50376 N° d'ordre : 339 1984 74

50376. 1984. 74.

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR INGENIEUR

(Spectrochimie)

Par

Roueida MICHAEL-SAADÉ

Ingénieur ENSCL

ANALYSE SPATIALE D'ECOULEMENTS GAZEUX ET DE FLAMMES DE DIFFUSION PAR TECHNIQUES CONVENTIONNELLES, SPECTROMETRIE RAMAN ET RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE



Soutenue le 18 Janvier 1984 devant la Commission d'Examen

MM.

M. LUCQUIN

Président

L.R.

SOCHET

Rapporteur

M.

BRIDOUX

Examinateur

S.

CANDEL

Examinateur

A.

PEREZ

Examinateur

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

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

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES 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, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

Μ. CONSTANT Eugène Electronique Physique du Solide Μ. FOURET René Electronique М. GABILLARD Robert Μ. MONTREUIL Jean Biochimie M. PARREAU Michel Analyse Μ. TRIDOT Gabriel Chimie appliquée Μ. VIVIER Emile Biologie cellulaire WERTHEIMER Raymond Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre Chimie physique
M. BIAYS Pierre Céographie
M. BILLARD Jean Physique du solide
M. BOILLY Bénoni Biologie

M. BOUGHON Pierre Algèbre BOURIQUET Robert Biologie végétale M. BREZINSKI Claude Analyse numérique M. CELET Paul Géologie générale M. CHAMLEY Hervé Géotechnique M. COEURE Gérard Analyse M. CORDONNIER Vincent Informatique M. DEBOURSE Jean-Pierre Gestion des entreprises M. DYMENT Arthur Mécanique M. ESCAIG Bertrand Physique du solide M. FAURE Robert Mécanique M. FOCT Jacques Métallurgie M. GRANELLE Jean-Jacques Sciences économiques M. GRUSON Laurent Algèbre M. GUILLAUME Jean Microbiologie Géométrie M. HECTOR Joseph M. LABLACHE COMBIER Alain Chimie organique M. LACOSTE Louis Biologie végétale Paléontologie M. LAVEINE Jean-Pierre 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 économiques M. PAQUET Jacques Géologie générale POUZET Pierre Analyse numérique M. PROUVOST Jean Minéralogie M. ROUSSEAU Jean-Paul Physiologie animale M. SALMER Georges Electronique M. SEGUIER Guy Electrotechnique M. STANKIEWICZ François Sciences économiques M. TILLIEU Jacques Physique théorique

PROFESSEURS - 2ème classe

Automatique

Mécanique

M. VIDAL Pierre

M. ZEYTOUNIAN Radyadour

M. AL FAKIR Sabah Algèbre M. ALLAMANDO Etienne Electronique et électrotechnique M. ANCIAN Bernard Spectrochimie M. ANTOINE Philippe Analyse M. BART André Biologie animale Mme BATTIAU Yvonne Géographie M. BEGUIN Paul Mécanique BELLET Jean Μ. Physique atomique et moléculaire M. BERZIN Robert Analyse M. BKOUCHE Rudolphe Algèbre M. BODARD Marcel Biologie végétale M. BOIVIN Jean-Claude Chimie minérale M. BONNELLE Jean-Pierre Catalyse BOSCO Denis Probabilités BOUQUELET Stéphane Biochimie structurale BRASSELET Jean-Paul Μ. Géométrie et topologie

BRIDOUX Michel Chimie physique M. BRUYELLE Pierre Géographie M. CAPURON Alfred Biologie animale Informatique M. CARREZ Christian CHAPOTON Alain Electronique COQUERY Jean-Marie Psychophysialogie Mme CORSIN Paule Paléontologie CORTOIS Jean Physique nucléaire et corpusculaire Μ. COUTURIER Daniel Chimie organique CRAMPON Norbert Μ. Hydrogéologie et environnement CROSNIER Yves Electronique MIle DACHARRY Monique Géographie M. DAUCHET Max Informatique Μ. DEBRABANT Pierre Géologie appliquée DEGAUQUE Pierre Electronique Μ. DELORME Pierre Physiologie animale DE MASSON D'AUTUME Antoine Μ. Sciences économiques Μ. DEMUNTER Paul Sociologie Μ. DENEL JACQUES Informatique DE PARIS Jean-Claude Μ. Analyse DEPREZ Gilbert Physique du solide et cristallographie DERIEUX Jean-Claude Microbiologie MIle DESSAUX Odile Spectroscopie de la réactivité chimique M. DEVRAINNE Pierre Chimie minérale DHAINAUT André Biologie animale Mme DHAINAUT Nicole Biologie animale M. DORMARD Serge Sciences économiques DOUKHAN Jean-Claude Physique du solide Μ. DUBOIS Henri Spectroscopie hertzienne Μ. DUBRULLE Alain Spectroscopie hertzienne Spectrométrie des solides DUBUS Jean-Paul Μ. Vie de la firme (I.P.A.) DUPONT Christophe Mme EVRARD Micheline Chimie appliquée FONTAINE Hubert Dynamique des cristaux Μ. FOUQUART Yves Optique atmosphérique FOURNET Bernard Μ. Biochimie structurale Μ. FRONTIER Serge Ecologie numérique GAMBLIN André Μ. Géographie urbaine, industrielle et démographie Μ. GLORIEUX Pierre Physique moléculaire et rayonnements atmosphé-М. GOBLOT Rémi Algèbre riques Μ. GOSSELIN Gabriel Sociologie Μ. GOUDMAND Pierre Chimie Physique GREMY Jean-Paul Μ. Sociologie. GREVET Patrick Μ. Sciences économiques Μ. GUILBAULT Pierre Physiologie animale Μ. HENRY Jean-Pierre Génie mécanique Μ. HERMAN Maurice Physique spatiale Μ. HOUDART René Physique atomique et moléculaire JACOB Gérard Μ. Informatique Μ. JACOB Pierre Probabilités et statistiques JACQUILLAT Bertrand Gestion Μ. JEAN Raymond Biologie des populations végétales Μ. JOFFRE Patrick Vie de la firme (I.P.A.) Μ. JOURNEL Gérard Spectroscopie hertzienne Μ. KREMBEL Jean Biochimie Μ. LANGRAND Claude Probabilités et statistiques

Mme LECLERCQ Ginette Catalyse M. LEFEVRE Christian Pétrologie MIle LEGRAND Denise Algèbre Algèbre Mile LEGRAND Solange Analyse Mme LEHMANN Josiane Spectroscopie hertzienne M. LEMAIRE Jean Μ. LE MAROIS Henri Vie de la firme (1.P.A.) LEROY Jean Marie Chimie appliquée LEROY Yves Electronique, électrotechnique, automatique Μ. Μ. LESENNE Jacques Electrotechnique LHENAFF René Géographie Μ. LOCQUENEUX Robert Physique théorique Μ. LOSFELD Joseph Informatique LOUAGE Francis Electronique M. MACKE Bruno Physique moléculaire et rayonnements atmosphé-M. MAHIEU Jean-Marie Physique atomique et moléculaire MAIZIERES Christian Automatique MESMACQUE Gérard Génie mécanique Physique atomique et moléculaire MESSELYN Jean MESSERLIN Patrick Sciences économiques M. MIGNOT Fulbert Analyse numérique M. MONTEL Marc Physique du solide Biologie et biochimie appliquées MONTUELLE Bernard Mme MOUNIER Yvonne Physiologie des structures contractiles Mme N'GUYEN VAN CHI Régine Géographie M. N!COLE Jacques Chimie analytique Electronique, électrotechnique, automatique M. NOTELET Francis PARSY Fernand Mécanique PASZKOWSKI Stéphan Analyse numérique Biologie physiologie végétales MIle PAUPARDIN Colette PECQUE Marcel Chimie organique Chimie appliquée Μ. PERROT Pierre PERTUZON Emile Physiologie animale PETIT Francis Chimie organique, minérale et analytique PONSOLLE Louis Chimie physique PORCHET Maurice Biologie animale POVY Lucien Automatique Μ. RACZY Ladislas Electronique RAOULT Jean-François Géologie structurale RICHARD Alain Biologie animale Μ. RIETSCH François Physique des polymères ROGALSKI Marc Analyse ROY Jean-Claude Psychophysiologie Μ. SCHAMPS Joël Spectroscopie moléculaire Mme SCHWARZBACH Yvette Géométrie SIMON Michel Sociologie Μ. SLIWA Henri Chimie organique SOMME Jean Géographie Mile SPIK Geneviève Biochimie Informatique STERBOUL François TAILLIEZ Roger Génie alimentaire Electronique, électrotechnique, automatique THERY Pierre TOULOTTE Jean-Marc Automatique Spectrochimie infrarouge et Raman TURREL Georges VANDORPE Bernard Chimie minérale Μ. VAST Pierre Chimie inorganique VERBERT André Μ. Biochimie Μ. VERNET Philippe Génétique

Résistance des matériaux

VILETTE Michel

WALLART Francis Μ.

M. WARTEL Michel

M. WATERLOT Michel

M. WERNER Georges

M. WOSNIAK Michel

Mme ZINN Justin Nicole

Spectrochimie infrarouge et Raman Chimie inorganique Géologie générale Informatique fondamentale appliquée Hydrométallurgie

Algèbre

Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion (ERA, CNRS 1025).

Je suis très reconnaissante à Monsieur le Professeur M. LUCQUIN pour l'excellent accueil qu'il m'a réservé au sein du Laboratoire et pour avoir accepté de présider ce jury.

Que Monsieur L-R. SOCHET, Maître de Recherche au CNRS trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour la direction de ce travail.

Que Monsieur le Professeur M. BRIDOUX soit assuré de ma profonde reconnaissance pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie Monsieur S. CANDEL, Professeur à l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures et Monsieur A. PEREZ, Ingénieur au groupe CDF Chimie pour l'honneur qu'ils me font de participer au jury.

Je remercie également Madame CRUNELLE-CRAS, Messieurs F. GRASE et G. BUNTINX pour leur précieuse collaboration en ce qui concerne les mesures en spectrométrie Raman.

Je remercie également Monsieur M. CARLIER, Maître-Assistant, Messieurs P. DEVOLDER et J-F. PAUWELS respectivement chargé et attaché de recherche au CNRS pour l'aide qu'ils m'ont apportée et pour les marques de sympathie qu'ils m'ont montrées au cours de ce travail.

J'adresse mes remerciements à Monsieur M. CLEMENT qui a bien voulu usiner les pièces mécaniques de mon appareillage, à tous les chercheurs du laboratoire qui m'ont aidée directement ou indirectement, et au personnel technique du Laboratoire Madame CALONNE, Madame BAILLEUL, Mademoiselle LEMENU, Monsieur LHOYEZ, Monsieur MAILLE, Monsieur MILON et Monsieur BARTIER, sans oublier Madame SAINLEGER pour le tirage de la thèse.

à mes parents

à mes soeurs et frères

à mon mari DERGHAM

à ma fille RIME

SOMMAIRE

page

12

INTRODUCTION Chapitre I - DESCRIPTION DES APPAREILLAGES I-1- LE BRULEUR ET SON ENCEINTE - LE DISPOSITIF DE MESURE ET DE REGLAGE DES DEBITS III - METHODES D'INVESTIGATION 1) Méthodes conventionnelles 4 2) Méthode optique : la diffusion Raman spontanée IV - LE SYSTEME A ETUDIER 10 1) Choix de la flamme de diffusion de CO 10 2) Stabilité et extinction de la flamme 11 Chapitre II - MESURE DES CONCENTRATIONS II-11 - ETABLISSEMENT DES PROFILS DE CONCENTRATION PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE 2 1) Prélèvement et introduction des échantillons 2) Analyse chromatographique 3 3) Profils de concentrations - APPORT DE LA SPECTROMETRIE RAMAN MULTICANALE PULSEE A LA DETECTION QUALITATIVE ET QUANTITATIVE DES **ESPECES** 6 1) Analyse des images spectrales Raman (3D) 2) Utilisation de barettes de photodiodes pour la détection quantitative des espèces 8 Chapitre III - MESURE DES TEMPERATURES III-1 - MESURE DES TEMPERATURES PAR THERMOCOUPLE 2 1) Théorie 2 2) Les profils de température - MESURE DES TEMPERATURES PAR SPECTROMETRIE RAMAN 10 1) Généralités sur la mesure de température à partir de la structure vibrationnelle 11

2) Résultats

hapitre	IV - MECANISME D'OXYDATION ET DE COMBUSTION DU CO	
	DETECTION DES ESPECES RADICALAIRES PAR RE-	
	SONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE	IV-1
I	- GENERALITE SUR LE MECANISME D'OXYDATION DU CO -	
	LES LIMITES D'EXPLOSION DES MELANGES CO - 02	2
	1) La première limite d'explosion	3
	2) La deuxième limite d'explosion	3
	3) La troisième limite d'explosion	4
	4) La zone de luminescence et le comportement	
	oscillatoire	4
II	- MESURE DE LA CONCENTRATION DES ESPECES RADICALA	IRES
	DANS LA FLAMME DE DIFFUSION	5
	1) Dispositif expérimental	6
	2) Spectres R.P.E.	7
	3) Réactions possibles dans la sonde. Méthode d'	ex-
	trapolation	8
	4) Résultats	10
III	- ASPECT CINETIOUE	10

CONCLUSION

INTRODUCTION

Différentes méthodes d'investigation peuvent être utilisées pour l'étude de l'évolution des systèmes réactifs et notamment des systèmes en combustion.

Les méthodes les plus classiques utilisent des thermocouples pour mesurer la température et des sondes de prélèvement associées à une analyse chromatographique pour l'analyse des espèces moléculaires.

En ce qui concerne la détection des espèces à courte durée de vie, la Résonance Paramagnétique Electronique permet d'accéder à la détection quantitative des espèces les plus réactives (H, O et OH).

Parmi les méthodes de diagnostic in situ, qui permettent de s'affranchir des perturbations inhérentes aux sondes matérielles, les méthodes optiques sont actuellement en plein développement.

Malgré son seuil de sensibilité relativement bas, la spectrométrie de diffusion Raman spontanée présente un grand intérêt lorsqu'elle est couplée à une excitation laser pulsée et à une détection multicanale. Il est en effet théoriquement possible dans ces conditions d'accéder, simultanément et en différents points du milieu à étudier, à la mesure de la concentration des espèces moléculaires majoritaires et de la température.

L'objet du présent travail est :

- d'une part, de comparer d'un point de vue pratique les résultats obtenus au moyen de sondes conventionnelles et de la sonde Raman dans un système stable présentant des hétérogénéités de distribution des espèces moléculaires ou des hétérogénéités de température,

- et d'autre part, de compléter ces investigations par une analyse des atomes ou radicaux libres présents dans le milieu afin de préciser le mécanisme de combustion de CO.

Dans le premier chapitre nous décrivons le système choisi permettant d'opérer en jets de gaz faisant l'objet ou non d'une réaction de combustion ainsi que les méthodes conventionnelles et de diffusion Raman multicanale pulsée. Le choix du système N_2 - CO - O_2 est explicité, les conditions de stabilité et d'extinction de la flamme de diffusion de CO sont précisées.

Le second chapitre est consacré à la mesure de la concentration des espèces moléculaires et à la comparaison des résultats obtenus par chromatographie et diffusion Raman spontanée en utilisant en plus d'un tube intensificateur d'images, deux types de détecteurs secondaires : une caméra TV pour bas niveau lumineux ou une barette de photodiodes.

La mesure des températures fait l'objet du troisième chapitre et dans un dernier chapitre nous envisageons les mécanismes d'oxydation et de combustion du CO. Nous présentons les résultats obtenus par Résonance Paramagnétique Electronique pour la détection des espèces atomiques ou radicalaires dans le cas de flammes de diffusion, dopées par des traces d'hydrogène et stabilisées à la pression atmosphérique. Ces résultats, combinés à ceux obtenus précédemment, permettent d'envisager l'aspect cinétique de la formation de CO₂.

Les études conduites par spectrométrie Raman ont été réalisées dans le cadre d'une étroite collaboration entre les laboratoires de Cinétique et Chimie de la Combustion et de Spectrochimie Infrarouge et Raman.

CHAPITRE I

DESCRIPTION DES APPAREILLAGES

- I LE BRULEUR ET SON ENCEINTE.
- II LE DISPOSITIF DE MESURE ET DE REGLAGE DES DEBITS.

III - METHODES D'INVESTIGATION

- 1) Méthodes conventionnelles
 - a) Système de prélèvement des gaz à analyser
 - b) Mesure de températures.
- 2) Méthode optique : la diffusion Raman spontanée
 - a) Le laser
 - b) Le spectrographe
 - c) Les deux voies de mesure.
 - voie A : α) Tube intensificateur d'images
 - B) Caméra de télévision
 - Y) Exploitation du signal vidéo.
 - voie B : a) Tube intensificateur d'images + fente intermédiaire
 - B) Barette de photodiodes
 - Y) Système d'acquisition et de traitement des données.

IV - LE SYSTEME A ETUDIER.

- 1) Choix de la flamme de diffusion de CO
- 2) Stabilité et extinction de la flamme.

CHAPITRE I

DESCRIPTION DES APPAREILLAGES

L'étude comparative des résultats obtenus au moyen de sondes conventionnelles et de la sonde Raman a été réalisée sur le système N_2 - CO - N_2 , en utilisant un brûleur de diffusion, opérant en jets de gaz faisant l'objet ou non d'une réaction de combustion (flamme). Le principe du dispositif expérimental utilisé est schématisé sur la figure I.l. Sur ce schéma sont présentés :

- d'une part le thermocouple et la sonde en quartz permettant la mesure des températures et de la concentration des produits par échantillonnage chromatographique,
- d'autre part la sonde Raman connectée à deux voies de mesure différentes permettant également d'accéder à ces mêmes paramètres.

CHAPITRE I

DESCRIPTION DES APPAREILLAGES

L'étude comparative des résultats obtenus au moyen de sondes conventionnelles et de la sonde Raman a été réalisée sur le système N_2 - CO - N_2 , en utilisant un brûleur de diffusion, opérant en jets de gaz faisant l'objet ou non d'une réaction de combustion (flamme). Le principe du dispositif expérimental utilisé est schématisé sur la figure I.l. Sur ce schéma sont présentés :

- d'une part le thermocouple et la sonde en quartz permettant la mesure des températures et de la concentration des produits par échantillonnage chromatographique,
- d'autre part la sonde Raman connectée à deux voies de mesure différentes permettant également d'accéder à ces mêmes paramètres.

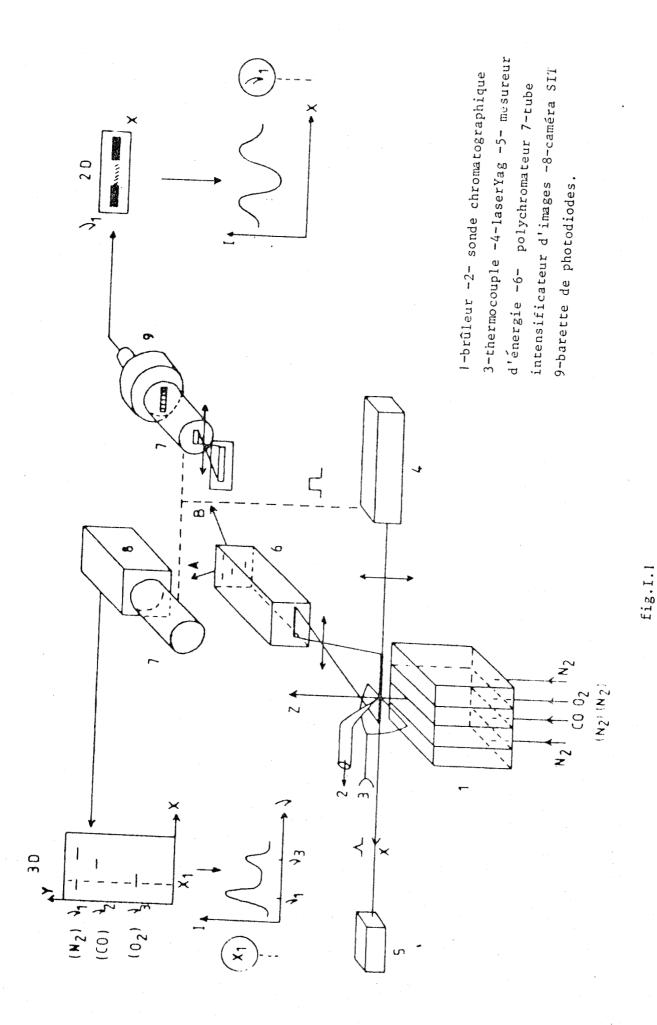


Schéma général du dispositif expérimental

I - LE BRULEUR ET SON ENCEINTE

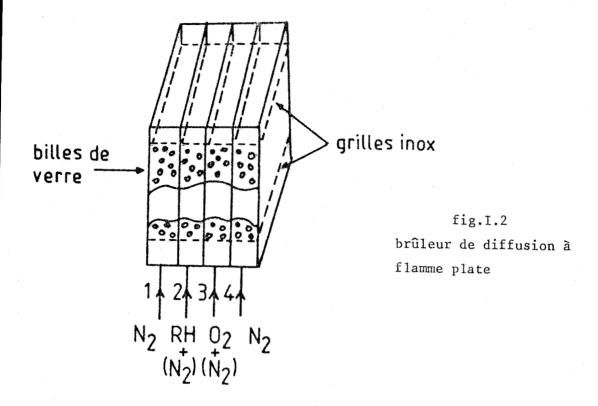
(fig.I.2) est du type Parkerbrûleur utilisé Le jets de gaz faisant l'objet ou non Wolfhard (1) opérant en d'une réaction de combustion. Il est en acier inoxydable et canaux de 5 cm de long et de section est constitué de quatre rectangulaire 30x5,2mm. Chaque canal est séparé des une paroi de 0,6mm d'épaisseur. Les flux de gaz sortant homogénéisés par passage des différents can aux · sont un lit de billes en verre localisées entre deux grilles en acier inox comme il est indiqué sur la figure I.2.

