



Thèse de doctorat préparée & présentée par

Thomas Panaget

Pour obtenir le grade de Docteur en Energétique, Thermique et Combustion

Préparée au sein de l'école doctorale Science de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Les flammes froides, un réacteur pour l'étude cinétique de la combustion aux basses températures : Stabilisation, structure chimique et vitesses de propagation laminaire

Cool flames, a reactor for low-temperature combustion kinetic studies: Flame stabilization, chemical structure and laminar burning velocities

En présence du jury composé de :

BATTIN-LECLERC Frédérique	Directrice de Recherche CNRS, Laboratoire Réactions & Génie des Procédés, ENSIC, Université de Lorraine	Rapporteure
FIORINA Benoît	Professeur des Universités, Laboratoire EM2C, Centrale Supélec	Rapporteur
STARIKOVSKAIA Svetlana	Directrice de Recherche CNRS, Laboratoire de Physique des Plasmas, Ecole Polytechnique	Examinatrice
DIAS Véronique	Maîtresse de Recherche, HDR, Institute of Mechanics, Materials and Civil Engineering, Université de Louvain-La-Neuve	Examinatrice
LECORDIER Bertrand	Chargé de Recherche CNRS, Laboratoire CORIA, INSA Rouen/Université de Rouen	Membre invité
FAROUK I. Tanvir	Associate Professor, College of Engineering and Computing, University of South Carolina	Membre invité
PILLIER Laure	Chargée de Recherche CNRS, HDR, Laboratoire PC2A, Université de Lille	Co-encadrante de thèse
VANHOVE Guillaume	Maître de Conférences, HDR, Laboratoire PC2A, Université de Lille	Directeur de thèse

Le 12 décembre 2022, 14h (Amphithéâtre CHAPPE, Polytech Lille)



Résumé

L'avenir des processus de combustion est tributaire d'une réduction significative des émissions polluantes, ainsi que de l'augmentation des rendements énergétiques. Le contrôle de l'initiation de la combustion est une étape critique dans cette direction, et ce dans de nombreuses configurations. Quelle qu'en soit l'application, l'initiation reproductible de la phase de combustion est recherchée. Cependant, l'initiation de l'inflammation des carburants est largement dépendante des mécanismes chimiques de basses températures, dits LTC (Low-Temperature Combustion), responsables de la formation de flammes froides. Ces mécanismes impliquent la formation et décomposition de composés hautement oxygénés instables, des peroxydes, dont la structure reflète celle du carburant initial. Celle-ci conditionne donc fortement sa réactivité. De plus, la généralisation de carburants biosourcés ou de synthèse nécessite une compréhension fine de leurs chemins réactionnels, ceux-ci pouvant être spécifiques aux fonctions chimiques absentes des carburants fossiles. Enfin, les récentes démonstrations de la facilitation de l'initiation d'une flamme froide par interaction avec un plasma froid ou par ensemencement d'ozone souligne le besoin d'études fondamentales de ces mécanismes chimiques de combustion de basses températures. Dans le cadre de cette thèse effectuée au laboratoire PC2A, un brûleur à plan de stagnation dédié à l'étude de la cinétique des flammes froides a été conçu et caractérisé.

La structure chimique détaillée de flammes froides est obtenue par la mise en commun de différentes techniques analytiques et optiques, respectivement la fluorescence induite par plan laser du formaldéhyde, la chimiluminescence du formaldéhyde excité, la mesure de température par thermocouple, l'analyse chimique par (micro-)chromatographie en phase gaz et spectrométrie de masse. Trois carburants ont été sélectionnés, respectivement le diméthyl éther (DME), le diéthyl éther (DEE) et l'oxyméthylène éther-2 (OME-2). Les flammes froides étudiées sont généralement stabilisées à basse richesse ($0.2 < E.R. < 0.5$) à l'aide d'ajout d'ozone (variant entre 1 et 2% mol. du prémélange), à l'exception du diéthyl éther, où une flamme froide a été stabilisée à la stœchiométrie sans ozone. L'établissement de structures détaillées de ces flammes froides a notamment permis, lorsque comparées aux prédictions de divers modèles cinétiques, de constater les manques de certains de ces modèles quant à la prédiction de la réactivité dans ces conditions spécifiques. De plus, l'influence de l'ozone comme générateur de radicaux in-situ a été étudiée. Bien que son utilisation n'affecte que marginalement la composition chimique après la flamme froide, son influence est importante sur certains branchements de réactions primordiaux à basses températures, favorisant les réactions de propagation par rapport à celles de branchement.

