



## ETUDE DE L'ÉVAPORATION DIFFÉRENTIELLE DE CARBURANTS MULTI-COMPOSANT PAR FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER DE TRACEURS AROMATIQUES

Björn Rossow\*, Frédéric Grisch

CORIA-UMR 6614- Normandie Université, CNRS-Université et INSA de Rouen, Campus Universitaire du Madrillet, 76800, Saint-Etienne du Rouvray, France

\*Correspondant: [bjorn.rossow@coria.fr](mailto:bjorn.rossow@coria.fr)

**Résumé :** Une méthode expérimentale est développée pour quantifier l'effet de l'évaporation différentielle lors de l'utilisation de carburants de type essence dans les chambre de combustion à injection directe. Cette technique se fonde sur l'utilisation de traceurs fluorescents choisis parmi des composés aromatiques, qui sont rajouté à un carburant modèle à base d'alcane ayant des propriétés de distillation similaires à celle de l'essence. Les traceurs retenus sont le 1,4-difluorobenzène et le naphthalène, qui présentent des émissions spectralement distinctes. Ces composés ont été étudiés dans des conditions relevant du régime du fonctionnement du moteur. Une partie des résultats de cette étude est exposée dans le présent article.

### 1 Introduction

Le transport est un des éléments essentiels pour le développement de toutes les économies mondiales. Actuellement, les combustibles issus des ressources fossiles restent des sources d'énergie indispensables pour les transports terrestre et aéronautique, au travers de leur utilisation dans les moteurs à pistons et les systèmes de propulsion. Dans un contexte où ces ressources fossiles sont considérées comme un des responsables majeurs de l'augmentation de l'effet de serre, les industriels du domaine du transport sont soumis à de fortes contraintes : nécessité de diminuer significativement les émissions de gaz à effet de serre, et en particulier le CO<sub>2</sub>; raréfaction des ressources fossiles à moyen ou long terme, ce qui induit une diversification des ressources en combustible pour les systèmes de propulsion (biocarburants, combustibles de synthèse); législations sur les émissions de polluants de plus en plus contraignantes, notamment sur les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) et les suies, mais également sur le bruit. Les industriels se sont alors engagés dans l'élaboration de nouvelles technologies-moteurs pour pallier à ces contraintes. Cependant, ces nouvelles technologies sont à l'origine de nouveaux effets indésirables qu'il est nécessaire d'éliminer. Par exemple, l'injection directe dans les moteurs à combustion interne produit, par impact, du brouillard de gouttes sur les parois de la chambre de combustion, la formation de films liquides, l'émergence d'hydrocarbures imbrûlés (HC) ainsi que la formation de suie. Outre le procédé d'injection, la composition chimique des carburants multi-composants à usage commercial conditionne également la formation du mélange carburant/air par l'existence d'évaporation différentielle des fractions légères et lourdes du carburant. L'étude de ces

processus physiques, bien qu'abordée grâce à des simulations numériques requiert des données expérimentales fondamentales acquises sur des expériences aux conditions opératoires parfaitement maîtrisées et avec des techniques de mesures répondant à ces besoins.

L'objectif de la présente étude consiste en un développement d'une méthode expérimentale permettant une quantification de l'effet de l'évaporation différentielle de carburants multi-composant dans un environnement moteur. L'imagerie de fluorescence induite par laser (PLIF) est la technique sélectionnée en raison de son utilisation maintenant usuelle dans l'étude des processus de mélange carburant/air. Ce diagnostic laser combine les atouts de mesures instantanées 2D avec un rapport signal sur bruit très confortable selon le traceur fluorescent sélectionné. Appliqué au cas des carburants multi-composant à usage commercial, cette technique permet de produire aisément une fluorescence intense. Cependant, cette fluorescence est difficilement quantifiable en termes de concentration en raison de la multitude d'espèces chimiques à l'origine de cette fluorescence. L'un des moyens de contourner ce problème consiste à formuler des carburants modèles de substitution non-fluorescents possédant des caractéristiques d'évaporation identiques aux carburants réels auxquels sont rajoutés des traceurs fluorescents sélectionnés pour leurs attrayantes propriétés spectroscopiques.

Le carburant à usage commercial testé dans la présente étude est l'essence. Le choix du carburant modèle et des traceurs fluorescents est défini suite à l'analyse d'une étude thermodynamique prenant en compte les interactions thermodynamiques et spectroscopiques possibles entre les molécules

rentrant dans la composition chimique de ce carburant modèle.

