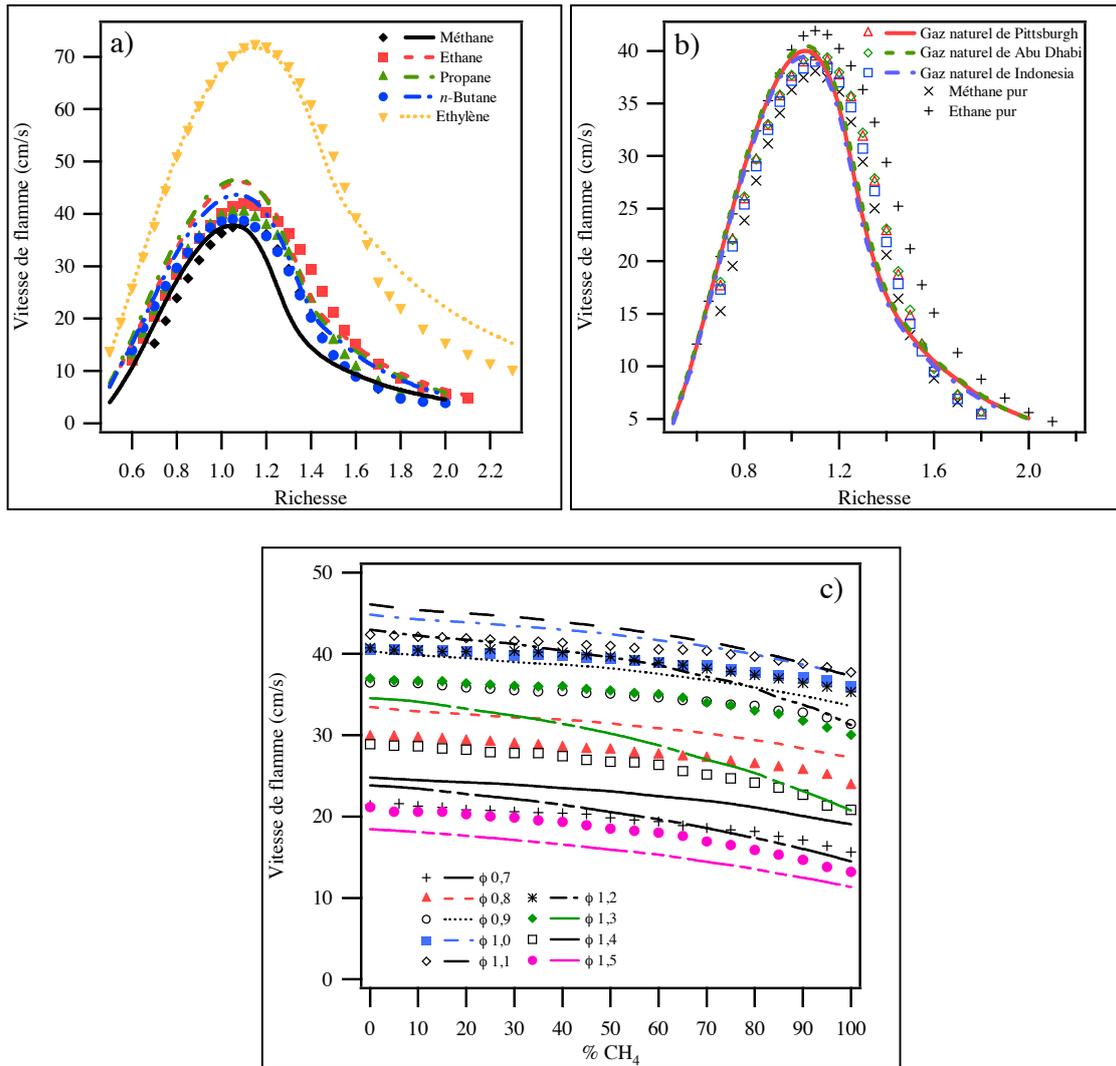
La Figure 3-35 montre l'évolution de la valeur simulée de la vitesse de flamme de méthane à 298 K, pression atmosphérique et richesse 1,0 en fonction de la précision du calcul, matérialisée par les valeurs des critères « GRAD » et « CURV ». De manière globale, on observe une diminution progressive de la valeur de la vitesse de flamme avec la diminution de la valeur des critères mais cette diminution est assez irrégulière. Entre le 1<sup>er</sup> degré de précision et le dernier, une différence de presque 2,5 cm/s est observable. Comme précédemment mentionné, plus les critères « GRAD » et « CURV » sont faibles, plus le degré de précision est important, mais plus le calcul est long et de taille

importante, et il n'est parfois plus possible d'accéder aux valeurs des vitesses de flammes à des richesses autres que celle de 1,0 lorsqu'on diminue ces critères de manière trop importante. D'autre part, notons que rien ne prouve que le comportement de la vitesse de flamme simulée en fonction de la valeur des critères « GRAD » et « CURV » observé à richesse 1,0 soit le même que celui qui pourrait être observé à d'autres richesses. Dans l'ensemble du paragraphe suivant, les critères « GRAD » et « CURV » ont été fixés à 0,2 et 0,5 respectivement (case grisée dans le tableau de la Figure 3-35) afin de simuler l'ensemble des vitesses de flammes de carburants gazeux.

### 3.3.2 Analyse des résultats

La comparaison des résultats simulés et des résultats expérimentaux est présentée sur la Figure 3-36a pour les cinq composés purs étudiés, sur la Figure 3-36b pour les substituts de gaz naturels et sur la Figure 3-36c pour les mélanges méthane-éthane.

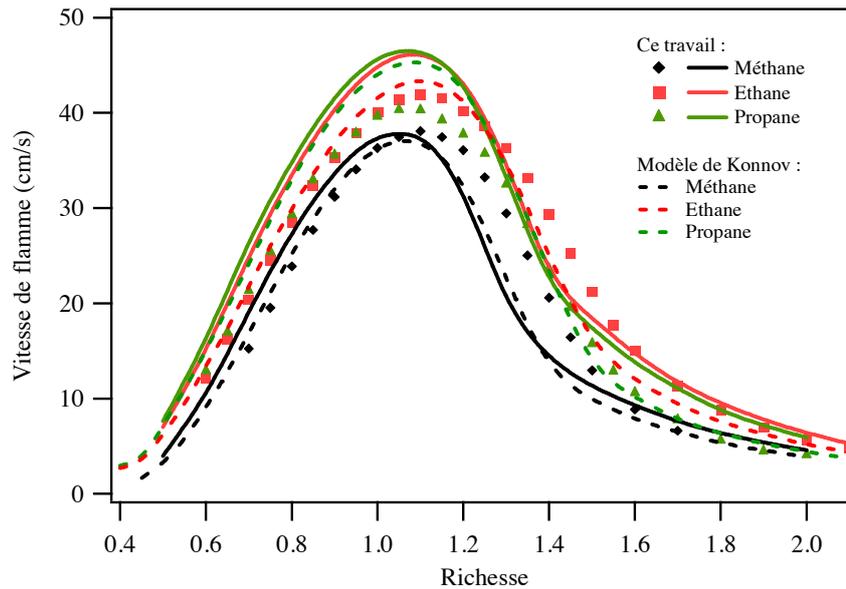
Les simulations reproduisent les tendances expérimentales principales. Notons que malgré cela, dans le cas du méthane, de l'éthane et des substituts de gaz naturels, un décalage d'environ 0,05 en richesse (abscisse) est observé pour les mélanges les plus pauvres sur une grande partie de la gamme de richesses étudiée. Cette déviation est moins prononcée dans le cas des alcanes plus lourds. La valeur maximale de vitesse de flamme est convenablement prédite pour le méthane (2% de différence entre la valeur expérimentale et la valeur simulée à richesse 1,1, pression atmosphérique et 298 K par exemple), l'éthylène et les gaz naturels modèles, mais est surestimée dans le cas de l'éthane, du propane et du *n*-butane (9, 13 et 11% de surestimation, respectivement, à richesse 1,1, pression atmosphérique et 298 K). Les vitesses de flammes simulées dans le cas de l'éthane et du propane sont très proches, celles du propane pouvant même être supérieures à celles de l'éthane pour des richesses inférieures à 1,0, ce qui ne correspond pas aux données expérimentales. Notons que la variation non-linéaire de la vitesse de flamme avec la proportion d'éthane dans les mélanges méthane/éthane est correctement modélisée (Figure 3-36c). La modélisation des vitesses de flammes d'éthylène est particulièrement satisfaisante, notamment pour des mélanges pauvres et aux alentours de la stœchiométrie, et reste correcte jusqu'à une richesse de 1,6 environ, au-delà de laquelle la valeur de la vitesse de flamme devient largement surestimée (entre 20 et 30%).



**Figure 3-36 :** Vitesses de flammes à pression atmosphérique et 298 K : a) en fonction de la richesse pour un mélange hydrocarbure/air ; b) en fonction de la richesse pour un mélange gaz naturel/air ; c) en fonction de la proportion de méthane par rapport à celle d'éthane pour un mélange méthane-éthane/air.

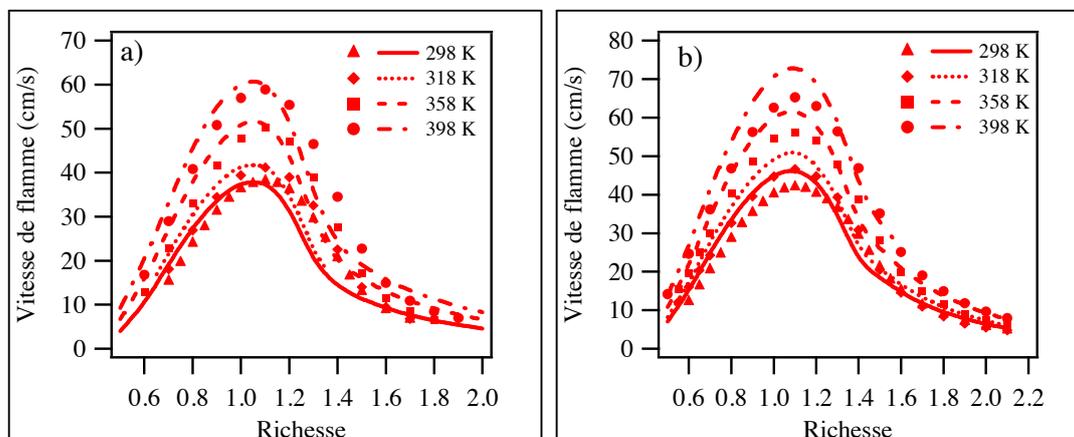
Points : expériences, lignes : simulations.

Bien que de meilleurs résultats puissent être obtenus dans le cas du méthane et de l'éthane en utilisant le modèle de Konnov [Konnov (2000) ; Konnov *et al.* (2005) ; Coppens *et al.* (2007)], la même surestimation significative est observée pour le propane, comme le montre la Figure 3-37.



**Figure 3-37** : Vitesses de flammes à pression atmosphérique et 298 K en fonction de la richesse pour un mélange hydrocarbure/air. Comparaison entre les résultats obtenus avec le modèle utilisé lors de ce travail et celui de Konnov [Konnov (2000) ; Konnov et al. (2005) ; Coppens et al. (2007)]. Points : expériences, lignes : simulations.

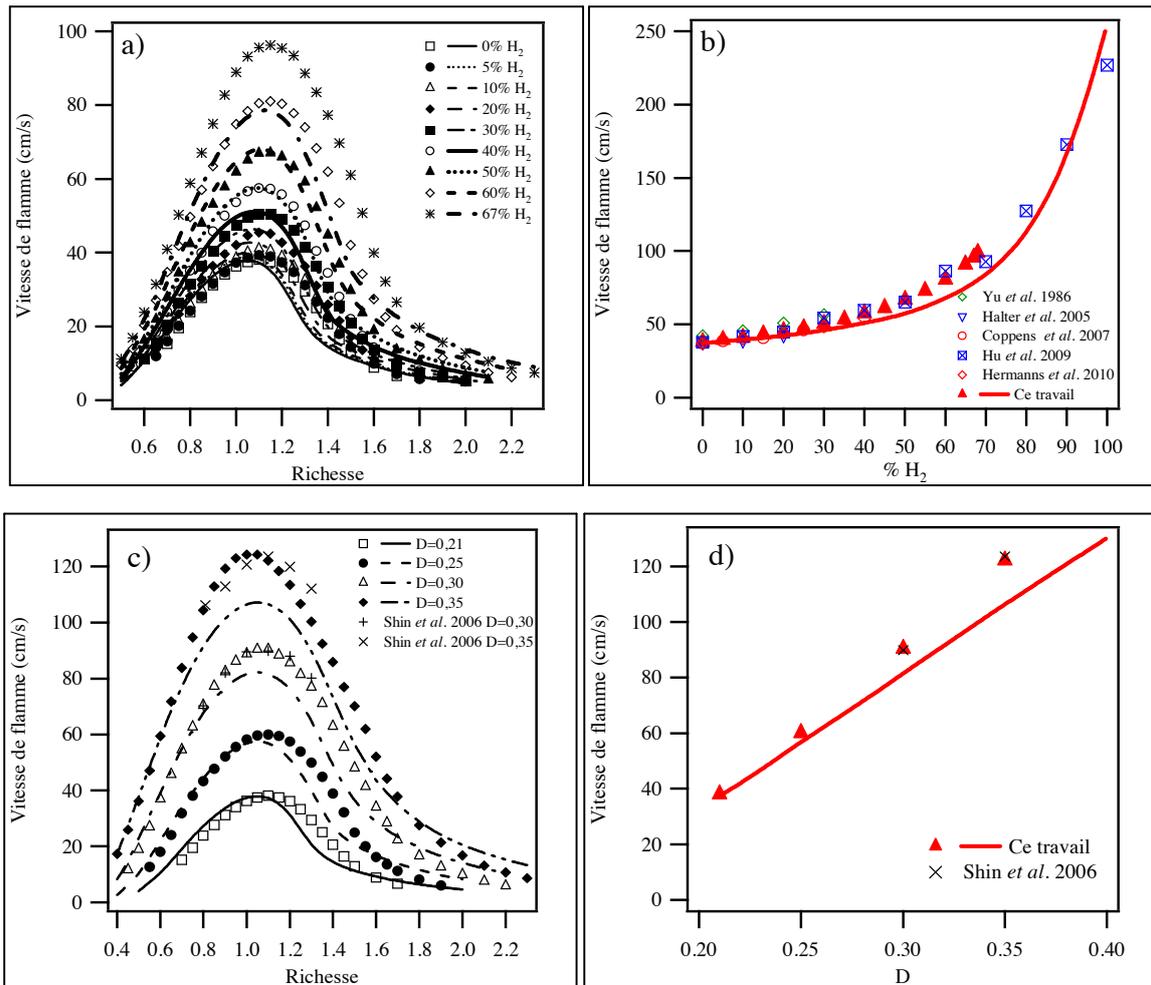
La Figure 3-38 représente les vitesses de flammes de méthane (Figure 3-38a) et d'éthane (Figure 3-38b) en fonction de la richesse et ce pour différentes températures (298, 318, 358 et 398 K). Les résultats expérimentaux sont comparés aux simulations. Le décalage en richesse est toujours observé, en particulier dans le cas du méthane. Dans le cas de l'éthane, le décalage en richesse est moins flagrant mais une surestimation de la vitesse de flamme est toujours observée aux alentours de la stœchiométrie, de sorte que la simulation des vitesses à 298 K se rapproche plus des points expérimentaux obtenus à 318 K par exemple. Les tendances observées à 298 K se reproduisent donc à des températures plus élevées, pour le méthane comme pour l'éthane.



**Figure 3-38** : Vitesses de flammes en fonction de la richesse à pression atmosphérique et pour quatre températures (298, 318, 358 et 398 K) : a) pour des mélanges méthane/air ; b) pour des mélanges éthane/air. Points : expériences, lignes : simulations.

Notons que les différentes mesures de vitesses de flammes présentées lors de cette étude ont été réalisées dans de l'air synthétique reconstitué avec 21% d'oxygène et 79% d'azote. En réalité, la composition de l'air serait plutôt de 20,95% d'oxygène, 78,08% d'azote et 0,97% d'autres composés, principalement de l'argon. Le modèle cinétique précédent a été utilisé pour simuler des vitesses de flammes de méthane dans l'air dont la composition est la suivante : 20,95% O<sub>2</sub>, 78,08% N<sub>2</sub> et 0,97% Ar. Les résultats montrent que l'impact observé sur la vitesse de flamme est minime, avec une différence maximale de 0,07 cm/s correspondant à 0,18% à richesse 1,05.

La Figure 3-39 présente une comparaison entre données expérimentales et simulations pour des vitesses de flammes de méthane enrichies en hydrogène ou de méthane dans de l'air enrichi en oxygène.



**Figure 3-39 :** Vitesses de flammes à pression atmosphérique et 298 K : a) en fonction de la richesse pour des mélanges méthane-H<sub>2</sub>/air ; b) en fonction de la proportion d'hydrogène par rapport à celle de méthane pour un mélange méthane-H<sub>2</sub>/air à une richesse de 1,1 ; c) en fonction de la richesse pour des mélanges méthane/air enrichis en O<sub>2</sub> ; d) en fonction de la grandeur D exprimant la teneur en oxygène pour des mélanges méthane/air enrichis en O<sub>2</sub> à une richesse de 1,1. Points : expériences, lignes : simulations.

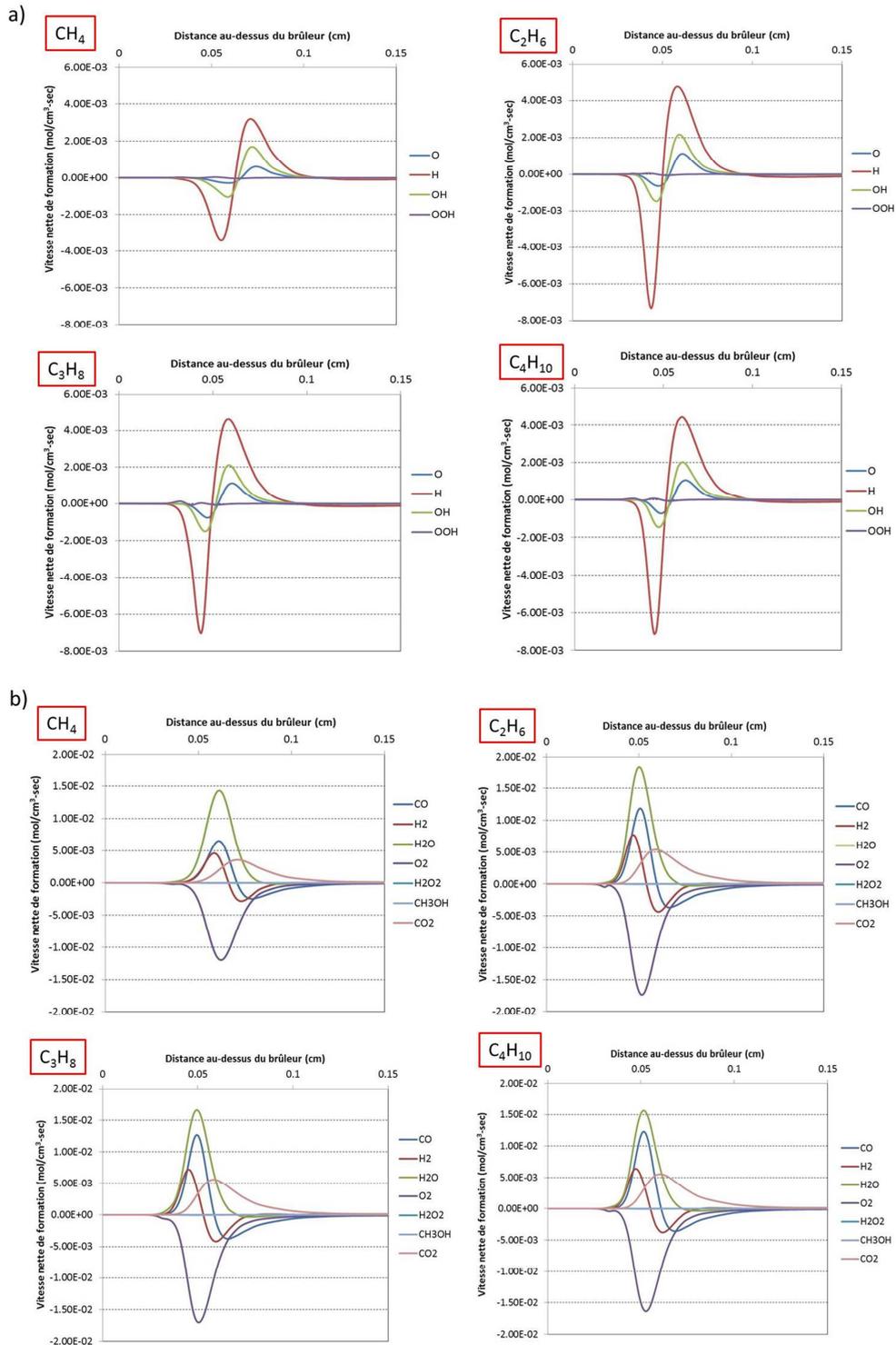
Dans le cas des mélanges enrichis en  $H_2$  ou en  $O_2$ , le décalage en richesse observé entre données expérimentales et simulation est moins prononcé que dans le cas des alcanes légers purs ou des gaz naturels. Cependant, la valeur maximale de vitesse de flamme est sous-estimée dans le cas des mélanges enrichis. L'augmentation exponentielle de la vitesse de flamme avec la proportion d'hydrogène visible expérimentalement dans nos résultats et ceux de Hu *et al.* (2009) est bien reproduite par le modèle (Figure 3-39b). De la même manière, l'augmentation linéaire de la vitesse de flamme avec la proportion d'oxygène dans le mélange méthane/air est correctement reproduite par le modèle (Figure 3-39d).

Faute de temps, les mesures de vitesses de flammes pour les alcènes en  $C_3$  et  $C_4$  n'ont pas été modélisées.

### 3.3.3 Analyse cinétique du modèle gaz naturel

Afin de compléter la comparaison entre résultats expérimentaux et résultats simulés, le modèle cinétique décrit précédemment (cf. § 3.3.1) et qui représente la combustion d'un mélange composé de méthane, éthane, propane et *n*-butane, a été étudié afin d'essayer de mettre en évidence les facteurs ayant une influence sur les mesures de vitesses de flammes. Les résultats présentés dans le paragraphe précédent (cf. § 3.3.2) ont montré que de ces quatre alcanes, le méthane a la vitesse de la flamme la plus basse, l'éthane a la vitesse de flamme la plus élevée, tandis que le propane et le *n*-butane ont des vitesses de flammes intermédiaires. Cette analyse a été réalisée à l'aide du logiciel Chemkin Pro afin de calculer les vitesses de formation de quelques espèces (radicaux et molécules) impliquées dans les réactions du modèle et de mener une analyse de sensibilité basée sur les facteurs A de la loi d'Arrhénius pour des mélanges hydrocarbure/air dans les conditions suivantes : une richesse de 1,0, une pression de 1 atm et une température des gaz frais de 300 K.

Le calcul des vitesses nettes de formation de quelques espèces est illustré par la Figure 3-40. La Figure 3-40a montre les vitesses nettes de formation des principaux radicaux ( $\cdot O$ ,  $\cdot H$ ,  $\cdot OH$ ,  $\cdot OOH$ ) et la Figure 3-40b montre les vitesses nettes de formation des principales molécules ( $CO$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $CH_3OH$  et  $CO_2$ ) dans le cas de la combustion des quatre alcanes précédemment cités.

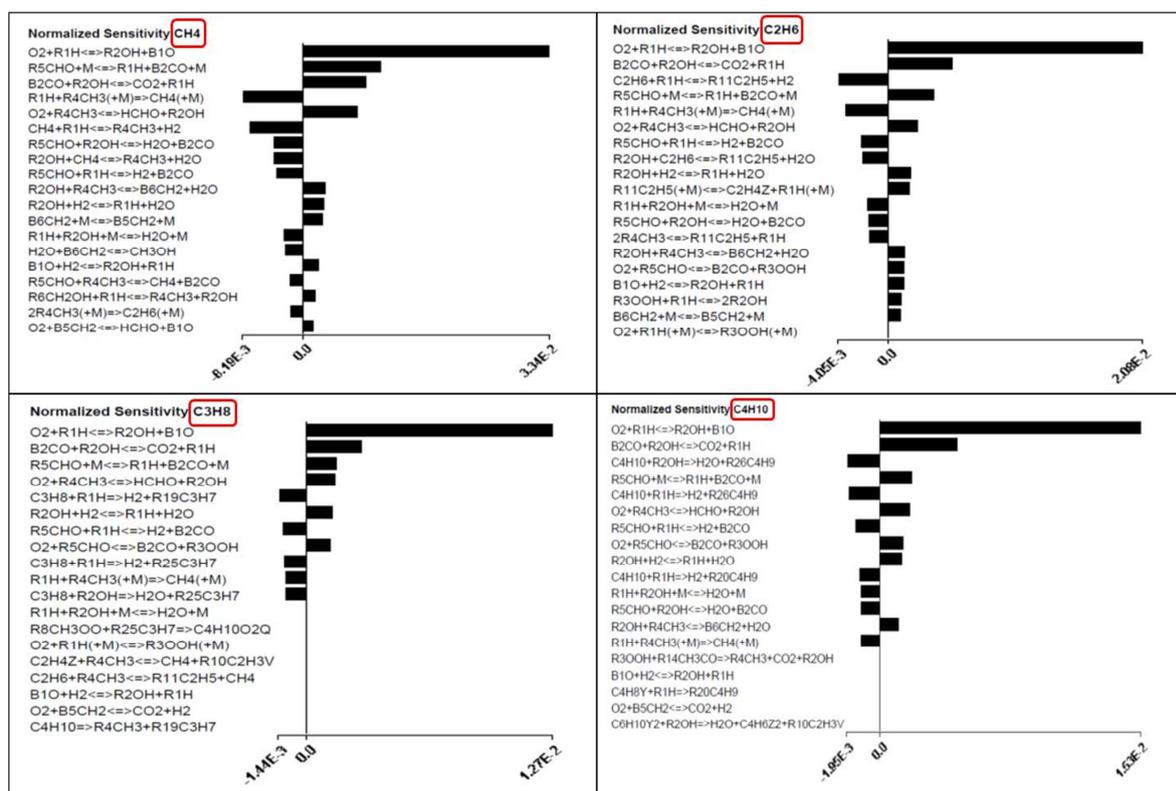


**Figure 3-40 :** Vitesses nettes de formation : a) des principaux radicaux ; b) des principales molécules, dans le cas de flammes de mélanges hydrocarbure/air.

D'après la Figure 3-40a, il apparaît que la vitesse nette (en mol/cm<sup>3</sup>-sec) de formation du radical ·O est la plus faible dans le cas du méthane. Concernant la vitesse nette de formation du radical ·OH et celle du radical ·H, l'ordre obtenu est  $v_{\text{éthane}} > v_{\text{propane}} > v_{\text{n-butane}} > v_{\text{méthane}}$ , ce qui correspond

exactement à l'ordre obtenu lors de la comparaison des vitesses de flammes de ces quatre hydrocarbures. Sur la Figure 3-40b, la différence de réactivité entre les quatre hydrocarbures est également illustrée dans le cas des molécules par le fait que la vitesse nette de formation de H<sub>2</sub>O respecte ce même ordre :  $v_{\text{éthane}} > v_{\text{propane}} > v_{\text{n-butane}} > v_{\text{méthane}}$ . La vitesse de flamme est donc directement liée à la vitesse de formation des espèces impliquées dans les réactions du modèle, et les vitesses nettes de formation des espèces illustrées sur la Figure 3-40 confirme les observations expérimentales.

La Figure 3-41 présente une analyse de sensibilité globale sur les facteurs A de la loi d'Arrhénius qui ont un effet cinétique important sur la conversion du réactif.



**Figure 3-41 :** Analyse de sensibilité sur les facteurs A de la loi d'Arrhénius pour les quatre hydrocarbures (méthane, éthane, propane et n-butane) à  $T_o = 300\text{ K}$ ,  $P = 1\text{ atm}$ , une distance de  $0,02\text{ cm}$  et une richesse de  $1,0$ .

D'après la Figure 3-41, pour les quatre hydrocarbures, les réactions  $O_2 + \cdot H = \cdot OH + \cdot O$  et  $\cdot CO + \cdot OH = CO_2 + \cdot H$  sont les réactions ayant le plus d'influence cinétique sur la conversion globale de l'alcane.

	A	b	E	
$O_2 + \cdot H = \cdot OH + \cdot O$	9.8E13	0.	14.8E3	[Baulch <i>et al.</i> (1994)]
$\cdot CO + \cdot OH = CO_2 + \cdot H$	6.3E6	1.5	-0.5E3	[Baulch <i>et al.</i> (1994)]

Les données cinétiques de ces deux réactions sont issues de l'étude de Baulch *et al.* (1994), ont fait l'objet de nombreuses vérifications et sont indépendantes de la structure du réactif. Il n'est donc pas justifié a priori de les modifier pour que les résultats de simulation soient en meilleur accord avec les résultats expérimentaux.

Notons que de façon générale, toutes les réactions produisant des radicaux  $\cdot\text{H}$  ont un effet positif sur la conversion de l'alcane et jouent donc un rôle accélérateur sur la cinétique globale. A l'inverse, les réactions de terminaison ont plutôt un effet inhibiteur sur la décomposition de l'hydrocarbure. Ainsi, la réaction de terminaison  $\cdot\text{H} + \cdot\text{CH}_3 = \text{CH}_4$  a systématiquement un effet inhibiteur sur la cinétique globale.

La réaction la plus sensible est la réaction  $\text{O}_2 + \cdot\text{H} = \cdot\text{OH} + \cdot\text{O}$ , elle sera d'autant plus importante qu'il y aura formation de radicaux  $\cdot\text{H}$  lors de la combustion de l'hydrocarbure considéré. Il s'agit donc de déterminer quel alcane produira le plus de radicaux  $\cdot\text{H}$  lors de sa combustion.

Dans le cas du **méthane**, il peut se produire des réactions de métathèse impliquant l'arrachage d'un atome d'hydrogène par des radicaux. C'est le cas lors de la réaction  $\text{CH}_4 + \cdot\text{R} = \cdot\text{CH}_3 + \text{RH}$ . Dans ce cas, il ne se forme pas de  $\cdot\text{H}$  mais seulement des radicaux  $\cdot\text{CH}_3$ , peu réactifs, qui participent essentiellement aux processus de terminaison [Westbrook et Pitz (1987)].

Dans le cas de l'**éthane**, cette même réaction de métathèse s'écrit  $\text{C}_2\text{H}_6 + \cdot\text{R} = \cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{RH}$ , puis le radical  $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  se décompose par  $\beta$ -scission :  $\cdot\text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_2\text{H}_4 + \cdot\text{H}$ , pour produire des radicaux  $\cdot\text{H}$  qui peuvent alimenter la réaction  $\text{O}_2 + \cdot\text{H} = \cdot\text{OH} + \cdot\text{O}$ .

Dans le cas du **propane**, la réaction de métathèse peut produire deux types de radicaux différents :  $\cdot\text{C}_3\text{H}_7-1$  et  $\cdot\text{C}_3\text{H}_7-2$ .  $\cdot\text{C}_3\text{H}_7-1$  se décompose en  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\cdot\text{CH}_3$ , cette réaction ne produisant pas de radicaux  $\cdot\text{H}$ .  $\cdot\text{C}_3\text{H}_7-2$  se décompose en  $\text{C}_3\text{H}_6$  et  $\cdot\text{H}$ , ce dernier alimentant la réaction  $\text{O}_2 + \cdot\text{H} = \cdot\text{OH} + \cdot\text{O}$ .

Enfin, dans le cas du **n-butane**, la réaction de métathèse produit les deux radicaux  $\cdot\text{C}_4\text{H}_9-1$  et  $\cdot\text{C}_4\text{H}_9-2$ .  $\cdot\text{C}_4\text{H}_9-1$  se décompose en  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  puis  $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  en  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\cdot\text{H}$ , les radicaux  $\cdot\text{H}$  intervenant dans la réaction  $\text{O}_2 + \cdot\text{H} = \cdot\text{OH} + \cdot\text{O}$ .  $\cdot\text{C}_4\text{H}_9-2$  se décompose en  $\text{C}_3\text{H}_6$  et  $\cdot\text{CH}_3$  réaction qui ne produit pas de radicaux  $\cdot\text{H}$ .

Dans le cas du méthane, la réaction de métathèse ayant lieu produit le radical  $\cdot\text{CH}_3$  ne pouvant pas se décomposer pour donner des radicaux  $\cdot\text{H}$ . Dans le cas de l'éthane, le radical  $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  produit par métathèse se décompose pour donner des radicaux  $\cdot\text{H}$ . Dans le cas du propane et du n-butane, la métathèse produit à chaque fois deux radicaux différents, l'un se décomposant pour former des radicaux  $\cdot\text{H}$ , l'autre se décomposant sans en produire. Cela peut expliquer qualitativement la

tendance observée concernant les vitesses nettes de formation des espèces sur la Figure 3-40 et donc l'ordre observé concernant les vitesses de flammes de ces quatre alcanes :

$$V_{\text{éthane}} > V_{\text{propane}} > V_{\text{n-butane}} > V_{\text{méthane}}$$



Ce chapitre a permis de synthétiser les mesures de vitesses de flammes obtenues lors de cette étude pour des composés gazeux à pression atmosphérique et à plusieurs températures initiales. Lorsque cela était possible, ces mesures ont été comparées avec des données issues de la littérature avec lesquelles l'accord était en général très satisfaisant, ce qui a permis la validation du dispositif expérimental pour les gaz. De nouvelles données systématiques ont donc pu être obtenues pour les alcanes et les alcènes légers, les gaz naturels, ainsi que les enrichissements en hydrogène et oxygène. Les données expérimentales ont permis l'élaboration de corrélations en fonction de la richesse ou de la température, et ont également pu être comparées avec les données simulées grâce à un modèle cinétique détaillé afin de mettre en évidence les éventuelles faiblesses du modèle qui rend compte des tendances mais reste perfectible.



# Chapitre 4

## Mesure de vitesses de flammes de carburants liquides

Ce chapitre présente les résultats de mesures de vitesses de flammes de composés liquides réalisées grâce au dispositif expérimental développé dans le chapitre 2 (cf. § 2.4), qui comprend l'évolution destinée aux composés liquides. Ces mesures ont été effectuées pour un grand nombre d'hydrocarbures liquides, présents ou ajoutés dans les essences ou les carburants Diesel, à plusieurs températures initiales. Les températures choisies sont 298, 358 et 398 K. En effet, la température de 298 K, qui correspond à la température ambiante déjà testée avec les hydrocarbures gazeux, offre un grand nombre de comparaisons possibles avec la littérature, bien que l'inconvénient de ce choix soit le risque de condensation des hydrocarbures pas assez volatils dans la ligne, ce qui fausserait le débit d'hydrocarbure réel acheminé vers le brûleur, et la vitesse de flamme déterminée correspondrait ainsi à une richesse plus faible que celle attendue. Les températures 358 et 398 K ne présentent pas cet inconvénient, sauf pour les hydrocarbures liquides très lourds donc très peu volatils, et les vitesses de flammes de composés liquides mesurées à ces températures offrent également l'avantage de pouvoir être comparées à quelques données de la littérature dont les mesures ont été faites à ces mêmes températures ou à des températures avoisinantes. Toutes les mesures de vitesses de flammes ont été réalisées en utilisant de l'air synthétique (79% (vol.) N<sub>2</sub> et 21% O<sub>2</sub>).

Rappelons, comme mentionné dans le Chapitre 1, que les essences contiennent des espèces dont le nombre d'atomes de carbone se situe entre 4 et 10 et qui sont principalement des paraffines (*n*- et *iso*-) et des aromatiques. Les naphthènes et les oléfines  $\gamma$  sont également présents mais dans des proportions moins importantes [Pitz *et al.* (2007)].

Dans le cas des carburants Diesel, les principales classes de molécules présentes dans ces carburants sont les *n*- et *iso*-paraffines, les naphthènes et des composés aromatiques dont le nombre d'atomes de carbone se situe entre 10 et 22 (pour une moyenne de 14-15 atomes de carbone) [Farrell *et al.* (2007)].

Enfin, des additifs oxygénés tels que l'éthanol peuvent être ajoutés à un carburant. Comme précédemment évoqué, ils présentent l'avantage d'augmenter l'indice d'octane de l'essence et de réduire la formation de suies [Westbrook *et al.* (2006)], mais l'inconvénient de favoriser la formation de nouveaux types de polluants (comme les aldéhydes par exemple [Jacobson (2007)]).

La réalisation de ces mesures expérimentales a également permis la validation de modèles cinétiques détaillés, soit générés par le logiciel EXGAS ou dans les bases de réactions associées, soit préexistants dans la littérature comme le modèle cinétique détaillé JetSurF 2.0 [Wang *et al.* (2010)] utilisé pour les alkylcyclohexanes ou celui développé à LLNL (Lawrence Livermore National Laboratory) détaillé plus loin et utilisé pour les alkylbenzènes. Dans le cas des mécanismes relatifs à EXGAS, ils ont été complétés ou affinés par d'autres chercheurs du LRGP (Laboratoire Réactions et Génie des Procédés),

comme dans le cas des *n*- et *iso*-paraffines, du toluène [Husson *et al.* (2013)], de l'éthanol [Tran *et al.* (2013)] et du cyclohexane [Serinyel *et al.* (2013)]

## 4.1 Résultats expérimentaux

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus avec les composés liquides sont présentés dans cette section. Dans un premier temps, les vitesses de flammes obtenues pour des constituants des essences sont présentées (*n*-pentane, *n*-hexane, *n*-heptane, *iso*-octane, cyclohexane, méthylcyclohexane, toluène), ainsi que celles de l'éthanol en tant qu'additif potentiel des essences. Dans un second temps, les vitesses de flammes mesurées pour les constituants des carburants Diesel sont exposées (alkylcyclohexanes : éthylcyclohexane et *n*-butylcyclohexane, alkylbenzènes : éthylbenzène, *n*-propylbenzène et *n*-butylbenzène).

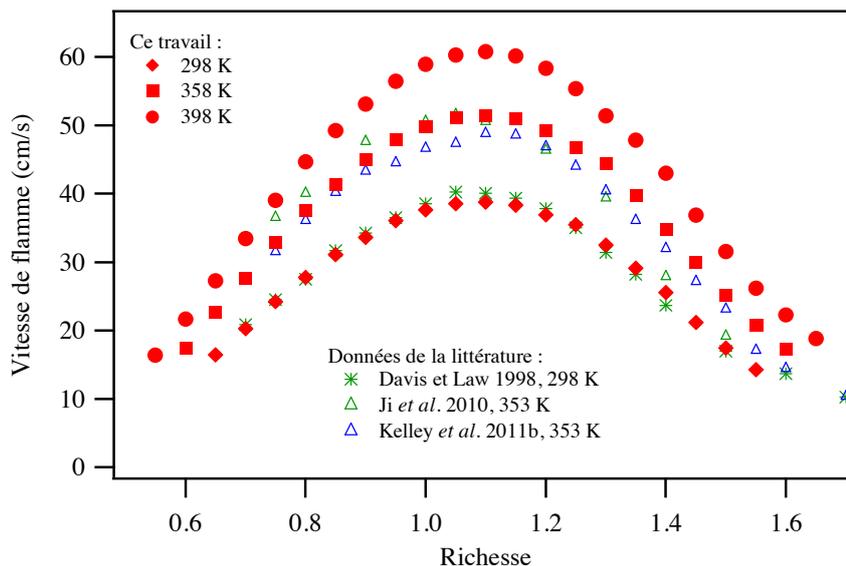
### 4.1.1 Vitesses de flammes des composants des essences

Cette étude concerne en premier lieu la mesure de vitesses de flammes d'espèces représentatives de molécules présentes dans les essences, telles que les *n*-paraffines (*n*-pentane, *n*-hexane et *n*-heptane), les *iso*-paraffines (*iso*-octane), les naphtènes (cyclohexane et méthylcyclohexane), les aromatiques légers (toluène) ou les espèces oxygénées (éthanol) pouvant être utilisées comme additifs.

Dans un second temps, des vitesses de flammes d'essences commerciale et modèle ont pu être mesurées, avec ou sans additif oxygéné, afin de compléter cette étude.

#### 4.1.1.1 Vitesses de flammes de *n*- et d'*iso*-paraffines

Les vitesses de flammes de quatre alcanes liquides ont été étudiées : le ***n*-pentane**, le ***n*-hexane**, le ***n*-heptane** et l'***iso*-octane**. La Figure 4-1 montre les résultats obtenus pour le ***n*-pentane** aux trois températures précédemment mentionnées (298, 358 et 398 K) et à pression atmosphérique.



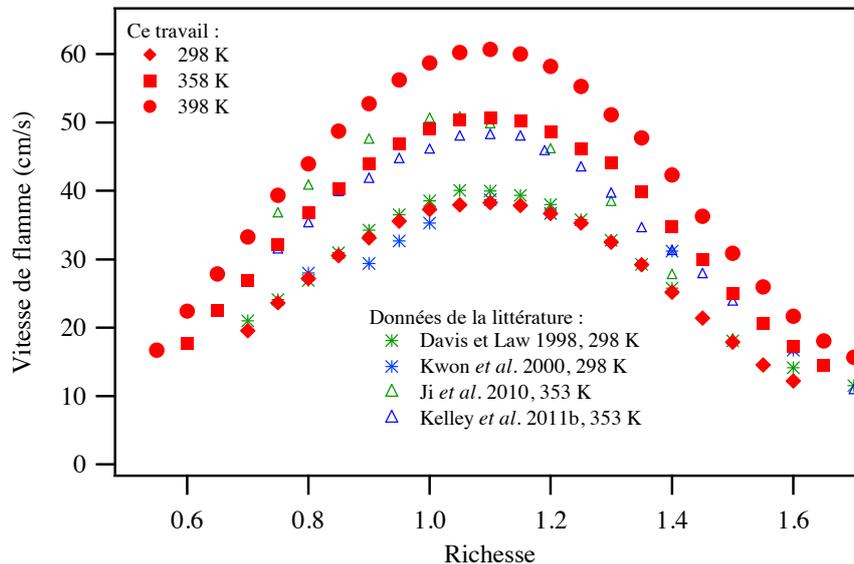
**Figure 4-1 :** Mesure de vitesses de flammes laminaires en fonction de la richesse pour des mélanges *n*-pentane/air à trois températures : 298, 358 et 398 K. Mesures avec la méthode à contre-courant (vert), avec la méthode en bombe (bleu) ou avec le brûleur adiabatique à flamme plate (rouge).

Les vitesses de flammes du *n*-pentane ont été mesurées pour des richesses allant de 0,55 à 1,65, pour la température initiale la plus élevée étant de 398 K. Le maximum est obtenu à richesse 1,1 pour les trois températures étudiées et correspond à une vitesse de flamme d'environ 39 cm/s à 298 K, 51,5 cm/s à 358 K et 61 cm/s à 398 K.

Les vitesses de flammes de cet alcane linéaire avaient déjà été étudiées par Davis et Law en 1998 à une température de 298 K avec la méthode à contre-courant. Ces données sont en bon accord avec les données obtenues lors de cette étude, sauf à une richesse proche de 1,0 où les mesures de Davis et Law sont légèrement plus élevées que celles de ce travail. Cependant, il a été mentionné précédemment que les vitesses de flammes obtenues par la méthode à contre-courant pouvaient être extrapolées à étirement nul de deux manières : par extrapolation linéaire (comme c'est le cas dans l'étude de Davis et Law (1998)) ou par extrapolation non linéaire, cette dernière technique donnant lieu à des résultats plus précis, et à des vitesses légèrement inférieures (cf. Chapitre 1, § 1.2.3). Cette information pourrait expliquer pourquoi les vitesses mesurées par Davis et Law (1998) sont légèrement supérieures à celles de cette étude. Ji *et al.* (2010) et Kelley *et al.* (2011b) ont mesuré les vitesses de flammes du *n*-pentane à 353 K, par la méthode à contre-courant et par la méthode en bombe, respectivement. Il existe un bon accord avec les données de Ji *et al.* (2010) pour une gamme de richesses de 0,95 à 1,1. Leurs vitesses sont plus rapides pour une richesse inférieure à 0,95 et plus lentes pour une richesse supérieure à 1,1, ce qui pourrait s'expliquer par le fait que leurs mesures semblent avoir subi un léger décalage en richesse, leur maximum étant observé à une

richesse de 1,05. L'accord avec les données de Kelley *et al.* (2011b) est bon pour des richesses inférieurs ou égales à 0,9 mais au-delà de cette richesse, les vitesses mesurées par Kelley *et al.* (2011b) sont plus lentes. **Notons que nos mesures sont les premières réalisées avec un brûleur adiabatique dans le cas du *n*-pentane.**

La Figure 4-2 présente les résultats obtenus pour le *n*-hexane aux trois mêmes températures et également à pression atmosphérique.



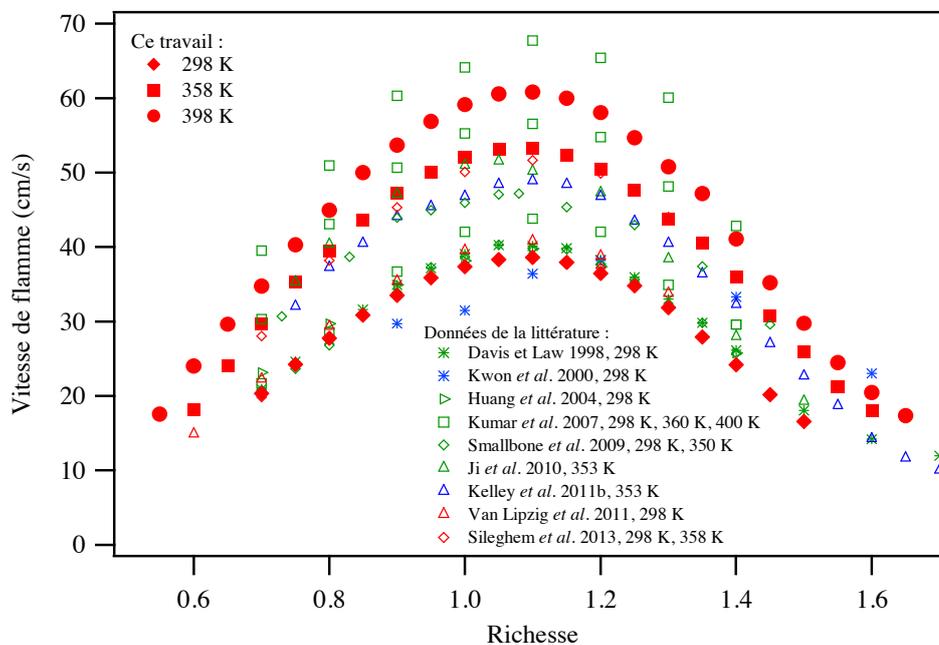
**Figure 4-2 :** Mesure de vitesses de flammes laminaires en fonction de la richesse pour des mélanges *n*-hexane/air à trois températures : 298, 358 et 398 K. Mesures avec la méthode à contre-courant (vert), avec la méthode en bombe (bleu) ou avec le brûleur adiabatique à flamme plate (rouge).

