

Application de la LIF de molécules aromatiques au dosage de carburants fossiles et biocarburants

Constantin Ledier

► To cite this version:

Constantin Ledier. Application de la LIF de molécules aromatiques au dosage de carburants fossiles et biocarburants. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2011. Français. NNT : 2011PA112314 . tel-00661595

HAL Id: tel-00661595 https://theses.hal.science/tel-00661595

Submitted on 20 Jan 2012

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.





UNIVERSITE PARIS-SUD 11

ÉCOLE DOCTORALE : chimie 470 Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay

DISCIPLINE : Physique-Chimie

THÈSE DE DOCTORAT

soutenue le 13/12/2011

par

Constantin Ledier

Application de la LIF de molécules aromatiques au dosage de carburants fossiles et biocarburants.

Directeur de thèse : Encadrant ONERA :	Dolores GAUYACQ Frédéric GRISCH	Professeur à l'Université Paris-sud XI Professeur à l'INSA de Rouen
Rapporteurs :	Philippe GUIBERT Fabrice LEMOINE	Professeur à l'Université Paris VI Professeur à l'ENSEM – INPL de Nancy
Examinateurs :	Xavier MERCIER Hélène MESTDAGH Yannis HARDALUPAS Brigitte ATTAL-TRETOUT	Chargé de Recherche au CNRS de Lille Professeur à l'Université Paris-sud XI Professeur à l'Imperial College de Londres Directeur de Recherche à l'ONERA
Membres invités :	Gilles BRUNEAUX	Expert à IFP Energies Nouvelles

12	able des matieres	•••••
In	troduction	1
1.	Chapitre 1 : Présentation des carburants	6
1	.1. Les carburants classiques	6
	1.1.1. Le Jet A1	6
	1.1.1.1. Composition chimique	7
	1.1.1.2. Fluorescence et absorption	9
	1.1.2. Le Diesel	13
	1.1.2.1. Composition chimique	14
	1.1.2.2. Fluorescence et absorption	16
1	.2. Les carburants alternatifs	18
	1.2.1. Le Biomass to Liquid	
	1.2.1.1. Fabrication	
	1.2.1.2. Composition	
	1.2.1.3. Fluorescence et absorption	
	1.2.2. l'Ester Méthylique d'Huile Végétale	
	1.2.2.1. Fabrication	
	1.2.2.2. Composition	
	1.2.2.3. Fluorescence et absorption	
2.	Chapitre 2 : Techniques de métrologie optique	
0 n	pliquée aux carburants	33
ap	priquee aux carburants	JJ
2	2.1. Exigences des mesures	33
2	2.2. Les méthodes optiques	
	2.2.1. Méthodes d'indice	
	2.2.2. Méthodes par émission propre	
	2.2.3. Les techniques laser	
	2.2.3.1. Diffusion Rayleigh et diffusion Raman spontanée	
	2.2.3.2. Diffusion Raman Anti-Stokes Cohérente et mélange dégénéré à quatre ondes	
	2.2.3.3. Fluorescence Induite par Laser (LIF)	
2	2.3. Principe de la méthode de mesure par fluorescence ir	nduite
r	par laser	40
1	2.3.1. Processus photophysiques des molécules organiques	40
	2.3.2. L'absorption	
		rJ

2.3.3. Relaxations radiative et non-radiative	
2.3.3.1. Les redistributions vibrationnelles intramoléculaires et intermole	éculaires47
2.3.3.2. La conversion interne	
2.3.3.3. Les croisements inter-systèmes	
2.3.3.4. Processus collisionnels	
2.3.4. Processus radiatifs	
2.3.4.1. La fluorescence	
2.3.4.2. La phosphorescence	
2.3.5. Cinétique du processus de fluorescence	
2.3.5.1. Expression des durées de vie et du rendement quantique	
2.3.5.2. Rendement quantique de fluorescence	53
2.3.5.3. Influence du quenching collisionnel sur le rendement de fluoresce	nce54
2.3.6. Expression du signal de fluorescence	
2.3.7. Dosage des carburants par fluorescence induite par laser	
2.3.7.1. Carburants de substitution dopés avec des traceurs fluorescents .	
2.3.7.2. Fluorescence des carburants commerciaux	
3. Chapitre 3 : Montage expérimental	68
21 Callula Hauta Tampénatura / Hauta Drag	
5.1. Cenuie Haute Temperature / Haute Fress	61011
3.1.1. vaporisation et conditionnement du traceur fluorescent	
3.1.2. Contrôle de la température et de la pression	
3.1.4. Contrôle de l'átat physique du traceur	
3.1.5. Les accès optiques	
	• / • ·
3.2. Source laser d'excitation UV, contrôle de l	energie et mesure
d'absorption	72
3.3. La détection	74
3.4. Reconstruction et correction des spectres.	bruits 76
3.4.1. Correction de la réponse en intensité	
3.4.2. Correction de la réponse spectrale	
3.4.3. Le bruit	
3.5. Acquisition	
3.6. Propriétés des spectres de fluorescence: p	récision de mesure
s.s. i roprietes des specifes de nuorescence, p.	
3.6.1. Intensité des spectres	
3.6.2. Profil spectral	
3.6.3. Variation du signal avec la température	

4. Chapitre 4 : Etude spectroscopique des traceurs fluorescents et détermination des stratégies de mesures...85

4.1. Méthodologie	85
4.2. Fluorescence des carburants	87
4.2.1. Le Biomass to Liquid (BtL) et l'Ester Méthylique d'Huile Végétale (EMHV)	
4.2.2. Le let A1	
4.2.3. Le Diesel	91
4.3. Sélection des traceurs fluorescents	93
4.3.1. Propriétés thermodynamiques	
4.3.2. Propriétés spectroscopiques des traceurs potentiels	
4.3.2.1. 1,2,4-triméthylbenzène	
4.3.2.2. Naphtalène	97
4.3.2.3. Benzophénone	
4.3.2.4. Cyanonaphtalène	100
4.3.2.5. N,N-dibutylaniline	102
4.3.2.6. 1-Phénylnaphtalène	103
4.3.2.7. Acénaphtène	105
4.3.2.8. Anthracène	106
4.3.2.9. Fluoranthène	108
4.3.2.10. 3-Pentanone	110
4.3.2.11. Toluène	111
4.4. Détermination des stratégies de mesures	111
4.4.1. Validation des couples carburant / traceur(s) par simulation de la co-évaporat	ion 113
4.4.1.1. Cas du BtL	113
4.4.1.2. Cas du Diesel et de l'ester méthylique	115
4.4.2. Processus d'interaction photophysique entre traceurs	116
4.4.2.1. Cas du mélange toluène / 3-pentanone	117
4.4.2.2. Mélange aromatique / aromatique.	118
4.4.3. Choix définitif des traceurs	120
4.5. Validation des stratégies par l'expérience	
4 5 1 Ester Méthylique d'Huile Végétale / Fluorescence du fluoranthène	120
4 5 1 1 Variation de la section efficace d'absorption avec la température	121
4.5.1.2. Evolution de la fluorescence avec la température.	123
4.5.1.3. Evolution de la fluorescence du fluoranthène avec la concentration d'oxvoène	124
4.5.2. Diesel	127
4.5.2.1. Mise au point du carburant modèle	127
4.5.2.2. Evolution de la section efficace d'absorption du naphtalène avec la température	128
Figure 76: Evolution de la section efficace d'absorption du naphtalène en fonction de la longueur	r d'onde, à
297 K, mesurée par Suto.	129
4.5.2.3. Evolution de la fluorescence du naphtalène avec la température	129
4.5.2.4. Evolution de la fluorescence du naphtalène avec la concentration d'oxygène	131

4.5.2.5. Analyse spectroscopique du mélange naphtalène / fluoranthène	133
4.5.3. BtL : fluorescences du 1,2,4-triméthylbenzène et de l'acénaphtène	136
4.5.3.1. Evolution de la section efficace d'absorption du 1,2,4-triméthylbenzène avec la température	2.136
4.5.3.2. Evolution de la fluorescence du 1,2,4-triméthylbenzène avec la température	137
4.5.3.3. Evolution de la fluorescence du 1,2,4-triméthylbenzène avec la concentration d'oxygène	139
4.5.3.4. Variation de la section efficace de l'acénaphtène avec la température	141
4.5.3.5. Evolution de la fluorescence de l'acénaphtène avec la température	142
4.5.3.6. Evolution de la fluorescence de l'acénaphtène avec la concentration d'oxygène	143
4.5.3.7. Analyse spectroscopique du mélange TMB / acénaphtène	146
4.5.4. Jet A1	149
4.5.4.1. Evolution de la section efficace d'absorption avec la température	149
4.5.4.2. Evolution de la fluorescence avec la température	150
4.5.4.3. Variation de signal de fluorescence avec la concentration d'oxygène	151

5. Chapitre5 : Application sur un système d'injection LPP 153

5.1. Dispositif et mise en place de la technique PLIF	154
5.1.1. Système d'injection LPP	154
5.1.2. Chambre d'essai	155
5.1.3. Dispositif optique	157
5.1.4. Source laser	157
5.1.5. Formation de la nappe laser	157
5.1.6. Système de collection des signaux de mesures	158
5.1.6.1. Objectif optique	158
5.1.6.2. Camera de détection	158
5.1.6.3. Filtres optiques	159
5.2. Protocole de post-traitement des images	160
5.3. Résultats	163
5.3.1. Evolution des signaux de fluorescence intégrés sur les deux bandes	164
5.3.2. Etalonnage des signaux de fluorescence	165
5.3.3. Cas du Jet A1	166
5.3.3.1. Mesures dans la veine d'essai	166
5.3.3.2. Distribution de température et de concentration de carburant dans la veine d'essai	167
5.3.4. Cas du BtL	170
5.3.5. Cas du mélange Jet A1 / BtL	173
Conclusions	177
Annexes	185
Bibliographie	201

Remerciements

Je remercie Pierre Touboul de m'avoir permis d'accomplir cette thèse à l'ONERA dans l'unité Sources Laser et Métrologie du Département de Mesures Physique. Je remercie également l'ensemble de l'unité de m'avoir entouré pendant ces trois années.

Je tiens à remercier Fabrice Lemoine et Philippe Guibert qui ont accepté d'être rapporteurs, mais également Xavier Mercier et Yannis Hardalupas qui ont accepté d'être membres du jury, dont Hélène Mestdagh fût la présidente. Je la remercie également pour cela.

Je remercie chaleureusement Dolorès Gauyacq, ma directrice de thèse, pour sa gentillesse, sa disponibilité et ses excellents cours qui m'ont beaucoup servi et m'ont permis de mieux comprendre la physique cachée derrière les expériences effectuées.

Cette thèse n'aurait bien évidemment pas pu exister sans Frédéric Grisch qui m'a encadré pendant trois ans, de près (à l'ONERA) ou de loin (au CORIA de Rouen). Je le remercie pour son œil avisé et son sens de l'expérimentation et également de m'avoir relu et corrigé.

Je remercie aussi Mikael Orain avec qui j'ai eu plaisir à travailler, notamment sur l'injecteur LPP (qui a dit que ça sentait le kéro ?!?), Nelly Dorval pour sa gentillesse et sa contribution à l'analyse des spectres d'absorption et Brigitte Attal-Tretout pour son avis toujours constructif et pour avoir bien voulu également faire parti du jury et relire mon manuscrit.

Toute ma gratitude va à Gilles Bruneaux, Julian Kashdan, Angela Di Lella et Laurie Stark de IFP Energies Nouvelles, pour leur précieuse contribution au projet Bioptic (dans lequel s'est inscrite ma thèse), financé par la généreuse fondation TUCK que je remercie également.

Je tiens particulièrement à remercier la partie « atomes froids » du bâtiment S, pour les nombreuses discussions passionnées et passionnantes, les paris perdus, les cafés payés... Nassim Zahzam, Alexandre Bresson et Yannick Bidel (ordre d'apparition en fonction des connaissances sportives. Désolé Yannick, mais les USA n'ont jamais gagné la coupe du monde FIFA et ne la gagneront sûrement jamais). On me dit dans l'oreillette qu'Alexandre Bresson vient d'être nommé chef d'unité. Félicitations à toi et bon courage pour tes nouvelles fonctions.

Merci à vous, collègues thésards (et post-doc), pour votre bonne humeur et votre optimisme à toute épreuve (qualité indispensable au bon déroulement d'une thèse). Merci à Björn Rossow de m'avoir formé sur la manip, à Guy-Alexandre Grandin de m'avoir fait découvrir le Hooper et

d'avoir partagé mes pauses (qui à dit nombreuses ?!?), à Hanond Nong, Geoffrey Renon, Olivier Carrivain, Bertrand Hardy... Et bien évidemment, merci à ma chère collègue de bureau et néanmoins amie Renée Charrière qui m'a accompagné pendant ses trois années. Bonne chance à toi pour la suite (triathlon, boulot...). Je te souhaite toute la réussite que tu mérites (championne d'Europe ? du monde ?).

Merci à tous mes proches qui m'ont soutenu pendant cette mission plus difficile qu'elle n'y paraît. Je pense bien sûr à mes parents, mon frère, mes sœurs, mes amis, mes cousins...

Et, last but not least, merci à toi Amandine, ma moitié, mon cœur, de m'avoir supporté, suivi et d'avoir dit ... oui !!!

"Imagine all the people living life in peace." John Lennon

Introduction

Dans quelques années, les réserves de carburants fossiles comme le pétrole vont venir à manquer. C'est pourquoi nous devons dès aujourd'hui veiller à réduire notre dépendance énergétique vis-àvis de ces carburants. De plus, le contexte climatique actuel nous fait prendre conscience que nous devons également réduire nos émissions de gaz à effet de serre tels que le dioxyde de carbone, ainsi que les émissions de polluants comme les suies par exemple. A fortiori, ce problème va affecter le domaine des transports, qu'ils soient aéronautiques ou terrestres. Plusieurs solutions sont envisagées actuellement pour remplacer ces carburants fossiles, telles que l'hydrogène (piles à combustibles), l'énergie électrique (véhicules électriques ou hybrides), solaire, le gaz naturel et autres carburants alternatifs comme l'éthanol... Mais une solution semble plus avancée que les autres : l'utilisation de biocarburants.

L'expression « biocarburant » indique que ce carburant est obtenu à partir de matière organique (biomasse), par opposition aux carburants issus de ressources fossiles. On trouve actuellement, trois générations de biocarburants. Les carburants produits à partir d'huile végétale (colza, soja, tournesol...), ou de sucre, forment la première. D'une manière générale, on peut dire que les cultures dont ils sont issus concurrencent les cultures alimentaires. Parmi eux, on trouve l'huile végétale brute (HVB), le Biodiesel ou Ester Méthylique d'Huile Végétale (EMHV), et le bioéthanol.

Les carburants issus de la biomasse ligno-cellulosique (bois, feuilles, paille, etc.) et qui ne concurrencent pas directement les cultures alimentaires forment la seconde génération de biocarburants. On trouve parmi eux tous les carburants fabriqués par le procédé « Biomass to Liquid », mais aussi l'alcool cellulosique, le diméthylfurane (DMF) dérivé de la cellulose, et le bio-hydrogène issu de déchets organiques.

La troisième génération est principalement composée par les algocarburants qui sont des carburants fabriqués à base de lipides extraits des micro-algues, et sont potentiellement capables de remplacer les controversés Biodiesels de première génération, obtenus à partir d'huile végétale de plantes terrestres.

L'enjeu de l'étude consiste à mesurer l'impact de ces carburants alternatifs, et plus précisément leurs performances en combustion afin de les comparer avec celles obtenues avec les carburants classiques que sont le kérosène (aéronautique) et le Diesel (automobile). Dans tous les processus physico-chimiques qui constituent la combustion, un des éléments clés est le processus d'évaporation. Son suivi s'effectue notamment à l'aide de mesures de concentration du carburant vapeur en sortie de systèmes d'injection. Il est donc très important de définir une métrologie adaptée à l'étude de la phase vapeur de ces carburants alternatifs, et la métrologie laser répond parfaitement aux attentes.

L'interaction d'un ou plusieurs faisceaux lumineux avec un écoulement de gaz ou un milieu réactif donne lieu à différents processus comme la diffusion Raman ou Rayleigh et la fluorescence, dont l'analyse spectrale et temporelle permet d'obtenir des informations sur le milieu étudié telles que la température, la concentration des espèces chimiques présentes ou la vitesse d'écoulement du gaz. Le développement des méthodes de mesures par laser répond aux besoins en métrologie de l'ONERA et de ses partenaires industriels. Il s'agit de développer et d'appliquer des diagnostics laser permettant les mesures de densité d'espèces chimiques, de température et de vitesse dans des expériences pilotes de laboratoire mais également de permettre l'étude de milieux réactifs dans des conditions de plus en plus sévères car plus proches des préoccupations industrielles (combustion haute pression et haute température, moteurs aéronautiques et fusées). De plus, ces diagnostics optiques permettent d'effectuer des mesures non-intrusives, c'est-à-dire sans perturber le milieu et sans en changer les propriétés physiques ou chimiques. A cela s'ajoute la possibilité de réaliser des mesures instantanées possédant une très grande résolution spatiale, et donc de sonder instantanément un domaine spatial aussi large que possible. Les techniques de fluorescence induite par laser (PLIF - Planar Laser-Induced Fluorescence), de diffusion de Mie, de diffusion Rayleigh et de diffusion Raman spontanée sont toutes d'excellentes techniques d'imagerie et ont démontré leurs avantages respectifs dans de nombreux types d'écoulements [Hanson 1986]. La PLIF est considérée comme la technique de mesure la plus adaptée pour étudier les écoulements réactifs, car elle permet non seulement de mesurer la température, mais aussi la pression, la concentration des espèces chimiques et la vitesse de l'écoulement. De plus, la possibilité de réaliser des mesures en deux dimensions lui confère un avantage supplémentaire dans sa sélection pour cette étude. A ce jour, cette technique n'est pas réellement adaptée à la mesure de concentration de carburant pour l'étude des phénomènes d'évaporation et de mélange des biocarburants suivants.

Les produits dits de première génération (EMHV) sont composés d'espèces chimiques dont les propriétés optiques sont peu connues, et bien que les biocarburants de seconde génération (BtL) soient constitués de composants chimiques mieux connus, aucune espèce chimique n'a pour l'instant été identifiée comme traceur idéal permettant d'analyser le comportement en évaporation de ces carburants. Cette lacune constitue bien évidemment un frein au développement de systèmes de combustion performants. La présente étude qui s'inscrit dans un projet commun avec IFP Energies Nouvelles, vise à franchir cet obstacle par un développement de nouvelles méthodes de mesures adaptées à deux variétés de biocarburants ; les Biodiesels chargés en esters mono-alkyls composés d'une longue chaîne d'acides gras et les BtL (Biomass to Liquid) composés de paraffines. Une comparaison de leurs performances en évaporation avec celles des carburants utilisés actuellement dans l'automobile et l'aéronautique, à savoir le Diesel et le Jet A1 (kérosène), sera entreprise dans ce mémoire.

Habituellement, la méthode expérimentale utilisée pour doser des carburants purs consiste à utiliser la fluorescence induite par laser d'une molécule organique fluorescente présente naturellement ou injectée artificiellement dans le carburant liquide. Le choix de cette molécule nécessite alors une étude spectroscopique préliminaire de ses propriétés de fluorescence. Une série d'expériences en cellule d'analyse doit donc être réalisée pour quantifier la fluorescence du traceur chimique avec la température, la composition de mélange et la pression. De plus, le traceur doit être choisi en fonction de ses propriétés d'évaporation qui doivent être similaires à celles du carburant sondé. Pour des carburants possédant une courbe de distillation s'étalant sur un large domaine de température (i.e. Diesel et Biodiesel), cette approche expérimentale n'est plus permise. Il devient nécessaire d'utiliser simultanément plusieurs traceurs chimiques de manière à discriminer les différentes coupes de produits constituant le carburant. Dans ce cas, des études complémentaires sont nécessaires pour vérifier ou non l'absence d'interactions photochimiques entre les fluorescences émises par les traceurs optiques.

La démarche adoptée dans le cadre de ma thèse a d'abord consisté à rassembler des informations générales sur les quatre carburants choisis (le Jet A1, le BtL le Diesel et l'Ester Méthylique Huile Végétale) comme leur composition, leur procédé de fabrication, leurs propriétés physiques, mais aussi les données spectroscopiques telles que leurs propriétés de fluorescence (suite à des excitations à diverses longueurs d'onde), et la localisation spectrale de leurs bandes d'absorption. A cette étude bibliographique sont venues s'ajouter des campagnes de mesure de fluorescence et d'absorption dans le but d'effectuer une confrontation entre les données recensées dans la littérature et celles obtenues grâce à la technique de LIF dans la cellule d'essai. Toutes ces informations sont présentées dans le premier chapitre du manuscrit et serviront de base à la démarche scientifique d'élaboration des stratégies de mesure adaptées aux différents carburants.

Le deuxième chapitre sert à rappeler dans un premier temps les différentes techniques de métrologie optiques appliquées aux carburants, puis dans un second temps les techniques de métrologie laser. La fluorescence induite par laser et quelques variantes de cette méthode sont ensuite présentées en détail. Quelques rappels de spectroscopie seront nécessaires à la bonne compréhension de la physique des phénomènes observés lors de l'utilisation de cette métrologie. La structure moléculaire, puis les processus photophysiques rencontrés seront ainsi développés.

Le troisième chapitre sera scindé en deux parties. Dans la première partie, le dispositif expérimental utilisé pour la fluorescence induite par laser sera largement détaillé afin de décrire le matériel utilisé (laser, systèmes de détection, cellule d'analyse optique), la procédure des expériences, les conditions expérimentales, et naturellement, la précision attendue des mesures. Dans la deuxième partie, une sélection des traceurs potentiels qui ont été étudiés sera présentée. Les différentes raisons expliquant le choix de ces traceurs seront analysées grâces aux données thermodynamiques et spectroscopiques recensées dans la littérature et aux mesures effectuées dans la cellule d'analyse.

Cette étude préalable m'amènera au chapitre quatre qui est focalisé sur la mise au point des stratégies de mesure de concentration des quatre carburants, c'est-à-dire l'association d'un ou plusieurs traceurs fluorescents avec chaque carburant. Les différentes stratégies de mesure retenues pour chaque carburant seront validées en cellule d'essai par l'intermédiaire d'une étude du comportement du signal de fluorescence de chaque traceur en fonction des conditions expérimentales (T, [O₂]). Cela permet par la même occasion de vérifier l'absence d'interaction photo-physique entre le carburant et les traceurs utilisés et entre les traceurs eux-mêmes et dans le même temps de corriger si besoin est, les différentes concentrations de ces traceurs en fonction de l'intensité du signal de fluorescence détecté, afin d'en assurer la détectabilité.

En complément de ce travail, la démarche expérimentale définie précédemment sera appliquée pour réaliser des mesures de concentration de carburants (BTL, JET A1 et 50%BTL/ 50%JET A1) en sortie d'un injecteur d'hélicoptère de type LPP. Les mesures seront réalisées en évaporation à pression atmosphérique sans déclenchement de la combustion. Les données obtenues sur les trois carburants seront ensuite comparées dans le chapitre cinq pour valider la méthodologie adoptée.

Chapitre 1 : Présentation des Carburants.

A ce jour, il existe de nombreux carburants alternatifs tels que les biocarburants, les carburants de synthèse ou encore le gaz naturel. Tous sont, à divers degrés, encore au stade de l'étude. Il est bien sûr impossible de les étudier tous de manière satisfaisante. Des choix ont donc été faits en fonction de plusieurs critères. Tout d'abord, ce travail s'inscrivant dans un projet de recherche résultant d'un partenariat entre l'ONERA et IFP Energies Nouvelles, le choix s'est porté sur deux carburants alternatifs. Le premier, l'Ester Méthylique d'Huile Végétale (EMHV), est un biocarburant de première génération à vocation automobile et le deuxième, le Biomass to Liquid (BtL) est un biocarburant de deuxième génération pour l'aéronautique. Le but des travaux étant de comparer leurs performances en combustion respectives avec celles des carburants classiques, le choix d'étudier le Diesel et le Jet A1 qu'ils visent à remplacer s'est imposé de lui-même. Ce chapitre a pour vocation de détailler les procédés de fabrication et leur composition chimique. Leurs propriétés physico-chimiques et spectroscopiques seront également abordées.

1.1. Les carburants classiques

1.1.1. Le Jet A1

Le Jet A1, également appelé kérosène ou carburéacteur, est le carburant destiné à l'alimentation des moteurs aéronautiques. C'est un produit léger qui se situe dans la coupe du raffinage entre les essences et le gazole (entre 150 et 260°C). Il peut-être utilisé également pour les engins militaires terrestres. Ainsi, l'OTAN a choisi d'utiliser le Jet A1 comme carburant unique pour faciliter les opérations de logistiques, en remplacement de l'essence et du gazole. En raison de fortes contraintes en matière d'utilisation aéronautique (propriétés en altitude, absence impérative d'eau et de matières en suspension...) et des conséquences néfastes qu'aurait un carburant de mauvaise qualité, Jet A1 est un produit aux spécifications internationales particulièrement drastiques. Il est rigoureusement contrôlé à plusieurs stades, depuis sa fabrication, son transport, son stockage, jusqu'à son utilisation. Aux Etats-Unis, l'American Society of Testing and Materials a défini une norme de fabrication ASTM D 1655 qui définie très exactement les propriétés requises pour le carburant, sans lesquelles il ne peut être vendu pour alimenter les avions à turbines. Cette norme doit être prise en compte pour l'approvisionnement de la totalité des aéroports internationaux. ASTM D 1655 différencie trois types de jet. Le Jet A1 qui gèle à -47 °C, le Jet A, dont la fabrication est un peu moins coûteuse mais qui gèle à une température de -40 °C **[Hill 1998]**, et

le Jet B utilisé en environnement froid, notamment dans le nord canadien. Les différents Jet A1 font l'objet de plusieurs opérations : contrôle complet, filtrages, adjonctions d'additifs antioxydants pour empêcher la formation de gommes, antistatiques pour éviter la charge en électricité du produit et donc la formation d'étincelles, désactivateurs de métaux pour limiter l'instabilité du produit. Quant au Jet B, il inclut en sus du kérosène, une fraction d'essence (coupe naphta), ce qui lui permet de rester liquide à de plus basses températures. Cependant, ce carburant est en train d'être abandonné. Outre le prix plus élevé d'un tel carburant à coupe large de distillation, on peut aussi citer un risque plus élevé d'inflammation en raison de la volatilité plus importante de l'essence.

Il existe également une multitude de kérosènes militaires comme le JP-8 (pour Jet Propellant) [Mayfield 1996] qui est un dérivé du Jet A1 auquel on mélange des additifs anticorrosif, antistatique et antigel. On trouve aussi le JP-5 qui a un point éclair plus élevé (60°C au lieu de 38°C) ce qui diminue les risques d'incendie lorsqu'il est stocké en grosse quantité sur les porteavions. De plus, des carburants pourtant relativement différents des autres sont aussi répertoriés comme des kérosènes, comme le JP-6 et le JP-7 qui ont été développés spécialement pour un seul type d'avion, respectivement pour le 70 Valkyrie et le SR-71 Blackbird. Ces derniers ont également un point d'éclair plus élevé, ce qui leur offre des qualités plus en adéquation avec les contraintes physiques rencontrées lors de vols supersoniques (mach 3). Quant au JP-10, il ne contient qu'une seule molécule, non aromatique, de façon à supprimer les émissions UV de sa « signature » (carburant exclusivement militaire). Pour plus d'informations techniques, se reporter à [CRC 1983] qui détaille les différents types de carburants en fonction de leur domaine d'application.

Caractéristiques	Jet A1
Aromatiques, Vol.% (max)	25
Soufre total, masse% (max)	0,3
Point d'ébullition final, °C (max)	260
Point éclair, °C	38
Densité à 15 °C, kg/m ³	775-840
Point de congélation, °C	-40
Énergie de combustion, MJ/kg (min)	42,8

Tableau 1: Caractéristiques physiques du Jet A1

1.1.1.1. Composition chimique

Une chromatographie en phase gazeuse réalisée à l'ONERA sur le Jet A1, révèle un carburant contenant des centaines d'espèces **[Baranger 2005a]**. Les pics intenses de signal visibles sur cette chromatographie (Figure 1) sont des alcanes. Le pic le plus intense, autour de l'abscisse 6200 est du n-undécane. D'autres chromatographies en phase gazeuse ont été réalisées par **[Edwards 2001]** sur plusieurs types de kérosènes.



Figure 1: Chromatographie en phase gazeuse du Jet A1

La composition réelle d'un carburant est relativement dépendante de son origine géographique comme l'illustre le Tableau 2, même si globalement le Jet A1 est composé de 75 à 85% de paraffines linéaires ou cycliques, et d'aromatiques pour la part restante. On peut d'ailleurs constater qu'un grand nombre de combinaisons entre les différents mono et di-aromatiques est possible, sous réserve de ne pas dépasser les 25% massiques d'aromatiques, limite haute fixée par la plupart des spécifications (comme ASTM D 1655) **[Dukek 2000]**. Les oléfines, l'oxygène, l'azote et les composés soufrés, s'il y en a, représentent moins d'un pourcent de la composition totale du Jet. Il est intéressant de noter que de tous ces composés minoritaires, seul le soufre est limité par les différentes spécifications.

Origine du brut	Eur	ope	Afrique du	Etats-Unis		Amérique du
			Nord			Sud
Saturé, %m	78,8	80,3	83,1	85,5	76,8	76,1
Paraffines	63, 0	54,0	47,4	44,4	35,3	9,0
Cycloparaffines 1c	10,6	14,5	23,8	24,1	27,3	33,3
Cycloparaffines 2c	4,7	8,7	9,8	12,0	11,3	24,9
Cycloparaffines 2+c	0,9	3,2	3,1	5,0	2,9	8,9
Aromatiques, %m	18,4	18,2	14,7	14,0	21,9	23,7
Mono-aromatique	16,9	14,8	11,3	11,8	19,0	16,4
Di-aromatique	1,4	3,0	3,2	2,1	2,6	3,6
Poly-aromatique	0,1	0,2	0,2	0,1	0,3	0,7

Tableau 2: Composition chimique du Jet A1 sur différents continents

D'une façon générale, le carburant Jet est un mélange d'un grand nombre d'hydrocarbures, dont le nombre d'atomes de carbone est limitée par les caractéristiques physiques exigées pour ce type de carburant, comme par exemple les points de fumée ou de solidification. Mais globalement, le nombre d'atomes de carbone est compris entre 8 et 16.

Afin de préciser les propriétés optiques de notre carburant, IFP Energies Nouvelles a pratiqué dans le cadre de ce projet de recherche une chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle (GC-2D) du Jet A1 utilisé pour notre étude. C'est une technique de séparation dans laquelle tous les composés élués par une première colonne sont focalisés puis injectés en totalité dans une deuxième colonne. En général, la séparation sur la première colonne se fait selon la volatilité et sur la seconde colonne selon la polarité des composés. Le résultat de cette chromatographie est donné sur la Figure 2. Ainsi, on obtient 18,7% en mono-aromatiques et 4,2% en di-aromatiques, ce qui fait 22,9% au total pour les aromatiques et 77,1% pour les paraffines (n+iso) et naphtènes. Cette analyse fait apparaître que les mono-aromatiques présents dans le kérosène sont essentiellement des alkyl-benzènes, c'est-à-dire des noyaux benzéniques substitués par des radicaux alkyl, et que les di-aromatiques sont principalement des naphtalènes, c'est-à-dire deux noyaux benzéniques liés entre eux par deux atomes de carbone. En outre, il n'existe pas de polyaromatiques hydrocarbonés (*PAH*) plus lourds que les naphtalènes. De plus la masse molaire moyenne étant de 158,66 g/mol et les teneurs en C et H étant respectivement de 86,61% et 13,39%, ceci nous permet de représenter le Jeta A1 avec la formule brute $C_{11,45}H_{21,24}$.



Figure 2: Chromatographie en phase gazeuse à deux dimensions (GC-2D) du Jet A1

1.1.1.2. Fluorescence et absorption

Si l'on se réfère aux analyses précédentes, les molécules susceptibles d'être fluorescentes dans l'UV, sont les mono-aromatiques et les di-aromatiques, les molécules aromatiques plus lourdes n'étant pas présentes dans la composition du Jet A1. Il est donc attendu d'obtenir un signal composé de deux bandes de fluorescence, situées entre 280 et 300 nm pour la première et entre 320 et 350 nm pour la deuxième, comme l'illustre la Figure 3.



Figure 3: Fluorescence d'un mono et d'un di-aromatique (benzène et naphtalène).

Ces premières informations issues des travaux de **[Birks 1970]**, peuvent être complétés par d'autres, trouvées dans le manuscrit de thèse de **[Baranger 2005a]**, expliquant le signal de fluorescence de ce carburant par la présence combinée de 1,2,4-triméthylbenzène (a), de naphtalène (b), 1-méthylnaphtalène (c) et le 1,3-diméthylnaphtalène (d). La Figure 4 présente les géométries de ces molécules : un ou deux noyaux benzéniques, avec éventuellement des substituants alkyls.



Figure 4: Structure moléculaire du 1,2,4-triméthylbenzène (a), de Naphtalène (b), 1-méthylnaphtalène (c) et le 1,3-diméthylnaphtalène (d)

Il existe une grande similitude entre les spectres de fluorescence des trois di-aromatiques sélectionnés. De ce fait, pour une plus grande lisibilité, la Figure 5a **[Berlman 1971]** ne représente que ceux du 1,2,4-triméthylbenzène et du naphtalène. Ces données résultant d'une excitation laser à 266 nm, et sous azote, permettent de valider le spectre obtenu lors de cette étude dans les mêmes conditions, présenté en Figure 5b. On y retrouve en effet les deux bandes de fluorescence dues aux molécules aromatiques qui sont décalées d'une trentaine de nanomètres, ce qui peut permettre une sélection des molécules observées lors de la détection et une étude simultanée des deux signaux.



Figure 5: (a) Fluorescence du triméthylbenzène et du naphtalène à 400K; (b) fluorescence du Jet A1 P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , $\lambda_{exc}=266nm$

Cette fluorescence est d'ailleurs bien connue aujourd'hui comme l'attestent les nombreux travaux présents dans la littérature. On peut notamment citer **[Saitoh 2005]** qui étudie le temps de vie de la fluorescence du Jet A1 par fluorescence résolue en temps, **[Löfström 1996]** qui a mis au point une technique de fluorescence laser à deux longueurs d'onde, afin d'étudier de manière qualitative le mélange et la vaporisation du carburant dans une chambre à combustion de turbine à gaz industrielle. On peut également mentionner les travaux de **[Arnold 2000]** qui a appliqué une technique de LIF bidimensionnelle dans le but de mesurer la concentration du kérosène en phase vapeur dans un bruleur de turbine à gaz, et pour finir **[Baranger 2005b]** qui a réaliser une étude spectroscopique très complète de la fluorescence du kérosène (en fonction de la température, de la pression, de la concentration d'oxygène...) pour application sur les turbines à gaz.



Figure 6: Transmission du Jet A1 dans l'éthanol

Concernant l'absorption du Jet A1, les mesures effectuées à l'ONERA sur la phase liquide du carburant (Figure 6) mettent en évidence une forte bande d'absorption située entre 250 et 300 nm, avec un maximum situé entre 270 et 275 nm. Une fois encore, cela s'explique par la présence des composés de la famille des naphtalènes et des triméthylbenzènes. En effet, comme montré sur les deux graphes de la Figure 7 **[Berlman 1971; Bolovinos 1981]**, ces deux types de composés absorbent fortement les rayonnements UV compris entre 250 et 300 nm, l'absorption la plus forte se situant à 275 nm. Cela permet de justifier l'utilisation d'un laser Nd: Yag quadruplé émettant à 266 nm pour l'excitation de ces molécules présentent dans le Jet A1 pour la suite de l'étude.



Figure 7: Absorption du 1,2,4-triméthylbenzène (a) et coefficient molaire d'extinction du naphtalène (b)

1.1.2. Le Diesel

Tous les carburants pouvant potentiellement alimenter un moteur Diesel sont appelés carburants Diesel par extension. Il existe donc plusieurs catégories de carburants parmi lesquelles on trouve bien évidement le Diesel dérivé du pétrole appelé également gazole ou pétrodiesel **[Knothe 2006]**, mais aussi des carburants alternatifs comme le Biodiesel, le Diesel Biomass to Liquid (BtL) ou Gas to Liquid (GtL) qui font l'objet d'études de plus en plus détaillées.

Le petrodiesel ou Diesel fossile est produit à partir de la distillation fractionnée du pétrole brut, entre 180 et 350°C **[ATSDR 1995]** à pression atmosphérique. Il en résulte un mélange de chaînes carbonées qui contiennent pour la plus grande partie, entre 8 et 21 atomes de carbone par molécule **[Collins 2007]**. Le gazole conventionnel en Europe est spécifié par la norme EN590. Les caractéristiques physico-chimiques du Diesel conventionnel **[Bacha 2007]** utilisé lors de cette étude sont données dans le Tableau 3.

Caractéristiques	Diesel
Aromatiques, Vol.% (max)	25
Soufre total, ppm (max)	350 (10 depuis 2009)
Point d'ébullition final, °C (max)	300
Point éclair, °C (min)	52
Densité à 15 °C, kg/m ³	850
Point de congélation, °C	-34
Énergie de combustion, MJ/kg (min)	42,64

Tableau 3: Caractéristiques physiques du Diesel classique

Une des propriétés physiques les plus importantes est évidemment la température de solidification de -34°C, qui peut sembler être suffisamment basse pour une utilisation dans le cadre du transport terrestre. Mais l'inconvénient du Diesel fossile, comparé à d'autre carburants comme l'essence ou d'autres carburants dérivés du pétrole, est que sa viscosité augmente très rapidement lorsque la température diminue, jusqu'à gélification. Et ce gel, apparaissant dès -15 ou -20°C, ne peut être alors pompé par une pompe classique. Il existe donc un carburant Diesel spécial pour les températures très basses, contenant des additifs qui le maintiennent dans un état liquide, sans lesquels, démarrer un moteur Diesel dans ces conditions « froides » poserait d'importantes difficultés.

D'autres additifs peuvent être utilisés pour inhiber l'oxydation du carburant, mais également réduire la formation de gomme et de précipités. Cela permet d'ailleurs d'étendre la durée de vie de stockage. Ces additifs sont des antioxydants, des stabilisateurs, des désactivateurs de métaux. Des biocides sont aussi utilisés, afin de réduire le développement de bactéries ou de champignons, ce qui aide à prévenir le colmatage des filtres à combustible. Pour terminer, l'emploi d'un abaisseur de point de trouble (température à laquelle apparaissent les premiers cristaux), va diminuer la température à laquelle les paraffines vont se solidifier.

La quantité de soufre contenue dans le carburant Diesel fossile à été largement réduite depuis quelques années Cela est principalement dû à la modification de la norme européenne concernant les émissions de polluants, conjuguée à la mise en place de taxes dissuasives. Les raffineries ont donc dû diminuer les taux de composés soufrés, et depuis 2007, existe un carburant Ultra-Low Sulfur Diesel (ULSD) contenant moins de 15 ppm de soufre aux Etats-Unis et moins de 10 ppm en Europe et dans la zone Asie-Pacifique. Aujourd'hui, la plupart des carburants Diesel disponibles au Canada, en Europe et USA sont de type ULSD. Notons également que le carburant Diesel fossile américain propose un indice de cétane (voir annexe A) plus faible et donc un auto-allumage plus difficile que l'équivalent européen, ce qui entraine une baisse des performances par temps froid et une augmentation des émissions.

Précisons que dans la suite du manuscrit, le carburant Diesel fossile utilisé qui est par ailleurs un ULSD sera communément référencé carburant Diesel ou Diesel.

1.1.2.1. Composition chimique

Une chromatographie en phase gazeuse du Diesel trouvée dans la littérature **[Knothe 2006]**, révèle une composition chimique contenant plus de 1000 espèces. Les pics intenses de signal visibles sur cette chromatographie (Figure 8) sont principalement des alcanes et des naphtalènes et sont indexés comme suit: (a) nonane, (b) decane, (c) undecane, (d) dodecane, (e) 2-methylnaphthalene, (f) 1-methylnaphthalene, (g) tridecane, (h) tetradecane, (i) pentadecane, (j) hexadecane, (k) heptadecane, (l) octadecane, (m) nonadecane, (n) eicosane, (o) heneicosane, (p) docosane, (q) tricosane, and (r) tetracosane.



Figure 8: Chromatographie en phase gazeuse du Diesel

Comme pour le Jet A1, la composition dépend relativement de l'origine du carburant (lieu de production et techniques de raffinage), comme nous le montre le Tableau 4 qui regroupe les compositions de deux échantillons différents, trouvées dans la littérature. De manière générale, une composition globale est observée: environ 75% d'hydrocarbures saturés (n, iso-paraffines et cycloparaffines) et 25% d'aromatiques (mono-, di-, tri-). Plusieurs formules brutes sont avancées, variant toutes entre $C_{10}H_{20}$ et $C_{15}H_{28}$. [ATSDR 1995] propose comme formule moyenne $C_{12}H_{23}$.

Echantillon	Numéro 1	Numéro 2	
Saturé, %m	79,7	75,3	
Paraffines	52,4	41,3	
Cycloparaffines 1c	21,3	22,1	
Cycloparaffines 2c	5,1	9,6	
Cycloparaffines 2+c	0,8	2,3	
Aromatiques, %m	23,6	24,7	
Mono-aromatique	17,7	11,8	
Di-aromatique	4,1	8,2	
Poly-aromatique	1,8	4,7	

Tableau 4: Exemples de composition du Diesel

Le Tableau 5 présente la composition chimique du Diesel EN590 utilisé pour cette étude obtenue par spectrométrie de masse. Cette analyse réalisée par IFP Energies Nouvelles, fait apparaitre que notre échantillon contient environ 40% de paraffines, 35% de naphtènes et 25% d'aromatiques.



Tableau 5: Composition du Diesel obtenue par spectrométrie de masse

Comme pour le Jet A1, une chromatographie (GC-2D) a également été réalisée par IFP Energies Nouvelles (Figure 9). Les molécules sont principalement constituées de 10 à 20 atomes de carbone, avec la présence de molécules contenant jusqu'à 26 atomes de carbone, ainsi que d'aromatiques plus lourds (comportant plus de deux cycles benzéniques), pour environ 2% de la masse (soit environ 10 fois plus que dans le Jet A1) comme l'acénaphtène, l'anthracène et le phénanthrène. Il devient évident que le Diesel est un carburant multi-composant plus complexe en termes de formulation que le jet A1, ce qui devrait se répercuter sur son émission de fluorescence.



Figure 9: Chromatographie en phase gazeuse deux dimensions (GC-2D) du Diesel

1.1.2.2. Fluorescence et absorption

En plus des mono et di-aromatiques (triméthylbenzène et naphtalène) également présents dans le Jet A1 et responsables de la fluorescence intrinsèque du carburant, les analyses présentées précédemment démontrent la présence d'aromatiques plus lourds comme l'acénaphtène ainsi que des tri-aromatiques comme l'anthracène et le phénanthrène. Ces composés vont donc modifier significativement le signal de fluorescence du Diesel par rapport à celui du Jet A1. La Figure 10 illustre cet effet, car l'acénaphtène fluoresce dans la même région que le naphtalène, entre 310 et 400 nm **[Samanta 1990]** (après une excitation à 266 nm), et l'anthracène fluoresce entre 360 et 480 nm **[Jandris 1983; Asher 1984]**. Quant au phénanthrène, son émission de fluorescence s'étend sur un large domaine spectral compris entre 280 et 480 nm **[Asher 1984]** et recouvre donc également les deux bandes de l'acénaphtène et de l'anthracène.



Figure 10 : a) Fluorescence de l'acénaphtène et de l'anthracène; b) fluorescence du phénanthrène. T=400K, P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , λ_{exc} =266nm

Un recouvrement spectral des différentes bandes de fluorescence de tous les composés contenus dans le Diesel est donc observé, ce qui compliquera l'analyse de cette émission de fluorescence. Et cela, même si en apparence le spectre obtenu lors d'une première campagne de mesure à l'ONERA (Figure 11) semble simple et plutôt centré sur la bande du naphtalène avec des ailes plus larges dues aux autres composés.



Figure 11: Fluorescence du Diesel. T=450K, P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , λ_{exc} =266nm

Néanmoins, la fluorescence intrinsèque de ce carburant a déjà été utilisée pour réaliser des mesures quantitatives de concentration du Diesel dans des sprays isothermes **[Pastor 2002]** ou dans des sols contaminés **[Löhmannsröben 1999]**. Mais ces deux approches ne nous permettent pas de réaliser des mesures simultanées de température et de rapport air/carburant ou même d'étudier l'évaporation des différentes coupes du Diesel, car les bandes de fluorescence sont indissociables. Une autre méthodologie doit donc être mise en place, afin de pallier à ce problème. L'utilisation d'un carburant modèle ayant des propriétés d'évaporation similaires à celles du Diesel mais émettant un signal de fluorescence beaucoup plus simple dans son analyse semble donc plus appropriée. Cette approche expérimentale sera détaillée dans le chapitre 4.

En ce qui concerne l'absorption du Diesel, les mesures effectuées et illustrées par la Figure 12 révèlent deux informations. Premièrement, la bande principale d'absorption observée est située dans la même gamme spectrale que celle du Jet A1 (entre 270 et 275 nm), et deuxièmement elle est plus intense. Cela est certainement dû à la plus grande concentration d'espèces aromatiques, ainsi qu'à la présence des phénanthrènes, anthracènes et acénaphtènes qui ont tous globalement des bandes d'absorption comprises entre 250 et 300 nm **[Asher 1984]**, et même des maxima locaux situés à 278 et 288 nm pour l'acénaphtène **[Dabestani 1999]**.



Figure 12: Transmission du Diesel et du Jet A1 dans l'éthanol

1.2. Les carburants alternatifs

Le parc automobile et aéronautique mondial est en constante extension. Il devient donc de plus en plus urgent de trouver une alternative au pétrole et de réduire les émissions de gaz à effet de serre. Plusieurs solutions sont envisagées à ce jour. On peut citer l'hydrogène, certains alcools, le gaz de synthèse, et quantité de « biocarburants ». On appelle biocarburants des combustibles liquides produits à partir de matière végétale, appelée également biomasse. Ils proviennent notamment de l'agriculture et de la sylviculture. Ces carburants sont classés en plusieurs catégories, plusieurs générations, déterminées par leur provenance. Il en existe actuellement trois.

La première génération est composée principalement de :

• L'Huile Végétale Brute (HVB) qui peut être utilisée directement dans les moteurs diesels, en mélange ou pure, auquel cas le moteur doit subir quelques modifications, à cause de la trop grande viscosité de cette huile.

- Le Biodiesel ou Ester Méthylique d'Huile Végétale (EMHV), obtenu par transformation des triglycérides qui constituent l'huile végétale, et plus précisément par une transestérification de cette huile avec du méthanol.
- Le bioéthanol, obtenu par fermentation de sucres par des levures. Il peut remplacer partiellement l'essence.

La deuxième génération regroupe les carburants Biomass To Liquid (BtL). Ils sont issus de la transformation de la biomasse en hydrocarbure, selon un procédé de synthèse de type Fischer-Tropsch (voir section 1.2.1.1), et sont d'avantage envisagés pour une utilisation en aéronautique. On trouve aussi l'alcool cellulosique, le diméthylfurane (DMF) dérivé de la cellulose, et le bio-hydrogène issu de déchets organiques.

La troisième génération est composée principalement des algocarburants, dérivés de micro algues extrêmement oléagineuses, environ trente fois plus que les plantes oléagineuse terrestre. Ces algues permettent d'obtenir de l'huile végétale brute, mais aussi, grâce au procédé d'estérification, du Biodiesel (voir section 1.2.2.1).

Les prochains paragraphes décrivent un peu plus précisément ces différents carburants alternatifs.

L'hydrogène

L'utilisation de l'hydrogène comme carburant fait partie des solutions alternatives envisagées en remplacement du pétrole. La combustion de l'hydrogène produit seulement de la vapeur d'eau, et pas de CO ou CO2. Mais ce carburant n'est pas très énergétique et cela limite sa potentielle utilisation pour les véhicules à moteur, bien qu'il puisse être brulé dans des moteurs à combustion interne classiques. Cependant, l'hydrogène est une solution déjà à l'étude pour l'alimentation de piles à combustibles. Une pile à combustible est une batterie rechargeable, fabriquant de l'électricité à partir d'une réaction chimique. Mais cette pile fonctionne grâce à un carburant de source externe et à l'oxygène de l'air, alors que la pile classique possède déjà tous les éléments nécessaires depuis sa fabrication. Mais cette voie se heurte encore aujourd'hui aux problématiques liées à la production, la distribution et au stockage de l'hydrogène. En effet, cette technologie complique extrêmement le stockage de carburant à bord du véhicule, évidemment très différent de celui de l'essence ou du Diesel. Plusieurs options existent, comme le stockage à très basse température, a haute pression, ou chimique sous forme d'hybride. C'est cette dernière possibilité qui possède le plus fort potentiel mais elle complique encore un peu plus le ravitaillement du véhicule. En outre, en plus d'être plus explosif que l'essence, sous forme de gaz peu compressé, il prendrait beaucoup trop de place pour être embarqué dans un véhicule. Quant à sont utilisation sous forme de gaz très compressé, le risque d'auto-ignition augmente largement, et le volume requis pour l'équivalent en carburant classique est dix fois plus important.

