

50376  
1981  
27

N° d'ordre : 880

50376  
1981  
27

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

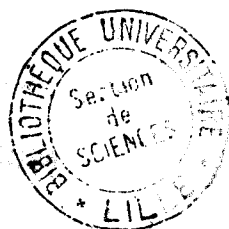
pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE**  
**(Spectrochimie et Méthodes d'Analyse)**

par

Jean-François PAUWELS

**STRUCTURE DES FLAMMES METHANOL - AIR :  
ETUDE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE  
ELECTRONIQUE ET CHROMATOGRAPHIE**



Soutenu le 19 février 1981 devant la Commission d'Examen

MM. M. BRIDOUX	Président
M. LUCQUIN	Rapporteur
L.R. SOCHET	Rapporteur
J. VANDOOREN	Membre invité
C. VOVELLE	Membre invité

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R.DEFRETIN, H.LEFEBVRE, M.PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit  
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A.LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire

PROFESSEURS - 1ère Classe

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie Organique Biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. POUZET Pierre	Analyse Numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

#### PROFESSEURS - 2ème Classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BOBE Bernard	Sciences Economiques
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie Minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. CHAPOTON Alain	Electronique

M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOTS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et Environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du Solide et Cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la Réactivité Chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie Animale
M. DORMARD Serge	Sciences Economiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie Hertzienne
M. DUBRILLE Alain	Spectroscopie Hertzienne
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des Cristaux
M. FONTAINE Jacques	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie Structurale
M. GERVAIS Michel	Gestion
M. GLORIEUX Pierre	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREVET Patrick	Sciences Economiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie Mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. HOUDART René	Physique Atomique et Moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et Statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie Hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie Hertzienne
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Méthodologie
M. LEROY Yves	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques



M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M <sup>lle</sup> MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et Biochimie Appliquées
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M <sup>lle</sup> PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Organique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique, Minérale et Analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. PORCHET Maurice	Biologie Animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie Structurale
M. RICHARD Alain	Biologie Animale
M. RIETSCH François	Physique des Polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SALAMA Pierre	Sciences Economiques
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie Moléculaire
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. SOMME Jean	Géographie
M <sup>lle</sup> SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie Alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VERBERT André	Biochimie
M. VILETTE Michel	Résistance des Matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
M. WERNER Georges	Informatique Fondamentale Appliquée
Mme ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion dirigé par Monsieur le Professeur Michel Lucquin. Nous lui sommes très reconnaissant pour l'excellent accueil qu'il nous a réservé au sein du laboratoire et lui exprimons nos vifs remerciements.

Que Monsieur le Professeur Michel Bridoux soit assuré de notre profonde reconnaissance pour avoir accepté de présider le jury.

Nous exprimons notre sincère et amicale gratitude à Monsieur Louis-René Sochet, Maître de recherche au C.N.R.S, qui a dirigé notre travail et nous a initié à la recherche.

Nous remercions Monsieur Jacques Vandooren, premier Assistant à l'Université de Louvain, et Monsieur Christian Vovelle, chargé de recherche au C.C.C.H.T d'Orléans pour l'intérêt porté à nos travaux et pour leur présence parmi les membres du jury.

Nous remercions également Monsieur Michel Carlier, Maître Assistant, pour l'aide qu'il nous a apporté et pour les marques de sympathie qu'il nous a montrées tout au long du travail.

Enfin notre travail a été grandement facilité par Monsieur Michel Clément qui a usiné les pièces mécaniques de notre appareillage avec un soin particulier et par le personnel technique du laboratoire, notamment Madame Tricot, Madame Calonne, Monsieur Lhoyez et Monsieur Maille. Nous les remercions tous sincèrement sans oublier Madame Sainlèger pour le tirage de la thèse.



# SOMMAIRE

	Page
INTRODUCTION	
CHAPITRE I : DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE	
I. Le dispositif d'alimentation du brûleur.....	I-3
1°/ Le générateur de méthanol.....	I-4
2°/ Le comburant.....	I-6
3°/ Types de mélanges étudiés.....	I-7
II. Le brûleur à flamme plate.....	I-8
III. Le système de prélèvement.....	I-12
1°/ Description du dispositif.....	I-12
2°/ La sonde d'extraction.....	I-13
3°/ Mesure de la pression dans la sonde.....	I-14
4°/ Etude de l'écoulement dans la sonde.....	I-15
CHAPITRE II : ANALYSE DES PRODUITS MOLECULAIRES	
PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE	
I. Prélèvement et introduction des échantillons....	II-1
II. Analyse des produits moléculaires.....	II-3
III. Courbes d'étalonnage.....	II-6
1°/ Les composés gazeux :	
H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> .....	II-6
2°/ Etalonnage du méthanol et de l'eau ;	
Adsorption de l'eau.....	II-6
CHAPITRE III : UTILISATION DE LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE	
ELECTRONIQUE POUR L'ANALYSE QUALITATIVE ET	
QUANTITATIVE DES ATOMES ET RADICAUX EN PHASE	
GAZEUSE	
I. Principe de base pour l'analyse par R.P.E.	
et appareillage.....	III-1



	Page
II. Spectres R.P.E. des espèces étudiées.....	III-6
1°/ Règles de sélection.....	III-6
2°/ Cas de l'atome d'hydrogène.....	III-7
3°/ Cas de l'atome d'oxygène.....	III-11
4°/ Cas de la molécule d'oxygène.....	III-13
5°/ Cas du radical hydroxyl OH.....	III-16
6°/ Cas de la molécule d'oxyde d'azote.....	III-18
III. Choix des conditions spectroscopiques.....	III-21
1°/ Choix de la puissance micro-onde.....	III-21
2°/ Choix de l'amplitude de modulation.....	III-25
3°/ Tableau récapitulatif des conditions d'étude spectroscopique.....	III-25
IV. Traitement des spectres R.P.E. : Mesure des concentrations en espèces paramagnétiques.....	III-27
1°/ Expression de la concentration de spins...	III-27
2°/ Facteurs de calibrage des différentes espèces.....	III-28
3°/ Mesure de l'aire sous la courbe d'absorption.....	III-32
V. Réactions possibles pendant le temps de vol. Protocole expérimental utilisé.....	III-34

#### CHAPITRE IV : MESURE DES TEMPERATURES

I. Appareillage utilisé.....	IV-1
II. Corrections des températures.....	IV-2
1°/ Réduction des pertes par conduction.....	IV-2
2°/ Correction des pertes par radiation : Méthode de compensation électrique.....	IV-2
III. Profils de températures.....	IV-5
1°/ Profils bruts et corrigés.....	IV-5
2°/ Profils "perturbés".....	IV-5



CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

Page

I. Evolution des fractions molaires en fonction de la distance. Structure de la flamme.....	V-1
1°/ Généralités.....	V-1
2°/ Profils de l'hydrogène moléculaire.....	V-8
3°/ Profils de l'oxygène.....	V-12
4°/ Profils des atomes et du radical OH.....	V-14
5°/ Influence du facteur de richesse.....	V-18
II. Comparaison avec les autres travaux.....	V-18

CONCLUSION GENERALE

ANNEXE I.

ANALYSE THEORIQUE DE LA STRUCTURE D'UNE FLAMME

ANNEXE II.

REACTIONS ELEMENTAIRES DU MECANISME DE COMBUSTION DU METHANOL



## INTRODUCTION

L'étude de la combustion du méthanol présente actuellement un grand intérêt économique par suite de son utilisation possible comme vecteur pour le transport du méthane et comme combustible secondaire dans les moteurs (cf programme "carburol").

Les données sur la combustion de ce composé sont cependant relativement peu abondantes. Des mesures de vitesse de flammes ont été menées par Wisser et Hill et plus complètement par De Wilde et Van Tiggelen. Ultérieurement Cooke et coll., ainsi que Bowman ont conduit des études dans des tubes de choc et proposé un mécanisme. Aronowitz et coll. ont modélisé les profils de concentration des espèces stables dans un réacteur à écoulement turbulent adiabatique et ont proposé un modèle cinétique pour l'oxydation du méthanol. Au Centre de recherche sur la Chimie de la Combustion et des Hautes Températures (Orléans) Akrich, Vovelle et Delbourgo, en mesurant les profils des espèces moléculaires dans des flammes méthanol-air par chromatographie en phase gazeuse ont abouti à des résultats qui peuvent s'interpréter sur la base du mécanisme de Bowman.

Westbrook et Dryer ont proposé récemment une modélisation numérique sur ordinateur de la propagation de flammes laminaires méthanol-air basée sur un mécanisme chimique comportant 84 étapes élémentaires. Enfin dernièrement Vandooren et Van Tiggelen ont étudié par spectrométrie de masse des flammes laminaires méthanol-oxygène-argon stabilisées à 40 torr. Ils ont détaillé les principales étapes de consommation du méthanol et déterminé un certain nombre de constantes de vitesse de réactions élémentaires.

Le présent travail résulte d'une concertation initiale avec le CCCHT, dans le but de déterminer les profils des espèces atomiques ou radicalaires afin de compléter les études précédemment entreprises. Le laboratoire ne possédant pas encore la technique d'échantillonnage par faisceau moléculaire couplé à une analyse par spectrométrie de masse, il a été alors envisagé d'entreprendre des études par Résonance Paramagnétique Electronique en phase gazeuse et d'étendre la méthode préconisée initialement par Fristrom et Westenberg pour la détection de H et O, à la mesure de la concentration des radicaux OH.

Dans ce but un premier brûleur a été construit au CCCHT. A la suite des premières investigations il est cependant rapidement apparu que les mesures concernant les atomes et surtout le radical OH dont la réactivité est beaucoup plus importante, nécessitaient des conditions opératoires sévères.

En conséquence, un nouveau dispositif plus adapté aux impératifs définis et permettant une analyse simultanée des produits moléculaires, des atomes et du radical OH, a été conçu et construit localement. Notre travail a consisté tout d'abord au montage et à la mise au point de l'appareillage avant d'entreprendre l'analyse de la structure de différentes flammes méthanol-air.

#### BIBLIOGRAPHIE (des auteurs non cités ultérieurement)

W.H. WISER - G.R. HILL

v<sup>th</sup> Symp. (International) on Combustion 1955, p 553. Reinhold. New-York

E. De WILDE - A. VAN TIGGELEN

Bull. Soc. Chim. Belg. 77, 67, 1968

D.F. COOKE - M.G. DOBSON - A. WILLIAMS

Comb. and Flame 16, 233, 1971

D. ARONOWITZ - R.J. SANTORO - F.L. DRYER - I. GLASSMAN

XII<sup>th</sup> Symp. (International) on Combustion 1979, p 633. The Combustion Institute.

CHAPITRE I

DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE.



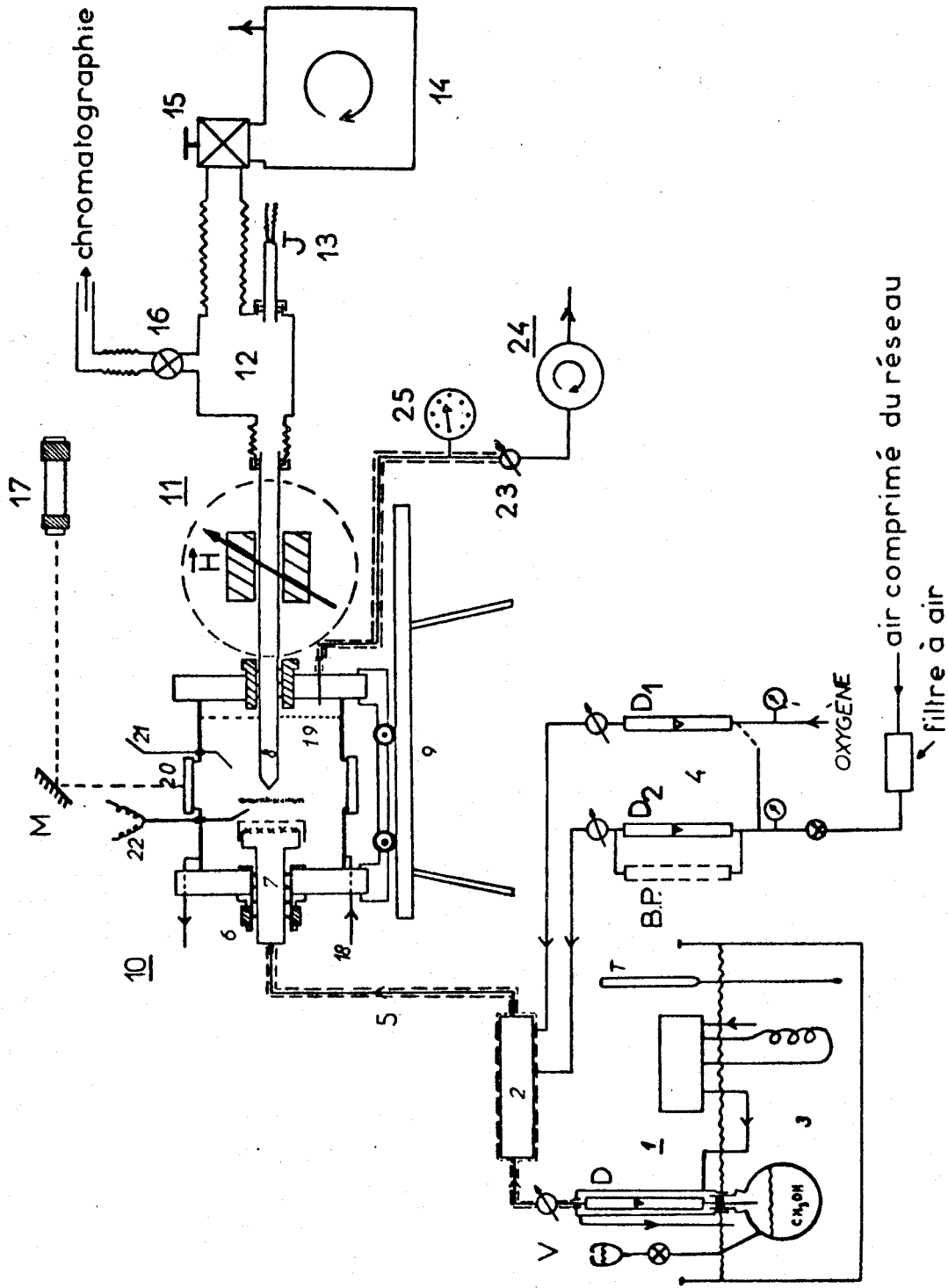


Fig 1 : Schéma général du dispositif expérimental.



Figure 1 : Schéma général du dispositif expérimental

- 1 - Dispositif d'alimentation en combustible
  - 2 - Mélangeur
  - 3 - Bain thermostaté
  - 4 - Dispositif d'alimentation en comburant
  - 5 - Cordon chauffant
  - 6 - Vis molletée
  - 7 - Tête du brûleur
  - 8 - Système de prélèvement
  - 9 - Chariot permettant la translation horizontale du brûleur
  - 10 - Brûleur à flammes plates
  - 11 - Dispositif d'analyse par R.P.E.
  - 12 - Chambre d'extraction
  - 13 - Jauge de pression de type Pirani
  - 14 - Groupe de pompage
  - 15- Vanne réglable
  - 16 - Vanne d'arrêt
  - 17 - Lunette de visée
  - 18 - Circulation d'eau
  - 19 - Flasque, percée de trous, facilitant l'évacuation des gaz brûlés
  - 20 - Fenêtre de verre
  - 21 - Allumeur de flamme
  - 22 - Thermocouple
  - 23 - Vanne réglable
  - 24 - Dispositif d'évacuation des gaz brûlés
  - 25 - Manomètre
- M = Miroir  
V = vanne à aiguille  
BP = By Pass  
T = thermomètre à contact

Le dispositif expérimental que nous avons conçu et mis au point pour l'analyse simultanée par Résonance Paramagnétique Electronique et Chromatographie en phase gazeuse des espèces labiles et des produits moléculaires dans des flammes basse pression méthanol-air, est schématisé sur la figure 1. Il comporte essentiellement trois parties - le dispositif d'alimentation du brûleur, le brûleur proprement dit, le système de prélèvement et d'analyse - que nous considérerons successivement.

### I - LE DISPOSITIF D'ALIMENTATION DU BRULEUR

Le brûleur est alimenté par un mélange gazeux méthanol-air grâce à l'appareillage représenté sur la figure 2.

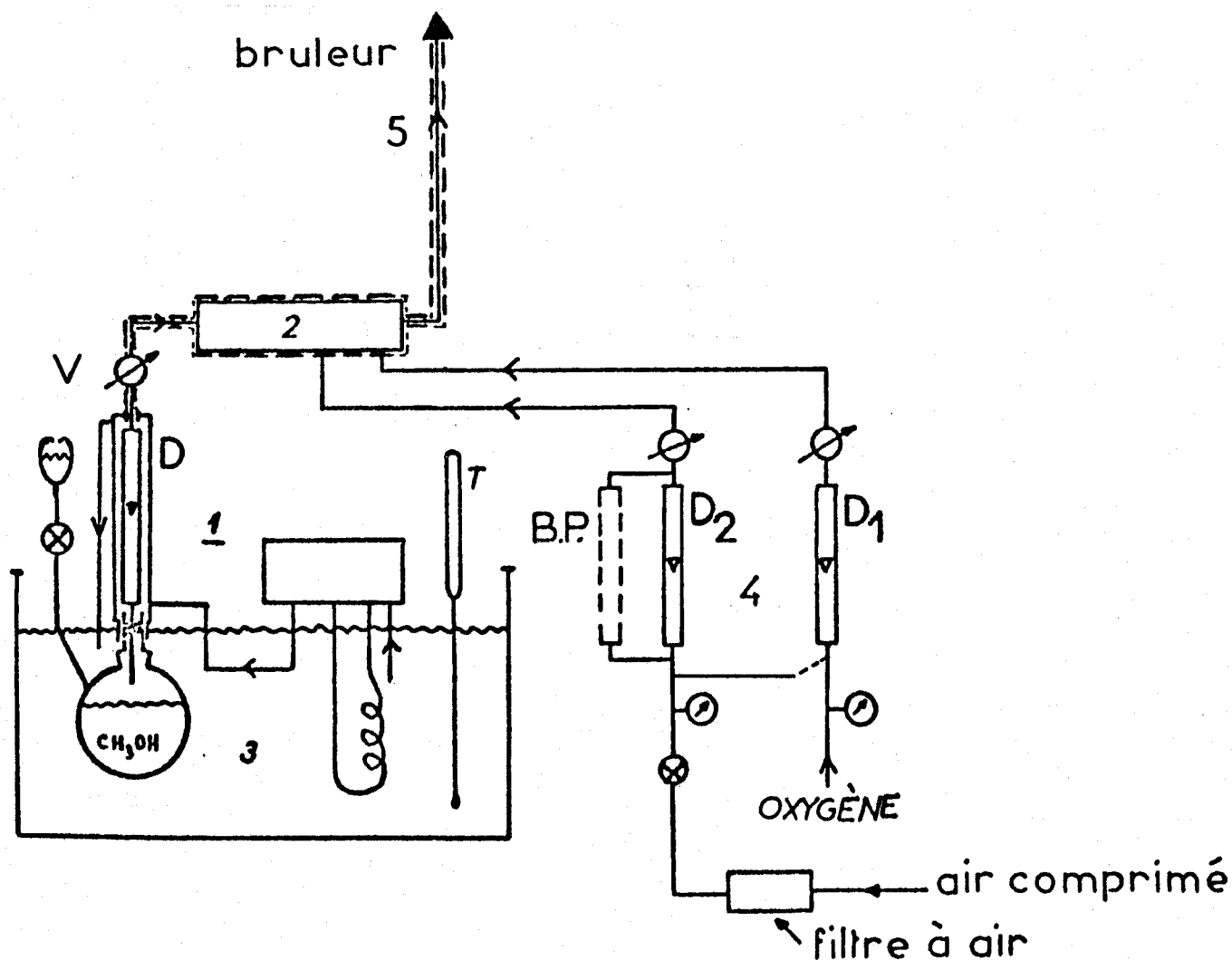


Fig.2

1°/ Le générateur de méthanol

Le méthanol gazeux est obtenu par évaporation de méthanol liquide maintenu à température constante. Le combustible liquide est placé dans un ballon surmonté d'un débitmètre D et d'une vanne à aiguille V. La température est maintenue constante à 55°C dans un bain d'eau thermostaté (3) par un thermoplongeur muni d'une pompe à circulation permettant une agitation constante du bain et une circulation d'eau autour d'un débitmètre afin d'éviter toute condensation du liquide. La tension de vapeur du méthanol est alors de 480 Torr (figure 3).

L'étalonnage du débitmètre D a été réalisé en mesurant en fonction du temps, au moyen d'une jauge à membrane ACB 504 H  $\pm$  50 mb (J), la variation de pression lors de la détente du méthanol gazeux dans un volume étalon - le schéma du dispositif utilisé est représenté sur la figure 4.

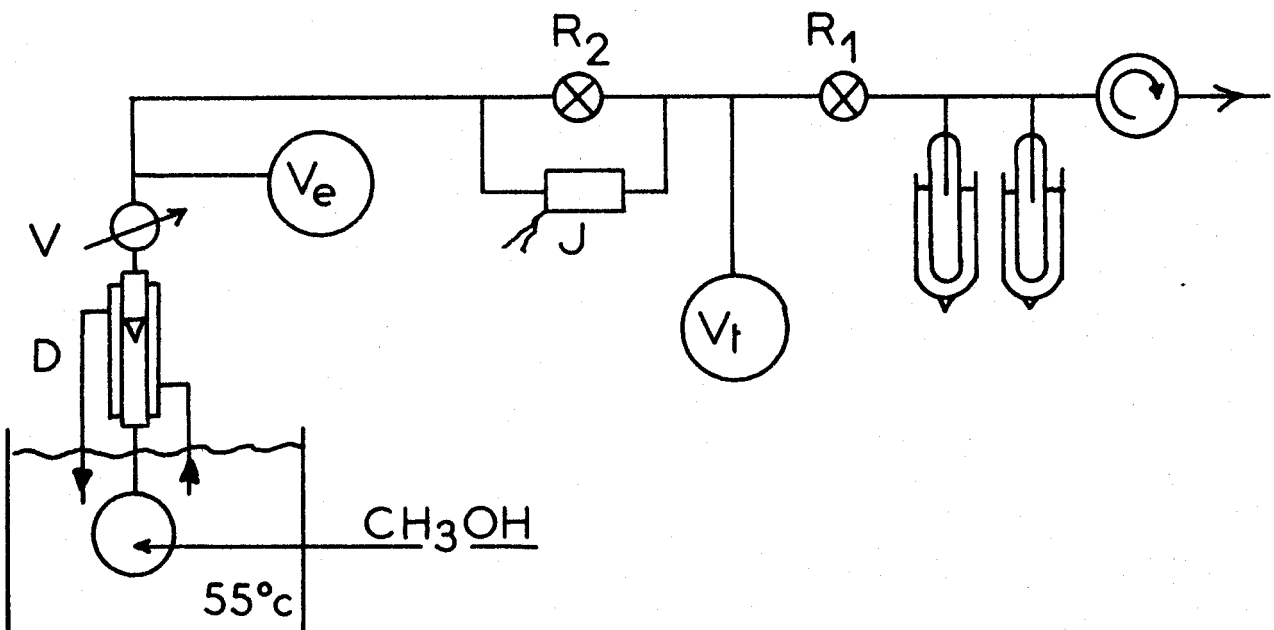


Fig.4

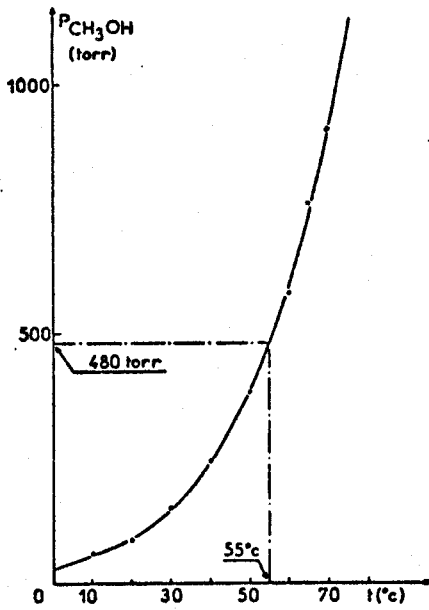


Fig 3

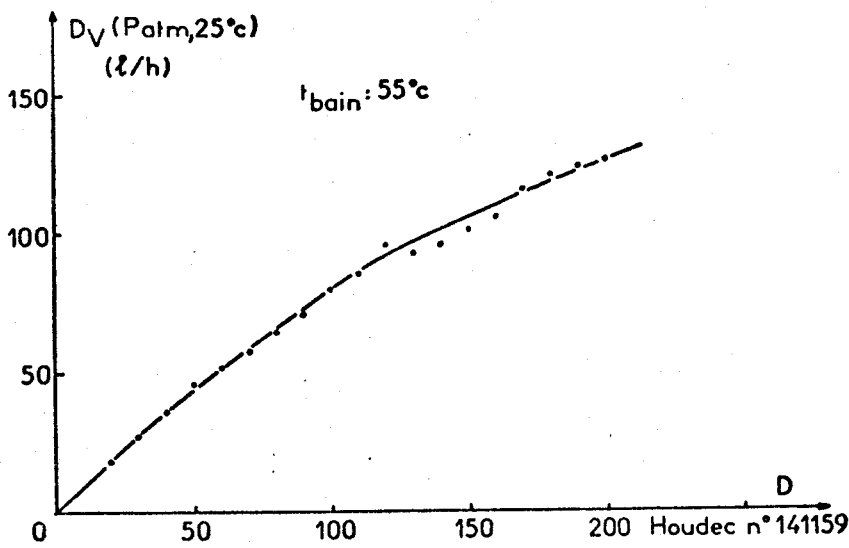


Fig 5

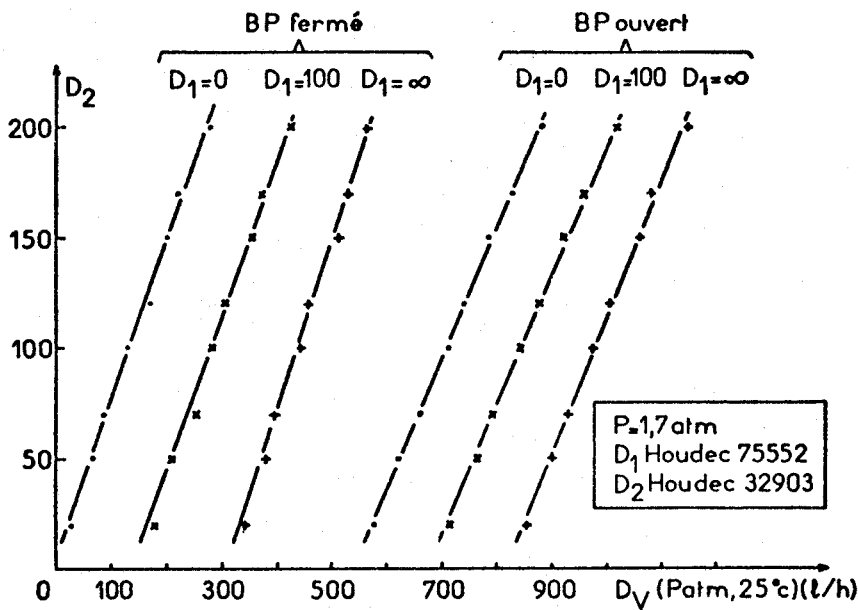


Fig 6

Fig 3 : Courbe de tension de vapeur saturante du méthanol.

Fig 5 : Courbe d'étalonnage du débitmètre à méthanol.

Fig 6 : Courbe d'étalonnage des débitmètres à air.



Lorsqu'on ferme  $R_1$  la pression augmente dans le dispositif et lors de la fermeture de  $R_2$ , cette pression sert de référence pour enregistrer la variation de pression en fonction du temps dans le volume étalon  $V_e$ . L'utilisation d'un volume tampon  $V_t$  permet un fonctionnement plus souple du dispositif.

Pour une valeur de débit lue sur le débitmètre D nous avons un débit molaire donné par l'expression :

$$D_M = \frac{dn}{dt} = \frac{V_e}{RT} \frac{dp}{dt}$$

dans laquelle :

- .  $V_e$  représente le volume étalon ( $V_e = 1032 \text{ cm}^3$ )
- . T la température ordinaire ( $T = 25^\circ\text{C}$ )
- .  $\frac{dp}{dt}$  la vitesse de variation de pression mesurée.

Ce débit molaire correspond, d'après la loi des gaz parfaits, à un débit volumique  $D_V$  ramené dans les conditions ordinaires ( $P_{\text{atm}}, 25^\circ\text{C}$ )

$$D_V (P_{\text{atm}}, 25^\circ\text{C}) = \frac{RT}{P_{\text{atm}}} D_M = \frac{V_e}{P_{\text{atm}}} \frac{dp}{dt}$$

La courbe d'étalonnage correspondante est reproduite figure (5).

## 2°/ Le comburant

Le comburant (l'air), extrait du réseau, d'abord séché et dépoussiéré, est utilisé à une pression absolue de 1,7 kg en amont des vannes réglables. Deux débitmètres à flotteur  $D_1$  et  $D_2$  ont été utilisés. L'un  $D_2$  peut être connecté à un by-pass (BP), l'autre  $D_1$  au réseau d'oxygène ce qui permet d'obtenir un mélange suroxygéné facilitant l'allumage de la flamme. Les débitmètres  $D_1$  et  $D_2$  ont été étalonnés par mesure des débits d'air à l'aide d'un compteur à gaz à la pression atmosphérique.

Nous avons pu vérifier dans ce cas que les résultats obtenus sont identiques à 2,5% à ceux que l'on peut obtenir par la méthode précédente.

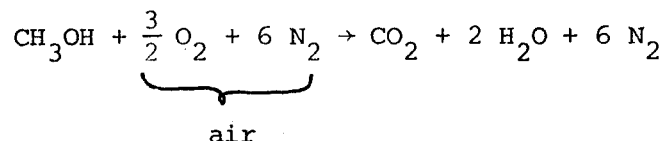
Le couplage des deux débitmètres, l'utilisation d'un by-pass conduisent à une gamme de débits s'étendant entre 10 l/h et 1.100 l/h (figure 6). Le mélange combustible-comburant s'effectue dans le mélangeur 2. Les canalisations du système d'alimentation en gaz frais sont chauffées aux alentours de  $80^\circ\text{C}$  par un cordon chauffant (5) afin d'éviter les problèmes de condensation du combustible.

3°/ Types de mélanges étudiés

Les principaux types de flammes étudiées correspondent aux prémélanges méthanol-air suivant :

Type de flamme	: D <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> (1/h)	: D <sub>air</sub> (1/h)	: % CH <sub>3</sub> OH	: Facteur de richesse φ
stoechiométrique	: 39,5	: 276	: 12,6	: 1,08
riche	: 44	: 220	: 16,9	: 1,50
pauvre	: 28	: 254	: 9,3	: 0,82

pour lesquels les conditions stoechiométriques :



nous donnent un facteur de richesse défini par :

$$\phi = \left( \frac{D_{\text{CH}_3\text{OH}}}{D_{\text{air}}} \right) / \left( \frac{D_{\text{CH}_3\text{OH}}}{D_{\text{air}}} \right)_{\text{stoechio}} = 7,5 \times \frac{D_{\text{CH}_3\text{OH}}}{D_{\text{air}}}$$

## II - LE BRULEUR A FLAMME PLATE

Le brûleur à flamme plate (figure 7) est constitué d'une plaque de laiton (7) d'épaisseur 2mm et de 65mm de diamètre qui est percée de quelques centaines de petits trous (0,8mm). Ce brûleur est refroidi annulairement par une circulation d'eau (25 l/h) maintenue à 50°C. Le diamètre du brûleur doit être choisi de telle manière que la flamme, stabilisée par suite de perte de chaleur, présente un caractère unidimensionnel, c'est-à-dire que les paramètres macroscopiques de la flamme ne varient que suivant une direction parallèle à la direction de propagation des gaz : cette condition est réalisée si le brûleur est au moins dix fois plus large que le front de flamme.

Une valeur approchée de l'épaisseur du front de flamme e peut être déduite de l'expression empirique <sup>(1)</sup> liant la vitesse de propagation des gaz

$v_0$  à e :

$$e \# \frac{2,5}{P v_0} \# \frac{4 D_i}{\pi v_0}$$

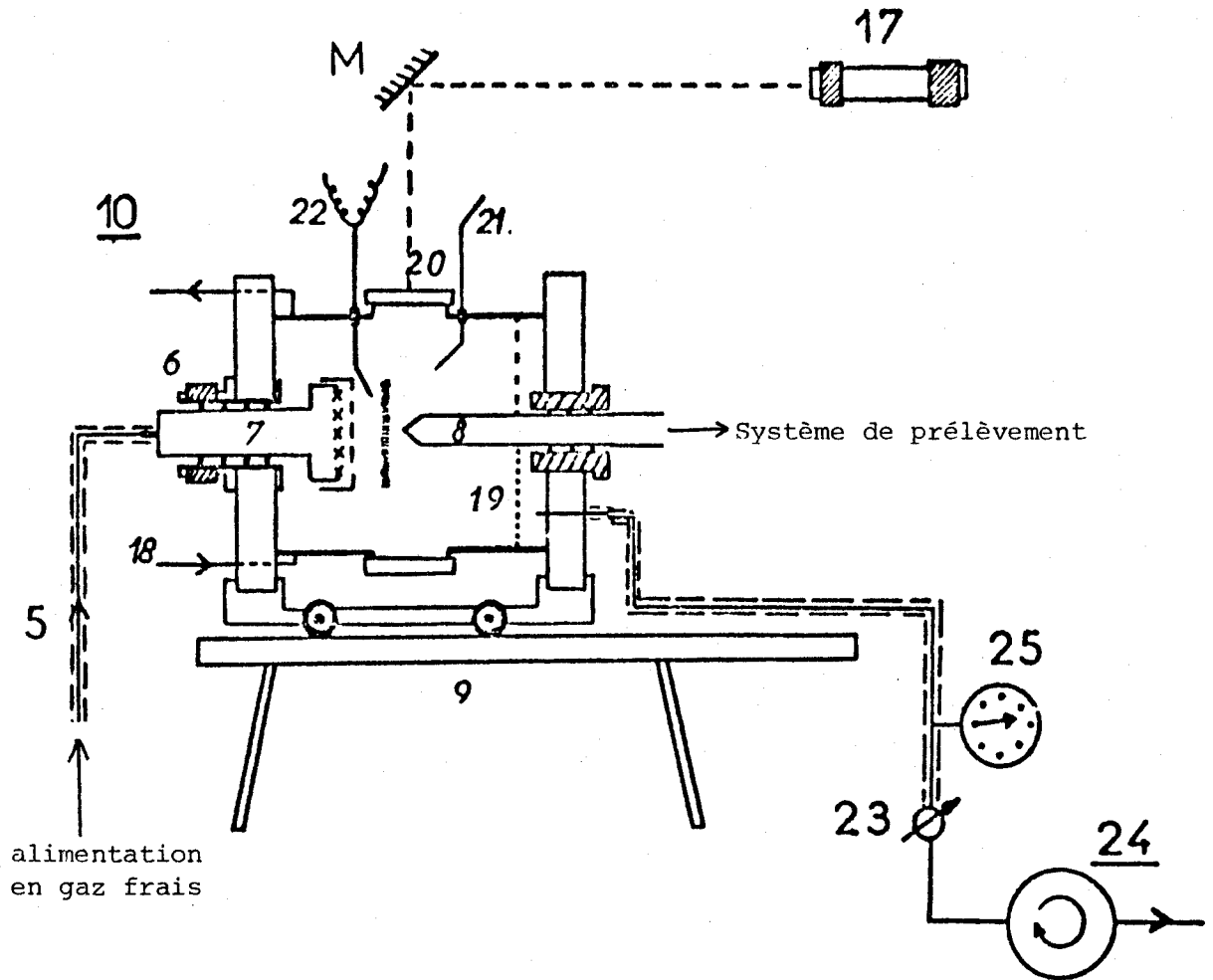


Fig. 7

où  $P$  est la pression exprimée en atmosphère et  $D_i$  le coefficient de diffusion. D'autre part, le débit global des gaz  $D$  est lié à leur vitesse de propagation  $v_0$  par la relation :

$$D = v_0 s \text{ où } s \text{ représente la section du brûleur}$$

ce qui donne pour le diamètre  $d$  du brûleur l'expression suivante :

$$d^2 = \frac{4 D(P, 25^\circ\text{C}) P e}{\pi 2,5}$$

qui devient, ramenée dans les conditions de débit mesuré à la pression atmosphérique :





$$d^2 = \frac{4 P e}{\pi 2,5} \frac{P_{atm}}{P} D(P_{atm}, 25^\circ C)$$

La pression dans la chambre de combustion étant de 1/10 atmosphère, l'épaisseur du front de flamme de l'ordre de 1,5mm et le débit global des gaz de 87 cm<sup>3</sup>/s (à P<sub>atm</sub>, 25°C), pour une flamme stoechiométrique, il apparaît que le diamètre du brûleur doit être au minimum de 26mm pour que la flamme soit unidimensionnelle, ce qui est largement réalisé dans notre cas. De cette équation on conçoit également l'intérêt qu'il y a d'opérer à basse pression de manière à élargir le front de flamme et par conséquent d'augmenter la résolution spatiale lors de l'échantillonnage.

Pour que la flamme soit stable, les filets gazeux qui émergent du brûleur doivent être parallèles et de vitesses égales. Dans ce but, le mélange combustible-comburant traverse une grille avant d'atteindre la tête du brûleur.

Le brûleur est placé dans une enceinte étanche en acier inoxydable (équipée de fenêtres en verre (20)) permettant d'opérer sous pression réduite (80 Torr). Cette enceinte est constituée par un cylindre compris entre deux flasques dont l'étanchéité est assurée par des joints toriques. L'ensemble est maintenu à 50°C environ par une circulation d'eau thermostatée.

Le pompage des gaz brûlés (24) s'effectue à travers une flasque amovible (19) percée de trous judicieusement répartis facilitant ainsi un pompage plus homogène.