Les vitesses de flammes du *n*-hexane ont été mesurées pour des richesses allant de 0,55 à 1,7 pour une température initiale de 398 K. Le maximum est obtenu à richesse 1,1, comme dans le cas du *n*-pentane, pour les trois températures étudiées avec une vitesse de flamme d'environ 38 cm/s à 298 K, 51 cm/s à 358 K et 61 cm/s à 398 K.

Kwon *et al.* (2000) et Davis et Law (1998) ont également mesuré des vitesses de flammes de *n*-hexane à 298 K par la méthode en bombe et la méthode à contre-courant, respectivement. A nouveau, les vitesses mesurées par Davis et Law (1998) sont en bon accord avec les données de ce travail, sauf pour une gamme de richesses de 0,95 à 1,15 (ce qui pourrait à nouveau s'expliquer de par l'extrapolation linéaire des mesures à étirement nul). Les vitesses obtenues par Kwon *et al.* (2000) sont plus lentes que les deux autres séries de mesures (excepté pour la vitesse de flamme mesurée à richesse 0,8 qui est en bon accord avec cette étude et celle de Davis et Law (1998)). Ji *et al.* (2010) et Kelley *et al.* (2011b) ont aussi réalisé des mesures de vitesses de flammes de *n*-hexane,

mais à 353 K. Les données obtenues par Kelley *et al.* (2011b) sont en bon accord avec les données issues de cette étude jusqu'à une richesse de 0,9. Au-delà de cette valeur, les vitesses obtenues par Kelley *et al.* (2011b) sont plus lentes. Les vitesses obtenues par Ji *et al.* (2010) sont en bon accord avec les données de ce travail aux alentours de la stœchiométrie, mais ils obtiennent des vitesses plus rapides pour des richesses inférieures à 1,0 et plus lentes pour des richesses supérieures à 1,0, ce qui peut s'expliquer de la même manière que dans le cas du *n*-pentane par un décalage en richesse qui expliquerait également la position du maximum de vitesse de flamme entre les richesses 1,0 et 1,05. **Dans le cas du *n*-hexane, nos mesures sont également les premières effectuées à l'aide d'un brûleur adiabatique.**

La Figure 4-3 présente les résultats obtenus pour le *n*-heptane aux trois mêmes températures et également à pression atmosphérique.



**Figure 4-3 :** Mesure de vitesses de flammes laminaires en fonction de la richesse pour des mélanges *n*-heptane/air à trois températures : 298, 358 et 398 K. Mesures avec la méthode à contre-courant (vert), avec la méthode en bombe (bleu) ou avec le brûleur adiabatique à flamme plate (rouge).

Les mesures de vitesses de flammes de *n*-heptane obtenues à 298 K ont été les premières mesures réalisées avec le dispositif expérimental mis en place pour les liquides. Elles ont pu être obtenues pour des richesses comprises entre 0,7 et 1,5 avec un maximum d'environ 38,5 cm/s à richesse 1,1. Ces mesures à 298 K sont en bon accord avec la plupart des données de la littérature, excepté celles de Kumar *et al.* (2007) obtenues avec la méthode à contre-courant qui sont beaucoup plus rapides et celles de Kwon *et al.* (2000) obtenues avec la méthode en bombe qui sont plus lentes et avec un

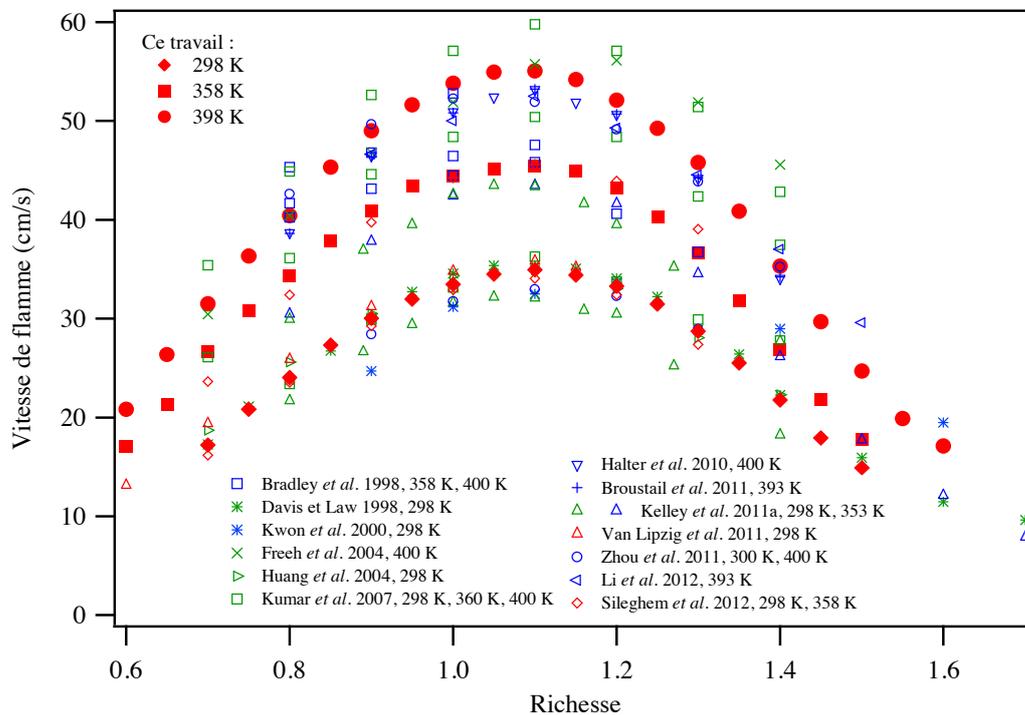
maximum décalé à richesse 1,2. L'accord avec les mesures de Davis et Law (1998) est bon jusqu'à richesse 0,9 mais leurs vitesses sont plus rapides pour des richesses supérieures, comme dans le cas du *n*-pentane et du *n*-hexane. Notons qu'elles présentent un accord satisfaisant avec celles de Van Lipzig *et al.* (2011), réalisées avec un brûleur adiabatique à flamme plate comme dans le cas de ce travail, bien que ces dernières soient un peu plus rapides (d'environ 2 cm/s). Enfin, elles sont en excellent accord avec celles de Sileghem *et al.* (2013), également réalisées avec un brûleur adiabatique à flamme plate, à tel point que les mesures de Sileghem *et al.* (2013) ne sont pas visibles sur la Figure 4-3 car elles sont cachées par celles de cette étude.

A une température initiale de 358 K, les vitesses de flammes de *n*-heptane ont été mesurées pour des richesses entre 0,6 et 1,6 avec un maximum d'environ 53 cm/s à richesse 1,1. A cette température, il existe une déviation plus importante entre les mesures obtenues lors de ce travail et les données disponibles dans la littérature. Notons tout d'abord qu'une seule des séries de mesures de la littérature a été obtenue exactement à la même température que celle de 358 K considérée lors de cette étude [Sileghem *et al.* (2013)]. Ceci n'est cependant pas suffisant pour expliquer pourquoi les mesures de Kumar *et al.* (2007) obtenues à 360 K (seulement 2 K de différence avec cette étude) se situent plusieurs cm/s au-dessus de la série de mesures obtenue lors de ce travail et que les mesures de Smallbone *et al.* (2009) obtenues à 350 K (8 K de différence avec cette étude) avec la méthode à contre-courant, celles de Ji *et al.* (2010) obtenues à 353 K également avec la méthode à contre-courant et celles de Kelley *et al.* (2011b) obtenues à 353 K (5 K de différence avec cette étude) avec la méthode en bombe se situent en-dessous de celles obtenues lors de ce travail. Il existe cependant un bon accord entre les vitesses mesurées dans cette étude et celles de Ji *et al.* (2010) pour des richesses comprises entre 0,75 et 1,0, mais le décalage en richesse de la courbe obtenue par Ji *et al.* (2010) pour le *n*-pentane et le *n*-hexane est également observable pour le *n*-heptane avec un maximum de vitesse de flamme obtenu à une richesse de 1,05. D'autre part, les mesures de Sileghem *et al.* (2013), réalisées avec le même dispositif que celui utilisé lors de ce travail, sont également en bon accord avec celles de cette étude pour une température de 358 K, bien qu'elles soient légèrement inférieures de quelques cm/s.

Enfin, à 398 K, les mesures de vitesses de *n*-heptane ont été réalisées entre les richesses 0,55 et 1,65, avec un maximum d'environ 61 cm/s obtenu à richesse 1,1. Il existe très peu de données dans la littérature à cette température ou à une température avoisinant, c'est pourquoi les données de cette étude n'ont pu être comparées qu'à celles obtenues par Kumar *et al.* (2007) obtenues à 400 K. Comme pour les autres températures, leurs vitesses sont beaucoup plus rapides que celles mesurées lors de ce travail (avec une différence pouvant aller jusqu'à presque 10 cm/s à richesse 1,3 par exemple). Il semblerait en effet que les mesures de Kumar *et al.* (2007) soient surestimées, quelle

que soit la température d'étude, en comparaison des mesures obtenues lors de cette étude ou de celles obtenues par d'autres études issues de la littérature.

La Figure 4-4 présente les résultats obtenus pour l'*iso*-octane aux trois mêmes températures et également à pression atmosphérique.



**Figure 4-4 :** Mesure de vitesses de flammes laminaires en fonction de la richesse pour des mélanges iso-octane/air à trois températures : 298, 358 et 398 K. Mesures avec la méthode à contre-courant (vert), avec la méthode en bombe (bleu) ou avec le brûleur adiabatique à flamme plate (rouge).

Les mesures de vitesses de flammes obtenues dans le cas de l'*iso*-octane couvrent une large gamme de richesses (entre 0,6 et 1,6 pour la température initiale la plus haute de 398 K) et chaque maximum est observé à richesse 1,1 avec des valeurs d'environ 35 cm/s à 298 K, 45,5 cm/s à 358 K et 55 cm/s à 398 K.

Les données issues de la littérature sont encore beaucoup plus abondantes que dans le cas du *n*-heptane, en particulier à 398 K, température pour laquelle nous manquons d'éléments de comparaison avec le *n*-heptane. De manière générale, les résultats que nous avons obtenus sont en bon accord avec la littérature, en particulier à 298 K, température à laquelle les mesures obtenues lors de ce travail sont proches de celles de Davis et Law (1998), de Huang *et al.* (2004) et de Kumar *et al.* (2007) obtenues avec la méthode à contre-courant, mais aussi de celles de Van Lipzig *et al.* (2011) et de Sileghem *et al.* (2013) réalisées avec le même type de brûleur que celui de cette étude (moins

de 1 cm/s de différence pour le maximum à richesse 1,1). Par contre, les données de Kwon *et al.* (2000) et de Zhou *et al.* (2011) obtenues avec la méthode en bombe sont plus basses, de même que celles de Kelley *et al.* (2011a) obtenues avec la méthode à contre-courant (2 à 3 cm/s de différence pour le maximum à richesse 1,1 par exemple).

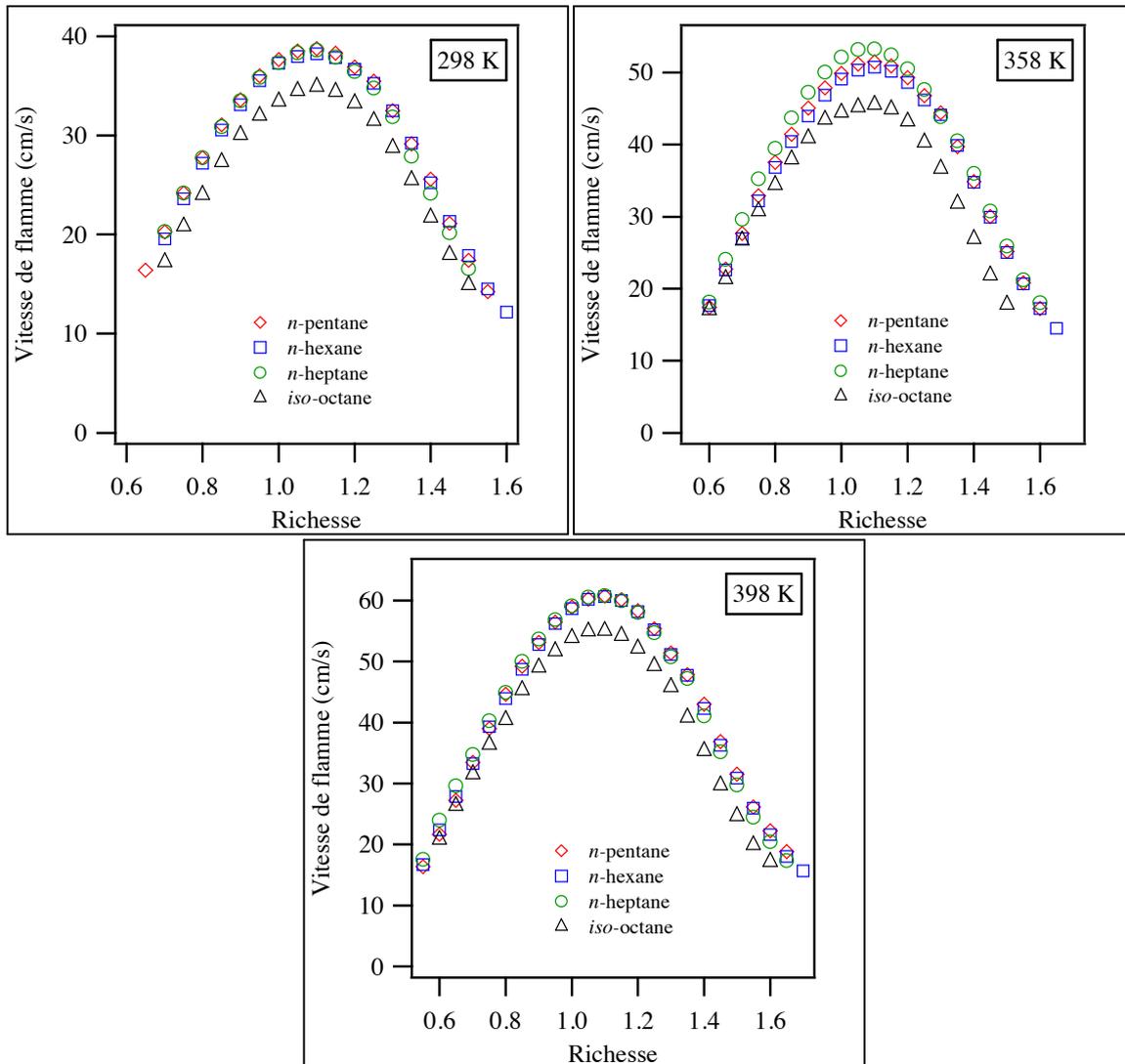
Pour une température initiale de 358 K, la dispersion des mesures est plus importante. Les vitesses de flammes d'*iso*-octane mesurées lors de cette étude sont quasiment identiques à certaines de celles mesurées par Bradley *et al.* en 1998 (pour les richesses 1,0, 1,1 et 1,3). Par contre, les vitesses mesurées par Kumar *et al.* (2007) sont beaucoup plus rapides (jusqu'à presque 6 cm/s de différence) tandis que celles mesurées par Kelley *et al.* (2011a) suivant deux méthodes (méthode en bombe et méthode à contre-courant) sont plus lentes de quelques cm/s. Les mesures obtenues par Sileghem *et al.* (2013) avec un brûleur adiabatique à flamme plate sont en très bon accord avec celles mesurées lors de ce travail.

Enfin, à 398 K, il existe également une importante dispersion des mesures, les vitesses mesurées par la méthode en bombe [Bradley *et al.* (1998) ; Halter *et al.* (2010) ; Broustail *et al.* (2011) ; Zhou *et al.* (2011) ; Li *et al.* (2012)] étant en général plus lentes et celles mesurées par la méthode à contre-courant [Freeh *et al.* (2004) ; Kumar *et al.* (2007)] étant souvent plus élevées. Notons cependant que les mesures de Freeh *et al.* (2004) semblent avoir subi un décalage en richesse, leur maximum de vitesse de flamme étant observé pour une richesse de 1,2.

Un tableau des valeurs expérimentales obtenues pour les vitesses de flammes de ces alcanes liquides est disponible en Annexe 4.1.

Afin de compléter l'étude de ces alcanes, la Figure 4-5 offre une comparaison des vitesses de flammes de ces quatre alcanes précédemment étudiés.

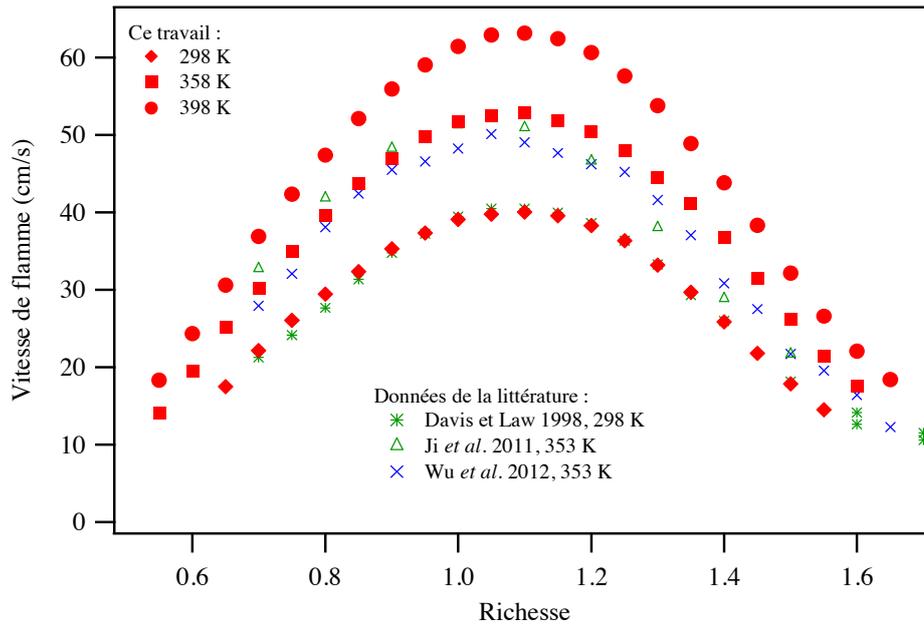
Il apparaît que les vitesses de flammes de *n*-pentane, *n*-hexane et *n*-heptane sont très proches les unes des autres ce qui est particulièrement visible à 298 et 398 K (avec des différences inférieures à 1 cm/s). Cependant, à 358 K, les vitesses de flammes du *n*-pentane et du *n*-hexane sont toujours proches, mais celles du *n*-heptane sont 2 à 3 cm/s plus rapides entre les richesses 0,7 et 1,2, cette observation étant surprenante car il n'y a pas de raison que le comportement du *n*-heptane par rapport au *n*-pentane et au *n*-hexane soit différent à cette température. Quant à l'*iso*-octane, ses vitesses de flammes sont beaucoup plus lentes que celles des *n*-alcanes, à savoir jusqu'à 6 cm/s plus lentes.



**Figure 4-5 :** Mesure de vitesses de flammes laminaires en fonction de la richesse pour des mélanges alcane/air à trois températures : 298 K, 358 K et 398 K.

#### 4.1.1.2 Vitesses de flammes de naphènes

Les naphènes ou cycloalcanes étudiés sont le **cyclohexane** et le **méthylcyclohexane**. Leurs vitesses de flammes ont été mesurées aux trois mêmes températures que les composés précédents, à savoir 298, 358 et 398 K. La Figure 4-6 présente les vitesses de flammes de **cyclohexane** en fonction de la richesse pour ces trois températures précédemment mentionnées et à pression atmosphérique.



**Figure 4-6 :** Mesure de vitesses de flammes laminaires en fonction de la richesse pour des mélanges cyclohexane/air à trois températures : 298, 358 et 398 K. Mesures avec la méthode à contre-courant (vert), avec la méthode en bombe (bleu) ou avec le brûleur adiabatique à flamme plate (rouge).

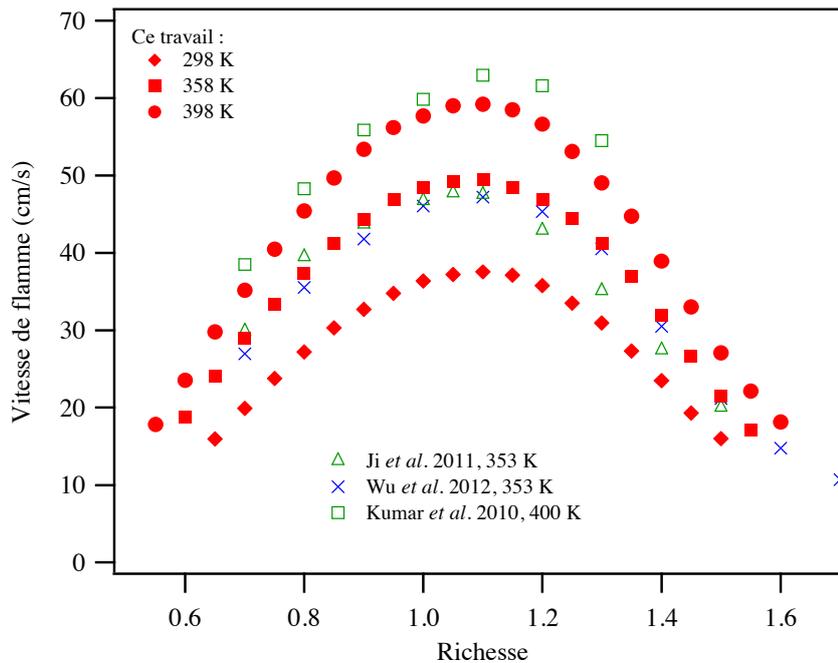
Les mesures de vitesses de flammes de cyclohexane ont été réalisées pour des richesses comprises entre 0,55 et 1,65 pour la température initiale maximale de 398 K. Quelle que soit la température, le maximum est observé à richesse 1,1 avec une vitesse de flamme de 40 cm/s à 298 K, 53 cm/s à 358 K et 63 cm/s à 398 K.

Les résultats obtenus à 298 K sont en très bon accord avec ceux de Davis et Law (1998) obtenus avec la méthode à contre-courant. Leurs mesures sont cependant légèrement plus basses entre les richesses 0,7 et 0,9 (jusqu'à 2 cm/s de différence).

Les vitesses mesurées à 358 K sont plus rapides que celles de Wu *et al.* (2012) mesurées à 353 K par la méthode en bombe (avec jusqu'à 6 cm/s de différence à richesse 1,4 par exemple). Elles sont plus proches de celles de Ji *et al.* (2011) mesurées à 353 K avec la méthode à contre-courant, en particulier aux alentours de la stœchiométrie, mais cependant plus lentes avant une richesse de 1,0 et plus rapides après.

A 398 K, il n'existe a priori pas de données disponibles dans la littérature permettant de comparer les résultats de cette étude à d'autres mesures.

La Figure 4-7 montre les résultats obtenus pour le **méthylcyclohexane** aux trois mêmes températures et à pression atmosphérique.



**Figure 4-7 :** Mesure de vitesses de flammes laminaires en fonction de la richesse pour des mélanges méthylcyclohexane/air à trois températures : 298, 358 et 398 K. Mesures avec la méthode à contre-courant (vert), avec la méthode en bombe (bleu) ou avec le brûleur adiabatique à flamme plate (rouge).

Les vitesses de flammes de méthylcyclohexane ont pu être mesurées sur une large gamme de richesses, entre 0,55 et 1,6. Comme dans le cas du cyclohexane, les vitesses maximales ont été observées à richesse 1,1 avec les valeurs suivantes : 37,5 cm/s à 298 K, 49,5 cm/s à 358 K et 59 cm/s à 398 K.

Il ne semble pas y avoir de données disponibles dans la littérature à 298 K pour les comparer aux mesures de cette étude.

A 358 K, les vitesses mesurées par Ji *et al.* (2011) avec la méthode à contre-courant sont en bon accord avec celles de ce travail entre les richesses 0,7 et 0,9 mais plus lentes au-delà de 0,9. D'autre part, les vitesses mesurées par Wu *et al.* (2012) avec la méthode en bombe sont en bon accord avec celles de cette étude à partir de la richesse 1,3 mais plus lentes pour les richesses inférieures à 1,3.

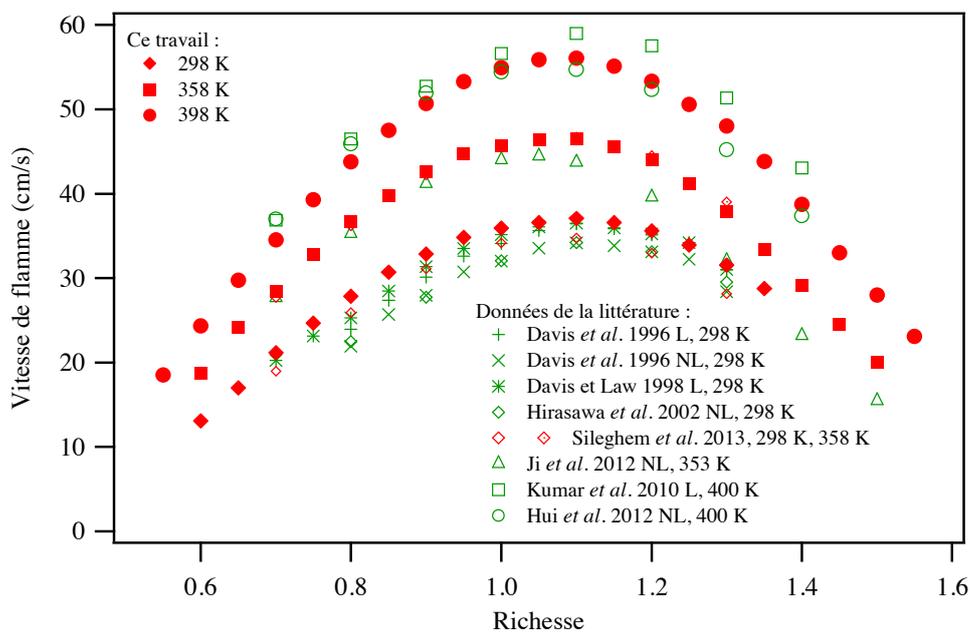
Enfin, pour une température initiale de 398 K, les données de cette étude sont bien en-dessous de celles de Kumar *et al.* (2010) obtenues avec la méthode à contre-courant. Notons que la même constatation a pu être faite pour quelques autres composés tels que le *n*-heptane et l'*iso*-octane (cf. § 4.1.1.1).

**Par ailleurs, il est à noter qu'il s'agit des premières mesures avec un brûleur adiabatique pour ces deux naphthènes.**

Un tableau des valeurs expérimentales obtenues pour les vitesses de flammes de cyclohexane et de méthylcyclohexane est disponible en Annexe 4.1.

#### 4.1.1.3 Vitesses de flammes de toluène

Le **toluène** a été étudié aux trois mêmes températures que précédemment, à savoir 298, 358 et 398 K, également à pression atmosphérique. La Figure 4-8 présente les mesures de vitesses de flammes réalisées avec le toluène.



**Figure 4-8 :** Mesure de vitesses de flammes laminaires en fonction de la richesse pour des mélanges toluène/air à trois températures : 298, 358 et 398 K. Mesures avec la méthode à contre-courant (vert) ou avec le brûleur adiabatique à flamme plate (rouge). L = Extrapolation Linéaire ; NL = Extrapolation Non Linéaire.

Notons qu'à 298 K, il n'a pas été possible de mesurer des vitesses de flammes de toluène au-delà d'une richesse 1,35 du fait de la pression de vapeur saturante de ce composé aromatique qui est assez faible, ce qui pourrait occasionner une condensation partielle du composé dans la ligne pour des richesses plus élevées (cf. Chapitre 2, § 2.4).

Les vitesses de flammes de toluène ont pu être mesurées sur une large gamme de richesses aux autres températures (entre 0,55 et 1,55 à 398 K par exemple). A chacune des températures, le maximum de vitesse a été observé à richesse 1,1 et correspond à une vitesse de 37 cm/s à 298 K, 46,5 cm/s à 358 K et 56 cm/s à 398 K.

Pour une température initiale de 298 K, les résultats de cette étude sont en bon accord avec ceux de Davis *et al.* (1996) et Davis et Law (1998), réalisées avec la méthode à contre-courant avec une extrapolation linéaire des mesures à étirement nul (cf. Chapitre 1, § 1.2.3). D'autres vitesses issues de la littérature obtenues également par la méthode à contre-courant mais cette fois avec une extrapolation non linéaire des mesures [Davis *et al.* (1996) ; Hirasawa *et al.* (2002)] sont plus lentes que celles obtenues lors de ce travail. Enfin, les mesures obtenues par Sileghem *et al.* (2013) avec un brûleur adiabatique à flamme plate sont plus lentes de quelques cm/s que celles obtenues lors de cette étude.

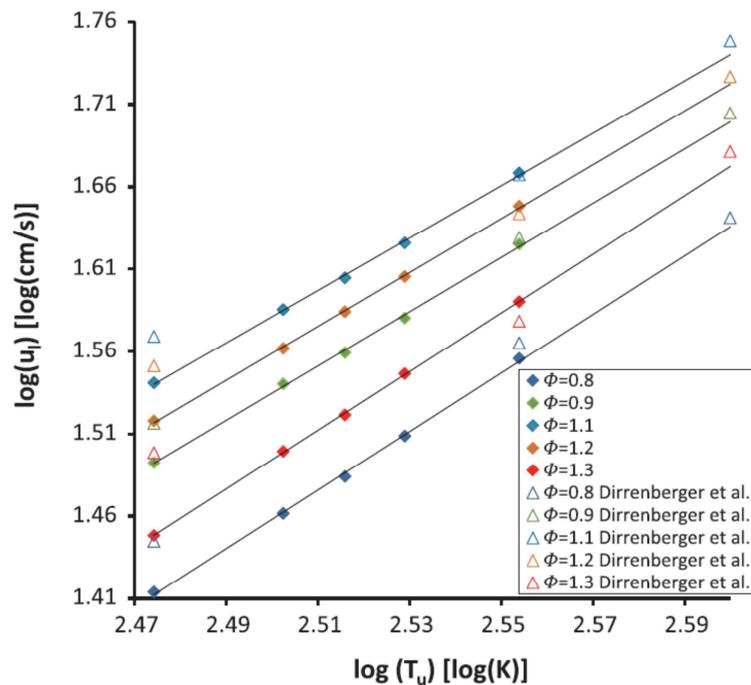
A 358 K, les résultats de ce travail sont en bon accord avec ceux de Ji *et al.* (2012) obtenus par la méthode à contre-courant avec extrapolation non linéaire entre les richesses 0,7 et 0,9 mais leurs vitesses sont plus lentes au-delà d'une richesse de 0,9. A cette température, les vitesses mesurées par Sileghem *et al.* (2013) sont en très bon accord avec celles mesurées lors de cette étude, avec le même dispositif.

A 398 K, les vitesses mesurées par Kumar *et al.* (2010) par la méthode à contre-courant avec extrapolation linéaire sont plus rapides que celles mesurées lors de cette étude (jusqu'à environ 4 cm/s de différence), de la même manière que pour le *n*-heptane, l'*iso*-octane ou le méthylcyclohexane (cf. § 4.1.1.1 et 4.1.1.2). Les vitesses mesurées par Hui *et al.* (2012), obtenues par la méthode à contre-courant avec extrapolation non linéaire, sont proches de celles mesurées au cours de cette étude aux alentours de la stœchiométrie, mais plus rapides pour des richesses inférieures à 1,0 et plus lentes pour des richesses supérieures à 1,0.

Notons que dans le cas du toluène (comme déjà mentionné dans le cas des *n*-alcane, cf. § 4.1.1.1), les mesures de vitesses de flammes obtenues par extrapolation non linéaire semblent être moins élevées que celles obtenues par extrapolation linéaire, comme en atteste en particulier les résultats obtenus par Davis *et al.* (1996), qui témoignent d'une différence de 2 cm/s en moyenne entre les deux types de mesures. La même tendance a été observée dans le cas de mesures de vitesses de flammes de benzène [Davis *et al.* (1996)]. Cependant, bien que les mesures de vitesses de flammes de toluène obtenues par Hirasawa *et al.* (2002) par extrapolation non linéaire soient plus élevées que celles obtenues par Davis et Law (1998), la tendance inverse est observée dans le cas de mesures de vitesses de flammes de *n*-butane aux alentours de la stœchiométrie (cf. Chapitre 3, § 1.3.1.1).

Un tableau des valeurs expérimentales obtenues pour les vitesses de flammes de toluène est disponible en Annexe 4.1.

Notons que les mesures de vitesses de flammes de toluène de Sileghem *et al.* (2013) sont en bon accord avec celles de cette étude pour une température initiale de 358 K, mais inférieures pour une température initiale de 298 K. Cette constatation peut sembler étonnante et c'est pourquoi Sileghem *et al.* (2013) ont comparé leurs données à celles de cette étude, et ont représenté les vitesses de flammes de toluène en fonction de la température. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 4-9.

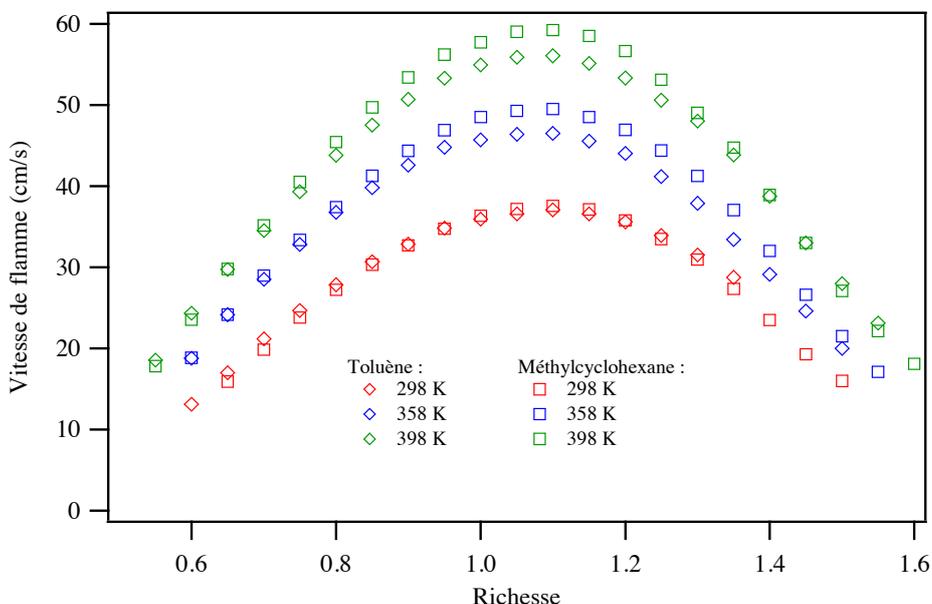


**Figure 4-9 :** Mesure de vitesses de flammes laminaires en fonction de la température pour des mélanges toluène/air à pression atmosphérique et à cinq richesses : 0,8, 0,9, 1,1, 1,2 et 1,3 (échelle log-log). Losanges : mesures de Sileghem *et al.* (2013); Triangles : mesures de cette étude; Lignes : corrélation linéaire des mesures de Sileghem *et al.* (2013). Figure d'après Sileghem *et al.* (2013).

Les données de la Figure 4-9 montrent que les mesures de vitesses de flammes de toluène réalisées lors de cette étude suivent la même tendance que celles de Sileghem *et al.* (2013) à 358 et 398 K mais s'en éloignent en effet à 298 K. Il semblerait donc que les vitesses de flammes de toluène mesurées à 298 K lors de ce travail soient trop élevées par rapport aux mesures réalisées aux autres températures. Cela expliquerait pourquoi les mesures de vitesses de flammes de toluène réalisées à 298 K lors de cette étude sont légèrement supérieures à celles de Davis et Law (1998) alors qu'elles sont en général inférieures aux leurs. Cette déviation n'est pas si surprenante dans la mesure où il est à noter que les résultats obtenus à 298 K n'ont pas été mesurés avec exactement les mêmes débitmètres qu'à 358 et 398 K : en effet, à 298 K, le débit d'oxygène a été régulé avec le RDM O<sub>2</sub> 28 nL/min et non le RDM O<sub>2</sub> 3 nL/min utilisé habituellement. En effet, le RDM O<sub>2</sub> 3 nL/min ne suffisait

pas pour les vitesses de flammes les plus élevées et le RDM utilisé pour le complément n'était pas encore disponible à l'époque où les premières expériences avec le toluène avaient été menées. La courbe obtenue pour le toluène à 298 K ne semblait pas présenter de décalage en richesse qui aurait pu apparaître dans le cas d'une mauvaise régulation du débit d'oxygène. Il semblerait pourtant que la précision du RDM O<sub>2</sub> 28 nL/min n'ait pas été suffisante pour réaliser ces mesures et ait conduit à une légère déviation des vitesses obtenues, éventuellement en rendant le rapport entre l'oxygène et l'azote imprécis, un léger excès d'oxygène par rapport à l'azote pouvant entraîner une légère augmentation de la vitesse de flamme.

Sur la Figure 4-10, les mesures de vitesses de flammes obtenues avec le toluène sont comparées à celles obtenues avec le méthylcyclohexane. Le toluène possède un cycle benzénique avec un groupe méthyle comme seule ramification tandis que le méthylcyclohexane est constitué d'un noyau naphténiqne sur lequel est rattaché un groupe méthyle.



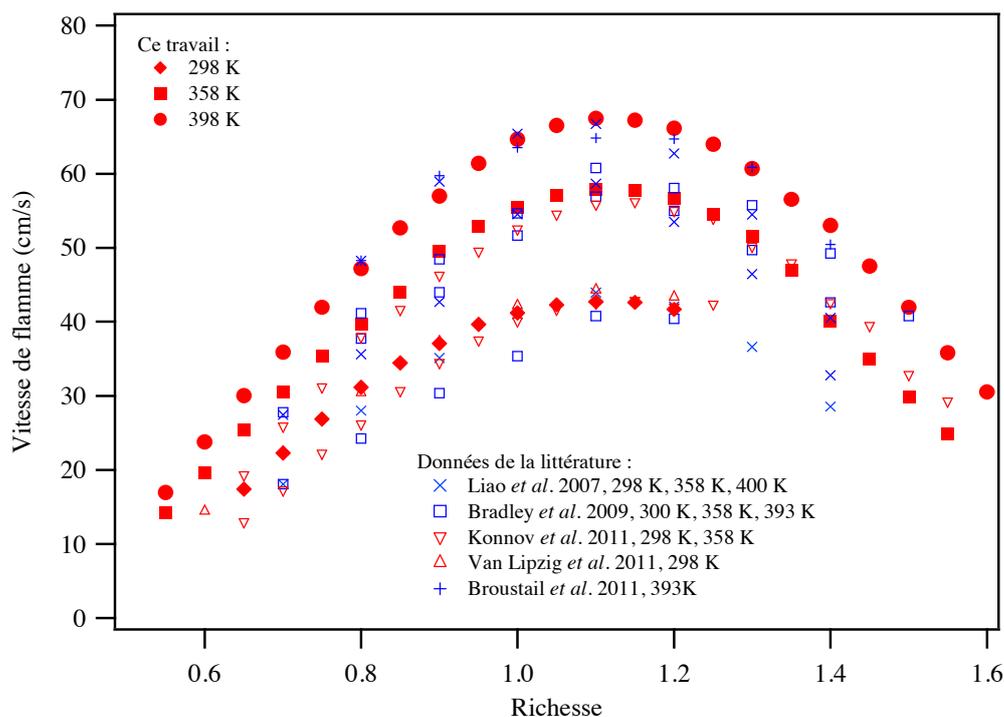
**Figure 4-10 :** Mesure de vitesses de flammes laminaires en fonction de la richesse pour des mélanges toluène/air et méthylcyclohexane/air à trois températures : 298, 358 et 398 K.

D'après la Figure 4-10, les mesures de vitesses de flammes de toluène et de méthylcyclohexane sont très proches, en particulier à une température initiale de 298 K. Notons cependant que, comme précédemment mentionné, les vitesses de flammes de toluène mesurées à 298 K seraient un peu trop élevées. A 358 et 398 K, les mesures de vitesses sont proches pour des mélanges pauvres (jusqu'à une richesse de 0,8) ou riches (à partir d'une richesse de 1,3 pour une température de 398 K) mais les vitesses de flammes de méthylcyclohexane sont plus rapides lorsqu'on s'approche de la stœchiométrie, la différence pouvant aller jusqu'à un peu plus de 3 cm/s aux alentours du maximum à 398 K.

#### 4.1.1.4 Vitesses de flammes d'additifs oxygénés : l'éthanol

Les problèmes atmosphériques actuels ont conduit à un intérêt croissant pour les biocarburants qui pourraient compléter ou même remplacer les carburants d'origine pétrolière, en particulier le bioéthanol dans le cas des essences [Agarwal (2007)].

Des mesures de vitesses de flammes d'éthanol ont été réalisées aux trois températures d'étude définies (298, 358 et 398 K) et à pression atmosphérique. La Figure 4-11 présente les résultats obtenus, en comparaison avec des données récentes de la littérature.



**Figure 4-11 :** Mesure de vitesses de flammes laminaires en fonction de la richesse pour des mélanges éthanol/air à trois températures : 298, 358 et 398 K. Mesures avec la méthode en bombe (bleu) ou avec le brûleur adiabatique à flamme plate (rouge).

Les mesures de vitesses de flammes d'éthanol ont pu être réalisées sur une large gamme de richesses, entre 0,55 et 1,6 à 398 K, mais elles ont été limitées à richesse 1,2 à 298 K du fait de la pression de vapeur saturante de l'éthanol, trop basse à température ambiante et pression atmosphérique (cf. Chapitre 2, § 2.4). Le maximum est observé à richesse 1,1 aux trois températures, avec des vitesses d'environ 43 cm/s à 298 K, 58 cm/s à 358 K et 67,5 cm/s à 398 K.

Pour une température initiale de 298 K, les résultats sont en très bon accord avec ceux de Van Lipzig *et al.* (2011) obtenus avec la même méthode que celle utilisée lors de ce travail, bien que

les vitesses de Van Lipzig *et al.* (2011) soient un peu plus rapides entre les richesses 1,0 et 1,2 (moins de 2 cm/s de différence). A l'inverse, les vitesses mesurées par Konnov *et al.* (2011), également avec la même méthode, sont en bon accord avec celles de cette étude entre les richesses 1,0 et 1,2 mais sont plus lentes pour des richesses inférieures à 1,0 (jusqu'à 4,5 cm/s de différence à richesse 0,65 par exemple). Cependant, les auteurs avaient mentionné l'utilisation d'un thermocouple défectueux lors de la réalisation de ces mesures, ce qui pourrait expliquer cette différence. Les mesures obtenues par la méthode en bombe [Liao *et al.* (2007) ; Bradley *et al.* (2009)] sont plus basses que celles de ce travail sauf entre les richesses 1,1 et 1,2 dans le cas de Liao *et al.* (2007).

A 358 K, les résultats de Konnov *et al.* (2011) sont à nouveau plus bas que ceux obtenus lors de ce travail jusqu'à une richesse de 1,3, puis plus élevés pour des richesses supérieures à 1,3. Les autres mesures réalisées à cette température ont été obtenues par la méthode en bombe [Liao *et al.* (2007) ; Bradley *et al.* (2009)] et donnent des vitesses inférieures à celles mesurées lors de cette étude, sauf à richesse 1,1 dans le cas de Liao *et al.* (2007) qui obtiennent une vitesse très proche de celle obtenue au maximum lors de ce travail (moins de 1 cm/s de différence).

Enfin, à 398 K, les vitesses mesurées par Liao *et al.* (2007) et Broustail *et al.* (2011) sont plus rapides que celles mesurées lors de cette étude jusqu'à richesse 1,0 puis plus lentes après richesse 1,0. Les données obtenues par Bradley *et al.* (2009) à 393 K sont en complet désaccord avec les données de cette étude, au point de se rapprocher des résultats obtenus à 358 K entre richesse 0,8 et richesse 1,2.

Un tableau des valeurs expérimentales obtenues pour les vitesses de flammes d'éthanol est disponible en Annexe 4.1.

Notons que dans le cas de l'éthanol, comme pour la plupart des autres liquides, des instabilités peuvent être observées pour des richesses élevées (supérieures à 1,6). Des vaguelettes ou des cellules peuvent ainsi apparaître, comme l'illustre la Figure 4-12.



**Figure 4-12** : Photos des instabilités pouvant apparaître lors de mesures de vitesses de flammes de composés liquides pour des richesses supérieures à 1,6. Cas de l'éthanol.

#### 4.1.1.5 Vitesses de flammes d'essences commerciale et modèle

Plusieurs études concernent des mélanges binaires de *n*-heptane et d'*iso*-octane, appelés mélanges PRF (Primary Reference Fuels) [Bradley *et al.* (1998) ; Huang *et al.* (2004) ; Jerzembeck *et al.* (2009) ; Van Lipzig *et al.* (2011)] et quelques études ont été menées pour mesurer des vitesses de flammes d'essences commerciales [Zhao *et al.* (2003) ; Jerzembeck *et al.* (2009) ; Tian *et al.* (2010) ; Sileghem *et al.* (2012) ; Sileghem *et al.* (2013)]. Rappelons que les mélanges PRF sont des mélanges de *n*-heptane et d'*iso*-octane en différentes proportions constituant un modèle pour les essences (cf. Chapitre 1, § 1.3.2.4). Jerzembeck *et al.* (2009) ont montré que les propriétés de vitesses de flammes d'une essence commerciale pouvaient être représentées de manière satisfaisante par un mélange PRF avec un indice d'octane recherche (RON) de 87. Il a été précisé dans le chapitre 1 (cf. § 1.3.2.4) que l'indice d'octane d'un mélange PRF est égal au pourcentage en volume d'*iso*-octane dans le mélange. Cependant, bien que l'accord soit très bon pour des mélanges pauvres, des déviations sont observées pour des mélanges stœchiométriques et des mélanges riches. Dans le cadre de cette étude, une essence commerciale a été représentée par une essence modèle constituée d'un mélange ternaire (un mélange PRF incluant du toluène, c'est-à-dire un mélange TRF ou Toluene Reference Fuel [Sileghem *et al.* (2013)]) afin de déterminer si l'utilisation d'un tel mélange pourrait mieux reproduire la vitesse de flamme d'une essence commerciale [Dirrenberger *et al.* (2014)].