Les alcools et bioalcool

Les alcools produits biologiquement, comme l'éthanol qui est le plus commun et le propanol ou le butanol sont produits grâce à l'action de micro-organismes et d'enzymes à travers la fermentation de sucre, d'amidon ou de cellulose (solution la plus complexe). Le butanol peut tout simplement remplacer l'essence, car il peut être directement utilisé dans ce type de moteur. L'éthanol est le biocarburant le plus répandu dans le monde, particulièrement au Brésil. Il peut être produit par la fermentation de maïs, de betterave à sucre, de canne à sucre et de tous les fruits et légumes contenant du sucre ou de l'amidon et à partir desquels on fabrique déjà des boissons alcoolisées. Le processus de distillation requiert une grosse quantité d'énergie (chauffage), qui est souvent apportée par l'intermédiaire de carburants fossiles, mais qui peut l'être tout aussi bien par la biomasse cellulosique, comme la bagasse qui est le résidu fibreux restant après le pressage de la canne à sucre. L'éthanol peut être brûlé dans les moteurs classiques en remplacement de l'essence, ou sous forme de mélange, avec n'importe quel pourcentage. Il possède néanmoins une plus faible densité énergétique que l'essence, ce qui veut dire qu'il faudra consommer plus de carburant pour produire le même travail. Un avantage de l'éthanol est qu'il a également un plus petit indice d'octane (voir annexe A) ce qui permet d'augmenter le taux de compression et donc l'efficacité thermique.

Le méthanol est lui aussi envisagé comme carburant alternatif. Il peut être considéré comme un biocarburant seulement quand le gaz de synthèse est dérivé de la biomasse. En théorie, le méthanol peut aussi être produit à partir de dioxyde de carbone et d'hydrogène, par l'intermédiaire d'énergie renouvelable ou nucléaire, cependant ce procédé (détaillé ci-dessous) n'est pas économiquement viable à l'échelle industrielle **[Demirbas 2009]**.

Tout d'abord, la fabrication commence par des réactions de gazéification :

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$$

 $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$

Viens ensuite la réaction de synthèse du méthanol :

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$$
ou
$$CO_2 + 3H_2O \rightarrow CH_3OH + H_2O$$

Comparé au bioéthanol, un des principaux avantages du biométhanol se situe au niveau de l'analyse du cycle de vie, qui se base sur la notion de développement durable en fournissant un moyen efficace et systématique pour évaluer les impacts environnementaux d'un produit. La différence environnementale est particulièrement importante dans les régions au climat tempéré où l'usage d'engrais et autre produits chimiques est nécessaire pour faire pousser les cultures à l'origine du sucre et de l'amidon, alors que le méthanol peut être produit à partir de la biomasse lignocellulosique. Cette production n'empiète donc pas sur les réserves et cultures à finalité alimentaire.

Le gaz de synthèse (syngas)

Un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène est produit par combustion partielle de la biomasse, c'est-à-dire, avec une quantité d'oxygène insuffisante pour convertir complètement la biomasse en dioxyde de carbone et en eau. Avant la combustion, la biomasse est séchée et parfois pyrolysée.

Le gaz de synthèse peut être brûlé directement dans un moteur à combustion interne ou dans une turbine, ou peut être utilisé pour produire du méthanol ou de l'hydrogène. Il peut également être converti par le procédé Fischer-Tropsch pour produire du carburant liquide, ou un mélange d'alcool qui peut lui-même être mélangé avec de l'essence. La gazéification est réalisée à des températures supérieures à 700°C.

L'huile Végétale Brute (HVB)

L'huile végétale brute (HVB) ou pure (HVP) s'obtient par simple pressage de fruits ou de plantes oléagineuses, et peut être utilisée (jusque 100 %) comme carburant par tous les moteurs diesel (inventé à l'origine pour ce type de carburant), sous réserve de modifications mineures visant à réchauffer le carburant en question, ou, sans modification, en mélange avec du gazole ordinaire (30 % sur tous les véhicules). Elle est également la matière première brute qui sert à la fabrication du Biodiesel qui est un ester alcoolique utilisé aujourd'hui comme biocarburant, incorporé directement dans le gazole.

Toutes ces huiles offrent cependant une trop forte viscosité et un indice de cétane (aptitude à l'auto-inflammation) trop faible, rendant difficile leur utilisation directe dans un moteur diesel traditionnel (voir annexe A).

Le 2,5-Diméthylfurane (DMF)

Le DMF est un composé hétérocyclique de formule $(CH_3)_2C_4H_2O$. Dérivé du furane, le composé est un biocarburant potentiel car il est possible de le synthétiser à partir de cellulose. Plus précisément, à partir de fructose (issu du glucose, issu de la cellulose) par un processus « biomass to liquid » catalysé. Le 2,5-diméthylfurane possède de nombreux avantages. Il possède une densité énergétique de 40 % supérieure à celle de l'éthanol, et équivalente à celle de l'essence. De
plus, il est chimiquement stable, insoluble dans l'eau, et n'absorbe pas l'humidité de l'atmosphère. L'évaporation du DMF durant le processus de production requiert environ un tiers d'énergie en moins comparé à celle de l'éthanol **[Roman-Leshkov 2007]**, et sa température d'ébullition est de 14°C supérieure (92 contre 78°C).

Les algocarburants

Les algocarburants sont des dérivés de la culture de micro algues, théoriquement beaucoup plus productives en huile (plus de 30 fois) **[Danielo 2005]** que les oléagineux terrestres, et qui ont l'avantage de ne pas concurrencer les cultures alimentaires. En effet, entre 1 et 3 % de la surface totale des cultures des USA pourrait subvenir aux besoins des transports terrestres américains si ces algocarburants étaient utilisés. Cependant, le coût de ce type de culture est beaucoup plus élevé actuellement. La photosynthèse de ces algues requiert de la lumière bien évidemment, mais aussi du CO₂, de l'eau et des sels minéraux, et la température doit rester entre 20 et 30°C. Pour minimiser les dépenses, la culture de ces algues doit pouvoir se contenter de lumière du soleil, malgré les variations lumineuses journalières et saisonnières.

La biomasse micro-algale contient approximativement 50% de carbone (masse seiche), qui provient du CO_2 , et la production de 100 tonnes de cette biomasse permet de fixer 183 tonnes de dioxyde de carbone **[Chisti 2007]**, qui peut provenir par exemple de centrales à énergie fossile déjà existantes. Idéalement, ce Biodiesel possède un bilan carbone nul du fait que l'énergie dépensée pour le produire provient du Biodiesel lui-même et le CO_2 émis est réabsorbé.

Le BtL et L'EMHV (Biodiesel)

Les deux carburants retenus pour cette étude étant le BtL et l'EMHV, les paragraphes suivants vont servir à développer un peu plus en détail les processus de fabrication, mais aussi quelques propriétés physico-chimiques intéressantes pour l'étude spectroscopique qui va suivre.

1.2.1. Le Biomass to Liquid

Le terme BtL s'applique aux carburants synthétiques fabriqués à partir de la biomasse, par un processus thermochimique. L'objectif est de produire un carburant similaire à celui que l'on peut obtenir à partir de pétrole, et donc de pouvoir l'utiliser dans les moteurs actuels.

Le processus permettant de produire du BtL est parfaitement connu, et bien qu'il ait déjà été appliqué sur des matières premières fossiles comme le méthane (Gas to Liquid) ou le charbon (Coal to Liquid), on ne trouve pas encore de BtL « commercial » sur le marché des carburants alternatifs. Cependant, la recherche sur les BtL est en pleine expansion et le premier site de

production industriel est en construction à Freiberg en Allemagne. En France, le CEA a annoncé la construction d'un site « pilote » à Bure Saudron. Cette usine devrait produire 23 000 tonnes de biocarburant par an, en utilisant 75 000 tonnes de déchets forestiers et agricoles, soit environ 33 % de rendement.

Concernant l'utilisation du BtL comme carburant, plusieurs normes à respecter ont été fixées, notamment la norme internationale DEF STAN 91-91, qui fixe entre autre le point de congélation à - 47°C. Quelques caractéristiques du carburant fournit par IFP Energies Nouvelles sont résumées dans le Tableau 6.

Caractéristiques	BtL
Aromatiques, Vol.%	0,5
Soufre total, ppm	0
Point d'ébullition final, °C (max)	250
Point éclair, °C (min)	46
Densité à 15 °C, kg/m ³	780
Point de congélation, °C	-34
Énergie de combustion, MJ/kg (min)	44,3

Tableau 6: Caractéristiques du BtL

Plusieurs campagnes d'essais d'utilisation en conditions réelles ont déjà eu lieu dans le domaine aéronautique. En décembre 2008, un carburant BtL issu d'une culture de jatropha a été utilisé dans le réacteur Rolls Royce d'un Boeing 747-400 de la compagnie Air New-Zeland lors d'un vol test de deux heures. En janvier 2009, Japan Airlines a utilisé un mélange Jet A-BtL (50:50), dans le moteur Pratt & Whitney d'un Boeing 747-300. Plus récemment, la Lufthansa a annoncé qu'à partir d'avril 2011 et sur une période d'essai de 6 mois, elle ferait voler l'un de ces A321 sur la liaison Hambourg-Francfort avec 50 % de kérosène biosynthétique.

Dans tous les cas, ces essais se sont parfaitement déroulés, et aucune différence majeure avec le Jet A1 en vol n'est à déplorer. En revanche on dénote une diminution de 75 % des émissions de gaz carbonique sur l'ensemble du cycle de vie du BtL (incluant le CO_2 absorbé par les plantes dans leur croissance).

1.2.1.1. Fabrication

Le BtL peut être produit à partir de n'importe quel élément de la biomasse assez sec, résidus ou déchets végétaux, arbres à courte rotation, herbe, la paille, écorce issue de la production de papier, ou même déchets papiers. Il est estimé que plus de 4m³ de carburant peuvent être produits par hectare, par an **[Swanson 2010]**. En d'autres termes, si dans le futur 4 ou 6 millions

d'hectares étaient cultivés de sorte à pouvoir produire assez de biomasse, il serait alors possible de remplacer de 20 à 25 % du carburant fossile actuellement utilisé.

L'avantage du BtL réside dans le fait que l'on peut se servir de la plupart de la biomasse avec un minimum de prétraitement, contrôle de l'humidité mis à part. Cela vient du fait que la matière première est gazéifiée lors de la première étape du processus de transformation, par réaction thermochimique à des températures élevées (600-1 800 °C). Le gaz produit est ensuite nettoyé afin de retirer les goudrons, les particules et autres contaminants gazeux et afin d'ajuster le ratio de gaz requis (hydrogène et monoxyde ce carbone). Il en résulte donc un gaz adéquat qui peut être transformé lors de la seconde étape: la réaction Fischer-Tropsch. Le gaz de synthèse peut aussi être obtenu par pyrolyse ce qui permet d'obtenir du charbon. Le charbon chaud réagit ensuite avec de la vapeur pour produire du gaz à l'eau (watergas), selon la réaction suivante :

$$H_2O + C \rightarrow H_2 + CO.$$

La réaction Fischer-Tropsch est une réaction chimique catalysée, durant laquelle le monoxyde de carbone et l'hydrogène sont convertis en hydrocarbure liquide **[Tijmensen 2001]**. Généralement, les catalyseurs employés pour la réaction suivante sont le fer et le cobalt.

$$(2n+1)H_2 + n(CO) \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$$



Figure 13: Fabrication du BtL

Il est très intéressant de noter que les produits de FT sont totalement sans sulfure, azote, nickel, asphaltène, nickel, vanadium et aromatiques, que l'on trouve tous dans les carburants fossiles **[Tijmensen 2001]**. Ce qui permet de réduire considérablement la quantité de polluants lors de la combustion du BtL. En revanche, le problème majeur de ce procédé est le coût très élevé des deux étapes de la fabrication (Figure 13).

1.2.1.2. Composition

L'analyse par familles d'hydrocarbures spécifiée dans la norme internationale DEF STAN 91-91 a été réalisée sur le BtL par IFP Energies Nouvelles. Ce résultat est en accord avec la formulation du produit. En effet, le produit est essentiellement composé de paraffine. La répartition des isoet normales-paraffines est donnée par la chromatographie (Tableau 7). Les espèces majoritaires qui entrent dans la famille des n-paraffines sont le tridécane, l'undécane, le décane et le dodécane. Pour les iso-paraffines, les espèces majoritaires sont le méthyldodécane, le méthyldécane et le méthylnonane. La quantité d'aromatiques est ici très faible et devrait être nulle si l'on se réfère au paragraphe précédent. On peut donc considérer qu'il s'agit en fait d'une petite quantité d'impuretés.

	% masse
N-paraffines	19,63
Iso-paraffines	79,88
Aromatiques	0,49
Formule Brute	$C_{11,5}H_{24,4}$

Tableau 7: Composition du BtL obtenue par chromatographie

1.2.1.3. Fluorescence et absorption

Comme démontré dans le paragraphe précédent, la quantité d'espèces chimiques susceptibles de fluorescer est faible, et devrait même en théorie être nulle. Le signal de fluorescence du BtL doit donc être très faible lui aussi. Les premières mesures effectuées, illustrées par la Figure 14, vont dans ce sens. On observe en effet, un signal extrêmement bruité, difficile à détecter, mais qui néanmoins à une allure proche de celle du Jet A1, avec les deux bandes de fluorescence, qui prouve la présence de mono et di-aromatiques (de type triméthylbenzène et naphtalène, en se basant sur les domaines spectraux sur lesquels les émissions sont constatées) en très faible quantité. Mais aux vues de la comparaison avec le signal de fluorescence du Diesel obtenu dans les mêmes conditions (sous azote, après une excitation à 266 nm, Figure 14b), le BtL réémet beaucoup moins (600 fois moins, pour la bande de fluorescence des di-aromatiques). On peut donc considérer qu'il est transparent à cette longueur d'onde.



Figure 14: Fluorescence du BtL (a); comparaison de la fluorescence du BtL avec celle du Diesel (b) T=450K, P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , $\lambda_{exc}=266nm$

En termes d'absorption, on constate évidemment les effets de la diminution très forte de la concentration en aromatiques, puisque pour commencer à observer la bande d'absorption caractéristique de ces molécules présente sur la Figure 15 (270 nm), il faut multiplier la concentration de produit par huit (2% au lieu de 0,25%). La transmission est alors environ 40 fois plus importante pour le BtL à 270 nm, en comparaison des résultats mis en évidence sur la Figure 12.



Cette absence de fluorescence significative, modifie donc l'approche expérimentale pour l'étude de l'évaporation de ce produit. L'utilisation de traceurs fluorescents s'évaporant simultanément avec le BtL est par conséquent nécessaire, et sera développée dans le chapitre 4.

1.2.2. l'Ester Méthylique d'Huile Végétale

Le Biodiesel est un carburant issu de la trans-estérification d'huile ou de graisse, qui a des propriétés similaires à celles du Diesel produit à partir de pétrole brut. L'utilisation d'huile végétale comme carburant n'est pas une technique nouvelle. En effet, Rudolf Diesel avait à l'origine, développé le moteur qui porte son nom à l'aide d'huile d'arachide. Le Biodiesel peut être utilisé dans les moteurs, pur ou sous forme de mélange avec un pétrodiesel. Sous sa forme pure, il est alors répertorié sous la nomenclature B100, définie par la norme ASTM D 6751 équivalent de la norme européenne EN 14214. Le Tableau 8 présente quelques caractéristiques fixées par ces normes.

La nomenclature est évidement différente lorsqu'il est utilisé en mélange. Il est alors répertorié sous le nom BXX, où XX fait référence au pourcentage de Biodiesel dans le mélange (B20, B5, etc.). Un mélange contenant 20 % d'EMHV, ou moins, peut-être utilisé tel quel **[NREL 2009]**. En revanche, au-delà de 20 %, son utilisation requiert quelques modifications pour éviter des

problèmes d'entretient et de performances. En effet, ce carburant étant plus agressif chimiquement parlant, envers les métaux (corrosion), les joints en caoutchouc, les revêtements et les élastomères que l'on trouve dans les moteurs, des matériaux alternatifs, plus résistants doivent être utilisés en remplacement. De plus, la manutention et le stockage du Biodiesel demande plus de précautions car il doit être tenu à l'abri de l'air et de l'eau, en raison d'une mauvaise tenue à l'oxydation due à la présence d'une insaturation (double liaison) de la chaine carbonée principale, ce qui peut conduire à la dégradation du produit.

Caractéristiques	B100
Aromatiques, Vol.% (max)	0
Soufre total, mg/kg (max)	10
Point d'ébullition final, °C (max)	380
Point éclair, °C (min)	130
Densité à 15 °C, kg/m ³ (max)	900
Eau, mg/kg (max)	500
Énergie de combustion, MJ/kg (min)	37,27

Tableau 8: Caractéristiques du Biodiesel

Le Biodiesel a cependant de meilleures propriétés de lubrification **[Lacey 1998]** que le Diesel classique, et sa présence dans les mélanges permet notamment de réduire l'usure du système d'injection. Un autre avantage du Biodiesel est d'émettre moins de gaz nocifs. Il permet de réduire les émissions de CO_2 de 78 % sur l'ensemble de son cycle de vie, par rapport au Diesel conventionnel, celles de CO de 46 %, celle de particules de 66 % et d'hydrocarbures imbrulés de 45% **[Helwani 2009]**. Il est aussi moins toxique, ce qui rend son utilisation préférable dans certains milieux plus sensibles comme l'écosystème marin ou plus confinés, comme les enceintes minières.

En revanche, les émissions d'oxydes d'azote (NOx), auraient tendance à légèrement augmenter. [Janaun 2010; Xue 2011] annoncent entre 10 à 15 % de plus pour du B100. En effet, les concentrations plus importantes d'oxygène dans le Biodiesel améliorent la lubrification, la combustion et réduisent les émissions, mais augmentent les NOx produits [Fazal 2011]. L'addition d'alcool (méthanol, éthanol) peut réduire ces émissions et diminuer la viscosité, mais rend malheureusement la corrosion des matériaux en contact avec le carburant plus active. Cependant, différents type d'additifs existent pour contrer les problèmes de corrosion et améliorer les performances moteur.

Un autre problème rencontré lors de l'utilisation d'EHMV est la température du point de trouble. En effet, comme le Diesel classique, quand le Biodiesel est refroidi jusqu'à un certain point, certaines molécules commencent à s'agréger et à former des cristaux. Le carburant devient petit à petit de plus en plus trouble, car plus la température diminue, plus les cristaux croissent. Le seuil fixé par le point de trouble correspond à la température à partir de laquelle les solides dissous ne sont plus complètement solubles et précipitent en formant une seconde phase, d'apparence trouble. Si le carburant est encore plus refroidi, il va finir naturellement par geler. Mais cette limite dépend de l'origine de l'ester utilisé. Par exemple, le Biodiesel issu d'huile de canola (variété de colza canadienne), commence à se solidifier à -10°C, alors que celui produit à partir de suif tend à se solidifier aux alentours de +16°C. Une fois de plus, il faut donc recourir à l'utilisation de divers additifs pour abaisser de manière significative le point d'écoulement du B100.

1.2.2.1. Fabrication

Les huiles végétales s'obtiennent classiquement par simple pressage de graines oléagineuses telles que le colza, le tournesol, le soja, etc. Des graisses animales ainsi que des huiles alimentaires usagées peuvent également être utilisées à cet effet. Toutes ces huiles offrent cependant une trop forte viscosité et un indice de cétane (aptitude à l'auto-inflammation) trop faible, rendant difficile leur utilisation directe dans un moteur diesel traditionnel. Afin d'obtenir des caractéristiques similaires au Diesel fossile, ces huiles végétales doivent subir une réaction de trans-estérification avec un alcool (habituellement du méthanol CH₃OH) en présence d'un catalyseur, généralement de l'hydroxyde de potassium KOH ou de sodium NaOH. A noter que l'utilisation d'éthanol est aussi envisagée, mais très rarement appliquée à l'échelle commerciale. La réaction de trans-estérification est réalisée à température modérée (20-80°C) et à pression atmosphérique. La Figure 16 ci-dessous présente de façon schématique le processus de production de Biodiesel.



Figure 16: Production de l'ester méthylique d'huile végétale

La réaction de trans-estérification étant au cœur de tout le processus de fabrication de l'EMHV, il est donc intéressant de la détailler d'avantage. Elle se décompose en trois séquences réactionnelles consécutives réversibles **[Marchetti 2007]**. Lors de ce processus, le triglycéride est converti étape par étape en diglycéride, en monoglycéride et finalement en glycérol. Et à chaque étape, une molécule alkylester se forme. La réaction stœchiométrique requiert une mole de tryglycéride et trois moles d'alcool. Cependant, l'alcool est souvent utilisé en excès pour améliorer le rendement de formation de l'alkylester et pour faciliter sa séparation de la phase de glycérol formée lors de la réaction. La réaction globale est présentée sur la Figure 17 ci-dessous.



Figure 17: Réaction de trans-estérification

Plusieurs aspects, incluant le type de catalyseur (alcalin ou acide), le ratio alcool/huile végétale, la température, la pureté des réactifs (présence d'eau), influent sur le rendement de cette transestérification **[Schuchardt 1998]**.

1.2.2.2. Composition

La Figure 18 présente la composition théorique d'un échantillon d'ester méthylique de colza (EMC) utilisé pour cette étude. Cet ester est celui que l'on trouve le plus fréquemment sur le marché européen. Contrairement aux carburants fossiles qui ont des formulations très complexes, le Biodiesel lui est un composé très simple. La chaîne carbonée majoritaire (60% massique) est composée de 18 atomes de carbone et présente une insaturation (double liaison carbone-carbone). Les autres chaines carbonées présentes en solution se composent également de 18 atomes de carbone mais contiennent deux, voire trois insaturations (respectivement 20 et 10 %). La masse molaire du Biodiesel est estimée à 298 g.mol⁻¹.



Figure 18: Composition d'un ester méthylique de colza

Mais ce qui est très intéressant ici est l'absence de molécule aromatique **[CID 2007]**, comme dans le carburant BtL. Cela nous donne un renseignement important sur le signal de fluorescence potentiellement attendu, qui doit donc être très faible dans l'UV, voire nul.

1.2.2.3. Fluorescence et absorption

Les premières mesures effectuées vont effectivement dans ce sens. Le signal de fluorescence observé sur la Figure 19a) est en fait extrêmement faible (800 fois plus faible que celui du Diesel), très difficilement détectable et très bruité. La trace de signal est cependant centrée sur 330 nm, ce qui pourrait faire penser à une bande due à des molécules de type naphtalène ou acénaphtène. Mais la faible intensité indique de toutes façons qu'il ne peut s'agir que d'impuretés, présentent dans le carburant, et l'inexistence de bande de fluorescence entre 280 et 310 nm prouve l'absence de composé mono-cycliques.



Figure 19: (a) Fluorescence du Biodiesel, T=450K, P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , λ_{exc} =266nm; (b) fluorescence du Biodiesel et du Diesel dans l'air ambiant. Excitation par une lampe au xénon

Le seul spectre trouvé dans la littérature **[Scherer 2010]**, nous montre une bande de fluorescence comprise entre 300 et 600 nm, cinq fois moins intense que le Diesel (Figure 19b). Cependant les

conditions expérimentales n'ont rien en commun avec celles du spectre précédent (lampe au xénon, température ambiante...) et cette étude n'a été menée que dans le but de doser les mélanges Diesel/Biodiesel, et ne remonte pas à l'origine du signal.

L'absorption du Biodiesel est évidement très différente de celle des carburants classiques (Figure 20). On retrouve la trace des impuretés (traces de molécules di-aromatiques) dont le maximum d'absorption se situe aux alentours de 275 nm, et les molécules en C18 absorbent plutôt entre 220 et 240 nm **[Rekdal 1995]**. En revanches les quatre bandes situées à 428, 453, 482, 669 nm n'apparaissent pour aucun autre carburant.



Une rapide étude bibliographique permet d'en expliquer l'origine. Tout d'abord ces quatre bandes sont caractéristiques des huiles à partir desquelles l'ester méthylique d'huile végétale est fabriqué **[O'Connor 1949; Kiliç 2007]** (colza, soja...). Une recherche un peu plus poussée amène à la conclusion suivante: les bandes à 428, 453, 482 sont engendrées par la présence de molécules caroténoïdes (α - et β -carotène) **[Zscheile 1942]**, et la bande à 669 nm (mais aussi celle à 428 nm) est causée par la chlorophylle **[Whitmarsh 1999]**. Ces deux types de molécules sont naturellement présents dans l'huile végétale de base (colza ici). La bande observée à 275 nm sur le spectre bleu (2% d'ester méthylique dans éthanol), est aussi observée sur le spectre d'absorption du colza **[Chapman 1994]**.

Chapitre 2 : Techniques de métrologie optique appliquées aux carburants.

La mesure de la distribution d'un carburant injecté dans un écoulement gazeux nécessite une ou plusieurs techniques de mesure permettant de relier quantitativement les propriétés thermodynamiques du carburant avec les signaux de mesure collectés lors de la mesure. Un moyen d'accéder à cet objectif consiste en un sondage des états d'énergie d'une ou plusieurs molécules présentes naturellement ou artificiellement injectées dans le carburant, ces états d'énergie étant le plus souvent traduisibles en grandeurs physiques telles que la pression, la température, la composition chimique... Parvenir à cette finalité nécessite donc une connaissance précise des niveaux d'énergie de ces traceurs moléculaires ainsi que des processus photophysiques associés. De manière usuelle, les techniques de mesure permettant cette analyse sont basées sur des processus optiques autorisant une excitation des niveaux d'énergie par un rayonnement lumineux. Pour sélectionner la technique de mesure la plus appropriée à nos besoins, je rappelle dans un premier temps les propriétés que doit posséder la technique de mesure. S'ensuit ensuite une comparaison des avantages et inconvénients des techniques optiques usuellement utilisées pour l'étude des écoulements réactifs. De cette comparaison est finalement sélectionnée la technique de mesure la plus appropriée, à savoir l'imagerie de fluorescence, définie également en anglais par Planar Laser-induced Fluorescence (PLIF).

2.1. Exigences des mesures

La technique permettant d'effectuer les mesures souhaitées doit être sélectionnée en fonction des contraintes imposées par le processus physique à étudier. Dans ce travail, la métrologie optique doit s'appliquer à l'analyse de la distribution de carburant en phase vapeur, en sortie d'un système d'injection aéronautique dont le but est d'injecter le carburant liquide en un nuage de fines gouttelettes dans la chambre de combustion et cela dans les conditions opératoires maximales suivantes : température de l'ordre de 900 K et pression atteignant 30 bars. Elle doit de plus, respecter plusieurs critères qui sont maintenant détaillés.

La première contrainte de la technique est la non-intrusivité de la mesure. L'objectif étant de réaliser des mesures in-situ dans l'écoulement, il est exclu de modifier les conditions réelles de

l'écoulement, par l'introduction d'une sonde mécanique de mesure, comme un thermocouple ou une sonde de prélèvement.

Ensuite, il apparaît nécessaire que ces mesures doivent être réalisées avec de bonnes résolutions spatiale et temporelle. Une bonne résolution dans le temps signifie que les temps caractéristiques de l'évolution temporelle du milieu sont plus élevés que le temps de la prise de mesure. On peut ainsi parler de mesures instantanées. La résolution spatiale est considérée comme adaptée lorsque les dimensions de la zone sondée par le dispositif de mesure sont plus petites que les dimensions spatiales caractéristiques du milieu (i.e. mélange turbulent) : il n'existe alors pas de moyenne spatiale de l'information mesurée et on peut alors parler de mesures ponctuelles spatialement résolues.

Il est également souhaitable que les mesures résolues dans le temps et dans l'espace soient réalisées avec un taux d'acquisition de mesures adapté à l'écoulement. Dans le domaine temporel, on parle alors de cadence de mesure, sachant qu'idéalement cette cadence doit être suffisamment élevée pour que l'évolution temporelle du milieu puisse être finement détaillée. D'un point de vue spatial, un nombre maximal de mesures ponctuelles doit être réalisé simultanément et le plus souvent, à proximité l'une de l'autre. En effet, il est souhaitable que les mesures ponctuelles soient voisines les unes des autres pour que les mesures reflètent une distribution spatiale d'une grandeur mesurable aux échelles caractéristiques de l'écoulement. On parle alors d'acquisition d'images bidimensionnelles (2D).

La technique de mesure doit permettre une détectivité permettant de sonder tout aussi bien les composés présents à l'état de trace (i.e. de 1 à 1000 ppm) que ceux présents en très forte quantité (au-delà de 1% en cas de produits majoritaires dans l'écoulement).

Un dernier point à prendre en compte concerne la composition chimique du milieu dans laquelle est réalisée la mesure: dans le cas particulier où l'on souhaite étudier les propriétés d'un ou plusieurs constituants chimiques - ce qui est notre cas de par la nature chimique multicomposant des carburants Jet A1 ou Diesel - il est vital que la technique de mesure soit chimiquement sélective. Ceci signifie que les grandeurs physiques déduites des mesures doivent correspondre aux composés chimiques sondés.

La méthode de mesure recherchée doit donc répondre au mieux à tous les critères cités précédemment pour être adaptée à nos besoins. Les diagnostics optiques offrent ces avantages et permettent donc des mesures non intrusives, instantanées, bidimensionnelles et sélectives.

2.2. Les méthodes optiques

Cette section a pour but de rappeler les avantages et les limites des techniques de mesures optiques les plus couramment utilisées pour l'analyse des écoulements réactifs. Ces méthodes, plus ou moins quantitatives, peuvent être classées en trois catégories : les méthodes d'indice, d'émission propre ou laser.

2.2.1. Méthodes d'indice

Il s'agit, pour la plupart, de mesures interférométriques utilisant le déphasage de la lumière parcourant un milieu. Ce déphasage de l'onde lumineuse est produit par l'indice optique du milieu, différent selon sa composition chimique, mais également selon des grandeurs scalaires telles que la température et/ou la pression. Ces méthodes d'imagerie sont simples à mettre en œuvre et fournissent, de par leur nature, des figures d'interférences résolues dans le temps mais rarement dans l'espace. Ces méthodes d'imagerie permettent essentiellement des visualisations d'écoulement du fait de leur manque de sensibilité et de la complexité à remonter à la température ou à la concentration des espèces chimiques [Boutier 1985].

2.2.2. Méthodes par émission propre

Les méthodes par émission propre sont basées sur le rayonnement émis par le milieu d'intérêt. Ce rayonnement provient essentiellement de deux phénomènes: la chimiluminescence et le rayonnement du corps noir.

Dans le cas de mesures basées sur la chimiluminescence, les signaux de mesures observés proviennent de l'émission spontanée de molécules soumises à une excitation par réaction chimique. Ceux-ci sont le plus souvent observés dans les milieux réactifs suite à des excitations propres d'espèces chimiques comme les radicaux OH, C₂, CH,... **[Candel 1998; Hicks 2000]**.

Dans le cas de mesures par rayonnement du corps noir, l'émission du milieu est fixée par la température et les caractéristiques physiques de ce milieu. Cette mesure permet de remonter à une température du milieu, à la condition d'avoir réalisé au préalable une analyse de l'émissivité de ce milieu en fonction de la température. Notons également qu'une même mesure de rayonnement peut provenir d'un corps chaud faiblement émissif ou d'un corps froid possédant une forte émissivité.

Comme précédemment, la mise en œuvre de ces méthodes de mesure est simple et il est possible d'acquérir aisément des images (mesures bidimensionnelles). Cependant, l'émission propre d'un milieu gazeux et/ou liquide est relative au volume intégral de l'écoulement analysé, ce qui rend complexe l'obtention d'une information résolue spatialement. L'information collectée est toujours moyennée sur le trajet optique où est effectuée la mesure. Dans ces conditions, des mesures quantitatives résolues spatialement et temporellement sont à proscrire.

2.2.3. Les techniques laser

Les techniques lasers reposent sur trois processus d'interaction entre la lumière et la matière : la diffusion de la lumière, l'absorption du laser ou encore l'ionisation du milieu par le laser. Les techniques de mesure laser basées uniquement sur l'absorption ne seront pas développées dans cette étude car elles présentent le défaut majeur de ne pas offrir de bonnes résolutions spatiales, l'absorption du faisceau laser se produisant sur toute la longueur du trajet optique dans l'écoulement. Par la suite, seules seront évoquées les méthodes faisant appel à la diffusion de la lumière. Dans notre situation expérimentale, les phénomènes de diffusion attractifs qui se produisent dans les molécules gazeuses sont: la diffusion Rayleigh, la diffusion Raman spontanée, la diffusion Raman anti-Stokes cohérente (DRASC), le mélange dégénéré à quatre ondes (DFWM) et la fluorescence induite par laser (LIF).

2.2.3.1. Diffusion Rayleigh et diffusion Raman spontanée

La diffusion Rayleigh est une interaction dite « élastique », ce qui signifie que la lumière diffusée par ce processus conserve la même longueur d'onde que l'émission laser incidente. Ce type d'interaction se produit lorsque la lumière rencontre une inhomogénéité dans le milieu comme une molécule ou une particule. Dans le cas particulier où la taille de la particule excède le dixième de la longueur d'onde du rayonnement lumineux, cette diffusion sera appelée diffusion de Mie. La lumière alors diffusée par cette inhomogénéité se produit à la même longueur d'onde que la lumière incidente mais avec présence d'un lobe d'émission dépendant de la nature de cette inhomogénéité et de sa géométrie.

Lorsque les inhomogénéités du milieu diffusant la lumière incidente sont plus petites que le dixième de la longueur d'onde (atomes et molécules), le processus de diffusion Rayleigh peut être utilisé pour mesurer la concentration d'un gaz homogène et sa température en raison de la proportionnalité existante entre l'intensité de la lumière diffusée et la densité des molécules **[Bresson 2000]**. Dans le cas d'un milieu contenant plusieurs espèces chimiques, seules la densité totale et la température sont alors accessibles par la mesure, ce qui empêche toute sélectivité chimique. L'utilisation de sources lasers de forte énergie par impulsion permet également d'obtenir des images de densité et de température résolues en espace. Cette technique de mesure nécessite d'être utilisée dans des milieux « propres », sans présence de particules et sans existence d'émission de lumière parasite (citons par exemple la fluorescence et l'émission propre d'une

flamme). La présence de particules solides et/ou liquides éclairées par le faisceau laser produit en effet des signaux de diffusion de Mie de plusieurs ordres de grandeur supérieurs aux signaux de diffusion Rayleigh. Ceux-ci étant produits à la même longueur d'onde que ceux crées par diffusion Rayleigh, toute analyse quantitative du signal de diffusion Rayleigh devient inévitablement impossible.

La diffusion de Mie produite sur des particules ayant une taille supérieure à la longueur d'onde sert dans la plupart des techniques de mesures de vélocimétrie (LDV pour Laser Doppler Velocimetry, PTV pour Particle Tracking Velocimetry, PIV pour Particle Imaging Velocimetry) destinées à suivre le mouvement de particules **[Carter 1998; Franck 1999]**. Dans ce régime d'interaction, le lobe de diffusion dépend de la forme et de la taille des particules. L'utilisation de particules calibrées, ensemencées dans le milieu à étudier, permet alors une cartographie du champ de vitesse du fluide porteur. D'autres techniques de mesures basées sur le même principe permettent d'effectuer des mesures de taille de gouttelettes dans les écoulements diphasiques pour étudier, par exemple, la vaporisation d'un carburant **[Castanet 2002]** ou encore effectuer des mesures de vitesses de gouttes (PDA, Phase Doppler Anemometry) **[Brandt 1998]**. On peut également utiliser la diffusion de Mie pour mesurer la distribution spatiale de gouttes dans un brouillard **[Hicks 2000]**. Cette technique, pour peu qu'elle puisse être adaptée à la détection de gouttes de carburant, n'est malheureusement pas exploitable pour la détection de la vapeur de carburant dans l'écoulement.

Contrairement aux diffusions Rayleigh et de Mie, la diffusion Raman spontanée est basée sur une interaction laser/matière non élastique. Après interaction avec un photon incident, une molécule va gagner ou perdre de l'énergie et se retrouver dans un niveau d'énergie supérieur ou inférieur. Cela va donc entraîner l'émission d'un photon plus ou moins énergétique avec une longueur d'onde plus ou moins grande. La diffusion Raman est donc appelée diffusion Raman Stokes ou anti-Stokes. Elle permet d'effectuer des mesures de concentration d'espèces et l'analyse des spectres collectés peut fournir des mesures de température (**[Labrunie 1999]**). Cette technique de mesure est instantanée et non perturbatrice. Le temps d'interaction étant quasi-instantané, les effets de quenching pouvant modifier les populations des niveaux d'énergie suite à des échanges d'énergie par collisions avec d'autres molécules sont tels qu'ils n'ont pas le temps de se produire.

Ce mécanisme de diffusion permet d'obtenir des mesures résolues dans le temps avec possibilité de les acquérir avec des fréquences de répétition élevées (utilisation de sources laser impulsionnelles ou continues). De plus il est simple à mettre en œuvre et chimiquement sélectif. Cette technique présente en effet des propriétés attrayantes pour une analyse chimique de l'écoulement, toute espèce chimique pouvant émettre un signal Raman discernable spectralement. Cependant, l'une de ses principales limitations réside dans les faibles sections efficaces Raman représentatives de l'efficacité de procédé (de plusieurs ordres de grandeurs inférieures aux sections efficaces de diffusion Rayleigh et/ou de fluorescence) qui donnent à ce procédé une trop faible sensibilité pour être utilisée en imagerie (2D).

2.2.3.2. Diffusion Raman Anti-Stokes Cohérente et mélange dégénéré à quatre ondes

La Diffusion Raman Anti-Stokes Cohérente (DRASC) est un processus d'émission cohérente qui fait partie des processus de mélange à quatre ondes. La DRASC utilise trois faisceaux (deux pompes et une sonde appelée Stokes) qui interagissent dans le milieu pour former un quatrième faisceau (anti-Stokes) dont la fréquence est la différence $2\omega_{pompe} - \omega_{Stokes}$, les fréquences ω_{pompe} et ω_{Stokes} étant respectivement celles des faisceaux de pompe et du faisceau sonde. Pour sonder le milieu, le faisceau Stokes est balayé en fréquence et la mesure est réalisée sur le faisceau anti-Stokes. Le signal mesuré permet d'obtenir un spectre Raman des molécules du milieu donnant ainsi accès, d'une part, à la concentration des espèces sondées, mais aussi à la température du milieu (distribution de population des niveaux d'énergie rotationnels et vibrationnels). Les mesures de température par DRASC (**[Druet 1981]**, **[Eckbreth 1988]**) sont très précises (mieux que 2% pour une thermométrie sur N₂ entre 1000 et 2000 K, **[Grisch 2002]**). Les mesures de température des détectivités qui dépendent fortement des conditions de température et de pression: typiquement, la concentration minimale de détection de N₂ est de 0,1 % à pression atmosphérique.

Pour le mélange dégénéré à quatre ondes (DFWM), le processus est identique à celui de la DRASC à l'exception que tous les faisceaux sont créés à la même longueur d'onde, ceux-ci étant en résonance avec deux états électroniques de la molécule. Pour plus de détails, le lecteur pourra se référencer aux articles de **[Nyholm 1995]** et **[Loubignac 2001]**.

Ces deux techniques d'optique non-linéaire présentent les avantages d'être sélectives et précises, les signaux mesurés étant dépendant des propriétés thermodynamiques du milieu. Le signal émis est cohérent, ce qui maximise la collection du signal de mesure et par voie de conséquence le SNR (Signal-to-Noise Ratio). Toutefois, elles ne peuvent pas être aisément utilisées en imagerie. En effet, la condition d'accord de phase entre les faisceaux lasers impose une géométrie précise entre les faisceaux pompes, sonde et signal qui s'effectue sur un petit volume (de l'ordre de 100 μ m de diamètre). Ces techniques de mesure présentent donc une bonne résolution temporelle et spatiale et sont donc essentiellement utilisées en mesures ponctuelles. Quelques mesures d'imagerie ont cependant été réalisées (voir par exemple **[Nyholm 1994]**), mais la dimension des zones imagées dépasse rarement le millimètre en raison de la difficulté à maintenir l'accord de phase sur un domaine plus large que 100 μ m.

2.2.3.3. Fluorescence Induite par Laser (LIF)

La fluorescence induite par laser (LIF) est un processus optique incohérent diffusé dans 4π stéradians de façon linéaire et non élastique. La réémission de lumière, c'est à dire la fluorescence,

se produit à une longueur d'onde différente de celle du faisceau laser incident et le flux total émis est proportionnel au flux incident (sous l'hypothèse d'être dans un régime d'excitation en énergie non saturé).

L'atout majeur des molécules fluorescentes réside dans leurs facultés intrinsèques à réémettre un rayonnement lumineux intense avec un rendement de fluorescence élevé. Ceci autorise un sondage instantané d'un écoulement sur plusieurs centimètres de large avec de bonnes résolutions temporelle (≈ 10 ns) et spatiale ($\approx 100 \times 100 \ \mu m^2$). Une quantification de l'intensité de l'émission de fluorescence permet également de mesurer la concentration de l'espèce sondée et la température du milieu, voir par exemple **[Hanson 1990]** et **[Grisch 2009]**. L'utilisation de la dépendance de la réponse spectrale d'une molécule en fonction de la longueur d'onde d'excitation et/ou de la température, permet en outre, de mesurer la température du milieu analysé. La disponibilité de sources lasers intenses autorise des mesures 2D par utilisation d'une nappe laser énergétique servant à exciter les molécules fluorescentes. L'énergie injectée en chaque point de la zone imagée est alors suffisante pour obtenir des SNR élevés et par la même, une quantification de la fluorescence.

L'utilisation de la fluorescence induite par laser nécessite au préalable, une connaissance des propriétés de fluorescence des molécules sondées. En effet, une fois la molécule excitée par le rayonnement laser par absorption d'un ou deux photons (transfert de population de l'état fondamental vers l'état supérieur excité), plusieurs mécanismes de désexcitation de la population par voies radiative et non-radiative se produisent alors simultanément (quenching, conversion inter-système, conversion interne, relaxation vibrationnelle...), ce qui rend complexe l'analyse quantitative des signaux de fluorescence [Grisch 2009]. De nombreux travaux ont cependant permis d'obtenir des bases de données spectrales sur plusieurs traceurs fluorescents, intégrant des données expérimentales sur l'évolution des propriétés spectroscopiques (fluorescence, absorption, ...) avec la température, la pression et la composition chimique. Des travaux détaillés sur la LIF sont trouvés dans [Kohse 1994; Daily 1997]. La fluorescence induite par laser a été couramment utilisée dans les années 70 à 90 dans le domaine de la combustion. Ainsi, de nombreuses approches expérimentales en termes d'excitation et de collection de fluorescence ont été développées et appliquées avec succès pour mesurer de nombreuses grandeurs scalaires comme la température [Fletcher 1987; Arnold 1992; Thurber 1997; Lachney 1998; Tamura 1998; Rothamer 2010], la pression [Hiller 1988; Lachney 1998; Rothamer 2010], la vitesse [Hiller 1988], les concentrations d'espèces chimiques [Dyer 1982; Kychakoff 1982; Lozano 1994; Thurber 1998] et cela dans une grande variété d'écoulements. Ces applications ont nécessité plusieurs traceurs fluorescents, le plus souvent des molécules diatomiques comme NO [Tamura 1998], I₂[Fletcher 1987], OH [Dyer 1982; Kychakoff 1982; Arnold 1992], CO₂ [Kirby 2002; Lee 2004; Rothamer 2010]... Plus récemment, cette technique de mesure a été adaptée au dosage de molécules organiques présentant des liaisons chimiques plus complexes, le plus souvent de type cétone et quelquefois de type aromatique [Schulz 2004].

A la lumière des propriétés attractives de la PLIF et de la possibilité de sonder des molécules organiques rentrant dans la composition chimique de la plupart des carburants multicomposants, il m'est apparu intéressant de sélectionner cette technique de mesure pour le dosage optique des carburants multi-composants étudiés dans le cadre de ma thèse.

2.3. Principe de la méthode de mesure par fluorescence induite par laser

Afin de mieux comprendre les bases de cette technique de mesure, les aspects fondamentaux de la photophysique des composés organiques de type cétones et/ou aromatiques sont rappelés dans cette section. Les stratégies de mesure en fluorescence induite par laser utilisées en termes d'excitation et de collection pour le dosage de ces molécules sont ensuite décrites.

2.3.1. Processus photophysiques des molécules organiques

L'analyse par fluorescence induite par laser de composés organiques par des méthodes spectroscopiques est, de manière générale, très délicate à exécuter car ce sont des composés de masses moléculaires importantes, possédant des structures chimiques complexes aux nombreuses liaisons chimiques. Chaque molécule est définie par une énergie totale qui, selon l'approximation de Born-Oppenheimer, correspond à la somme des énergies réparties sur les états de la molécule, à savoir les états électroniques, les états vibrationnels et les états de rotation. Pour plus de détails, le lecteur pourra se référer à l'annexe B présentant les éléments de base décrivant la spectroscopie d'une molécule. Précisons toutefois que la densité des niveaux d'énergie de vibration dans chaque état électronique d'une molécule organique est très élevée, ce qui conduit généralement à une description du diagramme d'énergie comme un quasi-continuum d'énergie.

Le nombre important d'états vibrationnels et rotationnels au sein de chaque état électronique des molécules organiques va induire suite à l'illumination de la molécule par une impulsion laser, des transferts d'énergie imposés par plusieurs processus photophysiques. Ceux-ci sont présentés schématiquement sur le diagramme de Jablonsky reporté sur la Figure 21. Pour une plus grande clarté, seuls sont représentés les premiers états électroniques de la molécule : S_0 , S_1 et S_2 pour les états singulets, T_1 et T_2 pour les états triplets. La structure vibrationnelle dans chacun de ces états électroniques est également indiquée schématiquement.

Ce diagramme d'énergie souligne l'existence de deux grands types de processus : les processus physiques et les processus chimiques. Les processus chimiques étant ultra rapides (durée inférieure à la picoseconde), ils ne modifieront pas la mesure de la fluorescence qui se déroulera dans un laps de temps compris généralement entre 1 et 100 ns. Les processus physiques font intervenir deux types de transitions non adiabatiques se produisant entre deux surfaces d'énergie potentielle:

- Les transitions radiatives indiquées sur le diagramme de Jablonski par les flèches verticales en traits droits :
 - L'absorption à partir de l'état électronique fondamental, S₀, V=0. Elle représente le passage de l'état fondamental à l'état excité de même multiplicité, par absorption d'un photon. Lorsque les transitions S₁ ← S₀ et S₂ ← S₀ sont permises, le spectre d'absorption traduit l'excitation de plusieurs niveaux vibrationnels excités de S₁ et de S₂.
 - La *fluorescence* (i.e. *émission spontanée*) émise à partir du niveau V=0 de S₁. Elle représente la désexcitation radiative d'un état électronique excité vers l'état électronique fondamental, les deux états ayant la même multiplicité. Elle s'accompagne d'une émission de photons.
 - La *phosphorescence* émise à partir du niveau V=0 de T₁. C'est la désexcitation radiative d'un état électronique excité vers l'état électronique fondamental, les deux états ayant cette fois-ci une multiplicité différente. Elle s'accompagne d'une émission de photons.
- Les transitions non-radiatives indiquées sur le diagramme de Jablonski par les flèches ondulées, verticales ou horizontales. Elles sont caractéristiques des redistributions de l'énergie de la molécule après excitation, cette dernière se produisant toujours en respectant la conservation de l'énergie du système :
 - La relaxation vibrationnelle, ou cascade vibrationnelle (en anglais IVR, pour Intramolecular Vibrational Relaxation) qui, sous l'effet de couplages internes et de collisions avec les molécules du bain, conduit à un transfert d'énergie vibrationnelle vers les molécules environnantes constituant le bain et laisse la molécule excitée dans le niveau V=0 du même état électronique.
 - La *conversion interne* (en anglais IC, pour *Internal Conversion*) qui, par l'intermédiaire de couplages internes et/ou de collisions, permet de transférer non radiativement la population initiale de l'état S₁ vers l'état S₀ et/ou de l'état S₂ vers l'état S₁.
 - Le *croisement inter-systèmes* (en anglais ISC, pour *InterSystem Crossing*) qui, par un couplage spin-orbite, transfère de façon non radiative une partie de la population de l'état S₁ vers l'état T₁ ou encore de l'état T₁ vers l'état S₀.



Figure 21: Diagramme de Jablonski représentant les processus photophysiques dans le cas d'une excitation unimoléculaire et uniphotonique.

La dynamique de la relaxation moléculaire illustrée dans le diagramme de Jablonski de la Figure 21 ne peut être interprétée sans invoquer les temps caractéristiques des processus photophysiques impliqués. Les transitions non-radiatives sont en général très rapides, plus rapides que les processus de désexcitation par voie radiative comme la fluorescence et la phosphorescence, ce qui explique pourquoi les transitions optiques observées partent du niveau vibrationnel V=0 de chaque état électronique.

Processus	τ (s)
Absorption	10 ⁻¹⁵
Relaxation vibrationnelle	10 ⁻¹² - 10 ⁻¹⁰
Conversion interne	10 ⁻¹¹ - 10 ⁻⁹
Fluorescence	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻⁸
Croisement inter-système	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻⁷
Phosphorescence	10 ⁻⁶ - 1

Tableau 9: Temps caractéristique des processus radiatifs et non-radiatifs

Le détail de ces différents processus est abordé dans la suite de ce chapitre de manière à donner les éléments de base nécessaires à la bonne compréhension de ces mécanismes.

2.3.2. L'absorption

Pour les molécules organiques, l'absorption correspond au passage d'une fraction de la population d'un état électronique initial S₀ vers un état électronique excité S_i par absorption de photons d'énergie correspondant à l'écart énergétique entre les deux niveaux d'énergie, soit à une longueur d'onde λ . L'absorption se caractérise par un temps très court de l'ordre de la femtoseconde (10⁻¹⁵ s). Considérons une source de lumière incidente d'irradiance I(λ ,z) sur un axe de visée z, la variation de l'irradiance induite par l'absorption des molécules présentes le long de cet axe s'écrira sous la forme :

$$\frac{dI}{dz}(\lambda_e, z) = \sigma_a(\lambda_e, T)n_0 I(\lambda_e, z)$$
(1)

avec I(λ_e , z) : l'irradiance du rayonnement incident (photon/cm²), n₀ : la densité de molécules se trouvant dans l'état électronique S₀ (cm⁻³) et $\sigma_a(\lambda_e,T)$: la section efficace d'absorption d'une molécule (cm²), à la longueur d'onde λ_e et à la température T (en K) indiquant la capacité à absorber un photon par la molécule.