Finalement, l'utilisation de la Vélocimétrie par Imagerie de Particules (PIV – Particle Image Velocimetry) dans le brûleur à plan de stagnation a permis, pour la première fois, la mesure de la vitesse de propagation de flammes froides à pression atmosphérique. Cette donnée, intrinsèque au carburant étudié, dépendant des composition, température et pression du mélange initial, est particulièrement importante pour la modélisation cinétique de systèmes réactifs. L'utilisation de flammes froides de DME ensemencées à l'ozone a permis sa mesure à basse richesse, les vitesses de propagation mesurées variant entre 14 et 18 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Cette étude a notamment permis de mettre en lumière les réactions les plus importantes pour la prédiction d'une telle grandeur.

Les nouvelles données expérimentales obtenues dans le cadre de ces travaux de thèse constituent les fondations de travaux plus larges sur l'influence de l'ozone sur la chimie de basses températures, dans des conditions expérimentales originales et complémentaires de celles généralement étudiées en laboratoire.

Abstract

The future of combustion processes lies on a significant reduction of pollutant emissions, as well as increased efficiencies. The control of the ignition phase is a critical step towards this goal, in many different configurations. Whatever the application, reproducible initiation of the combustion phase is sought. It is well known that the fuel ignition is largely dependent on low-temperature combustion (LTC) mechanisms, responsible for the occurrence of cool flames. These mechanisms involve the formation and decomposition of highly reactive intermediates, peroxides, whose structure reflect the initial fuel structure. Therefore, the fuel structure strongly influences its reactivity. Furthermore, the widespread use of bio-based or synthetic fuels requires a detailed understanding of their reaction pathway in this temperature domain, which may differ from those of fossil fuels. Finally, following the recent demonstration of easier cool flame ignition through the use of dielectric barrier plasma discharge or ozone-seeding stresses the need for fundamental studies on these low-temperature combustion kinetics. Within this work performed at the PC2A laboratory, a stagnation plate burner dedicated to the low-temperature combustion kinetics studies of fuels inside stabilized cool flames was developed and characterized.

The detailed chemical structures of cool flames were established by coupling different analytic and optical techniques, namely formaldehyde Planar Laser Induced Fluorescence (CH_2O -PLIF), excited formaldehyde chemiluminescence, temperature measurements by thermocouple, (micro-)gas chromatography and mass spectrometry. Three different fuels were selected in this work: dimethyl ether (DME), diethyl ether (DEE) and oxymethylene ether-2 (OME-2). Cool flames were generally stabilized under lean conditions (varying between 0.2 and 0.5) by means of ozone-seeding (varying between 1 and 2% mol. of the mixture), except for diethyl ether, for which a stoichiometric self-sustaining cool flame was investigated without ozone-addition. Comparing measured and simulated cool flames chemical structures, using various detailed kinetic mechanisms from the literature, allowed to assess the performance of these models in these specific conditions. Furthermore, the ozone influence as in-situ radical provider was investigated. While its use only slightly affects the products distribution downstream the cool flame, this species highly impacts some reaction pathways in the cool flame, promoting chain-propagating over chain-branching reactions.

Finally, Particle Image Velocimetry (PIV) technique was used in the stagnation plate burner configuration, allowing the measurement of cool flames laminar burning velocities (LBVs) at atmospheric pressure for the first time. The LBV is an intrinsic data of the fuel, depending on the initial mixture composition, temperature and pressure. This data is particularly valuable for kinetic studies, but was almost never investigated in the case of cool flames. Its measurement was successfully achieved inside lean, ozone-seeded dimethyl ether cool flames, the experimental propagation speeds varying between 14 and 18 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$. This study notably allowed to highlight the most important reactions for the prediction of cool flames LBVs.

The newly acquired data in this work constitute a strong foundation to further work on the low-temperature combustion mechanisms in the presence of ozone, in novel experimental conditions complementary to those met in typical kinetic reactors.