Les vitesses de flammes d'une **essence commerciale TAE 7000** et d'une **essence modèle** (un mélange *n*-heptane, *iso*-octane, toluène) d'indices d'octane recherche proches ont donc été mesurées à 358 K et pression atmosphérique. Dans la mesure où l'éthanol est un additif de plus en plus important pour les essences, la deuxième partie de cette étude a porté sur l'influence de l'ajout d'éthanol à hauteur de 15% en volume sur les propriétés de vitesse de flamme de ces deux carburants. Toutes les essences ont été fournies par IFP Energies Nouvelles. Quelques articles présentent des résultats concernant un mélange alcane lourd (*iso*-octane)-éthanol [Gülde (1984b) ; Broustail *et al.* (2011) ; Broustail *et al.* (2013) ; Varea *et al.* (2013)], mais à notre connaissance, aucun article ne traite de mesures de vitesses de flammes d'un mélange d'éthanol avec une essence commerciale ou une essence modèle.

Le Tableau 4-1 donne les propriétés chimiques de chacune des essences étudiées ainsi que la composition de l'essence modèle. L'essence modèle ne contient aucun produit oxygéné tandis qu'il en existe en très petite quantité dans l'essence commerciale. Les températures d'ébullition des quatre essences se situent toutes entre 360 et 380 K. Notons que les RON des essences sans ajout d'éthanol sont inférieurs à 100 tandis que les essences auxquelles est ajouté de l'éthanol possèdent

un RON supérieur à 100. Les essences contenant de l'éthanol sont ainsi plus résistantes à l'auto-inflammation.

**Tableau 4-1** : Propriétés chimiques des quatre essences étudiées.

Essence	Essence commerciale TAE 7000	Essence modèle	TAE 7000 + 15% EtOH (vol)	Essence modèle + 15% EtOH (vol)
Poids moléculaire (g/mol)	95,0095	100,729	81,3059	85,1887
Formule chimique $C_xH_yO_z$	$C_{6,76}H_{12,48}O_{0,08}$	$C_{7,34}H_{12,43}O_{0,00}$	$C_{5,43}H_{10,67}O_{0,33}$	$C_{5,82}H_{10,61}O_{0,28}$
Température d'ébullition normale (K)	363,52	378,34	360,14	370,69
RON estimé	94,3	98,1	101,5	104,3

Essence modèle (%vol) = iC8 42,9% ; nC7 13,7% ; tol 43,4%

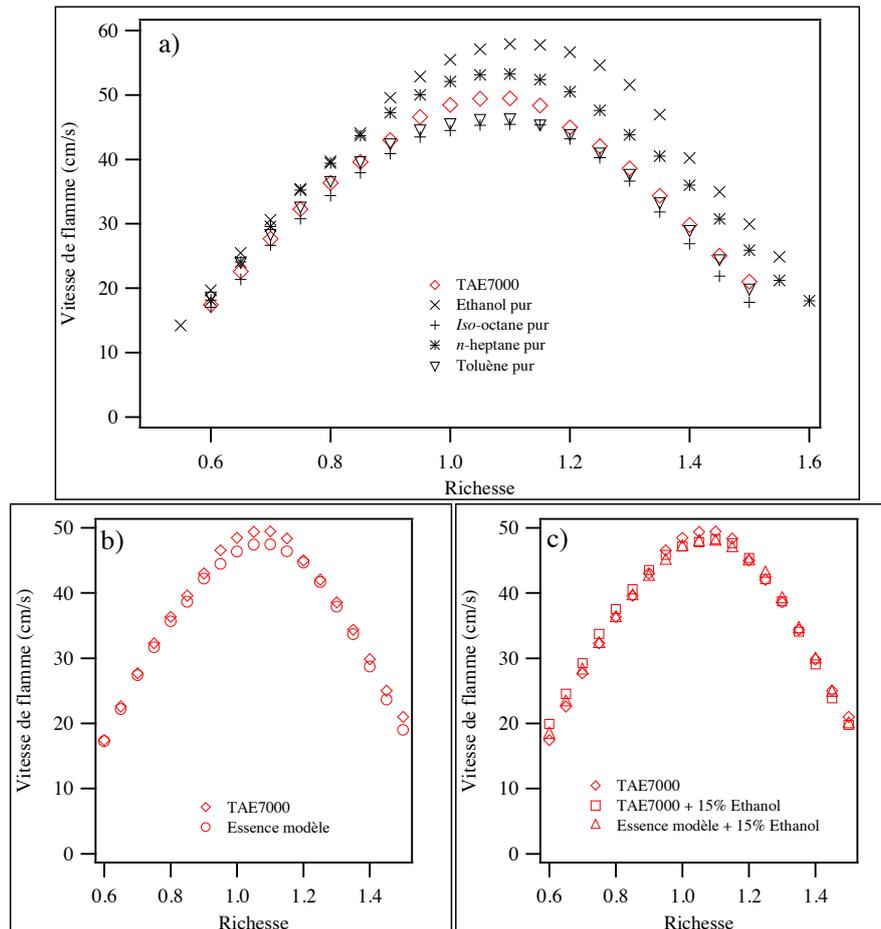
La Figure 4-13 présente les résultats obtenus pour les deux essences, commerciale (TAE 7000) et modèle, avec ou sans ajout d'éthanol, en comparaison avec les quatre produits purs constituant les mélanges (*n*-heptane, *iso*-octane, toluène et éthanol).

L'éthanol est le composé dont la vitesse de flamme est la plus élevée, tandis que l'*iso*-octane et le toluène ont les vitesses de flammes les plus basses. Ces deux derniers composés, dont les RON sont élevés, ont des vitesses de flammes très proches. Les vitesses de flammes obtenues pour le *n*-heptane se situent entre celles de l'éthanol, de l'*iso*-octane et du toluène.

Les vitesses de flammes des essences étudiées ont pu être mesurées entre les richesses 0,6 et 1,5 à 358 K, et donnent des valeurs vraiment très proches les unes des autres. Seules les vitesses de flamme de l'essence commerciale sans ajout d'éthanol sont légèrement plus élevées aux alentours de la stœchiométrie. Pour les trois autres essences, le maximum est obtenu à richesse 1,1 avec une vitesse proche de 48 cm/s.

D'une part l'essence modèle semble bien représenter l'essence commerciale TAE 7000 du point de vue de la vitesse de flamme (cf. Figure 4-13b), d'autre part l'ajout d'éthanol ne semble avoir que peu d'influence sur la vitesse de flamme de l'essence (cf. Figure 4-13c), tout en augmentant son indice d'octane.

Un tableau des valeurs expérimentales obtenues pour les vitesses de flammes des essences est disponible en Annexe 4.1.



**Figure 4-13 :** Mesure de vitesses de flammes laminaires en fonction de la richesse pour des mélanges essence/air à 358 K. a) Comparaison entre l'essence commerciale et les produits purs ; b) Comparaison entre l'essence commerciale et l'essence modèle ; c) Etude de l'effet de l'ajout d'éthanol.

## 4.1.2 Vitesses de flammes des composants des carburants Diesel

L'étude des composés des carburants Diesel est consacrée à la mesure de vitesses de flammes d'espèces représentant deux des trois classes de molécules citées précédemment (cf. Chapitre 1, § 1.3.2.2) : les alkylcyclohexanes et les alkylbenzènes.

### 4.1.2.1 Vitesses de flammes des alkylcyclohexanes

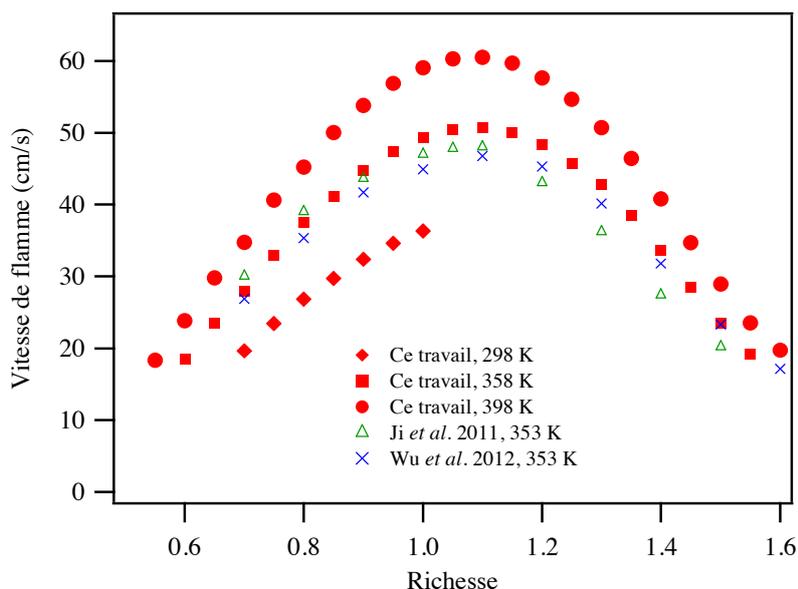
Les vitesses de flammes de deux **alkylcyclohexanes** ont pu être mesurées : celles de l'**éthylcyclohexane** et du **n-butylcyclohexane**. Ce sont les premières mesures réalisées avec un **brûleur adiabatique à flamme plate pour ces composés**. Du fait de leur pression de vapeur saturante relativement basse qui aurait pu occasionner une condensation partielle du composé dans la ligne, les mesures de vitesses de flammes d'éthylcyclohexane ont été limitées à des richesses

inférieures ou égales à 1,0 pour une température initiale de 298 K (cf. Chapitre 2, § 2.4), tandis que pour la même raison, celles du *n*-butylcyclohexane n'ont pas pu être obtenues à 298 K et ont été limitées à richesse 0,8 pour une température de 358 K.

La Figure 4-14 montre les résultats obtenus pour les mesures de vitesses de flammes d'**éthylcyclohexane** à trois températures : 298, 358 et 398 K. Ces résultats sont comparés à ceux de Ji *et al.* (2011) obtenus avec la méthode à contre-courant et à ceux de Wu *et al.* (2012) obtenus avec la méthode en bombe à 353 K.

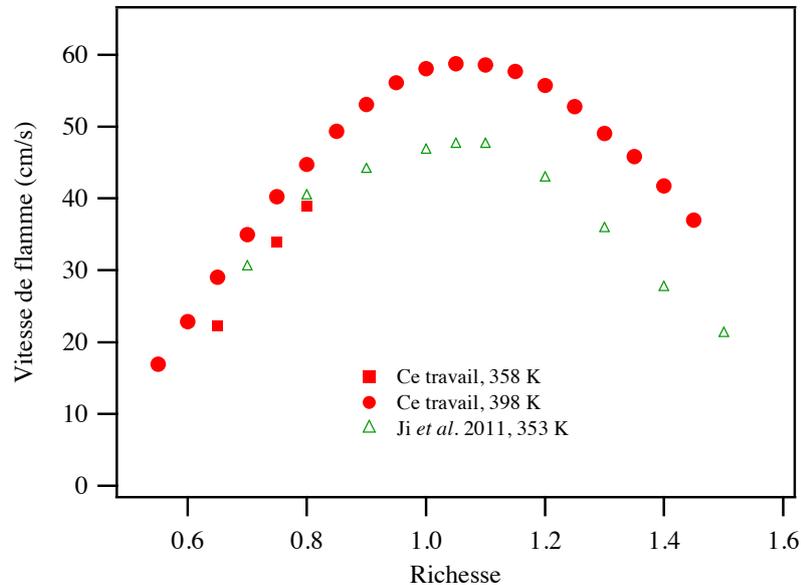
Les vitesses ont été mesurées pour des gammes de richesses de 0,7 à 1,0 à 298 K, de 0,6 à 1,55 à 358 K et de 0,55 à 1,6 à 398 K. Le maximum est observé à richesse 1,1 et est proche de 51 cm/s à 358 K et de 60,5 cm/s à 398 K.

Les vitesses mesurées par Ji *et al.* (2011) sont proches de celles mesurées lors de ce travail pour des richesses inférieures à 0,9 mais plus lentes pour des richesses supérieures à 0,9 (la différence peut atteindre 6 cm/s). La tendance inverse est observée avec les données de Wu *et al.* (2012). L'accord est plutôt bon pour des richesses supérieures à 1,3 tandis que les vitesses sont plus lentes que celles mesurées lors de ce travail pour des richesses inférieures à 1,3 (la différence pouvant atteindre 4 cm/s).



**Figure 4-14 :** Mesure de vitesses de flammes laminaires en fonction de la richesse pour des mélanges éthylcyclohexane/air à trois températures : 298, 358 et 398 K. Mesures avec la méthode à contre-courant (vert), avec la méthode en bombe (bleu) ou avec le brûleur adiabatique à flamme plate (rouge).

La Figure 4-15 montre les résultats obtenus pour les mesures de vitesses de flammes de ***n*-butylcyclohexane** à deux températures : 358 et 398 K. Ces résultats sont comparés à ceux de Ji *et al.* (2011) obtenus avec la méthode à contre-courant à 353 K.



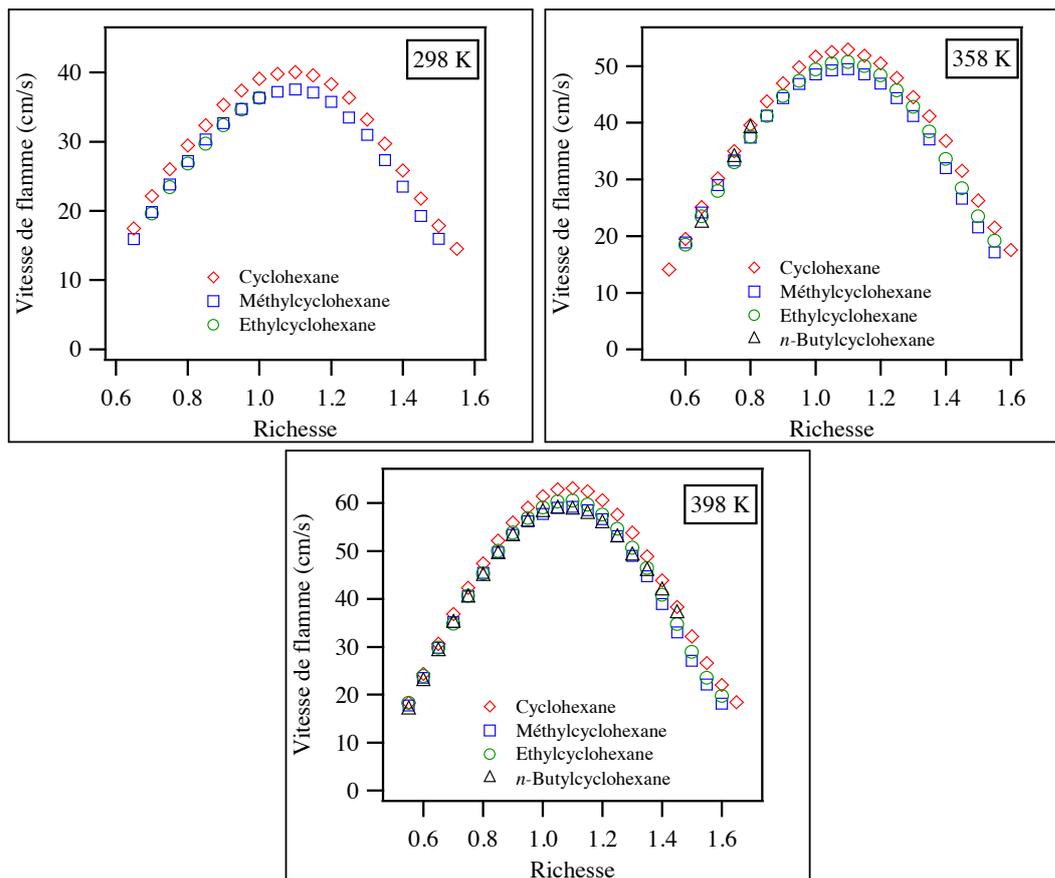
**Figure 4-15 :** Mesure de vitesses de flammes laminaires en fonction de la richesse pour des mélanges *n*-butylcyclohexane/air à deux températures : 358 et 398 K. Mesures avec la méthode à contre-courant (vert) ou avec le brûleur adiabatique à flamme plate (rouge).

Pour une température initiale de 358 K, il n'a été possible d'obtenir que quelques mesures de vitesses de flammes de *n*-butylcyclohexane entre les richesses 0,65 et 0,8. A 398 K, les mesures ont pu être réalisées entre les richesses 0,55 et 1,45, avec un maximum d'environ 59 cm/s à richesse 1,05.

Contrairement à cette étude, il a été possible pour Ji *et al.* (2011) d'obtenir des mesures de vitesses de flammes pour une large gamme de richesses, à savoir entre 0,7 et 1,5 à 353 K. Il existe cependant un bon accord entre leurs données et celles de cette première étude en brûleur adiabatique pour des richesses entre 0,65 et 0,8.

Un tableau des valeurs expérimentales obtenues pour les vitesses de flammes d'alkylcyclohexanes est disponible en Annexe 4.1.

Afin de comparer les résultats obtenus pour ces deux **alkylcyclohexanes** entre eux et avec ceux obtenus pour le cyclohexane et le méthylcyclohexane (cf. § 4.1.1.2), la Figure 4-16 montre les mesures de vitesses de flammes obtenues pour ces quatre composés aux trois températures précédemment mentionnées : 298, 358 et 398 K.



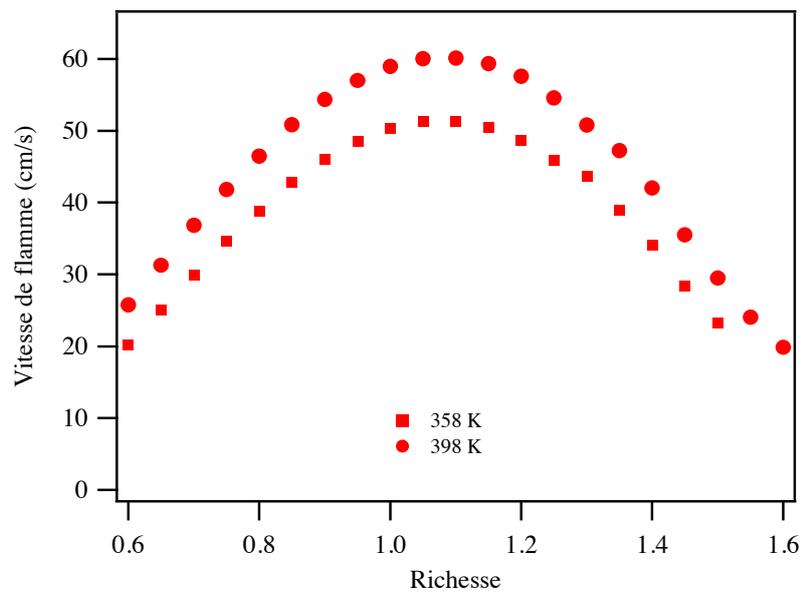
**Figure 4-16** : Mesure de vitesses de flammes laminaires en fonction de la richesse pour des mélanges alkylcyclohexane/air à trois températures : 298, 358 et 398 K.

De manière générale, et ce quelle que soit la température initiale fixée, les alkylcyclohexanes (méthylcyclohexane, éthylcyclohexane et *n*-butylcyclohexane) présentent des vitesses de flammes plus lentes que celles du cyclohexane. Leurs vitesses de flammes sont relativement proches, en particulier pour des mélanges pauvres, jusqu'à une richesse de 1,1.

#### 4.1.2.2 Vitesses de flammes des alkylbenzènes

Les vitesses de flammes de trois alkylbenzènes ont été mesurées : celles de l'**éthylbenzène**, du ***n*-propylbenzène** et du ***n*-butylbenzène**. Jusqu'à présent, **aucune mesure de vitesse de flamme n'avait été réalisée avec un brûleur adiabatique à flamme plate pour ces trois composés**. Dans le cadre de ce travail, ces mesures ont pu être obtenues avec ce dispositif et être comparées avec celles obtenues par d'autres méthodes de mesures de vitesses de flammes. Du fait de leur pression de vapeur saturante relativement basse, les mesures de vitesses de flammes de ces hydrocarbures n'ont pu être mesurées que pour des températures de 358 et 398 K, et pour une gamme de richesses souvent limitée (cf. Chapitre 2, § 2.4).

La Figure 4-17 présente les résultats obtenus pour les mesures de vitesses de flammes d'éthylbenzène.

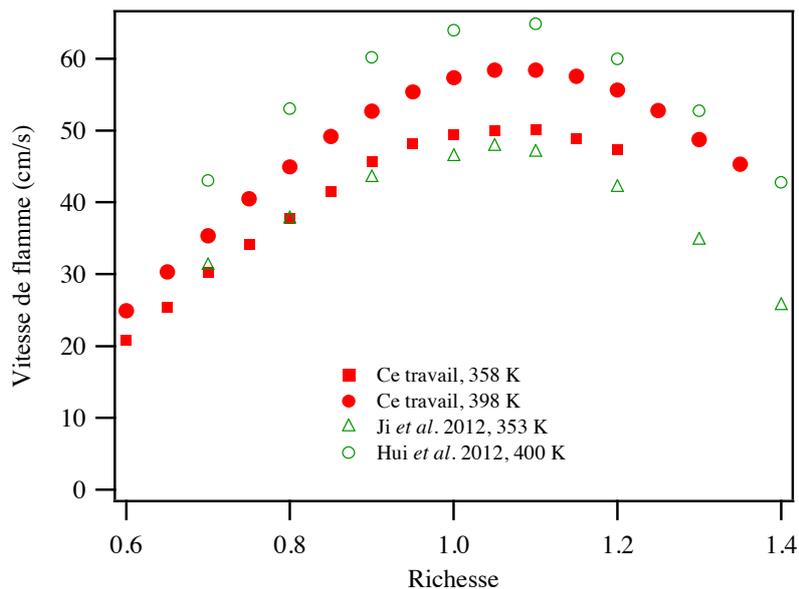


**Figure 4-17** : Mesure de vitesses de flammes laminaires en fonction de la richesse pour des mélanges éthylbenzène/air à deux températures : 358 et 398 K.

Les mesures obtenues avec l'éthylbenzène couvrent une large gamme de richesses, de 0,6 à 1,5 pour une température initiale de 358 K, et jusqu'à 1,6 pour une température initiale de 398 K. Pour chacune des deux températures, le maximum ne se situe pas clairement à richesse 1,1 mais plutôt entre 1,05 et 1,1. Il est d'environ 51 cm/s à 358 K et d'environ 60 cm/s à 398 K. **A notre connaissance, il n'existe pas de résultats disponibles dans la littérature et obtenus dans des conditions similaires pouvant être comparés à ceux présentés sur la Figure 4-17.**

La Figure 4-18 montre les mesures de vitesses de flammes réalisées avec le *n*-propylbenzène aux deux mêmes températures, en comparaison avec quelques données de la littérature.

Comme dans le cas de l'éthylbenzène, le maximum obtenu pour les vitesses de flammes de *n*-propylbenzène ne se situe pas réellement à richesse 1,1 mais entre 1,05 et 1,1. Il est d'environ 50 cm/s à 358 K et d'environ 58,5 cm/s à 398 K. Notons que du fait de la basse pression de vapeur saturante du *n*-propylbenzène, il n'a pas été possible d'obtenir des mesures de vitesses de flammes au-delà d'une richesse 1,2 à 358 K et 1,35 à 398 K, sous peine de risquer une condensation du produit dans la ligne.



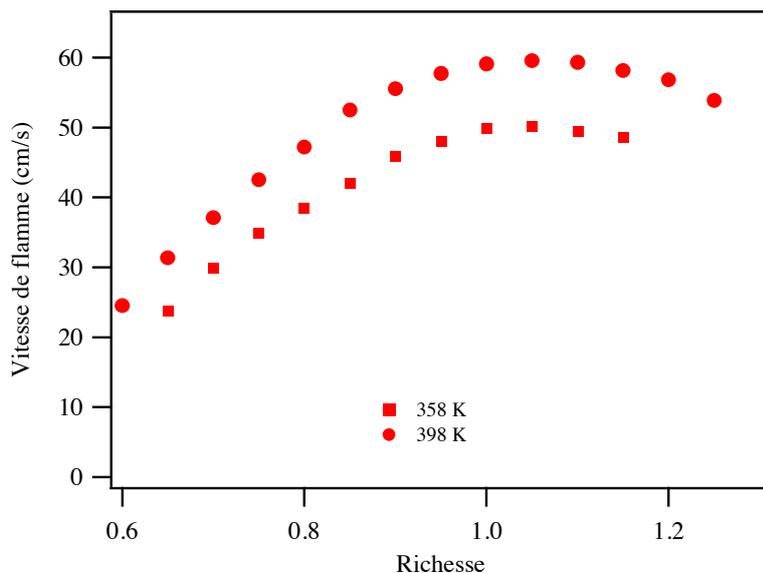
**Figure 4-18** : Mesure de vitesses de flammes laminaires en fonction de la richesse pour des mélanges *n*-propylbenzène/air à deux températures : 358 et 398 K. Mesures avec la méthode à contre-courant (vert) ou avec le brûleur adiabatique à flamme plate (rouge).

Les données issues de la littérature ont été obtenues avec la méthode à contre-courant [Ji *et al.* (2012) ; Hui *et al.* (2012)]. Les mesures réalisées par Ji *et al.* (2012) sont en bon accord avec celles réalisées lors de cette étude pour des richesses en-dessous de 0,8. Au-delà d'une richesse 0,8, les mesures de vitesses de flammes de Ji *et al.* (2012) sont plus faibles que celles obtenues lors de ce travail (de plus de 2 cm/s). Les données publiées par Hui *et al.* (2012) obtenues à 400 K sont beaucoup plus élevées que celles obtenues lors de cette étude à 398 K, particulièrement à des richesses inférieures à 1,1 (l'écart peut atteindre 8 cm/s). Les différences observées entre ces quelques séries de données suggèrent que d'autres études expérimentales pourraient s'avérer utiles afin de confirmer les valeurs de vitesses de flammes obtenues pour le *n*-propylbenzène.

Enfin, la Figure 4-19 montre des mesures de vitesses de flammes réalisées avec le *n*-butylbenzène.

Les mesures obtenues avec le *n*-butylbenzène couvrent une gamme de richesses plus limitée que pour les deux alkylbenzènes précédents, c'est-à-dire de 0,65 à 1,15 pour une température initiale de 358 K, et de 0,55 à 1,25 pour une température initiale de 398 K. La limitation aux richesses de 1,15 et 1,25 à 358 et 398 K respectivement est à nouveau due à la faible pression de vapeur saturante du composé pouvant induire une condensation dans la ligne au-delà de ces richesses, comme dans le cas du *n*-propylbenzène. Comme pour les deux alkylbenzènes précédents, le maximum ne se situe pas clairement à richesse 1,1 mais plutôt entre 1,05 et 1,1. Il est d'environ 50 cm/s à 358 K et d'environ 59,5 cm/s à 398 K. **A notre connaissance, il n'existe pas de résultats disponibles dans la**

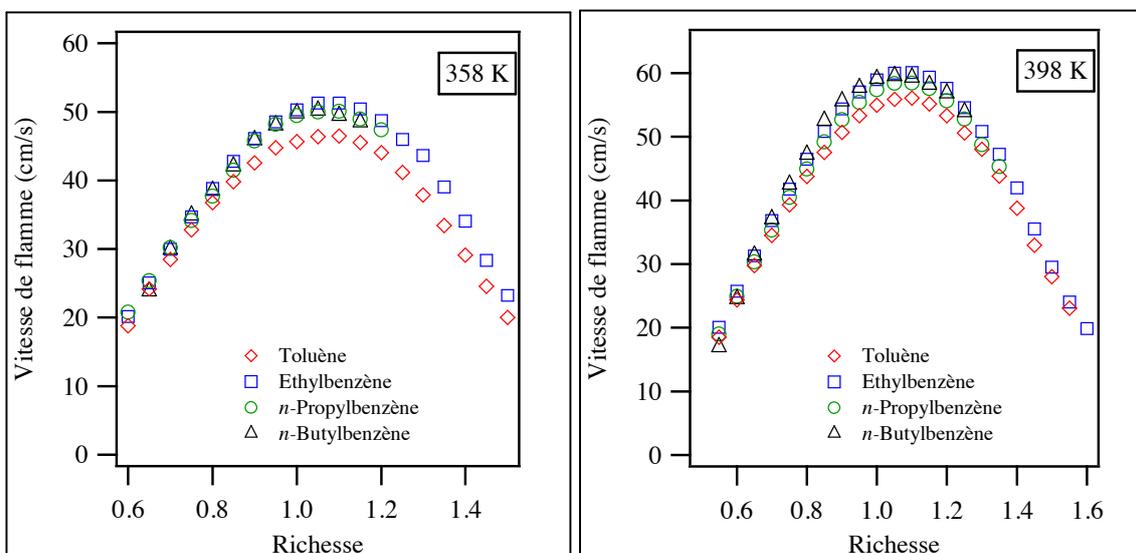
littérature et obtenus dans des conditions similaires pouvant être comparés à ceux présentés sur la Figure 4-19.



**Figure 4-19** : Mesure de vitesses de flammes laminaires en fonction de la richesse pour des mélanges *n*-butylbenzène/air à deux températures : 358 et 398 K.

Un tableau des valeurs expérimentales obtenues pour les vitesses de flammes d'alkylbenzènes est disponible en Annexe 4.1.

Afin de comparer les résultats obtenus pour ces trois **alkylbenzènes** entre eux et avec le toluène, la Figure 4-20 montre les mesures de vitesses de flammes obtenues pour ces quatre composés aux deux températures précédemment mentionnées : 358 et 398 K.

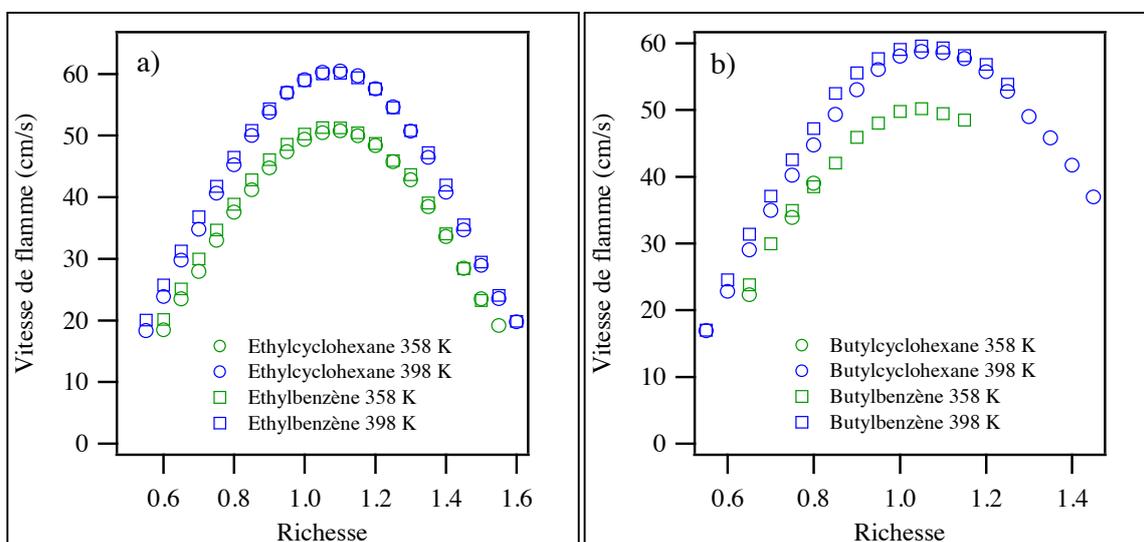


**Figure 4-20** : Mesure de vitesses de flammes laminaires en fonction de la richesse pour des mélanges alkylbenzène/air à deux températures : 358 et 398 K.

Les profils de vitesses de flammes des trois alkylbenzènes étudiés (éthyl-, propyl- et butylbenzène) sont relativement proches, en particulier pour une température initiale de 358 K et pour des richesses inférieures à 1,0. A partir de la stœchiométrie, les valeurs de vitesses de flammes de l'éthylbenzène se situent légèrement au-dessus de celles des autres alkylbenzènes, ce qui est davantage visible à 358 K. Le profil de vitesses de flammes du toluène se situe en-dessous de celui des autres alkylbenzènes, avec une différence pouvant aller jusqu'à 5 cm/s entre le toluène et l'éthylbenzène par exemple pour une température de 358 K. Pour une température de 398 K, cette tendance est toujours observée mais est cependant moins marquée, en particulier lorsqu'on s'éloigne de la stœchiométrie.

#### 4.1.2.3 Comparaison entre alkylcyclohexanes et alkylbenzènes

La Figure 4-21a présente une comparaison entre les mesures de vitesses de flammes d'éthylbenzène et celles d'éthylcyclohexane et la Figure 4-21b entre celles de *n*-butylbenzène et celles de *n*-butylcyclohexane, à deux températures : 358 et 398 K.



**Figure 4-21** : Comparaison entre les vitesses de flammes laminaires en fonction de la richesse : a) de mélanges éthylbenzène/air et éthylcyclohexane/air ; b) de mélanges *n*-butylbenzène/air et *n*-butylcyclohexane/air à deux températures : 358 et 398 K.

Il apparaît que dans chacun des cas présentés, les deux espèces (alkylbenzène et alkylcyclohexane) ont des vitesses de flammes très proches, sauf pour les richesses les plus basses où l'alkylcyclohexane possède des vitesses de flammes légèrement inférieures à celles de l'alkylbenzène.

## 4.2 Simulations

Les mesures de vitesses de flammes des carburants étudiés dans ce travail ont été comparées aux résultats de simulation obtenus grâce à des modèles cinétiques détaillés disponibles dans la littérature ou générés avec le logiciel EXGAS [Warth *et al.* (1998) ; Buda *et al.* (2005)]. Comme précédemment évoqué dans le chapitre 3 (cf. § 3.3), ce logiciel a été développé afin de générer automatiquement des modèles cinétiques détaillés pour l'oxydation en phase gazeuse et la combustion des principaux hydrocarbures constituant les essences, les carburants Diesel et les biocarburants (alcane [Buda *et al.* (2005) ; Biet *et al.* (2008)], alcène [Touchard *et al.* (2005)]) et composés oxygénés tels que les esters méthyliques [Glaude *et al.* (2010)]. Les simulations ont été réalisées en utilisant le code PREMIX du pack de logiciels Chemkin [Kee *et al.* (1993)] ainsi que le logiciel Chemkin Pro. Les options de diffusion multi-composants et de diffusion thermique ont été prises en compte.

Dans l'ensemble de ce paragraphe, et sur le même principe que les mécanismes détaillés dans le chapitre 3, les mécanismes réactionnels fournis par EXGAS sont constitués de trois parties : **une base de réactions C<sub>0</sub>-C<sub>2</sub>**, incluant toutes les réactions qui impliquent des radicaux ou des molécules de moins de trois atomes de carbone, **un mécanisme primaire détaillé**, où les seuls réactifs moléculaires considérés sont les composés organiques de départ et l'oxygène et **un mécanisme secondaire semi-globalisé**, contenant des réactions qui consomment les produits moléculaires du mécanisme primaire qui ne réagissent pas dans la base de réactions.

Les données thermodynamiques et les propriétés de transport ont été obtenues exactement de la même façon que dans le cas des composés gazeux à température ambiante (cf. Chapitre 3, § 3.3).

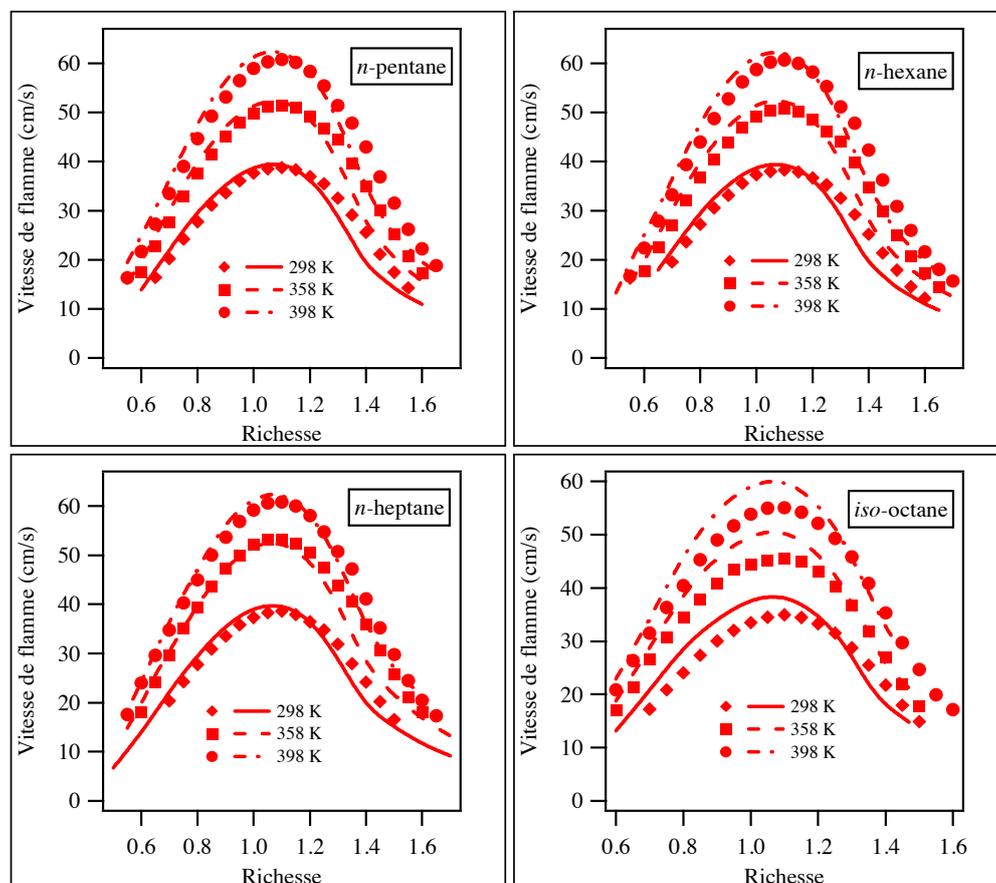
### 4.2.1 Modélisation des vitesses de flammes des essences et de leurs constituants

Les vitesses de flammes de constituants des essences ont été modélisées à l'aide de mécanismes détaillés pour les molécules préalablement étudiées expérimentalement : *n*- et *iso*-paraffines (*n*-pentane, *n*-hexane, *n*-heptane et *iso*-octane), naphènes (cyclohexane et méthylcyclohexane), composé aromatique léger (toluène), et additif oxygéné (éthanol). Le comportement de l'essence modèle étudiée expérimentalement a également été modélisé.

#### 4.2.1.1 Modélisation des vitesses de flammes de *n*- et d'*iso*-paraffines

Les vitesses de flammes de *n*-pentane et de *n*-hexane ont été modélisées avec deux modèles générés spécialement pour cette étude à l'aide du logiciel EXGAS. Afin de réduire la taille des modèles, seule la chimie de haute température a été considérée, la chimie de basse température n'intervenant pas dans le cas des flammes (cf. Chapitre 1, § 1.1.2). Les modèles pour l'oxydation à haute température du *n*-pentane et du *n*-hexane sont constitués de 112 et 94 espèces, impliquées dans 984 et 825 réactions, respectivement. De la même manière que pour le *n*-pentane et le *n*-hexane, les vitesses de flammes du *n*-heptane et de l'*iso*-octane ont été simulées grâce à un modèle pour mélange *n*-heptane/*iso*-octane généré automatiquement par EXGAS. Ce modèle est constitué de 190 espèces impliquées dans 1620 réactions.

Notons que les critères de convergence de grille « GRAD » et « CURV » ont été fixés à 0,1 et 0,1 dans le cas des simulations réalisées pour ces quatre alcanes avec Chemkin II (tandis qu'ils étaient de 0,2 et 0,5 dans le cas des hydrocarbures gazeux, cf. Chapitre 3, § 3.3).



**Figure 4-22** : Vitesses de flammes laminaires de 4 alcanes en fonction de la richesse et à trois températures (298, 358 et 398 K) : *n*-pentane, *n*-hexane, *n*-heptane et *iso*-octane. Comparaison entre résultats expérimentaux et données simulées. Points : expériences ; Lignes : simulations.

La Figure 4-22 présente les résultats modélisés en comparaison des résultats expérimentaux pour les quatre alcanes étudiés : *n*-pentane, *n*-hexane, *n*-heptane et *iso*-octane. Dans chacun des cas, l'accord entre simulations et expériences est satisfaisant, bien que les vitesses de flammes soient sous-estimées pour des richesses supérieures à 1,3 (la tendance est un peu plus marquée et observable dès richesse 1,2 dans le cas de l'*iso*-octane). Dans le cas de l'*iso*-octane, les vitesses de flammes simulées surestiment les données expérimentales pour des richesses inférieures à 1,2, la différence pouvant aller jusqu'à 5 cm/s.

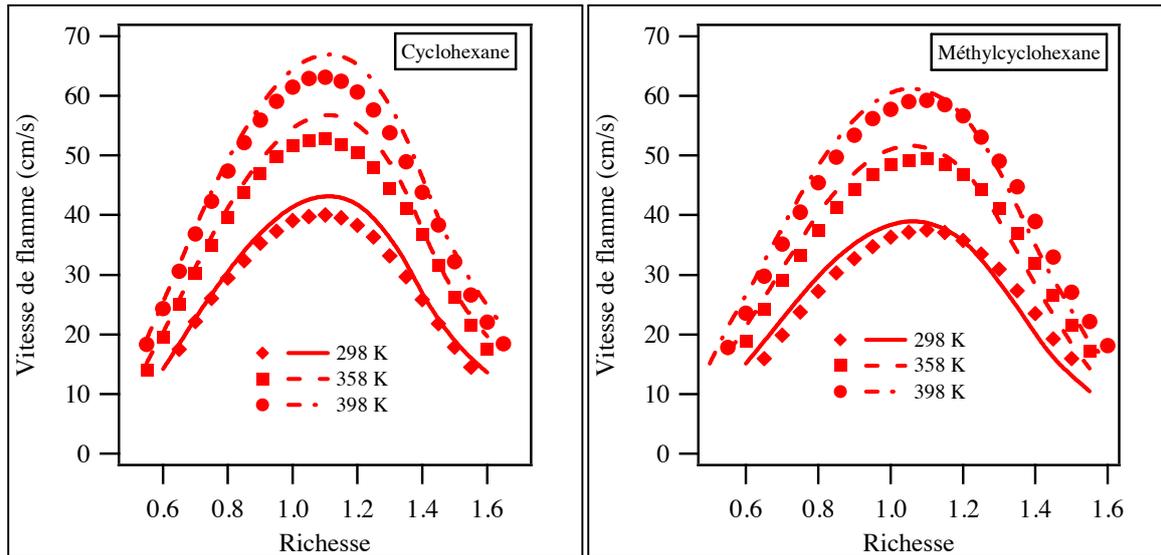
#### 4.2.1.2 Modélisation des vitesses de flammes de naphènes

Les vitesses de flammes de cyclohexane ont été modélisées en utilisant un modèle cinétique détaillé développé par Serinyel *et al.* (2013). Ce modèle a été développé à l'aide du logiciel EXGAS pour la génération des réactions des espèces linéaires obtenues à partir de la décomposition du cyclohexane, en ajoutant les réactions spécifiques manquantes pour les espèces cycliques. Il est basé sur les travaux de Buda *et al.* (2006) et de Sirjean *et al.* (2009b), et contient 196 espèces impliquées dans 1220 réactions.

Les vitesses de flammes du méthylcyclohexane ont été modélisées en utilisant le modèle cinétique détaillé JetSurf 2.0 [Wang *et al.* (2010)]. Ce modèle tient compte de la chimie de combustion à haute température des *n*-alcanes jusqu'au *n*-dodécane, du cyclohexane, et des cyclohexanes monoalkylés jusqu'au *n*-butylcyclohexane. Afin de réduire la taille du modèle, les réactions et les espèces non nécessaires à la modélisation de l'oxydation du méthylcyclohexane à haute température ont été mises de côté.

Notons que les simulations de ces deux cycloalcanes ont été réalisées à l'aide du logiciel Chemkin Pro et non Chemkin II, et que les critères « GRAD » et « CURV » ont été fixés à  $10^{-2}$  et  $10^{-2}$ .

La Figure 4-23 présente les vitesses de flammes modélisées des deux cycloalcanes précédemment évoqués en comparaison avec les résultats expérimentaux obtenus. L'accord entre données simulées et données expérimentales est très satisfaisant, en particulier dans le cas du méthylcyclohexane. En ce qui concerne les vitesses de flammes du cyclohexane, elles sont légèrement surestimées aux alentours du maximum, entre les richesses 1,0 et 1,3.



**Figure 4-23** : Vitesses de flammes laminaires de 2 cycloalcanes en fonction de la richesse et à trois températures (298, 358 et 398 K) : cyclohexane et méthylcyclohexane. Comparaison entre résultats expérimentaux et données simulées. Points : expériences ; Lignes : simulations.