Cette section efficace d'absorption est alors fonction de la fraction de population de l'état S_0 à la température T, de la force d'oscillateur des transitions électroniques, du recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelle des états électroniques impliqués dans le processus selon le principe de Frank-Condon et le facteur de Höln-London, correspondant à la force de raie d'une transition rotationnelle. La proportion de population excitée par le rayonnement laser dépend alors de la probabilité d'absorption P_{nm} d'une transition entre un état initial n et un état final m. Deux principaux facteurs sont à l'origine de sa dépendance:

- L'amplitude du champ électrique proportionnel à l'intensité du rayonnement incident,
- Le moment dipolaire de la transition M_{nm} correspondant au recouvrement entre les fonctions d'ondes moléculaires des états n et m.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, ces fonctions moléculaires sont définies comme le produit des fonctions d'onde électroniques, des fonctions d'onde nucléaire et des fonctions d'onde de spin électronique.

La probabilité d'absorption étant proportionnelle au carré du moment dipolaire, celle-ci peut se définir comme le produit des trois facteurs suivants:

$$P_{nm} \propto |\mathbf{M}_{nm}|^2 = \langle \varphi_m | \mathbf{P} | \varphi_n \rangle^2 \langle \eta_m | \eta_n \rangle^2 \langle \chi_m | \chi_n \rangle^2$$
(2)

- Le premier terme rend compte du recouvrement spatial ainsi que de la symétrie des états électroniques. Une transition est interdite lorsque la symétrie entre l'état fondamental et l'état final est différente. Il est néanmoins possible d'observer ce type de transitions dans quelques cas lorsque les vibrations moléculaires provoquent des écarts par rapport à l'existence d'une parfaite symétrie (exemple de la transition $n \rightarrow \pi^*$).

- La contribution $\langle \eta_m | \eta_n \rangle^2$ dépend du recouvrement spatial des fonctions d'onde nucléaires entre l'état initial et l'état final.

- La contribution des fonctions d'onde de spin électronique $\langle \chi_m | \chi_n \rangle^2$ est égale à 0 pour des transitions singulet-triplet et 1 pour des transitions de même multiplicité de spin, c'est-à-dire singulet-singulet et triplet-triplet. Toutefois, des interactions faibles existant entre les fonctions d'onde de multiplicités différentes par le biais de couplages spin-orbite rendent également possibles les transitions singulet-triplet et triplet-singulet.

L'ensemble de ces contributions est également à l'origine des règles de sélection à savoir que les transitions sont permises entre les états vibroniques de même symétrie présentant un recouvrement spatial de même multiplicité de spin ($\Delta S=0$).

Pour le cas des molécules organiques, la description des transitions électroniques se fait par la connaissance des orbitales moléculaires (OM) qui est la résultante de la combinaison des orbitales atomiques (OA). Ces orbitales moléculaires sont classifiées comme suit:

- *L'orbitale* σ (σ^* si l'orbitale moléculaire est anti-liante): formée à partir de 2 orbitales atomiques *s* ou d'une orbitale *s* et d'une orbitale *p*, ou encore de 2 orbitales *p* ayant un axe de symétrie colinéaire. La liaison formée est appelée liaison σ .
- L'orbitale π (π^* si l'orbitale moléculaire est anti-liante): formée à partir de 2 orbitales atomiques p ayant un recouvrement latéral. La liaison résultante est appelée liaison π , elle intervient dans des liaisons doubles ou triples.
- *L'orbitale n* (non-liante): localisée sur un atome (hétéroatome comme O ou N) et de caractère presque atomique *p*.

Les derniers niveaux occupés de l'état électronique fondamental, référencés comme HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) sont des liaisons liantes de type σ , π ou non liantes alors que les premiers niveaux non occupés des états excités référencés comme LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) sont usuellement des liaisons anti-liantes de type σ^* et π^* . La transition de plus basse énergie entre les niveaux énergétiques après absorption d'un photon aura donc lieu par promotion d'un électron de l'HOMO vers la LUMO (sous hypothèse de règles de sélections permises). Ces transitions, spécifiques aux familles des molécules organiques sont classifiées comme :

- $\pi \rightarrow \pi^*$ pour les alcènes (C=C) et les aromatiques,
- n→π pour les molécules comportant un groupement carbonyle (cétones, aldéhydes...), une fonction azotée ou un groupement thiocarbonyle,
- $n \rightarrow \sigma^*$ pour les amines et les alcools,
- $\sigma \rightarrow \sigma^*$ pour les alcanes.

L'ordre énergétique des transitions électroniques est quant à lui défini comme :

$\begin{array}{l} n \rightarrow \pi^{*} < \pi \rightarrow \pi^{*} < n \rightarrow \sigma^{*} < \sigma \rightarrow \pi^{*} < \sigma \rightarrow \sigma^{*} \\ \text{UV moyen}....\text{UV lointain} \end{array}$

Au travers de ces expressions, les molécules organiques peuvent être classifiées selon leur domaine spectral d'émission de fluorescences et selon leur longueur d'onde d'excitation. Pour illustration, le Tableau 10 regroupe quelques exemples de propriétés spectroscopiques (type de transition, longueur d'onde d'absorption maximale et section efficace d'absorption de différents chromophores **[Schulz 2004]**).

Chromophore	Transition	$\lambda_{abs} max (nm)$	$\sigma_{abs} \left(10^{-20} \text{ cm}^2\right)$
C=O	n→π*	280	8
Benzènes	$\pi \rightarrow \pi^*$	260	80
C=N	$n \rightarrow \pi^*$	240	50
C=C-C=C	$\pi \longrightarrow \pi^*$	220	8.10 ⁴
C=C	$\pi \longrightarrow \pi^*$	180	4. 10 ⁴
C-C	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	< 180	400
С-Н	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	< 180	400

Tableau 10 : Exemples de transition, longueur d'onde d'absorption maximale et section efficace d'absorption pour plusieurs chromophores organiques

Notons également que les transitions en absorption partent toutes du niveau vibrationnel le plus bas V=0. Ceci est la conséquence de la loi de Boltzmann qui traduit les populations d'une molécule à l'équilibre thermique à la température T. Le rapport entre les nombres de molécules N_1 et N_0 dans les niveaux vibrationnels 1 et 0, d'énergies E_1 et E_0 est donné par la loi de Boltzmann:

$$\frac{N_1}{N_0} = exp^{[-(E_1 - E_0)/kT]}$$
(3)

avec k, la constante de Boltzmann et T la température absolue.

Si on considère une vibration de basse fréquence (typiquement 500 cm⁻¹), le rapport N_1/N_0 donnant la proportion de molécules dans le premier niveau vibrationnel excité vaut 0,09 à température ordinaire (298 K). On peut donc négliger dans une première approximation les transitions partant des niveaux vibrationnels excités de l'état fondamental S₀ (bandes chaudes).

2.3.3. Relaxations radiative et non-radiative

Suite au processus d'excitation par absorption, l'énergie apportée dans les états excités va ensuite se dissiper au moyen de divers processus qu'ils soient chimique (dissociation, réaction) ou physique. Les processus chimiques ne seront pas abordés dans la suite de cette thèse car l'utilisation des molécules organiques comme traceur fluorescent se fera toujours dans des situations expérimentales où ces effets sont négligés (c'est-à-dire dans un milieu inerte chimiquement avec une température inférieure à 1000 K et une énergie du rayonnement incident très inférieure à l'énergie d'ionisation).

Les processus physiques peuvent se regrouper en trois principales catégories :

- Les processus radiatifs conduisant entre autres à l'émission spontanée de photons donnant lieu à de la fluorescence et de la phosphorescence.
- Les processus non-radiatifs via l'existence de mécanismes de redistributions vibrationnelles intramoléculaires et intermoléculaires et des transferts d'énergie entre différents états électroniques (conversion interne, croisement inter-systèmes). Ces processus prennent naissance suite à des interactions liés à la densité importante des niveaux vibrationnels de ces molécules organiques. Pour représenter ces processus non-radiatifs, on considérera dans la suite de ce paragraphe que l'absorption du rayonnement provoque une excitation d'un niveau vibronique unique référencé comme $|s\rangle$, notation quantique utilisée dans les ouvrages de spectroscopie et correspondant à un niveau radiant possédant une énergie E. Les molécules organiques ayant une densité de niveaux vibrationnels très importante, d'autres niveaux vibrationnels voisins, appelés non radiant et référencés comme $|l\rangle$ ayant une énergie voisine de E **[Klán 2009]** donneront naissance à divers transferts d'énergie selon la nature de ces états.
- Le quenching collisionnel, représentatif du dépeuplement des niveaux excités par collisions entre l'ensemble des molécules composant le bain.

2.3.3.1. Les redistributions vibrationnelles intramoléculaires et intermoléculaires

Pour des niveaux $|s\rangle$ et $|l\rangle$ appartenant à un même état électronique, un couplage anharmonique entre ces niveaux est à l'origine de redistributions vibrationnelles (Vibrational Redistribution, VR). Dans un système isolé à basse pression, l'absence de collision n'autorise que des redistributions d'énergie entre les différents niveaux vibrationnels appartenant au même état électronique. On est alors en présence de redistributions vibrationnelles intramoléculaires (Intramolecular Vibrational Redistribution, IntraVR). Les redistributions d'énergie se produisent sur des niveaux vibrationnels proches du niveau radiant. Ce processus non radiatif, plus court que la fluorescence (10⁻¹⁵ à 10⁻¹² s) est à l'origine de la nature diffuse des bandes d'émission de fluorescence. Une augmentation de ce mécanisme provoque un élargissement de la répartition des bandes d'émission et par voie de conséquence, de l'existence de spectres peu structurés correspondant à un quasi-continuum des bandes d'émission. Lorsque la pression augmente, d'autres transferts d'énergie vibrationnelle par collisions entre molécules se produisent. Ce cas est représentatif du mécanisme de redistributions vibrationnelles intermoléculaires (Intermolecular Vibrational Redistribution (InterVR)). Il est responsable de la perte d'énergie interne de la molécule par la relaxation des niveaux vibrationnels de haute énergie vers ceux de plus petite énergie.

2.3.3.2. La conversion interne

Pour des niveaux $|s\rangle$ et $|l\rangle$ appartenant à des états électroniques différents mais de même multiplicité de spin électronique, le transfert d'énergie se fera par conversion interne (Internal Conversion (IC)). Ce mécanisme traduit un couplage non-adiabatique dissipant l'énergie avec l'environnement sous forme de chaleur et permettant une désexcitation non-radiative entre les états électroniques de même spin suivi ,en général, par une relaxation vers les plus bas niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental. Ce processus de conversion interne de temps caractéristique compris entre 10^{-12} et 10^{-10} s est un processus rentrant directement en compétition avec la fluorescence. La conversion interne est également dépendante à la fois de l'écart énergétique entre les deux niveaux électroniques considérés et du recouvrement vibrationnel de Franck-Condon. En règle générale, la vitesse du processus reste généralement constante, voire a tendance à décroître avec l'augmentation de l'énergie vibrationnelle en excès du fait de la diminution du recouvrement vibrationnel (principe de Franck-Condon). Cependant, lorsque l'excès d'énergie vibrationnel devient assez important, la constante de vitesse IC raugmente avec l'énergie car la diminution du recouvrement est atténuée par une augmentation de la densité d'états vibrationnels par collision des molécules voisines.

2.3.3.3. Les croisements inter-systèmes

Suite à des couplages spin-orbite entre niveaux $|s\rangle$ et $|l\rangle$ appartenant à des niveaux électroniques différents de spin singulet et triplet, d'autres mécanismes de transferts d'énergie par voie non radiative peuvent prendre place. On parle alors de croisements inter-systèmes (Intersystem Crossing, ISC). Le passage entre les états électroniques de spin différents est un principe interdit mais le couplage spin-orbite correspondant au couplage entre le moment magnétique orbital et le moment magnétique de spin peut être suffisamment important pour exister. Le processus ISC correspond alors à une relaxation non radiative entre deux états électroniques de spin différent dans lequel se produit une désexcitation vers les plus bas niveaux vibrationnels de l'état électronique final. Le processus ISC a un temps caractéristique compris entre 10^{-11} et 10^{-8} s ce qui en fait également un processus rentrant en compétition avec la fluorescence [Schulz 2004]. C'est d'ailleurs ce processus qui favorise l'émission de phosphorescence lorsque celui-ci est suffisamment important. Selon les règles d'El Sayed [Klán 2009], les transitions donnant lieu à des mécanismes ISC sont celles regroupées dans le Tableau 11:

$S(n,\pi^*) \rightarrow T(\pi,\pi^*)$	Permise
$S(n,\pi^*) \rightarrow T(n,\pi^*)$	Interdite
$S(\pi,\pi^*) \rightarrow T(n,\pi^*)$	Permise
$S(\pi,\pi^*) \rightarrow S(\pi,\pi^*)$	Interdite
$T(\pi,\pi^*) \rightarrow S(\pi,\pi)$	Interdite
$T(n,\pi^*) \rightarrow S(n, n)$	Permise

Tableau 11: Transitions interdites et permises

Le tableau suivant présente les valeurs des constantes de vitesse ISC pour quelques molécules organiques et cétones. On peut voir qu'un ISC permis est presque aussi rapide qu'un processus de conversion interne.

Molécule	Transition	Règle de sélection	k_{ISC} (s ⁻¹)
Naphthalène	$S_1(\pi,\pi^*) \rightarrow T_1(\pi,\pi^*)$	Interdite	10^{6}
Anthracène	$S_1(\pi,\pi^*) \rightarrow T_2(\pi,\pi^*)$	Interdite	1,4. 10 ⁸
Acétone	$S_1(n,\pi^*) \rightarrow T_1(n,\pi^*)$	Interdite	5.10 ⁸
Benzophénone	$S_1(n,\pi^*) \rightarrow T_2(\pi,\pi^*)$	Permise	1011

Tableau 12: Temps caractéristique des ISC de quelques molécules

2.3.3.4. Processus collisionnels

Lorsque les molécules aromatiques se trouvent en phase gazeuse, il peut y avoir des collisions avec les autres molécules présentes dans le bain. Les principaux partenaires de collisions peuvent être des molécules organiques ou des espèces neutres comme N₂, O₂, H₂O... rentrant dans la composition du fluide porteur. A partir de la nature de ces molécules sont alors définis deux types de collisions. Dans le premier cas, la molécule aromatique entre en collision avec une molécule neutre n'engendrant pas la formation de complexes. Ceci est le cas par exemple de N₂ et de H₂O. Les collisions auront alors pour effet de thermaliser le milieu suite à des échanges d'énergie vibrationnelle et rotationnelle se dissipant sous forme de chaleur et d'énergie cinétique jusqu'à atteindre un équilibre thermodynamique local. La seconde éventualité provient de l'existence de collisions entraînant la formation de complexes entre la molécule aromatique et le partenaire de collision. On parle alors de quenching. Selon [Birks 1970], des collisions successives entre molécules aromatiques peuvent entraîner la formation de dimères et de polymères (mélange de molécules aromatiques identiques) ou la formation d'exciplexes (mélange de molécules aromatiques différentes) dont les propriétés photophysiques changent dans les deux cas. C'est notamment le cas de l'oxygène moléculaire qui est un partenaire de collision à prendre en considération dans le cas des molécules aromatiques. Notons à ce stade, que d'autres molécules comme NO possèdent également des prédispositions à quencher les molécules aromatiques.

En présence de O_2 , le quenching des molécules aromatiques est favorisé car celui-ci facilite le passage des aromatiques d'un état singulet excité (¹M*) vers un état triplet (³M). Sachant que l'état fondamental de O_2 est un état triplet, le quenching des espèces aromatiques avec O_2 est décrit par deux réactions de transfert d'énergie **[Birks 1970]** :

$$^{1}M^{*} + ^{3}O_{2} \leftrightarrow ^{3}(M, O_{2})^{*} \rightarrow ^{3}M + ^{1}O_{2}^{*}$$

 $^{1}M^{*} + ^{3}O_{2} \leftrightarrow ^{3}(M, O_{2})^{*} \rightarrow ^{3}M + ^{3}O_{2}^{*}$

Les molécules entrant en collisions vont former un exciplexe de durée de vie très courte facilitant les transferts d'énergie entre les états singulet et triplet. Cette tendance des aromatiques à présenter un quenching avec l'oxygène significatif provient des écarts énergétiques proches entre les états électroniques de O_2 et ceux des états singulet et triplet des aromatiques.

Différents états comportant des excitations localisées (${}^{3}({}^{1}M^{*}, {}^{3}O_{2}), {}^{3}({}^{3}M^{*}, {}^{3}O_{2}) \dots$) et des transferts de charges (${}^{3}M^{+}, {}^{2}O_{2}$) sont également possibles. Le couplage entre ces états de différentes multiplicités de spin favorise le croisement inter-système. La diminution du coefficient de quenching k_{q} avec l'augmentation du potentiel d'ionisation indique qu'un transfert de charges, au moins partiel, se produit lors de la transition [**Brown 1974**]. Cependant, ce processus se

déroule uniquement lorsque la différence d'énergie entre les états triplet et singulet de la molécule M est plus importante que l'énergie requise pour l'excitation de O_2 dans son état singulet. Ceci est le cas pour les molécules aromatiques mais pas pour les cétones **[Koban 2005b]**. Le quenching des espèces aromatiques avec O_2 est un processus collisionnel qui modifie la fluorescence de ces molécules et donc potentiellement, leur détection dans des milieux où l'oxygène est en grande quantité (cas de nos expériences).

2.3.4. Processus radiatifs

2.3.4.1. La fluorescence

Certaines molécules émettent de la lumière lorsqu'elles sont excitées par absorption UV-visible. Dans ce cas, la molécule passe de son état excité S_1 vers son état fondamental S_0 de même multiplicité de spin en émettant un photon correspondant à l'écart d'énergie entre ces deux états électroniques. Le temps de passage entre les deux états est rapide, de l'ordre de l'absorption soit 10^{-15} s. Cependant, les espèces ayant absorbées le rayonnement restent dans un niveau excité pendant une certaine durée avant d'émettre un photon de fluorescence. Ce temps de vie radiative est plus ou moins variable selon le type de la molécule mais également selon le type de transition. En effet, ce processus radiatif est lié au coefficient d'Einstein d'émission spontanée A_{mn} (s⁻¹) représentant la probabilité de transition de l'espèce entre deux états m et n. Le temps de vie radiatif τ_{rad} (s) correspond à l'inverse du coefficient d'Einstein d'émission spontanée selon la relation

$$\tau_{rad} = \frac{1}{A_{mn}} \tag{4}$$

La probabilité d'émission de fluorescence est soumise aux mêmes règles de sélection que pour l'absorption, à savoir que celle-ci est favorisée par un bon recouvrement des fonctions d'onde électroniques et vibrationnelles (conservation de la symétrie), un facteur de Höln-London important et la conservation du spin. Les transitions ayant des coefficients d'Einstein importants mènent à des temps de vie courts. Pour exemple, l'excitation du benzène à 260 nm conduit à une émission de fluorescence avec une durée de vie radiative de l'ordre de 414 ns car celle-ci provient d'une transition interdite par symétrie alors que l'excitation d'une transition totalement vibronique autorisée de l'anthracène à 375 nm donne une émission de fluorescence bien plus courte, soit typiquement 14 ns.

Le spectre de fluorescence est situé à des longueurs d'onde plus grandes (correspondant à des énergies plus basses) que le spectre d'absorption en raison de la perte d'énergie par la relaxation

vibrationnelle dans l'état excité. L'écart entre le maximum de la première bande d'absorption et le maximum de fluorescence est appelé déplacement de Stokes.

2.3.4.2. La phosphorescence

La phosphorescence conduit à l'émission spontanée radiative par relaxation des molécules depuis des états excités triplés vers l'état fondamental singulet. Ce type de transition radiative, normalement interdite par les règles de sélection à cause du changement de signe du spin électronique, est une émission moins intense que la fluorescence. Ce processus est favorisé lors de l'existence d'un fort couplage spin-orbite ou lorsque les écarts d'énergie entre les états électroniques singulet et triplet sont faibles, favorisant alors le transfert d'énergie par ISC. La phosphorescence se caractérise par des temps de relaxation beaucoup plus long que la fluorescence, soit typiquement entre 10⁻⁶ et 1s.

2.3.5. Cinétique du processus de fluorescence

2.3.5.1. Expression des durées de vie et du rendement quantique

Nous avons vu précédemment que les processus de relaxation d'une molécule vers son état fondamental peuvent se produire dans des échelles de temps très différentes. Les constantes de vitesse de désexcitation associées à ces processus sont dénotées comme ci-dessous (s⁻¹) :

 k_r^S : Constante de vitesse de désexcitation radiative $S_1 \rightarrow S_0$ avec émission de fluorescence k_{IC}^S : Constante de vitesse de conversion interne $S_1 \rightarrow S_0$ k_{ISC} : Constante de vitesse de croisement inter-système $S_1 \rightarrow T_1$

Il est commo de définir une constante de vitesse globale de désexcitation non radiative pour l'état S_1 :

$$k_{nr}^S = k_{IC}^S + k_{ISC} \tag{5}$$

Pour l'état métastable triplet T_1 , deux constantes de vitesse de désexcitation jouent un rôle important :

 k_r^T : Constante de vitesse de désexcitation radiative $T_1 \rightarrow S_0$ avec émission de phosphorescence. k_{nr}^T : Constante de vitesse de désexcitation non-radiative $T_1 \rightarrow S_0$ (croisement inter-système) Tous ces processus sont schématisés dans la Figure 22:



Figure 22: schéma de relaxation de deux états excités S_1 et T_1

Au temps t=0, une impulsion de lumière très courte (i.e. par rapport aux temps de relaxation moléculaire) excite un nombre de molécules donné dans l'état S_1 par absorption de photons. Ces molécules excitées vont ensuite se relaxer vers leur état fondamental par désexcitation radiative et non-radiative, ou encore évoluer vers l'état triplet T_1 par croisement inter-système. Si on appelle [M*] la concentration de molécules excitées dans l'état S_1 , cette concentration va évoluer avec le temps suivant la loi :

$$\frac{d[M^*]}{dt} = -(k_r^S + k_{nr}^S)[M^*]$$
(6)

L'intégration de cette équation permet alors de définir le temps de décroissance de l'état S_1 , au travers de la solution :

$$[M^*] = [M^*]_0 e^{(-t/\sigma_s)}$$
(7)

dans laquelle [M*]₀ est la concentration de molécules dans l'état S₁, à l'instant t=0.

La durée de vie de l'état S₁ est alors définie par :

$$\tau_s = \frac{1}{k_r^s + k_{nr}^s} \tag{8}$$

On voit qu'elle contient une composante radiative reliée au coefficient d'Einstein d'émission spontanée et une composante non-radiative.

L'intensité de fluorescence, I_F , est définie par le nombre de photons émis par unité de temps et par unité de volume de la solution (mol.L⁻¹.s⁻¹). A chaque instant t, cette intensité est proportionnelle à la concentration instantanée de molécules excitées [M*] et à la constante de vitesse de décroissance radiative k_r^S :

$$I_F = k_r^s[M^*] = k_r^s[M^*]_0 e^{(-t/\sigma_s)}$$
⁽⁹⁾

On voit que l'intensité de fluorescence décroît avec la durée de vie τ_s .

Lorsque la seule voie de désexcitation de l'état S_1 vers l'état S_0 est la fluorescence, on peut alors définir une durée de vie radiative τ_r , donnée par :

$$\tau_r = \frac{1}{k_r^S} \tag{10}$$

La fraction de molécules qui est dans l'état T_1 suit alors une loi de décroissance similaire qui permet de définir de la même façon la durée de vie de l'état triplet T_1 :

$$\tau_T = \frac{1}{k_r^T + k_{nr}^T} \tag{11}$$

Pour exemple, les ordres de grandeurs pour les molécules organiques de ces durées de vies sont:

- τ_s varie typiquement de 10^{-11} s à 10^{-7} s
- τ_T varie typiquement de 10⁻⁶ s à quelques secondes.

2.3.5.2. Rendement quantique de fluorescence

Le rendement quantique de fluorescence est la fraction de molécules excitées dans S_1 qui retombe dans S_0 par émission de fluorescence :

$$\phi_F = \frac{k_r^S}{k_r^S + k_{nr}^S} = k_r^S \tau_S = \frac{\tau_S}{\tau_r}$$
(12)

Le Tableau 13 donne des exemples de durées de vie et de rendements quantiques pour quelques molécules aromatiques. Lorsqu'un composé aromatique présente un rendement quantique de fluorescence élevé, il est plus facile de l'observer ou encore de l'utiliser comme un traceur fluorescent.

Hydrocarbure	ϕ_F	$\tau_{s(ns)}$
Benzène	0,04	31
Naphtalène	0,21	2,7
Anthracène	0,27	5,1
Pyrène	0,65	410
Phenanthrène	0,13	0,6

Tableau 13: Durée de vie de quelques hydrocarbures aromatiques dilués dans l'éthanol, à 293K

2.3.5.3. Influence du quenching collisionnel sur le rendement de fluorescence

Lorsque le quenching par l'O₂ ne peut être évité, un terme supplémentaire doit être inclus dans l'équation du rendement quantique de fluorescence. Il est exprimé par le nombre de densité des espèces impliquées dans la collision, n_q , multiplié par le coefficient de quenching k_q , ce qui amène à l'équation suivante :

$$\phi_F = \frac{k_r^S}{k_r^S + k_{nr}^S + k_q \cdot n_q}$$
(13)

La variation de l'intensité du signal de fluorescence en fonction de la concentration de partenaire de collision est alors donnée par l'équation suivante :

$$\frac{I_F^0}{I_F} = \frac{k_r}{k_{tot}} \frac{k_{tot} + k_q n_q}{k_r} = 1 + \frac{k_q}{k_r} n_q \tag{14}$$

avec $k_{tot} = k_r^S + k_{nr}^S$, et I_F^0 , l'intensité de fluorescence en absence de quenching.

Lorsque les mesures sont réalisées en faisant varier la concentration de partenaire de collision, tout en fixant les autres conditions expérimentales (T, P), cette équation peut servir à évaluer le rapport k_g/k_{tot} , défini comme étant le coefficient de Stern-Volmer.

$$k_{SV} = k_q / k_{tot} = k_q . \tau_S \tag{15}$$

Ce coefficient permet alors de quantifier le quenching par voie expérimentale. Il est important de noter que k_{SV} est dépendant de la température, ce qui sera évoqué dans le chapitre 4.

2.3.6. Expression du signal de fluorescence

Le signal de fluorescence d'une molécule organique en phase vapeur peut donc être représenté en intégrant temporellement les différentes grandeurs photophysiques intervenant dans son évolution temporelle. Ainsi, le signal de fluorescence S_f résultant de cette intégration s'exprime comme :

$$S_{f} = \left(\frac{E}{hc/\lambda}\right) \eta_{opt} V_{c}\left(\frac{\chi_{f}P}{kT}\right) \sigma(\lambda, T) \Phi(\lambda, T, P, \chi_{f}, \chi_{coll})$$
(16)

Dans cette expression,

- S_f représente le signal de fluorescence exprimé en nombre de photons collectés,
- E est l'énergie du rayonnement lumineux par unité de surface (J.cm⁻²),
- hc/ λ est l'énergie d'un photon (J) pour une longueur d'onde d'excitation λ ,
- η_{opt} est le rendement optique de la chaîne de détection,
- V_c est le volume imagé par le détecteur (cm³),
- σ est la section efficace d'absorption (cm²),
- Φ est le rendement de fluorescence,
- $\chi_{\rm f}$ est la fraction molaire du traceur fluorescent,
- χ_{coll} sont les fractions molaires des partenaires de collision.

L'expression de la fluorescence ainsi obtenue caractérise les effets des facteurs thermodynamiques que sont la température, la pression, la fraction molaire du traceur fluorescent et la composition chimique du milieu analysé. Une interprétation directe des signaux de fluorescence en termes de concentration moléculaire et de température peut alors être réalisée en utilisant différentes stratégies de mesure réduisant ou amplifiant les sensibilités des propriétés photophysiques du traceur fluorescent avec ces mêmes paramètres. Les principes de ces stratégies de mesure sont maintenant présentés.

2.3.7. Dosage des carburants par fluorescence induite par laser

Le dosage optique des carburants usuels utilisés en automobile ou en aéronautique est rendu complexe par leur composition chimique qui, généralement, est un mélange de nombreuses molécules organiques. L'interprétation du signal de fluorescence de ces produits demande alors une identification préalable des espèces fluorescentes et de leurs propriétés photophysiques qui sont usuellement dépendantes de la température, de la pression et de la composition chimique du milieu dans lequel les traceurs fluorescents sont contenus.

Cette approche expérimentale, bien que séduisante, n'est malheureusement pas possible à appliquer pour bien des carburants car la fluorescence émise par le carburant est le plus souvent la résultante des émissions de fluorescence d'un grand nombre de molécules se chevauchant entre-elles. Un discernement des bandes de fluorescence de chaque molécule ou de chaque famille de molécules devient vite impossible et empêche ainsi toute quantification de cette fluorescence. Seuls quelques carburants échappent à cette règle comme le souligneront les résultats présentés dans le paragraphe 4.2.2. Un contournement de cette limitation consiste en une utilisation de carburants de substitution dopés en traceur fluorescents.

2.3.7.1. Carburants de substitution dopés avec des traceurs fluorescents

Le carburant de substitution a pour vocation de reproduire les propriétés thermodynamiques du carburant usuel tout en réduisant le nombre de molécules dans sa composition. Ce carburant de substitution est généralement pur (mono-composant) ou constitué d'un mélange de quelques molécules optiquement transparentes, sélectionnées le plus souvent dans le groupe des alcanes (dodécane ou iso-octane). La stratégie de mesure utilisée pour doser le carburant de substitution par fluorescence induite par laser consiste alors à le doper avec un marqueur fluorescent aux propriétés photophysiques bien connues. Avec une telle configuration, l'interprétation du signal de fluorescence est rendue aisée et permet de définir des stratégies de mesures de concentration du carburant et/ou de température. Cette approche expérimentale du dopage du carburant avec un traceur fluorescent s'est imposée d'elle-même et a fait le sujet de nombreuses applications sur diverses situations expérimentales, tant fondamentales que d'intérêt industriel comme le souligne le Tableau 14.

Traceur	Carburant	Exc	Application	Référence
Acétaldéhyde	Mélange propane /air dans des chambres de combustion internes	308 nm	Mesure dans un moteur à combustion interne.	[Arnold 1990a]
Acétaldéhyde	Pur ou ajouté à des carburants de type méthane ou propane	308 nm	Mesure de la fraction de carburant dans des flammes laminaires et turbulentes de méthane ensemencées avec de l'acétaldéhyde	[Tait 1992]
Acétone	5 % dans de l'iso- octane	266 nm	Processus de mélange d'air et de carburant dans le moteur à injection directe	[Sercey 2005]
Acétone	Inférieur à 1 % dans H ₂	266 nm	Moteur de recherche à un seul cylindre actionné avec de l'hydrogène	[Salazar 2009]
Biacetyl	2 vol.% dans de l'iso-octane	355 nm	Visualisation de la distribution d'essence dans un conduit d'injection d'un moteur à combustion interne	[Baritaud 1992]

Traceur	Carburant	Exc	Application	Référence
Biacetyl	10 vol.% dans de iso-octane	355 nm	Mesures haute cadence de la concentration en carburant dans des conditions variables en pression et température	[Smith 2007]
2-butanone	Carburant de substitution	308 nm	Mesure du rapport carburant/air dans les phases d'admission et de compression d'un moteur à combustion interne transparent	[Lawrenz 1992]
3-pentanone	6 % dans de l'iso- octane	308 nm	Distribution de carburant et analyse de la combustion dans un moteur quatre cylindres 16 soupapes Otto	[Arnold 1993]
3-pentanone	25 % dans de l'iso- octane	308 nm	Distribution de la concentration de carburant dans un moteur à combustion interne en fonction de l'angle vilebrequin dans les phases d'admission et de compression	[Berckmüller 1994]
3-pentanone	2 % dans de l'iso- octane	248 nm	Image de la distribution de carburant dans un moteur à combustion interne	[Neij 1994] [Johansson 1995]
3-pentanone	20 % dans de l'iso- octane	266 nm	Quantification de l'inhomogénéité de la distribution de carburant dans un moteur HCCI	[Herold 2007]
3-pentanone	20 % dans de l'iso- octane	266 nm	Distribution de carburant 2D dans un moteur à injection directe	[Yan 2007]
Diméthyl- aniline (DMA)	0,2 % dans de l'iso-octane	248 nm	Distribution d'un mélange de carburants dans un moteur à combustion interne	[Hishinuma 1996]

Tableau 14: Traceurs fluorescents utilisés pour doser les carburants de substitution
Les travaux présentés dans ce tableau soulignent la nécessité d'adapter les propriétés thermodynamiques du traceur fluorescent au carburant de substitution étudié et de connaître précisément les propriétés optiques d'un grand nombre de traceurs fluorescents. Comme l'indique le Tableau 14, les traceurs fluorescents utilisés sont encore limités en nombre et appartiennent usuellement à la famille des cétones, présentant des propriétés photophysiques attractives pour la mesure par LIF, mais aux propriétés thermodynamiques peu adaptées aux carburants commerciaux comme le kérosène et le Diesel. En effet, ces produits possèdent des températures d'ébullition faibles correspondantes à celles de carburants très volatils tels que les carburants de substitution évoqués précédemment. Une utilisation de ces marqueurs fluorescents à l'étude de l'évaporation de carburants moins volatils devient impossible car les mesures par fluorescence ne permettent pas de retracer la réalité expérimentale. Il devient alors nécessaire d'identifier et de qualifier des nouveaux traceurs fluorescents possédant des températures d'ébullition plus élevées et donc des propriétés d'évaporation plus adaptées à celles des carburants commerciaux. Ces traceurs appartiennent au groupe des aromatiques réputés comme étant des molécules fluorescentes possédant des rendements de fluorescence importants. Typiquement, les rendements de fluorescence sont 10³ fois plus importants que ceux des cétones (exemple de l'acétone, $\Phi_f=0,002$). On peut citer pour exemple le toluène ($\Phi_f=0,17$), le naphtalène $(\Phi_f=0,21)$, l'anthracène $(\Phi_f=0,27)$ ou le pyrène $(\Phi_f=0,65)$. De plus, ces molécules rentrent le plus souvent dans la composition des carburants commerciaux ce qui théoriquement, permet de les utiliser sans avoir recours à des traceurs chimiques injectés dans le carburant. Les molécules mono-aromatiques tels que le benzène, le toluène, le xylène, le 1-2-4 tryméthylbenzène... sont des composants des essences alors que les di-aromatiques comme le naphtalène rentrent également dans les compositions chimiques des Diesels et du kérosène. Jusqu'à présent, les aromatiques les plus utilisés comme traceurs fluorescents sont le toluène [Koban 2004; Devillers 2009], le 1-2-4 tryméthylbenzène [Orain 2010] et le naphtalène [Orain 2011] [Kaiser 2005].

Utiliser ces traceurs chimiques pour obtenir la concentration du carburant et/ou la température demande donc des stratégies de mesure permettant une exploitation des propriétés photophysiques de ces molécules. Reprenant l'expression générale de la fluorescence (16), il est observé que le signal de fluorescence dépend de plusieurs paramètres spectroscopiques euxmêmes dépendants des conditions thermodynamiques du milieu (T, P, χ i). Une analyse directe d'un signal de fluorescence ne peut alors être utilisée pour mesurer la concentration et la température. Plusieurs stratégies de mesure ont donc été développées pour contourner cette contrainte. Elles sont le plus souvent basées sur une analyse ratiométrique de plusieurs signaux de fluorescence acquis simultanément.

(a) LIF à une couleur sur un traceur fluorescent

Cette technique repose sur l'excitation d'un traceur fluorescent par une seule source laser. Dans ce cas, la longueur d'onde d'excitation est sélectionnée de manière à minimiser l'évolution du

signal de fluorescence avec la température, c'est-à-dire rendre le produit $\sigma.\phi$, contenu dans l'expression générale de la fluorescence (16), indépendant de la température. Par ce moyen, il devient alors possible de relier le signal de fluorescence à la concentration du traceur fluorescent. Cette minimisation repose sur une connaissance préalable des évolutions des signaux de fluorescence avec la température, mais également avec la longueur d'onde d'excitation afin de sélectionner correctement la longueur d'onde adéquate. Une fois le signal de fluorescence collecté par le système de détection, un étalonnage de ce signal dans des conditions thermodynamiques connues permet alors de mesurer la concentration du dopant. L'emploi de cette technique de mesure est aisé car il suffit de disposer d'une seule source laser et d'un seul système de détection. **[Grisch 2002]** a notamment utilisé cette approche sur des molécules comme l'acétone dans des écoulements de combustion supersoniques pour quantifier la distribution de concentration du carburant lors d'une combustion à Mach 2.

Une seconde approche expérimentale consiste à exciter le traceur moléculaire par une seule longueur d'onde d'excitation choisie cette fois-ci pour obtenir une sensibilité accrue de la fluorescence avec la température. L'exploitation du signal de fluorescence est réalisée au moyen de deux voies de détection différentes. Par ce procédé, il est possible d'acquérir simultanément les signaux de fluorescence sur deux régions spectrales distinctes en utilisant deux caméras munies de filtres optiques appropriés. Une analyse ratiométrique des signaux de fluorescence permet alors de déduire la température à la condition, bien évidemment de connaître les évolutions des signaux de fluorescence avec la température. Plusieurs travaux font état des possibilités de cette approche expérimentale. Ainsi, [Koban 2004] discute de l'utilisation du toluène excité à 266 ou 248 nm, mélangé dans un écoulement d'azote, la fluorescence étant collectée sur deux bandes spectrales distinctes au moyen de filtres optiques Schott. Pour une excitation à 266 nm, le rapport des deux signaux de fluorescence montre une évolution unique avec la température. La précision de la mesure obtenue sur la température est comparable à celle obtenue avec celle observée avec la LIF à deux couleurs sur des cétones (voir section suivante). Cette approche expérimentale a été appliquée par [Luong 2008] pour réaliser des mesures de température dans un moteur à combustion interne. Une précision de mesure de l'ordre de 30 K est alors obtenue pendant la phase de compression des gaz frais. [Devillers 2009] et [Tea 2010] ont appliqué cette même technique sur le toluène, à la mesure de température lors de l'évaporation d'un spray dans une bombe haute-pression / haute-température permettant de reproduire les conditions thermodynamiques d'une phase d'injection de carburant dans une chambre de combustion de moteur Diesel. Une précision de température de l'ordre de 20 K est ainsi observée pour un domaine de température inférieure à 700 K. [Kaiser 2005] a utilisé le naphtalène excité à 266 nm comme traceur du Diesel alimentant un brûleur en vue de mesurer la température et la richesse.

(b) LIF à deux couleurs sur un traceur fluorescent

Dans ce cas, l'acquisition des signaux de fluorescence est réalisée par une technique de fluorescence induite par laser à deux couleurs. Cette technique de mesure requiert l'utilisation de deux sources lasers et de deux systèmes de détection, le plus souvent des caméras ICCD dans le cas où la technique d'imagerie de fluorescence est requise. Les longueurs d'onde d'excitation sont accordées sur deux transitions d'absorption de la molécule choisies spécifiquement pour leurs dépendances en température différentes. Le protocole expérimental consiste alors à décaler temporellement les impulsions des deux sources lasers (~100 ns) de manière à séparer les deux signaux de fluorescence dans le temps et ainsi permettre leur détection sur deux caméras. Le rapport des signaux de fluorescence permet alors de mesurer la température à la condition que les évolutions des signaux de fluorescence avec la température soient connues au préalable. Un étalonnage en absolu des signaux de fluorescence permet ensuite de remonter à la concentration du traceur dans l'écoulement. En appliquant cette technique sur du 3-pentanone, [Einecke 2000] a par exemple réalisé des mesures de champs de concentration et de température dans la zone de mélange carburant/air. Cette méthode, également utilisée par [Grisch 2001] sur l'acétone utilise la dépendance en température des spectres d'absorption et d'émission. Deux longueurs d'ondes d'excitation permettant d'acquérir des signaux de fluorescence se comportant différemment avec la température, il est alors possible d'obtenir les paramètres concentration et température à partir de l'analyse des deux signaux enregistrés simultanément. Cette méthode de mesure est généralement utilisée avec des combustibles de substitution et non pas avec des carburants réels, multi-composant (essence ou Diesel). [Einecke 2000], par exemple, réalise cette mesure sur un mélange modèle à base d'iso-octane et de 3-pentanone. Cette configuration d'étude est couramment utilisée dans l'étude des moteurs à combustion interne, car plus facile à sonder qu'un carburant réel.

(c) LIF à deux traceurs fluorescents

On trouve également dans la littérature, plusieurs cas d'utilisation de mélanges de traceurs fluorescents. Le principe de cette approche expérimentale consiste le plus souvent à exciter les traceurs (généralement deux) avec une seule longueur d'onde d'excitation et à collecter les signaux de fluorescence sur deux systèmes de détection. Les traceurs fluorescents sont alors sélectionnés en fonction de leurs propriétés photophysiques évoluant différemment avec les conditions thermodynamiques rencontrées dans l'écoulement et dans leur capacité à reproduire des propriétés d'évaporation similaires au carburant étudié. Ainsi, **[Donghee 2002]** utilise deux traceurs moléculaires possédant des lois de pression de vapeur saturante différentes de celle du carburant employé, à savoir l'iso-octane. L'un des traceurs est choisi de manière à se vaporiser plus rapidement que l'iso-octane, alors que l'autre est sélectionné pour s'évaporer plus lentement. De ce fait, la vaporisation moyenne des deux traceurs est supposée être proche de celle de l'iso-octane.

L'utilisation d'un mélange de traceurs fluorescents peut aussi avoir d'autres fonctionnalités, comme la mesure simultanée de la concentration d'oxygène et de carburant. En effet **[Koban 2001; Frieden 2002]** ont utilisé un mélange toluène/3-pentanone dans ce but. La fluorescence des aromatiques étant très sensible à la présence d'oxygène et celle des cétones beaucoup moins, il est alors possible, en théorie, de mesurer en même temps ces deux informations. **[Grisch 2009]** quant à lui, utilise simultanément les fluorescences de deux traceurs (naphtalène et 1-2-4-triméthylbenzène) présents naturellement dans la composition chimique du kérosène afin de mesurer la température et la richesse en oxygène, l'évolution du signal de fluorescence de ces composés évoluant différemment en fonction de ces paramètres.

(d) Fluorescence exciplexe induite par laser (LIEF)

Lorsque la fluorescence du carburant ou du traceur est utilisée pour visualiser la phase liquide ainsi que la phase vapeur du carburant, il est souvent difficile de séparer spectralement les signaux de fluorescence des deux phases, ceux-ci étant localisés dans la même zone spectrale. Une technique de mesure proposée par **[Melton 1983]** a été mise au point pour outrepasser cette difficulté. Cette approche expérimentale est communément appelée LIEF pour Laser-Induced Exciplex Fluorescence. Le principe de cette méthode repose sur l'utilisation de la fluorescence de molécules dites exciplexes, c'est-à-dire des molécules formant un complexe en phase liquide. Ainsi, une molécule fluorescente excitée M*, réagissant avec une autre molécule G, forme une seconde espèce fluorescente (M-G)* située dans un état excité autre que l'état fondamental.

$M^*+G \rightarrow (M-G)^*$

La nouvelle espèce (M-G*) est appelée complexe dans l'état excité ou exciplexe (pour excited state complex). Le premier état excité de ce complexe ayant une énergie plus faible que celui de la molécule simple (monomère), la fluorescence de ce complexe va se situer vers de plus grandes longueurs d'onde que celle de la molécule pure que l'on va trouver dans la phase gazeuse. La réaction entre M* et G pour former ce complexe est réversible et dans certains cas, il est possible d'ajuster la concentration de G de sorte que l'exciplexe (M-G)* soit la molécule émettrice dominante dans la phase liquide et M* soit dominante dans la phase vapeur. Lorsque les pics de fluorescence de M* et (M-G)* sont suffisamment distincts, il devient possible d'utiliser ces deux espèces moléculaires comme marqueurs respectifs de la phase vapeur et liquide. Si M co-évapore avec le carburant, l'émission de fluorescence produite par ces traceurs, et isolée spectralement au moyen de filtres optiques adéquats, peut être reliée à la quantité de carburant présent dans chaque phase. En absence de quenching, l'intensité de la fluorescence est alors directement proportionnelle à la concentration de signaux de fluorescence.

Cette quantification de la fluorescence exciplexe est cependant fortement limitée dans son utilisation par plusieurs facteurs restrictifs. Premièrement, la formation de l'espèce exciplexe varie avec la température, ce qui signifie que des températures élevées dans le milieu analysé entraîneront une considérable réduction du nombre de complexes formés, et donc une forte diminution du signal de fluorescence. Autre problème, celui du quenching du signal de fluorescence par l'oxygène moléculaire lorsque les expériences sont réalisées dans l'air. La fluorescence provenant de la phase vapeur du monomère va être atténuée significativement par l'oxygène contenu dans l'air alors que celle de la phase liquide sera insensible à ce quenching (sous l'hypothèse que l'oxygène contenu dans la phase liquide du carburant soit supprimé avant toute expérience). Pour s'affranchir de ces complications, les mesures doivent être réalisées sous atmosphère d'azote ce qui empêche toute analyse des effets d'évaporation dans des conditions réelles d'injection de carburant dans les chambres de combustion. En outre, il est souvent difficile de sélectionner des traceurs fluorescents adéquats autant sur le plan thermodynamique (similarité des propriétés d'évaporation avec celles du carburant) que sur le plan de la formation du complexe. Parmi les systèmes exiplexes utilisés, le système exciplexe proposé par Melton est le plus couramment répandu. Il se constitue de 15 % de naphtalène et 1% de TMPD (N,N,N',N'tétraméthyl-p-phénylène-diamine) dilué dans de l'hexadécane. L'excitation est réalisée à 313 nm et les pics de fluorescence en phase vapeur et en phase liquide sont respectivement localisés à 380 et 470 nm. Ce système possède l'avantage d'avoir des propriétés spectrales bien connues et d'avoir des propriétés thermodynamiques proches de l'iso-octane. C'est ce système qui est utilisé par exemple par [Kim 2002] pour des études d'injecteurs et [Fujimoto 2002] pour des études in situ dans un moteur diesel. D'autres groupes de recherche ont utilisé le couple TMPD/naphthalène avec d'autres carburants (alcanes) et pour d'autres longueurs d'onde d'excitation. Plus récemment, d'autres couples d'exciplexes ont été proposés dans la littérature comme ceux recensés ci-dessous

- Dimethyllaniline (DMA)/naphthalène
- DMA/triméthylnaphthalène (TMN)
- Fluorobenzène (FB)/Diéthylméthylamine (DEMA)
- Triéthylamine (TEA)/benzène
- TEA/FB

Tous ces couples sont censés posséder des propriétés d'évaporation similaires au carburant utilisé (point d'ébullition...) [Fansler 2009].

2.3.7.2. Fluorescence des carburants commerciaux

Comme mentionné au préalable, l'interprétation des signaux de fluorescence d'un carburant commercial multi-composant est rendue difficile en raison du manque de connaissance des propriétés photophysiques des différents composants fluorescents. Quelques groupes de recherche ont néanmoins tenté de contourner cette limitation en analysant directement la fluorescence globale du carburant sans chercher à identifier l'origine de cette fluorescence. Sauf exception, ceci aboutit à des résultats très qualitatifs et difficilement exploitables.

Essence et Diesel

Peu de références bibliographiques rendent compte de l'utilisation directe de la fluorescence de l'essence et du Diesel pour la mesure de concentration de carburant.

Pour l'essence, un exemple d'application montrant la faiblesse de l'approche de la méthodologie est rapporté par **[Fansler 1995]**. Ce travail a consisté a enregistré des images de fluorescence d'essence commerciale dans un moteur stratifié à injection directe dans le but de mesurer des distributions de carburant en phase vapeur et en phase liquide. Ne connaissant pas les effets de la température et de la pression sur la fluorescence du carburant car ne disposant pas de la composition des traceurs fluorescents responsables de cette fluorescence, cette étude s'est uniquement limitée à la visualisation de la distribution de carburant dans la chambre de combustion et par voie de conséquence

Pour le carburant diesel, la mesure par LIF a été seulement rapportée pour la phase liquide. [Arnold 1990b] a démontré la faisabilité de l'utilisation un diagnostic LIF - 2D sur un spray Diesel injecté dans un moteur Diesel transparent de Volkswagen. Les signaux de fluorescence acquis sur la carburant liquide après excitation du carburant par un laser excimère XeCl ont permis d'enregistrer des images instantanées de distribution de gouttes de Diesel. [Pastor 2002] a démontré la possibilité de mesurer par PLIF la concentration de gouttes de carburant dans des conditions isothermes (i.e. indépendante de la température). Le carburant Diesel commercial a été excité à la longueur d'onde de 355 nm. Un soin tout particulier a été pris pour mettre au point les procédures d'étalonnage permettant de relier le signal de fluorescence à la taille de la goutte. La concentration en carburant est déduite du signal de fluorescence délivré par chaque goutte de carburant.

Kérosène

Depuis plusieurs années, plusieurs publications émanant de la NASA Glenn Research Center ont reporté la possibilité d'utiliser la fluorescence du kérosène sur des turbines à gaz. **[Hicks 1997]** a notamment étudié le cône de vaporisation d'un injecteur dans des conditions proches de celles des foyers aéronautiques (866 K, 20 bar), pour deux types de kérosène, le Jet A et le JP 5. Dans son approche expérimentale, la fluorescence du carburant est considérée comme une interférence inexploitable en raison du manque de connaissances spectroscopiques de ces carburants. Suite à cette étude, **[Locke 1999]** a utilisé la fluorescence du carburant pour déterminer qualitativement

la richesse locale pour plusieurs injecteurs. Enfin, **[Hicks 2000]** a réalisé des mesures couplées de fluorescence de carburant et de OH, ainsi que de chimiluminescence de C_2 , pour des températures allant jusqu'à 790 K et des pressions atteignant 42 bar. A la lumière de ces travaux et aux aveux propres des auteurs, tous ces travaux n'ont fourni que des données qualitatives propres aux injecteurs utilisés et donc difficilement exploitables.