Les traceurs organiques fluorescents ont été sélectionnés parmi les composés aromatiques en fonction de leurs propriétés de fluorescence et d'évaporation pour permettre un suivi ciblé des fractions légères et lourdes du carburant modèle.

La quantification des propriétés de fluorescence des traceurs fluorescents retenus a été réalisée au sein d'une cellule optique haute-pression haute-température spécifiquement développée pour les besoins de cette étude. Les traceurs aromatiques ont été étudiés dans le domaine de pression et de température suivant : 1-30 bar, 300-900 K et pour des compositions de mélanges contenant différentes concentrations en oxygène. Les résultats montrent que les traceurs choisis sont adaptés au suivi de l'évaporation différentielle des composés du carburant modèle.

## 2 Fluorescence induite par laser

La fluorescence induite par laser (LIF) est un processus optique incohérent, linéaire et non élastique. L'atout majeur de la LIF des molécules organiques réside dans leur faculté à disposer de rendements de fluorescence importants. Ceci permet de réaliser un sondage instantané d'un écoulement sur plusieurs centimètres de large avec de bonnes résolutions temporelle ( $\sim 10$  ns) et spatiale ( $\sim 100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ). Un examen de l'émission de fluorescence permet alors de mesurer la concentration de l'espèce sondée et la température du milieu. Son utilisation nécessite toutefois une bonne connaissance des propriétés de fluorescence des molécules sondées. En effet, une fois la molécule excitée par le faisceau laser (absorption d'un photon), plusieurs chemins de désexcitation par voies radiative et non radiative rentrent alors en compétition (quenching, conversion inter-système, conversion interne, relaxation vibrationnelle ...), ce qui rend complexe l'analyse quantitative des signaux de fluorescence. Il est alors usuellement convenu d'élaborer des bases de données spectrales sur les composés organiques sondés, en analysant l'évolution des propriétés spectroscopiques (fluorescence, absorption, ...) avec les grandeurs scalaires température, pression et composition chimique.

## 3 Montage expérimental

Les expériences d'absorption et de spectroscopie de fluorescence sur des vapeurs de traceurs aromatiques sont réalisées dans une cuve munie d'accès optiques. Le dispositif expérimental présenté sur la Figure 2 est conçu pour garantir une alimentation de cette cellule d'analyse optique avec des composés sous forme

vapeur dans des conditions contrôlées de pression, température et composition chimique.

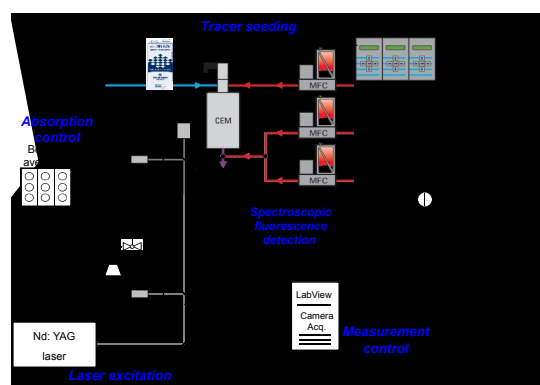


Figure 1 : Dispositif expérimental pour des mesures spectroscopiques dans la cuve haute pression – haute température

### 3.1 Contrôle de la température, de la pression et de l'ensemencement du traceur

La cuve est chauffée par une résistance chauffante d'une puissance de 2kW à des températures entre 300 et 900 K, contrôlées quelques millimètres au-dessus du volume de mesure par un thermocouple type K. La cuve peut être soumise à des pressions entre 1 et 30 bar. La pression dans la cuve est mesurée par un transmetteur de pression et contrôlée à l'aide d'une vanne pneumatique à la sortie de gaz. Les débits de traceur liquide (0.2-20 g/h) et de gaz de dilution (0.2-15 l/min) sont contrôlés au moyen de débitmètres massiques. L'évaporation du traceur liquide dans un flux d'azote est réalisée par un système "controlled evaporator and mixer" (CEM). La concentration de l'oxygène peut être variée entre 0 et 21 % par dilution avec un mélange de gaz  $\text{N}_2 / \text{O}_2$  après le CEM. La dilution est effectuée à l'entrée de la cellule optique afin de minimiser des effets comme l'oxydation ou la pyrolyse du traceur. Un chauffage des lignes d'alimentation vers la cuve prévient la condensation du traceur.