D'autre part le cylindre comporte deux passages étanches, l'un pour le thermocouple (22), l'autre pour l'électrode d'un homoflux (21). La flamme est allumée par décharge électrique à basse pression. Il y a lieu d'éviter la formation de particules de carbone qui peuvent se déposer sur et dans la sonde d'extraction. Les particules se manifestent à chaud sous forme de points incandescents et sont associées à une diminution considérable des signaux R.P.E. Dans ce but, le protocole d'allumage suivant a été établi : le brûleur est alimenté sous très faible pression par un mélange méthanol-air suroxygéné de composition bien déterminée avant d'établir la décharge et d'augmenter progressivement la pression par réglage de la vanne (23). Simultanément la pres-

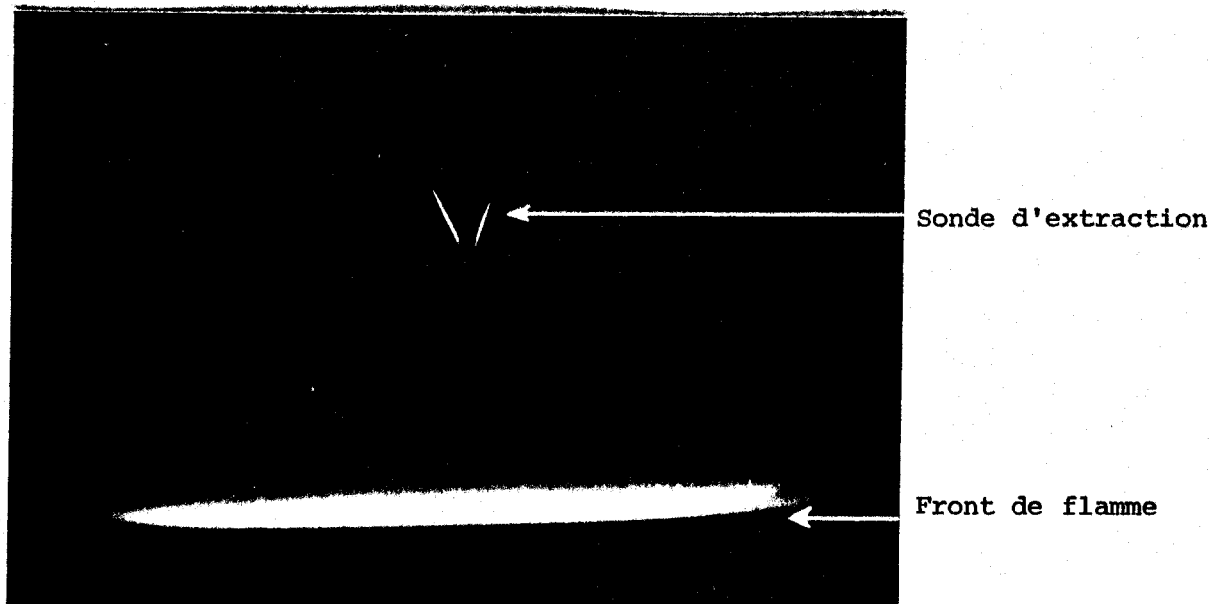
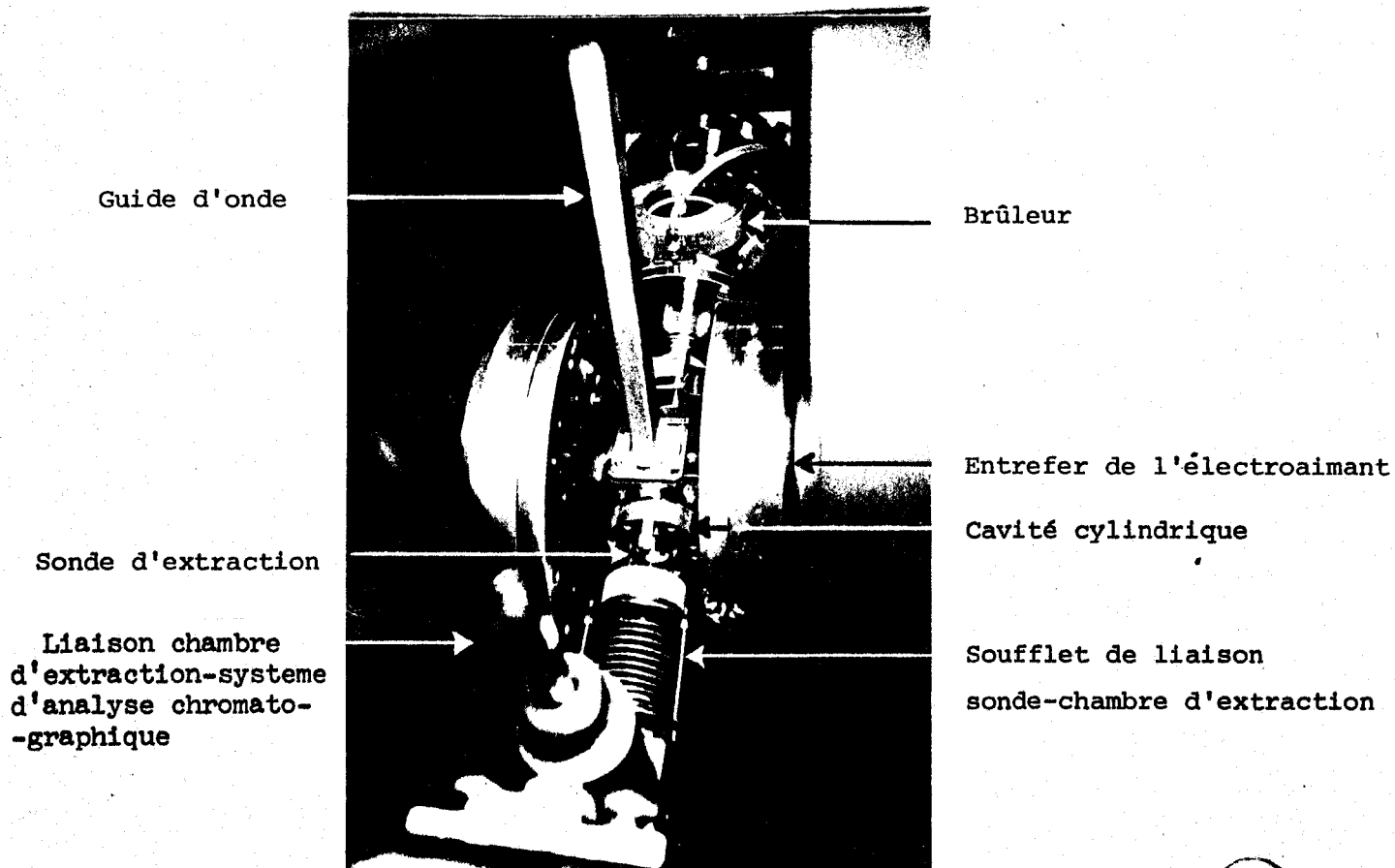


Fig 8 Flamme stoechiométrique  $\text{CH}_3\text{OH-Air}$  (P = 80 torr)



Photographie de l'appareillage dans l'entrefer de l'électroaimant



Fig 10 - Photographie de la sonde d'extraction (x 2,3)

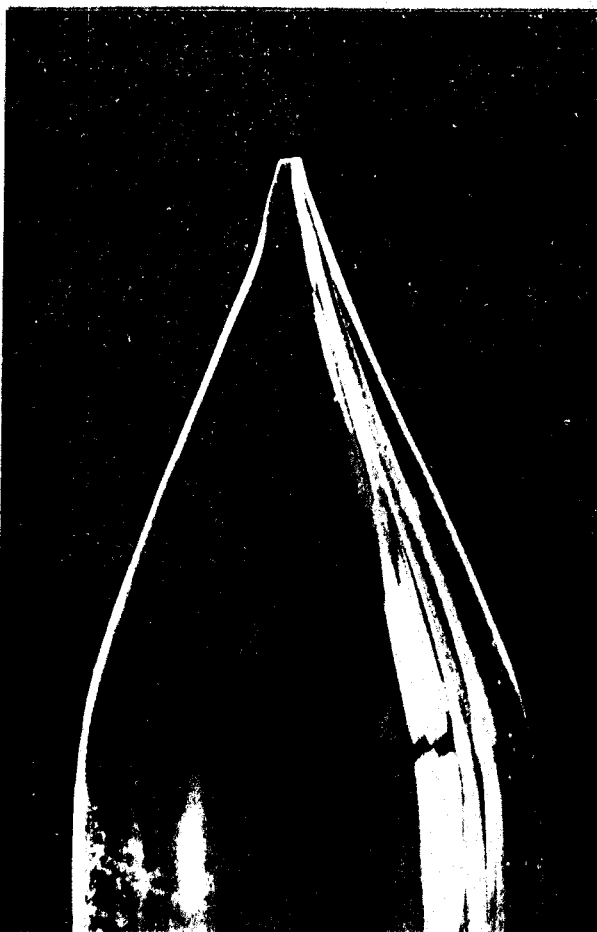
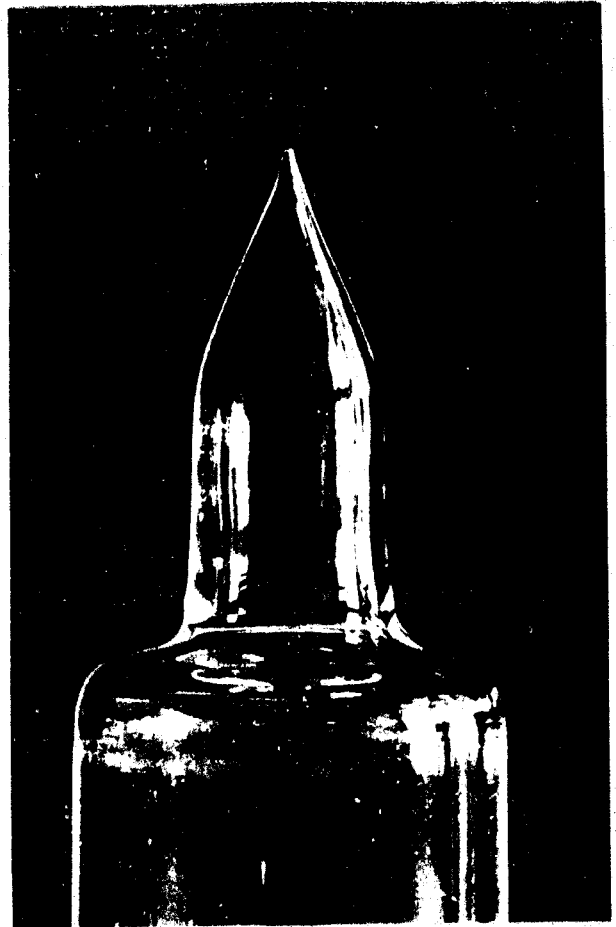


Fig 11 - Photographie de la sonde d'extraction (x 5,6)

BUS  
LILLE

sion atmosphérique est maintenue dans la sonde d'extraction. La flamme s'allume entre 30 et 50 Torr environ et se stabilise facilement. Les conditions d'étude sont alors fixées. Les positions du brûleur, de la flamme et de l'extrémité de la sonde sont repérées à l'aide d'une lunette de visée (17) à déplacements micrométriques. Le déplacement du brûleur (7), par rapport à la sonde fixe, est rendu possible grâce à une vis molletée (6) ce qui permet d'effectuer les mesures en tout point dans une direction perpendiculaire au front de flamme.

D'autre part, l'ensemble brûleur-enceinte est mobile en translation horizontale (9) ce qui permet un réglage facile de la sonde dans la cavité R.P.E.

Les trois principales flammes stabilisées à 80 Torr et étudiées présentent les aspects macroscopiques suivants :

. La flamme stoechiométrique ( $\phi = 1,08$ ) est stabilisée à environ 2,3mm de distance de la tête du brûleur. L'épaisseur du front de flamme se situe entre 1,3 et 1,7mm. C'est une flamme blanche, légèrement colorée en violet en-dessous ce qui donne un front de flamme particulièrement net comme on peut le constater sur la figure 8.

. La flamme riche ( $\phi = 1,50$ ) de couleur verte, au front de flamme bien net, coloré en bleu vers le brûleur et en vert du côté des gaz brûlés, d'épaisseur 1,3mm environ.

. La flamme pauvre ( $\phi = 0,82$ ), moins stable, de couleur bleu pâle, et au front de flamme peu visible car très diffus d'épaisseur estimée à 2,5mm.

### III - LE SYSTEME DE PRELEVEMENT

#### 1°/ Description du dispositif (figure 9)

Les échantillons sont prélevés à l'aide d'une sonde (8). Celle-ci traverse la cavité R.P.E. (11) et est reliée à la chambre d'extraction (12) par l'intermédiaire d'un soufflet métallique.

L'étanchéité est assurée par un système amovible de bagues et de joints toriques permettant un démontage rapide de la sonde facilitant son traitement (cf chapitre III).

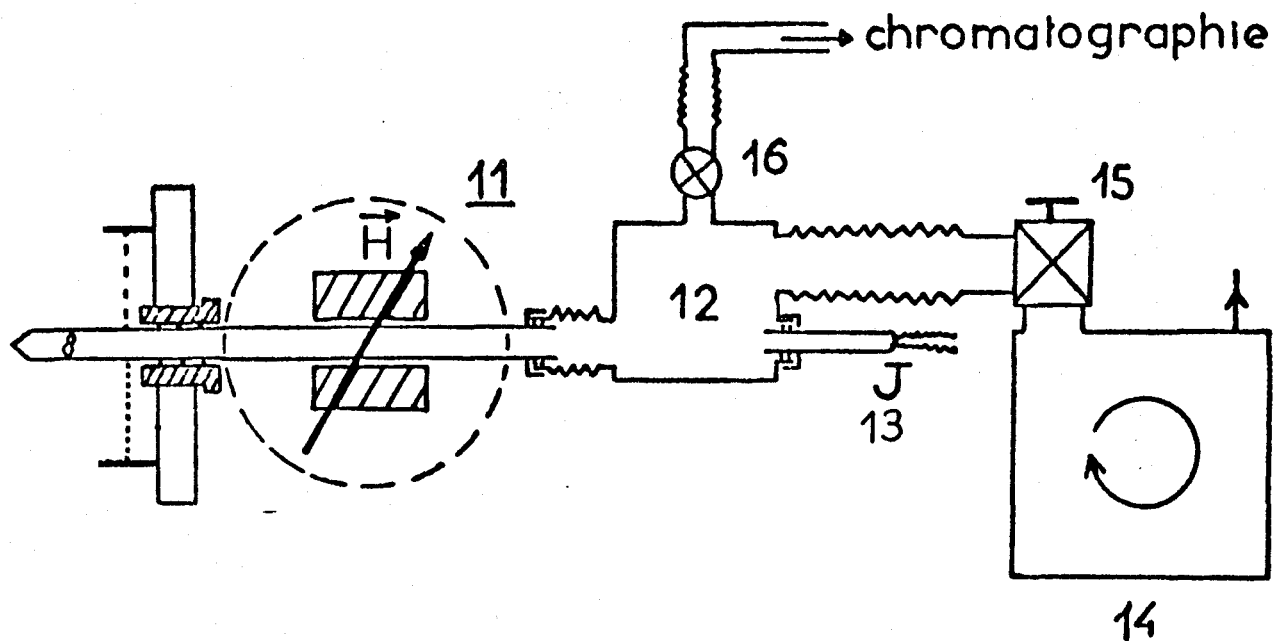


Fig.9 .

La chambre d'extraction (12) est connectée au groupe de pompe (14) (constitué par une pompe à palettes Leybold Heraeus D 30A de débit nominal  $30 \text{ m}^3/\text{h}$ ) au moyen d'un soufflet métallique de diamètre suffisant pour réduire au maximum les pertes de charge et qui permet d'"absorber" les vibrations créées par la pompe rotative.

La vanne réglable (15) permet de faire varier le débit volumique de la pompe et ainsi d'établir une pression limite variable dans la chambre d'extraction. La jauge de pression (JP) de type Pirani mesure la pression dans le dispositif. La vanne d'arrêt (16) permet le couplage du système de prélèvement avec le dispositif d'analyse par chromatographie.

## 2°/ La sonde d'extraction

La sonde est constituée par un tube de quartz de 265mm de longueur, 25mm de diamètre, terminé par un tube de 11mm de diamètre, dont l'extrémité forme un cône de  $40^\circ$  présentant un trou d'environ 100 microns (cf figures (10) et (11)).

Dans sa partie de plus grand diamètre, aux deux extrémités, cette sonde est constituée d'un quartz ordinaire de 1mm environ d'épaisseur permettant un serrage efficace par joints toriques au brûleur et à la chambre d'extraction. Par contre dans la partie centrale située dans la cavité R.P.E., la sonde est en quartz de synthèse de plus faible épaisseur (0,7mm environ).

L'écoulement du gaz de la chambre de combustion (où  $P = 80$  torrs) vers la chambre de basse pression (où  $p = 4.10^{-2}$  torr) à travers la microfuite se fait à très grande vitesse et le mélange gazeux atteint alors très rapidement les parois froides du dispositif de prélèvement. Ce brusque refroidissement ( $1900\text{ K} \rightarrow 300\text{ K}$ ) et le maintien d'une faible pression dans la sonde ( $p = 4.10^{-2}$  torr) produisent un blocage efficace des réactions et permettent de recueillir des échantillons le plus représentatif possible du milieu réactionnel.

D'autre part, la flamme peut se déformer lorsqu'on approche la sonde pour prélever les échantillons. Cette perturbation (attachement de la flamme à la sonde ; écrasement du front de flamme contre le brûleur) est minimisée si l'angle d'ouverture est faible. En outre le matériau constituant la tête d'extraction doit être choisi de telle manière que la flamme ne soit pas refroidie (par conduction) dans des proportions importantes à son contact.

Les travaux de Biordi-Lazzara et Papp <sup>(2)</sup> <sup>(3)</sup> ont montré, qu'en utilisant un cône d'extraction aux parois suffisamment fines et présentant un angle d'ouverture de  $40^\circ$ , les profils de concentrations et de température obtenus étaient identiques à ceux observés à l'aide des microsondes usuelles considérées généralement comme non perturbatrices. De plus, on considère que la sonde n'effectue pas une extraction quasiment ponctuelle mais qu'elle mesure en fait un "champ" de concentration s'étendant jusqu'à 2 fois le diamètre du trou <sup>(4)</sup> <sup>(5)</sup>. Enfin le quartz peut être rendu chimiquement inerte par désactivation dans un bain de soude 10N puis d'acide nitrique 10N <sup>(6)</sup>.

### 3°/ Mesure de la pression dans la sonde

La pression dans la chambre d'extraction est lue sur une jauge de pression de type Pirani. Cependant des problèmes se posent lors de la mesure de la pression par suite de la variation de la conductibilité thermique dans

un mélange gazeux de composition variable. Ainsi différentes précautions sont à prendre avant toute mesure :

- a) réglage de la jauge de Pirani à la pression atmosphérique
- b) réglage à pression basse, de l'ordre de  $4.10^{-3}$  torr, en maintenant une faible pression dans le brûleur (1 à 2 torrs)
- c) étalonnage de la jauge de Pirani avec une jauge de Mac Léod pour laquelle les indications restent valables quelles que soient la nature et la composition du mélange gazeux. La jauge de pression de type Mac Léod utilisée possède une grande précision dans une gamme de pression comprise entre  $2.10^{-3}$  torr et 3 torrs.

#### 4°/ Etude de l'écoulement dans la sonde

Une étude sommaire du comportement de l'écoulement gazeux à l'intérieur de la sonde a été réalisée en remplaçant la microfuite par une vanne à aiguille réglable simulant des microfuites de différentes dimensions.

Différentes expériences ont été réalisées :

- a) l'expérience schématisée sur la figure (12) conduit à la mesure de la pression à l'extrémité de la sonde grâce à l'utilisation d'une jauge (JP<sub>1</sub>) de type Pirani munie d'un tube effilé. La comparaison avec la pression régnant dans la chambre d'extraction 12 (JP<sub>2</sub>) montre que pour différents débits, donc différentes valeurs de P<sub>2</sub>, le gradient de pression à l'intérieur de la sonde peut être considéré comme négligeable et par conséquent que la conductance du système est grande
- b) d'autre part, pour que l'échantillon prélevé et analysé soit représentatif du milieu réactionnel étudié il est indispensable, notamment pour les espèces les plus réactives (atomes, radicaux), que le temps de vol, entre le moment de l'extraction de la flamme et l'analyse, soit faible. Il peut s'exprimer par :

$$\Delta t = \frac{V}{D_V(p, 25^\circ\text{C})}$$

si V représente le volume jusqu'au lieu d'analyse, et D<sub>V</sub> le débit volumique dans les conditions expérimentales (p, 25°C). Ce débit volumique est lié au débit molaire D<sub>M</sub> par :

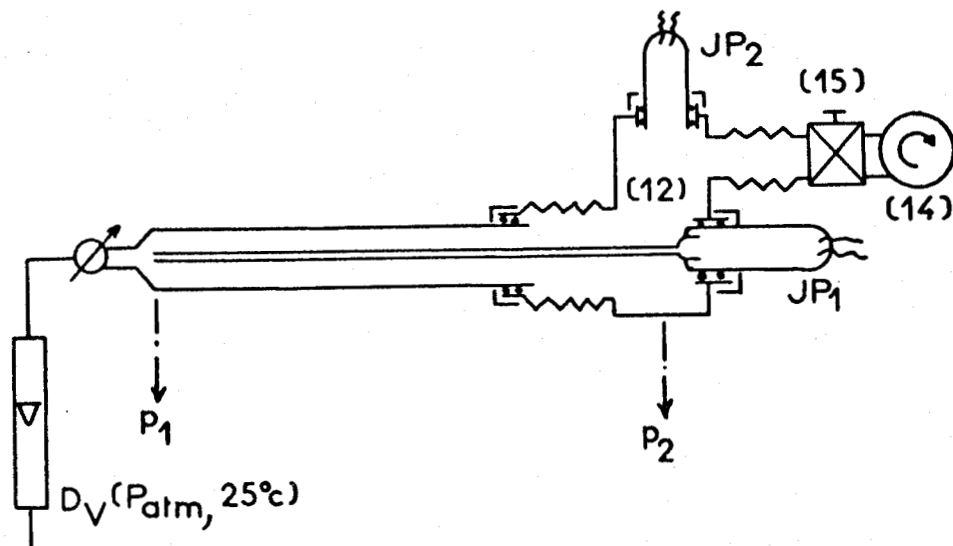


Fig 12 : Etude de l'écoulement dans la sonde d'extraction.

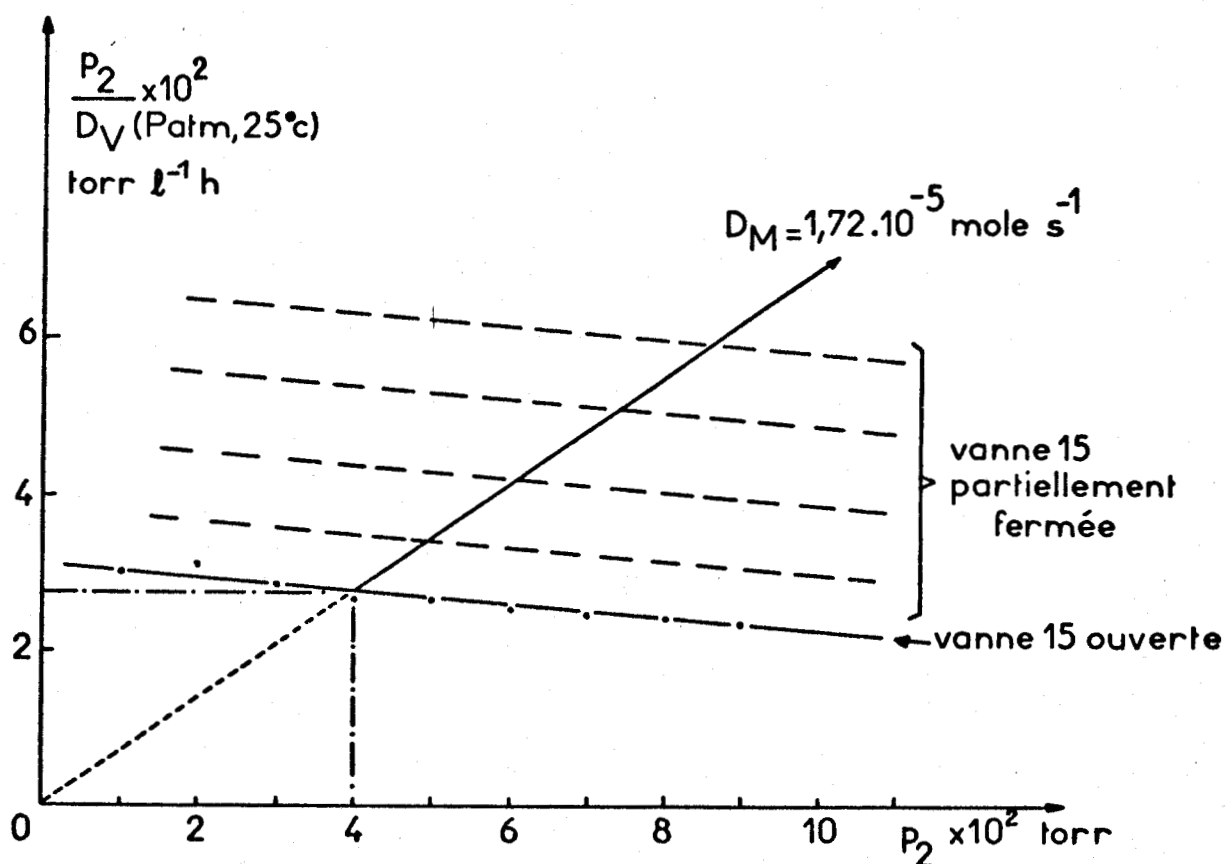


Fig 13 : Evolution du temps de vol en fonction de la pression limite dans la sonde d'extraction.



$$D_V(P, 25^\circ\text{C}) = \frac{RT}{P} D_M$$

Le débit molaire peut être calculé à partir du débit volumique mesuré à la pression atmosphérique ( $P_{\text{atm}}$ ) et à la température ordinaire ( $25^\circ\text{C}$ ) par un débitmètre (figure 12) à partir de l'expression :

$$D_M = D_V (P_{\text{atm}}, 25^\circ\text{C}) \frac{P_{\text{atm}}}{RT}$$

Par conséquent :

$$\Delta t = \frac{V}{P_{\text{atm}}} \frac{P}{D_V (P_{\text{atm}}, 25^\circ\text{C})}$$

c'est-à-dire que le temps de vol  $\Delta t$  sera proportionnel à  $\frac{P}{D_V (P_{\text{atm}}, 25^\circ\text{C})}$ , donc directement fonction des caractéristiques du système d'extraction.

La figure 13 représente l'évolution de  $\frac{P}{D_V (P_{\text{atm}}, 25^\circ\text{C})}$  donc du temps de vol en fonction de la pression limite  $p_2$  mesurée pour diverses valeurs du débit de fuite. Nous constatons que dans notre cas le temps de vol reste pratiquement constant pour des variations importantes du débit molaire ; cependant la pression augmente rapidement ce qui est particulièrement néfaste du point de vue des réactions chimiques parasites pouvant se produire dans la sonde. Pour une fuite donnée, par fermeture partielle de la vanne (15) (figure 9), on peut obtenir un réseau de courbes parallèles.

Avec la microfuite utilisée (de diamètre 100 microns) pour des flammes stabilisées à  $P = 80$  torrs, la pression à l'intérieur de la sonde est  $p = 4 \cdot 10^{-2}$  torr, ce qui correspond à un débit volumique :

$$D_V (P_{\text{atm}}, 25^\circ\text{C}) \approx 3,86 \cdot 10^{-4} \text{ l s}^{-1}$$

ou à un débit molaire :

$$D_M \approx 1,72 \cdot 10^{-5} \text{ mole s}^{-1}$$

Dans ce cas la fermeture partielle de la vanne 15 conduit à une augmentation du temps de vol proportionnelle à la pression et par conséquent à un déplacement dans le diagramme précédent (figure 13) selon l'axe indiqué.

Nous envisagerons au chapitre III le rapport entre le temps de vol et la durée de vie des espèces dans la sonde et par suite les implications sur la détermination de la concentration des espèces radicalaires.

BIBLIOGRAPHIE

- (<sup>1</sup>) R.M. FRISTROM, A.A. WESTENBERG  
Flame structure, Mc Graw-Hill Book Company, 1965
- (<sup>2</sup>) J.C. BIORDI, P. LAZZARA and J.F. PAPP  
Comb. and Flame, 23, pp 73-82, 1974
- (<sup>3</sup>) J.C. BIORDI, P. LAZZARA and J.F. PAPP  
Fourteenth International Symposium on Combustion, 1972
- (<sup>4</sup>) J.C. BIORDI  
Progress in energy and combustion science, vol 3, n°3, pp 151-173, 1977
- (<sup>5</sup>) G. MAHMEN  
Thèse de Doctorat, Louvain, 1973
- (<sup>6</sup>) A. SEPEHRAD, R.M. MARSHALL and H. PURNELL  
International Journal of Chemical Kinetics, vol XI, pp 411-413, 1979

Ouvrage consulté

- . M. MORAND et Mme ROY-POCHON  
Traité pratique de Technique du vide, G.E.P., 1958

CHAPITRE II

ANALYSE DES PRODUITS MOLÉCULAIRES  
PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE.



## I - PRELEVEMENT ET INTRODUCTION DES ECHANTILLONS

Les échantillons sont prélevés sous basse pression (10 torrs) par fermeture de la vanne réglable 15 puis isolés du système de prélèvement par la vanne d'arrêt 16.

La figure (14) représente le schéma de principe du dispositif mis au point. Les meilleures conditions d'introduction dans un chromatographe sont réalisées lorsque le volume est faible et la pression élevée. Il est donc nécessaire de comprimer le mélange gazeux. Ainsi le dispositif comporte-t-il une boucle d'échantillonnage (BE) de volume  $5 \text{ cm}^3$  reliée à un cylindre C en acier inoxydable de volume  $700 \text{ cm}^3$  environ muni d'un piston P. L'ensemble, placé dans une caisse isolante bourrée de laine de verre est chauffé à  $120^\circ\text{C}$  ce qui supprime les risques de condensation (eau, méthanol principalement). Les vannes 2 et 3 étant fermées un échantillon gazeux est recueilli dans le cylindre C et la boucle d'échantillonnage BE jusqu'à la pression de 10 torrs, isolé du système de prélèvement, puis comprimé jusqu'à une pression voisine de la pression atmosphérique dans la boucle BE.

Après la fermeture de la vanne 1, l'échantillon contenu dans la boucle d'introduction est entraîné par le gaz porteur (Helium ou Argon) à une pression de  $2,5 \text{ kg/cm}^2$  dans les chromatographes par ouverture des vannes 2 puis 3. Par suite des différences de pression importantes ( $3,5 \text{ kg/cm}^2$ ) régnant de part et d'autre de ces vannes il a été nécessaire d'utiliser des vannes à soufflet (Hoke 4151 G 4B) à taux de fuite extrêmement faible à la place des vannes d'injection rotative ou à piston à 6 voies généralement utilisées pour l'introduction des gaz en chromatographie.

L'utilisation d'un manomètre à huile MH (ayant pour référence le vide) permet la mesure de la pression de 10 torrs dans le système avec une précision douze fois plus grande que le Mercure.

Le couplage du système de mesure de pression avec une jauge de pression de type Pirani JP (préalablement étalonnée avec une jauge de type Mac Léod) permet le contrôle des fuites résiduelles du système qui peuvent s'établir à  $4.10^{-4}$  torr/seconde.

Le couplage du système d'introduction au système de prélèvement par l'intermédiaire de la vanne d'arrêt (16) permet de vider le dispositif avant toute nouvelle introduction.

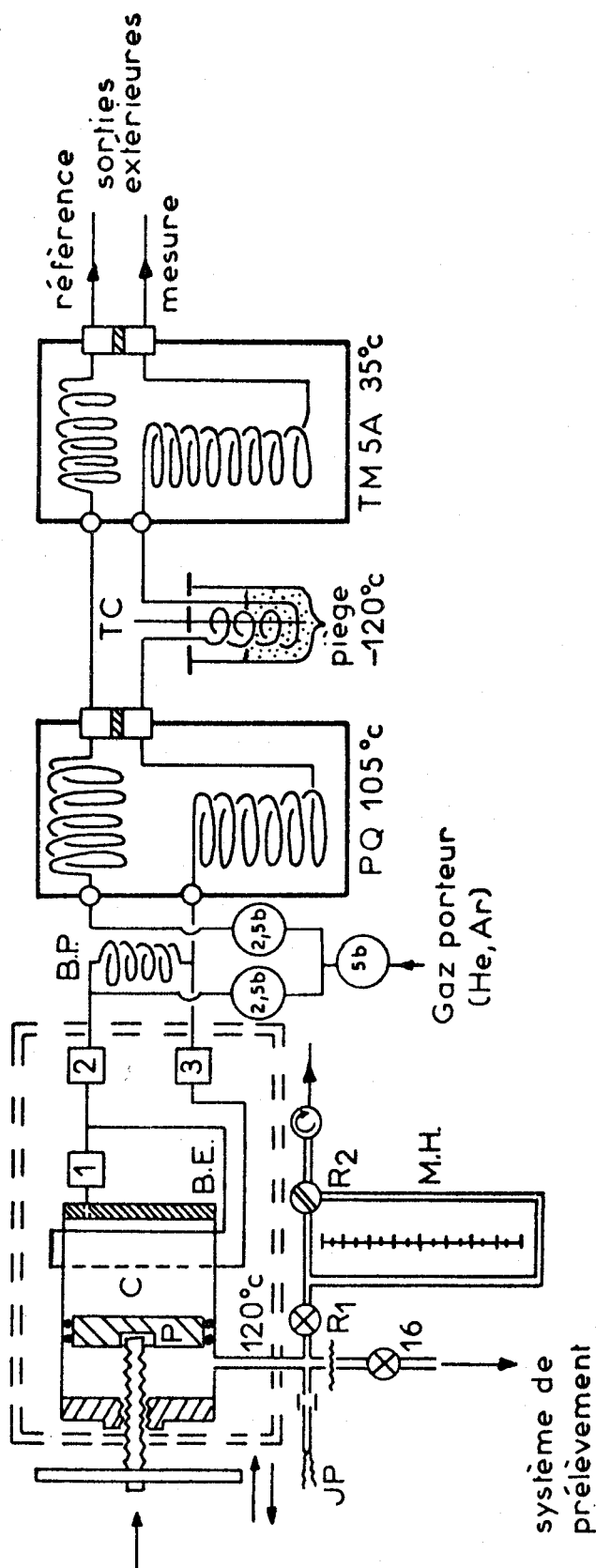


Fig 14 : Dispositif d'échantillonnage pour l'analyse chromatographique.

Ce dispositif d'introduction s'apparente à celui utilisé à Orléans <sup>(1)</sup> dans lequel les gaz prélevés sont comprimés rapidement à la pression atmosphérique avant l'introduction dans le chromatographe. Ici nous préférons fixer et contrôler la pression avant la compression qui est alors effectuée à volume constant.

## II - ANALYSE DES PRODUITS MOLECULAIRES

Les analyses faites précédemment par d'autres chercheurs <sup>(2)</sup> montrent que les produits stables majoritaires présents sont: l'oxygène, l'azote, l'oxyde de carbone, le dioxyde de carbone, l'eau, le méthanol et l'hydrogène. Nous avons recherché les conditions permettant de séparer en une seule fois les gaz différents. Comme il n'existe pas de phase stationnaire effectuant la séparation de tous les composés, nous utilisons deux chromatographes à détection par catharomètre placés en série et séparés par un piège (figure 14).

Le premier (GIRDEL 30) renferme une colonne de Porapak Q (polymère d'éthylvinyl benzène), 1/4 pouce, de 3,6m de longueur, maintenue à 105°C. A la sortie H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et CO sont groupés, tous les autres composés (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH) étant séparés (figure 15).

Le second (Varian Aerograph 700) contient une colonne de tamis moléculaire 5A, 1/4 pouce, de 4m de longueur, maintenue à 35°C. Cette colonne sépare les quatre constituants (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO) qui sont sortis en tête de la colonne de Porapak (figure (16)).

La température du piège, maintenue et contrôlée à - 120°C par un mélange Ethanol-Azote liquide, permet de condenser tous les corps séparés par le premier chromatographe et d'éviter qu'ils ne polluent le tamis moléculaire.

Il faut aussi noter l'utilisation de colonnes identiques aux précédentes comme branche référentielle de chacun des chromatographes, ceci afin de minimiser la perturbation du débit de gaz porteur (100 cc/mm dans chacune des branches) lors de l'injection des échantillons.

D'autre part, l'utilisation d'un by-pass (BP) de perte de charge convenablement établie, permet une circulation permanente du gaz porteur dans chacune des colonnes.

Les figures (15) et (16) représentent les deux chromatogrammes résultant d'une analyse - la durée du dosage est de 18 mn. On peut remarquer que le

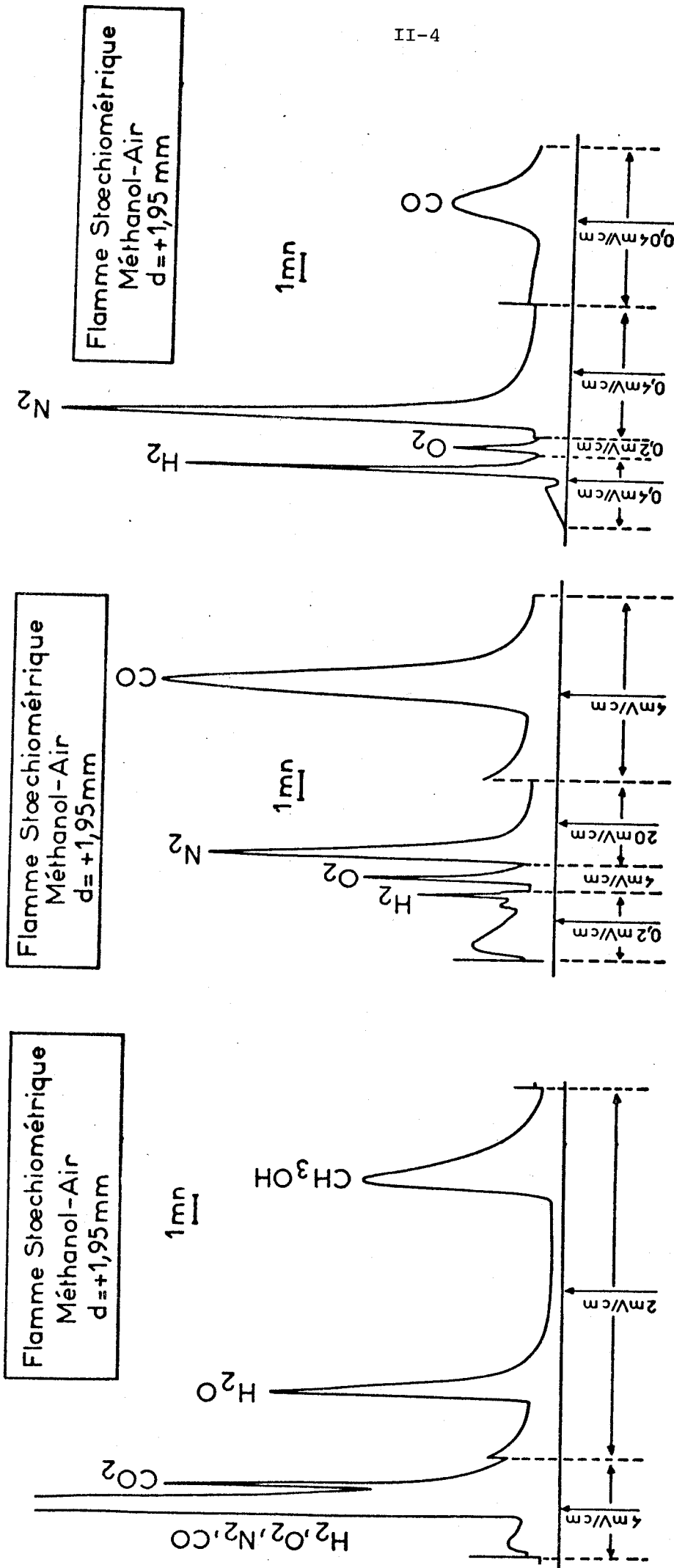


Fig 15

Fig 16

Fig 17

Fig 15 : Colonne P.Q., 1/4 pouce, 3,6m, P = 2,5 bars,  $\theta$  (colonne) = 105°C,  $D_{He} = 100 \text{ cm}^3/\text{mn}$ ,  $I_f = 250 \text{ mA}$ ,  $\theta$  (détecteur) = 130°C, At = 1

Fig 16 : Colonne T.M. 5A, 1/4 pouce, 4m, P = 2,5 bars,  $\theta$  (colonne) = 35°C,  $D_{He} = 100 \text{ cm}^3/\text{mn}$ ,  $I_f = 250 \text{ mA}$ ,  $\theta$  (détecteur) = 55°C, At = 1

Fig 17 : Conditions identiques à Fig 16 avec Ar comme gaz porteur -  $D_{Ar} = 100 \text{ cm}^3/\text{mn}$ ,  $I_f = 60 \text{ mA}$





pic de l'hydrogène n'est pas inversé bien que l'hélium soit utilisé comme gaz porteur. Ce résultat est normal car pour des concentrations en hydrogène faibles (ce qui est le cas dans nos mélanges), la conductibilité thermique du mélange hélium-hydrogène est inférieure à celle de l'hélium pur.

De plus, les faibles quantités d'hydrogène dosées nous ont amené à faire une nouvelle série de travaux en changeant de gaz porteur. Ainsi l'utilisation de l'argon comme gaz vecteur a permis, en modifiant les conditions opératoires, un dosage dix fois plus précis pour l'hydrogène et une analyse beaucoup plus fine des profils d'hydrogène. La figure 17 représente le chromatogramme résultant d'une analyse utilisant l'argon comme gaz porteur. On remarque que la sensibilité pour  $O_2$ ,  $N_2$  et CO reste acceptable malgré sa diminution d'un facteur 10.

La concentration de chaque composé est déterminée en mesurant la hauteur du pic lorsque celui-ci est étroit ( $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ) et la surface pour les pics larges ( $H_2O$ ,  $CH_3OH$ ,  $N_2$ , CO). Cette surface est calculée en multipliant la hauteur  $h$  par la demi-somme des largeurs correspondant à  $0,15 \times h$  et  $0,85 \times h$ . Ce procédé convient particulièrement pour les pics qui ont une traînée, ce qui est le cas lorsque des gaz sont séparés par adsorption sur un solide.

Pour terminer ce paragraphe, signalons que nous avons réalisé la séparation de toutes les espèces citées à l'aide d'un seul chromatographe fonctionnant avec une colonne de Porapak intérieure et une colonne de tamis moléculaire extérieure. Les deux branches du détecteur sont alors utilisées alternativement pour la mesure et comme référence. La mise au point du système est effectuée en ajustant la longueur des colonnes, le débit du gaz porteur et la température, de manière à éviter que deux constituants du mélange analysé ne passent simultanément dans chacune de ces branches. Cependant l'utilisation régulière d'un tel dispositif est délicate en raison des interférences qui risquent de se produire lorsque la température des colonnes ou le débit d'hélium varie (ce qui est le cas dans une pièce non climatisée) ou lorsque les caractéristiques des colonnes se modifient avec le temps.

## III - COURBES D'ETALONNAGE

1°/ Les composés gazeux :  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ 

Nous avons préparé et analysé des mélanges synthétiques de fractions molaires voisines de celles observées dans les flammes.

Ballon 201	$P_{H_2}$	$P_{O_2}$	$P_{N_2}$	$P_{CO}$	$P_{CO_2}$	$P_{He}$
Mélange I	70	140	350	70	70	0
Mélange II	35	70	175	35	35	350
Mélange III	17,5	35	87,5	17,5	17,5	525
Mélange IV	10	20	50	10	10	600
Mélange V	7	14	35	7	7	630

Les mélanges sont préparés dans des ballons de stockage en utilisant la loi des pressions partielles et injectés en utilisant le même dispositif d'introduction et de prélèvement que pour la flamme.

Nous avons préparé un mélange étalon (I) qui, dilué pratiquement dix fois dans le gaz porteur (V), nous permet un étalonnage précis de chacun des constituants. Toutes les courbes obtenues sont des droites passant par l'origine (figure 18) sauf pour  $O_2$  et  $N_2$  (figure 19) ce qui s'explique par la présence d'une fuite résiduelle mesurable dans le système qui est de l'ordre de 4%.

2°/ Etalonnage du méthanol et de l'eau ; adsorption de l'eau

Une procédure identique à la précédente a été utilisée dans le cas du méthanol ; elle conduit à une évolution linéaire des aires en fonction de la fraction molaire du mélange méthanol-hélium (figure 20).

Par contre dans le cas de l'eau, l'évolution n'est plus linéaire ce qui traduit une adsorption partielle de l'eau sur les parois du système de stockage des mélanges. L'étalonnage de l'eau a alors été réalisé en introduisant directement de la vapeur d'eau dans le système de prélèvement et en mesurant la pression d'eau de la phase gazeuse à l'aide d'un manomètre à huile avant compression et injection. On obtient alors une variation linéaire de l'aire en fonction de la fraction molaire (fig. 21).