L'oxygène pur ou dilué passe par le canal 3 et l'hydrocarbure ou l'oxyde de carbone pur ou dilué par le canal 2. L'azote qui passe par les deux canaux latéraux permet une meilleure stabilisation de la flamme en évitant l'expansion latérale des écoulements gazeux des réactifs qui peut se produire dans la zone de réaction pendant la combustion.

Le brûleur peut se translater le long de son axe dans la direction de l'écoulement des gaz et peut aussi tourner autour de celui-ci. Il est situé (fig. I.3) dans une enceinte étanche en acier inoxydable équipée de quatre fenêtres en verre permettant une excitation laser du milieu, l'observation de la diffusion Raman, la mesure de la température par un thermocouple ou l'extraction des produits par une sonde en vue de l'analyse chromatographique.

L'enceinte refroidie par une circulation d'eau permanente de débit fixe est reliée au système d'évacuation des gaz brûlés par l'intermédiaire d'une vanne. La pression à l'intérieur de l'enceinte est mesurée par un manomètre métallique. Pour des questions de sécurité la pression d'étude a été fixée légèrement en-dessous de la pression atmosphérique à 900 mbar.

Plusieurs détecteurs chimiques dont l'élément sensible change de couleur dans le cas d'une fuite de CO (quelques ppm), ainsi qu'un détecteur électronique sonore sont installés dans la pièce de manipulation.



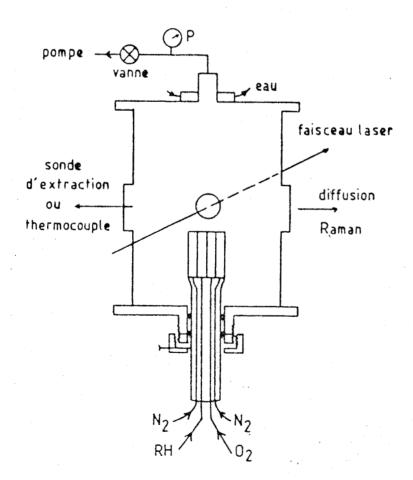


fig.I.3 brûleur et son enceinte

II - LE DISPOSITIF DE MESURE ET DE REGLAGE DES DEBITS

Pour mesurer et régler les débits des réactifs, nous avons utilisé un système à cols soniques : une tuyère convergente-divergente fonctionnant selon la théorie des écoulements isentropiques (2). Le régime sonique ne peut s'établir que pour un rapport $\frac{P_O}{P}$ voisin de 2, où P_O est la pression en amont du col sonique et P la pression en aval. Dans ces conditions, pour une température donnée et une section donnée de la tuyère, le débit mesuré est donné par la relation :

$$Q = k.P_o$$

et le débit massique devient alors indépendant de la pression P en aval.

la tuyère convergente-divergente notre cas est remplacée par un capillaire et k, le coefficient de débit, est déterminé en étalonnant ce capillaire au moyen d'un compteur à gaz volumétrique. Ainsi, nous avons obtenu à température ambiante des droites représentant la variation de Q en fonction de P comme il est indiqué par exemple sur la figure I.4. Pour l'azote latéral nous avons utilisé deux débitmètres à air Houdec étalonnés dans les conditions de l'expérience $(P_{amont} = 1.7 \text{ kg/cm}^2)$ (fig.I.5) ainsi que pour le méthane, nous avons utilisé un débitmètre à méthane de 0,5 - 5 1/h. Le schéma de l'installation est représenté sur la figure I.6. Les débits des différents fluides ont été fixés à 100 l/h conduisant à des vitesses d'écoulement à la sortie du brûleur de l'ordre de 20 cm/s.

III - METHODES D'INVESTIGATION

1) Méthodes conventionnelles

Les méthodes conventionnelles utilisent des thermocouples pour mesurer la température et des sondes de prélèvement pour l'analyse des produits. Ces méthodes sont généralement considérées comme des méthodes perturbatrices car l'introduction d'une sonde d'extraction dans une flamme peut modifier les

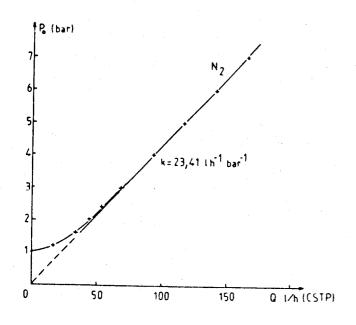


fig.I.4
courbe d'étalonnage des capillaires

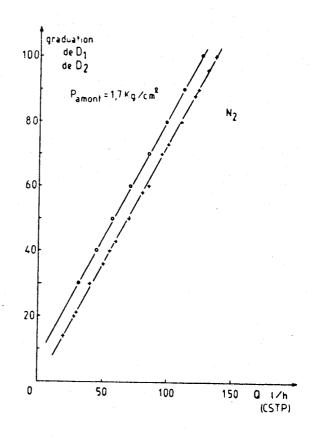


fig.I.5 urbe d'étalonnage des débitmètres

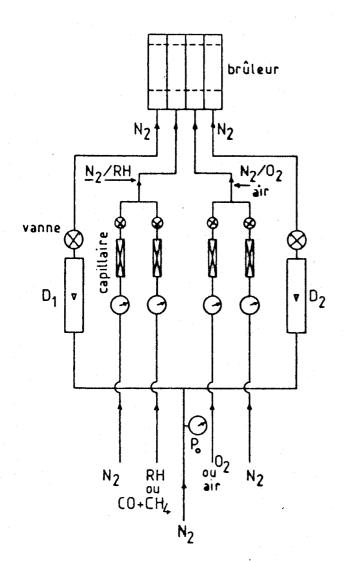


fig.I.6 dispositif de mesure et de reglage des débits

caractéristiques de celle-ci. Mais dans certains cas (3, 4) et en particulier dans notre étude, nous pouvons considérer ces perturbations comme négligeables. Nous utilisons en effet une microsonde effilée, d'orientation appropriée et de faible encombrement par rapport aux dimensions de la flamme et le thermocouple est constitué de fils très fins comme nous le verrons dans le paragraphe suivant. Cette absence de perturbation est clairement mise en évidence sur la figure I.7.

a) Système de prélèvement des gaz à analyser

Les échantillons gazeux sont prélevés à l'aide d'une sonde en quartz de 4mm de diamètre, percée d'un orifice de 100 microns de diamètre. La résolution spatiale de la sonde est ainsi estimée à 100 um environ. L'extrémité effilée est 30° afin de minimiser au maximum la perturbation des écoulements. Elle est reliée par un raccord Swagelok à un tube métallique qui peut se déplacer le long de son axe, l'écoulement perpendiculairement à des qaz. L'ensemble dispositif est représenté sur la figure I.8. La vis molletée solidaire de la sonde se déplace par rapport à une échelle de graduation gravée sur la partie filetée solidaire du corps du brûleur, ce qui permet de mesurer avec précision l'étendue du déplacement de la sonde. Une lunette de visée munie d'un part de réticule (cathétomètre) permet d'autre mesurer position de l'orifice de prélèvement par rapport à la flamme.

Le tube métallique est relié à une vanne à membrane à l'aide d'un long soufflet métallique donnant ainsi à la sonde le maximum de liberté de déplacement. Cette vanne est connectée :

- d'une part au groupe de pompage (constitué par une pompe à palettes Leybold type D8A de débit nominal de 8m3/h),
- et d'autre part avec le dispositif d'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

La jauge de pression (JP) permet de connaître la pression dans le dispositif de pompage.

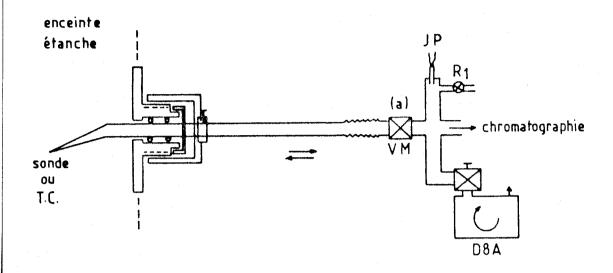


fig.I.8 dispositif de prélévement

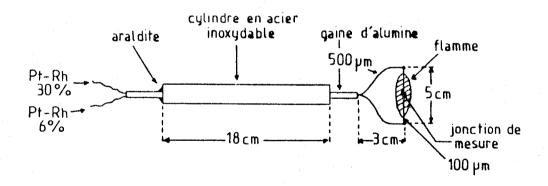


fig.I.9 dispositif de mesure de température

b) Mesure de températures

La mesure de température en un point est effectuée à l'aide d'un thermocouple Pt-Rh (platine rhodié 30% - platine rhodié 6%) relié à un millivoltmètre. Le schéma du dispositif est montré sur la figure I.9. Le thermocouple constitué par des fils de 500 μm de diamètre formant une grande supportant la jonction de mesure constituée par μm et de 5 cm de longueur. De cette façon fils de 100 soudures 100-500 μm sont situées en dehors de la flamme la déformation des permet d'éviter fils causée la température élevée de la flamme. Les soudures ont été réalisées l'aide d'une micro torche et contrôlées à microscope.

D'après le fabricant, la température maximale d'utilisation d'un thermocouple de ce type est de 1500°C en régime permanent et de 1800°C en régime transitoire. Le thermocouple gaine d'alumine fixée dans un cylindre isolé dans une en acier inoxydable permettant ainsi d'utiliser le même système de déplacement que celui décrit dans le paragraphe précédent. Les fils rectilignes du thermocouple sont placés perpendiculairement à l'écoulement gazeux dans un plan pratiquement isotherme parallèle aux plans des jets gazeux, ceci afin de minimiser les pertes par conduction. Afin d'éviter les réactions catalytisurface du thermocouple, celui-ci est recouvert d'une fine couche de mélange d'oxyde d'yttrium Y203 et de 10-15% méthode en masse d'oxyde de beryllium BeO selon une Kent (5). Kent préconise un revêtement réalisé đe en trempant le thermocouple dans une pâte obtenue en dissolvant l'acide chlorhydrique puis d'oxydes dans cuisant dans la flamme d'un bec bunsen à 1600°C. L'opération doit être répétée plusieurs fois de façon à ce que l'épaisseur de la couche ne dépasse pas 0,015mm car si la couche est épaisse, le thermocouple devient plus fragile.

Notre méthode consiste à tremper le thermocouple dans le mélange chaud d'oxydes dissous dans l'acide chlorhydrique concentré et à former la couche protectrice en envoyant un

courant électrique dans le thermocouple en commençant par une faible intensité puis en l'augmentant doucement jusqu'à 1500°C.

effet. nous avons constaté que l'introduction rapide du thermocouple dans la flamme du bec bunsen le rend Il supporte alors difficilement des températures dépassant 1300°C quand on fait des mesures dans la flamme à étudier. Par contre avec notre méthode, nous avons pu arriver jusqu'à 1700°C sans que le thermocouple soit déformé ou abimé, comme nous avons pu le constater en contrôlant le thermocouple après chaque mesure sous microscope.

Pour la couche protectrice soit homogène que efficace, il suffit de répéter l'opération 3 à 4 fois, ceci a été contrôlé en réalisant le test suivant sur un fil introduisant fil recouvert dans Pt-Rh. le la bec bunsen le fil devient rouge mais cette coloration disparaît quand on le passe dans la zone froide (cône intérieur) la flamme. Par contre, un fil non recouvert reste rouge en passant de la zone chaude de la flamme à la zone froide, traduisant de ce fait l'importance des réactions catalytiques un fil non recouvert.

2) Méthode optique : la diffusion Raman spontanée

la différence des sondes matérielles, optiques sont considérées comme des sondes non perturbatrices on est en-dessous des conditions de claquage. méthodes actuellement en cours de développement, il est connu que la spectrométrie Raman peut conduire à la mesure locale instantanée de la concentration des espèces majoritaires la température du milieu (6 - 11). ainsi qu'à la mesure de L'originalité des travaux réalisés réside dans l'utilisation à la fois d'une excitation pulsée et d'une détection multicanale permettant théoriquement d'accéder simultanément synchronisée et en différents points de milieu à la mesure de la température la concentration des différentes espèces. Le de principe du dispositif est représenté sur la figure I.l.

a) Le laser

Le milieu à analyser est excité par une impulsion laser délivrée par un laser Yag de grande énergie, doublé en fréquence (λ = 532nm, 900mJ). La durée d'impulsion est de l'ordre de 20ns, et la cadence de répétition des tirs de l par minute.

Une partie de la trace diffusante du faisceau laser assimilée à un cylindre de longueur variable et de O,lmm de diamètre est focalisée sur la fente d'entrée d'un spectrographe à l'aide d'un objectif de transfert et d'un système de miroirs assurant le retournement à 90° de l'image de la trace diffusante pour la rendre colinéaire avec la fente d'entrée de spectrographe.

b) Le spectrographe

Il s'agit d'un spectrographe stigmatique à réseau holographique plan de (1800 traits/mm) muni de deux objectifs à l'entrée et à la sortie. Diverses combinaisons de l'objectif de sortie du polychromateur permettent de choisir une dispersion linéaire adaptée à l'étude souhaitée. Une dispersion linéaire de 22 Å/mm pour les mesures de concentration et une autre de 10 Å/mm pour les mesures de température. Dans le plan focal de ce spectrographe, on obtient alors l'image spectrale Raman correspondant aux différentes espèces moléculaires localisées dans la trace diffusante du faisceau laser.

c) Les deux voies de mesure

Deux voies de mesure différentes ont été utilisées:

- voie A : utilise la chaîne de détection suivante :

α) Tube intensificateur d'images

L'ensemble de l'image spectrale Raman est focalisée sur la photocathode d'un tube intensificateur d'images EMI à quatre étages. Sa photocathode est du type S20 avec un maximum de sensibilité se situant vers 500nm. La tension d'alimentation THT du tube peut varier jusqu'à 40KV et le

gain photonique est de 4.10⁶ à 35KV.

β) Caméra de télévision

L'image spectrale intensifiée est mémorisée sur la cible (photocathode) d'une caméra SIT (Silicon Intensified Target) pour bas niveau lumineux, qui est couplée optiquement au tube intensificateur, transformant ainsi l'image photonique en image électronique. Une lecture de cette image électronique est effectuée par l'intermédiaire d'un faisceau d'électrons lents qui balaie la cible suivant une succession de lignes parallèles (12) et transforme l'image électronique en signaux électriques (vidéo) directement exploitables.

Y) Exploitation du signal vidéo

Le signal vidéo issu de la caméra télévision peut être mémorisé dans un vidéo disque type MS200 (Société CVI) en vue d'un traitement ultérieur. Deux types d'informations sont alors disponibles, une information spatiale repérée suivant l'axe OX et une information spectrale suivant l'axe OY. En utilisant le système d'un masque électronique, ce qui permet d'isoler une bande ajustable perpendiculaire aux lignes de balayage, nous pouvons extraire, pour chaque position X_1 correspondant à un point bien localisé dans le milieu à analyser, les courbes de variations d'intensité des raies spectrales en fonction de la fréquence $I_{\chi} = f(\gamma)$ (6,8,13).

- voie B : utilise la chaîne de détection suivante :

α) Tube intensificateur d'images EMI + fente intermédiaire

Dans cette configuration, une seule raie de l'image spectrale Raman est focalisée sur le tube intensificateur d'images grâce à une fente intermédiaire localisée devant le tube. Le choix de l'espèce analysée se fait alors par sélection de la fréquence caractéristique par rotation du réseau du spectrographe.

β) Barette de photodiodes Reticon

Le détecteur associé au tube EMI est constitué dans ce cas d'une matrice de 1024 photodiodes de $25\mu\mathrm{m}$ x 2,5mm.

Ce type de détecteur présente une large dynamique et une résolution importante et semble plus adapté à des mesures quantitatives. Afin d'augmenter le rapport signal/bruit la barette de photodiodes est refroidie et la raie spectrale étudiée est focalisée uniquement sur une cinquantaine de photodiodes. La résolution spatiale est alors de l'ordre de lmm pour un espace objet étudié de l'ordre de 30mm.

V) Système d'acquisition et de traitement des données

Le signal Raman résultant est stocké point par point dans un miniordinateur (Plurimat S Intertechnique) afin de pouvoir accumuler et traiter les données. On peut alors accéder successivement pour chaque espèce moléculaire à la répartition de l'intensité du signal le long de la trace diffusante du faisceau laser $I_n = f(x)$.

En résumé nous noterons que les voies de mesure A et B permettent respectivement une investigation en :

- 3D (fréquence v caractérisant l'espèce moléculaire, position X, intensité I)

ou

- 2D (position X, intensité I) pour une espèce donnée.

Nous rappelerons également que l'utilisation d'une excitation et d'une détection pulsées permet de discriminer généralement très efficacement l'image spectrale de diffusion Raman de l'image spectrale d'émission souvent intense des flammes.

IV - LE SYSTEME A ETUDIER

1) Choix de la flamme de diffusion de CO

Le dispositif expérimental utilisé permet d'effectuer des études soit en jets de gaz, soit en présence de la flamme.

Dans les deux cas, il s'agit d'un système à la fois:

- laminaire où chaque élément de volume possède une vitesse de déplacement identique et parallèle aux lignes de flux

et

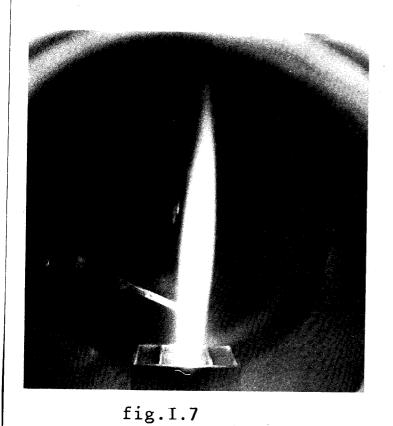
- hétérogène dans lequel la diffusion entre les différents que est moléculaire

Il en résulte une structure étalée avec transition d'une région contenant le combustible vers une région contenant le comburant. Dans le cas où il y a une réaction chimique réaction est localisée dans une région où (flamme) cette combustible et le comburant se mélangent principalement par interdiffusion moléculaire et non pas par la vitesse des réactions d'oxydation comme c'est le cas dans des flammes C'est l'agitation thermique désordonnée prémélange. molécules réagissantes qui est responsable du mélange entre les réactifs, car elle possède une composante perpendiculaire à la surface de contact fictive entre le combustible et le comburant et de cette composante résulte la diffusion. Dans cas le profil des concentrations des diverses espèces chimiques (initiales, intermédiaires et finales) ce qu'il est dans les flammes différent de de prémélange. La température suit une évolution d'allure analogue à celle de la teneur en produits de combustion, le maximum doit essentiellement correspondre à la région de l'espace où le mélange est en proportions stoechiométriques.

Dans le cas des flammes de diffusion d'hydrocarbure, la flamme est constituée de deux nappes lumineuses séparées par un espace obscur. Du côté de l'arrivée de l'hydrocarbure, on observe une nappe jaune très lumineuse due à l'existence de particules de suie. Du côté de l'arrivée de l'oxygène, on observe au contraire une nappe lumineuse beaucoup plus faible de couleur bleutée comme le montre la figure I.10.

Pour la flamme de diffusion oxyde de carbone-oxygène, une seule nappe lumineuse de couleur bleue est observable comme le montre la figure I.ll.

Des études spectroscopiques ont montré que l'émission lumineuse est constituée d'un spectre de bandes superposé à un spectre continu.



Flamme de diffusion de CO avec la sonde d'éxcraction

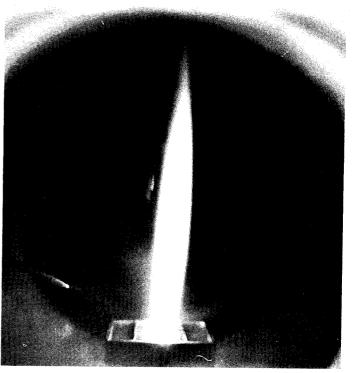


fig.I.11
Flamme de diffusion de CO

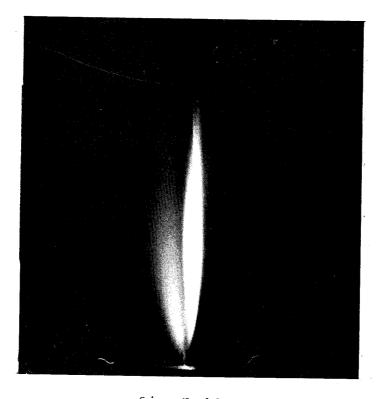


fig.I.10



Le ${\rm CO}_2$ excité est supposé (14) être responsable du spectre de bandes dans la flamme de ${\rm CO}$ par la réaction termoléculaire

$$CO + O + M \rightarrow CO_2^* + M$$

qui est suivie par la réaction

$$CO_2^* \sim hv + CO_2$$

alors que le spectre continu serait dû à la réaction bimoléculaire

$$co + o \Rightarrow hv + co_2$$

Par contre Avramenko et Kolesniskova (15), Mahan et Solo (16) ont proposé la formation de CO_2^* par une réaction bimoléculaire entre CO + O D'autre part, Knipe et Gordon (17) ont supposé que le spectre continu résulte de la formation de CO_3^*

$$CO_3^* \rightarrow CO + O + hv$$

malgré la non évidence spectroscopique ou chimique de la présence de CO_3^{\star} .

Nous avons choisi d'étudier la flamme de CO plutôt que celle du méthane, parce que CO est un produit d'oxydation important des flammes d'hydrocarbures et que sa combustion peut être décrite par un mécanisme simple à la différence de celui des hydrocarbures qui comporte un grand nombre de réactions élémentaires.