### 3.2 Excitation laser en UV, contrôle de l'énergie du faisceau et de l'absorption

La cuve dispose d'accès optiques par des hublots en silice transparent en UV. L'étanchéité au niveau des hublots est obtenue par l'utilisation de joints en graphite. Le traceur sous forme de vapeur est excité par un laser UV pulsé (10 Hz) à 266 nm (Nd:YAG quadruplé en fréquence). Le faisceau parallèle est limité en taille par un iris à 2 mm. L'énergie du faisceau toujours inférieure à 1 mJ/pulse permet de garantir une excitation du traceur conduisant à un régime linéaire de fluorescence. La longueur de

passage du faisceau dans la cuve en présence du traceur est de 105 mm.

Une partie du faisceau est renvoyé sur des photodiodes rapides sensibles en UV par des lames en quartz placées sous angle de 45° avant et après le passage de la cuve pour suivre l'énergie du faisceau entrant dans la cuve et en sortant. Ainsi, l'atténuation de l'énergie du faisceau due à l'absorption du traceur dans la cuve jusqu'au volume de mesure peut être corrigée en appliquant la loi de Beer-Lambert.

### 3.3 Détection et correction de la Fluorescence

L'émission de fluorescence provenant du traceur excité est mesurée perpendiculairement au faisceau par deux doublets achromatique en UV ( $f_1=100$  and  $f_2=150$  mm). La lumière est injectée via un faisceau de fibres (slit-to-slit) dans la fente d'entrée d'un spectrographe d'une focale de 320 mm. Des spectres d'émission sont enregistrés avec une caméra EMCCD (16-bit). Le rapport signal sur bruit est augmenté par un « hardware binning » des lignes de CCD ainsi que par une accumulation du signal sur 100 à 400 pulses du laser.

Le spectrographe permet le choix entre deux réseaux (600 lignes/mm blazé at 400 nm et 150 lignes/mm blazé at 500 nm). La correction spectrale de l'intensité pour l'ensemble de la voie de détection est déterminée à l'aide d'un étalonnage utilisant le spectre d'émission d'une lampe au deutérium et tungsten.

La fluorescence en régime linéaire est normalisée par l'énergie du faisceau laser et par le nombre de densité du traceur dans le volume de mesure.

## 4 Choix du carburant modèle et des traceurs fluorescents

Sur la base d'une modélisation thermodynamique effectué par l'IFPEN, un mélange d'alcane (n-pentane, isoctane et n-undécane) a été retenu comme carburant modèle. Ce dernier présente une courbe de distillation similaire à celle de l'essence, comme illustrée dans la Figure 2.

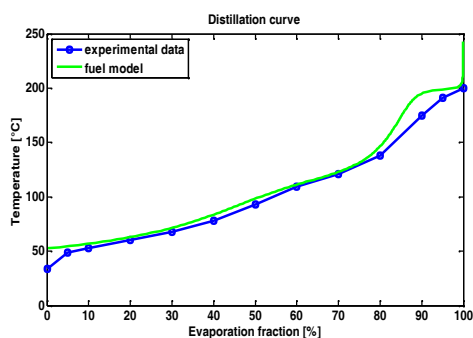


Figure 2 : Courbe de distillation de l'essence comparé au carburant modèle (modélisation thermodynamique, IFPEN)

Parmi plusieurs traceurs organiques étudiés, les molécules aromatiques (para-) 1,4-difluorobenzène et naphthalène ont été sélectionnées. Les points d'ébullition de ces composés mono- et di-aromatiques (89 et 218 °C) sont adaptés pour représenter de la coévaporation des produits légers et des produits les plus lourds du carburant modèle. De plus, comme illustré dans la Figure 3, les spectres de fluorescence des composés mono- et di-aromatiques sont répartis sur deux bandes spectrales distinctes, ce qui permet une séparation spectrale utilisant des filtres optiques appropriés dans la voie de détection.

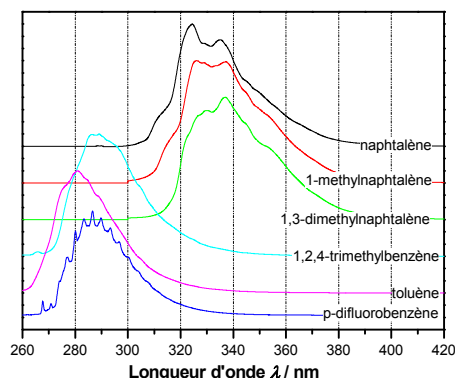


Figure 3 : Localisation des spectres de fluorescence de différents composés mono- et di-aromatiques (sous N<sub>2</sub> à 450 K et pression atmosphérique)

## 5 Résultats

Issus de l'étude spectroscopique de fluorescence sur les composés aromatiques, quelques résultats seront présentés ici pour les traceurs retenus, le p-difluorobenzène et le naphthalène.