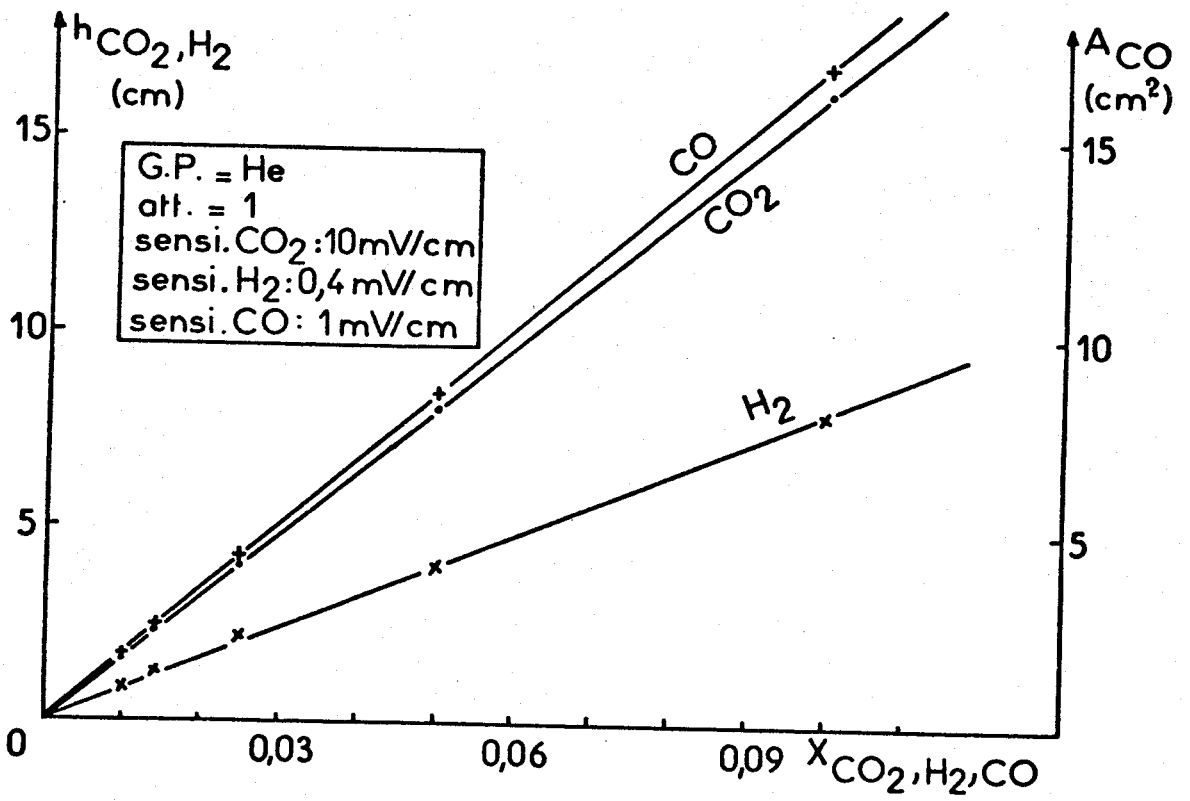


Fig 18

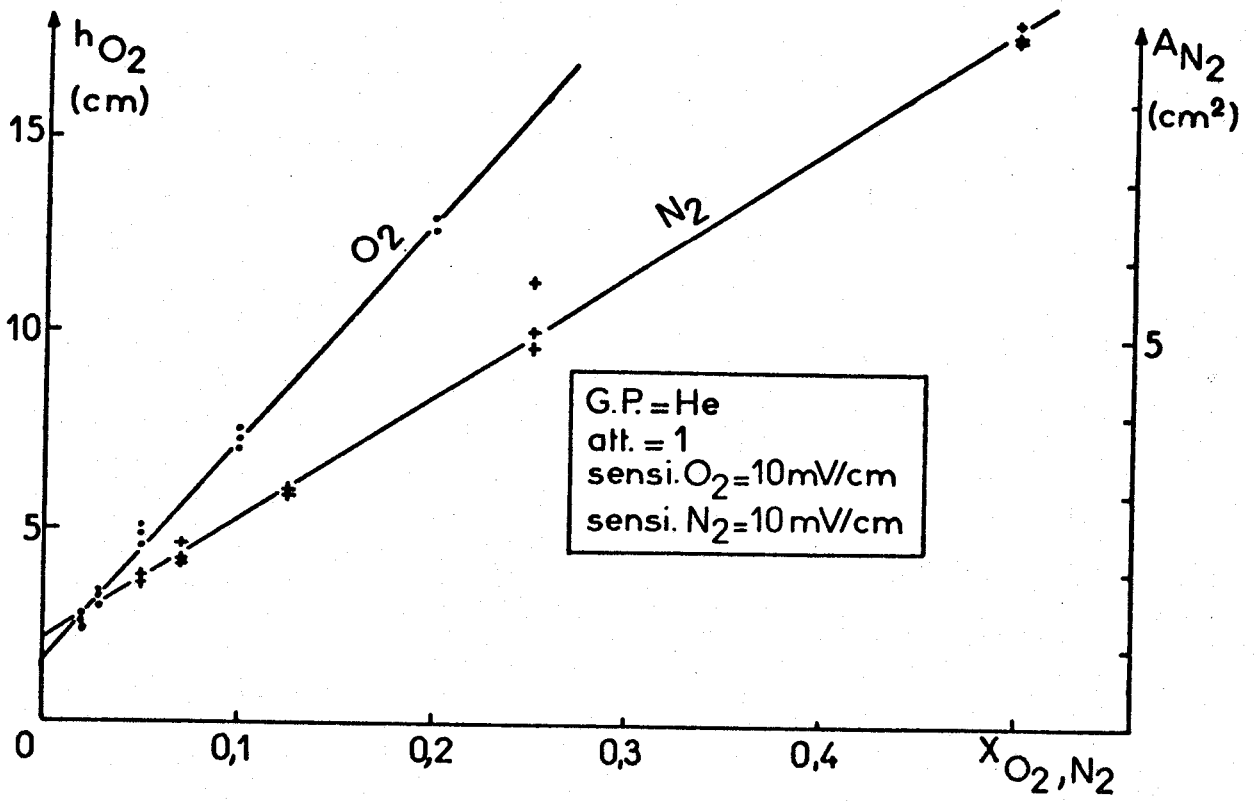


Fig 19



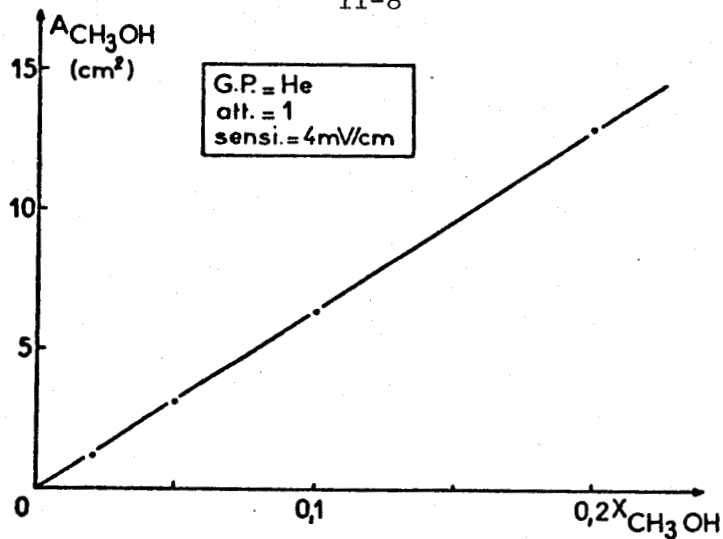


Fig 20

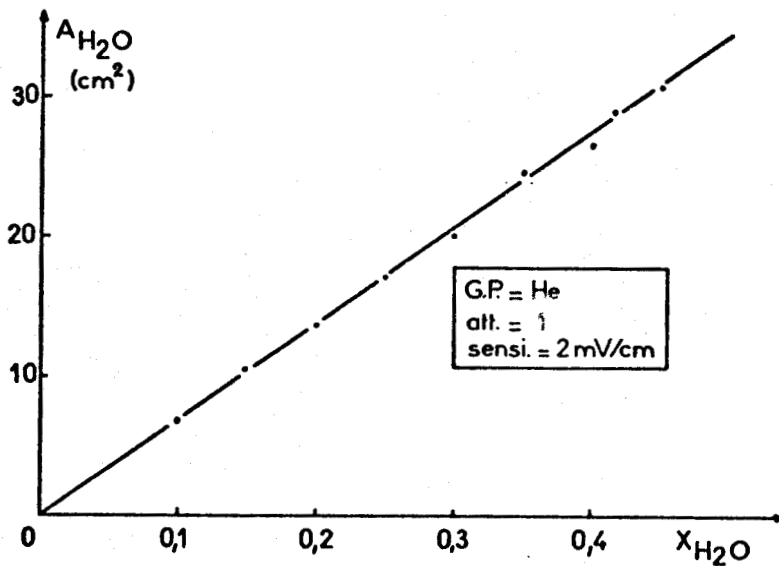


Fig 21

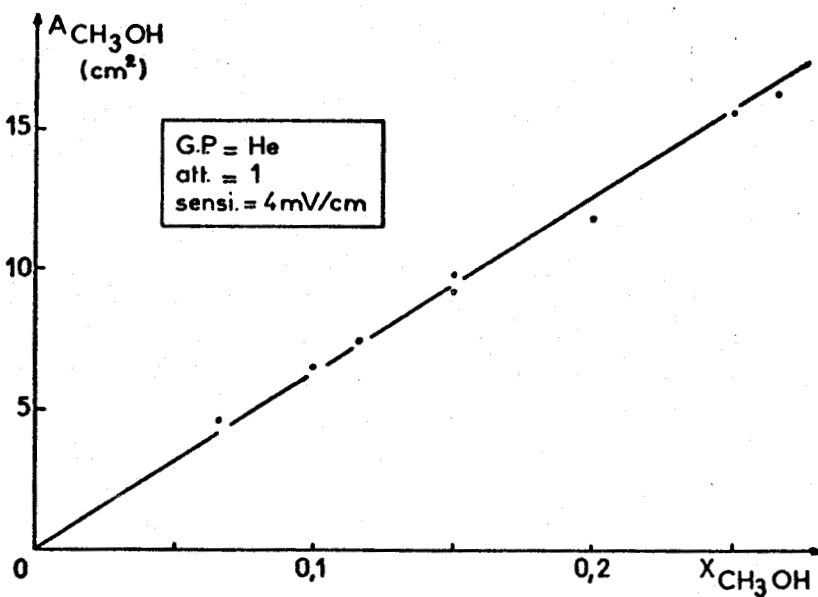


Fig 22



La même expérience réalisée avec le méthanol conduit à une courbe d'étalonnage (fig. 22) strictement identique à celle obtenue par préparation des mélanges préalables.

BIBLIOGRAPHIE

- (<sup>1</sup>) C. VOVELLE, R. FOULATIER et R. DELBOURGO  
 - Groupement pour l'avancement des méthodes spectrographiques  
 Vol 7, n°4, p 353, 1971
- (<sup>2</sup>) R. AKRICH, C. VOVELLE and R. DELBOURGO  
 Combustion and flame, 32, pp 171-179, 1978

Publications et ouvrages consultés

- . C. VOVELLE, R. FOULATIER, M. GUERIN et R. DELBOURGO  
 G.A.M.S., vol 6, n°3, pp 277-279, 1970
- . L. MARVILLET et M. TRANCHANT  
 G.A.M.S., pp 37-39, Janvier-Juin 1965
- . H.L. GOLTZ and J.B. MOFFAT  
 Journal of Chromatographic Science, vol 8, pp 596-599, 1970
- . M. BORGHI and L. ROSAI  
 J. Vac. Science Technologie, vol 12, n°5, pp 1079-1083, 1975
- . M.A. HOSSAIN, M. FORISSIER, Y. TRAMBOUZE  
 Chromatographia, vol 9, n°9, pp 471-472, 1976
- . B.A. COSGROVE and I.D. GAY  
 Journal of Chromatography, n°136, pp 306-307, 1977
- . K. SESHADRI and F.A. WILLIAMS  
 ACS Symposium series, n°16, pp 149-182, 1975
- . J. VEJROSTA and J. NOVAK  
 Journal of Chromatography, n°175, pp 261-267, 1979
- . H.W. DURBECK, R. NIEHAUS  
 Chromatographia, vol 11, n°1, pp 13-16, 1978
- . Revue du GAMS, vol 4, n°1, pp 1-138, 1968
- . Chromatographie en phase gaz  
 Métrologie chimique, ITEC, USTL
- . C. VOVELLE  
 Thèse de doctorat, Orléans, 1971
- . L. HOLLAND  
 The properties of glass surfaces, Chapman and Hall, 1966



CHAPITRE III

UTILISATION DE LA RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE  
POUR L'ANALYSE QUALITATIVE ET QUANTITATIVE  
DES ATOMES ET RADICAUX EN PHASE GAZEUSE.

Le but de ce chapitre est de concentrer les informations de base nécessaires à la mesure des concentrations des atomes (H, O) et des radicaux libres (OH) en phase gazeuse par Résonance Paramagnétique Electronique et d'établir la technique que nous avons mise au point pour arriver à une mesure qui soit la plus représentative possible du milieu réactionnel, c'est-à-dire de la flamme.

Nous présenterons tout d'abord les principes de base de la R.P.E. et l'appareillage R.P.E. utilisé avant de préciser le choix des conditions précédant l'analyse spectroscopique et le traitement des spectres. Enfin, nous envisagerons les problèmes liés aux réactions parasites de destruction des espèces instables dans notre système de prélèvement et le protocole expérimental adopté pour remédier à ces inconvénients.

Ce chapitre comporte donc un double aspect à la fois théorique et expérimental.

## I - PRINCIPE DE BASE POUR L'ANALYSE PAR R.P.E. ET APPAREILLAGE

La Résonance Paramagnétique Electronique consiste en l'étude des transitions induites entre deux sous-niveaux Zeeman voisins, sous l'effet d'un champ de radio-fréquence d'une certaine fréquence, appelée fréquence de résonance.

Pour faciliter la compréhension du phénomène, considérons un atome d'hydrogène dans l'état fondamental  $^2S$ . Son moment angulaire orbital est nul, mais son spin électronique donne à l'atome un vecteur moment magnétique (en négligeant le spin nucléaire) dont l'expression est la suivante :

$$\vec{\mu} = -g \beta \vec{S}$$

où  $g$  = facteur spectroscopique

$\beta$  = magnétron de Bohr

et  $\vec{S}$  = vecteur spin électronique, tel que  $|\vec{S}| = \frac{1}{2}$ .

En absence de champ extérieur, aucune direction spatiale n'est privilégiée pour  $\vec{\mu}$  et toutes les directions du vecteur de spin ont la même énergie.



Quand un champ magnétique extérieur d'amplitude  $H$  est présent le long d'une direction spatiale ( $z$ ) fixée, le vecteur spin peut s'orienter suivant une position parallèle ou antiparallèle à l'axe ( $z$ ). L'effet du champ sur le niveau d'énergie de l'atome est de le déplacer d'une quantité d'énergie  $E_{\pm}$  telle que :

$$E_{\pm} = - \mu H = - \mu_z H$$

régié par l'équation :  $E_{\pm} = g \beta M_S H$  où le nombre quantique de spin électronique  $M_S$  peut prendre les valeurs  $+\frac{1}{2}$  et  $-\frac{1}{2}$ . Cette division des niveaux d'énergie est bien connue sous le nom d'effet Zeeman.

La différence d'énergie entre les deux niveaux dégénérés est donnée par :

$$\Delta E = h \nu = g \beta H$$

de telle sorte que la possibilité de créer une transition entre eux par application d'une radiation électromagnétique de fréquence  $\nu$  est évidente.

Une partie des électrons (du niveau inférieur) passe au niveau supérieur en absorbant de l'énergie du champ de micro-ondes. En même temps, une partie des électrons du niveau supérieur passe au niveau inférieur en émettant un quantum d'énergie correspondant à la différence d'énergie entre les deux niveaux ; par conséquent, outre l'absorption d'énergie, a lieu une émission stimulée. Etant donné que la probabilité d'absorption et la probabilité d'émission stimulée sont égales, il en résulte que, pour que l'une des deux actions prédomine, les peuplements des deux niveaux d'énergie doivent être différents.

Comme en général, le nombre des électrons du niveau inférieur d'énergie est plus grand que le nombre des électrons du niveau supérieur en présence du champ de micro-ondes a lieu une absorption de Résonance Paramagnétique Electronique.

En utilisant les valeurs numériques de :

$$\beta = \text{magnéton de Bohr} = 9,2732 \cdot 10^{-27} \text{ erg/gauss}$$

$$\text{et } h = \text{constante de Planck} = 6,6256 \cdot 10^{-27} \text{ erg sec}$$

alors

$$H = \frac{h \nu}{g \beta} = \frac{0,71449 \nu}{g}$$

avec  $H$  en gauss (G) et  $\nu$  en Mégahertz (MHz).

Ainsi pour des fréquences de l'ordre de 9 à 10 GHz, les transitions se produisent pour des champs de l'ordre de 3000 à 4000 G bien que certaines espèces aient des transitions qui se produisent pour des champs beaucoup plus grands

(supérieurs à 10.000 gauss) dont l'équation n'est pas donnée simplement par l'équation précédente.

L'interaction entre l'échantillon et la radiation se produit dans une cavité résonnante. Bien que la fréquence de résonance soit fixée par la géométrie de la cavité, la condition de résonance propre à l'absorption de l'énergie de la radiation micro-onde est donnée par l'équation précédente.

Ceci est différent des méthodes spectroscopiques conventionnelles où la fréquence de radiation varie pour obtenir le phénomène d'absorption. L'interaction avec la radiation qui crée la transition se fait entre la composante magnétique du champ radiatif oscillant et le moment dipolaire magnétique de l'atome ; c'est donc une transition dipolaire magnétique (H, O). Pour des molécules ou des radicaux libres qui sont polaires, l'interaction peut se faire avec la composante électrique de la radiation pour donner des transitions dipolaires électriques (OH).

Nous utilisons un spectromètre VARIAN de type E 109, une cavité cylindrique à large accès E 235 de type TE 102 de 25mm de diamètre, munie intérieurement de deux flasques d'aluminium afin d'obtenir un maximum de sensibilité (figure (23)).

La cavité cylindrique permet l'observation de transitions dipolaires magnétiques et de transitions dipolaires électriques sans qu'aucun nouveau réglage ne soit nécessaire pour la détection. En effet, comme le montre la figure (24), dans une telle cavité, les champs hyperfréquents électrique et magnétique sont perpendiculaires l'un à l'autre : le long de l'axe de la cavité le champ magnétique est maximum et le champ électrique nul.

La figure (25) nous donne une schématisation du dispositif utilisé actuellement. Avec un tel système la détection des espèces H, O et OH est possible, mais des problèmes d'accord apparaissent cependant entre la fréquence de la cavité résonnante et la fréquence du Klystron si le quartz du tube n'est pas suffisamment fin ou s'il présente des irrégularités.

Afin d'éviter ces inconvénients, un tube en téflon de très faible épaisseur, épousant la forme de la cavité cylindrique et relié aux tubes de verre de la sonde par un système d'étanchéité approprié (figure (26)) a été construit.

Dans ce cas l'accord Klystron-Cavité est très facile à réaliser et les tests pratiqués sur les raies de l'oxygène moléculaire et de l'oxyde d'azote NO se sont avérés beaucoup plus sensibles. Cependant ce dispositif a été abandonné

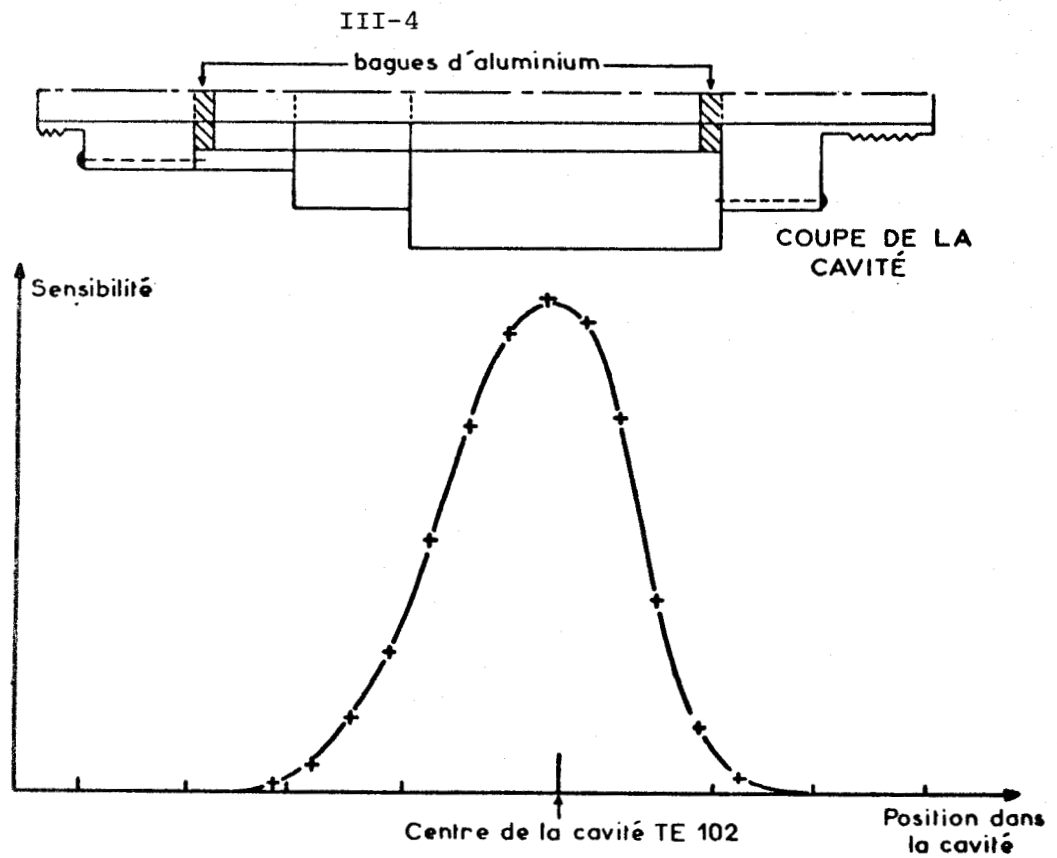


Fig 23 : Courbe de sensibilité relative de la cavité R.P.E. cylindrique Varian E 235

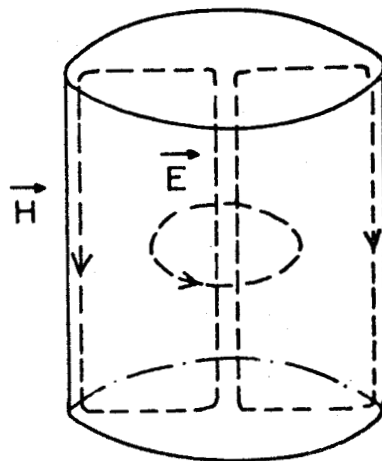


Fig 24 : Position relative des champs électriques et magnétiques dans une cavité R.P.E. cylindrique TE 102 (Varian E 235)

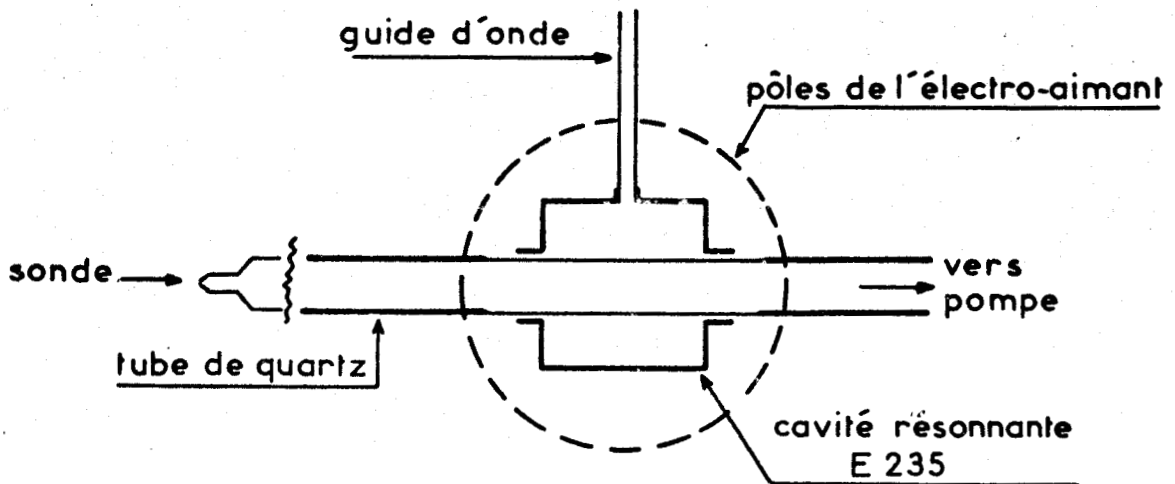


Fig 25

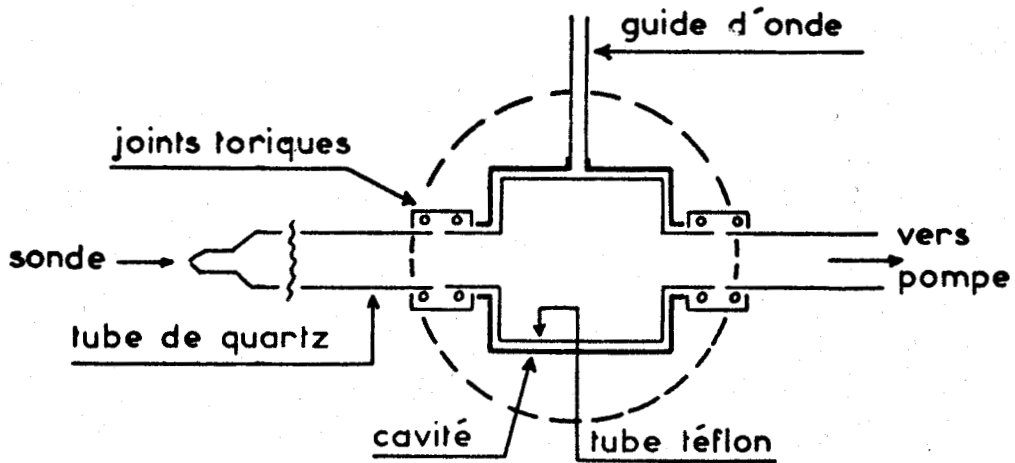


Fig 26

Schémas des dispositifs d'extraction et d'analyse.

Fig 25 : Tube cylindrique en quartz ( $\phi = 25\text{mm}$ ).

Fig 26 : Tube cylindrique en quartz avec partie en téflon épousant la forme de la cavité.

car adapté à l'échantillonnage de nos flammes, nous avons constaté une diminution (sans doute due à la destruction des atomes et radicaux sur les raccords quartz-téflon) de sensibilité notable par rapport à la sonde de quartz.

Nous avons finalement adopté une sonde dont la partie centrale située à l'intérieur de la cavité présente une bonne symétrie de révolution et une épaisseur constante relativement faible (0,7mm) (cf chapitre I § III).

## II - SPECTRES R.P.E. DES ESPECES ETUDIEES

Avant d'entrer dans la discussion du spectre de chacune des espèces il y a certaines remarques à faire sur les règles de sélection.

### 1°/ Règles de sélection

Toutes les transitions mises en jeu sont régies par la règle de sélection sur le nombre quantique magnétique M ( $\equiv$  la projection du moment angulaire total dans la direction fixée par le champ extérieur) du type :

$$\Delta M = \pm 1$$

de telle sorte que pour l'absorption de la radiation dipolaire (électrique ou magnétique) une composante du vecteur champ correspondant soit perpendiculaire au champ magnétique extérieur.

Quand aucun spin nucléaire n'est présent, le moment angulaire est représenté par la lettre J et ainsi :

$$M = M_J$$

Avec la présence du spin nucléaire I, J et I se couplent pour donner le moment angulaire total représenté par la lettre F et dans le cas de champs radiatifs faibles, donnant un effet Zeeman peu important par rapport au couplage hyperfin (dû au spin nucléaire), le nombre quantique  $M_F$  est bien représentatif, la règle de sélection devient alors :

$$\Delta M_F = \pm 1$$

Dans la limite des champs forts, J et I ne sont pas couplés l'un et l'autre et ils interagissent alors séparément avec le champ extérieur, de telle sorte que  $M_F$  n'est plus tellement approprié.  $M_I$  et  $M_J$  restent alors bien définis

et les règles de sélection sont :

$$\begin{array}{l} \Delta M_J = \pm 1 \\ \Delta M_I = 0 \end{array}$$

Bien qu'il y ait  $(2J + 1)$  valeurs de  $M_J$  et  $(2I + 1)$  valeurs de  $M_I$ , le nombre total de raies spectrales, pour I et J donnés, est égal à :

$$2J(2I + 1)$$

quoique certaines puissent être dégénérées.

### 2°/ Cas de l'atome d'hydrogène

C'est le plus simple des atomes, il aura donc le spectre le plus simple.

L'état fondamental, d'intérêt principal, est l'état  $^2S_{1/2}$  tel que :  $J = \frac{1}{2}$  avec un spin nucléaire :  $I = \frac{1}{2}$ .

Les valeurs permises pour F ( $F = I + J$ ),  $I + J, \dots, |I - J|$  sont alors :  $F = 1, 0$ . Le cas particulier pour lequel J (ou I) =  $\frac{1}{2}$  est une solution analytique valable pour n'importe quelle valeur du champ. La formule de BREIT-RABI (1) donne (ici pour  $J = \frac{1}{2}$  et I arbitraire) l'énergie des niveaux énergétiques comme une fonction du champ extérieur, de la forme :

$$W = - \frac{\Delta W}{2(2I + 1)} + g_I \beta M_F H \pm \frac{\Delta W}{2} \left( 1 + \frac{4 M_F X}{2I + 1} + X^2 \right)^{1/2}$$

où :  $\Delta W$  = couplage hyperfin à champ extérieur nul (il vaut ici 1420,40 MHz)

$g_I = -0,003042$  est le facteur nucléaire g en unité de "magnéton de Bohr"

$$\beta = 1,3997 \text{ MHz/G}$$

$$\text{et } X = (g_J - g_I) \frac{\beta H}{\Delta W}$$

Pour l'atome d'hydrogène, le facteur atomique  $g_J$  vaut 2,0023 (expression théorique de  $g_J = \frac{3,0023 J(J+1) - 1,0023 L(L+1) + 1,0023 S(S+1)}{2J(J+1)}$  )

le signe + est utilisé avec les niveaux  $F = I + \frac{1}{2}$  ; et le signe - avec les niveaux  $F = I - \frac{1}{2}$ .

Dans un champ magnétique, le niveau  $F = 1$  se divise en 3 niveaux caractérisés par :  $M_F = 0, \pm 1$  tandis que le niveau  $F = 0$  a seulement un niveau possible caractérisé par  $M_F = 0$ . Ceci est illustré sur la figure (27).

Nous pouvons noter que pour les niveaux  $M_F = \pm 1$ , l'énergie est une fonction

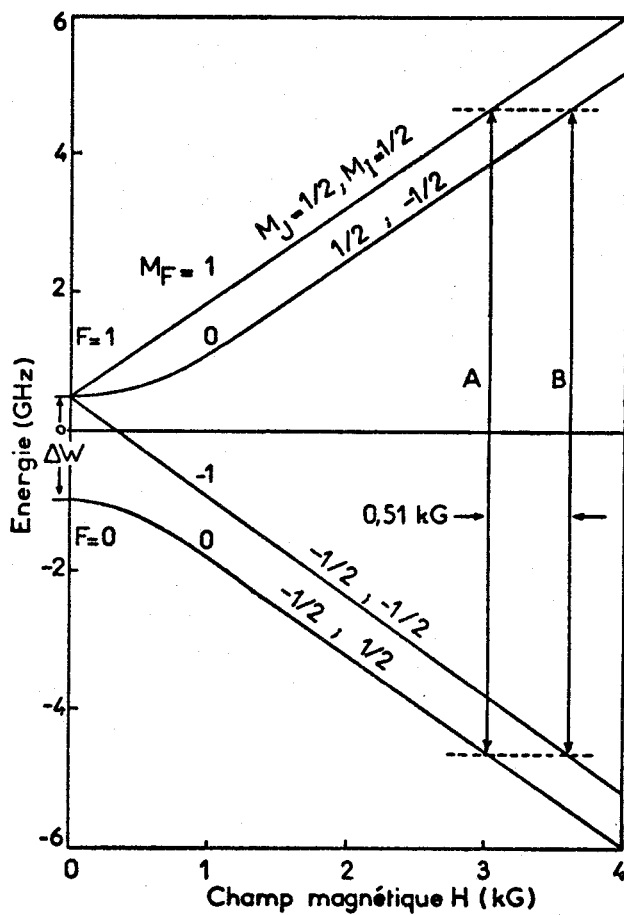


Fig 27 : Diagramme énergétique de l'atome H.

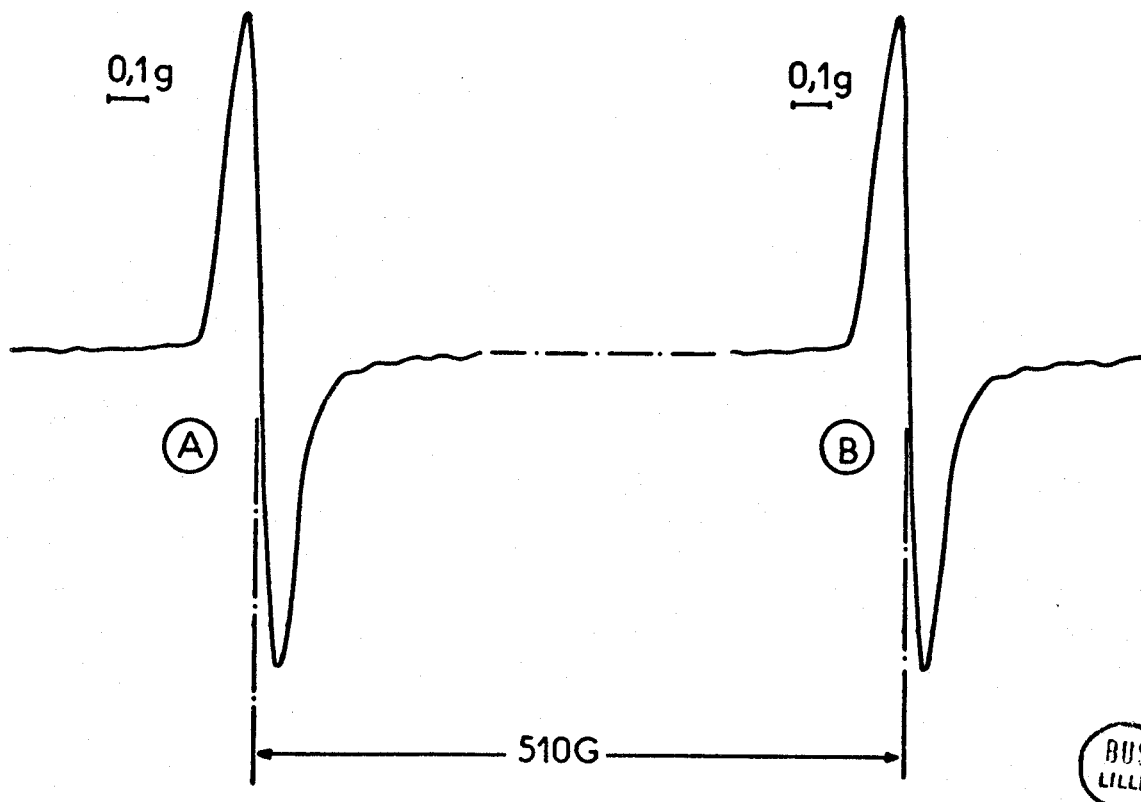


Fig 28a : Les deux raies du spectre de l'atome H ( $\nu = 8,78$  GHz,  $H = 2865$  et  $3375$  gauss)

linéaire du champ magnétique  $H$ , et que pour les niveaux  $M_F = 0$ , l'énergie ne devient linéaire qu'aux valeurs élevées de  $H$ .

Il y a 2 transitions  $\Delta M_F = +1$  permises, indiquées par A et B sur la figure (27) qui sont du type transition dipolaire magnétique.

Dans la zone des champs magnétiques élevés, elles sont caractérisées par :

$$M_I = \frac{1}{2}, M_J = -\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$$

$$\text{et } M_I = -\frac{1}{2}, M_J = -\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$$

Pour une fréquence  $\nu$  de cavité microonde fixée (en MHz), l'utilisation des valeurs numériques appropriées dans l'équation de Breit-Rabi donne les relations entre les 2 champs magnétiques résonnant  $H_A$  et  $H_B$  (en kG) :

$$\text{Raie A : } \nu = 710,2 \left[ 1 + 1,976 H_A + (1 + 3,905 H_A^2)^{1/2} \right] - 4,258 H_A$$

$$\text{Raie B : } \nu = 710,2 \left[ -1 + 1,976 H_B + (1 + 3,905 H_B^2)^{1/2} \right] - 4,258 H_B$$

Pour une fréquence expérimentale  $\nu$  donnée, la position des champs pour chaque raie peut être déterminée.

L'écart entre les raies est indépendant de la fréquence  $\nu$  et vaut :

$$H_B - H_A = 510 \text{ G}$$

cependant dans la plupart des cas, les raies peuvent être aisément localisées en utilisant les relations approximatives :

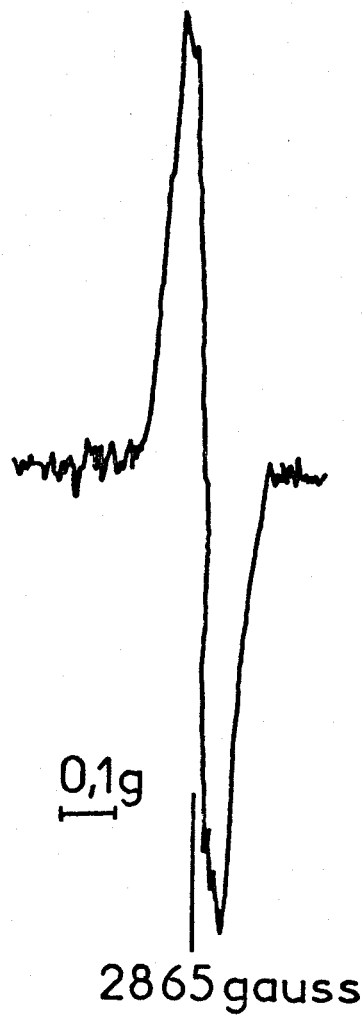
$$H_A \approx 0,3568 \nu - 275$$

$$H_B \approx 0,3568 \nu + 235$$

avec  $H_A, H_B$  en G et  $\nu$  en MHz

Ainsi pour nos conditions expérimentales, le réglage d'accord cavité résonnante-klystron nous donne une fréquence de travail de 8,78 GHz pour laquelle les deux raies d'hydrogène, de même intensité (fig. 28a) se trouvent localisées respectivement à 2865 gauss et 3375 gauss alors que la formule ci-dessus nous donnerait 2858 gauss et 3367 gauss. Nous avons sélectionné pour les études cinétiques la raie d'hydrogène obtenue pour les champs les plus bas - le spectre





$$p = 4 \cdot 10^{-2} \text{ torr} - \nu = 8,78 \text{ GHz}$$

$$P = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mW} - H_m = 0,1 \text{ gauss}$$

Fig. 28b : Spectre R.P.E. de l'atome H observé dans une flamme méthanol-air en absence de saturation.

correspondant est représenté sur la figure (28b). Les transitions sont du type dipolaire magnétique.

### 3°/ Cas de l'atome d'oxygène

L'état fondamental est  $^3P_2$ , avec les états  $^3P_1$  et  $^3P_0$  de populations également appréciables à température ambiante.

Le spin nucléaire étant nul, le spectre se compose de quatre raies principales (figure 29) provenant des transitions entre niveaux M de l'état fondamental  $^3P_2$  suivantes :

$$\begin{aligned} M_J &= 1 \rightarrow 2 \\ &0 \rightarrow 1 \\ &-1 \rightarrow 0 \quad \text{et} \quad -2 \rightarrow -1 \end{aligned}$$

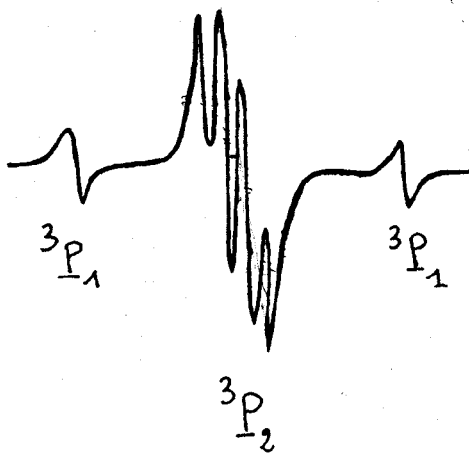


Fig. 29 : Spectre R.P.E. de l'oxygène atomique que l'on peut observer par exemple dans une décharge micro-onde dans l'air sous très faible pression (0,5 torr).

Ces 4 raies sont centrées à :  $H = 0,476 \text{ v}$  (avec  $g_J = 1,5009$ ).

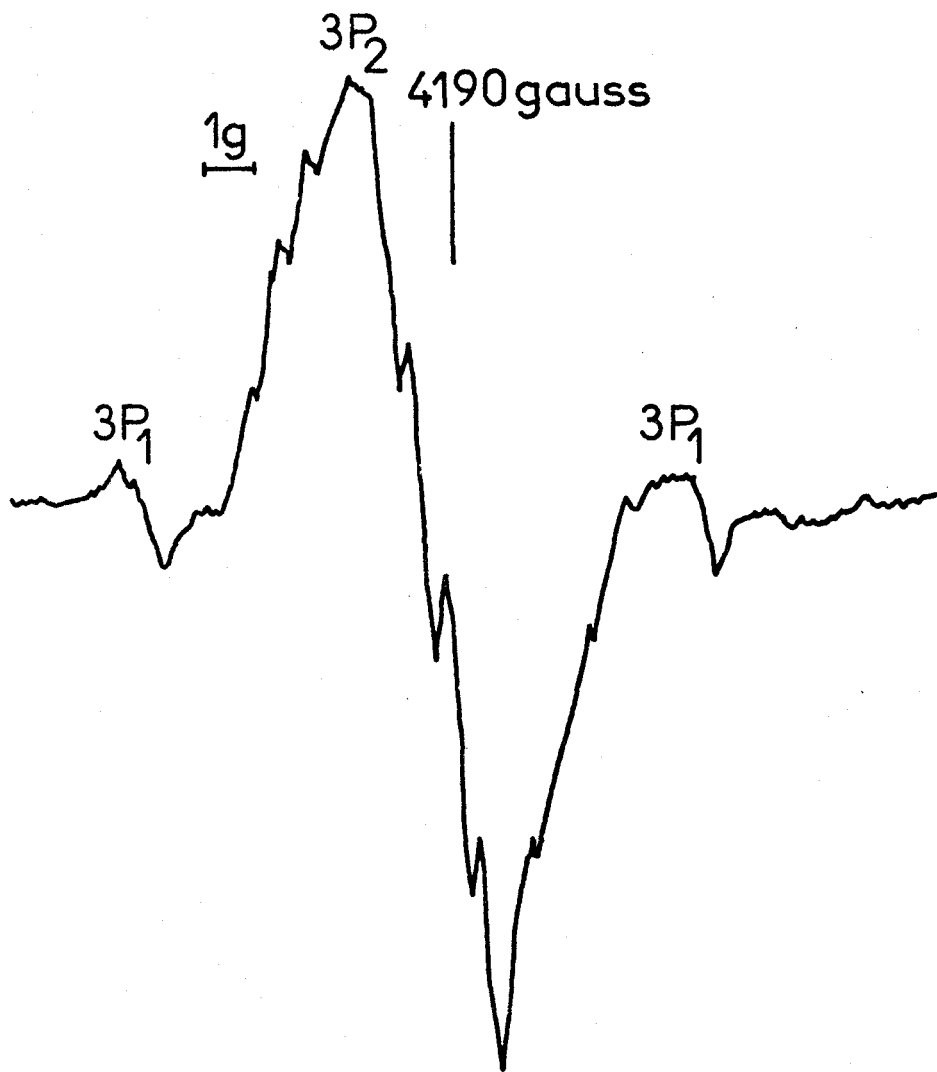
Il y a un éclatement de 0,6 gauss, dû à un faible effet Zeeman de second ordre.

Il y a aussi deux raies latérales, d'intensité plus faible, de transitions entre niveaux M dans le premier état excité  $^3P_1$  :

$$M_J = 0 \rightarrow 1 \text{ (en dessous) et } -1 \rightarrow 0 \text{ (au-dessus)}$$

situés à 5,4 gauss de part et d'autre du champ central.

L'état  $^3P_0$  ne donne pas de phénomène d'absorption car  $J = 0$ . Le spectre représenté sur la figure (30), centré à 4190 gauss (théoriquement 4179 gauss) a été obtenu sous une pression de  $4 \cdot 10^{-2}$  torr dans la sonde à partir d'une flamme stoechiométrique ( $\phi = 1,08$ ) Méthanol-Air stabilisée à  $P = 80$  torrs.



$p = 4 \cdot 10^{-2}$  torr -  $\nu = 8,78$  GHz  
 $P = 2$  mW -  $H_m = 12,5$  gauss

Fig. 30 : Spectre R.P.E. de l'atome O observé dans une flamme méthanol-air en absence de saturation.

Les transitions sont du type dipolaire magnétique.

#### 4°/ Cas de la molécule d'oxygène

La molécule d'oxygène est considérée comme un radical libre à cause de ses deux spins électroniques non appariés.

Dû au couplage entre le spin électronique et le moment angulaire moléculaire de rotation, son spectre R.P.E. est excessivement riche et complexe (fig. 31a).

Les raies sont identifiées par le nombre quantique de rotation  $K$  et le moment angulaire total  $J$  qui, dans ce cas, donne pour les valeurs de  $K$  :

$$K = \pm 1$$

(étant donné que le spin électronique  $S = 1$ )

Tous les états  $K$  et  $J$  sont mélangés, bien que le couplage principal se fasse entre les 3 valeurs de  $J$  d'une valeur donnée de  $K$ . Les transitions observées intéressantes sont du type :

$\Delta M_J = 1$ , avec quelques transitions du type  $\Delta M_J = 0$  détectables à plus faible intensité.