De plus, la flamme du méthane présente une émission propre intense dans un grand domaine de fréquence correspondant à l'existence de la nappe jaune dont on peut difficilement s'affranchir. En effet dans les conditions initiales de travail, la durée d'ouverture de la porte du tube intensificateur d'images est d'environ loons alors que la durée de l'excitation laser n'est que de 20ns. La discrimination entre l'émission propre de la flamme qui est continue et intense et "l'émission" Raman pratiquement en phase avec l'excitation laser n'est

donc pas parfaite. Cependant nous avons pu réduire récemment le temps d'ouverture à 40ns rendant plus facile la discrimination entre l'émission propre de la flamme et l'émission Raman.

2) Stabilité et extinction de la flamme

Les gaz utilisés pour cette étude sont :

- l'oxyde de carbone (Air liquide N2O)
- le méthane (Air liquide N30)
- l'oxygène et l'azote de qualité courante.

L'étude de la stabilité de la flamme a été réalisée en diluant le combustible ou le comburant par de l'azote, et en introduisant ou non dans le combustible une très faible quantité de méthane (1%). Le débit global dans chaque canal restant fixé à 100 l/h. Les observations suivantes ont été réalisées :

Tableau I.l

combustible CO dans CO + N ₂ 1/h	Comburant O ₂ dans O ₂ + N ₂ 1/h	additif CH ₄	Observations
de 100 à 35	50	0,5 - 0,6	bonne stabilité
30	50	0,5 - 0,6	extinction
50	de 100 à 35	0,5 - 0,6	bonne stabilité
50	30		extinction
100	de 100 à 50	0	bonne stabilité
100	40		extinction
de 100 à 60	100	0	bonne stabilité
50	100	0	extinction
de 100 à 90	50	0	bonne stabilité
80	50		extinction

L'effet du méthane a été justifié depuis longtemps. Une petite quantité de méthane (1%) accélère la vitesse de réaction, par contre une grande quantité (10%) a l'effet inverse. En fait le comportement de l'oxyde de carbone varie

très sensiblement en présence de traces d'impuretés comme l'hydrogène, l'eau ou d'autres composés contenant l'hydrogène. La vitesse de réaction de mélange extrêmement sec CO - O2 est très lente et la présence de l'hydrogène ou de l'eau a une grande influence sur cette vitesse. Nous verrons cet effet plus en détail dans le chapitre IV.

Compte tenu de ceci, les systèmes suivants : $N_2 |CO|O_2|N_2$ et $N_2 |CO-N_2|O_2-N_2|N_2$ ont fait plus spécialement l'objet d'une étude en jets de gaz d'une part, et en régime de combustion (flamme) d'autre part.

Lorsque le système $N_2 | CO-N_2 | O_2-N_2 | N_2$ est étudié en jets de gaz, ceux-ci sont brûlés, pour des questions de sécurité, sous faible pression (600mbar) dans un brûleur à flamme de prémélange dans lequel on ajoute 20 l/h de gaz de ville et 40 l/h d'oxygène permettant ainsi d'enrichir au maximum la flamme et d'assurer une combustion complète du CO. En présence du système $N_2 | CO|O_2 | N_2$ les conditions sont suffisantes pour assurer une bonne stabilité de la flamme de prémélange.

Pour terminer ce paragraphe, signalons aussi que nous avons tenté d'utiliser l'hopcalite (mélange de plusieurs oxydes MnO₂ 50% - CuO 30% - Co₂O₃ 15% - Ag₂O 5%) pour retenir le CO dans le cas de l'étude en jets de gaz. Cette méthode a été cependant rapidement abandonnée par suite de l'utilisation de grands débits de CO.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 H.G. WOLFHARD and W.G. PARKER Proc. Phys. Soc. A 627 22, 1949
- 2 SHAPRIO The dynamics and thermodynamics of compressible fluid flow chap. 4, vol.1
- 3 G. MAHNEN Thèse de doctorat, Louvain, 1973
- 4 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
- 5 J.H. KENT COmb. and Flame 297, 14, 1970
- 6 L-R. SOCHET, M. LUCQUIN
 M. BRIDOUX, M. CRUNELLE-CRAS, F. GRASE, M. DELHAYE
 Comb. and Flame 36, 109, 1979
- 7 M. BARJ, M. BRIDOUX, M. CRUNELLE-CRAS, F. GRASE, J.P. SAWERYS'
 L-R. SOCHET
 Progress in Astronautics and Aeronautics 76, 635, 1981
- 8 J.P. SAWERYSYN, M. BARJ, M. BRIDOUX, A. CHAPPUT, M. CRUNELLE-CRAS 18th Symp. (International) on Combustion. The Comb. Institute p. 1703, 1981
- 9 A.C. ECKBRETH 18th Symp. (International) on Combustion. The Comb. Institute p. 1471, 1981
- 10 M. LAPP, RMC SD
 Agard conference proceedings on testing and measurement techniques in heat transfer and combustion, 1980
- 11 M. PEALAT, R. BAILLY, J.P. TARAN Opt. Commun. 22, 91, 1977
- 12 M. BRIDOUX, M. DELHAYE Nouv. Rev. d'Optique appliquée, 1, n°1, pp 23-24, 1970
- 13 M. BRIDOUX, M. DELHAYE Advances in infrared and Raman spectroscopy, vol.2, R.J.H. Clark and R.E. Hegler editeurs, Heysten, London, p.140, 1976
- 14 H.P. BROIDA and A.G. GAYDON Trans. Faraday Soc., 49, 1120, 1953

- 15 L.I. AVRAMENKO and R.V. KOLESNIKOVA Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1506, 1959
- 16 B.H. MAHAN and R.B. SOLO
 J. Chem. Phys. 37, 2669, 1962
- 17 R.H. KNIPE and A.S. GORDON J. Chem. Phys., 23, 2097, 1955

CHAPITRE II

MESURE DES CONCENTRATIONS

- ETABLISSEMENT DES PROFILS DE CONCENTRATION PAR CHROMATOGRAPHI
 EN PHASE GAZEUSE
 - 1) Prélèvement et introduction des échantillons
 - 2) Analyse chromatographique
 - a) Détection des espèces
 - b) Mesure quantitative
 - 3) Profils de concentrations.
- II APPORT DE LA SPECTROMETRIE RAMAN MULTICANALE PULSEE A LA DETECTION QUALITATIVE ET QUANTITATIVE DES ESPECES
 - 1) Analyse des images spectrales Raman (3D)
 - 2) Utilisation de barettes de photodiodes pour la détection quantitative des espèces
 - a) Etalonnage et traitement des données
 - b) Résultats. Comparaison avec les mesures chromatographiques.

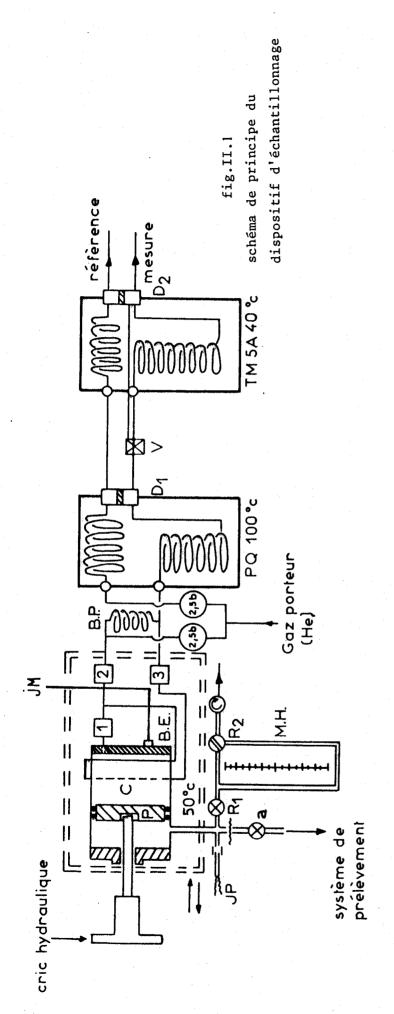
CHAPITRE II

MESURE DES CONCENTRATIONS

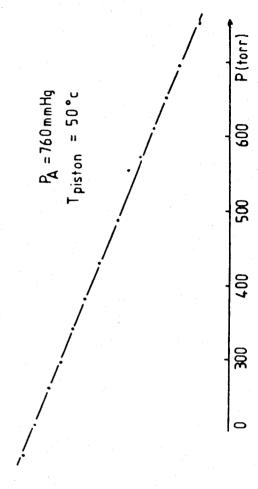
I - ETABLISSEMENT DES PROFILS DE CONCENTRATION PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

1) Prélèvement et introduction des échantillons

Le schéma de principe du dispositif d'échantillonnage est représenté sur la figure II.l. Le cylindre C est en acier inoxydable, son volume est de 700 cm³ environ. Il est muni d'un piston P et est relié à une boucle d'échantillonnage B.E de volume de 2,5 cm³ environ. Sur ce cylindre une jauge de pression à membrane affleurante J.M reliée à un millivoltmètre permet de mesurer la pression finale après compression l'échantillon. Cette jauge a été étalonnée à l'aide d'un manomètre à mercure (figure II.2) et la courbe d'étalonnage est réajustée journellement par rapport à la pression atmosphérique. L'ensemble du dispositif, placé dans un autre cylindre isolé par de la laine de verre, est chauffé à 50°C. La compression des gaz est assurée grâce à un cric hydraulique.



Etalonnage capteur de pression à membrane alimentation 10 v



BILL

courbe d'étalonnage de la

jauge à membrane

fig.II.2

Les vannes 2 et 3 étant fermées, les échantillons sont prélevés dans le cylindre C sous basse pression par la microsonde après fermeture de la vanne d'aspiration de la pompe. Quand la pression dans le cylindre atteint 15 torr (valeur mesurée par un manomètre à huile M.H), ils sont isolés du système de prélèvement au moyen de la vanne a, puis comprimés jusqu'à une pression finale mesurée à la jauge à membrane.

Après fermeture de la vanne (1), l'échantillon contenu dans la boucle d'introduction est entraîné par le gaz porteur (He) à une pression de 2,5 kg/cm² dans les chromatographes par ouverture des vannes 2 puis 3.

Après chaque mesure, nous faisons un vide de 10^{-2} - 10^{-3} torr dans le dispositif jusqu'à la boucle d'introduction.

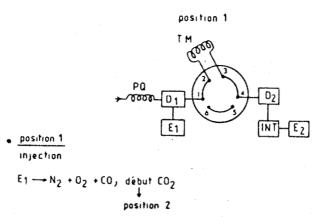
2) Analyse chromatographique

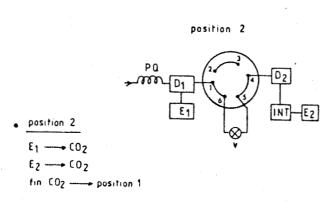
a) Détection des espèces

utilisons deux chromatographes à détection par catharomètre placés en série. Le premier chromatographe (Girdel 30) renferme une colonne de porapak Q (P.Q) (polymère d'éthyl vinyl benzène) de 1/4 de pouce, de 3,6m de longueur maintenue à 100°C. Le second (Varian Aerograph 700) contient une colonne à tamis moléculaire (T.M) 5A, de 1/4 de pouce, de 4m de longueur maintenue à 40°C (fig. II.1). Des colonnes référence identiques aux précédentes sont utilisées la perturbation du débit de gaz porteur minimiser 100 cc/mn) lors de l'injection de l'échantillon. Le bypass a pour but de laisser circuler en permanence le gaz porteur dans chacune des colonnes.

Une vanne à 6 voies V est placée entre les deux chromatographes ; elle permet éventuellement d'isoler le tamis moléculaire. Les détecteurs \mathbf{D}_1 et \mathbf{D}_2 (fig. II.3) sont respectivement reliés à l'enregistreur \mathbf{E}_1 et à l'enregistreur \mathbf{E}_2 monté en série avec l'intégrateur (INT) GIRDEL de type ICA P5.

La figure II.3 explique le mode d'utilisation du dispositif : l'injection de l'échantillon prélevé se fait





position 1

 $E_2 \longrightarrow 0_2$ N_2 CO

fig.II.3 schéma de principe du mode d'utilisation de la vanne à 6 voies

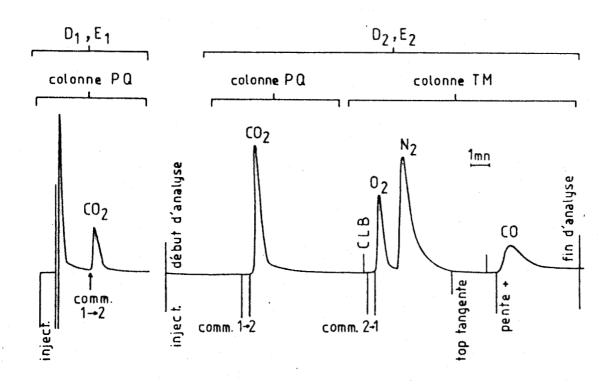


fig.II.4
les chromatogrammes type



lorsque la vanne est en position 1. A la sortie de la colonne de Porapak Q, O_2 , N_2 , CO sortent groupés et sont détectés par D_1 et E_1 . Une commutation vers la position 2 est effectuée dès que CO_2 est détecté par D_1 sur l'enregistreur E_1 , ceci afin d'éviter que CO_2 s'adsorbe sur le tamis moléculaire. Afin de ne pas perturber les débits, la perte de charge de la vanne v est identique à celle du tamis moléculaire. CO_2 est donc détecté successivement par D_1 et D_2 et le pic correspondant intégré. Quand tout le pic de CO_2 est intégré, une nouvelle commutation vers la position l est effectuée et le mélange O_2 , N_2 , CO précédemment prisonnier est alors séparé par le tamis moléculaire.

La figure II.4 montre les chromatogrammes type obtenus ainsi que la position de chaque commutation, le début et la fin d'analyse.

b) Mesure quantitative

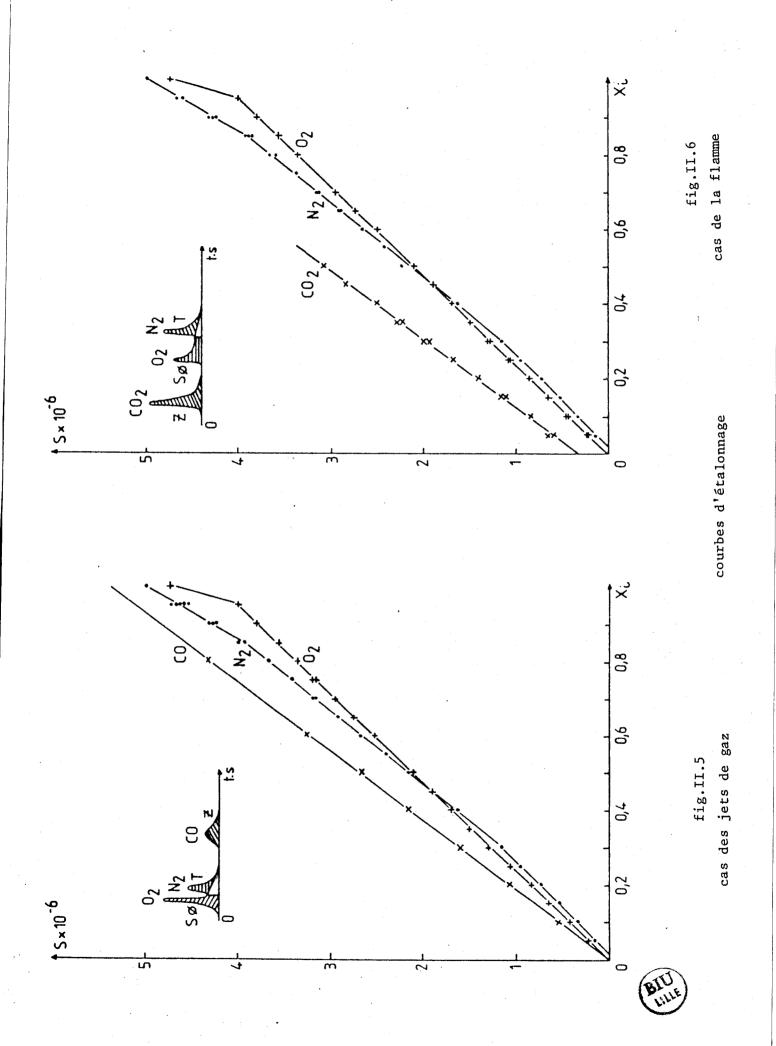
La concentration de chaque composé est déterminée en calculant la surface sous le pic à l'aide de l'intégrateur-calculateur suivant une procédure de type "trapézoïdale" (Ξ), "Solvant" ($S\varphi$) ou "Tangentielle" (T) et en utilisant des courbes d'étalonnage.

Deux types d'étalonnage ont été faits, l'un utilisable lorsqu'on opère en jets de gaz $(O_2 - N_2 - CO)$ et l'autre utilisable dans le cas de la flamme, c'est-à-dire en présence de CO_2 , ce qui implique l'utilisation de la vanne à 6 voies.

Nous avons préparé des mélanges synthétiques dans les gammes de fractions molaires prévues dans les deux cas et pour les deux systèmes étudiés $N_2 | CO + N_2 | O_2 + N_2 | N_2 | O_3 | O_4 | O_5 | O_8 |$

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 décrit précédemment.

Les courbes d'étalonnage sont présentées sur les figures II.5 et II.6 ainsi que le mode d'intégration utilisé dans chaque cas. Etant donné que ces courbes ne sont pas linéaires



(cas de l'azote et de l'oxygène), le calcul des fractions molaires est effectué à partir de ces courbes, en vérifiant journellement à partir de trois étalons externes la validité de l'étalonnage.

3) Profils de concentrations

Nous rappelerons que cette étude a été réalisée pour une pression de 900 mbar et pour un débit de 100 l/h dans chaque canal (V № 20 cm/sec). NOus représentons sur les figures II-7,8,9, 10,11,12, les profils obtenus par chromatographie gazeuse pour des altitudes au-dessus du brûleur Z = 5 et 25,8mm dans le cas des jets de gaz pour les systèmes $N_2 |CO|O_2 |N_2$ (fig-II.7, 8) et $N_2 | CO+N_2 | O_2+N_2 | N_2$ (fig.II.9,10) et dans le cas de la flamme pour le système $N_2 | CO+N_2 | O_2+N_2 | N_2$ (fig.II-11,12). Dans le cas du système non dilué les mesures de concentrations n'ont pu être réalisées car la sonde en quartz utilisée fond sous l'effet de la température. Le point zéro correspond à l'axe passant par le centre du brûleur. L'abscisse représente la distance horizontale en mm de part et d'autre du centre (zéro) et l'ordonnée représente les fractions molaires des différentes espèces. Nous avons schématisé aussi la géométrie du brûleur sur chaque figure, et nous avons indiqué aussi le bilan en fraction molaire des différentes espèces qui est bouclé dans le cas le plus défavorable à 3%.