### 5.1 Absorption

Par la nature des orbitales p conjuguées, les composés aromatiques présentent des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  très intenses en proche UV, ce qui facilite leur excitation à 266 nm par un laser Nd :YAG quadruplé. La Figure 4 illustre la tendance de la section efficace d'absorption à cette longueur d'onde suite à un changement de température de 300 à 900 K pour les deux traceurs sélectionnés. A température ambiante, la section efficace d'absorption est près de 200 fois plus élevée que pour des traceurs cétoniques comme l'acétone ou 3-pentanone. Pour éviter une trop forte atténuation du faisceau laser, il est donc conseillé de se limiter à l'utilisation de faibles concentrations de traceurs aromatiques. La plupart des composés aromatiques présente cependant un rendement de fluorescence également très intense, permettant ainsi une acquisition avec un excellent rapport signal sur bruit.

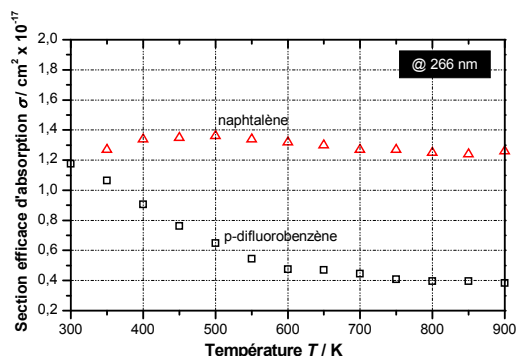


Figure 4 : Section efficace d'absorption de p-difluorobenzène et naphthalène en fonction de la température (sous N<sub>2</sub> à 1 bar)

La connaissance de la variation de la section efficace d'absorption  $\sigma$  avec la température permet de déterminer le rendement de fluorescence  $\phi$  à partir des mesures d'intensité de fluorescence  $S_f$ , qui est une fonction du produit de  $\sigma$  et  $\phi$ . La vitesse de la transition ne laissant pas de temps pour des collisions, il peut être supposé que la section efficace d'absorption ne dépend pas de la pression.

### 5.2 Fluorescence sous effet de la température

Dans la suite est abordé l'effet de la température sur le rendement de fluorescence sous pur azote à pression atmosphérique (en l'absence de quenching électronique). Les Figures 5 et 6 montrent des spectres de fluorescence pour le p-difluorobenzène et le naphthalène entre 300 (350) et 900 K.

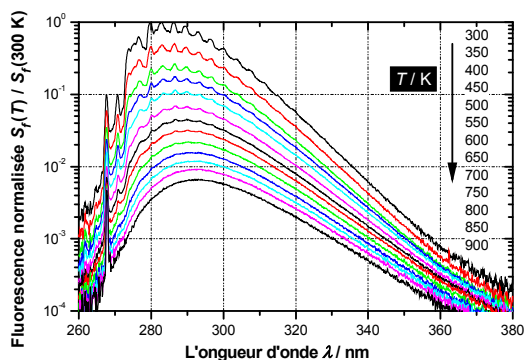


Figure 5 : Spectres de fluorescence de p-difluorobenzène en fonction de la température (sous N<sub>2</sub> à 1 bar)

Dans les deux cas, l'intensité de la fluorescence diminue suite à la hausse de la température. Dans l'état fondamental, une hausse de la température entraîne une augmentation de l'énergie vibrationnelle des populations selon l'équilibre de Boltzmann, ce qui mène à un excès d'énergie vibrationnelle dans la molécule après la transition d'absorption. La raison de l'affaiblissement de la fluorescence est une augmentation rapide, par rapport au taux radiatif, du taux non-radiatif de

désactivation de l'état excité avec l'excès de l'énergie vibrationnelle de la molécule..