Les transitions sont du type dipolaire magnétique.

Le tableau suivant donne une liste des raies de plus forte intensité généralement utilisées (<sup>1</sup>).

Raies :	$J, M_J \rightarrow J', M'_J$	H (à 9477 MHz) (gauss)	$\frac{d\nu}{dH}$ (MHz/gauss)	H (à 8780 MHz) (gauss) calculés
C	1, -1 $\rightarrow$ 1, 0	5584	1,96	5228
E	2, 1 $\rightarrow$ 2, 2	6088	1,74	5687
F	2, 0 $\rightarrow$ 2, 1	6710	1,42	6219
G	6, -2 $\rightarrow$ 4, -1	6509	1,74	6108
K	2, -1 $\rightarrow$ 2, 0	7254	1,33	6730
J	4, -1 $\rightarrow$ 4, 0	8575	1,68	8160

Les lettres C, E, F, ... n'ont qu'un intérêt pratique pour repérer les raies. Etant donné que les niveaux d'énergie sont tous dans une région Zeeman non linéaire, la localisation des raies dépend de la fréquence  $\nu$  (et de  $\frac{d\nu}{dH}$ ) par la relation empirique :

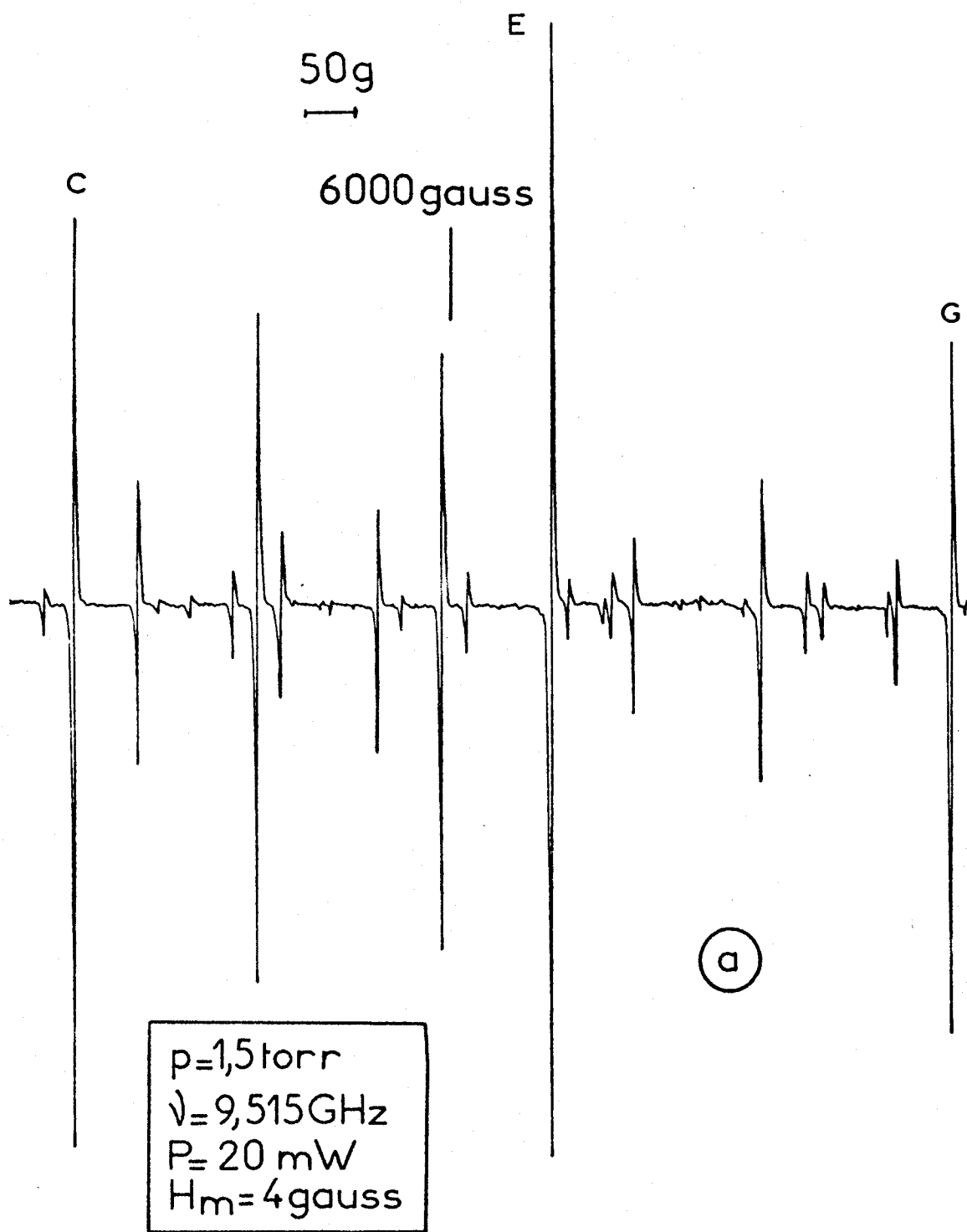


Fig. 31a : Spectre R.P.E. de l'oxygène moléculaire  $O_2$  dans l'air.

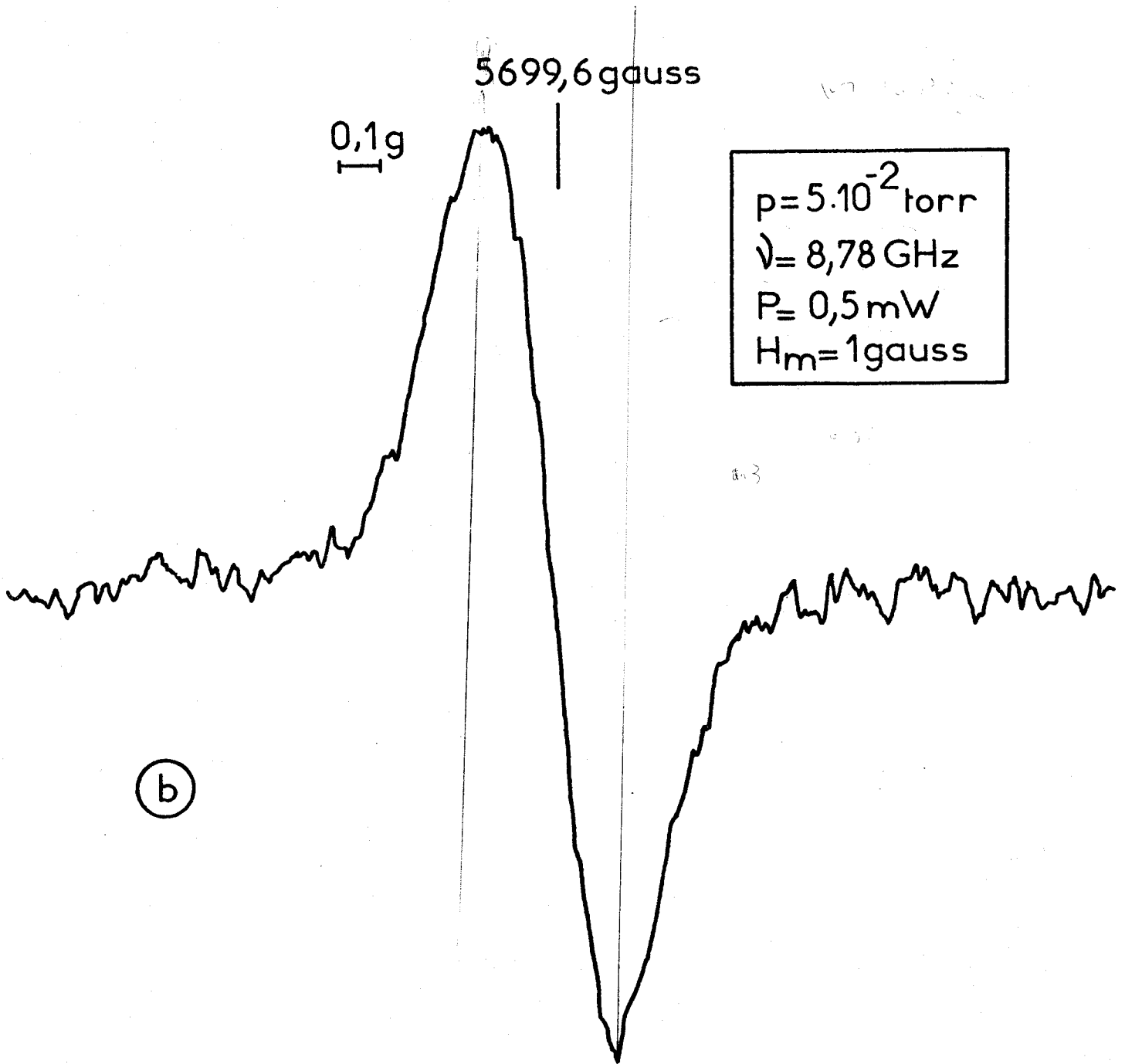


Fig. 31b : Raie E du spectre R.P.E. de l'oxygène  $O_2$  dans une flamme méthanol-air en absence de saturation.

$$H(\nu) = H(9477) + \frac{\nu - 9477}{\frac{d\nu}{dH}}$$

(avec la référence  $\nu = 9477$  MHz).

Nous utilisons pour notre étude la raie E de l'oxygène moléculaire centrée à 5699,6 gauss (figure 31b).

5°/ Cas du radical hydroxyl OH

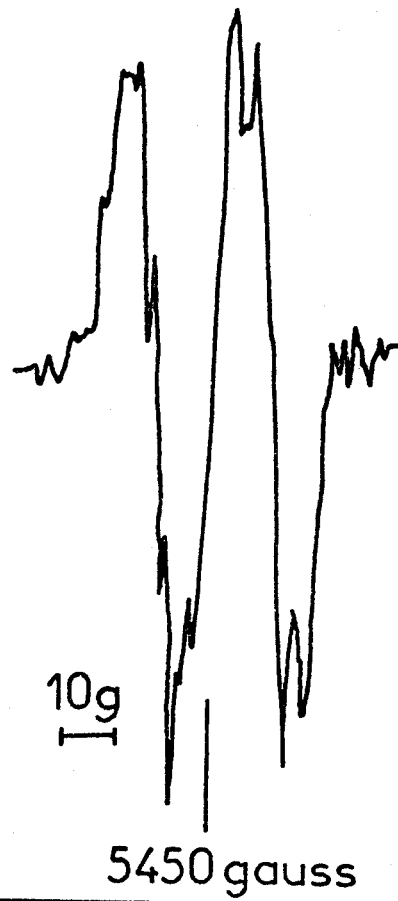
Le radical hydroxyl OH a un état fondamental inversé de sorte que le niveau  $J = \frac{3}{2}$  le plus bas de l'état électronique  $^2\Pi_{3/2}$  se trouve au-dessous du niveau le plus bas de l'état électronique  $^2\Pi_{1/2}$ .

Les raies correspondent à des transitions dipolaires électriques entre les doublets  $\Lambda$  de signes opposés, la contribution dipolaire magnétique étant négligeable. Les raies principales observées dans la bande de fréquence X sont rassemblées dans le tableau suivant (1).

Raies	$M_J, M_I \rightarrow M_J + 1, M_I$	Type du doublet $\Lambda$
A	$\left\{ \begin{array}{l} 1/2, 1/2 \rightarrow 3/2, 1/2 \\ -1/2, 1/2 \rightarrow 1/2, 1/2 \\ -3/2, 1/2 \rightarrow -1/2, 1/2 \end{array} \right.$	- $\rightarrow$ +
B	$\left\{ \begin{array}{l} 1/2, -1/2 \rightarrow 3/2, -1/2 \\ -1/2, -1/2 \rightarrow 1/2, -1/2 \\ -3/2, -1/2 \rightarrow -1/2, -1/2 \end{array} \right.$	
C	$1/2, 1/2 \rightarrow 3/2, 1/2$	
D	$1/2, -1/2 \rightarrow 3/2, -1/2$	
E	$-1/2, 1/2 \rightarrow 1/2, 1/2$	+ $\rightarrow$ -
F	$-1/2, -1/2 \rightarrow 1/2, -1/2$	
G	$-3/2, 1/2 \rightarrow 1/2, 1/2$	
H	$-3/2, -1/2 \rightarrow -1/2, -1/2$	

champ croissant

Celles-ci sont constituées par les 2 triplets A et B du type -  $\rightarrow$  + de l'état rotationnel  $J = \frac{3}{2}$  et la partie correspondante du type +  $\rightarrow$  - à champs plus élevés, la raie C étant alors la raie principale observée pour le champ le



$p = 4 \cdot 10^{-2}$  torr -  $\nu = 8,78$  GHz  
 $P = 10^{-2}$  mW -  $H_m = 40$  gauss

Fig. 32 : Spectre du radical OH observé dans une flamme méthanol-air en absence de saturation.



plus bas.

Les raies A et B ne sont pas totalement résolues à pression ordinaire tandis que C est une raie simple et ainsi souvent utilisée pour des mesures d'intensité (cependant notre appareillage ne permet pas l'utilisation de la raie C qui se situe quand même à un champ trop élevé).

Les triplets A et B (figure 32) s'étendent sur environ 20 gauss et sont centrés approximativement à :

$$H \approx (\nu - 1666)/1,309 \quad \text{c'est-à-dire théoriquement à } H = \underline{5434 \text{ gauss}} \\ \text{pour } \nu = \underline{8780 \text{ MHz}}$$

tandis que la position estimée de la raie C se situerait à  $H = 7932 \text{ gauss}$

$$H \approx (\nu + 1603)/1,309$$

Les cinq autres raies du même type que C se situent derrière C et sont distantes de 15 à 20 G l'une de l'autre (voir tableau).

#### 6°/ Cas de la molécule d'oxyde d'azote

Le spectre de R.P.E. de l'oxyde d'azote consiste en neuf raies de type  $\begin{matrix} \Delta M_J = 1 \\ \Delta M_I = 0 \end{matrix}$  (fig. 33) et s'explique de la façon suivante : dans un champ magnétique, le niveau fondamental  $^2\pi$  de la molécule NO se scinde en 2 sous-niveaux :

- le sous-niveau inférieur diamagnétique  $^2\pi_{1/2}$
- et - le sous-niveau supérieur paramagnétique  $^2\pi_{3/2}$

Dans le cas de la molécule NO, il se produit une interaction puissante entre le moment de l'électron à spin non couplé et le mouvement de rotation de la molécule et, par suite, le sous-niveau  $^2\pi_{3/2}$  est scindé à son tour en 4 sous-niveaux qui sont eux aussi scindés aux dépens de l'interaction hyperfine avec les noyaux N. Les 2 transitions dipolaires magnétique et électrique sont possibles. Dans la pratique, les raies dipolaires électriques sont beaucoup plus intenses que les autres (jusqu'à un facteur 400 pour NO) de sorte que ces dernières peuvent être négligées.

Ces 9 raies ne sont pas résolues à des pressions de quelques torrs (fig. 33a) bien qu'un couplage ( $\nu$  1 gauss) ait été observé à faible pression. Le spectre composé de 3 groupes de 3 raies est centré sur un champ de l'ordre de :

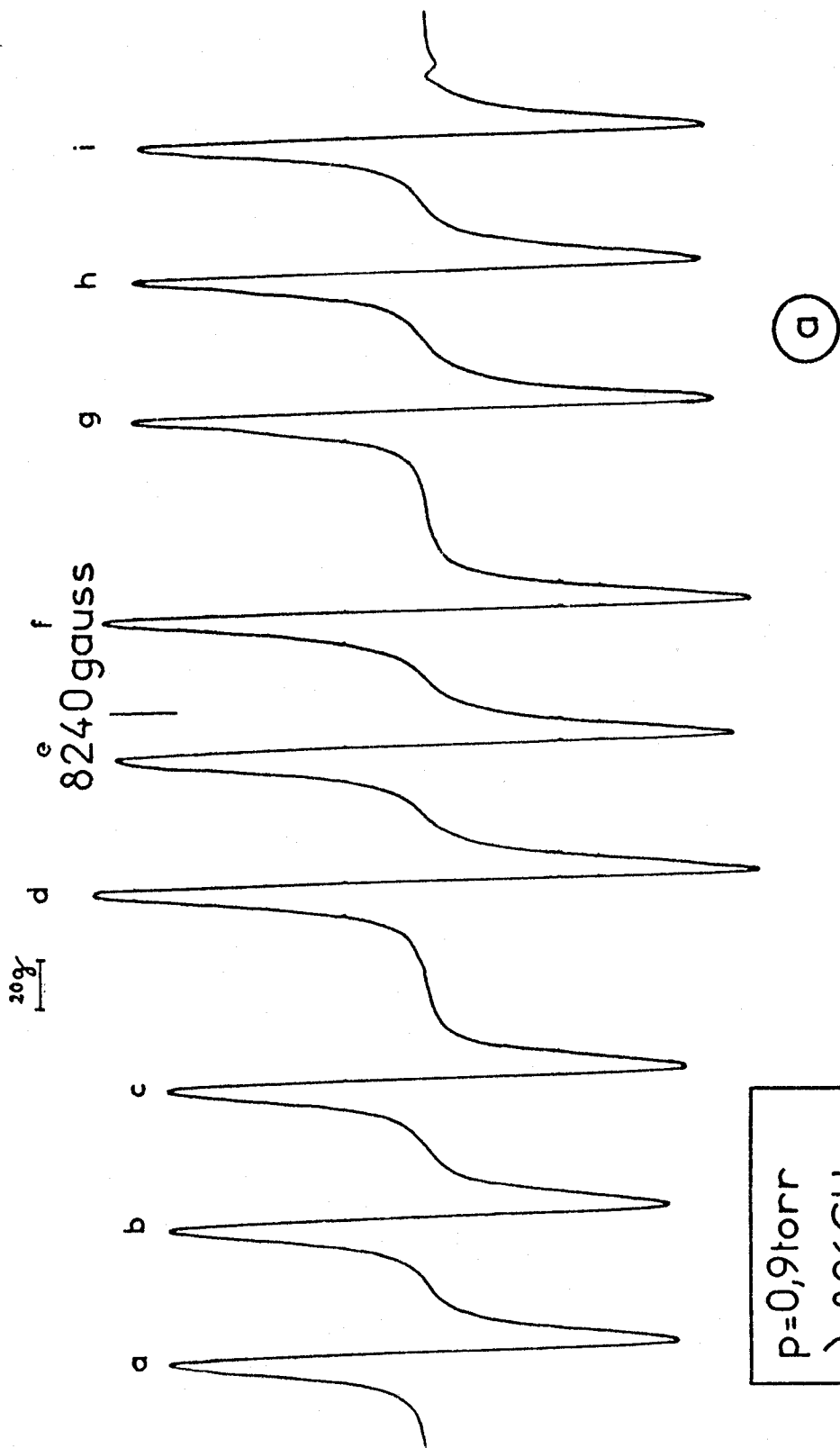


Fig. 33a : Spectre R.P.E. de l'oxyde d'azote NO.

BUS  
LILLE

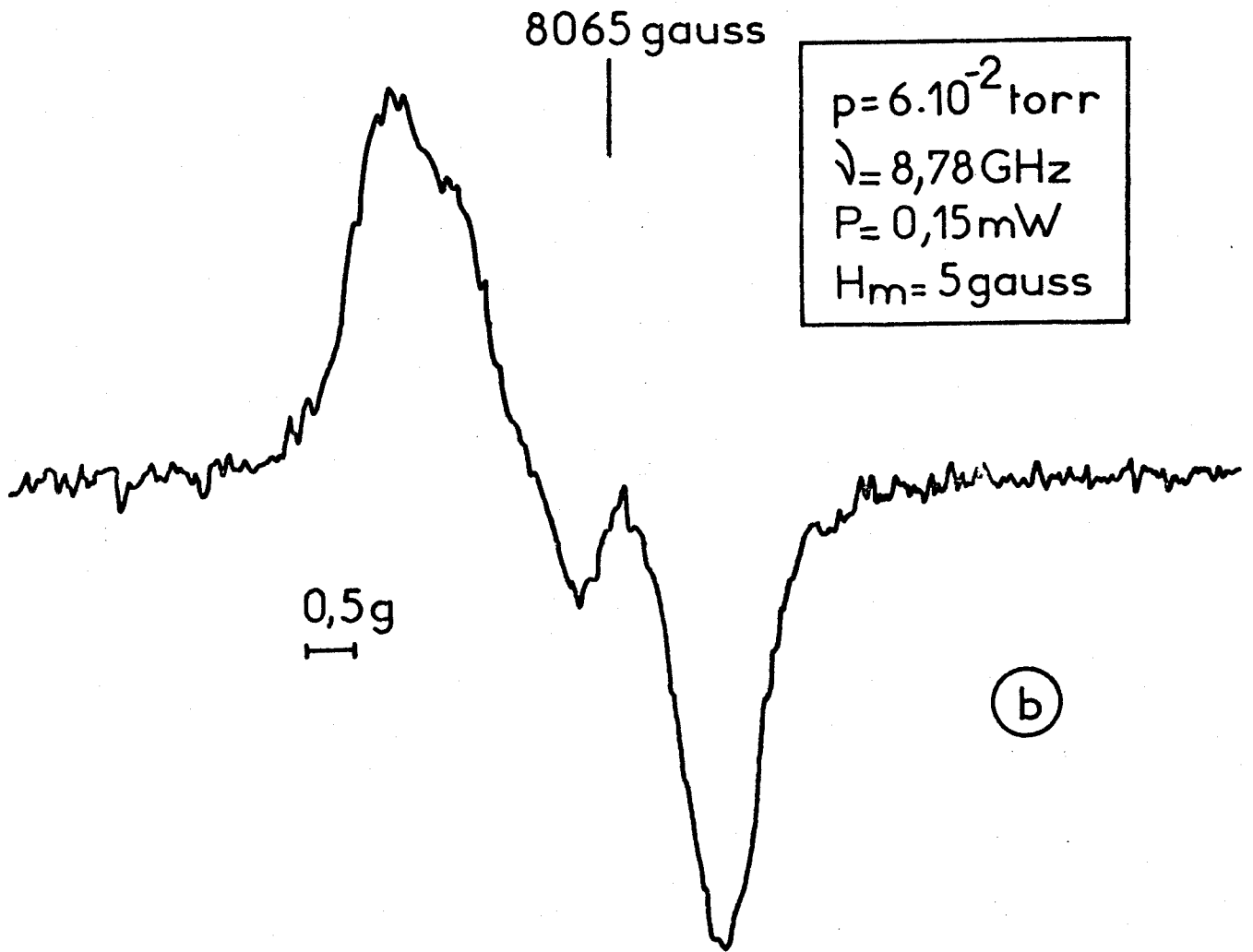


Fig. 33b : Raie D du spectre R.P.E. de l'oxyde NO dans un mélange 9 N<sub>2</sub>/1 NO.

$H \approx 0,9193$ . v ce qui nous donne, pour une fréquence de résonance de 8780 MHz, un champ magnétique central de 8071 gauss.

Nous utilisons la raie D pour notre étude (figure 33b).

### III - CHOIX DES CONDITIONS SPECTROSCOPIQUES

Toute analyse spectroscopique, et en particulier une étude quantitative, nécessite le choix de paramètres opératoires. Ainsi la puissance de la radiation micro-onde et l'amplitude de modulation du signal jouent un rôle particulièrement important dans la détection par résonance paramagnétique électronique.

#### 1°/ Choix de la puissance micro-onde P

Envisageons le phénomène d'absorption de la puissance de la radiation micro-onde créant la transition entre deux niveaux Zeeman de populations  $N_1$  et  $N_2$ . Dans le cas d'équilibre de Boltzmann, puisque  $N_1 = N_2 \exp\left(\frac{g\beta H}{kT}\right)$ , a lieu le passage des spins au niveau supérieur et le dépeuplement du niveau inférieur et on observe une absorption totale de la puissance de radiation. Cependant, lorsqu'on atteint un processus stationnaire où  $N_2$  devient égal à  $N_1$ , il ne se passe aucun changement dans le niveau de puissance : c'est le phénomène de saturation qui se produit lorsque la puissance micro-onde est trop grande. Nous avons tracé, dans nos conditions opératoires, et pour chaque espèce paramagnétique, les courbes de saturation (figures 34 - 35 - 36). Ainsi on observe que lorsque la puissance micro-onde (exprimée en milliwatt) augmente, l'amplitude du signal  $h$  croît d'abord linéairement (on est alors dans de bonnes conditions d'étude) jusqu'à atteindre un maximum et diminue finalement pour des puissances plus élevées. C'est ce dernier phénomène, appelé saturation, qui crée un élargissement et une distorsion de la raie R.P.E.. On remarque d'autre part que lorsqu'on travaille à pression plus élevée, la saturation se produit à puissance plus grande. On notera également dans le cas de  $O_2$  et de  $NO$  qui servent comme substance de calibrage un élargissement du spectre avec la pression se traduisant par une non proportionnalité de l'aire  $A$  du signal en fonction de sa hauteur  $h$  (figure 37) à l'inverse des autres espèces étudiées. Les valeurs des puissances micro-ondes de travail utilisées sont indiquées pour chaque espèce sur les figures correspondantes.

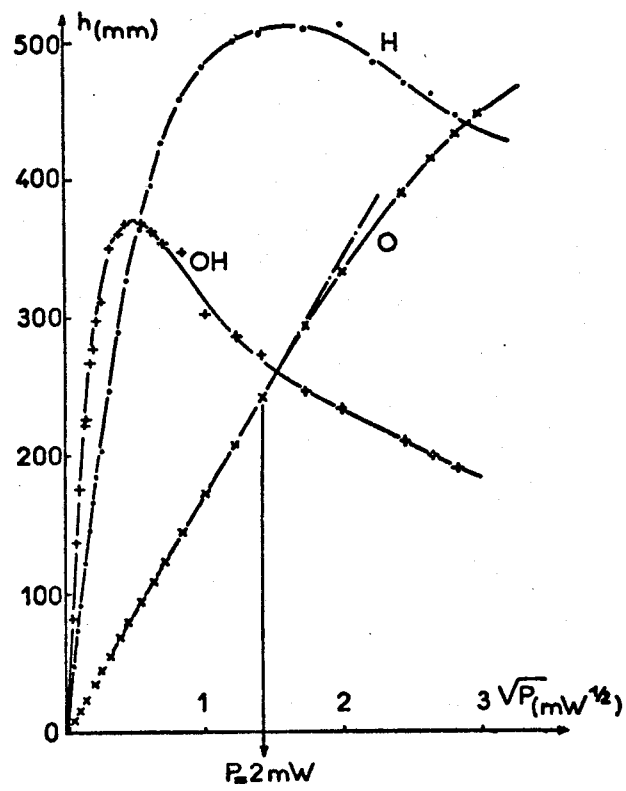


Fig 34a

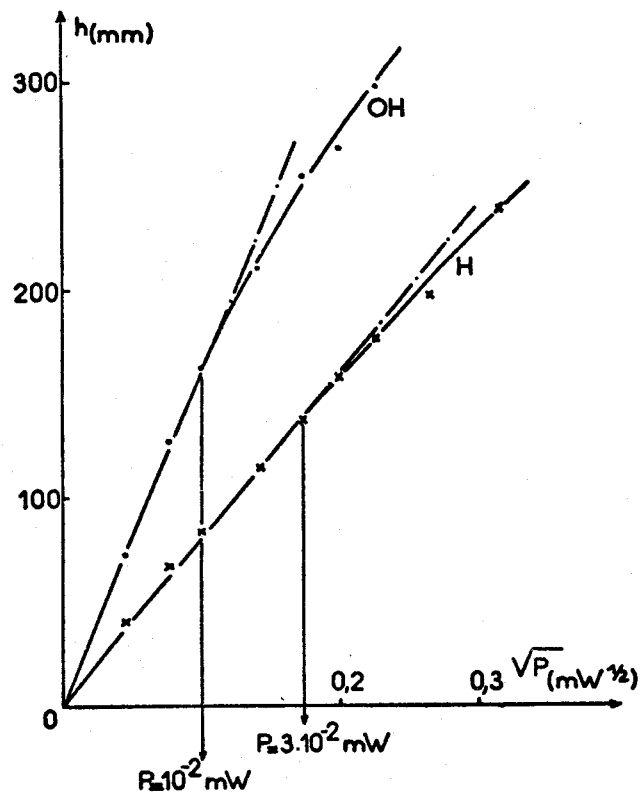


Fig 34b

Courbes de saturation des atomes H et O et du radical OH dans une flamme méthanol-air  $p = 5 \cdot 10^{-2}$  Torr.



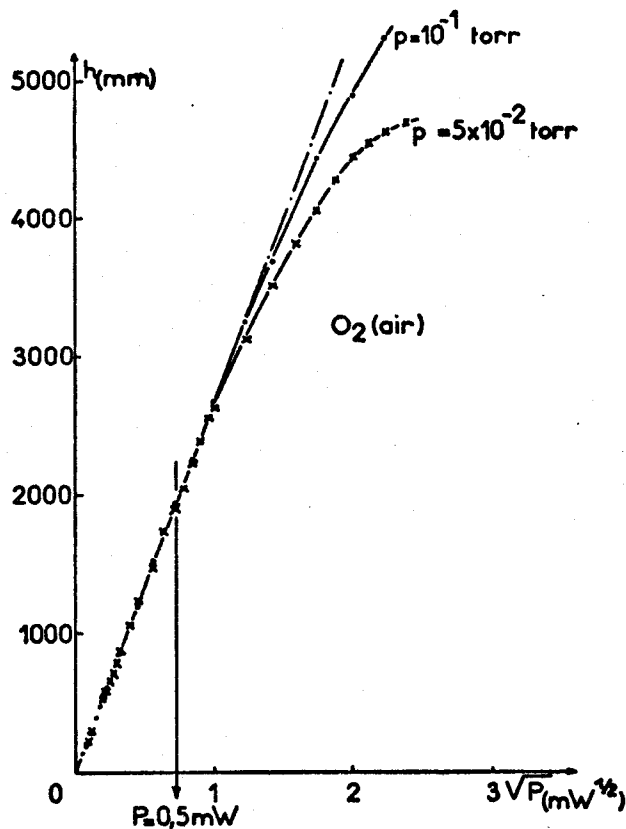


Fig 35 : Courbes de saturation de l'oxygène moléculaire (raie E) de l'air. Influence de la pression.

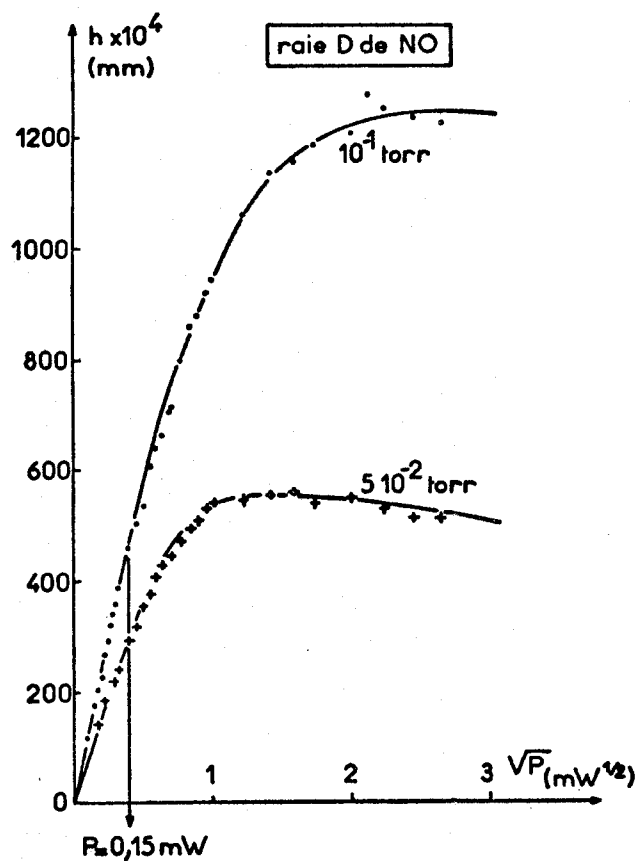


Fig 36 : Courbes de saturation de l'oxyde d'azote (raie D) dans un mélange 9 N<sub>2</sub> - 1 NO. Influence de la pression.





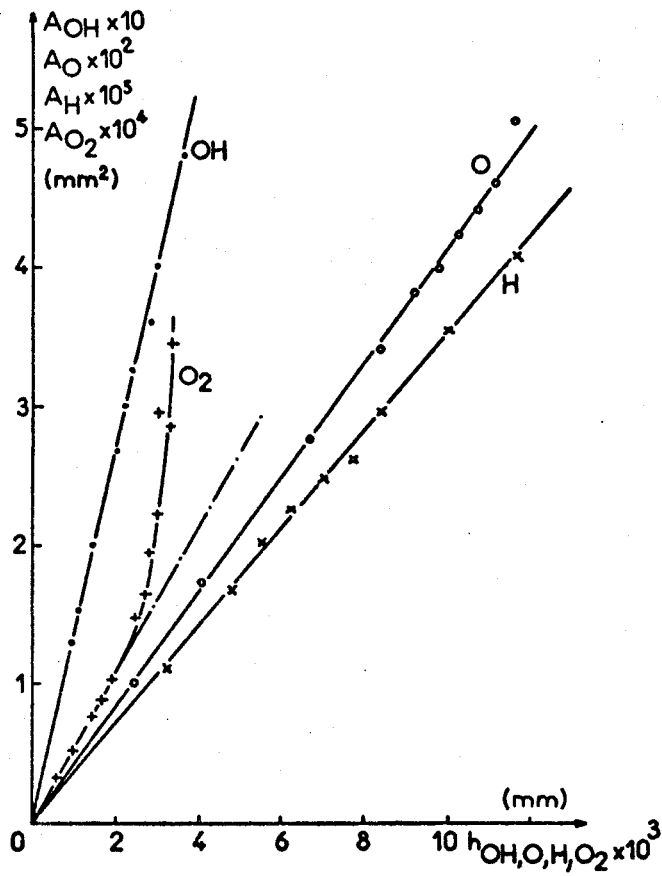


Fig 37 : Evolution de l'aire sous la courbe d'absorption en fonction de la hauteur du spectre R.P.E. pour les espèces H, O, OH et O<sub>2</sub>.

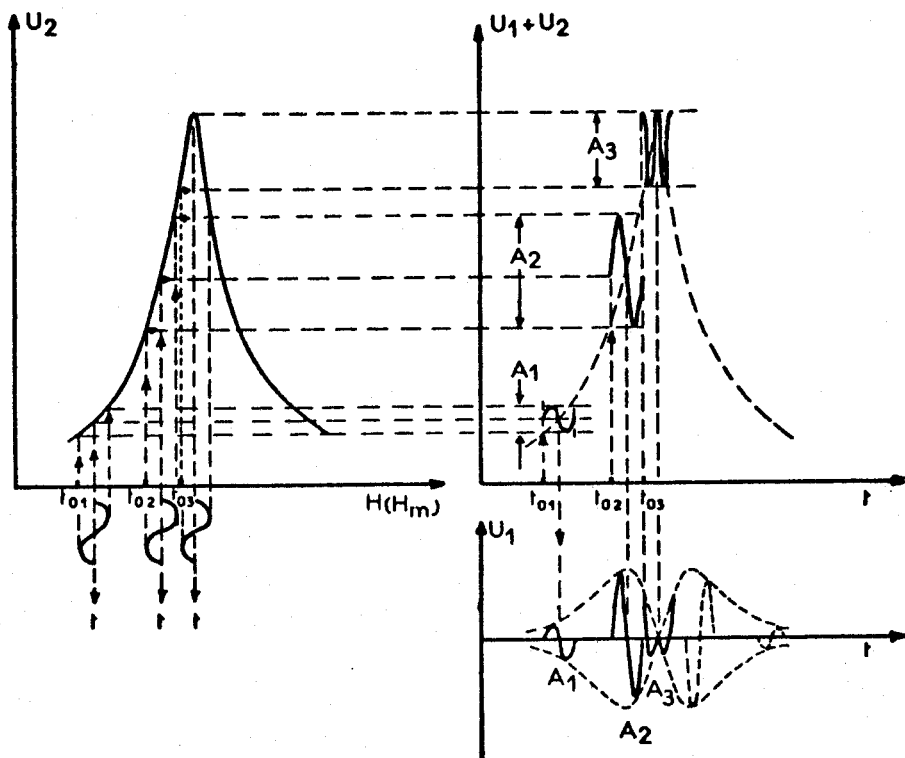


Fig 38 : Principe de l'obtention d'un spectre R.P.E. par modulation du champ magnétique.



2°/ Choix de l'amplitude de modulation  $H_m$

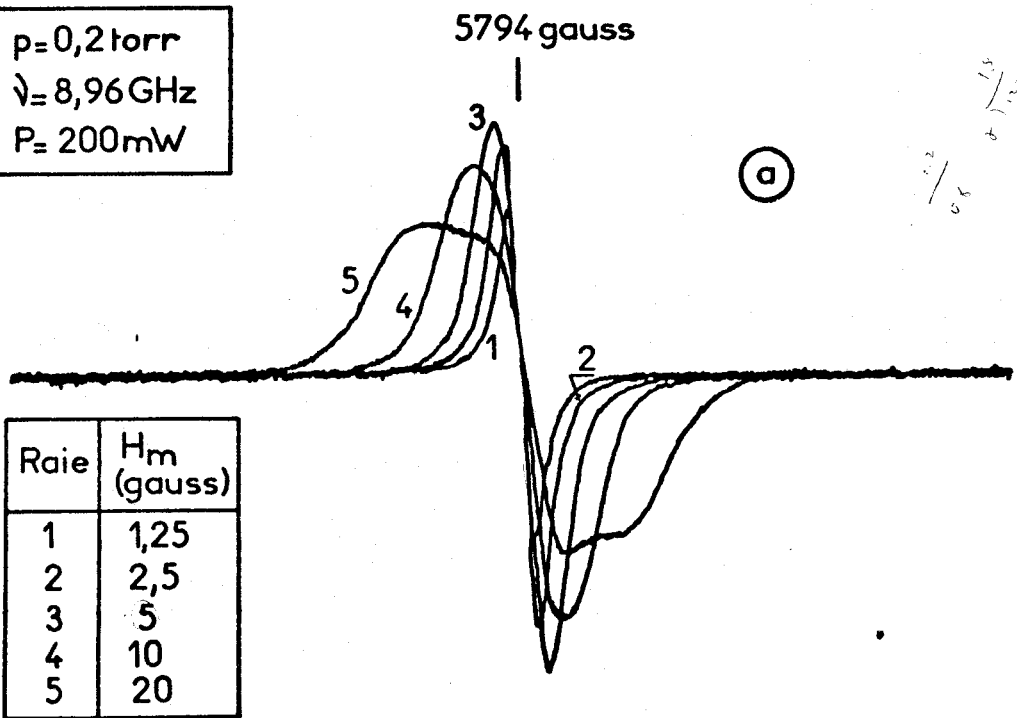
L'enregistrement du signal R.P.E. se fait en utilisant, au lieu de la méthode directe de mesure du signal, la méthode de la modulation du champ magnétique qui permet une augmentation du rapport signal/bruit. Elle consiste en la superposition d'un petit signal modulateur d'amplitude  $H_m$  à un champ magnétique  $H$  qui varie lentement et qui parcourt le domaine de la courbe de résonance (figure 38). A la sortie du détecteur apparaît un signal, à la fréquence du signal modulateur (100 KHz), ayant une amplitude qui varie proportionnellement à la pente de la courbe de résonance. Vu que la phase de ce signal diffère de  $180^\circ$  avant et après le sommet de la courbe de résonance, à la suite d'une démodulation de phase, on obtient la dérivée de la courbe d'absorption. Lorsqu'on augmente l'amplitude du champ modulateur  $H_m$ , on remarque une augmentation du signal (figure 39a) jusqu'à une limite, mais parallèlement à cette augmentation augmentent aussi les distorsions de la courbe d'absorption. Il s'agit donc de se placer dans des conditions d'étude pour lesquelles l'amplitude du signal R.P.E. croît linéairement avec l'amplitude de modulation tant que  $H_m \ll \Delta H_{pp}$  ( $\Delta H_{pp}$  étant la largeur pic à pic de la raie R.P.E.). En pratique on utilise une amplitude de modulation  $H_m$  de l'ordre de  $\frac{1}{5} \Delta H_{pp}$ . Cependant, l'amplitude de la raie étant maximale lorsque  $H_m \approx 3\Delta H_{pp}$  on préfère choisir ce type de modulation pour la détection et la mesure quantitative, étant donné que l'aire du signal est proportionnelle à l'amplitude de modulation comme on peut le constater dans le cas de l'oxygène (figure 39b).

3°/ Tableau récapitulatif des conditions d'étude spectroscopique

Les conditions expérimentales finalement adoptées dans notre étude sont résumées dans le tableau suivant :

Conditions spectroscopiques	:	:	:	:	:	:
$\nu = 8,78$ GHz	:	0	:	H	:	O <sub>2</sub> : (raie E) : OH : NO (raie D)
H (gauss)	:	4190	:	2865	:	5699,6 : 5450 : 8065
$\Delta H$ (gauss) balayage	:	40	:	4	:	4 : 400 : 20
$H_m$ (gauss) amplitude de modulation	:	12,5	:	0,1	:	1 : 40 : 5
P (mW)	:	2	:	0,03	:	0,5 : 0,01 : 0,15
$\Delta t$ (mm) balayage	:	4	:	4	:	4 : 4 : 4

$p = 0,2 \text{ torr}$   
 $\nu = 8,96 \text{ GHz}$   
 $P = 200 \text{ mW}$



Raie	$H_m$ (gauss)
1	1,25
2	2,5
3	5
4	10
5	20

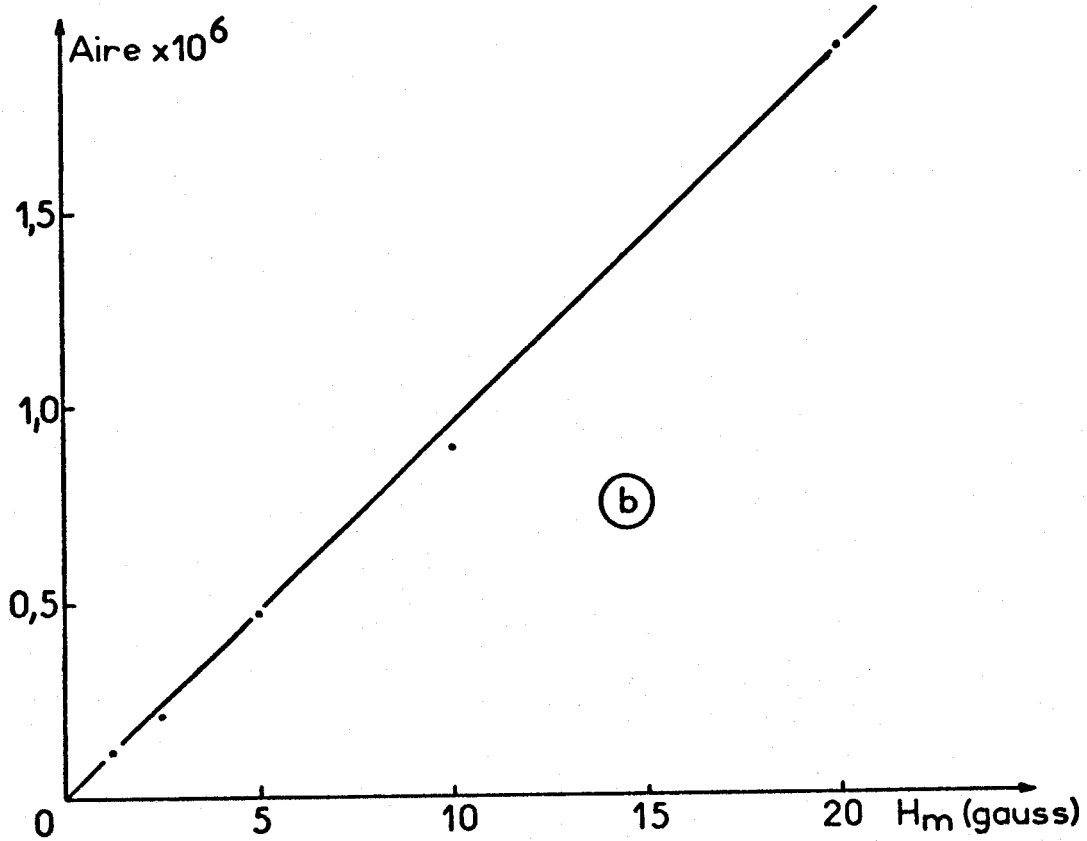


Fig 39 : Influence de l'amplitude de modulation du champ magnétique  
 a) sur la forme du signal R.P.E.  
 b) sur l'aire sous la courbe d'absorption dans le cas de la raie E de l'oxygène de l'air.