Nous représentons aussi sur les figures II-13 et II-14 les isoconcentrations obtenues à partir des analyses réalisées pour différentes hauteurs au-dessus du brûleur $\mathbb{Z} = 0.5 - 2 - 5 - 10 - 25.8 \text{mm}$. De ces figures, nous pouvons tirer les remarques suivantes :

- le CO diffuse vers la zone de jet de l'oxygène et ce dernier diffuse vers la zone de jet de CO,
- le profil de l'azote correspond à une diffusion des jets latéraux (N_2 pur) dans les jets du combustible et du comburant contenant ou non 50% de N_2 ,
- la réaction chimique (flamme) s'étale sur une région de l'espace assez étroite dans laquelle les concentrations de CO et de l'oxygène passent progressivement d'une valeur élevée à une

profils de concentration jets de gaz

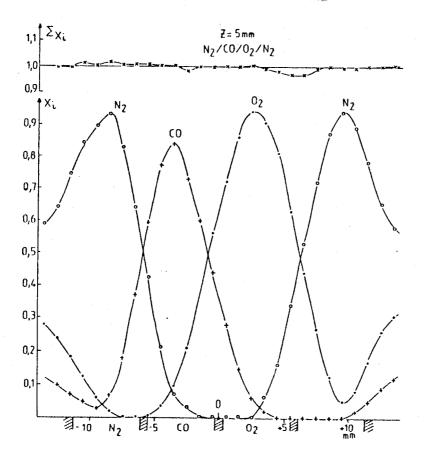


fig.II.7

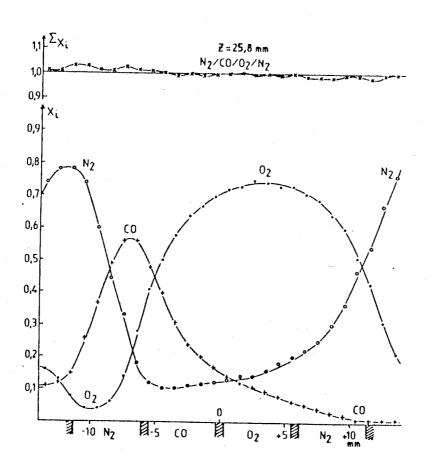


fig.II.8



profils de concentration jets de gaz dilués

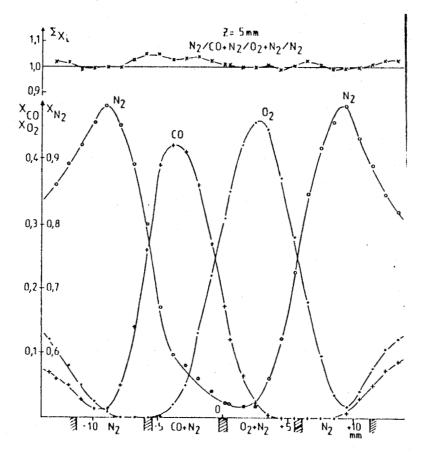


fig.II.9

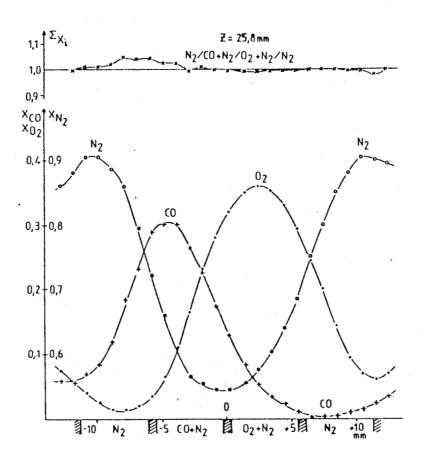


fig.II.10



profils de concentration flamme diluée

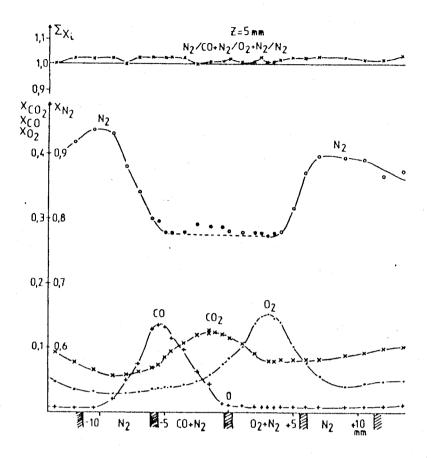


fig.II.11

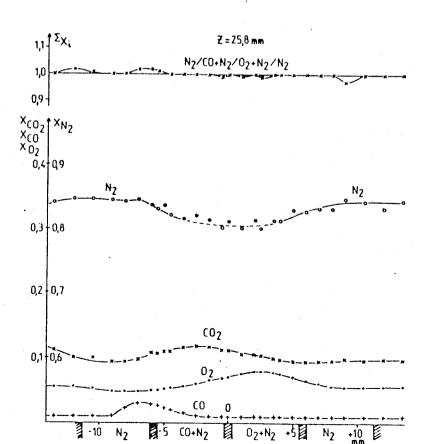


fig.II.12



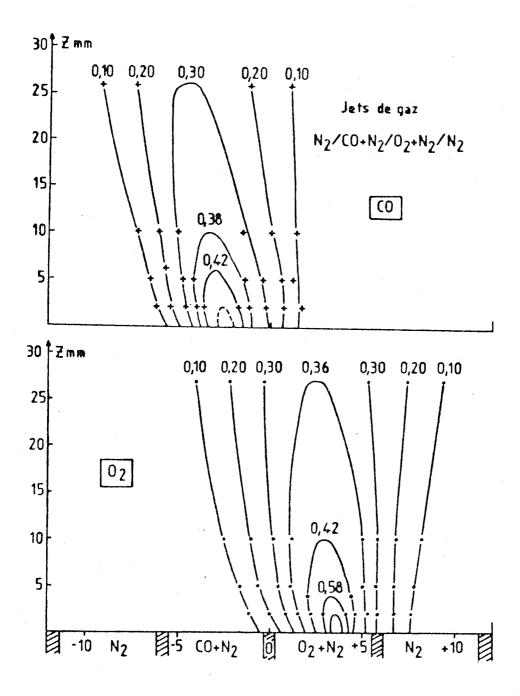
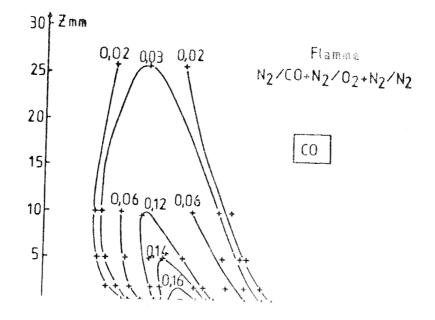


fig.II.13 les isoconcentrations cas des jets de gaz dilués





20

155

15.

30 - Basis

4.4

Les ly de works to be a second of the

ſ ...14

I do isc an atrailed



valeur très faible, entraînant la formation de CO₂ comme produit de combustion qui lui aussi diffuse de part et d'autre vers le comburant et le combustible,

- une remontée des concentrations en ${\rm O_2}$, CO et CO $_2$ aux extrémités du brûleur,
- une interpénétration des espèces d'autant plus importante que Z est grand,
- la distribution des espèces, de type parabolique, que l'on peut observer dans le cas des jets de gaz est notablement perturbée par la réaction chimique de combustion. Cet effet, beaucoup plus apparent sur la distribution de CO que sur celle de O_2 , est lié à la composition chimique globale de départ qui ne correspond pas à la stoechiométrie de la réaction $CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$. La perturbation par la réaction chimique devient nette si on compare les figures II_13 et II_14 où l'allure des lignes de concentration de O_2 prend tout à fait une autre forme.
- comme nous verrons (cf chapitre III) la zone de formation de ${\rm CO}_2$ (fig.II_14) correspond au maximum atteint de la température.

II - APPORT DE LA SPECTROMETRIE RAMAN MULTICANALE PULSEE A DETECTION QUALITATIVE ET QUANTITATIVE DES ESPECES

1) Analyse des images spectrales Raman (3D) (1)

Les figures II.15-16-17 présentent les images spectrales Raman obtenues à partir d'une seule impulsion laser de 20ns et de 500mJ en utilisant la voie de mesure A. Ces images ont été obtenues dans le cas du système $N_2 |CO|O_2 |N_2$ opérant en jets de gaz (fig. II-15) ou en présence de la réaction de combustion (fig. II-16) pour une distance Z=2,7mm au-dessus du brûleur.

Dans le cas des jets de gaz (fig. II-15) N₂, CO et O₂ sont facilement caractérisés par les fréquences de vibration Raman et en présence de la flamme (fig. II-16) le CO₂ formé est mis en évidence par ses deux bandes de vibration. La localisation spatiale des constituants est nettement définie et l'interpénétration des jets est apparente. De ces images, nous pouvons extraire, pour une dizaine d'éléments spatiaux, l'évolution de l'intensité des diverses raies qui est en relation directe

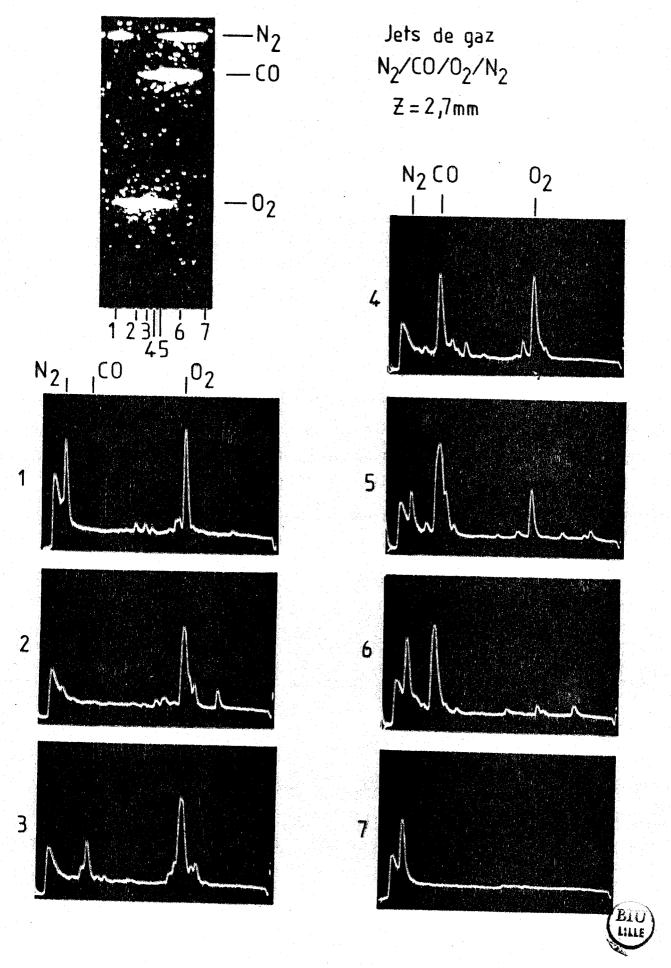
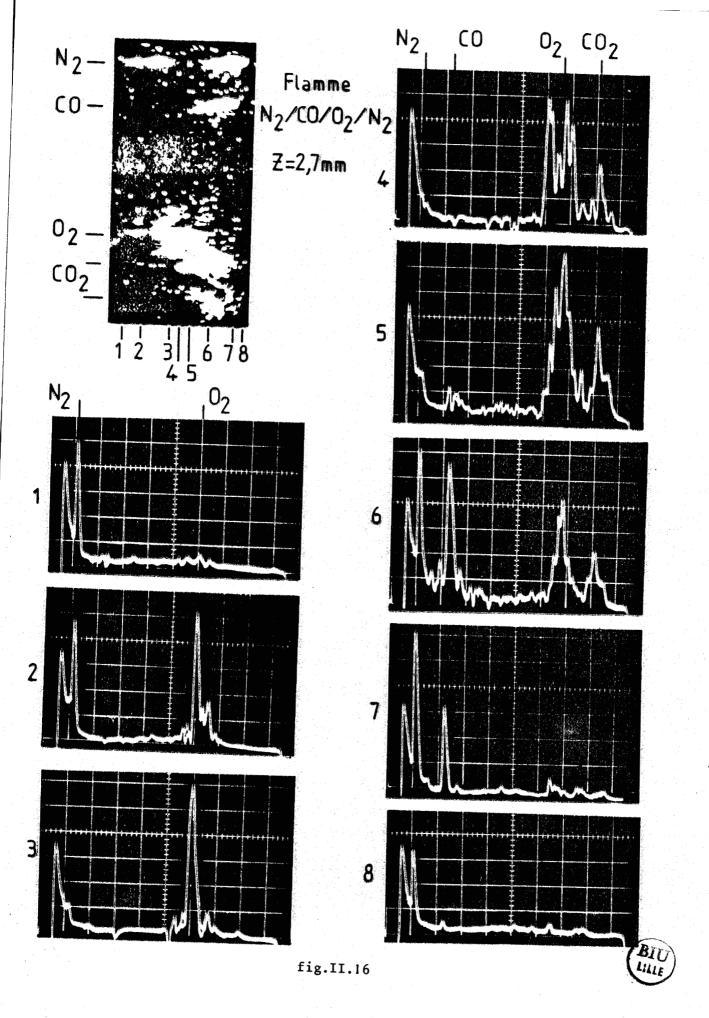


fig.II.15



Flamme $N_2/CO/O_2/N_2$

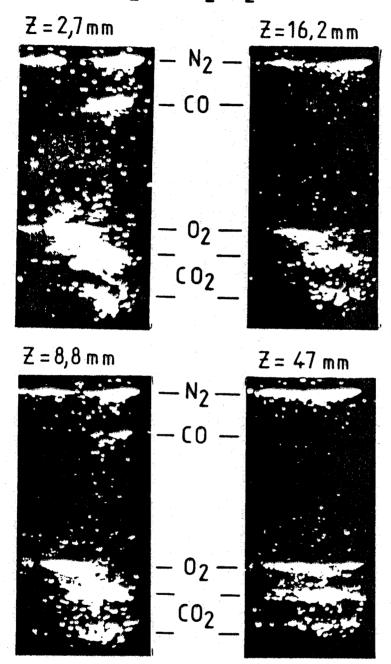


fig.II.17

avec l'évolution de la concentration des diverses espèces dans le milieu. Le domaine analysé est d'environ 15mm et par conséquent la résolution spatiale est de l'ordre de 2mm.

images spectrales Raman obtenues flamme pour différentes valeurs de Z sont présentées figure II-17. On note la disparition progressive de CO. L'oxygène initialement en excès reste présent dans le milieu quelle que soit la hauteur au-dessus du brûleur. Sur ces cliclés, l'homogénéisation du système qui apparaît avec l'accroissement de 2 traduit le rôle important joué par les processus de diffusion. Nous avons réalisé une étude (fig. II-18) avec la même dispersion (22 A/mm) mais d'un champ objet plus large (30mm environ) sur des jets de gaz dilués à 50% par de l'azote en présence (b) ou en absence (a) de combustion. Ces clichés montrent une hétérogénéité spatiale très importante des différentes raies spectrales. Dans cette configuration, les raies spectrales de CO, n'apparaissent pas de façon continue mais sous forme de "tiret" la sensibilité de la chaîne de mesure ne permet pas de détecter les espèces dans les zones de faibles fractions molaires (< 0,05). On notera en particulier que l'on détecte relativement facilement les remontées latérales des différents constituants déjà par chromatographie et non détectables l'analyse d'un champ objet plus restreint. L'azote ce cas partout en forte concentration, nous observons une raie continue relativement large sauf dans la zone de température élevée car la concentration locale de l'azote peut être divisée par un facteur 10.

Les clichés obtenus dans le cas du système $N_2 |CO|O_2|N_2$ (fig. II-19) conduisent à des conclusions similaires.

Le seuil de sensibilité peut être abaissé en augmentant la tension d'alimentation du tube intensificateur d'images mais dans ce cas la dynamique de la chaîne de détection relativement faible conduit rapidement à une saturation des raies spectrales des espèces en forte concentration.

Cette investigation en 3De des simages spectrales Raman obtenues à partir d'une seule impulsion laser de 20ns, montre

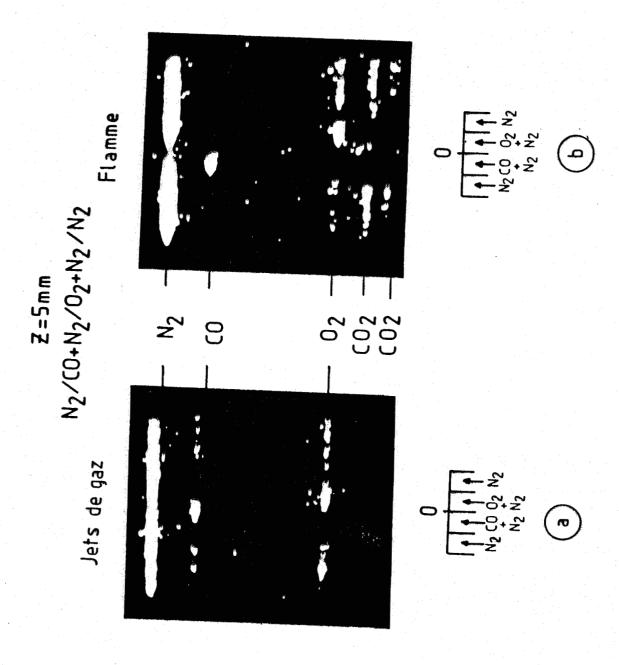
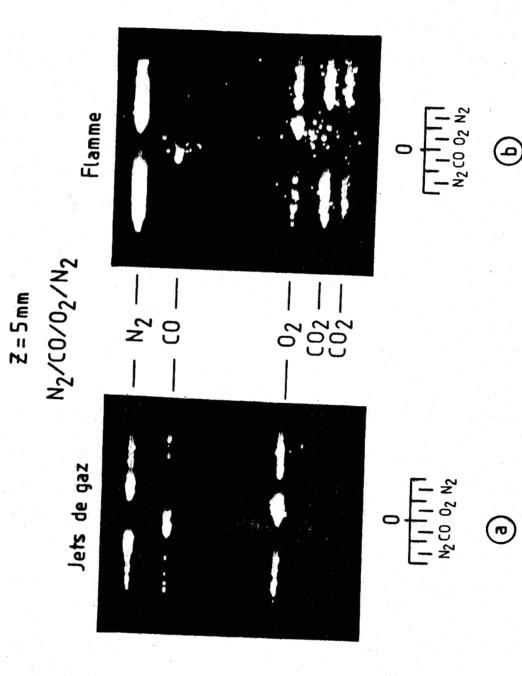


fig.II.18





la possibilité théorique d'accéder instantanément et simultanément en différents points du milieu à une mesure de la concentration des espèces majoritaires. Toutefois, d'un point de vue pratique, et dans les conditions actuelles, il s'avère pratiquement impossible d'obtenir des résultats quantitatifs précis. Le seuil de détection relativement bas, ainsi que la faible dynamique de la chaîne de détection, qui est limitée essentiellement par la caméra SIT sont des facteurs limitatifs importants. Une meilleure précision pourrait être obtenue dans le cas de l'étude d'un système stationnaire par accumulation et traitement d'un ensemble d'images spectrales.

2) <u>Utilisation de barettes de photodiodes pour la détection</u> quantitative des espèces (2)

Rappelons que la barette est constituée d'un assemblage de 1024 photodiodes et que seulement une cinquantaine d'éléments sont utilisés pour l'analyse spatiale, ce qui conduit à une résolution de l'ordre du mm dans le cas de l'analyse d'un espace objet de 30mm environ.

L'analyse bibliographique ne nous a pas révélé d'études concernant l'utilisation de barettes de photodiodes pour la mesure spatiale des concentrations par diffusion Raman spontanée en impulsion. Cependant nous signalerons que des mesures par fluorescence induite sur OH et C_2 ont été conduites par Alden et coll (3) dans des flammes $C_2H_2|O_2$. Dans ce cas, la grande intensité du signal de fluorescence permet de s'affranchir du récepteur primaire (tube intensificateur) et par conséquent d'utiliser au mieux la dynamique des détecteurs à barettes de photodiodes.

a) Etalonnage et traitement des données

L'analyse quantitative nécessite un étalonnage préalable de la chaîne de mesure. Celui-ci est effectué successivement pour chaque gaz à analyser, en alimentant sous faible débit les quatre canaux du brûleur par le même gaz $(N_2$, CO, O_2) et en excitant le milieu par 20 impulsions laser. Le signal "brut" résultant, acquis point par point et restitué par le système

d'acquisition, présente alors l'aspect suivant : (fig. II-20).

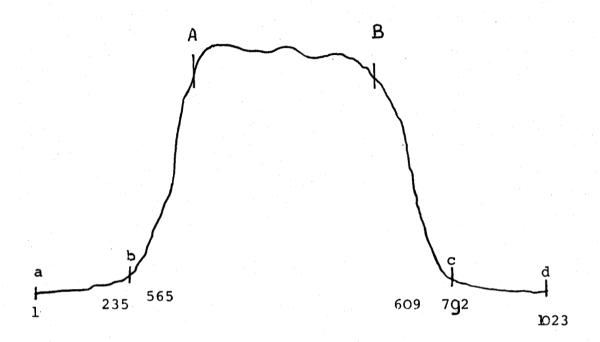


fig II-20

numéro du canal j

Il peut être décrit de la façon suivante :

$$zone \ a - b \ (j = 1 \ a \ j = 235)$$
 $c - d \ (j = 792 \ a \ j = 1023)$

Nous avons là "le signal de fond" qui permet de définir la ligne de base.

Ces zones correspondent aux "effets de bord"

. zone A - B
$$(j = 565 \text{ à } j = 609)$$

Il s'agit de la partie "utile" du signal. Les fluctuations enregistrées dépendent à la fois du bruit, des hétérogénéités

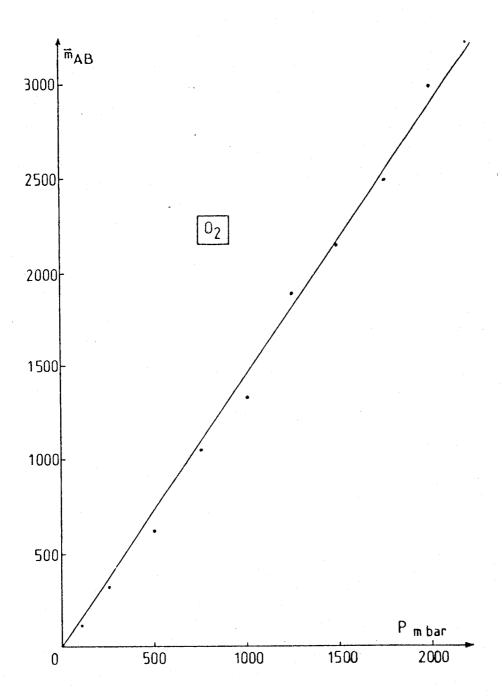


fig.II.21 linéarité de la chaîne de detection (cas de l'oxygène)



des différentes photodiodes et plus généralement de la réponse des différents éléments de la chaîne de mesure.

La linéarité de la chaîne de détection a été vérifiée en opérant dans un milieu homogène à différentes pressions. Dans ce cas, le signal corrigé de sa ligne de base et normalisé en énergie est moyenné sur $AB(\bar{m}_{AB})$. Par exemple dans le cas de l'oxygène (fig. II-21), l'évolution \bar{m}_{AB} en fonction de la pression est linéaire dans un large domaine, ce qui traduit une grande dynamique de l'ensemble de la chaîne de mesure (moyennage effectué sur 10 tirs laser). Dans ces conditions, à 100 mbar, le rapport S/B est voisin de 6.