#### 4.2.1.3 Modélisation des vitesses de flammes de toluène

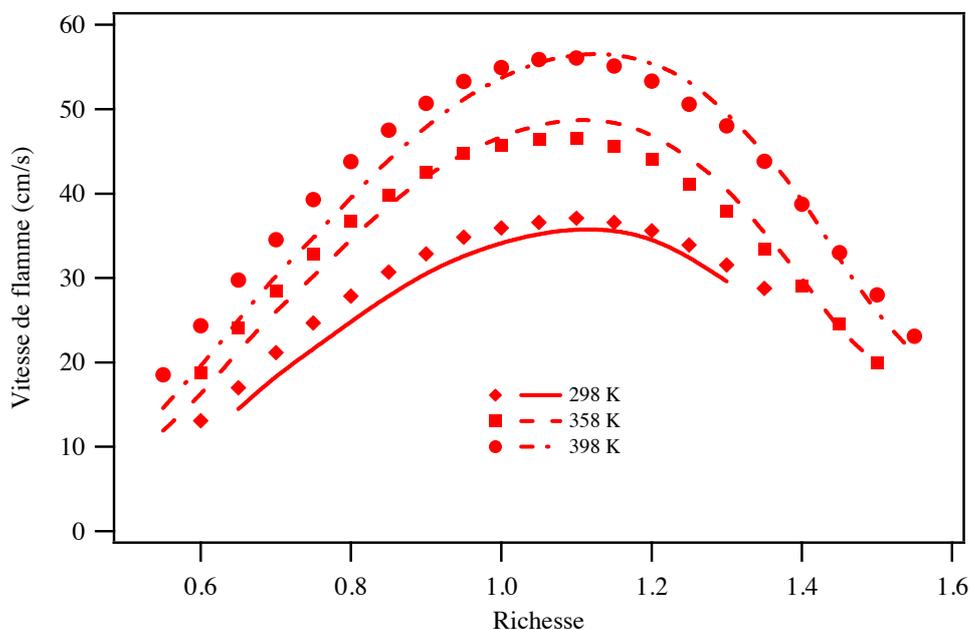
Dans le cas du toluène, un nouveau mécanisme conçu pour les aromatiques (benzène, toluène et éthylbenzène) [Husson *et al.* (2013)], basé sur celui de Bounaceur *et al.* (2005), a été développé et utilisé pour modéliser les vitesses de flammes de toluène. Ce modèle inclut les sous-mécanismes suivants [Bounaceur *et al.* (2005)] :

- la base de réactions C<sub>0</sub>-C<sub>2</sub> précédemment décrite ;
- un mécanisme pour l'oxydation du benzène incluant les réactions du benzène et des radicaux libres cyclohexadiényles, phényles, phénylperoxy, phénoxy, hydroxyphénoxy, cyclopentadiényles, cyclopentadiénoxy et hydroxycyclopentadiényles, ainsi que les réactions de l'*ortho*-benzoquinone, du phénol, du cyclopentadiène, de la cyclopentadiénone et du vinylkétène.
- un mécanisme incluant les réactions du toluène dont celles avec les radicaux libres benzyles, tolyles (méthylphényles), peroxybenzyles, alcoxybenzyles et crésoxy ;
- un mécanisme impliquant les réactions du benzaldéhyde, du benzylhydroperoxyde, du crésol, de l'alcool benzylique, de l'éthylbenzène, du styrène et des radicaux bibenzyles ;
- un mécanisme pour l'oxydation des espèces C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> insaturées, qui contient les réactions impliquant  $\cdot\text{C}_3\text{H}_2$ ,  $\cdot\text{C}_3\text{H}_3$ ,  $\text{C}_3\text{H}_4$  (allène et propyne),  $\cdot\text{C}_3\text{H}_5$  (trois isomères),  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_4\text{H}_2$ ,  $\cdot\text{C}_4\text{H}_3$  (deux isomères),  $\text{C}_4\text{H}_4$ ,  $\cdot\text{C}_4\text{H}_5$  (cinq isomères),  $\text{C}_4\text{H}_6$  (1,3-butadiène, 1,2-butadiène, méthylcyclopropène, 1-butyne et 2-butyne).

Ce mécanisme a été précédemment validé en utilisant des résultats expérimentaux obtenus en réacteur parfaitement agité, en réacteur à écoulement piston et en tube à ondes de choc [Bounaceur *et al.* (2005) ; Herbinet *et al.* (2013) ; Husson *et al.* (2013)]. Il contient 205 espèces impliquées dans 1411 réactions.

Notons que les critères « GRAD » et « CURV » ont été fixés à 0,2 et 0,5 dans le cas des simulations réalisées pour le toluène avec Chemkin II, comme dans le cas des hydrocarbures gazeux. Du fait de la taille du modèle utilisé, il n'a en effet pas été possible d'utiliser les mêmes critères de convergence que ceux fixés pour les alcanes précédents (*n*-pentane, *n*-hexane, *n*-heptane et *iso*-octane).

La Figure 4-24 présente les vitesses de flammes de toluène modélisées grâce au modèle précédemment décrit, en comparaison avec les résultats expérimentaux.



**Figure 4-24 :** Vitesses de flammes laminaires de toluène en fonction de la richesse et à trois températures (298, 358 et 398 K). Comparaison entre résultats expérimentaux et données simulées.

Points : expériences ; Lignes : simulations.

Comme le montre la Figure 4-24, l'accord entre données expérimentales et données modélisées est très bon dans le cas du toluène, le profil de l'évolution de la vitesse de flamme en fonction de la richesse étant beaucoup mieux reproduit que dans le cas des alcanes. Il existe cependant une sous-estimation des vitesses de flammes visible à 358 et 398 K pour les mélanges pauvres (dont la richesse est inférieure à 1,0), mais aussi à 298 K pour l'ensemble des richesses.

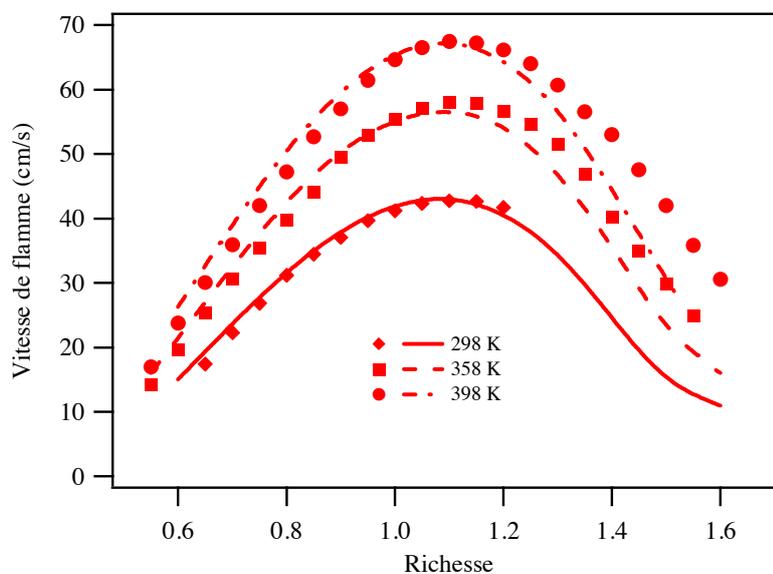
#### 4.2.1.4 Modélisation des vitesses de flammes d'éthanol

Dans le cas de l'éthanol, un nouveau mécanisme développé au LRGP a été utilisé, validé par rapport à la structure de flamme de prémélange et aux vitesses de flammes laminaires [Tran *et al.* (2013)]. Ce mécanisme, qui implique 87 espèces dans 760 réactions, comprend plusieurs parties :

- la base de réactions C<sub>0</sub>-C<sub>2</sub> précédemment décrite : cette base contient déjà un mécanisme de l'éthanol mais de façon beaucoup moins détaillée que celui proposé dans ce nouveau mécanisme ;
- le mécanisme pour l'oxydation des espèces C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> insaturées déjà utilisé dans le cas du toluène ;
- le mécanisme proposé pour l'oxydation de l'éthanol : ce sous-mécanisme contient un **mécanisme primaire** impliquant les réactions de l'éthanol et des radicaux directement produits par ces réactions, un **mécanisme secondaire** incluant les réactions des produits primaires formés par les réactions impliquées dans le mécanisme primaire (acétaldéhyde, formaldéhyde, éthénol et éthylène).

Notons que les critères « GRAD » et « CURV » ont été fixés à 0,1 et 0,1 dans le cas des simulations réalisées pour l'éthanol avec Chemkin II, comme dans le cas des quatre alcanes (*n*-pentane, *n*-hexane, *n*-heptane et *iso*-octane) et du toluène.

La Figure 4-25 présente les résultats obtenus pour les vitesses de flammes d'éthanol modélisées, en comparaison des résultats expérimentaux.



**Figure 4-25 :** Vitesses de flammes laminaires d'éthanol en fonction de la richesse et à trois températures (298, 358 et 398 K). Comparaison entre résultats expérimentaux et données simulées.

Points : expériences ; Lignes : simulations.

Les vitesses de flammes sont reproduites de façon satisfaisante, avec une légère surestimation dans le cas des mélanges pauvres, et une sous-estimation un peu plus importante dans le cas des mélanges riches, en particulier lorsque la température des gaz frais augmente.

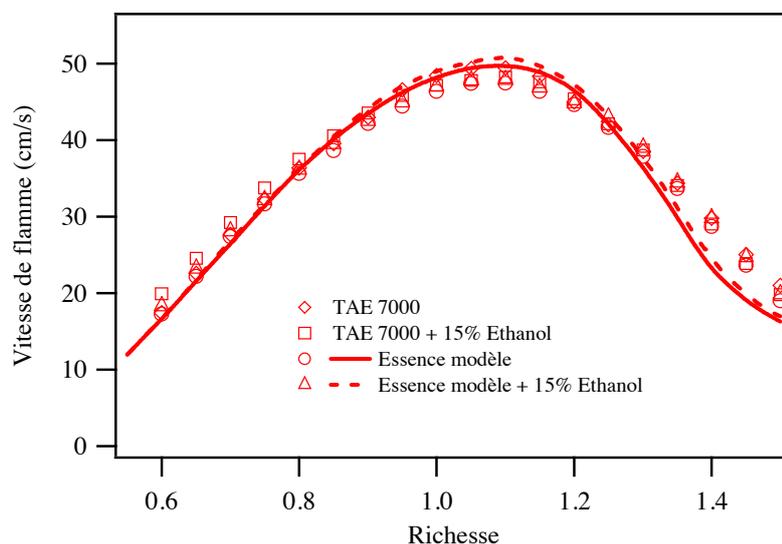
#### 4.2.1.5 Modélisation des vitesses de flammes d'essence modèle

Afin de modéliser le comportement de l'essence modèle, le mécanisme du toluène a été couplé à celui généré automatiquement pour un mélange *n*-heptane/*iso*-octane, ainsi qu'à celui de l'éthanol.

Le modèle complet implique 304 espèces et 2277 réactions.

Notons que les critères « GRAD » et « CURV » ont été fixés à 0,2 et 0,5 dans le cas des simulations réalisées pour les essences avec Chemkin II, comme dans le cas du toluène, car du fait de la taille importante du modèle, il n'a pas été possible de diminuer ces critères de convergence de façon plus importante.

La Figure 4-26 montre les résultats modélisés en comparaison des résultats expérimentaux précédemment obtenus.



**Figure 4-26** : Vitesses de flammes laminaires d'essences en fonction de la richesse et à 358 K. Comparaison entre résultats expérimentaux et données simulées. Points : expériences ; Lignes : simulations.

Les vitesses de flammes de l'essence modèle et de l'essence modèle additionnée d'éthanol ont été modélisées. Dans les deux cas, l'accord obtenu est très bon. Cependant, notons que l'accord entre les valeurs expérimentales et la simulation est encore meilleur dans le cas de l'essence commerciale TAE 7000 que dans celui de l'essence modèle. En considérant les deux courbes obtenues par

modélisation, l'ajout de 15% d'éthanol en volume augmente légèrement la valeur des mesures de vitesses de flammes. Cette augmentation est cependant peu importante (moins de 1 cm/s). Cette constatation permet de comprendre le peu de différence, expérimentalement parlant, existant entre les mesures de vitesses de flammes des essences et celles des essences additionnées d'éthanol, d'autant que cette différence est sensiblement équivalente à l'incertitude existant sur la mesure de vitesses de flammes avec ce dispositif.

## 4.2.2 Modélisation des vitesses de flammes des carburants Diesel et de leurs constituants

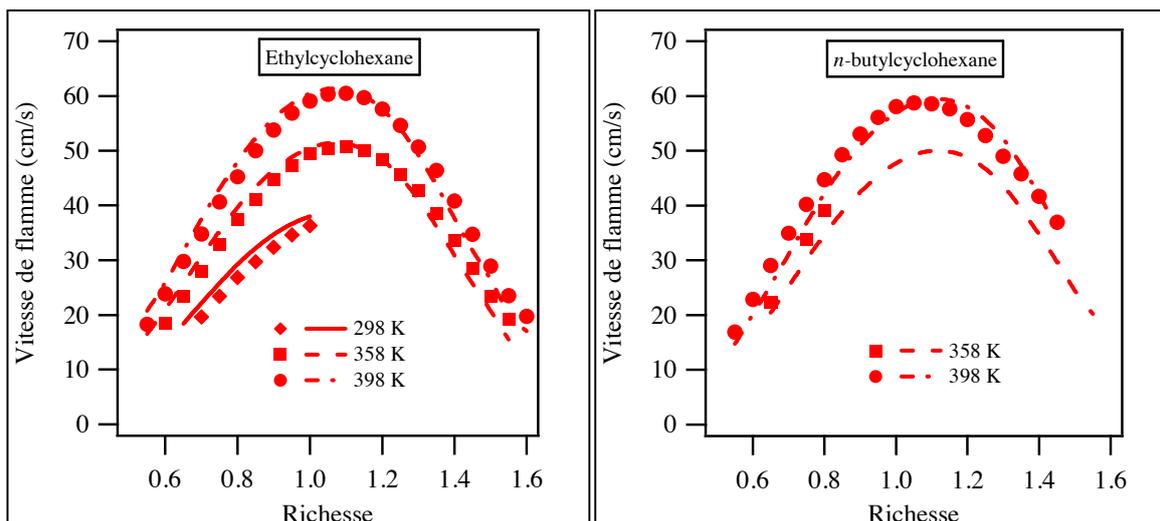
Les vitesses de flammes de constituants des carburants Diesel ont également été modélisées à l'aide de mécanismes détaillés pour les molécules préalablement étudiées expérimentalement : alkylcyclohexanes (éthylcyclohexane et *n*-butylcyclohexane), alkylbenzènes (éthylbenzène, *n*-propylbenzène et *n*-butylbenzène).

### 4.2.2.1 Modélisation des vitesses de flammes d'alkylcyclohexanes

Les vitesses de flammes d'éthylcyclohexane et de *n*-butylcyclohexane ont été modélisées à l'aide du modèle cinétique détaillé JetSurf 2.0 [Wang *et al.* (2010)]. Comme précédemment mentionné, ce modèle contient la chimie de la combustion à haute température des *n*-alcanes jusqu'au *n*-dodécane, du cyclohexane et des cyclohexanes monoalkylés jusqu'au *n*-butylcyclohexane. Afin de réduire la taille du modèle, les réactions et les espèces non nécessaires à la modélisation de l'oxydation de l'éthylcyclohexane ou du *n*-butylcyclohexane à haute température ont été enlevées.

Notons que les simulations de vitesses de flammes d'alkylcyclohexanes ont été réalisées à l'aide du logiciel Chemkin Pro et non Chemkin II, et que les critères « GRAD » et « CURV » ont été fixés à  $10^{-2}$  et  $10^{-2}$ , comme pour le cyclohexane et le méthylcyclohexane.

La Figure 4-27 présente les résultats modélisés obtenus pour les vitesses de flammes d'éthylcyclohexane et de *n*-butylcyclohexane en comparaison des résultats expérimentaux.



**Figure 4-27 :** Vitesses de flammes laminaires d'alkylcyclohexanes en fonction de la richesse et à trois températures : 298, 358 et 398 K. Comparaison entre résultats expérimentaux et données simulées.

Points : expériences ; Lignes : simulations.

La Figure 4-27 montre que l'accord entre données expérimentales et données simulées est très bon dans le cas de l'éthylcyclohexane. L'accord est également bon dans le cas du *n*-butylcyclohexane à 398 K. Cet accord est moins satisfaisant dans le cas des données obtenues à 358 K. Notons cependant que les incertitudes sur les vitesses de flammes sont importantes à 358 K et qu'il est difficile de réaliser des mesures précises dans ces conditions car la pression partielle et la pression de vapeur saturante de l'hydrocarbure testé sont très proches, rendant une condensation partielle du composé possible.

#### 4.2.2.2 Modélisation des vitesses de flammes d'alkylbenzènes

Les vitesses de flammes des trois alkylbenzènes étudiés expérimentalement (éthylbenzène, *n*-propylbenzène et *n*-butylbenzène) ont été modélisées grâce à un modèle cinétique détaillé développé à LLNL (Lawrence Livermore National Laboratory) pour cette classe de composés. Ce mécanisme est basé sur un mécanisme C<sub>0</sub>-C<sub>4</sub> développé à NUI Galway et récemment publié, qui a été validé sur une large gamme de données expérimentales incluant des délais d'auto-inflammation, des vitesses de flammes et des réacteurs à écoulement piston [Metcalfé *et al.* (2013)]. Un sous-mécanisme représentant la chimie d'oxydation du toluène [Metcalfé *et al.* (2011)] a été ajouté à la base de réactions C<sub>0</sub>-C<sub>4</sub>. Un ensemble de réactions décrivant la chimie du radical cyclopentadiényle [Cavallotti *et al.* (2012)] a également été ajouté. Le modèle qui en résulte constitue la base de réactions pour les composés aromatiques actuellement utilisée par NUI Galway et LLNL.

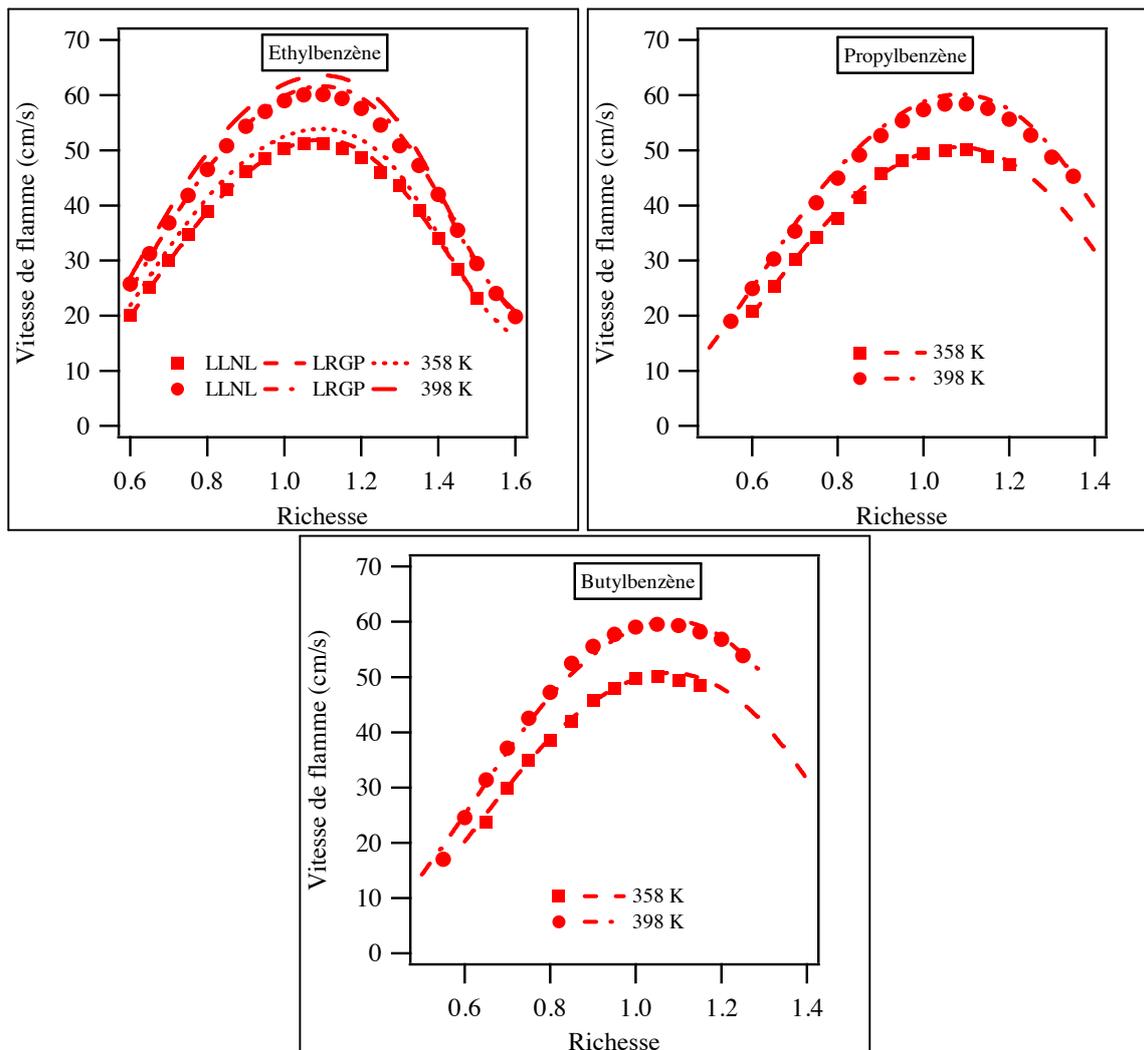
La construction du modèle d'oxydation du *n*-propylbenzène a été réalisée en couplant la base de réactions pour les composés aromatiques avec un sous-mécanisme de réactions propres *n*-propylbenzène [Darcy *et al.* (2012)]. Ce modèle a été amélioré par la suite [Darcy *et al.* (2013)]. Le mécanisme du *n*-butylbenzène a été développé suivant les mêmes critères que ceux utilisés pour le *n*-propylbenzène [Darcy *et al.* (2013)] : les constantes de vitesses des réactions de métathèse des hydrogènes benzyliques secondaires par les radicaux (par exemple  $\cdot\text{H}$ ,  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{O}$ ,  $\cdot\text{CH}_3$ ,  $\cdot\text{HO}_2$ ,...) et celles des amorçages bimoléculaires par  $\text{O}_2$  sont les constantes de vitesses adoptées dans le cas des systèmes oléfiniques pour les réactions impliquant des hydrogènes allyliques secondaires [Mehl *et al.* (2011)]. Les voies de réaction décrivant la consommation des espèces aromatiques sont dérivées de Narayanaswamy *et al.* (2010). Les données thermodynamiques pour les espèces du *n*-propylbenzène sont les mêmes que celles de Darcy *et al.* (2013).

Le mécanisme résultant implique 530 espèces et 2809 réactions.

Notons que les simulations de vitesses de flammes d'alkylbenzènes ont été réalisées à l'aide du logiciel Chemkin Pro et non Chemkin II, et que les critères « GRAD » et « CURV » ont été fixés à  $10^{-2}$  et  $10^{-2}$ , comme pour le cyclohexane et les alkylcyclohexanes.

Les données simulées avec ce modèle sont présentées sur la Figure 4-28 pour les trois alkylbenzènes précédemment cités. Un très bon accord est observé entre les données simulées à l'aide de ce modèle et les données expérimentales de cette étude.

Les vitesses de flammes d'éthylbenzène ont également été modélisées grâce au modèle cinétique détaillé développé au LRGP pour les aromatiques, et précédemment décrit dans le cas de la modélisation des vitesses de flammes de toluène (cf. § 4.2.1.3) [Husson *et al.* (2013)]. Les vitesses de flammes modélisées à l'aide de ce modèle sont légèrement plus rapides que les vitesses de flammes mesurées expérimentalement, comme le montre la Figure 4-28.



**Figure 4-28** : Vitesses de flammes laminaires d'alkylbenzènes en fonction de la richesse et à 2 températures : 358 et 398 K. Comparaison entre résultats expérimentaux et données simulées.

Points : expériences ; Lignes : simulations.



Ce chapitre a permis la présentation des mesures de vitesses de flammes obtenues lors de ce travail pour des composés liquides, composants des essences ou des carburants Diesel, à pression atmosphérique et à plusieurs températures initiales. La limitation principale pour ces mesures était la pression de vapeur saturante relativement faible de plusieurs composés peu volatils, pour lesquels les températures d'étude ont été limitées à des températures élevées ou des richesses faibles. Lorsque cela était possible, ces mesures ont été comparées avec des données issues de la littérature avec lesquelles l'accord était en général très satisfaisant, ce qui a permis la validation du dispositif expérimental pour les liquides. Les données expérimentales ont pu être comparées de manière

satisfaisante avec des résultats simulés grâce à plusieurs modèles cinétiques détaillés afin de permettre leur validation.

L'ensemble des données expérimentales recueillies à pression atmosphérique et présentées dans les chapitres 3 et 4 de ce manuscrit enrichissent les bases de données de la littérature.

Dans un moteur, la combustion du carburant est réalisée à haute température, mais également à haute pression. C'est pourquoi le chapitre suivant présentera les premières données expérimentales obtenues avec un nouveau dispositif comprenant également un brûleur adiabatique à flamme plate mais permettant la mesure de vitesses de flammes pour des pressions pouvant théoriquement aller jusqu'à 10 atm.

# Chapitre 5

Dispositif expérimental pour l'étude de vitesses de flammes à haute pression

Dans ce chapitre, un nouveau dispositif expérimental utilisé pour réaliser des mesures de vitesses de flammes sous pression est décrit. Il s'agit d'un second brûleur adiabatique à flamme plate, de conception très proche de celui présenté dans le chapitre 2, et qui permet une montée en pression allant théoriquement jusqu'à 10 atm. Tout comme le brûleur précédent permettant la mesure de vitesses de flammes à pression atmosphérique, ce nouveau brûleur permet de réaliser des mesures de vitesses de flammes de carburants gazeux ou liquides, à température ambiante et à température initiale plus élevée, mais il permet de réaliser l'ensemble de ces mesures à pressions variées.

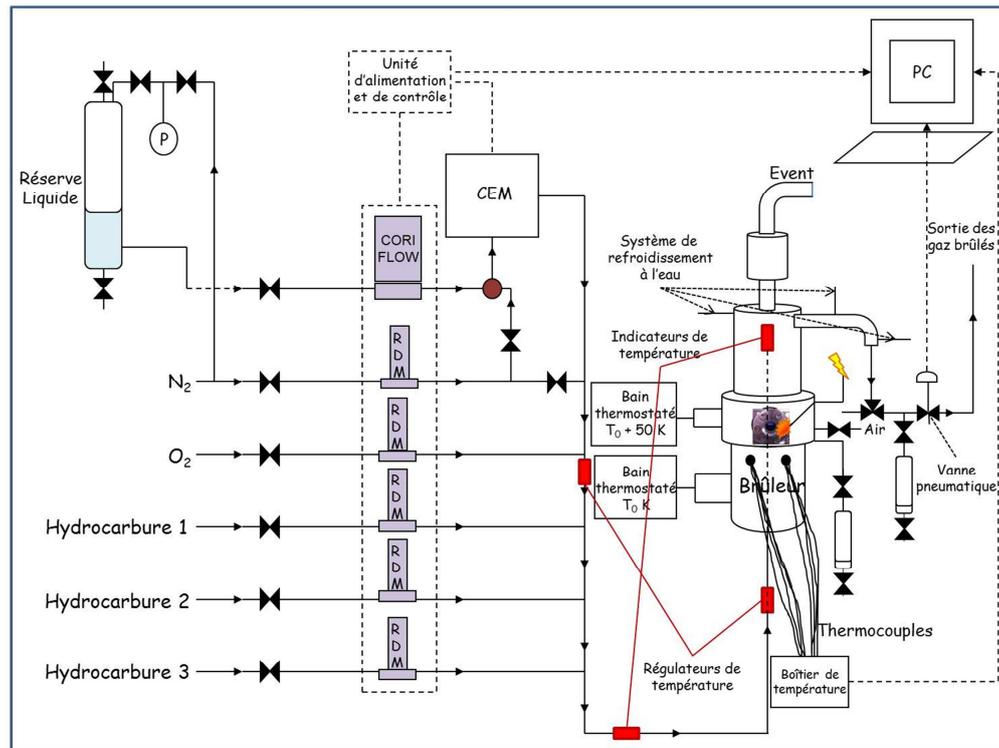
Ce chapitre décrit la mise au point du dispositif expérimental, les difficultés rencontrées et les différentes améliorations apportées au dispositif pour les résoudre. Il présente également les premiers résultats obtenus pour la mesure de vitesses de flammes d'un hydrocarbure gazeux, le méthane, à température ambiante et pour des pressions allant jusqu'à environ 6 atm. Enfin, les premières mesures réalisées avec un hydrocarbure liquide, le *n*-pentane, à température ambiante et pour des pressions allant jusqu'à un peu plus de 4 atm, sont présentées.

A notre connaissance, une seule étude [Goswami *et al.* (2013)] a utilisé un brûleur adiabatique à flamme plate pour la mesure de vitesses de flammes sous pression : les auteurs ont mesuré des vitesses de flammes de méthane jusqu'à une pression de 5 atm.

## 5.1 Dispositif expérimental pour la mesure de vitesses de flammes de combustibles sous pression

Le **dispositif expérimental** mis en place pour la mesure de vitesses de flammes sous pression permet d'étudier des composés gazeux et liquides, pour différentes températures initiales. Il est représenté par la Figure 5-1.

Comme dans le cas du dispositif développé pour la mesure de vitesses de flammes à pression atmosphérique, le brûleur constitue la partie principale du montage et est inclus dans une enveloppe chauffée, comme le montre la Figure 5-2. Le même circuit, reliant les arrivées de gaz à l'enveloppe chauffée, est utilisé avec 5 lignes d'alimentation : 3 pour les combustibles gazeux, une pour le comburant ( $O_2$ ) et une pour le diluant ( $N_2$ ), chacune des lignes étant équipée d'un régulateur de débit massique (RDM) fourni par Bronkhorst® High-Tech et qui permet de réguler le flux de chaque gaz arrivant à la chambre de mélange. Une dernière ligne, équipée d'un débitmètre liquide « coriflow » en lien avec un réservoir liquide en amont et une chambre d'évaporation en aval, peut être utilisée pour la mesure sous pression de vitesses de flammes de composés liquides.

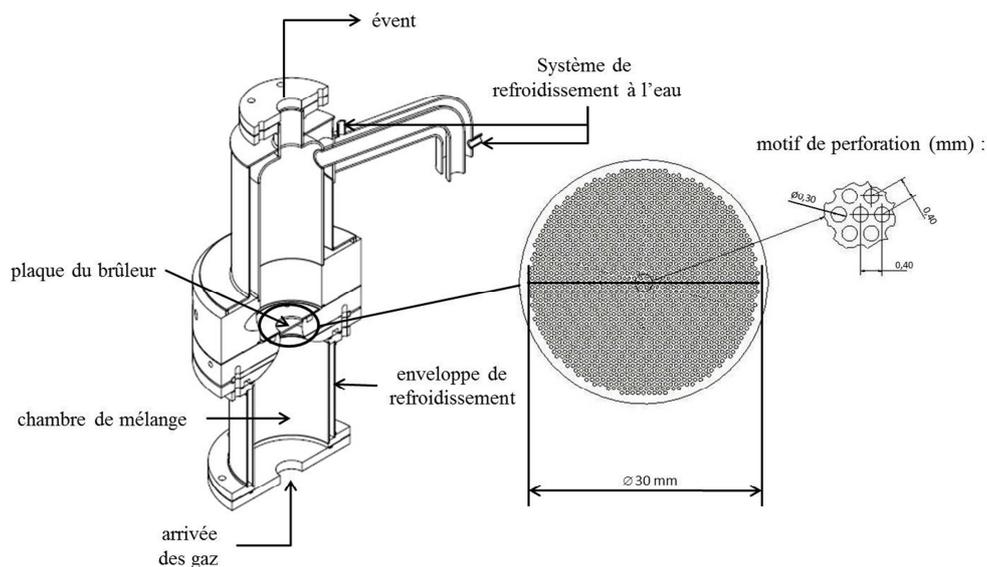


**Figure 5-1 :** Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la mesure de vitesses de flammes de composés gazeux ou liquides, à des températures et pressions variées.

Le principe de fabrication et de fonctionnement du brûleur est sensiblement le même que celui décrit dans le Chapitre 2. Il est constitué d'une fine plaque de laiton perforée, de 1,5 mm d'épaisseur et de 30 mm de diamètre, utilisée pour stabiliser la flamme. Notons que l'épaisseur de la plaque perforée a été réduite (de 2 mm à 1,5 mm) par rapport au brûleur atmosphérique en raison de difficultés d'usinage. En effet, le diamètre des trous a été réduit de 0,5 mm à 0,3 mm par rapport au brûleur atmosphérique, et il était difficile de réaliser autant de trous de ce diamètre dans une plaque de 2 mm d'épaisseur sans risquer de casser les forets. Ce nouveau diamètre de trou a été choisi afin de minimiser d'éventuelles distorsions locales de la flamme pouvant plus facilement intervenir lorsque la flamme est sous pression. En effet, à **pression atmosphérique**, des distorsions de la flamme donnant lieu à un étirement local ainsi que des variations de la température de flamme peuvent apparaître à l'échelle des trous lorsque leur diamètre est supérieur à 0,55 mm, d'où le choix d'un diamètre de trou de 0,5 mm dans ces conditions. Des distorsions peuvent également apparaître malgré le choix de ce diamètre lorsque les vitesses de flammes sont très élevées (100-200 cm/s) du fait du débit gazeux important, ce qui nécessiterait de diminuer le diamètre des trous de la plaque pour ces mesures [Van Maaren *et al.* (1994)]. Lors de mesures de vitesses de flammes **sous pression**, le débit gazeux est plus important que le débit gazeux à pression atmosphérique pour une même vitesse de flamme. D'où la nécessité de diminuer le diamètre des trous de la plaque (ici à 0,3 mm)

pour éviter d'éventuelles distorsions. Le pas entre les trous est à présent de 0,4 mm. Huit thermocouples de type K et de diamètre 0,25 mm sont insérés dans des trous à la surface de la plaque et sont positionnés sur son axe radial, à différentes distances et angles du centre vers la périphérie du brûleur, comme dans le cas du brûleur atmosphérique. La seule différence entre les deux réside au niveau du diamètre des thermocouples qui est de 0,5 mm dans le cas du brûleur atmosphérique et de 0,25 mm dans le cas du brûleur sous pression, leur taille étant choisie afin de s'adapter au diamètre des trous de la plaque perforée.

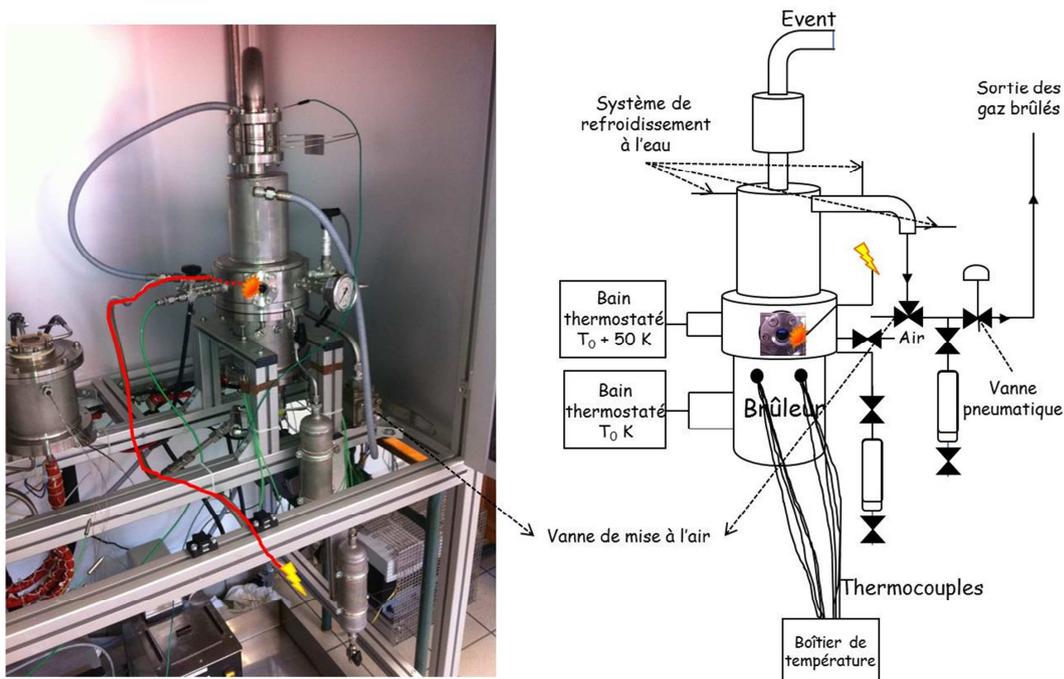
Notons que dans le cas du brûleur sous pression, le diamètre des thermocouples (0,25 mm) n'est pas exactement le même que celui des trous de la plaque perforée (0,3 mm), ce qui implique qu'ils peuvent bouger légèrement plus facilement que dans le cas du brûleur atmosphérique où le diamètre des thermocouples est exactement le même que celui des trous de la plaque perforée (0,5 mm). Si les extrémités des thermocouples ne sont pas exactement à fleur de la grille du brûleur, c'est-à-dire s'ils sont légèrement plus bas ou plus hauts, la température qu'ils retranscrivent ne sera pas juste et cela peut affecter le réglage des débits gazeux et donc diminuer la précision de la mesure. En effet, en se référant à la Figure 2-6, il apparaît que si le thermocouple est trop bas (entre 0 et  $x_p$ ), alors il mesure la température d'entrée des gaz au niveau de la plaque et s'il est trop haut (au-delà de  $x_p$ ), il mesure la température non adiabatique de la flamme.



**Figure 5-2 :** Schéma détaillé du brûleur haute pression.

Ce qui diffère principalement par rapport au brûleur atmosphérique précédemment détaillé, hormis l'épaisseur et le motif de perforation de la plaque du brûleur, réside dans la partie haute du brûleur, ajoutée afin d'envisager une montée en pression lors des expériences. A cet effet, une vanne pneumatique a été ajoutée à la sortie des gaz brûlés, comme le montre la Figure 5-1. Cette partie

haute constitue une cloche de pression qui permet d'enfermer la flamme dans une atmosphère confinée dont la pression est fixée et régulée en temps réel grâce à cette vanne pneumatique qui, suivant sa position, réduit de façon plus ou moins importante la section de sortie des gaz brûlés, ce qui a pour effet d'augmenter la pression. Par cette conception, si la vanne pneumatique est totalement fermée, le brûleur risque d'être en surpression. Pour éviter tout risque d'explosion, un disque de rupture a été placé en haut de la cloche de pression et tient lieu d'évent. D'autre part, la partie haute du brûleur sous pression est équipée d'un système de refroidissement réalisé à l'aide d'un circuit d'eau permettant de refroidir les gaz brûlés chauds libérés par la flamme.



**Figure 5-3 :** Schéma détaillé du dispositif d'allumage du brûleur haute pression.

Du fait que le brûleur est totalement fermé, la plaque perforée sur laquelle la flamme se stabilise est inaccessible par l'opérateur et l'allumage ne peut alors pas être réalisé à l'aide d'une simple allumette comme dans le cas du brûleur atmosphérique. L'apport d'énergie nécessaire pour démarrer la combustion est donc fourni par une électrode, comme dans le cas d'un moteur à allumage commandé, qui permet la propagation d'un arc électrique jusqu'à la grille du brûleur. Un flux d'air comprimé léger est acheminé directement au niveau de la surface de la grille (cf. Figure 5-3, tuyau vert) afin d'éviter un étouffement direct de la flamme lors de son allumage du fait de son cloisonnement. Il présente également l'avantage de chasser l'humidité et de pouvoir sécher le brûleur à l'issue de l'expérience. Cependant, malgré le passage de ce flux d'air, la flamme avait tendance à s'éteindre aussitôt après son allumage. En effet, les pertes de charge étaient importantes dans le circuit et créaient des instabilités. Une nouvelle vanne a donc été installée afin de réduire ces

perdes de charge en permettant une mise à l'atmosphère de l'enceinte de combustion au niveau de la sortie des gaz brûlés. La Figure 5-3 illustre l'allumage de la flamme et montre la vanne ajoutée.

Enfin, du fait de la conception du brûleur et de la présence de la partie haute du dispositif, les gaz brûlés chauds ne peuvent pas être directement libérés dans l'atmosphère de la pièce. Ils sont d'abord confinés au sein du dispositif au-dessus de la plaque du brûleur, dans les tubes en inox menant vers la sortie, et doivent passer par des vannes successives. Pour éviter toute surchauffe pouvant s'avérer dangereuse ou une dilatation éventuelle des matériaux notamment au niveau de la vanne pneumatique, un système de refroidissement de la partie haute a été mis en place. Cette surchauffe est également limitée par l'arrivée d'air comprimé directement au niveau du brûleur (et qui permet également de faciliter l'allumage de la flamme, comme précédemment mentionné), dont le débit peut être adapté en fonction des conditions de mesure (pression, richesse) qui n'occasionneront pas forcément la même production de gaz brûlés et donc la même surchauffe.

Le principe de la mesure est le même que dans le cas du brûleur atmosphérique. Les gaz frais sont thermostatés à une température initiale, maintenue à leur arrivée dans la chambre de mélange des gaz grâce à un bain thermostaté, puis ils traversent la plaque du brûleur dont la température est supérieure d'environ 50 K (grâce à un second bain thermostaté) à celle des gaz frais afin de chauffer le mélange lorsqu'il passe à travers la plaque à une température supérieure à celle du mélange gazeux non brûlé. Les flux thermiques provenant des gaz frais et de la flamme se compensent, la mesure de cette perte ou de ce gain de chaleur étant réalisée par l'intermédiaire des thermocouples.

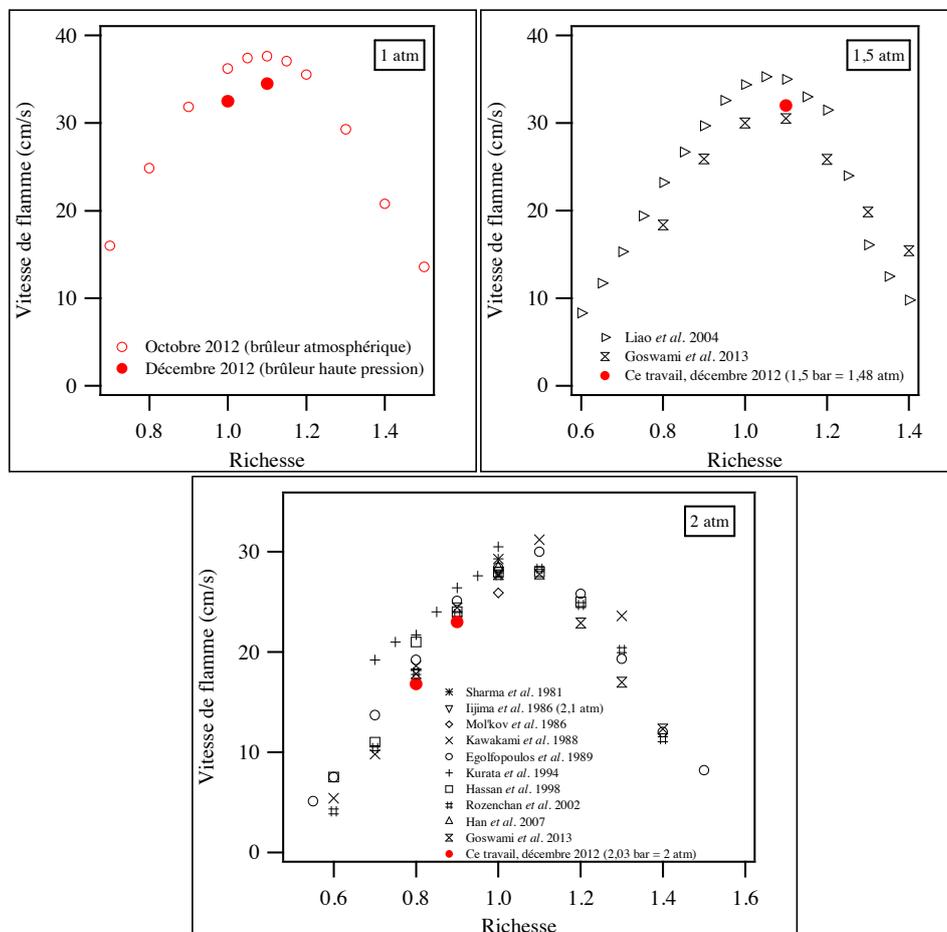
Rappelons que si la vitesse des gaz frais est inférieure à la vitesse de flamme adiabatique, la flamme se rapproche du brûleur dont le centre est plus chaud que la périphérie, tandis que si la vitesse des gaz frais est supérieure à la vitesse de flamme adiabatique, la flamme s'éloigne du brûleur dont le centre est plus froid que la périphérie. Lorsque le profil de température est plat, il n'y a ni gain ni perte de chaleur de la flamme et la flamme est adiabatique. En changeant le débit du mélange gazeux, il est possible de trouver une valeur appropriée de la vitesse des gaz de sorte que la distribution radiale de la température au niveau de la plaque du brûleur soit uniforme, et la vitesse de flamme adiabatique est alors obtenue en divisant le débit gazeux par la surface du brûleur.

Notons que le temps de stabilisation de la flamme et donc des températures à la surface du brûleur à sa mise en route ou entre deux mesures est un peu plus long que dans le cas du brûleur atmosphérique car il est nécessaire d'attendre également la stabilisation de la pression. De plus, il peut être difficile d'ajuster les débits pour obtenir une vitesse de flamme adiabatique à la pression voulue car en ajustant les débits gazeux afin d'équilibrer les températures au niveau de la grille du brûleur, on modifie également la pression au sein de l'enceinte. Il peut donc être nécessaire de

réaliser une moyenne des vitesses de flammes adiabatiques obtenues à une pression légèrement inférieure et à une pression légèrement supérieure à celle voulue.

Les premiers tests ont fourni quelques résultats qui sont représentés sur la Figure 5-4. Ils montraient des vitesses de flammes mesurées de 1 à environ 4 cm/s inférieures à celles attendues à 1 et 2 atm. A 1,5 atm, une seule vitesse de flamme avait été mesurée à richesse 1,1 : elle était plus basse que celle de Liao *et al.* (2004) mais plus élevée que celle de Goswami *et al.* (2013) obtenues à cette même richesse. Rappelons que les mesures réalisées par Goswami *et al.* (2013) ont été obtenues avec le même dispositif que celui de cette étude.

Les mesures de vitesses de flammes de méthane réalisées à 1,5 atm et 2 atm n'ont été comparées qu'à quelques données de la littérature et il n'était donc pas possible d'être sûrs que nos mesures soient incorrectes. En revanche, les mesures réalisées à 1 atm ont été comparées à celles précédemment obtenues avec le brûleur atmosphérique et ont montré qu'il existait une différence de 3 à 4 cm/s entre les deux séries de mesures.

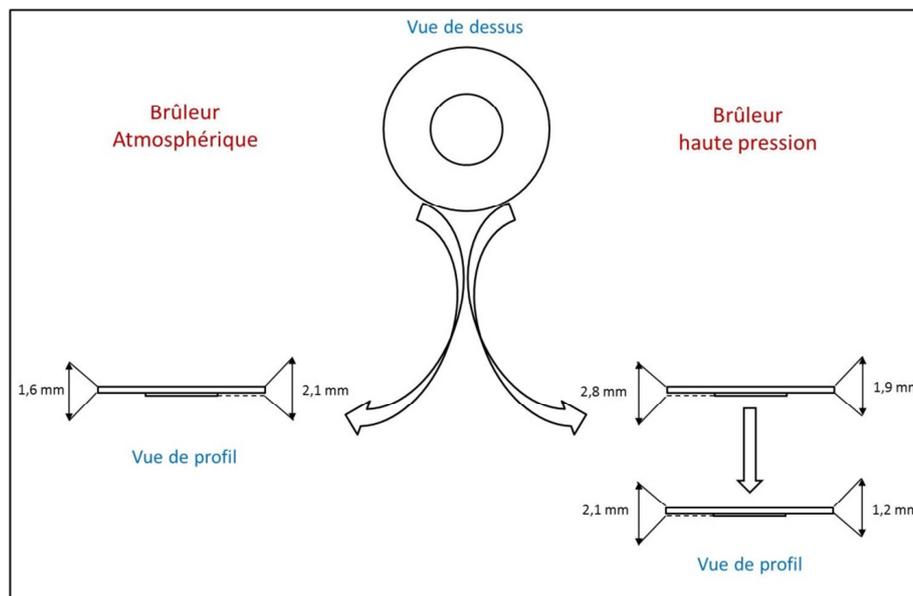


**Figure 5-4 :** Mesure de vitesses de flammes pour des mélanges méthane/air à trois pressions différentes : 1 atm, 1,5 atm et 2 atm. Premiers essais avec le brûleur haute pression, comparaison avec la littérature.