BUS  
LILLE

IV - TRAITEMENT DES SPECTRES R.P.E. : MESURE DES CONCENTRATIONS  
EN ESPECES PARAMAGNETIQUES

1°/ Expression de la concentration de spins

La puissance absorbée par l'échantillon paramagnétique est proportionnelle à  $\chi''$ , partie imaginaire de la susceptibilité magnétique (2).

Ainsi :

$$\chi''_{ij} = \frac{N}{Z} \frac{h\nu}{kT} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \frac{|\mu_{ij}|^2}{g_i \beta} g(H - H_0)$$

$N$ , désigne le nombre de centres paramagnétiques par unité de volume

$\nu$ , la fréquence du champ hyperfréquent qui induit la transition

$E_i$ , l'énergie du niveau  $i$  de dégénérescence  $g_i$

$Z$ , la fonction de partition pour un atome, une molécule ou un radical

$|\mu_{ij}|^2$ , le carré du module de l'élément de matrice de transition entre les niveaux  $i$  et  $j$  dans la direction du champ hyperfréquent

$g(H - H_0)$ , un facteur de forme de raie normalisée.

Nous obtenons une expression proportionnelle à la puissance absorbée sur une raie en intégrant  $\chi''$  sur toute la largeur de la raie :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \chi'' dH = N \frac{h\nu}{kT\beta} \frac{|\mu_{ij}|^2 \exp(-E_i/kT)}{g_i Z} \int_{-\infty}^{+\infty} g(H - H_0) dH$$

la fonction de forme de la raie étant normalisée par

$$\int g(H - H_0) dH = 1$$

il vient :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \chi'' dH = N \frac{h\nu}{kT\beta} \frac{|\mu_{ij}|^2 \exp(-E_i/kT)}{g_i Z}$$

L'intégrale :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \chi'' dH \text{ est appelée "Intensité Intégrée"}$$

Si la raie d'absorption provient de transitions multiples incomplètement résolues, l'expression précédente doit être sommée sur toutes les composantes de la raie.

Nous déduisons l'expression suivante du nombre  $N$  de centres paramagnétiques par unité de volume :

$$N = \frac{kT\beta}{h\nu} \sum_i \left[ \frac{g_i}{|\mu_{ij}|^2 \exp(-E_i/kT)} \right] \int_{-\infty}^{+\infty} \chi'' dH$$

C'est-à-dire :

$$N = \frac{2kT}{h\nu\beta} Q \int_{-\infty}^{+\infty} \chi'' dH$$

en posant :

$$Q = \frac{z\beta^2}{2} \sum_i \frac{g_i}{|\mu_{ij}|^2 \exp(-E_i/kT)}$$

Dans le cas des espèces atomiques, l'élément  $\mu_{ij}^2$  de la matrice de transition est donné par :

$$\mu_{ij}^2 = \frac{1}{2} g_J^2 \beta^2 (J - M_J)(J + M_J + 1)$$

dans le cas où I et J sont entièrement couplés avec le champ magnétique extérieur -  $M_J$  étant la valeur du niveau le plus bas dans la transition  $\Delta M_J = 1$ ,  $\Delta M_I = 0$ .

Ainsi pour des espèces atomiques, le facteur Q est donné par l'expression suivante :

$$Q = \frac{z}{g_J \sum_{J, M_J} (J - M_J)(J + M_J + 1) \exp(-E_{J, M_J}/kT)}$$

Dans le cas des espèces radicalaires, le facteur Q contient une expression plus générale :

$$Q = \frac{z\beta^2}{2} \sum_i \frac{g_i}{|\mu_{ij}|^2 \exp(-E_i/kT)}$$

donnée dans les tables (1).

Q, faisant intervenir différents paramètres associés à la nature du gaz et à la transition considérée, est appelée facteur de calibrage de l'espèce considérée.

## 2°/ Facteurs de calibrage des différentes espèces

Les mesures des concentrations absolues doivent être faites en utilisant une substance de référence permettant de calibrer. En phase gazeuse, on utilise l'oxygène moléculaire à pression et température connues comme référence des espèces instables subissant des transitions dipolaires magnétiques et l'oxyde d'azote NO dans le cas des espèces subissant des transitions dipolaires électriques.

Ainsi pour une substance  $i$  de concentration en espèces paramagnétiques  $N_i$  inconnue et pour laquelle la référence est quelconque; nous obtenons :

$$\frac{N_i}{N_{\text{réf}}} = \frac{Q_i}{Q_{\text{réf}}} \times \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \chi''_i dH}{\int_{-\infty}^{+\infty} \chi''_{\text{réf}} dH}$$

où  $N_i$  = concentration en centres paramagnétiques de l'espèce  $i$

$N_{\text{réf}}$  = concentration en centres paramagnétiques de l'espèce prise comme référence

$Q$  = facteur de calibrage de l'espèce considérée

$\chi''$  = partie imaginaire de la susceptibilité magnétique de l'espèce considérée

Or nous avons vu que le spectromètre ne mesure pas  $\chi''$  directement, mais on observe un signal qui est proportionnel à la dérivée de la courbe d'absorption (figures 40a et 40b).

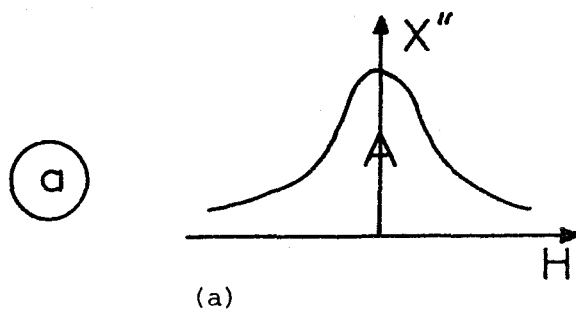
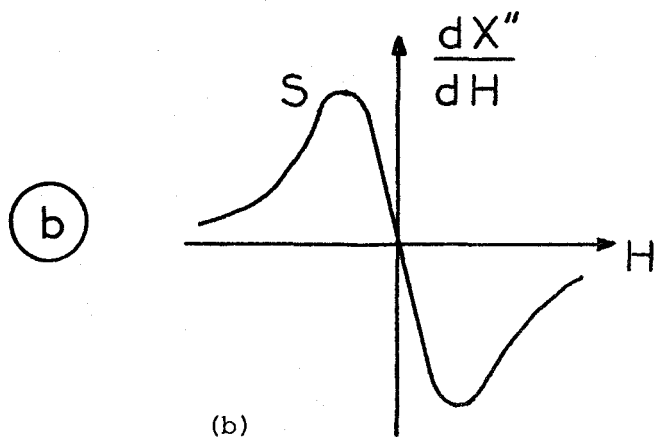


fig. 40a

Courbe d'absorption  
de surface A



Dérivée première de la  
courbe d'absorption

fig. 40b



Par conséquent, 
$$\int_{-\infty}^{+\infty} \chi'' dH \approx \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} S dH \right] dH = A.$$

Cette aire A est fonction de différents paramètres du spectromètre, en particulier :

- de l'amplitude de modulation  $H_m$  : l'aire sous la courbe d'absorption étant proportionnelle à  $H_m$
- de la puissance micro-onde utilisée P : l'aire sous la courbe d'absorption étant proportionnelle à  $(P)^{1/2}$ , en absence de saturation
- du niveau de sortie du signal NS : l'aire sous la courbe d'absorption étant proportionnelle à NS
- du champ magnétique balayé  $\Delta H$  : l'aire sous la courbe d'absorption étant inversement proportionnelle à  $(\Delta H)^2$ .

Afin de normaliser les résultats, nous aurons :

$$\frac{N_i}{N_{\text{réf}}} = \frac{Q_i}{Q_{\text{réf}}} \times \frac{A_i}{A_{\text{réf}}} \times \frac{(H_m)_{\text{réf}}}{(H_m)_i} \times \left( \frac{P_{\text{réf}}}{P_i} \right)^{1/2} \times \frac{(NS)_{\text{réf}}}{(NS)_i} \times \left( \frac{(\Delta H)_i}{(\Delta H)_{\text{réf}}} \right)^2$$

ou encore en fraction molaire, si p représente la pression de mesure, puisque

$$N_i = \frac{P_i}{RT} X_i.$$

$$X_i = X_{\text{réf}} \times \frac{P_{\text{réf}}}{P_i} \times \frac{Q_i}{Q_{\text{réf}}} \times \frac{A_i}{A_{\text{réf}}} \times \frac{(H_m)_{\text{réf}}}{(H_m)_i} \times \left( \frac{P_{\text{réf}}}{P_i} \right)^{1/2} \times \frac{(NS)_{\text{réf}}}{(NS)_i} \times \left( \frac{(\Delta H)_i}{(\Delta H)_{\text{réf}}} \right)^2$$

Les facteurs de calibrage Q sont donnés dans les tables <sup>(1)</sup> et pour chacune des raies (cf tableau).

Pour l'oxygène moléculaire (la raie E est utilisée pour le calibrage), l'oxygène atomique, l'hydrogène atomique et l'oxyde d'azote (la raie D est utilisée) le facteur Q est directement tiré des tables.

Par contre, lorsqu'on envisage le spectre de OH, chacune des deux raies A et B possédant un facteur Q, il faut calculer le facteur de calibrage  $Q_T$  (Q total) pour l'hydroxyl OH puisqu'on intègre sur l'ensemble des raies A et B.

Nous pouvons écrire :

FACTEURS DE CALIBRAGE (1)

Espèce paramagnétique	Raies	Facteur de calibrage Q	Q <sub>Total</sub> utilisé
NO	A, B, C, G, H, I	$Q_1 = 6,78 \cdot 10^3 \frac{\beta^2}{2^{2\mu_{NO}}}$ (doublet ; 300 K)	$Q_{NO} = 0,68 \cdot 10^3 \frac{\beta^2}{2^{2\mu_{NO}}}$ (9 raies)
( <sup>2</sup> π <sub>3/2</sub> , J = 3/2)	D, E, F	$Q_2 = 5,09 \cdot 10^3 \frac{\beta^2}{2^{2\mu_{NO}}}$ (doublet ; 300 K)	$Q_D = 5,09 \cdot 10^3 \frac{\beta^2}{2^{2\mu_{NO}}}$
OH	A, B	$Q_A = Q_B = 202 \frac{\beta^2}{2^{2\mu_{OH}}}$ (triplet ; 300 K)	$Q_{OH} = 101 \frac{\beta^2}{2^{2\mu_{OH}}}$ (A + B)
( <sup>2</sup> π <sub>3/2</sub> , J = 3/2)			
H	A, B	$Q_A = Q_B = 2,00$	$Q_H = Q_A = 2,00$
( <sup>2</sup> S <sub>1/2</sub> , J = 1/2)			
O		$Q_0 = 0,206$ (sextet ; 300 K)	$Q_0 = 0,206$
(3P)			
3P <sub>1</sub> + 3P <sub>2</sub>			
O <sub>2</sub>	E	$Q_E = 55,4$ (300 K)	$Q_{O_2} = Q_E = 55,4$
( <sup>3</sup> Σ <sub>g</sub> )			

β = magnétron de Bohr ; μ = moment dipolaire magnétique permanent

μ<sub>OH</sub> = 1,66 Debye ; μ<sub>NO</sub> = 0,158 Debye



$$N_{OH} = Q_A A_A = Q_B A_B = Q_T(OH) A_{OH}$$

avec :

$N_{OH}$  = concentration en hydroxyl OH

$Q_A, Q_B$  = facteurs de calibrage des raies A et B du spectre de OH

$A_A, A_B$  = aires sous les pics des raies A et B

d'autre part :

$$A_{OH} = A_A + A_B = \text{aire sous pic du spectre de OH}$$

d'où l'on tire :

$$Q_{OH} = \frac{Q_A Q_B}{Q_A + Q_B} = \frac{Q_A}{2} = \frac{Q_B}{2}$$

et par conséquent :

$$Q_{OH} = 101 \frac{\beta^2}{2\mu_{OH}^2}$$

Un raisonnement analogue peut conduire à la détermination de  $Q_T$  pour l'ensemble des neuf raies A,B,C,D,E,F,G,H,I de NO (cf tableau).

### 3°/ Mesure de l'aire sous la courbe d'absorption

Pour mesurer l'aire sous la courbe d'absorption, il est nécessaire d'utiliser la méthode de "Double Intégration numérique de la dérivée première de la courbe d'absorption" la méthode consiste à découper l'abscisse du spectre (figure 41a) en  $n$  intervalles de longueur égale, séparés par une distance  $d$  et à mesurer la hauteur  $h_r$  au milieu de chaque intervalle. Dans ce cas la hauteur du pic d'absorption à la  $p$ <sup>ième</sup> division est donnée par :

$$I_p = d \times \sum_{r=1}^p h_r$$

Le pic d'absorption est ainsi approximativement un polygone à  $n$  unités et l'aire sous pic est donnée par :

$$A = \frac{1}{2} d^2 \times \left[ h_1 + (2h_1 + h_2) + (2h_1 + 2h_2 + h_3) + \dots \right. \\ \left. + (2h_1 + 2h_2 + 2h_3 + \dots + 2h_{n-1} + h_n) \right]$$

c'est-à-dire :

$$A = \frac{1}{2} d^2 \sum_{r=1}^n (2n - 2r + 1) h_r$$

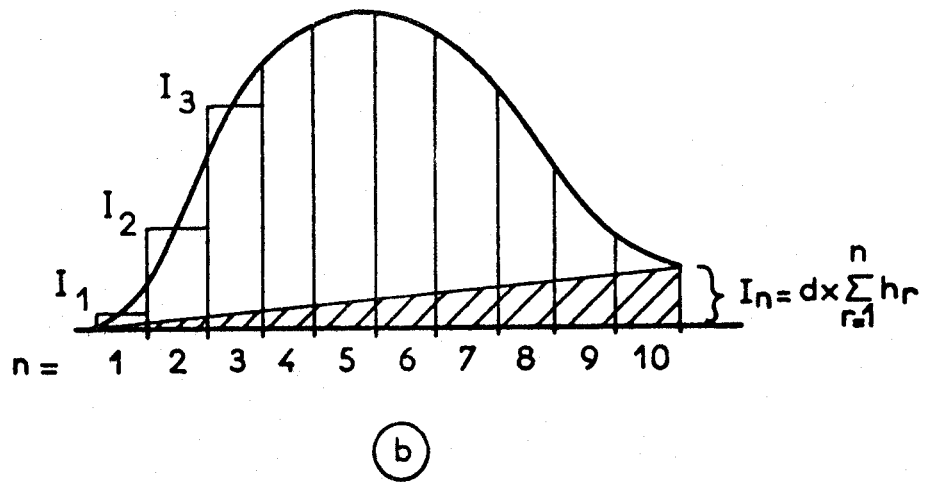
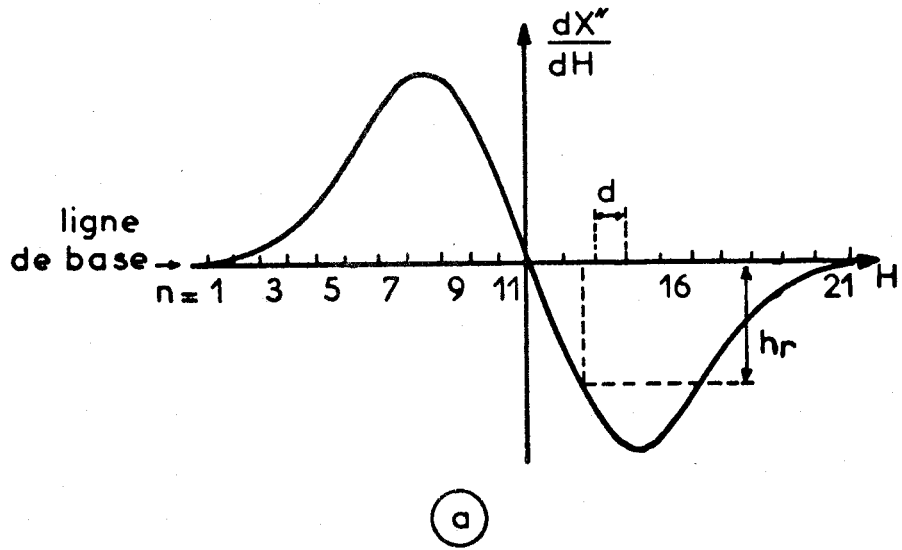


Fig 41 : Principe de la mesure de l'aire sous la courbe d'absorption d'un spectre R.P.E.

Cette sommation est une bonne approximation de l'aire sous pic, seulement quand le spectre est symétrique et ne présente pas de dérive de ligne de base. Cette dernière peut être corrigée en mesurant les ordonnées de la ligne de base apparente obtenue en joignant les extrémités du spectre par une ligne droite et en soustrayant de l'aire totale la quantité :  $\frac{1}{2} n d^2 \sum_{r=1}^n h_r$  (correspondant à la surface du triangle hachurée) (figure 41b).

La correction peut être introduite dans le calcul donné par l'aire :

$$A = \frac{1}{2} d^2 \sum_{r=1}^n (n - 2r + 1) h_r$$

les erreurs dues à la présence de bruit sur la ligne de base ou d'un mélange de signaux d'absorption et de dispersion, ne sont pas considérées dans cette correction.

Pour des courbes parfaitement symétriques dans lesquelles le centre est parfaitement déterminé, l'aire peut être calculée en utilisant la formule du premier moment :

$$A = d^2 \sum_{r=n}^m r \cdot h_r$$

avec  $n$  = nombre d'intervalles égaux de part et d'autre du centre.

La précision des deux méthodes dépend du nombre d'intervalles et aussi de la complexité et de la symétrie du spectre. En utilisant 8 à 10 intervalles par pic, les aires calculées sont pratiquement de l'ordre de 2 à 3% proches de la vraie valeur pour une courbe gaussienne.

Les erreurs dues à l'intégration des courbes de type lorentzienne sont plus grandes, à cause des longues trainées du spectre (3).

#### V - REACTIONS POSSIBLES PENDANT LE TEMPS DE VOL. PROTOCOLE EXPERIMENTAL UTILISE

Pour que les fractions molaires mesurées correspondent à celles de la flamme, il est indispensable que le temps de vol  $\Delta t$  des espèces labiles entre le point d'extraction et la cavité résonnante soit très inférieur à la durée de vie  $\Delta \tau$  de ces mêmes espèces dans les conditions expérimentales régnant dans la sonde.

Le temps de vol  $\Delta t$  est donné par la relation :

$$\Delta t = \frac{V}{RT} \frac{p}{D_M} \quad (\text{cf chap I } \S \text{ III})$$

Dans cette expression :

- V représente le volume compris entre la microfuite et le centre de la cavité résonnante. Etant donné la géométrie de la sonde et la distance entre la microfuite et le centre de la cavité (15 cm), ce volume est estimé à environ 53 cm<sup>3</sup>.
- p est la pression régnant dans la sonde (4.10<sup>-2</sup> torr) qui est fonction du débit molaire D<sub>M</sub>, des caractéristiques du système de pompage et de la conductance du système.
- D<sub>M</sub> le débit molaire qui vaut : D<sub>M</sub> = 1,72.10<sup>-5</sup> mole s<sup>-1</sup>.

Le temps de vol moyen des espèces peut alors être estimé dans les conditions les plus favorables à :

$$\Delta t \approx 8 \text{ ms}$$

La durée de vie Δτ d'une espèce X peut être définie <sup>(4)</sup> par l'expression :

$$\Delta \tau = (X) / \left( \frac{dX}{dt} \right)_d$$

dans laquelle (d(X)/dt)<sub>d</sub> est la vitesse de disparition de l'espèce considérée.

Si l'on considère l'ensemble des réactions élémentaires pouvant contribuer à la disparition des centres actifs (cf chap ), nous pouvons estimer pour chacune de ces réactions la durée de vie de l'espèce en tenant compte de la valeur des constantes de vitesse de ces réactions à la température ordinaire et des concentrations approximatives des différents composés. Si on exclut les réactions de destruction aux parois, les réactions les plus critiques sont les deux réactions suivantes :

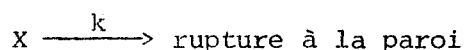
	: k cm <sup>3</sup> mole <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> :	: Δτ <sub>ms</sub> :
	: d'après <sup>(5)</sup> :	:
OH + OH → H <sub>2</sub> O + O	: 6,3 10 <sup>12</sup> exp(- 1100/RT) :	: 30 :
O + OH → H + O <sub>2</sub>	: 1,3 10 <sup>13</sup> :	: 4 :
	:	:

pour lesquelles les valeurs de  $\Delta\tau$  ont été calculées pour la valeur maximale de OH ( $X_{OH} = 6,8 \cdot 10^{-3}$ ) et la valeur maximale de O ( $X_O = 1,7 \cdot 10^{-3}$ ) à la pression de  $4 \cdot 10^{-2}$  Torr.

Envisageons de façon plus systématique les différents types de réactions parasites pouvant modifier la concentration ( $X_0$ ) d'une espèce donnée pendant le temps de vol.

Nous distinguerons :

a) Des réactions de rupture hétérogène à la paroi



pour lesquelles nous pouvons écrire :

$$(X) = (X_0) \exp(-kt)$$

Soit pour un temps de vol  $t = \Delta t$  et en introduisant la durée de vie  $\Delta\tau = 1/k$

$$(X) = (X_0) \exp(-\Delta t/\Delta\tau)$$

En supposant que l'on se trouve en régime cinétique <sup>(4)</sup> (c'est-à-dire que la concentration des centres actifs est déterminée par l'efficacité de la paroi et pour détruire ces espèces) hypothèse qui paraît assez vraisemblable dans nos conditions, la constante de vitesse  $k$  est égale à :

$$k_c = a \frac{\epsilon v}{d}$$

expression dans laquelle  $a$  est une constante dépendant de la géométrie,  $v$  la vitesse moyenne de l'espèce qui diffuse,  $d$  la diamètre de la sonde.

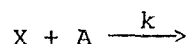
Par conséquent :

$$(X) = (X_0) \exp\left(-\frac{V}{RT} \frac{a\epsilon v}{D_M} p\right)$$

c'est-à-dire que si l'on fait varier la pression  $p$ ,

$$\boxed{\text{Log}(X) \approx p}$$

b) Des réactions de destruction par réaction avec une molécule A



pour lesquelles si l'on suppose que A, de fraction molaire  $f_A$  est en concentration importante par rapport à X :



$$(X) = (X_0) \exp(-k(A)t)$$

$$\Delta\tau = 1/k(A)$$

Pour un temps de vol  $t = \Delta t$ , nous avons une expression analogue au cas précédent :

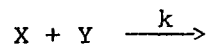
$$(X) = (X_0) \exp(-\Delta t/\Delta\tau)$$

qui conduit à une variation du logarithme de la concentration de l'espèce avec le carré de la pression :

$$(X) = (X_0) \exp\left(-\frac{V}{RT D_M} p \frac{k p_A}{RT}\right) = (X_0) \exp\left(-\frac{V}{RT^2} \frac{f_A}{D_M} k p^2\right)$$

soit  $\boxed{\text{Log}(X) \approx p^2}$

c) Des réactions de rupture biradicalaire du type



Si on suppose pour simplifier que  $(X_0) \approx (Y_0)$ , il vient :

$$\frac{1}{(X)} = \frac{1}{(X)_0} + kt$$

et par conséquent pour le temps de vol  $t = \Delta t$

$$\frac{1}{(X)} = \frac{1}{(X)_0} + \frac{kV}{RT D_M} p$$

On obtient une variation linéaire de l'inverse de la concentration en fonction de la pression :

$$\boxed{\frac{1}{(X)} \approx p}$$

Ces réactions conduisent donc à une diminution de la concentration des radicaux. Les méthodes utilisées généralement pour atteindre  $(X_0)$  (6) supposent que la destruction des radicaux est due essentiellement aux parois et consistent à faire une étude de l'évolution de la concentration des radicaux en déplaçant la cavité par rapport à la sonde et à extrapoler à distance nulle. Les irrégularités du quartz utilisé, la difficulté d'accord cavité-klystron, la variation de la sensibilité du système de détection selon la position de la

cavité R.P.E. nous ont amené à fixer la distance  $d$  à sa valeur minimale et à effectuer une étude de l'évolution des espèces en fonction de la pression  $p$  dans la sonde. Le temps de vol augmente avec  $p$  et dans la gamme de pression  $4.10^{-2}$  torr -  $10^{-1}$  torr nous pouvons tracer pour chaque espèce :  $\text{Log}(X/p)=f(p)$  (fig. 42, 43, 44). Nous remarquons pour H, O et OH une évolution linéaire qui permet d'extrapoler à  $p = 0$  et qui traduit la prépondérance des réactions de destruction des radicaux aux parois. L'efficacité de destruction des différentes espèces augmente dans l'ordre H, O, OH.

Afin de minimiser ces destructions et d'obtenir un état de paroi reproductible, différents traitements de paroi ont été essayés. En particulier, au traitement classique avec une solution d'acide fluorhydrique HF à 10% <sup>(7)</sup> qui s'est avéré peu reproductible et qui a tendance à élargir la microfuite, nous avons préféré un traitement NaOH/HNO<sub>3</sub> récemment proposé <sup>(8)</sup>. Ce traitement consiste en un nettoyage pendant 15 heures de la surface par une solution de soude NaOH 10M puis à une désactivation de cette surface pendant le même temps avec une solution d'acide nitrique HNO<sub>3</sub> 10M. Les auteurs indiquent que vis à vis des atomes d'hydrogène l'activité de la surface traitée de cette façon reste constante même après un contact prolongé avec l'air. Dans notre cas nous n'avons pas retrouvé cette stabilité dans le temps après remise à l'air de la sonde et plusieurs allumages de la flamme. Pour cette raison nous préférons effectuer un traitement NaOH 10M (5 heures) - HNO<sub>3</sub> 10M (5 heures) avant chaque série de mesure qui conduit à une bonne reproductibilité des résultats.

Quelle que soit la position dans une flamme de richesse quelconque, les courbes d'extrapolation (fig. 42, 43, 44) restent parallèles les unes aux autres pour une même espèce. Nous pouvons donc déterminer un coefficient d'extrapolation  $\alpha = (X_0)/(X)_{p=4.10^{-2} \text{ T}}$  relatif à chaque espèce et bien représentatif de son aptitude à réagir à la paroi:

:	H	:	O	:	OH
:	1,13	:	1,67	:	3,81
$\alpha$					

Les profils des différentes espèces dans la flamme sont donc obtenus à partir des profils déterminés à  $p = 4.10^{-2}$  torr par application de  $\alpha$ .

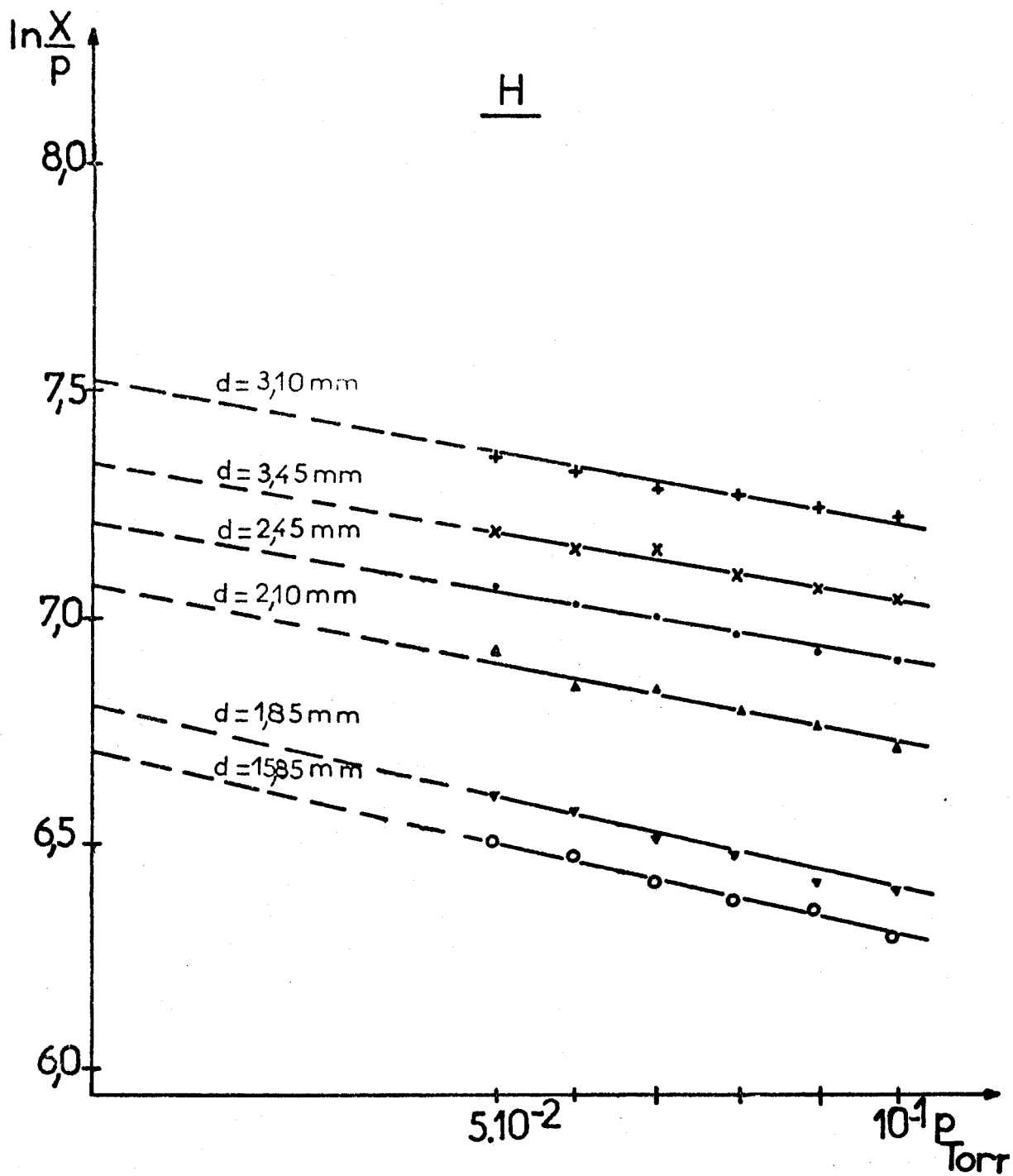


Fig. 42 : Evolution de la concentration de l'atome H en fonction de la pression dans la sonde d'extraction pour différentes positions de la sonde dans la flamme méthanol-air ( $\phi = 1,08$ ).

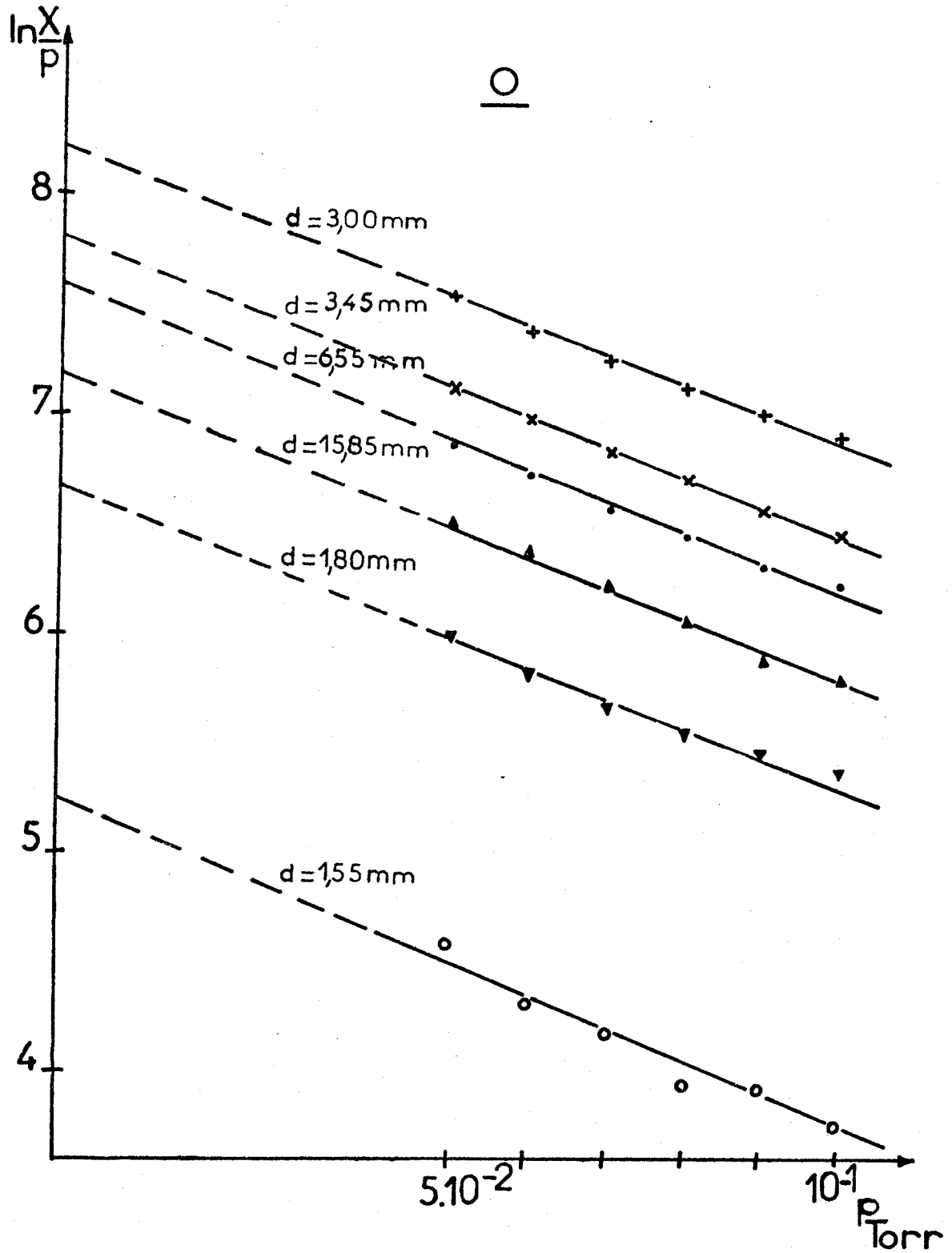


Fig. 43 : Evolution de la concentration de l'atome O en fonction de la pression dans la sonde d'extraction pour différentes positions de la sonde dans la flamme méthanol-air ( $\phi = 1,08$ ).

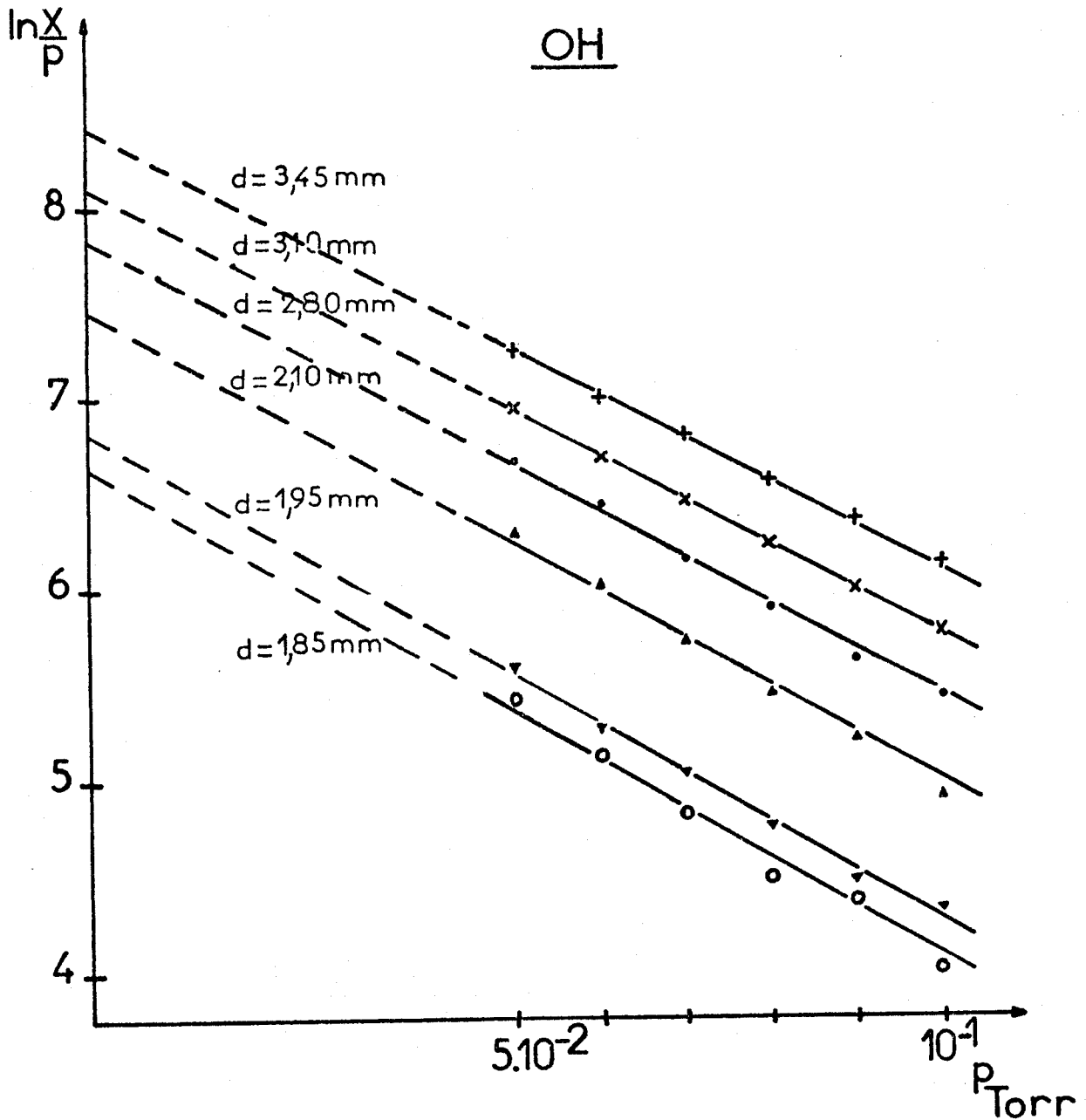


Fig. 44 : Evolution de la concentration du radical OH en fonction de la pression dans la sonde d'extraction pour différentes positions de la sonde dans la flamme méthanol ( $\phi = 1,08$ ).

BIBLIOGRAPHIE

- (<sup>1</sup>) A.A. WESTENBERG  
Progress in Reaction Kinetics, Editors : K.R. Jennings and R.B. Cundall,  
vol 7 part 1, 1973
- (<sup>2</sup>) J.Y. HERRY, A. MARCHAND, M<sup>lle</sup> N.M. RAPHALEN et H. TCHEN  
G.A.M.S., vol 6 n°1, pp 60-67, 1970
- (<sup>3</sup>) P.B. AYS COUGH  
Electron Spin Resonance in Chemistry, Methuen & CO.LTD, 1967
- (<sup>4</sup>) L-R. SOCHET  
La cinétique des réactions en chaînes, Dunod, 1971
- (<sup>5</sup>) D.L. BAULCH, D.D. DRYSDALE, D.G. HORNE, A.C. LLOYD  
Evaluated Kinetic Data for high Temperature Reactions. Vol I, Butterworths,  
London, 1973
- (<sup>6</sup>) A.A. WESTENBERG, R.M. FRISTROM  
10<sup>th</sup> Symp. (Int.) on Comb. p 473-487. The combustion Institute 1965  
N.J. BROWN, K.H. EBERIUS, R.M. FRISTROM, K.H. HOYERMANN, H.Hg WAGNER  
Comb. and Flame 33, 151-160, 1978
- (<sup>7</sup>) R.B. BADACHHAPE, P. KAMARCHIK, A.P. CONROY, G.P. GLASS and J.L. MARGRAVE  
International Journal of Chemical Kinetics, vol 8, pp 23-24, 1976
- (<sup>8</sup>) A. SEPEHRAD, M. MARSHALL and H. PURNELL  
International Journal of Chemical Kinetics, vol 11, pp 411-413, 1979

Ouvrages consultés

- . R.S. ALGER  
Electron Paramagnetic Resonance : Techniques and Applications. Interscience  
Publishers, 1968
- . J.S. WAUGH  
Advances in Magnetic Resonance, vol 2, Academic Press, New York and London,  
1966
- . C.P. POOLE, Jr  
Electron spin Resonance : A comprehensive Treatise on Experimental Techniques,  
Interscience Publishers, 1967
- . A. CARRINGTON, FRS  
Microwave Spectroscopy of Free Radicals, Academic Press London and New York,  
1974
- . P. HEDVIG and G. ZENTÁI  
Microwave Study of Chemical Structures and Reactions, London Iliffe Books LTD,  
1969
- . R.E. Dodd  
Chemical Spectroscopy, Elsevier Publishing Company, 1962

. I. URSU

La résonance paramagnétique électronique, Dunod, 1968

. W.A. PRYOR

Introduction à la chimie des radicaux libres, Dunod, 1969



CHAPITRE IV

MESURE DES TEMPÉRATURES.



## I - APPAREILLAGE UTILISE

La température de la flamme se mesure à l'aide d'un thermocouple Pt-Rh 18 (platine rhodié 30% - platine rhodié 6%) relié à un pyromètre potentiomètre sensible. Ce type de thermocouple permet de mesurer des températures limites pouvant atteindre 1800°C, car les températures de fusion du platine et du rhodium sont respectivement 1769°C et 1966°C. Afin d'éviter de perturber les lignes de flux par le thermocouple, on a intérêt à employer des fils de diamètre aussi petit que possible, ce qui les rend par contre extrêmement fragile. Nous avons utilisé un thermocouple constitué de fils de 100 microns de diamètre, isolés dans une gaine d'alumine et supportant la jonction de mesure constituée par des fils de 25 microns. Celle-ci est réalisée par fusion à l'aide d'une micro-torche. En outre le couple doit être recouvert d'un film protecteur mince, de manière à l'isoler du milieu ambiant car le métal peut jouer le rôle de catalyseur pour certaines réactions en particulier celles de recombinaison. Si celles-ci se faisaient à la surface de jonction, elles provoqueraient une augmentation locale de la température qui ne correspondrait plus à la température réelle de la flamme.