Pour une espèce E, les mesures sont alors effectuées à partir du moyennage de 20 impulsions laser selon le protocole suivant rappelé dans l'organigramme de la figure II-22.

l°) Acquisition dans les différents canaux du signal de référence pour deux pressions encadrant la zone de pressions partielles des composés présents dans le mélange. Correction de la ligne de base. Normalisation en énergie. Moyenne des deux signaux et normalisation à la pression de travail (900 mbar). Soit (pour j = 565 à j = 609):

2°) Acquisition dans les différents canaux du signal résultant de l'excitation du milieu à étudier. Connection de ligne de base. Normalisation en énergie. Soit (pour j = 565 à j = 609):

3°) Calcul en chaque point de la fraction molaire de l'espèce considérée. Impression des résultats. Tracé de la courbe correspondante:

$$X_{j}(E) = \frac{H_{j}}{h_{j}}$$

b) Résultats. Comparaison avec les mesures chromatographiques

Des mesures ont été réalisées dans le cas de jets de gaz pour les systèmes $N_2|CO+N_2|O_2+N_2|N_2$ et $N_2|CO|O_2|N_2$ dans les mêmes conditions que l'analyse chromatographique. Nous présentons

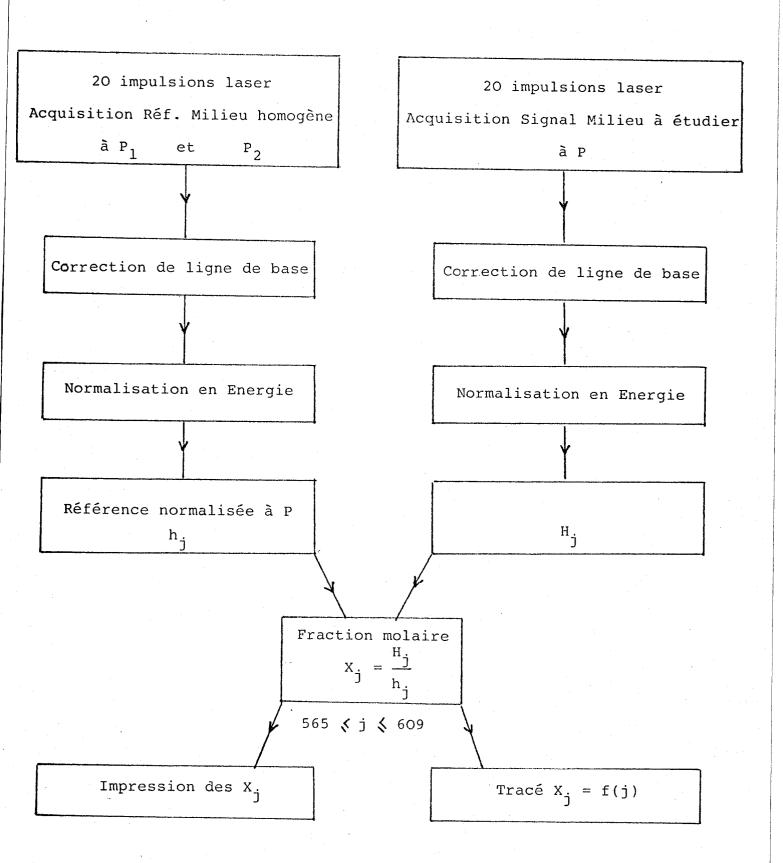


Fig. II-22

à titre d'exemple pour Z = 5 mm (fig. II-23) l'évolution des fractions molaires X des diverses espèces ainsi que le bilan en fraction molaire ΣX_i . La distribution spatiale des diverses espèces est en relativement bon accord avec celle obtenue par chromatographie (cf fig. II-9) mais cependant il faut remarquer que le bilan en fraction molaire n'est bouclé dans ce cas qu'à 8% environ.

Afin de comparer de façon plus précise les résultats obtenus par les deux méthodes, nous avons reporté ces résultats sur les mêmes figures (II-24 à II-27) dans les différentes conditions paramétriques. Les courbes l ont été obtenues par chromatographie en phase gazeuse, les courbes 2 par spectrométrie Raman. Il faut remarquer que si l'allure globale de la répartition des espèces est conservée, d'importantes différences pouvant atteindre dans certains cas 25% apparaissent dans la mesure des fractions molaires.

Il est probable que ces différences proviennent du manque de sensibilité de la méthode de diffusion Raman, des fluctuations possibles de la chaîne de mesure, ainsi que du traitement des données pour lequel le choix de la ligne de base semble être un paramètre important.

Signalons d'autre part que pour des questions de parasitage du système de détection de la barette de photodiodes par l'alimentation en impulsion du tube intensificateur d'images (qui s'avère indispensable lors de l'étude de phénomènes lumineux) aucune mesure n'a pu être réalisée pour l'instant en présence de la flamme.

Pour conclure ce chapitre, nous dirons que l'utilisation de barette de photodiodes comme récepteur secondaire à la place de la caméra SIT est beaucoup mieux adaptée à une mesure quantitative de la distribution des espèces dans un milieu non homogène. Cependant la précision des mesures est nettement inférieure à celle obtenue par analyse chromatographique.

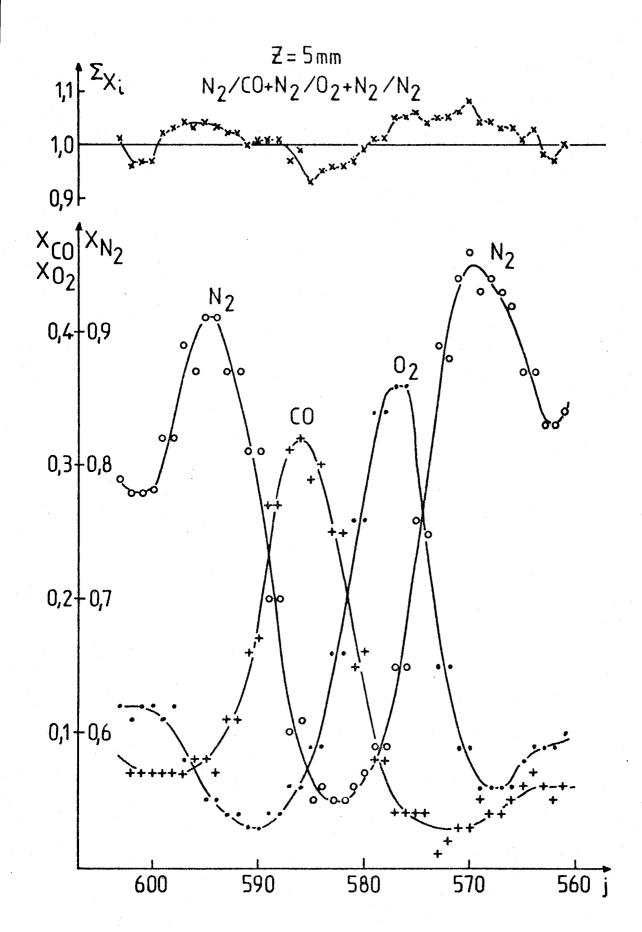


fig.II.23
profils de concentration obtenus en
utilisant la barette de photodiodes.
(jets de gaz dilués)



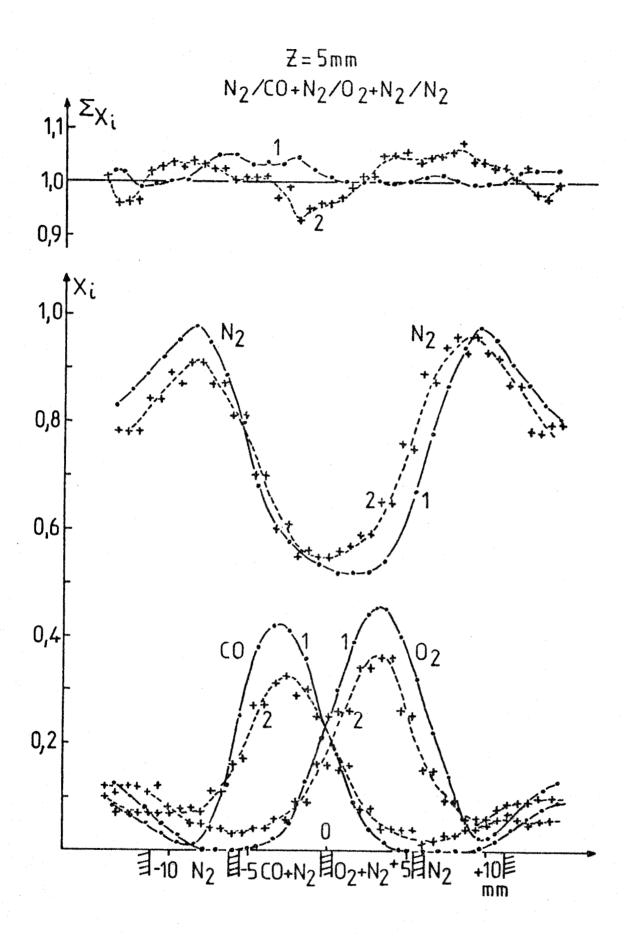


fig.II.24
comparaison des profils de concentration obtenus par

chromatographie(courbes1)et par spectrométrie Raman utilisant une barette de photodiodes comme recepteur secondaire.(courbes 2).jets de gaz dilués Z=5mm



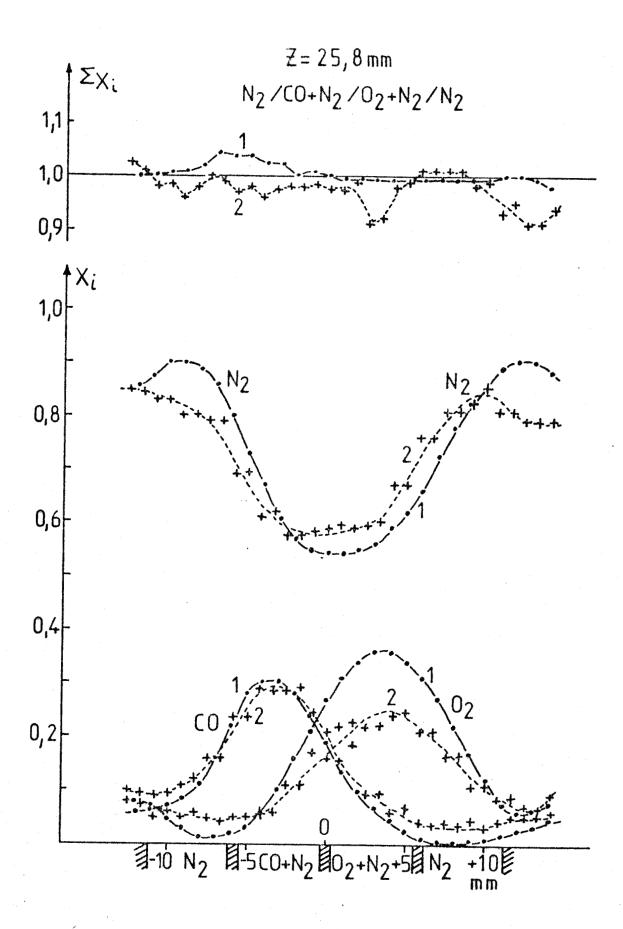


fig.II.25

comparaison des profils de concentration obtenus par

chromatographie(courbes 1) et par spectrométrie Raman

utilisant une barette de photodiodes comme recepteur

secondaire.(courbes 2).jets de gaz dilués Z=25,8mm



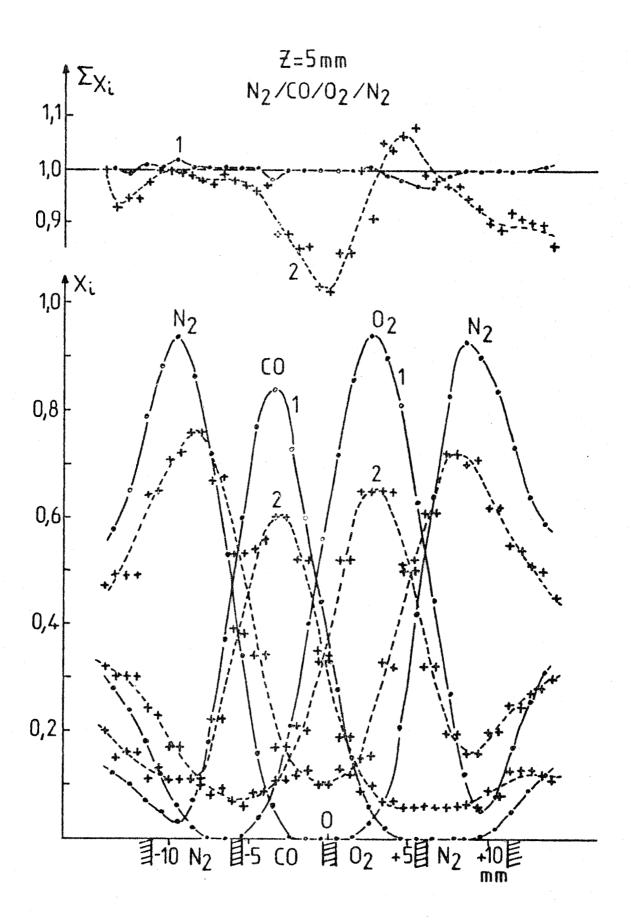


fig.II.26

comparaison des profils de concentration obtenus par chromatographie(courbes !) et par spectromérie Raman utilisant une barette de photodiodes comme recepteur secondaire(courbes 2).jets de gaz Z=5mm



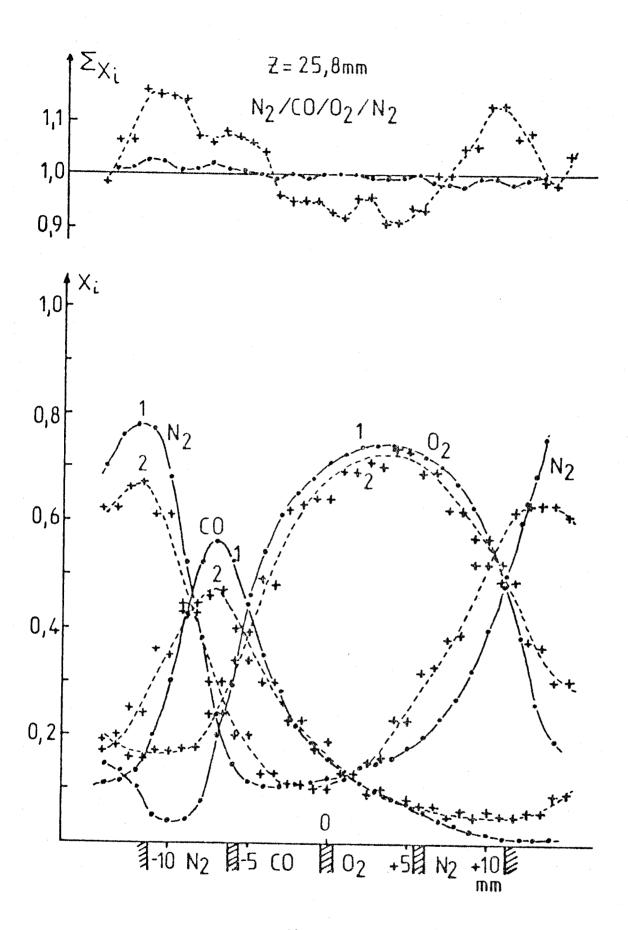


fig.II.27

comparaison des profils de concentration obtenus par chromatographie(courbes 1) et par spectrométrie Raman utilisant une barette de photodiodes comme recepteur secondaire (courbes 2). jets de gaz Z=25,8mm



BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. BRIDOUX, M. CRUNELLE-CRAS, F. GRASE, J.P. SAWERYSYN, L-R. SOCHET
 Rapport interne, Juin 1980
 - M. BRIDOUX, L-R. SOCHET Rapport final de l'ATP n°3959 "Turbulence et milieux réactifs" Juin 1981
 - M. BRIDOUX, G. BUNTINX, A. CHAPUT, M. CRUNELLE-CRAS, F. GRASE, J.P. SAWERYSYN, L-R. SOCHET Proceedings of the VIIIth International Conference on Raman Spectroscopy, 1982, p.233, Eds J. Lascombe, P.V. Huong (J. Wiley and Sons)
 - G. BUNTINX Thèse de 3ème cycle, Lille, 30 Novembre 1983
- 2 R. MICHAEL-SAADE, J.P. SAWERYSYN, L-R. SOCHET, G. BUNTINX, M. CRUNELLE-CRAS, F. GRASE, M. BRIDOUX 9ème colloque International sur la dynamique des explosions et des systèmes réactifs, 3-8 Juillet 1983, recueil des résumés p.180
 - R. MICHAEL-SAADE, J.P. SAWERYSYN, L-R. SOCHET, G. BUNTINX, M. CRUNELLE-CRAS, F. GRASE, M. BRIDOUX
 Publication en cours dans: Progress in Astronautics and Aeronautics
- 3 M. ALDEN, H. EDNER, G. HOLMSTEDT, S. SVANBERG, T. HOGBERG Applied Optics, vol.21, n°7, 1236, 1982
 - M. ALDEN, H. EDNER, S. SVANBERG Appl. Phys., B 29, 93-97, 1982

CHAPITRE III

Mesure des températures

- I MESURE DES TEMPERATURES PAR THERMOCOUPLE
 - 1) Théorie
 - a) Estimation de ΔT .
 - b) Mesure expérimentale de ΔT . Méthode de compensation électrique.
 - 2) Les profils de température
- II MESURE DES TEMPERATURES PAR SPECTROMETRIE RAMAN
 - 1) Généralités sur la mesure de température à partir de la structure vibrationnelle
 - 2) Résultats

CHAPITRE III

Mesure des températures

I - MESURE DES TEMPERATURES PAR THERMOCOUPLE

1) Théorie

On peut dire que la température du thermocouple est la même que celle de la flamme que dans le cas d'un équilibre total. En fait, c'est rarement le cas car la température du thermocouple dépend des différents échanges d'énergie entre la flamme, le thermocouple et l'environnement. En négligeant les gradients de température radiale dans le fil du thermocouple, l'équation de conservation d'énergie est la suivante (1):

$$Q_{catalytique} + Q_{convection} + Q_{radiation} + Q_{conduction} = 0$$
 (1)

avec Q : le taux d'énergie transporté par unité de surface du fil, pour chaque opération.

En explicitant les différents termes, l'équation (1) devient :

$$q + h(T_g - T_c) + \sigma \epsilon (T_r^4 - T_c^4) + (d/4) d(k \frac{dT}{dx})/dx = 0$$
 (2)

où x = la coordonnée prise dans la direction du gradient de température,

d = le diamètre du fil,

 ϵ = l'émissivité du fil,

k = la conductivité thermique du fil,

 $T_{C} = la température du fil,$

 T_{α} = la température de la flamme,

 T_r = la température de l'environnement qui absorbe l'énergie cédée par la radiation,

h = le coefficient d'échange de chaleur entre le fil et la flamme,

q = le taux d'échauffement catalytique par unité de surface,

 σ = la constante de Stefan-Boltzmann = 5,67 10^{-8} W m⁻² K⁻⁴.

Ces considérations montrent que $T_{\rm C}$ n'est pas en général égal à $T_{\rm g}$. Les pertes par conduction peuvent être négligées si l'on place soigneusement le thermocouple dans un plan isotherme de la flamme, c'est-à-dire dans notre cas, dans un plan parallèle aux plans des jets gazeux. D'autre part, $T_{\rm r}$ est négligeable devant $T_{\rm c}$ et par conséquent le bilan énergétique devient :

$$T_{g} = T_{c} - \frac{\sigma \epsilon}{h} T_{c}^{4} + \frac{q}{h}$$
 (3)

On peut écrire cette équation sous la forme :

$$T_{g} = T_{c} + \Delta T_{rad} + \Delta T_{cat}$$
 (3')

où $\Delta T_{\rm rad}$ et $\Delta T_{\rm cat}$ sont des termes de correction dus aux pertes par radiation et aux éventuelles réactions catalytiques à la surface du couple.

En s'affranchissant des réactions catalytiques par recouvrement (2) du thermocouple suivant la procédure décrite dans le chapître I, l'expression précédente se réduit à :

$$T_{g} = T_{c} + \Delta T_{rad}$$
 (4)

$$T_g - T_c = \Delta T = \Delta T_{rad} = \frac{\sigma \epsilon}{h} T_c^4$$
 (4')

a) estimation de ΔT

Pour avoir une idée de cette correction il faut connaître ϵ et h le coefficient d'échange thermique qui dépend de nombreux paramètres.

Kaskan (3) a estimé ces corrections en utilisant

une relation de type empirique proposé par Mc Adams (4) entre

- le nombre de Nusselt Nu =
$$\frac{hd}{\lambda}$$

- et le nombre de Reynolâs Re = $\frac{\rho \text{vd}}{\eta}$

$$Nu = 0.8 (Re)^{0.25}$$
 (5)

Dans ces expressions :

 λ = la conductivité thermique des gaz à la température du fil, $\rho_{\rm V}$ = le flux massique,

 η = la viscosité dynamique.

Reprenant l'équation (4') sous une autre forme et en la combinant avec l'équation semi empirique de Mc Adams, il vient :

$$\Delta T = \frac{\sigma \epsilon d}{h} \frac{T^4}{d}$$

$$\frac{h}{\lambda} = 0.8 \left(\frac{\rho v d}{\eta}\right)^{0.25}$$

$$\Delta T = \frac{\sigma \epsilon d}{0.8 \lambda \left(\frac{\rho v d}{\eta}\right)} T^4_c$$

$$0.8 \lambda \left(\frac{\rho v d}{\eta}\right)$$
(6)

La conductivité thermique du gaz λ est d'autre part liée à la viscosité dynamique et à la chaleur massique du gaz à volume constant C_v par la relation :

$$\lambda = \frac{\eta}{C_{v}}$$

d'où

$$\Delta T = \frac{\sigma \epsilon d C_{v}}{O,8 (\rho_{vd})^{O,25} \eta^{O,75}} T_{c}^{4}$$

$$= \frac{\sigma_{\epsilon} d^{0,75}}{0,8 (\rho_{V})^{0,25}} \cdot \frac{c_{V}}{\eta^{0,75}} T_{c}^{4}$$
 (7)

On voit donc la difficulté de calculer a priori cette correction de température. Cette correction augmente rapidement

avec la température par suite du terme en $\mathbf{T}_{\mathbf{v}}^4$ et de la variation de η et $\mathbf{C}_{\mathbf{v}}$ avec la température.

Pour l'air sec Sutherland (5) a proposé l'expression suivante pour η :

$$\eta_{\text{(poise)}} = \frac{145,8 \ 10^{-7} \ \text{T}^{3/2}}{110,4 + \text{T}}$$

conduisant entre 500° et 1800° à une évolution du type :

$$\eta \alpha T^{0,6}$$

$$C_{V} \alpha T^{O,12}$$

ceci conduirait par conséquent à une variation de ΔT avec la température du type :

$$\Delta T \alpha T_c^{3,7}$$
 (8)

Des expressions de ce type ont pu être utilisées (7) pour calculer la correction à différentes températures connaissant celle à une température donnée du thermocouple. Toutefois il faut être extrêmement prudent pour utiliser ce type de relation dont l'expression est basée sur des estimations de type empirique.