Plusieurs hypothèses ont été envisagées pour expliquer cette différence entre les résultats obtenus avec le brûleur atmosphérique et ceux obtenus avec le brûleur sous pression à 1 atm.

Dans un premier temps, le **placement des thermocouples** a été entièrement revérifié. En effet, il a été évoqué que le diamètre des thermocouples était légèrement inférieur à celui des trous de la plaque perforée et qu'il était donc possible qu'ils bougent légèrement, engendrant une imprécision sur la température lue et donc, par conséquent, sur la mesure de vitesse de flamme.

D'autre part, pour les mesures présentées sur la Figure 5-4, l'**épaisseur de la rondelle** maintenant la plaque perforée en place était de 2,8 mm au niveau du bord entourant la flamme (contre 2,1 mm dans le cas du brûleur atmosphérique pour cette même zone). Elle a été diminuée, passant de 2,8 mm au centre au niveau de la flamme à 2,1 mm comme pour le brûleur atmosphérique, et de 1,9 mm pour le reste de la rondelle à 1,2 mm (contre 1,6 mm pour le brûleur atmosphérique), les effets de bord pouvant être plus importants lors de mesures de vitesses de flammes sous pression. Cette modification est schématisée sur la Figure 5-5.

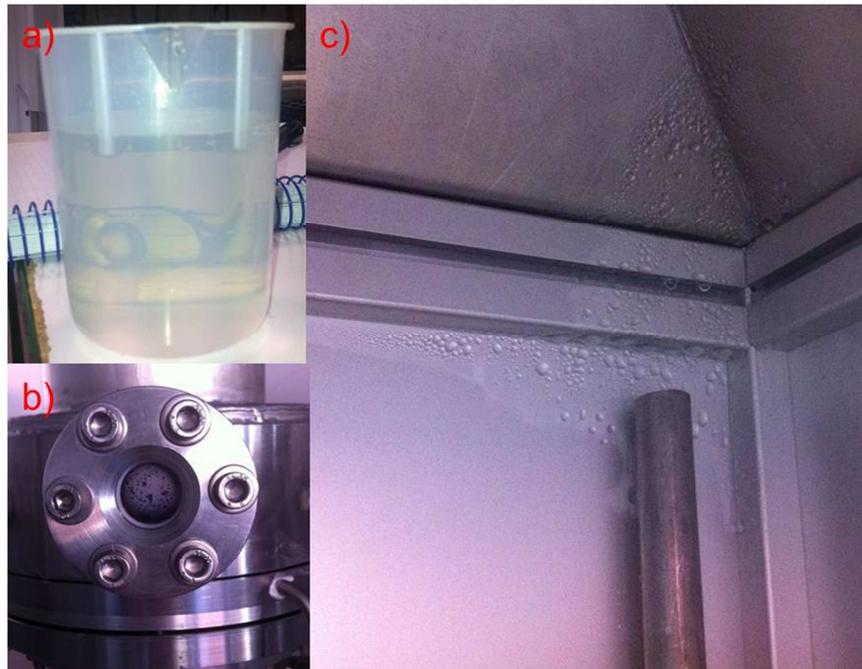


**Figure 5-5 :** Schéma représentant les rondelles utilisées pour maintenir la plaque perforée pour les deux brûleurs (atmosphérique et haute pression) et donnant leurs caractéristiques.

Enfin, une **accumulation d'eau** importante dans les circuits a été constatée. En effet, la combustion des hydrocarbures, et en particulier du méthane selon l'équation  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , produit une certaine quantité d'eau. Dans le cas du brûleur atmosphérique, cette eau partait directement dans l'atmosphère sous forme de vapeur, mais dans le cas du brûleur haute pression, l'eau condense au niveau de l'évent et du circuit d'évacuation des gaz brûlés, ce qui peut conduire à des pertes de charge et des instabilités. Cette eau peut ensuite tomber sous forme de petites gouttes sur la grille

du brûleur (en faussant sa température) et donc sur la flamme, ou ruisseler le long des parois de la partie haute et s'accumuler près de la grille du brûleur où la flamme est stabilisée, jusqu'à éventuellement couler sur la flamme lorsque l'accumulation devient trop importante. Cela est en grande partie dû au système de refroidissement de la partie haute, et le passage régulier d'air comprimé à l'intérieur de l'enceinte ne suffit pas à évaporer l'eau se condensant. Cela peut affecter les mesures, déstabiliser la flamme, voire l'éteindre.

La Figure 5-6 donne une idée de l'accumulation d'eau dans les diverses parties du dispositif expérimental.



**Figure 5-6** : Photos illustrant l'accumulation d'eau dans le dispositif expérimental lors de mesures de vitesses de flammes : a) Quantité d'eau (~200 mL) récupérée au niveau du brûleur et au niveau de la sortie des gaz brûlés en 2h d'expérience environ ; b) Fenêtre de visualisation de la flamme embuée lors d'une mesure de vitesse de flamme ; c) Condensation en sortie au niveau de l'évacuation des gaz brûlés.

Suite à ces constatations, certaines améliorations ont été apportées au dispositif expérimental, et d'autres sont en projet. Tout d'abord, des **réservoirs liquides** supportant la pression ont été ajoutés au niveau du brûleur et en sortie des gaz brûlés. Cela permet de stocker l'eau produite sans qu'elle ne reste dans le circuit, et il n'est plus nécessaire de purger au fur et à mesure de l'expérience, cela est réalisé lorsque les mesures sont terminées. Les deux réservoirs sont visibles sur la Figure 5-3 et la Figure 5-7 offre une vue plus détaillée d'un des réservoirs.



**Figure 5-7** : Photo d'un réservoir liquide permettant de stocker l'eau au fur et à mesure d'une expérience.

La rondelle de maintien de la grille du brûleur a été modifiée afin d'évacuer l'eau lors de sa condensation au fur et à mesure de l'expérience. Des **canaux** ont en effet été creusés afin d'éviter que l'eau ne coule directement sur la grille du brûleur où se situe la flamme, comme le montre la Figure 5-8.



**Figure 5-8** : Photo de la rondelle équipée de canaux pour l'évacuation de l'eau produite.

Enfin, d'autres améliorations sont prévues mais n'ont pas encore pu être réalisées :

- Afin d'améliorer la **visibilité** de la flamme, il conviendrait d'installer un dispositif permettant de chauffer la fenêtre de visualisation de la flamme pour éviter qu'elle ne s'embue, comme la Figure 5-6b l'a mis en évidence.
- En ce qui concerne l'**aspect sécurité** du dispositif, le montage nécessite des améliorations. En effet, il est envisagé d'installer des sécurités de sorte que le flux d'hydrocarbure s'arrête automatiquement soit lorsqu'il y a surchauffe au niveau de la grille du brûleur, soit si la flamme vient à s'éteindre durant une expérience. D'autre part, il serait intéressant de développer l'**interface** afin que la modification d'un des flux gazeux entraîne la modification automatique des autres flux gazeux pour respecter les conditions (richesse, pression, température, atmosphère,...) fixées au préalable.

## **5.2 Premiers résultats avec les hydrocarbures gazeux : mesure de vitesses de flammes de méthane à température ambiante et à pressions et richesses variées**

Une fois l'ensemble des difficultés liées au dispositif réglées, il a été possible de réaliser des mesures de vitesses de flammes de méthane sous pression, à température ambiante. Les mesures obtenues ont été comparées avec les données disponibles dans la littérature lorsque cela était possible. La principale limitation des mesures a été la gamme de fonctionnement des différents débitmètres, dans la mesure où les débitmètres de plus petite gamme étaient précis mais limitants lors de la montée en pression ou en richesse, alors que les débitmètres de plus grande gamme étaient trop peu précis pour donner des résultats cohérents.

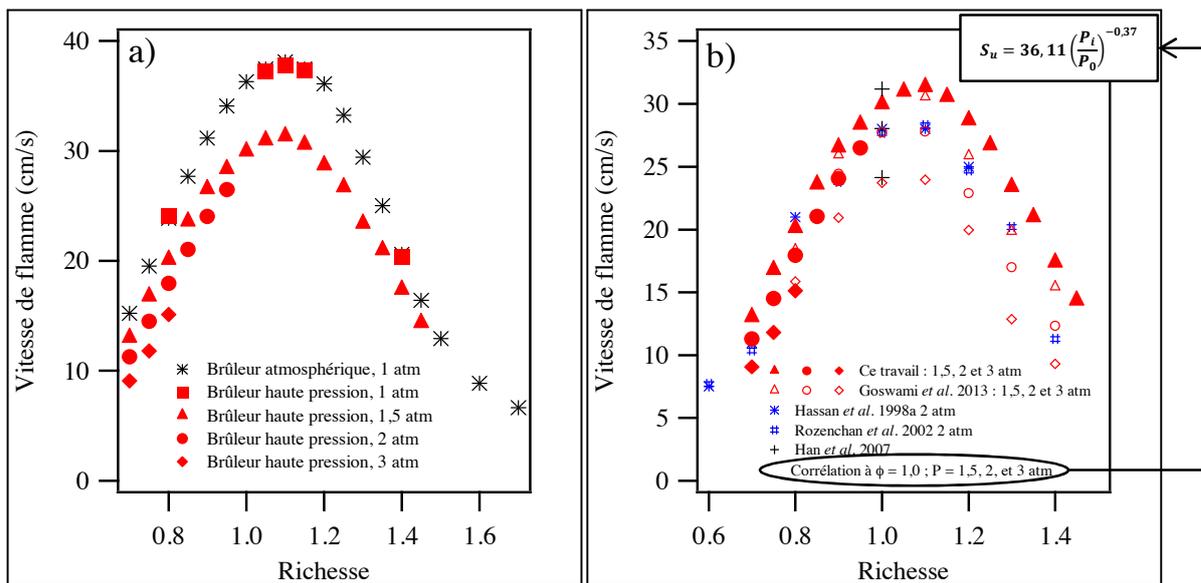
### **5.2.1 Mesure de vitesses de flammes de méthane en fonction de la richesse à pressions variées**

Des mesures de vitesses de flammes de méthane ont été réalisées en fonction de la richesse à différentes pressions : 1, 1,5, 2 et 3 atm. La Figure 5-9a montre les résultats obtenus à ces quatre pressions. A 1 atm, les résultats sont comparés à ceux obtenus précédemment avec le brûleur atmosphérique dont les résultats sont présentés dans le Chapitre 3 de ce manuscrit. Grâce aux modifications apportées au dispositif expérimental, dont la plus déterminante a été la diminution de l'épaisseur de la rondelle de maintien du brûleur, les mesures obtenues à pression atmosphérique avec le brûleur haute pression sont en accord parfait avec ceux obtenus à l'aide du brûleur atmosphérique (contrairement aux premiers tests réalisés, cf. Figure 5-4), que ce soit en zone pauvre (richesse 0,8), en zone riche (richesse 1,4) ou aux alentours de la stœchiométrie (richesses 1,05, 1,1, et 1,15).

A 1,5 atm, les résultats disponibles dans la littérature sont peu nombreux [Kurata *et al.* (1994) ; Liao *et al.* (2004) et Goswami *et al.* (2013)]. La Figure 5-9b présente ceux de Goswami *et al.* (2013), réalisés avec la même méthode que celle de cette étude, à savoir avec un brûleur adiabatique à flamme plate. Les mesures de vitesses de flammes de méthane obtenues à 1,5 atm lors de ce travail, pour des richesses allant de 0,7 à 1,45, semblent cohérentes, bien que légèrement inférieures à celles pouvant être attendues entre 0,95 et 1,3, comme en atteste la corrélation établie par Han *et al.* (2007) pour une richesse de 1,0. Elles sont cependant en bon accord avec celles de Goswami *et al.* (2013) pour des richesses entre 0,9 et 1,1.

Il existe plus de données issues de la littérature à 2 atm, les mesures de vitesses de flammes de méthane obtenues à cette pression lors de ce travail, pour des richesses entre 0,7 et 0,95, étant en bon accord avec celles de Hassan *et al.* (1998a) et de Rozenchan *et al.* (2002) réalisées avec la méthode en bombe, et également en très bon accord avec celles de Goswami *et al.* (2013) réalisées avec un brûleur adiabatique à flamme plate (cf. Figure 5-9b).

Enfin, quelques mesures de vitesses de flammes de méthane ont pu être réalisées à une pression de 3 atm, pour des richesses allant de 0,7 à 0,8, et ces mesures semblent cohérentes par rapport à celles de Goswami *et al.* (2013) réalisées avec un brûleur adiabatique à flamme plate (cf. Figure 5-9b).

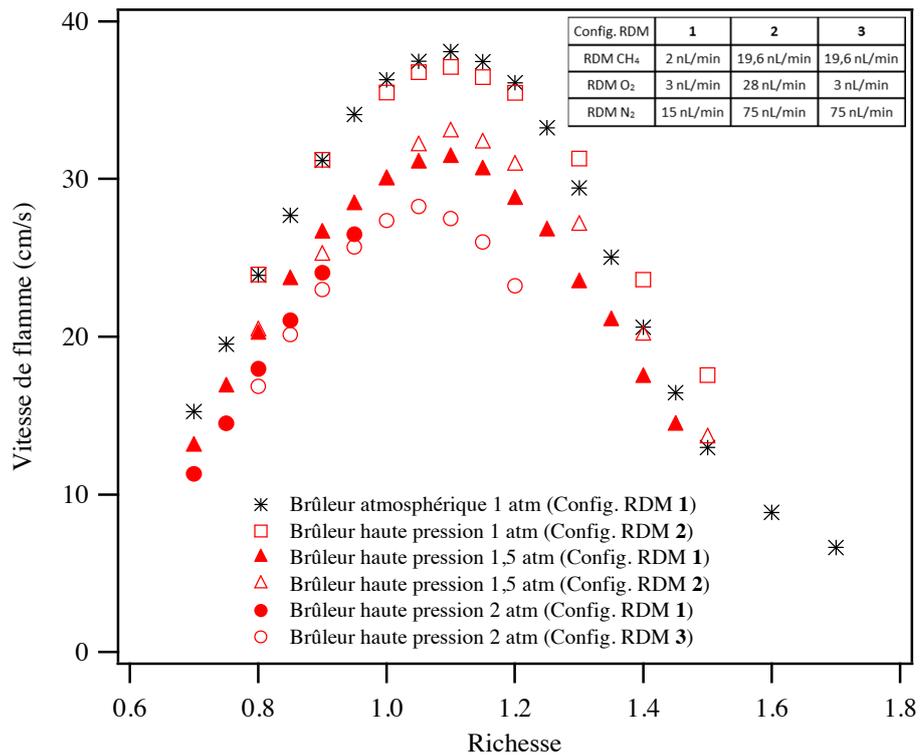


**Figure 5-9 :** Mesures de vitesses de flammes de mélanges méthane/air en fonction de la richesse : a) à quatre pressions : 1, 1,5, 2 et 3 atm, comparaison entre les brûleurs atmosphérique et haute pression ; b) à trois pressions : 1,5, 2 et 3 atm, comparaison avec la littérature (rouge = méthode du flux de chaleur ; bleu = méthode en bombe).

Comme évoqué dans l'introduction de ce paragraphe, notons que dans ce travail, le paramètre limitant l'étendue des mesures de vitesses de flammes sous pression est la gamme de fonctionnement des débitmètres, ce qui rend impossible les mesures au-delà d'une richesse de 0,95 à 2 atm et d'une richesse de 0,8 à 3 atm. Afin d'étendre les possibilités de mesures, il est nécessaire d'utiliser des débitmètres fonctionnant sur une gamme plus large.

Les débitmètres utilisés afin d'obtenir les résultats présentés ci-dessus sur la Figure 5-9 utilisent les gammes suivantes : RDM CH<sub>4</sub> 2 nL/min, RDM O<sub>2</sub> 3 nL/min (avec ajout éventuel d'un autre débitmètre de gamme identique) et RDM N<sub>2</sub> 15 nL/min. Afin de pouvoir réaliser des mesures à des pressions ou des richesses plus élevées, les débitmètres suivants ont été utilisés : RDM CH<sub>4</sub> 19,6 nL/min, RDM O<sub>2</sub> 28 nL/min et RDM N<sub>2</sub> 75 nL/min. Quelques résultats obtenus avec les débitmètres de plus grande

gamme sont présentés sur la Figure 5-10 et sont comparés à ceux mesurés avec les débitmètres de petite gamme.



**Figure 5-10 :** Mesure de vitesses de flammes de mélanges méthane/air en fonction de la richesse à trois pressions : 1, 1,5 et 2 atm. Comparaison des résultats obtenus en fonction de la configuration de RDM utilisée.

Il apparaît que les résultats obtenus avec les débitmètres de plus grande gamme sont variables et non fiables sur les plages de régulation utilisées. En effet, à pression atmosphérique, les vitesses de flammes de méthane mesurées avec les débitmètres de plus grande gamme (Config. RDM 2) sont d'environ 1 cm/s inférieures à celles mesurées avec les débitmètres de petite gamme (Config. RDM 1) aux alentours de la stœchiométrie, puis elles deviennent supérieures de plusieurs cm/s à richesses plus élevées (jusqu'à 4,5 cm/s de différence à richesse 1,5).

A une pression de 1,5 atm, les quelques mesures réalisées avec les débitmètres de plus grande gamme (Config. RDM 2) sont plus basses que celles réalisées avec les débitmètres de petite gamme (Config. RDM 1) en zone pauvre (1,5 cm/s de différence à richesse 0,9) et plus élevées à la stœchiométrie et en zone riche (jusqu'à 3 cm/s à richesse 1,3).

Enfin, pour une pression de 2 atm, des mesures ont été réalisées avec des débitmètres de plus grande gamme également, mais seuls les RDM CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub> ont été remplacés, le RDM O<sub>2</sub> 3 nL/min a été conservé, éventuellement additionné du second de même gamme (Config. RDM 3). Les résultats sont encore plus surprenants dans la mesure où les vitesses mesurées sont inférieures de 1 à 2 cm/s à

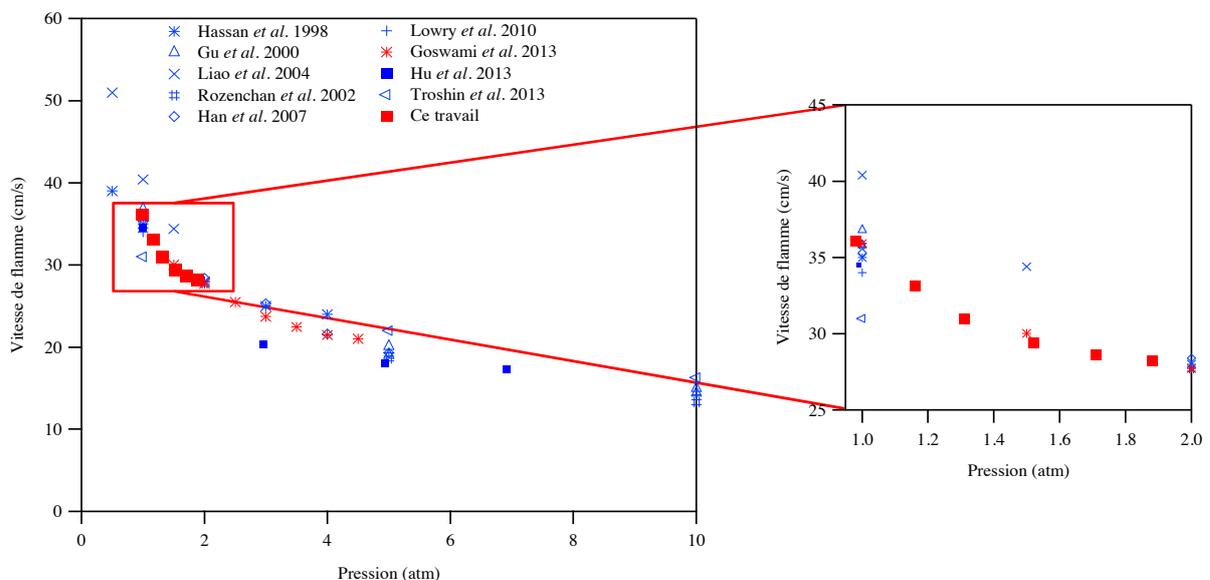
celles mesurées avec les débitmètres de petite gamme (Config. RDM 1) mais le maximum est de plus décalé de richesse 1,1 à richesse 1,05.

Les débitmètres de plus grande gamme ne semblent donc pas assez précis pour obtenir des mesures de vitesses de flammes stables et fiables dans le bas de gamme de régulation. Pour poursuivre ce travail, il pourrait être envisagé d'utiliser des gammes intermédiaires permettant de nouvelles mesures dans des conditions plus précises.

Un tableau des valeurs expérimentales obtenues pour les vitesses de flammes de méthane en fonction de la richesse à pressions variées est disponible en Annexe 5.1.

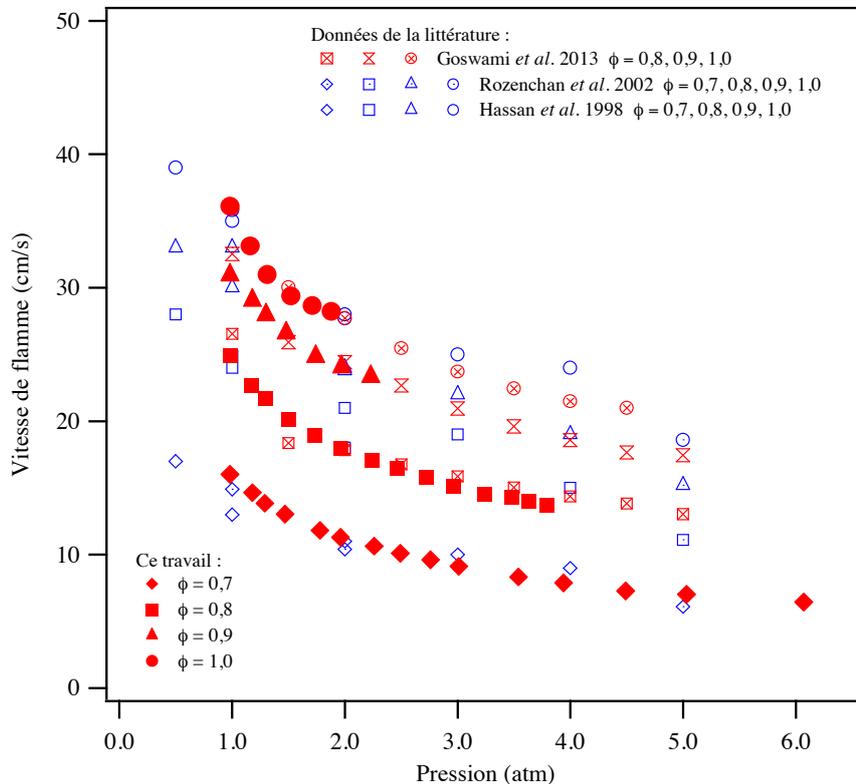
### 5.2.2 Mesure de vitesses de flammes de méthane en fonction de la pression à richesses variées

Des mesures de vitesses de flammes de méthane ont pu être réalisées cette fois en fonction de la pression à quatre richesses différentes : 0,7, 0,8, 0,9 et 1,0. Sur la Figure 5-11 sont présentés les résultats obtenus à richesse 1,0, en comparaison avec la littérature. Du fait de la limitation imposée par la gamme des débitmètres, il n'a pas été possible d'obtenir des mesures au-delà d'une pression de 1,88 atm à cette richesse. Les résultats sont en bon accord global avec la littérature, avec les mesures réalisées par la méthode en bombe, mais surtout particulièrement avec celles obtenues par la même méthode que celle de cette étude, le brûleur adiabatique à flamme plate [Goswami *et al.* (2013)].



**Figure 5-11** : Mesure de vitesses de flammes de mélanges méthane/air en fonction de la pression à richesse 1,0. Comparaison avec la littérature (rouge = méthode du flux de chaleur ; bleu = méthode en bombe).

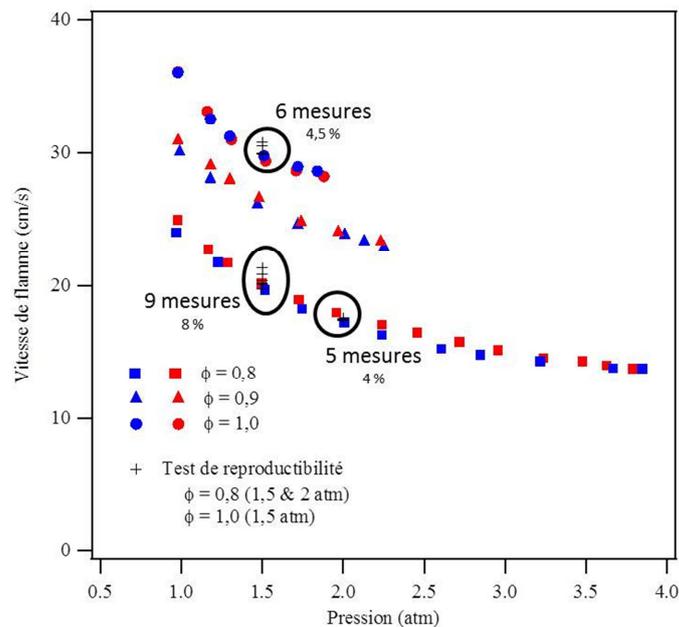
La Figure 5-12 présente les mesures de vitesses de flammes de méthane obtenues aux quatre richesses précédemment citées (0,7 ; 0,8 ; 0,9 et 1,0) en fonction de la pression. Ces mesures sont comparées avec des données issues de trois études de la littérature, deux menées à l'aide de la méthode en bombe [Hassan *et al.* (1998a) ; Rozenchan *et al.* (2002)] et une menée avec le brûleur adiabatique à flamme plate [Goswami *et al.* (2013)].



**Figure 5-12 :** Mesure de vitesses de flammes de mélanges méthane/air en fonction de la pression à quatre richesses : 0,7, 0,8, 0,9 et 1,0. Comparaison avec la littérature (rouge = méthode du flux de chaleur ; bleu = méthode en bombe).

Comme le montre la Figure 5-12, les vitesses de flammes diminuent de façon importante lorsque la pression augmente. Du fait de la limitation imposée par la gamme des débitmètres, il n'a pas été possible d'obtenir des mesures au-delà d'une pression de 1,88 atm à richesse 1,0, de 2,25 atm à richesse 0,9 et de 3,79 atm à richesse 0,8. A richesse 0,7, il n'a pas été possible de mesurer des vitesses de flammes de méthane à des pressions supérieures à 6,07 atm, mais la limitation était cette fois due au fait que la pression était limitée à 7 atm en amont des débitmètres, ce qui ne donnait pas une différence de pression suffisante pour obtenir des mesures stables au-delà de cette pression de 6,07 atm. Les mesures obtenues lors de ce travail sont en très bon accord avec celles de la littérature, en particulier avec celles obtenues par Goswami *et al.* (2013) à richesses 0,8, 0,9 et 1,0, réalisées avec la même méthode que celle utilisée lors de cette étude.

Enfin, la reproductibilité des expériences a été testée en effectuant certaines mesures à plusieurs reprises, à une pression et une richesse données. En effet, à richesse 1,0 et une pression de 1,5 atm, la mesure de la vitesse de flamme de méthane a été effectuée à 6 reprises avec une différence de 4,5 % entre la mesure la plus basse et la mesure la plus élevée (correspondant à 1,4 cm/s). A richesse 0,8 et une pression de 1,5 atm, la mesure a été effectuée à 9 reprises avec une différence de 8 % entre la mesure la plus basse et la mesure la plus élevée (correspondant à 1,6 cm/s). Enfin, à richesse 1,0 et une pression de 2 atm, la mesure a été effectuée à 5 reprises avec une différence de 4 % entre la mesure la plus basse et la mesure la plus élevée (correspondant à 0,7 cm/s).



**Figure 5-13** : Mesure de vitesses de flammes de mélanges méthane/air en fonction de la pression pour trois richesses : 0,8, 0,9 et 1,0, avec deux séries complètes de mesures pour chaque richesse et un test de reproductibilité dans trois conditions différentes de pression et de richesse.

Un tableau des valeurs expérimentales obtenues pour les vitesses de flammes de méthane en fonction de la pression à richesses variées est disponible en Annexe 5.1.

### 5.2.3 Corrélation de vitesses de flammes de méthane en fonction de la pression

De même qu'il a été possible d'établir des corrélations de la vitesse de flamme en fonction de la température (cf. Chapitre 3, § 3.2.3), il est également possible d'établir des corrélations similaires en fonction de la pression.

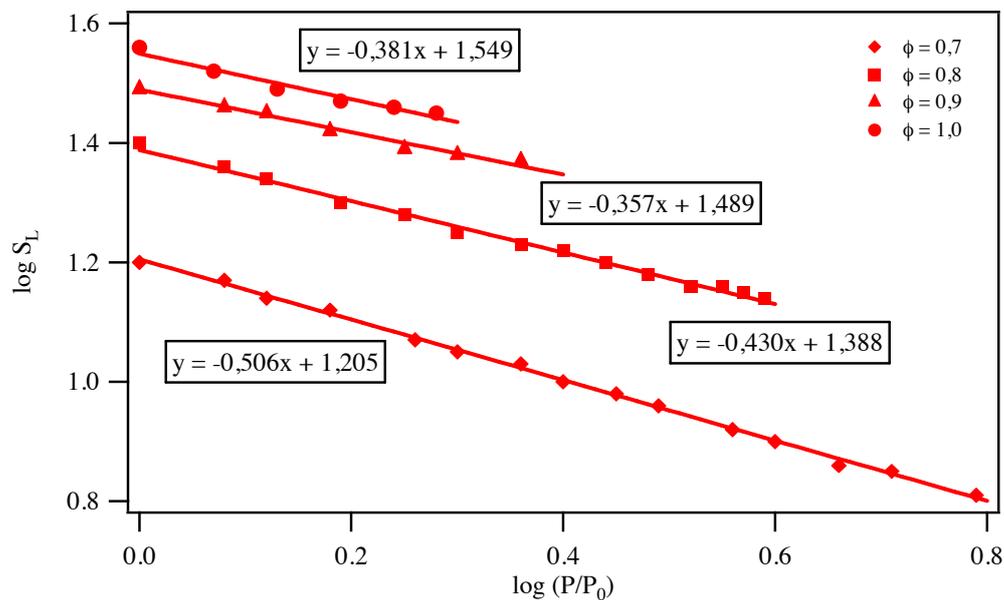
L'effet de la pression sur la vitesse de flamme a été mis en évidence pour la première fois par Ubbelohde et Koelliker (1916), pour une gamme de pression allant de 1 à 4 bar.

La vitesse de flamme peut être exprimée en fonction de la pression suivant la formule suivante :

$$S_L = S_{L_0} \left( \frac{P}{P_0} \right)^{\beta_1} \quad \text{Equation 5-1}$$

avec  $S_L$  la vitesse de flamme,  $S_{L_0}$  la vitesse de flamme de référence (en général à 1 atm),  $P$  la pression,  $P_0$  la pression de référence (c'est-à-dire 1 atm) et  $\beta_1$  l'exposant du rapport de pressions [Gülder (1984a)]. A partir de cette équation, il est possible d'établir une corrélation linéaire et d'obtenir la valeur de  $\beta_1$  pour chaque richesse en traçant  $\log S_L$  en fonction de  $\log \frac{P}{P_0}$ , comme le montre la Figure 5-14.

Cette expression a été précédemment utilisée dans la littérature afin de déterminer  $\beta_1$  dans le cas du méthane à une richesse donnée, que ce soit il y a plusieurs décennies [Babkin et Kozachenko (1966) ; Andrews et Bradley (1972) ; Gülder (1984a)] ou plus récemment [Gu *et al.* (2000) ; Halter *et al.* (2005) ; Han *et al.* (2007) ; Goswami *et al.* (2013)].



Richesse	$\beta_1$	$\beta_1$ [Gu <i>et al.</i> (2000)]	$\beta_1$ [Halter <i>et al.</i> (2005)]	$\beta_1$ [Han <i>et al.</i> (2007)]	$\beta_1$ [Goswami <i>et al.</i> (2013)]
0,7	-0,506				
0,8	-0,430	-0,504	-0,50		-0,476
0,9	-0,357				-0,405
1,0	-0,381	-0,374	-0,48	-0,37	-0,373

**Figure 5-14 :** Graphe représentant  $\log S_L$  en fonction de  $\log (P/P_0)$  pour l'établissement de corrélations dépendantes de la richesse et calcul des coefficients  $\beta_1$  dans le cas du méthane aux différentes richesses étudiées.

La corrélation de l'Equation 5-1 représente les résultats expérimentaux de cette étude de façon tout à fait satisfaisante. Pour chacune des richesses, des droites dont la pente correspond au coefficient  $\beta_1$  sont obtenues et sont en bon accord avec les données expérimentales. D'autre part, les valeurs de  $\beta_1$  calculées avec les mesures réalisées lors de ce travail sont comparées avec quelques valeurs disponibles dans la littérature. Les valeurs obtenues pour  $\beta_1$  sont proches de celles de Goswami *et al.* (2013), avec une différence de l'ordre de 10% aux richesses 0,8 et 0,9 et de 2% à richesse 1,0. Elles sont également en très bon accord avec celles obtenues par Gu *et al.* (2000) et Han *et al.* (2007) à richesse 1,0 (avec une différence de l'ordre de 2 à 3%). Elles sont légèrement plus éloignées de celles de Halter *et al.* (2005) calculées pour les richesses 0,8 et 1,0 et de celle de Gu *et al.* (2000) obtenue à une richesse de 0,8 (de l'ordre de 15 à 20%).

Notons qu'il est possible de coupler cette corrélation en fonction de la pression à celle établie en fonction de la température (cf. Chapitre 3, § 3.2.3, Equation 3-6) en une seule et même formule (également proposée par Gülder (1984a) et Han *et al.* (2007)) :

$$S_L = S_{L_0} \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\alpha_T} \left( \frac{P}{P_0} \right)^{\beta_1} \quad \text{Equation 5-2}$$

Il a été précédemment mentionné que la vitesse de flamme augmentait avec la température et diminuait avec la pression (cf. Chapitre 1, § 1.3.1.1 avec l'exemple du méthane). L'impact de certaines conditions de pression et de température paraissent simples à évaluer, telles qu'une pression basse et une température élevée qui devraient donner lieu à une vitesse de flamme élevée, ou une pression élevée et une température basse qui devraient donner lieu à une vitesse de flamme basse. D'autre part, dans le cas du méthane, l'augmentation de la vitesse de flamme avec la température devient particulièrement importante et rapide à partir d'une température de 500 K environ, tandis que sa diminution avec la pression est conséquente entre 1 et 5 atm puis beaucoup plus lente au-delà d'une pression de 5 atm. Il apparaît ainsi que pour des conditions de pression et température basses, c'est l'augmentation de pression qui devrait prévaloir tandis que pour des conditions de pression et de température élevées, c'est l'augmentation de température qui devrait avoir le plus d'influence sur la vitesse de flamme. Il est cependant difficile de prévoir de quelle façon la vitesse de flamme évoluerait pour des conditions intermédiaires.

En prenant le cas des corrélations établies à richesse 1,0,  $\alpha_T$  a été déterminé comme étant égal à 1,579 (cf. Chapitre 3, § 3.2.3, Figure 3-29) et  $\beta_1$  comme étant égal à -0,381. La corrélation globale pour le méthane pourrait donc s'écrire de la façon suivante à richesse 1,0 :

$$S_L = S_{L_0} \left( \frac{T}{T_0} \right)^{1,579} \left( \frac{P}{P_0} \right)^{-0,381} \quad \text{Equation 5-3}$$

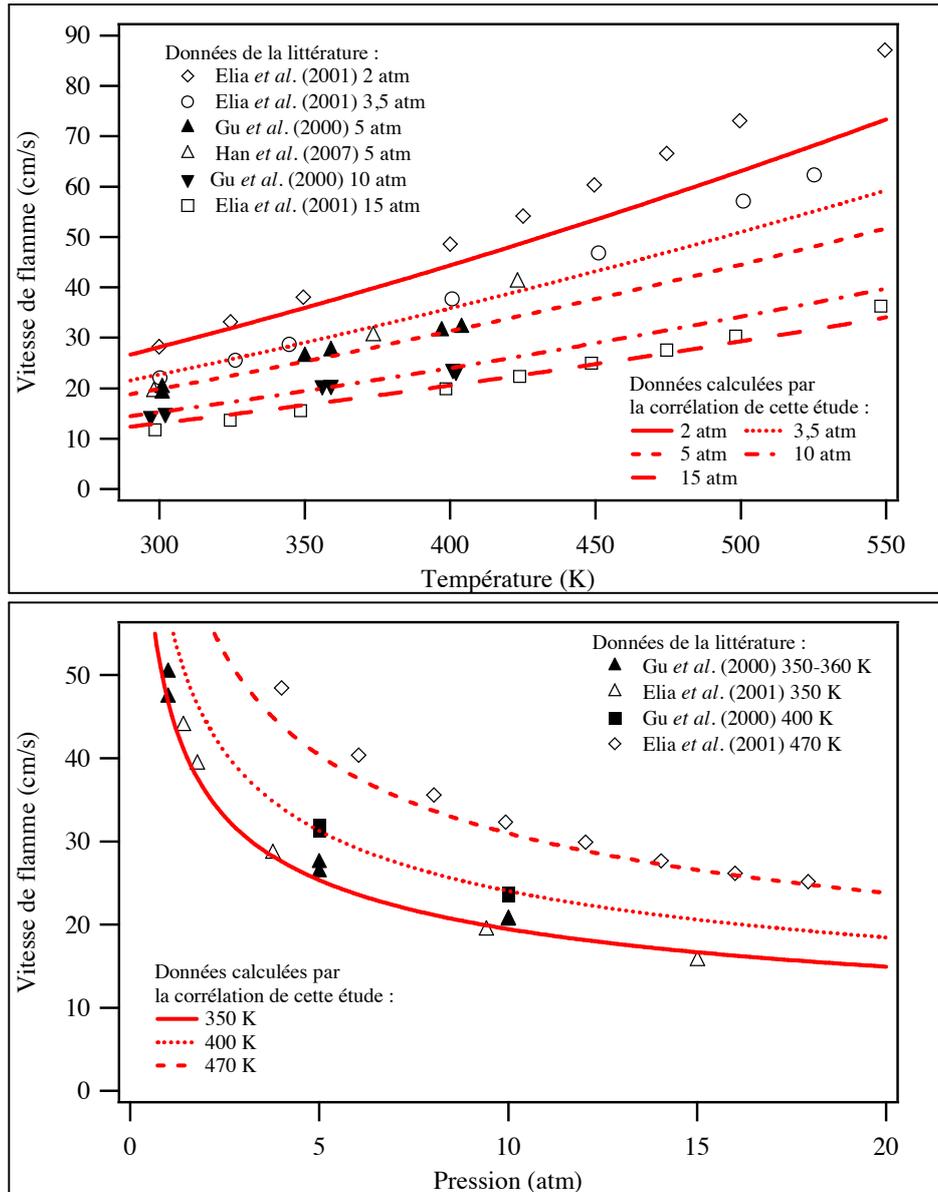
avec  $S_{L_0}$  égal à 36,3 cm/s pour une température  $T_0$  de 298 K et une pression  $P_0$  de 1 atm. En choisissant des valeurs de température  $T$  et de pression  $P$ , on peut évaluer la valeur de la vitesse de flamme  $S_L$  du méthane dans ces conditions de pression et de température prédéfinies.

Si on se place par exemple à une pression de 3 atm et une température de 573 K (pression basse et température élevée), la vitesse de flamme  $S_L$  est estimée à environ 67,0 cm/s, donc beaucoup plus élevée que la vitesse flamme de référence  $S_{L_0}$ , tandis que pour une pression de 10 atm et une température de 358 K (pression élevée et température basse), la vitesse de flamme  $S_L$  est estimée à environ 20,2 cm/s, donc bien plus basse que la vitesse flamme de référence  $S_{L_0}$ . Ces deux cas de figure correspondent à des conditions de pression et de température relativement simples à évaluer, la vitesse de flamme étant augmentée de par l'effet de la température qui est prépondérant dans le premier cas, et diminuée de par l'effet de la pression qui est prépondérant dans le second cas.

D'autres cas de figure sont cependant moins intuitifs. Si on se place par exemple à une pression de 3 atm et une température de 358 K (pression et température basses), on obtient une vitesse de flamme  $S_L$  estimée à 31,9 cm/s donc inférieure à la vitesse de flamme de référence  $S_{L_0}$ , et on constate ainsi que c'est l'augmentation de pression par rapport à la pression de référence  $P_0$  qui influe le plus sur la vitesse de flamme du méthane dans ces conditions de pression et de température. A l'inverse, si on se place à une pression de 10 atm et une température de 573 K (pression et température élevées), la vitesse de flamme  $S_L$  est estimée proche de 42,4 cm/s donc supérieure à la vitesse de flamme de référence  $S_{L_0}$ , et c'est alors l'augmentation de température par rapport à la température de référence  $T_0$  qui prévaut.

Enfin, il est possible de se placer dans des conditions de pression et de température intermédiaires, telles que 5 atm et 450 K par exemple, pour lesquelles la vitesse de flamme serait proche de 37,7 cm/s, donc peu différente de celle de référence  $S_{L_0}$ . Dans ces conditions, l'effet de la température et l'effet de la pression sur la vitesse de flamme du méthane se compensent presque.

Cette corrélation globale permet donc d'évaluer les vitesses de flammes de méthane dans différentes conditions de température et de pression. Afin d'illustrer cette affirmation, la Figure 5-15 compare des données de la littérature [Elia *et al.* (2001) ; Han *et al.* (2007)] avec des valeurs calculées avec l'Equation 5-3 valable à richesse 1,0.



**Figure 5-15 :** Calcul de vitesses de flammes de mélanges méthane/air avec l'Equation 5-3 à richesse  $1,0$ , présentation : a) en fonction de la température ; b) en fonction de la pression. Comparaison avec des données de la littérature.

Les valeurs calculées par la corrélation exprimée par l'Equation 5-3 sont en bon accord avec les données de la littérature pour des températures inférieures à 400 K (cf. Figure 5-15a). Au-delà de 400 K, les valeurs corrélées semblent sous-estimer les données de la littérature, et ce de façon d'autant plus importante que la température augmente. Seules les valeurs corrélées à une pression de 15 atm sont en bon accord avec la littérature même pour des températures plus élevées [Elia et al. (2001)]. La Figure 5-15b confirme que l'accord entre valeurs corrélées et données de la littérature est d'autant plus satisfaisant que la pression augmente, et meilleur à 350 et 400 K qu'à 470 K. Les données obtenues par Gu et al. (2000) sont en très bon accord avec les valeurs calculées, seule une

légère différence de quelques cm/s peut être observée sur la Figure 5-15b pour la corrélation à 350 K, mais cela peut s'expliquer par le fait que certaines mesures de Gu *et al.* (2000) ont été effectuées à des températures plus proches de 360 que de 350 K. De manière générale, la corrélation semblerait être plus fiable à haute pression et basse température, donc pour des vitesses de flammes peu élevées. Notons cependant que seuls les résultats de trois études [Gu *et al.* (2000) ; Elia *et al.* (2001) ; Han *et al.* (2007)] ont été comparés aux valeurs calculées par l'Equation 5-3, ces travaux étant les seuls suffisamment récents à avoir étudié simultanément l'effet de la température et de la pression sur la vitesse de flamme.

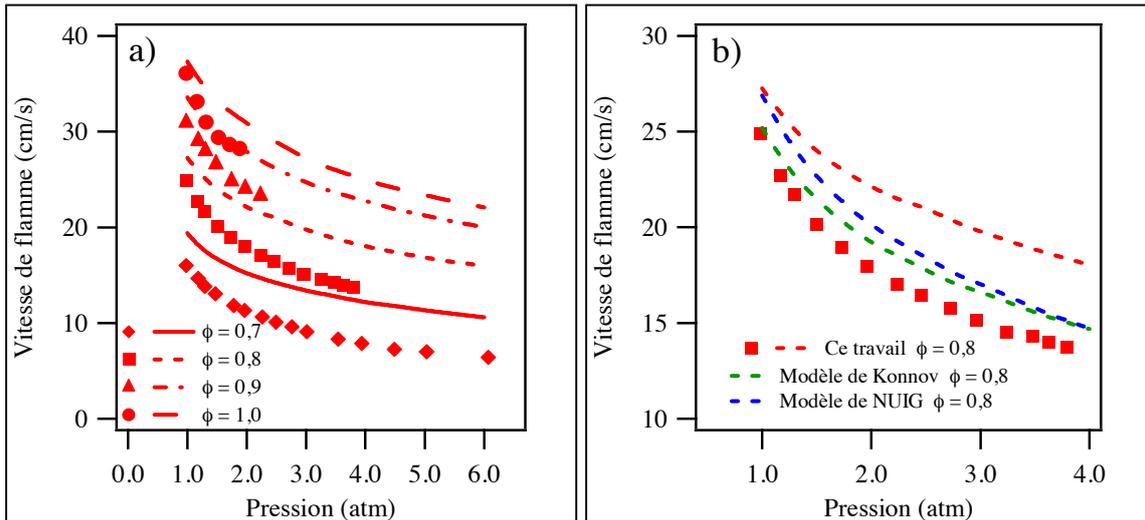
## 5.2.4 Simulation de vitesses de flammes de méthane sous pression

Comme dans le cas des vitesses de flammes mesurées à pression atmosphérique (cf. Chapitres 3 et 4), les vitesses de flammes de méthane sous pression ont été modélisées et comparées aux résultats expérimentaux. Les résultats sont tout d'abord présentés en fonction de la pression puis en fonction de la richesse, et sont également comparés aux résultats simulés obtenus à l'aide de deux autres modèles : celui de Konnov [Konnov (2000) ; Konnov *et al.* (2005) ; Coppens *et al.* (2007)] et celui de NUI Galway [Metcalf *et al.* (2013)].

### 5.2.4.1 Simulation de vitesses de flammes de méthane en fonction de la pression

Le mécanisme utilisé pour modéliser les vitesses de flammes de méthane sous pression est le même que celui utilisé précédemment pour l'ensemble des composés gazeux. Il est d'ores et déjà détaillé dans le Chapitre 3 de ce manuscrit (cf. Chapitre 3, § 3.3.1).