D'autre part, les couples Pt-Rh peuvent être contaminés à haute température, notamment par l'hydrogène atomique, entraînant une modification de la courbe d'étalonnage. La gaine de silice couramment employée ne répond pas aux qualités requises car la réduction de l'hydrogène permet aux atomes de silicium de diffuser à l'intérieur du métal et d'y former des composés platine-silicium de nature à modifier les propriétés du couple <sup>(1)</sup>.

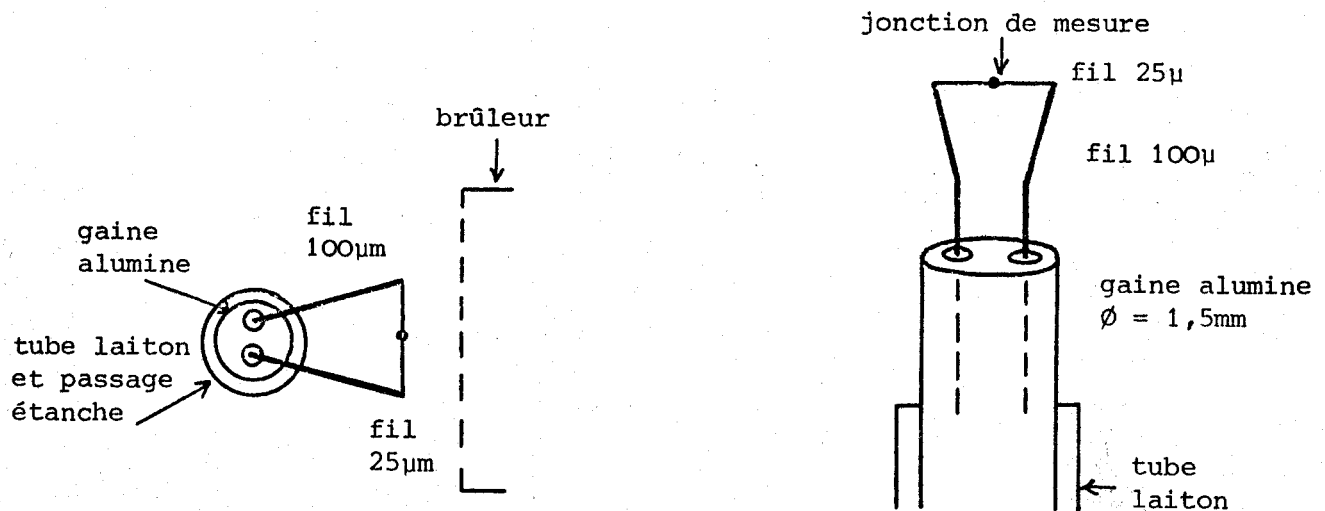
Par contre, le recouvrement préconisé par KENT <sup>(2)</sup> donne des résultats satisfaisants <sup>(3)</sup>. Il est obtenu en trempant le couple dans un mélange de 6 à 8% d'oxyde de beryllium BeO et de chlorure d'yttrium YCl<sub>3</sub> dissous dans l'acide chlorhydrique concentré et en l'introduisant rapidement dans la flamme d'un bec bunsen. Le chlorure d'yttrium plus soluble que l'oxyde est transformé en oxyde dans la flamme et forme avec l'oxyde de beryllium une céramique. Pour que le revêtement soit homogène, il est nécessaire de répéter l'opération une centaine de fois. Le thermocouple recouvert et isolé dans sa gaine de silice est alors fixé dans un tube de laiton puis placé dans l'enceinte du brûleur par l'intermédiaire d'un passage étanche constitué de joints toriques et de bagues de serrage (fig 7) n°22 .

## II - CORRECTIONS DES TEMPERATURES

Des corrections doivent être apportées aux températures enregistrées par le couple, car celles-ci sont déterminées par défaut en raison des pertes par conduction et par radiation.

### 1°/ Réduction des pertes par conduction

Les pertes par conduction sont d'autant plus grandes que le gradient de température dans la flamme est important. Afin de réduire ces pertes il y a lieu de positionner les fils de 25  $\mu\text{m}$  et la jonction de mesure dans un plan parallèle au brûleur dans lequel les variations de température sont relativement faibles par suite du caractère unidimensionnel de la flamme. Le thermocouple est alors réalisé suivant le schéma suivant.



### 2°/ Correction des pertes par radiation : méthode de compensation électrique

Quand la température des gaz atteint 1000 K environ, les pertes par radiation qui se manifestent visuellement par le rougissement du thermocouple ne sont plus négligeables.

Pour faire le bilan thermique <sup>(1)</sup> des échanges de chaleur au niveau du thermocouple, écrivons que l'énergie reçue par le couple provenant du flux de gaz est égale à l'énergie cédée par radiation. Soit :

$$B (T_g - T_c) = A (T_c^4 - T_o^4)$$

où l'on a :

$$B = \alpha \pi d$$

$$\text{et } A = \sigma \epsilon \pi d$$

avec :  $\alpha$  = coefficient d'échange de chaleur

$d$  = diamètre du fil (de la soudure)

$\epsilon$  = coefficient d'émissivité du couple thermoélectrique

$\sigma$  = constante de Stephan-Boltzmann

$T_g$  = température des gaz

$T_c$  = température du thermocouple

$T_o$  = température de la paroi qui absorbe l'énergie rayonnée.

L'évaluation de l'écart de température  $\Delta T = T_g - T_c$  peut être effectuée de plusieurs façons et notamment par la méthode dite de compensation électrique (4). Cette méthode consiste à comparer la température du couple dans la flamme et sous vide lorsqu'on fait passer un courant d'intensité  $i$  dans celui-ci.

L'appareil utilisé (construit au laboratoire) permet de chauffer progressivement le thermocouple par un courant alternatif de 8000 Hz et de mesurer simultanément la force électromotrice continue du couple à l'aide d'un pyromètre potentiomètre.

a) Dans le vide ( $P \approx 10^{-2}$  torr)

L'énergie électrique fournie par unité de longueur au thermocouple est égale à la perte de chaleur par radiation puisqu'il n'y a pas d'apport extérieur par les gaz. Par conséquent nous pouvons écrire si  $R$  représente la résistance par unité de longueur du couple

$$(Ri^2)_{\text{vide}} = A (T_c^4 - T_o^4)$$

Il est alors possible de tracer la courbe  $i^2 = f(T_c)$  pour le couple considéré. La courbe obtenue a une allure de type parabolique (fig. 45).

b) Dans la flamme

En chaque point d'abscisse  $d$  l'équation de bilan s'écrit :

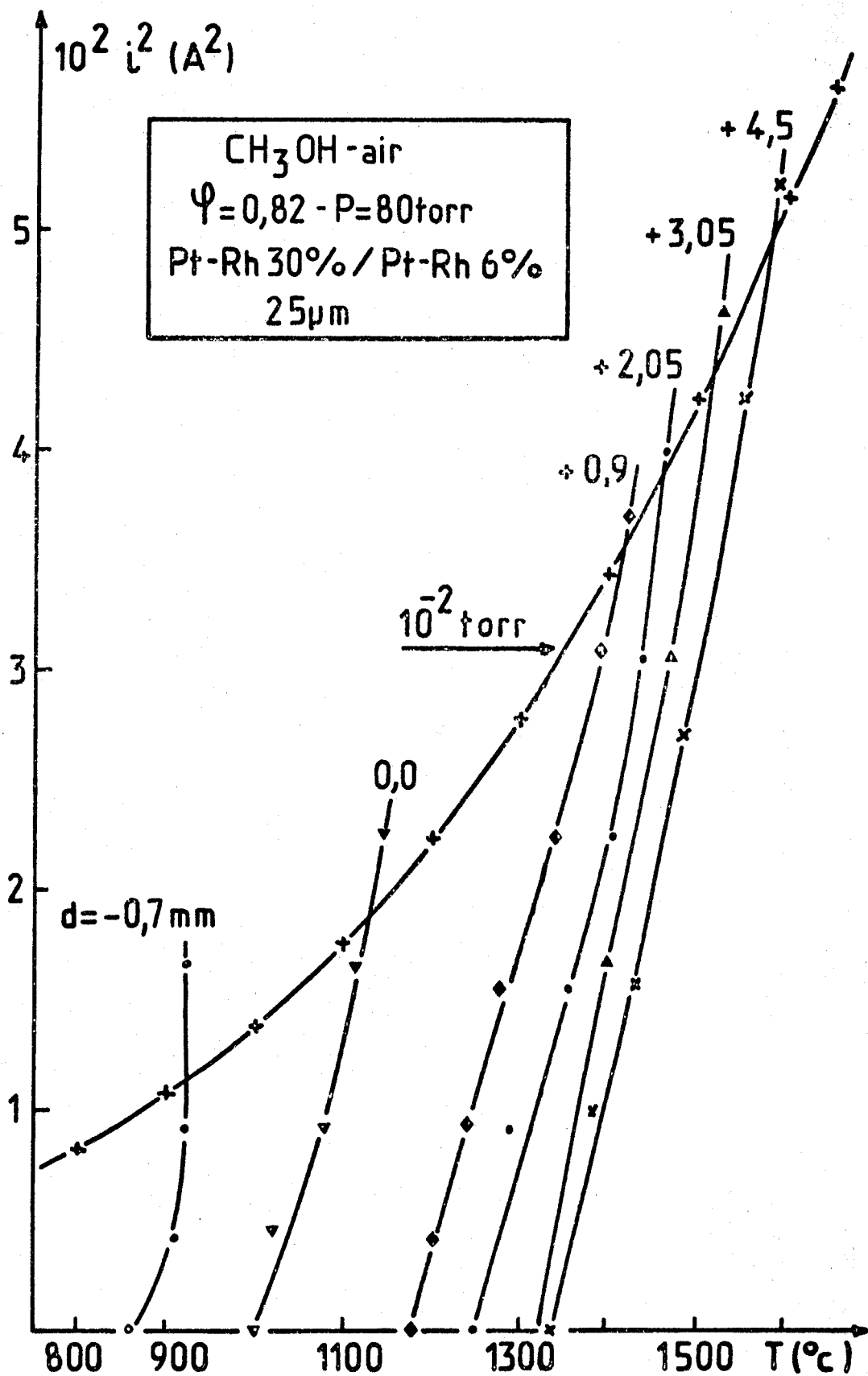


Fig. 45 : Correction des pertes par radiation par la méthode de compensation électrique.

$$(Ri^2)_{\text{flamme}} + B(T_g - T_c) = A(T_c^4 - T_o^4)$$

Il est également possible en chaque point de tracer la courbe  $i^2 = f(T_c)$  comme nous l'avons représentée également sur la figure 45 dans le cas de la flamme pauvre méthanol-air. Aux intersections de la courbe obtenue sous vide et de celles obtenues en différents points de la flamme les températures du couple sont égales ce qui entraîne que les pertes par radiation et les résistances R sont identiques et par conséquent :

$$(Ri^2)_{\text{flamme}} + B(T_g - T_c) = (Ri^2)_{\text{vide}}$$

$$B(T_g - T_c) = 0$$

$$\text{c'est-à-dire que } T_g = T_c$$

d'où la possibilité de mesurer la température des gaz.

### III - PROFILS DE TEMPERATURES

#### 1°/ Profils bruts et corrigés (des pertes par radiation)

Les profils de température obtenus dans le cas de flammes méthanol-air de différentes richesses sont représentés sur les figures 46, 47 et 48. On remarquera que les écarts de température entre les courbes non corrigées (T) et les courbes corrigées ( $T_{\text{cor}}$ ) augmentent effectivement avec la température et qu'ils peuvent atteindre 200 à 250 K dans les gaz brûlés.

Les températures du thermocouple quand celui-ci est chauffé par le courant électrique atteignent et dépassent même 1800°C. Dans ces conditions les fils de 25µm se déforment fortement et le thermocouple qui est près de sa limite théorique d'utilisation (1800°C) devient très cassant. Nous atteignons là les limites possibles d'utilisation de la méthode avec ce type de couple.

#### 2°/ Profils "perturbés" (par la sonde d'extraction)

Les profils corrigés sont ceux obtenus en absence de la sonde d'extraction des produits qui par sa présence peut perturber le champ de température. Des études intéressantes sur ce problème ont été entreprises récemment (1,5). Les expériences réalisées montrent que la présence de la sonde entraîne d'une part un effet de refroidissement global de la flamme et d'autre part une

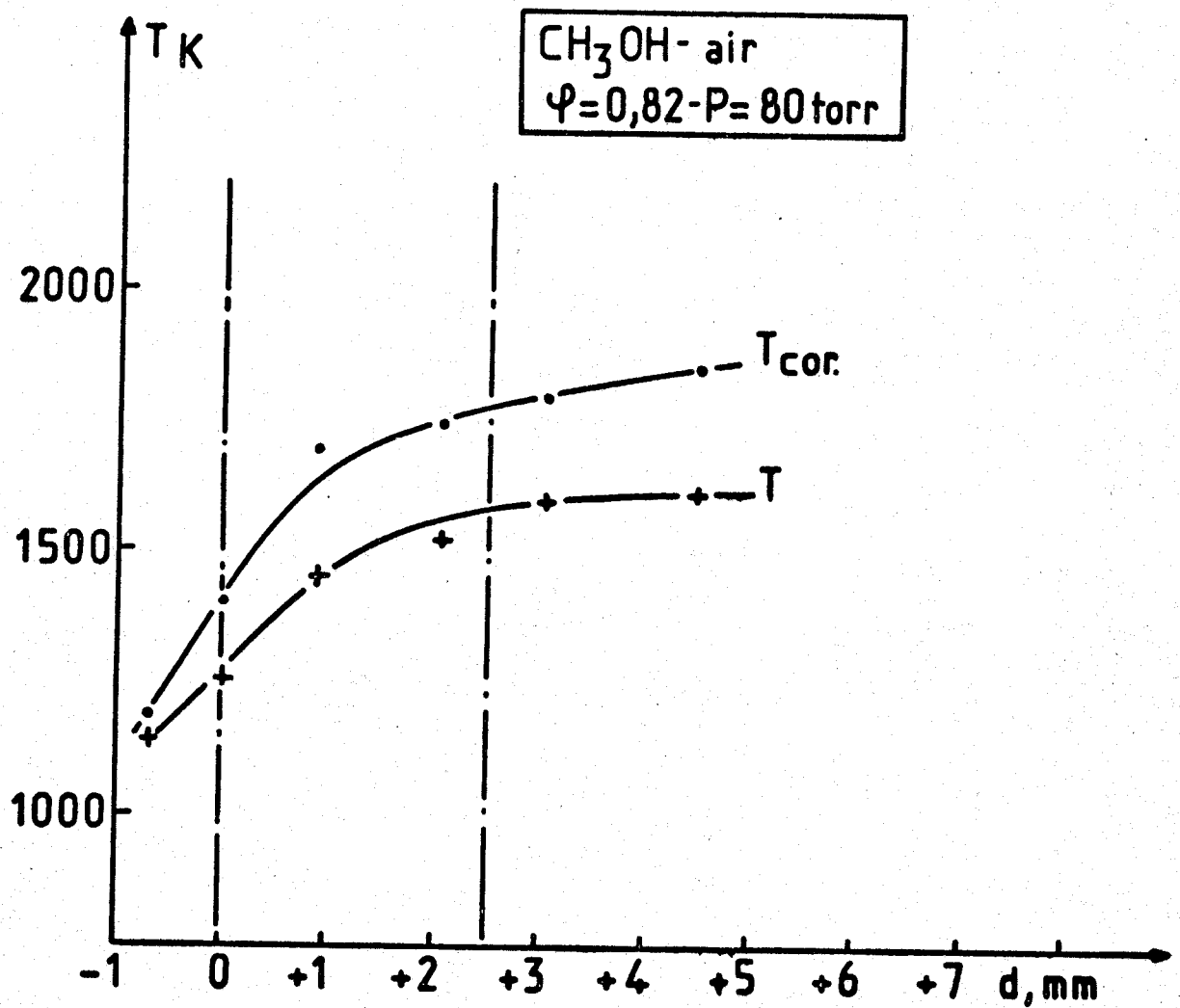


Fig. 46 : Profils de température "Bruts" et Corrigés" dans la flamme pauvre.



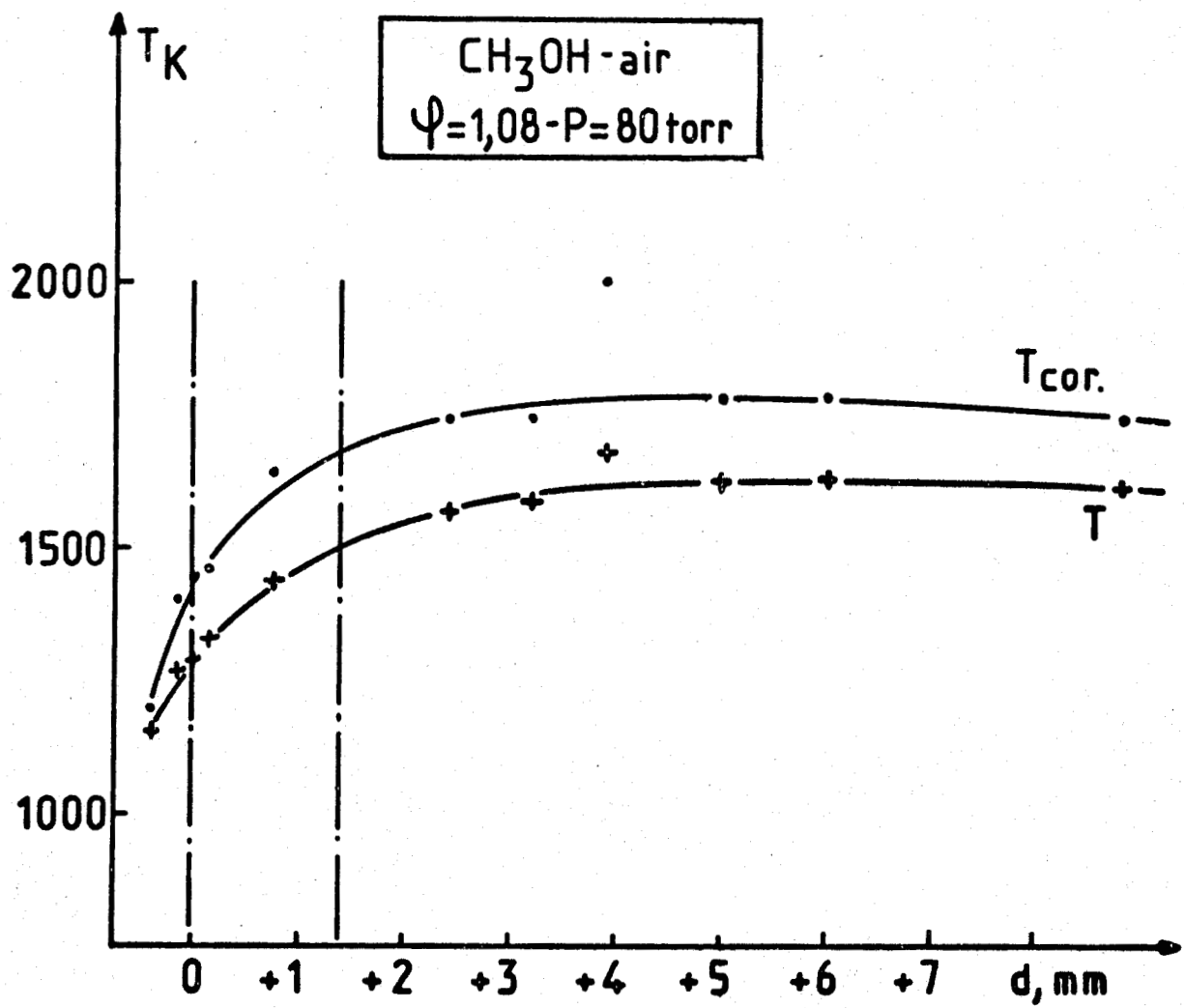


Fig. 47 : Profils de température "Bruts" et "Corrigés" dans la flamme stoechiométrique.

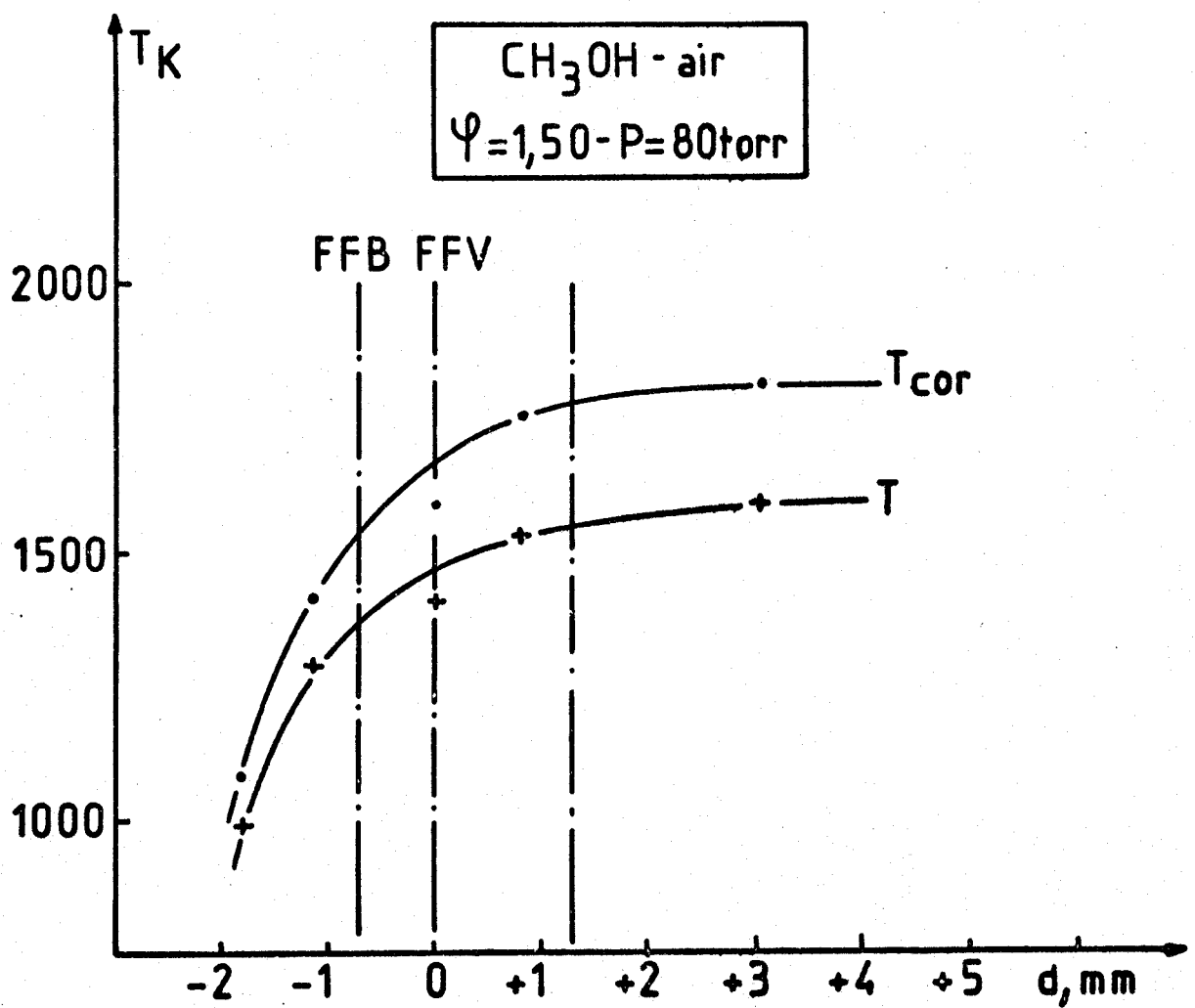


Fig. 48 : Profils de température "Bruts" et "Corrigés" dans la flamme riche.

perturbation du front de flamme (ch chapitre I et III.2). Le profil de température "perturbé" qui est celui dont on doit finalement tenir compte dans les calculs peut par exemple être obtenu en fixant le thermocouple à la sonde de telle façon qu'il mesure la température des gaz à environ deux fois le diamètre de l'orifice de la sonde (étant donné que dans les conditions d'extraction utilisées, l'échantillonnage des produits débute à cette distance). Ce profil  $T = f(d)$  peut être également obtenu à partir du profil corrigé des pertes par radiation par une double translation

- en température, correspondant au refroidissement par la sonde, refroidissement qui dépend notamment de la nature et de l'épaisseur de la sonde et qui peut atteindre une centaine de degrés environ
- en distance ( $d \approx 2 \phi_{\text{trou}}$ ), liée aux conditions d'échantillonnage.

L'ensemble des contraintes imposées par la présence de la sonde d'extraction montre la complexité des problèmes à résoudre pour obtenir des résultats représentatifs du milieu réactionnel et par conséquent la nécessité de développer des méthodes optiques de diagnostic in-situ comme l'absorption, la fluorescence de résonance <sup>(6)</sup> ou la spectroscopie Raman <sup>(3,7)</sup> pour l'analyse de la structure des flammes.

BIBLIOGRAPHIE

- (<sup>1</sup>) G. MAHNEN  
thèse de Doctorat, Louvain, 1973
- (<sup>2</sup>) J.H. KENT  
Combustion and Flame 297, 14, 1970
- (<sup>3</sup>) M. BARJ  
thèse de 3ème cycle, Lille, 1980
- (<sup>4</sup>) H.G. WAGNER, U. BONNE, T. GREWER  
Z. Phys. Chem. 93, 26, 1960
- (<sup>5</sup>) J.C. BIORDI, Ch.P. LAZZARA, J.F. PAPP  
Bureau of Mines - report 7723 - 1973  
J.C. BIORDI  
Progress in Energy and Combustion Science 3(3), 151-173, 1977
- (<sup>6</sup>) D. STEPOWSKI, M.J. COTTEREAU  
C.R. Acad. Sc. Paris 287 (B), 163, 1978
- (<sup>7</sup>) M. LAPP, C.M. PENNEY  
dans Advances in Infrared and Raman Spectroscopy (R.J.H. Clark et R.E. Hester Editeurs) London 1977, vol 3, p 204
- . L-R. SOCHET, M. LUCQUIN  
M. BRIDOUX, M. CRUNELLE-CRAS, F. GRASE, M. DELHAYE  
Comb. and Flame 36(2), 109, 1979
  - . J.P. SAWERYSYN  
M. BARJ, M. BRIDOUX, A. CHAPPUT, M. CRUNELLE-CRAS  
18<sup>th</sup> Symposium International on Combustion. Waterloo 1980



CHAPITRE V

RÉSULTATS ET DISCUSSION.

Dans le but de discuter le mécanisme de combustion du méthanol nous avons établi les profils de concentration des espèces stables et instables en faisant simultanément les mesures chromatographique et RPE pour chacune des flammes étudiées, puis nous avons établi également les profils de température de ces flammes qui ont été décrits dans le chapitre précédent. Cela nous a permis de comparer nos résultats à ceux obtenus par d'autres méthodes et de les confronter à ceux déduits récemment par modélisation sur ordinateur d'un mécanisme de combustion du méthanol.

## I - EVOLUTION DES FRACTIONS MOLAIRES EN FONCTION DE LA DISTANCE. STRUCTURE DE LA FLAMME.

### 1°/ Généralités

Grâce à la méthode mise au point couplant les techniques d'analyse chromatographique et RPE, nous avons établi simultanément les profils de concentration des espèces stables  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  et  $CH_3OH$ , et des espèces instables  $H$ ,  $O$  et  $OH$  dans les flammes méthanol-air stabilisées à 80 Torr et correspondant aux prémélanges pauvre ( $\phi = 0,82$ ), stoechiométrique ( $\phi = 1,08$ ) et riche ( $\phi = 1,50$ ).

Les fractions molaires des différentes espèces en fonction de la distance sont représentées sur les figures 49 à 54.

Pour les flammes stoechiométrique et pauvre, l'origine des distances correspond à la position du front de flamme du côté des gaz frais vers la zone de précombustion. Dans le cas de la flamme riche, l'origine des distances correspond à la limite séparant les fronts de flamme bleu et vert. La variation des profils de fraction molaire commence dès que le flux gazeux quitte la tête du brûleur ; on est alors à la fois dans la zone de préchauffage de la flamme et dans une zone où la diffusion des espèces est importante (surtout à pression réduite).

La zone de précombustion, caractérisée par une pyrolyse et une oxydation partielle du méthanol s'étend approximativement jusqu'à 1mm en avant du front de flamme pour les flammes stoechiométrique et pauvre et jusqu'à 1,5mm dans le cas de la flamme riche qui est plus éloignée du brûleur que les autres. Ceci pourrait s'expliquer par la vitesse de diffusion de l'hydrogène moléculaire relativement

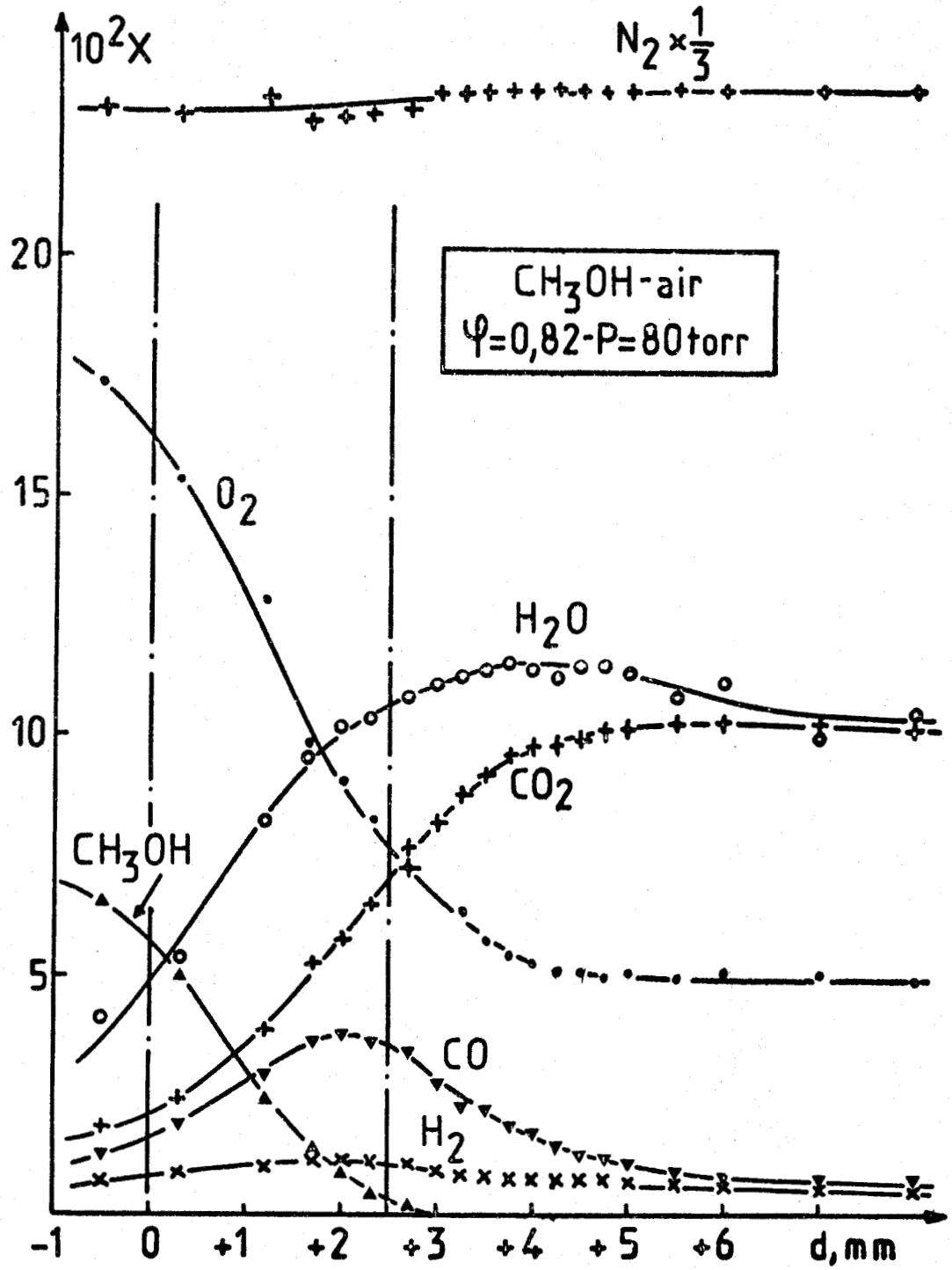
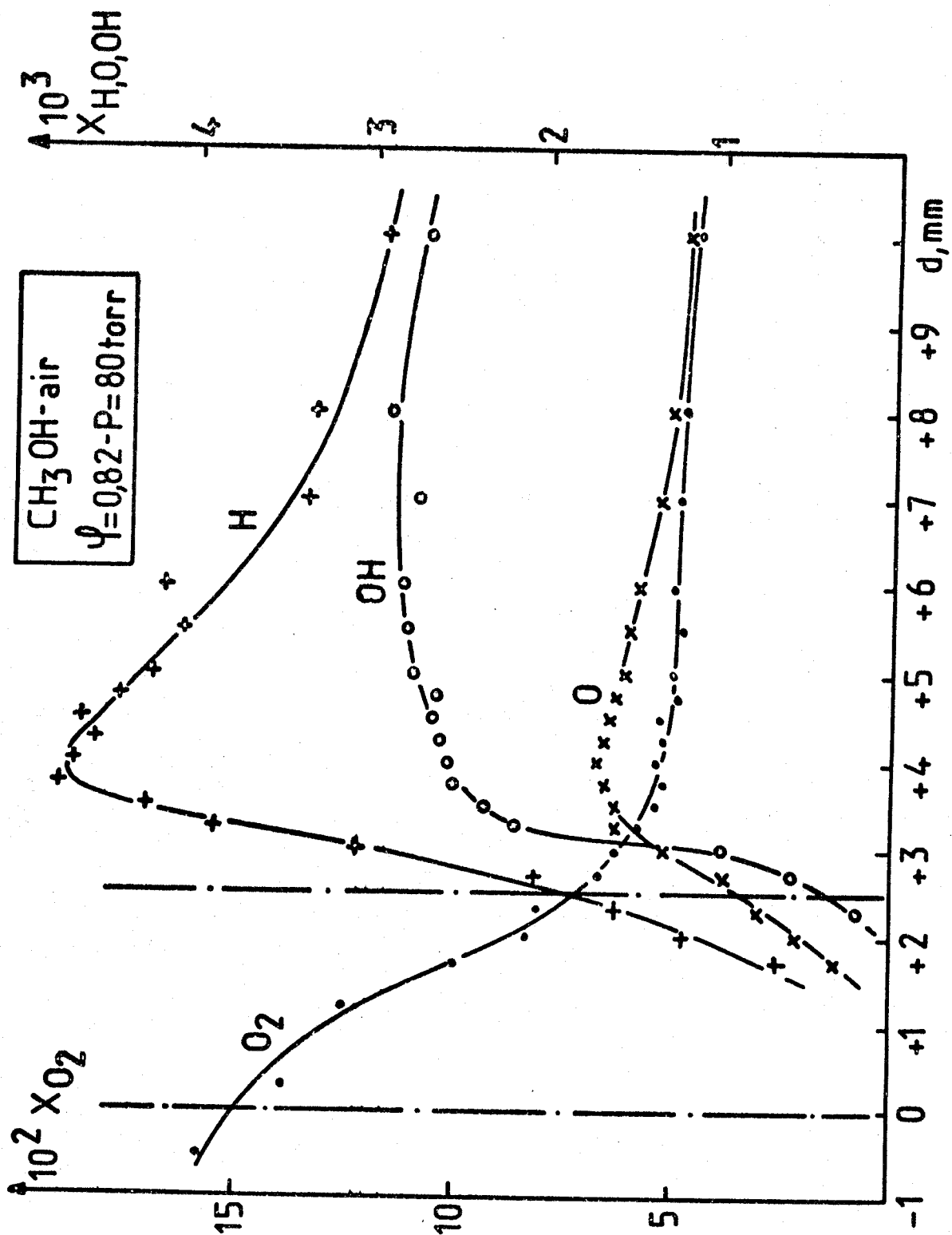


Fig. 49 : Profils des produits moléculaires dans la flamme pauvre.





BUS  
ELLE

Fig. 50 : Profils des atomes O et H, du radical OH et de l'oxygène moléculaire déterminés par R.P.E. dans le cas de la flamme pauvre.



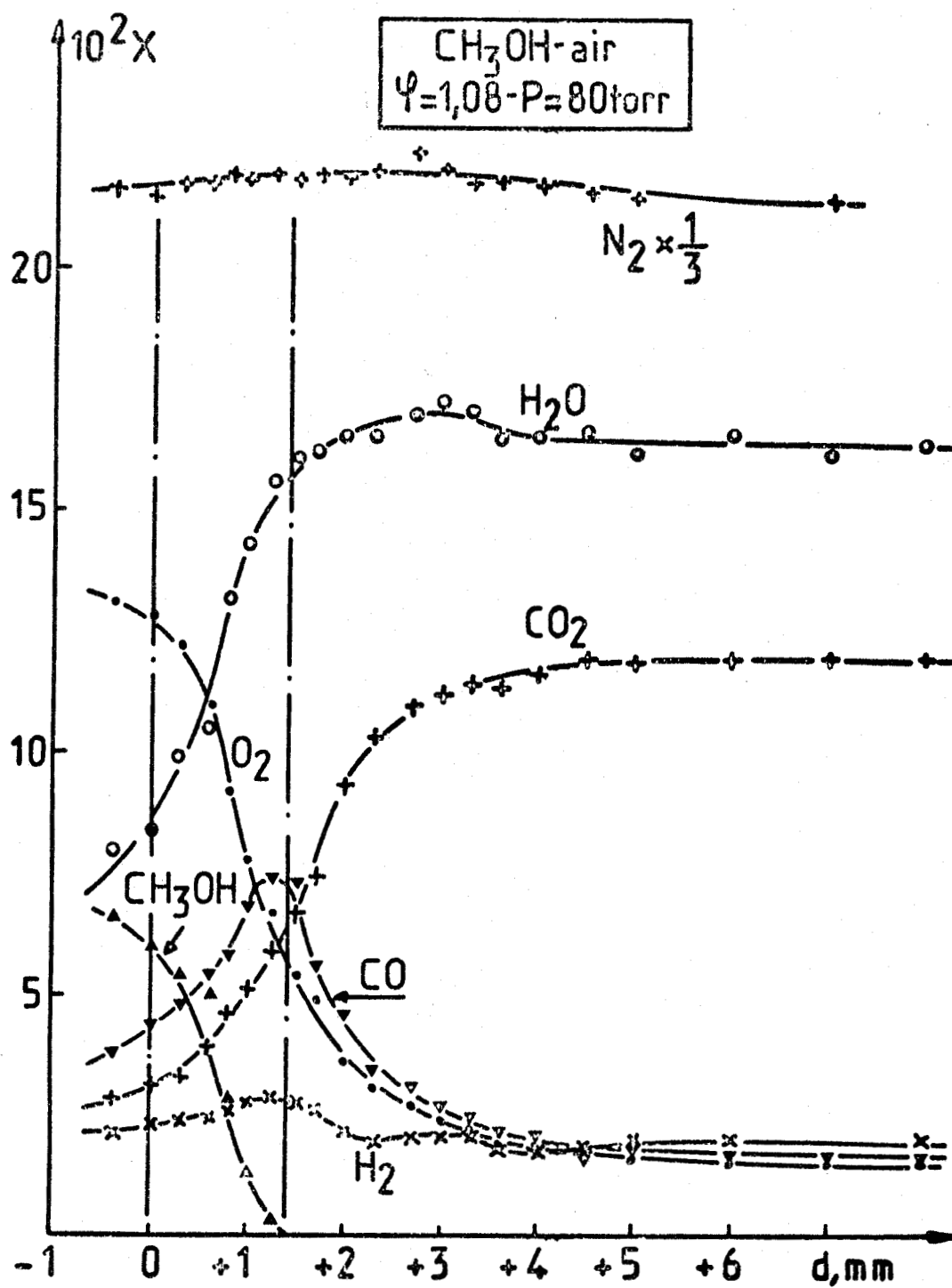


Fig. 51 : Profils des produits moléculaires dans la flamme stoechiométrique

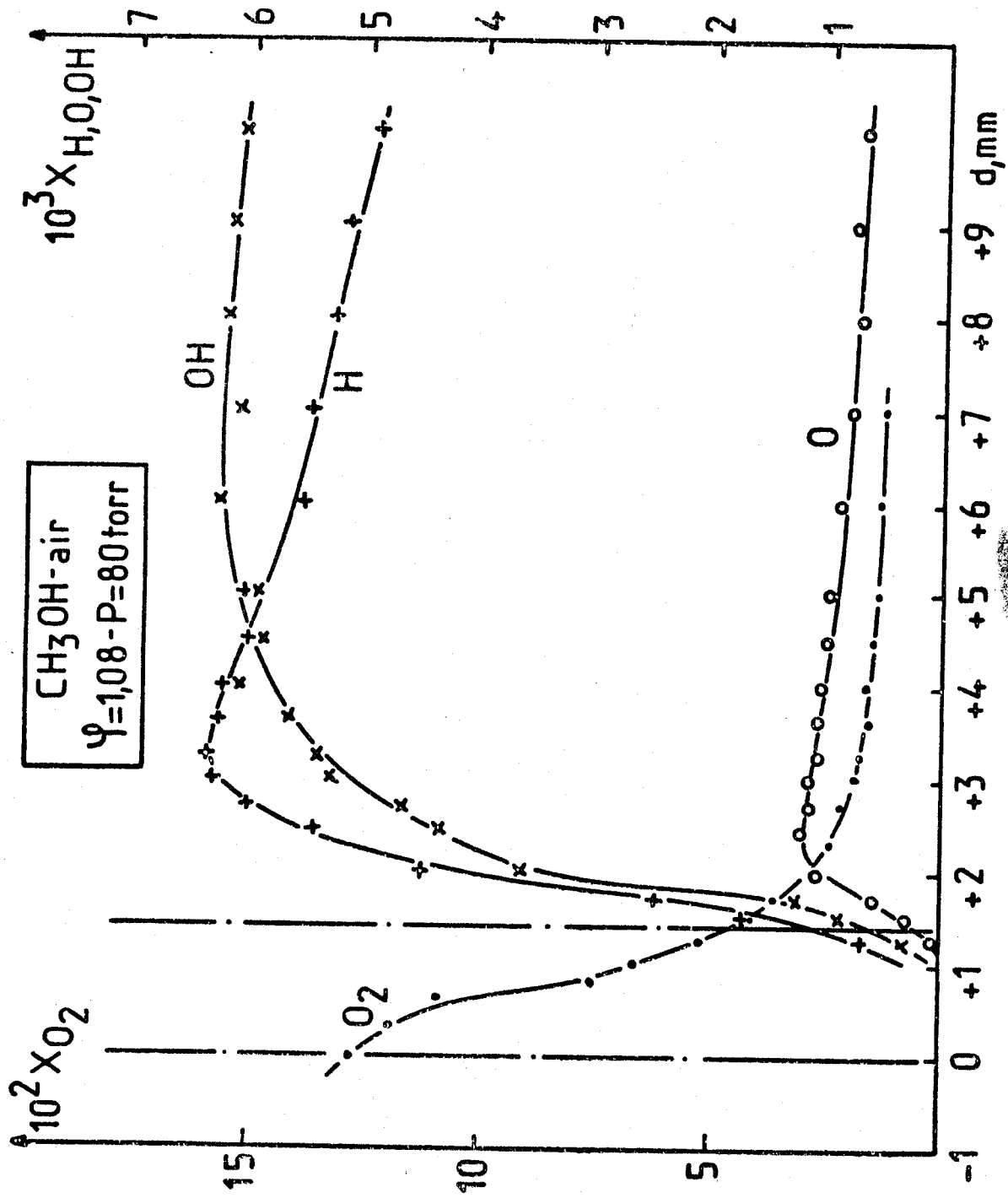


Fig. 52 : Profils des atomes O et H, du radical OH et de l'oxygène moléculaire déterminés par RPE dans le cas de la flamme stoechiométrique.