Nous verrons ultérieurement (cf § b, fig.III.3) que dans notre cas nous avons établi expérimentalement dans la gamme de température 800-1970K° une variation du type

$$\Delta T \alpha T^{4,3}$$

b) Mesure expérimentale de ΔT . Méthode de compensation électrique (8)

Elle consiste à chauffer tout d'abord le thermocouple

dans le vide en faisant passer un courant alternatif de haute fréquence (8000 Hz) et on enregistre pour différentes valeurs de celui-ci la force électromotrice produite par le thermocouple au moyen d'un millivoltmètre. Un générateur de courant alternatif couplé à des filtres passe-bas permet de mesurer de faible force électromotrice (quelques m.v. continus) sans avoir d'interférence avec le courant alternatif (quelques volts).

Dans ce cas q = 0 et h = 0 et la relation (3) devient :

$$-\sigma \in T_{C}^{4} + \frac{4\rho' I^{2}}{23} = 0$$
 (9)

 $\frac{4 \rho' I^2}{\pi^2 d^3}$ représentant la puissance électrique fournit par unité de surface du thermocouple. Dans cette expression :

 ρ' = la résistivité du fil

I = l'intensité du courant.

Si la même opération est répétée dans la flamme, le bilan énergétique s'écrit :

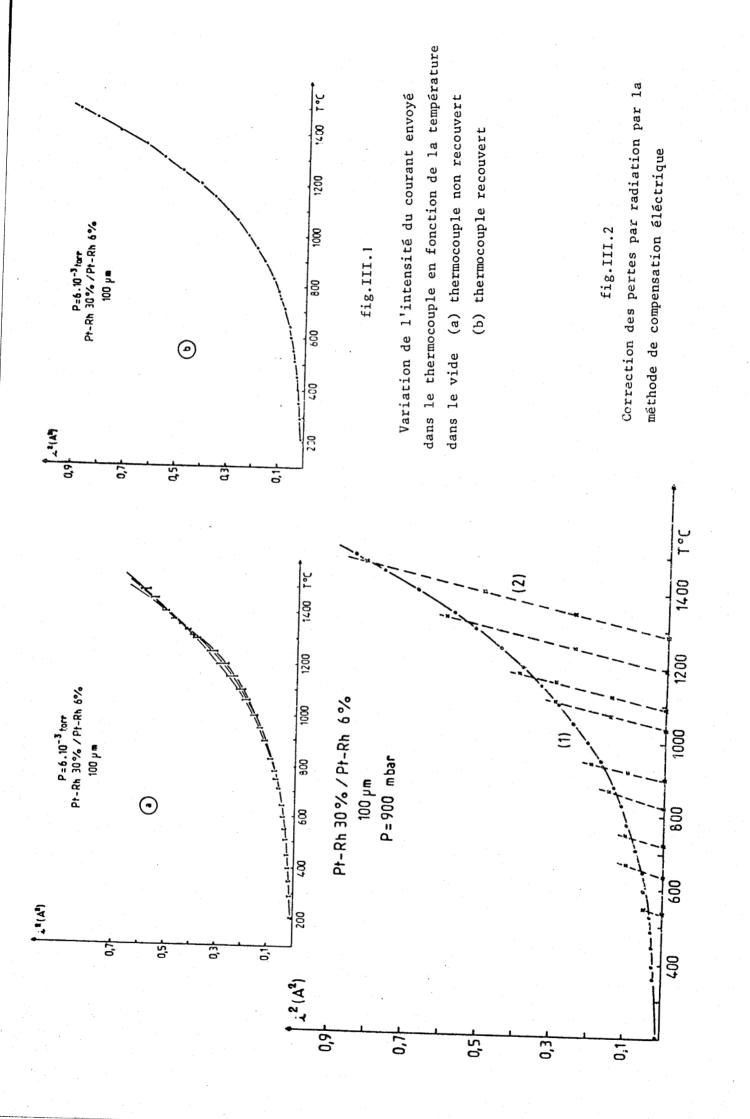
h
$$(T_g - T_c) - \sigma_c T_c^4 + \frac{4 \rho' I^2}{\pi^2 d^3} = 0$$
 (10)

En traçant la température T_{C} en fonction de I^{2} dans les deux cas nous satisfaisons à la fois au point d'intersection de ces deux courbes les équations (9) et (10). A ce point les termes "électrique" et "radiation" se compensent l'un l'autre et nous avons :

$$T_{q} = T_{c} \tag{11}$$

c'est-à-dire que la température du couple peut être assimilée à la température de la flamme.

Les températures sont alors corrigées pour tenir compte des pertes par radiation en employant la méthode de compensation électrique. Nous avons tracé la courbe $I^2 = f(T)$ dans le vide (6.10^{-3} torr) pour un thermocouple non recouvert. Cette opération répétée plusieurs fois montre une bonne reproductibilité des mesures (fig.III l.a). Pour ce même thermocouple mais après recouvrement, les résultats sont différents (fig.III l.b).



La différence de température pour une même intensité montre les modifications apportées par le recouvrement. L'émissivité du thermocouple recouvert étant plus grande que celle du thermocouple non recouvert.

La figure III.2 montre pour un autre thermocouple les variations de I 2 en fonction de la température dans le vide (courbe l) et dans la flamme (courbes 2) ; ces courbes conduisent alors à la mesure de la correction des pertes par radiation ΔT qui est obtenue au point d'intersection de la courbe dans le vide et celle dans la flamme. Au delà de 1500°C, la correction est obtenue en extrapolant la droite ln (ΔT) = f(ln T°K) obtenue entre 800°K et 1800°K à partir de 57 points expérimentaux avec un coefficient de corrélation de 99.3% comme le montre la figure III.3. De cette droite nous déduisons une loi du type :

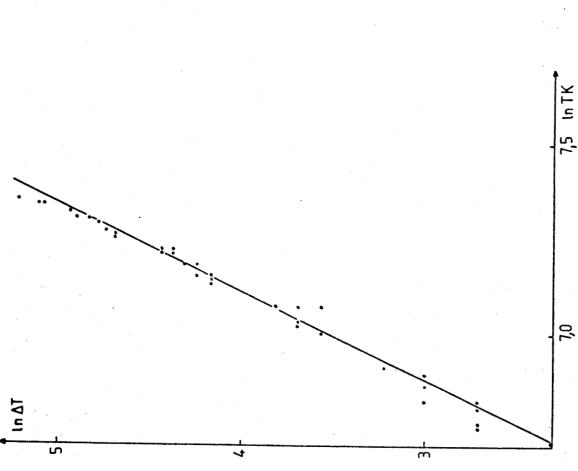
$$\Delta T \alpha T^{4,3}$$

pour la variation de la correction en fonction de la température. Cette évolution diffère par conséquent de celle que l'on peut estimer empiriquement comme nous l'avons déjà vu dans le paragraphe a). Après toutes les mesures de températures effectuées dans la flamme, un second calibrage dans le vide $(I^2 = f(T))$ a été réalisé dans le but d'estimer la précision sur les corrections ΔT de température. Cette précision $\Delta (\Delta T)$ a été évaluée à 30°C environ comme le montre la figure III.4.

2) Les profils de température

Nous présentons sur les figures III.5, 6 les profils de températures bruts et corrigés pour différentes distances au-dessus du brûleur (Z = 0,5 - 2 - 5 - 10 - 25mm) dans le cas du système $N_2 | \text{CO+N}_2 | \text{O}_2 + \text{N}_2 | \text{N}_2$ flamme diluée à 50% par de l'azote. Les mesures dans le cas de la flamme non diluée n'étaient pas possibles car on atteint la limite d'utilisation du thermocouple.

Les écarts de températures entre les courbes non corrigées et celles corrigées augmentent avec la température



0,5

0,3

0,7

1ecalibrage (vide)

2^{ème} calibrage... (vide)

| ∆(∆T)

Estimation de la précision sur les correction de fig.III.4

1400

1200

1000

800

900

____ __

flamme





radiation AT en fonction de la température Variation de la correction des pertes par

fig.III.3

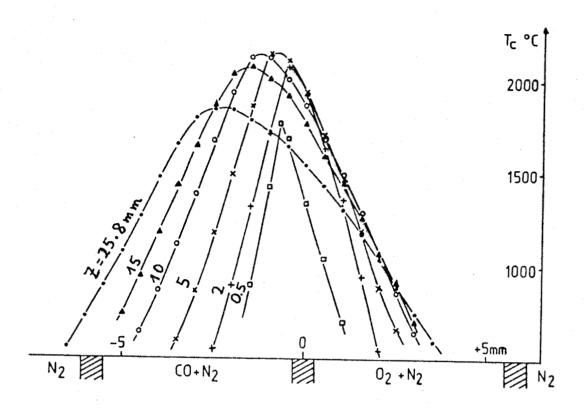


fig.III.5

Profils de température non corrigés. flamme diluée

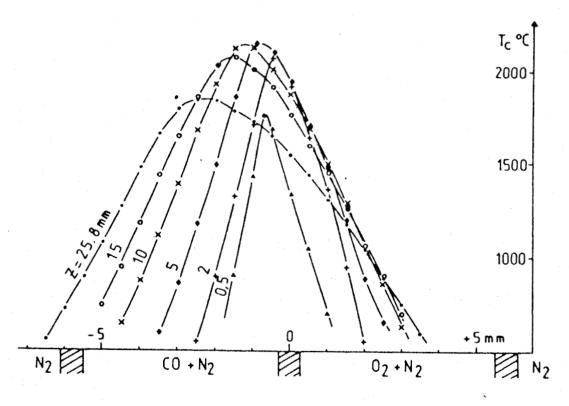


fig.III.6
Profils de température corrigés.
flamme diluée



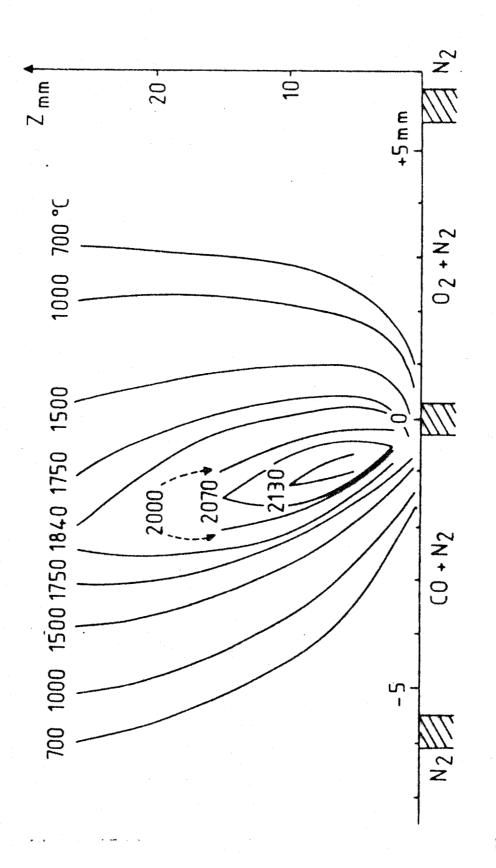


fig.III.7

Les isothermes . flamme diluée



et peuvent atteindre 400°C. En fait cette valeur de correction relativement élevée par rapport à ce que trouvent d'autres auteurs travaillant à basse pression (environ 30 torr) (1, 3, 7, 8, 9, 10) peut être due au fait que nous opérons sous une pression proche de la pression atmosphérique.

Les isothermes correspondant aux températures corrigées (tirés de la figure III.6) sont montrés sur la figure III.7. La zone de température maximale correspond sensiblement au front lumineux de la flamme qui est situé du côté du combustible à cause de la différence de taux de diffusion entre le combustible et le comburant et ceci malgré une vitesse des deux fluides qui est égale initialement (11).

En comparant la température maximale de la flamme à la température thermodynamique nous avons constaté que la température mesurée (2423°K) est supérieure de 100°C environ à la température thermodynamique contrairement à ce qui est généralement admis. Le principe de la méthode de calcul est le suivant (18):

- on considère tout d'abord que la réaction se fait à la température standard (298°K) avec une variation d'enthalpie ΔH° que l'on peut calculer à partir des enthalpies de formation standard. Pour le système considéré $CO+N_2 \mid O_2+N_2$:

$$CO+O_2+2N_2 \rightarrow CO_2+\frac{1}{2}O_2 + 2N_2 + \Delta H^{\circ}$$

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_f^{\circ} (CO_2) - \Delta H_f^{\circ} (CO)$$

soit d'après les tables thermodynamiques :

$$\Delta H^{\circ} = -94,05 - (-26,42) = -67,63 \text{ Kcal}$$

- puis que cette chaleur dégagée sert à porter le système :

 CO_2 + $^1\!\!\!/_2O_2$ + $2N_2$ de la température T_O à la température T_F soit :

$$\Delta H^{\circ} = \left[C_{p}(CO_{2}) + \frac{1}{2} C_{p}(O_{2}) + 2 C_{p}(N_{2}) \right] (T_{F} - T_{O})$$

A partir de la table III.l donnant la variation des $C_{\rm p}$ avec la température on trouve par approximations successives $T_{\rm F}$ = 2325°K.

Table III.l

Variation des chaleurs massiques avec la température en Kcal/mole (Gordon 1957)

<i>T</i> , °κ	H	Н,	0	0,	OH	H ₂ O	. N ₂ .	NO	CO	CO,
0	-1.48	-2.02	-1.61	-2.07	-2.11	-2:36	-2.07	-2.19	-2.07	-2.2
298	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.90
400	0.51	0.71	0.53	0.72	0.72	0.82	0.71	0.73	0.71	0.94
600	1.50	2.10	1.54	2.21	2.14	2.51	2.13	2-19	2.14	3 09
800	2.49	3.51	2.55	3.78	3.55	4.30	3.60	3.72	3.63	5.45
1000	3.49	4.94	3.55	5.43	5.00	6.21	5.13	5.31	5.18	7.98
1200°	4.48	6.40	4.55	$7 \cdot 11$	6.49	8.24	6.72	6.96	6.79	10.63
1400	5.47	7.91	5.55	8.83	8.02	10.38	8.35	8.64	8.45	13.36
1600	6.47	9.45	6.54	10.58	9.60	12.63	10.01	10.36	10.13	16-15
1800	7.46	11.04	7.54	12.35	11.21	14.96	11.71	12.09	11.84	18-99
2000	8 45	12.66	8.54	14.15	12.85	17:37	13.42	13.84	13.56	21.86
2200	9.45	14.31	9.53	15.97	14.53	19.84	15:14	15.60	15.30	24:75
2400	10.44	16.00	10.53	17.80	16.23	22.37	16.88	17:37	17.05	27 67
2600	11-44	17:71	11.52	19.66	17.95	24.94	18-63	19-14	18-81	30.61
2800	12.43	19.45	12.52	21.54	19.70	27.55	20.39	20.93	20.58	33.56
3000	13.42	21-21	13.52	$23 \cdot 45$	21.46	30.20	22.16	22.72	22.36	36.53
3200	14.42	22.99	14.52	25.36	$23 \cdot 23$	32.87	23.93	24.52	$24 \cdot 14$	39.51
3400	15-41	24.79	15.53	27.30	25.03	35.57	25.71	26.33	25.93	42.50
3600	16-40	26.62	16.54	29.25	26.83	38.30	27.50	28.14	27.72	45.51
3800	17.40	28.46	17.55	31.22	28.65	41.04	29.29	29.95	29.51	48.52
4000	18.39	30.32	18.57	33.20	30.49	43.80	31.08	31.77	31.32	51.54
4500	20.87	35.04	$21 \cdot 13$	38.20	$35 \cdot 13$	50.78	35.59	36.34	35.84	59-12
5000	23.36	. 39.87	23.72	43.26	39.85	57.83.	40.12	40.92	40.37	66.75
5500	25.84	44.79	26.34	48.35	44.63	64-61	44.67	45.54	44.93	74.57
6000	28.33	49.80	28.98	53.48	49.46	71.44	49.24	50.19	49.51	82.45

D'autres études sur la mesure de la température de la flamme riche de CO ont donné aussi des résultats contreversés. Par exemple David (19) comme Ellis et Morgan (20, 21) trouvent que la température mesurée est plus élevée que celle calculée de 150°C tandis que Lewis et Von Elbe (22) trouvent l'inverse.

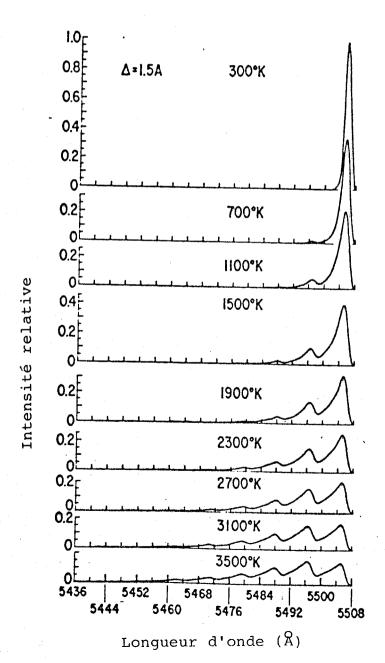
En conclusion nous rappelerons les difficultés rencontrées par l'utilisation d'un thermocouple pour les mesures de température.

- impossibilité dans certains cas de mesurer les températures trop élevées de certaines flammes par suite de la fusion du thermocouple,
- nécessité d'utiliser un thermocouple recouvert pour éviter au maximum les réactions catalytiques,

- nécessité de tenir compte des importantes corrections de température dues aux pertes par radiation.

II - MESURE DES TEMPERATURES PAR SPECTROMETRIE RAMAN

En raison de son caractère non perturbateur, de son excellente résolution spatiale et de son diagnoctic instantané avec des sources pulsées, la diffusion Raman spontanée peut être utilisée avec intérêt comme sonde de température car la structure du spectre dépend beaucoup de la température du milieu comme on peut le voir sur la figure suivante (12).



Calcul des profils de raies

Raman de vibration pour N_2 entre 300 et 3500°K

(4880Å - fonction de fente triangulaire $\Delta = 1,5$ Å)

(12)

1) <u>Généralités sur la mesure de température à partir</u> de la structure vibrationnelle

Le traceur de température est généralement la branche Q d'une molécule diatomique présente en excès dans le mélange gazeux (13, 14). Dans notre cas, ce sera l'azote.

Lorsque la température est peu élevée (inférieure à 1500°K pour l'azote) on peut mesurer la température d'après la structure rotationnelle, au -delà de 1500°K on fait appel à la structure vibrationnelle. En équilibre thermodynamique les deux températures sont égales. Nous utilisons la température vibrationnelle pour nos mesures.

Deux méthodes de mesures peuvent être employées. La première consiste à effectuer le rapport du flux intégré sur l'ensemble de la branche Q stokes à celui intégré sur l'ensemble de la branche Q anti-stokes. La deuxième consiste à effectuer le rapport du flux stokes émis dans la branche Q fondamentale (due aux molécules initialement dans l'état vibrationnel fondamental) au flux stokes émis dans la branche Q dite chaude (due aux molécules qui sont initialement dans un état vibrationnel excité donné). Nous nous intéresserons seulement à cette dernière méthode. En pratique, nous utilisons le rapport r des surfaces des bandes qui évolue d'après (15) selon l'expression suivante :

$$r = \frac{I(2+1)}{I(1+0)} = 2 \frac{\omega_r^4(2+1)}{\omega_r^4(1+0)} \exp \left[-\frac{hC}{KT} G_0(1) \right]$$

avec:

 ω_r = nombre d'onde absolu

 $G_0(1)$ = terme spectral vibrationnel exprimé en cm⁻¹

K = constante de Boltzmann

T = température absolue

h = constante de Plank

C = vitesse de la lumière dans le vide

ce qui conduit à l'expression de la température :

$$T_{vib} = T = \frac{\frac{hC}{K} G_0(1)}{Ln \frac{2}{r} \left| \frac{\omega_r^4(2+1)}{\omega_r^4(1+0)} \right|}$$

Les deux branches, chaude et fondamentale, distantes de quelques dizaines de cm⁻¹ (30 cm⁻¹) ont une largeur à mi-hauteur inférieure ou égale à 10 cm⁻¹ (le recouvrement à cause de l'élargissement des branches du côté des grands nombres d'ondes est dû à l'effet de température). La sélection spectrale peut s'effectuer soit par un choix de filtres interférentiels (16), soit au moyen d'une décomposition mathématique de profils asymétriques (15, 17) c'est le dernier choix qui a été utilisé.

Il faut noter que ces deux branches se situent dans un domaine spectral étroit où la réponse du spectromètre est supposée constante et où les variations du fond continu et de l'absorption peuvent être négligées.

2) Résultats

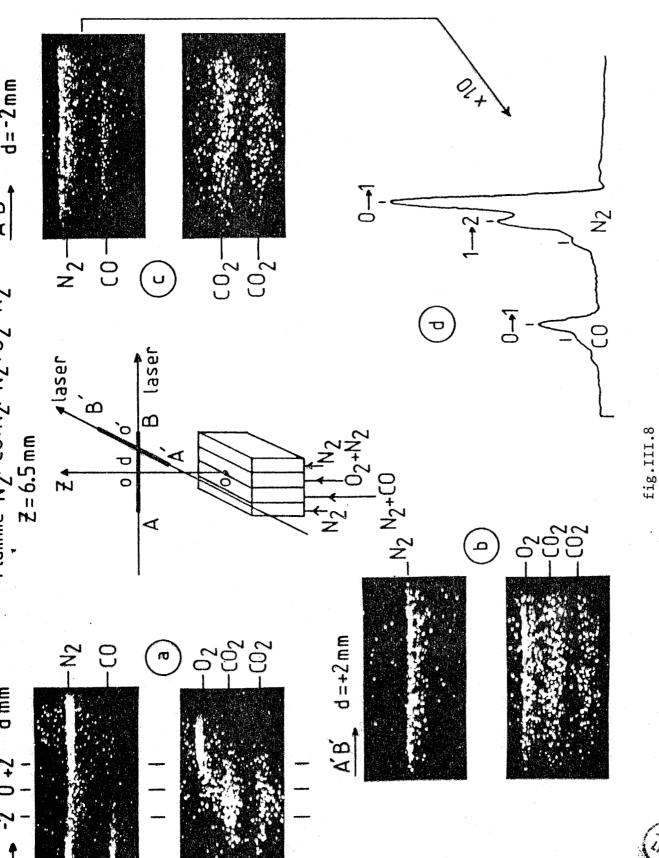
La voie B (fig.I.1) utilisant comme détecteur une barette de photodiodes couplée au tube intensificateur d'images ne permettant pas, dans les conditions actuelles de résoudre les bandes chaudes, nous avons utilisé la voie de mesure A comportant le tube intensificateur d'images associé à la caméra. Le spectrographe utilisé présente une plus grande dispersion (10 Å/mm) afin de résoudre les bandes chaudes de l'azote. En plus, un système multipassages du faisceau laser a été utilisé afin d'augmenter l'intensité de l'azote dans la zone de température élevée.