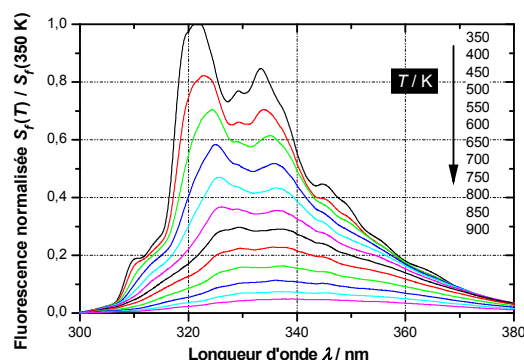


Figure 6 : Spectres de fluorescence de naphthalène en fonction de la température (sous N<sub>2</sub> à 1 bar)

L'effet de la température sur le rendement de fluorescence est comparé dans la Figure 7. La diminution de l'intensité de fluorescence est plus forte dans le cas du p-difluorobenzène, mais l'évolution de sa section efficace avec la température a un effet compensatoire sur son rendement de fluorescence du même ordre de grandeur que celui du naphthalène.

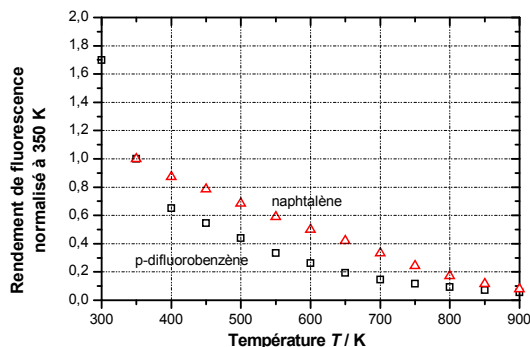


Figure 7 : Rendement de fluorescence de p-difluorobenzène et naphthalène en fonction de la température

Dans le cas des deux molécules, des structures sont observées dans les spectres mesurés aux températures les plus basses qui s'effacent lorsque la température augmente. Les structures que présente le spectre de p-difluorobenzène sont cependant plus fines que dans le cas du naphthalène, où on observe une double crête.

Une comparaison avec des données accessibles dans la littérature [1] permet une analyse des structures fines du spectre de p-difluorobenzène. Dans la Figure 8 les spectres de la présente étude mesurés sous pur azote à 1 bar pour des températures de 300 et 400 K sont montrés devant un spectre issu de [1] à température ambiante sous pur azote à 0.85 bar et une excitation à 257 nm.

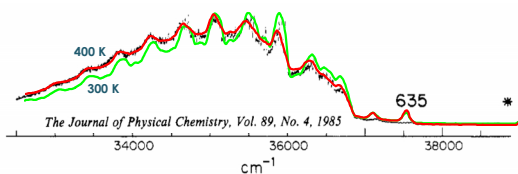


Figure 7 : Fluorescence structurée de *p*-difluorobenzène à 300 et 400 K comparée aux résultats issus de [1]

La concordance des structures fines avec celles observées dans [1] donne confiance dans la qualité des mesures de la présente étude. Il est raisonnable d’assumer que la plus grande similitude au spectre à 400 K par rapport à celui de 300 K est due à un effet compensatoire de la température plus élevée par rapport à l’énergie d’excitation plus petite à 266 nm comparé au 257 nm dans [1].

### 5.3 Fluorescence sous effet de la pression

Les traceurs de fluorescence sont généralement appliqués sous pression élevée dans des études représentatives des conditions de fonctionnement d’un moteur. Ainsi il est important de connaître l’effet de la pression sur la fluorescence des traceurs sélectionnés pour la présente étude.

#### 5.3.1 Effet en l’absence de quenching

Sous atmosphère de pur azote, une augmentation de la pression fait souvent apparaître un effet stabilisateur pour le rendement de fluorescence.

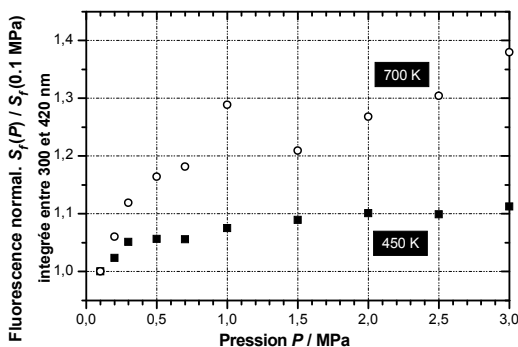


Figure 9 : Rendement de fluorescence de *p*-difluorobenzène et naphthalène en fonction de la pression

Avec la pression, la fréquence des collisions entre les molécules traceurs et les molécules d’azote augmente. L’excès en énergie vibrationnelle de la molécule diminue par relaxation au profit des taux non-radiatifs moins élevés menant à un rendement de fluorescence plus favorable. La Figure 9 montre cet effet pour le naphthalène pour deux différents paliers de température. L’effet stabilisateur est plus fort lorsque l’excès en énergie vibrationnelle est plus élevé, ce qui correspond au cas où la température est de 700 K.