Les données de la Figure 5-12 ont été modélisées à l'aide du mécanisme décrit dans le Chapitre 3. Les données simulées sont confrontées aux données expérimentales sur la Figure 5-16.



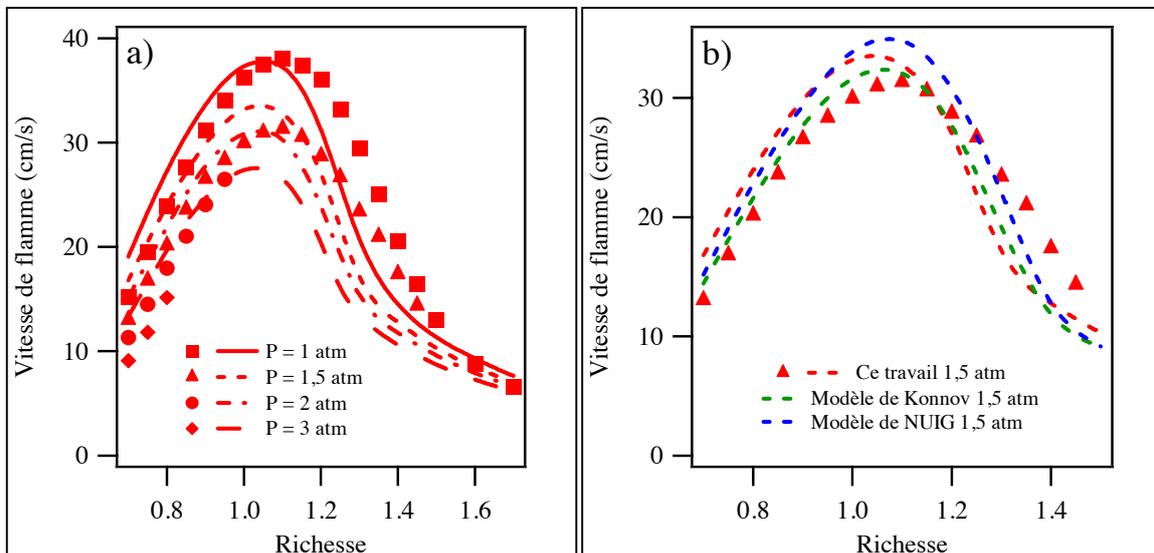
**Figure 5-16 :** Mesure de vitesses de flammes de mélanges méthane/air en fonction de la pression : a) à quatre richesses : 0,7, 0,8, 0,9 et 1,0, comparaison entre données expérimentales et simulées ; b) à richesse 0,8, comparaison entre plusieurs modèles. Points : expériences, lignes : simulations.

La forme des courbes représentant les simulations rend bien compte de l'évolution décroissante de la vitesse de flamme en fonction de la pression. Cependant, on constate une importante surestimation de la vitesse de flamme, et d'autant plus importante que la richesse diminue (cf. Figure 5-16a). Cela n'est pas surprenant car cette tendance était déjà observée à pression atmosphérique lors de la représentation des mesures de vitesses de flammes de méthane en fonction de la richesse (cf. Chapitre 3, Figure 3-36).

La Figure 5-16b présente l'évolution de la vitesse de flamme du méthane en fonction de la pression à richesse 0,8, pour trois modèles : celui de cette étude, celui de Konnov [Coppens *et al.* (2007)] et celui de NUI Galway [Metcalfé *et al.* (2013)], en comparaison avec les données expérimentales de cette étude. Les trois modèles présentent un accord correct avec les données expérimentales à pression atmosphérique, mais l'accord devient moins satisfaisant pour le modèle de cette étude avec une surestimation de la vitesse de flamme de plus en plus importante lorsque la pression augmente, tandis que les deux modèles de la littérature continuent à présenter un bon accord avec les données expérimentales quelle que soit la pression considérée, pour donner un résultat quasiment identique à partir d'une pression de 3,5 atm. Sur l'ensemble des pressions étudiées, le modèle de Konnov est celui s'approchant le plus des résultats expérimentaux.

### 5.2.4.2 Simulation de vitesses de flammes de méthane sous pression en fonction de la richesse

A l'aide du même mécanisme que précédemment (cf. Chapitre 3, § 3.3.1), les vitesses de flammes de méthane sous pression peuvent être simulées en fonction de la richesse. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 5-17.



**Figure 5-17 :** Mesure de vitesses de flammes de mélanges méthane/air en fonction de la richesse : a) à quatre pressions : 1, 1,5, 2, et 3 atm, comparaison entre données expérimentales et simulées ; b) à une pression de 1,5 atm, comparaison entre plusieurs modèles. Points : expériences, lignes : simulations.

La Figure 5-17a montre les résultats des simulations des vitesses de flammes de méthane en fonction de la richesse pour quatre pressions : 1, 1,5, 2 et 3 atm, en comparaison avec les données expérimentales de la Figure 5-9. Quelle que soit la pression considérée, les tendances restent les mêmes avec une légère surestimation de la vitesse de flamme pour les mélanges pauvres jusqu'à la stœchiométrie, puis une sous-estimation importante dès une richesse de 1,15 pour les mélanges riches. Notons cependant que pour une pression de 1,5 atm, ces tendances s'observent de façon décalée, la surestimation étant effective jusqu'à richesse 1,15 et la sous-estimation intervenant en zone riche à partir d'une richesse 1,2. De manière générale, il apparaît que la surestimation observée en zone pauvre s'accroît avec la pression : pour une richesse de 0,8, la différence entre vitesse de flamme expérimentale et vitesse de flamme simulée est d'environ 3,5 cm/s pour une pression de 1 atm, 4 cm/s à 1,5 et 2 atm et 4,5 cm/s à 3 atm. Cela confirme les observations de la Figure 5-16.

La Figure 5-17b permet de comparer données expérimentales et données simulées à l'aide de trois modèles (celui de cette étude, celui de Konnov et celui de NUIG précédemment cités) à une pression

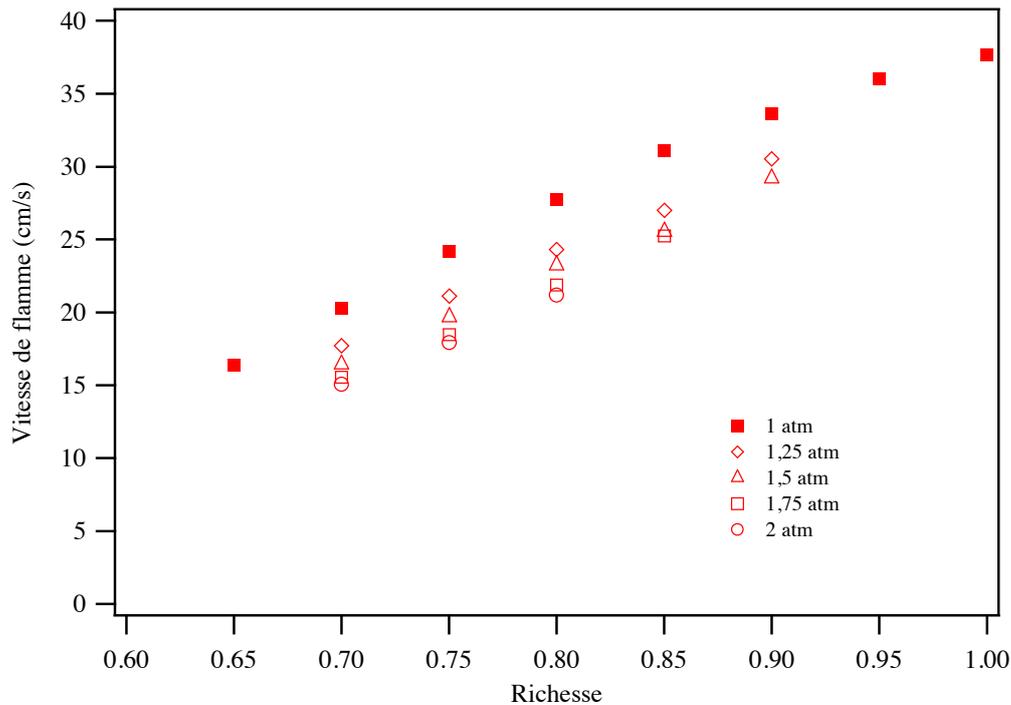
de 1,5 atm. Le modèle utilisé lors de cette étude est celui qui surestime le plus la vitesse de flamme en zone pauvre, mais à partir d'une richesse de 1,0, c'est le modèle de NUIG qui surestime les valeurs expérimentales de façon plus importante. Par exemple, à richesse 1,1, le modèle de NUIG surestime la vitesse de flamme d'environ 4 cm/s, celui de cette étude d'environ 2 cm/s et celui de Konnov de moins de 1 cm/s. A partir d'une richesse de 1,2, les modèles de Konnov et de ce travail commencent tous deux à sous-estimer les données expérimentales, celui de NUIG ne les sous-estimant qu'à partir d'une richesse de 1,3.

### **5.3 Premiers résultats avec les hydrocarbures liquides : mesure de vitesses de flammes de *n*-pentane à température ambiante et à pressions et richesses variées**

Une fois le dispositif expérimental à haute pression validé avec le méthane, il semblait intéressant de réaliser des mesures de vitesses de flammes d'un hydrocarbure liquide sous pression. Le choix s'est porté sur le *n*-pentane qui possède une pression de vapeur saturante élevée qui permet d'éviter toute condensation du composé dans le dispositif, même pour des pressions élevées. Comme pour le méthane, la principale limitation des mesures a été la gamme de fonctionnement des différents débitmètres.

#### **5.3.1 Mesure de vitesses de flammes de *n*-pentane en fonction de la richesse à pressions variées**

Quelques mesures de vitesses de flammes de *n*-pentane ont été réalisées en fonction de la richesse à plusieurs pressions : 1,25, 1,5, 1,75 et 2 atm. Les résultats sont présentés sur la Figure 5-18. A notre connaissance, il n'existe pas d'étude présentant des mesures de vitesses de flammes de *n*-pentane sous pression, excepté celle de Farrell *et al.* réalisée à 450 K et 3 atm (cf. Chapitre 1, § 1.3.2.1). Les données à 1 atm de la Figure 5-18 sont celles obtenues avec le brûleur atmosphérique (cf. Chapitre 4, § 4.1.1.1). Les valeurs obtenues pour les vitesses de flammes à pressions plus élevées sont cohérentes entre elles et avec celles obtenues à une pression de 1 atm. La diminution de la vitesse de flamme avec la pression est relativement rapide entre 1 et 1,5 atm, puis un peu plus lente au-delà de 1,5 atm. Les mesures réalisées à une richesse de 0,85 semblent un peu trop basses pour des pressions de 1,25 et 1,5 atm, de telle sorte que les valeurs de vitesses de flammes de *n*-pentane mesurées à cette richesse pour des pressions de 1,5 et 1,75 atm semblent quasiment identiques.



**Figure 5-18** : Mesure de vitesses de flammes de mélanges *n*-pentane/air en fonction de la richesse à 298 K et pour cinq pressions : 1, 1,25, 1,5, 1,75 et 2 atm.

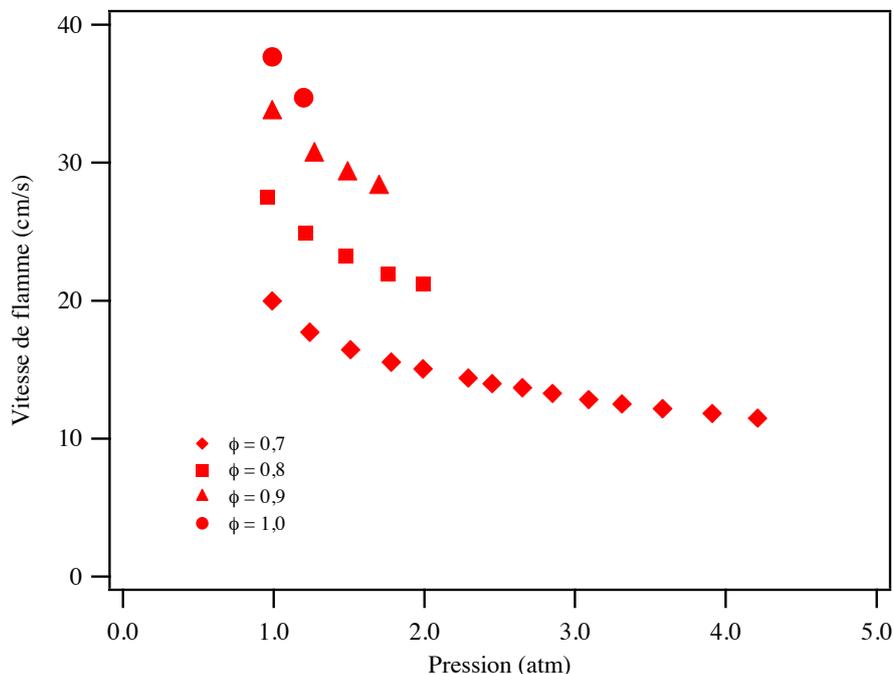
Il n'a pas été possible d'obtenir des mesures de vitesses de flammes de *n*-pentane au-delà d'une richesse de 0,9 pour les quatre pressions testées du fait de difficultés de stabilisation de la flamme et de la pression dans l'enceinte à partir d'une richesse de 0,95. D'autre part, le nombre de mesures réalisables aurait été rapidement limité par la gamme des débitmètres utilisés.

Un tableau des valeurs expérimentales obtenues pour les vitesses de flammes de *n*-pentane en fonction de la richesse à pressions variées est disponible en Annexe 5.2.

### 5.3.2 Mesure de vitesses de flammes de *n*-pentane en fonction de la pression à richesses variées

Des mesures de vitesses de flammes de *n*-pentane ont également pu être réalisées en fonction de la pression à quatre richesses différentes : 0,7, 0,8, 0,9 et 1,0. Les résultats sont présentés sur la Figure 5-19. Une seule mesure a pu être réalisée à une richesse de 1,0, pour une pression de 1,20 atm. Au-delà de cette pression, pour cette richesse, la flamme ne parvenait pas à se stabiliser et la pression dans l'enceinte effectuait des oscillations. Pour les autres richesses étudiées (0,7, 0,8 et 0,9), les mesures ont été limitées en pression de par la gamme des débitmètres utilisés. Il a cependant été possible d'atteindre une pression proche de 4,2 atm lors des mesures de vitesses de flammes de *n*-pentane pour une richesse de 0,7. L'évolution de la vitesse de flamme du *n*-pentane

avec la pression est similaire à celle observée dans le cas du méthane (cf. § 5.2.2). Cela confirme également la diminution plus rapide de la vitesse de flamme entre 1 et 1,5 atm par rapport à son évolution plus lente au-delà de 1,5 atm, évoquée dans le paragraphe précédent (cf. § 5.3.1).



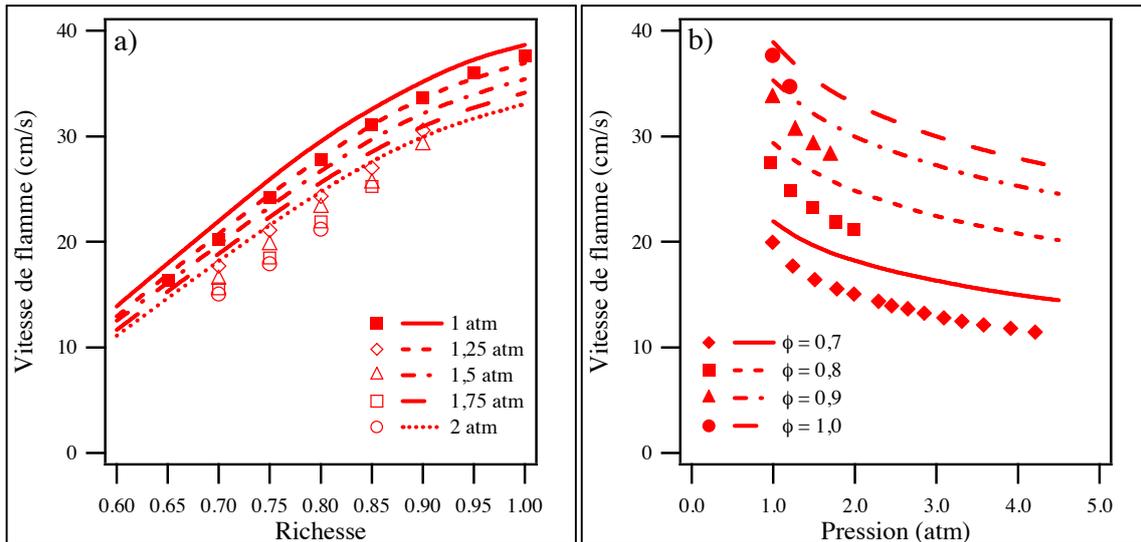
**Figure 5-19 :** Mesure de vitesses de flammes de mélanges *n*-pentane/air en fonction de la pression à 298 K et pour quatre richesses : 0,7, 0,8, 0,9 et 1,0.

Un tableau des valeurs expérimentales obtenues pour les vitesses de flammes de *n*-pentane en fonction de la pression à richesses variées est disponible en Annexe 5.2.

### 5.3.3 Simulation de vitesses de flammes de *n*-pentane sous pression

Le modèle utilisé pour simuler les mesures de vitesses de flammes de *n*-pentane sous pression est le même que celui utilisé précédemment à pression atmosphérique (cf. Chapitre 4, § 4.2.1.1). Les vitesses de flammes de *n*-pentane ont été modélisées en fonction de la richesse et en fonction de la pression. Les résultats sont présentés sur la Figure 5-20 ci-après.

Les résultats montrent que les vitesses de flammes de *n*-pentane sont correctement modélisées à pression atmosphérique, mais que les simulations deviennent moins satisfaisantes au fur et à mesure que la pression augmente. En effet, plus la pression augmente, plus les vitesses de flammes mesurées expérimentalement semblent surestimées par le modèle. Cette observation est d'autant plus visible sur la Figure 5-20b où les résultats sont présentés en fonction de la pression.



**Figure 5-20** : Mesure de vitesses de flammes de mélanges *n*-pentane/air : a) en fonction de la richesse à 298 K et pour cinq pressions : 1, 1,25, 1,5, 1,75 et 2 atm ; b) en fonction de la pression à 298 K et pour quatre richesses : 0,7, 0,8, 0,9 et 1,0. Points : expériences ; Lignes : simulations.



Ce dernier chapitre a permis de donner un aperçu des premiers résultats obtenus pour les vitesses de flammes à haute pression, tout d'abord avec un hydrocarbure gazeux, le méthane, puis dans le cas d'un hydrocarbure liquide, le *n*-pentane. Il montre que le dispositif est opérationnel et fiable et qu'il fournit des résultats en bon accord avec ceux disponibles dans la littérature. Les résultats obtenus pour le *n*-pentane n'ont malheureusement pas pu être confrontés à des résultats issus de la littérature, faute de données disponibles. Des corrélations ont pu être établies en fonction de la pression et couplées avec celles établies en fonction de la température dans le cas du méthane. Ces corrélations peuvent être utiles pour extrapoler les résultats obtenus pour le méthane à d'autres pressions ou d'autres températures. De même que dans les chapitres 3 et 4 concernant les vitesses de flammes de carburants gazeux et liquides respectivement, à pression atmosphérique, les simulations présentées dans ce chapitre rendent bien compte des tendances expérimentales mais le modèle reste perfectible.



# Conclusion générale et perspectives

L'**objectif de cette thèse** était de constituer une base de données expérimentales relative aux vitesses de flammes laminaires d'hydrocarbures gazeux ou liquides constituant les gaz naturels, les essences ou les carburants Diesel. Ces mesures expérimentales avaient pour but d'être confrontées à des vitesses de flammes calculées théoriquement grâce à des modèles cinétiques détaillés.



Un **dispositif initial** a été conçu afin de mesurer des vitesses de flammes d'hydrocarbures gazeux à température ambiante (298 K). Il s'agit d'un brûleur adiabatique à flamme plate utilisant la méthode du flux de chaleur [de Goey *et al.* (1993)] et dont la conception est basée sur les travaux de Van Maaren *et al.* (1994). Le principe de ce brûleur consiste à équilibrer les pertes thermiques nécessaires à la stabilisation de la flamme par le flux de chaleur convectif allant du front de flamme vers la surface du brûleur, de sorte que le flux de chaleur global soit ainsi nul : on peut alors démontrer que la vitesse des gaz correspond à la **vitesse de flamme laminaire adiabatique**.

Ce dispositif a ensuite subi certaines **évolutions**, d'une part afin de mesurer des vitesses de flammes à **température initiale plus élevée** (jusqu'à 398 K) avec la mise en place d'une ligne chauffée, et d'autre part afin de mesurer des vitesses de flammes de **carburants liquides** avec l'installation d'un réservoir liquide, d'un débitmètre liquide et d'une chambre d'évaporation.

Un **autre dispositif** permettant la mesure de vitesses de flammes à **haute pression** (testé jusqu'à 6 atm) a été conçu. Le principe est le même que celui du premier dispositif à pression atmosphérique, mais cet autre brûleur comporte une partie haute pour maintenir la pression voulue au niveau du brûleur, ainsi qu'une vanne pneumatique pour régler la pression à la valeur désirée. Des mesures de vitesses de flammes ont ainsi pu être mesurées pour un composé gazeux, le méthane, à température ambiante (298 K) et différentes pressions entre 1 et 6 atm, puis pour un composé liquide, le *n*-pentane, à 298 K et des pressions entre 1 et 4 atm.



**Figure C-1** : Photo des deux dispositifs expérimentaux (à pression atmosphérique et à haute pression)



Le Tableau C-1 résume les mesures expérimentales réalisées lors de ce travail et les conditions de température, pression et richesse testées.

**Tableau C-1** : Tableau récapitulatif des mesures de vitesses de flammes réalisées au cours de ce travail.

Molécule ou mélange	Températures étudiées (K)	Pressions étudiées (atm)	$\phi$ étudiées
CH <sub>4</sub>	298/318/358/398	1-6	0,6-1,9
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	298/318/358/398	1	0,5-2,1
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	298/358/398	1	0,5-2,0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	298	1	0,6-2,0
1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	298/358/398	1	0,5-2,0
<i>iso</i> -C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	298/358/398	1	0,55-1,9
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	298	1	0,6-2,0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	298	1	0,5-2,3
-----			
Gaz naturel de composition proche de celui de Pittsburgh (85% CH <sub>4</sub> , 15% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	298	1	0,7-1,8
Gaz naturel de composition proche de celui d'Abu Dhabi (82% CH <sub>4</sub> , 16% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , 2% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	298	1	0,7-1,8
Gaz naturel de composition proche de celui d'Indonésie (90% CH <sub>4</sub> , 6% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , 4% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	298	1	0,7-1,8
CH <sub>4</sub> - C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (0 à 100% de C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	298	1	0,7-1,5
CH <sub>4</sub> - C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (0 à 15% de C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	298	1	0,7-1,4
CH <sub>4</sub> - H <sub>2</sub> (0 à 68% de H <sub>2</sub> )	298	1	0,5-2,3
CH <sub>4</sub> - O <sub>2</sub> (0 à 21,5% de O <sub>2</sub> )	298	1	0,4-2,3
-----			
<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	298/358/398	1-4	0,55-1,65
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	298/358/398	1	0,55-1,7
<i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	298/358/398	1	0,55-1,65
<i>iso</i> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	298/358/398	1	0,6-1,6
-----			
Cyclohexane	298/358/398	1	0,55-1,65
Méthylcyclohexane	298/358/398	1	0,55-1,6
Ethylcyclohexane	298/358/398	1	0,55-1,6
<i>n</i> -Butylcyclohexane	298/358/398	1	0,55-1,45
-----			
Toluène	298/358/398	1	0,55-1,55
Ethylbenzène	298/358/398	1	0,55-1,6
<i>n</i> -Propylbenzène	298/358/398	1	0,55-1,35
<i>n</i> -Butylbenzène	298/358/398	1	0,55-1,25
-----			
Ethanol	298/358/398	1	0,55-1,6
-----			
TAE 7000	358	1	0,6-1,5
Essence modèle	358	1	0,6-1,5
TAE 7000 + 15% EtOH	358	1	0,6-1,5
Essence modèle + 15% EtOH	358	1	0,6-1,5

Le **méthane** a permis la validation du dispositif utilisé à pression atmosphérique à quatre températures (298, 318, 358 et 398 K) ainsi que la validation du dispositif à haute pression entre 1 et

6 atm. D'autres hydrocarbures gazeux, **constituants des gaz naturels**, ont fait l'objet de mesures de vitesses de flammes à pression atmosphérique (éthane, propane, *n*-butane, éthylène, propène, 1-butène, *iso*-butène). Des **mélanges gazeux** (représentatifs de gaz naturels, méthane-éthane, méthane-propane, méthane-hydrogène et méthane-oxygène) ont également pu être testés à pression atmosphérique et température ambiante (298 K).

L'évolution du dispositif permettant la mesure de vitesses de flammes de carburants liquides a permis l'étude de composés purs, **constituants des essences ou des carburants Diesel**, tels que *n*-paraffines et *iso*-paraffines (*n*-pentane, *n*-hexane, *n*-heptane, *iso*-octane), cyclohexane et alkylcyclohexanes (méthylcyclohexane, éthylcyclohexane et *n*-butylcyclohexane), alkylbenzènes (toluène, éthylbenzène, *n*-propylbenzène et *n*-butylbenzène), éthanol. Des **mélanges de composés liquides** ont également été étudiés (essences commerciale et modèle, avec ou sans ajout d'éthanol).

Il apparaît que cette méthode permet d'obtenir des mesures de vitesses de flammes fiables, directes donc sans retraitement supplémentaire ou correction nécessaire, en bon accord avec les données disponibles dans la littérature, dans des conditions de température, richesse et pression variées.

Les études concernant les vitesses de flammes d'alcane gazeux purs (méthane, éthane, propane, *n*-butane) et d'éthylène sont nombreuses mais une seule étude récente concernant l'effet de la pression sur la vitesse de flamme du méthane a été réalisée avec un brûleur adiabatique à flamme plate [Goswami *et al.* (2013)]. D'autre part, très peu d'études concernent le propane et le *n*-butane avec ce même dispositif [Bosschaart et de Goey (2004)], et aucune étude ne concerne les vitesses de flammes d'éthylène mesurées avec un brûleur adiabatique à flamme plate. Il existe également très peu d'études concernant les vitesses de flammes d'autres alcènes gazeux purs (propène, 1-butène et *iso*-butène), et aucune n'a été réalisée à l'aide d'un brûleur adiabatique à flamme plate. Par ailleurs, les études concernant des gaz naturels sont peu nombreuses et font souvent référence à un même gaz naturel [Liao *et al.* (2004) ; Huang *et al.* (2006) ; Miao *et al.* (2009)]. Concernant les mélanges de méthane avec un autre hydrocarbure gazeux, il existe peu d'études qui présentent des mesures de vitesses de flammes de mélanges méthane-éthane ou méthane-propane [Kishore *et al.* (2008) ; Lowry *et al.* (2010)], des mesures de vitesses de flammes de mélanges méthane-hydrogène ont été réalisées avec un brûleur adiabatique à flamme plate [Coppens *et al.* (2007) ; Hermanns *et al.* (2010) ; Konnov *et al.* (2010)] mais ces mesures ont été réalisées pour une teneur maximale en hydrogène de 40% [Hermanns *et al.* (2010)], tandis que cette étude a pu apporter des données expérimentales pour une teneur en hydrogène allant jusqu'à 68%. Enfin, les études concernant les vitesses de flammes de méthane dans l'air enrichi en oxygène sont très peu nombreuses également, présentent peu de mesures, et aucune n'a utilisé un brûleur adiabatique à flamme plate [Qin *et al.*

(2000) ; Shin *et al.* (2006) ; Han *et al.* (2007) ; Mazas *et al.* (2011) ; de Persis *et al.* (2013)]. **Les données expérimentales obtenues lors de ce travail pour des composés gazeux enrichissent considérablement les bases de données de la littérature sur les mesures de vitesses de flammes de carburants gazeux.**

Les études concernant les vitesses de flammes de *n*- ou d'*iso*-paraffines sont relativement nombreuses, en particulier dans le cas du *n*-heptane et de l'*iso*-octane, mais les mesures de vitesses de flammes de *n*-pentane et de *n*-hexane n'ont pas été étudiées avec un brûleur adiabatique à flamme plate, et seule une étude a utilisé ce dispositif dans le cas du *n*-heptane et de l'*iso*-octane [Van Lipzig *et al.* (2011)]. Ce dispositif n'a également pas été utilisé pour étudier les vitesses de flammes d'alkylcyclohexanes ou d'alkylbenzènes pour lesquelles les données sont peu nombreuses, en particulier pour les molécules les plus ramifiées. Enfin, il existe quelques études qui concernent les mesures de vitesses de flammes de mélanges PRF ou d'essences commerciales, mais elles sont peu nombreuses, seules deux d'entre elles utilisent un brûleur adiabatique à flamme plate [Van Lipzig *et al.* (2011) ; Sileghem *et al.* (2013)], et une seule étudie l'influence de l'ajout d'éthanol sur la vitesse de flamme d'un mélange PRF ou d'une essence [Sileghem *et al.* (2012)]. **Les données expérimentales obtenues lors de ce travail pour des composés liquides enrichissent également notablement les bases de données de la littérature sur les mesures de vitesses de flammes de carburants liquides.**



Les résultats expérimentaux obtenus permettent de dégager certaines tendances :

- La **vitesse de flamme** d'un composé en fonction de la richesse se présente sous la forme d'une **courbe en cloche** dont le maximum est centré le plus souvent sur une **richesse de 1,1**. Elle **augmente avec la température** et **diminue avec la pression**.
- Concernant les **composés gazeux**, parmi tous les alcanes purs testés dans ce travail, le méthane est l'alcane pur dont la vitesse de flamme est la plus lente et l'éthane celui dont la vitesse de flamme est la plus rapide. Le propane et le *n*-butane possèdent des vitesses de flammes intermédiaires. La vitesse de flamme de l'éthylène est beaucoup plus rapide que celles des alcanes gazeux testés lors de cette étude (environ 30 cm/s au-dessus au niveau du maximum à 298 K). Le propène et le 1-butène possèdent des vitesses de flammes légèrement supérieures à celles du plus rapide des alcanes gazeux, l'éthane, et l'*iso*-butène possède des vitesses de flammes de l'ordre de celles du méthane. La vitesse de flamme d'un mélange méthane-éthane ou méthane-propane augmente légèrement avec la proportion

d'éthane ou de propane dans le mélange. La vitesse de flamme d'un gaz naturel, constitué en grande partie de méthane, est proche de celle du méthane pur, bien que légèrement supérieure. La vitesse de flamme d'un mélange méthane-hydrogène ou de méthane dans l'air enrichi en oxygène augmente considérablement avec la proportion d'hydrogène ou d'oxygène.

- Concernant les **composés liquides**, les profils de vitesses de flammes des *n*-alcane étudiés (*n*-pentane, *n*-hexane et *n*-heptane) sont très proches, celui de l'*iso*-octane est plus bas de quelques cm/s. Les vitesses de flammes des essences commerciale et modèle, avec ou sans ajout d'éthanol, sont très proches, indiquant que l'essence modèle offre une représentation correcte de l'essence commerciale du point de vue de la vitesse de flamme et que l'addition d'éthanol n'a que peu d'influence sur la vitesse de flamme dans les proportions considérées lors de cette étude. Les vitesses de flammes des trois alkylcyclohexanes étudiés (méthylcyclohexane, éthylcyclohexane et *n*-butylcyclohexane) sont proches tandis que celles du cyclohexane sont légèrement supérieures. Les vitesses de flammes de trois des alkylbenzènes étudiés (éthylbenzène, *n*-propylbenzène et *n*-butylbenzène) sont proches tandis que celles du toluène sont légèrement inférieures.



Les données expérimentales accumulées lors de ce travail ont été comparées avec les données simulées à l'aide de divers mécanismes, en partie ou totalement générés par le logiciel EXGAS [Warth *et al.* (1998) ; Buda *et al.* (2005)].

Le mécanisme concernant les gaz naturels [Dirrenberger *et al.* (2011)] a permis de simuler des données de vitesses de flammes des composés purs (méthane, éthane, propane, *n*-butane et éthylène), de gaz naturels, et de mélanges méthane-éthane, méthane-propane, méthane-hydrogène et méthane-oxygène. Les points expérimentaux ont mis en évidence une surestimation du maximum dans le cas de l'éthane, du propane et du *n*-butane, ainsi qu'une sous-estimation de la vitesse de flamme pour des mélanges riches dans le cas du méthane et de l'éthane. Cette sous-estimation est encore bien plus importante dans le cas des mélanges méthane-hydrogène et méthane-oxygène, d'autant plus que la proportion d'hydrogène ou d'oxygène augmente, et se généralise à quasiment l'ensemble de la gamme de richesses étudiées.

Les mécanismes générés par EXGAS pour le *n*-pentane et le *n*-hexane ont fourni des résultats particulièrement satisfaisants, mais, bien que légère, la sous-estimation des données expérimentales par les données simulées reste observable pour les mélanges riches. Cette tendance est beaucoup

plus visible dans le cas du *n*-heptane et surtout de l'*iso*-octane dont les vitesses de flammes ont été simulées grâce à un modèle PRF généré par EXGAS [Dirrenberger et al. (2014)]. Dans le cas du *n*-pentane, le mécanisme a tendance à surestimer de plus en plus les données expérimentales lorsque la pression augmente, dans le cas de richesses inférieures à 1,0. Le mécanisme détaillé du cyclohexane [Serinyel et al. (2013)] a permis une comparaison des vitesses de flammes de cyclohexane simulées avec les vitesses mesurées expérimentalement, l'accord entre les deux types de données étant particulièrement satisfaisant malgré une légère surestimation de la vitesse aux alentours de la stœchiométrie. Par ailleurs, le modèle JetSurf 2.0 [Wang et al. (2010)] donne lieu à des vitesses de flammes simulées en excellent accord avec les données expérimentales pour tous les alkylcyclohexanes. Dans le cas du toluène, le modèle utilisé [Husson et al. (2013)] a tendance à donner des vitesses de flammes simulées sous-estimant les données expérimentales pour les mélanges pauvres, tandis que dans le cas du mécanisme de l'éthanol [Tran et al. (2013)], on retrouve la tendance souvent observée dans le cas des *n*-alcanes avec une sous-estimation de la vitesse de flamme en zone riche. Enfin, les vitesses de flammes des autres alkylbenzènes ont été simulées à l'aide du modèle développé à LLNL (Lawrence Livermore National Laboratory) et les résultats montrent un accord extrêmement satisfaisant avec les données expérimentales correspondantes. Le modèle développé par Husson et al. (2013) donne également des résultats satisfaisants dans le cas de l'éthylbenzène, bien que surestimant légèrement les données obtenues expérimentalement aux alentours de la stœchiométrie.



Suite à ce bilan global, quelques pistes peuvent être développées ou explorées. Ces développements s'articulent sur trois plans distincts :

- **Amélioration du dispositif expérimental.** Concernant le **brûleur atmosphérique**, pour des facilités d'utilisation, et une plus grande stabilité des mesures, il serait intéressant d'améliorer l'acquisition des données expérimentales en développant un logiciel permettant de modifier l'ensemble des débitmètres simultanément afin de se placer dans les conditions expérimentales requises. Afin de diminuer les imprécisions dues aux débitmètres, un seul débitmètre pourrait être utilisé pour l'oxygène et l'azote grâce à l'utilisation d'une bouteille d'air comprimé ultra pur, et un étalonnage de l'ensemble des débitmètres pourrait être effectué grâce à un système beaucoup plus perfectionné que celui de la colonne à bulles (par exemple un débitmètre volumique Drycal de Bios®). Un visuel des températures des thermocouples sous la forme d'une courbe permettrait de mieux visualiser l'inversion de

température et d'obtenir des mesures plus précises, une méthode optique pourrait également être envisagée pour une mesure de température à la surface du brûleur (par exemple grâce à l'utilisation d'un pyromètre permettant la mesure de la température par émission lumineuse infrarouge, comme l'ont fait Li *et al.* (2011) par pyrométrie au phosphore). Concernant le **brûleur sous pression**, le même logiciel que celui évoqué précédemment dans le cas du brûleur atmosphérique permettrait également de faciliter l'acquisition des mesures. Il serait important d'installer plusieurs sécurités conduisant à la coupure de l'alimentation en hydrocarbure en cas d'extinction de la flamme ou de surchauffe au niveau du brûleur. Une meilleure visualisation de la flamme par la fenêtre serait possible en chauffant celle-ci afin d'éliminer la buée se déposant au fur et à mesure de l'expérience.

- **Nouvelles mesures expérimentales.** Il serait intéressant de réaliser d'autres mesures de vitesses de flammes à pression atmosphérique pour des molécules telles que les alcènes plus lourds (pentène, hexène, etc.), ou les molécules oxygénées peu étudiées lors de ce travail à part l'éthanol. Notons que certaines molécules oxygénées ont été étudiées par F. Gillespie de NUI Galway (diéthyl-éther [Gillespie *et al.* (2012)], 2-méthyl-furane [Somers *et al.* (2012)]) et F. Monge de l'Aragon Institute for Engineering Research de l'université de Zaragoza, lors de séjours de deux mois dans notre laboratoire. D'autres mesures de vitesses de flammes pourraient être réalisées à haute pression, pour d'autres composés gazeux que le méthane et pour d'autres composés liquides que le *n*-pentane, et éventuellement à température initiale plus élevée.
- **Amélioration des modèles cinétiques.** La comparaison des données expérimentales avec les données simulées à l'aide des divers mécanismes utilisés lors de ce travail a mis en évidence certains écarts importants présents entre les deux types de données. On retrouve en particulier régulièrement une sous-estimation de la vitesse de flamme en zone riche (méthane, éthane, *n*-heptane, *iso*-octane, éthanol) et une surestimation de la vitesse de flamme au niveau du maximum (éthane, propane, *n*-butane, cyclohexane, éthylbenzène). Des analyses des modèles utilisés permettraient de mettre en évidence un certain nombre de pistes qui expliqueraient les différences observées entre données expérimentales et données simulées, et donneraient des informations nécessaires à une modification des modèles dans le but de mieux faire coïncider les données simulées avec les données expérimentales.



# Publications et communications relatives aux travaux de thèse

## Publications dans des journaux internationaux à comité de lecture

Measurements of laminar flame velocity for components of natural gas

*Energy & Fuels*, 2011, 25, 3875-3884

P. Dirrenberger, H. Le Gall, R. Bounaceur, O. Herbinet, P.A. Glaude, A. Konnov, F. Battin-Leclerc

Measurements of flat-flame velocities of diethyl ether in air

*Energy*, 2012, 43 (1), 140-145

F. Gillespie, W.K. Metcalfe, P. Dirrenberger, O. Herbinet, P.A. Glaude, F. Battin-Leclerc, H.J. Curran

A high temperature and atmospheric pressure experimental and detailed chemical kinetic modelling study of 2-methyl furan oxidation

*Proceedings of the combustion institute*, 2013, 34 (1), 225-232

K.P. Somers, J.M. Simmie, F. Gillespie, U. Burke, J. Connolly, W.K. Metcalfe, F. Battin-Leclerc, P. Dirrenberger, O. Herbinet, P.A. Glaude, H.J. Curran

An experimental and modeling study of the low- and high-temperature oxidation of cyclohexane

*Combustion and Flame*, 2013, 160 (11), 2319-2332

Z. Serinyel, O. Herbinet, O. Frottier, P. Dirrenberger, V. Warth, P.A. Glaude, F. Battin-Leclerc

Laminar burning velocity of gasolines with addition of ethanol

*Fuel*, 2014, 115, 162-169

P. Dirrenberger, P.A. Glaude, O. Herbinet, R. Bounaceur, H. Le Gall, A. Pires da Cruz, A. Konnov, F. Battin-Leclerc

Experimental and Modeling Study of Burning Velocities for Alkyl Aromatic Components Relevant to Diesel Fuels

*Proceedings of the combustion institute*, 2014, 45

M. Mehl, O. Herbinet, P. Dirrenberger, R. Bounaceur, P.A. Glaude, F. Battin-Leclerc, W.J. Pitz

## Communication orale avec acte et comité de lecture

Laminar flame velocity of components of natural gas

*Proceedings of the ASME Turbo Expo 2 (PARTS A AND B)*, 2011, 1079-1085

P. Dirrenberger, P.A. Glaude, H. Le Gall, R. Bounaceur, O. Herbinet, F. Battin-Leclerc, A.A. Konnov

## Communication orale sans acte

Etude expérimentale et théorique de vitesses de flamme de mélanges d'hydrocarbures représentatifs de gaz naturels et d'essences

XXXI<sup>ème</sup> Réunion annuelle du Groupe de Cinétique et Photochimie, Lille France, Mai 2011

P. Dirrenberger, P.A. Glaude, H. Le Gall, R. Bounaceur, O. Herbinet, F. Battin-Leclerc

Experimental and theoretical study of laminar burning velocities of hydrocarbons

*1<sup>st</sup> Heat Flux Burner Workshop, Cardiff University, July 2011*

P. Dirrenberger, H. Le Gall, R. Bounaceur, O. Herbinet, P.A. Glaude, F. Battin-Leclerc

Mesure de vitesses de flamme laminaire de carburants liquides

*Journée François Lacas des doctorants en combustion, Lyon France, Novembre 2012*

P. Dirrenberger, P.A. Glaude, H. Le Gall, R. Bounaceur, O. Herbinet, F. Battin-Leclerc

### **Communication par affiche avec acte**

Laminar flame velocity of gasolines with addition of ethanol

*5<sup>th</sup> European Combustion Meeting, Cardiff University, June 2011*

P.A. Glaude, O. Herbinet, P. Dirrenberger, H. Le Gall, R. Bounaceur, F. Battin-Leclerc, A. Pires da Cruz, A.A. Konnov

### **Communication par affiche sans acte**

Measurements of laminar velocity for components of natural gas

*33<sup>th</sup> International Symposium on Combustion, Tsinghua University (Beijing, China), August 2010*

P. Dirrenberger, H. Le Gall, R. Bounaceur, O. Herbinet, P.A. Glaude, F. Battin-Leclerc, A.A. Konnov



# Bibliographie

- Affleck W.S., Fish A. : Knock : flame acceleration or spontaneous ignition? *Combustion and Flame*, **1968**, vol 12, p. 243-252.
- Agarwal A.K. : Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, **2007**, vol 33, p. 233-271.
- Albin E., Nawroth, H., Göke, S., D'Angelo, Y., Paschereit, C.O. : Experimental investigation of burning velocities of ultra-wet methane-air-steam mixtures. *Fuel Processing Technology*, **2013**, vol 107, p. 27-35.
- Andrews G.E., Bradley D. : The burning velocity of methane-air mixtures. *Combustion and Flame*, **1972**, vol 19, p. 275-288.
- Andrews G.E., Bradley D. : Determination of burning velocity by double ignition in a closed vessel. *Combustion and Flame*, **1973**, vol 20, p. 77-89.
- Babkin V.S., Kozachenko L.S. : Study of normal burning velocity in methane-air mixtures at high pressures. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, **1966**, vol 2, p. 46-52.
- Barassin A., Lisbet R., Combourieu J., Laffitte P. : Étude de l'influence de la température initiale sur la vitesse normale de déflagration de mélanges méthane-air en fonction de la concentration. *Bulletin de la Société Chimique de France*, **1967**, vol 7, p. 2521-2526.
- Barbé P., Battin-Leclerc F., Côme G.M. : Experimental and modelling study of methane and ethane oxidation between 773 and 1573 K. *Journal de Chimie Physique*, **1995**, vol 92, p. 1666-1692.
- Battin-Leclerc F. : Réactions du 1,4-dioxane gazeux en présence d'oxygène ou de chlore. *Thèse de l'INPL, Nancy*, **1991**.
- Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A., Franck P., Hayman G.D., Just T., Kerr J.A., Murrels T.P., Pilling M.J., Troe J., Walker R.W., Warnatz J. : Summary table of evaluated kinetic data for combustion modelling: supplement 1. *Combustion and Flame*, **1994**, vol 98, p. 59-79.
- Baulch D., Bowman C., Cobos C., Cox R., Just T., Kerr J., Pilling M., Stocker D., Troe J., Tsang W., Walker R., Warnatz J. : Evaluated kinetic data for combustion modeling : Supplement II. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **2005**, vol 34, p. 757-1397.
- Bell J.B., Day M.S., Rendleman C.A., Woosley S.E., Zingale M.A. : Direct Numerical Simulations of Type Ia Supernovae Flames I: The Landau-Darrieus Instability. *The Astrophysical Journal*, **2004a**, vol 606, p. 1029-1038.
- Bell J.B., Day M.S., Rendleman C.A., Woosley S.E., Zingale M.A. : Direct Numerical Simulations of Type Ia Supernovae Flames II: The Rayleigh-Taylor Instability. *The Astrophysical Journal*, **2004b**, vol 608, p. 883-906.
- Benson S.W. : Thermochemical Kinetics, second ed. *John Wiley & Sons, New York*, **1976**.
- Biet J., Hakka M.H., Warth V., Glaude P.A., Battin-Leclerc F. : Experimental and modeling study of the low-temperature oxidation of large alkanes. *Energy & Fuels*, **2008**, vol 22, p. 2258-2269.
- Borghì R., Destriau M. : La combustion et les flammes. *Technip*, **1995**.
- Bose P.K., Sharma S.P., Mitra S. : Laminar burning velocity of methane-air mixture in the presence of a diluents. *Transport phenomena in thermal engineering, Begell House, Inc.*, **1993**, p. 648-653.
- Bosschaart K.J. : Analysis of the heat flux method for measuring burning velocities. *PhD Thesis, Technische Universiteit Eindhoven*, **2002**.
- Bosschaart K.J., De Goeij L.P.H. : The laminar burning velocity of flames propagating in mixtures of hydrocarbons and air measured with the heat flux method. *Combustion and Flame*, **2004**, vol 136, p. 261-269.
- Bounaceur R., Da Costa I., Fournet R., Billaud F., Battin-Leclerc F. : Experimental and modeling study of the oxidation of toluene. *International Journal of Chemical Kinetics*, **2005**, vol 37, p. 25-49.
- Boushaki T., Dhué Y., Selle L., Ferret B., Poinot T. : Effects of hydrogen and steam addition on laminar burning velocity of methane-air premixed flame : experimental and numerical analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2012**, vol 37, p. 9412-9422.
- Bradley D., Hicks R.A., Lawes M., Sheppard C.G.W., Woolley R. : The measurement of laminar burning velocities and Markstein numbers for iso-octane-air and iso-octane-n-heptane in air mixtures at elevated temperatures and pressures in an explosion bomb. *Combustion and Flame*, **1998**, vol 115, p. 126-144.
- Bradley D., Lawes M., Mansour M.S. : Explosion bomb measurements of ethanol-air laminar gaseous flame characteristics at pressures up to 1.4 MPa. *Combustion and Flame*, **2009**, vol 156, p. 1462-1470.
- Broustail G., Seers P., Halter F., Moréac G., Mounaïm-Rousselle C. : Experimental determination of laminar burning velocity for butanol and ethanol iso-octane blends. *Fuel*, **2011**, vol 90, p. 1-6.
- Broustail G. : Potentiel de l'utilisation des mélanges hydrocarbures/alcools pour les moteurs à allumage commandé. *Thèse, Université d'Orléans*, **2012**.
- Broustail G., Halter F., Seers P., Moréac G., Mounaïm-Rousselle C. : Experimental determination of laminar burning velocity for butanol/iso-octane and ethanol/iso-octane blends for different initial pressures. *Fuel*, **2013**, vol 106, p. 310-317.