D'autres mesures provenant de la division de la physique de la combustion de l'université de Lund ont été réalisées pour caractériser les processus d'évaporation des carburants aéronautiques. Citons [Löfström 1996] qui a effectué une première analyse de la fluorescence de la vapeur de kérosène Jet A après excitation à 266 nm dans un domaine de température compris entre 300 -900 K. Le but de cette étude a consisté à mesurer de l'évolution du spectre du kérosène en fonction de la température sans s'attacher à identifier les espèces responsables de cette fluorescence. L'une des conclusions positives de cette étude réside dans l'analyse spectrale du signal de fluorescence qui dénote l'existence de deux structures spectrales distinctes évoluant avec la température. Une excitation du kérosène à 355 nm a également été tentée sans succès, en raison de la faible absorption probable de ce produit à cette longueur d'onde et d'une difficulté à séparer la fluorescence de la diffusion résonnante. L'influence du quenching de l'oxygène de l'air sur cette réponse spectrale a également été observée. Cette étude fait ressortir que le spectre de fluorescence est très sensible à la présence de l'oxygène de l'air et que son profil spectral se déforme avec la teneur en oxygène. L'application de cette approche expérimentale sur un moteur Volvo Aero Corporation a en outre permis d'entreprendre des visualisations du cône d'évaporation du carburant pour deux types d'injecteurs, sans toutefois obtenir des mesures quantitatives sur les paramètres physiques environnant le cône de vaporisation comme la concentration, la température, ...

Plus récemment, le laboratoire de recherche en combustion du Paul Scherrer Institute a réalisé des études portant sur les effets des mélanges carburant/air pour des carburants commerciaux lourds (répertoriées par les lettres A, B et C) sur la combustion obtenu dans un brûleur de turbine à gaz. **[Arnold 2000]** a mis ainsi en place une méthode de diagnostic optique par LIF et par diffusion de Mie sur ces carburants. La température du mélange carburant/air varie entre 450 et 486 °C, pour une pression de 1 bar. La richesse du mélange étudié est comprise entre 0,25 et 0,5 (rapport aux proportions stœchiométriques). Les conclusions de cette étude indiquent la possibilité de mesurer la concentration de la phase vapeur de carburant avec une marge d'erreur de 25% lorsque la vaporisation est totale, c'est à dire lorsque la phase liquide a complètement disparu. Cette marge d'erreur provient de la faible influence de la température sur l'évolution des signaux de fluorescence (~ 10%) pour les conditions de température de leur système d'essai (450 - 486 °C). La limitation d'utilisation de cette approche expérimentale réside dans l'existence de conditions de températures plus élevées dans un foyer de combustion réel qui ne permettent pas de présumer d'une indépendance de la température sur les signaux de fluorescence. Précisons également que les carburants utilisés dans ces expériences étant répertoriés par les dénominations

A, B et C, une exploitation réelle de ces résultats semble impossible pour appliquer cette technique à des carburants commerciaux susceptibles d'être utilisés en aéronautique.

Un travail plus récent a consisté à identifier les molécules responsables des deux bandes de fluorescence observées sur la fluorescence du kérosène. Au travers de mesures réalisées dans une cuve d'analyse haute-pression haute-température, **[Baranger 2005a] [Baranger 2005b]** a ainsi pu démontrer que les molécules responsables de la fluorescence du kérosène était des aromatiques, notamment le 1-2-4 –triméthylbenzène et divers dérivés du naphtalène. Une analyse détaillée des propriétés photophysiques de ces produits et de celles du kérosène (enregistrées séparément sur les deux bandes spectrales) montre en effet une très forte similarité. Des dépendances de la fluorescence des deux bandes de fluorescence du kérosènesont observées, avec la température, la pression et le quenching de l'oxygène moléculaire similaires à celles du 1-2-4–tryméthylbenzène et du mélange de plusieurs dérivées du naphtalène.

Il est démontré que ces deux bandes de fluorescence présentent chacune des évolutions très différentes avec la température, pression et quenching de O2. Ces résultats ont été mis à profit pour mettre au point une stratégie de mesure consistant à exciter les molécules fluorescentes du kérosène par une seule excitation à 266 nm et pour collecter les signaux de fluorescence émis par les deux bandes spectrales sur deux caméras ICCD munies de filtres optiques adaptés. L'analyse conjointe des deux signaux de fluorescence, assortie de la connaissance des évolutions de la fluorescence émise par les deux bandes spectrales du kérosène avec la température, la pression et le quenching de l'oxygène moléculaire à permis la mesure de la concentration du kérosène en phase vapeur [Rossow 2011]. Une application de cette approche expérimentale a été réalisée sur une chambre de combustion munie d'un nouveau système d'injection multi-point aéronautique. Des mesures de concentration du kérosène en phase vapeur ont ainsi été obtenues et corrélées avec des mesures de PLIF sur le radical OH permettant de caractériser la structure de flamme. Les mesures ont été réalisées dans le domaine de pression 4 – 22 bar ce qui a permis d'analyser le fonctionnement de l'injecteur en situation réelle d'utilisation. Les résultats acquis au cours de ces expériences démontrent avec succès la validité de la stratégie consistant à utiliser conjointement la fluorescence de plusieurs traceurs fluorescents pour mesurer la concentration de kérosène [Orain 2009].

Conclusion

A la lumière des différentes techniques expérimentales détaillées précédemment, la méthodologie consistant à utiliser plusieurs traceurs fluorescents pour doser les carburants multi-composants comme le Jet A1, le BTL et le Diesel peut être une solution attractive. L'utilisation de plusieurs traceurs fluorescents doit en outre, permettre de sonder simultanément les coupes légères et les coupes lourdes de ces carburants (notamment dans le cas du Diesel où la courbe de distillation est étendue sur un large domaine de température). Une mise en place de cette approche expérimentale nécessite de connaître les dépendances de la fluorescence des carburants utilisés mais également celles des traceurs fluorescents sélectionnés avec la température, la pression, la composition du mélange et la longueur d'onde d'excitation. Il est donc nécessaire d'explorer, avant tout développement de stratégies de mesures de dosage de carburant, les propriétés photophysiques de ces produits dans un environnement où température, pression et composition chimique sont parfaitement contrôlées.

Chapitre 3 : Montage expérimental

L'étude de la fluorescence des molécules aromatiques dans les conditions réelles de fonctionnement des moteurs, aéronautiques ou terrestres, doit évidemment prendre en compte l'effet de la température, de la pression, et du rapport air/carburant sur les signaux de fluorescence. La moindre variation d'une de ces grandeurs physiques peut avoir une très forte influence sur les intensités mesurées. Il est donc crucial d'appréhender convenablement les variations du signal de fluorescence de ces molécules en fonction de ces différents paramètres. L'étude spectroscopique menée ici, a été effectuée dans ce but. Pour ce faire, un montage expérimental (Figure 23) a été mis au point autour d'un élément central, la cellule haute température / haute pression, permettant de retrouver dans l'enceinte du laboratoire, les conditions thermodynamiques de fonctionnement des moteurs.



Figure 23: Montage expérimental pour mesures spectroscopiques haute température et haute pression

Les prochains paragraphes décrivent l'ensemble du montage, les conditions de fonctionnement des différents éléments, et présentent la reproductibilité et la précision des mesures effectuées.

3.1. Cellule Haute Température / Haute Pression

La cellule d'essai HT/HP décrite sur la Figure 24 est fabriquée en acier inoxydable. Elle permet de caractériser le signal de fluorescence des traceurs en phase vapeur, dans des conditions expérimentales pouvant varier entre 300 et 900 K pour la température, et entre 1 et 30 bar, pour la pression. Ces dimensions externes sont 190 x 145 x 120 mm, l'épaisseur des parois atteint 15 mm et son volume est de 230 cm³.



Figure 24: Cellule d'essai haute température / haute pression, à flux continu

3.1.1. Vaporisation et conditionnement du traceur fluorescent

Le traceur fluorescent doit, dans certain cas, être dilué dans un alcane non fluorescent (et non absorbant). Tout d'abord, certains produits aromatiques utilisés dans cette étude sont onéreux. La dilution permet donc de diminuer les coûts d'utilisation. D'autres traceurs moléculaires se présentent sous forme cristalline dans les conditions normales de température et de pression. Il est donc plus simple (et moins dangereux) de les dissoudre dans un liquide (dans du n-undécane par exemple) que de chauffer les réservoirs de façon continue pour les sublimer. Il est également intéressant de reproduire les concentrations de produits identiques à celles trouvées pour les

carburants étudiés, pour pouvoir effectuer la comparaison des signaux de fluorescence enregistrés de façon précise.

Pour chaque mesure, la concentration de traceur sous forme vapeur qui est introduite dans la cellule d'essai est régulée grâce à un « Controlled Evaporator and Mixer » (CEM modèle W-202, Bronkhorst). Cet appareil régit les proportions du mélange carburant (ou traceur) vapeur / gaz porteur (N_2) et permet un contrôle très précis des différentes concentrations. Le principe de fonctionnement du CEM repose sur les pressions de vapeurs saturantes des produits liquides que l'on cherche à vaporiser : le liquide est nébulisé en fines gouttelettes dans le gaz porteur à l'entrée du CEM. Une évaporation constante et continue ainsi que le mélange des deux éléments sont assurés par leur passage dans un capillaire chauffé à une température variable (jusqu'à 220°C). Il est important de noter qu'il est indispensable de chauffer les différents conduits jusqu'à la cuve pour éviter une recondensation du liquide.

Le gaz est injecté grâce à un régulateur de débit massique (Mass Flow Controller, MFC, modèle L201-C, Bronkhorst) et le flux de liquide par un débitmètre liquide (Liquid Flow Meter, LFM modèle L1-F, Bronkhorst) qui pilote le pointeau d'admission du CEM. Ces appareils sont reliés à un ordinateur. Un logiciel de commande relié à Labview, permet de corriger instantanément les débits en fonction des valeurs lues par le LFM et des valeurs de consignes fixées. La précision de ces consignes est discutée dans le paragraphe suivant.

Il est possible d'injecter de l'air dans la cellule dans des proportions variant de 0 à 16,7% du gaz porteur, en effectuant un mélange avec de l'air industriel, en sortie du CEM. Ce mélange a lieu le plus près possible de l'entrée de la cellule de façon à ne pas risquer une oxydation ou une pyrolyse du traceur. En effet, cela minimise le temps de contact avec l'oxygène et diminue donc le risque de dégradation du produit étudié.

3.1.2. Contrôle des débits

Les domaines de débit possibles sont respectivement 0,2 à 10 ln/min (ln: litre normal) pour le débit de gaz (basé sur l'azote) et 0,2 à 10 g/h pour le débit liquide (basé sur l'acétone). Les appareils Bronkhorst sont également fournis avec leur manuel, spécifiant entre autres, les pourcentages d'erreur. La Figure 25 illustre l'évolution de la précision en fonction de la valeur de consigne.

L'erreur du débit liquide est de 1% de la pleine échelle (10 g/h) et celle du débit gazeux de 0,2% de la pleine échelle (10 ln/min), auxquels vient s'ajouter une erreur « variable » de 0,8% de la valeur de consigne. Pour cette étude, il a été choisi de ne pas aller en dessous de 2 g/h pour le liquide (5% d'erreur), et 0,33 ln/min pour le gaz (6,9% d'erreur) dans le cas de l'étude de l'influence de l'oxygène sur la fluorescence des aromatiques, et 2 ln/min (1,8% d'erreur) dans le cas de l'étude de l'influence de l'influence de la température.



Figure 25: Incertitude sur les débits

3.1.3. Contrôle de la température et de la pression

La cellule HT/HP est chauffée par une résistance chauffante de 2kW (de type Thermocoax avec une gaine en alliage Inconel), insérée dans des canaux à l'intérieur de la cellule, sur une longueur de deux mètres. Elle peut atteindre une température maximale de 900K. Un système de régulation PID (pour Proportional–Integral–Derivative) est intégré au montage pour contrôler la température de la résistance chauffante. La température du gaz à l'intérieur de la cellule est contrôlée au moyen d'un thermocouple placé à quelques millimètres au-dessus du volume de mesure laser. L'évaluation de l'erreur de la mesure de température liée au fait que le thermocouple n'est pas situé exactement dans le volume de mesure, a été réalisée en utilisant un second thermocouple placé simultanément au sein du volume de mesure. L'écart sur la température est alors estimé à 0,5% pour les températures les plus élevées.

La pression, quant à elle, peut monter jusqu'à 30 bars et est mesurée par un baromètre (Tb244, JPB) d'une précision de 0,05 bar. Une régulation PID semi-automatique de la pression est obtenue en reliant les mesures de pression à la régulation du débit de gaz. Cela implique néanmoins la pressurisation manuelle de la cuve en obstruant la sortie par l'intermédiaire d'une vanne à pointeau.

3.1.4. Contrôle de l'état physique du traceur

La plupart des produits utilisés dans cette étude possèdent des températures d'ébullition relativement faibles et des pressions de vapeur saturante adéquates pour que la vaporisation et la circulation de cette vapeur dans les circuits d'acheminement et d'évacuation se fasse sans aucun

problème de recondensation ou de recristallisation. De tels effets auraient pour conséquences de modifier la composition de la phase vapeur et de rendre impossible une quantification fiable du signal de fluorescence collecté. Certains produits comme le fluoranthène ou l'ester méthylique possèdent des caractéristiques physiques proches des limites de bon fonctionnement. Pour parer aux problèmes potentiels, la température du CEM peut être légèrement augmentée (jusqu'à 220 °C) et des cordons chauffants sont disposés tout au long du trajet que suit la vapeur, entre le CEM et la cellule d'essai. Le débit liquide peut également être diminué ou le débit de gaz porteur augmenté. De cette façon, la composition de la phase vapeur est parfaitement maîtrisée et le mélange est parfaitement reproductible et toujours gazeux.

3.1.5. Les accès optiques

Trois hublots sont fixés sur la cuve au moyen de brides mécaniques. L'étanchéité est assurée grâce à des joints en Supranite PGX 30, situés entre le hublot et la bride, et des joints en cuivre recuit situés entre le hublot et la cellule. Afin d'empêcher une possible condensation du kérosène sur les hublots, ces derniers sont chauffés à l'aide de cordons chauffants.

Les hublots d'entrée et de sortie du faisceau laser sont positionnés de manière à éviter de collecter la lumière diffusée sur leur surface, sur le hublot de collection du signal de fluorescence. Ces trois hublots sont en silice UV, non fluorescent, ils ont une épaisseur de 14 mm et un diamètre de 35 mm afin d'obtenir une résistance mécanique suffisante pour supporter l'élévation de pression dans la cellule.

Pendant les expériences, le hublot d'entrée du faisceau laser est inspecté en permanence car il peut apparaître dans la cuve des éléments carbonés issus d'une décomposition des produits injectés qui, se déposant sur le hublot, absorbe partiellement le faisceau laser. Cela engendre une source potentielle d'erreur sur la connaissance de l'intensité du spectre de fluorescence collecté. D'autre part, l'absorption du faisceau laser risque de dégrader thermiquement le hublot d'entrée de la cellule.

3.2. Source laser d'excitation UV, contrôle de l'énergie et mesure d'absorption

Pour toutes les expériences effectuées en cellule d'essai, le mélange gazeux comportant le traceur et le gaz porteur, est excité par un laser Nd: YAG pulsé (YG780, 1J par impulsion de 10 ns, à 1064 nm, de marque Quantel), doublé en fréquence par un cristal de KDP et quadruplé par un cristal de BBO, émettant à 266 nm. Les faisceaux résiduels à 1064 et 532 nm sont filtrés par des miroirs dichroïques. Le diamètre du faisceau laser utilisé pour sonder le milieu étudié, est limité à 2 mm par un diaphragme sélectionnant la partie relativement homogène au centre du faisceau gaussien d'origine (9 mm). L'intensité du laser est maintenue en-deçà de 0,5 mJ par impulsion de façon à assurer une excitation suffisamment faible pour éviter toute détérioration chimique du traceur (500 μ J sur φ =2 mm \rightarrow dP=16 kW/cm²).

Il est, de plus, relativement simple de déduire la concentration ou la température du milieu sondé à partir du signal de fluorescence, mais seulement si ce signal évolue de façon linéaire avec l'excitation. C'est ce que l'on observe si le faisceau laser est suffisamment faible en énergie et s'il n'excite qu'une petite fraction d'absorbant. Pour vérifier ces conditions, des relevés de spectres de fluorescence ont été effectués pour un ensemencement en naphtalène en phase vapeur constant, en faisant varier l'énergie laser. Le résultat est illustré en Figure 26 et révèle que cette linéarité est observée même au-delà du double de l'énergie maximale utilisée lors de cette étude (0,5 mJ, mesurés grâce à un calorimètre situé en bout de la chaine de mesure).



Figure 26: Evolution relative de la fluorescence du naphtalène avec l'énergie laser T=450K, P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , $\lambda_{exc}=266nm$

Le contrôle de l'intensité du faisceau incident est nécessaire car le laboratoire n'est pas régulé en température et contient des éléments chauffants. Ainsi, l'environnement du laser change, et malgré ses asservissements thermiques, les modifications des réglages optiques qui apparaissent doivent être compensées.

Ce contrôle optique est effectué grâce à une photodiode (DET210, Thorlabs), placée avant l'entrée de la cellule. En effet, l'excitation linéaire permet de corriger l'influence de la variation d'énergie sur le signal de fluorescence. Dans le but de déterminer la précision de cette correction, la mesure de la fluorescence du naphtalène gazeux a été effectuée simultanément à celle de l'énergie lue par la photodiode. La Figure 27 illustre ces deux mesures en fonction d'une série de tirs laser à une fréquence de 10 Hz. Le signal de la photodiode suit celui de la fluorescence avec une erreur relative de 2 % (mesurée sur la base de 9000 tirs consécutifs). Cette erreur peut s'expliquer par l'homogénéité imparfaite de la concentration de la vapeur dans le volume de mesure.



Figure 27: Fiabilité de la correction de la fluorescence avec l'énergie laser

En permanence, une petite portion de l'énergie laser est mesurée (5%, de façon à ne pas dépasser le seuil de détection de la photodiode) par l'intermédiaire d'une lame en silice UV, placée sur le chemin du faisceau, à 45°. Un filtre Schott UG11 est également utilisé, pour bien séparer l'UV des autres lumières parasites résiduelles du doublage en fréquence du YAG.

L'atténuation du faisceau laser par les produits injectés en phase vapeur dans la cellule HT/HP est mesurée par l'intermédiaire d'une seconde photodiode (identique à la première et utilisée avec les même filtres). L'intensité du signal est mesurée tir par tir et la concentration de l'absorbant en phase vapeur pénétrant dans la cellule d'essai, est contrôlée par le CEM. La loi de Beer-Lambert présentée dans le chapitre 2 permet ensuite de remonter à la section efficace d'absorption et de corriger l'énergie du faisceau qui a diminuée en traversant le milieu absorbant.

3.3. La détection

La fluorescence des traceurs en phase vapeur est collectée à 90° par un spectrographe Jobin Yvon, modèle SPEX 270M, de focale 270 mm, muni d'un réseau de même marque, modèle 510 12 330, 600 traits /mm, blazé à 400 nm, de 50 mm de côté. La fluorescence étant un processus isotrope, la collection de signaux de mesures peut s'effectuer dans toutes les directions (4π stéradians), mais afin de limiter les effets parasites de la diffusion du faisceau laser incident, il est préférable de se placer dans une direction non colinéaire avec le faisceau laser.

La lumière diffractée par le réseau est enregistrée par une caméra CCD intensifiée 16 bits de marque Princeton Instruments, de modèle HSICCD-576G/BT, ayant une porte temporelle de 500 ns de large. La matrice CCD (Thomson, THM 576x384, 0.0225 µm par pixel) est constituée de 576 x 384 pixels, et la fréquence du système est fixée à 10 Hz, ce qui correspond à la fréquence

de tir du laser. La caméra et le spectrographe sont reliés à un ordinateur, utilisé pour le contrôle des appareils et l'acquisition des spectres. L'ensemble du dispositif optique permettant la collection du signal de fluorescence est illustré sur la Figure 28.



Figure 28: Système optique de récolte du signal de fluorescence

La collection de la fluorescence est assurée par deux lentilles achromatiques de focales 160 et 100 mm et de diamètres respectifs 100 et 50,8 mm. La fluorescence émise par le milieu est collectée par la première lentille, le flux passe ensuite par la deuxième lentille pour imager la zone excitée par le faisceau laser sur la fente d'entrée du spectromètre. La position des lentilles est choisie pour optimiser la collection du flux lumineux dans le spectrographe.



Figure 29: Influence de l'ouverture de la fente sur l'intensité du signal de fluorescence

La largeur de la fente d'entrée du spectrographe peut être modifiée suivant les composés chimiques étudiés. En effet, il se peut que la fluorescence émise par le traceur soit trop ou pas assez intense comme souvent lors de l'étude de l'effet de l'oxygène sur celle-ci. Les mesures d'une même série ne doivent cependant pas être effectuées en faisant varier plus d'un paramètre physique (température, pression, concentration d'oxygène), ce qui implique que l'ouverture de la fente reste constante. Néanmoins, afin de pouvoir comparer les données de plusieurs séries différentes entres elles, l'effet de la variation de la largeur de la fente d'entrée sur l'intensité du signal de fluorescence doit être parfaitement connu. La Figure 29 illustre la linéarité entre les deux paramètres (variation de la largeur de la fente entre 50 et 1000 µm).

3.4. Reconstruction et correction des spectres, bruits

Les données récoltées grâce au montage décrit précédemment doivent subir plusieurs corrections. En effet, la réponse en intensité du capteur ICCD est spatialement inhomogène en intensité, suite à une illumination homogène. De plus, la réponse spectrale du dispositif optique entier, déterminée par une calibration du système grâce à des sources lumineuses dont les spectres d'émission sont parfaitement connus, doit être prise en compte.

3.4.1. Correction de la réponse en intensité

Les spectres de fluorescence acquis sur les 576 pixels de la caméra sont larges de 80 ± 1 nm. Les spectres de fluorescence mesurés s'étendent sur une plage spectrale de 200 nm, ils doivent donc être reconstitués à partir de spectres élémentaires de 80 nm. Toutefois, la matrice n'a pas une réponse constante sur toute sa surface et il est donc difficile d'ajuster les bords des spectres lors de leurs rattachements. Pour remédier à cela, il a été nécessaire de mesurer la déformation liée à la matrice sur un spectre élémentaire.

Cette mesure a été obtenue en imageant la surface d'un diffuseur Lambertien sur la matrice CCD à l'aide d'un objectif achromatique. Le diffuseur éclairé uniformément à l'aide d'une lampe au xénon possède une luminance uniforme sur sa surface. Son image sur le capteur représente ainsi une excitation uniforme de celui-ci. Une mesure obtenue en mode imagerie ou en mode spectroscopie, fournit alors la réponse de la caméra qui servira dans la correction des mesures.

Les résultats des deux types de mesures sont donnés sur la Figure 30. En pratique, seul le mode spectroscopie est exploité. Dans ce mode d'acquisition, la réponse spatiale de la caméra augmente continûment d'un bord à l'autre de la matrice. Il est donc nécessaire de corriger chaque spectre élémentaire par cette réponse spectrale.

Compte-tenu de la non-uniformité de cette réponse, les spectres exploités sont recollés non pas tous les 80 nm, mais tous les 20 nm de manière à obtenir des zones de recollement similaires entre tous les spectres élémentaires. Les spectres obtenus après recollement permettent de couvrir toute la zone spectrale où les spectres de fluorescence des différentes espèces étudiées sont localisés.



Figure 30 : Réponses de la caméra à une excitation uniforme en mode imagerie et en mode spectroscopie

Une fois qu'un spectre a été reconstruit sur le domaine spectral s'étendant de 220 à 540 nm, il reste déformé par la réponse spectrale globale du système de détection.

3.4.2. Correction de la réponse spectrale

Le montage optique possède une réponse spectrale qui lui est propre, appelée aussi « fonction d'appareil ». Pour pouvoir interpréter correctement les mesures résolues spectralement, il est très important de connaître cette réponse. Pour ce faire, la réponse du système est comparée aux spectres d'émission de sources bien connues.



Figure 31 : Réponse spectrale du montage optique

Deux points importants sont à vérifier. Tout d'abord, le spectre mesuré doit se trouver à la bonne position spectrale et dans le cas contraire, il faut déterminer s'il est décalé ou étiré. Pour cela, on peut utiliser les raies d'émission du mercure et du cadmium des lampes de calibration, afin de corriger le spectre obtenu avec le système. Il faut ensuite déterminer si la distribution de l'intensité du signal mesuré correspond à la distribution réelle de la source, ce qui est rendu possible par l'utilisation de deux autres lampes produisant des spectres d'émission large bande. La première est une lampe au deutérium et permet de calibrer le proche UV (entre 220 et 400 nm), et la deuxième est une lampe à filament de tungstène qui génère de la lumière visible (entre 400 et 540 nm). La réponse spectrale du système optique est illustrée sur la Figure 31 et sera également utilisée pour la correction des spectres mesurés.

3.4.3. Le bruit

Les sources de bruit affectant la mesure sont multiples : bruit d'obscurité, bruit de quantification dans la conversion analogique / numérique, bruit de lecture, bruit de photon et le bruit Schottky des électrons.

La plupart de ces effets induisent des bruits proportionnels au temps d'exposition mais indépendants des signaux. Leur contribution totale contribue à des fluctuations de signaux ayant des écarts types sur le nombre d'électrons CCD de l'ordre de 5 à 10 [Bresson 2000]. Pour exemple, la caméra est refroidie à -30°C par élément Peltier, ce qui rend négligeable le bruit d'origine thermique.

En régime normal, le terme de fluctuation dominant est le bruit de poisson des électrons qui est généré par les photons arrivant sur la CCD. Le rapport signal sur bruit pour un bruit de photons (bruit de Poisson) est de type: $1/\sqrt{N}$, où N est le nombre de photons (ou d'électrons). On en déduit que si le signal mesuré est moyenné sur Nt tirs laser, alors le bruit de photons associé est divisé par \sqrt{Nt} .

3.5. Acquisition

La mesure de fluorescence est déclenchée par la cellule de Pockels du laser YAG, à une cadence de 10 Hz. Les énergies mesurées par les deux photodiodes sont intégrées par un « boxcar averager system » (SRS250, Standford Research System), sur 30 tirs laser. Le boxcar fonctionne quant à lui à 20 Hz, de façon à soustraire le signal de fond mesuré par les diodes entre deux tirs laser consécutifs. La température et la pression sont relevées simultanément à chaque tir laser. L'acquisition se fait par l'intermédiaire d'un carte d'acquisition National Instrument (NI), installée sur le PC et fonctionnant grâce à Labview.

Cette carte capture aussi l'image obtenue par le capteur ICCD. L'axe vertical correspond à la longueur du volume de mesure, alors que l'axe horizontal correspond à la longueur de spectre étudiée (80 nm). Le signal est ensuite intégré sur la verticale de façon à obtenir un spectre moyen de la répartition spatiale de la fluorescence. La caméra et le réseau de diffraction sont tous les deux pilotés par le programme de commande élaboré sous Labview.



Figure 32 : Exemple de cycle de mesure mis en place pour l'étude de l'influence des paramètres physiques sur la fluorescence des différents traceurs

Pour limiter les erreurs du manipulateur, une routine Labview contrôle certains paramètres comme la température et la pression, impose notamment les débits liquide et gazeux, et déclenche automatiquement la prise de mesures, tout ceci étant basé sur le nombre de tirs laser.

Cette routine est stockée sous format ASCII et permet d'effectuer toutes les mesures dans des conditions identiques. La Figure 32 présente un cycle typique de mesure. Le volume de mesure dans la cellule d'essai est alternativement purgé avec de l'azote et ensemencé avec le traceur étudié. Cela permet de maîtriser précisément la concentration de produit, et de mesurer plusieurs fois au cours d'une même session, l'absorption du volume gazeux sondé par LIF.

Il est important de noter que la mesure de fluorescence n'est effectuée qu'une fois la concentration de produit stabilisée dans la cuve. En effet, l'homogénéisation du volume de mesure n'est pas immédiate, ce qui peut être observé grâce à la mesure d'absorption. Ce délai dépend principalement de la masse molaire du produit étudié et de sa volatilité. Il est d'ailleurs très important de bien étudier ses paramètres car dans certains cas, comme pour le fluoranthène par exemple, il est possible d'observer une recristallisation du traceur, ce qui a pour effet d'obstruer partiellement les différents conduits et de modifier les concentrations, et la pression à l'intérieur de la cellule d'essai. Dans ce cas, il faut soit diminuer la concentration, soit augmenter la température du système, de façon à abaisser la tension de vapeur saturante et supprimer la recristallisation.

La mesure est effectuée sur 80 nm, puis décalée de 20 nm, ce qui entraîne un recouvrement de 60 nm et permet d'obtenir suffisamment d'information et de réduire les effets de bords lors du processus de recollement des spectres. Les spectres sont accumulés sur un grand nombre de tirs laser (entre 100 et 400), dépendant de l'intensité du signal de fluorescence de l'espèce étudiée. Une image du fond est relevée à chaque série de mesure, de façon à effectuer une correction supplémentaire du signal mesuré. Cette image est obtenue en centrant le réseau sur 100 nm, le capteur ICCD ne détectant pas l'UV lointain. En effet, après comparaison, le fond observé est identique à celui obtenu lorsque la caméra est en position fermée.

Les spectres recueillis sont ensuite corrigés en fonction de la concentration du traceur et de l'énergie du faisceau laser dans le volume de mesure. L'atténuation du faisceau par l'absorption est également prise en compte.

3.6. Propriétés des spectres de fluorescence: précision de mesure

La précision de mesure des signaux de fluorescence provient de l'incertitude sur l'énergie d'excitation, de celle sur les fluctuations de concentration dans l'enceinte et des dérives potentielles du réglage du système de détection. Ce dernier type d'incertitude est cependant difficile à estimer car de nombreux éléments optiques du système de détection peuvent être soumis aux vibrations et à la variation de température dans la salle optique. La proximité d'une source de chaleur fonctionnant en permanence peut potentiellement perturber le système optique ainsi que le fonctionnement des systèmes électroniques comme, par exemple, le boîtier intégrateur de la photodiode et l'électronique de déclenchement de la caméra.

3.6.1. Intensité des spectres

L'évaluation de la précision de mesure sur les intensités de spectres de fluorescence est réalisée expérimentalement. Pour prendre en compte toutes les sources d'erreurs possibles, plusieurs expériences ont été répétées dans des conditions identiques. L'erreur maximale relative mesurée sur les fluctuations d'intensité des spectres est de l'ordre de 10 %. L'erreur absolue est en revanche, difficilement quantifiable en raison du manque de données expérimentales recensées et obtenues dans les mêmes conditions que dans la présente étude.

3.6.2. Profil spectral

Afin de juger de la validité des profils spectraux relevés grâce à ce montage expérimental, il est intéressant de les comparer à ceux présents dans la littérature. Pour illustrer ces comparaisons, deux exemples ont été choisis. Il s'agit du cas du 3-pentanone et du toluène.

La Figure 33 illustre la fluorescence du 3-pentanone, dans une atmosphère d'azote, à 1 bar et 350 K, après une excitation à 266 nm. Elle est comparée à celle obtenue par **[Schulz 2004]** à 295 K. Les deux spectres sont assez similaires. Concernant les travaux de **[Koch 2003]**, dont les mesures ont été réalisées à 298 K, après une excitation à 248 nm, la pente montante correspond tout à fait à celle observée lors de cette étude. En revanche, la pente descendante est décalée d'une vingtaine de nanomètres, ce qui peut être dû à la différence de longueur d'onde d'excitation.



Figure 33 : Etude de la fiabilité de la position spectrale du signal de fluorescence obtenu avec du 3-pentanone, sous azote, à P=1 bar

Concernant le toluène, les mesures effectuées pendant cette étude sont confrontées à celle de **[Koban 2004]** (Figure 34). Mise à part une température légèrement plus faible dans le cas de

Koban, les conditions expérimentales sont identiques. Cette comparaison est tout à fait intéressante car les résultats sont très proches, même si on peut remarquer un léger décalage vers le rouge des mesures de Koban, probablement dû à une différence d'étalonnage entre les deux mesures.



Figure 34 : Etude de la fiabilité de la position spectrale du signal de fluorescence obtenu (ligne continue) avec du toluène, sous azote, à P=1 bar

La meilleure concordance dans le cas du toluène vient certainement du fait que sa section efficace d'absorption est plus importante (toluène: $1,9x10^{-19}$ cm² **[Koban 2004]**, 3-pentanone: $4,6x10^{-20}$ cm² **[Koch 2003]**), ce qui conduit à un meilleur rapport signal sur bruit, que ce soit pour le calcul de l'atténuation du faisceau laser ou pour la détection par le capteur ICCD de la caméra. Cependant, l'étalonnage de nos deux spectrographes est visiblement légèrement différent (de quelques nanomètres), ce qui semble tout à fait normal.

3.6.3. Variation du signal avec la température

La fiabilité de la variation du signal de fluorescence avec la température est vérifiée en comparant les mesures de cette étude obtenues pour le 3-pentanone et le toluène, avec celle de **[Koch 2003]** et **[Koban 2004]** (respectivement). La variation de la température est effectuée entre la température ambiante et 900 K. Les résultats illustrés sur la Figure 35 montrent une très bonne correspondance, qui confirme la précision de notre mesure et de nos corrections diverses, présentées ci-dessus.



Figure 35: Comparaison de l'évolution de la fluorescence intégrée du 3-pentanone avec celle obtenue par Koch (cette étude: X, Koch: ◊) et du toluène avec celle obtenue par Koban (cette étude: +, Koban: □)

Pour plus d'informations sur le montage expérimental et les précisions de mesures dans d'autres conditions (variation de la pression, des débits, nombre d'accumulations de tirs, nombre de photons...), le lecteur pourra consulter les travaux retranscrits dans la thèse de Björn Rossow **[Rossow 2011]**.

Chapitre 4: Etude spectroscopique des traceurs fluorescents et détermination des stratégies de mesures

4.1. Méthodologie

Le succès de la technique d'imagerie PLIF appliquée aux carburants ne doit pas occulter le fait que cette technique requiert la maîtrise de bons nombres de paramètres clés afin d'obtenir des mesures fiables et reproductibles. Il est en effet primordial de comprendre correctement la réponse photophysique des traceurs fluorescents utilisés et notamment comment l'absorption et le rendement quantique de fluorescence sont influencés par la température, la pression et la composition du milieu. Il faut également prendre en compte la co-évaporation des produits ainsi que la diffusion des traceurs et des molécules sondées qui peuvent être importantes sous certaines conditions opératoires [Steeper 2005]. En effet, si le (ou les) traceur(s) et le carburant étudiés n'ont pas des propriétés d'évaporation suffisamment proches, leur distribution spatiale de concentration pourrait être différente, ce qui impliquerait des erreurs dans la quantification du signal mesuré. Ce genre de problème peut néanmoins être contourné en utilisant un mélange de plusieurs traceurs ayant des caractéristiques globales d'évaporation reproduisant celles du carburant de base, ou en considérant que l'évaporation en plusieurs séquences n'est observée qu'à pression et température ambiantes [Steeper 2005]. Il est ensuite important de s'assurer que l'addition de traceurs fluorescents n'altère pas le processus de combustion par un changement des mécanismes réactionnels pouvant modifier par exemple la vitesse de flamme [Neij H. 1994; Zhang R. 2004]. Par exemple, il a été démontré que le mélange de toluène et de 3-pentanone dans le carburant iso-octane n'a que très peu d'influence sur les rendements de combustion, même si l'effet de l'ensemencement change légèrement les mécanismes réactionnels dans le cas des mélanges carburant/air pauvres [Zhang R. 2004]. Il faut donc prendre des précautions particulières lors de la détermination de la composition chimique des différents composants et mener une étude comparative permettant de quantifier précisément l'effet de l'addition de traceurs sur les performances globales de combustion. Finalement, les mécanismes réactionnels induits par cette molécule doivent se comporter comme ceux apposés au carburant analysé. Ainsi, les taux de consommation des différents composés hydrocarbonés seront similaires, ce qui garantira une mesure fidèle de la concentration du carburant analysé. Bien qu'il soit primordial, ce dernier aspect ne sera pas abordé dans la présente thèse car, rappelons le, cette étude est principalement concentrée sur l'analyse de la distribution de concentration en phase vapeur de carburants en phase d'évaporation.

Concernant l'évaporation, les propriétés thermodynamiques des traceurs fluorescents doivent concorder avec celles des carburants étudiés car si les deux composés s'évaporent ensemble, alors la concentration de traceur dans le milieu sera représentative de celle du carburant et donc de la concentration que l'on cherche à mesurer optiquement. La Figure 36 illustre les courbes de distillation de deux carburants classiques (JetA1 et Diesel) et de deux carburants alternatifs (BtL et EMHV). De très nettes différences de comportement sont observées sur les courbes de distillation, celles-ci traduisant l'effet de la composition chimique des carburants sur leur étendue en température. La courbe de distillation de l'EMHV révèle la présence de composants possédant des températures d'ébullition élevées, entre 320 et 380°C. L'évolution de la courbe de distillation est en première approximation linéaire avec présence d'une faible pente (variation de l'ordre de 40 K sur la plage complète de distillation). L'utilisation potentielle d'un seul traceur fluorescent possédant une température d'ébullition analogue à celle du carburant pourra alors suffire pour permettre un suivi de la concentration du carburant.

A l'opposé, le BtL et le Jet A1, se composent de produits ayant des températures d'ébullition plus basses, entre 160 et 240 °C, ce qui signifie que leurs composants chimiques sont bien plus volatiles. Le domaine de température étant plus grand que celui de l'EMHV, il sera nécessaire de recourir à l'utilisation de deux traceurs fluorescents pour doser chaque carburant, d'autant plus que la courbe du BtL montre une rupture de pente à partir d'une fraction distillée de 70 %. Il est donc utile de doser simultanément les coupes lourdes et légères. De plus, des études antérieures sur le Jet A1 ont permis d'utiliser cette approche expérimentale tout en obtenant des résultats convaincants **[Baranger 2005a; Rossow 2011]**.



Figure 36: Courbes de distillation des carburants étudiés

Entre ces deux cas extrêmes, d'autres carburants comme le Diesel possèdent des courbes de distillation s'étendant sur de larges domaines de température, comme par exemple entre 180 et 350°C pour le Diesel. Cet élargissement en température est la résultante de leur plus riche composition chimique composée d'un grand nombre d'hydrocarbures compris entre C9 et C18.

L'utilisation de plusieurs traceurs fluorescents (au minimum deux) sera une solution nécessaire pour doser les différentes coupes du carburant tant la différence de température observée entre les coupes lourdes et les coupes légères est importante.

La fluorescence induite par laser appliquée à l'évaporation de ces carburants requiert donc l'utilisation de traceurs fluorescents adéquats, avec une température d'ébullition correspondante à celle de la courbe de distillation. La méthodologie expérimentale adoptée dans mon étude consiste dans un premier temps, à sélectionner en fonction des caractéristiques thermodynamiques des carburants, les traceurs fluorescents associés. Dans une seconde étape, la fluorescence des carburants et des traceurs chimiques est étudiée dans des conditions de températures d'injection des carburants en situation réelle. Ces mesures sont rendues possibles grâce à la cellule d'analyse optique haute-température / haute-pression et au dispositif expérimental détaillé dans le chapitre précédent, permettant de faire varier la température, la pression et la composition du gaz de dilution. Suite à ces travaux, les interactions photophysiques pouvant exister entre les traceurs fluorescents et les carburants sont étudiées de manière à s'assurer de la possibilité de quantifier finement les signaux de fluorescence. Ces travaux expérimentaux s'accompagnent de simulations thermodynamiques des caractéristiques coévaporatoires des traceurs et des carburants réalisées par IFP Energies Nouvelles, afin de s'assurer de la bonne cohérence des traceurs fluorescents sélectionnés. Les stratégies de mesure de concentration des carburants en phase vapeur, basées sur l'utilisation de la PLIF, sont finalement établies à partir des résultats expérimentaux obtenus dans les précédentes phases de la méthodologie générale.

4.2. Fluorescence des carburants

Une analyse spectrale a été réalisée de façon à établir les propriétés de fluorescence des deux carburants commerciaux et des deux biocarburants. Une première série de mesures de fluorescence avec une excitation laser accordée à une longueur d'onde de 266 nm, nous a permis d'observer la fluorescence globale émise par les différents produits et son évolution en fonction de la température. Les mesures sont réalisées à pression atmosphérique sous azote. Les résultats obtenus permettent ainsi de classer les carburants en trois catégories distinctes.

4.2.1. Le Biomass to Liquid (BtL) et l'Ester Méthylique d'Huile Végétale (EMHV)

Comme illustré sur la Figure 37 et la Figure 38, une excitation du BtL et de l'EMHV à 266 nm produit des signaux de fluorescence localisés dans le proche UV. La fluorescence du BtL est caractérisée par un profil présentant une structure de double bosse, chaque bosse étant située à respectivement 290 et 330 nm. Cette structure est à rapprocher de celle observée sur le Jet A1 lors d'études antérieures **[Baranger 2005a; Rossow 2011]**. Les produits responsables de cette fluorescence sont donc sans nul doute des composés appartenant à la famille des mono-

aromatiques (bande spectrale localisée à 290 nm) et des di-aromatiques (bande spectrale située à 330 nm).

Une comparaison des rapports d'intensité entre la fluorescence émise par le BtL et celle du Jet A1 révèle que le signal du BtL est réduit d'un facteur 200 par rapport à celui du Jet A1 lorsque la température varie de 450 à 750 K. Connaissant la proportion de mono-aromatiques et de diaromatiques dans le jet A1, une rapide estimation des concentrations de ces mêmes produits dans le BtL donne alors une concentration d'environ 0,2 % pour les mono-aromatiques et de 0,02 % pour les di-aromatiques. Ces produits peuvent donc être assimilés à des impuretés à l'état de traces, ce qui permettra d'admettre que le BtL est un produit optiquement transparent lors de mesures par PLIF. Son dosage par l'utilisation de molécules fluorescentes injectées préalablement dans sa composition sera une solution adaptée.



Figure 37: Evolution de la fluorescence (a) et de la fluorescence intégrée (b) du BtL T=450K, P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , $\lambda_{exc}=266nm$

Le spectre de fluorescence de l'EMHV enregistré pour une température de 500 K est présenté sur la Figure 38. Contrairement au BtL, une seule bande de fluorescence est observée dans le domaine 310-400 nm. Son intensité est cinq fois plus faible que celle du BtL. Comme précédemment, ce signal résiduel provient d'impuretés aromatiques présentes dans le carburant. La procédure de dosage de ce carburant consistera alors en l'utilisation de traceurs fluorescents injectés préalablement dans le carburant. Comme la courbe de distillation évolue peu avec la température, un seul traceur moléculaire sera utilisé.

L'effet de la température sur la fluorescence de l'EHMV n'a pu être entièrement exploré au cours de cette étude car ses propriétés physiques (grande viscosité et sa masse molaire moyenne) empêchent la mesure pour des températures < 450 K. Le système d'évaporation utilisé ne permet pas d'assurer une totale évaporation du produit dans la cellule d'analyse. De même, les mesures à des températures supérieures 500 K ne peuvent être enregistrées à cause du rapport signal sur bruit faible (SNR<1).



T=500K, P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , λ_{exc} =266nm

En conclusion, les deux carburants alternatifs à savoir l'EHMV et le BtL sont considérés comme des carburants optiquement transparents lorsque ceux-ci sont excités à la longueur d'onde de 266 nm. L'étude de leur comportement en évaporation nécessitera l'addition d'un traceur fluorescent pour l'EMHV et de deux pour le BtL.

4.2.2. Le Jet A1

La spectroscopie d'absorption et de fluorescence du Jet A1 est bien connue suite aux études réalisées antérieurement **[Baranger 2005a; Rossow 2011]**. Les expériences réalisées dans le cadre de ma thèse sur ce carburant sont dédiées à obtenir des données de référence pour permettre une comparaison quantitative avec les mesures réalisées sur les carburants alternatifs ainsi que sur le Diesel.



Figure 39: Evolution de la fluorescence (a) et de la fluorescence intégrée (b) du Jet A1 en fonction de la température. P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , $\lambda_{exc}=266nm$

Les spectres de fluorescence émis par le Jet A1 après excitation à 266 nm sont la conséquence de la fluorescence des mono-aromatiques et di-aromatiques rentrants dans la composition chimique du Jet A1. Sur la Figure 39, le spectre de fluorescence se décompose en deux bandes spectrales distinctes. La première est située entre 270 et 310 nm alors que la seconde couvre le domaine 310-420 nm. Des études antérieures démontrent que les mono-aromatiques (principalement des alkylbenzènes, voir Figure 40) sont responsables de la première bande d'émission alors que l'excitation des naphtalènes appartenant à la famille des di-aromatiques (naphtalènes Figure 40) sont à l'origine la seconde bande de fluorescence **[Baranger 2005a; Rossow 2011]**.



Figure 40: Chromatographie en phase gazeuse en deux dimensions (GC-2D) du Jet A1

Bien que la variation globale du signal de fluorescence s'apparente à une décroissance linéaire avec la température (Figure 39b), on observe cependant que l'émission de fluorescence des mono-aromatiques obtenue à température élevée (*i.e.* 750K) diminue plus fortement que celle des di-aromatiques. Le comportement de la fluorescence des deux familles d'aromatiques vis-à-vis des variations des propriétés physiques de l'environnement est très différent (Figure 39a). Des effets similaires ont été constatés sur d'autres paramètres thermodynamiques comme la pression ou la concentration d'oxygène **[Rossow 2011]**. Le rapport carburant / air, peut alors être mesuré grâce à la PLIF en analysant directement la fluorescence émise par les deux bandes de fluorescence et en connaissant au préalable les évolutions de ces bandes avec la température, la pression et la concentration d'oxygène. Il n'est donc pas nécessaire de recourir à un ensemencement du carburant avec des traceurs fluorescents supplémentaires, ce qui simplifie considérablement le protocole expérimental.

4.2.3. Le Diesel

Le carburant Diesel diffère complètement des carburants présentés dans les sections précédentes. En effet, après excitation à 266 nm, le Diesel émet un signal de fluorescence compris entre 270 et 400 nm dont la forme et le comportement en température est finalement assez proche de celle du Jet A1, comme le souligne la Figure 41. La fluorescence est environ trois fois plus intense que celle du Jet A1. A l'inverse du kérosène, on observe sur ce spectre de fluorescence l'apparition de plusieurs ruptures de pentes (notamment à 295, 315 et 350 nm) signes de la présence de plusieurs structure de bandes de fluorescence se chevauchant. L'origine de ces bandes provient de l'excitation d'un plus grand nombre d'aromatiques présents dans la composition chimique du Diesel (Figure 42).



Figure 41: Evolution de la fluorescence (a) et de la fluorescence intégrée (b) du Diesel en fonction de la température. P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , $\lambda_{exc}=266nm$

Cette figure dénote la présence d'aromatiques possédant jusqu'à quatre cycles benzéniques. Ces molécules produisent alors une multitude de bandes de fluorescence qui se chevauchent et qui rendent leur identification complexe. Une tentative d'analyse a été réalisée, avec un succès modéré, au moyen de quatre coupes issues de la distillation du Diesel pour quatre plages de températures distinctes. Les spectres de fluorescence de ces quatre coupes sont présentés dans l'annexe C.

De par la complexité de ce signal de fluorescence, son utilisation directe ne permet pas d'obtenir une stratégie de mesure de la concentration du carburant. La stratégie envisagée pour contourner cette contrainte consiste alors à élaborer un carburant de substitution, composé d'un mélange de plusieurs hydrocarbures non fluorescents (entre 3 et 5) et lui donnant des propriétés d'évaporation similaires à celles du Diesel. Un ajout de deux ou trois traceurs fluorescents, sélectionnés spécifiquement en fonction de leurs propriétés thermodynamiques et de fluorescence permettra alors de doser la concentration du carburant. Le choix de ces traceurs sera développé dans le paragraphe suivant.



Figure 42: GC-2D du Diesel

4.3. Sélection des traceurs fluorescents

Les traceurs fluorescents utilisés avec les carburants commerciaux et alternatifs sont choisis en fonction des données thermodynamiques issues de la littérature et grâce aux données spectroscopiques obtenues par les expériences photophysiques réalisées dans la cellule d'analyse optique. L'objectif de ce travail est de trouver des traceurs fluorescents possédant des températures d'ébullition correspondant à l'évaporation des différentes coupes des carburants. Les spectres de fluorescence de ces molécules doivent ensuite être enregistrés afin de déterminer leurs propriétés spectroscopiques, comme l'absorption, l'intensité de fluorescence, le domaine spectral d'émission, les évolutions du signal de fluorescence avec la température et la concentration d'oxygène.

4.3.1. Propriétés thermodynamiques

Une étude bibliographique conséquente a été réalisée afin de trouver les molécules susceptibles d'avoir une température d'ébullition comprise entre 100 et 400°C, en accord avec les courbes de distillation des carburants étudiés. Des contraintes expérimentales liées à notre système de mesure nous ont également imposé une limite haute en température à ne pas dépasser car ne permettant pas une totale évaporation des molécules organiques trop lourdes ayant une température d'ébullition trop élevée. Les résultats de cette étude sont regroupés dans le Tableau 15.