Nous avons réalisé l'étude dans la zone du front de flamme dans le cas du système dilué $N_2 | CO + N_2 | O_2 + N_2 | N_2$ à une distance Ξ = 6,5mm au-dessus du brûleur et avec un champ objet de 15mm.

Dans le cas du système $N_2|CO|O_2|N_2$, la concentration de l'azote étant très faible dans cette zone, les mesures étaient difficiles à réaliser.

Les résultats obtenus dans le cas du système dilué rassemblés sur la figure III.8. Deux investigations du milieu ont été réalisées, l'une avec une excitation laser perpendiculaire au front de flamme (champ objet AB), donnant ainsi les figures 8a, l'autre avec une excitation laser parallèle au front de flamme, donc dans un plan quasi-isotherme (champ analysé A'B') donnant, quand le faisceau laser du côté de l'oxyene (d = + 2mm), les figures 8b et quand il est du côté de l'oxyde de carbone (d = - 2mm), les figures 8c. La non homogénéité de la température du milieu apparaît clairement sur la raie de l'azote (fig. 8a). La dissymétrie de la raie par rapport à l'axe d = 0 (centre du brûleur) est liée à la localisation du front de flamme du côté de CO.

Toutefois, étant donné le seuil de détection relativement bas, ainsi que la faible dynamique de la caméra SIT, s'avère pratiquement impossible, à partir d'une seule impulsion laser, de déterminer simultanément en plusieurs points, la température dans la zone à fort gradient de température (- $2 < d_{mm} < + 2$). Avec une investigation dans les plans quasi-isothermes (fig. 8b, 8c), l'intensité des différentes raies peut être intégrée le long de la direction A'B'. Par exemple pour d = - 2mm, la sommation du signal obtenu pour plusieurs excitations laser (10 tirs) conduit au spectre représenté la figure 8d. Ce spectre, assez bien résolu, montre à la fois les bandes fondamentales (transition vibrationnelle $v = 0 \rightarrow v = 1 \Delta J = 0$) et les premières bandes chaudes (transition vibrationnelle $v = 1 \rightarrow v = 2$ $\Delta J = 0$) aussi bien de l'azote que de l'oxyde de carbone. A partir de ce spectre, nous pouvons déterminer, par la méthode citée précédemment, la température en un point (Ξ = 6,5cm, d = - 2mm). Celle-ci a été estimée à T = 1700°C, valeur tout à fait compatible avec les mesures effectuées par thermocouple (fig.III.7) en ce point.



desure des températures par spectrométrie Raman



BIBLIOGRAPHIE

- 1 A.N. HAYHURST and D.B. KITTELSON Combustion and Flame 28, 301, 1977
- 2 J.H. KENT Combustion and FLame 297, 14, 1970
- 3 W.E. KASKAN
 Combustion and Flame 2, 243, 1958
- 4 W.H. Mc ADAMS Heat transmission, 3rd édit. Mc Graw-Hill, New York, p 259, 1954
- 5 NBS-NACA Tables of properties of gases. Table 2-39 Bry Air, Compiled by F.C. Morey, 1950
- 6 Handbook of heat transfer Ed. W.M. Rohsenow et J.M. Hartnett, 1973
- 7 G. MAHNEN Thèse de doctorat, Louvain, 1973
- 8 S.M. SCHOENUNG and R.K. HANSON Comb. Sci. and Tech., vol.24, p 227, 1981
- 9 J.C. BIORDI, C.P. LAZZARA and J.F. PAPP Bureau of Mines Report of Investigations, 1973
- 10 R. AKRICH, C. VOVELLE and R. DELBOURGO Combustion and Flame 32, 171, 1978
- 11 S.P. BURKE and T.E.W. SCHUMANN
 Fristand second symp. Comb. The Comb. Inst. Pittsburgh,
 Pennsylvania, p2, 1954
- 12 M. LAPP and C.M. PENNY
 Advances in Infrared and Raman spectroscopy (Ed. R.J.H. Clark
 and R.E. Hester) vol.3, p 204, Heyden and Son Ltd, London,
 1977
- 13 R.W. PITZ, R. CATTOLICA, F. ROBBEN, L. TALBOT Combustion and Flame 27, p 313, 1976
- 14 A.A. BOIARSKI, R.H. BARNES, J.F. KIRCHER Combustion and Flame 32, p 111, 1978
- 15 M. LAPP, C.M. PENNY, R.L.St PETERS General Electric, Report G.E. 1 - Pu, 1973
- 16 M. LAPPEDS
 Laser Raman Gas diagnostics (Phenum. Press. New York, 1973
- 17 R.D.B. FRASER, E.SUZUKI Anal. Chem. Vol.41, n°1, 39, 1969

- 18 A.G. GAYDON and H.G. WOLFHARD
 Flames their structure, Radiation and Temperature
 chap. XII, p 283, 1960
- 19 W.T. DAVID Engineering, 138, 475, 1934
- 20 C. ELLIS
 The chemistry of petroleum derivatives, Renold, New York,
 1937
- 21 F.H. MORGAN, W.E. BANFORTH J. Appl. Phys. 21, 112, 1950
- 22 LEWIS, VON ELBE Combustion FLame and Explosions of gases Second Edition. New York and London, p 706-8, 1961

CHAPITRE IV

MÉCANISME D'OXYDATION ET DE COMBUSTION DU CO

DÉTECTION DES ESPÈCES RADICALAIRES PAR RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ELECTRONIQUE

- I GENERALITE SUR LE MECANISME D'OXYDATION DU CO LES LIMITES D'EXPLOSION DES MELANGES CO - O2
 - 1) La première limite d'explosion
 - 2) La deuxième limite d'explosion
 - 3) La troisième limite d'explosion
 - 4) La zone de luminescence et le comportement oscillatoire
- II MESURE DE LA CONCENTRATION DES ESPECES RADICALAIRES DANS LA FLAMME DE DIFFUSION
 - 1) Dispositif expérimental
 - 2) Spectres R.P.E.
 - a) Cas de l'atome d'hydrogène
 - b) Cas du l'atome d'oxygène
 - c) Cas du radical hydroxyl OH
 - d) Détermination des concentrations absolues
 - 3) Réactions possibles dans la sonde. Méthode d'extrapolation
 - 4) Résultats
- III ASPECT CINETIQUE

CHAPITRE IV

MÉCANISME D'OXYDATION ET DE COMBUSTION DU CO DÉTECTION DES ESPÈCES RADICALAIRES PAR RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ELECTRONIQUE

I - GENERALITE SUR LE MECANISME D'OXYDATION DU CO - LES LIMITES D'EXPLOSION DES MELANGES CO - O2

Etudiée en réacteur statique, l'oxydation de l'oxyde de carbone est caractérisée par l'existence de phénomènes bien distincts qui sont : la péninsule d'explosion, la réaction lente et la zone de luminescence associée dans certains cas à un phénomène oscillatoire.

La figure IV.l montre ces caractéristiques pour un mélange "sec" 2 CO + O₂ d'après Hoare et Walsh (1).

Le comportement de l'oxyde de carbone varie très sensiblement en présence de traces d'impuretés comme l'hydrogène ou l'eau ou d'autres composés contenant de l'hydrogène. En fait la vitesse de réaction des mélanges CO - O2 extrêmement sec est très lente. La présence de l'hydrogène où l'eau a une grande influence sur la vitesse de la flamme (2), sur la détonation (3) et sur l'inflammabilité (4, 5) des mélanges CO - O2, par exemple l'addition de 3% d'H2 au mélange sec augmente la vitesse de la flamme laminaire de 20 à 100 cm/sec et la détonation ne se produit qu'avec un mélange humide. Les limites

d'explosion dépendent beaucoup de la présence d'H₂ ou d'eau dans le mélange. De nombreux travaux ont été effectués sur l'oxydation et la combustion de l'oxyde de carbone (6) notamment en France (7 - 7') et nous résumerons brièvement les principaux résultats concernant les divers aspects de la réaction.

1) La première limite d'explosion

Hadman et coll (8) travaillant sur un mélange sec trouvent que la première limite dépend principalement des conditions de surface de réacteur. Dickens et coll (9) montrent sur un mélange sec que les limites varient selon le réacteur. L'effet de l'hydrogène sur la première limite d'explosion a été étudié de façon approfondie par Nalbandian et coll (10-11-12-13) dans des réacteurs recouverts (Mgo, Nacl, Kcl) à partir de mélanges 2 CO/O2, contenant différentes quantités d'hydrogène. La première limite est abaissée quand on augmente la quantité d'H, dans les gaz. Il en est de même quand on ajoute de petites quantités d'éthane dans le mélange 2 CO/O, bien qu'au-dessus 0,15% environ, on observe le cas contraire. Ces résultats sont en accord avec ceux d'Hoare et Walsh (1) qui trouvent aussi que l'addition de 6% du méthane étend considérablement la péninsule d'explosion alors qu'avec 10% de méthane le domaine est moins important.

De tous ces résultats, il faut retenir le rôle considérable joué par la nature de la paroi quand on opère dans cette zone paramétrique.

2) La deuxième limite d'explosion

Warren (14) trouve que la deuxième limite dépend beaucoup moins que la première des conditions de surface des réacteurs. Des résultats similaires ont été trouvés par Gordon et Knipe (15), Von Elbe et coll (16), Kopp et coll (17) en ce qui concerne l'influence des gaz inertes et du rapport O_2 /CO sur la limite. Quand ce rapport augmente au-dessus de la stoechiométrie, la seconde limite est relevée, tandis que

l'addition des gaz inertes comme l'hélium, l'argon ou l'azote abaisse la pression partielle du gaz combustible à laquelle on observe la limite d'explosion.

Cette seconde limite dépendant essentiellement de processus se produsant en phase gaz, c'est-à-dire de la compétition entre une ramification des chaînes de type énergétique :

$$0 + co \rightarrow co_2^*$$

$$co_2^* + o_2 \rightarrow co_2 + 2 o$$

et un processus de terminaison des chaînes d'ordre 3

$$CO + O + M \rightarrow CO_2 + M$$

on comprend aisément que le rôle joué par la nature des parois soit beaucoup plus faible que dans le cas précédent.

3) La troisième limite d'explosion

Bien que contreversée dans le cas de mélange "sec", l'existence de la troisième limite d'explosion a été mise en évidence (7) dans le cas d'un mélange comportant 10% de CO dans l'air et dans lequel des quantités d'hydrogène de 0,02 à 1% ont été progressivement ajoutées.

Comme on peut le voir sur la figure IV.2, on notera l'influence considérable de traces d'hydrogène sur la position de la limite, ce qui doit être mis en relation avec les conditions de stabilité des flammes (cf chap. I)

4) La zone de luminescence et le comportement oscillatoire

En plus de ces limites d'explosion, il y a lieu de mentionner la zone d'oxydation lente (RL) (fig. IV.1) notamment au dessus de la seconde limite d'explosion et la zone de luminescence localisée vers les basses pressions qui présente, dans bien des cas, un certain nombre de particularités. A la suite des travaux de Hoare et Walsh (1), Linett et coll (18) travaillant sur des mélanges humides et en faisant une analyse plus fine de la lumière émise à l'aide d'un photomultiplicateur ont observé dans des mélanges riches en CO un comportement oscillatoire à l'intérieur de la zone de luminescence. Un comportement

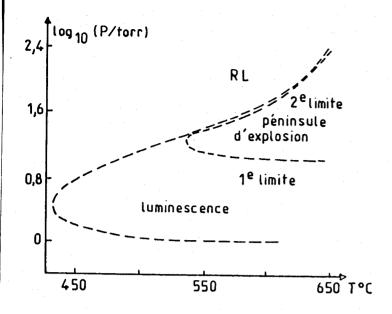


fig.IV.!
La luminescence et les limites
d'explosion pour un mélange sec
2CO+O₂ d'après HOARE et WALSH (1)

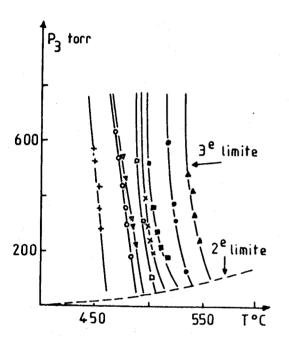


fig.IV.2

La troisième limite d'explosion du mélange à 10% CO-air contenant une petite quantité d'hydrogène (d'après Gaillard-Cusin et James (7)).les rapports H₂:CO+,1:10; o,1:30; v,1:50; v,1:70; x,1:80; m,1:100; •,1:

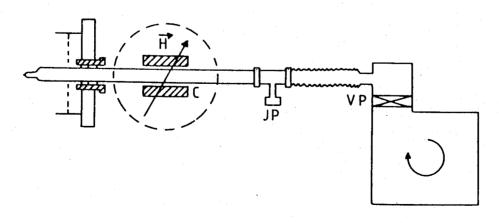


fig.IV.3

similaire a été également observé par Ashmore et Norrish (19) et par Dickens et coll (9) dans des mélanges secs. Plus récemment, Mc Caffrey et Berlad (20) ont pu observer jusqu'à 450 oscillations dans les mêmes circonstances.

L'interprétation théorique du comportement oscillatoire a fait l'objet d'un développement théorique important ces dernières années. Citons les travaux de Gray (21, 22), Yang (23, 24) et Yang et Berlad (25) et plus récemment ceux de Bond et coll (26, 27) sur la nature des oscillations et les conditions de leurs existences notamment en présence d'H₂. Le mécanisme théorique proposé pour rendre compte de ces oscillations est schématisé ci-dessous :

 $X \rightarrow 2X$

X → inerte

 $X \rightarrow Y$

X + Y → inerte

Y → inerte

Il comporte essentiellement 2 centres actifs X et Y, une étape de ramification (X \rightarrow 2X) et une étape de rupture quadratique (X + Y \rightarrow inerte). Les espèces X et Y associées à ce mécanisme seraient les atomes O et le CO_2^* .

Les différents mécanismes chimiques proposés pour rendre compte de l'oxydation et de la combustion de CO comportent tous un grand nombre d'étapes réactionnelles dans lesquelles interviennent les espèces O, H et OH dans le cas de la combustion "humide". C'est à la détection de ces espèces dans le cas de flammes de diffusion que nous nous sommes intéressés.

II - MESURE DE LA CONCENTRATION DES ESPECES RADICALAIRES DANS LA FLAMME DE DIFFUSION

Nalbandian (28) a été le premier à utiliser la Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.) pour l'analyse des centres actifs (H, O, OH) intervenant dans le mécanisme en chaîne ramifiée de la combustion d'un mélange stoechiométrique CO-O₂ additionné de petites quantités d'hydrogène. L'étude a été réalisée entre 580 et 700°C dans la zone d'explosion en péninsule donc à des pressions relativement faibles (2 à 10 torr) bien adaptées par ailleurs à une analyse directe des espèces par R.P.E. en phase gazeuse.

Ces conditions ne se trouvent pas réalisées dans notre cas où nous opérons sur une flamme à la pression atmosphérique. Nous avons donc adapté à notre cas la méthode mise au point au laboratoire pour l'étude des flammes (29) stabilisées sur brûleur.

L'étude a été réalisée dans le cas du système $N_2 | CO+N_2 |$ $O_2+N_2 | N_2$ à 900 mbar en remplaçant la faible quantité de méthane nécessaire à une bonne stabilité de la flamme par de l'hydrogène.

1) Dispositif expérimental (fig. IV.3)

Les échantillons sont prélevés à l'aide d'une sonde en quartz de 25mm de diamètre, terminée par un tube de 11mm dont la partie effilée présente un trou de $100~\mu m$ environ. Celle-ci traverse la cavité R.P.E. et est reliée au groupe de pompage (pompe à palettes biétagée EDWARDS E2M80 couplée à une pompe ROOTS EH 50) par un soufflet métallique de diamètre suffisant pour réduire au maximum les pertes de charge et "adsorber" les vibrations.

Afin de minimiser les réactions de destruction au paroi, la sonde d'extraction est traitée successivement par HNO et NaOH suivant le protocole défini par Pauwels et coll (29).

La vanne papillon (VP) permet de modifier le débit volumique du système de pompage et ainsi d'établir une pression limite variable dans le système de prélèvement.

La pression dans la sonde d'extraction est mesurée

à l'aide d'une jauge capacitive (Datamétrics) O - 10 torr dont la résolution peut atteindre 10^{-3} torr.

Dans les conditions normales de fonctionnement le débit molaire D $_{\rm M}$ passant par la microfuite est de l'ordre de 2,5 10 $^{-5}$ mole s $^{-1}$ et la pression limite voisine de 4.10^{-2} torr.

2) Spectres R.P.E.

Des atomes ou des radicaux qui ont des électrons non appariés présentent dans un champ magnétique constant, un dédoublement de niveaux d'énergie voisins entre lesquels une radiation électromagnétique induit une transition. Deux types de transitions sont possibles :

- transition dipolaire magnétique (cas des atomes d'oxygène, d'hydrogène et la molécule d'oxygène),
- transition dipolaire électrique (cas du radical hydroxyl et de l'oxyde d'azote).

Les spectres observés par exemple dans le cas de la flamme de diffusion diluée par de l'azote et comportant 10% d'hydrogène dans le combustible sont représentés sur la figure IV.4.

a) cas de l'atome d'hydrogène (fig. IV.4a)

C'est le plus simple des atomes. Le spectre de l'atome d'hydrogène correspond à des transitions entre niveaux M de l'état fondamental $^2\mathrm{S}_{1/2}$ et il est constitué de deux raies A et B distantes de 510 gauss. Nous avons sélectionné pour notre étude la raie A centrée à 2908,4 gauss pour une fréquence de résonance v de 8,92 GHz.

b) cas de l'atome d'oxygène (fig. IV.4b)

Le spectre se compose de quatre raies principales provenant des transitions entre niveaux M de l'état fondamental 3P_2 centrées à 4248,8 gauss. Les deux raies latérales sont attribuées à la transition entre niveaux M du premier état excité 3P_1 . Dans ce cas le spectre est particulièrement

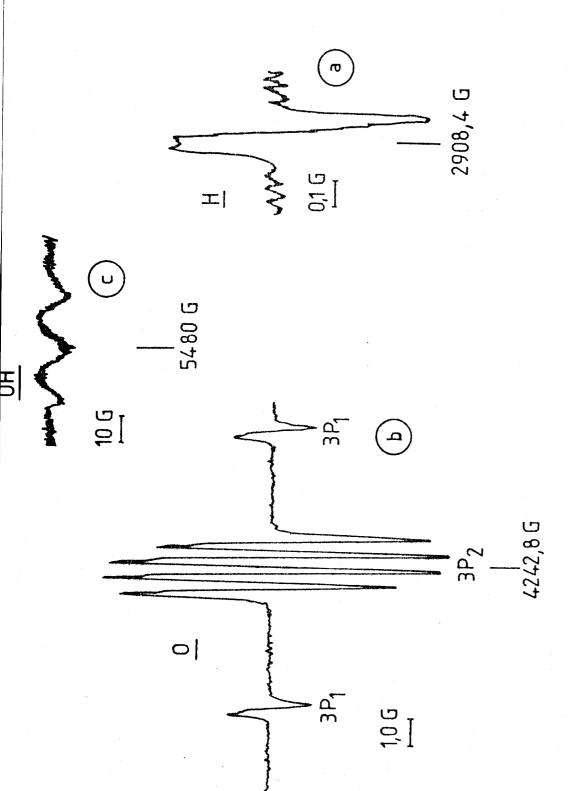


fig.IV.4

Spectres R.P.E observés dans la flamme diluée de CO dopée par de l'hydrogène

a- spectre de l'atome H

b- spectre de l'atome O

c- spectre du radical OH



bien résolu et le rapport S/B est important (≥ 40).

c) cas du radical hydroxyl OH (fig. IV.4c)

Le spectre observé sur la figure IV.4c est constitué de deux triplets A et B non résolus centrés à 5480 gauss (v=8,92 GHz) correspondant à des transitions entre niveaux M de l'état fondamental $^2\pi_{3/2}$. La détection est délicate car compte tenu de la faiblesse relative de la concentration, le rapport S/B est faible (02).

d) détermination des concentrations absolues

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 à température connues comme référence dans le cas des transitions dipolaires magnétiques (H, O) et l'oxyde d'azote NO dans le cas des transitions dipolaires électriques (OH).

3) Réactions possibles dans la sonde. Méthode d'extrapolation

Pour que les fractions molaires mesurées correspondent à celles présentes dans la flamme, il est indispensable que le temps de vol Δt des espèces labiles entre le point d'extraction et l'endroit de la détection 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 est donné par la relation :

$$\Delta t = \frac{V}{P_{atm}} \frac{p}{D_{V(CNTP)}} = \frac{V}{RT} \frac{p}{D_{M}}$$

V : représente le volume compris entre la microfuite et le centre de la cavité résonnante, celui-ci a été estimé à environ 55cm³

p : la pression régnant dans la sonde = 4.2×10^{-2} torr

 D_{V} : le débit volumique = 21/h (CNTP)

 P_{M} : le débit molaire = 2,48 x 10⁻⁵ mole s⁻¹

ce qui conduit à :

$$\Delta t \simeq 5.10^{-3} s$$

La durée de vie $\Delta \tau$ d'une espèce X peut être définie par l'expression :

$$\Delta \tau = \frac{(X)}{\left(\frac{dX}{dt}\right)_{d}}$$

où (X) représente la concentration de l'espèce considérée et $\left(\frac{dX}{dt}\right)_d$ sa vitesse de disparition.