- Buda F., Bounaceur R., Warth, V., Glaude P.A., Fournet R., Battin-Leclerc F. : Progress toward a unified detailed kinetic model for the autoignition of alkanes from C<sub>4</sub> to C<sub>10</sub> between 600 and 1200K. *Combustion and Flame*, **2005**, vol 142, p. 170-186.
- Buda F., Heyberger B., Fournet R., Glaude P.A., Warth, V., Battin-Leclerc F. : Modeling of the gas-phase oxidation of cyclohexane. *Energy & Fuels*, **2006**, vol 20, p. 1450-1459.
- Cavallotti C., Polino D., Frassoldati A., Ranzi E. : Analysis of some reaction pathways active during cyclopentadiene pyrolysis. *Journal of Physical Chemistry A*, **2012**, vol 116, p. 3313-3324.
- Chao B.H., Egolfopoulos F.N., Law C.K. : Structure and propagation of premixed flame in nozzle-generated counterflow. *Combustion and Flame*, **1997**, vol 109, p. 620-638.
- Chaos M., Kazakov A., Zhao Z., Dryer F.L. : A high-temperature chemical kinetic model for Primary Reference Fuels. *International Journal of Chemical Kinetics*, **2007**, vol 39, p. 399-414.
- Chemical Kinetic Mechanism for Combustion Applications, Center for Energy Research (Combustion Division), University of California at San Diego, <http://maeweb.ucsd.edu/combustion/>, accessed 04/2006.
- Chemkin Pro : Reaction Design, San Diego 2011, <http://www.reactiondesign.com/products/chemkin/chemkin-pro/>
- Clarke A., Stone R., Beckwith P. : Measuring the laminar burning velocity of methane/diluent/air mixtures within a constant-volume combustion bomb in a micro-gravity environment. *Journal of the Institute of Energy*, **1995**, vol 68, p. 130-136.
- Clavin P. : Dynamics behavior of premixed flame fronts in laminar and turbulent flows. *Progress in Energy and Combustion Science*, **1985**, vol 11, p. 1-59.
- Clingman W.H., Brokaw R.S., Pease R.N. : Burning velocities of methane with nitrogen-oxygen, argon-oxygen and helium-oxygen mixtures. *Proceedings of the Combustion Institute*, **1953**, vol 4, p. 310-313.
- Coppens F.H.V., De Ruyck J., Konnov A.A. : Effects of hydrogen enrichment on adiabatic burning velocity and NO formation in methane + air flames. *Experimental Thermal and Fluid Science*, **2007**, vol 31, p. 437-444.
- Cox R.A., Cole J.A. : Chemical aspects of autoignition of hydrocarbon-air mixtures. *Combustion and Flame*, **1985**, vol 60, p. 109-123.
- Curran H.J., Gaffuri P., Pitz W.J., Westbrook C.K. : A comprehensive modeling study of *n*-heptane oxidation. *Combustion and Flame*, **1998**, vol 114, p. 149-177.
- Curran H.J., Gaffuri P., Pitz W.J., Westbrook C.K. : A comprehensive modeling study of *iso*-octane oxidation. *Combustion and Flame*, **2002**, vol 129, p. 253-280.
- Dagaut P., Cathonnet M., Boettner J.C. : Kinetics of ethane oxidation. *International Journal of Chemical Kinetics*, **1991**, vol 23, p. 437-455.
- Daly C.A., Simmie J.M., Würmel J., Djebaili N., Paillard C. : Burning velocities of dimethyl ether and air. *Combustion and Flame*, **2001**, vol 125, p. 1329-1340.
- Darcy D., Tobin C.J., Yasunaga K., Simmie J.M., Würmel J., Metcalfe W.K., Niass T., Ahmed S.S., Westbrook C.K., Curran H.J. : A high pressure shock tube study of *n*-propylbenzene oxidation and its comparison with *n*-butylbenzene. *Combustion and Flame*, **2012**, vol 159, p. 2219-2232.
- Darcy D., Mehl M., Simmie J.M., Würmel J., Metcalfe W.K., Westbrook C.K., Pitz W.J., Curran H.J. : An experimental and modeling study of the shock tube ignition of a mixture of *n*-heptane and *n*-propylbenzene as a surrogate for a large alkyl benzene. *Proceedings of the Combustion Institute*, **2013**, vol 34, p. 411-418.
- Davis S.G., Law C.K. : Determination of and fuel effects on laminar flame speeds of C<sub>1</sub> to C<sub>8</sub> hydrocarbons. *Combustion Science and Technology*, **1998**, vol 140, p. 427-449.
- Davis S.G., Wang H., Brezinsky K., Law C.K. : Laminar flame speeds and oxidation kinetics of benzene-air and toluene-air flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, **1996**, vol 26, p. 1025-1033.
- De Goey L.P.H., Van Maaren A., Quax R.M. : Stabilization of adiabatic premixed laminar flames on a flat flame burner. *Combustion Science and Technology*, **1993**, vol 92, p. 201.
- De Persis S., Foucher F., Pillier L., Osorio V., Gökalp I. : Effects of O<sub>2</sub> enrichment and CO<sub>2</sub> dilution on laminar methane flames. *Energy*, **2013**, vol 55, p. 1055-1066.
- Dirrenberger P., Le Gall H., Bounaceur R., Herbinet O., Glaude P.A., Konnov A., Battin-Leclerc F. : Measurements of laminar flame velocity for components of natural gas. *Energy & Fuels*, **2011**, vol 25, p. 3875-3884.
- Dirrenberger P., Glaude P.A., Herbinet O., Bounaceur R., Le Gall H., Pires da Cruz A., Konnov A., Battin-Leclerc F. : Laminar burning velocity of gasolines with addition of ethanol. *Fuel*, **2014**, vol 115, p. 162-169.
- Dixon-Lewis G. : Structure of laminar flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, **1990**, vol 23, p. 305-324.

- Dong Y., Vagelopoulos C.M., Spedding G.R., Egolfopoulos F.N. : Measurement of laminar flame speeds through digital particle image velocimetry : mixtures of methane and ethane with hydrogen, oxygen, nitrogen, and helium. *Proceedings of the Combustion Institute*, **2002**, vol 29, p. 1419-1426.
- Dugger G.L., Heimel S. : Flame speeds of methane-air, propane-air, and ethylene-air mixtures at low initial temperatures. *Technical Report NACA*, **1952**.
- Dugger G.L., Graab D.D. : Flame velocities of hydrocarbon-oxygen-nitrogen mixtures. *Proceedings of the Fourth International Symposium on Combustion*, Combustion Institute, Pittsburgh, PA, **1953**, p. 302-310.
- Dyakov I.V., Konnov A.A., De Ruyck J., Bosschaert K.J., Brock E.C.M., De Goey L.P.H. : Measurement of adiabatic burning velocity in methane-oxygen-nitrogen mixtures. *Combustion Science and Technology*, **2001**, vol 172, p. 81-96.
- Dyakov I.V., De Ruyck J., Konnov A.A. : Probe sampling measurements and modeling of nitric oxide formation in ethane + air flames. *Fuel*, **2007**, vol 86, p. 98-105.
- Edmondson H., Heap M.P. : The burning velocity of methane-air flames inhibited by methyl bromide. *Combustion and Flame*, **1969**, vol 13, p. 472-478.
- Edmondson H., Heap M.P., Pritchard R. : Ambient atmosphere effects in flat-flame measurements of the burning velocity. *Combustion and Flame*, **1970**, vol 14, p. 195-202.
- Egolfopoulos F.N., Cho P., Law C.K. : Laminar flame speeds of methane-air mixtures under reduced and elevated pressures. *Combustion and Flame*, **1989**, vol 76, p. 375-391.
- Egolfopoulos F.N., Zhu D.L., Law C.K. : Experimental and numerical determination of laminar flame speeds: mixtures of C<sub>2</sub>-hydrocarbons with oxygen and nitrogen. *Proceedings of the Combustion Institute*, **1990**, vol 23, p.471-478.
- Egolfopoulos F.N., Du D.X., Law C.K. : A study on ethanol oxidation kinetics in laminar premixed flames, flow reactors, and shock tubes. *Proceedings of the Twenty-Fourth International Symposium on Combustion*, Combustion Institute, Pittsburgh, PA, **1982**, p. 833-841.
- El-Sherif A.S. : Effects of natural gas composition on the nitrogen oxide, flame structure and burning velocity under laminar premixed flame conditions. *Fuel*, **1998**, vol 77, p. 1539-1547.
- Elia M., Ulinski M., Metghalchi M. : Laminar burning velocity of methane-air-diluent mixtures. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power-Transactions of the ASME*, **2001**, vol 123, p. 190-196.
- Farrell J.T., Johnston R.J., Androulakis I.P. : Molecular structure effects on laminar burning velocities at elevated temperature and pressure. *Society of Automotive Engineers*, **2004**, Paper 2004-01-2936.
- Farrell J.T., Cernansky N.P., Dryer F.L., Law C.K., Friend D.G., Hergart C.A., McDavid R.M., Patel A.K., Mueller C.J., Pitsch H. : Development of an experimental database and kinetic models for surrogate diesel fuels. *Society of Automotive Engineers*, **2007**, Paper 2007-01-0201.
- Fournet R., Baugé J.C., Battin-Leclerc F. : Experimental and modeling of oxidation of acetylene, propyne, allene and 1,3-butadiene. *International Journal of Chemical Kinetics*, **1999**, vol 31, p. 361-379.
- Freeh J.E., Kumar K., Huang Y., Sung C.J. : Laminar flame speeds of pre-heated iso-octane/air and n-decane/air flames using Particle Imaging Velocimetry. *AAIA 3709*, **2004**.
- Frondel M., Schmidt C.M., Vance C. : A regression on climate policy : The European Commission's legislation to reduce CO<sub>2</sub> emissions from automobiles. *Transportation Research Part A*, **2011**, vol 45, p. 1043-1051.
- Gerstein M., Levine O., Wong E.L. : Flame Propagation. II. The determination of fundamental burning velocities of hydrocarbons by a revised tube method. *Journal of the American Chemical Society*, **1951**, vol 73, p. 418-422.
- Gibbs G.J., Calcote H.F. : Effect of molecular structure on burning velocity. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **1959**, vol 4, p. 226-237.
- Gillespie F., Metcalfe W.K., Dirrenberger P., Herbinet O., Glaude P.A., Battin-Leclerc F., Curran H.J. : Measurements of flat-flame velocities of diethyl ether in air. *Energy*, **2012**, vol 43, p. 140-145.
- Glassman I. : Combustion, 3<sup>rd</sup> edition. *Academic Press*, **1996**.
- Glaude P.A., Herbinet O., Bax S., Biet J., Warth V., Battin-Leclerc F. : Modeling of the oxidation of methyl esters - Validation for methyl hexanoate, methyl heptanoate, and methyl decanoate in a jet-stirred reactor. *Combustion and Flame*, **2010**, vol 157, p. 2035-2050.
- Golovina E.S., Fyodorov G.G. : Influence of physical and chemical factors on burning velocity. *Proceedings of the Sixth International Symposium on Combustion*, Combustion Institute, Pittsburgh, PA, **1956**, p.88-96.
- Gong J., Jin C., Huang Z., Wu X. : Study on laminar burning characteristics of premixed high-octane fuel-air mixtures at elevated pressures and temperatures. *Energy & Fuels*, **2010**, vol 24, p. 965-972.
- Gosse J. : Mécanique des fluides. *Techniques de l'ingénieur*, **1995**, A1870.

- Goswami M., Derks S.C.R., Coumans K., Slikker W.J., de Andrade Oliveira M.H., Bastiaans R.J.M., Luijten C.C.M., de Goey L.P.H., Konnov A.A. : The effect of elevated pressures on the laminar burning velocity of methane + air mixtures. *Combustion and Flame*, **2013**, vol 160, p. 1627-1635.
- Gu X.J., Haqa M.Z., Lawes M., Woolley R. : Laminar burning velocity and markstein lengths of methane-air mixtures. *Combustion and Flame*, **2000**, vol 121(1-2), p. 41-58.
- Gu X., Huang Z., Wu S., Li Q. : Laminar burning velocities and flame instabilities of butanol isomers-air mixtures. *Combustion and Flame*, **2010**, vol 157, p. 2318-2325.
- Gueniche H.A., Biet J., Glaude P.A., Fournet R., Battin-Leclerc F. : A comparative study of the formation of aromatics in rich methane flames doped by unsaturated compounds. *Fuel*, **2009**, vol 88, p. 1388-1393.
- Guibet J.-C. : Carburants et moteurs. *Technip*, **1997**.
- Gülder Ö.L. : Laminar burning velocities of methanol, ethanol and iso-octane-air mixtures. *Proceedings of the Nineteenth International Symposium on Combustion*, Combustion Institute, Pittsburgh, PA, **1982**, p. 275-281.
- Gülder Ö.L. : Correlations of laminar combustion data for alternative S.I. engine fuels. *Society of Automotive Engineers*, **1984a**, Paper 841000.
- Gülder Ö.L. : Burning velocities of ethanol-iso-octane blends. *Combustion and Flame*, **1984b**, vol 56, p. 261-268.
- Günther R., Janisch G. : Measurements of burning velocity in a flat flame front. *Combustion and Flame*, **1972**, vol 19, p. 49-53.
- Halter F., Chauveau C., Djebaili-Chaumeix N., Gökalp I. : Characterization of the effects of pressure and hydrogen concentration on laminar burning velocities of methane-hydrogen-air mixtures. *Proceedings of the Combustion Institute*, **2005**, vol 30, p. 201-208.
- Halter F., Tahtouh T., Mounaïm-Rousselle C. : Nonlinear effects of stretch on the flame front propagation. *Combustion and Flame*, **2010**, vol 157, p. 1825-1832.
- Han J.W., Lee C.E., Kum S.M., Hwang Y.S. : Study on the improvement of chemical reaction mechanism of methane based on the laminar burning velocities in OEC. *Energy & Fuels*, **2007**, vol 21, p. 3202-3207.
- Han P., Checkel M.D., Fleck B.A., Nowicki N.L. : Burning velocity of methane/diluents mixture with reformer gas addition. *Fuel*, **2007**, vol 86, p. 585-596.
- Haniff M.S., Melvin A., Smith D.B., Willians A. : The burning velocities of methane and SNG mixtures with air. *Journal of the Institute of Energy*, **1989**, vol 62, p. 229-236.
- Hassan M.I., Aung K.T., Faeth G.M. : Measured and predicted properties of laminar premixed methane/air flames at various pressures. *Combustion and Flame*, **1998a**, vol 115, p. 539-550.
- Hassan M.I., Aung K.T., Kwon O.C., Faeth G.M. : Properties of laminar premixed hydrocarbon/air flames at various pressures. *Journal of Propulsion and Power*, **1998b**, vol 14, p. 479-488.
- Heimel S., Weast R.C. : Effect of initial mixture temperature on the burning velocity of benzene-air, n-heptane-air, and iso-octane-air mixtures. *Proceedings of the Sixth International Symposium on Combustion*, Combustion Institute, Pittsburgh, PA, **1956**, p. 296-302.
- Herbinet O., Husson B., Ferrari M., Glaude P.-A., Battin-Leclerc F. : Low temperature oxidation of benzene and toluene in mixture with n-decane. *Proceedings of the Combustion Institute*, **2013**, vol 34, p. 297-305.
- Hermanns R.T.E., Konnov A.A., Bastiaans R.J.M., de Goey L.P.H., Lucka K., Köhne H. : Effects of temperature and composition on the laminar burning velocity of CH<sub>4</sub>+ H<sub>2</sub>+ O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> flames. *Fuel*, **2010**, vol 89, p. 114-121.
- Hill P.G., Hung J. : Laminar burning velocities of stoichiometric mixtures of methane with propane and ethane additives. *Combustion Science and Technology*, **1988**, vol 60, p. 7-30.
- Hirasawa T., Sung C.J., Joshi A., Yang Z., Wang H., Law C.K. : Determination of laminar flame speeds using digital particle image velocimetry : binary fuel blends of ethylene, n-butane, and toluene. *Proceedings of the Combustion Institute*, **2002**, vol 29, p. 1427-1434.
- Hu E., Huang Z., He J., Jin C., Zheng J. : Experimental and numerical study on laminar burning characteristics of premixed methane-hydrogen-air flames. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2009**, vol 34, p. 4876-4888.
- Hu E.J., Huang Z.H., Jiang X., Li Q.Q., Zhang X.Y. : Kinetic study on laminar burning velocities and ignition delay times of C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkanes. *Journal of Engineering Thermophysics*, **2013**, vol 34, p. 558-562.
- Huang Y., Sung C.J. and Eng J.A. : Laminar flame speeds of primary reference fuels and reformer gas mixtures. *Combustion and Flame*, **2004**, vol 139, p. 239-251.
- Huang Z., Zhang Y., Zeng K., Liu B., Wang Q., Jiang D. : Measurements of laminar burning velocities for natural gas-hydrogen-air mixtures. *Combustion and Flame*, **2006**, vol 146, p. 302-311.

- Huang Z., Wang Q., Yu J., Zhang Y., Zeng K., Miao H., Jiang D. : Measurement of laminar burning velocity of dimethyl ether-air premixed mixtures. *Fuel*, **2007**, vol 86, p. 2360-2366.
- Huber G.W., Iborra S., Corma A. : Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical Reviews*, **2006**, vol 106, p. 4044-4098.
- Hui X., Das A.K., Kumar K., Sung C.-J., Dooley S., Dryer F.L. : Laminar flame speeds and extinction stretch rates of selected aromatic hydrocarbons. *Fuel*, **2012**, vol 97, p. 695-702.
- Humer S., Seiser R., Seshadri K. : Non-premixed and premixed extinction and autoignition of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. *Proceedings of the Combustion Institute*, **2002**, vol 29, p. 1597-1604.
- Husson B., Ferrari M., Herbinet O., Ahmed S.S., Glaude P. A., Battin-Leclerc F. : New experimental evidence and modeling study of the ethylbenzene oxidation. *Proceedings of the Combustion Institute*, **2013**, vol 34, p. 325-333.
- Husson B. : Etude en réacteur auto-agité par jets gazeux de l'oxydation d'hydrocarbures naphthéniques et aromatiques présents dans les gazoles. *Thèse, Université de Lorraine*, **2013**.
- Huzayyin A.S., Moneib H.A., Shehatta M.S., Attia A.M.A. : Laminar burning velocity and explosion index of LPG-air and propane-air mixtures. *Fuel*, **2008**, vol 87, p. 39-57.
- Iijima T., Takeno T. : Effects of temperature and pressure on burning velocity. *Combustion and Flame*, **1986**, vol 65, p. 35-43.
- Jacobson M.Z. : Effects of ethanol (E85) versus gasoline vehicles on cancer and mortality in the United States. *Environmental Science and Technology*, **2007**, vol 41, p. 4150-4157.
- Jerzembeck S., Peters N., Pepiot-Desjardins P., Pitsch H. : Laminar burning velocities at high pressure for primary reference fuels and gasoline : experimental and numerical investigation. *Combustion and Flame*, **2009**, vol 156, p. 292-301.
- Ji C., Dames E., Wang Y.L., Wang H., Egolfopoulos F.N. : Propagation and extinction of premixed C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> n-alkane flames. *Combustion and Flame*, **2010**, vol 157, p. 277-287.
- Ji C., Dames E., Sirjean B., Wang H., Egolfopoulos F.N. : An experimental and modeling study of the propagation of cyclohexane and mono-alkylated cyclohexane flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, **2011**, vol 33, p. 971-978.
- Ji C., Dames E., Wang H., Egolfopoulos F.N. : Propagation and extinction of benzene and alkylated benzene flames. *Combustion and Flame*, **2012**, vol 159, p. 1070-1081.
- Jomaas G., Zheng X.L., Zheng D.L., Zhu D.L., Law C.K., Smith D., Aggarwal S. : Experimental determination of counterflow ignition temperatures and laminar flame speeds of C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> hydrocarbons at atmospheric and elevated pressures. *Proceedings of the Combustion Institute*, **2005**, vol 30, p. 193-200.
- Karpov V.P., Sokolik A.S. : Relation between spontaneous ignition and laminar and turbulent burning velocities of paraffin hydrocarbons. *Doklady Akademii Nauk USSR*, **1961**, vol 138, p. 874-876.
- Kawakami T., Okajima S., Iinuma K. : Measurement of slow burning velocity by zero-gravity method. *Proceedings of the Combustion Institute*, **1988**, vol 22, 1609-1613.
- Kee R.J., Rupley F.M., Miller J.A. : Chemkin-II: A fortran chemical kinetics package for the analysis of gas phase chemical kinetics. *Sandia Laboratories Report SAND89-8009B*, **1993**.
- Kelley A.P., Liu W., Xin Y.X., Smallbone A.J., Law C.K. : Laminar flame speeds, non-premixed stagnation ignition, and reduced mechanisms in the oxidation of iso-octane. *Proceedings of the Combustion Institute*, **2011a**, vol 33, p. 501-508.
- Kelley A.P., Smallbone A.J., Zhu D.L., Law C.K. : Laminar flame speeds of C<sub>5</sub> to C<sub>8</sub> n-alkanes at elevated pressures : Experimental determination, fuel similarity, and stretch sensitivity. *Proceedings of the Combustion Institute*, **2011b**, vol 33, p. 963-970.
- Kishore V.R., Duhan N., Ravi M.R., Ray A. : Measurement of adiabatic burning velocity in natural gas-like mixtures. *Experimental Thermal and Fluid Science*, **2008**, vol 33, p. 10-16.
- Kochar Y., Seitzman J., Lieuwen T., Metcalfe W., Burke S., Curran H., Krejci M., Lowry W., Petersen E., Bourque G. : Laminar flame speed measurements and modeling of alkane blends at elevated pressures with various diluents. *Proceedings of the ASME Turbo Expo 2 (PARTS A AND B)*, **2011**, p. 129-140.
- Konnov A.A. : Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion, Release 0.5, <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/>, **2000**.
- Konnov A.A., Dyakov I.V., De Ruyck J. : Measurement of adiabatic burning velocity in ethane-oxygen-nitrogen and in ethane-oxygen-argon mixtures. *Experimental Thermal and Fluid Science*, **2003**, vol 27, p. 379-384.
- Konnov A.A., Barnes F.J., Bromly J.H., Zhu J.N., Zhang D. : The pseudo-catalytic promotion of nitric oxide oxidation by ethane at low temperatures. *Combustion and Flame*, **2005**, vol 141, p. 191-199.

- Konnov A.A. : Implementation of the CN pathway of prompt-NO formation in the detailed reaction mechanism. *Combustion and Flame*, **2009**, vol 156, p. 2093-2105.
- Konnov A.A. : The effect of temperature on the adiabatic laminar burning velocities of CH<sub>4</sub>-air and H<sub>2</sub>-air flames. *Fuel*, **2010**, vol 89, p. 2211-2216.
- Konnov A.A., Riemeijer R., de Goey L.P.H. : Adiabatic laminar burning velocities of CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub> + air flames at low pressures. *Fuel*, **2010**, vol 89, p. 1392-1396.
- Konnov A.A., Meuwissen R.J., de Goey L.P.H. : The temperature dependence of the laminar burning velocity of ethanol flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, **2011**, vol 33, p. 1011-1019.
- Kuehl D.K. : Laminar-burning velocities of propane-air mixtures. *Proceedings of the Combustion Institute*, **1963**, vol 8, p. 510-521.
- Kumar K., Freeh J.E., Sung C.J., Huang Y. : Laminar flame speeds of preheated *iso*-octane/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and *n*-heptane/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixtures. *Journal of Propulsion Power*, **2007**, vol 23, p. 428-436.
- Kumar K., Mittal G., Sung C.J., Law C.K. : An experimental investigation of ethylene/O<sub>2</sub>/diluent mixtures : laminar flame speeds with preheat and ignition delays at high pressures. *Combustion and Flame*, **2008**, vol 153, p. 343-354.
- Kumar K., Sung C.J. : Flame propagation and extinction characteristics of neat surrogate fuel components. *Energy & Fuels*, **2010**, vol 24, p. 3840-3849.
- Kwon O.C., Hassan M.I., Faeth G.M. : Flame/stretch interactions of premixed fuel-vapor/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> flames. *Journal of Propulsion Power*, **2000**, vol 16, p. 513-522.
- Kurata O., Takahashi S., Uchiyama Y. : Influence of preheat temperature on the laminar burning velocity of methane-air mixtures. *Society of Automotive Engineers*, **1994**, Paper 942037.
- Laffitte P. : La propagation des flammes dans les mélanges gazeux. *Hermann et Cie, Actualités scientifiques et industrielles, PARIS*, **1939**.
- Lamoureux N., Djebaili-Chaumeix N., Paillard C. : Laminar flame velocity for H<sub>2</sub>-air-He-CO<sub>2</sub> mixtures using the spherical bomb method. *Experimental Thermal and Fluid Science*, **2003a**, vol 27, p. 385-393.
- Lamoureux N., Paillard C.-E. : Natural gas ignition delay times behind reflected shock waves : application to modelling and safety. *Shock Waves*, **2003b**, vol 13, p. 57-68.
- Lange J.-P., Price R., Ayoub P.M., Louis J., Petrus L., Clarke L., Gosselink H. : Valeric biofuels : a platform of cellulosic transportation fuels. *Angewandte Chemie International Edition*, **2010**, vol 49, p. 4479-4483.
- Lauer G., Leuckel W. : Laminar burning velocity of coal gases and methane at elevated pressures and temperatures: experiments and modelling. *Archivum Combustionis*, **1995**, vol 15, p. 7-23.
- Law C.K. : Dynamics of stretched flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, **1988**, vol 22, p. 1381-1402.
- Le Cong T., Dagaut P., Effect of water vapor on the kinetics of combustion of hydrogen and natural gas : experimental and detailed modeling study. *Proceedings of ASME Turbo Expo GT 2008-50272*, **2008**.
- Leduc P., Dubar B., Ranini A., Monnier G. : Downsizing of gasoline engine: an efficient way to reduce CO<sub>2</sub> emissions. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, **2003**, vol 58, p. 115-127.
- Lewis B., Von Elbe G. : Determination of the speed of flames and the temperature distribution in a spherical bomb from time-pressure explosion records. *The Journal of Chemical Physics*, **1934**, vol 2, p. 283-290.
- Li B., Linden J., Li Z.S., Konnov A.A., Alden M., de Goey L.P.H. : Accurate measurements of laminar burning velocity using the heat flux method and thermographic phosphor technique. *Proceedings of the Combustion Institute*, **2011**, vol 33, p. 939-946.
- Li Q., Fu J., Wu X., Tang C., Huang Z. : Laminar flame speeds of DMF/*iso*-octane-air-N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> mixtures. *Energy & Fuels*, **2012**, vol 26, p. 917-925.
- Liao S.Y., Jiang D.M., Cheng Q. : Determination of laminar burning velocities for natural gas. *Fuel*, **2004**, vol 83, 1247-1250.
- Liao S.Y., Jiang D.M., Huang Z.H., Zeng K. : Characterization of laminar premixed methanol-air flames. *Fuel*, **2006**, vol 85, p. 1346-1353.
- Liao S.Y., Jiang D.M., Huang Z.H., Zeng K., Cheng Q. : Determination of the laminar burning velocities for mixtures of ethanol and air at elevated temperatures. *Applied Thermal Engineering*, **2007**, vol 27, p. 374-380.
- Lindow R. : Eine verbesserte Brennermethode zur Bestimmung der laminaren Flammgeschwindigkeiten von Brenngas/Luft-Gemischen. *Brennst. Wärme Kraft*, **1968**, vol 20, p. 8-14.
- Liu W., Kelley A.P., Law C.K. : Flame propagation and counterflow nonpremixed ignition of mixtures of methane and ethylene. *Combustion and Flame*, **2010**, vol 157, p. 1027-1036.

- Lowry W., De Vries J., Krejci M., Petersen E. : Laminar flame speed measurements and modeling of pure alkanes and alkane blends at elevated pressures. *Proceedings of ASME Turbo Expo GT2010-23050*, **2010**.
- Mallard E., Le Châtelier H.L. : Températures de combustion et chaleurs spécifiques des gaz aux températures élevées. *Annales des Mines*, **1883**, vol 4, p. 379.
- Marinov N.M. : A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation. *International Journal of Chemical Kinetics*, **1999**, vol 31, p. 183-220.
- Matalon M., Matkowsky B.J. : Flames as gasdynamic discontinuities. *Journal of Fluid Mechanics*, **1982**, vol 124, p. 239-259.
- Mazas A.N., Fiorina B., Lacoste D.A., Schuller T. : Effects of water vapor addition on the laminar burning velocity of oxygen-enriched methane flames. *Combustion and Flame*, **2011**, vol 158, p. 2428-2440.
- Mehl M., Pitz W.J., Westbrook C.K., Yasunaga K., Conroy C., H.J. Curran H.J. : Autoignition behaviour of unsaturated hydrocarbons in the low and high temperature regions. *Proceedings of the Combustion Institute*, **2011**, vol 33, p.201-208.
- Metcalfe W.K., Dooley S., Dryer F.L. : A comprehensive detailed chemical kinetic modeling study of toluene oxidation. *Energy & Fuels*, **2011**, vol 25, p. 4915-4936.
- Metcalfe W.K., Burke S.M., Ahmed S.S., Curran H.J. : A hierarchical and comparative kinetic modeling study of C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> hydrocarbon and oxygenated fuels. *International Journal of Chemical Kinetics*, **2013**, vol 45, p. 638-675.
- Metghalchi M., Keck J.C. : Laminar burning velocity of propane-air mixtures at high temperature and pressure. *Combustion and Flame*, **1980**, vol 38, p. 143-154.
- Metghalchi M., Keck J.C. : Burning velocity of mixtures of air with methanol, isooctane, and indolene at high pressure and temperature. *Combustion and Flame*, **1982**, vol 48, p. 191-210.
- Mével R. : Etude de mécanismes cinétiques et des propriétés explosives des systèmes hydrogène-protoxyde d'azote et silane-protoxyde d'azote, application à la sécurité industrielle. *PhD Thesis, Université d'Orléans*, **2009**.
- Miao H., Jiao Q., Huang Z., Jiang D. : Measurement of laminar burning velocities and Markstein lengths of diluted hydrogen-enriched natural gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2009**, vol 34, p. 507-518.
- Mol'kov V.V., Shamonin V.G., Baratov A.N. : Flame propagation by a homogeneous gaseous mixture at elevated pressures and temperatures. Combustion of heterogeneous and gaseous mixtures. *Proceedings of the eighth all-union symposium on combustion and explosion. Chernogolovka : OIKhF AN SSSR*, **1986**, p. 11-14.
- Mol'kov V.V., Dobashi R., Suzuki M., Hirano T. : Venting of deflagrations: hydrocarbon-air and hydrogen-air systems. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, **2000**, vol 13, p. 397-409.
- Muller C., Michel V., Scacchi G., Côme G.M. : THERGAS: a computer program for the evaluation of thermochemical data of molecules and free radicals in the gas phase. *Journal de Chimie Physique*, **1995**, vol 92, p. 1154-1178.
- Narayanaswamy K., Blanquart G., Pitsch H. : A consistent chemical mechanism for oxidation of substituted aromatic species. *Combustion and Flame*, **2010**, vol 157, p. 1879-1898.
- Newitt D.M., Thornes L.S. : The oxidation of propane. *Journal of the Chemical Society*, **1937**, p. 1656-1676.
- Nilsson E.J.K., de Goey L.P.H., Konnov A.A. : Laminar burning velocities of acetone in air at room and elevated temperatures. *Fuel*, **2013**, vol 105, p. 496-502.
- NIST Chemical Kinetics Database : <http://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp?v=cm&m=Mole&e=cal&t=K&p=Pa&rt=1.0>
- Park O., Veloo P.S., Liu N., Egolfopoulos F.N. : Combustion characteristics of alternative gaseous fuels. *Proceedings of the Combustion Institute*, **2011**, vol 33, p. 887-894.
- Pitz W.J., Cernansky N.P., Dryer F.L., Egolfopoulos F.N., Farrell J.T., Friend D.G., Pitsch H. : Development of an experimental database and chemical kinetic models for surrogate gasoline fuels. *Society of Automotive Engineers*, **2007**, Paper 2007-01-0175.
- Pitz W.J., Mueller C.J. : Recent progress in the development of diesel surrogate fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, **2011**, vol 37, p. 330-350.
- Pollard R.T. : Hydrocarbons in Comprehensive chemical kinetics. *Gas-phase combustion (C.H. Bamford et C.F.H. Tippers Eds)*, Elsevier, New-York, **1977**, vol 17, p.249-367.
- Qin W., Ren J.Y., Egolfopoulos F.N., Wu S., Zhang H., Tsotsis T.T. : Oxygen composition modulation effects on flame propagation and NO<sub>x</sub> formation in methane/air premixed flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, **2000**, vol 28, p. 1825-1831.
- Ranzi E., Frassoldati A., Grana R., Cuoci A., Faravelli T., Kelley A.P., Law C.K. : Hierarchical and comparative kinetic modeling of laminar flame speeds of hydrocarbon and oxygenated fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, **2012**, vol 38, p. 468-501, DOI: 10.1016/j.pecc.2012.03.004, <http://creckmodeling.chem.polimi.it/index.php/kinetic-schemes>.

- Razus D., Oancea D., Brinzea V., Mitu M., Movileanu C. : Experimental and computed burning velocities of propane-air mixtures. *Energy Conversion and Management*, **2010**, vol 51, p. 2979-2984.
- Reed S.B., Mineur J., McNaughton J.P. : The effect on the burning velocity of methane of vitiation of combustion air. *Journal of the Institute of Fuel*, **1971**, vol 44, p. 149.
- Rozenchan G., Zhu D.L., Law C.K., Tse S.D. : Outward propagation, burning velocities, and chemical effects of methane flames up to 60 atm. *Proceedings of the Combustion Institute*, **2002**, vol 29, p. 1461-1469.
- Saeed K., Stone C.R. : Measurements of the laminar burning velocity for mixtures of methanol and air from a constant-volume vessel using a multizone model. *Combustion and Flame*, **2004**, vol 139, p. 152-166.
- Saeed K., Stone C.R. : Laminar burning velocities of propene-air mixtures at elevated temperatures and pressures. *Journal of the Energy Institute*, **2007**, vol 80, p. 73-82.
- Saxena P., Williams F.A. : Numerical and experimental studies of ethanol flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, **2007**, vol 31, p. 1149-1156.
- Selle L., Poinot T., Ferret B. : Experimental and numerical study of the accuracy of flame-speed measurements for methane/air combustion in a slot burner, *Combustion and Flame*, **2011**, vol 158, p. 146-154.
- Semenov N.N., *NACA Technical Memorandum*, **1951**, No. 1282.
- Serinyel Z., Herbinet O., Frottier O., Dirrenberger P., Warth V., Glaude P.A., Battin-Leclerc F. : An experimental and modeling study of the low- and high-temperature oxidation of cyclohexane. *Combustion and Flame*, **2013**, vol 160, p. 2319-2332.
- Sharma S.P., Agrawal D.D., Gupta C.P. : The pressure and temperature dependence of burning velocity in a spherical combustion bomb. *Proceedings of the Combustion Institute*, **1981**, vol 18, p. 493-501.
- Shin S.S., Vega E.V., Lee K.Y. : Experimental and numerical study of CH<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>Cl/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> premixed flames under oxygen enrichment. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, **2006**, vol 42, p. 715-722.
- Sileghem L., Vancoillie J., Demuyne J., Galle J., Verhelst S. : Alternative fuels for spark-ignition engines: mixing rules for the laminar burning velocity of gasoline-alcohol blends. *Energy & Fuels*, **2012**, vol 26, p. 4721-4727.
- Sileghem L., Alekseev V.A., Vancoillie J., Van Geem K.M., Nilsson E.J.K., Verhelst S., Konnov A.A. : Laminar burning velocity of gasoline and the gasoline surrogate components *iso*-octane, *n*-heptane and toluene. *Fuel*, **2013**, vol 112, p. 355-365.
- Sirjean B., Buda F., Hakka H., Glaude P.A., Fournet R., Warth V., Battin-Leclerc F., Ruiz-Lopez M. : The autoignition of cyclopentane and cyclohexane in a shock tube. *Proceedings of the Combustion Institute*, **2007**, vol 31, p. 277-284.
- Sirjean B., Dames E., Sheen D.A., You X.-Q., Sung C., Holley A.T., Egolfopoulos F.N., Wang H., Vasu S.S., Davidson D.F., Hanson R.K., Pitsch H., Bowman C.T., Kelley A., Law C.K., Tsang W., Cernansky N.P., Miller D.L., Violi A., Lindstedt R.P. : A high-temperature chemical kinetic model of *n*-alkane oxidation, JetSurF version 1.0, September 15, 2009, [http://melchior.usc.edu/JetSurF/Version1\\_0/Index.html](http://melchior.usc.edu/JetSurF/Version1_0/Index.html), **2009a**.
- Sirjean B., Glaude P.A., Ruiz-Lopez M.F., Fournet R. : Theoretical kinetic study of the reactions of cycloalkylperoxy radicals. *Journal of Physical Chemistry A*, **2009b**, vol 113, p. 6924-6935.
- Sivashinsky G.I., Law C.K., Joulin G. : On stability of premixed flames in stagnation-point flow. *Combustion Science and Technology*, **1982**, vol 28, p. 155-159.
- Smallbone A.J., Liu W., Law C.K., You X.Q., Wang H. : Experimental and modeling study of laminar flame speed and non-premixed counterflow ignition of *n*-heptane. *Proceedings of the Combustion Institute*, **2009**, vol 32, p. 1245-1252.
- Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M., Moriarty N.W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C.T., Hanson R.K., Song S., Gardiner W.C. Jr., Lissianski V.V., Qin Z. : [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/), **1999**.
- Somers K.P., Simmie J.M., Gillespie F., Burke U., Connolly J., Metcalfe W.K., Battin-Leclerc F., Dirrenberger P., Herbinet O., Glaude P.A., Curran H.J. : A high temperature and atmospheric pressure experimental and detailed chemical kinetic modelling study of 2-methyl furan oxidation. *Proceedings of the combustion institute*, **2013**, vol 34, p. 225-232.
- Sprouse C., Depcik C. : Review of organic Rankine cycles for internal combustion engine exhaust waste heat recovery. *Applied Thermal Engineering*, **2013**, vol 51, p. 711-722.
- Takizawa K., Takahashi A., Tokuhashi K., Kondo S., Sekiya A. : Burning velocity measurement of fluorinated compounds by the spherical-vessel method. *Combustion and Flame*, **2005**, vol 141, p. 298-307.
- Tahtouh T., Halter F., Mounaïm-Rousselle C. : Measurement of laminar burning speeds and Markstein lengths using a novel methodology. *Combustion and Flame*, **2009**, vol 156, p. 1735-1743.
- Tanford C., Pease R.N. : Theory of burning velocity. II. The square root law for burning velocity. *Journal of Chemical Physics*, **1947**, vol 15, p. 861-865.

- Tang C., Huang Z., Jin C., He J., Wang J., Wang X., Miao H. : Laminar burning velocities and combustion characteristics of propane-hydrogen-air premixed flames. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2008**, vol 33, p. 4906-4914.
- Tanoue K., Goto S., Shimada F., Hamatake T. : Effects of hydrogen addition on stretched premixed laminar methane flames (1st report, effects on laminar burning velocity). *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers B*, **2003**, vol 69, p. 162-168.
- Thackeray M.M., Wolverton C., Isaacs E.D. : Electrical energy storage for transportation— approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries. *Energy and Environmental Science*, **2012**, vol 5, p. 7854-7863.
- Tian G., Daniel R., Li H., Xu H., Shuai S., Richards P. : Laminar burning velocities of 2,5-dimethylfuran compared with ethanol and gasoline. *Energy & Fuels*, **2010**, vol 24, p. 3898-3905.
- Tien J.H., Matalon M. : On the burning velocity of stretched flames. *Combustion and Flame*, **1991**, vol 84, p. 238-248.
- Touchard S., Fournet R., Glaude P.A., Warth V., Battin-Leclerc F., Vanhove G., Ribaucour M., Minetti R. : Modeling of the oxidation of large alkenes at low temperature. *Proceedings of the Combustion Institute*, **2005**, vol 30, 1073-1081.
- Tran L.S., Sirjean B., Glaude P.-A., Fournet R., Battin-Leclerc F. : Progress in detailed kinetic modeling of the combustion of oxygenated components of biofuels. *Energy*, **2012**, vol 43, p. 4-18.
- Tran L.S., Glaude P.-A., Fournet R., Battin-Leclerc F. : Experimental and modeling study of premixed laminar flames of ethanol and methane. *Energy & Fuels*, **2013**, vol 27, p. 2226-2245.
- Troe J. : Fall-off curves of unimolecular reaction. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, **1974**, vol 78, p. 478-488.
- Troshin K.Y., Borisov A.A., Rakhmetov A.N., Arutyunov V.S., Politenkova G.G. : Burning velocity of methane-hydrogen mixtures at elevated pressures and temperatures. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, **2013**, vol 32, p. 76-87.
- Tsang W., Hampson R.F. : Chemical kinetic database for combustion chemistry. 1. Methane and related compounds. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **1986**, vol 15, p. 1087-1279.
- Ubbelohde L., Koelliker E. : Information about the inner cone of the bunsen flame. *Journal Für Gasbeleuchtung Und Wasserversorgung*, **1916**, vol 59, p. 49-57.
- Vagelopoulos C.M., Egolfopoulos F.N., Law C.K. : Further considerations on the determination of laminar flame speeds with the counterflow twin-flame technique. *Proceedings of the Combustion Institute*, **1994**, vol 25, p. 1341-1347.
- Vagelopoulos C.M., Egolfopoulos F.N. : Direct experimental determination of laminar flame speeds. *Proceedings of the Combustion Institute*, **1998**, vol 27, p. 513-519.
- Van Franze C., Wagner H.G. : Ausbreitung laminarer flammen in vorgemischten gasen : messungen und theorie der flammengeschwindigkeit. *Zeitschrift für Elektrochemie*, **1956**, vol 60, p. 525-556.
- Van Lipzig J.P.J., Nilsson E.J.K., de Goey L.P.H., Konnov A.A. : Laminar burning velocities of *n*-heptane, *iso*-octane, ethanol and their binary and tertiary mixtures. *Fuel*, **2011**, vol 90, p. 2773-2781.
- Van Maaren A., Thung D.S., De Goey L.P.H. : Measurement of flame temperature and adiabatic burning velocity of methane/air mixtures. *Combustion Science and Technology*, **1994**, vol 96, p. 327-344.
- Van Tiggelen A., Deckers J. : Chain branching and flame propagation. *Proceeding of the Combustion Institute*, **1957**, vol 6, p. 61-66.
- Varea E., Modica V., Vandel A., Renou B. : Measurement of laminar burning velocity and Markstein length relative to fresh gases using a new postprocessing procedure : application to laminar spherical flames for methane ethanol and isooctane/air mixtures. *Combustion and Flame*, **2012**, vol 159, p. 577-590.
- Varea E., Modica V., Renou B., Boukhalfa A.M. : Pressure effects on laminar burning velocities and Markstein lengths for isooctane-ethanol-air mixtures. *Proceedings of the Combustion Institute*, **2013**, vol 34, p. 735-744.
- Veloo P.S., Wang Y.L., Egolfopoulos F.N., Westbrook C.K. : A comparative experimental and computational study of methanol, ethanol, and *n*-butanol flames. *Combustion and Flame*, **2010**, vol 157, p. 1989-2004.
- Veloo P.S., Egolfopoulos F.N. : Studies of *n*-propanol, *iso*-propanol, and propane flames. *Combustion and Flame*, **2011**, vol 158, p. 501-510.
- Von Sachsse H., Bartholome E. : Beiträge zen Frage der Flammengeschwindigkeit. *Zeitschrift für Elektrochemie*, **1949**, vol 53, p. 183-190.
- Wagner T.C., Ferguson C.R. : Bunsen flame hydrodynamics. *Combustion and Flame*, **1985**, vol 59, p. 267-272.
- Walker R.W., Morley C. : Basic chemistry of combustion in Comprehensive chemical kinetics. *Low-temperature combustion and autoignition (M.J. Pilling Ed)*, Elsevier, Amsterdam, **1997**, vol 35, p.1-124.
- Wang H., Frenklach M. : Transport properties of polycyclic aromatic hydrocarbons for flame modeling. *Combustion and Flame*, **1994**, vol 96, p. 163-170.