La majorité des molécules retenues se compose d'aromatiques et de cétones qui sont bien connues pour être utilisées comme traceurs fluorescents dans les écoulements. L'impossibilité d'effectuer une analyse spectroscopique de chaque produit durant ma thèse m'a conduit à réduire cette liste. Plusieurs critères de choix ont donc été appliqués. Ils concernent la dangerosité du produit, son coût, la facilité d'approvisionnement, mais également la quantité d'informations
disponibles dans la littérature sur la spectroscopie de la molécule. Certaines molécules ont déjà fait l'objet de nombreux travaux comme le naphtalène, le toluène ou le 1,2,4-triméthylbenzène **[Koban 2004; Kaiser 2005; Koch 2005; Baranger 2005a; Rossow 2011]** alors que d'autres molécules sont exemptes de toute donnée spectroscopique.

Traceur moléculaire	Formule brute	Masse molaire (g)	T _{eb} (°C)
3-pentanone	$C_5H_{10}O$	86,13	100
Toluène	C_7H_8	92,14	110
Diméthylbenzène	$C_6H_4(CH_3)_2$	106,16	140
Cyclohexanone	$C_6H_{10}O$	98,145	155
Mésitylène	C_9H_{12}	120,19	165
1,2,4-trimethylbenzène	C_9H_{12}	120,18	170
2-octanone	$C_8H_{16}O$	128,214	172
Benzaldehyde	C_7H_6O	106,12	178
Aniline	C_6H_7N	93,12	184
5-nonanone	$C_9H_{18}O$	142,24	186
Acétophénone	C_8H_8O	120,15	202
Naphtalène	$C_{10}H_{8}$	128,19	218
1-methylnaphthalène	$C_{11}H_{10}$	142,2	245
Biphenyl	$C_{12}H_{10}$	154,2	255
TMPD	$\mathrm{C_{10}H_{16}N_2\cdot 2HCl}$	237,2	260
2,6-diméthylnaphtalène	$C_{12}H_{12}$	156,227	262
Acénaphtylène	$C_{12}H_8$	152,19	265-275
N-N, dibutylaniline	$C_{14}H_{23}N$	205,35	270
Acénaphtène	$C_{12}H_{10}$	154,21	279
Fluorène	$C_{13}H_{10}$	166,22	294
Cyanonaphtalène	$C_{11}H_7N$	153,18	299
Benzophénone	$C_{13}H_{10}O$	182,22	306
1-phénylnaphtalène	$C_{16}H_{12}$	204,271	325
Phénanthrène	$C_{14}H_{10}$	178,23	340
Anthracène	$C_{14}H_{10}$	178,23	340
Anthraquinone	$C_{14}H_8O_2$	208,16	379-385
Fluoranthène	$C_{16}H_{10}$	202,25	382
Pyrène	$C_{16}H_{10}$	202,25	393

Tableau 15: Liste des traceurs fluorescents potentiels

Ces traceurs étant représentatifs de produits ayant des températures d'ébullition correspondant à la borne inférieure du domaine de température invoqué, il est nécessaire de trouver des molécules complémentaires à ces traceurs, ayant des températures d'ébullition suffisamment élevées pour permettre un sondage des coupes de carburant plus lourdes tout en ayant à l'esprit la nécessité d'émettre une fluorescence dans des domaines de longueur d'onde distincts. En effet, il est tout à fait inutile de mélanger deux molécules fluorescentes possédant deux températures d'ébullition différentes mais fluoresçant dans le même domaine de longueur d'onde (et inversement). Ces deux critères sont des paramètres clés à respecter de manière à obtenir une méthodologie de mesure exploitable.

Une seconde étude bibliographique, basée sur la connaissance de données photophysiques de ces molécules a permis d'éliminer un bon nombre de candidats, ce qui m'a amené à ne retenir qu'une dizaine de produits, répertoriés dans le Tableau 16. Les sources bibliographiques ayant permis de valider ces choix sont également indiquées dans ce tableau.

Traceur moléculaire	Formule	Masse	T _{eb}	Sources bibliographiques
	brute	molaire (g)	(°C)	
3-pentanone	$C_5H_{10}O$	86,13	100	[Koban 2002]
Toluène	C_7H_8	92,14	110	[Berlman 1971]
1,2,4-trimethylbenzène	C_9H_{12}	120,18	170	[Berlman 1971]
Naphtalène	$C_{10}H_{8}$	128,19	218	[Cignoli 2001]
N-N, dibutylaniline	$C_{14}H_{23}N$	205,35	270	
Acénaphtène	$C_{12}H_{10}$	154,21	279	[Samanta 1990]
Cyanonaphtalène	$C_{11}H_7N$	153,18	299	[Chewter 1981]
Benzophénone	$C_{13}H_{10}O$	182,22	306	[Sun 1989]
1-phénylnaphtalène	$C_{16}H_{12}$	204,271	325	[Berlman 1971]
Anthracène	$C_{14}H_{10}$	178,23	340	[Jandris 1983; Cignoli 2001]
Fluoranthène	$C_{16}H_{10}$	202,25	382	[Jandris 1983; Bark 1989]

Tableau 16: Liste réduite des traceurs potentiels

Une fois la sélection terminée, l'objet de ma recherche a consisté en une étude des propriétés photophysiques de ces molécules dans la cellule optique d'analyse. Ce travail m'a permis de déterminer leur rendement de fluorescence et leur domaine de longueur d'onde d'émission, de manière à finaliser le choix des couples carburants-traceurs qui serviront par la suite à mettre au point des méthodologies de mesure de concentration de carburant.

4.3.2. Propriétés spectroscopiques des traceurs potentiels

Les paragraphes suivants présentent les spectres de fluorescence des onze molécules du Tableau 16. Ces spectres ont été comparés aux données de la littérature, afin de valider les informations recueillies. Les conditions opératoires des expériences, identiques pour les différentes molécules (sauf mention contraire) sont les suivantes: longueur d'onde d'excitation égale à 266 nm, atmosphère d'azote, pression atmosphérique, température comprise entre 450 et 850 K. les expériences sont réalisées en flux continu de manière à limiter le temps de résidence de nos produits dans la cellule d'analyse et ainsi prévenir des effets potentiels de pyrolyse lorsque la température est fixée à des niveaux élevés. De plus, les produits ont été soit dissous, soit dilués dans du n-undécane (hydrocarbure optiquement transparent), à hauteur de 2,5% en fraction molaire, l'objectif étant d'obtenir une faible concentration dans l'écoulement vapeur similaire à celle que l'on aurait en situation réelle d'expérience en évaporation.

CH₃

4.3.2.1. 1,2,4-triméthylbenzène





Figure 43: Evolution de la fluorescence du 1,2,4-triméthylbenzène. T=450K, P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , λ_{exc} =266nm.



Figure 44: Evolution de la fluorescence intégrée (a) du 1,2,4-triméthylbenzène. T=450K, P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , λ_{exc} =266nm. Comparaison du signal de fluorescence du 1,2,4-triméthylbenzène avec celui obtenu par Berlman (b)

Les mesures effectuées dans notre cellule d'analyse sont à rapprocher des mesures effectuées par **[Berlman 1971]**. La Figure 44b montre que les deux spectres sont en très bon accord bien que les longueurs d'onde d'excitation soient légèrement différentes (265 nm pour Berlman et 266 nm pour cette étude) et cela même si le conditionnement du traceur est différent (dilution dans du cyclohexane pour Berlman et dilution dans n-undécane pour la présente étude).

4.3.2.2. Naphtalène

Le naphtalène est une molécule di-aromatique dont le signal de fluorescence très intense est décalé vers le rouge par rapport à celui des mono-aromatiques (triméthylbenzène, xylène ou toluène). Il se situe entre 300 et 400 nm et comporte deux pics à 325 et 335 nm respectivement comme le souligne la Figure 45a. Ce produit également bien référencé **[Orain 2011]**, rentre dans

la composition chimique du Jet A1 (environ 2,5 % en fraction molaire). Il est en partie responsable (avec ses dérivés alkyls) de la deuxième bande de fluorescence du Jet A1. La température d'ébullition est de 218°C et l'évolution de la fluorescence intégrée est linéaire avec la température (Figure 45b). Le naphtalène représente un excellent candidat pour le suivi de l'évaporation des coupes lourdes du Jet A1 et du BtL. Il permet également de suivre celle de la coupe légère du carburant Diesel de substitution. De plus, l'écart entre le domaine spectral d'émission de fluorescence de ce produit avec celui des mono-aromatiques permet leur utilisation simultanée lorsque ceux-ci sont mélangés. Ses propriétés photophysiques sont détaillées dans la section 4.5.2.



Figure 45: Evolution de la fluorescence (a) et de la fluorescence intégrée (b) du naphtalène. T=450K, P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , λ_{exc} =266nm.



Figure 46: Comparaison du signal de fluorescence du naphtalène avec celui obtenu par Cignoli.

Comme pour le 1,2,4-triméthylbenzène, le spectre de fluorescence enregistré à 450 K a été comparé aux résultats de **[Cignoli 2001]** (Figure 46). Le spectre de fluorescence du naphtalène dilué dans du cyclohexane, obtenu par Cignoli suite à une excitation à 265 nm est également en bon accord avec celui de cette étude. La structure du spectre et les pics associés sont comparables bien que les spectres aient été enregistrés avec des résolutions spectrales différentes.

4.3.2.3. Benzophénone



Deux éléments sont à la base du choix du benzophénone. D'une part, son signal de fluorescence se trouve un peu plus décalé que celui du 3-pentanone, puisqu'il est compris entre 380 et 520 nm, avec un pic situé entre 420 et 440 nm, (Figure 47a). D'autre part, sa température d'ébullition de 306°C, autorise théoriquement l'analyse des coupes lourdes du Diesel ou une coupe légère de l'EHMV (Figure 36). Malheureusement, ce produit émet une faible fluorescence et le rapport signal sur bruit ne permet pas de réaliser des mesures quantitatives suffisamment précises.

Il est malgré tout possible de comparer le spectre de fluorescence enregistré avec celui obtenu par **[Sun 1989]** (Figure 47b). Dans ce cas, l'excitation du benzophénone est réalisée à une longueur d'onde de 336 nm pour une température comprise entre 270 et 358 K (évaluée d'après les données disponibles dans la référence).



Figure 47: (a) Fluorescence du benzophénone. T=450K, P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , λ_{exc} =266nm. (b) comparaison du signal de fluorescence du benzophénone avec celui obtenu par Sun

4.3.2.4. Cyanonaphtalène



Le cyanonaphtalène est un composé dont la température d'ébullition est de 299°C. Il permet de sonder les coupes lourdes du Diesel et les coupes légères de l'EMHV. La fluorescence du produit pur s'étend entre 300 et 400 nm et comporte 4 pics régulièrement espacés, localisés dans le domaine 320-340 nm. Le signal global de fluorescence est relativement intense, ce qui a permis d'analyser son évolution avec la température (Figure 48a et b). La fluorescence intégrée diminuant linéairement lorsque la température augmente, ce traceur pourrait être employé pour réaliser des mesures de température. Cependant, le domaine spectral d'émission est similaire à celui du naphtalène, dont l'utilisation avec le carburant de substitution du Diesel semble parfaitement adaptée (section 4.3.2.2). Le cyanonaphtalène ne peut donc pas être utilisé en mélange avec le naphtalène. Cela amènerait inévitablement à un recouvrement spectral des deux signaux de fluorescence qui rendrait toute exploitation des mesures impossible.



Figure 48: Evolution de la fluorescence (a) et de la fluorescence intégrée (b) du cyanonaphtalène en fonction de la température. P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , λ_{exc} =266nm. Comparaison du signal de fluorescence du cyanonaphtalène avec celui obtenu par Chewter (c).

Le seul spectre de fluorescence trouvé dans la littérature a été obtenu par **[Chewter 1981]** (Figure 48c), dans des conditions opératoires différentes, la longueur d'onde d'excitation utilisée étant de 300 nm, la température de 336 K, et le solvant étant du cyclohexane. Une comparaison des deux spectres, le notre et celui de Chewter, montre alors une grande différence bien que le domaine spectral de fluorescence soit similaire, tout comme la localisation du pic de fluorescence.

Par ailleurs, l'utilisation du cyanonaphtalène est relatée dans les travaux de **[Hale 1990]**. Ceux-ci évoquent son utilisation avec le N,N-dibutylaniline dans le but de recourir à la technique de fluorescence exciplexe, détaillée dans le chapitre 2. Ce traceur est donc maintenant présenté dans le paragraphe suivant.

4.3.2.5. N,N-dibutylaniline



L'utilisation du N,N-dibutylaniline avec le cyanonaphtalène pour la technique de LIEF indique que ce composé fluoresce. Sa température d'ébullition de 270°C fait de lui un traceur potentiel pour le suivi de l'évaporation du Diesel. Son signal de fluorescence (suffisamment intense pour que la détectivité soit bonne) est illustré par la Figure 49. Il est compris entre 300 et 440 nm et présente un pic à 330 nm, ce qui est également le cas du naphtalène avec lequel il ne peut donc pas être mélangé. Comme pour le cyanonaphtalène, le recouvrement spectral des deux fluorescences empêcherait l'exploitation des mesures et cela, même si les comportements des deux signaux avec la température sont différents (décroissance linéaire pour le naphtalène, et exponentielle pour le N,N-dibutylaniline, Figure 50).



Figure 49: Evolution de la fluorescence en fonction de la température du N,N-dibutylaniline. P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , $\lambda_{exx}=266nm$.



Figure 50: Evolution de la fluorescence intégrée en fonction de la température du N,N-dibutylaniline. P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , $\lambda_{exc}=266nm$.

Remarque : les quatre traceurs suivants sont étudiés car ils représentent des aromatiques plus lourds que le naphtalène et le triméthylbenzène, avec des températures d'ébullition bien supérieures. Il serait donc logique que leur fluorescence soit décalée dans le rouge, ce qui présenterait un avantage dans leur association avec les traceurs déjà choisis, de façon à doser les coupes lourdes du carburant Diesel de substitution et l'EMHV.

4.3.2.6. 1-Phénylnaphtalène



Le phénylnaphtalène comporte 3 cycles benzéniques, le rendant plus lourd que les aromatiques étudiés jusqu'ici. Malgré la présence de ce noyau benzénique supplémentaire et sa température d'ébullition de 325 °C, le signal de fluorescence n'est pas suffisamment décalé dans le rouge pour être utilisé en mélange avec le naphtalène. Comme le montre la Figure 51a, le spectre obtenu s'étend de 300 à 440 nm et passe par un maximum situé au voisinage de 335 nm, ce qui est également la position du deuxième pic de fluorescence du naphtalène dont l'intensité est nettement plus importante. Malgré les comportements différents des deux fluorescences lorsque la température augmente (décroissance linéaire pour le naphtalène et hyperbolique pour le phénylnaphtalène (Figure 51b), l'association des deux traceurs n'est pas considérée comme une solution pertinente.

Comme l'illustre la Figure 51c, le signal de fluorescence enregistré lors de cette étude présente une différence de positionnement spectral avec celui trouvé dans la littérature **[Berlman 1971]**. Cette différence est certainement liée à la longueur d'onde d'excitation utilisée par Berlman qui est de 303 nm au lieu de 266 nm pour cette étude.



Figure 51: Evolution de la fluorescence (a) et de la fluorescence intégrée (b) du 1-phénylnaphtalène en fonction de la température. P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , λ_{exc} =266nm. Comparaison du signal de fluorescence du 1-phénylnaphtalène avec celui obtenu par Berlman (c).

4.3.2.7. Acénaphtène



L'acénaphtène est un HAP constitué d'une molécule de naphtalène et d'un pont éthylénique reliant les carbones 1 et 8. C'est d'ailleurs cette liaison qui est responsable de la grande différence de température d'ébullition avec la naphtalène (279°C pour l'acénaphtène et 218 pour le naphtalène). Cette caractéristique en fait donc un bon candidat pour suivre l'évaporation de la coupe intermédiaire du Diesel. Cependant, ses propriétés de fluorescence ne sont pas compatibles avec celles du naphtalène. En effet, le profil du spectre observé sur la Figure 52 s'étend entre 300 et 420 nm et présente deux pics d'égales intensités, situés à 320 et 335 nm respectivement et donc malheureusement très proche de ceux du naphtalène. Il est cependant possible de mélanger de l'acénaphtène avec du 1,2,4-triméthylbenzène. Les températures d'ébullition sont en effet très différentes (279 contre 170°C) et les évolutions du signal de fluorescence avec l'augmentation de la température le sont également. Comme le souligne la Figure 53a, la fluorescence diminue linéairement lorsque la température augmente, alors que celle du 1-2-4-triméthylbenzène diminue de façon hyperbolique. De plus, l'intensité de fluorescence est importante (trois fois plus que le naphtalène). Ce traceur est donc très intéressant pour notre étude et sera étudié plus en détail dans la section 4.5.3.



Figure 52: Evolution de la fluorescence de l'acénaphtène en fonction de la température. P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , $\lambda_{exc}=266nm$.

La forme du spectre de fluorescence enregistré pendant ces travaux est similaire à celle publiée par **[Samanta 1990]** (Figure 53b), ce qui est logique car les deux études utilisent la même longueur d'onde d'excitation. La très légère différence constatée sur la première partie du profil est sans doute la conséquence de la composition chimique du solvant, qui dans le cas de Samanta est du cyclohexane et dans notre cas, du n-undécane.



Figure 53: Evolution de la fluorescence intégrée (a) de l'acénaphtène en fonction de la température. P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , λ_{exc} =266nm. Comparaison du signal de fluorescence de l'acénaphtène avec celui obtenu par Samanta (b).

4.3.2.8. Anthracène

L'anthracène est un hydrocarbure aromatique polycyclique composé de trois noyaux benzéniques en alignement. L'étude de cet aromatique très lourd a posé quelques problèmes lors de l'enregistrement des spectres de fluorescence dans la cellule d'analyse. En effet, ce produit ne se dissout pas dans le n-undécane et la température d'ébullition de 340°C est très élevée pour être utiliser avec notre système d'évaporation. Son utilisation avec le Controler Evaporater Mixer (CEM) n'a pu être réalisée à cause de risques potentiels d'encrassement et d'obstruction dans la conduite du CEM. Une première solution envisagée a consisté à maintenir les réservoirs de stockage à une température plus élevée que la température ambiante de façon à dissoudre l'anthracène dans le solvant. Cette solution nous est apparue difficile à mettre en place car la présence de nombreux points froids sur l'ensemble de la conduite amenant le mélange anthracène/solvant à la cellule d'analyse, favorisent sans nul doute la recristallisation de l'anthracène à ces endroits sensibles.

Une autre solution a consisté à introduire manuellement dans la cellule d'analyse, une petite quantité d'un mélange liquide anthracène / n-undécane légèrement chauffé. Une purge de la cellule par circulation d'un flux d'azote pendant quelques instants (environ 30 secondes) permet ensuite de chasser l'oxygène contenu initialement dans la cuve. Une fermeture des entrées et sorties de la cellule est ensuite réalisée. La température est ensuite augmentée de façon à évaporer totalement le mélange dans la cuve. Une fois cette procédure réalisée, le spectre de fluorescence est enregistré. Le résultat est présenté sur la Figure 54a.



Figure 54: (a) Fluorescence de l'anthracène. T=450K, P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , λ_{exc} =266nm. (b) comparaison du signal de fluorescence de l'anthracène avec ceux obtenus par Cignoli et Jandris

Ce spectre de fluorescence de l'anthracène s'étend de 325 à 500 nm et possède 3 pics de fluorescence situés à 370, 385 et 410 nm. La localisation de cette fluorescence est donc bien séparée de celle du naphtalène, ce qui permettrait leur détection simultanément dans le cas où ils seraient mélangés entre eux. Cependant, les contraintes de conditionnement du produit

empêchent toute utilisation aisée de ce produit. De plus, l'accès à des données précises d'évolution du signal de fluorescence avec la température, la pression et la composition chimique ne nous semble pas possible de par la méthodologie utilisée pour enregistrer les spectres de fluorescence. L'anthracène, bien que potentiellement très intéressant, ne peut donc pas être retenu dans cette étude.

Le profil du spectre de fluorescence est analogue à ceux trouvés dans la littérature. La comparaison effectuée sur la Figure 54b met en valeur la présence des trois (voire quatre) bandes de fluorescence. Même si le domaine global de fluorescence est similaire pour les trois spectres, les positions des pics de fluorescence se trouvent légèrement décalées. Ceux de notre étude se retrouvent encadrés par ceux de **[Jandris 1983]** à droite et ceux de **[Cignoli 2001]** à gauche. Ces différences pourraient s'expliquer par les différences de température des phases gazeuses utilisées (entre 300 et 400 K pour le spectre de Jandris contre 450 pour cette étude), et par le fait que l'étude soit réalisée en phase liquide (dissolution dans du cyclohexane) pour Cignoli.

4.3.2.9. Fluoranthène



Le fluoranthène est un hydrocarbure aromatique polycyclique dérivant structurellement d'un naphtalène lié à un benzène par deux liaisons simples formant avec celui-ci un cycle pentagonal. Ce composé très lourd par rapport au naphtalène, possède une température d'ébullition bien plus élevée que ce dernier, puisqu'elle est de 382 °C. Cette molécule fluoresce entre 340 et 600 nm, avec un maximum d'intensité centré sur 440 nm (Figure 55a). On peut également observer la présence d'une double structure de plus faible intensité, à 350 et 370 nm, induite par la désexcitation de niveaux excités singulets S₂ et S₃ vers le niveau électronique fondamental S₀. La forte intensité de fluorescence et la décroissance exponentielle observée avec la température (Figure 55b), font du fluoranthène un bon traceur de température. Sa température d'ébullition élevée permet d'envisager son utilisation au sondage des coupes lourdes du Diesel et l'EMHV. En outre, le net décalage de la localisation de la fluorescence par rapport à celle du naphtalène autorise son utilisation en mélange.

L'utilisation du fluoranthène pose cependant quelques problèmes expérimentaux, notamment de recristallisation partielle au niveau de points froids et de dissolution, celle-ci étant difficile dans le n-undécane à température ambiante du fait de sa température d'ébullition élevée (382°C). Le temps de résidence dans le circuit d'approvisionnement et d'évacuation doit être réduit au maximum. Nous verrons par la suite que ces contraintes peuvent être supprimées lorsque le produit est dissout dans la matrice Diesel de substitution et dans l'EMHV. Le fluoranthène peut donc être utilisé avec ces deux carburants, ce qui en fait un bon candidat pour leur dosage.



Figure 55: Evolution de la fluorescence (a) et de la fluorescence intégrée (b) du fluoranthène en fonction de la température. T=450K, P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , λ_{exc} =266nm. Comparaison du signal de fluorescence du fluoranthène avec ceux obtenus par Bark et Jandris (c).

La comparaison du spectre de fluorescence enregistré lors de cette étude avec deux autres recueillis dans la littérature donne des concordances assez satisfaisantes comme le souligne la Figure 55c. L'absence de la double structure sur les deux spectres de fluorescence de **[Bark 1989]** et **[Jandris 1983]** et leur léger décalage dans le rouge s'explique par la longueur d'onde d'excitation plus grande (337 nm pour les deux études) et par la température du bain également plus faible (420 et 378 K maximum). Ce dernier aspect est important, à la lumière de l'étude de l'effet de la température sur l'émission de fluorescence du fluoranthène. Un décalage vers le bleu de ce spectre est notamment observé lorsque la température augmente. Une étude spectroscopique plus détaillée de ce traceur est présentée dans la suite de ce chapitre (cas du Diesel et de l'EMHV).

4.3.2.10. 3-Pentanone







Le spectre de fluorescence enregistré dans la présente étude est en accord avec celui obtenu par **[Koban 2002]** (Figure 56b), malgré le décalage de 20 nm observé entre les deux profils. Celui-ci provient certainement de la différence entre les deux études, de la longueur d'onde d'excitation et de la température utilisées (excitation à 248 nm et température de 298 K pour Koban, contre 266 nm et 450 K pour cette étude).

4.3.2.11. Toluène



Le toluène est un composé de la famille des mono-aromatiques, dérivé du benzène (méthylbenzène). Son spectre de fluorescence illustré en Figure 57a, est compris entre 260 et 350 nm, avec un maximum à 280 nm. Ce produit délivre une fluorescence avec une forte intensité (SNR > 100) ce qui assure une bonne détectivité. Comme pour le 3-pentanone, la température d'ébullition est faible (110°C) pour que ce produit puisse être utilisé comme traceur fluorescent pour les carburants de cette étude, mais les propriétés photophysiques de ce produit seront tout de même évoquées dans la suite du chapitre.



Figure 57: (a) Fluorescence du toluène. T=450K, P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , λ_{exc} =266nm. (b) comparaison du signal de fluorescence avec celui obtenu par Koban

La comparaison des données enregistrées dans la cellule HT/HP avec celles obtenues dans la littérature est tout à fait satisfaisante [Berlman 1971] et [Koban 2002] (Figure 57b). Les profils des spectres de fluorescence sont très semblables du fait que les longueurs d'onde d'excitation soit voisines (265 nm pour [Berlman 1971] et [Koban 2002]) et malgré les différences de conditionnement du produit (en phase gazeuse pour cette étude, et en dilution dans le cyclohexane pour Berlman et Koban). On peut cependant discerner la présence de deux pics de fluorescence sur la courbe publiée dans le « Handbook of fluorescence spectra of organic molecules » de Berlman, qu'on ne retrouve pas sur les deux autres profils.

4.4. Détermination des stratégies de mesures

L'étude des propriétés spectroscopiques des carburants et des traceurs potentiels effectuée dans la premières partie de ce chapitre, a permis de faire un premier choix des stratégies de mesure à adopter pour chacun des carburant. Ces stratégies sont maintenant exposées :

- Pour l'EMHV, transparent à 266 nm (Figure 58), et qui s'évapore sur une gamme de température élevée mais étroite, l'injection d'un seul traceur fluorescent dans le carburant

suffit. Le traceur possédant le plus de caractéristiques optiques et thermodynamiques attrayantes est le fluoranthène.

- Pour le BtL, assimilé à un produit optiquement transparent à 266 nm et qui s'évapore sur une gamme de température plus faible mais dans un domaine de température plus étendu que l'EMHV, l'addition de deux traceurs dans le carburant semble préférable. Les deux traceurs qui offrent les meilleures propriétés sont le 1,2,4-triméthylbenzène et le naphtalène.
- Pour le Jet A1, la fluorescence intrinsèque des produits mono- et di-aromatiques après excitation à 266 nm se suffit à elle-même et peut être utilisé directement sans nécessité d'avoir recours à l'injection d'autres traceurs dans le carburant.
- Pour le carburant Diesel, sa fluorescence intrinsèque, après excitation à 266 nm, est la résultante de la fluorescence émise par une multitude de molécules fluoresçant dans la même gamme de longueur d'onde. Cette fluorescence étant trop complexe pour être analysée directement, la solution d'adopter un carburant de substitution possédant les mêmes propriétés d'évaporation est préférée. Ce carburant devra comporter notamment deux traceurs fluorescents, en l'occurrence le naphtalène et le fluoranthène.



Figure 58: Comparaison de la fluorescence des carburants T=450K, P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , $\lambda_{exc}=266nm$.

L'hypothèse d'utilisation de plusieurs traceurs avec pour chacun, des caractéristiques thermodynamiques similaires à celle du carburant, nécessite de vérifier que ceux-ci s'évaporent bien en même temps que les coupes de carburant associées lorsqu'ils sont mélangés.

4.4.1. Validation des couples carburant / traceur(s) par simulation de la coévaporation

En coopération avec IFP Energies Nouvelles, il a donc été décidé de modéliser l'évaporation d'ensemble des carburants et des traceurs fluorescents grâce à l'équation d'état PSRK (Predictive Soave-Redlich-Kwong). Ce travail a été réalisé par IFP Energies Nouvelles **[Di Lella 2010]** et seuls les résultats de cette étude sont maintenant détaillés.

4.4.1.1. Cas du BtL

Le BtL a été modélisé avec un mélange d'iso-décane 50 %, n-dodécane 40 % et n-tétradécane 10 % (en fraction massique). Le mélange reproduit fidèlement la courbe de distillation expérimentale du BtL à pression atmosphérique (Figure 59). Ce carburant modèle sera utilisé par la suite à des vocations de simplification des modélisations thermodynamiques.



Figure 59: Courbe de distillation à P=1 bar du BtL: comparaison entre données expérimentales et valeurs obtenues par le modèle

Comme relaté précédemment, les traceurs fluorescents initialement retenus sont le 1,2,4triméthylbenzène (T_{eb} =169,4 °C) et le naphtalène (T_{eb} =218 °C). La simulation de la coévaporation de ce carburant avec incorporation des deux traceurs fluorescents montre alors que le 1,2,4-triméthylbenzène et le naphtalène vont s'évaporer simultanément avec la coupe légère du BtL (Figure 60) malgré des températures d'ébullition très différentes. Il apparaît alors que le naphtalène, en présence des autres constituants ne peut plus être considéré comme un corps idéal (non respect de la loi de Raoult). Les interactions entre les différentes molécules du mélange vont provoquer une évaporation du naphtalène lorsqu'il est mélangé, plus précoce que lorsqu'il est pur (situation d'un mélange azéotropique négatif). Les deux traceurs s'évaporant de la même façon, leur utilisation commune pour doser deux coupes distinctes du BtL est alors difficilement envisageable.



Figure 60: Courbes de co-évaporation des espèces: fractions distillées des différentes espèces en fonction de la température pour le carburant modèle BtL à la pression de 1 bar; le 1,2,4-triméthylbenzène et le naphtalène sont utilisés comme traceurs.

Pour contourner ce problème, le naphtalène a été remplacé par l'acénaphtène, qui fluorescence dans le même domaine spectral, mais dont la température d'ébullition est plus élevée. De nouvelles simulations de co-évaporation ont alors été réalisées avec la matrice du carburant de substitution dans laquelle étaient ajoutés l'acénaphtène et le 1,2,4-triméthylbenzène. Les résultats indiqués sur la Figure 61 montrent alors que les deux traceurs s'évaporent à des températures différentes, le 1,2,4-tryméthylbenzène étant représentatif de l'évaporation de la coupe légère et l'acénaphtène de la coupe lourde. Pour ces raisons, il a donc été finalement décidé de retenir ce couple pour le dosage du BtL.



Figure 61: Courbes de co-évaporation des espèces : fractions distillées des différentes espèces en fonction de la température pour le carburant modèle BtL à la pression de 1 bar ; le 1,2,4-triméthylbenzène et l'acénaphtène sont utilisés comme traceurs.

4.4.1.2. Cas du Diesel et de l'ester méthylique

A l'inverse du BtL pour lequel la matrice de produits sélectionnés était uniquement conçue à des vocations de simulation de processus de co-évaporation, la mise au point du carburant de substitution du Diesel est à la fois à destinée aux expériences d'évaporation et à la validation de sa courbe de distillation. Le choix des composés hydrocarbures doit alors être réalisé de manière (1) à minimiser le nombre de produits à utiliser en vue de la simulation des procédés d'évaporation et (2) à éviter l'utilisation d'hydrocarbures "lourds" possédant un nombre de carbones supérieur à 14. En effet, la difficulté pour obtenir une purification des hydrocarbures augmente avec le nombre de carbones (i.e. avec la température d'ébullition), ce qui rendra inévitable la présence d'impuretés, le plus souvent fluorescentes, si ces produits étaient sélectionnés. Cette fluorescence résiduelle empêcherait toute obtention d'un carburant optiquement transparent.

Pour analyser ces effets, deux mélanges de carburant de substitution ont été conçus. Le premier carburant modèle est constitué uniquement d'hydrocarbures - iso-décane, n-tridécane, n-hexadécane et n-eicosane (présence d'hydrocarbures en nombre de carbones >14) - alors que le second utilise la composition chimique suivante: n-décane 35 %, n-tridécane 20 %, n-tétradécane 10 % et EMHV 35 % (absence d'hydrocarbures en nombre de carbones >14). Dans ce dernier carburant, l'EMHV est destiné à simuler la coupe lourde du Diesel. Les courbes de distillation simulées pour ces deux carburants modèles ont ensuite été comparées à la courbe de distillation expérimentale du Diesel (Figure 62). Le carburant modèle sans EMHV reproduit plus fidèlement la courbe expérimentale car l'utilisation de produits au nombre d'atomes de carbone élevé rend plus aisé cet accord. Néanmoins, le modèle à base d'EMHV donne des résultats tout à fait satisfaisants et sa capacité à être optiquement transparent à 266 nm, lui confère une préférence pour nos expériences.



Figure 62: Courbe de distillation à P=1 bar du Diesel : comparaison entre données expérimentales et valeurs obtenues par le modèle

Parmi les traceurs fluorescents testés, deux molécules ont été choisies pour analyser l'évaporation du Diesel: le naphtalène pour représenter les coupes légères ($T_{eb} = 218 \text{ °C}$) et le fluoranthène ($T_{eb} = 383 \text{ °C}$) pour les coupes lourdes. La courbe théorique de co-évaporation calculée avec le modèle thermodynamique est reportée en Figure 63. Comme attendu, les deux traceurs s'évaporent aux températures prévues. Il est intéressant d'observer que le fluoranthène sort avec l'EMHV à une température inférieure (vers 345 °C) à sa température d'ébullition (382 °C). Ce résultat, similaire à celui observé pour le naphtalène traduit la conséquence de la présence d'un mélange azéotropique négatif. Bien que non présenté, ce phénomène intervient également pour le premier carburant de substitution: l'évaporation du composant le plus lourd va accélérer l'évaporation du fluoranthène. Malgré cette légère accélération, nous pouvons donc confirmer que le naphtalène et le fluoranthène représentent un couple de traceurs adaptés au dosage des coupes légère et lourde du carburant de substitution du Diesel, et que le fluoranthène convient également au suivi de l'évaporation de l'EMHV.



Figure 63: Courbes de co-évaporation des espèces : fractions distillées des différentes espèces en fonction de la température pour le carburant modèle Diesel, P=1 bar ; le naphtalène et le fluoranthène sont utilisés comme traceurs.

4.4.2. Processus d'interaction photophysique entre traceurs

Comme évoqué précédemment, l'étude de l'évaporation de carburants dont la courbe de distillation s'étale sur un large domaine de température, requiert l'utilisation de plusieurs traceurs (cas du Diesel et du BtL). Cependant, la validation de cette méthodologie de mesure impose une contrainte supplémentaire, celle de vérifier l'absence totale d'interaction photophysique entre les traceurs, après excitation à 266 nm, qui pourrait modifier les propriétés des signaux de fluorescence émis par ces traceurs. Le paragraphe suivant traite de l'éventualité d'avoir des transferts d'énergie d'une molécule vers l'autre par voie non-radiative lors du processus de fluorescence. Deux cas sont abordés: le cas où le mélange de molécules fluorescentes se compose

d'un aromatique avec une cétone et le second correspondant au cas d'un mélange de deux aromatiques.

4.4.2.1. Cas du mélange toluène / 3-pentanone

Le premier mélange de molécules fluorescentes est composé d'une cétone (3-pentanone) et d'un aromatique (toluène). Le choix de cette composition chimique a été dicté en raison de son utilisation pour des études de mélange carburant / air dans des moteurs à combustion interne **[Neij H. 1994]**. L'intérêt de l'utilisation simultanée de ces deux traceurs réside dans leur capacité à disposer de signaux de fluorescence variant très différemment en présence d'oxygène. En effet, les aromatiques sont connus pour avoir une fluorescence très dépendante du quenching de l'oxygène alors que les cétones le sont beaucoup moins **[Rossow 2011]**.

La Figure 64 montre une comparaison des signaux de fluorescence du mélange toluène / 3pentanone lorsque ceux-ci sont excités par une longueur d'onde égale à 266 nm, avec la somme des fluorescence des produits purs enregistrés séparément, puis additionnés et pondérés par la concentration respectives des produits. Les deux spectres de fluorescence observés présentent des profils très différents. On observe ainsi une déformation du spectre de fluorescence du mélange de traceurs suite à une diminution de la fluorescence émise par le toluène, et une augmentation de celle du 3-pentanone. De plus, comme le souligne la Figure 64b, le rapport d'intensité entre la fluorescence du toluène et du 3-pentanone dépend également de la répartition en concentration de chaque traceur dans le mélange. On observe qu'une augmentation de la proportion de toluène dans le mélange va modifier le rapport d'intensité de fluorescence existant entre le traceur mélangé et le même traceur pris pur.

Cet effet a déjà été observé dans le passé par **[Koban 2002]**. Cependant, aucune raison scientifique n'a été évoquée. Seules quelques constatations ont été relevées comme la réduction de cette interaction dès lors que la concentration d'oxygène dans le milieu augmente ou que la concentration de 3-pentanone est très supérieure à celle de toluène. Nos résultats remettent en question ces observations notamment dans le second cas. Même dans une situation où [3-pentanone] >> [toluène], l'interaction observée est encore très significative. En effet, sur la courbe précédente du mélange composé de 0,5 % (molaire) de toluène et de 95 % de 3-pentanone, les modifications sont nettement visibles puisque l'intensité du signal de fluorescence du 3-pentanone par exemple, augmente d'environ 20 %.



Figure 64: (a) Comparaison de la somme des fluorescences des corps purs avec la fluorescence du mélange des corps purs, (b) évolution du rapport de fluorescence entre le corps pur dans le mélange et le corps pur seul, en fonction de la concentration de toluène

L'origine de ce transfert d'énergie provient probablement d'un transfert de population par voie collisionnelle se produisant entre l'état électronique excité S_1 du toluène et celui du 3-pentanone. En effet, ces niveaux électroniques relativement proches en termes d'énergies, 37476 cm⁻¹ pour le toluène et 30770 cm⁻¹ pour le 3-pentanone, laissent penser à un transfert d'énergie V-V où des quantums d'énergie de vibration du toluène sont transférés aux niveaux de vibration contenus dans l'état électronique S_1 du 3-pentanone. L'existence de tels transferts d'énergie rend alors inutilisable ce mélange pour doser les carburants.

4.4.2.2. Mélange aromatique / aromatique.

Les mélanges 1,2,4-triméthylbenzène / acénaphtène et naphtalène / fluoranthène sélectionnés doivent également faire l'objet d'études sur de possibles transferts d'énergie entre les traceurs.

Comme précédemment, les spectres de fluorescence des deux mélanges sont enregistrés dans la cuve d'analyse suite à leur excitation à 266 nm. La Figure 65 montre la comparaison des signaux de fluorescence des deux mélanges avec la somme des fluorescences des produits purs enregistrés séparément, puis additionnés et pondérés par la concentration respective des produits. Au contraire du mélange aromatique / cétone, la comparaison entre les spectres de fluorescence représentatifs de chaque couple de molécules montre une très bonne concordance. Les transferts d'énergie, observés pour le couple aromatique /cétone sont alors inexistants, signe que la fluorescence globale émise par un couple de molécules aromatiques peut être représentée par l'addition des fluorescences de chaque molécule pondérée par leur concentration. Ce résultat est confirmé pour l'ensemble des températures analysées dans la cellule d'essais. La fluorescence des couples de traceurs aromatique / aromatique pourra donc être utilisée pour le dosage de carburants du type BtL et Diesel.



Figure 65: Comparaison de la somme des fluorescences des corps purs avec la fluorescence du mélange des corps purs pour les couples 1,2,4-triméthylbenzène / acénaphtène (a) et naphtalène / fluoranthène (b)

4.4.3. Choix définitif des traceurs

Quatre traceurs fluorescents ont finalement été choisis pour analyser l'évaporation des carburants BTL, Jet A1, Diesel et EMHV. Leurs spectres de fluorescence sont présentés en Figure 66. Pour le Diesel, les deux molécules sont le naphtalène, pour suivre la coupe légère et le fluoranthène pour la coupe lourde. Les simulations thermodynamiques ont également révélées que le fluoranthène est un traceur pertinent pour l'EMHV. Finalement, le BtL sera dosé en utilisant le 1,2,4-trymethylbenzène et l'acénaphtène. Cette figure indique les domaines d'émission de fluorescence de chaque produit. Une séparation des produits sur plusieurs détecteurs demandera donc d'utiliser des filtres optiques adéquats. Notons également que plus la molécule fluorescente sera composée de cycles benzéniques (i.e. plus la température d'ébullition sera élevée) et plus le domaine de longueur d'onde de son émission de fluorescence sera décalé dans le rouge.



Figure 66: Comparaison de la fluorescence normalisée des quatre traceurs retenus pour la suite de l'étude. T=450K, P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , $\lambda_{exc}=266nm$.

4.5. Validation des stratégies par l'expérience

Une base de données de l'évolution des émissions de fluorescence avec les grandeurs scalaires que sont la température, la concentration d'oxygène et la composition gazeuse, a été établie pour chaque molécule fluorescente et pour chaque mélange, de manière à définir par la suite la stratégie de mesures.

4.5.1. Ester Méthylique d'Huile Végétale / Fluorescence du fluoranthène

Comme indiqué précédemment, ce biocarburant de première génération est optiquement transparent à la longueur d'onde d'excitation choisie dans le cadre de cette étude, à savoir 266 nm. L'ajout du fluoranthène dans l'EHMV est la solution retenue pour doser ce carburant. Pour se rapprocher des conditions expérimentales d'utilisation de ce traceur, des expériences en cuve

d'analyse ont été réalisées en utilisant du fluoranthène dissous dans l'EHMV. Contrairement au cas du n-undécane, cette étape s'est réalisée sans aucun problème, à savoir que ce produit se dissout facilement dans l'EHMV ce qui évitera toute contrainte expérimentale supplémentaire lors de son utilisation sur banc d'essai.

La fréquence d'excitation utilisée de 37594 cm⁻¹, permet d'atteindre un niveau d'énergie situé entre les états électroniques S_4 et S_5 du fluoranthène, comme le montre le Tableau 17, extrait des travaux de **[Michl 1969]**.

Niveau d'énergie	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
S ₁	24670
S_2	27840
S_3	30960
S_4	34840
S_5	38170
S_6	39530
S_7	42460

Tableau 17: Niveaux d'énergie du fluoranthène

D'après [Philen 1976] la transition des niveaux $S_1 \rightarrow S_0$ est responsable de la fluorescence relevée entre 400 et 540 nm et la transition $S_2 \rightarrow S_0$ émet une fluorescence localisée entre 370 et 395 nm. Les transitions $S_3 \rightarrow S_0$ et $S_4 \rightarrow S_0$ sont également évoquées par [Sühnel 1980] mais n'ont pas été observées. La double structure de fluorescence observée sur la Figure 69 pourrait donc correspondre à ces transitions d'énergie supérieure. Au contraire, [Hofstraat 1984] affirme que la fluorescence émise autour de 352 nm est responsable de la présence d'impuretés, dérivées du phénanthrène. Ces impuretés, probablement de l'acéphénanthrène, sont en effet très difficiles à séparer du fluoranthène, la masse molaire des deux composés (respectivement 204,26 et 202,25 g/mol) et les points d'ébullition (respectivement 379 et 382 °C) étant très voisins les uns des autres.

4.5.1.1. Variation de la section efficace d'absorption avec la température

La variation de la section efficace d'absorption en fonction de la température est présentée dans cette section. Une comparaison de la valeur mesurée dans cette étude avec des données disponibles dans la littérature est présentée sur la Figure 67.

Cette figure présente la section efficace d'absorption du fluoranthène mesurée à 273 K par **[Heilbronner 1966]** sur le domaine de longueur d'onde compris entre 260 et 380 nm. D'autres données mesurées par **[Nickel 1978]** à une température bien plus faible (193 K) sont trouvées quasiment identiques et ne sont donc pas présentées ici. Dans les deux cas, une section efficace comprise entre 3,4 et 3,6.10⁻¹⁷ cm⁻² est obtenue, pour une longueur d'onde d'absorption de 266

nm. Cette valeur se trouve en très bon accord avec notre mesure réalisée dans la cellule HT/HP à la température de 450 K ($3,5.10^{-17}$ cm⁻²). Les résultats de ces études semblent donc indiquer que la section efficace d'absorption ne dépend pas, ou très peu, de la température pour des températures inférieures à 450 K.



Figure 67: Section efficace d'absorption du fluoranthène entre 260 et 380 nm, à 273 K, mesurée par [Heilbronner 1966]

Ces résultats sont confortés par les mesures représentées sur la Figure 68, indiquant la variation du coefficient d'absorption en fonction de la température dans la gamme de température 450 – 850 K. Les mesures révèlent alors une section efficace d'absorption constante quelque soit la température explorée. La valeur moyenne de notre section efficace d'absorption est alors de 3,5 10^{-17} cm⁻² ± 0,2.10⁻¹⁷ cm⁻².



Figure 68: Evolution de la section efficace d'absorption du fluoranthène en fonction de la température. P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , $\lambda_{exc}=266nm$.

En revanche, il existe une différence avec les récents travaux de **[Kühni 2010]** qui observe une variation de la section efficace d'absorption lorsque la température augmente. Une augmentation

d'un facteur 8 est alors évoquée lorsque la température varie de 473 à 873 K. Le manque d'informations détaillant la procédure d'enregistrement de ces données ne nous permet pas de tirer une conclusion à propos de cette différence.

4.5.1.2. Evolution de la fluorescence avec la température

L'effet de la température sur le signal de fluorescence du fluoranthène est étudié entre 450 et 850 K, sous azote, à pression atmosphérique. Les résultats sont rappelés sur la Figure 69.



Figure 69: Evolution de la fluorescence (a) et de la fluorescence intégrée (b) du fluoranthène en fonction de la température. P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , $\lambda_{exc}=266nm$.

L'élévation de température agit sur la population de l'état électronique excité de la molécule et va donc entraîner une diminution du rendement quantique de fluorescence. Les transferts d'énergie par ISC vont progressivement devenir plus efficaces que les transferts d'énergie par IVR. Le nombre de molécules redescendant sur le premier état électronique S_1 seront moins nombreux et donc diminuera naturellement la fluorescence. Les courbes ci-dessus le confirment, puisque

l'intensité du signal intégré sur le spectre de fluorescence assimilé dans le présent cas au rendement de fluorescence (coefficient d'absorption indépendant de la température), diminue d'un facteur cinq lorsque la température passe de 450 et 850 K. Un autre phénomène physique est observé lorsque la température augmente. En effet, la Figure 70 souligne la présence d'un décalage spectral vers le bleu, du pic de fluorescence, conjugué à un élargissement du spectre de fluorescence.



Figure 70: Fluorescence normalisée du fluoranthène entre 450 et 850 K. T=450K, P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , $\lambda_{exc}=266$ nm.

La position du maximum se décale d'environ 15 nm lorsque la température passe de 450 à 850 K, et la largeur à mi-hauteur augmente de 20 nm entre 450 et 750 K. Ce décalage est également observable dans les travaux de **[Bark 1992]**, qui a étudié le spectre de fluorescence du fluoranthène dans l'éthanol. Ce phénomène peut s'expliquer comme suit: la température augmentant, la distribution de population initiale va se déplacer progressivement de l'état S₁ vers les autres états d'ordre supérieur ce qui, inévitablement, va favoriser la fluorescence émise à partir de ces états supérieurs au détriment de la fluorescence émise à partir de S₁. Ceci se traduit sur le spectre de fluorescence par une modification de la forme du spectre dans le domaine 340 - 420 nm précisément où se trouvent localisés les transitions S₂ \rightarrow S₀, S₃ \rightarrow S₀ et S₄ \rightarrow S₀.

4.5.1.3. Evolution de la fluorescence du fluoranthène avec la concentration d'oxygène

Comme pour tout aromatique, la concentration d'oxygène agit sur le signal de fluorescence du fluoranthène. Les résultats obtenus en faisant varier cette concentration entre 0 et 16,67 % sont illustrés par les figures suivantes obtenues à 1 bar et pour deux températures: 450 K et 550 K.

On constate que l'oxygène atténue la fluorescence du fluoranthène (Figure 71a et b) de 80%, lorsque $[O_2]$ varie de 0 à 16,67%, à 450 K. **[Jandris 1985]** a constaté que cette diminution est 100 fois plus faible que pour l'anthracène et le pyrène. Cette atténuation du signal reste donc modérée, comme déjà relaté par **[Berlman 1967]** et **[Haug 1994]**, mais aucune explication n'a pu



être fournie à ce jour. En revanche, la double structure de fluorescence présente entre 340 et 380 nm est complètement atténuée, dès l'apparition de l'oxygène dans le mélange.

Figure 71: Evolution de la fluorescence du fluoranthène en fonction de la concentration d'oxygène à 450 K (a) et 550 K (b). P=1 bar, $\lambda_{exc}=266nm$.

On observe également que l'effet sur la bande principale est quelque peu réduit lorsque la température est plus élevée, puisque l'intensité maximale de la fluorescence chute seulement de 65 % à 550 K pour une variation de concentration d'oxygène similaire.

Le quenching de l'oxygène est encore plus visible sur la Figure 72 et la Figure 73 qui représentent respectivement les évolutions de la fluorescence intégrée et du coefficient de Stern-Volmer (rapport de la fluorescence intégrée dans l'azote pur sur la fluorescence intégrée dans un mélange azote / oxygène) en fonction de la concentration d'oxygène. La pente plus faible à 550 K met en illustration la réduction de l'influence de l'oxygène quand la température augmente.



Figure 72: Evolution de la fluorescence intégrée en fonction de la concentration d'oxygène à T=450K et 550K, P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , $\lambda_{exc}=266nm$.



Figure 73: Evolution du coefficient Stern-Volmer à T=450K et 550K, P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , $\lambda_{exc}=266nm$.

Il est intéressant de noter que les résultats publiés par **[Kühni 2010]**, indiquent un coefficient de Stern-Volmer voisin de 11, pour une pression totale 10 bar dont 1,67 bar d'oxygène. La température est fixée à 473 K. Comparé à nos expériences réalisées à pression atmosphérique, une concentration de 16,67 % d'oxygène moléculaire, nous donne un coefficient de Stern-Volmer de l'ordre de 4, soit une différence d'un facteur 2,5.



Figure 74: Fluorescence normalisée du fluoranthène à différentes concentrations d'oxygène. T=450K, P=1 bar, $\lambda_{exc}=266nm$.