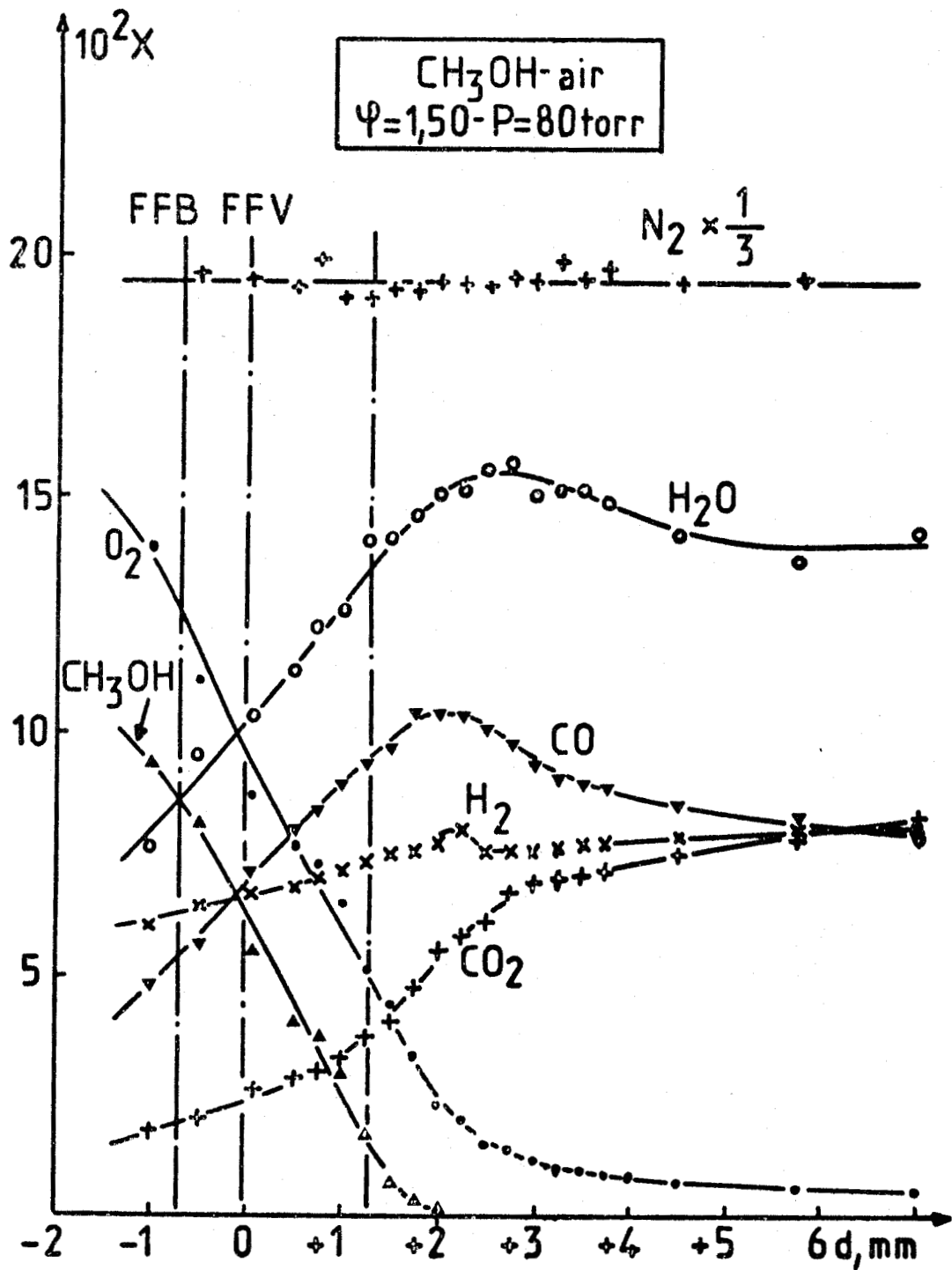


Fig. 53 : Profils des produits moléculaires dans la flamme riche.

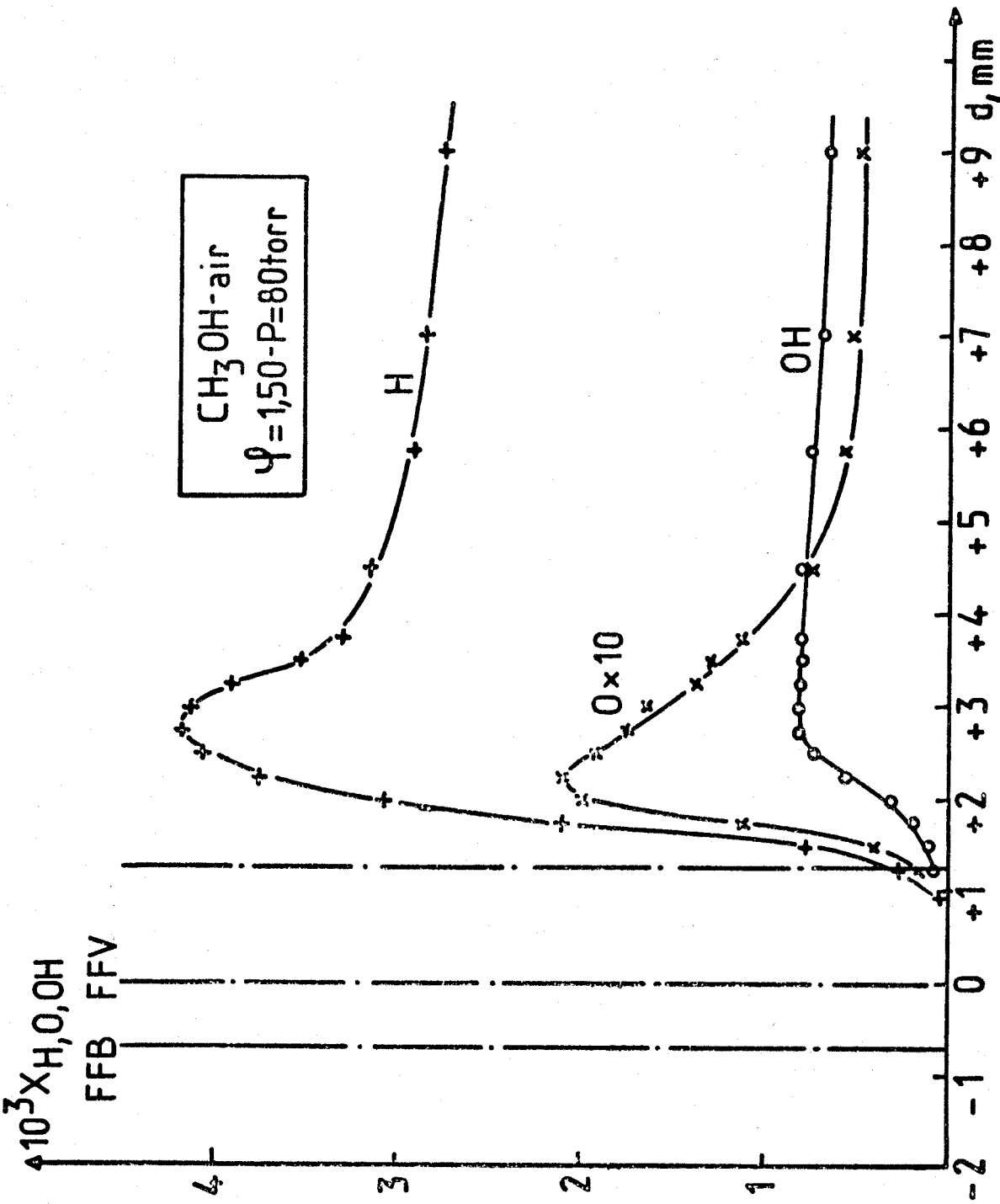


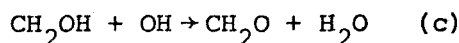
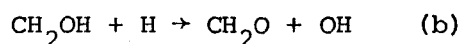
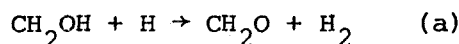
Fig. 54 : Profils des atomes O et H et du radical OH déterminés par RPE dans la flamme riche.



grande par rapport à celle des autres gaz, lorsqu'on regarde la fraction molaire de l'hydrogène formé, de l'ordre de 0,08, dans la flamme riche alors qu'elle n'est que de environ 0,01 et 0,025 pour les deux autres flammes. Au-delà de la zone de précombustion, vers le brûleur, s'étend une région froide, constituée de gaz frais non encore brûlés, qui n'est le siège d'aucune réaction. Les vitesses relatives des différentes réactions élémentaires impliquées dans la combustion du méthanol varient à travers la flamme et les zone de pré et postcombustion. Généralement les zones de réaction rapide commence dès que le point d'inflexion du profil de concentration du carburant est atteint. Par exemple, nous pouvons considérer que les réactions chimiques entraînant la consommation du méthanol démarrent approximativement à la température de 1550 K dans la flamme stoechiométrique.

Les bilans matière que l'on peut contrôler par l'évolution de  $\Sigma X_i$  en fonction de la distance ont été effectués pour les trois types de flamme. Les résultats sont consignés dans les tableaux I, II et III. Ces bilans sont bouclés à 4% près dans le cas le plus défavorable, cependant on peut observer une légère diminution de  $\Sigma X_i$  en fonction de la distance. Ceci pourrait être dû à une mesure par défaut de la fraction molaire de l'eau par suite de l'adsorption possible de ce composé (cf chapitre II).

Nous n'avons pas observé de méthane dans les produits sauf en très faible quantité pour les mélanges les plus riches. De même nous n'avons pas pu mettre en évidence la formation de formaldéhyde par chromatographie. Il est cependant bien connu que les flammes de méthanol à la différence de celles du méthane émettent le spectre de fluorescence du formaldéhyde (<sup>1</sup>). Ces observations seraient en faveur de la formation du formaldéhyde en faible quantité à partir des radicaux  $\text{CH}_2\text{OH}$  comme cela a été suggéré précédemment selon les réactions très exothermiques du type



## 2°/ Profils de l'hydrogène moléculaire

L'utilisation de l'argon comme gaz porteur lors de l'analyse chroma-

Tableau 1 : Flamme CH<sub>3</sub>OH-Air ( $\phi = 0,82 - P = 80$  Torr)

d mm	X <sub>H<sub>2</sub></sub> · 10 <sup>2</sup>	X <sub>CO</sub> · 10 <sup>2</sup>	X <sub>CO<sub>2</sub></sub> · 10 <sup>2</sup>	X <sub>H<sub>2</sub>O</sub> · 10 <sup>2</sup>	X <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> · 10 <sup>2</sup>	X <sub>O<sub>2</sub></sub> · 10 <sup>2</sup>	X <sub>N<sub>2</sub></sub> · 10 <sup>2</sup>	X <sub>H</sub> · 10 <sup>2</sup>	X <sub>O</sub> · 10 <sup>2</sup>	X <sub>OH</sub> · 10 <sup>2</sup>	Tc (K)	ΣX <sub>i</sub>
-0,5	0,47	1,25	1,75	3,65	6,50	17,30	69,00				1225	1,00
0	0,52	1,60	2,15	4,85	5,80	16,20	69,00				1400	1,00
0,50	0,60	2,10	2,65	6,25	4,60	14,75	69,00				1550	1,00
1	0,67	2,70	3,50	7,60	3,10	13,05	69,00				1650	1,00
1,50	0,75	3,40	4,70	9,05	1,80	10,85	69,10	0,050	0,017		1710	1,00
2	0,82	3,75	5,80	10,00	0,90	8,90	69,30	0,112	0,050		1740	1,00
2,50	0,75	3,55	7,00	10,55	0,35	7,60	69,40	0,187	0,087	0,037	1765	1,00
3	0,62	2,85	8,15	11,00	0,00	6,60	69,60	0,300	0,130	0,100	1790	0,99
3,50	0,59	2,15	9,10	11,35		5,80	69,70	0,437	0,160	0,237	1810	1,00
4	0,56	1,70	9,70	11,50		5,20	69,90	0,472	0,167	0,255	1830	0,99
4,50	0,54	1,30	9,95	11,40		5,00	69,90	0,455	0,162	0,265	1850	0,99
5	0,51	1,10	10,10	11,25		4,90	69,90	0,430	0,156	0,272	1860	0,99
5,50	0,50	0,90	10,20	11,00		4,90	69,90	0,405	0,150	0,280		0,98
6	0,49	0,75	10,25	10,65		4,80	69,90	0,382	0,145	0,282		0,98
6,50	0,47	0,70	10,20	10,50		4,80	69,90	0,362	0,140	0,286		0,97
7	0,47	0,60	10,15	10,40		4,80	69,90	0,345	0,135	0,287		0,97
7,50	0,46	0,60	10,10	10,35		4,80	69,90	0,332	0,130	0,286		0,97
8	0,46	0,60	10,10	10,30		4,80	69,90	0,320	0,126	0,285		0,97
8,50								0,312	0,123	0,283		
9								0,305	0,122	0,280		
9,50								0,297	0,121	0,277		
10								0,292	0,120	0,272		



Tableau 2 : Flamme  $\text{CH}_3\text{OH-AIR}$  ( $\phi = 1,08 - P = 80$  Torr)

d mm	$x_{\text{H}_2}$ : : $10^2$	$x_{\text{CO}}$ : : $10^2$	$x_{\text{CO}_2}$ : : $10^2$	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ : : $10^2$	$x_{\text{CH}_3\text{OH}}$ : : $10^2$	$x_{\text{O}_2}$ : : $10^2$	$x_{\text{N}_2}$ : : $10^2$	$x_{\text{H}}$ : : $10^2$	$x_{\text{O}}$ : : $10^2$	$x_{\text{OH}}$ : : $10^2$	$T_c$ : (K)	$\Sigma X_i$
-0,5	1,80	3,70	2,75	7,35	6,65	13,20	64,80				1190	1,00
0	2,08	4,40	3,10	8,65	6,00	12,70	65,10				1440	1,02
0,50	2,39	5,10	3,70	10,70	4,40	11,50	65,20				1560	1,03
1	2,66	6,85	5,10	14,30	1,40	7,80	65,40	0,032			1640	1,03
1,50	2,60	7,00	6,70	15,90	0,00	5,40	65,40	0,140	0,032	0,080	1690	1,03
2	2,10	4,35	9,30	16,60		3,70	65,40	0,420	0,104	0,344	1720	1,02
2,50	1,82	3,20	10,50	16,95		2,85	66,00	0,564	0,116	0,440	1745	1,02
3	1,84	2,65	11,10	17,00		2,40	65,70	0,628	0,112	0,516	1760	1,02
3,50	1,82	2,20	11,50	16,80		2,05	65,50	0,632	0,108	0,560	1770	1,01
4	1,76	2,05	11,70	16,50		1,90	65,40	0,620	0,100	0,584	1775	1,01
4,50	1,73	1,80	11,85	16,50		1,80	65,20	0,604	0,096	0,600	1780	1,00
5	1,73	1,65	11,90	16,50		1,70	64,80	0,588	0,094	0,612	1780	1,00
5,50	1,73	1,60	11,95	16,40		1,60	64,60	0,576	0,090	0,620	1780	0,99
6	1,73	1,60	12,00	16,40		1,50	64,50	0,564	0,086	0,628	1780	0,99
6,50	1,73	1,60	12,00	16,40		1,50	64,50	0,554	0,084	0,624	1775	0,99
7	1,74	1,60	12,00	16,40		1,50	64,20	0,544	0,080	0,624	1765	0,99
7,50	1,74	1,60	12,00	16,40		1,50	64,20	0,536	0,078	0,620	1765	0,99
8	1,74	1,60	12,00	16,40		1,50	64,20	0,528	0,076	0,616	1760	0,99
8,50								0,520	0,074	0,616	1750	
9								0,512	0,072	0,612	1740	
9,50								0,502	0,070	0,610		
10								0,492	0,068	0,608		

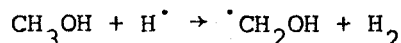
Tableau 3 : Flamme CH<sub>3</sub>OH-Air ( $\phi = 1,50 - P = 80$  Torr)

d mm	x <sub>H<sub>2</sub></sub> : .10 <sup>2</sup>	x <sub>CO</sub> : .10 <sup>2</sup>	x <sub>CO<sub>2</sub></sub> : .10 <sup>2</sup>	x <sub>H<sub>2</sub>O</sub> : .10 <sup>2</sup>	x <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> : .10 <sup>2</sup>	x <sub>O<sub>2</sub></sub> : .10 <sup>2</sup>	x <sub>N<sub>2</sub></sub> : .10 <sup>2</sup>	x <sub>H</sub> : .10 <sup>2</sup>	x <sub>O</sub> : .10 <sup>2</sup>	x <sub>OH</sub> : .10 <sup>2</sup>	Tc : (K)	$\Sigma X_i$
-1	5,30	4,80	1,75	7,95	9,40	13,80	58,50				1460	1,01
-0,50	6,00	5,80	2,10	9,05	8,00	11,60	58,50				1580	1,01
0	6,65	6,95	2,40	10,20	6,15	9,50	58,50				1665	1,00
0,50	7,30	8,00	2,80	11,35	4,30	7,70	58,50				1720	1,00
1	7,80	8,95	3,20	12,65	2,60	5,95	58,50	0,007			1760	1,00
1,50	8,20	9,90	4,15	14,00	0,80	4,20	58,50	0,075	0,004	0,013	1780	1,00
2	8,25	10,40	5,20	15,00	0,10	2,50	58,50	0,300	0,019	0,033	1790	1,00
2,50	8,15	10,15	6,25	15,40		1,60	58,50	0,400	0,019	0,073	1800	1,01
3	8,05	9,40	6,80	15,35		1,15	58,50	0,412	0,015	0,082	1805	1,00
3,50	8,00	9,00	7,10	15,00		0,95	58,50	0,352	0,012	0,082	1810	0,99
4	8,12	8,70	7,30	14,60		0,85	58,50	0,325	0,010	0,080	1810	0,98
4,50	8,25	8,50	7,50	14,30		0,70	58,50	0,312	0,007	0,078		0,98
5	8,40	8,20	7,70	14,05		0,60	58,50	0,305	0,006	0,077		0,98
5,50	8,50	8,10	7,85	14,00		0,55	58,50	0,322	0,006	0,074		0,98
6	8,60	8,05	8,00	14,00		0,55	58,50	0,292	0,005	0,072		0,98
6,50	8,65	7,95	8,10	14,00		0,50	58,50	0,288	0,005	0,071		0,98
7	8,65	7,90	8,20	14,00		0,45	58,50	0,285	0,005	0,070		0,98
7,50								0,282	0,005	0,069		
8								0,280	0,005	0,068		
8,50								0,278	0,005	0,068		
9								0,275	0,005	0,067		



tographique a permis, en multipliant la sensibilité de la détection d'un facteur 10 environ, d'affiner les profils de l'hydrogène moléculaire, représentés sur les figures 55a, 55b et 55c.

Nous observons alors une chute brutale de l'hydrogène associée à la disparition quasi-totale du méthanol dans le cas des mélanges pauvre et stoechiométrique ainsi qu'un minimum relatif dans les profils d'hydrogène pour les flammes stoechiométrique et riche. Un comportement similaire a été trouvé également par Westbrook et Dryer <sup>(2)</sup> lors des expériences de simulation. L'explication tout à fait vraisemblable donnée par ces auteurs serait la suivante. Dans la zone de précombustion, la principale source d'hydrogène est la réaction :



Le premier maximum des fractions molaires d'hydrogène, situé pratiquement à la limite du front de flamme du côté des gaz brûlés, est dû à la très grande vitesse de cette réaction dans un premier temps. Ainsi par exemple, dans le cas de la flamme stoechiométrique, la concentration du méthanol décroît très rapidement à travers le front de flamme, de sorte que la vitesse de production de  $\text{H}_2$  diminue rapidement entre + 1,4mm et + 2,6mm créant une diminution de  $\text{H}_2$  dans la zone de postcombustion. Dans cette région, la principale source d' $\text{H}_2$  devient la réaction :



qui a une énergie d'activation importante (20,3 kcal/mole) comparée à celle de la réaction précédente (7 kcal/mole). La vitesse de cette réaction ne devient importante qu'à haute température dans la zone des gaz brûlés. Le minimum relatif de la concentration de  $\text{H}_2$  résulte alors de la compétition entre ces deux réactions.

Dans la zone, s'étendant de + 1,4mm à + 2,6mm dans le cas de la flamme stoechiométrique : et de + 1,3mm à + 2,5mm pour la flamme riche, la température n'est pas encore suffisamment élevée pour que la réaction  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^\cdot \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^\cdot$  soit rapide.

Ce minimum relatif est absent dans le profil de fraction molaire de l'hydrogène de la flamme pauvre.

### 3°/ Profils de l'oxygène

L'oxygène ayant été détecté simultanément par RPE et chromatographie

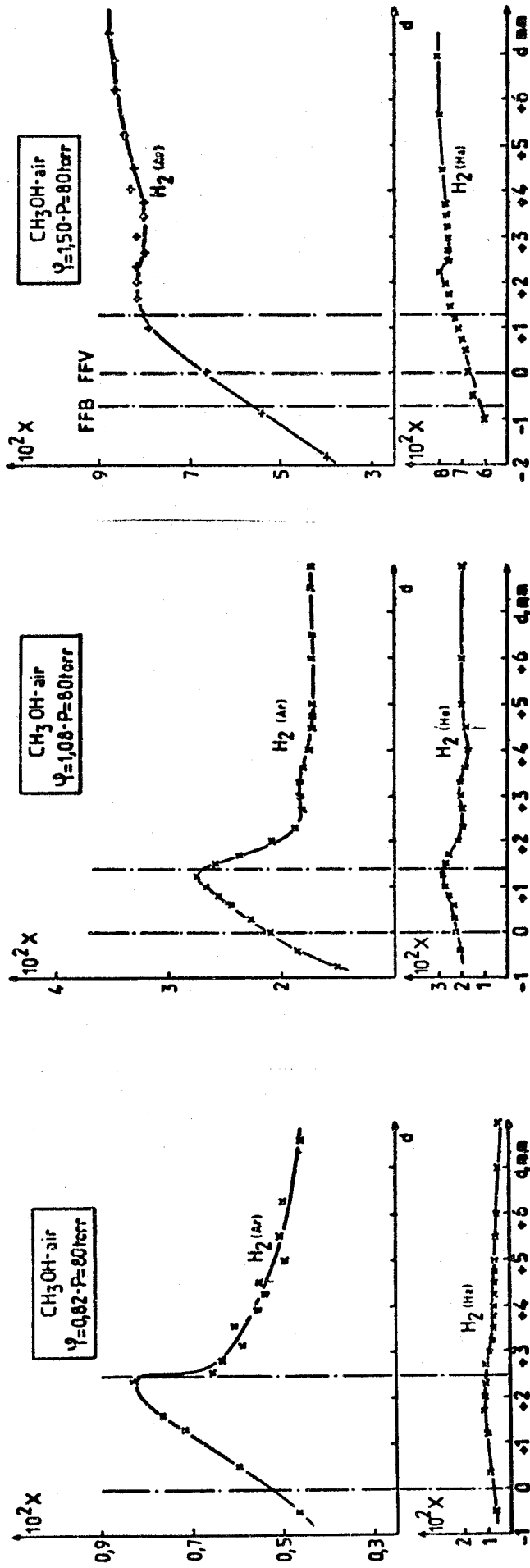


Fig. 55 : Profils d'hydrogène dans les flammes pauvres, stoechiométriques et riches déterminés par chromatographie avec comme gaz vecteur l'Helium ou l'Argon.



il nous est possible de comparer les profils obtenus par les deux méthodes.

Ceux-ci sont pratiquement superposables dans le cas de la flamme pauvre (fig. 49 et 50). L'accord semble moins bon dans le cas de la flamme stoechiométrique (fig. 51 et 52) bien que les valeurs finales dans la zone de postcombustion soient identiques. Dans le cas de la flamme riche le profil RPE n'a pas été effectué.

#### 4°/ Profils des atomes et du radical OH

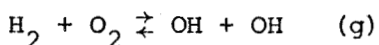
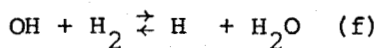
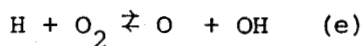
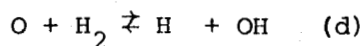
Les concentrations des atomes et du radical OH évoluent tout d'abord suivant une courbe en S présentant un point d'inflexion qui semble lié au maximum de formation de CO. Ceci est mieux marqué dans le cas des mélanges pauvres et riches par suite de l'"étalement" relatif de la réaction.

Dans les gaz brûlés les radicaux semblent tendre vers des valeurs d'équilibre. Nous avons représenté sur la figure 56 dans le cas du mélange stoechiométrique l'évolution des rapports suivants en fonction de la distance.

$$\frac{x_H}{x_{H_2}} \quad \frac{x_{OH}}{x_O} \quad \frac{x_H}{x_{OH}} \quad \frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}$$

$$\frac{x_O}{x_{O_2}} \quad \frac{x_{OH}}{x_H} \quad \frac{x_{OH}^2}{x_{H_2} x_{O_2}}$$

Nous constatons qu'ils tendent vers des valeurs stationnaires dans la zone des gaz brûlés ( $d \geq 8\text{mm}$ ) où la température est pratiquement constante ce qui traduit l'existence d'équilibres partiels entre les produits conformément aux équations chimiques suivantes :



Il faut noter que ces équilibres partiels sont également mis en évidence dans

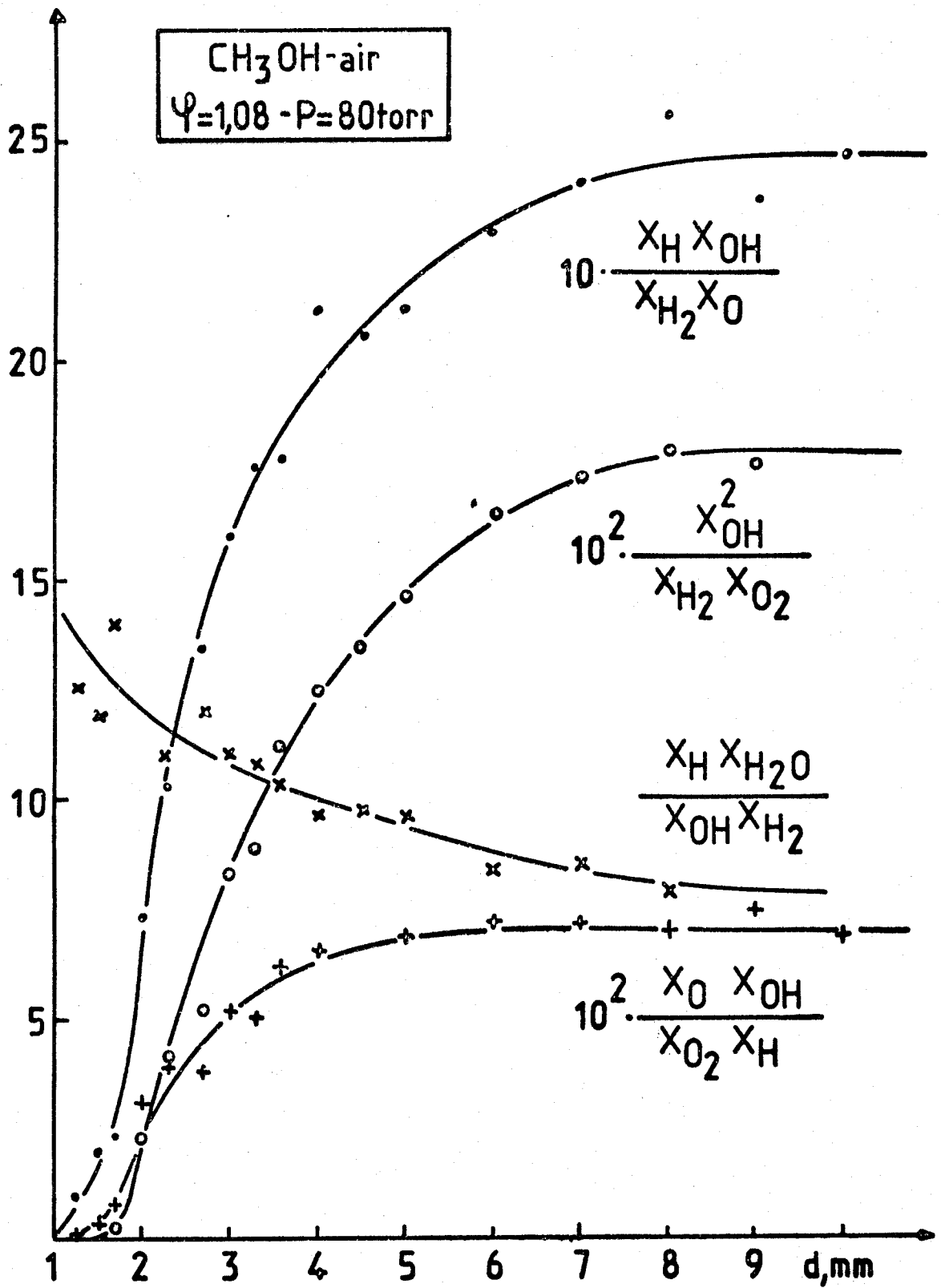


Fig. 56 - Evolution vers l'équilibre

le cas de l'étude des flammes par spectrométrie de masse où les rapports des intensités des pics correspondant aux diverses espèces atomiques tendent vers des constantes à environ 1cm du front de flamme dans les gaz brûlés. Ces rapports sont alors identifiés à un facteur de proportionnalité près aux valeurs des constantes d'équilibres et sont à la base de la détermination quantitative de la concentration des atomes et du radical OH dans les flammes <sup>(3)</sup>. Dans notre cas, nous pouvons au contraire déterminer directement les valeurs des constantes d'équilibre ou comparer les résultats obtenus à la valeur de ces constantes relevées dans la littérature. Nous préférons ici admettre les équilibres partiels et comparer aux valeurs expérimentales les valeurs des fractions molaires des atomes et du radical OH que l'on peut calculer sur la base de ces équilibres.

En effet, les équilibres (d) à (g) nous donnent :

$$K_d = \frac{x_H x_{OH}}{x_O x_{H_2}} \quad (1) \quad K_e = \frac{x_O x_{OH}}{x_H x_{O_2}} \quad (2)$$

$$K_f = \frac{x_H x_{H_2O}}{x_{H_2} x_{OH}} \quad (3) \quad K_g = \frac{x_{OH}^2}{x_{H_2} x_{O_2}} \quad (4)$$

De l'équation (4), nous tirons :

$$x_{OH} = (K_g)^{1/2} (x_{H_2} x_{O_2})^{1/2}$$

$$x_{OH} = (K_e K_d)^{1/2} (x_{H_2} x_{O_2})^{1/2}$$

Des équations (3) et (2) il vient :

$$x_H = K_f \frac{x_{H_2}}{x_{H_2O}} x_{OH}$$

$$x_O = K_e x_{O_2} \frac{x_H}{x_{OH}}$$

Les valeurs des constantes d'équilibre utilisées <sup>(4)</sup> varient en fonction de la température suivant les expressions :

$$K_d = 2,27 \exp - (1870/RT)$$

$$K_e = 3.10^2 T^{-0,372} \exp - (17300/RT)$$

$$K_f = 2,1 10^{-1} \exp + (15190/RT)$$

$$K_g = K_d K_e = 6,81 10^2 T^{-0,372} \exp - (19170/RT)$$

Compte tenu des valeurs expérimentales stationnaires en fin de réaction de  $O_2$ ,  $H_2$  et  $H_2O$

$$X_{O_2} = 1,3 10^{-2}$$

$$X_{H_2} = 1,74 10^{-2}$$

$$X_{H_2O} = 16,4 10^{-2}$$

nous avons calculé dans le cas de la flamme stoechiométrique pour différentes valeurs de T les valeurs de  $X_{OH}$ ,  $X_H$  et  $X_O$ . Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3.

Tableau 4 : Calcul des fractions molaires de OH, H et O dans le cas de la flamme stoechiométrique pour différentes températures.

$T_K$	$K_d$	$K_e$	$K_f$	$X_{OH}$ cal.	$X_H$ cal.	$X_O$ cal.
1700	1,30	1,12	18,84	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$11,4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
1800	1,34	1,46	14,68	$6,65 \cdot 10^{-3}$	$10,3 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$
1900	1,38	1,85	11,74	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$9,46 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
2000	1,42	2,28	9,60	$8,55 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$

Les valeurs expérimentales déterminées par RPE sont pour  $d = 8$  mm

$$X_{OH} = 6,2 \cdot 10^{-3}$$

$$X_H = 5,3 \cdot 10^{-3}$$

$$X_O = 0,76 \cdot 10^{-3}$$

Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les valeurs calculées sauf dans le cas de l'oxygène atomique où les écarts semblent plus importants.

### 5°/ Influence du facteur de richesse

Afin de préciser l'influence du facteur de richesse sur l'évolution de la réaction, une étude systématique de ce paramètre a été réalisée en mesurant pour chaque flamme de richesse différente les concentrations maximales des atomes et du radical OH ainsi que celles des produits suivants ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$ ) au maximum de O et H. Les résultats sont représentés sur la figure 57.

Dans le domaine  $\phi = 0,8$  à  $\phi = 1,5$ , la concentration des atomes d'hydrogène est maximale pour  $\phi = 1,2$ , celle de OH pour  $\phi = 1$ , alors que la concentration d'oxygène O pratiquement constante jusqu'à  $\phi = 1$ , décroît alors de façon monotone. Simultanément les valeurs de  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$  augmentent avec  $\phi$  alors que  $\text{CO}_2$  décroît.

Ces comportements sont tout à fait similaires à ceux calculés par Westbrook et Dryer (<sup>2</sup>).

## II - COMPARAISON AVEC LES AUTRES TRAVAUX.

Nous ne comparerons nos résultats qu'à ceux effectués dans des conditions opératoires identiques par Akrich, Vovelle et Delbourgo (<sup>5</sup>) ainsi qu'aux résultats déduits dans les mêmes conditions paramétriques par Westbrook et Dryer (<sup>2</sup>) lors de la modélisation sur ordinateur de la propagation de flammes méthanol-air. Cette modélisation est basée à la fois sur des critères physiques et sur un mécanisme chimique comportant 84 étapes élémentaires (cf annexe II).

Les profils de température et des produits moléculaires présentés par Akrich, Vovelle et Delbourgo ont été obtenus sur un brûleur à flamme plate strictement identique à celui que nous avons utilisé. La seule différence réside dans la sonde d'extraction qui dans le cas de ces auteurs était une microsonde extrêmement effilée réputée non perturbatrice.

L'examen des résultats montre en première approximation une bonne concordance entre les profils des espèces moléculaires. En ce qui concerne les profils de température, les mesures brutes sans correction sont quasiment identiques pour les trois flammes ; de légères différences sont à noter en ce qui

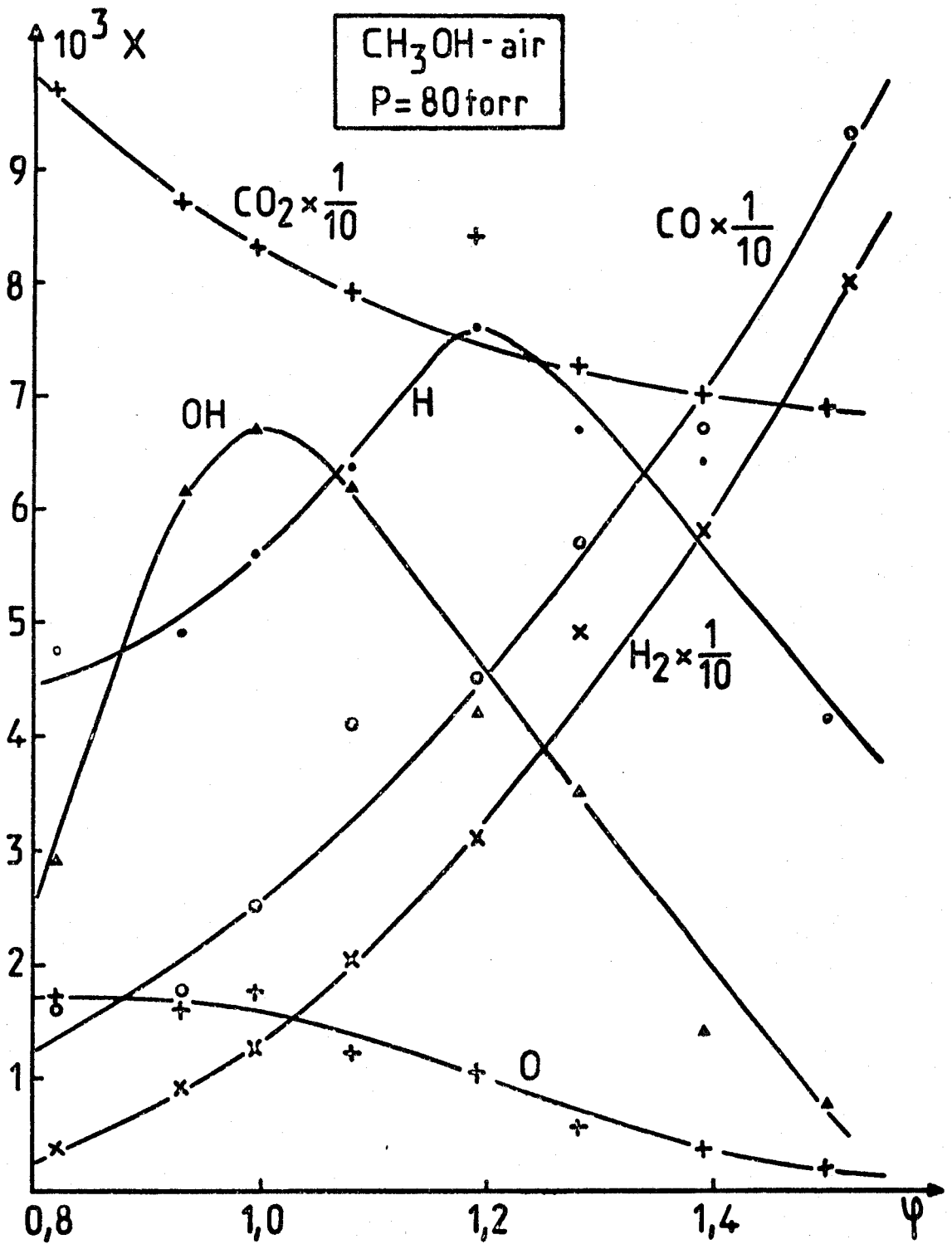


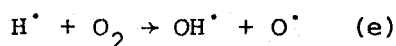
Fig. 57 : Influence du facteur de richesse



concerne les profils corrigés. Ceci est dû à la différence des méthodes de correction des pertes par radiation utilisées dans les deux cas : méthode basée sur le renversement des raies du Na dans les gaz brûlés dans un cas et méthode de compensation électrique dans l'autre.

A partir des vitesses globales d'évolution des espèces  $K_i$  que l'on peut déduire de l'analyse des profils des produits moléculaires (cf annexe I) et d'un mécanisme réactionnel probable, dérivant de celui proposé par Bowman <sup>(5)</sup> et comportant 21 étapes élémentaires (cf annexe II), ces auteurs ont pu calculer les concentrations des espèces H, O et OH.

En effet, en admettant que l'oxygène moléculaire est uniquement consommé par la réaction de ramification

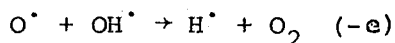


la concentration de l'atome H peut être déterminée connaissant la constante de vitesse correspondante, la vitesse de consommation de l'oxygène  $K_{O_2}$  et la concentration de l'oxygène.

$$(H) = - \frac{K_{O_2}}{k_e(O_2)}$$

Cette hypothèse conduit à une fraction molaire de H dont la valeur maximale est dans le cas de la flamme sotechiométrique environ trois fois plus faible que notre valeur expérimentale et qui tend vers zéro avec  $K_{O_2}$ , c'est-à-dire dans les gaz brûlés. Ces résultats ne sont pas compatibles avec les déterminations expérimentales que nous avons effectuées.

En fait il y a lieu de considérer d'autres réactions de consommation de l'oxygène et même la régénération possible de celui-ci par la réaction inverse qui n'est plus négligeable dans les gaz brûlés



En ne retenant que cette dernière hypothèse nous pouvons écrire :

$$- K_{O_2} = k_{+e} (H) (O_2) - k_{-e} (O) (OH)$$

d'où l'on tire :

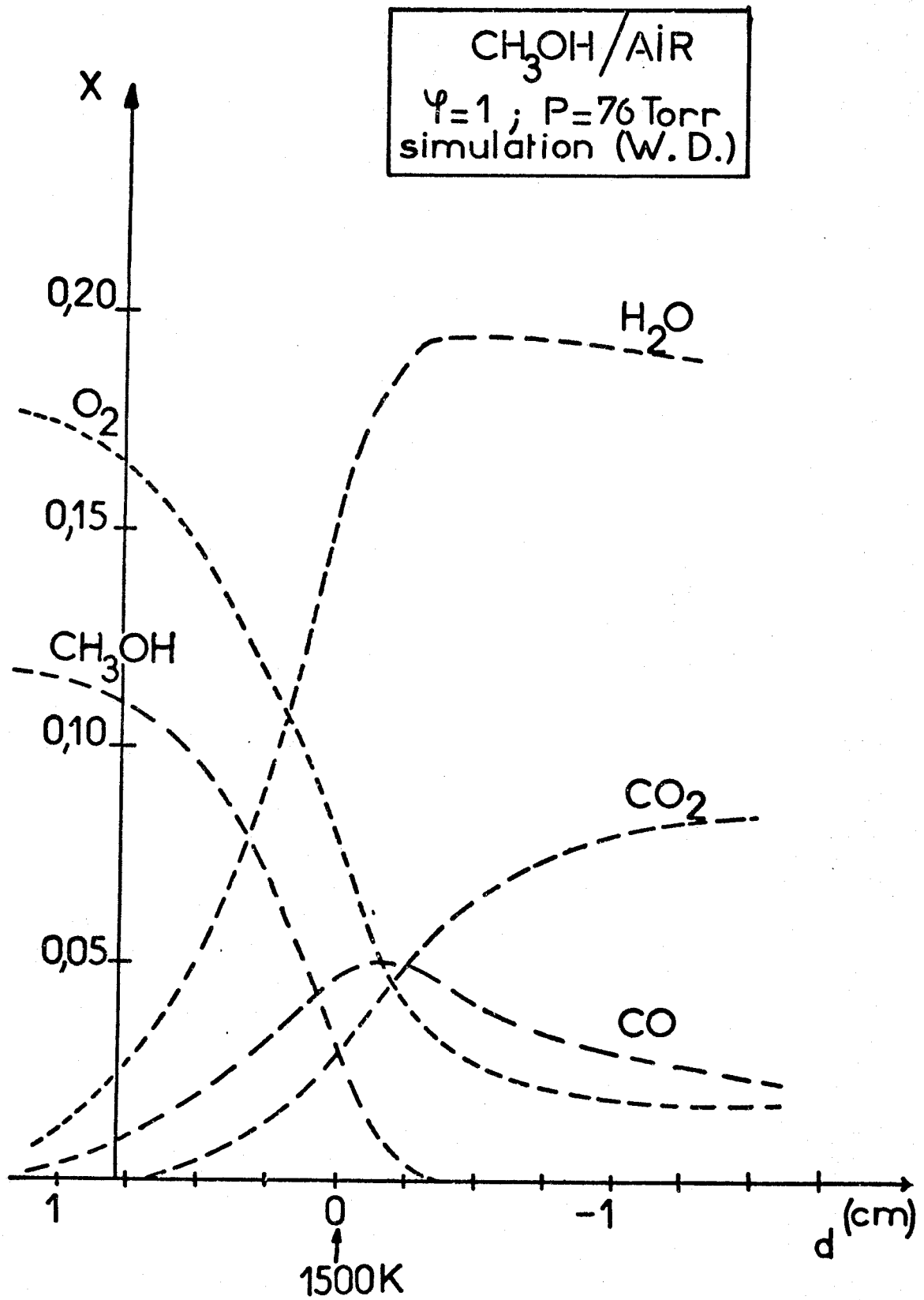


Fig. 58 : Profils des produits moléculaires dans la flamme stoechiométrique obtenus par simulation d'après (2).