Il est à noter que dans le cas du *p*-difluorobenzène un effet stabilisateur n’est pas observé ce qui s’explique par la proximité de l’énergie d’excitation à 266 nm par rapport à l’origine de l’état excité, ce qui résulte dans un faible excès d’énergie vibrationnelle, l’augmentation rapide des taux non-radiatifs se situant alors au-delà.

#### 5.3.2 Effet en présence de quenching par l’oxygène

En présence d’oxygène moléculaire, la plupart des composés aromatiques subit une désactivation très efficace par quenching électronique. La diminution du signal de fluorescence suit généralement une loi de Stern-Volmer, comme illustré dans l’exemple du naphthalène dans la Figure 10. Il est observé que la diminution du signal de fluorescence est plus forte à des températures plus faibles. Cependant, pour les températures correspondant au régime du fonctionnement des moteurs, le quenching n’empêche pas une acquisition du signal de fluorescence avec un bon rapport signal sur bruit.

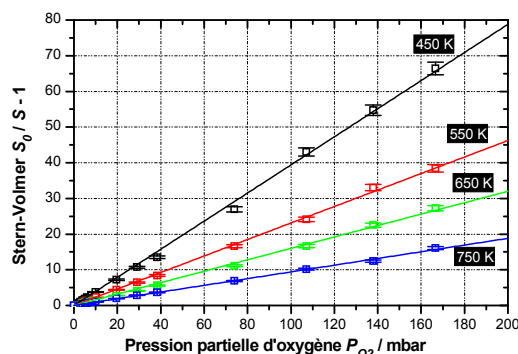


Figure 10 : Quenching de fluorescence de naphthalène en présence d’oxygène (diagramme de Stern-Volmer)

Il est à noter que le *p*-difluorobenzène est moins sensible au quenching par oxygène que le naphthalène.

## 6 Conclusions

L’objectif de cette étude a été le développement d’une méthode expérimentale basée sur la fluorescence de traceurs aromatiques rajoutés à un carburant modèle transparent en UV afin de mettre en évidence des effets d’évaporation différentielle qui sont soupçonnés d’apparaître et d’avoir des impact négatifs pendant l’évaporation des carburant de type essence dans les moteurs à injection directe. Selon une analyse thermodynamique préalable effectuée par l’IFPEN, un carburant modèle de plusieurs composés alcanes a été défini qui présente une courbe de distillation similaire à celle de l’essence. Les propriétés de plusieurs traceurs fluorescents appartenant à la famille des composés aromatiques ont été analysées en cellule d’analyse.

Deux de ces composés, le p-difluorobenzène et le naphthalène, ont été retenus en raison de leur volatilité appropriée pour représenter la coévaporation des produits légers et des produits les plus lourds du carburant modèle et ainsi permettre l'apparition d'une évaporation différentielle.

Par la suite, suivant les résultats obtenus pour ces deux composés, il a pu être démontré que l'analyse du signal de fluorescence de ces deux traceurs aromatiques est bien maîtrisée pour tous les facteurs d'influence rencontrés en régime du fonctionnement du moteur, cet-à-dire pour des changements de température (300 à 900 K), de pression (1 à 30 bar) et de concentration d'oxygène (0 à 21 %).

Sur la base de cette maîtrise de l'analyse du signal de fluorescence de ces deux traceurs, il est prévu de valider cette nouvelle approche grâce à un dispositif expérimental simulant l'injection d'un brouillard de gouttes de spray impactant une paroi chaude. Dans ce type d'application, la fluorescence émise par les deux traceurs fluorescents sera enregistrée simultanément au-dessus de la paroi chaude de manière à visualiser l'évaporation différentielle des composés chimiques et à valider le concept original de la mesure. Dans le futur, ce type de diagnostic sera appliqué dans une réelle chambre de combustion de manière à évaluer l'impact de l'injection du carburant sur son évaporation et son mélange avec l'air dans la chambre.

## 7 References

[1] Coveleskie, R.A., Dolson, D.A., Parmenter, C.S., Chemical timing. 1. A method of picosecond fluorescence spectroscopy for the study of intramolecular vibrational redistribution, *Journal of Physical Chemistry*, 89 (4), pp. 645-654 (1985).