Il est également intéressant de noter que les courbes normalisées du spectre de fluorescence de la Figure 74, obtenues pour diverses concentrations d'oxygène restent superposées. Ceci semble simplement démontrer que l'oxygène change uniquement le rendement de la fluorescence par l'intermédiaire de transferts d'énergie par voie collisonnelle (perte vers l'extérieur ou par le processus IVR) main n'affecte pas la distribution spectrale de l'émission de fluorescence, contrairement à la température.

4.5.2. Diesel

Comme constaté dans la première partie du chapitre, le spectre de fluorescence naturelle du carburant Diesel est très complexe du fait de la présence de nombreuses molécules polyaromatiques fluorescentes. Les différentes bandes de fluorescence émanant de l'excitation de ces molécules se superposent et il devient alors très compliqué d'effectuer une interprétation physique détaillée de ce signal.

4.5.2.1. Mise au point du carburant modèle

Il devient nécessaire de recourir à l'utilisation d'un carburant modèle. Ce carburant doit être composé de molécules initialement non fluorescentes, dont les températures d'ébullition sont suffisamment différentes pour obtenir, lorsqu'elles sont mélangées, un carburant possédant les mêmes propriétés d'évaporation que le Diesel. Plusieurs mélanges ont été testés par IFP Energies Nouvelles, à partir des composés recensés dans le tableau suivant.

Carburant	Formule	Masse molaire (g/mol)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)
n-décane	$C_{10}H_{22}$	142,29	-30	174
n-undécane	$C_{11}H_{24}$	156,31	-26	196
n-dodécane	$C_{12}H_{26}$	170,34	-9.6	216
n-tridécane	$C_{13}H_{28}$	184,35	-6	235
n-tetradécane	$C_{14}H_{30}$	198,4	5.5	253
n-pentadécane	$C_{15}H_{32}$	212,42	10	270
n-hexadécane	$C_{16}H_{34}$	226,44	18	287
n-heptadécane	$C_{17}H_{36}$	240,47	21	302
n-octadécane	$C_{18}H_{38}$	254,5	28	318
n-eicosane	$C_{20}H_{42}$	282,55	37	344

Tableau 18: Caractéristiques physiques des alcanes potentielles pour la mise au point du carburant Diesel de substitution

Un premier mélange à base de décane, tridécane, hexadécane et eicosane a été testé. Sa courbe de distillation correspond tout à fait à celle du Diesel. Cependant, le fait d'inclure des molécules comportant plus de 14 atomes de carbone fait apparaître le risque d'obtenir une fluorescence résiduelle, due aux impuretés restant présentes pendant leur processus de production et de

purification. Un second mélange a donc été préféré à celui-ci. Il se compose de 35% (en fraction massique) de n-décane, 20% de n-tridécane, 10% de n-téradécane et 35% d'EMHV. Ce carburant modèle n'est donc pas fluorescent, ceci ayant été validé expérimentalement.

Le naphtalène ajouté permet de tracer l'évaporation de la coupe légère du carburant, tandis que le fluoranthène permet de suivre l'évaporation de la coupe lourde. Leurs caractéristiques spectroscopiques sont maintenant présentées.

Niveau d'énergie	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
S ₁	32000
S_2	35900
S ₃	47500
S ₄	49092

4.5.2.2. Evolution de la section efficace d'absorption du naphtalène avec la température

Tableau 19: Niveaux d'énergie du naphtalène

Tout d'abord, il est important de préciser la structure électronique du naphtalène. Le Tableau 19 regroupe les quatre premiers niveaux d'énergie de la molécule **[Stockburger 1975; Halasinski 2005]**. On peut donc constater que notre excitation à 266 nm ($\sim 37500 \text{ cm}^{-1}$) permet d'atteindre un niveau d'énergie légèrement supérieur au niveau S₂.



Figure 75: de la section efficace d'absorption du naphtalène en fonction de la température à P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , $\lambda_{exx}=266$ nm.

Les mesures de la section efficace d'absorption sont effectuées sous azote, à pression atmosphériques (Figure 75), pour des températures comprises entre 450 et 850 K. Cette section efficace reste constante lorsque la température augmente. La valeur trouvée est de 1,27.10⁻¹⁷cm⁻².

Cette mesure est très voisine de celle de **[Suto 1992]** (Figure 76), obtenue à 297 K et égale à $1,33.10-17 \text{ cm}^{-2}$.



Figure 76: Evolution de la section efficace d'absorption du naphtalène en fonction de la longueur d'onde, à 297 K, mesurée par Suto.

4.5.2.3. Evolution de la fluorescence du naphtalène avec la température

L'effet de la température sur l'émission de fluorescence du naphtalène dans le domaine 450 - 850 K, sous azote et à 1 bar est présenté sur les Figure 77a et b.

On constate qu'à basse température, le spectre comporte une double structure, dont les deux pics sont situés à 325 et 335 nm. Lorsque la température augmente, cette double structure s'atténue, pour disparaître complètement aux alentours d'une température de 750 K. La décroissance de l'intensité générale du spectre est également représentée par l'évolution de la fluorescence intégrée (Figure 77 b). Cette décroissance est linéaire et relativement modérée comparée à ce que l'on peut observer avec les composés mono-aromatiques comme le triméthylbenzène (section 4.5.3). Ces résultats corroborent les résultats de **[Ossler 2001]**.

Il est également intéressant de noter que l'évolution du signal de fluorescence du naphtalène en phase vapeur ne dépend pas du solvant utilisé, comme l'illustre la Figure 77b qui compare l'évolution de la fluorescence du naphtalène dilué dans la matrice Diesel de substitution avec celle obtenue dans du n-undécane.


Figure 77: Evolution de la fluorescence du naphtalène en fonction de la température (a) et comparaison de l'évolution de la fluorescence intégrée en fonction de la température dans du n-undécane et dans la matrice Diesel de substitution (b). T=450K, P=1 bar, gaz de dilution: N_{2} , λ_{exc} =266nm.

Les spectres de fluorescence normalisés de la Figure 78 indiquent la présence d'un décalage global de la fluorescence vers les plus grandes longueurs d'onde, accompagné d'un élargissement spectral des bandes. En effet, le maximum d'intensité se décale de presque 15 nm et la largeur à mi-hauteur du signal passe quasiment de 25 nm à 50 nm entre 450 et 850 K. Ce phénomène a également été observé par **[Ossler 2001]**, à 266 nm, sous azote, entre 430 et 980 K. Il provient des différences d'anharmonicité et de positions des surfaces d'énergie potentielles entre l'état électronique fondamental et l'état électronique S₁. Selon **[Uy 1970]**, les transitions radiatives partant des niveaux avec des énergies vibrationnelles élevées sont verticalement plus proches de l'état fondamental que les niveaux de plus faible énergie ce qui lui a permis d'observer un décalage vers le rouge, ce décalage augmentant avec l'énergie d'excitation.



Figure 78: Fluorescence normalisée du naphtalène, à différentes température. T=450K, P=1 bar, λ_{exc} =266nm.

4.5.2.4. Evolution de la fluorescence du naphtalène avec la concentration d'oxygène

L'influence de l'oxygène sur le signal de fluorescence du naphtalène à 450 K et 1 bar est illustrée par les Figure 79a et b. On s'aperçoit que le signal diminue fortement dès l'injection d'oxygène dans le milieu, même en très petite concentration. En effet, une concentration de 0,5 % d'oxygène suffit à réduire la fluorescence d'un facteur 5. Cet effet est encore plus visible sur la Figure 79b qui représente l'évolution de la fluorescence intégrée en fonction de $[O_2]$.

L'évolution du coefficient de Stern-Volmer pour une température donnée est linéaire lorsque $[O_2]$ augmente. Comparé au fluoranthène, le quenching par O_2 pour cette molécule est beaucoup plus important. Typiquement, pour une température de 450 K, le rapport des facteurs de Stern-Volmer atteint une valeur de 20. Nous pouvons également remarquer que l'effet de quenching par O_2 diminue lorsque la température augmente, puisque la pente des courbes est réduite.

Comme l'illustre la Figure 80, représentant les spectres de fluorescence normalisés pour diverses concentrations d'oxygène, une augmentation de $[O_2]$ conduit à un décalage de la fluorescence vers le rouge, également accompagné d'un élargissement spectral du signal. En effet, la largeur à mi-hauteur est augmentée de 10 nm lorsque $[O_2]$ passe de 0 à 8 %, contrairement à ce qu'on a pu observer pour le fluoranthène. Cet élargissement semble également moins régulier que celui observé lors de l'augmentation de la température, ce qui est confirmé par les travaux de **[Kaiser 2005]**, qui observe également une stabilisation du décalage à partir de 10 % d'oxygène.



Figure 79: Evolution de la fluorescence (a) et de la fluorescence intégrée (b) du naphtalène en fonction de la concentration d'oxygène, T=450K, P=1 bar, λ_{exc} =266nm. Evolution du coefficient Stern-Volmer du naphtalène en fonction de la température (c).



Figure 80: Fluorescence normalisée du naphtalène à différentes concentrations d'oxygène T=450K, P=1 bar, $\lambda_{exc}=266 nm.$

Remarque: L'étude de la fluorescence du fluoranthène ayant déjà été abordée dans la partie précédente (cas de l'EMHV), le prochain paragraphe traite directement du mélange naphtalène / fluoranthène dans la matrice Diesel de substitution. Cependant, l'influence de la matrice d'hydrocarbures sur le comportement de l'émission de fluorescence du fluoranthène est détaillée.

4.5.2.5. Analyse spectroscopique du mélange naphtalène / fluoranthène

Les propriétés spectroscopiques du mélange déterminé dans les précédents paragraphes sont maintenant présentées. Il a été choisi dans un premier temps, en fonction des intensités de fluorescence mesurées, de réaliser un mélange comprenant 1 % molaire de naphtalène, 2,5% molaire de fluoranthène et 96,5 % de matrice Diesel de substitution.

(a) Dépendance en température

La Figure 81 présente l'évolution de la fluorescence du mélange naphtalène / fluoranthène après une excitation à 266 nm, sous azote, à pression atmosphérique, entre 450 et 650 K. Les allures des spectres de fluorescence des deux traceurs sont retrouvées, puisque la fluorescence du fluoranthène diminue plus vite que celle du naphtalène. Il est également observé que le pic d'intensité de fluorescence du fluoranthène se décale toujours vers les plus courtes longueurs d'onde alors que celui du naphtalène se décale vers les longueurs d'onde plus grandes. Comme prévu, le recouvrement entre les deux bandes est minimisé, même si la double structure du fluoranthène recouvre légèrement le domaine spectral de la bande principale du naphtalène.



Figure 81: Evolution de la fluorescence du mélange naphtalène / fluoranthène, en fonction de la température, P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , λ_{exc} =266nm.

Bien que l'absence de transferts d'énergie par voie collisionnelle entre les deux traceurs ait déjà été vérifiée (section 4.4.2.2), l'absence d'interaction photophysique entre le traceur et la matrice de carburant doit être vérifié. Le cas du naphtalène ayant été présenté dans la section précédente, la Figure 82 permet d'analyser le cas du fluoranthène.



Figure 82: Comparaison de l'évolution de la fluorescence intégrée du naphtalène en fonction de la température dans du n-undécane avec celle obtenue dans la matrice Diesel de substitution. T=450K, P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , λ_{exc} =266nm.

La variation du signal de fluorescence intégrée en fonction de la température est semblable lorsque le fluoranthène est dilué dans la matrice Diesel et dans le n-undécane.

(b) Dépendance en oxygène

On a vu précédemment que l'effet du quenching de l'oxygène n'a pas le même impact sur les deux molécules. Pour finaliser le rapport de mélange à adopter pour nos mesures en écoulement, il devient nécessaire de définir une composition pour laquelle les intensités des signaux de fluorescence émis par chaque traceur seront analogues. Le but est alors d'optimiser nos signaux de mesures sur les systèmes de détection qui seront déployés lors de ces expériences. Par rapport aux mesures réalisées en température, la concentration de naphthalène a été augmentée à 2%. Ceci explique la différence de rapport entre les deux bandes de fluorescence observée sur la Figure 83 par rapport à celle de la Figure 81.



Figure 83: Evolution de la fluorescence du mélange naphtalène / fluoranthène, en fonction de la concentration d'oxygène. T=450K, P=1 bar, λ_{exc} =266nm..

La dépendance du signal de fluorescence avec la concentration d'oxygène présentée sur la Figure 83, est en accord avec les résultats présentés auparavant. La fluorescence du naphtalène décroit effectivement beaucoup plus rapidement que celle du fluoranthène, qui est peu sensible au quenching de l'oxygène.

Afin de vérifier le comportement de la fluorescence du fluoranthène avec l'évolution de $[O_2]$ dans des conditions de mélange, les évolutions de sa fluorescence intégrée et du coefficient de Stern-Volmer en fonction de $[O_2]$ sont tracées respectivement sur les Figure 84a et b. Les comportements relevés sont semblables pour le fluoranthène dans le matrice Diesel modèle, avec ou sans naphtalène.



Figure 84: Comparaison de l'évolution de la fluorescence intégrée en fonction de la concentration d'oxygène (a) et du coefficient Stern-Volmer (b) du fluoranthène seul dans la matrice Diesel de substitution ou en mélange avec le naphtalène. T=450K, P=1 bar, λ_{exc} =266nm.

Ces résultats permettent donc de valider définitivement la composition de notre mélange de traceurs fluorescents. Le naphtalène et le fluoranthène sont des candidats aux propriétés requises pour l'étude de l'évaporation du carburant Diesel. De plus, ses deux molécules sont parfaitement compatibles et ne présentent aucune interaction photophysique lorsqu'elles sont mélangées.

4.5.3. BtL : fluorescences du 1,2,4-triméthylbenzène et de l'acénaphtène

Rappelons que le carburant de deuxième génération Biomass to Liquid est considéré comme un carburant optiquement transparent à 266 nm. Le 1,2,4-triméthylbenzène et l'acénaphtène sont les candidats requis pour doser la coupe légère et la coupe lourde (respectivement) du carburant.

4.5.3.1. Evolution de la section efficace d'absorption du 1,2,4-triméthylbenzène avec la température

Une excitation du 1,2,4-triméthylbenzène à 266 nm permet d'atteindre des niveaux d'énergie très légèrement supérieurs à celui du niveau S_1 , comme indiqué dans le Tableau 20 **[Bolovinos 1981]**.

Niveau d'énergie	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
S ₁	36435
S_2	45806
S ₃	52258

Tableau	20: Niveaux	· d'énergie du	1,2,4-tri	méthylbenzène
		0	/ /	./ \.

Les mesures de la section efficace d'absorption sont réalisées sous azote, à pression atmosphérique, après une excitation à 266 nm, pour des températures comprises entre 450 et 650 K. Les résultats sont présentés sur la Figure 85a. Tout comme **[Rossow 2011]**, les résultats indiquent une faible atténuation de la section efficace d'absorption lorsque la température s'élève.

Dans le domaine de température imparti, la pente de la droite étant très faible, il peut être considéré que la section efficace d'absorption est quasiment constante, avec une valeur égale à $1,25.10^{-18}$ cm⁻².



Figure 85: (a) Evolution de la section efficace d'absorption du triméthylbenzène en fonction de la température. P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , $\lambda_{exc}=266$ nm. (b) évolution de la section efficace d'absorption du triméthylbenzène en fonction de la longueur d'onde, mesurée par Bolovinos à 273 K.

La confrontation avec les travaux de **[Bolovinos 1981]** (Figure 85b) permet de constater que notre valeur mesurée est en bon accord si l'on fait abstraction de la faible différence que l'on peut observer sur la Figure 85b (0,05.10⁻¹⁸ cm⁻²). Cette différence peut être imputée à la température plus basse (295 K) à laquelle Bolovinos a réalisé ses expériences.

4.5.3.2. Evolution de la fluorescence du 1,2,4-triméthylbenzène avec la température

L'étude de la variation du signal est réalisée entre 450 et 850 K. Nous observons sur la Figure 86a, que le pic d'intensité diminue d'environ un facteur 10 entre 450 K et 850 K. La décroissance

de la fluorescence intégrée légèrement hyperbolique (Figure 86b) est plus importante que pour le fluoranthène et le naphtalène, étudiés préalablement.



Figure 86: Evolution de la fluorescence (a) et de la fluorescence intégrée (b) du triméthylbenzène en fonction de la température. (c) fluorescence normalisée à différentes températures. P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , λ_{exc} =266nm.

En revanche, le décalage vers le rouge de la fluorescence et l'élargissement du signal lorsque la température augmente (Figure 86c) sont nettement moins importants que pour le naphtalène. En effet, le décalage est réduit à 5 nm lorsque la température augmente de 150 K, tout comme l'est l'élargissement du spectre de fluorescence à mi-hauteur. Le pic d'intensité observé à 266 nm correspond à la diffusion du faisceau laser dans la cuve.

4.5.3.3. Evolution de la fluorescence du 1,2,4-triméthylbenzène avec la concentration d'oxygène.

Le comportement de la fluorescence du 1,2,4-triméthylbenzène avec l'oxygène est également rapporté dans les mêmes conditions expérimentales, avec une concentration d'oxygène variant de 0 à 16,67 %. La réduction de la fluorescence est relativement importante, typiquement un facteur 15 entre $[O_2]=0$ et $[O_2]=16,67\%$. Sur les Figure 88a et b, représentant l'évolution de la fluorescence intégrée et du coefficient Stern-Volmer en fonction de $[O_2]$, l'effet de l'oxygène est important jusqu'à environ une concentration de 4 %. Le coefficient de Stern-Volmer permet de mieux comparer son comportement avec celui des autres molécules étudiées dans les paragraphes précédents. Il nous indique que le quenching de l'oxygène est plus influent sur le naphtalène que sur le 1,2,4-triméthylbenzène, et beaucoup moins sur le fluoranthène.



Figure 87: Evolution de la fluorescence du triméthylbenzène en fonction de la concentration d'oxygène T=450K, P=1 bar, $\lambda_{exc}=266nm$.

La Figure 88c représente les spectres de fluorescence normalisés, pour différentes concentrations d'oxygène. Cette normalisation ne montre aucun décalage ni élargissement spectral, seule une réduction de l'intensité de fluorescence avec la teneur en oxygène est alors observée (comme pour le fluoranthène dans des conditions équivalentes).



Figure 88: (a) Evolution de la fluorescence intégrée du triméthylbenzène en fonction de la concentration d'oxygène. Evolution du coefficient Stern-Volmer en fonction de la température (b). Fluorescence normalisée du triméthylbenzène à différentes concentrations d'oxygène (c), T=450K, P=1 bar, $\lambda_{exx}=266nm$.

4.5.3.4. Variation de la section efficace de l'acénaphtène avec la température

Les niveaux d'énergie de l'acénaphtène regroupés dans le tableau **[Halasinski 2005; Kitchin 2007]**, sont très proches de ceux du naphtalène. Ceci semble plutôt logique, les deux molécules ayant des structures chimiques semblables. La seule différence provient de la liaison éthylénique entre les carbones C1 et C8. Comme pour le naphtalène, une excitation à 266 nm de cette molécule permet d'atteindre une énergie légèrement supérieure au niveau S_2 .

Niveau d'énergie	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
S ₁	31150
S_2	33898
S ₃	45851
S_4	47916

Tableau 21: Niveaux d'énergie de l'acénaphtène

La section efficace d'absorption est mesurée entre 450 et 750 K, sous azote et à pression atmosphérique, et les résultats sont présentés sur la Figure 89. Sa variation est minime avec la température. On peut donc considérer que celle-ci reste constante dans la plage de température analysée, tout comme celle du naphtalène. Les deux valeurs sont d'ailleurs très proches: 1,27.10⁻¹⁷ cm⁻² pour le naphtalène et 1,10.10⁻¹⁷ cm⁻² pour l'acénaphtène.



Figure 89: Evolution de la section efficace d'absorption de l'acénaphtène en fonction de la température, P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , $\lambda_{exc}=266nm$.

Une comparaison de ces données avec les mesures de **[Halasinski 2005]** montre que les données sont quasiment identiques (Figure 90) malgré l'énorme différence de température lors de la mesure (4,2 K).



Figure 90: Evolution de la section efficace d'absorption de l'acénaphtène en fonction de la longueur d'onde, mesurée par Halasinski à 4,2 K.

4.5.3.5. Evolution de la fluorescence de l'acénaphtène avec la température

L'influence de la température sur le spectre de l'acénaphtène est présentée sur la Figure 91 et les Figure 92a et b, après une excitation à 266 nm, sous azote, à pression atmosphérique. La diminution de l'intensité du signal est linéaire entre 450 et 850 K avec une pente modérée (Figure 92a). En effet, la fluorescence intégrée ne diminue que d'un facteur 3 entre les deux températures extrêmes. La double structure du spectre de fluorescence visible à 450 K, s'atténue progressivement avec la température et disparaît complètement à 750 K, comme pour le naphtalène.



Figure 91: Evolution de la fluorescence de l'acénaphtène en fonction de la température, P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , $\lambda_{exc}=266$ nm.



Figure 92: Evolution de la fluorescence intégrée (a) en fonction de la température, P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , $\lambda_{exc}=266nm$. (b) Fluorescence normalisée, à différentes températures

Comme pour le naphtalène, on constate la présence d'un décalage de la fluorescence vers les longueurs d'onde plus grandes, accompagné d'un élargissement du spectre (Figure 92b). On observe distinctement un décalage de 20 nm du premier pic situé à 320 nm. La largeur à mihauteur, quant-à-elle, passe de 30 nm pour 450 K à 50 nm pour 950 K, soit 5 nm tous les 100 K (contre 6,25 nm pour le naphtalène).

4.5.3.6. Evolution de la fluorescence de l'acénaphtène avec la concentration d'oxygène.

Le comportement du signal de fluorescence est également étudié en fonction de la concentration d'oxygène, entre 450 et 650 K, à pression atmosphérique. Une fois encore, l'évolution de la fluorescence est assez similaire à celle du naphtalène. L'intensité diminue très fortement dès l'injection d'oxygène dans le milieu. En effet, sur la Figure 93b, l'introduction de 0,5 % d'oxygène entraîne une diminution de plus de 70 % de la fluorescence. L'effet du quenching diminue ensuite au-delà de 2 % d'oxygène.



Figure 93: Evolution de la fluorescence (a) et de la fluorescence intégrée (b) de l'acénaphtène en fonction de la concentration d'oxygène T=450K, P=1 bar, $\lambda_{exc}=266nm$. (c) évolution du coefficient Stern-Volmer en fonction de la température

La Figure 93c illustre l'évolution du coefficient de Stern-Volmer. On observe que lorsque la température augmente, l'influence de l'oxygène diminue faiblement, puisque le coefficient de Stern-Volmer passe d'une valeur de 70 pour une température de 450 K à une valeur de 45 à 650 K, quand le même coefficient passe de 65 à 25 pour le naphtalène, dans les mêmes conditions.

Remarque: L'acénaphtène est le seul traceur fluorescent de cette étude avec lequel un phénomène de dégradation chimique a été observé à de températures supérieures à 650 K dès lors que la concentration d'oxygène était supérieure à 2% d'oxygène. Cela induit donc une diminution du signal de fluorescence supérieure à ce qu'elle devrait être. Les points de mesures réels, représentés par des triangles vides sur la figure précédente, sont donc bien au-dessus des points résultant de l'extrapolation de la droite passant par les quatre premiers points.

Une augmentation de la température dans cellule d'essais est également observée au cours du temps, signe de la présence de réactions chimiques à l'intérieur de celle-ci (Figure 94). Ces réactions exothermiques sont à rapprocher de combustions froides pouvant être constatées dans les mécanismes d'auto-inflammation dans les chambres de combustion automobile.



Figure 94: Evolution de la température à l'intérieur de la cellule d'essais lors de l'étude de la variation de la fluorescence de l'acénaphtène avec la concentration d'oxygène (%), à 650 K

Les spectres normalisés de la Figure 95 nous permettent d'observer la présence d'un faible décalage vers le rouge de la fluorescence lorsque la concentration en oxygène augmente dans l'intérieur de la phase vapeur. Ce décalage est également accompagné d'un élargissement spectral. Une fois de plus, le comportement observé est similaire à celui de la fluorescence du naphtalène, puisque l'effet d'élargissement s'amortit lorsque la concentration d'oxygène atteint les 8 %.



Figure 95: Fluorescence normalisée de l'acénaphtène, à plusieurs concentrations d'oxygène, T=450K, P=1 bar, $\lambda_{exc}=266nm.$

4.5.3.7. Analyse spectroscopique du mélange TMB / acénaphtène

Le présent mélange est composé de 20 % de 1,2,4-triméthylbenzène, de 0,5 % d'acénaphtène et de 79,5 % de BtL (en fractions molaires). Les proportions des traceurs sont choisies en fonction des rapports d'intensité de fluorescence de chacun des traceurs, de façon à équilibrer les signaux de mesures. L'acénaphtène ayant un rendement de fluorescence important, sa concentration sera faible comparée aux autres constituants.

(a) Dépendance en température

L'influence de la température sur le signal de fluorescence du mélange est présentée sur la Figure 96. Elle a été réalisée à pression atmosphérique, sous azote, entre 450 et 650 K.



Figure 96: Evolution de la fluorescence du mélange triméthylbenzène / acénaphtène en fonction de la température, P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , $\lambda_{exc}=266$ nm.

On retrouve les deux bandes de fluorescence distinctes des deux produits, situées respectivement entre 270 et 310 nm et entre 310 et 400 nm. On constate que lorsque la température augmente, la fluorescence du 1,2,4-triméthylbenzène diminue plus rapidement que celle de l'acénaphtène. Cette différence de comportement est illustrée par les Figure 97a et b ci-dessous.



Figure 97: Comparaison de l'évolution de la fluorescence intégrée en fonction de la température du triméthylbenzène (a), et de l'acénaphtène (b) lorsqu'ils sont dilués dans le n-undécane, avec celle obtenue lorsqu'ils sont mélangés. P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , $\lambda_{ex}=266nm$.

Ces deux figures comparent l'évolution de la fluorescence intégrée des deux traceurs quand la température augmente. L'effet du solvant sur la fluorescence des deux traceurs est sans conséquence, comme le confirme les mesures réalisées dans le n-undécane et dans le BtL. Ceci confirme l'absence d'interaction entre les traceurs fluorescents mais également entre les traceurs et le type de carburant.

(b) Dépendance en oxygène

Les résultats de la Figure 98 représentent l'influence de l'oxygène sur la fluorescence du mélange, à pression atmosphérique et à 450 K. La concentration de l'acénaphtène a été quadruplée (passage à 2% en fraction molaire) car la fluorescence de l'acénaphtène a la propriété d'être fortement atténuée par la présence d'oxygène. La grande différence d'intensité entre la fluorescence des deux traceurs constatée en absence d'oxygène, disparaît donc dès l'introduction d'oxygène, ce qui permet d'obtenir des signaux équivalents pour de fortes concentrations d'oxygène (exemple de mélange avec de l'air).

On retrouve les comportements caractéristiques de la fluorescence des deux molécules étudiées séparément. L'oxygène agit très fortement sur le signal de fluorescence de l'acénaphtène alors que son effet sur celle du triméthylbenzène est moindre. Les Figure 99a et b représentant respectivement l'évolution de la fluorescence intégrée de l'acénaphtène avec l'oxygène et le coefficient de Stern-Volmer, permettent de vérifier que le comportement des deux traceurs avec

l'oxygène reste identique. De plus, aucune interaction photophysique entre les traceurs ou entre les traceurs et le carburant ne vient modifier les spectres.



Figure 98: Evolution de la fluorescence du mélange triméthylbenzène / acénaphtène en fonction de la concentration d'oxygène. T=450K, P=1 bar, λ_{exc} =266nm.

En conclusion de cette étude, le couple d'aromatiques 1,2,4-triméthylbenzène / acénaphtène permet d'être utilisé avec le BtL pour son dosage dans les écoulements. Aucune interaction photophysique n'a été révélée, que ce soit entre les traceurs eux-mêmes ou entre les traceurs et le carburant. De plus, les proportions choisies permettent d'obtenir des intensités de fluorescence des deux traceurs comparables tout en ayant des évolutions avec la température et l'oxygène différentes.



Figure 99: Comparaison de l'évolution de la fluorescence intégrée avec la concentration d'oxygène (a) et du coefficient Stern-Volmer (b) de l'acénaphtène dans le BtL et de l'acénaphtène dans le mélange. T=450K, P=1 bar, λ_{exc} =266nm.

4.5.4. Jet A1

Le cas du Jet A1 est différent des trois autres carburants puisque ce dernier émet, suite à une excitation à 266 nm, un signal de fluorescence provenant de molécules présentes naturellement dans sa composition chimique. Ce carburant est aujourd'hui bien connu et son étude spectroscopique très complète a déjà été réalisée par **[Baranger 2005a; Rossow 2011]**. Pour plus de détails, le lecteur peut consulter ces références pour de plus amples informations. Nous rappelons que la première bande de fluorescence provient de l'excitation des mono-aromatiques, majoritairement du 1,2,4-triméthylbenzène, et que la deuxième bande de fluorescence résulte de l'excitation des di-aromatiques, principalement du naphtalène.

4.5.4.1. Evolution de la section efficace d'absorption avec la température

La dépendance en température de la section efficace d'absorption du Jet A1 est présentée sur la Figure 100, pour une longueur d'onde de 266 nm, à pression atmosphérique et sous azote. Les mesures permettent de conclure que cette section efficace d'absorption reste également constante avec la température, ce qui est en accord avec les résultats précédents (1,2,4-triméthylbenzène et naphtalène), l'absorption du carburant correspondant à la somme des absorptions des différents composés pondérées par les concentrations respectives.



Figure 100: Evolution de la section efficace d'absorption du Jet A1 en fonction de la température. P=1 bar, gaz de dilution: N_2 , $\lambda_{exx}=266nm$.

La moyenne des différentes valeurs donne une section efficace d'absorption de 5,7.10⁻¹⁹ cm⁻² qui est proche de la mesure effectuée par **[Rossow 2011]**, dans les mêmes conditions (5,4.10⁻¹⁹ cm⁻²). La différence observée provient du fait que les deux carburants n'ont pas la même origine et donc que la répartition des différents produits n'est pas tout à fait identique.

4.5.4.2. Evolution de la fluorescence avec la température

Comme illustré sur la Figure 101, l'intensité de l'émission de fluorescence diminue plus rapidement pour la bande de fluorescence comprise entre 270 et 310 nm que pour celle située entre 310 et 420 nm. Il est donc tout à fait possible d'établir une similitude de comportement avec ceux observés pour le 1,2,4-triméthylbenzène et le naphtalène pris séparément.



Figure 101: Evolution de la fluorescence du Jet A1 en fonction de la température (a), et comparaison de l'évolution de la fluorescence intégrée du Jet A1 en fonction de la température (b), avec celle du triméthylbenzène et du naphtalène. P=1 bar, gaz de dilution: N_{2} , $\lambda_{exc}=266nm$.

L'évolution de la fluorescence intégrée peut également être comparée avec celle du 1,2,4triméthylbenzène et du naphtalène, comme l'illustre la Figure 101b. La décroissance de la fluorescence globale du kérosène est plus forte que celle du naphtalène et plus faible que celle du 1,2,4-triméthylbenzène.

4.5.4.3. Variation de signal de fluorescence avec la concentration d'oxygène

L'évolution de la fluorescence du Jet A1 en fonction de la concentration d'oxygène est étudiée entre 450 K et 650 K. Ce comportement est présenté sur la Figure 102. On peut constater sur ces spectres que la diminution de l'intensité du signal de fluorescence est plus grande pour la partie du spectre située dans les plus hautes fréquences que pour celle située dans les plus basses fréquences.



Figure 102: Evolution de la fluorescence du Jet A1 avec la concentration d'oxygène, à 450K (a) et 650 K (b), P=1 bar, $\lambda_{exc}=266nm$.

Une fois encore, cette double évolution avec l'oxygène est en accord avec l'évolution du signal de fluorescence du 1,2,4-triméthylbenzène pour les hautes fréquences et avec celle du naphtalène pour les basses fréquences. En effet, la fluorescence des composés di-aromatiques s'effondre très rapidement dès l'injection d'oxygène dans le milieu, contrairement à celle des composés mono-aromatiques. En revanche, dès que la température augmente (Figure 102b), cette influence de l'oxygène diminue très sensiblement, puisque la réduction du pic d'intensité de fluorescence pour les di-aromatiques passe d'un coefficient 5 à un coefficient 2,5.

Chapitre 5 : Application sur un système d'injection LPP

Le développement actuel de systèmes d'injection aéronautiques consiste à disposer dans un futur proche, de nouveaux systèmes apportant des rendements de combustion importants tout en réduisant significativement les émissions de polluants des moteurs aéronautiques. Analyser le comportement de ces systèmes nécessite le recours à des essais expérimentaux au cours desquels le carburant liquide, est injecté dans la chambre de combustion sous forme de brouillard de gouttes pour être évaporé et mélangé avec l'air. Les conditions opératoires utilisées se font le plus souvent à haute température et haute pression (température d'injection d'air < 900 K et pression < 30 bar) dans le but d'accélérer la transformation du carburant liquide en carburant vapeur et ainsi obtenir le plus rapidement possible un mélange carburant vapeur / air avant déclenchement de la combustion. Ces systèmes opèrent habituellement avec du kérosène liquide, mais ils devront à l'avenir, fonctionner avec d'autres carburants liquides comme les biocarburants. La qualification des modes de fonctionnement de ces injecteurs avec ces nouveaux carburants devient dorénavant une étape clé à considérer.

Ce chapitre est consacré à la mise en place de la méthodologie de mesure de dosage de carburant par PLIF précédemment détaillée, dans le but de 1) valider le bien-fondé de ce principe de mesure et 2) obtenir des informations sur l'impact des carburants sur le fonctionnement de ces nouveaux systèmes d'injection.

La technique de mesure est appliquée sur un système d'injection aéronautique de type LPP (Lean-Premixed-Prevaporized), fonctionnant habituellement avec du kérosène (Jet A1). Pour des raisons évidentes de simplification, les mesures sont réalisées dans un écoulement en évaporation pure (i.e. non-réactif) avec les conditions opératoires suivantes : pression atmosphérique, température d'injection d'air comprise entre 500 et 730 K et rapport carburant / air compris entre 0,12 et 0,44. Les mesures de distribution de vapeur de combustible ainsi que les mesures de températures associées sont réalisées en sortie du système d'injection. Pour illustrer les possibilitées de cette méthodologie de mesure, plusieurs carburants ont été utilisés. Le premier carburant est le kérosène (Jet A1). Son dosage optique est obtenu après excitation des mono- et di-aromatiques entrants dans la composition chimique du Jet A1. Le BtL (Biomass to Liquid) est le deuxième carburant étudié. Les molécules aromatiques 1,2,4-tryméthylbenzène et l'acénaphtène sont les traceurs fluorescents injectés dans le carburant pour son dosage. Un mélange de 50 % de Jet A1 et de 50 % de BtL (en fraction molaire) est finalement utilisé pour valider notre approche expérimentale dans le cas de mélanges de carburants (fuel blend), plus utilisés actuellement dans le domaine de l'automobile (absence de recours à des réseaux de distribution spécifiques ou

encore d'adaptation des véhicules) qu'en aéronautique (au stade de la recherche exploratoire). Pour ce dernier carburant, les molécules fluorescentes sont les mêmes que celles utilisées pour le Jet A1.

Dans la suite de ce chapitre, la première section décrit le dispositif expérimental utilisé ainsi que la mise en place de la technique sur l'installation d'essai. La méthodologie pour l'acquisition des mesures de distributions de concentration de carburant et de température est ensuite détaillée. Les résultats des analyses des mesures sont finalement présentés en guise de conclusion.

5.1. Dispositif et mise en place de la technique PLIF

5.1.1. Système d'injection LPP

Au cours de ces dernières années, de nombreuses recherches ont été dédiées à l'amélioration des systèmes d'injection et au développement de designs innovants de chambre de combustion. Ces nouveaux concepts ont été conçus en associant les deux principes suivants: le pré-mélange du carburant avec l'air et la combustion pauvre. Ceci a conduit à la création de nouveaux systèmes d'injection de carburant comme les injecteurs multipoints ou bien encore les systèmes LPP (Lean-Premixed-Prevaporised), qui représentent l'une des solutions les plus prometteuses pour faire face aux contraintes de réduction de consommation de carburant et de réduction d'émissions de polluants (NOx, SOx, suies, CO, HC, ...) [Correa 1993]. Le principe d'un système d'injection LPP est d'atomiser le carburant liquide en fines gouttelettes qui vont rapidement s'évaporer et se mélanger avec l'air préchauffé, par l'intermédiaire d'un tube de prévaporisation / prémélange (Figure 103). Le but final est alors d'obtenir un mélange de carburant vapeur et d'air le plus homogène possible, avant que la combustion ne se déclenche.



Figure 103: Schéma d'un système d'injection LPP (Lean-Premixed-Prevaporized)

Les trois caractéristiques principales de ce type d'injection sont les suivantes :

– Lean fait référence à une richesse pauvre pour le mélange carburant / air. En effet, plus on se rapproche de la limite pauvre d'inflammabilité du mélange carburant/air et plus la température de l'écoulement réactif est faible. La production des NOx qui est alors dépendante de la température est alors abaissée

- Premixed correspond au pré-mélange de l'air avec le carburant gazeux. Le but est alors d'éviter la formation de flammes de diffusion autour de poches de carburant gazeux non pré-mélangé, qui sont néfastes en termes de production de polluants

- Prevaporized traduit l'action d'évaporer tout le carburant liquide injecté avant de déclencher la combustion. On évite ainsi la formation de flammes de diffusion autour des gouttes de carburant.

5.1.2. Chambre d'essai

Les Figure 104 et 105, représentent l'installation expérimentale composée d'un échangeur de chaleur qui préchauffe de l'air jusqu'à 1000 K avec un débit massique maximal de 100 g/s. Ce réchauffeur est connecté à la chambre de combustion, qui comprend trois principaux éléments fabriqués en acier inoxydable. La première partie sert de module d'homogénéisation du circuit d'air. Ce module est rempli de billes de verre dont le rôle est d'homogénéiser le flux d'air en sortie de ce module. La ligne d'alimentation en carburant liquide, située sur son axe central, est encapsulée dans une double paroi refroidie par eau, de façon à s'assurer que la température du carburant liquide reste constante pendant l'expérience, tout en évitant les problèmes de cokéfaction dans cette ligne d'alimentation. La double paroi refroidie est elle même recouverte d'un revêtement en céramique, servant à minimiser les transferts de chaleur entre le circuit d'eau de refroidissement et l'air. L'injecteur LPP est fixé à l'extrémité de la ligne d'alimentation de carburant liquide. L'autre extrémité de l'injecteur est installée dans le plan d'entrée du module de combustion par l'intermédiaire d'une plaque métallique plane sur laquelle est fixé l'injecteur.

La seconde partie de la chambre de combustion sert de boîtier de visualisation optique. Ce module comporte trois hublots optiques en silice UV, l'un permettant l'introduction du faisceau laser dans la chambre de combustion et les deux autres permettant la collection du signal de fluorescence des traceurs par les caméras ICCD placées près de ce module. Les hublots optiques sont placés de façon à ce que les mesures soient réalisées dès la sortie du conduit de prévaporisation du système d'injection. La sortie de la chambre de combustion est équipée d'un col sonique qui peut être partiellement obstrué par un pointeau dans le but de modifier la pression à l'intérieur de la chambre de combustion. La sortie des gaz chauds émis par la combustion est finalement connectée à un conduit d'aspiration relié à l'extérieur du laboratoire de recherche.



Figure 104: Foyer de combustion

L'air est fourni par le compresseur du laboratoire, et son débit est contrôlé par un débitmètre massique de gamme 0 - 100 g/s. L'incertitude relative de mesure de débit est alors de 0,2 % (données constructeur). Le carburant liquide est stocké dans un réservoir en acier inoxydable pressurisé, et son débit est également contrôlé par un débitmètre massique, de gamme 0 - 13 kg/h avec une incertitude relative de 0,2 %. Selon les conditions de pression et de débit d'air, le rapport carburant / air est fixé à une valeur comprise entre 0,44 et 0,74 pour la présente étude. La température de l'air entrant dans la chambre de combustion varie entre 500 et 750 K.



Figure 105: Schéma du banc d'essai

5.1.3. Dispositif optique

La configuration du dispositif de mesure se décompose en quatre éléments :

- une source laser émettant l'énergie lumineuse nécessaire au pompage des molécules fluorescentes
- un système optique de mise en forme du faisceau laser en nappe laser
- deux systèmes de filtrage des signaux de mesures (optique, temporel et spatial)
- deux caméras ICCD de détection.

5.1.4. Source laser

La source laser utilisée pour les expériences de dosage des carburants est la suivante. Elle s'articule autour d'un laser solide Nd:YAG pompé par flash (Quantel – Twin) et quadruplé en fréquence. Le laser de pompe délivre des impulsions de longueur d'onde 266 nm, d'une durée de 6 ns, à une cadence de répétition de 10 Hz. L'énergie par impulsion en sortie du laser est fixée à 50 mJ.

L'énergie disponible en sortie de laser permet alors de travailler avec un faisceau laser arrangé sous forme de nappe laser, tout en évitant une saturation des niveaux d'énergie des différentes molécules sondées après leur excitation. La forme et la distribution de l'énergie dans la tâche laser permet, avec plus ou moins de perte, de produire une nappe d'excitation uniforme en énergie. On note également que les fluctuations tir à tir de la répartition d'énergie à l'intérieur dans cette tâche conditionneront la stabilité et l'uniformité de cette nappe laser.

5.1.5. Formation de la nappe laser

Le faisceau en sortie de laser est dirigé vers la chambre de combustion au moyen de miroirs dichroïques de renvoi. Un assemblage de trois lentilles permet d'obtenir la nappe laser d'excitation. La focalisation dans le volume de mesure est obtenue par une lentille L_1 (lentille sphérique de focale 1000 mm permettant d'obtenir une épaisseur de nappe laser, au niveau du volume de mesure, de l'ordre de 100 µm). L'anamorphose est obtenue par l'utilisation de deux lentilles cylindriques L_2 et L_3 (une divergente associée à une convergente) imposant le grandissement souhaité et un faisceau collimaté dans sa grande dimension en sortie. Le grandissement obtenu s'exprime à partir de la distance focale des lentilles L_2 et L_3 par G=f₃/f₂.

La nappe laser ainsi obtenue est focalisée et dirigée par un miroir dichroïque dans la chambre de combustion qu'elle traverse de haut en bas, ce qui autorise une collection de la fluorescence à 90° par rapport à l'orientation de la nappe. Son alignement avec l'écoulement est réalisé en jouant sur les orientations du miroir et de la lentille cylindrique convergente.

5.1.6. Système de collection des signaux de mesures

La collection des signaux de mesures s'effectue par deux systèmes de détection identiques, équipés de système de filtres optiques différents. Ces systèmes de composent chacun d'un objectif optique et d'une caméra intensifiée munie d'une matrice CCD (Charge-Coupled-Device). A chaque système est associé un jeu de filtres optiques spécifiques permettant la collection des signaux de fluorescence dans les domaines de longueurs d'onde présélectionnés dans le chapitre précédent.

5.1.6.1. Objectif optique

L'objectif optique permet de placer le plan de visée dans le plan d'entrée de détection de la caméra. Au regard des domaines de longueurs d'onde retenus, cet objectif optique doit disposer d'une transmission optimisée dans le domaine UV (lentilles en verre UV-silice avec traitements antireflets adaptés). Le grandissement transverse utilisé est fixé à -1/5, de manière à obtenir un champ d'observation de 50 mm dans l'écoulement (dimensions de la matrice CCD égale à ~ 10 mm). Le tirage étant maintenu autour de 0,5 pour des contraintes expérimentales acceptables, la focale est alors typiquement voisine de 100 mm. Pour ces raisons, un objectif CERCO UV de focale 94 mm, ouvert à f/4,1 est donc préféré à l'objectif UV NIKOR de focale 105 mm, ouvert à f/4,5 du fait de sa meilleure transmission dans l'ultraviolet.

5.1.6.2. Camera de détection

La caméra servant à enregistrer les signaux de fluorescence doit obéir à plusieurs exigences. Elle doit :

- être intensifiée pour détecter des signaux de fluorescence peu intenses (rapport Signal sur Bruit faible) avec une sensibilité maximale de l'ordre du photon
- posséder une porte temporelle d'intensification programmable en gain et en durée pour optimiser la détection de la fluorescence (porte temporelle de l'ordre de 10 100 ns)

- permettre d'obtenir un rapport de signal avec intensification et non-intensification important, afin de pouvoir obscurcir la caméra à la lumière spontanée du milieu étudié (cas de flammes lumineuses)
- posséder un niveau de bruit propre limité par le bruit de photons. Les autres sources de bruit (thermique, amplification, ...) doivent être réduites au maximum
- disposer d'une bonne résolution spatiale pour ne pas dégrader les images de fluorescence.
 L'effet de contamination entre les pixels provenant de l'intensificateur doit être faible (le signal d'un pixel ne doit pas s'étendre sur les pixels voisins).

La dernière génération de caméras CCD intensifiées refroidies (ICCD) répond à tous ces critères. Les caméras utilisées sont des PI-MAX2 (Roper Instruments) disposant chacune d'une matrice CCD couplée à un intensificateur (GEN II RB-enhanced) par fibres optiques. La dimension de la matrice CCD est de 512 x 512 pixels. Les portes d'intégration temporelles sont ajustables avec une limite inférieure à la ns. Ce dernier paramètre est important à optimiser dans le cas où les mesures sont réalisées dans un environnement très lumineux, comme par exemple, au voisinage d'un front de flamme. Pour nos expériences en écoulement inerte, la durée des portes temporelles d'intégration est fixée à 40 ns. La dynamique des caméras est de 16 bits et leur fréquence de fonctionnement est de 4 Hz.

5.1.6.3. Filtres optiques

La caméra ICCD permettant l'acquisition des images de fluorescence des mono-aromatiques, est équipée d'un filtre optique passe-bande Asahi UVB (250 – 330 nm) et d'un filtre optique Semrock LP02-266-RU25. Ce dernier bloque les longueurs d'onde inférieures à 268 nm et donc la diffusion de lumière émise par le faisceau laser incident sur les parois de la chambre de combustion, ainsi que les signaux de diffusion élastique de la lumière sur les particules (Mie et Rayleigh). L'autre caméra, servant à enregistrer les images de fluorescence des di-aromatiques, est équipée d'un filtre optique passe-bande Asahi UVA (290 – 420nm) et d'un filtre optique large bande WG 280 (Schott) bloquant également les longueurs d'ondes inférieures à 268 nm. Les deux caméras ICCD sont connectées à des ordinateurs de type PC, permettant leur contrôle et les acquisitions simultanées des images de fluorescence des d'aromatiques.

Les deux caméras ICCD sont orientées de manière à imager la même surface de 50 x 50 mm dans l'écoulement. La résolution spatiale retenue pour nos expériences est de 100 μ m par pixel le long de cette surface, et de 130 μ m en profondeur (épaisseur de la nappe laser au point de focalisation). Les axes des deux caméras présentent un angle de visée de 15° par rapport à l'axe de visée perpendiculaire de la nappe laser.



Figure 106: Dispositif optique des mesures réalisées dans la cellule d'essai

5.2. Protocole de post-traitement des images

Afin d'obtenir les distributions de la concentration et de la température du carburant en phase vapeur, les images brutes de fluorescence nécessitent plusieurs traitements pour les rendre indépendantes des conditions expérimentales. Nous allons exposer les étapes successives du traitement appliqué aux images brutes de PLIF pour calculer nos champs de distributions. Afin d'automatiser le traitement et d'en faciliter son usage, le protocole de post-traitement a été réalisé avec le logiciel Matlab.

Le post-traitement des images est effectué en plusieurs étapes, détaillées ci-dessous.

- Normalisation des images brutes par la distribution d'énergie dans la nappe laser
- Suppression du bruit de fond des caméras ICCD
- Correction de l'inhomogénéité de l'énergie de la nappe laser
- Correction de l'absorption induite par la propagation de la nappe laser dans l'écoulement (dans le présent cas, celle-ci sera considérée négligeable de par les faibles concentrations de traceurs fluorescents utilisés lors de ces expériences).
- Application de la procédure mathématique transformant les signaux de fluorescence en une information quantifiable en termes de concentration et de température.

Afin de minimiser les variations d'énergie dans la nappe laser pendant les expériences, le laser est laissé en fonctionnement pendant une durée de 30 mn avant le commencement des expériences, de manière à s'assurer de son équilibre thermique. Cette étape permet ainsi d'obtenir une puissance laser stable en valeur moyenne. Pour prendre en considération la faible variation de l'énergie laser tir à tir, nous utilisons une cellule rapide positionnée de manière à collecter une des réflexions du faisceau laser sur un des miroirs de renvoi.

Les corrections d'uniformité du détecteur et de répartition d'énergie dans la nappe laser sur les images de fluorescence, sont réalisées grâce à l'acquisition préalable d'images moyennes de fluorescence d'acétone vapeur circulant dans une cellule d'analyse placée dans la chambre de combustion au niveau du volume de mesure.

Sur les images brutes de fluorescence, il est également possible d'observer des signaux issus des réflexions de la nappe laser sur les hublots optiques, mais également sur les parties métalliques de la chambre de combustion (essentiellement au niveau de l'extrémité du système d'injection) et cela en dépit des filtres optiques placés devant les caméras. Afin de supprimer l'ensemble de ces artefacts, une mesure de bruit est réalisée lorsque de l'air sans carburant circule uniquement dans la chambre de combustion. Ceci permet d'obtenir des conditions thermodynamiques à l'intérieur de la chambre de visualisation, identiques à celles rencontrées pendant nos mesures en présence de carburant. L'image de bruit moyenne acquise sur chaque caméra ICCD est alors obtenue après acquisition de 100 images instantanées dans des conditions d'énergie laser identiques.