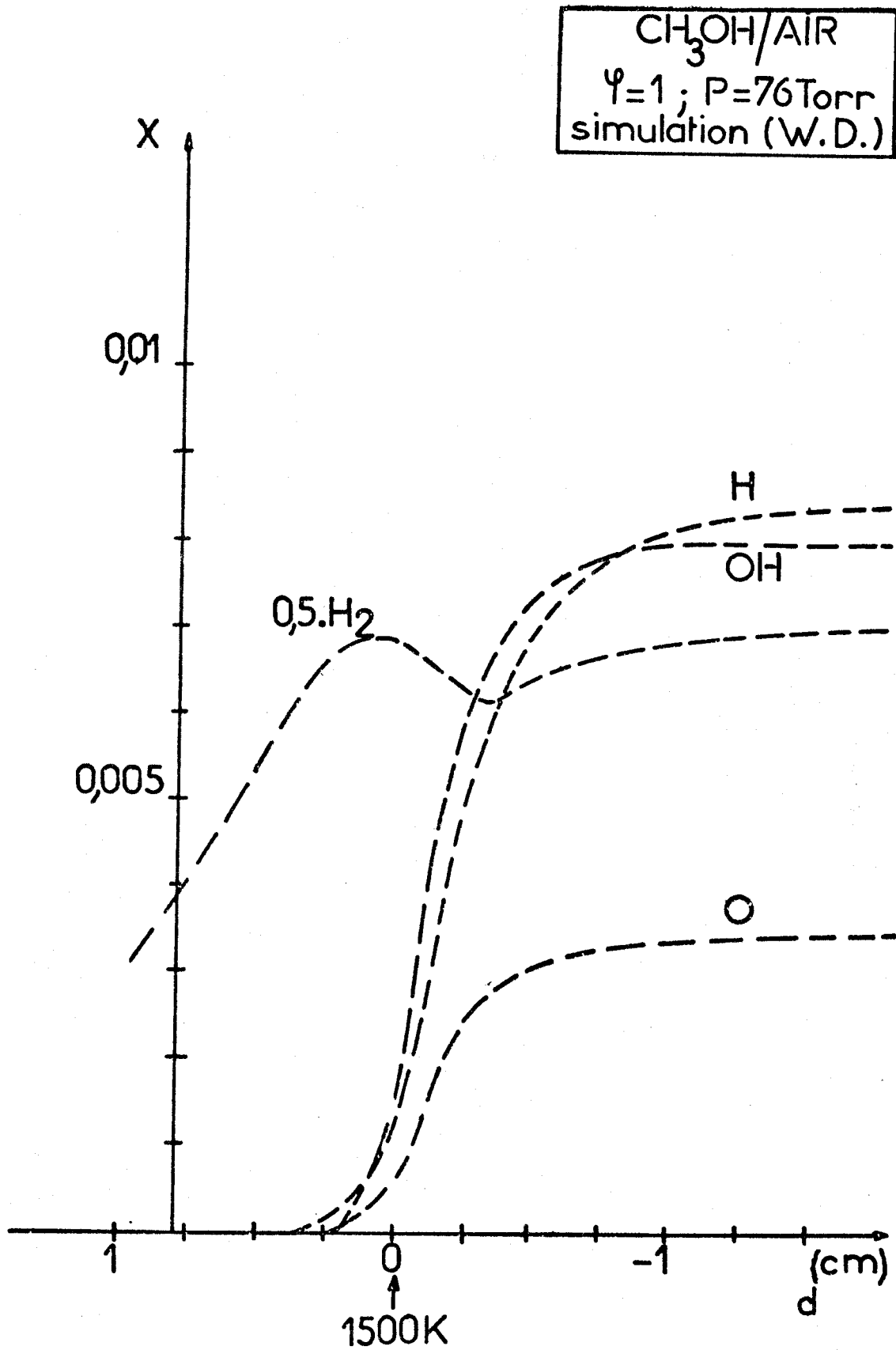


Fig. 59 : Profils de l'hydrogène, des atomes O et H et du radical OH obtenus par simulation d'après <sup>(2)</sup>.

$$(H) = - \frac{K_{O_2}}{k_e(O_2)} + \frac{k_{-e}(O)(OH)}{k_e(O_2)}$$

$$(H) = - \frac{K_{O_2}}{k_e(O_2)} + \frac{(O)(OH)}{K_e(O_2)}$$

c'est-à-dire que dans les gaz brûlés la concentration de H est déterminée principalement par le second terme de cette expression et plus spécialement comme nous l'avons montré précédemment par l'équilibre thermodynamique.

La concentration de OH ayant été déterminée à partir de celle de H et celle de O en supposant que l'oxygène atomique est produit par la réaction (e) et consommé par les réactions d'attaque de l'oxygène atomique sur le méthanol, l'hydrogène et l'eau, sans faire intervenir les réactions inverses dont le rôle n'est pas négligeable, il en résulte que les valeurs calculées par ces auteurs ne sont pas en accord avec nos résultats expérimentaux.

La comparaison avec les résultats obtenus par simulation par Westbrook et Dryer dont nous reproduisons fig. 58 et 59 les profils dans des conditions paramétriques similaires à nos conditions expérimentales est relativement bonne si l'échelle relative à la position de la flamme est réduite d'un facteur voisin de 3,2 et si l'on fait coïncider en plus les maxima d'hydrogène moléculaire pour les espèces labiles H, O et OH. Toutefois les fractions molaires de l'oxygène atomique sont supérieures à celles que nous avons déterminées.

Nous rappellerons également la bonne concordance entre les résultats simulés et nos résultats expérimentaux en ce qui concerne l'influence du facteur de richesse.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (<sup>1</sup>) J. VANDOOREN, P.J. VAN TIGGELEN  
18<sup>th</sup> Symposium on Combustion, Waterloo 1980
- (<sup>2</sup>) C.K. WESTBROOK, F.L. DRYER  
Comb. and Flame 37, 171-192, 1980

(<sup>3</sup>) G. MAHNEN  
Thèse Louvain 1973

J. VANDOOREN, V.P. BALAKHNIN, P.J. VAN TIGGELEN  
Vith Symp. Combustion Processes. Karpacz 1979

J.C. BIORDI  
Progress in Energy and Comb. Science 3(3), 151, 1977

(<sup>4</sup>) C.H. BAMFORD, C.F.H. TIPPER Editeurs.  
Comprehensive Chemical Kinetics : gas phase combustion. Vol 17, p 91.  
Elsevier. Amsterdam 1977

(<sup>5</sup>) C.T. BOWMAN  
Comb. and Flame 16, 233, 1971

## CONCLUSION GÉNÉRALE

Nous avons mis au point une méthode expérimentale permettant l'analyse simultanée des produits moléculaires ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), des atomes H et O et du radical OH qui combine les techniques de la chromatographie en phase gazeuse et de la Résonance Paramagnétique Electronique.

Cette méthode a été appliquée à la détermination de la structure des flammes méthanol-air stabilisées sur un brûleur à flamme plate sous pression réduite. L'étude de ces flammes présente un grand intérêt économique par suite de l'utilisation possible de ce composé comme vecteur de transport du méthane et également comme combustible secondaire.

L'échantillonnage pour l'analyse des produits moléculaires et des espèces à courte durée de vie s'effectue à partir de la même sonde d'extraction dont la géométrie est telle que s'il existe une faible perturbation de la flamme, celle-ci est identique pour les deux types d'analyse.

L'amélioration apportée par notre technique d'analyse a permis, pour la première fois à notre connaissance, d'analyser de façon qualitative et quantitative les radicaux OH dans les flammes par R.P.E.. Ceci augmente considérablement l'intérêt de cette méthode pour l'analyse de la structure des flammes qui a été préconisée initialement par Fristrom et Westenberg et utilisée notamment par Eberius, Hoyermann et Wagner pour la détermination quantitative de la concentration des atomes H et éventuellement O.

Les profils de température et des espèces ont été déterminés pour des flammes de différentes richesses et comparés avec profit aux travaux expérimentaux ou simulés obtenus dans des conditions paramétriques identiques.

L'analyse des profils suivant la méthode développée dans l'annexe I devrait conduire dans une étape ultérieure à la détermination des vitesses globales d'évolution des espèces qui peuvent être reliées alors de façon plus ap-

profondie au mécanisme chimique.

D'autre part, d'un point de vue expérimental, il est certain que parallèlement aux méthodes à prélèvement (chromato-RPE ou spectrométrie de masse), les méthodes optiques de diagnostic in-situ non perturbatrices apporteront prochainement de nouvelles possibilités pour l'analyse de la structure des flammes.

---



ANNEXE

ANALYSE THÉORIQUE DE LA  
STRUCTURE D'UNE FLAMME.



Le but de cette annexe est de résumer la méthode généralement utilisée pour l'analyse des résultats expérimentaux en vue de la détermination en chaque point d'abscisse ( $z$ ), de la vitesse globale d'évolution des espèces ( $K_i$ ) présentes dans la flamme. Cette vitesse globale d'évolution représente la différence entre la somme des vitesses de toutes les réactions formant l'espèce  $i$  et la somme des vitesses de toutes les réactions faisant disparaître cette espèce.

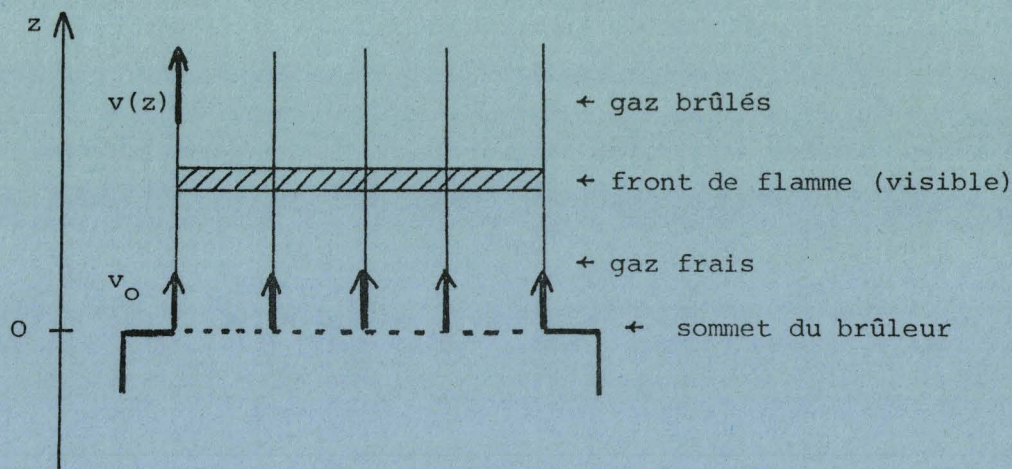
$$K_i(z) = \Sigma \text{ vitesses des réactions de formation de l'espèce } i - \Sigma \text{ vitesses des réactions de disparition de l'espèce } i$$

La vitesse globale d'évolution des espèces peut être alors reliée directement en mécanisme chimique et par conséquent conduire à la justification d'un mécanisme réactionnel et à la détermination des constantes de vitesse des réactions élémentaires.

Les données de départ sont :

- les profils des différents produits et radicaux dans la flamme ( $(X) = f(d)$ )
- les profils de température dans la flamme ( $T = f(d)$ )
- et éventuellement le coefficient d'expansion de la flamme ( $A$ ).

Considérons un brûleur à flammes plates. A la sortie de ce brûleur, les filets gazeux sont parallèles et animés de la même vitesse.





Dans un tel écoulement on n'observe que des variations des paramètres mesurés dans une direction parallèle à celle des filets gazeux (on considère l'écoulement unidimensionnel) et la seule coordonnée qui intervienne est la distance  $z$  considérée positive à partir du sommet du brûleur. Les différentes équations relatives aux gaz, à la conservation de la masse, à la conservation et à la diffusion des espèces permettent d'établir une théorie, préconisée par Fristrom et Westenberg <sup>(1)</sup> et utilisée par de nombreux auteurs soit directement <sup>(2-4)</sup> soit sous une forme légèrement différente <sup>(5-6)</sup>. Cette théorie conduit à la détermination des vitesses globales d'évolution des espèces.

## I - LES EQUATIONS DE BASE

### 1°/ Conservation des espèces

Considérons les phénomènes de transport de la matière dans un tel écoulement. Le nombre de molécules  $N_i$  d'une espèce  $i$  qui traverse une section unitaire pendant l'unité de temps est donné par :

$$N_i (v + v_i)$$

où  $v$  représente la vitesse globale de l'écoulement gazeux (en  $\text{cm s}^{-1}$ ) et  $v_i$  la vitesse de diffusion de l'espèce  $i$ .

Pour un faible déplacement,  $(\partial x, \partial y, \partial z)$  la variation de cette quantité  $\nabla [N_i (v + v_i)]$  représente la variation du nombre de molécules due à la réaction chimique, c'est-à-dire la vitesse globale  $K_i$  d'évolution de l'espèce  $i$ . Nous obtenons l'équation  $\nabla [N_i (v + v_i)] = K_i$ , qui ramenée à une dimension devient :

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial z} [N_i (v + v_i)] = K_i} \quad (1)$$

### 2°/ Conservation de la masse totale

En multipliant l'équation (1) par la masse molaire  $M_i$  de l'espèce  $i$ , nous obtenons :

$$\frac{\partial}{\partial z} [N_i M_i (v + v_i)] = K_i \cdot M_i$$

et en faisant la somme sur toutes les espèces présentes :



$$\frac{\partial}{\partial z} \left[ \sum_i N_i M_i (v + V_i) \right] = \sum_i K_i M_i$$

Il n'y a pas de variation de masse au cours de la réaction chimique, ainsi :

$$\sum_i K_i M_i = 0$$

et comme d'autre part il n'y a pas de transfert global de masse par diffusion :

$$\sum_i N_i M_i V_i = 0$$

L'équation devient ainsi :

$$\frac{\partial}{\partial z} \left( \sum_i N_i M_i v \right) = 0 \text{ c'est-à-dire } \frac{\partial}{\partial z} (\rho v) = 0$$

avec  $\sum_i N_i M_i = \sum_i \rho_i = \rho$  où  $\rho_i$  représente la masse volumique de l'espèce i (en  $\text{g cm}^{-3}$ ) et  $\rho$  la masse volumique globale.

La quantité  $\rho v$  représente le flux total de matière (en  $\text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ).

L'équation de conservation de la masse totale s'écrit donc :

$$\nabla(\rho v) = 0$$

et dans le cas d'un écoulement théorique unidimensionnel :

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial z} (\rho v) = 0} \quad (2) \quad \text{ou} \quad \rho v = \text{Cte}$$

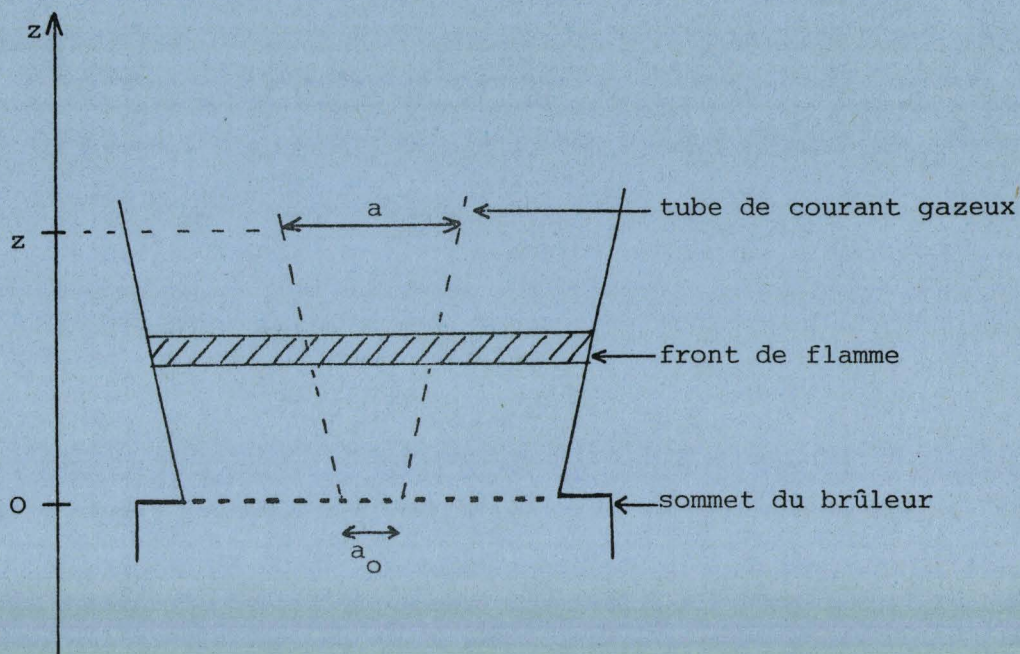
Pendant l'augmentation du nombre de molécules et de la température qui se traduit par un accroissement de la vitesse globale  $v$  entraîne une expansion latérale de l'écoulement gazeux.

On définit un coefficient d'expansion latérale A de la flamme :

$$A = \left( \frac{a}{a_0} \right)$$

où  $a_0$  représente le diamètre du tube de courant gazeux à la sortie du brûleur et  $a$  son diamètre en un point quelconque de l'écoulement.





L'équation (2) devient :

$$\frac{\partial}{\partial z} (\rho v a) = 0 \text{ c'est-à-dire : } \rho v_z a = \rho v_0 a_0$$

où  $v_z$  représente la vitesse de l'écoulement au point de côte  $z$   
et  $v_0$  la vitesse à la sortie du brûleur.

Finalement :

$$\rho v_z A = \rho_0 v_0 = m \quad (3)$$

où  $m$  est la vitesse du flux massique par unité de volume.

### 3°/ L'équation d'état

Les gaz étant considérés comme parfaits, l'équation d'état ramenée au volume unitaire s'écrit :



$$P = N R T$$

(4)

## II - LA DIFFUSION DES ESPECES

Dans une flamme, les espèces présentes sont nombreuses et il faudrait calculer la vitesse de diffusion de chacune d'elles par rapport à l'ensemble des autres. Cependant lorsque l'air est utilisé comme comburant, l'azote est présent en grande quantité et on peut simplifier en considérant que chaque espèce est présente à l'état de trace par rapport à l'azote ce qui permet de calculer la vitesse de diffusion binaire  $V_i$  pour chaque espèce  $i$  :

$$V_i = - \frac{D_{ij}}{X_i} \frac{dX_i}{dz} - \frac{D_i^{T*}}{N_i M_i} \frac{d \ln T}{dz}$$

qui est la loi de Fick avec un terme dû à la diffusion thermique qui, en première approximation, pourra être négligé. Et par conséquent :

$$V_i = - \frac{D_{ij}}{X_i} \frac{dX_i}{dz}$$

(5)

où  $X_i$  représente la fraction molaire de l'espèce  $i$  et  $D_{ij}$  son coefficient de diffusion binaire.

Les coefficients de diffusion binaire  $D_{ij}$  sont calculés d'après la relation établie par Hirshfelder, Bird et Curtiss (7) en considérant que l'attraction entre les molécules obéit au potentiel de Lennard-Jones.

$$D_{ij} = 1,86 \cdot 10^{-3} \frac{\left[ \frac{(M_i + M_j)}{M_i M_j} \right]^{1/2} T^{3/2}}{P \sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{(1,1)*}}$$

où  $D_{ij}$  : coefficient de diffusion binaire (en  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )

$P$  : pression du mélange (en atmosphère)

$T$  : température absolue (en K)

$M_i, M_j$  : poids moléculaires des espèces  $i$  et  $j$

$\sigma_{ij}$  : diamètre moyen de collision entre  $i$  et  $j$  (en Å) c'est-à-dire la moyenne arithmétique des quantités correspondantes pour chaque molécule :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})$$



$\Omega_{ij}^{(1,1)*}$  : intégrale de collision, lue dans les tables (7) en fonction de la température réduite  $T^* = \frac{kT}{\epsilon_{ij}}$  avec  $k$ , constante de Boltzman et  $\epsilon_{ij}$ , l'énergie d'attraction entre les composés  $i$  et  $j$ .

### III - FRACTION DE FLUX MASSIQUE ( $G_i$ ) - VITESSE GLOBALE D'EVOLUTION DES ESPECES ( $K_i$ ) .

Pour simplifier l'équation (1), on introduit la fraction de flux de masse  $G_i$  due à l'espèce  $i$ , définie par :

$$G_i = \frac{N_i M_i (v_z + V_i)}{\rho v_z} \quad (6)$$

qui représente la fraction de masse totale par unité de surface dû à l'espèce  $i$ . En utilisant  $G_i$ , les relations (1), (2), (3), (4), (5) conduisent à l'expression suivante :

$$\frac{d}{dz} \left[ N_i (v + V_i) A \right] = K_i A$$

c'est-à-dire :

$$\frac{\rho_o v_o}{M_i} \frac{dG_i}{dz} = K_i A$$

alors

$$K_i = \frac{\rho_o v_o}{M_i A} \frac{dG_i}{dz} \quad (7)$$

où si  $\rho_o$  s'exprime en  $g \text{ cm}^{-3}$ ,  $v_o$  en  $\text{cm s}^{-1}$ ,  $M_i$  en  $g$ ,  $dG_i/dz$  en  $\text{cm}^{-1}$ ,  $K_i$  s'exprime en  $\text{mole cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

L'expression de la fraction de flux massique peut également se mettre sous la forme :

$$G_i = \frac{N_i M_i}{\rho} \left( 1 + \frac{V_i}{v(z)} \right) = \frac{\rho_i}{\rho} \left( 1 + \frac{V_i}{v(z)} \right) = f_i \left( 1 + \frac{V_i}{v(z)} \right)$$

Le rapport  $\frac{\rho_i}{\rho} = f_i$  s'appelle la fraction massique de l'espèce  $i$  :

$$f_i = \frac{\rho_i}{\rho} = \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i} = \frac{X_i N M_i}{\sum_i X_i N M_i} = \frac{X_i M_i}{\sum_i X_i M_i} = \frac{X_i M_i}{\bar{M}}$$



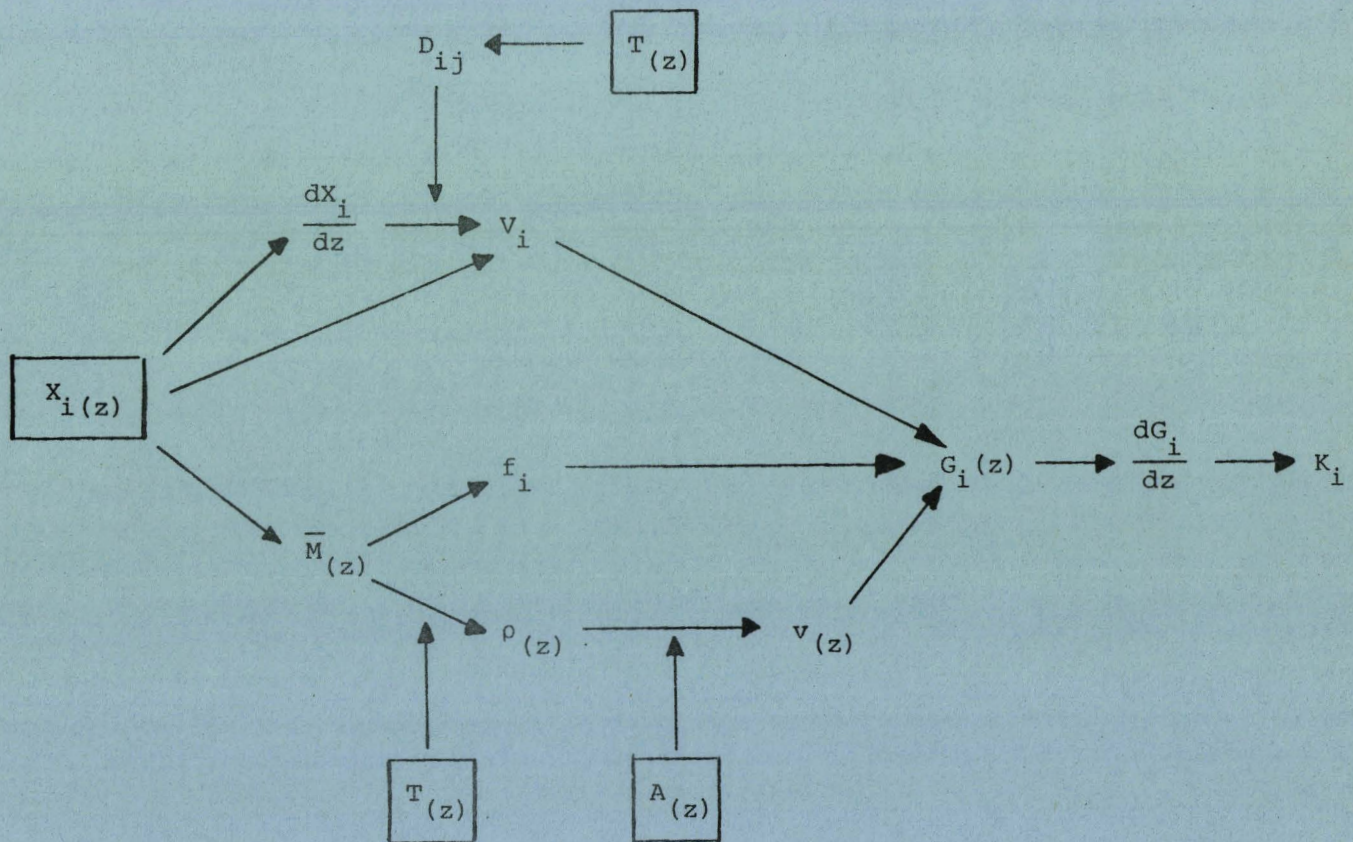
La vitesse  $v(z)$  est déterminée à partir de l'expression (3)

$$v(z) = \frac{\rho_0 v_0}{\rho A}$$

$\rho$  étant calculée en utilisant la loi des gaz parfaits :

$$\rho = \frac{P \bar{M}}{R T}$$

Nous avons schématisé sur la tableau joint les différents calculs nécessaires pour la détermination de la vitesse globale d'évolution des espèces. Il faut noter que le nombre important d'opérations et en particulier la nécessité de déterminer les dérivés des profils de fraction molaire et des fractions de flux massique rendent la procédure délicate.





BIBLIOGRAPHIE

- (<sup>1</sup>) R.M. FRISTROM and A.A. WESTENBERG  
Flame structure, Mc Graw-Hill Book Company 1965
- (<sup>2</sup>) J.F. PAPP, C.P. LAZZARA, J.C. BIORDI  
Pittsburgh Mining and safety research center. Report n°8019.1975
- (<sup>3</sup>) C. VOVELLE  
Thèse Orléans 1971
- (<sup>4</sup>) R. AKRICH, C. VOVELLE, R. DELBOURGO  
Comb. and Flame 32, p 171-179, 1978
- (<sup>5</sup>) G. MAHNEN  
Thèse Louvain 1973
- (<sup>6</sup>) J. VANDOOREN, P.J. VAN TIGGELEN  
18th Symp. on Combustion Waterloo 1980
- (<sup>7</sup>) J.O. HIRSHFELDER, C.F. CURTISS et R.B. BIRD  
Molecular theory of gases and liquids  
John Wiley and Sons - Inc (1967)



ANNEXE II

RÉACTIONS ÉLÉMENTAIRES DU MÉCANISME  
DE COMBUSTION DU MÉTHANOL.



Réactions envisagées par R. AKRICH - C. VOVELLE - R. DELBOURGO

Comb. and Flame 32, 171-179, 1978

Elementary Reactions and Kinetic Parameters of Methanol Combustion

	Reaction	$k(\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s})$	Ref.
(1)	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}\cdot \rightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{OH}$	$1.7 \times 10^{12} \exp(-1150/T)$	17
(2)	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}\cdot \rightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$	$1.3 \times 10^{13} \exp(-2670/T)$	see text
(3)	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}\cdot \rightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$3.0 \times 10^{13} \exp(-3000/T)$	8
(4)	$\cdot\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}\cdot$	$3.0 \times 10^9 \exp(-14600/T)/\text{s}$	8
(5)	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}\cdot \rightarrow \text{HCO}\cdot + \text{OH}\cdot$	$4.9 \times 10^{10} \exp(-1500/T)$	7
(6)	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}\cdot \rightarrow \text{HCO}\cdot + \text{H}_2$	$6.0 \times 10^{13} \exp(-2315/T)$	7
(7)	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{HCO}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$3.1 \times 10^{14} \exp(-2120/T)$	7
(8)	$\text{HCO}\cdot + \text{M} \rightarrow \text{H}\cdot + \text{CO} + \text{M}$	$5.0 \times 10^{12} \exp(-9570/T)$	18
(9)	$\text{HCO}\cdot + \text{O}\cdot \rightarrow \text{CO} + \text{OH}\cdot$	$1.0 \times 10^{13}$	estimated
(10)	$\text{HCO}\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	$1.0 \times 10^{14}$	8
(11)	$\text{HCO}\cdot + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$1.0 \times 10^{14}$	8
(12)	$\text{CO} + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}\cdot$	$7.1 \times 10^{12} \exp(-3200/T)$	see text
(-12)	$\text{CO}_2 + \text{H}\cdot \rightarrow \text{CO} + \text{OH}\cdot$	$4.7 \times 10^{14} \exp(-13650/T)$	16
(13)	$\text{H}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH}\cdot + \text{O}\cdot$	$2.2 \times 10^{14} \exp(-8450/T)$	14
(14)	$\text{H}_2 + \text{O}\cdot \rightarrow \text{OH}\cdot + \text{H}\cdot$	$1.8 \times 10^{10} \times T \exp(-4480/T)$	14
(15)	$\text{H}_2 + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}\cdot$	$2.2 \times 10^{13} \exp(2590/T)$	14
(16)	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}\cdot$	$9.3 \times 10^{13} \exp(-10250/T)$	14
(17)	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}\cdot \rightarrow \text{OH}\cdot + \text{OH}\cdot$	$6.8 \times 10^{13} \exp(-9240/T)$	14
(18)	$\text{H}\cdot + \text{H}\cdot + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$	$3.0 \times 10^{15} \text{ cm}^6/\text{mol}^2 \text{ s}^2$	14
(19)	$\text{H}\cdot + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}$	$8.3 \times 10^9 \times T \exp(-3500/T)$	14
(20)	$\text{OH}\cdot + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}\cdot$	$6.3 \times 10^{12} \exp(-550/T)$	14
(21)	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}\cdot \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$1.3 \times 10^{13} \exp(-2670/T)$	19

Les références indiquées sont les références citées par les auteurs.



Réactions envisagées par C.K. WESTBROOK - F.L. DRYER  
Comb. and Flame 37, 171-192, 1980

Methanol Oxidation Mechanism. Reaction rates in cm<sup>3</sup>-mole-sec-kcal units,  $k = AT^n \exp(-E_a/RT)$

Reaction	log A	n	E <sub>a</sub>
1 CH <sub>3</sub> OH + M → CH <sub>3</sub> + OH + M	18.5	0	80.0
2 CH <sub>3</sub> OH + O <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> OH + HO <sub>2</sub>	13.6	0	50.9
3 CH <sub>3</sub> OH + OH → CH <sub>2</sub> OH + H <sub>2</sub> O	12.6	0	2.0
4 CH <sub>3</sub> OH + O → CH <sub>2</sub> OH + OH	12.2	0	2.3
5 CH <sub>3</sub> OH + H → CH <sub>2</sub> OH + H <sub>2</sub>	13.5	0	7.0
6 CH <sub>3</sub> OH + H → CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	12.7	0	5.3
7 CH <sub>3</sub> OH + CH <sub>3</sub> → CH <sub>2</sub> OH + CH <sub>4</sub>	11.3	0	9.8
8 CH <sub>3</sub> OH + HO <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> OH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12.8	0	19.4
9 CH <sub>2</sub> OH + M → CH <sub>2</sub> O + H + M	13.4	0	29.0
10 CH <sub>2</sub> OH + O <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub>	12.0	0	6.0
11 CH <sub>4</sub> + M → CH <sub>3</sub> + H + M	17.1	0	88.4
12 CH <sub>4</sub> + H → CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>	14.1	0	11.9
13 CH <sub>4</sub> + OH → CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	3.5	3.08	2.0
14 CH <sub>4</sub> + O → CH <sub>3</sub> + OH	13.2	0	9.2
15 CH <sub>4</sub> + HO <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	13.3	0	18.0
16 CH <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> O + OH	13.2	0	0.0
17 (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + OH → (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub>	12.6	0	0.0
18 CH <sub>3</sub> + O → CH <sub>2</sub> O + H	14.1	0	3.0
19 CH <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> O + O	13.4	0	29.0
20 CH <sub>2</sub> O + CH <sub>3</sub> → CH <sub>4</sub> + HCO	10.0	0.5	6.0
21 CH <sub>3</sub> + HCO → CH <sub>4</sub> + CO	11.5	0.5	0.0
22 CH <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub> → CH <sub>4</sub> + O <sub>2</sub>	12.0	0	0.4
23 CH <sub>3</sub> O + M → CH <sub>2</sub> O + H + M	13.7	0	21.0
24 CH <sub>3</sub> O + O <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub>	12.0	0	6.0
25 CH <sub>2</sub> O + M → HCO + H + M	16.7	0	72.0
26 CH <sub>2</sub> O + OH → HCO + H <sub>2</sub> O	14.7	0	6.3
27 CH <sub>2</sub> O + H → HCO + H <sub>2</sub>	12.6	0	3.8
28 CH <sub>2</sub> O + O → HCO + OH	13.7	0	4.6
29 CH <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub> → HCO + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12.0	0	8.0
30 HCO + OH → CO + H <sub>2</sub> O	14.0	0	0.0
31 HCO + M → H + CO + M	14.2	0	19.0
32 HCO + H → CO + H <sub>2</sub>	14.3	0	0.0
33 HCO + O → CO + OH	14.0	0	0.0
34 HCO + HO <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	14.0	0	3.0
35 HCO + O <sub>2</sub> → CO + HO <sub>2</sub>	12.5	0	7.0
36 CO + OH → CO <sub>2</sub> + H	7.1	1.3	-0.8
37 CO + HO <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub> + OH	14.0	0	23.0
38 CO + O + M → CO <sub>2</sub> + M	15.8	0	4.1
39 CO <sub>2</sub> + O → CO + O <sub>2</sub>	12.4	0	43.8
40 H + O <sub>2</sub> → O + OH	14.3	0	16.8
41 H <sub>2</sub> + O → H + OH	10.3	1	8.9
42 H <sub>2</sub> O + O → OH + OH	13.5	0	18.4
43 H <sub>2</sub> O + H → H <sub>2</sub> + OH	14.0	0	20.3
44 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + OH → H <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub>	13.0	0	1.8
45 H <sub>2</sub> O + M → H + OH + M	16.3	0	105.1
46 H + O <sub>2</sub> + M → HO <sub>2</sub> + M	15.2	0	-1.0
47 HO <sub>2</sub> + O → OH + O <sub>2</sub>	13.7	0	1.0
48 HO <sub>2</sub> + H → OH + OH	14.4	0	1.9
49 HO <sub>2</sub> + H → H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	13.4	0	0.7
50 HO <sub>2</sub> + OH → H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	13.7	0	1.0



Methanol Oxidation Mechanism. Reaction rates in  $\text{cm}^3\text{-mole-sec-kcal}$  units,  $k = AT^n \exp(-E_a/RT)$ 

Reaction	Rate		
	$\log A$	$n$	$E_a$
51 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{HO}_2$	13.6	0	42.6
52 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{OH} + \text{OH} + \text{M}$	17.1	0	45.5
53 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2$	12.2	0	3.8
54 $\text{O} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{OH} + \text{M}$	16.0	0	0.0
55 $\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{M}$	15.7	0	115.0
56 $\text{H}_2 + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{M}$	14.3	0	96.0
57 $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	19.4	-1	88.3
58 $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_4$	-0.3	4	8.3
59 $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	2.7	3.5	5.2
60 $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	13.8	0	2.4
61 $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH}$	13.4	0	6.4
62 $\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	13.6	0	38.0
63 $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2$	12.0	0	5.0
64 $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$	17.5	0	35.6
65 $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCO}$	13.0	0	1.1
66 $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} + \text{M}$	17.6	0	98.2
67 $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	13.8	0	6.0
68 $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$	14.0	0	3.5
69 $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2$	13.4	0	5.0
70 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} + \text{M}$	16.5	0	40.5
71 $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H} + \text{M}$	14.0	0	114.0
72 $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{HCO}$	12.6	0	28.0
73 $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}_2$	14.3	0	19.0
74 $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	12.8	0	7.0
75 $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{OH}$	15.5	-0.6	17.0
76 $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{CO}$	13.8	0	4.0
77 $\text{C}_2\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{CO}$	13.0	0	7.0
78 $\text{C}_2\text{H} + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{CH}$	13.7	0	0.0
79 $\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{OH}$	14.0	0	3.7
80 $\text{CH}_2 + \text{O} \rightarrow \text{CH} + \text{OH}$	11.3	0.68	25.0
81 $\text{CH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2$	11.4	0.67	25.7
82 $\text{CH}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2\text{O}$	11.4	0.67	25.7
83 $\text{CH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{OH}$	11.1	0.67	25.7
84 $\text{CH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{O}$	13.0	0	0.0

Les références concernant les constantes de vitesse sont indiquées dans l'article : C.K. WESTBROOK - F.L. DRYER

Comb. Sci. and Techn. 20, 125-140, 1979





Réactions envisagées par J. VANDOOREN - P.J. VAN TIGGELEN

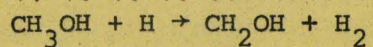
18<sup>th</sup> Symposium on Combustion - Waterloo - 19801) liste des réactionsUnités utilisées : cm<sup>3</sup>, mol., sec., cal.

Les références indiquées sont les références citées par les auteurs.

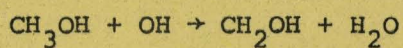
	Reactions	$\Delta H$	$k_0$	n	$E_A$	Ref.
r. 1	CH <sub>3</sub> OH + H → CH <sub>2</sub> OH + H <sub>2</sub>	-9(-2)*	3.4 10 <sup>13</sup>	0	2600	see text
r. 2	CH <sub>3</sub> OH + OH → CH <sub>2</sub> OH + H <sub>2</sub> O	-24(-17)*	4.8 10 <sup>13</sup>	0	4500	see text
r. 3	CH <sub>3</sub> OH + H → CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	-27	1.3 10 <sup>13</sup>	0	5300	20
r. 4	CH <sub>3</sub> OH + O → CH <sub>2</sub> OH + OH	-7(0)*	1.7 10 <sup>12</sup>	0	2250	24
r. 5	H <sub>2</sub> + OH → H <sub>2</sub> O + H	-15	7 10 <sup>12</sup>	0	4400	35
r. 6	H <sub>2</sub> + O → OH + H	+2	1.8 10 <sup>10</sup>	1	8900	25
r. 7	CO + OH → CO <sub>2</sub> + H	-25	2.3 10 <sup>12</sup>	0	5700	35
r. 8	H + O <sub>2</sub> → OH + O	+17	2.2 10 <sup>14</sup>	0	16800	25
r. 9	CH <sub>2</sub> O + M → CO + H <sub>2</sub> + M	+2	2.5 10 <sup>14</sup>	0	29000	see text
r. 10	CH <sub>3</sub> + O → CH <sub>2</sub> O + H	-70	2.6 10 <sup>14</sup>	0	2000	21
r. 11	H + H + M → H <sub>2</sub> + M	-104	3 10 <sup>15</sup>	0	-	25
r. 12	H + O <sub>2</sub> + M → HO <sub>2</sub> + M	-47	1.5 10 <sup>15</sup>	0	-1000	25
r. 13	HO <sub>2</sub> + H → H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	-57	2.5 10 <sup>13</sup>	0	700	25
r. 14	HO <sub>2</sub> + H → OH + OH	-38	2.5 10 <sup>14</sup>	0	1900	25
r. 15	CH <sub>2</sub> OH + M → CH <sub>2</sub> O + H + M	+29(+22)*	5 10 <sup>13</sup>	0	21000	36
r. 16	CH + O → CHO <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	-2	1.7 10 <sup>11</sup>	0	-	21
r. 17	OH + OH → H <sub>2</sub> O + O	+17	6.3 10 <sup>12</sup>	0	1100	25
r. 18	CH <sub>2</sub> O + OH → CHO + H <sub>2</sub> O	-29	3.9 10 <sup>13</sup>	0	1400	26
r. 19	CH <sub>2</sub> OH + O <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub>	-18(-25)*	1 10 <sup>14</sup>	0	5000	see text
r. 20	CH <sub>2</sub> OH + H → CH <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub>	-75(-82)*		not available		
r. 21	CH <sub>2</sub> OH + O → CH <sub>2</sub> O + OH	-73(-80)*		" " "		
r. 22	CH <sub>2</sub> OH + OH → CH <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O	-90(-97)*		" " "		
r. 23	CH <sub>2</sub> O + H → CHO + H <sub>2</sub>	-14	3.3 10 <sup>14</sup>	0	10500	27
r. 24	CH <sub>2</sub> O + O → CHO + OH	-13	2.3 10 <sup>13</sup>	0	3150	37

All the enthalpies of reactions marked \* refer to CH<sub>3</sub>O radical instead of CH<sub>2</sub>OH radical.BUS  
LILLE



2) constantes de vitesse déterminées

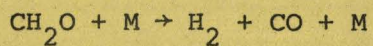
$$k = 3,4 \cdot 10^{13} \exp(-2600/RT) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



$$k = 4,8 \cdot 10^{13} \exp(-4500/RT) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



$$k = 1 \cdot 10^{14} \exp(-5000/RT) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



$$k = 2,5 \cdot 10^{14} \exp(-29000/RT) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

