

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° d'ordre :42020

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : SYLLA Marame Diamb

Ecole doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement (SMRE)

Laboratoire : Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A)

Discipline : Chimie

Si cotutelle, établissement partenaire :

JURY :

- Directeur(s) de thèse : LAMOUREUX Nathalie, GASNOT Laurent
- Rapporteurs : GLAUDE Pierre Alexandre, HONORE David
- Examineurs : SERINYEL Zeynep, DUJARDIN Christophe

SOUTENANCE : 26 avril 2016 à 14H Amphi CERLA

TITRE DE LA THESE : Etude de la formation des NO_x lors de l'oxydation du méthyle butanoate en flamme laminaire de prémélange

RESUME : Ce travail porte sur l'étude de l'impact environnemental des esters méthyliques utilisés comme biodiesel, et concerne plus particulièrement la cinétique de formation des oxydes d'azote (NO_x). Les objectifs de cette étude visent (i) à étudier la cinétique d'oxydation d'un ester méthylique saturé, le Butanoate de Méthyle (MB), afin de disposer une base de données expérimentales en condition de flamme laminaire pré-mélangées, et (ii) à évaluer trois mécanismes cinétiques détaillés d'oxydation du MB disponibles dans la littérature sur la formation du NO précoce. Pour prendre en compte la chimie de l'azote, nous avons ajouté à ces modèles un sous-mécanisme de formation du NO récemment validée au laboratoire PC2A. Au niveau expérimental, cinq flammes CH₄/MB/O₂/N₂ ont été stabilisées à basse pression (5,3 kPa) etensemencées avec des quantités connues d'ester (0%, 20% ou 50% du mélange combustible CH₄/MB). Les conditions de flammes ont été définies de manière à évaluer l'effet du facteur de richesse et du rapport C/O sur la formation de NO. Les profils d'évolution des espèces ont été établis en couplant des techniques de mesures in situ par spectroscopie laser (Fluorescence Induite par Laser, LIF) à des approches analytiques ex-situ nécessitant un prélèvement des gaz (Chromatographie en Phase Gazeuse, CPG et spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier, IRTF). Les résultats expérimentaux montrent que la substitution du CH₄ par le MB induit une diminution de la fraction molaire maximale de NO formé. Les profils expérimentaux ont ensuite été confrontés aux profils simulés issus de trois modèles cinétiques détaillés. L'évaluation de ces trois mécanismes à reproduire les résultats expérimentaux montre que le modèle de Dooley et al. (2008) présente les accords les plus satisfaisants. A partir des résultats obtenus à l'aide de ce mécanisme, l'analyse des voies réactionnelles a permis de mettre en évidence les réactions prépondérantes de la dégradation du MB. L'analyse montre que le MB est consommé exclusivement par des réactions de métathèses en présence des radicaux H, OH et O. En ce qui concerne la formation du NO précoce, l'analyse a été réalisée sur la base de la réaction d'initiation du mécanisme, N₂ + CH_i ⇌ Produits, les radicaux CH_i étant formés à partir du radical méthyle. L'analyse a permis d'identifier que la propension du butanoate de méthyle à former un radical CH₃ était quasiment identique à celle du méthane.

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° order : 42020

NAME/SURNAME OF THE CANDIDATE : SYLLA Marame Diamb

Doctoral School : Material Sciences, the Radiation and Environment (SMRE)
Laboratory : Physical Chemistry of Combustion and Atmospheric Processes (PC2A)
Discipline : Chemistry
In case of co-tutorial thesis, provide the partner institution :

THESIS COMMITTEE :

- Thesis supervisor(s) : LAMOUREUX Nathalie, GASNOT Laurent
- Referees : GLAUDE Pierre Alexandre, HONORE David
- Examiners : SERINYEL Zeynep, DUJARDIN Christophe

DEFENSE : April 26, 2016 at 2:00 pm Amphi CERLA

TITLE OF THE THESIS : Study of NO_x formation during methyl butanoate combustion in laminar premixed flame

ABSTRACT : This work is focused on the study of the environmental impact of methyl esters used as biodiesel and concerns more particularly the kinetic of nitrogen oxides formation in flame conditions. The aim of this PhD is (i) to study the kinetics of oxidation of a methyl ester saturated, as Methyl Butanoate (MB), in order to have an experimental database on condition of laminar premixed flame, (ii) to test detailed kinetic mechanisms of oxidation of MB available in the literature on the formation of prompt-NO. To account for the nitrogen chemistry, we added these mechanisms a sub-mechanism of NO formation recently validated in PC2A laboratory. Five flames CH₄/MB/O₂/N₂ have been stabilized at low pressure (P = 5.3 kPa) with known amounts of ester (0%, 20% and 50% in the fuel mixture). The mixtures studied are characterized so as to evaluate the effect of the equivalence ratio and the C/O ratio on NO formation. The species profiles were measured by coupling laser spectroscopy techniques in situ (Laser Induced Fluorescence, LIF) and analytical techniques after gas probe sampling (Gas Chromatography, GC and Fourier Transform Infrared Spectroscopy, IRTF). The experimental results show that the substitution of CH₄ by MB induces a decrease in the maximum mole fraction of NO formed. The experimental profiles were compared with profiles modeled from three detailed kinetic models. The evaluation of these three mechanisms to reproduce the experimental results shows that the model of Dooley et al. (2008) presents the most satisfactory agreements. From the results obtained using this model, analysis of reaction pathways has helped highlight the predominant reactions of degradation of the MB. The analysis shows that the MB is consumed exclusively by metathesis reactions in the presence of radicals H, OH and O. As regards the formation of prompt-NO, the analysis was performed on the basis of the initiation reaction mechanism, N₂ + CH_i ⇌ Products, CH_i radicals being formed from the methyl radical. The analysis identified that the propensity of the methyl butanoate to form a radical CH₃ was almost identical to that of methane.