Les images brutes de fluorescence sont également corrigées des aberrations optiques des systèmes de détection. Cette fonction de transfert est obtenue après excitation d'un traceur fluorescent, introduit dans la chambre de combustion à concentration connue et à température ambiante. La concentration du traceur (en l'occurrence un aromatique présentant un fort rendement de combustion) est fixée de manière à minimiser les effets d'absorption du faisceau laser dans la chambre de combustion. Au cours de ces expériences, la chambre de visualisation est fermée en entrée et en sortie pour obtenir des conditions stationnaires. L'image moyenne obtenue après acquisition de 500 images de fluorescence instantanées et corrigées de la distribution d'énergie de notre nappe laser, permet alors d'obtenir la fonction de transfert de nos systèmes de détection.

Le gain des deux caméras est ajusté de façon à optimiser les signaux de fluorescence sur les caméras. Pour simplifier le traitement des images de fluorescence enregistrées avec les différents carburants, il a été décidé de conserver le même gain pendant toutes nos expériences.

Après corrections des images brutes de fluorescence par soustraction du bruit de fond, de la répartition spatiale d'énergie de la nappe laser et de la fonction de transfert du système de détection, les images sont corrigées de la déformation des images avec l'angle de visée utilisée. Comme les angles de visée sont faibles, cette correction sur les images brutes ne modifie que très

peu la distribution spatiale des images brutes de fluorescence. Celles-ci peuvent ensuite être traitées à l'aide des données photophysiques présentées dans le chapitre précédent.

Le programme de traitement est maintenant détaillé. Définissons par S_1 et S_2 les signaux de fluorescence enregistrés par les deux caméras ICCD. Comme décrit dans le chapitre trois, ces signaux s'expriment comme

$$S_1 = K_1 [X_1] F_1(T, [O_2])$$
 (1)

$$S_2 = K_2 [X_2] F_2(T, [O_2])$$
 (2)

où $F_i(T, [O_2])$ représentent les évolutions des signaux de fluorescence des traceurs fluorescents émettant dans chaque bande spectrale définie par nos filtres optiques. Cette fonction est déduite des expériences réalisées en cellule d'analyse. K_1 et K_2 représentent des constantes de normalisation imposées par nos systèmes de détections et $[O_2]$, $[X_1]$, $[X_2]$ sont respectivement les fractions molaires d'oxygène et des traceurs fluorescents. Précisons à ce stade, que les concentrations $[X_i]$ correspondent en première approximation aux concentrations des traceurs aromatiques responsables de la fluorescence intégrée sur les deux bandes de fluorescence. $[X_1]$ et $[X_2]$ sont alors reliées à la fraction molaire du carburant par

$$[X_1] = \alpha \text{ [carburant] et } [X_2] = \beta \text{ [carburant]}$$
(3)

où α et β sont des constantes préalablement définies dans le cas du BtL lors de la définition de nos deux traceurs aromatiques. Dans le cas du Jet A1, ces concentrations sont celles obtenues après comparaison du signal de fluorescence du Jet A1, avec celles permettant de reconstituer ce même spectre de fluorescence défini comme la somme des spectres de fluorescence des produits aromatiques pondérés par leur concentrations respectives **[Rossow 2011]**. Dans le cas où les espèces ne disparaissent pas par réactions chimiques (expérience en milieu inerte), le rapport $[X_1]/[X_2]$ est supposé constant, en faisant l'hypothèse que 1) les processus d'évaporation des produits liquides sont achevés dans la zone de mesure analysée et 2) les diffusions de ces espèces chimiques dans l'écoulement gazeux sont similaires. Ces hypothèses sont à priori justifiées puisque, rappelons-le, nos expériences sont réalisées en sortie de tube de préchauffage dans une région où le mélange entre le carburant majoritairement en phase vapeur et l'air est prédominant. De plus, la conservation des espèces chimiques en tout point de l'écoulement, impose la relation suivante:

$$[carburant] + [O_2] + [N_2] = 1$$
 (4)

La détermination des coefficients K_i (i.e. l'étalonnage de nos signaux de fluorescence) est obtenue à l'aide d'une expérience d'étalonnage réalisée au préalable dans des conditions de température et de concentrations de produits connues. Cet étalonnage est réalisé dans un mélange de carburant vapeur / traceurs aromatiques, dilué dans de l'air préchauffé. Les rapports de concentration entre le carburant $[X_i]^{\acute{e}tal}$ et la concentration d'oxygène $[O_2]^{\acute{e}tal}$ sont alors parfaitement connus, tout comme la température (T^{étal} = 473 K) à laquelle les mesures sont réalisées.

Les formules suivantes permettent alors la détermination des constantes Ki

$$K_{1} = S_{1}^{\text{étal}} / ([X_{1}]^{\text{étal}} F_{1}(T^{\text{étal}}, [O_{2}]^{\text{étal}}))$$
(5)

$$K_{2} = S_{2}^{\text{étal}} / ([X_{2}]^{\text{étal}} F_{2}(T^{\text{étal}}, , [O_{2}]^{\text{étal}}))$$
(6)

L'étalonnage des signaux de mesure est réalisé en employant le système d'évaporation déjà utilisé lors de nos expériences en cellule d'analyse HT / HP. Une circulation du mélange carburant / air de composition connue est alors mise en place dans la cellule optique utilisée pour mesurer initialement, la distribution d'énergie de notre nappe laser. Cette cellule optique est placée dans notre écoulement au niveau du volume de mesure défini précédemment, lors de nos mesures de concentration de carburant. En vertu des conditions de fonctionnement du dispositif d'évaporation précédemment décrit et des conditions de stationnarité de l'écoulement gazeux, les signaux de fluorescence collectés sur un grand nombre d'évènements instantanés (égal à 400) permettent d'obtenir une précision de mesure sur les paramètres K_i de quelques pourcents (réduction du bruit de Poisson).

Utilisant conjointement les expressions (1 - 6), il est alors possible de déterminer la concentration d'oxygène ainsi que la température, à partir des signaux de mesures S₁ et S₂. La procédure retenue consiste alors à résoudre les équations 1, 2 et 4 comme un système de trois équations à trois inconnues que sont T, $[O_2]$ et [carburant]. La résolution du système d'équation est obtenue par une méthode de résolution par itération. Partant d'une solution initiale, à priori, proche des conditions de l'expérience, cette méthode de résolution par itérations successives permet alors de converger vers une solution unique satisfaisant nos équations.

5.3. Résultats

Les résultats présentés ci-dessous correspondent aux mesures réalisées sur les trois carburants (BtL, Jet A1, BtL/Jet A1) en sortie de l'injecteur LPP. Rappelons que les mesures sont réalisées dans une région où le carburant liquide est principalement converti en un carburant gazeux mélangé avec de l'air préchauffé, et que la température maximale n'excède pas 750 K.

5.3.1. Evolution des signaux de fluorescence intégrés sur les deux bandes

Les évolutions de la fluorescence émise par les traceurs aromatiques sur les domaines de longueur d'onde, sélectionnées grâce aux couples de filtres optiques sont préalablement déterminées à partir des mesures enregistrées dans la cellule HT / HP pour le Jet A1 et pour le mélange BtL / triméthylbenzène / acénaphtène (chapitre 4). Les spectres de fluorescence enregistrés pendant ces expériences sont dans un premier temps, convolués avec les courbes de transmission des filtres optiques. Les spectres résultants sont ensuite intégrés de façon à simuler les fluorescences observées sur les deux caméras munies de leurs filtres optiques. Comme exemple, les résultats présentés sur la Figure 107 fournissent alors l'évolution de la fluorescence du mélange BtL / triméthylbenzène / acénaphtène en fonction de la concentration d'oxygène, pour différentes températures (en l'occurrence ici 450, 550 et 650 K).



Figure 107: Evolution de la fluorescence du mélange BtL / triméthylbenzène / acénaphtène en fonction de la concentration d'oxygène, intégrée par les filtres optiques sélectionnant les longueurs d'onde correspondant à la fluorescence des mono-aromatiques (a), et des di-aromatiques (b) à trois température, P=1 bar, $\lambda_{exc}=266nm$.

Ces figures sont alors utilisées pour définir les évolutions des fonctions $F_i(T, [O_2])$ intervenant dans les équations (1-2, 5-6).

5.3.2. Etalonnage des signaux de fluorescence

L'étalonnage des signaux de fluorescence est ensuite obtenu pour plusieurs conditions expérimentales (température, concentration en oxygène, composition du mélange) connues. Dans ces expériences, le mélange gazeux carburant/air circulant dans la cellule optique est assuré un contrôle des débits par l'intermédiaire des débitmètres massiques et du Contrôleur Evaporateur Mixeur (CEM). La sortie du CEM est connectée à la cellule optique placée dans la chambre de combustion par l'intermédiaire d'une conduite métallique chauffée. La température, mesurée à l'intérieur de la cellule optique par un thermocouple est fixée à 473 K pour assurer une absence de recondensation de nos produits chimiques pendant la prise de mesures. Les résultats des mesures d'étalonnage réalisées sous air et pour différentes compositions de mélanges carburant / traceurs fluorescence sur les deux caméras ICCD munies de leurs filtres optiques et dans des conditions d'utilisation (gain, largeur d'intégration temporelle) identiques à celles retenues pour les mesures de concentration de carburant dans la veine d'essai.



Figure 108: Courbes d'étalonnage réalisées sous air, pour chaque caméra

Deux résultats clés se dégagent de ces mesures. Premièrement, une variation linéaire de la fluorescence est observée avec la concentration de carburant. Pour des conditions opératoires définies, aucune saturation de nos signaux de fluorescence n'est alors observable. Les concentrations des traceurs fluorescents injectés dans la chambre de combustion étant du même ordre de grandeur, les mesures de fluorescence seront donc réalisées dans un régime de fluorescence linéaire autorisant l'emploi des expressions 1et 2. Deuxièmement, il est important de noter que l'intensité du signal de fluorescence du Jet A1 correspond au double de l'intensité de fluorescence émanant du mélange Jet A1 / BtL (50/50). L'addition du BtL à hauteur de 50 % dans le Jet A1 réduit la concentration respective de nos traceurs fluorescents contenus dans le Jet
A1 d'un facteur deux, ce qui est vérifié par la réduction de nos signaux de fluorescences du même facteur. L'utilisation des courbes présentées en Figure 108 donnent alors accès aux coefficients K_1 et K_2 .

5.3.3. Cas du Jet A1

5.3.3.1. Mesures dans la veine d'essai

Un résultat typique de couple d'images instantanées et simultanées de fluorescence, enregistrées sur les deux domaines de longueur d'onde, est présenté sur la Figure 109. Ces images, après correction du bruit, de la distribution d'énergie de la nappe laser et des angles de visée sont obtenues en sortie du système d'injection fonctionnant avec du Jet A1.



Figure 109: Images instantanées de fluorescence enregistrées sur les deux domaines de longueur d'ondes correspondant à la fluorescence des mono-aromatiques (a), et des di-aromatiques (b), T=550 K, P=1 bar.

Pour cet enregistrement, la température d'air circulant dans la veine d'essai est fixée à 550 K. Celle-ci est mesurée avant essai par l'introduction d'un thermocouple K dans l'écoulement en aval de l'injecteur. Le débit gazeux d'air est de 108 m³/h et le débit de carburant liquide est fixé à 0,26 kg/h. Pour la présente expérience, les débits utilisés ont été volontairement réduits par rapport aux conditions de fonctionnement réelles de cet injecteur pour faire apparaître dans le jet carburant / air, des couches de mélange cohérentes. La résolution spatiale des mesures de 100 μ m × 100 μ m permet alors de mettre clairement en évidence ces structures cohérentes. Pour obtenir un rapport signal-à-bruit équivalent sur les deux voies de mesures, l'énergie contenue dans la nappe laser est fixée à ~10 mJ par impulsion dans la veine d'essai. Ceci assure l'obtention de signaux de fluorescence maximums de ~ 2500 coups par pixel pour les mono-aromatiques et de ~ 5500 coups pour les di-aromatiques.

Comme prévu, les deux images acquises simultanément présentent des structures similaires, preuve que les espèces di-aromatiques et mono-aromatiques diffusent dans l'écoulement de manière identique. On observe également que les variations d'intensité diffèrent légèrement sur les images en raison de leurs dépendances différentes avec la température et avec la teneur en oxygène. Notons également que les signaux de fluorescence sont observés sur les deux images non pas uniquement dans le jet issu du système d'injection, mais également dans sa périphérie. L'existence de tels signaux de fluorescence est la conséquence de la présence inévitable de zones de recirculation de gaz dans la veine d'essai. De l'exploitation de ces images peuvent alors être déduits les champs de température et de concentration du combustible vapeur.

5.3.3.2. Distribution de température et de concentration de carburant dans la veine d'essai

Après utilisation des mesures d'étalonnage nous permettant d'obtenir les constantes d'étalonnage K_1 et K_2 et les fonctions $F_i(T, [O_2])$, la résolution du système d'équations (1-4) par itération successive nous permet d'obtenir les distributions de température instantanée et de concentration du carburant en phase vapeur, dans l'écoulement situé en aval de la sortie de l'injecteur. Les Figures 110 et 111 présentent le cas de deux températures de préchauffage d'air, 550 et 700 K respectivement. Les mesures sont réalisées avec les mêmes débits d'injection d'air et de kérosène liquide, soit 108 m³/h et 0,26 kg/h respectivement.



Figure 110: Distributions instantanées de température (a) et de concentration de carburant en phase vapeur (b) enregistrées en sortie d'injecteur LPP: $T_{air} = 550$ K, P=1 bar.

On observe sur la Figure 110, que la température déduite de l'analyse des images de fluorescence est du même ordre de grandeur que celle mesurée avec le thermocouple K. On distingue un léger écart de température entre le jet sortant de l'injecteur avec celle présente dans les autres parties de la veine d'essai. Cette dernière température, apparemment bien élevée, traduit simplement le réchauffement de l'écoulement en périphérie du jet de carburant par la présence de recirculation de gaz chauds sortant du système d'injection. Les fluctuations de température obtenues sur l'image instantanée sont alors de l'ordre ± 50 K dans une région où la température est maintenue constante (zone en périphérie du jet central de kérosène). Cette fluctuation de température traduit alors l'ensemble des erreurs de la chaîne de mesures, qu'elles proviennent de la chaîne d'acquisition, ou de notre procédure de traitement des données (Figure 111).

La concentration maximale en kérosène (fraction molaire) mesurée sur notre image instantanée de concentration de carburant de Jet A1 est de l'ordre de 0,003. L'intégration du profil de concentration de carburant en sortie d'injecteur sur la section totale de sortie du tube de préchauffage donne une valeur comparable à la concentration de carburant liquide (en fraction molaire) injecté pendant ces essais.

La distribution de concentration d'oxygène en sortie d'injecteur, bien que non tracée, est trouvée constante sur toute l'image visualisée avec une teneur moyenne voisine de 21 %, valeur attendue dans cette partie de l'écoulement.



Figure 111: Distribution instantanée de température obtenue à 10 mm en aval de l'injecteur. Les axes des abscisses et des ordonnées représentent respectivement l'axe radial de l'injecteur et la température exprimée en Kelvin.

La Figure 112 montre les distributions de température et de concentration de kérosène vapeur, pour la deuxième condition de température (700 K). Comparée au cas précédent, l'image de la distribution de température révèle une augmentation de la température dans le jet central ainsi que dans l'intégralité de la veine d'essai. On observe ainsi que la température dans le jet central est voisine de 700 – 750 K alors que la température à l'extérieur du jet central est de l'ordre de 600 K. Cet écart de température plus important nous permet de mettre en valeur le champ de température du jet central sortant directement de l'injecteur. Le champ instantané de concentration de carburant en phase vapeur reste similaire à celui observée précédemment.



Figure 112: Distributions instantanées de température (a) et de concentration de carburant en phase vapeur (b) enregistrées en sortie d'injecteur LPP: $T_{air} = 700$ K, P=1 bar.

5.3.4. Cas du BtL

Comme pour le kérosène, un résultat typique de couple d'images instantanées et simultanées de fluorescence enregistrées sur les deux domaines de longueur d'onde pour le mélange BtL / triméthylbenzène / acénaphtène est présenté sur la Figure 113. Lors de cet enregistrement, la température d'air circulant dans la veine d'essai est fixée à 700 K. Le débit gazeux d'air est de 108 m³/h et le débit de carburant liquide est fixé à 0,26 kg/h. Les signaux maximums de fluorescence sont de l'ordre de ~2200 coups par pixel pour le 1,2,4-trymethylbenzène et de ~ 11000 coups pour l'acénaphtène.



Figure 113: Images instantanées de fluorescence enregistrées sur les deux domaines de longueur d'ondes correspondant à la fluorescence du 1,2,4-tryméthylbenzène (a), et de l'acénaphtène (b), T=700 K, P=1 bar.

Les deux images acquises simultanément présentent également des structures similaires, preuve que les deux traceurs fluorescents diffusent également dans l'écoulement de manière identique.

Une utilisation de la même procédure de traitement des images de fluorescence après connaissance des constantes d'étalonnage K_1 et K_2 et des fonctions $F_i(T, [O_2])$ nous permet d'obtenir des distributions de température et de concentrations. La Figure 114 présente le cas d'une expérience avec une température de préchauffage d'air de 700 K. Les mesures sont réalisées avec les mêmes débits d'injection d'air et de BtL liquide que ceux utilisés pour le Jet A1, soit 108 m³/h et 0,26 kg/h respectivement.



Figure 114: Images instantanées de température (a) et de concentration de carburant en phase vapeur (b) enregistrées en sortie d'injecteur LPP : $T_{air} = 700$ K, P=1 bar.

On observe sur la Figure 114 des résultats équivalents à ceux trouvés pour le Jet A1. L'utilisation d'autres traceurs fluorescents permet également de mesurer de champs instantanés de température, avec des précisions de mesure équivalentes. De même, la comparaison des champs instantanés de concentrations de carburant en phase vapeur entre ceux mesurés pour le Jet A1 et le BtL montre des structures similaires en sortie d'injecteur du jet de carburant, tant au niveau de la forme qu'au niveau de l'intensité. La distribution de concentration d'oxygène en sortie d'injecteur est également trouvée, dans le cas présent, constante sur toute l'image visualisée avec une teneur moyenne voisine de 21 %.

5.3.5. Cas du mélange Jet A1 / BtL

Les expériences sont réalisées avec un mélange de 50 % Jet A1 et de 50 % de BtL. Les deux carburants ayant des courbes de distillation similaires, l'hypothèse qu'il s'évapore et qu'il se mélange avec l'air préchauffé simultanément semble parfaitement justifier l'utilisation des molécules fluorescentes contenues naturellement dans le Jet A1 comme traceurs. Les expériences sont réalisées dans les mêmes conditions de débit et de température que lors des expériences précédentes. La Figure 115 présente les distributions de fluorescence instantanées, enregistrées sur les deux domaines de longueur d'onde retenus pour collecter la fluorescence des mono- et des di-aromatiques du Jet A1. On distingue, en moyenne sur ces images, une réduction d'un facteur proche de 2 sur les émissions de fluorescence, comparées à celles enregistrées pour le Jet A1. Ce résultat est en adéquation avec la réduction en même proportion, des concentrations des traceurs fluorescents dans le mélange de carburant.



Figure 115: Images instantanées de fluorescence enregistrées sur les deux domaines de longueur d'ondes correspondant à la fluorescence des mono-aromatiques (a), et des di-aromatiques (b), T=500 K, P=1 bar.

Comme précédemment, l'utilisation de la procédure de traitement des images de fluorescence après connaissance des constantes d'étalonnage K_1 et K_2 et des fonctions $F_i(T, [O_2])$ permet d'obtenir les distributions instantanées de température et de concentration de carburant. La Figure 116 présente le cas d'une expérience réalisée à une température de préchauffage d'air de 500 K. Les mesures sont obtenues avec les mêmes débits d'injection d'air et du carburant Jet A1 / BtL liquide que ceux utilisés pour le Jet A1, soit 108 m³/h et 0,26 kg/h respectivement.



Figure 116: Images instantanées de température (a) et de concentration de carburant en phase vapeur (b) enregistrées en sortie d'injecteur LPP : $T_{air} = 500 \text{ K}, P = 1 \text{ bar}.$

On observe sur la Figure 116, des résultats équivalents à ceux trouvés pour le Jet A1 pur. Les mesures de température donnent des résultats comparables en termes de température absolue, bien que les émissions de fluorescence sur les deux images soient réduites d'un facteur deux. La précision de mesure reste similaire (voir Figure 117). La concentration maximale de carburant en phase vapeur reste équivalente à celle mesurée pour les deux cas de carburants, preuve que cette méthodologie peut également être appliquée au cas de mélange de carburant aux propriétés

d'évaporation équivalentes. Conformément aux cas précédents, la distribution de concentration d'oxygène en sortie d'injecteur est constante sur toute l'image visualisée avec une teneur moyenne similaire à celle mesurée dans les deux précédents.



Figure 117: Distribution instantanée de température obtenue à 10 mm en aval de l'injecteur. Les axes des abscisses et des ordonnées représentent respectivement l'axe radial de l'injecteur et la température exprimée en Kelvin.

Au regard des présentes mesures qui ont été réalisées principalement, rappelons-le, avec pour objectif de valider la méthodologie de mesure de concentration de carburant par PLIF, il est maintenant admis que cette approche expérimentale peut être appliquée sur plusieurs types de carburant (Jet A1, BtL et mélange BtL / JetA1) après sélection des traceurs fluorescents adaptés aux carburants analysés. Les mesures peuvent également être réalisées sur des systèmes d'injection aéronautiques de nouvelle génération, ce qui permettra à l'avenir une qualification de leurs modes de fonctionnement. Cette méthodologie de mesure demande encore de recourir à des expériences complémentaires pour entériner son application au cas du Diesel et de l'EHMV, cette validation n'ayant pu être achevée lors de mon doctorat. De même, les mesures étant réalisées sur un injecteur LPP dans une zone où le carburant est déjà entièrement vaporisé, il serait intéressant de réaliser ces mêmes expériences dans une région où le carburant est encore en phase d'évaporation. La présence de gradients de concentration d'oxygène beaucoup plus importants que dans notre situation expérimentale nous permettrait de valider le traitement des données expérimentales dans ce cas précis.

Conclusions

Les industries automobiles et aéronautiques seront confrontées dans le futur à une raréfaction des carburants fossiles, ainsi qu'au problème de pollution de l'environnement, notamment provoquée par les systèmes de propulsion. La consommation de ces carburants fossiles a entraîné, en effet, une diminution des réserves de carbone sous-terrain. Pour compenser ce problème, la recherche de carburants alternatifs, censés allier développement durable, rendement et préservation de l'environnement, s'est considérablement développée ces derniers temps. Depuis de nombreuses années, l'industrie automobile a permis de développer des carburants d'origine végétale, dits de première génération, représentant une des premières solutions envisageables à cette raréfaction du pétrole. D'autres carburants de première génération comme le bioéthanol sont maintenant utilisés dans le fonctionnement des moteurs automobiles. S'inspirant de l'expérience du domaine de l'automobile, l'industrie aéronautique cherche également des solutions technologiques en employant des carburants, dits de seconde génération, basés sur l'utilisation de la biomasse et n'utilisant pas de ressources pouvant concurrencer l'agriculture alimentaire. Ces carburants peuvent être utilisés directement à la place des carburants fossiles que sont le kérosène (Jet A, Jet A1) tout en possédant des qualités et des caractéristiques similaires. Il est également important de s'assurer que les constructeurs ne soient pas obligés de redessiner l'architecture des systèmes de propulsion et que les aéroports ne doivent pas développer de nouveaux systèmes d'approvisionnements. Ces biocarburants peuvent également être utilisés sous forme de mélange avec le kérosène (« fuel blend »). Cependant, leurs avantages (i.e. pollution, consommation, fonctionnement du moteur) ne sont pas encore clairement définis. En particulier, il est nécessaire de quantifier leurs effets sur les processus physiques clés comme l'évaporation du carburant et le mélange carburant vapeur / air, qui représentent des éléments primordiaux dans l'amélioration du processus de combustion en le rendant plus propre et en conservant des rendements de combustion similaires. Une quantification de ces phénomènes nécessite donc la réalisation d'expériences sur lesquelles des mesures de distribution spatiale de concentration de carburant en phase vapeur et de température doivent être réalisées dans des conditions opératoires similaires à celles rencontrées sur les chambres de combustion réelles. Ces écoulements étant naturellement turbulents, ces mesures doivent être réalisées avec des résolutions spatiales et temporelles adaptées.

L'analyse expérimentale de ces processus nécessite l'emploi de diagnostics lasers non-intrusifs et quantitatifs, permettant de mesurer des grandeurs physiques clés comme les distributions spatiales instantanées de concentration du carburant en phase vapeur et de température. Parmi les différentes techniques optiques disponibles à ce jour, l'imagerie de fluorescence induite par laser (PLIF) est la plus pertinente pour étudier de tels processus dans les chambres de combustion. Cette technique de mesure est basée sur l'excitation de traceurs fluorescents sélectionnés en fonction de leurs propriétés spectroscopiques (rendement quantique, dépendance de leur fluorescence en fonction de la température, de l'oxygène...). Appliquée au cas des biocarburants et des carburants fossiles, cette technique de mesure demande une connaissance approfondie de leurs propriétés photophysiques. En outre, la PLIF étant basée sur l'excitation de molécules fluorescentes spécifiques, le choix des traceurs fluorescents adaptés au sondage de ces carburants, en termes de propriétés thermodynamiques, reste une étape importante à valider. Parmi les traceurs les mieux adaptés, les aromatiques et les cétones, aux propriétés de fluorescence attrayantes, représentent d'excellents candidats.

L'objectif de cette thèse a été, dans un premier temps, de caractériser les propriétés spectroscopiques de quatre carburants multi-composant (Jet A1, BtL, Diesel et EMHV) qui, le Jet A1 mis à part, ont des propriétés spectroscopiques peu connues. L'exploitation de leur fluorescence nous a permis d'analyser leurs capacités à fournir des signaux permettant d'obtenir des mesures de température et de concentration du carburant en phase vapeur.

Dans un second temps, un étude exhaustive des propriétés de fluorescence de différentes cétones (3-pentanone, benzophénone) et aromatiques (fluoranthène, acénaphtène, naphtalène, 1,2,4-triméthylbenzène...) en fonction de la température et de l'influence de l'oxygène moléculaire, a été réalisée pour identifier les traceurs fluorescents potentiellement adaptés au dosage des quatre carburants. Les données photophysiques collectées ont ensuite été utilisées pour parfaire l'établissement des couples carburants / traceurs fluorescents et les stratégies de mesures de température et de concentration de carburant associées.

L'exploitation des données acquises lors de différentes campagnes de mesures a ainsi mis en évidence la possibilité de détecter simultanément la fluorescence de plusieurs molécules aromatiques (mono-, di- et/ou tri-aromatique) naturellement présentes ou ajoutées artificiellement dans les carburants. Le cas du Diesel est particulier, car un carburant modèle a dû être spécifiquement conçu pour pouvoir étudier son évaporation.

Une démonstration de l'application de la PLIF sur le Jet A1 et sur le BtL a finalement été réalisée sur un injecteur hélicoptère LPP de nouvelle génération.

La section suivante résume les principaux résultats des expériences spectroscopiques sur les molécules organiques sélectionnées pour doser les quatre carburants.

Cellule haute température / haute pression

Un dispositif expérimental a été développé pour étudier les propriétés spectroscopiques des molécules organiques en phase gazeuse, placées dans un environnement haute-température et

haute-pression. Ce dispositif inclut : (1) une cellule optique haute-pression construite en acier inoxydable, permettant d'effectuer des expériences jusqu'à 30 bar ; (2) un système de chauffage permettant d'atteindre des températures de plus de 900 K dans la cellule d'analyse ; (3) des accès optiques de grande ouverture disposés sur trois parois de la cellule. La cellule optique et les débitmètres massiques associés ont été définis pour fonctionner avec des molécules organiques en phase gazeuse diluées dans un mélange gazeux N_2/O_2 de concentration variable. Ce mélange gazeux est obtenu grâce à un système de débitmètres massiques gazeux et liquide et d'un « Controller Evaporator Mixer » (CEM), qui garantit une composition chimique du mélange de gaz, précise et reproductible. L'évaporation du carburant liquide dans le gaz porteur est assurée au moyen d'un tube capillaire chauffé à des températures avoisinant les températures d'ébullition des différents carburants. Une régulation PID est utilisée pour contrôler la température du mélange, qui est elle-même mesurée par un thermocouple placé à l'intérieur de la cellule, au voisinage du volume de mesure. Un capteur de pression sert au contrôle de la pression dans la cellule.

Les mesures de fluorescence sont effectuées en excitant les différents carburants, les traceurs fluorescents et les mélanges carburant/traceurs par un faisceau laser UV émettant à 266 nm. Les propriétés d'absorption des différents produits sont également réalisées pendant ces expériences. L'utilisation d'un spectrographe nous a permis d'enregistrer les spectres de fluorescence pour les conditions de température et de composition chimique des échantillons.

Propriétés photophysiques des carburants (Jet A1, BtL, Diesel, EMHV)

Le spectre de fluorescence du Jet A1 présente une double structure, découlant de la présence de molécules aromatiques naturellement présentes dans le carburant. L'identification des principales espèces responsables de cette fluorescence pendant ces expériences, à permis de confirmer les résultats similaires obtenus précédemment **[Rossow 2011]**. La dépendance de la fluorescence avec la température et la concentration d'oxygène permet alors d'établir une méthodologie de mesure PLIF adaptée à la mesure de concentration du carburant en sortie d'injecteur. Cette méthode expérimentale consiste à enregistrer sur deux chaînes de détection séparées (i.e. deux caméras ICCD équipées de filtres optiques adéquats) la fluorescence émise par les mono- et diaromatiques, après excitation à 266 nm. L'analyse des deux bandes spectrales émises par ces deux familles de molécules, couplée aux données expérimentales retraçant l'évolution de cette fluorescence avec la température et la composition du mélange (mesures dans la cellule haute température / haute pression), permet donc de déduire la distribution de température et la concentration du carburant en phase vapeur.

Le carburant Diesel produit une fluorescence beaucoup plus complexe que celle du Jet A1. Le spectre résultant est composé de multiples bandes d'émissions interagissant entre-elles, découlant de la présence des molécules aromatiques entrant dans la composition de ce carburant. Ne

disposant pas de solutions autorisant une discrimination de ces différents signaux de fluorescence (analogie avec le Jet A1), il a été décidé de recourir à un carburant modèle de substitution, composé d'alcanes. Ce carburant possède des propriétés d'évaporation similaires au Diesel tout en étant optiquement transparent. Deux traceurs aromatiques permettant de sonder les coupes légères et lourdes de ce carburant ont été sélectionnés. Ce mélange final permet alors de se retrouver dans une configuration similaire à celle du Jet A1, avec existence de deux bandes de fluorescences distinctes, dont les comportements en fonction de la température et de la composition chimique sont différents.

Cette méthodologie de mesure a également été appliquée au cas du BtL, qui est assimilé à un carburant optiquement transparent à 266 nm, dans lequel deux traceurs fluorescents ont été ajoutés. Pour finir, l'EMHV, qui est également un carburant optiquement transparent, ne nécessite l'emploi que d'un seul traceur fluorescent de par sa courbe de distillation étroite en température.

Propriétés photophysiques des traceurs organiques

Les diagnostics par fluorescence sont couramment utilisés sur différentes molécules organiques fluorescentes à des fins de mesures de température et de concentration de carburant dans des écoulements gazeux. Le choix de traceurs pour de telles mesures est basé sur leurs propriétés photophysiques. Sélectionner ces traceurs pour le dosage de carburants de nouvelles générations a demandé d'étudier expérimentalement les propriétés photophysiques de nombreux traceurs. La base de données expérimentales ainsi constituée, a ensuite permis de définir les produits possédant le plus de propriétés attrayantes à la mesure de température et de concentration pour chaque carburant. Le fait d'utiliser plusieurs traceurs simultanément a, en outre, conduit à étudier, en plus des évolutions de leur fluorescence avec la température et la composition chimique, les possibles mutuelles interactions photophysiques pouvant occasionner des modifications de comportement en termes d'intensité de fluorescence des traceurs. Ce critère est essentiel pour la mise au point des méthodologies de mesure et doit être pris en compte lors de la sélection finale des traceurs. Il a également fallu vérifier, grâce au concours de IFP Energies Nouvelles, que les traceurs sélectionnés s'évaporent bien de concert avec les carburants, et dans les gammes de température voulues.

Les molécules fluorescentes finalement sélectionnées pour les quatre carburants appartiennent à trois familles d'aromatiques : mono- (1,2,4-triméthylbenzène), di- (naphtalène et acénaphtène) et tri-aromatiques (fluoranthène). Le 1,2,4-triméthylbenzène a été retenu car il est naturellement présent dans les carburants dérivés du pétrole comme le Jet A1. De plus, il permet de sonder les coupes légères de ce carburant mais également celles du BtL et du Diesel. Le naphtalène, rentrant également dans la composition chimique du Jet A1, permet d'en sonder les coupes lourdes, mais également les coupes volatiles du Diesel et donc de son carburant de substitution. L'acénaphtène

ayant une température d'ébullition le faisant s'évaporer avec les produits lourds du BtL est également un bon traceur. Finalement, le fluoranthène possède le double avantage de permettre le suivi de l'évaporation des coupes lourdes du carburant de substitution du Diesel mais également de l'évaporation de l'EMHV, qui s'évapore sur une gamme de température étroite. Pour toutes ces molécules, la section efficace d'absorption, l'efficacité de fluorescence et l'effet du quenching de la fluorescence par l'oxygène moléculaire, après excitation à 266 nm, ont systématiquement été étudiés expérimentalement, dans un domaine de température compris entre 450 et 850 K et pour différentes concentrations d'oxygène moléculaire.

Ces mesures ont conduit à plusieurs conclusions. Pour tous les traceurs, le signal de fluorescence présente une réduction de son intensité lorsque la température augmente. Le 1,2,4-triméthylbenzène est la molécule la plus sensible à la température. La fluorescence des quatre molécules est également très sensible au quenching par l'oxygène, comme le souligne les différentes courbes du coefficient de Stern-Volmer. Cet effet est particulièrement visible pour l'acénaphtène et le naphtalène (di-aromatiques) et plus modérément pour le 1,2,4-triméthylbenzène et pour le fluoranthène.

Mesures PLIF sur un injecteur aéronautique LPP

Des mesures PLIF appliquées au Jet A1, au mélange BtL / traceurs et à un mélange Jet A1 / BtL de proportions (50% / 50%) ont été réalisées à la sortie d'un système d'injection LPP, pour différentes conditions de température d'air (500 et 650 K). Ces mesures nous ont permis de mettre en application les méthodologies de mesure précédemment développées sur un système d'injection de carburant d'hélicoptère. Pour deux des carburants retenus, les mesures de fluorescence acquises pendant ces essais nous ont permis de conclure sur les capacités à obtenir simultanément des distributions instantanées de température et de concentration de carburant en sortie d'injecteur, à partir de l'analyse des signaux de fluorescence émis par les différents traceurs sélectionnés au préalable. De plus, cette approche expérimentale peut également être utilisée non plus sur un carburant pur comme le BtL ou sur le Jet A1, mais sur des mélanges de carburants aux compositions variables, ce qui permet d'étendre les possibilités d'application de cette métrologie.

Perspectives

Ce travail a permis d'apporter un grand nombre d'informations expérimentales sur les propriétés photophysiques des carburants alternatifs, des carburants fossiles classiques et sur de nombreuses molécules organiques fluorescentes. Cela constitue une première étape mais de nombreux progrès restent encore à faire pour pérenniser l'utilisation de la PLIF à des fins de mesures de température et de concentration de carburants multi-composants. Les conditions thermodynamiques dans lesquelles les mesures de fluorescence ont été réalisées dans notre étude devront être étendues en pression, de manière à se rapprocher, dans l'avenir, des conditions réelles d'injection de carburant dans les moteurs aéronautiques et/ou automobiles. La méthodologie de mesures appliquée à des conditions d'écoulements majoritairement gazeux (chapitre 5) devra être utilisée dans le futur dans des situations expérimentales d'écoulements diphasiques en condition d'évaporation. Les possibilités de doser expérimentalement les différentes coupes des carburants nous assureront alors le bien-fondé de cette métrologie de mesure. Les stratégies de mesures adoptées pour l'étude de l'évaporation du Diesel et de l'EMHV devront également être testées sur des injecteurs automobiles, dans le but de les valider définitivement. Elles pourront ensuite être appliquées à d'autres types de carburants, comme les algo-carburants faisant partie de la troisième génération des carburants alternatifs.

Toutes les données expérimentales acquises pendant le déroulement de ma thèse devront être complétées par des données issues de la simulation numérique. En effet, un modèle de fluorescence, proposé lors de travaux précédents [Rossow 2011] permet à l'heure actuelle de simuler avec une grande précision l'évolution des rendements de fluorescence de cétones (acétone, 3-pentanone) mais également de mono-aromatiques (toluène, 1,2,4-triméthylbenzène) et di-aromatiques (naphtalène) en fonction de la température, de la pression et de la concentration d'oxygène moléculaire. A l'avenir, ce modèle pourra être étendu au cas de molécules triaromatiques comme le fluoranthène (tri-aromatique) ou l'acénaphtène. Une première tentative d'application de ce modèle au fluoranthène a dernièrement été réalisée. La Figure 118 montre la comparaison des évolutions théoriques et expérimentales de l'intensité de fluorescence du fluoranthène avec la température. Bien que l'on observe un bon accord entre les deux évolutions, la rareté des données publiées dans la littérature sur la durée de vie de fluorescence nous a alors imposé l'utilisation de taux de relaxation non radiatifs dans notre simulation, non interprétables physiquement. Des études expérimentales de spectroscopie de fluorescence seront alors nécessaires à une meilleure connaissance des évolutions des paramètres photophysiques de cette molécule et nous guideront vers la validation de notre modèle de fluorescence. La prédiction des évolutions de fluorescence par ce modèle validé, permettra ensuite une extension des évolutions

de signaux de fluorescence de cette molécule à des domaines de température, de pression et de concentration non accessibles par l'expérience. D'autres molécules pourront alors faire l'objet d'études similaires, comme l'acénaphtène par exemple et bien d'autres encore.



Figure 118: Comparaison entre la variation de fluorescence du fluoranthène avec la température avec celle calculée avec le modèle de fluorescence développé dans la thèse de **[Rossow 2011]**. Le domaine de température est compris entre 450 et 850 K

Annexes

A: composition et propriétés des carburants

A1: indice d'octane et de cétane

L'indice d'octane mesure la résistance d'un carburant utilisé dans un moteur à allumage commandé à l'auto-allumage (allumage sans intervention de la bougie). Ce carburant est très généralement l'essence. 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 qui est résistant à l'auto-inflammation (son indice est de 100 par définition) et de 5 % de n-heptane, qui lui s'auto-enflamme facilement (son indice est de 0 par définition).

L'indice de cétane évalue la capacité d'un carburant à s'enflammer sur une échelle de 0 à 100. Il est particulièrement important pour les moteurs Diesel où le carburant doit s'auto-enflammer sous l'effet de la compression. Un carburant à haut indice de cétane est caractérisé par sa facilité à s'auto-allumer. L'indice de cétane est au moteur Diesel ce que l'indice d'octane est au moteur à essence. Toutefois, ils décrivent des qualités de carburant radicalement opposées, adaptées au type de moteur. Si le premier décrit une capacité d'auto-inflammation recherchée par le moteur Diesel, le second décrit une capacité de résistance à la détonation recherchée par le moteur à essence.

On dit par exemple, qu'un carburant a un indice de cétane de 90, lorsque celui-ci a le même pouvoir d'auto-inflammation qu'un mélange constitué de 90 % en volume de n-cétane et (100-90)% d'alpha-méthylnaphtalène.

A2: caractéristiques physico-chimiques du Jet A1

Methods	Méthodes	Properties	Caractéristiques	Results Résultats	Limits Limites
Visual	Visuelle	APPEARANCE Visual	ASPECT Visuelle		Clear and Bright Clair et Limpide (sans eau non dissoute
ASTM D 156	IP	Colour (1)	Couleur (1)		ni sédiments à t° ambiante) Report
or D 6045 D 5452	423	Particulate contamination (2)	Contamination particules (2) mg/l		1.0 max.
D 2242	054	COMPOSITION (3)	COMPOSITION (3)		0.015
D 3242 D 1319	354 156	Aromatics	Actaile Totale mg KOH/g Aromatiques % vol.		25.0 max.
D 1266	436 336	Sulphur, Total	Soufre Total % Wol.		0.30 max.
or D 2622 or D 4294					
or D 1552 or D 5453					0.0000
D 3227 D 4952	342 30	OR Doctor Test (5)	OU Doctor Test (5)		Negative
		in batch (6)	% Hydrotraite (6) % Vol.		Report (incl."nil" or "100 %")
		VOLATILITY	VOLATILITE		Report (Incl. nil or 100 %")
D 86 See note (7)	123 Voir note (7)	Distillation Initial Boiling Point 10 % vol. rec. at	Point Initial °C 10 % vol. réc. à °C		Report 205.0 max.
Or D 2887 See	ou 406 Voir	50 % vol. rec. at 90 % vol. rec. at	50 % vol. réc. à °C 90 % vol. réc. à °C		Report
note (8)	note (8)	End Point Residue	Point Final °C		300.0 max.
D 2828 av DE6	170 ar 522	Loss	Perte % vol.		1.5 max.
D 1298	160 365	Density at 15° C	Masse volumique à 15° C kg/m ³		775.0 min. to 840.0 max.
01 D 4032 00	303	FLUIDITY	FLUIDITE		
D 2386 or D 5972 ou	16 435	Freezing Point (10)	Point de disparition des cristaux (10) °C		minus 47.0 max.
or D 7153 ou or D 7154 ou	528 529				
D 445	71	Viscosity at - 20 °C	Viscosité à - 20 °C mm ² /s (cSt)		8.000 max.
D 3338		Specific Energy, net (11)	Pouvoir calorifique inf. (11) MJ/kg		42.80 min.
D 1322	57 57	Smoke Point	Point de fumée mm		25.0 min.
D 1840	57	AND Naphthalenes	ET Naphtalènes % vol.		3.00 max.
D 130	154	CORROSION Corrosion, Copper strip, Classification (2 hours +/- 5 min. at 100 °C +/- 1°C)	CORROSION Corrosion Cuivre Classification (2 heures +/- 5 min. at 100 °C +/- 1°C)		1 max.
		THERMAL STABILITY (JFTOT)	STABILITE THERMIQUE (JFTOT)		260 °C min
D 3241	323	JFTOT Filter Pressure Differential	Delta P du Filtre mmHg		25.0 max.
0.0241	525	no "Peacock" or "Abnormal" colour deposits	sans irisation ou dépôts anormalement colorés		- 0 max.
D 381	540	CONTAMINANTS Existent Gum	CONTAMINANTS Gommes Actuelles mg/100 cm ³		7 max.
D 3948		Microseparometer (MSEP) ratings : (13) Fuel with Static Dissipator Additive	Cotation (MSEP) : (13) Carburant additivé		70 min.
		OR Fuel without Static Dissipator Additive	OU Carburant non additivé		85 min.
D 2624	274	CONDUCTIVITY Electrical conductivity (14)	CONDUCTIVITE Conductivité électrique (14) pS/m		50 min. to 600 max.
D 5001		LUBRICITY BOOLE wear scar diameter (15)	LUBRIFIANCE Diamètre d'usure BOCLE (15) mm		0.85 max
CODE AD	DITIF	ADDITIVES (A) (B) (C)	ADDITIFS (A) (B) (C)		0,00 max.
DEF STAN 91-91 RDE/A/xxx		(Names and approval codes from DEF STAN 91-91/5 shoud be quoted	(Les noms et codes d'approbation selon DEF STAN 91-91/5 doivent être précisés		
RDE/A/		on quality certs) Antioxidant in Hydroprocessed	sur le certificat de qualite) Antioxydant dans produit hydrotraité		
RDE/A/		& synthetic Fuels (Mandatory) (16) Antioxidant in Non-Hydroprocessed	et de synthèse (obligatoire) (16) mg/l Antioxydant (prod.non hydrotraite)		17.0 min. to 24.0 max.
RDE/A/650 RDE/A/621		Heis (Optional) Metal Deactivator (Optional) (17)	(optionnei) mg/l Désactivant des métaux (optionnel) (17)mg/l		24.0 max. 5.7 max.
		Static Dissipator Additive (SDA) First doping Stadis 450	Additir anti-statique 1ère additivation Stadis 450 mg/l		3.0 max.
RDE/A/	l	Re-doping (18) CI/LI	Re-additivation (18) mg/l Cl/Ll mg/l		
}		The types and concentrations of all additives us Les types et les concentrations de tous les addi	ed are to be shown on the refinery Certificates of Qu tifs utilisés doivent être notés sur les Certificats de G	uality and other quality documents. Qualité et autres documents relatifs à	a la qualité fournis par la raffinerie.
;		See Note (20) about requirements for manager	ent of change in refineries		•
		YOR HOLE (20) TERRIVE AUX EXIGENCES DE MAINAU	ement va enditychicht vana ica tainneilea		

A3: caractéristiques physico-chimiques du Diesel

SPECIFICATIONS (cf nota)	a) DOUANIERES		b) ADMINISTRATIVES		c) INTERSYNDICALES	
REFERENCES	Loi n° 66-923 du 14/12/66 <u>Arrêté</u> du 01/03/76	J.O. du 15/12/66 <u>J.O.</u> du 31/03/76	Arrêté du 23/12/1999 du 05/02/2004	J.O. du 29/12/1999 du 28/02/2004		
REFERENCE NORME AFNOR	NF EN 590 (1)					
DEFINITION ADMINISTRATIVE	Mélange d'hydrocarbures d'origine minérale ou de synthèse et, éventuellement, d'ester méthylique d'acide gras, destiné à l'alimentation des moteurs thermiques à allumage par compression.					
MASSE VOLUMIQUE à 15 °C (2) (NF EN ISO 3675:1998) (NF EN ISO 12185:1996+Cor1:2001)			de 820 à 8	345 kg/m³		
DISTILLATION (% v/v) récupéré à 250 °C % (v/v) récupéré à 350 °C 95 % (v/v) récupéré à (NF EN ISO 3405:2000)	Inférieur à 65 % 85 % Minimum		Inférieur à 65 % 85 % Minimum 360 °C Maximum			
VISCOSITE à 40 °C (NF EN ISO 3104:1996)			de 2,00 à 4	,50 mm²/s		
TENEUR EN SOUFRE (3) (NF EN ISO 20846:2004) / (NF EN ISO 20884:2004) (NF EN ISO 20847:2004)			50,0 mg/kg maximun	n jusqu'au 31/12/08		
(NF EN ISO 20846:2004) / (NF EN ISO 20884:2004)			10,0 mg/kg maximum à	a compter du 01/01/09		
TENEUR EN EAU (NF EN ISO 12937:2001)			Maximum 2	200 mg/kg		
CONTAMINATION TOTALE (NF EN 12662:1998)			Maximum 3	24 mg/kg		
TENEUR EN CENDRES (NF EN ISO 6245:2002)			Maximum 0,0	01 % (m/m)		
INDICE DE CETANE mesuré (NF EN ISO 5165:1998) (9)			Minimur	m 51,0		
INDICE DE CETANE calculé (NF EN ISO 4264:1997)			Minimur	m 46,0		
RESIDU DE CARBONE (sur le résidu 10 % de distillation) (NF EN ISO 10370:1995) (4)			Maximum 0,3 (valeur basée sur u d'améliorateu	30 % (m/m) un produit exempt ur de cétane)		
CORROSION A LA LAME DE CUIVRE (3 h à 50 °C) (NF EN ISO 2160:1998)			Class	se 1		
STABILITE A L'OXYDATION (NF EN ISO12205:1996)			Maximum	25 g/m³		
POINT D'ECLAIR (NF EN ISO 2719:2003)	Inférieu (NF T	rà 120 °C 60-103)	Supérieur	à 55 °C		
POUVOIR LUBRIFIANT (5) (NF EN ISO 12156-1:2000) - méthode HFRR			diamètre de marque d'us à 60 °C maxin	sure corrigée (wsd 1,4) num 460 µm		
POINT DE TROUBLE (NF EN 23015:1994)					Du 1er octobre au 31 mars Maximum - 5 °C Du 1er avril au 30 septembre Maximum + 5 °C	
TEMPERATURE LIMITE DE FILTRABILITE (NF EN 116:1998)			Du 1er novembre au 31 mars - Classe E Maximum - 15 °C Du 1er avril au 31 octobre - Classe B Maximum 0 °C		Du 1er octobre au 31 mars - Classe E Maximum - 15 °C Du 1er avril au 30 septembre - Classe B Maximum 0 °C	
HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (6) (NF EN 12916:2000)			11 % (m/m)	Maximum		
CONDUCTIVITE ELECTRIQUE (7) ISO 6297:1997 (mesure) NE EN ISO 3170:2004 (prélèvements)					150 pS/m à 20 °C au minimum	
TENEUR EN ESTER MÉTHYLIQUE D'ACIDE GRAS (8) (EMAG) (NF EN 14078:2004)			5 % (v/v) N	Maximum	Local administration of the provided and the second s	

A4: caractéristiques physico-chimiques de l'EMH

Propriétés	Unités	Min.	Max.	Méthodes d'essai
Densité à 15°C	kg/m3	860	900	EN ISO 3675, EN ISO 12185
Indice de cétane mesuré	-	51,00	-	EN ISO 5165
Viscosité cinématique à 40°C	mm2/s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Point d'éclair	°C	101	-	ISO / CD 3679
Résidu de carbone (sur 10% du résidu de distillation)	% m/m	-	0,30	EN ISO 10370
Stabilité à l'oxydation à 110°C	hrs	6	-	pr EN 14112
Corrosion à la lame de cuivre (3h à 50°C)	classification	Clas	sse 1	EN ISO 2160
Esters	% m/m	96,50	-	EN 14103
Eau	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Cendres sulfatées	% m/m	-	0,02	ISO 3987
Soufre	mg/kg	-	10	-
Indice d'acide	mg KOH/g	-	0,50	pr EN 14104
Linolénate de méthyle	% m/m	-	12,00	pr EN 14103
Esters méthyliques polyinsaturés	% m/m	-	1,00	-
Méthanol	% m/m	-	0,20	pr EN 14110
Glycérides Monoglycérides Diglycérides Triglycérides Glycérol libre Glycérol total	% m/m % m/m % m/m % m/m	- - - -	0,80 0,20 0,20 0,02 0,25	pr EN 14105
Métaux alcalins (Na, K)	mg/kg	-	5	pr EN 14108, pr EN 14109
Phosphore	mg/kg	-	10	pr EN 14107
Contamination totale	mg/kg	-	24	EN 12662

B : Spectroscopie des molécules organiques

1 Généralités

L'analyse d'espèces organiques par des méthodes spectroscopiques est de manière générale très délicate car ce sont des composés de poids moléculaires importants possédant des structures complexes. Chaque molécule est définie par une énergie totale E_{totale} qui, selon l'approximation de Born Oppenheimer, correspond à la somme des énergies électronique E_e , vibrationnelle E_v et rotationnelle E_r :

 $E_{totale} = E_e + E_v + E_r$ (en Joules)

En spectroscopie, cette égalité s'écrit sous cette forme :

$$S_n = T(n) + G(v) + F(J)$$
 (en cm⁻¹)

Avec $T(n) = \frac{E_e}{hc}$: Terme électronique (cm⁻¹) où n est le nombre quantique électronique

 $G(v) = \frac{E_v}{hc}$: Terme vibrationnel (cm⁻¹) où v est le nombre quantique vibrationnel

 $F(J) = \frac{E_v}{hc}$: Terme rotationnel (cm⁻¹) où J est le nombre quantique rotationnel

1.1 Généralités sur les états électroniques

Les molécules aromatiques possèdent différents niveaux électroniques : un niveau fondamental singulet S_0 , des niveaux excités singulet S_i et des niveaux triplet T_i caractérisés par des énergies $E_{e,i}$. Les états électroniques ayant chacun une symétrie propre dépendant du groupe de symétrie de la molécule, on peut donc attribuer une espèce de symétrie a chaque niveau électronique de la forme:

 $^{2s+1}\Gamma_{ab}$

avec 2s+1: la multiplicité de spin de 1'état i, s étant le nombre quantique de spin

 Γ : la symétrie de l'état électronique par rapport à l'axe de rotation principal (de plus grand ordre). A pour un état symétrique, B pour un état antisymétrique, E pour un état doublement dégénéré et T pour un état triplement dégénéré.

a: la symétrie de l'état par rapport aux plans verticaux de la molécule (a= 1, 2 ou 3)

b : la symétrie de l'état par rapport à l'inversion. g pour "gerade" symétrique, et u pour "ungerade" antisymétrique (b = g ou u)

Ainsi, les premiers états singulets excités S_1 du benzène (du groupe D_{6h}) et du pyrène (du groupe D_{2h}) sont de symétrie ${}^{1}B_{2u}$ alors que celui du naphtalène (du groupe D_{2h}) est ${}^{1}B_{3u}$.