- Wang H., You X., Joshi A.V., Davis S.G., Laskin A., Egolfopoulos F.N., Law C.K.: USC Mech Version II. High-temperature combustion reaction model of H<sub>2</sub>/CO/C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> compounds, May 2007, [http://ignis.usc.edu/USC\\_Mech\\_II.htm](http://ignis.usc.edu/USC_Mech_II.htm), **2007**.
- Wang H., Dames E., Sirjean B., Sheen D.A., Tangko R., Violi A., Lai J.Y.W., Egolfopoulos F.N., Davidson D.F., Hanson R.K., Bowman C.T., Law C.K., Tsang W., Cernansky N.P., Miller D.L., Lindstedt R.P. : A high-temperature chemical kinetic model of *n*-alkane (up to *n*-dodecane), cyclohexane, and methyl-, ethyl-, *n*-propyl and *n*-butyl-cyclohexane oxidation at high temperatures, JetSurF version 2.0, September 19, 2010, <http://melchior.usc.edu/JetSurF/JetSurF2.0>, **2010**.
- Warnatz J. : Hydrocarbon oxidation at high temperature. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, **1983**, vol 87, p. 1008-1022.
- Warnatz J., Maas U., Dibble R.W. : Combustion. *Springer-Verlag*, **1996**.
- Warth V., Stef N., Glaude P.A., Battin-Leclerc F., Scacchi G., Côme G.M. : Computer-aided derivation of gas-phase oxidation mechanisms: Application to the modeling of the oxidation of *n*-butane. *Combustion and Flame*, **1998**, vol 114, p. 81-102.
- Westbrook C.K., Pitz W.J. : Complex chemical reaction systems : mathematical modeling and simulation. *Springer Series in Chemical Physics* 47, J. Warnatz and W.Jaeger (Ed.), *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, **1987**, p. 39-54.
- Westbrook C.K., Pitz W.J., Curran H.J. : A chemical kinetic modeling study of the effects of oxygenated hydrocarbons on soot emissions from Diesel engines. *Journal of Physical Chemistry A*, **2006**, vol 110, p. 6912-6922.
- Wu C.K., Law C.K. : On the determination of laminar flame speeds from stretched flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, **1984**, vol 20, p. 1941-1949.
- Wu F., Kelley A.P., Tang C., Zhu D., Law C.K. : Measurement and correlation of laminar flame speeds of CO and C<sub>2</sub> hydrocarbons with hydrogen addition at atmospheric and elevated pressures. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2011**, vol 36, p. 13171-13180.
- Wu F., Kelley A.P., Law C.K. : Laminar flame speeds of cyclohexane and mono alkylated cyclohexanes at elevated pressures. *Combustion and Flame*, **2012**, vol 159, p. 1417-1425.
- You X., Egolfopoulos F.N., Wang H. : Detailed and simplified kinetic models of *n*-dodecane oxidation: The role of fuel cracking in aliphatic hydrocarbon combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*, **2009**, vol 32, p. 403-410.
- Yu G., Law C.K., Wu C.K. : Laminar flame speeds of hydrocarbon + air mixtures with hydrogen addition. *Combustion and Flame*, **1986**, vol 63, p. 339-347.
- Zeldovich Y., Barenblatt G., Librovich V. et Makhviladze G. : The mathematical theory of combustion and explosions. *Consultants Bureau, New York*, **1985**.
- Zhao Z., Conley J. P., Kazakov A., Dryer F. L. : Burning velocities of real gasoline fuel at 353 K and 500 K. *Society of Automotive Engineers*, **2003**, Paper 2003-01-3265.
- Zhao Z., Kazakov A., Li J., Dryer F.L. : The initial temperature and N<sub>2</sub> dilution effect on the laminar flame speed of propane/air. *Combustion Science and Technology*, **2004**, vol 176, p. 1705-1723.
- Zhou J.X., Cordier M., Mounaïm-Rousselle C., Foucher F. : Experimental estimate of the laminar burning velocity of *iso*-octane in oxygen-enriched and CO<sub>2</sub>-diluted air. *Combustion and Flame*, **2011**, vol 158, p. 2375-2383.



# Annexes

## Liste des annexes

- Annexe 2.1 : Pureté des produits utilisés pour les mesures de vitesses de flammes
- Annexe 3.1 : Valeurs expérimentales des vitesses de flammes obtenues avec les composés gazeux
- Annexe 3.2 : Méthodes de calcul des différentes corrélations à l'aide du logiciel Igor
- Annexe 4.1 : Valeurs expérimentales des vitesses de flammes obtenues avec les composés liquides
- Annexe 5.1 : Valeurs expérimentales des vitesses de flammes obtenues avec le méthane à pressions variées
- Annexe 5.2 : Valeurs expérimentales des vitesses de flammes obtenues avec le *n*-pentane à pressions variées

## Annexe 2.1 : Pureté des produits utilisés pour les mesures de vitesses de flammes

- Pureté des gaz :

Gaz	Fournisseur	Grade	Pureté, %	Contaminants
CH <sub>4</sub>	Messer	3,5	99,95	H <sub>2</sub> O ≤ 5 ppmv, O <sub>2</sub> ≤ 5 ppmv, CO+CO <sub>2</sub> ≤ 10 ppmv, H <sub>2</sub> ≤ 5 ppmv, N <sub>2</sub> ≤ 100 ppmv, C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> ≤ 100 ppmv
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Messer	3,5	99,95	H <sub>2</sub> O ≤ 5 ppmv, O <sub>2</sub> ≤ 10 ppmv, CO <sub>2</sub> ≤ 5 ppmv, N <sub>2</sub> ≤ 40 ppmv, C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> ≤ 400 ppmv
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Air Liquide	3,5	99,95	CO <sub>2</sub> ≤ 5 ppm, S ≤ 2 ppm, C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> ≤ 430 ppm, O <sub>2</sub> ≤ 10 ppm, H <sub>2</sub> O ≤ 5 ppm, autres ≤ 50 ppm
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Air Liquide	3,5	99,95	H <sub>2</sub> O ≤ 5 ppm-mol, O <sub>2</sub> ≤ 10 ppm-mol, CO <sub>2</sub> ≤ 5 ppm-mol, H <sub>2</sub> ≤ 40 ppm-mol, N <sub>2</sub> ≤ 5 ppm-mol, C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ≤ 200 ppm-mol, C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> ≤ 200 ppm-mol
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Messer	2,3	99,3	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> < 0,7% vol, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> < 100 ppmv, C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> < 900 ppmv, C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> < 100 ppmv, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> < 500 ppmv, H <sub>2</sub> O < 15 ppmv
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Messer	3,5	99,95	H <sub>2</sub> O ≤ 3 ppmv, O <sub>2</sub> ≤ 10 ppmv, N <sub>2</sub> ≤ 40 ppmv, C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> ≤ 500 ppmv
1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	Messer	2,6	99,6	-
i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	Air Liquide	2,5	99,5	-
H <sub>2</sub>	Messer	5,0	99,999	H <sub>2</sub> O ≤ 5 ppmv, O <sub>2</sub> ≤ 1 ppmv, CO+CO <sub>2</sub> ≤ 0,1 ppmv, N <sub>2</sub> ≤ 5 ppm, C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> ≤ 0,1 ppmv
O <sub>2</sub>	Messer	4,5	99,995	H <sub>2</sub> O ≤ 5 ppmv, CO ≤ 0,5 ppmv, CO <sub>2</sub> ≤ 0,5 ppmv, N <sub>2</sub> ≤ 10 ppmv, Ar ≤ 10 ppmv, Kr + Xe ≤ 5 ppmv, CH <sub>4</sub> ≤ 0,5 ppmv
N <sub>2</sub>	Messer	4,5	99,995	H <sub>2</sub> O ≤ 5 ppmv, O <sub>2</sub> ≤ 5 ppmv, total ≤ 50 ppmv

- Pureté des liquides :

Composé	Fournisseur	Pureté, %
<i>n</i> -pentane	Sigma-Aldrich	≥ 99
<i>n</i> -hexane	Sigma-Aldrich	≥ 97
<i>n</i> -heptane	Fischer	> 99,8
<i>iso</i> -octane	Fluka	> 99
cyclohexane	Sigma	min. 99,7
méthylcyclohexane	Sigma	≥ 99
éthylcyclohexane	Acros Organics	≥ 99
<i>n</i> -butylcyclohexane	Alfa Aesar	99
toluène	Rectapur	> 99,99
éthylbenzène	Sigma-Aldrich	99
<i>n</i> -propylbenzène	Aldrich	98
<i>n</i> -butylbenzène	Acros Organics	≥ 99
éthanol	Sigma-Aldrich	> 99,8



- Vitesses de flammes des alcènes à pression atmosphérique (en cm/s) :

Richesse $\phi$	$S_L$ (propène)			$S_L$ (1-butène)			$S_L$ (iso-butène)		
	298 K	358 K	398 K	298 K	358 K	398 K	298 K	358 K	398 K
<b>0,50</b>			13,5			17,7			
<b>0,55</b>		15,7	21,0		18,5	24,0		16,6	19,6
<b>0,60</b>	15,5	21,2	27,6	17,1	23,7	30,3	15,4	22,0	25,7
<b>0,65</b>	20,2	27,4	34,4	21,5	28,9	36,6	19,6	27,2	31,6
<b>0,70</b>	25,0	33,0	41,3	25,8	33,9	42,5	23,5	32,0	36,8
<b>0,75</b>	29,2	38,1	47,8	29,6	39,4	48,2	27,2	36,5	42,2
<b>0,80</b>	33,4	43,2	54,7	32,8	44,5	54,2	30,7	40,6	47,7
<b>0,85</b>	36,7	48,2	60,2	36,1	49,2	59,0	33,5	44,8	51,9
<b>0,90</b>	40,0	52,6	64,9	39,3	52,9	63,3	36,0	47,4	55,6
<b>0,95</b>	42,8	56,0	68,5	42,0	55,8	66,5	37,8	49,8	58,0
<b>1,00</b>	44,9	58,7	71,6	43,8	57,9	68,8	38,8	50,8	59,4
<b>1,05</b>	46,1	60,4	73,3	44,8	59,0	69,8	38,8	51,1	59,8
<b>1,10</b>	46,5	61,0	73,4	44,9	58,9	69,6	38,2	50,3	58,9
<b>1,15</b>	46,1	60,8	73,1	44,2	58,0	68,5	37,7	48,5	57,0
<b>1,20</b>	44,8	59,6	71,6	42,6	55,9	66,3	35,1	45,5	53,8
<b>1,25</b>	42,6	57,0	68,1	40,0	52,9	62,8	32,0	43,0	49,6
<b>1,30</b>	40,0	53,4	63,9	38,1	48,6	58,0	28,5	38,5	46,3
<b>1,35</b>	38,0	48,9	58,9	33,9	45,6	52,3	24,3	33,5	40,8
<b>1,40</b>	33,4	46,1	53,0	30,0	10,0	48,4	20,0	28,1	35,1
<b>1,45</b>	29,1	40,3	46,7	25,2	34,9	42,1	16,0	23,3	29,4
<b>1,50</b>	24,8	35,2	40,9	20,6	29,3	36,1	13,1	19,1	24,2
<b>1,55</b>	20,5	29,8	34,6		23,9	30,4			19,8
<b>1,60</b>	17,0	25,0	29,0	14,3	19,5	25,1	9,1	13,4	16,9
<b>1,65</b>	14,7	20,9	24,5			21,4			
<b>1,70</b>	12,2	18,0	21,1	10,7	14,7	18,3	7,2	10,2	12,8
<b>1,75</b>		15,6	18,6						
<b>1,80</b>	9,3	13,6	16,1	8,2	11,3	14,4	5,7	8,1	10,0
<b>1,90</b>	7,4	10,8	13,1	6,1	8,9	11,5		6,4	7,8
<b>2,00</b>	5,9	8,9	10,4	5,1	7,3	9,2			

Richesse $\phi$	$S_L$ (propène)		$S_L$ (1-butène)		$S_L$ (iso-butène)	
	298 K	358 K	298 K	358 K	298 K	358 K
1,00	44,7	59,1	44,1	58,1	38,5	50,7
1,02	45,3	59,8	44,6	58,8	38,6	51,0
1,04	45,8	60,5	44,9	59,3	38,7	51,1
1,06	46,2	60,8	44,9	59,4	38,5	50,9
1,08	46,4	61,0	45,0	59,5	38,2	50,4
1,10	46,4	61,1	45,0	59,2	37,9	50,1
1,12	46,4	60,8	44,6	58,8	37,3	49,5
1,14	46,2	60,8	44,3	58,4	37,6	48,7
1,16	45,9	60,3	43,6	57,7	36,8	47,7
1,18	45,2	59,6	42,9	56,8	35,9	46,3
1,20	44,6	58,9	42,2	55,7	34,7	45,1

- Vitesses de flammes des gaz naturels (en cm/s) :

Richesse $\phi$	Pittsburgh	Abu Dhabi	Indonesia
0,70	17,6 ± 1,3	18,0 ± 2,0	17,3 ± 2,4
0,75	22,0 ± 1,0	22,0 ± 2,0	21,4 ± 2,4
0,80	25,8 ± 1,0	26,2 ± 2,0	25,4 ± 2,0
0,85	29,6 ± 1,0	29,7 ± 1,6	29,0 ± 2,2
0,90	32,8 ± 1,0	33,0 ± 1,4	32,5 ± 1,5
0,95	35,6 ± 1,3	35,8 ± 1,5	35,2 ± 1,8
1,00	37,5 ± 1,1	37,7 ± 1,4	37,2 ± 1,3
1,05	38,8 ± 1,1	39,2 ± 1,3	38,4 ± 1,8
1,10	39,4 ± 1,3	39,7 ± 1,3	39,0 ± 1,4
1,15	39,0 ± 1,5	39,4 ± 1,2	38,5 ± 1,4
1,20	37,6 ± 1,9	38,0 ± 1,1	37,0 ± 1,5
1,25	35,5 ± 1,3	35,7 ± 1,0	34,6 ± 2,5
1,30	31,8 ± 1,5	32,2 ± 1,7	30,7 ± 2,1
1,35	27,5 ± 1,8	27,9 ± 1,3	26,7 ± 2,4
1,40	22,8 ± 2,0	23,1 ± 1,3	21,8 ± 2,6
1,45	18,6 ± 1,8	19,1 ± 1,3	17,8 ± 2,4
1,50	14,7 ± 1,5	15,4 ± 1,0	14,0 ± 2,6
1,55	12,0 ± 1,7	12,1 ± 1,0	11,4 ± 2,0
1,60	9,8 ± 1,4	9,8 ± 1,0	9,5 ± 1,7
1,70	7,2 ± 1,1	7,3 ± 0,8	6,9 ± 1,5
1,80	5,6 ± 1,2	5,7 ± 0,8	5,5 ± 1,2

- Vitesses de flammes de mélanges méthane-éthane (en cm/s) :

% CH <sub>4</sub>	$\phi = 0,7$	$\phi = 0,8$	$\phi = 0,9$	$\phi = 1,0$	$\phi = 1,1$	$\phi = 1,2$	$\phi = 1,3$	$\phi = 1,4$	$\phi = 1,5$
0% CH <sub>4</sub>	21,4	29,8	36,4	40,6	42,4	40,7	37,0	28,9	21,2
5% CH <sub>4</sub> (6% pour $\phi = 0,7$ )	21,6	29,7	36,5	40,5	42,3	40,4	36,8	28,7	20,6
10% CH <sub>4</sub>	21,3	29,6	36,4	40,5	42,1	40,5	36,7	28,6	20,6
15% CH <sub>4</sub>	21,2	29,4	36,1	40,5	42,0	40,3	36,7	28,4	20,6
20% CH <sub>4</sub>	20,8	29,2	35,9	40,3	41,9	40,6	36,4	28,2	20,3
25% CH <sub>4</sub>	20,7	29,1	35,7	40,1	41,8	40,3	36,2	27,9	20,0
30% CH <sub>4</sub>	20,6	28,9	35,5	39,9	41,6	40,2	36,1	27,8	19,9
35% CH <sub>4</sub>	20,5	28,7	35,4	39,9	41,5	40,2	36,0	27,8	19,6
40% CH <sub>4</sub>	20,4	28,5	35,4	39,8	41,4	39,9	36,0	27,4	19,4
45% CH <sub>4</sub>	20,3	28,2	35,2	39,6	41,1	39,7	35,7	27,0	19,0
50% CH <sub>4</sub>	19,9	28,1	35,1	39,5	41,0	39,3	35,5	26,8	18,5
55% CH <sub>4</sub>	19,6	27,8	34,7	39,2	40,7	38,9	35,2	26,7	18,3
60% CH <sub>4</sub>	19,4	27,6	34,7	39,0	40,5	38,6	35,1	26,4	18,0
65% CH <sub>4</sub>	18,9	27,3	34,3	38,7	40,5	38,2	34,7	25,6	17,6
70% CH <sub>4</sub>	18,6	27,1	34,2	38,6	40,4	37,8	34,0	25,2	16,9
75% CH <sub>4</sub>	18,4	26,7	33,8	38,1	39,9	37,4	33,7	24,7	16,5
80% CH <sub>4</sub>	18,2	26,4	33,6	37,7	39,7	37,0	33,0	24,1	15,9
85% CH <sub>4</sub>	17,6	26,0	33,0	37,4	39,2	36,4	32,6	23,5	15,3
90% CH <sub>4</sub>	17,1	25,6	32,7	37,1	38,8	36,4	31,8	22,7	14,7
95% CH <sub>4</sub>	16,4	25,0	32,2	36,7	38,3	36,0	30,9	21,3	13,8
100% CH <sub>4</sub>	15,6	23,8	31,4	36,0	37,7	35,3	30,0	20,8	13,2

- Vitesses de flammes de mélanges méthane-propane (en cm/s) :

% CH <sub>4</sub>	$\phi = 0,7$	$\phi = 0,8$	$\phi = 0,9$	$\phi = 1,0$	$\phi = 1,1$	$\phi = 1,2$	$\phi = 1,3$	$\phi = 1,4$
85% CH <sub>4</sub>	17,3	25,4	32,1	36,7	38,3	36,4	31,1	22,7
90% CH <sub>4</sub>	16,8	24,9	31,7	36,2	38,1	36,0	30,7	22,2
95% CH <sub>4</sub>	16,1	24,4	31,3	35,8	37,7	35,6	30,1	21,5
100% CH <sub>4</sub>	15,4	23,4	30,7	35,3	37,2	35,3	29,3	20,8

- Vitesses de flammes de méthane enrichies en hydrogène (en cm/s) :

Richesse $\phi$	0% H <sub>2</sub>	5% H <sub>2</sub>	10% H <sub>2</sub>	20% H <sub>2</sub>	30% H <sub>2</sub>	40% H <sub>2</sub>	50% H <sub>2</sub>	60% H <sub>2</sub>	67% H <sub>2</sub>
0,50								9,4	11,2
0,55						9,1	10,9	14,0	17,0
0,60					11,1	13,4	16,2	20,3	23,9
0,65		11,9	12,8	13,8	15,6	18,4	21,8	27,1	31,5
0,70	15,3	15,9	16,9	18,7	20,5	24,0	27,9	34,7	40,9
0,75	19,5	20,2	21,3	23,4	26,2	29,7	34,4	41,9	50,2
0,80	23,9	24,2	25,9	28,2	31,5	35,1	42,4	49,7	58,8
0,85	27,7	28,2	29,8	32,7	36,4	39,9	47,9	57,0	67,1
0,90	31,2	31,6	33,6	36,4	40,5	45,8	53,0	63,5	74,9
0,95	34,8	34,7	36,3	39,6	44,4	50,0	57,8	69,3	82,8
1,00	36,3	37,3	38,4	42,1	47,5	53,6	61,8	74,8	89,0
1,05	37,5	38,7	40,1	44,6	49,8	56,6	65,0	78,4	93,1
1,10	38,1	39,4	41,0	45,5	50,5	57,5	67,0	80,5	95,6
1,15	37,5	38,9	40,5	45,1	50,5	57,2	67,0	81,1	96,3
1,20	36,1	37,4	38,9	42,8	49,0	55,8	66,0	80,3	95,5
1,25	33,2	34,7	36,3	39,9	46,1	52,6	63,2	77,8	93,4
1,30	29,4	31,2	32,5	36,3	41,5	47,4	59,1	74,1	88,6
1,35	25,0	26,7	27,9	31,0	36,5	40,5	52,1	68,3	83,5
1,40	20,6	22,2	23,2	25,9	30,6	34,5	44,7	61,9	77,3
1,45	16,4	17,9	19,0	21,5	25,4	28,1	36,8	53,5	69,7
1,50	13,0	14,4	15,0	17,1	21,1	22,1	29,7	42,1	61,1
1,55				13,6	16,7	17,5	23,7	34,2	50,8
1,60	8,9	9,9	10,0	11,3	13,7	14,3	18,8	27,4	39,9
1,65								22,5	32,2
1,70	6,6	7,1	7,3	8,4	9,9	10,4	13,6	19,0	26,6
1,80		5,7	6,1	6,6	7,5	8,0	10,5	14,4	19,6
1,90					6,2	6,3	8,2	11,5	15,7
2,00					5,2	5,0	6,5	9,4	12,8
2,10							5,5	7,4	10,5
2,20								6,3	8,7
2,30									7,4

- Vitesses de flammes de méthane enrichies en hydrogène pour une richesse de 1,1 (en cm/s) :

% H <sub>2</sub>	0%	5%	10%	15%	20%	25%	30%	35%	40%	45%	50%	55%	60%	65%	67%	68%
S <sub>L</sub> (cm/s)	38,1	39,4	41,0	43,3	45,5	47,3	50,5	53,4	57,5	61,3	67,0	73,0	80,5	90,9	95,6	98,8

- Vitesses de flammes de méthane dans l'air enrichi en oxygène (en cm/s) :

Richesse $\phi$	D = 0,21 (+ 0% O <sub>2</sub> )	D = 0,25 (+ 5,3% O <sub>2</sub> )	D = 0,30 (+ 12,9% O <sub>2</sub> )	D = 0,35 (+ 21,5% O <sub>2</sub> )
0,40				17,3
0,45			11,6	26,0
0,50			18,8	36,1
0,55		12,7	26,9	47,1
0,60		18,1	36,9	59,4
0,65		24,1	45,6	71,8
0,70	15,3	31,9	54,4	83,8
0,75	19,5	38,2	62,6	94,8
0,80	23,9	43,3	70,4	104,4
0,85	27,7	47,7	77,2	112,9
0,90	31,2	52,1	82,3	119,3
0,95	34,7	55,6	86,1	123,0
1,00	36,3	58,2	88,7	124,4
1,05	37,5	59,7	90,3	124,3
1,10	38,1	60,1	90,4	122,1
1,15	37,5	59,4	88,3	118,4
1,20	36,1	57,5	85,6	113,5
1,25	33,2	53,9	81,4	106,6
1,30	29,4	50,0	76,9	100,3
1,35	25,0	44,9	71,0	92,4
1,40	20,6	38,8	62,9	85,9
1,45	16,4	32,3	55,3	77,0
1,50	13,0	24,9	47,9	70,1
1,55		20,0	41,3	62,0
1,60	8,9	16,2	33,9	52,0
1,65		13,6	28,4	44,3
1,70	6,6	11,2	22,2	37,8
1,80		8,2	16,6	27,6
1,90		6,0	12,6	21,4
2,00			9,8	16,8
2,10			7,5	13,2
2,20			5,8	10,8
2,30				8,6

## Annexe 3.2 : Méthodes de calcul des différentes corrélations à l'aide du logiciel Igor

- Méthode de calcul des paramètres pour la corrélation des gaz purs (exemple du **méthane**) :

Dans le cas des composés purs, la formule suivante a été proposée par Gülder (1984a) afin de prédire les vitesses de flammes de méthane en fonction de la richesse ( $\phi$ ) :

$$S_L = W \varphi^\eta e^{-\xi(\varphi - \sigma)^2}$$

qui peut également s'écrire :  $\ln S_L = \ln W + \eta \ln \varphi - \xi(\varphi - \sigma)^2$

Il suffit alors de donner au logiciel les valeurs de  $\ln S_L$  en fonction de  $\phi$  et la fonction utilisée, il calcule alors les différents coefficients de la corrélation et donne une incertitude sur chacun d'eux.

The screenshot shows the Igor Pro 6.0 interface with the following components:

- Table: ln\_SL\_Phi**: A table with columns 'Point', 'ln\_SL\_', and 'Phi'. The 'R0' value is 2.70445. The data points are:
 

Point	ln_SL_	Phi
0	2.70445	0.7
1	2.92925	0.75
2	3.12337	0.8
3	3.28671	0.85
4	3.41923	0.9
5	3.52085	0.95
6	3.59154	1
7	3.63125	1.05
8	3.63995	1.1
9	3.61761	1.15
10	3.56419	1.2
- Curve Fitting Dialog**: Shows the 'Gulder' function selected. The 'Y Data' is 'ln\_SL\_' and the 'X Data' is 'Phi'. The function equation is displayed as  $f(x) = \ln(a) + b \cdot \ln(x) - c \cdot (x-d)^2$ .
- Coefficient values**: A box displays the results:
 

Coefficient values $\pm$ one standard deviation	
a	=38.638 $\pm$ 5.02e-008
b	=-0.15 $\pm$ 1.4e-008
c	=6.2706 $\pm$ 5.4e-009
d	=1.1 $\pm$ 1.05e-009

Notons que sur la figure précédente,  $f(x)$  correspond à  $\ln S_L$ ,  $x$  à  $\phi$ , et les coefficients  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  représentent les paramètres  $W$ ,  $\eta$ ,  $\xi$  et  $\sigma$  respectivement.

Le principe de calcul est exactement le même pour les autres composés purs : éthane, propane, *n*-butane et éthylène.

- Méthode de calcul des paramètres pour la corrélation du méthane en mélange avec un autre gaz (éthane, propane, **hydrogène**) :

La corrélation suivante, proposée par Coppens *et al.* (2007), a été utilisée pour les mélanges de méthane avec un autre gaz :

$$S_L = (1 + \gamma\alpha^\tau)W\varphi^\eta e^{-\xi(\varphi - \sigma - \Omega\alpha)^2}$$

avec  $\alpha$  la fraction molaire de gaz additionnel dans le mélange.

Cette relation peut également s'écrire de la façon suivante :

$$\ln S_L = \ln(1 + \gamma\alpha^\tau) + \ln W + \eta \ln \varphi - \xi(\varphi - \sigma - \Omega\alpha)^2$$

$W$ ,  $\eta$ ,  $\xi$  et  $\sigma$  ont déjà été déterminés par la corrélation précédente avec le méthane pur, on réutilise donc les valeurs obtenues dans l'équation ci-dessus. On cherche à déterminer  $\gamma$ ,  $\tau$ , et  $\Omega$ , les paramètres du mélange, que le logiciel calcule en donnant comme précédemment une incertitude sur chacun de ces paramètres. Notons qu'il existe cette fois deux variables :  $\phi$  et  $\alpha$ .

Table0:Phi,Alpha,lnSL

Point	PHI	Alpha	lnSL
0	0.65	0.05	2.47317
1	0.7	0.05	2.76569
2	0.75	0.05	3.0042
3	0.8	0.05	3.188
4	0.85	0.05	3.33755
5	0.9	0.05	3.45347
6	0.95	0.05	3.54559
7	1	0.05	3.61832
8	1.05	0.05	3.65455
9	1.1	0.05	3.67351
10	1.15	0.05	3.66125

Curve Fitting

Function: Guider4

Y Data: lnSL

X Data: PHI, Alpha

Show:  $f(x,y) = \ln(1+a*y^b)+\ln(38.6385)-0.15*\ln(x)-6.2706*(x-1.1*y*c)^2$

$f(x,y) = \ln(1+a*y^b)+\ln(38.6385)-0.15*\ln(x)-6.2706*(x-1.1*y*c)^2$

Coefficient values ± one standard deviation

$a = 1.7664 \pm 0.0908$

$b = 1.2647 \pm 0.0423$

$c = 0.016266 \pm 0.0041$

L'exemple proposé ci-dessus correspond au cas d'un mélange méthane-**hydrogène**. Notons que  $f(x,y)$  correspond à  $\ln S_L$ ,  $x$  à  $\phi$ ,  $y$  à  $\alpha$ , et les coefficients  $a$ ,  $b$ , et  $c$  représentent les paramètres  $\gamma$ ,  $\tau$ , et  $\Omega$  respectivement.

Le principe de calcul est le même pour les autres mélanges tels que les mélanges méthane-éthane ou méthane-propane, mais est différent dans le cas des ajouts d'oxygène.

- Méthode de calcul des paramètres pour la corrélation du méthane dans l'air avec ajout d'oxygène :

L'équation utilisée pour le calcul de cette corrélation est basée sur celle d'Hermanns *et al.* (2010) mais a été réarrangée pour convenir à notre cas de figure et nos conditions :

$$S_L = S_{L,0} (1 - A.E)$$

où  $S_{L,0}$  est la vitesse de flamme laminaire expérimentale du méthane pur,

$A = z_0 + z_1\phi + z_2\phi^2$  et  $z_0$ ,  $z_1$  et  $z_2$  sont des paramètres d'ajustement,

$E = (1 - \frac{D}{0.21})$  est la fraction d'enrichissement,

avec  $D = \frac{Q_{O_2}}{(Q_{O_2} + Q_{N_2})}$

Cette relation peut également s'écrire de la façon suivante :

$$\ln S_L - \ln S_{L,0} = \ln \left[ 1 - (z_0 + z_1\phi + z_2\phi^2) \left( 1 - \frac{D}{0.21} \right) \right]$$

où on cherche à déterminer les paramètres  $z_0$ ,  $z_1$  et  $z_2$  sachant que les variables sont au nombre de deux :  $\phi$  et  $D$ . Comme dans le cas des autres corrélations, le logiciel calcule ces trois paramètres en donnant une incertitude sur chacun d'eux.

Notons que sur la figure suivante,  $f(x,y)$  correspond à  $\ln S_L - \ln S_{L,0}$ ,  $x$  à  $\phi$ ,  $y$  à  $R_{O_2}$  ( $R_{O_2}$  correspondant à  $100D$ ). Les coefficients  $a$ ,  $b$ , et  $c$  représentent les paramètres  $z_0$ ,  $z_1$  et  $z_2$  respectivement.

Corrélation méthane+O2 définitive - Igor Pro 6.0

Table0:PHI,R\_O2\_,lnSL-lnSL0

Point	PHI	R_O2_	lnSL-lnSL0
0	0.8	25	0.6
1	0.85	25	0.54
2	0.9	25	0.51
3	0.95	25	0.49
4	1	25	0.47
5	1.05	25	0.47
6	1.1	25	0.46
7	1.15	25	0.46
8	1.2	25	0.46
9	1.25	25	0.48
10	1.3	25	0.53

Curve Fitting

Function and Data | Data Options | Coefficients | Output Options

Function: Hommanns

Y Data: lnSL-lnSL0

X Data: PHI, R\_O2\_

Show:  Equation  Commands

$f(x,y) = \ln(1-(a+b*x+c*x^2)*(1-y/21))$

$f(x,y) = \ln(1-(a+b*x+c*x^2)*(1-y/21))$

Corrélation méthane+O2 définitive

W\_coef=[21.048,-31.486,13.889]

V\_chisq= 0.0290911; V\_npnts= 33; V\_numNaNs= 0; V\_numINFs= 0;

V\_startRow= 0; V\_endRow= 32; V\_startCol= 0; V\_endCol= 0;

V\_startLayer= 0; V\_endLayer= 0; V\_startChunk= 0; V\_endChunk= 0;

W\_sigmas=[1.72,3.3,1.56]

Coefficient values  $\pm$  one standard deviation

a =21.048  $\pm$  1.72

b =-31.486  $\pm$  3.3

c =13.889  $\pm$  1.56

Coefficient values  $\pm$  one standard deviation

a =21.048  $\pm$  1.72

b =-31.486  $\pm$  3.3

c =13.889  $\pm$  1.56

## Annexe 4.1 : Valeurs expérimentales des vitesses de flammes obtenues avec les composés liquides

- Vitesses de flammes des alcanes purs à pression atmosphérique (en cm/s) :

Richesse $\phi$	$S_L$ ( <i>n</i> -pentane)			$S_L$ ( <i>n</i> -hexane)			$S_L$ ( <i>n</i> -heptane)			$S_L$ ( <i>iso</i> -octane)		
	298 K	358 K	398 K	298 K	358 K	398 K	298 K	358 K	398 K	298 K	358 K	398 K
<b>0,55</b>			16,4			16,7			17,6			
<b>0,60</b>		17,4	21,7		17,7	22,4		18,1	24,0		17,0	20,8
<b>0,65</b>	16,4	22,7	27,3		22,6	27,9		24,1	29,6		21,3	26,4
<b>0,70</b>	20,3	27,6	33,5	19,6	27,0	33,3	20,3	29,6	34,8	17,2	26,7	31,5
<b>0,75</b>	24,2	32,9	39,0	23,6	32,2	39,3	24,2	35,2	40,3	20,8	30,8	36,4
<b>0,80</b>	27,8	37,5	44,6	27,2	36,8	44,0	27,7	39,5	45,0	24,0	34,4	40,5
<b>0,85</b>	31,1	41,4	49,3	30,5	40,4	48,8	30,9	43,7	50,0	27,3	37,9	45,3
<b>0,90</b>	33,6	45,1	53,1	33,1	44,0	52,8	33,5	47,2	53,7	30,1	40,9	49,0
<b>0,95</b>	36,0	47,9	56,5	35,5	46,9	56,2	35,9	50,0	56,9	32,0	43,5	51,7
<b>1,00</b>	37,7	49,9	58,9	37,3	49,1	58,7	37,3	52,1	59,1	33,5	44,5	53,9
<b>1,05</b>	38,5	51,2	60,3	38,0	50,4	60,2	38,3	53,2	60,6	34,5	45,2	55,0
<b>1,10</b>	38,8	51,5	60,8	38,3	50,7	60,7	38,6	53,3	60,8	34,9	45,5	55,1
<b>1,15</b>	38,3	50,9	60,2	37,9	50,2	60,0	37,9	52,4	60,0	34,4	44,9	54,2
<b>1,20</b>	36,9	49,3	58,4	36,7	48,6	58,2	36,5	50,5	58,0	33,3	43,2	52,1
<b>1,25</b>	35,5	46,8	55,4	35,3	46,2	55,3	34,8	47,6	54,7	31,5	40,3	49,3
<b>1,30</b>	32,5	44,4	51,4	32,5	44,1	51,1	31,9	43,8	50,8	28,7	36,7	45,8
<b>1,35</b>	29,1	39,7	47,8	29,2	39,9	47,8	27,9	40,5	47,2	25,5	31,8	40,9
<b>1,40</b>	25,6	34,9	43,0	25,2	34,8	42,3	24,2	36,0	41,1	21,8	26,9	35,3
<b>1,45</b>	21,1	30,0	36,9	21,4	30,0	36,3	20,2	30,8	35,2	17,9	21,9	29,7
<b>1,50</b>	17,4	25,2	31,6	17,9	25,0	30,9	16,6	25,9	29,8	14,9	17,8	24,7
<b>1,55</b>	14,2	20,8	26,2	14,5	20,7	26,0		21,2	24,5			19,9
<b>1,60</b>		17,3	22,3	12,2	17,3	21,7		18,0	20,5			17,1
<b>1,65</b>			18,8		14,5	18,1			17,4			
<b>1,70</b>						15,7						



- Vitesses de flammes des alkylbenzènes purs à pression atmosphérique (en cm/s) :

Richesse $\phi$	$S_L$ (toluène)			$S_L$ (éthylbenzène)		$S_L$ ( <i>n</i> -propylbenzène)		$S_L$ ( <i>n</i> -butylbenzène)	
	298 K	358 K	398 K	358 K	398 K	358 K	398 K	358 K	398 K
<b>0,55</b>			18,5		20,1		19,0		17,0
<b>0,60</b>	13,1	18,8	24,4	20,1	25,8	20,8	24,9		24,5
<b>0,65</b>	17,0	24,2	29,7	25,1	31,3	25,4	30,3	23,8	31,4
<b>0,70</b>	21,2	28,5	34,5	30,0	36,8	30,2	35,4	30,0	37,1
<b>0,75</b>	24,7	32,8	39,3	34,7	41,8	34,2	40,5	34,9	42,5
<b>0,80</b>	27,9	36,8	43,8	38,8	46,5	37,7	44,9	38,5	47,2
<b>0,85</b>	30,7	39,8	47,5	42,8	50,9	41,5	49,2	42,1	52,5
<b>0,90</b>	32,9	42,6	50,7	46,1	54,3	45,8	52,7	45,9	55,6
<b>0,95</b>	34,8	44,8	53,3	48,6	57,0	48,2	55,4	48,1	57,7
<b>1,00</b>	35,9	45,7	54,9	50,3	59,0	49,5	57,4	49,8	59,1
<b>1,05</b>	36,6	46,4	55,9	51,3	60,0	50,0	58,4	50,2	59,6
<b>1,10</b>	37,1	46,5	56,1	51,3	60,1	50,1	58,4	49,5	59,3
<b>1,15</b>	36,6	45,5	55,1	50,4	59,4	48,9	57,6	48,5	58,2
<b>1,20</b>	35,6	44,0	53,3	48,7	57,6	47,4	55,6		56,8
<b>1,25</b>	33,9	41,2	50,6	46,0	54,6		52,8		53,9
<b>1,30</b>	31,5	37,9	48,0	43,7	50,8		48,7		
<b>1,35</b>	28,8	33,4	43,8	39,0	47,2		45,3		
<b>1,40</b>		29,1	38,8	34,1	42,0				
<b>1,45</b>		24,6	33,0	28,4	35,5				
<b>1,50</b>		20,0	28,0	23,2	29,5				
<b>1,55</b>			23,1		24,1				
<b>1,60</b>					19,9				

- Vitesses de flammes de l'éthanol pur à pression atmosphérique (en cm/s) :

Richesse $\phi$	$S_L$ (éthanol)		
	298 K	358 K	398 K
0,55		14,2	17,0
0,60		19,7	23,8
0,65	17,5	25,5	30,1
0,70	22,3	30,6	35,9
0,75	26,9	35,4	42,0
0,80	31,2	39,7	47,2
0,85	34,5	44,1	52,7
0,90	37,1	49,6	57,0
0,95	39,7	52,9	61,4
1,00	41,2	55,5	64,6
1,05	42,3	57,1	66,5
1,10	42,7	57,9	67,5
1,15	45,6	57,8	67,2
1,20	41,7	56,7	66,2
1,25		54,6	64,0
1,30		51,6	60,7
1,35		47,0	56,5
1,40		40,2	53,0
1,45		35,0	47,6
1,50		29,9	42,0
1,55		24,9	35,8
1,60			30,6

- Vitesses de flammes des essences à pression atmosphérique et 358 K (en cm/s) :

Richesse $\phi$	$S_L$ (TAE7000)	$S_L$ (Essence modèle)	$S_L$ (TAE7000+15%éthanol)	$S_L$ (Essence modèle+15%éthanol)
0,60	17,4	17,3	19,9	18,3
0,65	22,6	22,2	24,6	23,2
0,70	27,7	27,4	29,3	28,1
0,75	32,3	31,7	33,7	32,2
0,80	36,4	35,7	37,5	36,2
0,85	39,6	38,6	40,6	39,5
0,90	43,0	42,2	43,5	42,5
0,95	46,6	44,5	45,9	45,0
1,00	48,5	46,4	47,2	47,1
1,05	49,4	47,4	47,8	47,8
1,10	49,5	47,4	48,3	47,9
1,15	48,4	46,4	47,6	46,9
1,20	45,0	44,7	45,4	44,9
1,25	42,0	41,7	42,2	43,0
1,30	38,6	37,9	38,7	39,1
1,35	34,4	33,7	34,1	34,5
1,40	29,8	28,7	29,1	29,8
1,45	25,0	23,6	23,9	24,7
1,50	21,0	19,0	19,8	19,9

## Annexe 5.1 : Valeurs expérimentales des vitesses de flammes obtenues avec le méthane à pressions variées

- Vitesses de flammes de méthane en fonction de la richesse à plusieurs pressions et à 298 K (en cm/s) :

Richesse $\phi$	$S_L$ [1 atm]	$S_L$ [1,5 atm]	$S_L$ [2 atm]	$S_L$ [3 atm]
0,70		13,0	11,3	9,1
0,75		16,8	14,5	11,8
0,80	24,1	20,1	18,0	15,1
0,85		23,6	21,0	
0,90		26,6	24,1	
0,95		28,4	26,5	
1,00		30,0		
1,05	37,2	31,0		
1,10	37,8	31,4		
1,15	37,3	30,6		
1,20		28,7		
1,25		26,7		
1,30		23,4		
1,35		21,0		
1,40	20,4	17,4		
1,45		14,4		

- Vitesses de flammes de méthane en fonction de la pression à plusieurs richesses et à 298 K (en cm/s) :

Pression (atm)	$S_L [\phi = 0,7]$	Pression (atm)	$S_L [\phi = 0,8]$	Pression (atm)	$S_L [\phi = 0,9]$	Pression (atm)	$S_L [\phi = 1,0]$
0,98	16,0	0,98	24,9	0,98	30,9	0,98	36,1
1,18	14,7	1,17	22,7	1,18	29,0	1,16	33,1
1,29	13,8	1,29	21,7	1,30	28,0	1,31	31,0
1,47	13,0	1,50	20,1	1,48	26,6	1,52	29,4
1,78	11,8	1,73	19,0	1,74	24,8	1,71	28,7
1,96	11,3	1,96	18,0	1,97	24,1	1,88	28,2
2,26	10,6	2,24	17,0	2,23	23,3		
2,49	10,1	2,46	16,5				
2,76	9,6	2,72	15,8				
3,01	9,1	2,96	15,1				
3,54	8,3	3,24	14,6				
3,94	7,9	3,48	14,3				
4,49	7,3	3,63	14,0				
5,03	7,0	3,79	13,8				
6,07	6,4						

## Annexe 5.2 : Valeurs expérimentales des vitesses de flammes obtenues avec le *n*-pentane à pressions variées

- Vitesses de flammes de *n*-pentane en fonction de la richesse à plusieurs pressions et à 298 K (en cm/s) :

Richesse $\phi$	$S_L$ [1,25 atm]	$S_L$ [1,5 atm]	$S_L$ [1,75 atm]	$S_L$ [2 atm]
<b>0,70</b>	17,7	16,4	15,5	15,1
<b>0,75</b>	21,1	19,7	18,5	17,9
<b>0,80</b>	24,3	23,2	21,9	21,2
<b>0,85</b>	27,0	25,5	25,2	
<b>0,90</b>	30,5	29,2		

- Vitesses de flammes de *n*-pentane en fonction de la pression à plusieurs richesses et à 298 K (en cm/s) :

Pression (atm)	$S_L$ [ $\phi = 0,7$ ]	Pression (atm)	$S_L$ [ $\phi = 0,8$ ]	Pression (atm)	$S_L$ [ $\phi = 0,9$ ]	Pression (atm)	$S_L$ [ $\phi = 1,0$ ]
<b>0,99</b>	20,0	<b>0,96</b>	27,5	<b>0,99</b>	33,6	<b>0,99</b>	37,7
<b>1,24</b>	17,7	<b>1,21</b>	24,9	<b>1,27</b>	30,5	<b>1,20</b>	34,7
<b>1,51</b>	16,4	<b>1,48</b>	23,2	<b>1,49</b>	29,2		
<b>1,78</b>	15,5	<b>1,76</b>	21,9	<b>1,70</b>	28,2		
<b>1,99</b>	15,1	<b>1,99</b>	21,2				
<b>2,29</b>	14,4						
<b>2,45</b>	14,0						
<b>2,65</b>	13,7						
<b>2,85</b>	13,3						
<b>3,09</b>	12,8						
<b>3,31</b>	12,5						
<b>3,58</b>	12,2						
<b>3,91</b>	11,8						
<b>4,21</b>	11,5						

## ETUDE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE DES VITESSES DE FLAMMES LAMINAIRES D'HYDROCARBURES

La vitesse de flamme adiabatique est un paramètre clé dans l'étude de la combustion d'hydrocarbures. Elle joue en effet un rôle essentiel dans le domaine de la combustion, dans la mesure où elle est utilisée pour valider des modèles numériques, pour construire des brûleurs, ou encore pour prédire d'éventuels retours de flamme ou souffles de la flamme.

**Le but de cette thèse a été d'étudier les vitesses de flammes laminaires d'un grand nombre d'hydrocarbures présents dans les gaz naturels, les essences et les gazoles. Ce travail comprend une partie expérimentale et une partie de modélisation.**

La **partie expérimentale** a permis d'enrichir les bases de données de la littérature pour différentes compositions de mélanges air/hydrocarbures. Les travaux ont été effectués sur un nouveau montage mis au point au LRGP (Laboratoire Réactions et Génie des Procédés) pour la mesure de vitesses de flammes laminaires par la méthode du flux de chaleur à l'aide d'un brûleur adiabatique à flamme plate. Cette méthode est basée sur l'équilibre des pertes thermiques nécessaires pour stabiliser la flamme par le flux de chaleur convectif allant de la surface du brûleur vers le front de flamme. Le brûleur est constitué d'une plaque perforée montée sur une chambre de mélange des gaz et la mesure de la distribution radiale de la température est réalisée grâce à une série de thermocouples. Ce montage a d'abord été utilisé à pression atmosphérique et plusieurs températures pour la mesure de vitesses de flammes de composés gazeux (alcanes, alcènes, méthane enrichi en hydrogène ou oxygène, gaz naturels, mélanges méthane-éthane et méthane-propane) et de composés liquides (alcanes, éthanol, essences commerciale et modèle additionnées ou non d'éthanol, alkylcyclohexanes, alkylbenzènes). Le montage a ensuite été placé dans une enceinte pour pouvoir travailler avec des pressions pouvant théoriquement aller jusqu'à 10 atm. Les vitesses de flammes de deux composés ont été étudiées à température ambiante et à haute pression : un composé gazeux, le méthane, jusqu'à une pression de 6 atm et un composé liquide, le *n*-pentane, jusqu'à une pression de 4 atm.

Une **étude de modélisation** a complété ce travail par l'utilisation de modèles cinétiques détaillés pour la combustion des composés étudiés. Ces modèles ont été testés par la simulation des résultats expérimentaux précédemment obtenus, dans des conditions de richesse, température et pression variées.

Mots-clefs : vitesse de flamme, laminaire, adiabatique, hydrocarbures, brûleur

---

## EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDY OF LAMINAR BURNING VELOCITIES OF HYDROCARBONS

The laminar burning velocity is a key parameter in the combustion of hydrocarbons study. It plays an essential role in the combustion science area since it is used for the validation of numerical models, the design of burners or to predict potential flashback or blow off of the flame.

**The goal of the thesis was the study of laminar burning velocities of many hydrocarbons found in natural gases, gasolines or diesel fuels. This work includes an experimental part and a modeling part.**

The **experimental part** allowed the implementation of the literature database for different air/hydrocarbons mixtures. The experiments were performed with a new apparatus developed at LRGP (Laboratoire Réactions et Génie des Procédés) for the measurement of laminar burning velocities by the heat flux method thanks to a flat flame adiabatic burner. This method is based on balancing of the heat loss required for the flame stabilization by the convective heat flux from the burner surface to the flame front. The burner head is a thick perforated plate included in a plenum mixing chamber and the measurement of the radial distribution of the temperature is performed with a thermocouples series. This apparatus was first used at atmospheric pressure and several temperatures to measure laminar burning velocities of gaseous compounds (alkanes, alkenes, hydrogen-enriched or oxygen-enriched methane, natural gases, methane-ethane and methane-propane mixtures) and liquid compounds (alkanes, ethanol, commercial gasoline and model fuel with addition of ethanol or not, alkylcyclohexanes, alkylbenzènes). The apparatus was then placed in a chamber in order to work under pressures theoretically up to 10 atm. Laminar burning velocities of two compounds were studied at room temperature and high pressure : a gaseous compound, methane, for pressures up to 6 atm and a liquid compound, *n*-pentane, for pressures up to 4 atm.

A **modelling study** completed this work by using detailed kinetic models for the combustion of studied compounds. These models were tested by the simulation of experimental results previously obtained, in various equivalence ratio, temperature and pressure conditions.

Keywords: burning velocity, laminar, adiabatic, hydrocarbons, burner