Si on considère les réactions élémentaires pouvant conduire à la disparition des centres actifs, nous pouvons estimer pour chacune de ces réactions la durée de vie de l'espèce dans les conditions régnant dans la sonde d'extraction. Si on exclut les réactions de destruction à la paroi sur lesquelles nous reviendrons, la réaction la plus critique dans nos conditions opératoires est la réaction biradicalaire suivante :

OH + O
$$\xrightarrow{k}$$
 H + O₂

pour laquelle

$$\Delta \tau = \frac{\text{(OH)}}{\text{k(O)(OH)}} = \frac{1}{\text{k(O)}}$$

La fraction molaire des atomes d'oxygène étant environ 10 fois supérieure à celle des radicaux OH ($X_0 \ 2 \ 10^{-3}$, $X_{OH} \ 2 \ 10^{-4}$) cette expression conduit pour $k = 1,3 \ 10^{13} \ cm^3 \ mole^{-1} \ s^{-1}$ (39) à : $\Delta \tau_{OH} = 30 \ 10^{-3} \ s$

valeur nettement supérieure au temps de vol Δt.

Afin de tenir compte des réactions de destruction aux parois nous avons utilisé la méthode d'extrapolation à pression nulle préconisée au laboratoire (29). Il a été montré en effet que dans ce cas :

$$Log X_m = Log X - Ap$$

Dans cette expression, X_{m} représente la fraction

molaire mesurée, X la fraction molaire de l'espèce dans la flamme, p la pression dans la sonde d'extraction et A est une constante dépendant essentiellement de l'efficacité de destruction des radicaux sur la paroi de la sonde.

Par suite de la proportionnalité entre X et le rapport h/p de la hauteur du spectre à la pression dans la sonde, cette expression entraîne une variation linéaire de Log h/p en fonction de p, comme on peut le voir sur la figure IV.5 dans le cas des atomes d'oxygène. Par extrapolation de cette droite à pression nulle et après étalonnage, on peut accéder à la mesure de la fraction molaire de l'espèce dans la flamme.

4) Résultats

Les expériences réalisées pour Z = 10mm ont montré que la concentration des espèces était maximale dans le front de flamme (d = -1,5mm). Nous reportons dans le tableau suivant les valeurs trouvées en fonction du pourcentage d'hydrogène dans le combustible.

Tableau IV.II.1

III - ASPECT CINETIQUE

L'ensemble des données bibliographiques et nos résultats montrent qu'il faut tenir compte dans la combustion du CO

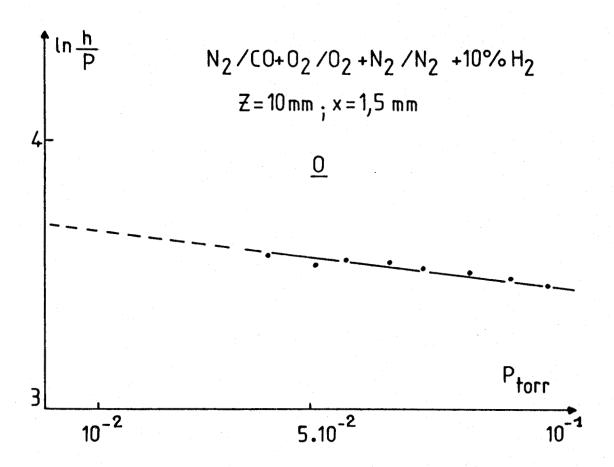


fig.IV.5
Méthode d'extrapolation à pression nulle pour la determination de la concentration dans la flamme



des trois espèces atomiques ou radicalaire O, H et OH et des traces "d'impuretés" nécessaires à une bonne stabilisation de la flamme. Cette conclusion est également celle atteinte par Smith, Westbrook et coll (30) qui, par simulation de flammes de prémélange $CO|O_2|Ar$ contenant 75ppm H_2 stabilisées sur un brûleur à flamme plate, intégrent dans leur mécanisme l'ensemble des réactions suivantes :

$$H + O_2 \rightarrow O + OH$$
 $H_2 + O \rightarrow H + OH$
 $OH + H_2 \rightarrow H + H_2O$
 $O_2 + M \rightarrow O + O + M$
 $CO_2 + M \rightarrow CO + O + M$
 $CO_2 + O \rightarrow CO + O_2$
 $OH + CO \rightarrow CO_2 + H$
 $O + H_2O \rightarrow OH + OH$
 $OH + M \rightarrow O + H + M$
 $H_2 + M \rightarrow H + H + M$
 $H_2O + M \rightarrow H + OH + M$
 $HO_2 + M \rightarrow H + OH + M$
 $HO_2 + O \rightarrow O_2 + OH$
 $H + HO_2 \rightarrow OH + OH$
 $H + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$
 $OH + HO_2 \rightarrow HO_2 + HO_2$
 $OH + HO_2 \rightarrow HO_2 + HO_2$

Il s'agit d'un mécanisme de réactions en chaînes ramifiées où l'étape de ramification est :

$$H + O_2 \rightarrow O + OH$$

alors que dans la zone d'explosion en péninsule la ramification des chaînes se produit selon le mécanisme de ramification énergétique suivant :

$$0 + CO \rightarrow CO_2^*$$

 $CO_2^* + O_2 \rightarrow CO_2 + 2 O_2^*$

Dans le cas de flammes de diffusion, il serait donc nécessaire d'introduire l'ensemble de ces réactions en plus des équations liées aux phénomènes de diffusion.

En fait, la vitesse à laquelle combustible et comburant se combinent dans une flamme de diffusion est très souvent contrôlée par le mélange des réactifs. L'aspect cinétique ne prend de l'importance que dans la zone de température maximale, c'est-à-dire au voisinage du front de flamme.

Le premier modèle de flamme de diffusion connu sous le nom de modèle de Burke-Schumann (31) ignore totalement la cinétique des divers processus chimiques. La zone réactionnelle est considérée comme une nappe infiniment étroite ("sheet model") assimilée au front de flamme, séparant les réactants qui réagissent avec une vitesse infinie selon une seule réaction de stoechiométrie bien déterminée (par exemple CO + 1/2 O₂ \rightarrow CO₂). Les modèles plus élaborés considèrent des zones réactionnelles plus larges au voisinage du front de flamme pour lesquelles

- les vitesses de réaction ne sont pas infinies ("réaction broodening")
- il existe un équilibre atteint instantanément entre les réactifs et les produits ("equilibrium broadening") ainsi que des mécanismes chimiques plus complexes (32 33 34 35 36).

Il est toutefois possible à partir d'une étude approfondie combinant différentes techniques expérimentales de simplifier un mécanisme comme nous allons le montrer à partir de nos résultats dans le cas de formation de CO₂.

Trois réactions élémentaires peuvent être considérées pour la formation de ${\rm CO}_2$:

$$CO + OH \xrightarrow{k_3} CO_2 + H$$

La vitesse de formation de CO2 s'écrit pour chacune des étapes:

$$W_1 = k_1 (CO)(O)(M)$$

 $W_2 = k_2 (CO)(O_2)$
 $W_3 = k_3 (CO)(OH)$

Une étude bibliographique critique des données les plus récentes de la littérature concernant les constantes de vitesse nous donne (énergie d'activation expérimée en cal mole $^{-1}$):

$$k_1 = 2.8 \cdot 10^{13} \exp(+\frac{4545}{RT}) \text{ cm}^6 \text{ mole}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

d'après Hardy et Gardiner (37) dans la gamme de température 1300-2200°K

$$k_2 = 1.2 \cdot 10^{11} \exp(-\frac{34900}{RT}) \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

d'après Rawlins et Gardiner (38) et

$$k_3 = 1.5 \cdot 10^7 \text{ T}^{1.3} \exp(\frac{765}{RT}) \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

d'après Baulch et coll (39).

En combinant les résultats des analyses chromatographiques (flamme diluée à 50% par de l'azote à Ξ = 10mm), et des mesures effectuées par thermocouples (fig. III.6) et par R.P.E. (tableau IV.II.1), nous pouvons calculer les vitesses des réactions W_1 , W_2 et W_3 au point d'abscisse Ξ = 10mm et d = -1,5mm. Les résultats sont reportés dans le tableau IV.III.1.

Tableau IV.III.1

Flamme de diffusion CO - O ₂ diluée à 50% par de l'azote								
a de la companya de		Z =	10mm, d =	- 1,5mm				
	(unités : mole, cm ⁻³ , s)							
T _K	(CO)	(O ₂)	(M)	k ₁	k ₂	k ₃		
2400	9.10 ⁻⁸	3.10 ⁻⁷	4,4 10 ⁻⁶	7,3 10 ¹³	8.10 ⁷	4,4 10 ¹¹		
	2% H ₂			10% H ₂				
(0)	1,3 10 -9			4,5 10 ⁻⁹				
(OH)	2 10 -10			4,5 10 ⁻¹⁰				
W ₁	3,6 10 ⁻⁸			1,3 10 ⁻⁷				
W ₂	2,2 10 ⁻⁶			2,2 10 ⁻⁶				
₩ ₃	0,9 10 ⁻⁵			1,8 10 ⁻⁵				

D'après le tableau, nous remarquons que ${\rm CO}_2$ est formé essentiellement par la réaction (3)

OH + CO
$$\rightarrow$$
 CO₂ + H

et on conçoit toute l'importance des "impuretés" à l'origine des radicaux OH pour la conversion de CO en CO2.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 D.E. HOARE and A.D. WALSH
 Trans. Faraday Soc. 50, 37, 1954
- 2 C. FRANZE and H. WAGNER
 3. Electrochem. 60, 525, 1956
- 3 H.B. DIXON Trans. Chem. Soc. 759, 1896
- 4 H.B. DIXON Phil. trans. (London) A 175, 617, 1884
- 5 F.R. WESTON, R.P. FRAZER and D.M. NEWITT Proc. Roy. Soc. (London) A 110, 615, 1926
- Comprehensive chemical kinetics, vol.17 gas-phase combustion
 C.H. BAMFORD and C.F.H. TIPPER
- 7 F. GAILLARD-CUSIN and H. JAMES
 J. Chim. Phys. Chim. Biol. 63, 379, 1966
- 7' F. GAILLARD-CUSIN, H. JAMES et Paul LAFFITTE C.R. Acad. Sc. Paris t, 264, p 1447-1450, 24 Avril 1967
- 8 G.H. HADMAN, H.W.T. THOMPSON and .CN. HINSHELWOOD Proc. Roy. Soc. London, ser. A, 138, 297, 1932
- 9 P.G. DICKENS, J.E. DOVE and J.W. LINETT Trans. Faraday Soc. 60, 539, 1964
- 10 V.V. AZATIAN, V.V. VOEVODSKY and A.B. NALBANDIAN Kinet. Katal., 2, 340, 1961
- 11 K.T. OGANESIAN and A.B. NALBANDIAN Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 147, 361, 1962
- 12 A.B. NALBANDIAN
 Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 160, 162, 1965
- 13 V.V. AZATIAN, A.B. NALBANDIAN and K.T. OGANESIAN Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 157, 931, 1964
- 14 D.R. WARREN Fuel, London, 33, 205, 1954
- 15 A.S. GORDON and R.H. KNIPE
 J. Phys. Chem., 59, 1160, 1955
- 16 G. VON ELBE, B. LEWIS and W. ROTH
 5th Int. Symp. Combust., Reinhold, New York, P.610, 1955
- 17 D. KOPP, A. KOWALSKY, A.B. SAGULIN and S. SIEMENOV Z. Phys. Chem. Abt, B, 6, 307, 1930

- 18 J.W. LINETT, B.G. REUBEN and T.F. WHEATLEY Combust. Flame, 12, 325, 1968
- 19 P.G. ASHMORE and R.G.W. NORRISH
 Nature (London), 167, 390, 1951
- 20 B.J. MC CAFFREY and BERLAD Combust. Flame, 26: 77, 1976
- 21 B.F. GRAY Trans. Faraday Soc., 66, 1118, 1970
- 22 B.F. GRAY
 Chem. Soc. Specialist Periodical Repts. Reactions Kinetics,
 1, 309, 1975
- 23 C.H. YANG Combust. Flame, 23, 97, 1974
- 24 C.H. YANG Faraday Symp. Chem. Soc., 9, 114, 1974
- 25 C.H. YANG and ALBERLAD
 J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 70, 1661, 1974
- 26 J.R. BOND, P. GRAY F.R.S., and J.F. GRIFFITHS Proc. Roy. Soc. London A, 375, 43, 1981
- 27 J.R. BOND, P. GRAY F.R.S., J.F. GRIFFITHS and S.K. SCOTT Proc. Roy. Soc. London A, 381, 293, 1982
- 28 A.B. NALBANDIAN
 Russian chemical reviews Uspekhi Khimii April 1966
- 29 J.F. PAUWELS, M. CARLIER and L-R. SOCHET J. Phys. Chem., 86, 4330-4335, 1982
- 30 O.I. SMITH, SHIE-NING WANG and SPYROS TSEREGOUNIS and CHARLES K. WEST BROOK, Comb. Sciences and technology, 1983, Vol. 30, pp 241-271
- 31 S.P. BURKE and T.E.W. SCHUMANN
 First and second symp. Comb. the Comb. Inst. Pittsburgh.
 Pennsylvania, p.2,1954
- 32 J.F. CLARKE Proc. Roy. Soc. A 307, 283-302, 1968
- 33 J.F. CLARKE Proc. Roy. Soc. A 312, 65-83, 1969
- 34 A. MELVIN and J.B. MOSS and J.F. CLARKE
 Combustion Science and Technology, vol.4, pp 17-30, 1971
- 35 A. MELVIN and J.B. MOSS
 Fifteenth Symposium (International) on Combustion. The Comb.
 Inst. Pittsburgh, Pennsylvania 1974

- 36 R.A. ALLISON and J.F. CLARKE Combust. Sci. and Technology, vol.23, pp 113-123, 1980
- 37 J.E. HARDY and W.C. GARDINER J.R.
 Int. J. of Chemical Kinetics, vol. X, 503-518, 1978
- 38 W.T. RAWLINS and W.C. GARDINER J.R. J. Phys. Chem. 78, 497, 1974
- 39 D.L. BAULCH, D.D. DRYSDALE, J. DUXBURY and S.J. GRANT Evaluated Data for High Temperature Reactions, vol.3, Butterworths, London, 1976

CONCLUSION

L'analyse de la distribution spatiale de la température et des espèces moléculaires majoritaires a été effectuée dans un brûleur de type Parker-Wolfhard opérant en jets de gaz faisant l'objet ou non d'une réaction de combustion dans le cas du système N_2 - CO - O_2 . Les mesures ont été réalisées par sondes conventionnelles (thermocouple, sonde de quartz associée à une analyse chromatographique) et par spectrométrie Raman laser multicanale pulsée.

De plus, en présence de la flamme, les espèces H, O et OH ont été dosées par Résonance Paramagnétique Electronique.

Nous avons résumé dans le tableau joint les possibilités des diverses méthodes.

Dans la configuration 3D (tube intensificateur d'images+ tube analyseur d'images), nous avons montré qu'il n'était pas possible, à partir d'une seule impulsion laser, d'accéder à des mesures quantitatives en différents points du milieu.

Effectuée dans un plan isotherme, la mesure de température obtenue en moyennant 10 images spectrales Raman est en relativement bon accord avec celle obtenue par thermocouple.

Dans la configuration 2D (tube intensificateur d'images + barette de photodiodes), des mesures quantitatives ont été obtenues dans le cas de jets de gaz avec une précision de l'ordre de 10 à 20% en moyennant les résultats de 20 tirs laser.

En étendant la méthode de détection des radicaux libres, précédemment mise au point au laboratoire dans le cas de flammes de prémélange stabilisées à basse pression, à des

	DIAGNOSTIC APRE	S PRELEVENENT	DIAGNOSTIC IN-SITU SPECTROMETRIE RAMAN LASER MULTICANALE PULSEE			
	METHODES CONVENTIONNELLES	RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE				
	CHROMATOGRAPHE	SPECTROMETRE A.P.E.	3 0	2 0		
. DETECTION	Ou	Ou	SPECIROGRAPHE . TUBE INTENSIFICATEUR D'INAGES			
	THERMOCOUPLE	CAVITE CYLINORIQUE TE	TUBE ANALYSEUR D'INAGES (VOIE A)	BARETTES DE PHOTODIODES (VOIE 8)		
. CAPACITE THEORIQUE	MESURE LOCALE DE LA COM	CENTRATION DES ESPECES	MESURE LOCALE ET INSTANTANEE DE LA CONCENTRATION DES ESPECES MOLECULAIRES MAJORITAIRES ET DE LA TEMPERATURE			
	. MOLECULAIRES OU DE LA TEMPERATURE.	. PARAMAGNETIQUES (ATOMES, RADICAUX 02. NO).				
. MESURE DES CONCENTRATIONS	JETS DE GAZ OU FLAMME	FLANHE	JETS DE GAZ OU FLANME	JETS DE GAZ		
- NBRE D'ESPECES DETECTABLES - LOCALISATION - RESOLUTION SPATIALE	PLUSIEURS SIMULTAMEMENT UN POINT M 100 pm	PLUSIEURS SUCCESSIVERENT UH POINT 2000 pm	PLUSIEURS SIMULTAMEMENT PLUSIEURS POINTS SIMULTAMEMENT VARIABLE SUIYANT LE (EX : 2mm POUR 15mm)	PLUSIEURS SUCCESSIVEHENT PLUSIEURS POINTS SINULTAMEMENT CHAMP OBJET ANALYSÉ (EX : laa POUR 30ga)		
- PRECISION - DYNAMIQUE - TEMPS SAISIE DE L'INFORMA-	3 % TRES GRANDE	10 - 20% TRES GRANDE	QUALITATIVE (1 TIR LASER) FAIBLE	10-20% (20 TIRS LASER) GRANDE (2500)		
- JENAS SMISTE DE C.IMLOKMY-			15 ns	15 ns (1 TIR LASER)		
- SEUIL DE DETECTION		50 ppe (A 0.1 10RR)		QQ TORR (20 TIRS LASER)		
. MESURE DES TEMPERATURES	1 point		POSSIBLE	IMPOSSIBLE ACTUELLEMENT		
- RESOLUTION SPATIALE - PRECISION	190 m s 38 K		(VOIR CI-DESSUS).			
. INCONVENTENT						
- PERTURBATION	. AERODY	The state of the s	. NON PERTURBATRICE			
- CORRECTION A APPORTER	. CATACTIQUE (RECOUVREMENT) . PERIES PAR RADIATION	. REACTIONS POSSIBLES PENDANT LE TEMPS	(EM ABSENCE D	E CLAQUAGE)		
- AUTRES	MESURES IMPO LE CAS DE FLAMM		. IROP FAIBLE DYNAMIQUE . INPOSSIBILITE D'EXPLOITER QUANTITATIVEMENT L'INFORMATION PROVENANT D'UNE SEULE IMPULSION LASER			
. AMELIORATION POSSIBLES			. MEILLEURE COLLECTION . AMELIORATION DE LA STABIL			

flammes de diffusion stabilisées à la pression atmosphérique, nous avons pu mettre en évidence aussi bien des atomes O que les espèces H et OH. Ces dernières proviennent des "impuretés" du mélange (combustion "humide") ou de l'hydrogène dans le cas de flammes dopées ; elles sont indispensables pour assurer la stabilité de la flamme. Le CO₂ formé provient principalement de la réaction entre OH et CO.

Le brûleur de Parker-Wolfhard opérant en jet de gaz ou en présence de la flamme plate de diffusion apparaît comme un bon modèle pour tester les méthodes de diagnostic laser multicanale appliquées à des mesures résolues dans l'espace car il s'agit d'un système stable, présentant des hétérogénéités de distribution des espèces ou de température, bien adapté à une analyse spatiale des phénomènes.



RESUME

Le présent travail est relatif à la comparaison de méthodes de diagnostic in-situ présentant un grand intérêt pour l'étude de l'évolution de systèmes réactifs et de méthodes nécessitant un prélèvement d'échantillons avant analyse.

Le modèle utilisé est un brûleur de type Parker-Wolfhard opérant en jets de gaz ou en présence d'une flamme plate de diffusion de CO.

A côté de méthodes conventionnelles utilisant un thermocouple pour mesurer la température et une sonde en quartz associée à une détection des produits moléculaires par chromatographie en phase gazeuse, la spectrométrie de diffusion Raman laser multicanale pulsée a été testée. Les détecteurs multicanaux utilisés sont constitués d'un tube intensificateur d'images couplé soit à un tube analyseur d'images (investigation en 3D) soit à une barette de photodiodes (investigation en 2D). Dans la configuration 2D, les résultats obtenus dans le cas de l'analyse spatiale de jets de gaz sont en accord avec ceux obtenus par méthode conventionnelle.

En présence de la flamme, les espèces O, H et OH ont été détectées par Résonance Paramagnétique Electronique. Une étude cinétique des mécanismes chimiques montre que ce sont les radicaux OH provenant des traces d'impuretés (H 2O, H₂) qui sont principalement à l'origine de la stabilisation de la flamme et de la conversion du CO en CO₂.

MOTS CLES

Analyse spatiale

Diffusion Raman

Diagnostic

In situ

Chromatographie gazeuse

Thermocouple

Resonance Paramagnétique Electronique

Prélèvement

Ecoulement gazeux

Flamme de diffusion

Combustion

Carbone monoxyde