1.2 Généralités sur la spectroscopie de vibration

A chaque état électronique sont associés des niveaux vibrationnels correspondant à une combinaison linéaire de modes de vibration. Ces modes de vibrations proviennent des différentes vibrations possibles des atomes les uns par rapport aux autres, chaque mode de vibration étant considéré comme un oscillateur harmonique indépendant dans lequel tous les atomes vibrent en phase à la même fréquence. A partir de la résolution de l'équation de Schrödinger, l'énergie vibrationnelle entre deux atomes dans le cas de l'oscillateur harmonique s'écrit sous cette forme :

$$E_v = hc\omega (v+1/2)$$

où ω est le nombre d'onde de vibration entre les deux atomes (cm⁻¹). Celui-ci peut être calculé par cette relation:

$$\omega = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

avec k, la constante de force (kg.s⁻²)

 $\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2}$: la masse réduite (kg) pour deux noyaux de masse m₁ et m₂

Le nombre de modes de vibration possibles dépend du nombre d'atomes N constituant les molécules. Ainsi, le nombre de degrés de liberté est de 3N-5 pour des molécules linéaires et de 3N-6 dans le cas de molécules non linéaires. A titre d'exemple, le benzène de formule brute C_6H_6 compte 30 modes normaux de vibration alors que le pyrène de formule brute $C_{16}H_{10}$ en compte lui 72. Chaque mode normal de vibration correspond à un mouvement particulier de la molécule, ceux-ci sont notés v_i . De la même manière que pour les espèces diatomiques, les règles de

sélection concernant les transitions permises entre niveaux vibrationnels d'espèces polyatomiques sont les suivantes **[Hollas2003]**:

$$\Delta v_i = \pm 1, \pm 2, \pm 3, ..$$

Dans le cas de molécules polyatomiques, plusieurs vibrations peuvent être excitées simultanément et conduire a l'apparition de transitions vibrationnelles correspondant à la combinaison de modes normaux de vibration. La notation des transitions vibrationnelles des espèces polyatomiques utilise la convention de Wilson définie de la façon suivante : chaque transition vibrationnelle est caractérisée par un terme X_m^n . X correspond au mode de vibration considéré selon sa symétrie, ayant une valeur comprise entre 1 et N. m et n définissent respectivement le nombre de quanta d'énergie associés aux modes de vibrations des états électroniques initiaux et excités. Grace à cette nomenclature, il est également possible de définir des séquences $X_m^n Y_m^n Z_m^n$ correspondant au couplage de différents modes de vibration. Par exemple, la transition vibronique $S_1 \leftarrow S_0 6_0^1 1_0^1$ du benzène correspond au couplage des modes de vibration ν_6 et ν_1 ou $\nu_6'' = 0$ et $\nu_1'' = 0$ sur le niveau électronique S_0 et $\nu_6'=1$ et $\nu_1'=1$ sur le niveau S_1 .

Dans le cas d'un oscillateur anharmonique polyatomique possédant des vibrations dégénérées, le terme vibrationnel G(v) et donc l'énergie vibrationnelle de la molécule est définie à partir des termes vibrationnels $G(v_i)$ associes à chaque vibration normale i:

$$G(\upsilon) = \sum_{i} G(\upsilon_i) = \sum_{i} \omega_i \left(\upsilon_i + \frac{d_i}{2}\right) + \sum_{i \le j} x_{ij} \left(\upsilon_i + \frac{d_i}{2}\right) \left(\upsilon_j + \frac{d_j}{2}\right) + \sum_{i \le j} g_{ij} l_i 1_j + \cdots$$

avec v_i et v_i : les nombres quantiques vibrationnels associés à chaque vibration i et j

 ω_i : le nombre d'onde vibrationnel de la vibration i (cm⁻¹)

d_i et d_i : les degrés de dégénérescence associes à chaque vibration i et j

 x_{ij} : les constantes anharmoniques (cm⁻¹)

g_{ii}l_i]: les constantes anharmoniques liées aux vibrations dégénérées (cm⁻¹)

Concernant les écarts énergétiques entre deux niveaux vibroniques, ceux-ci diminuent au fur et à mesure que v_i augmente. A partir d'une certaine valeur de v_i , le nombre de niveaux vibroniques par unité d'énergie est tel qu'il devient impossible d'opérer une distinction entre chaque niveau. On parle alors de continuum de niveaux vibrationnels ou la densité de niveaux p(E) par unité d'énergie (en cm⁻¹) est définie par la relation suivante:

$$Ln(\varrho(E)) = \alpha_v \cdot E$$

où α_v représente l'ordre du nombre de modes de vibration. Ce sont donc ces nombres importants de modes de vibration très proches énergétiquement qui explique en partie la complexité de la

spectroscopie des espèces aromatiques. En effet, les niveaux propres de vibration de chaque niveau électronique peuvent se superposer et provoquer de nombreux couplages entre états vibrationnels de différents niveaux électroniques.

1.3 Généralités sur la spectroscopie de rotation

En plus des vibrations, la molécule est soumise à différentes rotations selon les trois axes géométriques notes A, B et C. On peut donc définir trois moments d'inertie distincts relatifs à ces axes respectivement I_a , I_b et I_c . Ces moments d'inertie s'expriment suivant la relation:

$$I = \sum_i m_i.\,r_i^2$$

avec m_i : la masse de l'atome i (kg)

 r_i : la distance de l'atome i par rapport a l'axe (m)

La valeur du moment d'inertie varie selon l'axe considéré. Par convention, les 3 moments d'inertie I_a , I_b et I_c sont définis selon la convention : $I_c \ge I_b \ge I_c$. A partir de cela, les molécules peuvent être classées en cinq catégories :

- Les molécules linéaires pour lesquelles $I_c = I_b > I_a = 0$
- Les toupies sphériques pour lesquelles $I_c = I_b = I_a$
- Les toupies symétriques aplaties ou prolates pour lesquelles $I_c = I_b > I_a$.
- Les toupies symétriques allongées ou oblates pour lesquelles $I_c > I_b = I_a$
- Les toupies asymétriques pour lesquelles $I_c > I_b > I_a$

1.3.1 Molécules linéaires

Pour les molécules linéaires, l'énergie rotationnelle dans le cas du rotateur rigide est donnée par la relation:

$$F(J) = \frac{h}{8\pi^2 c I_b} J(J+I) = B J(J+1)$$

avec I = μr^2 : le moment d'inertie (kg.m²), r est la distance internucléaire (m)

B : la constante rotationnelle (m^{-1})

En réalité, les molécules sont considérées comme des rotateurs non rigides car les liaisons interatomiques peuvent à la fois faire l'objet de vibrations et de rotations simultanées. L'augmentation de la rotation induit un étirement de la distance internucléaire sous l'effet de la force centrifuge et diminue donc la valeur de B. Notons également que la distance r dépend également de l'état vibrationnel. L'énergie rotationnelle pour un rotateur non rigide pour un état vibrationnel v_i s'écrit :

$$F_{u}(J) = B_{u}J.(J + 1) - D_{u}J^{2}(J + 1)^{2} + \dots$$

avec

$$B_{\upsilon} = B_{e} - \sum_{i} \alpha_{i} (\upsilon_{i} + \frac{1}{2})$$

 B_{ν} : la constante rotationnelle dans laquelle est prise en compte la distorsion centrifuge. B, est la constante rotationnelle (cm⁻¹) à la distance d'équilibre r_e , et α_i une constante rendant compte de l'interaction vibration-rotation (cm⁻¹)

D_u: une constante de distorsion centrifuge d'ordre supérieur (cm⁻¹)

Les règles de sélection pour les transitions rovibroniques sont $\Delta J = -1$, 0, +1 qui donnent respectivement les branches P, Q et R de la structure rotationnelle. Notons que les toupies sphériques ont la même expression de l'énergie rotationnelle que les molécules diatomiques ou polyatomiques linéaires si on néglige les distorsions. Ils obéissent donc aux mêmes règles de sélection rotationnelle que les molécules linéaires.

Les hydrocarbures aromatiques monocycliques et polycycliques appartiennent dans la grande majorité des cas à des toupies symétriques ou asymétriques.

1.3.2 Rotateurs symétriques

II existe deux types de rotateurs symétriques de type oblate ou prolate selon qu'il existe un ou deux moments d'inertie principaux. Si on se place dans le cas d'un rotateur rigide, l'énergie rotationnelle pour un état vibrationnel donné s'écrit:

- pour un rotateur de type oblate :

$$F(J,K) = B.J.(J + 1) + (C - B).K^{2}$$

- pour un rotateur de type prolate :

$$F(J,K) = B.J.(J + l) + (A-B).K^{2}$$

avec A, B et C : les constantes rotationnelles (cm⁻¹) liées aux trois moments d'inertie I_a , I_b et I_c

K : un nombre quantique supplémentaire de rotation correspondant à la projection du moment angulaire sur l'axe de symétries ($0 \le K \le J$)

Les règles de sélection dépendent du fait que la transition du moment dipolaire est parallèle ou perpendiculaire à l'axe de symétrie de la molécule. Les règles de sélection sont les suivantes:

- Pour les transitions parallèles: $\Delta K=0$ et $\Delta J = \pm 1$ si K=0 $\Delta K=0$ et $\Delta J = 0, \pm 1$ si $K \neq 0$

-Pour les transitions perpendiculaires: $\Delta K = \pm 1$ et $\Delta J = 0, \pm 1$

1.3.3 Rotateurs asymétriques

La plupart des molécules polyatomiques font partie de la catégorie des rotateurs asymétriques. La formulation de l'énergie rotationnelle pour une toupie asymétrique est bien plus complexe que dans le cas des molécules linéaires ou symétriques car il n'existe pas de solutions analytiques générales. Chaque niveau rotationnel est dégénéré en 2J+1 niveaux qui sont spécifies par les nombres quantiques K_a et K_c représentant respectivement la projection du moment angulaire sur l'axe de symétrie si la molécule était une toupie symétrique de type prolate et oblate. Les niveaux rotationnels sont notes $J_{Ka,Ke}$. Le degré d'asymétrie peut être évalué par le paramètre d'asymétrie de Ray κ défini par cette relation:

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C}$$

Ainsi, quand A tend vers B, κ tend vers + 1 correspondant à la toupie symétrique oblate et quand B tend vers C, κ tend vers -1 correspondant ainsi à une toupie symétrique prolate. Pour une toupie asymétrique, les transitions rotationnelles peuvent être classées en trois types : type a, type b et type c. Les règles de sélection correspondantes sont:

- Pour les transitions de type a

Dans le cas de notre étude, les espèces sondées sont des rotateurs de classe différentes : le benzène est rotateur symétrique alors que le naphtalène et le pyrène sont des rotateurs asymétriques proches prolate avec respectivement $\kappa = -0,68$ et -0,41.

C: Fluorescence de quatre coupes de Diesel

Une étude de quatre coupes de Diesel à été entreprise au cours de cette étude, dans le but d'essayer de déterminer, grâce aux propriétés d'évaporation de ces coupes et aux données disponibles concernant la température d'ébullition des nombreux composants du Diesel, l'origine des différentes bandes de fluorescences.

Les quatre différentes coupes résultent de la distillation du Diesel entre :

- Le point initial d'évaporation à 180°C et 210°C (coupe 1)
- 210°C et 260°C (coupe 2)
- 260°C et 310°C (coupe 3)
- 310°C et le point final d'évaporation à 350°C (coupe 4)

Cette étude à été effectuée dans les mêmes conditions expérimentales que celle utilisées pour l'analyse de la fluorescence des autres carburants: P=1bar, λ =266 nm, gaz de dilution: N₂.

1- Coupe 1 (180 → 210°C)

Les spectres présentés sur la Figure 1, sont très similaires à ceux que l'on peut obtenir avec du Jet A1. On retrouve en effet les deux mêmes bandes de fluorescence principales situées entre 270 et 310 nm pour la première et entre 310 et 400 nm pour la deuxième. De plus, on s'aperçoit que la première bande diminue plus fortement que la deuxième lorsque la température s'élève, et que la structure de la deuxième bande tend à disparaître, comme on peut le voir avec du napthalène. Ces éléments permettent donc de penser que des mono-aromatiques de la famille des triméthylbenzènes, et des di-aromatiques de la famille des naphtalènes sont responsables respectivement de la première et de la deuxième bande. Cela est confirmer par la gamme de température de distillation qui est cohérente avec la température d'ébullition des deux types de molécules (respectivement 170 et 218°C).



Figure 1: Evolution de la fluorescence de la première coupe du Diesel en fonction de la température. P=1bar, λ =266 nm, gaz de dilution: N₂.

2- Coupe 2 (210 → 260°C)

On remarque tout de suite sur la Figure 2 que le rapport de concentration entre les mono et les di-aromatiques évolue en faveur des di-aromatiques, par rapport à la coupe précédente. Cela est tout à fait logique puis les mono-aromatiques s'évaporent en général, à une température plus faible que les di-aromatiques, et la gamme de température de distillation ayant permis d'obtenir cette coupe de carburant est plus élevée que la précédente.



Figure 2: Evolution de la fluorescence de la deuxième coupe du Diesel en fonction de la température. P=1 bar, λ =266 nm, gaz de dilution: N₂.

On remarque également que la deuxième bande de fluorescence est légèrement décalée vers le rouge par rapport à celle de la coupe 1. Cela doit provenir de la présence de composés légèrement

plus lourds dérivés du naphtalène, comme le méthylnaphtalène qui s'évapore à 240°C, et dont le maximum de fluorescence suite à une excitation à 266 nm se situe vers 330-335 nm **[Berlman 1971]**. On peut également noter que la première bande de fluorescence s'atténue toujours plus rapidement que la deuxième, lorsque la température augmente.

3- Coupe 3 (260 → 310°C)

La fluorescence de la troisième coupe de Diesel est assez différente des deux premières puisqu'on note l'apparition d'une bande de fluorescence vers 310 nm. Celle-ci résulte de la présence de fluorène (T_{eb} = 295°C), de biphényl (T_{eb} = 256°C) et de ses dérivés méthyls (T_{eb} = 270°C) dont les maxima d'émission après une excitation à 266 nm se situent entre 305 et 310 nm **[cignoli 2001]**. De plus la deuxième bande de fluorescence est toujours présente car à cette température de distillation plus élevée, des composés plus lourds, dérivés du naphtalène, comme l'acénaphtène (T_{eb} = 279°C) et le phénylnaphtalène (T_{eb} = 324°C) fluorescents à 325 nm. On note également, la quasi disparition de la bande des mono-aromatiques.



Figure 3: Evolution de la fluorescence de la troisième coupe du Diesel en fonction de la température. P=1bar, λ =266 nm, gaz de dilution: N₂.

4. Coupe 4 (310 \rightarrow 350°C)

La fluorescence de la coupe 4 laisse apparaître deux nouvelles bandes de fluorescence centrées sur 360 et 400 nm, bien visibles sur la Figure 4 notamment à plus haute température. Les éléments contenus dans le Diesel fluorescents à 360 nm suite à une excitation à 266 nm sont le l'anthracène (T_{eb} =340°C) l'acénaphtylène (T_{eb} =280°C) et le phénanthrène (T_{eb} =340°C) [**Cignoli** 2001], alors que la bande à 400 nm doit être émise par du fluoranthène (voir chapitre 4).



Figure 4: Evolution de la fluorescence de la quatrième coupe du Diesel en fonction de la température. P=1bar, λ =266 nm, gaz de dilution: N₂.

5. Conclusion

Au cours de cette section, nous avons pu décomposer le signal de fluorescence du Diesel, grâce à l'utilisation de différentes coupes de distillation. En effet, les différentes gammes de températures nous ont permis d'isoler, par familles, les composés responsables de chaque bande de cette fluorescence. Néanmoins, comme indiqué dans le chapitre 4, le signal global, représenté sur la Figure 5, est trop complexe et comporte trop de recouvrements. Il n'est donc pas exploitable pour tracer le comportement du diesel en sortie d'un système d'injection réel.



Figure 5: Comparaison de la fluorescence normalisée du Diesel, avec la somme de celle de chaque coupe. T=450K, P=1bar, $\lambda=266$ nm, gaz de dilution: N_2 .

Bibliographie

[Arnold 1990a]	Arnold, A., Becker, H.; Hemberger, R., Hentschel, W., Ketterle, W., Kollner, M. et al. (1990). "Laser in situ monitoring of combustion processes." Applied Optics 29(33): 4860-4872
[Arnold 1990b]	Arnold, A., Becker, H., Suntz, R., Monkhouse, P., Wolfrum, J., Maly, R., Pfister, W. (1990). "Flame front imaging in an internal- combustion engine simulator by laser-induced fluorescence of acetaldehyde." Optics Letters 15(15): 831-833.
[Arnold 1992]	Arnold, A., Lange, B., Bouche, T., Heitzmann, T., Schiff, G., Ketterle, W., Monkhouse, P., Wolfrum, J. (1992). "Absolute temperature-fields in flames by 2D-LIF of OH using excimer lasers and CARS spectroscopy." Berichte der Bunsen-Gsellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics 96(10): 1388-1393.
[Arnold 1993]	Arnold, A., Buschmann, A., Cousyn, B., Decker, M., Vannobel, F., Sick, V., Wolfrum, J. (1993). "Simultaneous imaging of fuel and hydroxyl radicals in an in-line four cylinder SI-engine." SAE Paper.
[Arnold 2000]	Arnold, A., Bombach R., Hubschmid W., Inauen A., Käppeli B. (2000). "Fuel-oil concentration in a gas turbine burner measured with laser-induced fluorescence." Experiments in Fluids 29(5): 468-477.
[Asher 1984]	Asher, S. A. (1984). "Ultraviolet resonance Raman spectrometry for detection and speciation of trace polycyclic aromatic hydrocarbons." Analytical chemistry 56(4): 720-724.
[ATSDR 1995]	ATSDR, (1995). "Toxicological profile for fuel oils." U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service.
[Bacha 2007]	Bacha, J., Freel J., Gibbs A., et al. (2007). "Diesel fuel technical review." Chevron Corporation.
[Baranger 2005a]	Baranger, P. (2005). "Détection du kérosène par imagerie de fluorescence induite par laser, pour application sur foyer aéronautique." thèse de doctorat université paris XI(Orsay).
[Baranger 2005b]	Baranger, P., Orain M., Grisch F. (2005). "Fluorescence spectroscopy of kerosene vapour: application to gas turbines." 43rd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit.
[Baritaud 1992]	Baritaud, T. A., Heinze, T.A. (1992). "Gasoline Distribution Measurements with PLIF in a SI Engine." SAE Technical Paper Series.
[Bark 1989]	Bark, K., Force R. K. (1989). "Observation of Dual Fluorescence for Fluoranthene in the Vapor Phase." J. Phys. Chem. 93.
--------------------	--
[Bark 1992]	Bark, K., Force R. K. (1992). "Fluorescence properties of fluoranthene as a function of temperature and environment." Spectrochimica Acta 49.
[Berckmüller 1994]	Berckmüller, M., Tait, N.P., Lockett, R.D., Greenhalgh, D.A., Ishii, K., Urata, Y. et al. (1994). "In-cylinder crank-angle-resolved imaging of fuel concentration in a firing spark-ignition engine using planar laser-induced fluorescence." Twenty-Fifth Symposium (International) on Combustion, 25: 151-156.
[Berlman 1967]	Berlman, I. B., Wirth H.O., Steingraber O.J. (1967). "Anomalous fluorescence characteristics of fluoanthene and some derivatives." Journal of the American Chemical Society 90.
[Berlman 1971]	Berlman, I. B. (1971). "Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules." Academic Press.
[Birks 1970]	Birks, J. B. (1970). "Photophysics of aromatic molecules." Wiley-Interscience, London.
[Bolovinos 1981]	Bolovinos, A., Philis J., Pantos E., Tsekeris P., and Andritsopoulos G. (1981). "The methylbenzenes vis-a-vis benzene. Comparison of their spectra in the Rydberg series region." J. Chern. Phys. 75.
[Boutier 1985]	Boutier, A., Philibert M., Surget J., Veret C. (1985). "Visualisation et procédés optiques de mesure aérodynamique." Techniques de l'ingénieur 4 et 7.
[Brandt 1998]	Brandt, M., Rachner M., Schmitz G. (1998). "Experimental and numerical study of kerosene spray evaporation in a premix duct for gas turbine combustors at high pressure." Comb. Sci. & Tech. 138: 313-348.
[Bresson 2000]	Bresson, A. (2000). "Techniques d'imagerie quantitatives: fluorescence induite par laser appliquée aux écoulements et aux combustions." Thèse de Doctorat, Université Paris XI.
[Brown 1974]	Brown, R. G., Phillips D. (1974). "Quenching of the first excited singlet state of substituted benzenes by molecular oxygen." Journal of the Chemical Society: Molecular and Chemical Physics 70: 630-636.
[Candel 1998]	Candel, S., Herding G., Synder R., Scouflaire P., Rolon C., Vingert L., Habiballah M., Grisch F., Péalat M., Bouchardy P., Stepowski D., Cessou A., Colin P. (1998). "Experimental investigation of shear coaxial cryogenic jet flames." J. Prop. Power 14: 826

[Carter 1998]	Carter, C. D., Donbar J.M., Driscoll J.F. (1998). "Simultaneous CH planar laserinduced fluorescence and particule imaging velocimetry in turbulent nonpremixed flames." Applied Physics B 66: 129
[Castanet 2002]	Castanet, G., Lavieille P., Lemoine F., Lebouché M., Atthasit A., Biscos Y., Lavergne G., (2002). "Energetic budget on an evaporating monodisperse droplet stream using combined optical methods: Evaluation of the convective heat transfer." Int. J. of Heat and Mass Transfer 45: 5053-5067.
[Chapman 1994]	Chapman, D. M., Pfannkoch E. A., Kupper R. J. (1994). "Separation and characterization of pigments from bleached and deodorized canola oil." Journal of the American Oil Chemists' Society 71(4).
[Chewter 1981]	Chewter, L., O'Connor D.V., Phillips D. (1981). "Exciplex fluorescence in vapour-phase mixtures of 1-cyanonaphthalene and triethylamine." Chemical Physics Letters 84.
[Chisti 2007]	Chisti, Y. (2007). "Biodiesel from microalgae." Biotechnology Advances 25: 294-306.
[CID 2007]	CID, (2007). "The Service Technician's Guide to Compression Ignition Fuel Quality."
[Cignoli 2001]	Cignoli, F., Zizak G., Benecchi S., Tencalla D. (2001). "Atlas of fluorescence spectra of aromatic hydrocarbons." Istituto Tecnologie dei Materiali e dei Processi Energetici.
[Collins 2007]	Collins, C. D. (2007). "Implementing Phytoremediation of Petroleum Hydrocarbons." Methods in Biotechnology 23: 99-108.
[Correa 1993]	Correa, S. M. (1993). "A Review of NOx Formation Under Gas- Turbine Combustion Conditions." Combustion Science and Technology 87(1-6): 329-362.
[CRC 1983]	CRC, (1983). "Aviation fuel properties." Report 53.
[Dabestani 1999]	Dabestani, R. (1999). "A Compilation of Physical, Spectroscopic and Photophysical Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons." Photochemistry and Photobiology 70(1): 10-34.
[Daily 1997]	Daily, J. W. (1997). "Laser induced fluorescence spectroscopy in flames." Prog. Energy Combust. Sci. 33(133-199).
[Danielo 2005]	Danielo, O. (2005). Un carburant à base d'huile d'algue. Cachan, FRANCE, Lavoisier.
[Demirbas 2009]	Demirbas, A. (2009). "biofuels, securing the Planet's Future Energy Needs." springer.

[Devillers 2009]	Devillers, R., Bruneaux, G., Schulz, C. (2009). "Investigation of toluene LIF at high pressure and high temperature in an optical engine." Applied Physics B: Lasers and Optics 96(4): 735-739.
[Di Lella 2010]	Di Lella, A., De Hemptinne, J.C., Bruneaux G., "Use a predictive equation of state to investigate biofuel distillation curves", 19 th International Congress of Chemical and Process Chimical Engineering, Prague 2010
[Donghee 2002]	Donghee, H., Steeper R.R. (2002). "Examination of iso-octane/ketone mixtures for quantitative LIF measurements in DISI engine." SAE paper SP-1693 No 2002-01-0837.
[Druet 1981]	Druet, S., Taran J-P. (1981). "CARS spectroscopy." Prog. Quant. Electr. 7(1-72).
[Dukek 2000]	Dukek, W. G. (2000). Aviation and Other Gas Turbine Fuels, John Wiley & Sons, Inc.
[Dyer 1982]	Dyer, M. J., Crosley, D. R. (1982). "Two-dimensional imaging of OH laser-induced fluorescence in a flame." Optics Letters 7(8): 382-384.
[Eckbreth 1988]	Eckbreth, A. C. (1988). "Laser diagnostic for combustion temperature and species." Abacus Press, Turnbridge Wells.
[Edwards 2001]	Edwards, T., Maurice L. Q. (2001). "Surrogate mixtures to represent complex aviation and rocket fuels." J. of Prop. and Power 17(2): 461-466.
[Einecke 2000]	Einecke, S., Schultz C., Sick V. (2000). "Measurement of temperature, fuel concentration and equivalence ratio fields using tracer LIF in IC engine combustion." Appl. Phys. B 71: 717-723.
[Fansler 1995]	Fansler, T. D., Drake, M.C., Gajdeczko, B., Düwel, I., Koban, W. et al. (2009). "Quantitative liquid and vapor distribution measurements in evaporating fuel sprays using laser-induced exciplex fluorescence." Measurement Science and Technology 20.
[Fansler 2009]	Fansler, T. D., French, D.T., Drake, M.C. (1995). "Fuel distributions in a firing direct-injection spark-ignition engine using laser-induced fluorescence imaging." SAE Technical Paper Series.
[Fazal 2011]	Fazal, M. A., Haseeb A.S.M.A., Masjuki H.H. (2011). "Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility; performance; emission and engine durability." Renewable and Sustainable Energy Reviews 15.
[Fletcher 1987]	Fletcher, D. G., McDaniel J. C. (1987). "Temperature-measurement in a compressible flow field using laser-induced iodine fluorescence." Optics Letters 12(1): 16-18.

[Franck 1999]	Franck, J. H., Kalt P.A., Bilger R.W. (1999). "Measurement of conditional velocities in turbulent premixed flames by simultaneous OH PLIF and PIV." Comb. and Flame 116(220-).
[Frieden 2002]	Frieden, D., Sick V., Gronki J., Schulz G. (2002). "Quantitative oxygen imaging in an engine." Appl. Phys. B 75: 137-141.
[Fujimoto 2002]	Fujimoto, H., Choi D., Shima Y., Senda J. (2002). "Two-dimensional imaging of fuel-vapour concentration by use of LIEF technique during mixture formation process in a DI diesel engine." Meas. Sci. Technol. 13: 391-400.
[Grisch 2001]	Grisch, F., Bresson A. (2001). "Radical imaging and temperature mapping in turbulent gaseous flowfields." C.R. Acad. Sci. Paris 2.
[Grisch 2002]	Grisch, F., Bresson A., Bouchardy P., Attal-Tretout B. (2002). "Advanced optical diagnostics applied to dynamic flames and turbulent jets." Aerospace Science and Technology 6: 465-479.
[Grisch 2009]	Grisch, F., Orain M. (2009). "Role of Planar Laser-Induced Fluorescence in Combustion Research." Aerospace Lab(1).
[Halasinski 2005]	Halasinski, T. M., Salama F., Allamandola L.J. (2005). "Investigation of the ultraviolet, visible and near-infrared absorption spectra of hydrogenated polycyclic aromatic hydrocarbons and their cations." The Astrophysical Journal 628: 555-566.
[Hale 1990]	Hale, S. J., Melton, L. A. (1990). "Absolute Quantum Yields for Exciplex Fluorescence." Appl. Spectrosc. 44(1): 101-105.
[Hanson 1986]	Hanson, R. K., Ronald K. (1986). "Combustion diagnostics: Planar imaging techniques." Symposium (International) on Combustion 21(1): 1677-1680, IN1675-IN1678, 1681-1691.
[Hanson 1990]	Hanson, R. K., Seitzman J.M., Paul P.H. (1990). "Planar Laser-Fluorescence Imaging in Combustion Gases." Appl. Phys. B: 441-454.
[Haug 1994]	Haug, M., Schulpin HJ. (1994). "Determination of the Fluorescence Lifetime and Oxygen Quenching Rate of Vapor-Phase Fluoranthene at High Oxygen Pressures." App. Spectrosc. 48.
[Heilbronner 1966]	Heilbronner, E., Weber J.P., Michl J., Zahradnik R. (1966). "The electronic spectra of acenaphthylene and fluoranthene." Theoret. Chim. Acta 6: 141-158.
[Helwani 2009]	Helwani, Z., Othman M.R., Aziz N., Fernando W.J.N., Kim J. (2009). "Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review." Fuel Processing Technology 90.

[Herold 2007]	Herold, R. E., Foster, D.E., Ghandhi, J.B., Iverson, R.J., Eng, J.A., Najt, P.M. (2007). "Fuel unmixedness effects in a gasoline homogeneous charge compression ignition engine." International Journal of Engine Research 8: 241-257.
[Hicks 1997]	Hicks, Y. R., Locke R.J., Anderson R.C., Zaller M., Schock H.J. (1997). "Imaging fluorescent combustion species in gas turbine flame tubes: on complexities in real systems." AIAA Paper N° 97.
[Hicks 2000]	Hicks, Y. R., Locke R.J., Anderson R.C., Zaller M., Schock H.J. (2000). "Optical measurement and visualization in high-Pressure, high-Temperature, aviation gas turbine combustors." NASA/TM-2000-210377.
[Hill 1998]	Hill, R., Fuel Flammability Task Group, U.S. Department of Transportation (1998). "A review of the flammability hazard of jetA fuel vapor in civil transport aircraft fuel tanks." Final Report DOT/FAA/AR-98/26.
[Hiller 1988]	Hiller, B., Hanson, R. K. (1988). "Simultaneous planar measurements of velocity and pressure fields in gas flows using laser-induced fluorescence." Applied Optics 27(1): 33-48.
[Hishinuma 1996]	Hishinuma, H., Urushihara, T., Kakuho, A., Itoh, T. (1996). "Development of a technique for quantifying in-cylinder ratio distribution using LIF image processing." JSAE Review 17 4: 355- 359.
[Hofstraat 1984]	Hofstraat, J. W., Hoornweg G. P., Gooijer C. (1984). "The controversial emission spectrum of fluoranthene." Spectrochimica Acta 41(6).
[Hollas 2004]	Hollas, J. M. (2004). "Modern Spectroscopy." John Wiley & Sons Ltd.
[Janaun 2010]	Janaun, J., Ellis N. (2010). "Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel." Renewable and Sustainable Energy Reviews 14.
[Jandris 1983]	Jandris, L. J., Forcé K. R. (1983). "Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in vapor phases by laser-induced molecular fluorescence." Analytica Chimica Acta 151: 19-27.
[Jandris 1985]	Jandris, L. J., Force R. K, Sze Cheng Yang, (1985). "Fluorescence Lifetime and Oxygen Quenching Rate of Gas-Phase Fluoranthene Excited at 337.1 nm." Appl. Spectrosc. 39.
[Johansson 1995]	Johansson, B., Neij, H., Alden, M., Juhlin, G. (1995). "Investigations of the influence of mixture preparation on cyclic variations in a SI-Engine, using laser induced fluorescence." SAE Congress Paper.

[Kaiser 2005]	Kaiser, S. A., Long M. B. (2005). "Quantitative planar laser-induced fluorescence of naphthalenes as fuel tracers." Proceedings of the Combustion Institute.
[Kiliç 2007]	Kiliç, K., Onal-Ulusoy B., Boyaci I. H. (2007). "A novel method for color determination of edible oils in L*a*b* format." Eur. J. Lipid Sci. Technol. 109: 157-164.
[Kim 2002]	Kim, T., Beckman M.S., Farell P.V., Ghandhi J.B. (2002). "Evaporating spray concentration measurements from small and medium bore diesel injectors." SAE Papers No. 2002-01-0219.
[Kirby 2002]	Kirby, B. J., Hanson, R. K. (2002). "Linear excitation schemes for IR planar-induced fluorescence imaging of CO and CO_2 ." 41 6(1190-1201).
[Kitchin 2007]	Kitchin, A. D., Velate S., Chen M., Ghiggino K.P., Smith T.A, Steer R.P. (2007). "Photophysics of a dithioester RAFT polymerization agent and the acenaphthenyl model light-harvesting chromophore." Photochem. Photobiol. Sci 6: 853-856.
[Klán 2009]	Klán, P., Wirz J. (2009). "Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice." John Wiley & Sons Ltd.
[Knothe 2006]	Knothe, G., Sharp C. A., Ryan T. W. (2006). "Exhaust Emissions of Biodiesel, Petrodiesel, Neat Methyl Esters, and Alkanes in a New Technology Engine." Energy & Fuels 20: 404-408.
[Koban 2002]	Koban, W., Schorr J., Schulz C. (2002). "Oxygen-distribution imaging with a novel two-tracer laser-induced fluorescence technique." Applied Physics B 74.
[Koban 2004]	Koban, W., Koch J.D., Hanson R.K., Schulz C. (2004). "Absorption and fluorescence of toluene vapor at elevated temperatures." Physical Chemistry 11: 2940-2945.
[Koban 2005a]	Koch, J. (2005). "Fuel tracer photophysics for quantitative planar laser-induced fluorescence." thèse stanford.
[Koban 2005b]	Koban, W. (2005). "Photophysical characterization of toluene and 3-pentanone for quantitative imaging of fuel/air ratio and temperature in combustion system." PhD Thesis, University of Heidelberg, Germany.
[Koch 2003]	Koch, J., Hanson R.K., (2003). "Temperature and excitation wavelength dependencies of 3-pentanone absorption and fluorescence for PLIF applications." Applied Physics B 76: 319.
[Kohse 1994]	Kohse, H. (1994). "Laser techniques for the quantitative detection of reactive intermediates in combustion systems." Progress in Energy and Combustion Science.

[Kühni 2010]	Kühni, M., Morin C., Guibert P. (2010). "Fluoranthene laser- induced fluorescence at elevated temperatures and pressures: implications for temperature-imaging diagnostics." Applied Physics B.
[Kychakoff 1982]	Kychakoff, G., Howe, R. D., Hanson, R. K., McDaniel, J. C. (1982). "Quantitative visualization of combustion species in a plane." Applied Optics 21(18): 3225-3227.
[Labrunie 1999]	Labrunie, L., Fradin C., Grisch F. (1999). "Temperature measurement by spontaneous Ramn scattering in a transonic compressor." 15th Int. Symp. on Airbreathing Engine, Florence.
[Lacey 1998]	Lacey, P. (1998). "Fuel Lubricity Reviewed." SAE paper 982567(International Fall Fuels and Lubricants Meeting and Exposition).
[Lachney 1998]	Lachney, E. R., Clemens, N. T. (1998). "PLIF imaging of mean temperature and pressure in a supersonic bluff wake." Experiments in Fluids 24(4): 354-363.
[Lawrenz 1992]	Lawrenz, W., Köhler, J., Meier, F., Stolz, W., Wirth, R., Bloss, W.H. et al. (1992). "Quantitative 2D LIF measurements of air/fuel ratios during the intake stroke in a transparent SI engine." SAE Paper.
[Lee 2004]	Lee, T., Bessler, W. G., Schulz, C., Patel, M., Jeffries, J. B., Hanson, R. K. (2004). "UV planar laser induced fluorescence imaging of hot carbon dioxide in a high pressure flame." Appl. Phys. B 79(4): 427-430.
[Locke 1999]	Locke, R. J., Zaller M., Hicks Y.R., Anderson R.C. (1999). "Non- intrusive laserinduced imaging for speciation and patternation in high pressure gas turbine combustors." NASA/TM-1999-209395.
[Löfström 1996]	Löfström, C., Kaaling H., Aldén M. (1996). "Visualization of fuel distributions in premixed ducts in a low-emission gas turbine combustor using laser techniques." Symposium (International) on Combustion 26(2): 2787-2793.
[Löhmannsröben 1999]	Löhmannsröben, HG. S. L. (1999). "Combination of Laser- Induced Fluorescence and Diffuse-Reflectance Spectroscopy for the In Situ Analysis of Diesel-Fuel-Contaminated Soils." Appl. Opt. 38(9): 1404-1410.
[Loubignac 2001]	Loubignac, E., Attal-Trétout B., Le Boiteux S. and Kozlov D. (2001). "Two-color non-linear spectroscopy: application to NO2." Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IV - Physics, 7: 1013-1027.
[Lozano 1994]	Lozano, A., Smith, S., Mungal, M., Hanson, R. (1994). "Concentration Measurements In A Transverse Jet By Planar Laser- Induced Fluorescence Of Acetone." AIAA Journal 32(1): 218-221.

[Luong 2008]	Luong, M., Zhang, R., Schulz, C., Sick, V. (2008). "Toluene laser- induced fluorescence for in-cylinder temperature imaging in internal combustion engines." Applied Physics B: Lasers and Optics 91: 669-675.
[Marchetti 2007]	Marchetti, J. M., Miguel V.U., Errazu A.F. (2007). "Possible methods for biodiesel production." Renewable and Sustainable Energy Reviews 11: 1300-1311.
[Mayfield 1996]	Mayfield, H. T. (1996). "JP-8 composition and variability." Final Technical Report, Air Force Materiel Command(AL/EQ-TR-1996-0006).
[Melton 1983]	Melton, L. A. (1983). "Spectrally separated fluorescence emissions for diesel fuel droplets and vapor." Applied Optics 22.
[Michl 1969]	Michl, J. (1969). "Electronic structure of non alternant hydrocarbon: their analogues and derivatives." Journal of Molecular Spectroscopy 30.
[Neij 1994]	Neij, H., Johansson B., Alden M. (1994). "Developments and demonstration of 2D-LIF for Studies of Mixture Preparation in SI engines." Combust. Flame 99: 449-457.
[Nickel 1978]	Nickel, B. (1978). "Delayed Fluorescence from Upper Excited Singlet States S, $(n > 1)$ of the Aromatic Hydrocarbons 1,2-Benzanthracene, Fluoranthene, Pyrene, and Chrysene in Methylcyclohexane." Helvetica Chimica Acta 61.
[NREL 2009]	NREL (2009). "Biodiesel handling and use guide." National Renewable Energy Laboratory NREL/TP-540-43672.
[Nyholm 1994]	Nyholm, K. (1995). "Nonlinear laser techniques for combustion diagnostics." PhD Thesis, Helsinki University of Technology.
[Nyholm 1995]	Nyholm, K., Fritzon R., Aldèn M. (1994). "Single-pulse two-dimensional temperature imaging in flames by degenerate four wave mixing and polarization spectroscopy." Applied Physics B 59: 37-43.
[O'Connor 1949]	O'Connor, R. T., Field E. T., Jefferson M. E., Dollear F. G. (1949). "The Influence of Processing on the Spectral Properties of Vegetable Oils." Journal of the American Oil Chemists' Society.
[Orain 2009]	Orain, M., Grisch F., Jourdanneau E., Rossow B., Guin C., Trétout B. (2009). "Simultaneous measurements of equivalence ratio and flame structure in multipoint injectors using PLIF." C. R. Mécanique 337: 373-384.
[Orain 2010]	Orain, M., Baranger P., Rossow B., Grisch F. (2010). "Fluorescence spectroscopy of 1,2,4-trimethylbenzene at high temperatures and pressures: application to temperature measurements." Appl. Phys. B 100: 945-952.

[Orain 2011]	Orain, M., Baranger P., Rossow B., Grisch F. (2011). "Fluorescence spectroscopy of naphthalene at high temperatures and pressures: implication for fuel concentration measurements." Appl. Phys. B 102: 163-172.
[Ossler 2001]	Ossler, F., Metz T., Alden M. (2001). "Picosecond laser-induced fluorescence from gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons at elevated temperatures. I. Cell measurements." Applied Physics B 72.
[Pastor 2002]	Pastor, J., Lopez J., Juli J., Benajes J (2002). "Planar Laser-Induced Fluorescence fuel concentration measurements in isothermal Diesel sprays." Opt. Express 10(7): 309-323.
[Philen 1976]	Philen, D., Hedges R. (1976). "S1 and S2 fluorescence of fluoranthene." Chemical Physics Letters 43(2).
[Rekdal 1995]	Rekdal, K., Melo T.B. (1995). "UV-initiated autoxidation of methyl linoleate in micelles studied by optical absorption." Chemistry and Physics of Lipids 75(2): 127-136.
[Roman-Leshkov 2007]	Roman-Leshkov, Y., Barrett C. J., Liu Z. Y., Dumesic J. A. (2007). "Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates." Nature 447(7147): 982-985.
[Rossow 2011]	Rossow, B. (2011). "Processus physique de molécules organiques fluorescentes et du kérosène - applications aux foyers de combustion." Thèse de Doctorat, University Paris XI.
[Rothamer 2010]	Rothamer, D. A., Hanson, R. K. (2010). "Temperature and pressure imaging using infrared planar laser-induced fluorescence." Applied Optics 49(33): 6436-6447.
[Saitoh 2005]	Saitoh, N., Takeuchi S. (2005). "Fluorescence imaging of petroleum accelerants by time-resolved spectroscopy with a pulsed Nd-YAG laser." Forensic Science International 163: 38-50.
[Salazar 2009]	Salazar, V. M., Kaiser, S.A. (2009). "Optimizing Precision and Accuracy of Quantitative PLIF of Acetone as a Tracer for Hydrogen Fuel." SAE Technical Paper Series.
[Samanta 1990]	Samanta, A., Devadoss C., Fessenden R. W. (1990). "Picosecond time-resolved absorption and emission studies of the singlet excited states of acenaphthylene." The Journal of Physical Chemistry 94(18): 7106-7110.
[Scherer 2010]	Scherer, M. D., Oliveira S.L., Lima S.M, Andrade L.H.C (2010). "Determination of the Biodiesel Content in Diesel/Biodiesel Blends: A Method Based on Fluorescence Spectroscopy." J Fluoresc.

- [Schuchardt 1998]Schuchardt, U., Sercheli R., Vargas R.M. (1998). "Transesterification
of Vegetable Oils: a Review." J. Braz. Chem. Soc. 9(1): 199-210.
- [Schulz 2004] Schulz, C., Sick V. (2004). "Tracer-LIF diagnostics: quantitative measurement of fuel concentration, temperature and fuel/air ratio in practical combustion systems." Progress in Energy and Combustion Science 31.
- [Sercey 2005] Sercey, G., Awcock, G., Heikal, M. (2005). "Use of LIF image acquisition and analysis in developing a calibrated technique for incylinder investigation of the spatial distribution of air-to-fuel mixing in direct injection gasoline engines." Machine Vision Special Issue, Computers in Industry: 1005-1015.
- [Smith 2007] Smith, J. D., Sick, V. (2007). "Quantitative, dynamic fuel distribution measurements in combustion-related devices using laser induced fluorescence imaging of biacetyl in iso-octane." Proceedings of the Combustion Institute 31: 747-755.
- [Steeper 2005] Steeper, R., De Silwa S., Fayoux A. (2005). "Co-Evaporative Tracer-PRF Mixtures For LIF Measurements in optical HCCI engines." SAE Paper.
- [Stockburger 1975] Stockburger, M., Gattermann H., Klusmann, W. (1975). "Spectroscopic studies on naphthalene in the vapor phase. II. Fluorescence quantum yields from single vibronic levels in the first excited singlet state." The Journal of Chemical Physics. 63: 4529-4540.
- [Sühnel 1980] Sühnel, J., Kempka U., Gustav K. (1980). "Theoretical Study on Excited State Geometry and Fluorescence Properties of Fluoranthene." Journal F. Prakt. Chemie.
- [Sun 1989] Sun, Y.-P., Sears D. F., Saltiel J. (1989). "Resolution of benzophenone delayed fluorescence and phosphorescence spectra. Evidence of vibrationally unrelaxed prompt benzophenone fluorescence." Journal of the American Chemical Society 111(2): 706-711.
- [Suto 1992] Suto, M., Wang X., Shan J., Lee L.C. (1992). "Quantitative photoabsorption and fluorescence spectroscopy of benzene, naphthalene and some derivative at 106-295 nm." J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 48: 79-89.
- [Swanson 2010] Swanson, R. M., Platon A., Satrio J.A., Brown R.C. (2010). "Techno-economic analysis of biomass-to-liquids production based on gasification." Fuel 89.
- [Tait 1992] Tait, N. P., Greenhalgh, D.A. (1992). "2D laser induced fluorescence imaging of parent fuel fraction in nonpremixed combustion." Twenty-Fourth Symposium on Combustion, Symposium (International) on Combustion 24: 1621-1628.

[Tamura 1998]	Tamura, M., Luque, J., Harrington, J. E., Berg, P. A., Smith, G. P., Jeffries, J. B., Crosley, D. R. (1998). "Laser-induced fluorescence of seeded nitric oxide as a flame thermometer." Applied Physics B 66(4): 503-510.
[Tea 2010]	Tea, G., Bruneaux, G., Kashdan, J.T., Schulz, C. (2010). "Unburned Gas Temperature Measurements in a Diesel Jet via Two-Color Toluene-LIF Imaging." 33rd International Symposium on Combustion - Beijing.
[Thurber 1997]	Thurber, M., Grisch, F., Hanson, R. (1997). "Temperature imaging with single and dual-wavelength acetone planar laser-induced fluorescence." Optics Letters 22(4): 251-253.
[Thurber 1998]	Thurber, M., Kirby, B., Hanson, R. (1998). "In Instantaneous Imaging of Temperature and Mixture Fraction with Dual- Wavelength Acetone PLIF." 36th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Reno, NV, January 12-15.
[Tijmensen 2001]	Tijmensen, M. J. A., Faaij A.P.C., Hamelinck C.N., Van Hardeveld M.R.M. (2001). "Exploration of the possibilities for production of FischerTropsch liquids and power via biomass gasification." Biomass and Bioenergy 23.
[Uy 1970]	Uy, J. O., Lim, E.C. (1970). "Electronic relaxation in naphthalene vapor." Chemical Physics Letters 7(2): 306-310.
[Whitmarsh 1999]	Whitmarsh, J., Govindjee (1999). "The photosynthetic process." Concepts in photobiology: Photosynthesis and photomorphogenesis: 11-51.
[Xue 2011]	Xue, J., Grift T.E., Hansen A. C. (2011). "Effect of biodiesel on engine performances and emissions." Renewable and Sustainable Energy Reviews 15.
[Yan 2007]	Yan, Y., Gashi, S., Nouri, J.M., Lockett, R.D., Arcoumanis, C. (2007). "Investigation of spray characteristics in a spray-guided DISI engine using PLIF and LDV." Journal of Physics: Conference Series 85.
[Zhang 2004]	Zhang R., W. N., Sick V. (2004). "Impact of fluorescence tracers on combustion performance in optical engine experiments." SAE Transactions Journal of Engines: 1520-1528.
[Zscheile 1942]	Zscheile, F. P., White J. W., Beadle B. W., Roach J.R. (1942). "The preparation and absorption spectra of five pure carotenoïd pigments." Plant Physiology 17(3).